

ENGINEERING OF BIOMATERIALS

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

Number 87

Numer 87

Volume XII

Rok XII

WRZESIEŃ 2009

SEPTEMBER 2009

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

Design

Projekt
Katarzyna Trała
Augustyn Powroźnik

**ADDRESS OF
EDITORIAL OFFICE:**

ADRES REDAKCJI:

AGH-UST

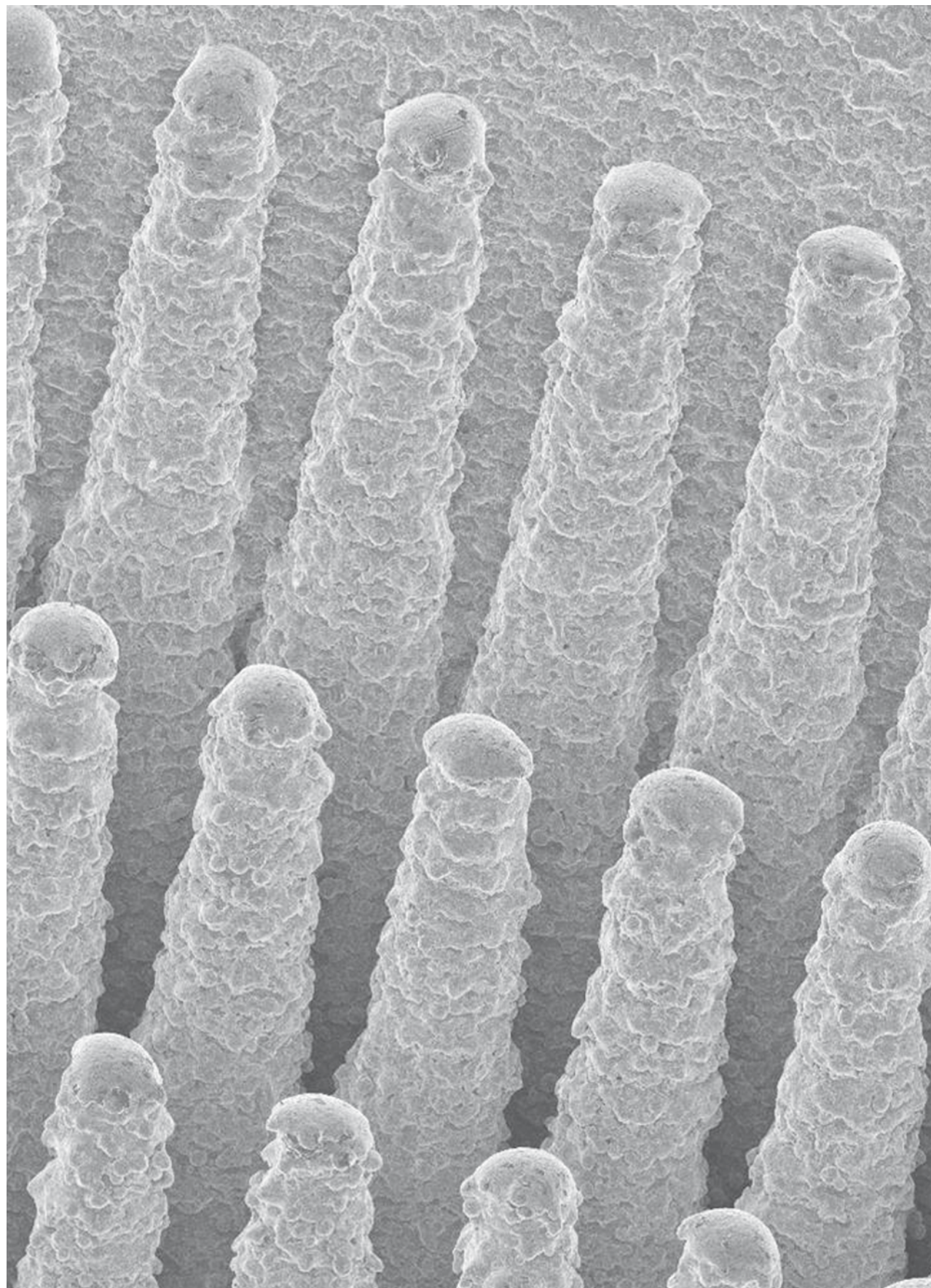
30/A3, Mickiewicz Av.
30-059 Cracow, Poland
Akademia
Górnictwo-Hutnicza
al. Mickiewicza 30/A-3
30-059 Kraków

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 Będziński

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 / BIALYSTOK 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-Szumiet

WARSZAWSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY / MEDICAL UNIVERSITY OF WARSAW

Jan Marciniak

POLITECHNIKA ŚLĄSKA / SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Sergey Mikhalovsky

UNIVERSITY OF BRIGHTON, GREAT BRITAIN

Stanisław Mitura

POLITECHNIKA ŁÓDZKA / TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ

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

Andrei V. Stanishevsky

UNIVERSITY OF ALABAMA AT BIRMINGHAM, USA

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 lub na adres e-mail: kabe@agh.edu.pl
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, kabe@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 or by e-mail to kabe@agh.edu.pl
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, Mickiewicz Av., 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, kabe@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 Av.
30-059 Cracow, Poland
Bank Śląski S.A. O/Krakow
account no. 63 1050 1445 1000 0012 0085 6001

XIX Conference on BIOMATERIALS IN MEDICINE AND VETERINARY MEDICINE

15-18 October 2009

Hotel "Perła Poludnia", Ryto

<http://galaxy.uci.agh.edu.pl/~apowroz/biomat/>



SPIS TREŚCI

PROTOTYPE OF INNOVATING BONE TISSUE PRESERVING THRA ENDOPROSTHESIS WITH MULTI-SPIKED CONNECTING SCAFFOLD MANUFACTURED IN SELECTIVE LASER MELTING TECHNOLOGY **2**

RYSZARD UKLEJEWSKI, PIOTR ROGALA,
MARIUSZ WINIECKI, JANUSZ MIELNICZUK

WPŁYW OGRZEWANIA W TEMPERATURZE 180°C NA PARAMAGNETYCZNE WŁAŚCIWOŚCI DIKLOFENAKU – BADANIA EPR **7**

PAWEŁ RAMOS, BARBARA PILAWA, SŁAWOMIR WILCZYŃSKI,
KATARZYNA CZYŻ, JAKUB ADAMCZYK

OCENA EFEKTÓW ODLEGŁYCH ZABIEGU OPERACYJNEGO I POSTĘPOWANIA USPRAWNIAJĄCEGO U PACJENTÓW PO REKONSTRUKCJI ZERWANEGO ŚCIĘGNA ACHILLESA MATERIAŁEM WĘGLOWYM **13**

ROBERT WALASZEK, TADEUSZ KASPERCZYK,
WIESŁAW CHWAŁA, EMIL STASZKÓW

WPŁYW DODATKU BIOSZKŁA NA WŁASNOŚCI KOMPOZYTÓW CERAMICZNYCH I POLIMEROWYCH **24**

J.KOKOSZKA, K.CHOLEWA-KOWALSKA, K.J.BRAMOWSKA,
M.ŁĄCZKA, E.PAMUŁA

STRESZCZANE W APPLIED MECHANICS REVIEWS
ABSTRACTED IN APPLIED MECHANICS REVIEWS

CONTENTS

PROTOTYPE OF INNOVATING BONE TISSUE PRESERVING THRA ENDOPROSTHESIS WITH MULTI-SPIKED CONNECTING SCAFFOLD MANUFACTURED IN SELECTIVE LASER MELTING TECHNOLOGY **2**

RYSZARD UKLEJEWSKI, PIOTR ROGALA,
MARIUSZ WINIECKI, JANUSZ MIELNICZUK

EFFECT OF HEATING AT 180°C ON PARAMAGNETIC PROPERTIES OF DICLOFENAC - EPR STUDIES **7**

PAWEŁ RAMOS, BARBARA PILAWA, SŁAWOMIR WILCZYŃSKI,
KATARZYNA CZYŻ, JAKUB ADAMCZYK

EVALUATION OF REMOTE EFFECTS OF OPERATIVE PROCEDURE AND REHABILITATION TREATMENT OF PATIENTS WHO HAVE UNDERGONE RECONSTRUCTION OF RUPTURED ACHILLES TENDON WITH CARBON MATERIAL **13**

ROBERT WALASZEK, TADEUSZ KASPERCZYK,
WIESŁAW CHWAŁA, EMIL STASZKÓW

EFFECT OF BIOGLASS ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF CERAMIC AND POLYMER COMPOSITES **24**

J.KOKOSZKA, K.CHOLEWA-KOWALSKA, K.J.BRAMOWSKA,
M.ŁĄCZKA, E.PAMUŁA

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

PROTOTYPE OF INNOVATING BONE TISSUE PRESERVING THRA ENDOPROSTHESIS WITH MULTI-SPIKED CONNECTING SCAFFOLD MANUFACTURED IN SELECTIVE LASER MELTING TECHNOLOGY

RYSZARD UKLEJEWSKI^{1*}, PIOTR ROGALA^{1,2},
MARIUSZ WINIECKI^{1*}, JANUSZ MIELNICZUK³

¹ DEPARTMENT OF MEDICAL BIOENGINEERING FUNDAMENTALS, INSTITUTE OF TECHNOLOGY, KAZIMIERZ WIELKI UNIVERSITY, BYDGOSZCZ, POLAND

² DEPARTMENT OF SPINE SURGERY, ONCOLOGIC ORTHOPAEDICS AND TRAUMATOLOGY, POZNAN UNIVERSITY OF MEDICAL SCIENCES, POZNAŃ, POLAND

³ CHAIR OF MACHINE DESIGN FUNDAMENTALS, POZNAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, POZNAŃ, POLAND

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

Abstract

The paper presents the prototype of innovating bone tissue preserving THRA endoprosthesis with multi-spiked connecting scaffold – the main result of our research project: “Experimental investigation and design of the constructional properties of bone-porous implants fixations” (4T07C05629, Polish Ministry of Science, finished in February 2008) presented also as plenary lecture at the 18th International Conference “Biomaterials in Medicine and Veterinary Medicine” in Rytro (Poland), 2008. Three-dimensional selective laser melting (SLM), a direct metal manufacturing (DMM) technology from rapid prototyping/rapid manufacturing (PR/RM) group, was successfully applied to manufacture these prototypes of Ti6Al7Nb powder. We share our observations and remarks on the prototypes manufacturing in SLM laser additive technology.

[Engineering of Biomaterials, 87 (2009), 2-6]

Introduction

As it was announced in [29] the subject of our research project is a new kind of minimally invasive hip resurfacing arthroplasty (RA) endoprosthesis with original fixation system based on the concept by Rogala (European Patent No. 072418 B1: “Endoprosthesis”, US Patent No. 5,91,759: “Acetabulum endoprosthesis and head”, Canadian Patent No 2,200,064: “Method and endoprosthesis to apply this implantation”) [13,14,22]. There is proposed the essential innovation in fixation technique of the RA endoprosthesis components in trabecular bone, i.e.: totally cementless fixation by means of the multi-spiked connecting scaffold. The concept of the THRA endoprosthesis was previously presented in [18,20,21]. Excerpts from CAD derived design process and modelling, early unsuccessful attempts of fabricating the endoprosthesis in traditional technology (Electrical Discharge Machining) and pre-prototyping the RA endoprosthesis and multi-spiked connecting scaffold (needle-palisade) fixation system samples in laser additive technologies are presented in previous papers [7,15,20].

The minimally invasive THRA endoprosthesis according Rogala's patents [13,14,22] includes an acetabulum and a head as shown in FIG. 1, while the bearing surfaces are located on round surfaces with projecting spikes forming multi-spiked connecting scaffold.

The multi-spiked connecting scaffold prototype was designed to mimic the interdigitations of articular subchondral bone (FIG. 2) which interpenetrate the trabeculae of the periarticular cancellous bone. The connecting scaffold is expected to provide the biological anchorage in the trabecular bone via its ingrowth into the inter-spike space of the scaffold and in this way to fixate the components of RA endoprosthesis.

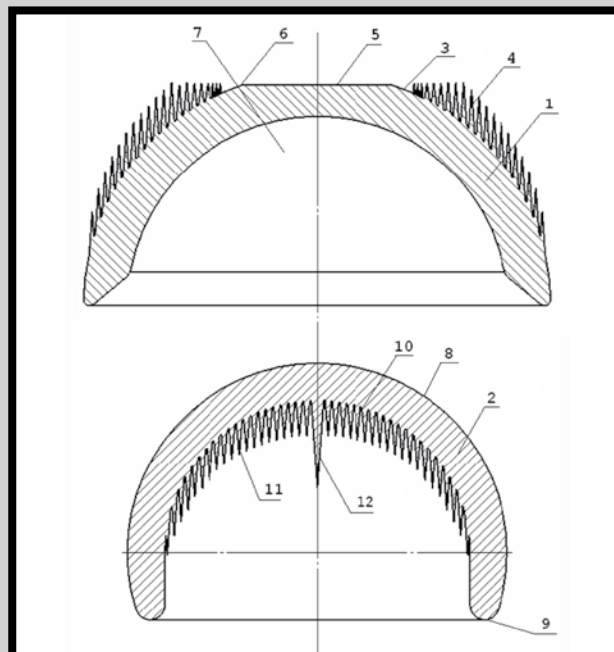


FIG. 1. Schematic drawing of prototype acetabulum and head of the innovating RA endoprosthesis in cross-section: (1) acetabulum, (2) head, (3) acetabulum spherical boundary surface, (4) acetabulum spikes, (5) circular surface, (6) edge lying in the plane perpendicular to acetabulum axis, (7) pan, (8) external head surface, (9) annular bearing surface, (10) spherical boundary surface, (11) head spikes, (12) central spike.

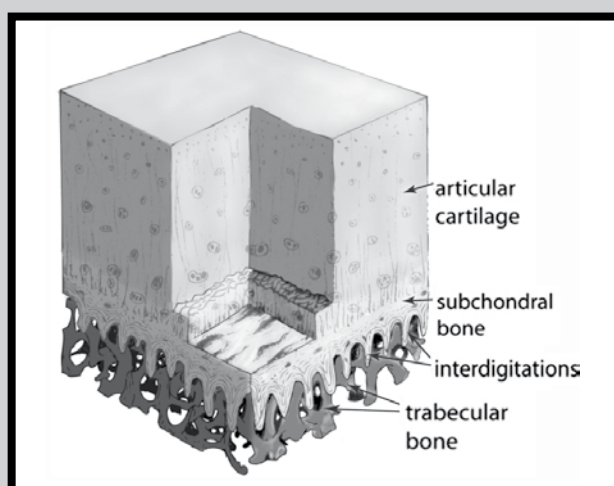


FIG. 2. The 3D diagram of articular hyaline cartilage and subchondral bone with its interdigitations interlocking with trabeculae of cancellous bone; own diagram built on the base of the results of [9].

The fixation of the RA endoprosthesis will proceed in two steps: 1) the mechanical insertion of the endoprosthesis components into the periarticular trabecular bone by the operating surgeon and 2) the adaptive bone tissue ingrowth into the inter-spiked space of the connecting scaffold. From the bioengineering point of view we have here the interpenetration of the two porous biomaterials: the press-fit penetration of the multi-spiked connecting scaffold into the pore space of trabecular bone and the biological penetration of bone tissue during its ingrow into the connecting scaffold.

It is important to note, that the macrodimensions of the annular bearing part (9) (FIG. 1) of femoral head component of our cementless THRA endoprosthesis prototype are designed to preserve the main blood supply of the femoral head (FIG. 3), i.e. the subcapsular arteriae retinaculares: superior (3), anterior (4) and inferior (5). Consequently, the main physiological blood supply of femoral head and the suitable remodelling potential of its trabecular bone are preserved.

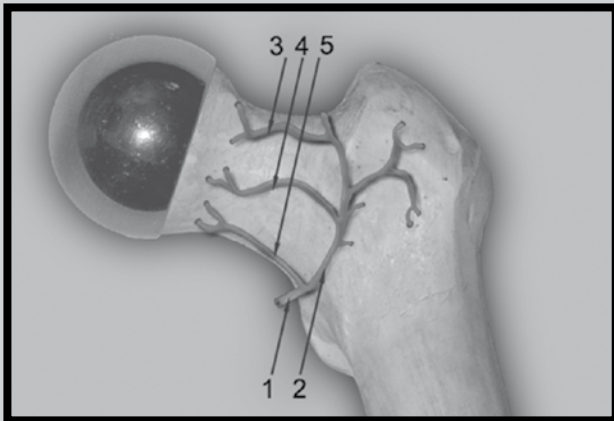


FIG. 3. The femoral head component of our prototype of innovating THRA endoprosthesis – designed to preserve the subcapsular arteriae retinaculares: superior (3), anterior (4) and inferior (5); (1) – a.circumflexa femoris lateralis, (2) – ramus ascensens of (1); auhor's scheme based on the blood supply diagram from [4].

The filling-up of the inter-spike pore space of connecting scaffold by ingrowing new formed bone tissue will allow for the effective biological fixation in trabecular bone of the femoral component of proposed innovaive THRA endoprosthesis. This multi-spiked connecting scaffold of proposed THRA endoprosthesis is believed to provide the close-to-natural load transmission in the hip joint and the proper implant fixation in the periarticular trabecular bone tissue, preventing the endoprosthesis from spraining and loosening.

Principles of bioengineering design of the prototype of innovating THRA endoprosthesis

The bioengineering design of the multi-spiked connecting scaffold being (like as the interdigitations of subchondral bone) the structural complement interlocking the trabecular bone architecture was performed on the basis of the modern two-phase poroelastic biomechanical bone model [2,16,17,25,34]. The model enables an alternative look, based on the mechanics of porous materials (the so-called poromechanics), on the problem of design of the constructional properties of porous scaffolds for orthopaedic implants. The new two-phase poroelastic bone model:

a poroelastic solid filled with viscous ionic intraosseous fluid, enables to solve the biomechanical problem concerning the bone-porous implant fixation in the way that was not possible in the case of applying the traditional one-phase elastic model. It also enables more adequate interpretation of the conditions of the biodynamic process of adaptive bone tissue remodelling (remodelling of the external shape and the internal material properties) under the influence of their mechanical loading (and strain) history and takes into account the biomechanical and bioelectrophysiological role of fluid phase in this process [26-28,32].

During the design process of the multi-spiked connecting scaffold, to create beneficial conditions for the induction and stimulation of bone tissue response in the form of adaptive remodelling, there was assumed, that the bone tissue ingrowing into the scaffold inter-spike pore space will fix it in bone, increasing simultaneously its interface adhesive area with bone tissue and will adaptively optimize the stresses distribution due to the load transfer. The providing of the structural-osteoinductive and mechanical biocompatibility determined by the parameters set for quantitative evaluation of bone-porous implant interface properties (described for cortical bone in our previous papers [8,31-33,35,36]) has been the main criterion during the design of the our prototype of the multi-spiked connecting scaffold for THRA enoprosthesis.

The multi-spiked connecting scaffold, bearing on the periarticular trabecular bone, provides the possibly maximal reduction of micromotions between the implant and the bone owing the suitable enlargement of the adhesive contact surface between the bone and the implant. The total interface bearing surfaces should be advantageously more than seven times larger than the joint surface of the acetabulum and the head, and assume to allow the limb loading directly after the RA endoprosthesis implantation. To achieve this, the spikes advantageously have to be sized so that the ratio of the base radius to the height of the spike is at least than one to five [30].

Manufacturing of RA endoprosthesis prototypes

Selective Laser Melting

Contemporary the orthopaedic endosseous implants (e.g. hip and knee implants) are fabricated from wrought or cast bar stock by 5axis or 6axis CNC, CADdriven machining, or powder metallurgy (PM) production methodologies; including hot isostatic pressing and powder injection molding of nearnetshape components [3,6,11]. In recent years, solid freeform fabrication (SFF) – also variously called rapid prototyping (RP), layered manufacturing (LM) or rapid manufacturing (RM) or direct digital manufacturing (DDM) – has provided a “renaissance in manufacturing” [11]. Solid freeform fabrication (SFF) is a family of one-step processes that involve the layer-wise shaping and consolidation of material (e.g.: powder, wire) in which tooling is eliminated thereby reducing production time and cost [23].

Due to the additive nature of SFF it can produce parts with a high freedom directly from a CAD model. These technologies are able to fabricate complex shapes of patient-fitted components using precursor powders to build these shapes by sintering or melting powder layers using either a laser or an electron beam. Only recently, these technologies are able to build components from biocompatible metals or alloys powders such as Stainless Steel, Ti, Ti6Al4V, and other Ti-alloys, and cobalt-chromium alloys. Furthermore, desirable monodispersed metal or alloy powders with uniform rapid solidification microstructure were also not generally available until early in this century [11].

There are several machines in the market that utilize different building methods, such as 3D printing, fused deposition modelling, laminated object manufacturing, selective laser melting (SLS), 3D laser cladding, electron beam melting (EBM) and selective laser melting (SLM) [23]. Among them the SLM presents great potential to manufacture metal components with microstructures and mechanical properties equivalent or superior to bulk materials and conventionally processed materials [1,5,11]. SLM development was driven by the need to produce near full dense objects, with mechanical properties comparable to those of bulk materials and by desire to avoid lengthy post processing cycles [5]. In SLM the powder particles are fully molten. It is a powder bed process that begins with the deposition of a thin layer of powder onto a substrate held in place by an adjustable platform. A laser then scans the surface of the powder, the heat generated by the laser causes powder particles to melt and form a melt pool [23]. As the laser beam moves away from the melt pool, the molten material is solidified forming a structure. Once a layer has been scanned the adjustable platform lowers in the z-axis, another layer of powder is deposited onto previous layer and is again melted by the laser. Schematic diagram of this process is shown in FIG. 4.

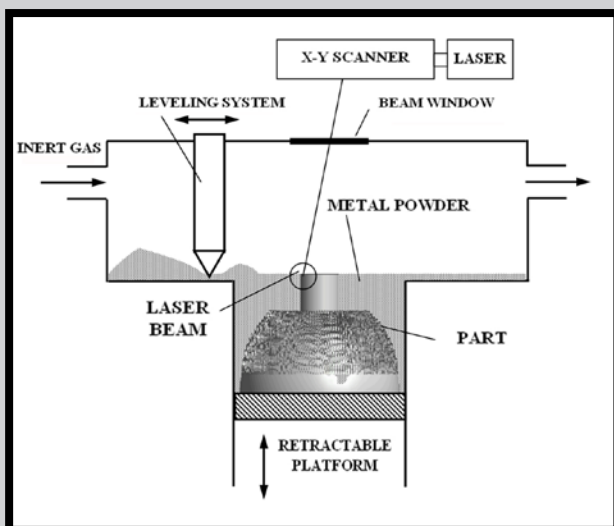


FIG. 4. Schematic diagram showing the principle of Selective Laser Melting (SLM) (Note that the real size proportions of the rapid prototyped element to the SLM machine differs from these presented in the diagram).

Prototypes of the minimally invasive RA endoprosthesis

The prototypes of the minimally invasive RA endoprosthesis with multi-spiked connecting scaffold were manufactured on the base of elaborated geometrical CAD models in SLM technology (the manufacturing was subcontracted to SLM Tech Center in Paderborn, MTT Technologies Group, Germany [10]). The CAD models were designed in size variant for swine (breed: Polish Large White), because our prototypes are going to be used in preclinical in vivo tests on animals. The swine femoral head dimensions were taken as mean values from the radiological examination performed on 47 animal individuals (age 0.5-1 year, weight 90-130 kg).

The prototypes were manufactured using the Ti6Al7Nb powder shown in FIG. 5 (grain size distribution from 5 to 50 μm ; the mean grain size – 35 μm) on the MCP Realizer 100 SLM machine equipped in ND:YAG laser. Because of high reactivity of titanium to environmental agents such as oxygen, nitrogen, carbon, and hydrogen, the SLM process was carried out in a closed chamber continuously flushed with argon gas to reduce the oxygen level below 0.1 percent.

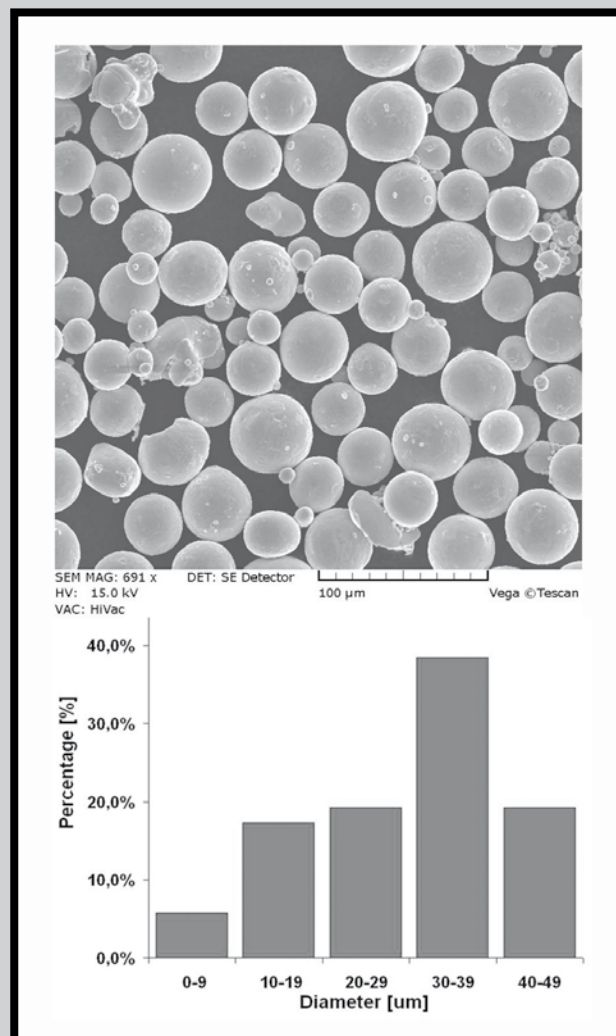


FIG. 5. SEM view of the Ti6Al7Nb powder particles and histogram of powder particle size (diameter) distribution from series of SEM images.

