INŻYNIERIA BIOMATERIAŁÓW

ENGINEERING OF BIOMATERIALS

CZASOPISMO POLSKIEGO STOWARZYSZENIA BIOMATERIAŁÓW

Numer 23,24,25
Rok V
ISSN 1429-7248

WRZESIEŃ GRUDZIEŃ 2002

WYDAWCA:

Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów w Krakowie

KOMITET REDAKCYJNY:

Redaktor naczelny
Stanisław Błażewicz

Sekretarz redakcji, Skład komputerowy
Augustyn Powroźnik

Redaktor
Elżbieta Godlewska

RADA NAUKOWA:

Jan Ryszard Dąbrowski

Jan Chłopek

Tadeusz Cieślik

Monika Gierzyńska-Dolna

Andrzej Górecki

Wojciech Maria Kuś

Jan Marciniak

Stanisław Mazurkiewicz

Stanisław Mitura

Roman Pampuch

Bogna Pogorzelska-Stronczak

ADRES REDAKCJI:

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

SPIS TREŚCI

A NEW BIOACTIVE BONE-REPLACING MATERIAL FOR MAXILLOFACIAL SURGERY 7

T.M. Ulyanova, L.V.Titova, V.L.Evtukhov, O.P.Chudakov, L.G.Bykadorova

PROTEINS ADSORPTION ON BIOMEDICAL CARBONS 8

Elżbieta Pamuła, Stanisław Błażewicz, Paul G. Rouxhet

IN VIVO BIOCOMPATIBILITY OF CARBON FIBERS/PSU COMPOSIT 10

J.Pilch, I.Bielecki, M.Błażewicz, E.Pamuła, T.Gierek, M.Maliński

TEORETYCZNO-DOŚWIADCZALNA ANALIZA STABILNOŚCI ENDOPROTEZY STAWU BIODROWEGO 11

Wojciech Więckowski, Monika Gierzyńska-Dolna

TRIBOLOGICZNE ASPEKTY DOBORU MATERIAŁÓW NA ELEMENTY TRĄCE ENDOPROTEZ 13

Monika Gierzyńska-Dolna

WPŁYW STERYLIZACJI NA ADHEZJĘ LUDZKICH FIBROBLASTÓW DOBIOMATERIAŁÓW 15

Agnieszka Sowińska, Bożena Cukrowska, Elżbieta Czarnowska

WPŁYW OBRÓBEK JARZENIOWYCH NA STRUKTURĘ, WŁAŚCIWOŚCI I BIOZGODNOŚĆ WARSTW NIKLOWO-FOSFOROWYCH NA STOPIE TYTANU Ti-1Al-1Mn 17

E.Sikorska-Matysiak, E.Czarnowska, T.Wierzchoń

Streszczane w Applied Mechanics Reviews
Abstracted in Applied Mechanics Reviews

CONTENTS

A NEW BIOACTIVE BONE-REPLACING MATERIAL FOR MAXILLOFACIAL SURGERY 7

T.M. Ulyanova, L.V.Titova, V.L.Evtukhov, O.P.Chudakov, L.G.Bykadorova

PROTEINS ADSORPTION ON BIOMEDICAL CARBONS 8

Elżbieta Pamuła, Stanisław Błażewicz, Paul G. Rouxhet

IN VIVO BIOCOMPATIBILITY OF CARBON FIBERS/PSU COMPOSIT 10

J.Pilch, I.Bielecki, M.Błażewicz, E.Pamuła, T.Gierek, M.Maliński

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL ANALYSIS OF HIP JOINT ENDOPROTHESES STABILITY 11

Wojciech Więckowski, Monika Gierzyńska-Dolna

TRIBOLOGICAL ASPECTS OF MATERIAL SELECTION FOR FRICTIONAL ELEMENTS OF ENDOPROTHESES 13

Monika Gierzyńska-Dolna

EFFECT OF STERILIZATION ON AHESION OF HUMAN FIBROBLASTS TO BIOMATERIALS 15

Agnieszka Sowińska, Bożena Cukrowska, Elżbieta Czarnowska

EFFECT OF GLOW-DISCHARGE ASSISTED TREATMENTS ON THE STRUCTURE, PROPERTIES AND BIOCOMPATIBILITY OF THE NICKEL-PHOSPHORUS LAYERS FORMED ON A TITANIUM ALLOY Ti-1Al-1Mn 17

E.Sikorska-Matysiak, E.Czarnowska, T.Wierzchoń

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

REKONSTRUKCJA NARZĄDU ZUCIA U PACJENTKI Z ODONTOGENESIS HEREDITARIA CUM OCCLUSIO APERTA Z UWZGLĘDNIENIEM BIOESTETYKI I BIOMECHANIKI ZASTOSOWANYCH MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH 19

H. Ey-Chmielewska, E.Kijak, B.Frączak

KOPOLIMERY LAKTYDU, GLIKOLIDU I e-KAPROLAKTONU. NIE ZAWIERAJĄCE METALI CIĘŻKICH. SYNTEZA, WŁASNOŚCI I ZASTOSOWANIE W PROCESIE KONTROLOWANEGO UWALNIANIA ANALOGÓW NUKLEOZYDÓW 21

M.Bero, P.Dobrzyński, J.Kasperczyk, P.Grieb, T.Kryczka, M.Ryba, M.Walski

REAKCJA TKANKI KOSTNEJ PO IMPLANTACJI KOMPOZYTOWEGO MATERIAŁU HYDROKSYAPATYT-GIPS. BADANIA DOŚWIADCZALNE 23

Stanisław Pielka, Jolanta Staniszewska-Kuś, Anna Ślósarczyk, Bogusława Żywicka, Leszek Solski, Zofia Paszkiewicz, Aleksander Dawidowicz, Jerzy Garcarek

MATERIAŁY OPATRUNKOWE Z POCHODNYCH CHITYNY. BADANIA BIOLOGICZNE 25

Stanisław Pielka, Danuta Paluch, Jolanta Staniszewska-Kuś, Bogusława Żywicka, Leszek Solski, Lidia Szosland, Anna Czarny, Ewa Zaczyńska

NOWE MOŻLIWOŚCI SYNTEZY I ZASTOSOWANIA W MEDYCYNIE BIODEGRADOWALNYCH KOPOLIMERÓW GLIKOLIDU NIE ZAWIERAJĄCYCH CYNY 27

P.Dobrzyński, J.Kasperczyk, M.Bero

KLASYFIKACJA WYROBÓW MEDYCZNYCH 29

Teresa Achmatowicz, Iwona Lasocka

WSTĘPNA OCENA TRZECH MATERIAŁÓW DO STABILIZACJI WYSOKICH ZŁAMAŃ WYROSTKA KŁYKCIOWEGO ŻUCHWY W LECZENIU CHIRIRGICZNYM METODĄ ELLISA 32

RECONSTRUCTION OF THE MASTICATORY SYSTEM IN A PATIENT WITH ODONTOGENESIS HEREDITARIA CUM OCCLUSIA APERTA REGARDING BIOETHETICS AND BIOMECHANICS OF USED CERAMIC MATERIALS 19

H. Ey-Chmielewska, E.Kijak, B.Frączak

COPOLYMERS BASED ON LACTIDE, GLYCOLIDE AND e-CAPROLACTONE. WITHOUT HEAVY METALS. SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATION IN PROCESSES OF NUKLEOSIDE ANALOGS CONTROLLED RELEASE 21

M.Bero, P.Dobrzyński, J.Kasperczyk, P.Grieb, T.Kryczka, M.Ryba, M.Walski

THE BONE TISSUE REACTION AFTER THE IMPLANTATION OF HYDROXYAPATITE-GYPSUM COMPOSITE MATERIAL. AN EXPERIMENTAL STUDY 23

Stanisław Pielka, Jolanta Staniszewska-Kuś, Anna Ślósarczyk, Bogusława Żywicka, Leszek Solski, Zofia Paszkiewicz, Aleksander Dawidowicz, Jerzy Garcarek

DRESSING MADE OF CHITIN DERIVATIVES. BIOLOGICAL EVALUATIION 25

Stanisław Pielka, Danuta Paluch, Jolanta Staniszewska-Kuś, Bogusława Żywicka, Leszek Solski, Lidia Szosland, Anna Czarny, Ewa Zaczyńska

BIODEGRADABLE GLYCOLIDE COPOLYMERS WITHOUT TOXIC TIN COMPOUND. NEW POSSIBILITIES OF SYNTHESIS AND APPLICATION IN MEDICINE 27

P.Dobrzyński, J.Kasperczyk, M.Bero

MEDICAL DEVICES CLASSIFICATIONE 29

Teresa Achmatowicz, Iwona Lasocka

THREE WAYS OF STABILIZATION IN OPEN REDUCTION OF HIGH CONDYLAR FRACTURES OF MANDIBLE IN ELLIS METHOD- PRELIMINARY ANALYSIS 32

J.Siluk, H.Ey-Chmielewska, G.Cieślińska-Wilk

MIKROSTRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI MIKROMECHANICZNE BIOMATERIAŁÓW TYTANOWYCH 33

T. Moskalewicz, W.Rakowski, A.Czyrska-Filemonowicz

STOP METALICZNY RODENT W WYKONAWSTWIE STAŁYCH KONSTRUKCJI PROTETYCZNYCH Z NAPALONĄ PORCELANĄ 38

R.I.Orlicki, B.Kłaptocz, M.Richert

BADANIA NAD OPRACOWANIEM EKRANÓW PÓL BIOMAGNETYCZNYCH Z CERAMIKI YBCO 39

A.Kwatera, A.Sawka, P.Andreasik

OCENA ODCZYNÓW TKANEK MIĘKKICH OKOŁOGAŁKOWYCH NA SIATKĘ TYTANOWĄ W BADANIU DOŚWIADCZALNYM NA ZWIERZĘTACH 41

J.Siliuk, M.Zabel

ODDZIAŁYWANIE FIBROBLASTÓW, OSTEOBLASTÓW I MAKROFAGÓW Z CHIRURGICZNYMI SIATKAMI POLIPROPYLENOWYMI 42

Barbara Czajkowska, Joanna Kowal, Maria Ptak, Małgorzata Bobek, Celina Sobek

ZMIANY IMPEDANCJI WARSTW ANODOWYCH NA IMPLANTOWYCH STOPACH TYTANU PO ZANURZENIU W ROZTWORZE RINGERA 43

Elżbieta Krasicka-Cydzik, Joanna Haładyn

BADANIE PROCESU PEŁZANIA IMPLANTÓW Z POLISULFONU W WARUNKACH IN VITRO 46

Patrycja Rosół, Jan Chłopek

STABILIZACJA ZŁAMAŃ WYROSTKÓW KŁYKCIOWYCH ŻUCHWY Z UŻYCIEM MINI PŁYTEK SYSTEMU MARTINA 51

Tadeusz Cieślik, Ludwik Lipiarz

MIKRO-ZESPOL W TRAUMATOLOGII SZCZĘKOWO-TWARZOWEJ 52

Cieślik T., Pelc R., Habelak M., Karaś W.

MICTROSTRUCTURE AND MICROMECHANICAL PROPERTIES OF TITANIUM BIOMATERIALS 33

T. Moskalewicz, W.Rakowski, A.Czyrska-Filemonowicz

THE METALLIC ALLOY RODENT IN MANUCACTURING OF PROSTHETIC CONSTRUCTIONS WITH CERAMIC VENEER 38

R.I.Orlicki, B.Kłaptocz, M.Richert

INVESTIGATIONS ON PREPARATION OF BIOMAGNETIC FIELD SHIELDS USING YBCO CERAMICST 39

A.Kwatera, A.Sawka, P.Andreasik

THE RESPONSE OF PERIORBITAL SOFT TISSUES TO TITANIUM MESH IN ANIMAL EXPERIMENTS 41

J.Siliuk, M.Zabel

THE EFFECT OF FIBROBLASTS, OSTEOBLASTS AND MACROPHAGES WITH POLYPROPYLENE SURGICAL MESCHES 42

Barbara Czajkowska, Joanna Kowal, Maria Ptak, Małgorzata Bobek, Celina Sobek

CHANGES IN IMPEDANCE OF ANODIC OXIDE LAYERS ON TITANIUM IMPLANT ALLOYS DURING IMMERSION IN RINGERS SOLUTION 43

Elżbieta Krasicka-Cydzik, Joanna Haładyn

IN VITRO STUDIES OF CREEP BEHAVIOUR OF POLYSULPHONE IMPLANTS 46

Patrycja Rosół, Jan Chłopek

STABILIZATION OF MANDIBULAR CONDYLAR PROCESSES WITH THE USE OF MARTINS MINIPLATE SYSTEM 51

Tadeusz Cieślik, Ludwik Lipiarz

MICRO-ZESPOL IN MAXILLOFACIAL TRAUMATOLOGY 52

Cieślik T., Pelc R., Habelak M., Karaś W.

ODBIAŁCZONA KOSC BYDLĘCA W REKONSTRUKCJI UBYTKÓW KOSTNYCH-BADANIA IN VIVO 54

AGATA CIEŚLIK-BIELECKA, DANIEL SABAT, TADEUSZ CIEŚLIK, ZBIGNIEW SZCZUREK, WOJCIECH KRÓL, TOMASZ BIELECKI

BADANIA IN VIVO POROWATYCH MATERIAŁÓW ZE STOPU Co-Cr-Mo 56

MAREK ADWENT, TADEUSZ CIEŚLIK, DANIEL SABAT, ZBIGNIEW SZCZUREK, JAN R.DĄBROWSKI

WPŁYW ANTYBIOTYKÓW NA STRUKTURĘ TKANKI OSIERDZIA ŚWINI 57

ARTUR TUREK, BEATA CWALINA, LUCYNA PAWLUS-ŁACHECKA, JERZY NOŻYŃSKI

EFEKTY SIECIOWANIA OSIERDZIA ŚWINI ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII EPR - METODY ZNAKOWANIA SPINOWEGO 61

BEATA CWALINA, LECHOSŁAW DUL

STABILNOŚC BIOCHEMICZNA TKANEK OSIERDZIA MODYFIKOWANYCH ALDEHYDEM GLUTAROWYM LUB MRÓWKOWYM 64

BEATA CWALINA, ARTUR TUREK, MAŁGORZATA MISKOWIEC, ZBIGNIEW NAWRAT, DOROTA DOMAL-KWIATKOWSKA

ZMIANY NAPRĘŻENIA W TKANCE OSIERDZIA PODCZAS JEJ MODYFIKACJI KWASEM TANINOWYM 67

BEATA CWALINA, ARTUR TUREK, MARIA JASTRZĘBSKA ANETA FLUDER, PWEŁ KOSTKA

NIEMETALICZNY KOMPOZYTOWY IMPLANT DLA REKONSTRUKCJI TCHAWICY - BADANIA WSTĘPNE 70

ŚCIERSKI T., PILCH J., BŁAŻEWICZ S. KONIECZNA B.

ZASTOSOWANIE METODY ZOL-ŻEL W PRAKTYCE DENTYSTYCZNEJ 72

ANNA STOCH, HALINA MATRASZEK, CZESŁAWA PALUSZKIEWICZ, ALICJA BROŻEK, ELŻBIETA DŁUGOŃ

REAKCJA TKANEK NA TWORZYWA AKRYLOWE W BADANIACH NA SZCZURACH SZCZEPU WISTAR 74

EWA SOBOLEWSKA

STRUKTURY FRAKTALNE W MEDYCYNIE 81

ANNA STOCH, GRZEGORZ J.STOCH

DEPROTEINIZED BOVINE BONE IN RECONSTRUCTION OF DECTREASES OSSEOUS-EXPERIMENTS IN VIVOI 54

AGATA CIEŚLIK-BIELECKA, DANIEL SABAT, TADEUSZ CIEŚLIK, ZBIGNIEW SZCZUREK, WOJCIECH KRÓL, TOMASZ BIELECKI

STUDIES OF POROUS MATERIALS FROM Co-Cr-Mo ALLOY IN VIVO 56

MAREK ADWENT, TADEUSZ CIEŚLIK, DANIEL SABAT, ZBIGNIEW SZCZUREK, JAN R.DĄBROWSKI

EFFECT OF ANTIBIOTICS ON STRUCTURE OF PORCINE PERICARDIUM TISSUE 57

ARTUR TUREK, BEATA CWALINA, LUCYNA PAWLUS-ŁACHECKA, JERZY NOŻYŃSKI

PORCINE PERICARDIUM CROSSLINKING - EFFECTS INVESTIGATED BY EPR SPECTROSCOPY - SPIN LABELING METHOD 61

EATA CWALINA, LECHOSŁAW DUL

BIOCHEMICAL STABILITY OF PERICARDIAL TISSUES MODIFIED USING GLUTARALEDEHYD OR FORMALDEHYDET 64

BEATA CWALINA, ARTUR TUREK, MAŁGORZATA MISKOWIEC, ZBIGNIEW NAWRAT, DOROTA DOMAL-KWIATKOWSKA

STRESS CHANGES IN PERICARDIUM TISSUE DURING ITS MODIFICATION WITH TANNIC ACID 67

BEATA CWALINA, ARTUR TUREK, MARIA JASTRZĘBSKA ANETA FLUDER, PWEŁ KOSTKA

NONMETALLIC COMPOSITE IMPLANT FOR TRACHEAL RECONSTRUCTION - PRELIMINARY STUDYI 70

ŚCIERSKI T., PILCH J., BŁAŻEWICZ S. KONIECZNA B.