FIG. 6 presents our prototype of the innovating THRA endoprosthesis with the multi-spiked connecting scaffold, after grinding and polishing of the articular surfaces.

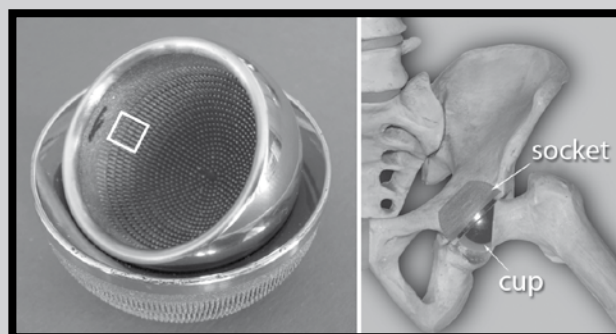


FIG. 6. a) The prototype of the innovating THRA endoprosthesis with the multi-spiked connecting scaffold after grinding and polishing. The process parameters applied during the SLM manufacturing of the prototype were: layer thickness – 50 μm , scan speed – 125 mm/s, built rate – 4 cm^3/h , b) the THRA endoprosthesis prototype in situ: the socket (acetabular component) and the cup (femoral component).

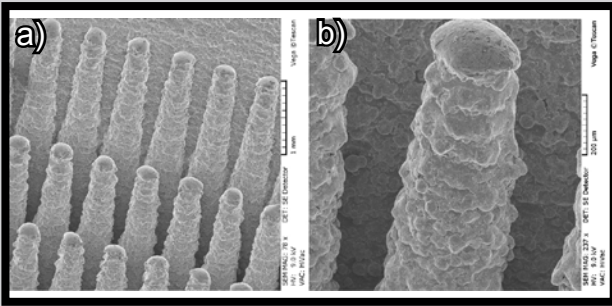


FIG. 7. a) The multi-spiked connecting scaffold of the endoprosthesis after pearl glass blasting treatment; b) singly spike in close-up.

FIG. 7a shows the spikes from the region marked with white square frame in FIG. 6, while in FIG. 7b there is singly spike in close-up. The spikes of the scaffold presented in FIG. 7 are after pearl glass blasting treatment. The rough surface of the spikes is expected to be advantageous factor affecting bone-implant integration.

A fragment of the endoprosthesis prototype was sectioned to investigate its density in cross section. In FIG. 8 several pores are evident. Such non-melted zones including unmelted powder particles are related to the fabrication parameters (e.g. laser beam power, scanning speed, layer thickness, scan strategy particle size and distribution, etc.) are typical built defects in SLM processed structures [24]. The classification of the crucial parameters to the resulting quality attributes of the SLM manufactured parts are presented in FIG. 9.

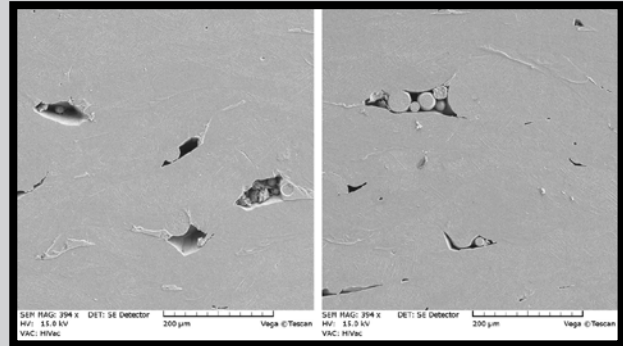


FIG. 8. The cross section of the RA endoprosthesis prototype showing non-melted zones (pores, cavities) including unmelted powder particles.

The presence of pores and cracks, as showed in FIG. 8 in SLM processed structure, particularly if appear on the polished articulate surfaces of the RA endoprosthesis, can disqualify the SLM-manufactured part to work as an articulate joint implant, because of the risk of catastrophic wear resulting in the enhanced wear particles migration to living organism. It indicates that some improvements have to be done in processing parameters selection area, so further investigation with wider spectra of processing parameters of SLM is going to be carried out to establish the optimal parameters to resist the porosity in cross section and to obtain the homogeneous, coherent and crack free microstructure.

The rough surface of the spikes is expected to be an

advantageous factor improving bone cells adhesion to the scaffold. The thermochemical modification (hydroxyapatite coating) of the multi-spiked connecting scaffold surfaces interfacing bone tissue to improve their osteoinductive and osteointegrative properties.

The research on micro-structural properties and mechanical behaviour of SLM manufactured pre-prototypes and prototypes of the THRA endoprosthesis are planned following the optimization of the constructional properties and the processing directives for the scaffold manufacturing with SLM technology on the base of the preclinical in vivo tests results are the subject of our research next stages.

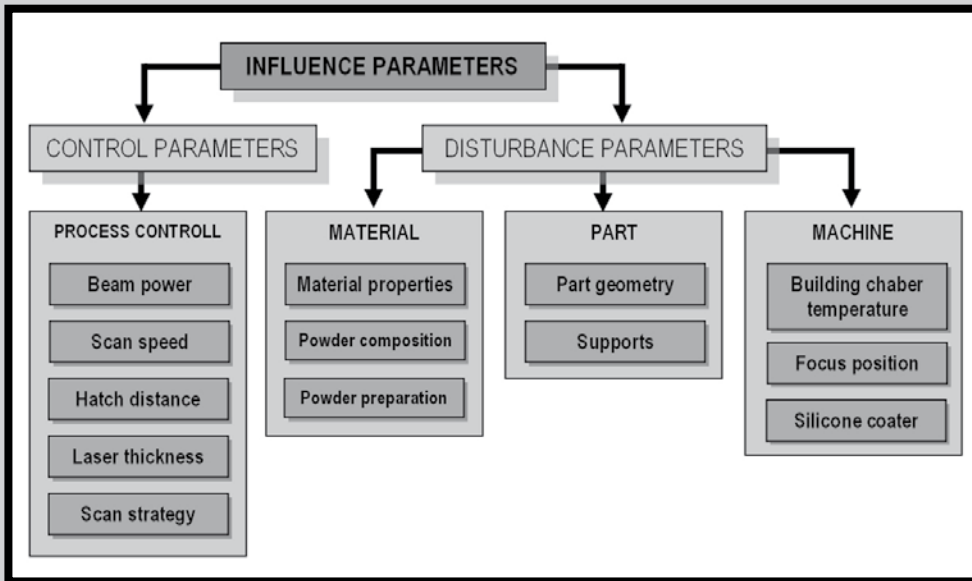


FIG. 9. Most dominant influence parameters on SLM, after [12].

Summary

The macroscopic and SEM microscopic evaluation of the SLM-manufactured THRA endoprosthesis prototype have demonstrated the evident advantage of this laser additive technology to manufacture the further prototypes and possible future serial product. Particularly the reproduction of multi-spiked connecting scaffold, which is designed by mimicking the interdigitations of articular subchondral bone have been judged as accurate regarding to its biological original.

Acknowledgements

This research was supported by the Polish Ministry of Science by the research project no 4T07C05629: "Experimental investigation and design of the constructional properties of bone-porous implants fixations" (head of the project: R. Uklejewski). We are thankful to Mr. M. Ambroziak (WADIM Plast Narojek Co., Poland), Mr. S. Ritt and Dr. D. Schwarze (MTT Technologies Group, Germany) for their kindness during the subcontracted manufacturing of SLM prototypes of the innovating THRA endoprosthesis.

References

- [1] Bourell D, Wohler M, Harlan N, Das S, Beaman JJ. Powder Densification Maps in Selective Laser Sintering, *Advanced Engineering Materials*, 2002, Vol. 4 (9), 663–669.
- [2] Cowin S. Bone poroelasticity, *J. Biomech.*, 1999, 32, 217–238.
- [3] Gibson I, (Ed.), *Advanced Manufacturing Technology for Medical Applications*. J. Wiley & Sons Ltd., London, 2005.
- [4] Greene W, *Netter's Orthopaedics*, Saunders, London, 2005.
- [5] Kruth J-P, Mercelis P, Van Vaerenbergh J. Binding mechanism in selective laser sintering and selective laser melting, 2005, *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 11, 26–36.
- [6] Long M, Rack HJ, Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective”, *Biomaterials*, 1998, Vol. 19, 1621–1639.
- [7] Mielniczuk J, Rogala P, Uklejewski R, Winiński M, Jokiś G, Auguściński A, Berdychowski M. Modelling of the needle-palisade fixation system for the total hip resurfacing arthroplasty endoprosthesis. *Trans VŠB-TU Ostrava, Metallurgical Series*, 2008; 51(1):160–166.
- [8] 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, S14.
- [9] Milz S, Putz R, Quantitative morphology of subchondral plate of tibial plateau”, *J. Anat.*, 1994, Vol. 185, pp. 103–110.
- [10] MTT Technologies Group: <http://www.mtt-group.com/>
- [11] Murr LE, Quinones SA, Gaytan SM, Lopez MI, Rodela A, Martinez EY, Hernandez DH, Martinez E, Medina F, Wicker RB, Microstructure and mechanical behavior of Ti6Al4V produced by rapid-layer manufacturing, for bio-medical applications, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2009, Vol. 2, 20–32.
- [12] Rehme O, Emmelmann C. Reproducibility for properties of Selective Laser Melting products. In: E. Beyer et al. (Ed.). *Proceedings of the Third International WLT-Conference on Lasers in Manufacturing 2005*, Munich, June 2005.
- [13] Rogala P, Canadian Patent No 2,200,064: Method and endoprosthesis to apply this implantation, 2002.
- [14] Rogala P, European Patent Nr 072418 B1: Endoprosthesis, 1999.
- [15] Rogala P, Mielniczuk J, Uklejewski R, Winiński M, Auguściński A, Berdychowski M. Laser forming vs. electrical discharge machining of needle-palisade fixation systems for cementless THRA endoprosthesis preprototypes. *Machine Dynamics Problems*, 2008; 32(1):80–87.
- [16] Rogala P, Uklejewski R, Stryła W. Modern poroelastic biomechanical model of bone tissue. Part 1. Biomechanical function of fluids in bone, (in Polish), *Chir. Narządów Ruchu Ortop. Pol.*, 2002, 67, 309–316.
- [17] Rogala P, Uklejewski R, Stryła W. Modern poroelastic biomechanical model of bone tissue. Parts 2. Structure of pore space in cortical and trabecular bone, (in Polish), *Chir. Narządów Ruchu Ortop. Pol.*, 2002, 67, 395–403.
- [18] Rogala P, Uklejewski R, Stryła W., New needle-palisade technology for hip and other joints endoprostheses fixation. Implications for postoperative rehabilitation. *Int. J. Rehab. Res.*, 2007, 30, Suppl. 1, 57–58.
- [19] Rogala P, Uklejewski R, Winiński M, Mielniczuk J. Structural Bone-Implant Compatibility in Design of the Needle-Palisade Fixation System for Total Hip Resurfacing Arthroplasty Endoprosthesis. *Machine Dynamics Problems*, 2008; 32(2):57–62.
- [20] 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, S513.
- [21] Rogala P, Uklejewski R. Needle-palisade fixation for total resurfacing arthroplasties of hip and other joints. – Biomechanical principles (Extended Summary). In: Liepsch D, (Ed.): 5th World Congress of Biomechanics – Volume of Selected Papers, MEDIMOND, Bologna, Italy, 2006.
- [22] Rogala P, US Patent No 5,91,759: Acetabulum endoprosthesis and head, 1999.
- [23] Santos EC, Shiomi M, Osakada K, Laoui T, Rapid prototyping of metal components by laser forming”, *International Journal of Machine Tool & Manufacture*, 2006, Vol. 46, 1459–1468.
- [24] Sercombe T, Jones N, Day R, Kop A. Heat treatment of Ti-6Al-7Nb components produced by selective laser melting, *Rapid Prototyping Journal*, 2008, Vol. 14, No. 5, 300–304.
- [25] Stryła W, Uklejewski R, Rogala P, Modern two-phase biomechanical-electrophysiological model of bone tissue. Implications for rehabilitation research and practice, *Int. J. Rehab. Res.*, 2004, 27, Suppl. 1, 175–177.
- [26] Uklejewski R, Kędzia A, Rogala P. Living porous bone as biomechatronic system, In: Abousleiman YN, Cheng AHD, Ulm FJ, (Eds.), *Poromechanics – Biot Centennial*, Balkema Publs. Leiden-London-N.York-Philadelphia-Singapore, 2005, 20–25.
- [27] Uklejewski R, Rogala P, Stryła W, Kędzia A. Bone as organ viewed as biomechatronic system (Extended Summary). In: Liepsch D, (Ed.): 5th World Congress of Biomechanics – Volume of Selected Papers, MEDIMOND, Bologna, Italy, 2006.
- [28] Uklejewski R, Rogala P, Stryła W, Kędzia A. Bone as organ viewed as biomechatronic system, *J. Biomech.*, 2006, 39, Suppl. 1, S11.
- [29] Uklejewski R, Rogala P, Winiński M, Mielniczuk J, Auguściński A, Berdychowski M. Modern trends in bioengineering design of low-invasive joint endoprostheses. *Inżynieria biomateriałów*, 2008, Vol. 11, Nr 77-80, 32–33.
- [30] Uklejewski R, Rogala P, Winiński M, Mielniczuk J. Prototype of minimally invasive hip resurfacing endoprosthesis – bioengineering design and manufacturing. *Acta of Bioengineering and Biomechanics*, 2009, Vol.11, No 2.
- [31] Uklejewski R, Winiński M, Mielniczuk J, Rogala P, Auguściński A, The poroaccessibility parameters for three-dimensional characterization of orthopedic implants porous coatings, *Metrology MS*, 2008, 15, 215–226.
- [32] 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. *Inżynieria biomateriałów*, 2007; Vol. 10(69-72):93–95.
- [33] 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, *Inżynieria biomateriałów*, 2006, Vol. 9 (54-55), 1–13.
- [34] Uklejewski R. Bone as porous medium filled with fluid, (in Polish), *IPPT PAN Reports* 16, 1992.
- [35] Winiński M, Auguściński A, Rogala P, Mielniczuk J, Uklejewski R, The poroparameters for evaluation of structural-osteoinductive and mechanical properties of bone-implant porous coating interface. Part 2. Experimental results, *J. Biomech.*, 2006, 39, Suppl. 1, S469.
- [36] Winiński M, The Investigation on the Microgeometrical Construction 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, Poznan, 2006.

WPLÝW OGRZEWANIA W TEMPERATURZE 180°C NA PARAMAGNETYCZNE WŁAŚCIWOŚCI DIKLOFENAKU – BADANIA EPR

PAWEŁ RAMOS, BARBARA PILAWA*, SŁAWOMIR WILCZYŃSKI,
KATARZYNA CZYŻ, JAKUB ADAMCZYK

KATEDRA I ZAKŁAD BIOFIZYKI, WYDZIAŁ FARMACEUTYCZNY
Z ODDZIAŁEM MEDYCZYNY LABORATORYJNEJ,
ŚLĄSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY W KATOWICACH,
JEDNOŚCI 8, 41-200 SOSNOWIEC, POLSKA

* E-MAIL: BPILAWA@SUM.EDU.PL

Streszczenie

Przeprowadzono badania wolnych rodników powstających w diklofenaku podczas ogrzewania w temperaturze 180°C. Jako technikę badawczą zastosowano spektroskopię elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). Dla wyjściowej próbki diklofenaku nie poddanego obróbce termicznej nie obserwowano widm EPR. Asymetryczne linie EPR rejestrowano natomiast w przypadku ogrzewanego diklofenaku. Zbadano wpływ czasu przechowywania na właściwości i koncentrację wolnych rodników w ogrzewanym diklofenaku. Stwierdzono, że w diklofenaku poddanym obróbce termicznej występuje duża ilość wolnych rodników ($\sim 10^{19}$ spin/g). Koncentracja wolnych rodników w ogrzewanym diklofenaku rośnie podczas przechowywania próbki. Oddziaływanie wolne rodniki – tkanki mogą być odpowiedzialne za efekty toksyczne w organizmie oraz zmiany struktury biomateriałów. Obróbkę termiczną w przypadku diklofenaku należy więc odrzucić jako metodę sterylizacji leku. W pracy opisano wpływ mocy mikrofalowej na kształt, amplitudę i szerokość linii EPR diklofenaku. Metodą ciągłego nasycenia mikrofalowego linii EPR wykazano, że w diklofenaku zachodzą wolne procesy relaksacji spin-sieć.

Słowa kluczowe: diklofenak, centra paramagnetyczne, wolne rodniki, spektroskopia EPR

[Inżynieria Biomateriałów, 87, (2009), 7-12]

Wprowadzenie

Spektroskopię elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) zastosowano do badań centrów paramagnetycznych w diklofenaku poddanym obróbce termicznej. Obróbka termiczna była testowana jako proces sterylizacji diklofenaku. Prawidłowo wykonany proces sterylizacji powinien prowadzić do niszczenia mikroorganizmów w substancji leczniczej [1], ale równocześnie struktura chemiczna leku oraz jego działanie terapeutyczne nie powinno być modyfikowane w tym procesie. Warunki sterylizacji termicznej ściśle określają Normy [2-4]. Spodziewamy się, iż sterylizacja termiczna powoduje generowanie wolnych rodników w lekach. Znanych jest wiele prac opisujących powstawanie wolnych rodników poprzez zrywanie wiązań chemicznych w substancjach organicznych pod wpływem wysokiej temperatury [5-10].

EFFECT OF HEATING AT 180°C ON PARAMAGNETIC PROPERTIES OF DICLOFENAC - EPR STUDIES

PAWEŁ RAMOS, BARBARA PILAWA*, SŁAWOMIR WILCZYŃSKI,
KATARZYNA CZYŻ, JAKUB ADAMCZYK

DEPARTMENT OF BIOPHYSICS,
SCHOOL OF PHARMACY AND LABORATORY MEDICINE,
MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA IN KATOWICE,
JEDNOŚCI 8, 41-200 SOSNOWIEC, POLAND

* E-MAIL: BPILAWA@SUM.EDU.PL

Abstract

Electron paramagnetic resonance (EPR) examinations of free radicals formed in diclofenac heated at 180°C were performed. EPR spectrum for the non-heated sample was not obtained. Asymmetrical EPR lines were measured for the studied heated drug. Properties and free radicals concentration in heated diclofenac during storage of the sample were studied. High amount of free radicals ($\sim 10^{19}$ spin/g) characterizes diclofenac after heating of the sample. Free radicals concentration in heated diclofenac increases with increasing storage time of the sample. Free radicals – tissues interactions may be accompanied by toxic effects in organisms and changes of biomaterial's structure, so thermal sterilization is rather rejected as sterilization process for diclofenac. Influence of microwave power on lineshape, amplitudes and linewidth of EPR spectra was described. Continuous microwave saturation of EPR lines points out that slow spin-lattice relaxation processes exist in the heated diclofenac.

Keywords: diclofenac, paramagnetic centers, free radicals, EPR spectroscopy

[Engineering of Biomaterials, 87 (2009), 7-12]

Introduction

Electron spin resonance (EPR) spectroscopy was used for examination of paramagnetic centers in thermally treated diclofenac. Thermal treatment as sterilization process was tested. Sterilization is expected to exterminate microorganisms in drugs [1], but chemical structure and therapeutic value of drugs should not be modified. Conditions of thermal sterilization are determined and described in the Norms [2-4]. It is expected that thermal sterilization produces free radicals in drugs. There are many works about formation of free radicals during rupturing chemical bonds in organic substances at high temperature [5-10]. The aim of this work was to determine the concentration and free radicals properties of thermally treated diclofenac. The hypothesis that sterilization of diclofenac at 180°C is too hard process for its structure was checked. It is not found in the literature information about free radicals in thermally sterilized diclofenac. A few information about EPR studies of heated diclofenac may be found in our earlier work [11]. EPR results for diclofenac were compared to results obtained for the others thermally [11-13] or radiative [14-15] sterilized drugs. Apart from high temperature and gamma rays, some other factors can lead to free radicals generation.

Celem niniejszej pracy jest określenie koncentracji i właściwości wolnych rodników w diklofenaku poddanym obróbce termicznej. Sprawdzono hipotezę głoszącą, że sterylizacja diklofenaku w temperaturze 180°C jest destrukcyjnym procesem dla struktury chemicznej tego leku. W literaturze naukowej nie znaleziono informacji o badaniach metodą EPR wolnych rodników w termicznie sterylizowanym diklofenaku. Wstępne informacje o badaniach ogrzewanego diklofenaku metodą EPR można znaleźć w naszej wcześniejszej pracy [11]. Uzyskane wyniki badań EPR diklofenaku porównano z wynikami uzyskanymi dla innych leków sterylizowanych termicznie [11-13] i radiacyjnie [14-15].

Nie tylko wysoka temperatura i promieniowanie gamma powoduje powstawanie wolnych rodników w lekach. Czynnikiem sprzyjającym generowaniu wolnych rodników jest również promieniowanie UV [16,17]. Miejscowe stosowanie diklofenaku może prowadzić do powstawania fotodermatoz [16]. Zjawisko to jest wynikiem tworzenia się wolnych rodników w diklofenaku pod wpływem promieniowania UV [16]. Jest dobrze udokumentowane, że wolne rodniki i reaktywne formy tlenu biorą udział w reakcji zapalnej [16]. Dlatego zastosowanie antyoksydantów zmiatających wolne rodniki może hamować reakcje zapalne [17]. Stwierdzono również, iż diklofenak może działać neurotoksycznie [18]. Mechanizm działania neurotoksycznego diklofenaku może wynikać z indukcji apoptozy komórek w wyniku stresu oksydacyjnego [18,19]. Właściwości przeciwzapalne diklofenaku mogą być modyfikowane przez kompleksowanie z jonami metali m.in. manganu, kobaltu, niklu [20]. Widma EPR takich kompleksów wykazują charakter słabo rozdzielonej struktury nadsubtelnej [20].

Material i metody

Material

Zbadano diklofenak ogrzewany w wysokiej temperaturze. Struktura chemiczna diklofenaku jest pokazana na RYS. 1 [21]. Diklofenak jest niesteroidowym lekiem przeciwzapalnym (NLPZ) należącym do grupy pochodnych kwasu fenyllooctowego [21-25]. Jest odwracalnym inhibitorem głównie COX-1 ale hamuje również COX-2. Charakteryzuje się silnym działaniem przeciwbólowym. Słabo natomiast działa przeciwgorączkowo i przeciwapagacyjnie. Diklofenak wpływa również na przyspieszenie wydalania kwasu moczowego z ustroju. Stosowany jest w reumatycznym zapaleniu stawów, w zwyrodnieniu kręgosłupa w osteoartrozie. Działania niepożądane po zastosowaniu diklofenaku są typowe dla NLPZ i są to zaburzenia żołądkowo-jelitowe, toteż przeciwwskazany jest on w czynnej chorobie wrzodowej żołądka [21-25].

Metody

Proces ogrzewania diklofenaku wykonano dla próbki sproszkowanej w temperaturze 180°C w ciągu 30 minut zgodnie z Polskimi Normami [2-3] dotyczącymi procesu sterylizacji wysokotemperaturowej.

Dla próbki diklofenaku wyjściowego oraz ogrzewanego w temperaturze 180°C zarejestrowano widma optyczne za pomocą spektroskopu Firmy OCEAN OPTICS model USB 4000, wyposażonego w filtry OFLV oraz soczewki L4. Do pomiarów użyto światłowodów UV/VIS o średnicy 100 µm produkcji Firmy OCEAN OPTICS. Próbkę z roztworami leku umieszczono w kuwetach do pomiarów absorpcji w przedziale 200-2000 nm.

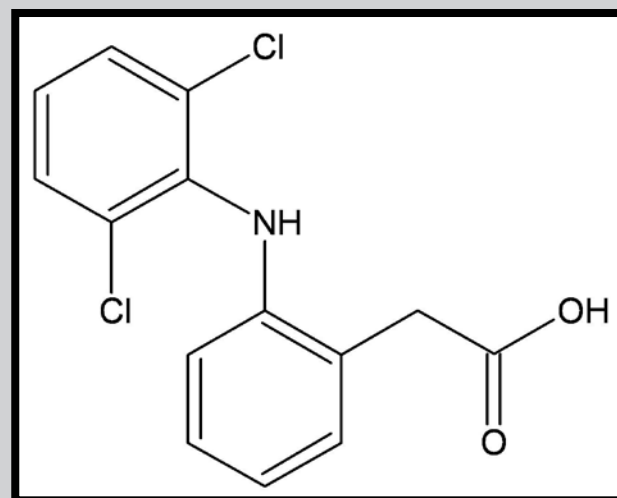
Analizy EPR dla diklofenaku wykonano 0,5 godziny, 2 i 8 dni po sterylizacji. Pomiary EPR wykonano w temperaturze pokojowej z wykorzystaniem spektrometru Firmy RADIOPAN (Poznań, Poland) z częstotliwością promieniowania mikrofalowego 9,3 GHz (Pasma X).

One of them is UV radiation [16,17]. Local application of diclofenac can effect photosensitization. This phenomenon is caused by free radicals generation during UV rays irradiation [16]. It is well documented that free radicals and reactive oxygen species take part in inflammatory reactions activation [17]. Therefore, antioxidants applying free radicals scavenging inhibits inflammatory reactions [17]. Diclofenac can also cause neurotoxic effects [18]. Diclofenac mechanism of neurotoxicity results from induction of cells apoptosis during oxidative stress [18,19]. Anti-inflammatory properties of diclofenac can be modifying by metal ions (i.e. manganese, cobalt, nickel) complexion [20]. EPR spectra of metal ion – diclofenac present poorly resolvable hyperfine structure [20].

Material and methods

Material

Diclofenac heated at high temperature was analyzed. Chemical structure of diclofenac is shown in FIG. 1 [21]. Diclofenac is non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) which belongs to derivative group of phenylacetic acid. It is reversible inhibitor mainly COX-1 but it brakes also COX-2. It has a strong analgesic action. However, antifebrile and antiaggregaticly it acts slightly. Diclofenac also affects acceleration of expelling uric acid from organism. It is used in rheumatic inflammation of joints, in degeneration of backbone in osteoarthritis. Overdose symptoms of diclofenac are typical for NSAID. There are stomach-intestine disturbances that's why it is contraindicated in effective peptic ulcer disease [21-25].



RYS. 1. Struktura chemiczna diklofenaku [21].
FIG. 1. Chemical structure of diclofenac [21].

Methods

Heating process of powdered diclofenac sample was done at temperature of 180°C during 30 minutes according to Polish Norms [2-3] for thermal sterilization.

For the original sample of diclofenac and for drug heated at 180°C optical spectra were measured by spectroscope of OCEAN OPTICS Firm model USB 4000 with OFLV filters and L4 lens. Optical UV/VIS fibers with diameter of 100 µm produced by OCEAN OPTICS Firm were used. Solution of the studied samples were placed in cuvettes for absorption measurements in the range of 200-2000 nm.

EPR analysis for diclofenac was done 0.5 hour, 2 and 8 days after sterilization. EPR measurements at room temperature were done by the use of RADIOPAN (Poznań, Poland) spectrometer with microwave frequency 9.3 GHz (X-band).

Częstotliwość promieniowania mikrofalowego rejestrowano miernikiem MCM101 (EPRAD, Luboń-Poznań, Polska). Widma EPR rejestrowano w postaci pierwszej pochodnej w zakresie mocy mikrofalowej od 2,2 mW do 70 mW. Dla widm EPR wyznaczono współczynnik rozszczepienia spektroskopowego g , amplitudę (A), intensywność integralną (I) oraz szerokość linii (ΔB_{pp}). Analizowano następujące parametry kształtu linii: A_1 - A_2 and B_1 - B_2 . Parametry te są zdefiniowane i pokazane dla przykładowego widma EPR diklofenaku na RYS. 2.

Współczynnik rozszczepienia spektroskopowego g obliczono z warunku rezonansu jako [26-28]:

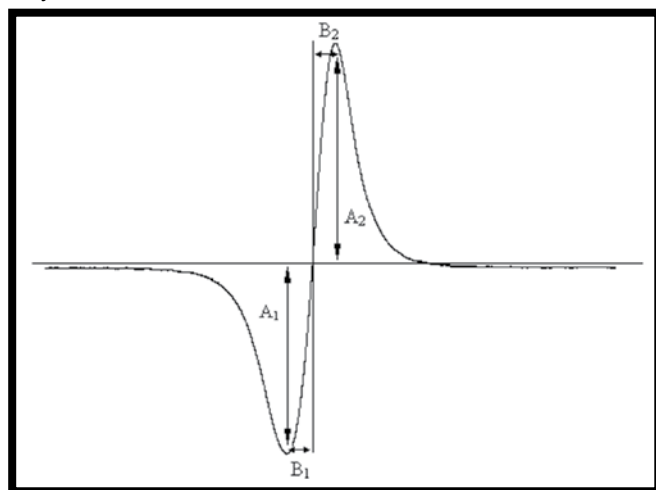
$$g = h\nu/\mu_B B_r$$

gdzie: h – stała Plancka, ν – częstotliwość mikrofalowa, μ_B – magneton Bohra, B_r – rezonansowa indukcja magnetyczna [26-28].

Koncentrację wolnych rodników (N) wyznaczono jako:

$$N = N_u[(W_u A_u)/I_u]/[I/(W A m)],$$

gdzie: N_u oznacza liczbę centrów paramagnetycznych w ultramarynie, W i W_u są wzmocnieniami dla próbki i ultramariny, A i A_u są amplitudami sygnału rubinu dla próbki i ultramariny, I i I_u są intensywnościami integralnymi dla próbki i ultramariny, a m jest masą próbki. Jako wzorce koncentracji wolnych rodników zastosowano ultramarynę i kryształ rubinu.



Wyniki i dyskusja

Stwierdzono, że widma optyczne nie są pomocne w określeniu różnic pomiędzy wyjściową próbką diklofenaku oraz lekiem ogrzewanym w temperaturze 180°C. Do badań ogrzewanego diklofenaku zaproponowano spektroskopię EPR. Nie stwierdzono znaczących różnic w przypadku widm optycznych dla diklofenaku wyjściowego i ogrzewanego w zakresie UV/VIS. W przypadku nieogrzewanego próbek diklofenaku nie rejestrowano widm EPR. Efekt ten jest zgodny z oczekiwaniami i wskazuje na brak wolnych rodników w wyjściowych próbkach testowanego leku. Pomiar EPR potwierdził, iż niesparowane elektrony nie występują w chemicznej strukturze diklofenaku (RYS. 1) [21]. Podczas ogrzewania diklofenaku w temperaturze 180°C dochodzi do zrywania wiązań chemicznych oraz do pojawienia się wolnych rodników w próbce. Dla leku ogrzewanego w 180°C otrzymano silne widma EPR. Stwierdzono wzrost amplitudy widm EPR diklofenaku ze wzrostem czasu po wykonaniu sterylizacji. Widma EPR diklofenaku charakteryzuje asymetryczny kształt (RYS. 2). Wartości parametrów kształtu linii A_1 - A_2 oraz B_1 - B_2 , które zostały pokazane na RYS. 3 i 4, różnią się od zera. Parametry A_1 - A_2 (RYS. 3) i B_1 - B_2 (RYS. 4) znacznie zależą od mocy mikrofalowej. Obserwowano zmniejszenie wartości tych parametrów wraz ze wzrostem mocy mikrofalowej.

Microwave frequency was measured by MCM101 recorder (EPRAD, Przeźmierowo-Poznań, Poland). EPR spectra were recorded as first derivative lines in the range of microwave power from 2.2 mW to 70 mW. g -Factor, amplitudes (A), integral intensities (I), and linewidth (ΔB_{pp}) of the spectra were determined. The following shapes parameters were analyzed: A_1 - A_2 and B_1 - B_2 . These parameters are defined and shown for the exemplary EPR spectrum of heated diclofenac in FIG. 2.

g -Factor was calculated from resonance condition as [26-28]:

$$g = h\nu/\mu_B B_r$$

where: h – Planck constant, ν – microwave frequency, μ_B – Bohr magneton, B_r – resonance magnetic induction [26-28].

Free radical concentration (N) was determined as follow:

$$N = N_u[(W_u A_u)/I_u]/[I/(W A m)],$$

where: N_u is the number of paramagnetic centers in ultramarine, W and W_u are the receiver gains for sample and ultramarine, A and A_u are the amplitudes of ruby signal for the sample and ultramarine, I and I_u are the integral intensities for the sample and ultramarine, and m is the mass of the sample. Ultramarine and a ruby crystal were used as the references during measurements of free radical concentration.

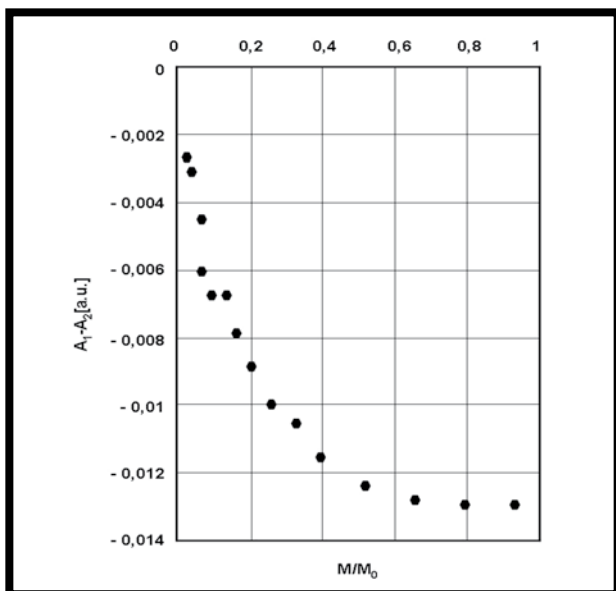
RYS. 2. Widmo EPR diklofenaku zarejestrowane jako pierwsza pochodna absorpcji oraz analizowane parametry widmowe: amplituda (A), szerokość linii (ΔB_{pp}) oraz parametry asymetrii (A_1 , A_2 , B_1 , B_2). Widmo zostało zmierzone przy tłumieniu 15 dB (2,2 mW) w temperaturze pokojowej [1].

FIG. 2. The first-derivative EPR spectrum of diclofenac and the analysed parameters: amplitude (A), linewidth (ΔB_{pp}), and asymmetry parameters (A_1 , A_2 , B_1 , B_2). The spectrum was recorded with attenuation of 15 dB (2.2 mW) at room temperature [1].

Results and discussions

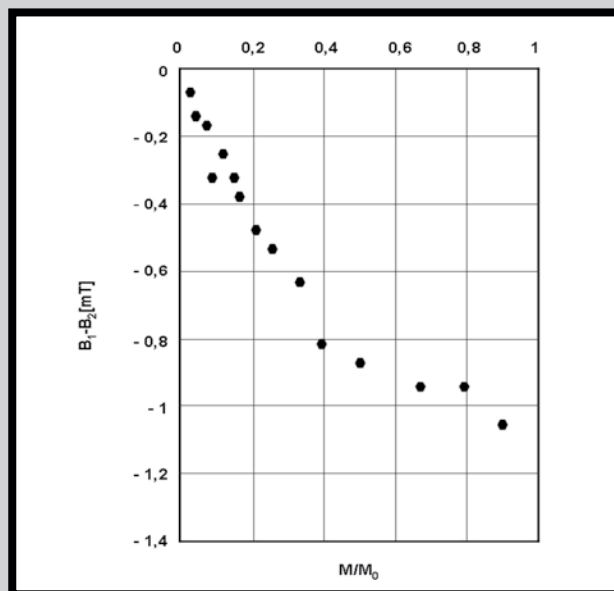
It was stated that optical spectra are not useful to determination of differences between the original diclofenac and the drug heated at 180°C. EPR spectroscopy is proposed to examination of the heated drugs. EPR spectra were not obtained for the original non-heated diclofenac. As it was expected, free radicals do not exist in the original diclofenac sample. Unpaired electrons are not found in its chemical structure (FIG. 1) [21]. During heating of diclofenac at 180°C chemical bonds are ruptured and free radicals appear. Strong EPR spectra appear after heating of this drug at 180°C. Amplitudes of these spectra increase with increasing of time after sterilization. Asymmetrical shape characterizes diclofenac's EPR spectra (FIG. 2). The values of lineshape parameters A_1 - A_2 and B_1 - B_2 differ from zero, as presented in FIG. 3 and 4. Parameters A_1 - A_2 (FIG. 3) and B_1 - B_2 (FIG. 4) strongly changes with microwave power. Decrease of these parameters with increasing of microwave power was observed.

Free radicals concentrations and EPR parameters of heated diclofenac for different storage times are presented in TABLE 1. High values of free radicals concentrations ($\sim 10^{19}$ spin/g) are characteristic for the studied heated samples. The amount of free radicals increases with increasing time of the heated drug storage, so it can be concluded that destruction of molecular structure in diclofenac during storage occurs.



RYS. 3. Wpływ mocy mikrofalowej (M/M_0) na parametr kształtu (A_1-A_2) widma EPR diklofenaku ogrzewanego w temperaturze 180°C. M – moc mikrofalowa stosowana podczas pomiaru widma, M_0 – całkowita moc mikrofalowa wytwarzana przez klistron (70 mW).

FIG. 3. Influence of microwave power (M/M_0) on parameter of lineshape (A_1-A_2) of EPR spectrum of diclofenac heated at 180°C. M – microwave power during the measurement of the spectrum, M_0 – total microwave power produced by klystron (70 mW).



RYS. 4. Wpływ mocy mikrofalowej (M/M_0) na parametr kształtu (B_1-B_2) widma EPR diklofenaku ogrzewanego w temperaturze 180°C. M – moc mikrofalowa stosowana podczas pomiaru widma, M_0 – całkowita moc mikrofalowa wytwarzana przez klistron (70 mW).

FIG. 4. Influence of microwave power (M/M_0) on parameter of lineshape (B_1-B_2) of EPR spectrum of diclofenac heated at 180°C. M – microwave power during the measurement of the spectrum, M_0 – total microwave power produced by klystron (70 mW).

Koncentracje wolnych rodników oraz parametry widm EPR diklofenaku dla kilku wybranych różnych czasów przechowywania próbki po obróbce termicznej przedstawiono w TABELI 1. Wysokie wartości koncentracji wolnych rodników ($\sim 10^{19}$ spin/g) są charakterystyczne dla ogrzewanego badanych próbek. Ilość wolnych rodników rośnie wraz ze wzrostem czasu przechowywania ogrzanego leku, co można tłumaczyć destrukcją struktury molekularnej diklofenaku w procesie jego przechowywania.

Dla ogrzewanego diklofenaku niezależnie od czasu przechowywania otrzymano podobne wartości współczynników rozszczepienia spektroskopowego g oraz szerokości linii EPR (TABELA 1). Wartość współczynnika g równa 2,0036 (TABELA 1) oraz chemiczna struktura leku (RYS. 1, [21]) wskazuje na to, że niesparowane elektrony w wolnych rodnikach odpowiedzialne za widma EPR diklofenaku są zlokalizowane głównie na atomach azotu i tlenu. Prawdopodobnie dodatkowo niesparowane elektrony zlokalizowane na atomach węgla występują także w analizowanej próbce. Złożony charakter układu centrów paramagnetycznych ogrzewanego diklofenaku odpowiada za asymetrię jego linii EPR (RYS. 2) oraz za zależność asymetrii kształtu od mocy mikrofalowej (RYS. 3-4).

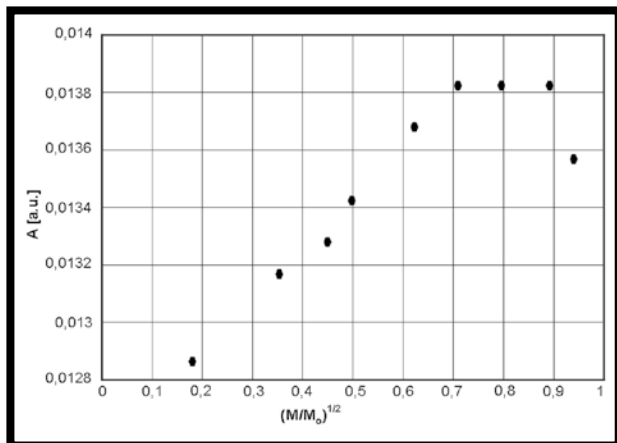
Zmiany amplitudy i szerokości linii EPR diklofenaku podczas ciągłego nasycenia mikrofalowego widm próbki w dniu sterylizacji pokazano na RYS. 5 i 6. Amplituda linii EPR rośnie ze wzrostem mocy mikrofalowej, a po osiągnięciu wartości maksymalnej maleje (RYS. 5). Uzyskano nasycenie mikrofalowe linii EPR dla niskich mocy mikrofalowych (RYS. 5). Obserwowano poszerzenie linii EPR ogrzewanego diklofenaku wraz ze wzrostem mocy mikrofalowej (RYS. 6). Biorąc pod uwagę korelacje przedstawione na RYS. 5 i 6 oraz teorię nasycenia mikrofalowego można stwierdzić, że widma EPR diklofenaku są poszerzone jednorodnie.

Similar values of g -factor and linewidth are obtained independently on storage time (TABLE 1). g -Value of 2.0036 (TABLE 1) and chemical structure (FIGURE 1, [21]) indicate that unpaired free radicals with unpaired electrons localized on nitrogen or oxygen atoms mainly are responsible for EPR spectra of diclofenac. Probably unpaired electrons localized on carbon atoms also exist in this sample. Complex character of paramagnetic system in heated diclofenac is responsible for asymmetry of its EPR lines (FIG. 2) and dependence of the asymmetry on microwave power (FIG. 3-4).

TABELA 1. Wpływ czasu przechowywania na koncentrację wolnych rodników (N), współczynnik rozszczepienia spektroskopowego g oraz szerokość linii (ΔB_{pp}) widm EPR diklofenaku ogrzewanego w temperaturze 180°C. W tabeli przedstawiono dane dla widm EPR mierzonych z wykorzystaniem mocy mikrofalowej wynoszącej 2,2 mW.

TABLE 1. Effect of storage time on free radical concentration (N), g -factor, and linewidth (ΔB_{pp}) of EPR spectra of diclofenac heated at 180°C. Data for EPR spectra measured with microwave power of 2.2 mW.

Czas po obróbce termicznej diklofenaku Time after thermal treatment of diclofenac	$N \times 10^{19}$ [spin/g]	g [± 0.0002]	ΔB_{pp} [± 0.02 mT]
0,5 godziny / 0.5 hour	3.2	2.0036	0.80
2 dni / 2 days	5.0	2.0036	0.80
8 dni / 8 days	6.6	2.0036	0.80



RYS. 5. Wpływ mocy mikrofalowej (M/M_0) na amplitudę (A) linii EPR diklofenaku ogrzewanego w temperaturze 180°C. M – moc mikrofalowa stosowana podczas pomiaru widma, M_0 – całkowita moc mikrofalowa wytwarzana przez klistron (70 mW). FIG. 5. Influence of microwave power (M/M_0) on amplitude (A) of EPR line of diclofenac heated at 180°C. M – microwave power during the measurement of the spectrum, M_0 – total microwave power produced by klystron (70 mW).

Typowe korelacje pomiędzy parametrami widm EPR i mocą mikrofalową są omówione w pracach [26-28]. Można stwierdzić, że w diklofenaku nie występują izolowane pakiety spinowe [26-28].

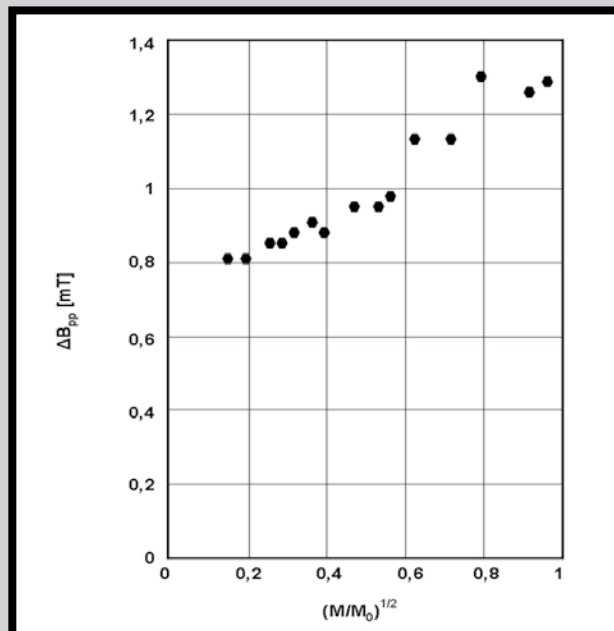
Zmiany amplitudy widm EPR diklofenaku wraz ze wzrostem mocy mikrofalowej (RYS. 5) są typowe dla układu paramagnetycznego, w którym zachodzą wolne procesy relaksacji spin-sieć [26-28]. W przypadku wolnych procesów relaksacji spin-sieć spadek amplitudy linii EPR jest obserwowany dla niskich wartości mocy mikrofalowej [26-28]. W wolno relaksującym układzie występuje inwersja obsadzeń poziomów energetycznych przez niesparowane elektrony. Silne oddziaływania dipolowe [26-28] mogą być odpowiedzialne za linie EPR diklofenaku (ΔB_{pp} : 0.80 mT) (TABELA 1). Podobne efekty obserwowano wcześniej dla innych sterylizowanych leków [12-15].

Przeprowadzone badania spektroskopowe paramagnetyzmu ogrzewanego diklofenaku wskazują na to, że obróbka termiczna diklofenaku w temperaturze 180°C powinna być odrzucona jako metoda sterylizacji tego leku. Wysoka zawartość wolnych rodników oraz powstawanie wolnych rodników podczas przechowywania próbki może być niebezpieczna dla tkanek poddanych terapii oraz może przyczynić się do zmian strukturalnych biomateriałów.

Wnioski

Badania EPR ogrzewanego diklofenaku wykazały, że:

- 1) Diklofenak ogrzany w temperaturze 180°C charakteryzuje silny paramagnetyzm.
- 2) Podczas przechowywania próbki w diklofenaku powstają wolne rodniki.
- 3) Złożony układ centrów paramagnetycznych o asymetrycznych widmach EPR oraz o średniej wartości współczynnika rozszczepienia spektroskopowego g wynoszącej 2,0036 występuje w diklofenaku.
- 4) Widma EPR diklofenaku są poszerzone jednorodnie.
- 5) Wolne procesy spin-sieć oraz silne oddziaływania dipolowe zachodzą w diklofenaku.
- 6) Proces sterylizacji termicznej nie jest zalecany w przypadku diklofenaku.



RYS. 6. Wpływ mocy mikrofalowej (M/M_0) na szerokość (ΔB_{pp}) linii EPR diklofenaku ogrzewanego w temperaturze 180°C. M – moc mikrofalowa stosowana podczas pomiaru widma, M_0 – całkowita moc mikrofalowa wytwarzana przez klistron (70 mW). FIG. 6. Influence of microwave power (M/M_0) on linewidths (ΔB_{pp}) of EPR line of diclofenac heated at 180°C. M – microwave power during the measurement of the spectrum, M_0 – total microwave power produced by klystron (70 mW).

The changes of amplitude and linewidth of EPR diclofenac's spectra during continuous microwave saturation of spectra in the day of sterilization are presented in FIG. 5 and 6. Amplitude of EPR line increases with increasing of microwave power and after reaching the maximal value it decreases (FIG. 5). Saturation at low microwave power was obtained (FIG. 5). Broadening of EPR line of heated diclofenac with increasing of microwave power was observed (FIG. 6). Correlations in FIG. 5-6 and theory of saturation effect indicate that EPR spectra of diclofenac are homogeneously broadened. Typical correlation between parameters of EPR spectra and microwave power are described in [26-28]. As result in paramagnetic diclofenac isolated spin packets do not exist [26-28].

Changes of amplitude of diclofenac's EPR spectra with increasing of microwave power (FIG. 5) are typical for paramagnetic systems with slow spin-lattice relaxation processes [26-28]. For slow spin-lattice relaxation decrease of EPR amplitude at low microwave power appears [26-28]. Inversion of the amount of unpaired electrons on energy levels exist in the relaxing system. Strong dipolar interactions [26-28] may be responsible for broadening of EPR lines of diclofenac (ΔB_{pp} : 0.80 mT) (TABLE 1). Similar effects were observed for the others sterilized drugs [12-15].

The performed spectroscopic studies of paramagnetism of heated diclofenac indicate that thermal treatment at 180°C should be rejected as sterilization method for this drug. High contents of free radicals and their formation during storage of the sample may be dangerous for tissues during therapy. Changes of biomaterial structure by free radicals of diclofenac are expected.

Conclusions

EPR studies of heated diclofenac indicate that:

- 1) Strong paramagnetism characterizes diclofenac heated at 180°C.
- 2) During storage free radicals are formed in diclofenac.
- 3) Complex paramagnetic centers system with asymmetrical EPR spectra and with apparent g value of 2.0036 exist in diclofenac.
- 4) EPR spectra of the diclofenac are homogeneously broadened.
- 5) Slow spin-lattice relaxation processes and strong dipolar interactions characterize diclofenac.
- 6) Thermal sterilization process is not recommended for diclofenac.

Piśmiennictwo

- [1] Farmakopea Polska VI. PTFarm: Warszawa 2005.
- [2] PN-EN 552. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 1999.
- [3] PN-EN 552. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2002.
- [4] ISO 11137. International Organization for Standardization, Genewa 2006.
- [5] Stankowski J., Kuczyński W., Kaczmarek W.: Badanie metodą EPR efektu tlenowego w procesie karbonizacji sacharozy. *Fizyka Dielektryków i Radiospektroskopia* 1968, 4, 249-253.
- [6] Pilawa B., Pietrzak R., Wachowska H., Babel K.: EPR studies of carbonized cellulose – oxygen interactions. *Acta Phys. Polon. A* 2005, 108(2), 151-154.
- [7] Krzesińska M., Pilawa B., Pusz S., Ng J.: Physical characteristics of carbon materials derived from pyrolysed vascular plants. *Biomass & Bioenergy* 2006, 30(2), 166-176.
- [8] Pilawa B., Więckowski A. B.: EPR studies of thermally decomposed macerals. *Karbo* 2002, 57(5), 140-142.
- [9] Pilawa B., Bartłomiejczyk S., Krzesińska M., Pusz S., Zachariasz J., Wałach W.: Influence of oxygen O₂ on microwave saturation of EPR lines of plants carbonized at 650°C and potential application in medicine. *Engineering of Biomaterials* 2008, 73, 7-9.
- [10] Bartłomiejczyk S., Pilawa B., Krzesińska M., Pusz S., Zachariasz J., Wałach W.: Comparative EPR analysis of oxygen interactions with plants carbonized at different temperatures. *Engineering of Biomaterials* 2008, 73, 1-3.
- [11] Pilawa B., Ramos P., Wilczyński S., Czyż K.: Free radicals system analysis in thermally sterilized diclofenac. *Engineering of Biomaterials* 2008, XI(81-84), 57-59.
- [12] Kościelniak M., Pilawa B., Wilczyński S.: Application of EPR spectroscopy to examination of thermally sterilized dexamethasone. *Engineering of Biomaterials* 2008, XI(81-84), 55-57.
- [13] Kościelniak M., Wilczyński S., Pilawa B.: Free radicals in thermally sterilized prednisolone. *Engineering of Biomaterials* 2008, XI(81-84), 61-63.
- [14] Wilczyński S., Pilawa B., Ptaszkiewicz M., Swakoń J., Olko P.: Free radicals properties of gamma irradiated solid forms of drugs. *Engineering of Biomaterials* 2008, XI(81-84), 52-55.
- [15] Wilczyński S., Lekki J., Kwiatek W., Chodurek E., Pilawa B.: Formation of paramagnetic center in sterilized gentaminin and neomycin irradiated by protons, *Polish Journal of Environmental Studies* 2006, 15(4A), 216-218.
- [16] Moore D.E.: Mechanisms of photosensitization by phototoxic drugs, *Mutation Research* 1998, 422, 165-173.