APPLICATION OF THE SOL-GEL METHOD IN DENTAL PRACTICE 72

ANNA STOCH, HALINA MATRASZEK, CZESŁAWA PALUSZKIEWICZ, ALICJA BROŻEK, ELŻBIETA DŁUGOŃ

TISSUE REACTION TO ACRYLIC RESIN MATERIALS IN STUDIES CARRIED OUT ON WISTAR STRAIN RATS 74

EWA SOBOLEWSKA

FRACTAL STRUCTURES IN MEDICINE 81

ANNA STOCH, GRZEGORZ J.STOCH

WPŁYW RODZAJU PODŁOZA NA PROCES NARASTANIA APATYTU W WARUNKACH IN VITRO 83

JAN CHŁOPEK, KRZYSZTOF HABERKO, BARBARA SZARANIEC

MIKROSTRUKTURA ORAZ WŁASNOŚCI MECHANICZNE BIOZGODNYCH POWŁOK FORMOWANYCH METODAMI JONOWYMI NA BAZIE WĘGLA ORAZ TYTANU 87

BOGUSŁAW RAJCHEL, MAŁGORZATA LEKKA, ALEKSANDRA WESEŁUCHA-BIRCZYŃSKA, LEONARD M.PRONIEWICZ

WŁAŚCIWOŚCI ZMĘCZENIOWE ŚRUB Z KOPOLIMERU P(LLA/GLA) ORAZ KOPOLIMERU WZMACNIANEGO WŁÓKNEM WĘGLOWYM 88

J.CHŁOPEK, G.KMITA, P.DOBRZYŃSKI, M.BERO

WPŁYW MIKROSTRUKTURY MATERIAŁU NA ODPOWIEDŹ KOMÓRKOWĄ W WARUNKACH IN VITRO 90

BARBARA.CZAJKOWSKA, BOŻENA KONIECZNA, MARTA BŁAŻEWICZ, IZABELLA PIEKARCZYK

BADANIA BIODEGRADACJI POLIMERÓW PRZY ZASTOSOWANIU METODY ULTRADŹWIĘKOWEJ 92

JAN PIEKARCZYK, MARTA BŁAŻEWICZ, MAGDALENA OLEŚKÓW

KOMPOZYTY WĘGLOWO-POLISILOKSANOWE - BADANIA KOMÓRKOWE 94

BARBARA CZAJKOWSKA, TERESA GUMUŁA, MARTA BŁAŻEWICZ

THE INFLUENCE OF BASE TYPE ON THE GROWTH PROCESS OF APATITE IN „IN VITRO" CONDITIONS 83

JAN CHŁOPEK, KRZYSZTOF HABERKO, BARBARA SZARANIEC

MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF BIOCOMPATIBLE COATING LAYERS BASED ON CARBON AND TITANIUM AND CREATED BY IONIC METHODS 87

BOGUSŁAW RAJCHEL, MAŁGORZATA LEKKA, ALEKSANDRA WESEŁUCHA-BIRCZYŃSKA, LEONARD M.PRONIEWICZ

FATIGUE BEHAVIOUR OF POLY(LACTIDE/GLYCOLIDE) AND CARBON FIBRE REINFORCED POLY(LACTIDE/GLYCOLIDE) SCREWS 88

J.CHŁOPEK, G.KMITA, P.DOBRZYŃSKI, M.BERO

EFFECT OF THE SURFACE MICTROSTRUCTURE ON CELL RESPONSE IN VITRO 90

BARBARA.CZAJKOWSKA, BOŻENA KONIECZNA, MARTA BŁAŻEWICZ, IZABELLA PIEKARCZYK

STUDY OF BIODEGRADATION PROCESS OF RESORBABLE POLYMERS BY ULTRASONIC METHOD 92

JAN PIEKARCZYK, MARTA BŁAŻEWICZ, MAGDALENA OLEŚKÓW

POLYSILOXANE - CONTAINED CARBON COMPOSITES - STUDY OF CELLULAR INTERACTION 94

BARBARA CZAJKOWSKA, TERESA GUMUŁA, MARTA BŁAŻEWICZ

A NEW BIOACTIVE BONE - REPLACING MATERIAL FOR MAXILLOFACIAL SURGERY

Ulyanova T.M*, Titova L.V.*, Evtukhov V.L., Chydacov O.P.**, Bykadorova L.G.****

*Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences, Minsk, Belarus
**Belarusian State Medical University, Chair of Maxillofacial Surgery, Minsk, Belarus

Within the past few years a number of investigations on the contacts of a bone with an implant made of different materials: metallic, glass, crystal, ceramic, calcium phosphate as well as on metallic hydroxyappatite-coated implants have been undertaken [1,2,3]. As a result, the data obtained have been reported. In the Republic of Belarus efforts are also underway to prepare new bone-replacing materials. The reserchers from the Institute of General and Inorganic Chemistry and the State Medical University have developed and examined a new calcium phosphate bioactive implant material "Kafam", meant for replacing the bony defects of a maxilla. This progect was performed at a suggestion by the State Scientific Technical Programm "Stomatology and Maxillofacial Surgery".

A chemical composition of ceramics "Kafam" corresponds to that of the mineral part of a man's bone, and the calcium-to-phosphorum ratio is 1.67-1.77, depending on pretreatmeant and annealing temperature. The material "Kafam" does not contain heavy admixtures bad for the man's health. The crystalline structure of calcium phosphate ceramics corresponds to that of hydroxyapatite added with small amounts of calcium and magnesium phosphate and is similar to the matrix structure of a man's bone. The material "Kafam" has a porosity of 45-65%, and a macropore size is 200-600 µm. For comparison, a macropore size of a native spongy bone of a man is within 100-800 µm.

The above material can with-stand 1hr sterilization at 180°C, preserving its structure and properties. It is fabricated in two main forms: a granulated material with a granule size from 0.1 to 2.00 mm and a block porous material with a density of 0.8-1.6 g/cm^3 and a compression strength of 3500 kPA. Missing fragments of a maxilla are made of "Kafam" blocks. Comprehensive sanitary-hygienic and toxicological studies were carried out to elucidate the possibility of using a ceramic material "Kafam" in medicine. In accordance with the requirements of W?H, Medical-biological and morphological recearch was performed in full on small and large laboratory animals [4].

Relying on the investigations made, it was established that the developed material was not toxic and was given the 4th class of danger (GOST 12. 1.0007-88). The material "Kafam" is compatible both with a bone and with soft tissues. It is gradually resorbed and replaced with a young bony reagent.

During medical tests calcium phosphate ceramics "Kafam" with a granule size of 0.3-0.5 mm was used to fill the bony cavities of 32 patients who underwent operations. Among them, 26 patients suffered from radicular cysts of the maxilla, one-from dental retention, one-from polycystosis, one-from cystagranuloma and three - from chronic granulomatous periodontitis. In the act of operating, the bony cavities of the main group of patients were filled with the material "Kafam" at one third of volume (4 patients) or fully (28 patients) after the tumours had been removed. In all, 26 women and 6 men at the age of 14 to 50 yers were operated. In eddition to control patients were operated using the traditional surgical methods. It was the case when the bony cavity was filled with a blood clot.

Before and after the operation the maxillae of all patiens were subjected to X-ray examination. Zonograms or dental pictures were taken with regard to medical indications. During the postoperative period medicine therapy was prescribed following the traditional scheme: antibiotics, analgetics, and local hypothermia over a postoperative area for 2 days. Every day medical examination was performed and temperature was measured. A postoperative period of all patients was taking a normal course. Sutures were removed after 6 days. No suture disjunction was seen in none of the observations.

Based on the results of the comprehensive technical and medical-biological studies, a new bone-replacing implant material "Kafam" was developed in granular and block forms. The first stage of clinical tests performed by the specialists of the chair of Maxillofacial Surgery at the State Medical University substantiated the possibility of using calcium phosphate ceramics "Kafam" for filling bony defects after benigh tumours had been removed.

References

[1]. Lapshin S.D. Experience of using hydroxyapatite in surgical stomatological practice //Stomatology, 2, (1999), 59-61.
[2]. Lukin E.S., Tarasova S.V., Korolev A.V. Application of aluminium oxide-based ceramics in medical //Glass and Ceramics, 3, (2001), 28-30.
[3]. Malysheva A.Yu., Beletsky B.I., Vlasova E.B. Structure and properties of composite materials of medical purpose //Glass and Ceramics, 2, (2001), 28-31.
[4]. Ulyanova T.M., Titova L.V., Chudakov O.P., Evtukhov V.L. Porous calcium phosphate material for stomatology. //Abs. of the 3-d Int. Conf. of Maxillo-facial surgeons and stomatologies, (1998), 86.

PROTEINS ADSORPTION ON BIOMEDICAL CARBONS

Elżbieta Pamuła*, Stanisław Błażewicz*, Paul G. Rouxhet**

*Faculty of Materials Science and Ceramics, University of Mining and Metallurgy, Krakow, Poland
**Unité de Chimie des interfaces, Université catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgium

Introduction

Recent research into biocompatibility has identified the important role that surface properties of biomaterials (chemical nature, topography, microstructure) and processes of proteins adsorption play in cellular interactions [1-2].

Collagen and fibrinogen are the proteins of particular interest. Collagen is the most abundant structural protein of the extra-cellular matrix and is involved in many important biological functions such as tissue structuring and biorecognition process [3]. Fibrinogen is one plasma protein that has received much attention due to its crucial role in blood clot formation [4] .

Many types of carbon materials have been used in medicine as long- or short-term implants or as biosensors. Low-temperature isotropic carbon (LTI), a reputed blood-compatible material, is widely used in artificial heart valve construction, while glass-like carbon (GC) in the replacement of small joints and in dentistry [5].

The aim of this study is to examine the adsorption of collagen and fibrinogen on model carbons (LTI and GC) in order to get insight into the relation between surface properties and protein adsorption process. Three techniques are used to study the surface of carbon substrates before and after protein adsorption: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to determine surface composition, water contact angle to assess hydrophobicity and atomic force microscopy (AFM) to examine topography.

Experimental

Substrata

Glass-like carbon (GC) was obtained by carbonisation process of phenol-formaldehyde resin. Low-temperature isotropic carbon (LTI) was deposited on fused quartz from methane.

Adsorption study

Adsorption of type I collagen and fibrinogen were made as follows: I) protein solution (concentration 40μg/ml) was brought in contact with the substrates for 2h at 37°C, II) after incubation the aqueous phase was replaced by water and this was repeated by washing the sample without air exposure, III) the samples were analysed both in wet and in dried state.

Methods

The samples before protein adsorption were characterised by XPS (SSI X-Probe, Surface Science Instruments), water contact angle (sessile drop method) and AFM (Nanoscope III, Digital Instrument, Santa Barbara, CA). After adsorption the protein film was examined: I)in situ under water, by AFM, to study topography, II) after drying in nitrogen flow, by XPS, to asses amount adsorbed and III) by sessile drop method to provide complementary information about the adsorbed film.

Results and discussion

The surface characteristics of the carbons used for adsorption of proteins and their representative AFM topographic images are shown in TABLE 1 and FIGURE 1a, b, respectively. On the surface of GC the concentration of oxygen is much higher than on LTI. In addition small amount of nitrogen, originating from precursor resin is present. Elemental analysis of both carbons is consistent with their water contact angles: lower value of θ for GC, revealing lower hydrophobicity, goes along with higher oxygen concentration.

	Elemental composition, mole fraction[a]			θ water contact angle[b]	R_{rms} roughness[c]
	C	O	N	degree	nm
GC	91.5	7.4	1.0	85±2	2
LTI	98.7	1.3	-	103±3	5

[a] Determined by XPS
[b] Determined by sessile drop method; mean value of 10 measurements and confidence interval at 0.95
[c] Determined by AFM; on 5x5μm area, expressed as the standard deviation of the topographical height

TABLE 1. Surface properties of carbons

On the other hand, the surface Rrms roughness of LTI is higher than GC. The AFM images show that GC surface is quite smooth with some regular relief probably resulting from the grooves in the mould used in production process, whereas on the LTI surface grain-like features are observed.

	N/C	N/C after adsorption of		θ water contact angle after adsorption of (degree)	
		collagen	fibrinogen	collagen	fibrinogen
GC	0.01	0.12	0.20	70±2.7	74±2.8
LTI	-	0.14	0.10	72±1.7	80±1

[a] Determined by XPS
[b] Determined by sessile drop method; mean value of at least 10 measurements and confidence interval at 0.95

TABLE 2. N/C and water contact angles of carbon substrata before and after protein adsorption.

XPS analysis after adsorption process shows an increase of N/C ratio on the surface of both substrata and a decrease in hydrophobicity [TABLE 2]. Note that nitrogen is due to adsorbed proteins, thus N/C ratio is a parameter used to estimate adsorbed amount of proteins.

N/C and θ of both carbon substrata with adsorbed collagen are similar suggesting that neither initial hydrophobicity nor topography influence adsorption of collagen. The adsorbed collagen film is clearly visible on the surface of GC as a mesh of elongated fibrous features [FIG.1c]. On the other hand, any morphological changes are seen after collagen adsorption on LTI [FIG.2d]. This phenomenon is due to too high roughness of the carbon substrate, comparable with the size of collagen molecule [3].

N/C value of GC sample with adsorbed fibrinogen, twice

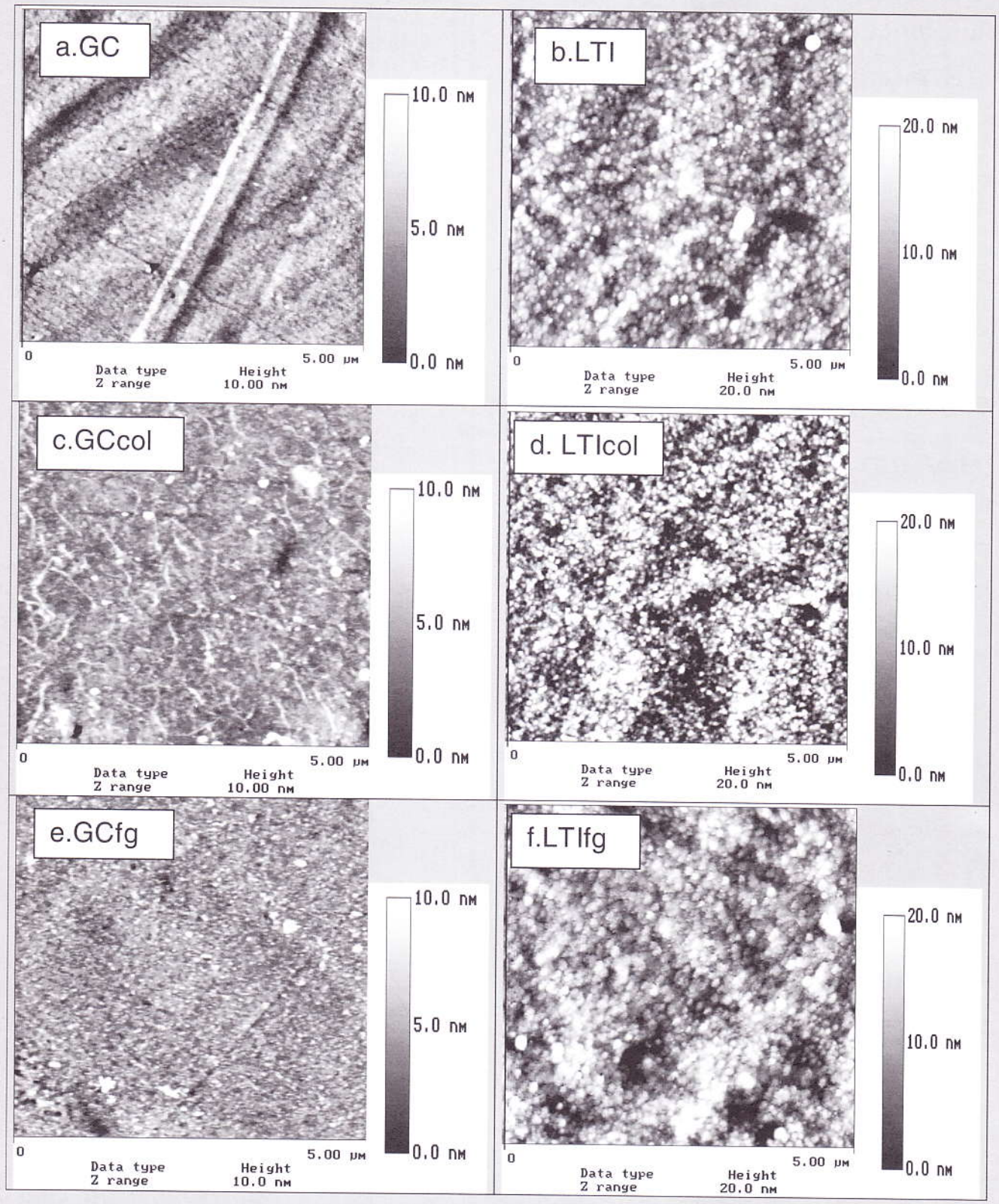


FIG.1. AFM topographic images recorded under water for GC (z-range: 10nm) and LTI (z-range: 20nm) before and after adsorption of collagen and fibrinogen.

higher than that of LTI [Table 2], suggests that lower initial hydrophobicity and/or lower roughness promotes adsorption phenomena. Adsorbed film on GC is smooth, homogeneous and continuous [FIG.1e], while any changes of LTI topography are visible after adsorption [FIG.1f] due to high substrate roughness, comparable to the size of fibrinogen (the same reason as in the case of collagen).

In conclusion we can say that processes of protein adsorption depend on the type of protein and properties of the substrate (chemical nature, topography). Surface properties of carbon substrata seem do not influence adsorption of collagen while they look to be important in the case of fibrinogen.

Acknowledgements

Financial support for this research was provided by Polish State for Scientific Research and Region Wallonne (Belgium) in the frame of Scientific and Technological cooperation Poland-Wallonia.