References

- [17] Kourounakis P.N., Tsiakitzis K., Kourounakis A.P., Galanakis D.: Reduction of gastrointestinal toxicity of NSAIDs via molecular modifications leading to antioxidant anti-inflammatory drugs, *Toxicology* 2000, 144, 205-210.
- [18] Hickey E.J., Raje R.R., Reid V.E., Gross S.M., Ray S.D.: Diclofenac induced in vivo nephrotoxicity may involve oxidative stress-mediated massive genomic DNA fragmentation and apoptotic cell death, *Free Radicals Biology & Medicine* 2001, 31(2), 139-152.
- [19] Inoue A., Muranaka S., Fujita H., Kanno T., Tamai H., Utsumi K.: Molecular mechanism of diclofenac-induced apoptosis of promyelocytic leukemia: dependency on reactive oxygen species, akt, bcl-2, cytochrome C and caspase pathway, *Free Radicals Biology & Medicine* 2004, 37(8), 1290-1299.
- [20] Kovala-Demertzi D., Hadjikakou S.K., Demertzis M. A., Deligiannakis Y.: Metal ion-drug interactions. Preparation and properties of manganese (II), cobalt (II) and nickel (II) complexes of diclofenac with potentially interesting anti-inflammatory activity: Behavior in the oxidation of 3,5-di-tert-butyl-o-catechol, *Journal of Inorganic Biochemistry* 1998, 69, 223-229.
- [21] Mutschler E.: *Farmakologia i toksykologia*, Wydawnictwo Medyczne Urban & Partner, Wrocław, 2004.
- [22] Janiec W. (Ed.): *Kompedium farmakologii*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa, 2005.
- [23] Przybylski P., Kiś J., Burdan F.: Ocena prenatalnej tolerancji diklofenaku. *Polski Merkuriusz Lekarski* 2007, 22, 229-231.
- [24] Chmielewski Z., Jóźwiak A.: Przewlekłe stosowanie niesterydowego leku przeciwzapalnego. *Geriatra Polska* 2006, 2, 171-174.
- [25] Sarifakioglu E.: Nicolau syndrome after diclofenac injection. *Journal of Academy of Dermatology and Venerology* 2007, 21(2), 266-267.
- [26] Stankowski J., Hilczer W.: *Pierwszy krok ku spektroskopii rezonansów magnetycznych*, Ośrodek Wydawnictw Naukowych PWN, Poznań, 2006.
- [27] Wertz J. E., Bolton J. R.: *Electron Spin Resonance. Elementary Theory and Practical Applications*, New York, London, 1986.
- [28] Eaton G. R., Eaton S. S., Salikhov K. M.: *Foundations of modern EPR*, World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1998.
- [29] Bartosz G.: *Druga twarz tlenu. Wolne rodniki w przyrodzie*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2003.

OCENA EFEKTÓW ODLEGŁYCH ZABIEGU OPERACYJNEGO I POSTĘPOWANIA USPRAWNIAJĄCEGO U PACJENTÓW PO REKONSTRUKCJI ZERWANEGO ŚCIĘGNA ACHILLESA MATERIAŁEM WĘGLOWYM

ROBERT WALASZEK^{1*}, TADEUSZ KASPERCZYK¹,
WIESŁAW CHWAŁA², EMIL STASZKÓW³

¹ ZAKŁAD ODNOWY BIOLOGICZNEJ AWF, KRAKÓW

² ZAKŁAD BIOMECHANIKI AWF, KRAKÓW

³ SZPITAL IM. G. NARUTOWICZA, KRAKÓW

* E-MAIL: ROBERT.WALASZEK@NEOSTRADA.PL

Streszczenie

W pracy dokonano oceny efektów odległych zabiegu operacyjnego i postępowania usprawniającego u pacjentów, u których dokonano zabiegu zszycia zerwanego ścięgna Achillesa nićmi i taśmami wykonanymi z materiału węglowego. Stosowano metodę Łukasika w modyfikacji dr. Staszkowa (szwy kotwiczące pojedyncze + pięć szwów ciągnących). Od lutego do września 2008 roku udało się przebadać 16 z 37 uprzednio operowanych osób. Wiek pacjentów obojga płci mieścił się w zakresie od 43 do 69 lat. Badania obejmowały: pomiary zakresów ruchów czynnych i biernych wyprostu grzbietowego i zgięcia podszwowego w stawach skokowych kończyn operowanych i nieoperowanych, pomiary obwodów kończyn dolnych oraz pomiary grubości ścięgien Achillesa. Po wielu latach od operacji zerwanego ścięgna Achillesa badanym pacjentom nie udało się odbudować w pełni masy mięśniowej mięśnia trójgłowego łydki w kończynach operowanych.

Słowa kluczowe: materiał węglowy, rekonstrukcja ścięgien Achillesa, rehabilitacja ruchowa, ocena narządu ruchu

[Inżynieria Biomateriałów, 87, (2009), 13-23]

Wprowadzenie

Ścięgno Achillesa będące najsilniejszym mechanicznie ścięgiem ciała człowieka, jako element łączący mięsień trójgłowy łydki z guzem piętowym, spełnia bardzo ważną rolę w mechanizmie prawidłowego chodu, biegu czy skoku. Jego wytrzymałość na obciążenie wynosi około 2000-3500 N [1]. U ludzi między 30 a 40 rokiem życia zanika tętnica centralna ścięgna, czego efektem są zmiany wsteczne oraz gorsza wytrzymałość mechaniczna [2].

Uszkodzenie ścięgna piętowego wynika przede wszystkim z sumowania się mikro urazów działających na nieosłonięte ścięgno oraz z przeciążeniami jakim ono podlega będąc jednocześnie objęte procesami zwyrodnieniowymi na tle zaburzeń odżywczych w obrębie ścięgna. Do takich procesów należy zapalenie przyczepów ścięgna Achillesa, powstające najczęściej w wyniku przeciążenia mięśnia trójgłowego łydki [3].

EVALUATION OF REMOTE EFFECTS OF OPERATIVE PROCEDURE AND REHABILITATION TREATMENT OF PATIENTS WHO HAVE UNDERGONE RECONSTRUCTION OF RUPTURED ACHILLES TENDON WITH CARBON MATERIAL

ROBERT WALASZEK^{1*}, TADEUSZ KASPERCZYK¹,
WIESŁAW CHWAŁA², EMIL STASZKÓW³

¹ DEPARTMENT OF BIOLOGICAL RENOVATION,

ACADEMY OF PHYSICAL EDUCATION, CRACOW, POLAND

² BIOMECHANICS DEPARTMENT,

ACADEMY OF PHYSICAL EDUCATION, CRACOW, POLAND

³ G. NARUTOWICZ MUNICIPAL HOSPITAL, CRACOW, POLAND

* E-MAIL: ROBERT.WALASZEK@NEOSTRADA.PL

Abstract

This paper aims to assess the remote effects of operative procedure and rehabilitation treatment of patients whose ruptured tendon has been reconstructed with sutures and tapes made of carbon material. Dr. Staszków's modification of Łukasik's method has been used (single anchoring suture + five pulling sutures). During the period from February to September 2008, 16 of 37 operated patients were examined. The patients were both male and female, aged between 43 and 69. The examination included: measurements of active and passive mobility of dorsal extension and plantar flexion in ankle joints of operated limbs and non-operated limbs, measurements of circumference of both lower limbs and measurements of thickness of Achilles tendons. Even many years after the reconstruction of a ruptured Achilles tendon with carbon material, patients did not manage to rebuild the muscle mass of the triceps calf muscle entirely in operated limbs.

Keywords: carbon material, reconstruction of Achilles tendon, physiotherapy, research of the Motor System

[Engineering of Biomaterials, 87 (2009), 13-23]

Introduction

The Achilles tendon, as an element joining the calf triceps muscle with the calcanean tuber, is mechanically the strongest of all tendons of the human body. It plays a crucial role in the process of walking, running and jumping. Its load resistance comes to approximately 2000-3500 N [1]. At the age between 30 and 40, the central artery of the tendon disappears, which causes certain involutions and weaker mechanical resistance [2].

Achilles tendon injuries are mainly due to microlesions affecting its uncovered part as well as an overload of the tendon, which is simultaneously undergoing degeneration processes resulting from trophic disturbances in the area. Inflammation of tendon attachments is one of those processes. In most of the cases it results from the overload of the calf triceps muscle [3].

Uprawianie sportu wyczynowego i rekreacyjnego, przebyte kilkakrotnie zapalenia ścięgna są czynnikami usposabiającymi do występowania zmian degeneracyjnych w ścięgnie Achillesa [4]. Do przerwania ścięgna dochodzi zazwyczaj 2-6 cm powyżej guza piętowego [5,6].

Rozpoznanie uszkodzenia ścięgna opiera się na wywiadzie, badaniu klinicznym i badaniu USG. W wywiadzie chory najczęściej skarży się na ostry, gwałtowny ból poniżej łydki, często powodujący upadek i uniemożliwiający dalszą aktywność ruchową. Badaniem klinicznym stwierdza się: niezdolność stania na palcach stopy chorej kończyny, brak zgięcia podszewowego stopy przy ucisku na mięsień brzuchaty łydki (test Thomsona) oraz wyczuwalny ubytek na przebiegu ścięgna [7].

Chirurgiczne zszywanie zerwanego ścięgna Achillesa, umożliwiające przywrócenie pierwotnie właściwej, funkcjonalnej długości jednostki ścięgnisto-mięśniowej mięśnia trójąłowego łydki jest obecnie metodą z wyboru [8-10]. Wspólną cechą wszystkich metod leczenia operacyjnego ścięgna Achillesa jest zbliżenie kikutów ścięgna mocnym szwem, a ostateczny efekt funkcjonalny czyli pozabiegowa sprawność kończyny dolnej zależy od właściwie ukierunkowanej rehabilitacji [11].

W 1971 roku prof. Łukasik wdrożył tzw. szew piętowy, który prawidłowo kształtuje kikuty zerwanego ścięgna nie zaburzając równocześnie krążenia w ich obrębie, a także posiada bardzo dobrą wytrzymałość. Wiąże się poszczególnie włókna, przeszzywając je wielokrotnie okrężnym szwem nierozpuszczalnym i tak uformowane kikuty ścięgna łączy się szwem piętowym wzdłuż włókien ścięgna [3,12].

W pracy dokonano oceny efektów odległych zabiegu operacyjnego i postępowania usprawniającego u pacjentów, u których dokonano zabiegu zszywania zerwanego ścięgna Achillesa nićmi i taśmami wykonanymi z materiału węglowego. Stosowano metodę Łukasika w modyfikacji dr. Staszki (szwy kotwiczące pojedyncze + pięć szwów ciągnących). Przeprowadzone badania miały odpowiedzieć na pytania: czy badanym osobom udało się odbudować w pełni masę mięśniową w operowanej kończynie, jakim zakresem ruchów biernych i czynnych dysponuje aktualnie staw skokowy operowanej kończyny i jak rekonstrukcja ścięgna materiałem węglowym zmieniła jego grubość.

Włókna węglowe w formie protez zostały po raz pierwszy zastosowane w roku 1977 do rekonstrukcji ścięgna u zwierząt eksperymentalnych. Doświadczenia te wykazały, że włókna węglowe w formie wstążek działały jako podłoże, w obrębie których narastała gęsta włókniasta tkanka, mająca zbliżoną charakterystykę do ścięgna w pełni rozwiniętego. Od tego czasu wiele pacjentów poddano operacjom rekonstrukcji i zastąpienia więzadeł przyśrodkowych, pobocznych kolana, kruczo-obojczykowych i obojczykowych za pomocą protez wykonanych z włókien węglowych w formie plecionek [13-16]. W Katedrze Biomateriałów Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie opracowano włókna węglowe dla medycyny formie nici i protez, które zostały wprowadzone w ograniczonej skali do praktyki klinicznej w 1982 roku, w pierwszej kolejności wykorzystując je do odbudowy ścięgien Achillesa i więzadeł [17].

Rehabilitację rozpoczynano bezpośrednio po operacji i unieruchomieniu kończyny w gipsie udowym na 4 tygodnie przy ustawieniu stopy pod kątem 0° wg SFTR [18], natomiast staw kolanowy zgięty pod kątem 15-30°. Celem terapii było zapobieganie zanikom masy mięśniowej i osłabieniu siły mięśnia czworogłowego uda i mięśnia pośladkowego wielkiego. Po 10-12 dniach od zabiegu (usunięcia szwów z rany operacyjnej) zaopatrywano pacjenta w obcas gumowy mocowany do podeszwy gipsu. Umożliwiał on szybką pionizację oraz możliwość lokomocji bez użycia kul łokciowych w obszarze mieszkania, pozwalał też na

Playing sports (either professionally or as a leisure) and having endured multiple inflammations of the tendon in the past are both factors of degenerative changes in the Achilles tendon [4]. The rupture usually takes place 2-6 cm above the calcanean tuber [5,6].

Diagnosis of the injury is based on the medical history of the patient, a clinical examination and an ultrasound examination. Patients often claim they suffer from acute, abrupt pain beneath the calf which causes them to fall and makes it impossible to continue their physical activity. The clinical examination finds an incapacity to stand on the toes of an injured limb, no plantar flexion while pressing the gastrocnemius muscle (Thomson's test) and a palpable defect in the form of the tendon [7].

Surgical suturing of the ruptured Achilles tendon, which enables restitution of the proper and functional length of the muscle-tendon unit of the calf triceps muscle, is currently the preferred method [8-10]. The common trait of all surgical methods of the kind is to draw together the ends of the ruptured tendon with a strong suture. Postoperative efficiency of the lower limb, which is the eventual functional effect of the surgery, depends on appropriate rehabilitation [11].

In 1971, professor Łukasik introduced a "storied suture", which aims to form the ends of the ruptured tendon accurately without causing circulation disorders in the area. Moreover, that type of suture has a remarkably high durability. The method consists of tying up separate fibers and sewing through them repeatedly with the insoluble circular suture. The ends of the tendon formed in that way are then joined using the storied suture along the tendon fibers [3,12].

This paper aims to assess the remote effects of operative procedure and rehabilitation treatment of patients whose ruptured tendon has been reconstructed with sutures and tapes made of carbon material. Dr. Staszki's modification of Łukasik's method has been used (single anchoring suture + five pulling sutures). The purpose of the research was to answer the following questions whether or not the patients obtained full reconstruction of muscle mass of the operated limb, what the range of active and passive mobility of the ankle joint of the operated limb is and how the tendon's reconstruction with carbon material affected its thickness.

Carbon fiber was applied for the first time as a prosthesis material in 1977 to reconstruct tendons of laboratory animals. Experiments have shown that a dense fibrous tissue grows within the premises of ribbon-like structure of the carbon fibres. Properties of the tissue were similar to a fully developed tendon. Since 1977, reconstruction and replacement of knee fibular collateral ligaments, coracoclavicular and clavicular ligaments with prostheses made of carbon fiber of a plaited structure were performed on many patients [13-16]. Carbon fibers for medical use, in the form of threads and prostheses, were developed in the Department of Biomaterials of AGH University of Science and Technology in Cracow. In 1982 they were introduced on a limited scale into clinical practice. They were first used to reconstruct Achilles tendons and ligaments [17].

Rehabilitation began right after the operation, with the limb placed in thigh plaster for a 4-week period and the foot positioned at a 0° angle according to the SFTR [18]. The knee joint was bent at a 15-30° angle. The purpose of the therapy was to prevent muscle mass atrophy as well as a weakening of the quadriceps thigh muscle and the gluteus maximus. Ten to twelve days after the operation (removal of stitches from the surgical wound) the patient received a rubber heel attached to the sole of the plaster. The heel enabled the patient to assume the erect position quickly and to move without the help of elbow crutches in his house as well as on stairwells. Moreover, the heel conducted to a

chodzenie po schodach i sprzyjał szybkiej przebudowie tworzącej się blizny w zespolonym ścięgnię. Po upływie 4 tygodni od zabiegu rozpoczęto drugi etap usprawniania. Po skróceniu opatrunku gipsowego do wysokości podkolanowej umożliwiono pacjentowi rozpoczęcie ruchów zginania i prostowania w stawie kolanowym, a po następnych 4-6 dniach uwolniono podudzie, zaopatrując je tylko w łuskę gipsową. Celem ćwiczeń stosowanych w tym okresie była stopniowa eliminacja przykurczów elementów miękkich, które powstały na skutek 4-tygodniowego unieruchomienia. Po upływie 6 tygodni od operacji rozpoczęto trzeci etap usprawniania. Jego celem było zwiększenie elastyczności nowotworzonego ścięgna oraz zwiększenie masy i siły mięśnia trójgłowego łydki [19].

Material i metody

Oceny narządu ruchu dokonano u osób po przebytych w latach 1989-1998 operacji zerwanego ścięgna Achillesa. Zabiegi zszycia ścięgna materiałem węglowym wykonano w szpitalu im. Stefana Żeromskiego w Krakowie.

Od lutego do września 2008 roku udało się przebadать 16 osób z 37 w sumie operowanych, wśród nich były zarówno kobiety jak i mężczyźni w wieku od 43 do 69 lat (TABELA 1). Zerwania ścięgna Achillesa były najczęściej efektem aktywności ruchowej o wysokiej intensywności, czego skutkiem było powstanie wysokiej wartości impulsu siły w krótkim czasie w powiązaniu z szybkimi zmianami charakteru pracy mięśni („start do piłki”, „wyskok do piłki”, „amortyzacja przy zeskoku”, „uraz mechaniczny”) [20]. Najczęściej doszło do uszkodzenia ścięgna piętowego podczas uprawiania zespołowych gier sportowych (63% przypadków) oraz sportów indywidualnych (25% przypadków). Pozostała część osób zerwała ścięgno podczas innych form aktywności fizycznej (12% przypadków) (TABELA 2). Średni okres unieruchomienia po zabiegu rekonstrukcyjnym wynosił 6,3 tygodnia, zaś średni czas oczekiwania na operację 16 dni (TABELA 3).

TABELA 1. Charakterystyka badanej grupy.
TABLE 1. Characteristics of examined patients.

	X	S	Min	Max
Wiek (lata) / Age (years)	52.4	7.7	43	69
Masa ciała / Weight (kg)	85.6	12.8	64.4	109.1
Wzrost / Height (cm)	176	6.9	162	185

TABELA 2. Przyczyny zerwania ścięgna Achillesa.
TABLE 2. Events that caused ruptures of the Achilles tendon.

	Liczba / Number	Procent / Percent
Gry zespołowe / Team sports	10	63
Sporty indywidualne / Individual sports	4	25
Inne formy aktywności / Other forms of activity	2	12

Badania obejmowały: pomiary zakresów ruchów czynnych i biernych wyprostu grzbietowego (WGC i WGB) i zgięcia podeszwowego (ZPC i ZPB) w stawach skokowych kończyn operowanych i nieoperowanych, pomiary obwodów kończyn dolnych (Okd) oraz pomiary grubości ścięgien Achillesa (GŚA).

quick remodeling of the scar that had been forming in the reconstructed tendon. The second stage of the rehabilitation treatment began four weeks after the operation. The plaster was reduced to a below-knee cast and the patient was able to begin flexing and extending the knee joint. Four to six days later, the plaster was also removed from lower leg, with only a plaster splint remaining. Exercises performed at this stage aimed to gradually eliminate soft tissue contractures which occurred due to the four-week long immobilization. The third stage of the rehabilitation treatment began six weeks after the operation. It aimed to increase flexibility of the newly formed tendon as well as to increase the force and muscle mass of the calf triceps muscle [19].

Materials and methods

Evaluation of the motor organ condition was carried out among patients whose ruptured Achilles tendon had been operated between 1989 and 1998. The reconstructive surgeries using carbon material were performed at the Stefan Żeromski Hospital in Cracow.

During the period from February to September 2008, 16 of 37 operated patients were examined. The patients were both male and female, aged between 43 and 69 (TABLE 1). Rupture of tendons was mainly the effect of intensive physical activity which implied high force impulses in a short time together with fast changes in the type of muscle activity (“starting to run towards the ball”, “jumping towards the ball”, “amortization of landing”, “mechanical injury”) [20]. The tendon’s injuries occurred most often while playing team and individual sports (63% and 25% of all cases, respectively). The rest of the cases occurred during physical activities of other kinds (12%) (TABLE 2). The average postoperative immobilization period was 6.3-weeks, and patients waited for surgery for an average of 16 days (TABLE 3).

TABELA 3. Okres unieruchomienia (OU) operowanej kończyny (w tygodniach) i czas oczekiwania (CO) na operację (w dniach).

TABLE 3. Time of immobilization (OU) of operated limb (weeks) and waiting time (CO) before the operation (days).

	x	OS SD	Min	Max
OU (tyg.) / (weeks)	6.31	2.3	4	14
CO (dni) / (days)	16.06	23.9	1	92

The examination included: measurements of active and passive mobility of dorsal extension (WGC and WGB) and plantar flexion (ZPC and ZPB) in ankle joints of operated limbs and non-operated limbs, measurements of circumference of both lower limbs (Okd) and measurements of thickness of Achilles tendons (GŚA).

The electronic goniometer produced by Bosh, with a precision of 0.1°, was used to measure the range of mobility. The sole surface of the foot was positioned at a 90° angle against the long axis of the shank as the initial position to take the measurements. The patient sat on the examination table with his/her lower legs hanging freely from the side and the goniometer axis being placed against the lateral ankle. The stable arm was placed in line with the long axis of the shank and was pointed at the head of the fibula while the movable arm was positioned perpendicularly to it. The goniometer was then moved down in parallel so that the movable arm reached the external part of the foot. Dorsal extension and plantar flexion movements of the foot manipulated the goniometer movable arm.

Pomiaru zakresów ruchów dokonywano za pomocą goniometru elektronicznego firmy Bosch z dokładnością do 0,1°. Pozycją wyjściową do pomiaru było ustawienie płaszczyzny podszwowej stopy pod kątem 90° w stosunku do długiej osi podudzia. Badany siedział z podudziami opuszczonymi poza brzeg kozetki, oś goniometru przyłożona była do kostki bocznej. Ramię nieruchome, pokrywając się z długą osią podudzia zwracało się w kierunku głowy strzałki, natomiast ramię ruchome ustawione było prostopadłe do niego. Po ustaleniu tej pozycji goniometr przesuwano równolegle w dół, aby ramię ruchome oparło się o zewnętrzną krawędź stopy. Prostowana grzbietowo i zginana podeszwowo stopa sterowała ramieniem ruchomym goniometru.

Pomiaru obwodu kończyn dolnych dokonywano w pozycji leżenia tyłem badanego na 6 poziomach z dokładnością do 0,5 cm; mierzono [21]:

- pomiar uda na wysokości 20 cm od podstawy rzepki (Okd_1),
- pomiar uda na wysokości 10 cm od podstawy rzepki (Okd_2),
- pomiar przez staw kolanowy (Okd_3),
- pomiar podudzia na wysokości 15 cm od szczytu rzepki (Okd_4),
- pomiar podudzia na wysokości 25 cm od szczytu rzepki (Okd_5),
- pomiar przez kostkowy (Okd_6).

Pomiaru grubości ścięgna Achillesa dokonywano przyrządem „suwmiarka” z dokładnością do 1 mm, na wysokości linii łączącej szczyty kostki przyśrodkowej i bocznej u badanego leżącego na kozetce przodem ze stopami poza krawędzią kozetki (stawy kolanowe wyprostowane).

Otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej. Dla badanych parametrów obliczono średnie arytmetyczne i odchylenia standardowe. Do oceny istotności różnic statystycznych pomiędzy wartościami średnimi parametrów dla obu badanych kończyn posłużono się testem t-Studenta [22].

Wyniki

Analizę rozpoczęto od porównania wartości obwodów kończyn operowanych i nieoperowanych. Wyniki średnich wartości zmiennych przedstawiono na RYS. 1.

Analizując różnice między średnimi wartościami obwodów badanych kończyn (TABELA 4) można stwierdzić, że tylko Okd_4 był istotnie statystycznie wyższy w wypadku kończyny nieoperowanej. Pozostałe zmienne nie wykazały znamiennych różnic na poziomie $p < 0,05$.

TABELA 4. Różnice między kończynami operowanymi i nieoperowanymi w zakresie obwodu kończyn dolnych (testy t-Studenta dla danych powtarzanych).

TABLE 4. Differences in circumference of operated and non-operated limbs (repeated measures t-test).

	X		s		T(15)	p
	Oper.	Nieop. / Non-op.	Oper.	Nieop. / Non-op.		
Okd_1 [cm]	53.7	53.8	3.29	3.75	-.25	.810
Okd_2 [cm]	46.8	46.6	3.07	3.43	.56	.586
Okd_3 [cm]	39.4	39.7	2.19	2.57	-1.10	.289
Okd_4 [cm]	34.3	35.7	3.63	3.31	-2.91	.011*
Okd_5 [cm]	25.4	26.0	2.84	3.11	-1.32	.206
Okd_6 [cm]	25.2	24.9	1.32	1.42	1.43	.173

* różnice znamienne dla $p < 0,05$

* differences significant for $p < 0.05$

Measurements of the circumference of lower limbs were taken on 6 levels with a precision of 0.5 cm while the patient was laying in supine position. The following levels have been examined [21]:

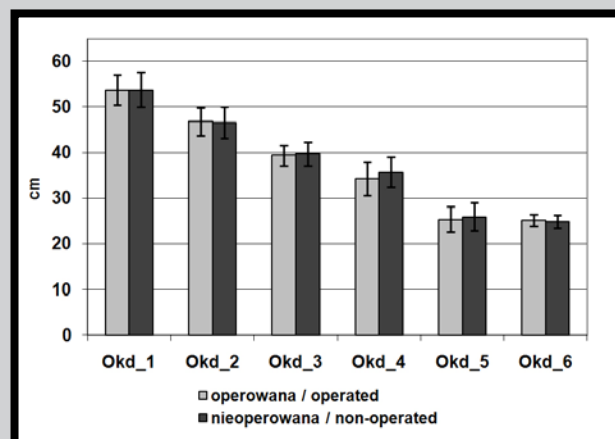
- thigh circumference 20 cm above base of patella (Okd_1),
- thigh circumference 10 cm above base of patella (Okd_2),
- circumference of knee joint (Okd_3),
- shank circumference 15 cm below apex of patella (Okd_4),
- shank circumference 25 cm below apex of patella (Okd_5),
- circumference of ankle joint (Okd_6).