References

[1] Schakenraad JM, Busscher HJ: Cell-polymer interactions: the influence of protein adsorption. Colloids and Surfaces 1989;42:331-343.
[2] Tamada Y, Ikada Y: Effect of preadsorbed proteins on cell adhesion to polymer surfaces. Journal Colloid Interface Sci 1993;155:334-339.
[3] Kadler, K.E.; Holmes, D.F.; Trotter, J.A.; Chapman, J.A. Collagen fibril formation. Biochem J. 1996, 316,1-11.
[4] Arai T, Norde W. The behaviour of some model proteins at solid-liquid interfaces. 1. Adsorption from single protein solutions. Colloids and Surfaces 1990;5:1-15.
[5] Feng L, Andrade LD. Protein adsorption on low-temperature isotropic carbon: II. Effects of surface charge of solids. J Colloid Interface Sci 1994;166:419-426.

IN VIVO BIOCOMPATIBILITY OF CARBON FIBERS /PSU COMPOSITE

J Pilch*, I.Bielecki*, M Błażewicz**, E.Pamuła**, T. Gierek*, M. Maliński***

* Silesian Academy of Medicine
**Faculty of Material Science and Ceramics, University of Mining and Metallurgy.
***Sillesian Technical University

In laryngology for treatment of tissue of larynx resulting from cancer or injuries synthetic materials are becoming frequently used. In the decade there have been made trials with allogenic materials application in larynx and trachea reconstruction such as silastic, teflon and bioglass. Reconstruction of the loss larynx tissue requires recreation of natural anatomic conditions. This is possible when the properties of an implant material are similar to cartilage tissue i.e. it preserves the appropriate shape end elasticity,and its microstructure enablesconnective tissue of larynx to penetrate into micropores of the implant.
Much work have been done on the materials used for attificial tracheas, but a precise machanical evaluation of these structures has not yet been performed.
The present study examined biocompatibility of two types of composite materials which have different mechanical properties. We determined the mechanical properties of implant materials and compared them with native larynx.
Composite materials have been prepared using polysulfone and two type carbon fibers differing in their form (carbon tissue, carbon unwoven fabric) .Two types of materials were prepared; unwoven fabric / PSU - K_w, unwoven fabric / carbon tissue / PSU - K_{wt}. The results of tensile strength and Youngs modulus of two kind of materials exhibits that K_w composite has lower strengh and modulus compare to K_{wt} materials.
The composite implants has been used to reconstruction of experymentaly prepared defects in the thyroid cartilage of the sheep. The tissue samples removed from the implant site together with adjoining tissue were subjected to routine histological analysis. Tissue section were stained with hematoxylin and eosin (H&E). A morphological description of the tissue surrounding and growing into the implants was made.
The nature of interaction between the biological environment and composite implants is clerly influenced by type of implants. The material denoted as K_w having lower Youngs modulus leads to a faster and more intesity tissue response, which simultaneously can influence regenration and repair time of larynx tissue. The histological inspection has shown the formation of connective tissue capsule with numerous fibrocytes and collagen fibers filling the defect.
This study showed that biological behaviour of composite implants may depend not only their chemical state but also on mechanical properties of biomaterials.

References

[1] Błażewicz M., Błażewicz S., Konieczna B., Pamuła E., Nowy materiał dla laryngologii Inżynieria Biomateriałów 2001. 77 - 79.
[2] Błażewicz S., Pamuła E., Maliński M., Pilch J., Bielecki I., Hybrid composite implants in laryngology Prace Mineralogiczne 2000, 89, 19 - 25.
[3] Flint P., Corio R.,Cummings C., Comparison of soft tissue response in rabit following laryngeal implantation with hydroxylapatitue, silicone rubber and teflon, Ann-Otol-Rhinol-Laryngol. 5, 106, (1997), 399-407
[4] Righi P., Wilson R., Gluckman J., Thyroplasty using a silicone elastomer implant. Otolaryngol. Clin. North. Am. (1995), 28, 2, 309-316

TEORETYCZNO DOŚWIADCZALNA ANALIZA STABILNOŚCI ENDOPROTEZ STAWU BIODROWEGO

Wojciech Więckowski, Monika Gierzyńska - Dolna

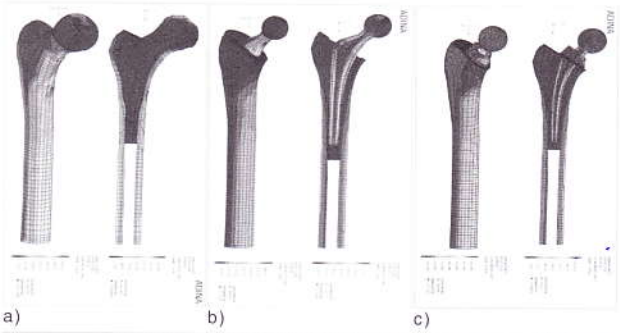
Instytut Obróbki Plastycznej,
Inżynierii jakości i Bioinżynierii
Politechnika Częstochowska w Częstochowie

Wprowadzenie

Pomimo znacznego postępu w zakresie konstruowania endoprotez stawu biodrowego jak też stosowania nowych rodzajów biomateriałów, w dalszym ciągu znaczna część zabiegów kończy się niepowodzeniem objawiającym się utratą stabilności trzpienia lub panewki endoprotezy [1]. Zastosowanie nowoczesnego oprogramowania inżynierskiego, opartego na metodzie elementów skończonych, wprowadziło ogromny postęp w zakresie modelowania układów biologicznych jakim jest staw biodrowy [2,3,8]. Badania te ukierunkowane są głównie na optymalizację konstrukcji implantów [4], jak też zastosowaniu nowych materiałów zarówno na trzpień endoprotezy jak i parę trącą "głowa-panewka" [7].

Obliczenia numeryczne rozkładu naprężeń w układzie kość-cement-endoproteza stawu biodrowego

Analizie numerycznej poddano trzy typy endoprotez cementowych: Weller, Centrament oraz Centega firmy Aesculap. Obliczenia przeprowadzono dla trzech rodzajów materiału trzpienia; stopu CoCrMo, Ti6Al4V oraz Ti-35Nb-5Ta-7Zr [5]. Model geometryczny kości udowej opracowany został na podstawie danych udostępnionych przez Instituti Ortopedici Rizzoli z Bolonii. W modelu zostały wyróżnione dwa obszary zajmowane przez: kość korową oraz kość gąbczastą, które modelowano jako materiał sprężysty izotropowy. W modelu obciążeniowym założono oddziaływanie sił przyłożonych do powierzchni główki endoprotezy P1=2.47BW oraz krętarza wielkiego kości udowej



RYS.1. Rozkład naprężeń zredukowanych wg Hubera [MPa]: a) w kości udowej prawidłowej, b) trzpień typu Weller, c) trzpień typu Centrament.
FIG.1. Reduced stress distribution [MPa]: a) femur without implant, b) Weller type stem, c) Centrament type stem.

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL ANALYSIS OF HIP JOINT ENDOPROSTHESES STABILITY

Wojciech Więckowski, Monika Gierzyńska - Dolna

Institute of Metal Working,
Quality Engineering and Biomechanics
Technical University of Częstochowa

Introduction

Despite of considerable progress in a field of designing hip joint endoprostheses and developing new biomaterials, still significant amount of procedures fails due to loss of endoprosthesis acetabulum or stem stability [1]. Modern engineering software based on the Finite Elements Method has brought a great progress in the field of modeling the biological systems i.e. hip joints. [2,3,8]. These tests are mainly directed towards optimization of implant construction [4] and use of new materials for both the endoprosthesis stem and a frictional pair "head-acetabulum" [7].

Numerical calculation of stress distribution in the bone-cement-hip joint endoprosthesis system

Three types of cement endoprostheses: Weller, Centrament and Centega (Aesculap) have been subjected to the numerical analysis. Calculations have been performed for three different stem materials: CoCrMo alloy, Ti6Al4V and Ti-35Nb-5Ta-7Zr [5]. The geometrical model of femur has been elaborated on the basis of the data given by Insituti Ortopedici Rizzoli, Bologna. In the model two regions occupied by cortical and cancellous bones have been distinguished and modeled as isotropic elastic material. In the loading model force imposed to the endoprosthesis head has been assumed a P1=2.47BW and force imposed to the femur - P2=1.55BW [2, 11].

In FIGURE 1 some hypothetical calculation results of Huber's reduced stress distribution in the analyzed models for stems made of CoCrMo alloy have been shown.

Fatigue tests of the bone-cement-implant system

One of the main reasons of hip arthroplasty failure seems to be the loosening of endoprosthesis stem in the adjacent zone. Cement adjacent zone, in contrast to both implant and the bone (having ability to self-reconstruction), is the most susceptible to fatigue failure. Fatigue susceptibility of the cement zone can additionally increase if the defects or imperfection generating stress concentration are present [6]. The tests have been performed on the simulator allowing static and dynamic tests of fatigue life of the joint of hip endoprosthesis and human femur (FIG.2).

Radiological assessment has been used to determine the implant stability. Therefore radiographs were made every 1.5·106 loading cycles. Tests were terminated after N=10.5·106 cycles.

P2=1.55BW [2,11].

RYS.1 przedstawia przykładowe wyniki obliczeń rozkładu naprężeń zredukowanych wg Hubera w analizowanych modelach dla trzpieni wykonanych ze stopu CoCrMo.

Badania zmęczeniowe układu kość - cement- implant

Jedną z głównych przyczyn niepowodzeń alloplastyki stawu biodrowego jest obluzowanie trzpienia endoprotezy w strefie przylegania. Cementowa strefa przylegania w przeciwieństwie do implantu jak i do kości, która posiada zdolność do samoprzebudowy, jest najbardziej podatna na zniszczenie zmęczeniowe. Podatność strefy cementowej na zniszczenie może dodatkowo wzrastać jeśli obecne są defekty lub pustki, wywołujące koncentracje naprężeń [6]. Badania prowadzone są na symulatorze umożliwiającym badania statyczne jak i dynamiczne trwałości połączenia endoprotezy stawu biodrowego z kością udową człowieka (RYS.2).

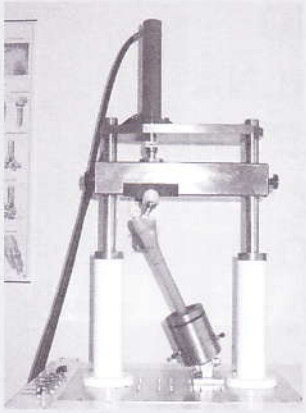
Do określenia stabilności implantu zastosowano ocenę radiologiczną. W tym celu wykonywano radiogramy badanego układu po każdorazowej 1,5·106 liczbie cykli obciążenia. Badania zakończono po liczbie cykli N = 10,5·106.

Wnioski

Wartości naprężeń zredukowanych występujące w obszarze kości są jednym z czynników wpływających na występujące w niej procesy adaptacyjne. Różnice we własnościach mechanicznych oraz geometrii analizowanych trzpieni endoprotez wpływają znacząco na zmiany stanu naprężenia występującego w rozpatrywanych układach.

Podziękowania

Praca finansowana jest przez Komitet Badań Naukowych - projekt badawczy T08A 041 20



RYS.2. Widok stanowiska badawczego
FIG.2. Test stand view.

RYS.3. Radiogram układu kość-cement-implant
FIG.3. Radiograph of the bone-cement-implant system

Discussion

Reduced stresses values present in the bone region are one of the factors affecting the adaptive processes there. Differences in the mechanical properties and geometry of the analyzed endoprostheses stems influenced significantly on changes of the stress state in the discussed systems.

Acknowledgements

These investigations are supported by the Polish State Committee for Scientific Research - project No: T08A 041 20

Piśmiennictwo References

[1]. Biliński P., Wolański R., Gumański R., Mątewski D.: Wyniki leczenia zmian zwyrodnieniowych stawu biodrowego endoprotezoplastyką cementową Wellera. Chirurgia Narządów Ruchu i Ortopedia Polska, LXI, Supl. 3a, 17-20, 1996

[2]. Będziński R.: Biomechanika inżynierska, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław

[3]. Prendergast P. J.: Finite element models in tissue mechanics and orthopaedic implant design, Clinical Biomechanics, Vol. 12, No 6, pp 343-366, 1997

[4]. Dietrich M., Kedzior K., Skalski K.: Design and manufacturing of the human bone endoprostheses using computer-aided system, Journal of Theoretical and applied mechanics, No 3, Vol. 37, 1999

[5]. Marciniak J.: Biomateriały, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002

[6]. Hollister S. J., Czynniki mechaniczne wpływające na wyniki leczenia w całkowitej endoprotezoplastyce stawu, Aktualności Ortopedyczne, Tom 2, Nr 1, 1997

[7]. Gierzyńska-Dolna M.: Tribological problems in natural and artificial human joints. Inżynieria Biomateriałów, 1997, Nr 1, s. 8-12

[8]. Więckowski W., Gierzyńska-Dolna M.: "Wpływ rodzaju materiału endoprotezy stawu biodrowego na rozkład naprężeń w układzie kość-cement-implant" Acta of Bioengineering and Biomechanics, vol. 3, Suppl. 1, 2001

TRIBOLOGICZNE ASPEKTY DOBORU MATERIAŁÓW NA ELEMENTY TRĄCE ENDOPROTEZ

Monika Gierzyńska - Dolna

Instytut Obróbki Plastycznej,
Inżynierii Jakości i Bioinżynierii
Politechnika Częstochowska w Częstochowie

Wprowadzenie

Endoprotezoplastyka stawów jest powszechnie uznawanym i stosowanym zabiegiem chirurgicznym przywracającym pacjentowi sprawność ruchową kończyn. Wg prognoz demograficznych w okresie najbliższych 10-20 lat ilość pacjentów wymagających zabiegu endoprotezoplastyki ulegnie prawdopodobnie podwojeniu. Wynika to zarówno z wydłużającego się okresu życia człowieka, postępującego skażenia środowiska jak też rosnącej ilości kolizji samochodowych.

Do głównych problemów, wymagających rozwiązania w endoprotezoplastyce należą: zwiększenie trwałości endoprotez, ograniczenie ilości powstających produktów zużycia.

Procesy zużycia występujące w endoprotezoplastyce stawów

Trwałość zaimplantowanych endoprotez zależy od wielu czynników: konstrukcyjnych, materiałowych, technologicznych i biologicznych. Problemem który nie został dotychczas rozwiązany jest dobór materiałów na elementy trące. Jak to wykazały liczne badania laboratoryjne i kliniczne najsłabszym elementem endoprotez są części wykonane z polietylenu. W endoprotezach stawu biodrowego są to panewki, w endoprotezach stawu kolanowego są to wkładki polietylenowe.

Do głównych wad polietylenu należy zaliczyć:
- małą odporność na zużycie,
- podatność na pełzanie,
- zmianę własności strukturalnych (stopnia krystaliczności) i mechanicznych pod wpływem obciążenia i wielokrotnej sterylizacji,
- niekorzystne oddziaływanie produktów zużycia (cząstek PE) na organizm ludzki.

Na RYS.1 pokazano przykład zużytej powierzchni panewki polietylenowej pobranej w czasie zabiegu reimplantacji. Na RYS.2 pokazano wygląd produktów zużycia.

Pomimo wielu wad materiał ten UHMWPE jest w dalszym ciągu stosowany na elementy trące endoprotez z uwagi na niski współczynnik tarcia.

Nowe materiały proponowane na elemanty trące endoprotez stawu biodrowego

Celem wyeliminowania niedogodności związanych ze stosowaniem UHMWPE na elementy trące, firmy zachod-

TRIBOLOGICAL ASPECTS OF MATERIAL SELECTION FOR FRICTIONAL ELEMENTS OF ENDOPROSTHESES

Monika Gierzyńska - Dolna

Institute of Metal Working,
Quality Engineering and Biomechanics
Technical University of Częstochowa

Introduction

Arthroplasty of joints is a commonly recognized chirurgical operation bringing a patient to limb movement ability. According to the demographic prognosis the amount of the patients needing arthroplasty will double within 10-20 years. It is a result of elongation of human life, increasing environmental contamination and also numerous car collisions.

The main problems of arthroplasty needed to be solve are:
- increase of endoprostheses durability,
- limitation of wear products.

Wear processes occurring in joint arthoplasty

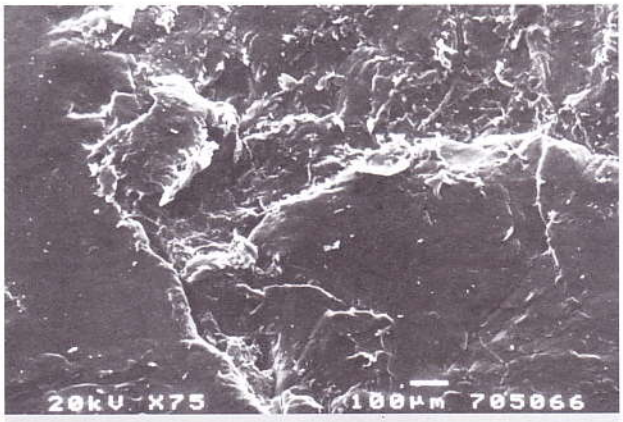
Durability of implanted endoprostheses depends on many factors such as: structural, material, technological and biological. A selection of materials for frictional elements is a problem, which has not been solved yet. According to the numerous laboratory and clinical tests polyethylene parts are the weakest elements of endoprostheses. The acetabular cups in the hip endoprostheses and the polyethylene inserts in the knee endoprostheses are such elements. The main disadvantages of polyethylene are as following:
- low wear resistance,
- creep compliance,
- change in structural (degree of crystallinity) and mechanical properties affected by loading and repeated sterilization,
- unfavourable effect of wear products (polyethylene debris) on the human body.