Thickness of the Achilles tendons was measured with a “slide caliper” precise to 1 mm, at the level of the apexes of the medial and lateral ankles, while the patient was laying on a table in prone position, his feet extending beyond the table's end (knee joints extended).

Research results were then subjected to statistic analysis. Arithmetic means and standard deviations were calculated for the above-mentioned parameters. Student's t-test was applied to evaluate the significance of statistical differences between the average value of parameters measured in both examined limbs [22].

Results

Analysis began by comparing the parameter values between operated and non-operated limbs. The average values of the variables are shown in FIG. 1.



RYS. 1. Różnice między kończynami operowanymi i nieoperowanymi w zakresie obwodów kończyn dolnych.

FIG. 1. Differences in circumference of lower limbs between operated limbs and non-operated limbs.

Analyses of the differences between the average value of circumferences of both limbs (TABLE 4) state that only the Okd_4 was statistically significantly higher for the non-operated limb. The other data did not reveal significant differences for $p < 0.05$.

TABLE 5 shows that only the GŚA was statistically significantly higher for the operated limb (FIG. 2).

TABLE 6 shows that the average value of the WGC, ZPC and ZPB parameters was significantly higher for the operated right limb. The values for the remaining data do not differ significantly (FIG. 3).

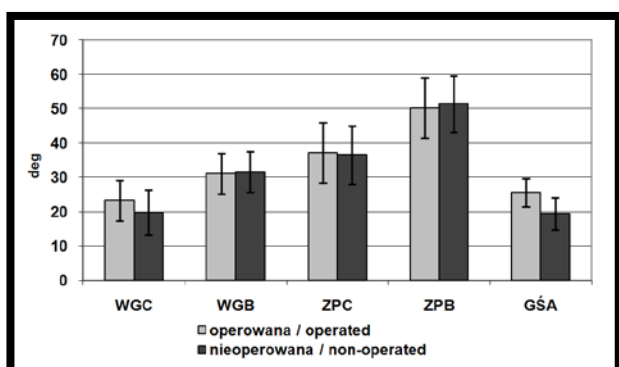
The TABLE 7 shows that the only value significantly lower for the non-operated right limb was the average value of the GŚA parameter (FIG. 4).

TABELA 5. Różnice między kończynami operowanymi i nieoperowanymi w zakresie pozostałych zmiennych (testy t- Studenta dla danych powtarzanych).

TABLE 5. Differences between operated and non-operated limbs for the remaining variables (repeated measures t-test).

	X		s		T(15)	P
	Oper.	Nieop. / Non-op.	Oper.	Nieop. / Non-op.		
WGC [deg]	23.2	19.8	5.89	6.50	1.83	0.087
WGB [deg]	31.0	31.5	5.96	5.86	-0.36	0.725
ZPC [deg]	37.2	36.5	8.86	8.43	0.28	0.787
ZPB [deg]	50.3	51.4	8.85	8.30	-0.39	0.704
GŚA [deg]	25.6	19.4	4.02	4.70	10.43	<.001*

* różnice znamienne dla $p < 0,001$
* differences significant for $p < 0,001$



RYS. 2. Różnice między kończynami operowanymi i nieoperowanymi w zakresie pozostałych zmiennych.

FIG. 2. Differences between operated limbs and non-operated limbs for the remaining variables.

TABELA 7. Różnice pomiędzy kończynami nieoperowanymi prawymi (NP) i lewymi (NL) (test t Studenta dla danych międzygrupowych).

TABLE 7. Differences between non-operated right (NR) and left (NL) limbs (Student's t-test for intergroup data).

	X		s		t(14)	p
	NP / NR	NL	NP / NR	NL		
Okd_1 [cm]	53.2	54.5	3.40	4.32	-0.69	0.500
Okd_2 [cm]	46.3	46.9	2.99	4.16	-0.33	0.743
Okd_3 [cm]	39.6	39.9	2.28	3.07	-0.28	0.784
Okd_4 [cm]	35.3	36.2	2.84	4.02	-0.51	0.615
Okd_5 [cm]	25.0	27.2	2.26	3.75	-1.47	0.164
Okd_6 [cm]	24.3	25.6	1.27	1.37	-1.87	0.083
WGC [deg]	20.5	19.0	6.73	6.61	0.44	0.669
WGB [deg]	33.1	29.5	6.51	4.55	1.25	0.230
ZPC [deg]	36.4	36.6	8.99	8.36	-0.04	0.965
ZPB [deg]	51.8	50.8	7.14	10.17	0.22	0.829
GŚA [deg]	17.1	22.3	3.02	5.06	-2.55	0.023*

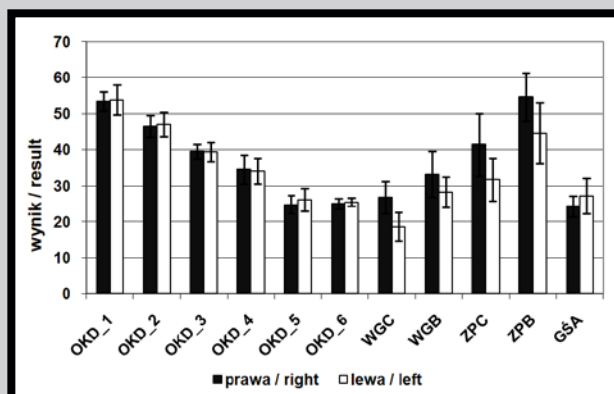
* różnice znamienne dla $p < 0,05$
* differences significant for $p < 0,05$

TABELA 6. Różnice między kończynami operowanymi prawymi (OP) i lewymi (OL) w zakresie obwodu kończyn dolnych (test t Studenta dla danych międzygrupowych).

TABLE 6. Differences between circumference of operated right (OR) and left (OL) limbs (Student's t-tests for intergroup data).

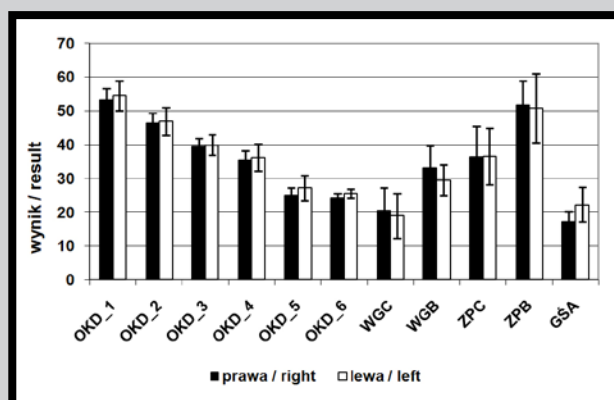
	X		S		t(14)	P
	OP / OR	OL	OP / OR	OL		
Okd_1 [cm]	53.5	53.9	2.63	4.21	-0.21	0.838
Okd_2 [cm]	46.6	47.1	3.00	3.37	-0.29	0.777
Okd_3 [cm]	39.4	39.4	2.01	2.58	0.08	0.940
Okd_4 [cm]	34.5	34.0	3.91	3.54	0.26	0.795
Okd_5 [cm]	24.8	26.2	2.58	3.16	-1.00	0.333
Okd_6 [cm]	25.00	25.5	1.48	1.12	-0.74	0.470
WGC [deg]	26.8	18.6	4.50	4.00	3.77	0.002*
WGB [deg]	33.2	28.2	6.42	4.21	1.77	0.098
ZPC [deg]	41.4	31.7	8.68	5.87	2.52	0.024*
ZPB [deg]	54.6	44.6	6.72	8.39	2.64	0.019*
GŚA [deg]	24.3	27.1	2.87	4.91	-1.44	0.173

* różnice znamienne dla $p < 0,05$
* differences significant for $p < 0,05$



RYS. 3. Różnice pomiędzy kończynami operowanymi prawymi i lewymi.

FIG. 3. Differences between operated right and left limbs.



RYS. 4. Różnice między kończynami nieoperowanymi prawymi i lewymi.

FIG. 4. Differences between non-operated right and left limbs.

TABELA 8. Różnice między kończynami lewymi w zakresie obwodów kończyn dolnych.**TABLE 8. Differences between circumference of left limbs.**

	X		S		T(15)	P
	Oper.	Nieop. / Non-op.	Oper.	Nieop. / Non-op.		
Okd_1 [cm]	53.9	54.5	4.21	4.32	-1.12	0.306
Okd_2 [cm]	47.1	46.9	3.37	4.16	0.24	0.821
Okd_3 [cm]	39.4	39.9	2.58	3.07	-1.62	0.156
Okd_4 [cm]	34.0	36.2	3.54	4.02	-4.07	0.007*
Okd_5 [cm]	26.2	27.2	3.16	3.75	-1.55	0.172
Okd_6 [cm]	25.5	25.6	1.12	1.37	-0.18	0.864

* różnice znamienne dla $p < 0,05$
* differences significant for $p < 0.05$

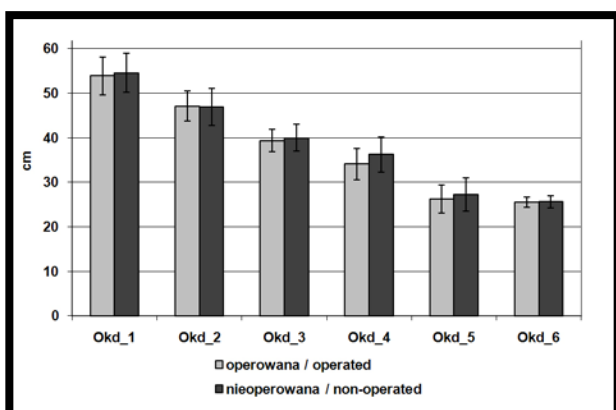
**RYS. 5. Różnice między kończynami operowanymi i nieoperowanymi w zakresie obwodu kończyn dolnych (kończyny lewe).****FIG. 5. Differences in circumference of operated and non-operated limbs (left limbs).**

TABELA 5 pokazuje, że tylko GŚA była istotnie statystycznie wyższa w wypadku kończyny operowanej. Graficznie przedstawia to RYS. 2.

TABELA 6 pokazuje, że średnie wartości parametrów WGC, ZPC i ZPB były istotnie wyższe w przypadku kończyny operowanej prawej. Wartości pozostałych parametrów nie różnią się istotnie statystycznie. Powyższe zmiany obrazuje RYS. 3.

TABELA 7 pokazuje, że tylko średnia wartość parametru GŚA była istotnie niższa w przypadku kończyny nieoperowanej prawej. Różnice przedstawiono graficznie na RYS. 4.

W dalszej kolejności dokonano analizy porównawczej kończyny operowanej z nieoperowaną, z tym, że analizę przeprowadzono osobno dla kończyn lewych i osobno dla prawych (test t Studenta dla powtórzonego pomiaru). W pierwszej kolejności porównywano kończyny lewe (TABELA 8, RYS. 5).

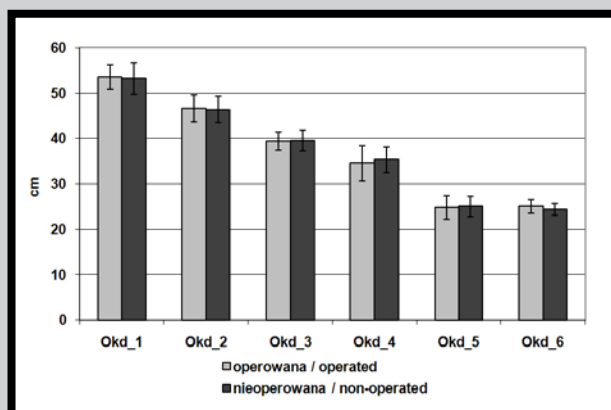
W przypadku kończyn lewych, nogi nieoperowane miały istotnie statystycznie wyższą wartość parametru Okd_4 niż nogi operowane. Oznacza to niedobór masy mięśniowej podudzia w kończynach operowanych na poziomie 15 cm od szczytu rzepki.

W przypadku kończyn prawych, nogi nieoperowane miały niższą wartość parametru Okd_6 niż nogi operowane (TABELA 9, RYS. 6). Wynika to z tego powodu, że ów pomiar był dokonywany na wysokości najpierw zerwanego a później zszywanego ścięgna Achillesa – jak wykazała już wcześniejsza analiza w tym miejscu ścięgno jest najbardziej pogrubione.

TABELA 9. Różnice między kończynami prawymi w zakresie obwodów kończyn dolnych.**TABLE 9. Differences between circumference of right limbs.**

	X		S		T(15)	p
	Oper.	Nieop. / Non-op.	Oper.	Nieop. / Non-op.		
Okd_1 [cm]	53.5	53.2	2.63	3.40	0.68	0.518
Okd_2 [cm]	46.6	46.3	3.00	2.99	0.51	0.625
Okd_3 [cm]	39.4	39.6	2.01	2.28	-0.26	0.803
Okd_4 [cm]	34.5	35.3	3.91	2.84	-1.14	0.287
Okd_5 [cm]	24.8	25.0	2.58	2.26	-0.39	0.708
Okd_6 [cm]	25.0	24.3	1.48	1.27	2.53	0.035*

* różnice znamienne dla $p < 0,05$
* differences significant for $p < 0.05$

**RYS. 6. Różnice między kończynami operowanymi i nieoperowanymi w zakresie obwodu kończyn dolnych (kończyny prawe).****FIG. 6. Differences between circumference of operated and non-operated limbs (right limbs).**

Subsequently, a comparative analysis of operated and non-operated limbs was performed. The comparative analysis was performed for left and right limbs separately (repeated measures t-test). First, the left limbs were compared (TABLE 8, FIG. 5)

As far as the left limb is concerned, non-operated limbs had statistically significantly higher values of the Okd_4 parameter than operated limbs. This means that there was muscle mass deficiency in the shank, on the level of 15 cm below the apex of the patella.

As far as the right limb is concerned, non-operated limbs had a lower value of the Okd_6 parameter (TABLE 9, FIG. 6). The reason for this is that the measurement was taken on the level of the ruptured and reconstructed Achilles tendon – as the above-mentioned analysis revealed already, this is the place where the tendon is thickest.

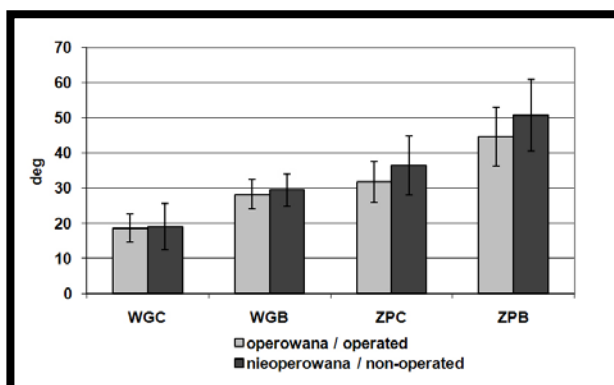
As far as the right limb is concerned, operated limbs had significantly higher values of the WGC parameter than non-operated limbs (TABLE 11, FIG. 8). This proves the operated tendon elongation, which enables a wider range of active dorsal extension mobility (by means of extensor muscle force).

In both the left and the right limbs, a higher value of the GŚA parameter for operated limbs than for non-operated limbs was observed (TABLE 12 and 13, FIG. 9).

TABELA 10. Różnice między kończynami lewymi w zakresie ruchów wyprostu grzbietowego i zgięcia podeszwowego.

TABLE 10. Differences in range of dorsal extension and plantar flexion mobility between left limbs.

	x		S		T(15)	p
	Oper.	Nieop. / Non-op.	Oper.	Nieop. / Non-op.		
WGC [deg]	18.6	19.0	4.00	6.61	-0.13	0.905
WGB [deg]	28.2	29.5	4.21	4.55	-0.91	0.399
ZPC [deg]	31.7	36.6	5.87	8.36	-1.50	0.184
ZPB [deg]	44.6	50.8	8.39	10.17	-1.29	0.244
* różnice znamienne dla $p < 0,05$						
* differences significant for $p < 0.05$						



RYS. 7. Różnice między kończynami operowanymi i nieoperowanymi w zakresie ruchów wyprostu grzbietowego i zgięcia podeszwowego (kończyny lewe).

FIG. 7. Differences in range of dorsal extension and plantar flexion mobility between operated and non-operated limbs (left limbs).

TABELA 12. Różnice między kończynami lewymi w zakresie grubości ścięgna Achillesa.

TABLE 12. Differences in thickness of the Achilles tendon between left limbs.

	x		s		T(6)	P
	Oper.	Nieop. / Non-op.	Oper.	Nieop. / Non-op.		
GŚA	27.14	22.29	4.91	5.06	5.67	.001
* różnice znamienne dla $p < 0,05$						
* differences significant for $p < 0.05$						

TABELA 13. Różnice między kończynami prawymi w zakresie grubości ścięgna Achillesa.

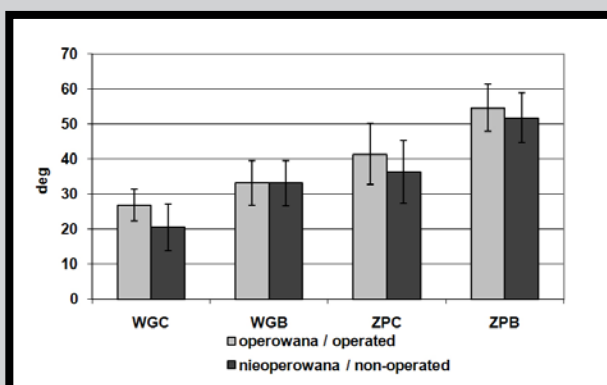
TABLE 13. Differences in thickness of the Achilles tendon between right limbs.

	X		s		T(8)	p
	Oper.	Nieop. / Non-op.	Oper.	Nieop. / Non-op.		
GŚA	24.33	17.11	2.87	3.02	10.91	<.001
* różnice znamienne dla $p < 0,001$						
* differences significant for $p < 0.001$						

TABELA 11. Różnice między kończynami prawymi w zakresie ruchów wyprostu grzbietowego i zgięcia podeszwowego.

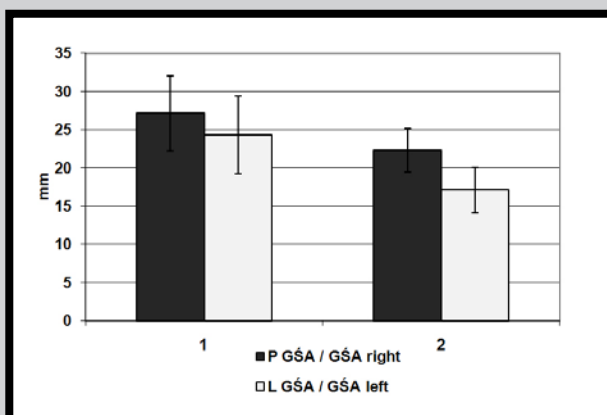
TABLE 11. Differences in range of dorsal extension and plantar flexion mobility between right limbs.

	x		S		T(15)	p
	Oper.	Nieop. / Non-op.	Oper.	Nieop. / Non-op.		
WGC [deg]	26.8	20.5	4.50	6.73	3.20	.013*
WGB [deg]	33.2	33.1	6.42	6.51	.02	.983
ZPC [deg]	41.4	36.4	8.68	8.99	1.63	.141
ZPB [deg]	54.6	51.8	6.72	7.14	.91	.387
* różnice znamienne dla $p < 0,05$						
* differences significant for $p < 0.05$						



RYS. 8. Różnice między kończynami operowanymi i nieoperowanymi w zakresie ruchów wyprostu grzbietowego i zgięcia podeszwowego (kończyny prawe).

FIG. 8. Differences in range of dorsal extension and plantar flexion mobility between operated and non-operated limbs (right limbs).



RYS. 9. Różnice w grubości ścięgna Achillesa między kończynami operowanymi i nieoperowanymi.

FIG. 9. Differences in thickness of the Achilles tendon between operated limbs and non-operated limbs.

W przypadku kończyn prawych, nogi operowane miały istotnie wyższą wartość parametru WGC niż nieoperowane (TABELA 11, RYS. 8). Świadczy to o wydłużeniu operowanego ścięgna, które pozwala na osiągnięcie siłą mięśni prostowników większego zakresu czynnego wyprostu grzbietowego.

Zarówno w kończynach lewych, jak i prawych, stwierdzono, że nogi operowane mają wyższą wartość parametru GSA od nieoperowanych (TABELA 12 i 13, RYS. 9).

Dyskusja

Obecnie ścięgno Achillesa jest często narażone na przeciążenia. Okazjonalne wysiłki fizyczne u osób prowadzących siedzący tryb życia, bez wcześniejszego treningu i rozgrzewki, powodują występowanie patologicznych napięć i naprężeń, co prowadzi do wielu tzw. mikrourazów, które sumując się powodują patologiczne zmiany w ścięgnię Achillesa. U wyczynowych sportowców zmiany takie występują wcześniej niż w pozostałej części populacji.

U każdego człowieka pomiędzy 25 a 30 rokiem życia rozpoczynają się zmiany zwyrodnieniowe, które dotyczą także ścięgien. Powodują one osłabienie wytrzymałości ścięgien, a co za tym idzie zwiększają ryzyko uszkodzenia. Uważa się, że zmiany te można opóźnić poprzez regularny wysiłek fizyczny, a u sportowców wyczynowych poprzez unikanie nadmiernej eksploatacji.

Odzyskanie funkcji całkowicie zerwanego ścięgna Achillesa gwarantuje tylko leczenie operacyjne, a wspólną cechą wszystkich metod leczenia operacyjnego tych uszkodzeń jest zbliżenie kikutów ścięgna mocnym szwem. Pojawienie się włókien węglowych stworzyło przesłanki dla wypróbowania ich w zabiegach chirurgicznych w ortopedii, a pomysł użycia materiału węglowego powstał w wyniku analizy budowy chemicznej żywych tkanek, których dużą część stanowią związki węgla. Założono, że wszczepy składające się z chemicznie czystego węgla będą dobrze tolerowane przez biorcę. Doświadczenia wykazały, że wszczepione włókna pobudzają wrastanie tkanki łącznej wzdłuż filamentów węglowych, a w dalszej kolejności – odkładanie mocnych włókien kolagenowych. Nowo powstałe ścięgno nie tylko odgrywa rolę anatomiczną, ale dobrze pełni funkcję fizjologiczną [17].

Przeprowadzone badania potwierdziły, że włókno węglowe powoduje mocny wzrost przy niewielkim odczynie bliznowatym, stanowiąc rusztowanie dla wzrastającej tkanki łącznej. Istotna różnica między wszczepem węglowym, a materiałami stosowanymi dotychczas (jedwab, teflon, ceramika i inne) polega na powstawaniu na bazie węgla nowej struktury łącznotkankowej, podczas gdy inne materiały tworzą protezy – mechaniczny substytut uszkodzonego ścięgna. Z punktu widzenia oddziaływań ubocznych (przede wszystkim ewentualnego wpływu rakotwórczego) włókna węglowe są bezpiecznym materiałem implantacyjnym [16].

Aby uzyskać odpowiedzi na postawione we wstępie pracy pytania, autorzy pracy dokonali między innymi porównania wartości parametrów zmierzonych w kończynach operowanych z wartościami tych samych parametrów uzyskanych w kończynach nieoperowanych.

Porównując obwody masy mięśniowej obu kończyn dolnych stwierdzono, że statystycznie istotna różnica występuje tylko na poziomie Okd_4 (obwód goleni na poziomie 15 cm poniżej szczytu rzepki). Średnia różnica wynosi 1,5 cm (TABELA 4). Podobna zależność występuje w przypadku analizy porównawczej kończyn operowanych i nieoperowanych lewych (TABELA 8); tu średnia różnica wynosi 2,2 cm.

Discussion

Nowadays, the Achilles tendon is often exposed to different overloads. Occasional physical strains in people having a sedentary lifestyle, performed without prior training or warm up, cause pathologic tensions and tones to arise, which lead to multiple "microlesions". Multiple microlesions may next lead to pathologic changes in the Achilles tendon. These types of changes can be observed much earlier among professional sportsmen than in the rest of the population.

Degenerative processes begin in every human body between the age of 25 and 30, and some of them affect tendons. They cause tendons to be less resistant and, consequently, increase the risk of injuries. It is believed that the changes can be postponed thanks to regular physical activities and, as for professional sportsmen, by avoiding excessive physical effort.

Only surgical treatment guarantees a full recovery in the case of a complete rupture of the Achilles tendon. The common trait of all surgical methods is to put together the tendon's ends with a strong suture. Once carbon fibers had been introduced, the idea of testing it for the orthopedic surgeries was put forward. The idea was based on a chemical analysis of the structure of living tissues which are mostly composed of carbon components. It was believed that the implants made with chemically pure carbon would be well-tolerated in recipients. Experiments have shown that implanted fibers stimulate connective tissue growth alongside carbon filaments and, subsequently, deposition of strong collagen fibers. This method of tendon reconstruction allows re-establishment not only of its anatomical functions but also of its physiological functions [17].

This research has proved that carbon fibers enable strong union of the ruptured parts, leaving a relatively small scar mark, it also creates a scaffold for a growing connective tissue. The fact that there is a new structure of connective tissue growing on the base of the carbon material, while the use of other materials creates only prostheses—mechanic substitutes for ruptured tendons—constitutes the major difference between carbon implants and other materials (silk, teflon, ceramics, etc.) As for side effects (possibility of carcinogenic influence), carbon fibers are considered a safe implantation material [16].

In order to answer the questions raised in the introduction to this paper, the authors have first compared the values of parameters measured on operated limbs with the values of the same parameters measured on non-operated limbs.

While comparing circumferences of muscle mass of both lower limbs, the statistically significant difference was observed only on the level of Okd_4 (shank circumference 15 cm below apex of patella). The average difference is 1.5 cm (TABLE 4). A similar relation results from the comparative analysis of operated and non-operated left limbs (TABLE 8); the average difference is 2.2 cm in this case. The differences prove that even many years after the surgery patients did not manage to rebuild the muscle mass of the triceps calf muscle entirely. Circumferences on other levels do not differ statistically.

In the comparative analysis of the remaining parameters, the big difference (6 mm on average) in the thickness of the Achilles tendon (TABLE 5) should be examined carefully. It seems that surgical reconstruction of the tendon with carbon material caused a significant postoperative tendon hypertrophy.

Next, the authors compared operated left and right limbs. The result states no statistically significant differences in the average value of the circumference on any of the measured levels. This proves that postoperative physiotherapy

Różnice te świadczą o tym, że pomimo upływu wielu lat od operacji, badanym pacjentom nie udało się odbudować w pełni masy mięśniowej mięśnia trójąłowego łydki. Na pozostałych poziomach obwody porównywanych kończyn nie różnią się statystycznie.

W analizie porównawczej pozostałych parametrów na szczególną uwagę zasługuje duża różnica (średnio ponad 6 mm) w grubości ścięgien Achillesa (TABELA 5). Wydaje się, że operacyjna rekonstrukcja ścięgna materiałem węglowym spowodowała wyraźny pooperacyjny przerost ścięgna.

W dalszej kolejności autorzy dokonali porównania między kończynami operowanymi lewymi i prawymi. Okazało się, że średnie wartości obwodów obu kończyn na wszystkich zmierzonych poziomach nie różnią się statystycznie, co oznacza, że zastosowana po operacji fizjoterapia tak samo odbudowała masę mięśniową kończyn lewych i prawych (TABELA 6). W przypadku pozostałych badanych parametrów okazało się, że zakres ruchów wyprostu grzbietowego czynnego, zgięcia podaszowego zarówno czynnego jak i biernego są istotnie wyższe w kończynach operowanych prawych. We wszystkich trzech w/w zakresach ruchów średnie różnice wynoszą ok. 10° (TABELA 6). Osiągany przez badanych większy zakres ruchu wyprostu grzbietowego czynnego (biernego też) w kończynach operowanych prawych może świadczyć o większym operacyjnym wydłużeniu ścięgien Achillesa w tych właśnie kończynach.

Grubość ścięgien w operowanych kończynach nie różnią się statystycznie, co oznacza, że zszycie ścięgien materiałem węglowym spowodowało w ścięgnach lewych i prawych nóg takie same zmiany, czyli, jak już stwierdzono wcześniej – znaczne pogrubienie (TABELA 5).

W analizie porównawczej kończyn nieoperowanych da się zauważyć tylko istotną różnicę w grubości ścięgien obu kończyn. Ścięgna w kończynach lewych są grubsze średnio o 5 mm od ścięgien w kończynach prawych (TABELA 7). Może to świadczyć o większym kompensacyjnym przeroście ścięgien kończyn nieoperowanych lewych w przypadku rekonstrukcji operacyjnej kończyn prawych.

W TABELACH 8-13 dokonano porównania w zakresie badanych parametrów kończyn operowanych z nieoperowanymi, z tym, że analizę przeprowadzono oddzielnie dla kończyn lewych i prawych.

W analizie parametrów kończyn lewych znaleźć można potwierdzenie dla wcześniej już wyciągniętych wniosków. Średnia wartość obwodu na poziomie Okd_4 w kończynach operowanych jest istotnie statystycznie mniejsza od obwodu w kończynach nieoperowanych (TABELA 8), zaś grubość ścięgien kończyn operowanych jest większa średnio o 4,9 mm od grubości nieoperowanych (TABELA 12).

W przypadku kończyn prawych średnia różnica w grubości ścięgien jest jeszcze większa i wynosi 7,2 mm (TABELA 13). Dużą różnicę można zaobserwować również w przypadku zakresu ruchu wyprostu grzbietowego czynnego. W kończynach operowanych prawych średnia wartość WGC jest większa o ponad 6° od wartości WGC w kończynach nieoperowanych (TABELA 11). W analizie porównawczej kończyn lewych nie stwierdzono takiej zależności. Fakt ten dowodzi większemu wydłużeniu operacyjnemu ścięgien kończyn prawych. W obszarze obwodów kończyn poza jednym poziomem (Okd_6) nie zauważono różnic statystycznie istotnych (TABELA 9).

W latach 1998-2006 dokonano wielu badań pacjentów po operacyjnej rekonstrukcji zerwanych ścięgien Achillesa materiałem węglowym. Pierwsze z nich obejmowały pomiary aktywności bioelektrycznej mięśni trójąłowych łydki wykonywane podczas ruchów lokomocyjnych na bieżni o zmiennej prędkości i kącie nachylenia [20].

helps to rebuild muscle mass equally in left and right limbs (TABLE 6). As for other parameters, the range of active dorsal extension and active and passive plantar flexion mobility is significantly wider in operated right limbs. The average difference in all three cases is about 10° (TABLE 6). The wider range of active (and passive) dorsal extension in operated right limbs may prove more postoperative elongation of the Achilles tendon in those limbs.

Thickness of tendons in operated limbs is not statistically different, which shows that sutures of carbon material caused the same changes in left and right limbs – significant thickening, as was stated before (TABLE 5).

Analysis of non-operated limbs reveals only an important difference in the thickness of tendons of the left and right limbs. Left limbs' tendons are on average 5 mm thicker than right limbs' tendons (TABLE 7). This may prove more compensatory hypertrophy of left non-operated limbs' tendons while right limbs were surgically reconstructed.

Results of comparative analysis of parameters for operated and non-operated limbs are shown in TABLES 8-13; analysis was performed separately for left and right limbs.

Results of the left limb analysis confirm the conclusions that have been drawn earlier in the text. On one hand, circumference average value on the level Okd_4 of operated limbs is statistically significantly lower than circumference value of non-operated limb (TABLE 8). On the other hand, tendons in operated limbs are on average 4.9 mm thicker than tendons in non-operated limbs (TABLE 12).

The difference in thickness of right limb tendons is even larger – 7.2 mm (TABLE 13). A large difference can also be observed in the range of active dorsal extension mobility. The average value of the WGC parameter for operated right limbs is more than 6° higher than the value of the WGC parameter for non-operated limbs (TABLE 11). Comparative analysis of left limbs did not give the same results. This fact proves more postoperative elongation of right limb tendons. Limb circumferences were not statistically significantly different, except for one level (Okd_6) (TABLE 9).

Between 1998-2006 a lot of research was done among patients who had undergone surgical reconstruction of ruptured Achilles tendons with carbon material. The first research concerned measurements of bioelectric activity of triceps calf muscle taken during ambulatory movements on a treadmill of variable speed and inclination [20]. Examined patients were asked to do treadmill walking at a speed of 2 km/h, 4 km/h, 6 km/h, walking uphill at a speed of 4 km/h and running at a speed of 8 km/h. Relative percentage differences between operated and non-operated limbs were calculated based on the obtained results. Research has led to evaluate cooperation between the triceps calf muscle and the Achilles tendon of both lower limbs during dynamic activity.

Research results revealed statistically significant changes between average values of measured parameters for operated and non-operated limb muscles. While the intensity of exercise increased, the differences in bioelectric activity of the gastrocnemius muscle in both limbs decreased. After the surgery, with time and with increased physical activity, the economy of muscle activity improved.

In 2002 the same authors carried out a biomechanical analysis of force, speed and endurance parameters of the triceps calf muscle among the same patients [23]. Maximum force momentum of the triceps calf muscle under static conditions, speed of motor units recruitment during isometric contraction and fatigue resistance during 20-second isometric contraction of maximum intensity were measured.

Osoby badane wykonywały próby chodu przy następujących prędkościach biegni: 2 km/h, 4 km/h, 6 km/h, 4 km/h pod górę oraz biegu z prędkością 8 km/h. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono względne różnice procentowe pomiędzy kończynami operowanymi i nieoperowanymi. Wykonane badania pozwoliły na ocenę współpracy mięśni trójgłowych łydki ze ścięgnami Achillesa w obu kończynach dolnych w zakresie ich dynamicznej pracy.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazywały na istnienie istotnych statystycznie różnic pomiędzy średnimi wartościami badanych parametrów w mięśniach kończyn operowanych i nieoperowanych, a różnice w poziomie aktywności bioelektrycznej mięśni brzuchatych łydki obu kończyn malały wraz ze wzrostem intensywności ich pracy. Okazało się również, że w miarę upływu czasu od operacji oraz przy większej aktywności ruchowej poprawiła się ekonomika pracy mięśni.

W 2002 roku ci sami autorzy dokonali biomechanicznej analizy parametrów siłowych, szybkościowych i wytrzymałościowych mięśni trójgłowych łydki u tych samych pacjentów co powyżej [23]. Mierzono maksymalne momenty sił mięśniowych mięśni trójgłowych w warunkach statyki, szybkość rekrutacji jednostek motorycznych w/w mięśni do pracy w próbie skurczu izometrycznego i ich odporność na zmęczenie w próbie 20 sekundowego skurczu izometrycznego o maksymalnej intensywności.

W badanych kończynach odnotowano istotne statystycznie różnice w przypadku zmiennych charakteryzujących poziom możliwości siłowych i prędkości skurczu badanych zespołów mięśni, nieistotne natomiast okazały się różnice w odporności na zmęczenie obu kończyn; i co ważne w zakresie możliwości siłowych w miarę upływu czasu od operacji stwierdzono wyrównywanie różnic pomiędzy kończynami nieoperowanymi a operowanymi.

W 2006 roku Chwała [24] z zespołem przeprowadził jeszcze ocenę parametrów kinematycznych chodu i efektów fizjoterapii pacjenta po rekonstrukcji zerwanego ścięgna Achillesa nićmi węglowymi na podstawie trójwymiarowej analizy ruchu. Przeprowadzono analizę trójwymiarową stosując system Vicon 250. Badania zostały wykonane bezpośrednio po usunięciu opatrunku gipsowego i w okresie po intensywnej fizjoterapii. Analizowano zmiany kątowe głównych stawów kończyn dolnych. Parametry normalizowano względem pojedynczego cyklu krokowego i odnoszono do fizjologicznych parametrów chodu osób zdrowych. Zaobserwowano znaczącą dysfunkcję układu kostno-mięśniowego bezpośrednio po usunięciu opatrunku i wyraźną poprawę lokomocji po intensywnej terapii – kinematyczne parametry pracy stawu skokowego i kolanowego były porównywalne z normą biomechaniczną.

Wnioski

1. Po wielu latach od operacji zerwanego ścięgna Achillesa materiałem węglowym, badanym pacjentom nie udało się odbudować w pełni masy mięśniowej mięśnia trójgłowego łydki w kończynach operowanych.

2. Osiągany przez badanych większy zakres ruchu czynnego i biernego wyprostu grzbietowego stopy w kończynach operowanych może świadczyć o operacyjnym wydłużeniu ścięgien Achillesa.

3. Operacyjna rekonstrukcja materiałem węglowym spowodowała wyraźne pogrubienie badanych ścięgien.

Statistically significant differences occurred in variables characterizing strength capabilities and contraction speed of muscle groups in examined limbs, whereas differences in fatigue resistance of both limbs were insignificant. What is important is that, in time, after the surgery, the differences in strength capabilities between operated and non-operated limbs were fading out.

In addition, in 2006, Chwała [24] and his team performed an evaluation of kinematic gait parameters and effects of physiotherapy of a patient who had undergone a reconstruction of a ruptured Achilles tendon, with carbon material. The evaluation was based on 3D motion analysis performed with the use of the Vicon 250 system. Examinations took place right after plaster cast removal and after intense physiotherapy. Angular changes of the lower limbs' main joints were subjected to analysis. Parameters were normalized in relation to a single-step cycle and they were next compared with physiological parameters of gait in healthy people. Analysis revealed a significant disorder of the osteomuscular system right after plaster removal and a remarkable improvement of locomotion after the intense therapy – kinematic parameters of ankle and knee joint activity were comparable to biomechanical norm.

Conclusions

1. Even many years after the reconstruction of a ruptured Achilles tendon with carbon material, patients did not manage to rebuild the muscle mass of the triceps calf muscle entirely in operated limbs.

2. The wider range of active and passive dorsal extension of the foot in operated limbs may prove postoperative elongation of the Achilles tendon.

3. Surgical reconstruction of tendons with carbon material caused a significant postoperative thickening of the tendon.

Piśmiennictwo

- [1] Tylman D., Dziak A.: Traumatologia narządu ruchu. PZWL, Warszawa 1996; 815-821.
- [2] Raunest J., Burring K.F., Derra E.: Pathogenesis of Achilles tendon rupture. *Chirurg Nov*; 61 (11): 815-819, 1990.
- [3] Malcewicz M., Malcewicz S., Stępień G.: Leczenie operacyjne metodą Łukasika rozerwanych podskórných ścięgien Achillesa powstałych w związku z uprawianiem sportu. *Medycyna Sportowa*, 1994, 32: supl. 4: 216-217.
- [4] Thermann H., Frerichs O., Biewener A., Krettek C., Schandellaier P.: Biomechanical studiem of human Achilles tendon rupture. *Unfallchirurg Nov*; 98 (11): 570-575, 1998.
- [5] Garlicki M.: Chirurgia urazowa. Wyd. I. PZWL, Warszawa 1987.
- [6] Garlicki J., Kuś W.M.: Traumatologia sportowa. Wyd. I. PZWL, Warszawa 1978.
- [7] Dziak A.: Zamknięte uszkodzenia tkanek miękkich narządu ruchu. PZWL, Warszawa 1985.
- [8] Tomaszewski W., Kurek J., Deszczyński J.: Kleje fibrynowe w operacyjnym leczeniu zerwanego ścięgna Achillesa – doświadczenia własne. *Medycyna Sportowa*. Warszawa 1996.
- [9] Świerczyński R.: Uszkodzenia ścięgna piętowego u sportowców. *Medycyna Sportowa*, Nr 40; s.2-4, 1994.
- [10] Sotowski R., Porębski P., Gołaszewski M., Fleming J., Król M.: Uszkodzenia ścięgna piętowego w wyniku rekreacyjnego uprawiania sportu. *Medycyna Sportowa*, Nr 102, 2000.
- [11] Góralczyk B., Kiwerska-Jagodzińska K., Mikuła W.: Diagnostyka i leczenie uszkodzeń ścięgna Achillesa. *Medycyna Sportowa*, Nr 103, 2000.
- [12] Łukasik S., Pietrzyk A.: Urazowe uszkodzenia ścięgna Achillesa - zmiany histologiczne i wyniki leczenia operacyjnego metodą własną. *Ch.N.R.i.O.P.*, t.36; s. 153-156, 1971.
- [13] Amis A.A., Mukherjee S.K., Muller J.H., Heatley F.W., Allen P.R.: Operative Techniques in Secondary Reconstruction of Anterior Cruciate Ligament, *Proc. III Congress ESKA*, Amsterdam, 1988, 156.
- [14] Aragona J., Parsons J.R., Alexander H., Weiss A.B.: Soft Tissue Attachment of Filamentous Carbon - Absorbable Polymer Tendon and Ligament Replacement, *Clin. Orthop.*, 160, 1981; 19-25.

References

- [15] Benson J.: Elemental Carbon as Biomaterial, *J. Biomed. Mater. Symp.* Nr 2, I, 1982; 41-47.
- [16] Forester J.W., Ralis Z.A., Mc Kibbin B., Jenkins D.H.R.: Biological Reaction to Carbon Fiber Implants. The Formation and Structure of a Carbon-Induced „ Neotendon”, *Clin. Orthop.*, 131, 1978, 299-307.
- [17] Górecki A., Kuś W.M., Pykało R., Pampuch R., Błażewicz S., Chłopek J., Powroźnik A.: Polskie włókniste materiały węglowe w chirurgii rekonstrukcyjnej narządu ruchu, 15 lat doświadczeń. *Inżynieria Biomateriałów*, Kraków 1997, s. 3-7.
- [18] Russe O.A., Gerhardt J.J.: International SFTR metod of measuring and recording motion. Bern, Stuttgart, Wien, H. Hubert Publischers, 1975.
- [19] Walaszek R., Staszków E., Chwała W.: Rekonstrukcja włóknami węglowymi zerwanego ścięgna Achillesa. Zbiór prac seminarium naukowego „ Mechanika w Medycynie”, Rzeszów 2000.
- [20] Chwała W., Staszków E., Walaszek R.: Analiza aktywności bioelektrycznej mięśni trójgłowych łydki po rekonstrukcji włóknami węglowymi zerwanego ścięgna Achillesa. *Inżynieria Biomateriałów*, Kraków 2000, s.18-23.
- [21] Walaszek R., Kasperczyk T., Magiera L.: Diagnostyka w kinezyterapii i masażu. *Biosport*, Kraków 2007.
- [22] Ryłko A.: Metody analizy statystycznej. Wydawnictwo Skryptowe AWF Kraków, nr 104, 1989.
- [23] Chwała W., Staszków E., Walaszek R.: Biomechaniczna analiza parametrów siłowych, szybkościowych i wytrzymałościowych mięśni trójgłowych łydki po rekonstrukcji włóknami węglowymi zerwanego ścięgna Achillesa. *Inżynieria Biomateriałów*, Kraków 2002, s. 26-33.
- [24] Chwała W., Ruchlewicz T., Staszków E., Walaszek R., Błażewicz S.: Ocena parametrów kinematycznych chodu i efektów fizjoterapii pacjenta po rekonstrukcji zerwanego ścięgna Achillesa niemi węglowymi na podstawie trójwymiarowej analizy ruchu. *Inżynieria Biomateriałów*, Kraków 2006, s. 35-42.

WPLYW DODATKU BIOSZKŁA NA WŁASNOŚCI KOMPOZYTÓW CERAMICZNYCH I POLIMEROWYCH

J.KOKOSZKA, K.CHOLEWA-KOWALSKA, K.J.BRAMOWSKA, M.ŁĄCZKA, E.PAMUŁA

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI, AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA

Streszczenie

Celem przeprowadzonych badań było wytworzenie oraz charakterystyka dwóch rodzajów kompozytów: hydroksyapatyt (HA)/bioszko oraz polimer (PGLA)/bioszko. Dodatek bioszko do matrycy polimerowej i hydroksyapatytowej zastosowano w celu modyfikacji własności mechanicznych oraz poprawy bioaktywności wytworzonych kompozytów. Do otrzymania kompozytów zastosowano dwa bioszko pochodzenia żelowego S2 (80%mol.SiO₂, 16%mol.CaO, 4%mol.P₂O₅) oraz A2 (40%mol.SiO₂, 54%mol.CaO, 6%mol.P₂O₅). Kompozyty hydroksyapatyt/bioszko zawierały 10% oraz 50%mas. dodatku bioszko. Za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i analizy rentgenowskiej (XRD) scharakteryzowano mikrostrukturę oraz skład fazowy otrzymanych kompozytów. Metoda ultradźwiękowa posłużyła do wyznaczenia własności mechanicznych (modułu Younga E) kompozytów. Bioaktywność materiałów została oceniona poprzez zmiany morfologii powierzchni próbek po kontakcie przez 7 i 14 dni z płynem SBF. Na podstawie przeprowadzonych badań określono, iż dodatek 10% A2 (E=12,24GPa) oraz 50% S2 (E=15,54GPa) do matrycy hydroksyapatytowej wpłynął na podwyższenie modułu Younga tych kompozytów w porównaniu do samego hydroksyapatytu (E=9,03GPa). Po kontakcie ze sztucznym osoczem oceniono, iż tworzenie się apatytowej warstwy na powierzchniach kompozytów HA/bioszko było szybsze dla kompozytów z dodatkiem bioszko A2 niż w przypadku S2.

Wytworzono również kompozyty PGLA/bioszko, w postaci folii otrzymanych poprzez odlewanie na szalki Petriego roztworów rozpuszczonych: PGLA oraz bioszko (A2 lub S2). Kompozyty te otrzymano przy udziale objętościowym bioszko 12%, 21% oraz 33%. Przeprowadzono badania w celu określenia własności mechanicznych (wytrzymałość na rozciąganie, moduł Younga) kompozytów oraz testy w płynie SBF przez okres 5 i 10 dni. Wyniki badań parametrów wytrzymałościowych pokazują, że dodatek bioszko do matrycy polimerowej powoduje wzrost zarówno modułu Younga jak i wytrzymałości na rozciąganie tych kompozytów. Po teście w SBF zaobserwowano gwałtowne formowanie się warstwy apatytowej na powierzchni kompozytów – co wskazuje na wysoką bioaktywność otrzymanych materiałów.

[Inżynieria Biomateriałów, 87, (2009), 24-31]

Wprowadzenie

Nowoczesna implantologia stawia coraz wyższe wymagania materiałom, przeznaczonym do wykonywania implantów. Coraz częściej dąży się do tego, aby materiał, pod względem swych właściwości, był zbliżony do naturalnej

EFFECT OF BIOGLASS ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF CERAMIC AND POLYMER COMPOSITES

J.KOKOSZKA, K.CHOLEWA-KOWALSKA, K.J.BRAMOWSKA, M.ŁĄCZKA, E.PAMUŁA

FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS, AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Abstract

The aim of this study was to prepare and evaluate both HA/bioactive glass and resorbable polymer PGLA/bioglass composites. The gel-derived bioglasses were added to HA and PGLA matrix in order to modify mechanical properties and improve bioactivity of obtained composite materials. We have developed two different composites made of hydroxyapatite (HA) and gel derived bioglasses designated S2 (80%mol. SiO₂, 16%mol.CaO, 4%mol.P₂O₅) or A2 (40%mol. SiO₂, 54% mol.CaO, 6%mol.P₂O₅). Concentration of added bioglasses were: 10% and 50 wt.%. Scanning electron microscopy and X-ray diffraction were used to characterize microstructure and phase composition of obtained materials. The elastic properties of HA/bioglass composites (Young modulus E) were analyzed with the use of pulse ultrasonic technique. The bioactivity of composites was assessed by determining the changes of surfaces morphology of composites after soaking in simulated body fluid (SBF) for 7 and 14 days (test in vitro in SBF). We have determined that 10%wt. addition of A2 (E=12,24GPa) and 50wt. % addition of S2 (E=15,54GPa) to the HA matrix results in higher Young's modulus of composites in comparison to pure hydroxyapatite (E=9,03GPa). The rate of Ca-P-rich layer formation in SBF was higher for HA/bioglass composites containing A2 compared to the composites containing S2 bioglass.

Moreover, PGLA/bioglass composites were manufactured in the form of foils by solvent casting of the mixtures: dissolved PGLA and bioactive glass A2 and S2 particles. Composites containing 12%, 21% and 33%vol. of bioactive glass were manufactured. Mechanical properties (R_m, E) of composites were evaluated as well as in vitro SBF test was conducted at 5 and 10 days periods times of incubation in SBF. The results of tensile tests show that the addition of bioactive glass increases both tensile strength and Young's modulus of the composites. Rapid formation of apatite-layer on composite surface after incubation in SBF indicates high bioactivity of these materials.

[Engineering of Biomaterials, 87-92, (2009), 24-31]

Introduction

Modern implantology sets increasing requirements for materials used to implants production. There is a constant trend to demand that the properties of the material are closer to the natural bone tissue [1]. Since the presently known biomaterials have very differentiated properties, one uses for the design of new implant materials, that have to comply with defined functions in the living organism, more often the properties of two or more materials by making composites of them. An interesting solution in this field is the application of

tkanki kostnej [1]. Ponieważ znane dotąd biomateriały mają bardzo różnorodną charakterystykę, przy projektowaniu nowego materiału implantacyjnego, mającego spełniać określone funkcje w organizmie żywym, wykorzystuje się coraz częściej cechy dwóch lub większej liczby biomateriałów, tworząc kompozyty. Jednym z ciekawych rozwiązań w tym zakresie jest zastosowanie, jako modyfikatora kompozytów, bioszkieł topionych, a ostatnio również, bioszkieł pochodzenia żelowego. Bioszkieła wykazują niską wytrzymałość mechaniczną, stąd nie mogą być stosowane, jako kostny implant tam, gdzie występują duże mechaniczne obciążenia. Materiały te posiadają jednak unikalową cechę, jaką jest zdolność łączenia się z tkanką kostną poprzez krystalizującą na powierzchni bioszkieła warstwę hydroksyapatytu. Dlatego też bioszkieła można stosować, jako składnik kompozytów, poprawiający integrację implantu z tkanką macierzystą przy jednoczesnej możliwości stymulacji tkanki macierzystej do szybszej odbudowy [2-5]. Do tej pory otrzymano i przebadano szereg kompozytów, w których bioszkieło topione zastosowano jako modyfikator metali i stopów [6,7], polimerów [8,9], syntetycznego HA [10,11]. Mało jest natomiast informacji o wykorzystaniu bioszkieł pochodzenia żelowego, jako składnika kompozytów. Należy podkreślić, że bioszkieła pochodzenia żelowego, ze względu na specyfikę ich syntezy i związaną z tym wysoką aktywność powierzchniową, reprezentują materiał o wyższej bioaktywności, niż szkła topione [2,12].

Celem niniejszej pracy było wytworzenie kompozytów, których osnowę stanowiły dwa rodzaje materiałów o różnej resorbowalności:

- niskorozpuszczalny hydroksyapatyt syntetyczny (HA),
- polimer resorbowalny - kopolimer glikolidu z laktydem (PGLA)

Do modyfikacji użyto dwa szkła żelowe, różniące się pomiędzy sobą zawartościami składników, mających istotny wpływ na własności bioaktywne, a mianowicie SiO_2 i CaO .