In FIGURE 1, for example, a surface of the worn polyethylene cup, which has been removed during the reimplantation, has been shown. FIGURE 2 shows wear products.

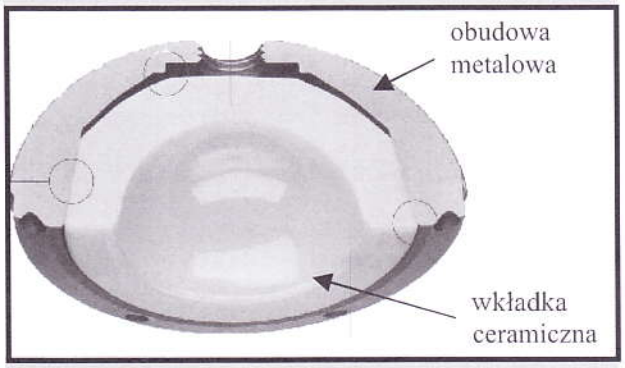
In spite of many disadvantages UHMWPE material is still used for frictional elements for the sake of low friction coefficient.

New materials, which are proposed for frictional elements of the HIP endoprostheses

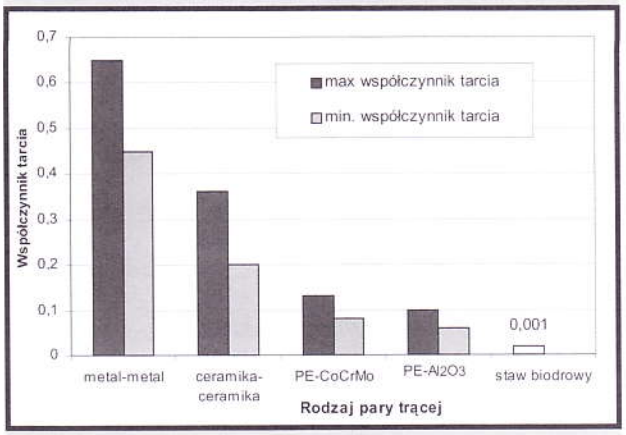
In order to eliminate some inconvenience connected with using UHMWPE for frictional elements West firms propose to replace polyethylene by ceramics. In FIGURE 3, for example, a new solution of endoprosthesis cup with the ceramic insert fixing in a metal casing (Aesculap company)



RYS.1. Topografia powierzchni zużytych panewek pobranych od człowieka w czasie zabiegu reimplantacji.
FIG.1. A surface of the worn polyethylene cup, which has been removed during the



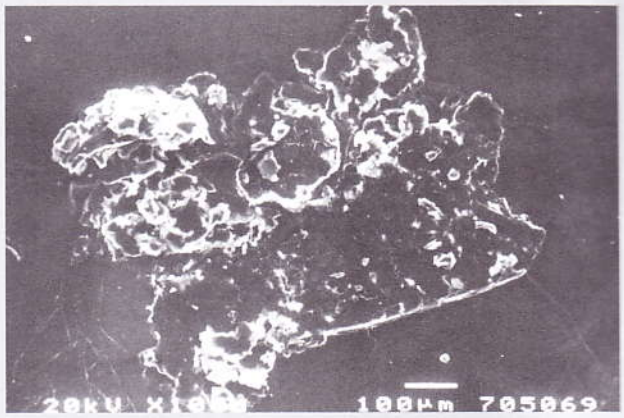
RYS.3. Panewka endoprotezy stawu biodrowego z wkładką ceramiczną firmy AESCULAP [1].
FIG.3. Acetabular cup of hip endprosthesis with a ceramic insert. (AESCULAP company [1])



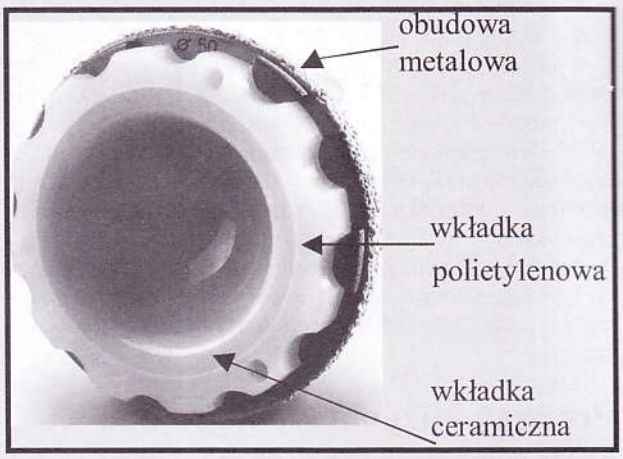
RYS.5. Wyniki pomiarów współczynnika tarcia uzyskane na symulatorze stawu biodrowego.
FIG.5. The results of friction coefficient obtained from the test stand of hip joint

nie proponują zastąpienie polietylenu, ceramika. Na RYS.3 pokazano przykładowo nowe rozwiązanie panewek endoprotez z wkładką ceramiczną mocowaną w obudowie metalowej firmy Aesculap. Na RYS.4 pokazano sposób mocowania wkładki ceramicznej z przekładką polietylenową firmy BIOMET-MERCK. Są również doniesienia literaturowe o stosowaniu panewek metalowych.

Zastąpienie pary trącej: "metal- UHMWPE" czy też "ceramika- UHMWPE" przez parę trącą "ceramika-ceramika" ma ograniczyć zużycie. Brak jest doniesień literaturowych o oporach tarcia. Z badań laboratoryjnych prowadzonych w Inst. Obr. Plast. Inż. Jak. i Bio. Politechniki Częstochow-



RYS.2. Produkty zużycia panewek polietylenowych z badań na symulatorze stawu biodrowego. Mikroskop scaningowy.
FIG.2. Wear products of polyethylene cups, which were created during the laboratory tests on the



RYS.4. Panewka endoprotezy stawu biodrowego z wkładką polietylenową i ceramiczną firmy BIOMET MERCK [2].
FIG.4. Acetabular cup of hip endprosthesis with the polyethylene and ceramic inserts (BIOMET MERCK [2])

has been shown. FIGURE 4 shows the way of fixing the metal and ceramic inserts (BIOMET MERCK company). There are also some literature reports on applying the metal cups.

Replacing of the frictional pair: "metal - UHMWPE" or "ceramics - UHMWPE" by the "ceramics- ceramics" or "metal - metal" ones should limit their wear. There are no any reports on frictional resistance.

According to the laboratory tests, which were carried out in the Institute of Metal Working, Quality Engineering and Bioengineering of Technical University of Częstochowa on the test stand of hip joint, frictional resistance in the above-mentioned frictional pairs are high. Test results of friction coefficient are illustrated in FIGURE 5.

As it is shown in FIGURE 5 the most disadvantageous frictional pair is the "metal - metal" one.

Results

1) Kind of material used for frictional elements of endoprostheses has an essential influence on their durability.
2) During selection of materials for frictional pair it is necessary to take into consideration wear products and their effect on a human body.

skiej na symulatorach stawu biodrowego wynika, iż opory tarcia w tych parach trących są duże. Wyniki pomiarów współczynnika tarcia na symulatorze ilustruje RYS.5.

Jak to ilustruje RYS.5 najbardziej niekorzystną jest para trącą typu "metal-metal".

Wnioski

1) Rodzaj zastosowanych materiałów na elementy trące endoprotez ma istotny wpływ na ich trwałość.
2) Przy doborze materiałów na pary trące należy uwzględnić i analizować oddziaływanie produktów zużycia na organizm ludzki.

Piśmiennictwo References

[1] Prospekty firmy AESCULAP,
[2] Prospekty firmy BIOMET-MERCK

WPŁYW STERYLIZACJI NA ADHEZJĘ LUDZKICH FIBROBLASTÓW DO BIOMATERIAŁÓW

Agnieszka Sowińska, Bożena Cukrowska, Elżbieta Czarnowska

Zakład Patologii,
Instytut-Pomnik Centrum Zdrowia Dziecka, Warszawa

Wstęp

Ocena adhezji komórek do podłoża jest jednym z parametrów umożliwiających weryfikację materiału pod względem jego zastosowań w medycynie jako biomateriał. Proces adhezji komórek na biomateriale jest możliwy jeśli na jego powierzchni odłożą się białka substancji pozakomórkowej oraz zostaną aktywowane na powierzchni komórek receptory dla białek adhezyjnych. Jednym z białek pośredniczących w procesie adhezji komórek jest fibronektyna a głównym receptorem dla niej jest integryna a5b1. Receptory po połączeniu z odpowiednimi ligandami skupiają się i tworzą w miejscach najsilniejszej adhezji do substratu tzw. płytki adhezyjne. Sterylizacja jest ważnym czynnikiem wpływającym na interakcję biomateriałów z tkanką. Zależnie od zastosowanej metody może ona zmieniać topografię, energię lub zwilżalność powierzchni co w efekcie wpływa na adhezję [1], proliferację i żywotność komórek [2].

Przedmiotem naszych badań było określenie wpływu różnych rodzajów sterylizacji na adhezję ludzkich fibroblastów do próbek wykonanych ze stopu tytanu Ti-1Al-1Mn oraz z wytworzonymi warstwami powierzchniowymi typu TiN i $(Ti,Ni)_3P$. Zdolność adhezyjną komórek badano mierząc ekspresję fibronektyny oraz jej receptora - integryny a5b1 przy użyciu cytometrii przepływowej [3].

Materiały i metody

W doświadczeniu użyto próbki o średnicy 20 mm i grubości 3mm wykonane ze stopu tytanu Ti-1Al-1Mn oraz z wytworzonymi w warunkach wyładowania jarzeniowego warstwami typu TiN i $(Ti,Ni)_3P$. Próbki poddano sterylizacji w autoklawie (para wodna, temperatura 134°C, ciśnienie 1400 hPa, 30 min.) w 10 cyklach lub sterylizacji plazmowej (nadtlenek wodoru, temperatura 54°C, ciśnienie 7 hPa, 1 godz.) w 1 cyklu. Zastosowany rodzaj sterylizacji wybrano na podstawie wcześniejszych badań wskazujących, że wie-

EFFECT OF STERILIZATION ON ADHESION OF HUMAN FIBROBLASTS TO BIOMATERIALS

Agnieszka Sowińska, Bożena Cukrowska, Elżbieta Czarnowska

Pathology Department,
The Children's Memorial Health Institute, Warsaw

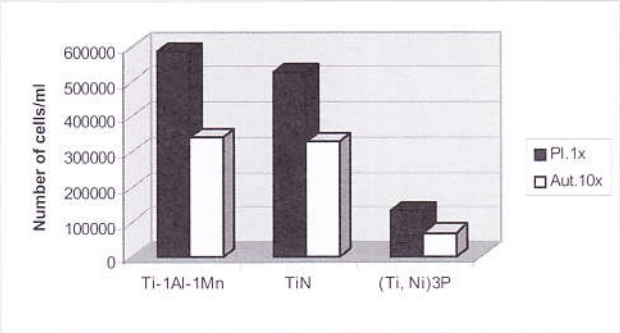
Introduction

Adhesion of cells to a substrate is one of the prerequisites for assuming the applicability of biomaterials for medical applications in humans. Adhesion depends on adsorption of protein on the material's surface and activation of cell membrane receptors for the adhesion proteins belonging to integrin superfamily. One of the extracellular proteins adsorbed on the material is a fibronectin, which interacts with integrin a5b1. When they are link, a cluster of focal adhesion plaques is formed. Sterilization is an important factor influencing the interaction between the tissue and biomaterial by modifying surface topography, energy and wettability affecting adhesion [1], proliferation and viability [2] of cells.

In the present study, we evaluated the influence of various sterilization processes on adherence of human fibroblasts to Ti-1Al-1Mn titanium alloy and to surface layers of the TiN or $(Ti,Ni)_3P$ type. Cell adhesive ability was analysed by measuring the expression of fibronectin and its receptor, integrin a5b1 by flow cytometry [3].

Materials and methods

Specimens in the shape of discs, 20 mm in diameter and 3 mm thick prepared from titanium alloy with TiN or $(Ti,Ni)_3P$ surface layers produced under glow discharge conditions were exposed to sterilization in a steam autoclave (steam,134°C, 1400 hPa, 30 min) in one cycle or in plasma-sterrad 100 (hydrogen superoxide, 54°C, 7 hPa, 1h) in ten cycles. These types of sterilization were chosen based on the results of our previous investigations showing that multiple sterilization in steam intensively affects TiN surface topography resulting in decreased proliferation and viability of fibroblasts, while plasma sterilization increased



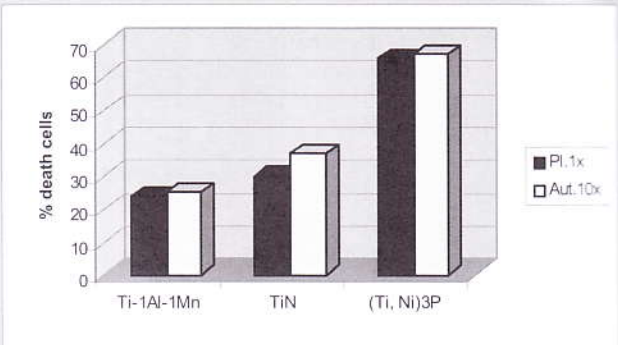
RYS.1. Ilość fibroblastów zliczona w komorze Burckera
FIG.1. Total number of fibroblasts counted in Burcker's camera

lokrotna sterylizacja w parze wodnej zmieniając topografię powierzchni TiN wpływała negatywnie na proliferację i żywotność fibroblastów, podczas gdy sterylizacja plazmowa podwyższając energię powierzchniową stwarzała korzystne warunki dla wzrostu komórek [2,4,5]. Ludzkie fibroblasty otrzymane ze skóry przedramienia i hodowane w płynie inkubacyjnym Dulbecco z dodatkiem cielęcej surowicy płodowej oraz antybiotyków, w wilgotnej atmosferze 95% powietrza i 5% CO_2 nanoszono na próbki w ilości 5x105/ml i inkubowano 48 godzin. Fibroblasty odzyskiwano za pomocą nieenzymatycznego odczynnika Cell Dissociation Solution (Sigma). Po przemyciu komórek określono ich żywotność metodą chłonięcia błękitu trypanu. Po policzeniu komórek w komorze Burckera znakowano je przeciwciałami anty-ludzka fibronektyna - fikoerytryna (PE) i anty-receptor fibronektyny-PE (CD49e-PE). Ekspresję receptorów mierzono po podaniu jodku propidyny z wykorzystaniem cytometru przepływowego firmy Becton Dickinson [3].

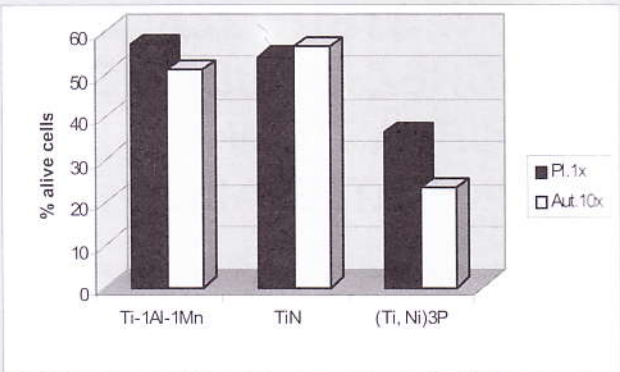
Wyniki i dyskusja

Analiza ilości fibroblastów i ich żywotności wykazała, że liczba komórek odzyskanych z próbek $(Ti,Ni)_3P$ (RYS.1) i ich żywotność (RYS.2) były mniejsze niż z próbek Ti-1Al-1Mn i TiN. Ilość i żywotność fibroblastów odzyskanych z próbek Ti-1Al-1Mn i TiN były porównywalne. Wyniki analizy w cytometrze przepływowym potwierdzają badania w komorze Burckera (RYS.3). Badania w cytometrze przepływowym fibroblastów inkubowanych na próbkach ze stopu tytanu oraz pokrytych warstwami TiN lub $(Ti,Ni)_3P$, zarówno po sterylizacji w plazmie, jak i w autoklawie nie wykazały obecności fibronektyny na powierzchni komórek. Białko to prawdopodobnie pozostało na powierzchni badanych materiałów. Ponadto dane uzyskane z analizy ekspresji receptora fibronektyny nie wykazały statystycznych różnic, zarówno pod względem rodzaju próbek, jak i sterylizacji.

W świetle uzyskanych wyników można przypuszczać, że fibroblasty wykazujące najsilniejszą adhezję pozostały na powierzchni materiału a analizie poddano komórki, które łatwiej odklejały się. Jeśli tak, to powierzchnia typu $(Ti,Ni)_3P$ bez względu na zastosowaną metodę sterylizacji stwarza najkorzystniejsze warunki dla adhezji komórek. Kontynuowane w tym zakresie badania z zastosowaniem mikroskopu fluorescencyjnego wykorzystującego światło odbite umożliwią bezpośrednie zbadanie białek na powierzchni materiału i ekspresję receptorów na powierzchni komórek. Należy ponadto podkreślić, że warstwy powierzchniowe typu $(Ti,Ni)_3P$ charakteryzują się dobrą odpornością korozyjną oraz znacznie lepszą niż stopy tytanu odpornością na zużycie przez tarcie [4,5], co stwarza podstawę do ich zastosowania w medycynie.



RYS.2. Komórki martwe w populacji fibroblastów liczonej w komorze Burckera
FIG.2. Dead cells in the population of fibroblasts counted in Burcker's camera



RYS.3. Zywe fibroblasty w populacji badanej w cytometrze przepływowym
FIG.3. Percent of living fibroblasts in the cell population based on flow cytometry

surface energy, improving the surface affinity for cells [2,4,5]. Human skin fibroblasts cultured in Dulbecco medium (Sigma) supplemented with 15% foetal bovine serum, antibiotics and antifungal agents, in atmosphere 95% air and 5% CO_2 were plated on samples in an amount of 5x105/ml and incubated for 48 hours. The cells were harvested from the culture by nonenzymatic chemical Cell Dissociation Solution (Sigma). Their viability was analysed with trypan blue staining and counted using a Burcker's camera. The cells were then marked with anti-human fibronectin - phycoerythrin (PE) and anti-fibronectin receptor -PE (CD49e-PE) antibodies and analysed using a Becton Dickinson flow cytometr after addition of propidium iodide [3].

Results and discussion

Data show that the number of fibroblasts (FIG.1) and their viability (FIG.2) was lower on samples with a $(Ti,Ni)_3P$ type layer than on titanium alloy or samples with a TiN layer. The number and viability of cells retrieved from a Ti-1Al-1Mn alloy and from samples with a TiN layer were comparable. Flow cytometry analysis was in agreement with results obtained using Burcker's camera (FIG.3). Fibroblasts incubated on titanium alloy samples or with TiN or $(Ti,Ni)_3P$ layer sterilised either in plasma or in a steam autoclave did not present fibronectin on the cell surface. This protein probably remained on the surface of the material. Analysis of fibronectin receptor expression showed lack of significant differences in relation to sample type and sterilisation.

It can be assumed that fibroblasts characterised by high strength of cell-material adhesion remained on the material surface and that we actually analysed the cells with weak adherence to the material. If so, this means that the $(Ti,Ni)_3P$ surface layer presents high surface affinity for cell adhe-

Podziękowania

Badania finansowane przez Komitet Badań Naukowych - projekt nr 7T08C 01918

Piśmiennictwo References

[1]. Doundoulakis JH, D.M.D., M.S., J. Prosth. Dent, 58(4): 471-478, 1987.
[2]. Czarnowska E, Wierzchoń T, Sowińska A, et al., Annales Academiae Medicae Silesiensis, Supl. 31: 87-92, 2000.
[3]. Lopes MA, Knowles JC, Kuru L, et al., J. Biomed. Mater. Res., 41: 649-656, 1998.
[4]. Czarnowska E, Wierzchoń T, Sikorska A, et al., EuroMat 2001 Conference Proceedings, Rimini 310-315, 2001
[5]. Wierzchoń T, Czarnowska E, Sikorska E, et al., 15th Int. Symp. Plasma Chemistry Proceedings, Orleans, France, 5: 2001-2006, 2001

WPŁYW OBRÓBEK JARZENIOWYCH NA STRUKTURĘ, WŁAŚCIWOŚCI I BIOZGODNOŚĆ WARSTW NIKLOWO - FOSFOROWYCH NA STOPIE TYTANU Ti-1Al-1Mn

E. Sikorska-Matysiak*, E. Czarnowska**T. Wierzchoń*

*Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska, Warszawa.
**Instytut Pomnik "Centrum Zdrowia Dziecka", Warszawa.

Wprowadzenie

Tytan i jego stopy charakteryzują się bardzo dobrą odpornością korozyjną, biozgodnością, dobrą wytrzymałością zmęczeniową oraz niską gęstością, co kwalifikuje ten materiał do grupy najbardziej perspektywicznych biomateriałów metalicznych. Wymaga on jednak dodatkowej obróbki powierzchniowej ze względu na niską odporność na zużycie przez tarcie, a także zjawisko przechodzenia tytanu do otaczających tkanek [1,2,3].

W artykule przedstawiono wyniki badań metalograficznych, mikrotwardości, składu fazowego, odporności na zużycie przez tarcie i korozję oraz badania biologiczne in vitro prowadzone na ludzkich fibroblastach warstw kompozytowych typu $(Ti,Ni)_3P+Ti_3P+(Ti,Ni)$ wytworzonych na stopie tytanu Ti-1Al-1Mn poprzez połączenie chemicznego niklowania bezprądowego z obróbką jarzeniową [3,4].

Metodyka badawcza

Próbki ze stopu tytanu Ti-1Al-1Mn o następującym składzie chemicznym (1.0%Al, 0.9%Mn, 0.3%Cr, 0.3%Fe, 0.12%Si, reszta Ti) zostały pokryte warstwą niklowo-fosfo-

sion independent of sterilization. Taking into consideration that $(Ti,Ni)_3P$ surface layers are characterised by good corrosion resistance and significantly better wear resistance than titanium alloy [4,5] it can be assumed that these layers produced on titanium alloy could find applications in medicine.

Acknowledgements

These investigation are supported by the Polish State Committee for Scientific Research - project 7T08C1918

EFFECT OF GLOW-DISCHARGE ASSISTED TREATMENTS ON THE STRUCTURE, ROPERTIES AND BIOCOMPATIBILITY OF THE NICKEL-PHOSPHORUS LAYERS FORMED ON A TITANIUM ALLOY Ti-1Al-1Mn

E. Sikorska-Matysiak*, E. Czarnowska**,T. Wierzchoń*

*Faculty of Materials Science, Warsaw University of Technology, Warszawa, Poland.
**The Children's Memorial Health Institute, Warsaw, Poland.

Introduction

Titanium and its alloys are characterised by a very good corrosion resistance, good biocompatibility, high fatigue strength and low density, properties which qualify these materials to be included in the group of the most prospective metallic biomaterials. Because, however of their low frictional wear resistance and the release of elements of titanium alloys into the surrounding human tissues, they require an additional surface treatment [1,2,3].

The paper presents the results of examination of the properties of composite layers of the $(Ti,Ni)_3P+Ti_3P+(NiTi)$ type produced on Ti-1Al-1Mn titanium alloy by a combination of electroless chemical nickel plating and a glow-discharge assisted treatment. The properties examined included: metallographical features, microhardness, phase composition, resistance to frictional wear and corrosion, and in vitro biological properties[3,4].

Materials and methods

Titanium samples with chemical composition (1.0%Al, 0.9%Mn, 0.3%Cr, 0.3%Fe, 0.12%Si, Ti-balance) were

rową metodą chemiczną bezprądową. Następnie przeprowadzono obróbkę w warunkach wyładowania jarzeniowego w atmosferze argonu w temperaturze 700°C przy ciśnieniu w komorze roboczej 3 hPa w czasie 4h.

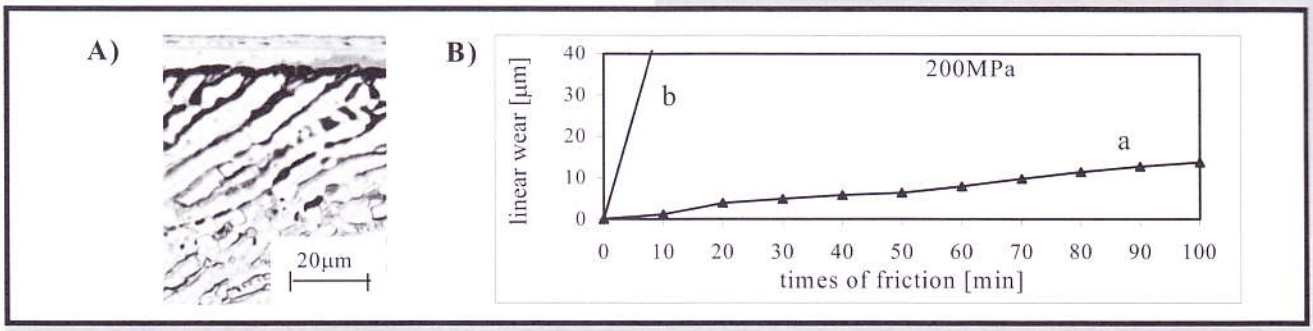
Wytworzone warstwy poddano badaniom:

- odporności korozyjnej metodą potencjodynamiczną w środowisku 0,5M NaCl i roztworze Dulbecco stosując skomputeryzowany zestaw do badań elektrochemicznych firmy Atlas-Sollich. Krzywe polaryzacji określano polaryzując badane próbki od potencjału -1000 mV z szybkością zmian potencjału -50 mV/min. Elektrodą odniesienia była nasycona elektroda kalomelowa (NEC).
- metalograficznym z zastosowaniem mikroskopu Neophot 2.
- biozgodności w warunkach in vitro prowadzonych na ludzkich fibroblastach hodowanych przez 12 dni w płynie inkubacyjnym Dulbecco z dodatkiem płodowej surowicy cielęcej i antybiotyków, w atmosferze 95% powietrza i 5%CO_2 w temperaturze 37°C. Liczbę komórek zliczano w komorze Burkera. Wykonano również mikroanalizą składu pierwiastkowego komórek i płynów inkubacyjnych przy użyciu mikroanalizatora AN 10000 (Link System Oxford).
- zużycia przez tarcie metodą "trzy wałeczki + stożek"[5].

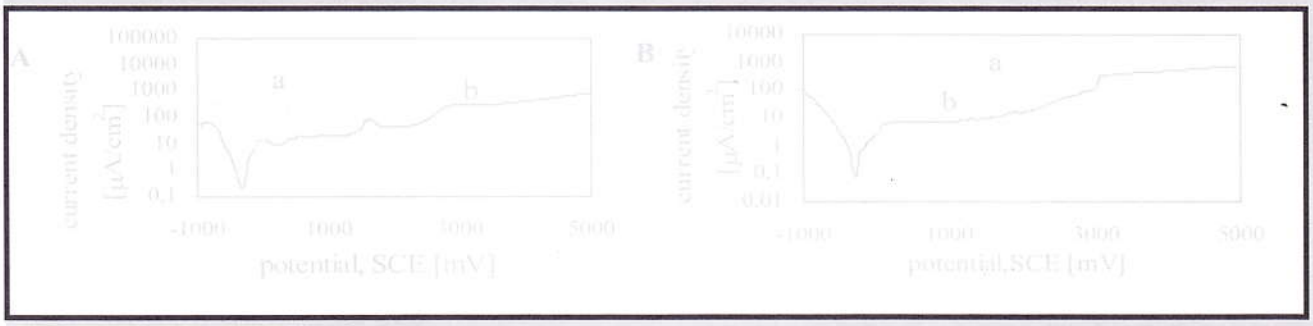
coated with a nickel-phosphorus layer by the chemical electroless method and then subjected to a glow-discharge assisted treatment carried out in an argon atmosphere at a temperature of 700°C under a pressure of 3hPa for 4 hours.

The surface layers obtained were examined regards:

- corrosion resistance by the potentiodynamic method in a 0.5 M NaCl and Dulbecco solution. The potentiodynamic curves were determined at a temperature of 25°C beginning from a potential of 1000 mV and passing towards the anodic direction with a potential varying rate of 50 mV/min and 10 mV/min within the potential region. A saturated calomel electrode (SCE) was used as the reference electrode.
- metallographic cross-sectional examination - by Neophot microscope.
- biocompatibility was examined in vitro, using human fibroblasts grown in a Dulbecco incubation fluid added with a foetal bovine serum and antibiotics, in an atmosphere composed of 95% of air and 5% of CO_2 at a temperature of 37°C. The number of cells was counted using a Burker's camera. The contents of elements in the cells and in the incubation fluids were analysed with the use of a microanalyser AN 10000 (Link System Oxford).
- resistance to frictional wear using the three rollers + taper method[5].



RYS.1. Mikrostruktura (A) oraz odporność na zużycie przez tarcie (B) warstw typu $(Ti,Ni)_3P+Ti_3P+(Ti,Ni)$(a) w porównaniu do stopu tytanu Ti-1Al-1Mn (b).
FIG.1. The microstructures of $(Ti,Ni)_3P+Ti_3P+(NiTi)$ layers (A) and a comparison of the values of the frictional wear resistance (B) of these layers (a) and of Ti-1Al-1Mn alloy (b).



RYS.2. Krzywe polaryzacji w 0,5M NaCl (A) i w roztworze Dulbecco (B) warstw typu $(Ti,Ni)_3P+Ti_3P+(Ti,Ni)$ (a) oraz stopu Ti-1Al-1Mn (b).
FIG.2. Polarisation curves determined in 0.5M NaCl (A) and in the Dulbecco (B) solution for $(Ti,Ni)_3P+Ti_3P+(NiTi)$ layers

Wyniki badań i dyskusja

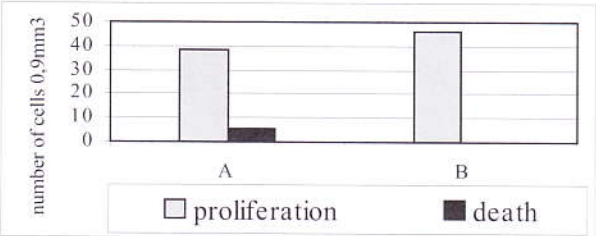
Na rysunku 1 przedstawiono mikrostrukturę warstw typu $(Ti,Ni)_3P+Ti_3P+(Ti,Ni)$ oraz wyniki badań odporności na zużycie przez tarcie. Twardość wytworzonej warstwy powierzchniowej wynosiła około 900HV0,05 (stopu tytanu ok.350HV0,05). Były to warstwy o wysokiej odporności na zużycie przez tarcie (RYS.1B) i na korozję (RYS.2), których topografie powierzchni, skład fazowy można kontrolować parametrami procesu [3].

Warstwy typu $(Ti,Ni)_3P+Ti_3P+(Ti,Ni)$ charakteryzują się dobrą biozgodnością (RYS.3.)

Results

FIGURE 1 shows the microstructure of $(Ti,Ni)_3P+Ti_3P+(NiTi)$ layers and the measured values of their frictional wear resistance. The hardness of the surface layers produced on titanium is about 900 HV0.05 (and those on the titanium alloy - about 350 HV 0.05). The layers have a high resistance to frictional wear and corrosion. Their surface topography and phase composition can be controlled by modifying the process parameters[3].

The $(Ti,Ni)_3P+Ti_3P+(NiTi)$ layers show a good biocompatibility (FIG.3).



RYS.3. Proliferacja i liczba komórek martwych w populacji fibroblastów na badanych materiałach po 12 dniach hodowli na stopie Ti-1Al-1Mn (A) i na warstwach typu (Ti,Ni)3P+Ti3P+(Ti,Ni) (B).
FIG.3. The proliferation and the number of dead cells in a fibroblast population after a 12 day culture on Ti-1Al-1Mn alloy (A) and on (Ti,Ni)3P+Ti3P+(NiTi) layer (B).

Jak wynika z RYS.3. w populacji fibroblastów rosnących na warstwach typu $(Ti,Ni)_3P+Ti_3P+(Ti,Ni)$ nie występowały komórki martwe, a liczba wszystkich komórek była wyższa niż na stopie tytanu. Mikroanaliza składu pierwiastkowego komórek i płynów inkubacyjnych z hodowli fibroblastów rosnących na próbkach pokrytych badaną warstwą nie wykazała w nich obecności Ni i Ti, co świadczy o ich odporności na korozję w warunkach biologicznych[3].

Warstwy typu $(Ti,Ni)_3P+Ti_3P+(Ti,Ni)$ mają charakter dyfuzyjny, charakteryzują się dobrą odpornością na zużycie przez tarcie i korozję, są biozgodne w warunkach in vitro oraz mogą chronić przed uwalnianiem składników stopu do otaczających komórek, tkanek i płynów.

Podziękowania

Praca finansowana jest przez KBN - projekt badawczy nr 7T08C 01918.

As can be seen from FIG.3, the fibroblast population growing on $(Ti,Ni)_3P+Ti_3P+(NiTi)$ layers does not contain dead cells and the total number of cells is higher than that in the population grown on Ti-1Al-1Mn alloy. A microanalysis of the element contents in the cells and in the incubation fluids, taken from the culture of the fibroblasts grown on the coated samples, does not show the presence of Ni and Ti, which provides evidence that, in this biological environment, the samples are resistant to corrosion[3].

The $(Ti,Ni)_3P+Ti_3P+(NiTi)$ layers have a diffusion character, are characterised by a good resistance to frictional wear and corrosion, are biocompatible under in vitro conditions and can prevent the release of the alloy constituents into the surrounding cells, tissues and fluids.

Acknowledgements

The study is supported by the KBN - grant No 7T08C 01918.

Piśmiennictwo References

[1]. J. J. Jacobs, A. K. Skipor, et al., "Release and excretion of metal in patients who have a total hip-replacement component made of titanium-base alloy"., J. Bone Joint Surg. 73A(1991)1475.
[2]. D. F. Williams, "Titanium: epitome of biocompatibility or cause for concern" J. Bone Joint Surg. 76B(1994)348.
[3]. T. Wierzchoń, E. Czarnowska, E. Sikorska, A. Sowińska,W. Wołczyński "Structure and properties of the multicomonent surface layers produced by combined methods under glow discharge conditions" Proceedings of 15th International Symposium on Plasma Chemistry, Orleans, France vol.V (2001), 2001.
[4]. T. Wierzchoń, E. Sikorska, Sposób wytwarzania kompozytowych warstw powierzchniowych na tytanie i jego stopach, zgłoszenie patentowe nr P351835 z dn. 23.01.2002r
[5]. Polska Norma PN-83/H -04302, 1983.