Ceramikę hydroksyapatytową uważa się obecnie za jeden z najlepszych materiałów implantacyjnych ze względu na skład chemiczny i fazowy taki sam, jak w przypadku tkanki kostnej. Dodatkowo hydroksyapatyt jest słabo rozpuszczalny i wolno ulega resorpcji w tkankach. Dzięki łatwości łączenia z innymi materiałami często wykorzystywany jest, jako składnik kompozytów. Połączenie hydroksyapatytu z bioszkiełami może spowodować podwyższenie bioaktywności nowo wytworzonego materiału oraz jego parametrów mechanicznych.

Poliestry alifatyczne zaliczane są do grupy polimerów resorbowalnych. W środowisku tkanek ulegają hydrolizie i rozpadają się do związków występujących powszechnie w żywych tkankach. Rosnące zainteresowanie medycyny tymi materiałami wynika z faktu, iż po spełnieniu swoich funkcji terapeutycznych są bezinwazyjnie usuwane z organizmu. Do badań został wybrany kopolimer glikolidu z laktydem (PGLA). Kombinacja bioszkieła z polimerem resorbowalnym może zaowocować wytworzeniem materiału o podwyższonych własnościach osteoindukcyjnych oraz osteokonduktywnych.

Materiały i metody

Otrzymywanie kompozytów

Do wytworzenia kompozytów hydroksyapatyt/bioszkieło oraz polimer/bioszkieło zastosowano dwa rodzaje szkieł bioaktywnych wytworzonych metodą zol – żel [13], których składy tlenkowe przedstawione są w TABELI 1.

Składnikami wyjściowymi do produkcji bioszkieła były: tetraethoksykrzemian (TEOS; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), trietanolan fo-

melted bioglasses and recently also gel-derived bioglasses as composite modifiers. Bioglasses exhibit low mechanical strength, therefore they cannot be applied as bone implants, where high mechanical stress occurs. However, these materials show a unique property of bonding to the living tissue through a crystallizing hydroxyapatite layer on the bioglass surface (bioactive materials). Thus, the bioglasses can be applied as modifiers of composites that improves the integration of the implant with the living tissue with simultaneous stimulation of tissue to faster regeneration [2-5]. A series of composites with melted bioglass as modifier for metals and alloys [6,7], polymers [8,9], synthetic HA [10,11], have been obtained and studied. However, there is only little information about the application of gel-derived bioglasses as composite components. Gel-derived bioglasses have a higher bioactivity than melted glasses, because of their high surface activity due to the synthesis specificity [2,12].

The aim of this paper is production of composites based on two matrix of various resorbability:

- low resorbable synthetic hydroxyapatite (HA)
- resorbable poly(glycolide-co-lactide) PGLA

As modifiers two gel-derived bioglasses were used with various content of components responsible for bioactivity: silica oxide SiO_2 and calcium oxide CaO .

Nowadays hydroxyapatite ceramics is considered as one of the best implant materials due to the chemical and phase composition that is identical with those found in bone tissue. Additionally hydroxyapatite is poorly soluble and is slowly resorbed in the tissue. Owing to the easy bonding with other materials it is often used as a composite component. The connection of hydroxyapatite with bioglass may increase the bioactivity and the mechanical parameters of the newly designed material.

Aliphatic polyesters belong to the group of resorbable polymers. In tissue environment they are hydrolyzed and dissolve into compounds that are commonly present in living tissue. The increasing interest of medicine in these materials is caused by the fact that after the accomplishment of the therapeutic purpose, they are non-invasively removed from the organism. In our study the copolymer PGLA has been selected. The combination of bioglass with the resorbable polymer may result in the production of a material with improved osteoinductive and osteoconductive properties.

Materials and methods

Preparation of composites

For the production of the hydroxyapatite/bioglass and polymer/bioglass composites two types of bioactive glasses obtained by the sol-gel process [13] were used. The chemical compositions of the gel-derived bioglasses are given in TABLE 1.

As starting compounds in sol-gel process, tetraethoxysilane (TEOS; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), triethylphosphate (TEP; $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) and calcium nitrate tetra-hydrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) were used. HCl solution was applied as a catalyst of the hydrolysis and polycondensation reactions [14].

The hydroxyapatite/bioglass composites were prepared

Skład chemiczny bioszkieł Chemical composition of bioglasses	
A2	S2
40% SiO_2	80% SiO_2
54% CaO	16% CaO
6% P_2O_5	4% P_2O_5

TABELA 1. Skład chemiczny bioszkieł A2 i S2.
TABLE 1. Chemical composition of gel-derived bioglasses A2 and S2.

TABELA 3. Skład fazowy kompozytów hydroksyapatyt/bioszko.**TABLE 3. Phase composition of HA and HA/bioglass composites after sintering.**

Rodzaj materiału Material type	Temperatura spiekania Sintering temperatures	Zawartość faz krystalicznych Phase composition
HA	1000°C	β-TCP 68.2% HA 31.3%
10%S2/HA	1000°C	β-TCP 96.9% Kwarc 3.1%
50%S2/HA	1300°C	α-TCP 51.5% Krystobalit 48.5%
10%A2/HA	1000°C	β-TCP 78.5% HA 21.5%
50%A2/HA	1300°C	α-TCP 55.4% Pseudowollastonit 44.6%

sforu (TEP; $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) oraz czterowodny azotan wapnia ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Jako katalizatora reakcji hydrolizy i polikondensacji użyto roztworu HCl [14].

Kompozyty hydroksyapatyt/bioszko przygotowywano poprzez mieszanie na mokro (w etanolu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ proszku bioszko (S2 i A2) z hydroksyapatytem (MERCK KGaA, Darmstadt, Germany) o uziarnieniu 50µm w młyńcu kulowym przy użyciu mielników cyrkonowych (ZrO_2). Ujednolicono, przez 24h mieszaninę HA i bioszko poddawano były prasowaniu jednoosiowemu pod ciśnieniem 100MPa, celem uzyskania pastylek o średnicy 15mm. Tak przygotowane próbki spiekano w temperaturach, uzależnionych od dodatku bioszko. Kompozyty hydroksyapatyt/bioszko zawierały dodatek bioszko w ilości 10 i 50% wagowych. Kompozyty z 10% zawartością bioszko spiekano w 1000°C, a z 50% zawartością bioszko w 1300°C (TABELA 2). Temperatury spiekania zostały wyznaczone na podstawie badań w mikroskopie wysokotemperaturowym. Jako materiały kontrolne przygotowano również pastylki z materiałów bazowych: S2, A2 oraz HA.

Zastosowany w doświadczeniu polimer PGLA został zsyntetyzowany w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrzu. Syntezę kopolimeru prowadzono stosując, jako inicjator acetyloacetonian cyrkonu charakteryzujący się niską toksycznością [15]. Stosunek molowy glikolidu do L-laktydu wynosił 15:85, a masy molowe PGLA: $M_n=80$ kDa i $M_w=152$ kDa. Kompozyty PGLA/bioszko zostały wytworzone poprzez wymieszanie rozdrobnionego do frakcji <50µm bioszko z PGLA w chlorku metylenu (CH_2Cl_2) przez 24 godziny, następnie roztwory wylano na szalki Petriego i poddano suszeniu w celu odparowania rozpuszczalnika. Udział objętościowy bioszko (S2 i A2) w kompozytach wynosił 12%, 21% oraz 33%.

Charakterystyka kompozytów

Kompozyty hydroksyapatyt/bioszko scharakteryzowano pod względem składu fazowego za pomocą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej (XRD, Philips X'Pert Pro MD), a także określono morfologię powierzchni przy użyciu analizy SEM/EDAX (NOVA 200 NanoSEM, USA). Zbadano również gęstość pozorną oraz wyznaczono stałe materiałowe: moduł Younga E, liczbę Poissona μ oraz moduł sztywności G kompozytów poprzez pomiar prędkości rozchodzenia się fali podłużnej (MT-541) i poprzecznej (UZP-1).

Dla kompozytów polimerowo-ceramicznych PGLA/bioszko oraz dla PGLA bez dodatków przeprowadzono

Rodzaj materiału Material type	Temperatura spiekania Sintering temperatures
S2	1300°C
A2	1300°C
HA	1000°C
10%S2/90% HA	1000°C
10%A2/90% HA	1000°C
50%S2/90% HA	1300°C
50%A2/90% HA	1300°C

TABELA 2. Skład procentowy oraz temperatura spiekania kompozytów HA/bioszko oraz materiałów bazowych (S2, A2, HA).**TABLE 2. Percentage composition and sintering temperatures of HA/bioglass composites and based materials (S2, A2, HA).****TABELA 4. Wyniki badań gęstości i własności sprężystych (E, μ , G) materiałów wyjściowych i kompozytów HA/bioszko.****TABLE 4. Results of density and elastic properties (E, μ , G) measurements of starting materials and HA/bioglass composites.**

Próbka Sample	Gęstość Density ρ [g/cm ³]	Własności sprężyste Elastic properties		
		μ	E [GPa]	G[GPa]
S2	1.55	0.139±0.014	6.48±0.21	2.84±0.01
A2	1.71	0.150±0.001	10.40±0.12	4.63±0.16
HA	1.63	0.079±0.052	9.03±0.63	4.18±0.12
10%S2/HA	1.47	0.161±0.049	7.47±0.72	3.21±0.16
50S2%/HA	1.75	0.165±0.017	15.54±0.56	6.66±0.08
10A2%/HA	1.67	0.117±0.044	12.24±0.93	5.48±0.13
50A2%/HA	1.64	0.113±0.051	5.37±0.35	2.41±0.13

by mixing of gel-derived bioglass (A2 and S2) powders with hydroxyapatite powder (HA) (MERCK KGaA, Darmstadt, Germany); in ball mill together with ZrO_2 balls and ethanol. Fraction of starting powders was below of 50µm. After mixing for 24h homogenized mixture were pressed uniaxially under 100MPa to form of disk-shaped pellets of 15mm diameter. In this way the green pellets containing 10wt% and 50wt% of bioglass additions were obtained. The green pellets were sintered at temperatures depending on the amounts of added bioglass. Composites with 10% bioglass were sintered at 1000°C, those with 50% bioglass at 1300°C (TABLE 2). The sintering temperatures were determined by earlier study in high-temperature microscope. As control samples, pellets of basic materials (S2, A2 and HA) were used.

PGLA used in the experiment was synthesized in the Centre of Polymer and Carbon Materials (Polish Academy of Sciences, Zabrze, Poland). The synthesis of the copolymer was conducted in the presence of low toxic zirconium acetylacetonate as a copolymerisation initiator. [15]. The molar ratio of glycolide to L-lactide was 15:85, and molecular masses of PGLA were $M_n=80$ kDa and $M_w=152$ kDa. The PGLA/bioglass composites have been produced by mixing the bioglass milled into a fraction of <50µm with PGLA in dichloromethane (CH_2Cl_2) for 24 hours, afterwards the solutions were poured onto Petri dishes and dried in order to evaporate the solvent. The volume fractions of the bioglass (S2 and A2) in the composites were 12%, 21% and 33%.

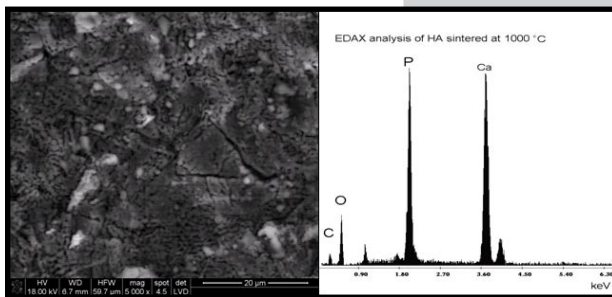
Method of composite characterization

HA/bioglass composites were characterized with respect to the phase composition (X-ray diffraction XRD, Philips X'Pert Pro MD). Moreover, a morphology study of the surface was carried out using of SEM/EDAX method (NOVA 200 NanoSEM, USA). The apparent density and Young's modulus of the composites was also measured by ultrasonic longitudinal (MT-541) and transverse (UZP-1) wave propagation.

In the case of the PGLA/bioglass composites measure-

badania własności mechanicznych: modułu Younga E oraz wytrzymałości na rozciąganie R_m (Zwick 1435, Germany).

Dodatkowo, w celu określenia wpływu bioszkieł na bioaktywność materiałów, obydwie kompozyty inkubowano w symulowanym osoczu (SBF); czasy inkubacji wynosiły w przypadku kompozytów HA/bioszko – 7 i 14 dni, a dla kompozytów PGLA/bioszko – 5 i 10 dni. Po zadanych okresach inkubacji w SBF przeprowadzono analizę SEM/EDAX w celu określenia zmian morfologii powierzchni próbek.



RYS.1 Obraz SEM i analiza EDAX hydroksyapatytu spiekane w temperaturze 1000°C.

FIG.1. SEM and EDAX analyses of pure HA sintered at 1000°C.

ments of mechanical properties: Young's modulus E and tensile strength R_m (Zwick 1435, Germany), were carried out.

For both composites the in vitro bioactivity test was conducted. Composites were incubated in simulated body fluid (SBF) during 7 and 14 days in the case of HA/bioglass composites, and during 5 and 10 days in the case of PGLA/bioglass composites. After the incubation periods, changes in the morphology of the samples surfaces were determined using SEM/EDAX methods.

Results and discussion

HA/bioglass composites

Phase composition of the HA/bioglass composites and pure HA sinter after thermal treatment at 1000 and 1300°C are given in TABLE 3.

XRD results indicate that the sintering process is accompanied by change of the phase composition of examined materials. Following changes are observed:

- decomposition of the hydroxyapatite into resorbable tricalcium phosphate TCP;
- crystallization of bioglasses at 1300°C; results of this process is formation of cristobalite in composites containing high-silica bioglass (S2) and formation of pseudowollastonite CaSiO_3 in the case of low-silica glass (A2).

Moreover, during the sintering process at 1300°C the β -TCP phase transforms into more resorbable α -TCP, which can influence the chemical and biological properties of the material.

FIGs.1-3 show the surface morphology of HA and the produced HA/bioglass composites after sintering at 1000 and 1300°C. The thermal treatment of HA at 1000°C has produced a microporous material with interconnected pores; the grains are sintered, but some cracks of grains are visible; the latter may be a result of changes of material density during HA transformation into TCP (tricalcium phosphate) (FIG.1). A similar morphology of sinters is observed for the HA/bioglass S2 and HA/bioglass A2 composites (FIGs.2a, 2b), but additionally, fine bioglass particles are visible with 2-5 μm in size that are weakly bond to the matrix. However, the EDAX analyses in the area of the bioglass particles have revealed that these particles have a changed chemical composition in comparison with the pure glasses (higher CaO and P_2O_5 content), which indicates a reaction between bioglass and HA matrix. The addition of 50wt.% of bioglass into the HA matrix and increase of the sintering temperature up to 1300°C results in better integration of the grains but interconnecting porosity is preserved (FIGs.3a, 3b). Thus, the above-mentioned conditions of sintering do not result in distinct densification of materials. EDAX analysis indicates the contribution of SiO_2 containing glassy phase to the sintering of HA grains, because various SiO_2 concentration ranges are detected (FIGs.3a, 3b).

The apparent density and Young's modulus were also determined for the obtained HA/bioglass composites (TABLE 4). The results of measurements indicate that the increase of S2 bioglass content from 10 to 50wt.% causes an increase of the density from 1.47 to 1.75 g/cm^3 and the Young's modulus from 7.47 to 15.54 GPa. This may indicate the composite structure reinforcement, probably due to better sintering of the materials and the presence of cristobalite phase. In the case of A2 bioglass-based composites, only 10wt.% A2 addition showed higher Young's modulus compared to pure HA; 50wt.% addition of A2 bioglass results in a decrease of

Wyniki i dyskusja

Kompozyty HA/bioszko

Skład fazowy wytworzonych kompozytów HA/bioszko oraz HA bez dodatków, po obróbce termicznej w temperaturach 1000 i 1300°C, przedstawiono w TABELI 3.

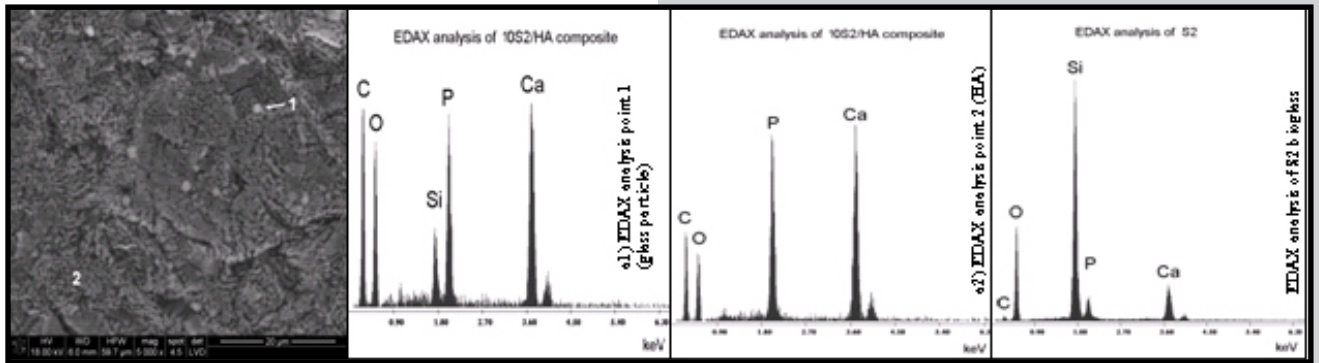
Wyniki analizy rentgenowskiej wskazują, że procesowi spiekania towarzyszą zmiany składu fazowego materiałów wyjściowych polegające na:

- rozkładzie hydroksyapatytu w kierunku resorbownego fosforanu trójwapiennego (TCP);
- krystalizacji bioszkieł w temperaturze 1300°C, prowadzącej do powstania krystalitu w przypadku dodatku szkła wysoko-krzemionkowego S2 i pseudowollastonitu CaSiO_3 w przypadku szkła nisko-krzemionkowego A2.

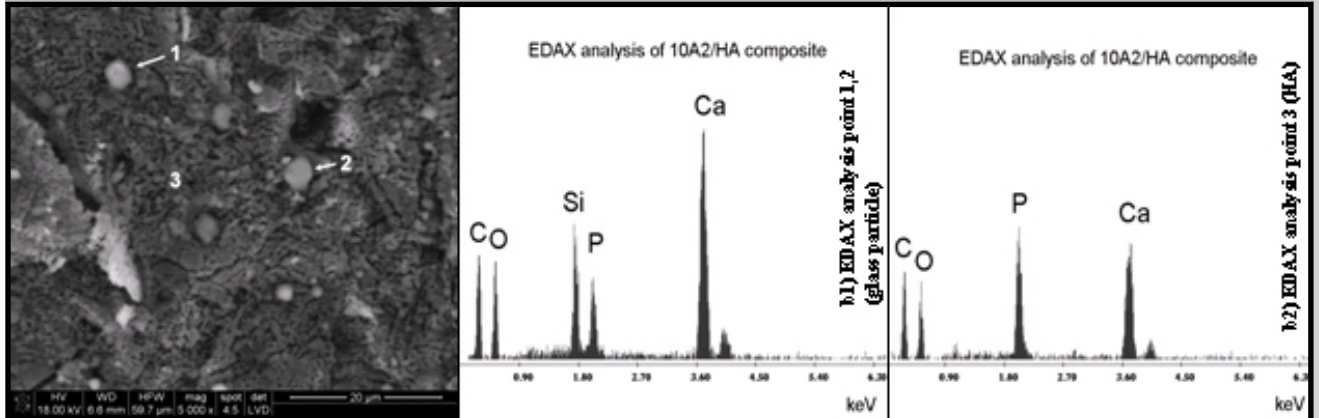
Ponadto, przy spiekaniu w temperaturze 1300°C, w kompozycie pojawia się faza α -TCP kosztem β -TCP. Odmiana polimorficzna α -TCP jest znacznie bardziej rozpuszczalna od β -TCP, co może wpływać na właściwości chemiczne i biologiczne materiału.

RYSUNKI 1-3 przedstawiają morfologię powierzchni HA oraz otrzymanych kompozytów HA/bioszko po spiekaniu w temperaturach 1000 i 1300°C. Obróbka termiczna HA w temperaturze 1000°C doprowadziła do otrzymania materiału mikroporowatego o wzajemnie połączonych porach; ziarna są spieczone, jednakże widoczne są wyraźne spękania, które mogą być spowodowane zmianami gęstości materiału podczas przemiany HA w β -TCP (RYS.1). Podobny obraz otrzymano dla kompozytów HA/bioszko S2 i HA/bioszko A2 (RYS.2a, 2b), przy czym w przypadku materiałów kompozytowych widoczne są drobne ziarna bioszkieł o rozmiarach 2-5 μm , słabo związane z matrycą. Jednakże analiza EDAX, przeprowadzona w obszarze cząstek bioszkieł, wykazała, że cząstki te posiadają zmieniony skład chemiczny w stosunku do szkielek wyjściowych (wyższe zawartości CaO i P_2O_5), co wskazywało na reakcje pomiędzy bioszkiełami i matrycą HA. Dodatek 50% wag. bioszkieł do matrycy HA i podwyższenie temperatury spiekania do 1300°C spowodowało lepszą integrację ziaren przy jednoczesnym zachowaniu mikroporowatości (RYS.3a, 3b). Zatem, stosując opisane warunki spiekania, otrzymuje się materiał jedynie częściowo zagęszczony, mikroporowaty. Ponadto analiza EDAX wskazuje na udział fazy szklistej, zawierającej SiO_2 , w spiekaniu ziaren HA; świadczy o tym zmieniająca się koncentracja SiO_2 w różnych, analizowanych obszarach (RYS.3a, 3b).

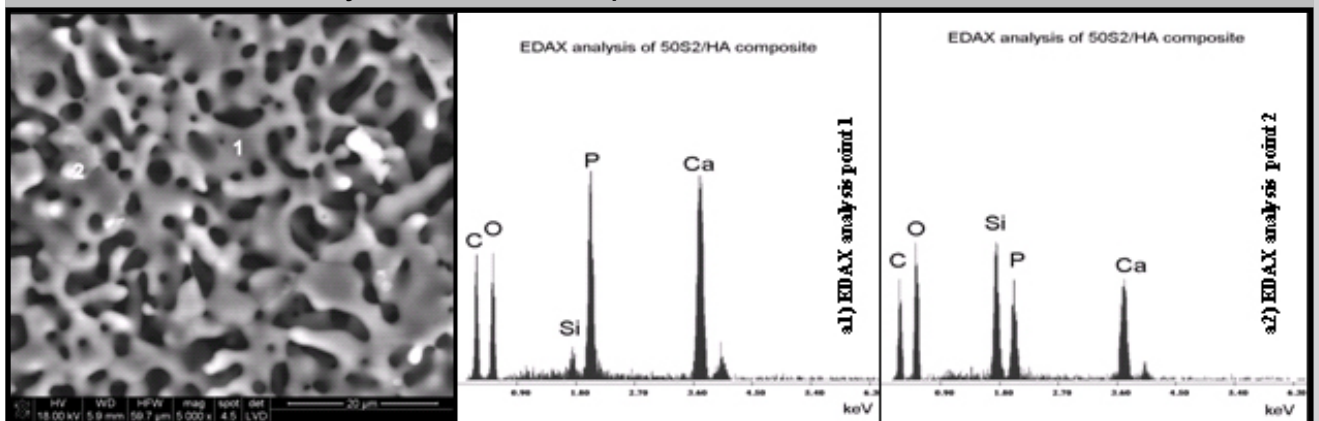
Otrzymane kompozyty HA/bioszkieł scharakteryzowano również pod względem ich gęstości pozornej i modułu Younga (TAB.4). Przeprowadzone pomiary wskazują, że



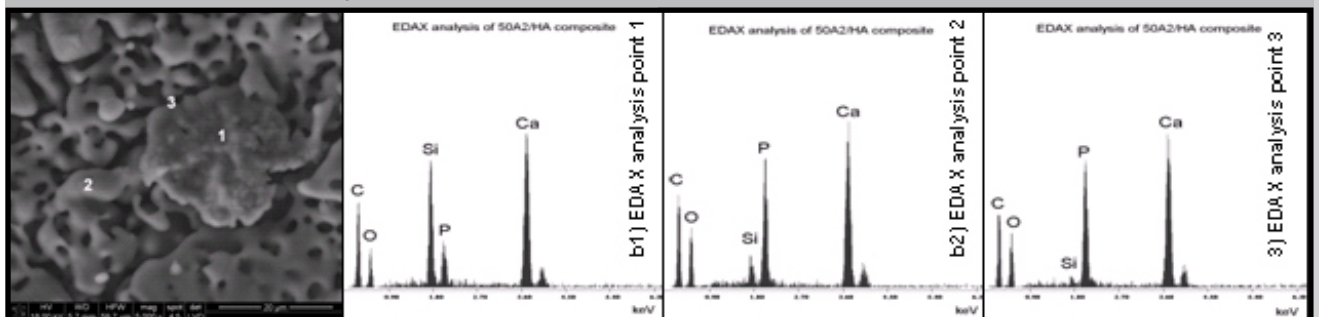
RYS.2a). Obraz SEM i analiza EDAX materiału kompozytowego HA/10%S2 spiekane w temperaturze 1000°C; dla porównania przedstawiono analizę EDAX powierzchni bioszklą S2
FIG.2a. SEM and EDAX analyses of HA/10%S2 composite sintered at 1000°C and for comparison EDAX analysis of S2 bioglass.