REKONSTRUKCJA NARZĄDU ŻUCIA U PACJENTKI Z ODONTOGENESIS HEREDITARIA CUM OCCLUSIO APERTA Z UWZGLĘDNIENIEM BIOESTETYKI I BIOMECHANIKI ZASTOSOWANYCH MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH

H Ey-Chmielewska, E Kijak, B Frączak

Zakład Protetyki Stomatologicznej,
Pomorska Akademia Medycznaw Szczecinie

Streszczenie

Szczególną trudność w leczeniu protetycznym mamy do czynienia w przypadkach, kiedy oprócz wro-

RECONSTRUCTION OF THE MASTICATORY SYSTEM IN A PATIENT WITH ODONTOGENESIS HEREDITARIA CUM OCCLUSIO APERTA REGARDING BIOETHETICS AND BIOMECHANICS OF USED CERAMIC MATERIALS

H Ey-Chmielewska, E Kijak, B Frączak

Department of Prosthetics
of the Pomeranian Medical Academy in Szczecin

Abstract

Particular difficulties in prosthetic treatment are cases in which apart from congenital enamel hypoplasia also in complete total overbite occurs. Authors present a description of a therapeutic procedure in a

dzonego niedorozwoju szkliwa występuje zgryz otwarty całkowity(odontogenesis hereditaria cum occlusio aperta). Autorzy przedstawiają opis przypadku postępowania terapeutycznego, kiedy zachodzi współistnienie obu tych zaburzeń.

Słowa kluczowe: *Dysfunkcja stawu skroniowo-żuchwowego, zgryz otwarty, mikrodontia protetyczne materiały ceramiczne.*

Wstęp

Dziedziczny niedorozwój szkliwa i zębiny, (odontogenesis hereditaria imperfecta) to wynik wrodzonego zaburzenia gospodarki mineralnej ustroju. Objawem tego zjawiska jest dystrofia twardych tkanek zębów. Zaburzenie to określane jest jako choroba Capdeponta, dziedziczna dystrofia zębów, aplazja szkliwa i zębiny, microdontia. Zgryz otwarty całkowity z progenią lub retrogenią(occlusio aperta -status infraoclusio totalis cum progenia et retrogenia) jest rozległą wadą gnatyczną Bezpośrednią przyczyną bywa przegięcie trzony żuchwy ku dołowi przed przyczepami mięśni żwaczy. Czynnikami wywołującymi mogą być uwarunkowania genetyczne wrodzone lub nabyte spowodowane chorobami zaburzającymi gospodarkę fosforanowo-wapniowa np. krzywicą. Dominującymi objawami niedorozwoju szkliwa i zębiny są deformacje koron zębów,ich uogólniona abrazja. W wyniku czego dochodzi do zaburzeń okluzji i artykulacji. Zmiany zabarwienia uszkodzonych zębów pogarszają estetykę. Mimo znacznych defektów szkliwa a nawet zębiny nie stwierdza się ognisk próchnicowych. Część autorów podaje brak nadwrażliwości na kwaśne lub słodkie pokarmy. Na zdjęciach rentgenowskich obserwuje się małe komory zębów, długie i wąskie korzenie z cienkimi lub znikłymi kanałami. W przypadku zgryzu otwartego wrodzonego stwierdza się różny stopień nasilenia wady. Duży język opadający ku dołowi i przodowi, nie jest przeciwwagą dla mięśni policzków przechylających boczne odcinki łuku zębowego ku środkowi. Wargi bywają hypotoniczne, często rozchylone, dolny odcinek twarzy może być nieznacznie wydłużony lub cofnięty jak przy profilu " ptasim" Potwierdzeniem wady jest analiza antropometryczna uzyskana na podstawie zdjęcia telerentgenowskiego

Opis przypadku

Pacjentka AN w chwili zgłoszenia lat 18 skierowana do Zakładu Protetyki Stomatologicznej PAM z powodu dolegliwości bólowych w okolicy stawów skroniowo-żuchwowych.

Badaniem klinicznym zewnątrzustnym stwierdzono skrócenie odcinka dolnego twarzy, cofniecie brody po za pole biometryczne. Badaniu wewnątrzustnym stwierdzono zgryz otwarty całkowity z retrogenią, niedorozwój szkliwa i zębiny wszystkich zębów.

Autorzy na podstawie obszernej ikonografii fotograficznej przedstawiają krok po kroku sposób postępowania.

Podsumowanie

W przypadku totalnej protetyki jaką jest odbudowa protetyczna całej jamy ustnej należy mieć świadomość, że ząb nie jest przypadkową kolekcją guzków, stoków guzków i bruzd. Istnienie każdego z tych elementów ma czynnościowe uzasadnienie. Należy zatem brać pod uwagę sposób wzajemnego oddziaływania i uwzględnić w trakcie projektowania pracy. Również materiały jakie zastosujemy zwłaszcza tak rozległej pracy protetycznej mają fundamentalne znaczenie. Muszą uwzględniać specyficzne warunki i trudności jakie wybrana metoda na nie nakłada.

case when both of this disturbances coexist.

Key words: *Temporomandibular syndrom, occlusio aperta, mikrodontia prosthetics ceramic materials*

Introduction

Hereditary enamel and dental hypoplasia odontogenesis hereditaria imperfecta is a result of systemic congenital disorders of mineral balance. Symptom of tis phenomenon is dystrophy of hard teeth tissues. This disturbance is describe as Capdepont's disease, hereditary dystrophy of teeth,enamel and dentin aplasia, microdontia.Incomplete total overbite with progenia or retrogenia(occlusio aperta-status infraoclusio totalis cum progenia et retrogenia) is an extensive genetic defect.Indirect cause can be bending of mandibule body downwards by masseter muscles attachments. Stimulants can be conditioned genetically congenitally or aquired as a cause of phosphate and carbonate balance disarders e.g. Rickets.Dominating syndroms of enamel and denatal hypoplasia are deformation of dental crowns and their abrasion. As a result of this is dysfunction of occlusion and articulation occur.Changes in pigmentation of lesoned teeth worsen esthetics.In spite of the enamel and dentine defects no presence caries was observed. Some authors found no hipersensitivity to sweet and sour foods.Ont he radiographs we can see smal pulp chambers,long and narrow roots with thin ducts..In case incomplete congenital overbite a diferent degree of its can observed.In isolated cases only the last teeth are in occlussion. A big tongue which falls down and forward is not an oposition to buccal muscules, which lean lateral alveoral mandibule interioly.Lips can be hypotonic and of ten apart section of face can be slightly extended or retraced like a "bird profile".This disorder can be confirmed by antropometric analysis basing on a cephalometric radiogram photo.

Case discription

Patient A.N at the moment of reporting was eighteen years old referred to Department of Prosthetics of the PAM of pain in the region of the temporomandibular joint. In the clinical Extraoral examinnation obridgement of the lower face section and chin retreatment in the biometric area was fond.Intraoral examination showed a total open bite with retrogenia, hypoplasia of enamel and dentin in all teeth.The authors basing on pfotos show step by step method procedures.

Conclusions

In the case of total prosthetics in prosthetic reconstruction of all teeth its has to be remembered that the tooth is not a random collection of tubers their slopes and fissures. The existence of all these elements has a functional motive.The way of interaction of these elements has to be taken into consideration whrite plainning therapeutic treatment.Also materials which are applied our work have very important meaning.Used materials heve to comply to specifical conditions and difficulttes,which the chosen method demonds.

RYS.1. Profil pacjentki. Stan przed leczeniem protetycznym.

FIG.1.The patient's profile before prosthetic treatment

RYS.2. Stan przed leczeniem, zdjęcie wewnątrz ustne.
FIG.2. State before prosthetic treatment

RYS.3. Profil pacjentki. Stan po leczeniu protetycznym.

FIG.3. The patient's profile after prosthetic treatment

RYS.4. Stan po leczeniu, zdjęcie wewnątrzustne.
FIG.4. State after prosthetic treatment

KOPOLIMERY LAKTYDU, GLIKOLIDU I ε-KAPROLAKTONU NIE ZAWIERAJĄCE METALI CIĘŻKICH. SYNTEZA, WŁASNOŚCI I ZASTOSOWANIE W PROCESIE KONTROLOWANEGO UWALNIANIA ANALOGÓW NUKLEOZYDÓW

M. Bero*, P. Dobrzyński*, J. Kasperczyk*, P. Grieb**, T. Kryczka**, M. Ryba**, M. Walski**

*Centrum Chemii Polimerów PAN w Zabrzu
**Instytut Medycyny Doświadczalnej i Klinicznej PAN w Warszawie

Biodegradowalne kopolimery laktydu z glikolidem oraz laktydu z ε-kaprolaktonem stosuje się w procesie kontrolowanego uwalniania leków, najczęściej w postaci mikrosfer napełnionych zastosowanym lekiem [1]. Leki uwalniają się z mikrosfer zarówno w wyniku postępującej erozji nośnika, jak na drodze procesów dyfuzji.

Dla produkcji opisywanych kopolimerów ciągle wykorzystywane są inicjatory zawierające cynę [2]. W trakcie procesu technologicznego, pomimo wielu dodatkowych kosztownych zabiegów, nie jest możliwe usunięcie z goto-

COPOLYMERS BASED ON LACTIDE, GLYCOLIDE AND ε- CAPROLACTONE WITHOUT HEAVY METALS. SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATION IN PROCESSES OF NUCLEOSIDE ANALOGS' CONTROLLED RELEASE

M. Bero*, P. Dobrzyński*, J. Kasperczyk*, P. Grieb**, T. Kryczka**, M. Ryba**, M. Walski**

* Centre of Polymer Chemistry
Polish Academy of Sciences, Zabrze
**Medical Research Centre
Polish Academy of Sciences, Warsaw

A biodegradable copolymers based on lactide and glycolide or lactide and ε-caprolactone are applied in process of controlled drug release, the most often in the drug loaded microspher form [1]. The effect of progressive erosion of carrier as well as on the way of diffusion processes cause drugs release from microspher.

Initiators contained tin are used steel in the production of described copolymers [2]. The tin compounds presented steel in finished product can not remove practically [3]. How

wego produktu ciągle w nim obecnych związków cyny [3]. Jak stwierdzono, związki te nawet w śladowych ilościach są szczególnie niebezpieczne dla tkanek łatwo podlegających toksykacji takich jak tkanka nerwowa czy mózgowa [4,5]. W naszej pracy przedstawiono możliwości zastosowania nietoksycznych związków, kompatybilnych z organizmem ludzkim dla syntezy omawianej grupy kopolimerów.

Kopolimery laktydu z glikolidem oraz laktydu z kaprolaktonem można otrzymać na drodze polimeryzacji w masie (w temperaturze 150°C) stosując jako inicjator reakcji acetylacetoniany magnezu lub wapnia. Otrzymujemy kopolimery o dowolnym, zaprojektowanym składzie, charakteryzujące się ciężarem cząsteczkowym ok. 30 000 - 40 000 D. Kopolimeru laktydu z glikolidem można również otrzymać stosując inicjator litowy (butylek litu, t- butanolan litowy) w procesie polimeryzacji "pseudoblokowej" prowadzonej w roztworze tetrahydrofuranu, w temperaturze 20°C. W pierwszej fazie reakcji otrzymuje się kopolimer blokowy, który następnie w wyniku silnej transestryfikacji przechodzi w kopolimer statystyczny. W wypadku zastosowania związków litu w kopolimeryzacji laktydu z ?-kaprolaktonem otrzymujemy jedynie kopolimery blokowe.

Otrzymane kopolimery zostały poddane badaniom biokompatybilności z tkankami mózgu. Wszczepienie do mózgu biodegradowalnych polimerów zawierających cytostatyki stosowane w chemioterapii nowotworów tego organu, pozwala ominąć niektóre zasadnicze problemy związane z farmakologicznym leczeniem procesów chorobowych przebiegających na terenie ośrodkowego układu nerwowego, takie jak obwodowa toksyczność leków i ich utrudnione przechodzenie przez barierę krew - mózg. Koniecznym warunkiem zastosowania tej techniki jest brak odczynu toksycznego na domózgowe wszczepienie polimerowego nośnika.

Badane polimery w postaci mikrosfer podawano zwierzętom domózgowo jako 20% zawiesinę w 0.9 % roztworze NaCl, poprzez otwór trepanacyjny. Stosując technikę mikroskopii skaningowej obserwowano postępującą erozję mikrosfer. Równolegle prowadzono obserwacje przebiegu procesów tkankowych i komórkowych zachodzących w okolicach miejsca wszczepień, używając do tego celu obraz uzyskany w mikroskopie transmisyjnym. Stwierdzono iż obserwowana dynamika procesów komórkowych jest analogiczna do procesów "naprawczych'" wywołanych czynnikami uszkadzającymi tkanki mózgowe i nie jest związana z dodatkowymi procesami patologicznymi. Świadczy to o biokompatybilności badanych kopolimerów.

Badania uwalniania dla wybranych cytostatyków prowadzono in vitro. Leki uwalniano z folii zawierającej około 15% 2-fluoroacylu lub 5 % 2-chloro-2'-deoxyadenozyny. Uzyskano w przybliżeniu stałą szybkość uwalniania nukleozydów. W przypadku zastosowania kopolimerów blokowych (70% LL -laktydu, 30% kaprolaktonu) szybkość uwalniania leku była większa (80% całości dawki w ciągu 50 dni) w porównaniu do kopolimerów statystycznych (75% laktydu, 15% glikolidu). Z ekstrapolacji kumulatywnych wykresów uwalniania czas uwalniania dla tych kopolimerów wynosi około 80% całości dawki w ciągu 90 dni. Syntetyzowane kopolimery okazały się dobrymi nośnikami wybranych leków stosowanych w terapii guzów mózgu.

Podziękowania

Badania były finansowane przez Komitet Badań Naukowych, projekty grantowe nr 3T09B09513 i nr 405F02412

earlier affirmed, this compounds (even in a small traces) are especially dangerous for nerve or brain tissue [4,5]. Possibilities of using non toxic compatible with human organism compounds in this group copolymers synthesis were presented in our work.

Poly(lactide-co-glycolide) and poly(lactide-co-caprolactone) can obtain by bulk polymerization (at temperature 150°C) using as initiator magnesium or calcium acetylacetonate. We receives copolymers with planned composition and molecular weight about 30 000 - 40 000 D. Lactide/glycolide copolymers can also receive applying lithium compounds (butyl lithium or lithium t-butanolate) as initiator in the ' quasi-block' polymerization process conducted with THF at 20°C. At first stadium of reaction we receive block copolymer, which evolved into random copolymer by strong transesterification processes. When we use lithium compound in polymerization lactide with caprolactone, we obtain block copolymers only.

Biocompatibility of received copolymers with brain tissue was examined. Implantation of biodegradable polymers carried cytotoxic's drugs to brain allow to avoid some general problems connected with a brain chemotherapy just like peripheral toxicity of drugs and their difficult crossing by blood - brain barrier. The lack of toxic reaction on this polymer implantation is a necessary condition of this technique using.

The examined polymers as microspher form were dosed to brain as 20% suspension in 0.9 % NaCl solution by trepanation hole. The progress of microspher erosion was observed with scanning microscopy. Simultaneously, the tissue and cell's processes which conducted nearby implantation region were observed using transmission microscopy images. We were affirmed that the dynamic of cell's processes was analogous to the 'repair's' processes which evoked by tissue brain injury factors and they were not connected with additional pathologic processes. This fact confirms biocompatibility of examined copolymers.

The investigations of selected cytotoxic drugs' release were conducted in vivo. The drugs were released from foil's samples containing about 15% of 2-fluorouracil or 5% of 2-chloro-2'-deoxyadenosine. Approximately, the speed of nucleoside release was constant. When we used block copolymers (70% of LL-lactide with 30% caprolactone) the speed of drug's release was bigger (80% of total dose at 50 days) than from random copolymers (75% of LL-lactide with 15% of glycolide) which speed amounted about 80% of total dose at 90 days. The synthesized copolymers are good carriers of selected drugs applied in the brain's tumor therapy.

Acknowledgements

This study was supported by the research program of the Polish Committee for Scientific Research (project 3T09B09513 and 405F02412)

Piśmiennictwo References

[1] Schmitt E.E., Epstein M., Polistina R.A., US Patent 3 442 871, 1996 r.;
[2] Gilding D.K., Reed A,M., Polymer 1979, 20, 1459-64;
[3] Schwach G., Coudane J., Engel R., Vert M., J. Polym. Sci. Part A, 1997, 35, 3431-40;
[4] Levis R.J., in: Sax's dangerous properties of industrial materials, New York: Van Nostrand Reinhold, 1992;
[5] Salanki Y., D'eri Y., Platokhin A., Neurosci. Behav. Physiol., 2000, 30, 63-73;

REAKCJA TKANKI KOSTNEJ PO IMPLANTACJI KOMPOZYTOWEGO MATERIAŁU HYDROKSYAPATYT- GIPS. BADANIA DOŚWIADCZALNE

Stanisław Pielka*, Jolanta Staniszewska-Kuś*, Anna Ślósarczyk**, Bogusława Żywicka*, Leszek Solski*, Zofia Paszkiewicz**, Aleksander Dawidowicz***, Jerzy Garcarek****

*Zakład Chirurgii Eksperymentalnej i Badania Biomateriałów
Akademii Medycznej we Wrocławiu
**Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie
***Szpital Kolejowy we Wrocławiu
****Katedra i Zakład Radiologii
Akademii Medycznej we Wrocławiu

Ceramikę opartą na fosforanach wapnia, ze względu na wysoki stopień biozgodności i właściwości osteoindukcyjne, uważa się obecnie za jeden z lepszych materiałów implantacyjnych w chirurgii kostnej i stomatologii. Monofazowa ceramika hydroksyapatytowa, stosowana w postaci granulek, dość trudno deponuje się w polu operacyjnym, a jej drobne cząsteczki mogą przemieszczać się poza obszar planowanego umiejscowienia. Między innymi dlatego poszukuje się nowych postaci lub kompozytów materiałów opartych na hydroksyapatytach, mających postać zwartą i dających się dość łatwo formować do odpowiedniego kształtu.[1,2,3,4,5]

W Katedrze Ceramiki Ogniotrwałej, Szlachetnej i Technicznej Wydziału Inżynierii Ceramiki AGH w Krakowie, opracowano nowy kompozyt oparty na hydroksyapatycie, który można formować do kształtu ubytku kości. W przygotowanym dwufazowym materiale hydroksyapatyt-gips, funkcje te pełni półwodny gips $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$. Przez połączenie w odpowiedniej proporcji nieresorbowalnego hydroksyapatytu HAp z resobowalnym gipsem otrzymano kompozyt o stałej konsystencji, który w żywych tkankach może ulegać stopniowej resorpcji i wykazywać właściwości osteoindukcyjne.