RYS.2b). Obraz SEM i analiza EDAX materiału kompozytowego HA/10%A2 spiekane w temperaturze 1000°C.
FIG.2b. SEM and EDAX analyses of HA/10%A2 composite sintered at 1000°C



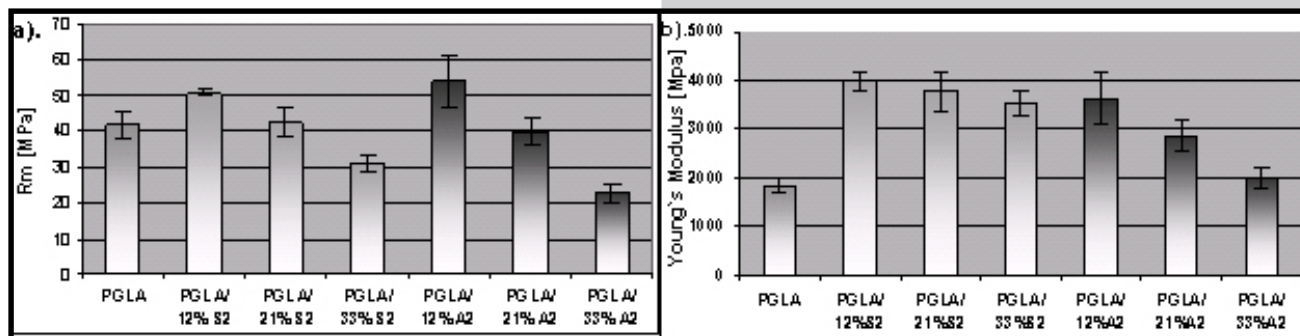
RYS.3a). Obraz SEM i analiza EDAX materiału kompozytowego HA/50%S2 spiekane w temperaturze 1300°C;
FIG.3a. SEM and EDAX analyses of HA/50%S2 composites sintered at 1300°C



RYS.b). Obraz SEM i analiza EDAX materiału kompozytowego HA /50%A2 spiekane w temperaturze 1300°C;
FIG.3b. SEM and EDAX analyses of HA/50%A2 composites sintered at 1300°C.

zwiększenie zawartości bioszklą S2 z 10 do 50% wagowych wywołuje wzrost gęstości od 1,47 do 1,75g/cm³ oraz modułu Younga z 7,47 do 15,54 GPa. Wskazuje to na wzmocnienie struktury przy jednoczesnym większym zagęszczeniu materiału, co może mieć związek z pojawieniem się fazy

the Young's modulus to 5.37GPa. Thus, the present of the wollastonite phase does not improve the compactness of the composite structure.



RYS.4. Własności mechaniczne: a) wytrzymałość na rozciąganie R_m , b) moduł Younga E czystej folii PGLA oraz kompozytów PGLA/bioszko; wartości średnie $\pm$ błąd standardowy.

FIG.4. Mechanical properties of PGLA and the PGLA/bioactive glass composites; mean $\pm$ standard deviation.

krystalalitowej w kompozycie. W przypadku kompozytów HA z bioszkiem A2 jedynie 10%-owy dodatek bioszka wywołuje wzrost modułu Younga w stosunku do czystego HA; dodatek bioszka A2 w ilości 50% wag. powoduje już obniżenie modułu Younga do 5,37 GPa. Zatem, obecność w kompozycie fazy wollastonitowej nie sprzyja wzmocnieniu jego struktury.

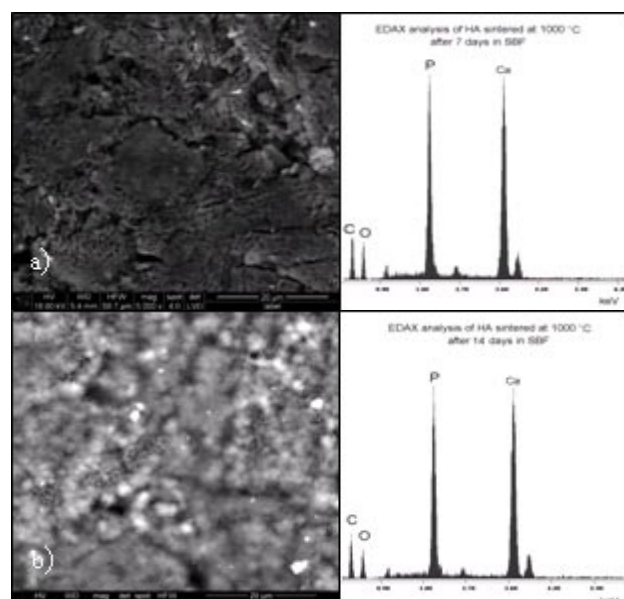
Kompozyty PGLA/bioszko

Wyniki badań wytrzymałościowych, przeprowadzonych dla kompozytów PGLA/bioszko oraz czystego PGLA, przedstawione są na RYS.4. Wynika z nich, że w zasadzie wszystkie kompozyty charakteryzują się wyższą wartością modułu Younga w porównaniu z PGLA, co może być spowodowane większą sztywnością struktury kompozytów niż materiału bazowego.

Dla kompozytów PGLA/12% S2 oraz PGLA/12% A2 wytrzymałość na rozciąganie jest większa niż dla czystej próbki PGLA, co wskazuje, iż niektóre koncentracje bioszka w kompozytach pozwalają na otrzymanie materiałów o podobnych parametrach jak naturalna kość (dla przykładu dla kości gąbczastej $R_m=50$ MPa).

Ocena bioaktywności kompozytów w warunkach in vitro

Do wstępnej oceny bioaktywności materiałów najczęściej służy test in vitro w symulowanym osoczu, polegający na



RYS.5. Obserwacje SEM i analiza EDAX powierzchni HA spiekanego w temperaturze 1000°C po kontakcie z SBF przez a).7, b).14 dni.

FIG.5. SEM and EDAX analyses of HA sintered at 1000°C after a) 7 and b) 14 days incubation in SBF.

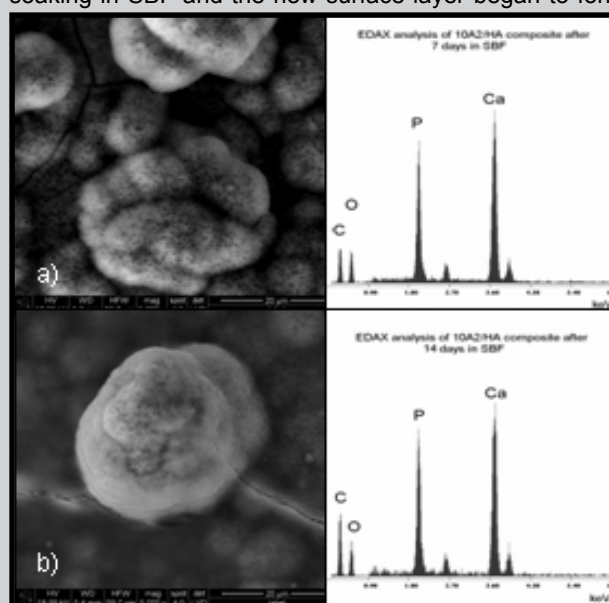
PGLA/bioglass composites

The results of the tensile strength measurements of the PGLA/bioglass composites and pure PGLA are shown in FIG.4. According to these results all composites have a higher Young's modulus value than PGLA, which may be caused by a higher stiffness of the composite structure compared to the starting material.

For PGLA/12% S2, PGLA/21% S2 and PGLA/12% A2 composites the tensile strength is higher than for the pure PGLA sample. This indicates that some bioglass concentrations in the composites allow a fabrication of materials with parameters comparable to those of natural bones (for example tensile strength of compact bone is close to 50 MPa) [16].

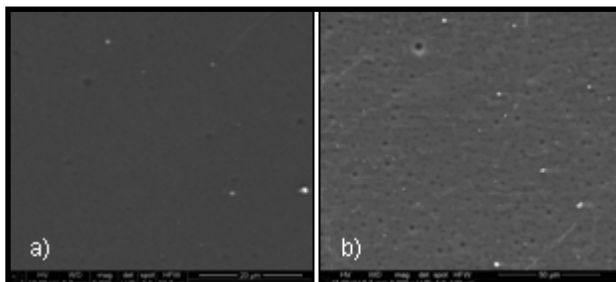
Composite bioactivity under in vitro conditions

The in vitro test in simulated body fluid serves for the preliminary estimation of the bioactivity of materials. In the test examined materials are incubated in SBF (with an ionic composition close to the human body fluid) and afterwards the changes occurring on the material surface are determined. Seven and 14 days soaking time in SBF were applied. The results of SEM and EDAX analyses for representative samples are shown in FIGs.5,6. We observed only little changes of surface morphology of HA sinters after soaking in SBF and the new surface layer began to form



RYS.6. Obserwacje SEM i analiza EDAX powierzchni materiału kompozytowego 10% A2/HA spiekanego w temperaturze 1000°C po kontakcie z SBF przez a).7, b).14 dni.

FIG.6. SEM and EDAX analyses of 10% A2/HA composites sintered at 1000°C after a) 7 and b) 14 days incubation in SBF.



RYS.7. Obraz SEM folii PGLA a) przed inkubacją b) po 10 dniach inkubacji w SBF.

FIG.7. SEM observation of pure PGLA a) before and b) after 10 days incubation in SBF.

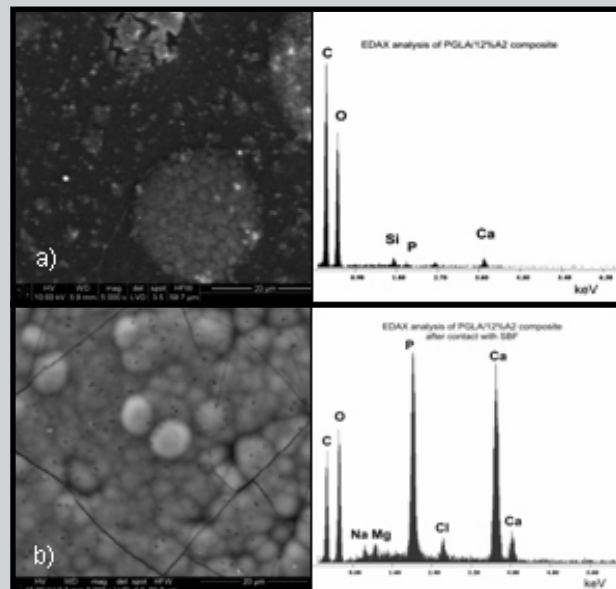
inkubacji materiałów w płynie SBF (o składzie jonowym zbliżonym do składu ludzkiego osocza) i następnie – na ocenie zmian, jakie zaszły na powierzchni biomateriałów po różnych czasach inkubacji. Kompozyty HA/bioszko zaindukowano w SBF na 7 i 14 dni. Wyniki obserwacji mikroskopowych SEM i analizy EDAX dla wybranych próbek przedstawiono na RYS.5-6. Badania morfologii spieczonego w temperaturze 1000°C HA wykazały, że dopiero po 14 dniach inkubacji w SBF występują pewne zmiany morfologii powierzchni, wskazujące na reakcję materiału z symulowanym osoczem (RYS.5). Aktywność powierzchniowa kompozytów z 10% dodatkiem bioszka S2 jest zbliżona do czystego HA (wyniki niepublikowane), podczas gdy w przypadku kompozytów z udziałem szkła A2 (zarówno w ilości 10% jak i 50%) już po 7 dniach inkubacji w SBF wystąpiły wyraźne zmiany powierzchniowe, świadczące o utworzeniu się jednolitej warstwy o zmienionej morfologii w stosunku do podłoża (RYS.6). W przypadku kompozytów HA/bioszko widoczny jest wpływ zastosowanego rodzaju bioszka (S2, A2): 10% dodatek bioszka A2 wpływa na szybsze formowanie się na powierzchni warstwy apatytowej w porównaniu do kompozytów z 10% dodatkiem bioszka S2.

Otrzymane wyniki wskazują, że dodatek bioszka o wyższej koncentracji CaO (bioszko A2) bardziej aktywizuje powierzchniowo materiał kompozytowy w porównaniu ze szkłem S2 (niższa zawartość CaO, wyższa zawartość SiO₂); aktywność ta polega na intensywnym tworzeniu, w kontakcie z symulowanym osoczem, powierzchniowej warstwy fosforanów wapnia. Można przypuszczać, że w warunkach in vivo, poprzez taką warstwę powierzchniową, nastąpi trwałe połączenie implantu z tkanką kostną.

W przypadku kompozytów PGLA/bioszka przeprowadzono analizę SEM/EDAX morfologii powierzchni przed oraz po 5 i 10 dniach inkubacji w płynie SBF (RYS.8). Dla tych samych warunków wykonano analizę porównawczą czystego polimeru PGLA bez dodatków (RYS.7). Obserwacje mikroskopowe SEM pokazują, że przed inkubacją w SBF powierzchnia kompozytów była gładka z niewielkimi wtrąceniami cząsteczek bioszka, a analiza EDAX wskazywała na obecność tlenu i węgla – pochodzących od polimeru oraz niewielkich ilości krzemu i wapnia – pochodzących od bioszka. Po 5 i 10 dniach zanurzenia w SBF powierzchnie kompozytów były całkowicie pokryte jednolitą nowo utworzoną warstwą z widocznymi sferycznymi formami, zawierającymi wapń i fosfor (analiza EDAX) (RYS.8). Stosunek Ca : P w warstwie wynosił ok. 1.6, co wskazuje na krystalizację hydroksyapatytu. Materiałem odniesienia była czysta, niemodyfikowana folia PGLA, dla której po inkubacji w SBF nie zauważono żadnych zmian powierzchni.

Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano dwa rodzaje kompozytów, w których osnowę stanowią - materiał



RYS.8. Obserwacje SEM i analiza EDAX powierzchni materiału kompozytowego PGLA/12%A2 a) przed inkubacją b) po 10 dniach inkubacji w SBF.

FIG.8. SEM observation and EDAX analyses of PGLA/12%A2 composite a) before and b) after 10 days incubation in SBF.

after 14 days incubation in SBF (FIG.5). The surface activity of S2-containing (10wt%) composites was similar to that of HA sinters (result not shown), while HA /A2 composites (either 10 or 50wt% of A2 addition) formed surface apatite-like layer just after 7 days incubation in SBF (FIG.6) and the changes of surface morphology were very distinct. Based on the comparison of the effect of various bioglass additions (A2 or S2) to the HA matrix we concluded that 10wt% A2 bioglass addition results in faster apatite-like layer formation on the surface of composites compared to S2-containing (10wt%) composites.

Thus, the bioglass addition with higher CaO concentration (A2 bioglass) activates the surface of the composite material more than the composite with S2 bioglass (lower CaO content, higher SiO₂ content). The activity involves an intensive formation of a calcium phosphate layer at the surface when in contact with the simulated body fluid. One can assume that under in vivo conditions a stable bond of the implant with the bone tissue via such a surface layer will occur.

In the case of PGLA/ bioglass composites a SEM/EDAX morphology study of the surface has been carried out before and after 5 and 10 days of incubation in SBF (FIG.8). In the same conditions a control study of the pure PGLA polymer has been done (FIG.7). The SEM observations show that before the incubation in SBF the composite surface was smooth with few bioglass particle inclusions. The EDAX analysis revealed the presence of oxygen and carbon originating from the polymer and of small amounts of silicon and calcium originating from the bioglass. After 5 and 10 days of incubation in SBF the composite surfaces were entirely covered by a homogeneous newly formed layer with spherical forms containing calcium and phosphorus (EDAX analyses). The Ca:P ratio in the layer was ca. 1.6, which indicates hydroxyapatite crystallization. In the control sample of pure PGLA foil no changes have been observed after incubation.

Summary

As a result of the study two kinds of composites have been obtained. These composites have a matrix in form of

ceramiczny w postaci częściowo resorbowalnych fosforanów wapnia (HA, TCP) lub resorbowalny polimer PGLA; modyfikatorem tych materiałów bazowych są bioszklę pochodzenia żelowego o różnym składzie chemicznym (szkło wysoko-krzemionkowe S2: SiO_2 –80%mol.; CaO –16%mol. i szkło o niskiej zawartości krzemionki A2: SiO_2 –40%mol.; CaO –54%mol.). Dodatek bioszkieł do fosforanów wapnia lub PGLA pozwala na kontrolowanie resorbowalności takich materiałów kompozytowych.

Dodatek bioszkieł wpływa ponadto na właściwości mechaniczne materiałów kompozytowych; wzmocnienie struktury kompozytu na osnowie HA następuje poprzez dodatek bioszkle wysoko-krzemionkowego S2, przypuszczalnie za sprawą krystalizacji z fazy szklistej krystalalitu. Obydwa bioszklę wysoko- i nisko-krzemionkowego, dodane w ilości 12%, wpływają na poprawę parametrów mechanicznych kompozytów na osnowie polimerowej PGLA.

Dodatek bioszkieł aktywizuje pod względem chemicznym powierzchnię materiałów kompozytowych zarówno na osnowie HA jak i PGLA, wywołując, w kontakcie z symulowanym osoczem, krystalizację powierzchniową HA. Efekt ten, w przypadku kompozytów na osnowie HA, jest silniejszy przy dodatku szkła o wyższej koncentracji CaO (A2).

Wyniki naszych badań wskazują na możliwość projektowania i wytwarzania nowych materiałów kompozytowych na osnowie ceramicznej i polimerowej o kontrolowanym czasie resorpcji, kontrolowanych parametrach mechanicznych oraz kontrolowanej bioaktywności. Ze względu na swoje cechy, materiały te mogą być interesujące dla nowoczesnej implantologii, bowiem poprzez zmiany składu kompozytów można w szerokim zakresie dostosowywać właściwości implantu do konkretnych wymagań.

Podziękowania

Praca finansowana z działalności statutowej WIMiC AGH. Projekt nr 11.11.160.365/2009.

partially resorbable calcium phosphates (HA, TCP) or in form of the resorbable polymer PGLA. The modifier for these starting materials was gel-derived bioglass with different chemical composition (high-silica glass S2: SiO_2 –80mol.%, CaO –16mol.% and low-silica glass A2: SiO_2 –40mol.%, CaO –54mol.%, P_2O_5 –6mol.%). Addition of bioglass to calcium phosphate or PGLA matrix can control resorbability of composites.

Bioglass additives influence the mechanical properties of composite materials. The strengthening of the composite structure based on calcium phosphate matrix is effected by the addition of S2 high-silica bioglass, most probably due to crystallization of cristobalite from the glass phase.

Both bioglasses, the low and high-silica ones, added into the material in an amount of 12%, improve the mechanical properties of the composites with the PGLA polymer matrix.

Bioglass additives activate chemically the surface of both composite materials with calcium phosphate and PGLA matrices, results in a surface crystallization of HA after incubation in simulated body fluid SBF. In the case of composites with a calcium phosphate matrix this effect is stronger when glass is added with a higher concentration of CaO (A2).

Our results indicate the possibility for the design and production of new composite materials with ceramic and polymer matrices with controlled resorption time, controlled mechanical properties and controlled bioactivity. Owing to their properties, these materials may be interesting for the modern implantology, since by changing the composition of the composites one can adjust the properties of the implant to the given requirements.

Acknowledgements

This investigation was financially supported by the Faculty of Mat. Science and Ceramics, AGH. Under project No 11.11.160.365/2009.

Piśmiennictwo

- [1] Karen J.L. Burg, Scott Porter, James F. Kellam, Biomaterial developments for bone tissue engineering, *Biomaterials*, 2000, 21 (23), p 2347-2359 (13)
- [2] P. Li, C. Ohtsuki, T. Kokubo et al., Apatite formation induced by silica gel in a simulated body fluid. *Journal of the American Ceramics Society*, 1992 (75), pp. 2094–2097
- [3] G. Goller, H. Demirkiran, F.N. Oktar, E. Demirkesen, Processing and characterization of bioglass reinforced hydroxyapatite composites, *Ceramics International* 2003 (29), pp. 721–724
- [4] M. Vallet – Regi, A.M. Romero, C.V. Ragel, R.Z. LeGeros, XRD, SEM-EDS, and FTIR studies of in vitro growth of an apatite-like layer on sol-gel glasses, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 1999 (44), pp. 416–421
- [5] J.P. Zhong, D.C. Greenspan, J.W. Feng, A microstructural examination of apatite induced by bioglass in vitro, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 2002 (13), pp. 321–326
- [6] L. L. Hench and J. Wilson, *An Introduction to Bioceramics*, World Scientific Publishing, Singapore-New Jersey-London-Hong Kong 1993
- [7] D.C. Clupper, J.J. Mecholsky, Jr., G.P. LaTorre, D.C. Greenspan, Bioactivity of Bioglass-steel and Bioglass-titanium laminate composites, *Journal of Materials Science Letters*, 2001, 20 (10), pp. 959–960.
- [8] Łączka, M.; Cholewa-Kowalska, K.; Dąbrowski, J. R.; Oksiuta, Z., Gel-derived bioglass as a component of composites with metal alloys, *Engineering of Biomaterials* 2003, 6 (29), pp. 20–23

References

- [9] J. A. Roether, A. R. Boccaccini, L. L. Hench, V. Maquet, S. Gautier, R. Jerome, Development and in vitro characterisation of novel bioresorbable and bioactive composite materials based on polylactide foams and bioglass for tissue engineering applications. *Biomaterials* 2002; 23(18); pp.3871–8.
- [10] D. C. Tancred, A. J. Carr B., A. O. McCormack The sintering and mechanical behavior of hydroxyapatite with bioglass additions *J. Of Mat. Sci: Materials In Medicine* 2001; 12 pp. 81–93
- [11] J.D. Santos, J.C. Knowles, R.L. Reis, F.J. Monteiro, G.W. Hastings; Microstructural characterization of glass-reinforced hydroxyapatite composites, *Biomaterials* 1994, 15 (1); pp. 5–10.
- [12] S. Abiraman, H.K. Kumari, P.R. Umashankar, A. John; Preliminary in vitro and in vivo characterization of a sol-gel derived bioactive glass-ceramic system, *Bulletin of Material Science*, 2002; 25 (5), pp. 419–429.
- [13] M. Łączka, K. Cholewa-Kowalska, K. Kulgawczyk, M. Klisch, W. Mozgawa. Structural examinations of gel-derived materials of the $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ system. *Journal of Molecular Structure* 1999;511-512:pp. 223-231
- [14] K. Cholewa-Kowalska, M. Łączka; Application of new precursors of CaO and P_2O_5 to obtain bioactive, gel-derived materials, The sixth conference and exhibition of the European Ceramic Society: 20–24 June 1999 Brighton.
- [15] Dobrzyński P, Kasperczyk J, Janeczek H, Bero M. Synthesis of biodegradable copolymers with the use of low toxic zirconium compounds. 1. Copolymerization of glycolide with L-lactide initiated by $\text{Zr}(\text{Acac})_4$. *Macromolecules* 2001; 34 :pp. 5090-5103.
- [16] W.C. Van. Buskirk, R.B. Ashman, The elastic moduli of bone, *Mechanical properties of bone, Joint ASME-ASCE Applied Mechanics, Fluids Engineering and Bioengineering Conf.*(1981)

STUDIA PODYPLOMOWE

Biomateriały – Materiały dla Medycyny

2009/2010

**Organizator:**

Akademia Górniczo-Hutnicza
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Biomateriałów

Kierownik:

Dr hab. inż. Elżbieta Pamuła

Adres:

30-059 Kraków, Al. Mickiewicza 30
Pawilon A3, p. 108 lub 107
tel. 12 617 44 48, 12 617 34 41;
fax. 12 617 33 71
email: epamula@agh.edu.pl
stodolak@agh.edu.pl
<http://www.agh.edu.pl/pl/studia-w-agh/studia-podyplomowe/biomaterialy-materialy-dla-medycyny.html>

Charakterystyka:

Tematyka prezentowana w trakcie zajęć obejmuje przegląd wszystkich grup materiałów dla zastosowań medycznych: metalicznych, ceramicznych, polimerowych, węglowych i kompozytowych. Studenci zapoznają się z metodami projektowania i wytwarzania biomateriałów a następnie możliwościami analizy ich właściwości mechanicznych, właściwości fizykochemicznych (laboratoria z metod badań: elektronowa mikroskopia skaningowa, mikroskopia sił atomowych, spektroskopia w podczerwieni, badania energii powierzchniowej i zwilżalności) i właściwości biologicznych (badania: in vitro i in vivo). Omawiane są regulacje prawne i aspekty etyczne związane z badaniami na zwierzętach i badaniami klinicznymi (norma EU ISO 10993). Studenci zapoznają się z najnowszymi osiągnięciami medycyny regeneracyjnej i inżynierii tkankowej.

Sylwetka absolwenta:

Studia adresowane są do absolwentów uczelni technicznych (inżynieria materiałowa, technologia chemiczna), przyrodniczych (chemia, biologia, biotechnologia) a także medycznych, stomatologicznych, farmaceutycznych i weterynaryjnych, pragnących zdobyć, poszerzyć i ugruntować wiedzę z zakresu inżynierii biomateriałów i nowoczesnych materiałów dla medycyny.

Słuchacze zdobywają i/lub pogłębiają wiedzę z zakresu inżynierii biomateriałów. Po zakończeniu studiów wykazują się znajomością budowy, właściwości i sposobu otrzymywania materiałów przeznaczonych dla medycyny. Potrafią analizować wyniki badań i przekładać je na zachowanie się biomateriału w warunkach żywego organizmu. Ponadto słuchacze wprowadzani są w zagadnienia dotyczące wymagań normowych, etycznych i prawnych niezbędnych do wprowadzenia nowego materiału na rynek. Ukończenie studiów pozwala na nabycie umiejętności przygotowywania wniosków do Komisji Etycznych i doboru metod badawczych w zakresie analizy biogodności materiałów.

Zasady naboru:

Termin zgłoszeń: od 1 X 2009 do 15 I 2010 (liczba miejsc ograniczona - decyduje kolejność zgłoszeń).

Wymagane dokumenty: dyplom ukończenia szkoły wyższej.

Miejsce zgłoszeń: Kraków, Al. Mickiewicza 30, Pawilon A3, p. 108 lub 107.

Osoby przyjmujące zgłoszenia:

Dr hab. inż. Elżbieta Pamuła (tel. 12 617 44 48, e-mail: epamula@agh.edu.pl)

Dr inż. Ewa Stodolak (tel. 12 617 34 41, e-mail: stodolak@agh.edu.pl)

Czas trwania: Semestr letni 2009/10

Opłaty: 2 000 zł

Informacje dodatkowe:

Zajęcia: 7 zjazdów (soboty-niedziele) co 2 tygodnie. Przewidywana liczba godzin: 120.

Przewidywana data rozpoczęcia: 27 II 2010.