Celem badań było określenie czasu, stopnia biodegradacji i reakcji tkanki kostnej po implantacji kompozytowego materiału hydroksyapatyt-gips.

Badania implantacyjne wykonano w Zakładzie Chirurgii Eksperymentalnej i Badania Biomateriałów Akademii Medycznej we Wrocławiu. Badania przeprowadzono na 20 królikach wszczepiając w ubytek kości udowej badany materiał w kształcie walców. Operacje przeprowadzono w znieczuleniu ogólnym z zachowaniem zasad aseptyki chirurgicznej. Badania patomorfologiczne przeprowadzono w okresie wczesnym, tj. 2, 4, 9 tygodniu i odległym, tj. 11, 14, 26 tygodni po implantacji. Obejmowały one badania makroskopowe, radiologiczne i mikroskopowe.

U wszystkich badanych zwierząt rany operacyjne zagoiły się przez rychłozrost, a zachowanie zwierząt w okresie ob-

THE BONE TISSUE REACTION AFTER THE IMPLANTATION OF HYDROXYAPATITE-GYPSUM COMPOSITE MATERIAL. AN EXPERIMENTAL STUDY

Stanisław Pielka*, Jolanta Staniszewska-Kuś*, Anna Ślósarczyk**, Bogusława Żywicka*, Leszek Solski*, Zofia Paszkiewicz**, Aleksander Dawidowicz***, Jerzy Garcarek****

*Institute of Experimental Surgery and Biomaterials Research, Wroclaw Medical University
**Faculty of Materials Science and Ceramics, University of Mining and Metallurgy in Cracow
***Polish National Railway Direction Hospital, Wroclaw
****Department of Radiology, Wroclaw Medical University

The ceramics based on calcium phosphate is presently regarded as one of the best implantation materials in bone surgery and dentistry, because of its good biocompatibility and high osteoinductive properties. The monophasic hydroxyapatite ceramic used in shape of granules is rather difficult to deposit properly during the surgery and its small particles often do migrate out of the planned are of primary deposition. And this is one of the reasons why there still is a need to find out a new composite material, based on hydroxyapatite, characterized by dense composition and of easiness to form the needed shape.[1,2,3,4,5]

The new composite material, based on hydroxyapatite, which can be easy mould to the desired shape of existing bone loss, was invented in Cracow. In prepared biphasic hydroxyapatite-gypsum material, this function is held by demi-anhydrite $CaSO_4 \times 1/2H_2O$. After mixing in the proper ratio of nonabsorbable hydroxyapatite HAp with resorbable gypsum, it was received the composite materials of desired stable consistency, which in living tissues can be subject to gradual resorption and can show osteoinductive properties. The main target of this investiogation was to determine the time and degree of biodegradation of this composite materials and the assessment of the bone tissue reaction fort this new kind of hydroxyapatite material.

The implantation evaluation was held at Institute of Experimental Surgery and Biomaterials Research of Wroclaw Medical University. The investigation was carried out on 20 rabbits in which the tested materials in form of cylinders was implanted into the proper hole made in femur. All surgeries were conducted in general anaesthesia and with proper good surgery aseptic. The pathomorphological assessments were done in short time observation periods (i.e. after 2, 4 and 9 weeks since surgery) and in distant time observation (i.e. 11, 14 and 26 weeks since surgery). These assessment included the macroscopic examination as well as X-ray and microscopic examinations.

All animals had the properly healed "per primam" surgery wounds and during all observations periods they did not show any abnormal behaviors. During the post mortem , the findings showed all extremities being of normal shape and size, with the proper mobility in all joints. From 9 weeks

serwacji było prawidłowe. Podczas przeprowadzonych sekcji, u wszystkich zwierząt kończyny tylne królików miały prawidłowy kształt i zachowały prawidłową ruchomość w stawach. Począwszy od 9 tygodnia po implantacji wszczep makroskopowo był niewidoczny, pokryty w całości okostną, a jego zlokalizowanie możliwe było tylko za pomocą zdjęć radiologicznych. W badaniach radiologicznych obserwowano stopniowe wypełnianie się kostniną ubytków kości, które wcześniej wypełniał całkowicie implant. Przeprowadzone badania patomorfologiczne po implantacji kompozytu w tkankę kostną wykazały, że w okresie wczesnym odczyn w tkance kostnej wokół wszczepu charakteryzował się początkowo wytworzeniem tkanki łącznej, która otaczała i wnikała pomiędzy poszczególne granule kompozytu. W 2 tygodniu po implantacji, w wytworzonej tkance łącznej były widoczne chondroblasty tworzące ogniska tkanki chrzęstnej.

W późniejszych terminach, tj. 4, 9, 11, 14 i 26 tygodni po implantacji, stwierdzono obecność tkanki chrzęstnej i liczne blaszki kostne otaczające i przerastające implant. Ponadto obserwowano stopniowe zmniejszanie się objętości wszczepu, który ulegał resorpcji. W 26 tygodniu od implantacji widoczne były resztki implantu oraz rozplem tkanki kostnej.

Badania mikroskopowe zostały potwierdzone w obrazach radiologicznych, w których już w 4 tygodniu po implantacji widoczne były ubytki kości, o silnie osteosklerotycznych brzegach, z częściowo zresorbowanym wszczepem. Miejsca po implancie były częściowo wypełnione słabo uwapnioną kostniną. W 9 tygodniu obserwacji ubytki kości były w przeważającej części wypełnione kostniną. W 11 i 14 tygodniu po implantacji obserwowano konsolidację wszczepu z kością. W 26 tygodniu obserwacji nastąpiło całkowite wypełnienie kostniną miejsc po wszczepie.

Wnioski

1. Kompozyt hydroksyapatyt-gips jest wysoce biozgodnym materiałem z tkanką kostną
o dużych właściwościach osteoindukcyjnych,
2. Postać fizyczna materiału jest łatwa do formowania pożądanego kształtu wszczepu i trwałego umiejscowienia wszczepu w ubytku kości.

Piśmiennictwo

[1] Damien C.J., Parsons J.R., Benedict J.J., Weisman D.S.: Investigation of a hydroxyapatite and calcium sulfate composite supplemented with an osteoinductive factor. Student Research Award in the Graguate Degree Candidate Category, 16 th Annual Meeting of the Society for Biomaterials, Charleston, SC, May 20-23, 1990

[2] Domagała Z., Śliwa J., Hajek E.: Wstępna ocena stopnia biodegradacji tworzywa kompozytowego HAP+TCP po implantacji w tkankę mięśniową szczurów. Polimery w Medycynie, 2001, T. XXXI, Nr 3-4, 52-60

[3] Staniszewska-Kuś J., Zboromirska-Wnukiewicz B., Lewandowski R., Solski L., Wnukiewicz J., Żywicka B.: Wczesny odczyn tkankowy po implantacji ceramiki niskoporowatej o modyfikowanej powierzchni. Badania doświadczalne. Inżynieria Biomateriałów, 2000, Numer 12, 12-16

[4] Staniszewska-Kuś J., Paluch D., Pileka S., Ślósarczyk A., Garcarek J.: The use of composite ceramics of hydroxyapatite (HAP) and whitelock (TCP) as an osteoinductive materials. Acta of Bioengineering and Biomechanics. Proceedings of the IIIRD Symposium on Orthopaedic and Prosthetic Engineering IOP 2001, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 221-230

[5] Zboromirska-Wnukiewicz B., Wnukiewicz J., Sokołowski B., Staniszewska-Kuś J., Lewandowski R.: Low-Porous biomaterials as an implantation material. Przegląd Elektrotechniczny, APTADAM 2001, International Conference on Advances in Processing, Testing and Application of Dielectric Materials, rok LXXVII, 336-339.

References

since surgery onwards the implanted material was invisible with the naked eye and fully was covered by the new periosteum. The localization of the implanted material was possible only after X-ray was done. While examining X-ray pictures it was noted the gradual filling of the bone loss by callus.

Pathomorphological investigations after implantation of the composite material into the bone tissue indicated that at early stage the reaction of the bone around the implants was characterized by initial formation of connective tissue which penetrated in-between the granules of the composite. Two weeks after the implantation in the already established connective tissue there were visible chondroblast cells which formed the foci of chondrous tissue.

In the most distant observation periods (i.e. 4, 9, 11, 14 and 26 weeks since implantation), it was noted the presence of chondrous tissue and numerous bone lamellas which not only surrounded the implant but as well ingrown of its structure. Subsequent decrease of the amount of the implant itself were observed, what is the proof of slow resorption. In result, after 26 weeks since implantation there were visible only leftovers of the implanted material, replaced by strongly proliferated bone tissue.

The microscopic findings were confirmed in X-ray evaluation. After 4 weeks since implantation there were clearly visible bone losses with the partially resorbed implant with strongly marked osteosclerotic interface. The place emptied by resorbed implants were filled out by callus. In 9 weeks since implantation all bone losses were fully filled out with callus. After 11 and 14 weeks since implantation the strong consolidation of the implant with the bone was observed. After 26 weeks of observation all the bone losses emptied by resorbed implants were completely filled with callus.

Conclusions

1. The composite material of hydroxyapatite-gypsum was proved to be highly biocompatible with natural bone tissue and showed the great osteoinductive properties;
2. The physical form of the tested material is easy tomould to create the demanding shape of the implants and for permanent deposition of these implants into bone losses.

MATERIAŁY OPATRUNKOWE Z POCHODNYCH CHITYNY. BADANIA BIOLOGICZNE

Stanisław Pielka*, Danuta Paluch*, Jolanta Staniszewska-Kuś*, Bogusława Żywicka*, Leszek Solski*, Lidia Szosland**, Anna Czarny***, Ewa Zaczyńska***

*Zakład Chirurgii Eksperymentalnej i Badania Biomateriałów Akademii Medycznej we Wrocławiu
**Katedra Chemii Fizycznej Polimerów Politechniki Łódzkiej w Łodzi
***Instytut Immunologii i Terapii Doświadczalnej PAN we Wrocławiu

Od materiałów opatrunkowych wymaga się nie tylko biernej ochrony rany przed wtórnym zakażeniem i urazem mechanicznym, ale również aktywnego działania w procesie gojenia. Chityna i jej pochodne posiadają unikatowe właściwości przyśpieszające gojenie ran. Zapewniają wilgotne środowisko, optymalne w gojeniu rany, mają własności bakteriobójcze, przeciwbólowe, a także charakteryzują się dobrymi własnościami sorpcyjnymi. W organizmach żywych pod wpływem enzymów ulegają biodegradacji, której końcowym produktem jest glukoza [1,2,3,4,5,6,7].
W Katedrze Chemii Fizycznej Polimerów Politechniki Łódzkiej przygotowano dwa rodzaje materiałów opatrunkowych: włókninę polipropylenową pokrytą dibutyrylochityną i włókninę polipropylenową pokrytą regenerowaną chityną.
3% roztwór dibutyrylochityny (DBCH) w etanolu (3g/100 mL), o lepkości istotnej [h] = 1.57 dL/g, nanoszono obustronnie na włókninę polipropylenową, a następnie suszono i ponownie powlekano roztworem DBCH, zawierającym dodatkowo bezwodną glicerynę o czystości czda. Udział wagowy DBCH w powleczonej włókninie wyniósł 40% (8,9).
Włókninę powleczoną DBCH poddano obróbce alkalicznej, w celu przemiany błonki DBCH na włókninie polipropylenowej w błonkę chityny (proces regeneracji chityny). Obróbkę alkaliczną przeprowadzono w 5% wodnym roztworze NaOH w ciągu 15 min. w temp. 90°C. Udział wagowy powłoki chitynowej wyniósł 30% [9,10].
Celem pracy była biologiczna ocena dibutyrylochityny i regenerowanej chityny jako materiałów opatrunkowych.
Opatrunki polipropylenowe z naniesioną warstwą dibutyrylochityny i regenerowanej chityny poddano ocenie biologicznej zgodnie z wymaganiami dla tego typu materiałów medycznych. Badania obejmowały:
- badania działania cytotoksycznego,
- badania poziomu cytokin: TNF i IFN,
- badania syntezy tlenków azotu NO_2/NO_3,
- badania śródskórnego działania drażniącego,
- badania wpływu na gojenie się ubytków skóry pełnej grubości..

Badanie działania cytotoksycznego przeprowadzono na fibroblastach mysich 3T3/Balb metodą bezpośredniego kontaktu. Zmiany makroskopowe w hodowlach komórkowych oceniono po 24, 48 i 72 h. Włóknina polipropylenowa powlekana dibutyrylochityną i regenerowaną chityną nie wykazywały działania cytotoksycznego.
W celu określenia działania zapalnego i immunomodulacyjnego dibutyrylochityny i regenerowanej chityny przeprowadzono badania indukcji cytokin i syntezę tlenków

DRESSINGS MADE OF CHITIN DERIVATIVES. BIOLOGICAL EVALUATION

Stanisław Pielka*, Danuta Paluch*, Jolanta Staniszewska-Kuś*, Bogusława Żywicka*, Leszek Solski*, Lidia Szosland**, Anna Czarny***, Ewa Zaczyńska***

*Institute of Experimental Surgery and Biomaterials Research Medical University of Wroclaw
**Technical University of Łodż, Department of Physical of Polymers
***Insstitute of Immunology and Eksperimental Therapy Polish Academy of Sciences in Wroclaw

It is generally expected that the dressing materials should have not only properties of passive wound protection against the secondary infection and physical trauma, but as well their active role in the healing process itself. Chitin and its derivatives demonstrate the unique properties of hastening the wound healing process. They assure the most favourable wet environment during wound healing, show the bacteriostatical and painkilling properties, and what more are characterized by good sorption properties. In the living organisms the chitin and its derivatives are decomposed by the enzymes, and the final product of this biodegradation is glucose.
The two kinds of dressings materials were prepared in the Department of Physical of Polymers Lodz Technical University: polypropylene nonwoven coated with dibutyrylchitin and polypropylene nonwoven coated with regenerated chitin.
The polypropylene nonwoven material was coated of the two sides with the dibutyrylchitin (DBCH) solution of 3% in ethanol (3g/100 mL), of the working viscosity [h] = 1.57 dL/g, and later was dried and for the next time coated with the DBCH solution, containing additionally the analytically pure dehydrated glycerin. The coated nonwoven material prepared in this way had the 40% in weight of DBCH.
Such nonwoven coated with DBCH went through alkaline treatment in order to change the DBCH film which covered the polypropylene material into the chitin film - the process which is called the chitin regeneration. The alkaline treatment was done in 5% water solution of NaOH during 15 minutes in the temperature of 900C. In result the weighing ratio of chitin coating was 30%.
The main target of the biological investigation was the assessment of the dibutyrylchitin and regenerated chitin as the dressing materials.
The polypropylene dressings coated with the dibutyrylchitin and regenerated chitin undergone the biological evaluation in accordance with the all the requirements stated for this kind of medical devices. These evaluation included:
- the cytotoxicity test,
- assessment of the level of cytokines TNF and IFN;
- the assessment of the synthesis of nitric oxides: NO_2 and NO_3;
- intracutaneous reactivity test,
- assessment of the influence on healing of skin lesions.

The evaluation of cytotoxicity was carried out on the referenced cell series of the mouse fibroblasts 3T3/Balb with the method of the direct contact. The macroscopic changes on the cells' cultures were assessed after 24, 48 and 72 hours. Neither the polypropylene coated with dibutyrylchitin nor that coated with chitin showed no cytotoxicity.
In order to evaluate the inflammatory and immunomodulatory effects of dibutyrylchitin and regenerated chitin, the evaluations of cytokines induction and synthesis of

azotu NO_2/NO_3. Badania poziomu cytokin przeprowadzono na leukocytach ludzkiej krwi obwodowej metodą biologiczną, a syntezę tlenków azotu metodą Griess'a. Obydwa materiały nie stymulowały leukocytów ludzkich do wzrostu aktywności TNF i IFN oraz wzrostu poziomu tlenków azotu, a otrzymane wyniki były porównywalne z wynikami grupy kontrolnej bez kontaktu z materiałami.
Badania śródskórnego działania drażniącego przeprowadzono na królikach, u których wykonano śródskórną iniekcję wyciągów z badanych materiałów i wyciągów kontrolnych. Ocenę zmian skórnych przeprowadzano po 24, 48 i 72 h po iniekcji. W żadnym terminie badania nie stwierdzono zmian skórnych w postaci zaczerwienienia lub obrzęku w miejscu iniekcji. Wskaźnik Pierwotnego Podrażnienia dla opatrunków polipropylenowych powlekanych dibutyrylochityną i chityną wyniósł 0,00.
Ocenę wpływu opatrunków polipropylenowych powlekanych dibutyrylochityną i regenerowaną chityną na proces gojenia się ubytków skóry pełnej grubości w porównaniu z opatrunkami z gazy przeprowadzono u królików na podstawie badań pooperacyjnych, makroskopowych i mikroskopowych.
W badaniach makroskopowych gojenia się ubytków skóry pełnej grubości, zaopatrywanych zarówno opatrunkami pokrytymi dibutyrylochityną jak i chityną stwierdzono, że rany wcześniej pokrywały się żółtawą błoną, były bardziej obkurczone, wilgotne i elastyczne, w porównaniu do ran kontrolnych zaopatrywanych gazą.
W badaniach mikroskopowych stwierdzono, że rany pod opatrunkiem polipropylenowym pokrytym dibutyrylochityną goiły się najszybciej. 10 dnia w miejscu ubytku widoczna była tkanka ziarninowa, którą na znacznej powierzchni pokrywał nowo powstały nabłonek wielowarstwowy płaski. 14 dnia większość ran wypełniała młoda tkanka łączna z licznymi naczyniami i włóknami klejorodnymi, a powstałą bliznę łącznotkankową w całości pokrywał naskórek. Podobnie przebiegał proces gojenia się ubytków pod opatrunkiem z chityny. Jednakże tkanka łączna wypełniająca bliznę miała nieco dłużej, przeciętnie o 3 dni, charakter tkanki ziarninowej. W preparatach mikroskopowych z ran, zaopatrywanych standardowo opatrunkiem z gazy (kontrola) stwierdzono dość długo utrzymujący się proces wysiękowy. Tworzenie się tkanki ziarninowej następowało około 14 dnia. Tkanka ta tylko w niewielkim stopniu pokryta była naskórkiem, który narastał od brzegów rany. Wytworzenie się blizny łącznotkankowej o charakterze włóknistym i pokrycie jej nabłonkiem wielowarstwowym płaskim obserwowano dopiero 21 dnia po operacji.

Wnioski

Opatrunki polipropylenowe pokryte dibutyrylochityną i chityną:
1) nie wykazują działania cytotoksycznego,
2) nie powodują wzrostu aktywności TNF i INF oraz wzrostu poziomu tlenków azotu w leukocytach ludzkich,
3) nie wykazują pierwotnego działania drażniącego,
4) przyspieszają proces gojenia się ran; faza zapalna jest krótsza i mniej nasilona, a proliferacja nabłonka szybsza niż w ranach kontrolnych.

Podziękowania

Praca w części finansowana przez KBN w ramach projektu badawczego NR 7 T08E 02321

nitric oxides NO_2 and NO_3 were carried out. The assessment of the cytokine levels were done on the human white blood cells (leukocytes) with the biological method, while the synthesis of nitric oxides according to the Griess' method. Both of these tested materials did not stimulate the human leukocytes to increased activity of TNF and IFN nor the increased level of nitric oxides were observed. These result were comparable to these received for control group with no contact with tested materials.
The assessment of intracutaneous irritation was evaluated on albino rabbits on which the intracutaneous injections of the extracts from tested materials and control extracts were made. The assessment of the skin changes (colour and oedema) was made according to the point method and was evaluated at the site of injection right after the injection and after 24, 48 and 72h. In none of these observation periods any changes were noted. The index of primary irritation (WPP) for both tested materials was at the level of 0,00 and so it has no importance at all.
The assessment of the influence of polypropylene dressings coated with dibutyrylchitin and regenerated chitin for the healing process of full-skin lesions were done on rabbits and compared to similar skin lesions covered only by gauze. This assessment was done during the post-surgery observations as well as on the basis of macroscopic and microscopic examination.
In macroscopic observation it was noted for both tested materials that the wounds were healed earlier, at the earliest stage were covered by yellowish membrane, were elastic and more wet as compared to the control wounds covered only with gauze.
During the microscopic examination it was noted that the wounds covered with the polypropylene dressing coated with dibutyrylchitin have been healing earlier. After 10 days in the site of skin lesion the granulated tissue was present covered almost entirely be the new epithelium. After 14 days almost all wounds were filled with the young connective tissue with numerous small vessels and with glue fibers. The scar was fully covered by the new epidermis. The healing process of the wounds covered with the chitin dressing was very similar. The granulated phase prolonged a little bit longer. The samples examinated from the wounds covered only by gauze showed the prolonged exudative phase with the granulated tissue observed since 14-th day. The epidermis was not present on the entire scar. The process of the healing was ended after 21-st day.

Cocnclusions

Polypropylene dressings coated with dibutyrylchitin and chitin are characterized by following properties:
1) do not show any cytotoxicity;
2) do not cause the increase in the activity of TNF and INF, neither the increase of the level of nitric oxide in human white cells;
3) do not demonstrate the primary irritations effect;
4) hasten the wound healing process, with the shorten and less pronounced inflammatory phase, and earliest epithelium proliferation in the control wounds..

Acknowledgements

The Polish State Committee for Scientific Research financially supported this works in part within the project NO 7 T08E 02321

Piśmiennictwo

[1] Ishihara M., Nakanishi K., Ono K., Sato M., Kikuchi M., Saito Y., Yuara H., Matsui T., Hattori H., Uenoyama M., Kurita A.: Photocrosslinkable chitosan as a dressing for wound occlusion and accelerator in healing process. Biomaterials 23 (2000), 833-840.
[2] Okamoto Y., Kawakami K., Miyatake K., Morimoto M., Shigemasa I., Minami S.: Analgesic effects of chitin and chitosan. Carbohydrate Polymers 49 (2002), 249-252.
[3] Zhishen I., Dongfen S., Weiliang X.: Synthesis and antibacterial activities of quaternary ammonium salt of chitosan. Carbohydrate Researcg 333 (2001), 1-6.
[4] Yusof NL, Lim LY, Khor E.: Preparation and characterization of chitin beads as a wound dressing precursor. J Biomed Mater Res 2001 Jan;54(1):59-68.
[5] Özmeriç N., Özcan G., Haytaç M., Alaaddino E., Sargon F.:Cytotoxicity and immunogenicity of SACCHACHITIN and its mechanism of action on skin wound healing. J Biomed Mater Research. 56, 1, 2001, 93-100.

References

[6] Staniszewska-Kuś J., Paluch D., Szosland L., Kołodziej J., Staniszewska-Kuś J., Szymonowicz M., Solski L.: 'A biological investigation of dibutyrylchitin fibres ', Eng. of Biomaterials, II, 7-8 (1999), 52-60.
[7] Paluch D., Szosland L., Staniszewska-Kuś J., Solski L., Szymonowicz M., Gębarowska E.: The biological assesment of chitin fibres. Polymers in Medicine, V, XXX, (2000), 3-32.
[8] Szosland L, Janowska G.: Sposób otrzymywania dibutyrylochityny. Patent PL 169077 (1966).
[9] Szosland L., .Krucińska I., Cisło R., Paluch D., Staniszewska-Kuś J., Solski L., Szymonowicz M.: Synthesis of dibutyrylchitin and preparation of new textiles made from dibutyrylchitin and chitin for medical applications. Fibres & Textiles in Eastern Europe, 9, 3, 2001, 54-57.
[10] Paluch D., Pielka S., Szosland L., Staniszewska-Kuś J., Szymonowicz L., Solski L., Żywicka B.: Biological investigation of the regenerated chitin fibres. Eng. Of Biomaterials. 12, 2000, 17-22.

NOWE MOŻLIWOŚCI SYNTEZY I ZASTOSOWANIA W MEDYCYNIE BIODEGRADOWALNYCH KOPOLIMERÓW GLIKOLIDU NIE ZAWIERAJĄCYCH CYNY

P. Dobrzyński, J. Kasperczyk, M. Bero

Centrum Chemii Polimerów PAN, Zabrze

Olbrzymi postęp w badaniach medycznych i w klinicystyce, jaki notujemy w okresie ostatnich dwudziestu lat wymusza wręcz coraz większe i co raz szersze zastosowania nowych materiałów, w tym również polimerów biodegradowalnych. Do najważniejszych i najczęściej stosowanych grup reprezentujących ten rodzaj materiałów należą z pewnością alifatyczne α-poliestry, a w szczególności polilaktydy, poliglikolid i kopolimery glikolidu i laktydu.
Poliglikolid jest pierwszym syntetycznym biodegradowalnym materiałem który znalazł powszechne zastosowanie w medycynie. W 1962 roku, pod nazwą Dexon, American Cyanamide Co. rozpoczął jego produkcję z przeznaczeniem głównie na degradowalne nici chirurgiczne. W 1975 roku rozpoczęto produkcję Vicrylu będącego kopolimerem glikolidu i L-laktydu. Wyroby wykonane z Dexonu i Vicrylu zaczęły być używane dosyć powszechnie w końcu lat siedemdziesiątych, początkowo w stomatologii i chirurgii szczękowej [1,2], później również w ortopedii [3,4] Wprowadzono do użycia biodegradowalne nici chirurgiczne i drobne implanty stosowane w leczeniu złamań. Stwierdzona klinicznie doskonała biokompatybilność poliglikolidu i jego kopolimerów z laktydem przyczyniła się do poszerzenia zastosowań tego typu polimerów w coraz większej ilo-

BIODEGRADABLE GLYCOLIDE COPOLYMERS WITHOUT TOXIC TIN COMPOUND. NEW POSSIBILITIES OF SYNTHESIS AND APPLICATION IN MEDICINE

Piotr Dobrzyński, Janusz Kasperczyk and Maciej Bero

Centre of Polymer Chemistry Polish Academy of Sciences, Zabrze

Great progress in medical and clinical investigations, which was observed during the last twenty years, demands bigger and broader application of new materials as well as the biodegradable polymers. Surely, the aliphatic α-polyesters, especially polylactide, polyglycolide and lactide/glycolide copolymers belong to the most important biodegradable materials and the most often ones used in medicine.
Polyglycolide is the first synthetic biodegradable material which is commonly applied in medicine. In 1962, American Cyanamide Co. started their production for forming biodegradable surgery threads generally, as name Dexon?. The production of Vicryl?, which is a glycolide/lactide copolymer was started in 1975. The products made from Dexon? or Vicryl? were used commonly since the end of the 70's, firstly in dentistry and jawbone surgery [1, 2], later also in orthopedics [3, 4]. Biodegradable surgery threads and small implants used in bone fracture treatment was introduced to application. Polyglycolide and glycolide/lactide copolymers very good biocompatibility, affirmed clinically, contributed to broadening applications of this polymers in more surgical operations.
Controlled release of drugs is a second, not less important field of biodegradable polymers application. Suitable selection of polymer carrier composition, its crystallinity level, morphological structure and molecular weight can be controlled, and, to some extent, speed of drug release and a period of release process. Materials from which carriers filled

ści zabiegów chirurgicznych.

Druga, niemniej ważna gałąź zastosowań polimerów biodegradowalnych to kontrolowane uwalnianie leków. Przez odpowiedni dobór nośnika, jego stopnia krystaliczności, budowy morfologicznej oraz masy cząsteczkowej można w pewnym stopniu regulować szybkość uwalniania leku jak i długość samego procesu. Do tego typu zastosowań - materiałem z którego formuje się napełnione lekiem nośniki są najczęściej kopolimery laktydu z glikolidem, oraz laktydu z ε-kaprolaktonem.

Ze względu na specyficzność wielu zastosowań, co związane jest z wymaganymi szczególnymi własnościami stosowanych materiałów; przykładowo ze znaczną koniecznością wydłużenia czasu degradacji materiału lub zwiększeniu jego elastyczności, syntezuje się i inne kopolimery takie jak; poly(glikolid-co-kaprolakton), terpolimery glikolidu, laktydu i kaprolaktonu czy kopolimery glikolidu i węglanów.

Wszystkie wspomniane materiały polimerowe dla zastosowań medycznych syntezowane są obecnie na drodze reakcji otwarcia pierścienia; laktydu, glikolidu, kaprolaktonu czy cyklicznego węglanu. W tak prowadzonym procesie syntezy wymagana jest obecność inicjatora. Dla produkcji praktycznie wszystkich obecnie dostępnych komercyjnie tego typu polimerów stosowane są związki cyny (II). Fakt ten jest co najmniej kontrowersyjny, przy uwzględnieniu iż materiały te stosowane są w postaci wszczepów do organizmu człowieka, a całkowita eliminacja związków cyny zawartych w gotowym już produkcie jest praktycznie niemożliwa [5]- z jednej strony. Z drugiej zaś analizując dużą liczbę doniesień o dużej toksyczności tych związków [6,7] i opisującą zmiany patologiczne jakie związki te powodują w tkance nerwowej [8], strukturze DNA [9] nawet w śladowych dawkach.

Z tego też powodu wiele ośrodków w świecie rozpoczęło badania nad znalezieniem innego, nietoksycznego, znaczniej lepiej tolerowanego przez organizm inicjatora, który w pełni mógłby zastąpić związki cyny.

Stosowane przez nasz zespół inicjatory nie zawierające metali ciężkich, będące związkami litu, wapnia i magnezu, pozwoliły otrzymać kopolimery laktydu z glikolidem i glikolidu z e-kaprolaktonem [10,11]. Niestety tą metodą nie udaje się otrzymać kopolimerów o wysokiej masie cząsteczkowej gwarantującej bardzo dobre własności mechaniczne. Otrzymane tą metodą kopolimery mogą więc znaleźć zastosowanie przede wszystkim jako w pełni bezpieczny materiał na matryce stosowane w procesie kontrolowanego uwalniania leków czy w inżynierii tkankowej.

Dla materiałów które mogły by znaleźć zastosowanie w chirurgii konieczne okazało się użycie inicjatorów będących związkami metali cięższych. Z pośród wielu różnych związków które badaliśmy pod kątem możliwości takiego ich zastosowania najlepsze wyniki osiągnęliśmy stosując niskotoksyczne związki; cyrkonu (IV) - (chlorek i acetylacetonian) [12,13], żelaza (III) - (acetylacetonian i etanolan) [14] oraz dietylocynk. Przeprowadzone w Collegium Medicum UJ porównawcze badania in vitro biozgodności kopolimeru laktydu i glikolidu [15] otrzymanego z udziałem związków cyrkonu z analogiem otrzymanym z udziałem inicjatora cynowego wykazały znacznie lepszą tolerancję testowanych komórek na podłoże z materiału zawierającego cyrkon i potwierdziły oczekiwaną lepszą biozgodność tych kopolimerów.

Porównanie własności kopolimerów otrzymanych z udziałem nowych inicjatorów z własnościami analogicznych materiałów otrzymanych z użyciem konwencjonalnych inicjatorów cynowych wykazało nieco inną mikrostrukturę łańcucha otrzymywanego na nowej drodze kopolimeru, rzutującą na nieco inne ich własności termiczne i lepszą odporność na degradację termiczną. Materiały otrzymane nową metodą charakteryzują się również nie gorszymi własno-

with the drug are formed is, for this kind of application, are mainly lactide-glycolide copolymers or lactide-ε-caprolactone copolymers.

Concerning the specific features of a lot of forms application, some special preferences of used materials have been introduced. For instance, if there is a necessity to extend the degradation time of the material or to increase its elasticity, some other copolymers (like poly(glycolide-co-caprolactone), glycolide/lactide/caprolactone terpolymers, or glycolide and carbonates copolymers) are synthesized.

All of the polymer materials applied in medicine mentioned above are currently synthesized through ring opening reaction: lactide, glycolide, caprolactone or cyclic carbonates. In a process like that initiator is required. For producing almost all of the polymers available nowadays tin (II) compounds are used. This fact is at least controversial, considering that those materials are used as implants to human organism and it is practically impossible to completely remove the tin compounds from the product [5]. But it has been proved that those compounds are highly toxic [6,7] and pathological changes on the nerve tissue [8] or DNA structure [9], even in very small doses, have been described.

For this reason, many science centres in the world began the investigation to find another, nontoxic initiator, much better tolerated by the human organism, which would successfully replace the tin compounds.

Initiators used by our group do not consist heavy metals, which were replaced by lithium, magnesium and calcium compounds. That enabled us to obtain lactide-glycolide copolymers and glycolide-e-caprolactone ones [10, 11]. Unfortunately, copolymers obtained with this method do not have high molecule mass, guaranteeing very good mechanical properties. Thus, they can be mostly applied as a completely safe material for matrixes used in a controlled drug releasing process or in tissue engineering.

For the materials which would be applied in surgery it was necessary to use heavier metals compounds as initiators. From among a lot of different compounds which we investigated concerning their possibilities to be applied in this way, we obtained the best results using low toxic compounds: zirconium (IV) - (chloride and acetylacetonate) [12, 13], iron (III) - (acetylacetonate and etanolate) [14] and diethyl zinc. Comparative in vitro investigation of biocompatibility of lactide-glycolide copolymer [15], obtained with the use of zirconium compounds, and an analogous copolymer with tin compounds used as an initiator, was carried out in Collegium Medicum of the Jagiellonian University. It proved that the zirconium initiator gave the copolymer much better tolerance of the tested cells for the zirconium-including material surface and confirmed better biocompatibility of those copolymers, which was expected before.

Comparing the properties of the copolymers obtained with the use of new initiators with the properties of analogous materials obtained with the use of conventional tin initiators proved that the chain microstructure of the new copolymer was slightly different. That had an influence on their thermal properties and the resistance for thermal degradation improved.

From the lactide/caprolactone copolymer (DL-lactide content 85% mol.) obtained with the use of zirconium acetylacetonate, microspheres filled with progesterone were formed and an in vitro process of the drug releasing was observed. A constant concentration of the released progesterone was kept of record for 40 days period, releasing about 80% of the whole dose during the time. The LL-lactide/caprolactone copolymer (LL-lactide concentration 70% mol.), synthesized in the same way, was also used, as a foil, to release 2-chlor-2' deoxyadenozine [16]. During the 50-day period of constant drug releasing, over 90% of the dose was released.

ściami mechanicznymi jak materiały dostępne w handlu. Sprawdzono aplikacyjną przydatność otrzymanych materiałów.
Z otrzymanego z udziałem acetylacetonianu cyrkonu kopolimeru laktydu i kaprolaktonu (zawartość DL-laktydu 85% mol.) napełnionego progesteronem uformowano mikrosfery i zbadano in vitro proces uwalniania się tego leku. Stałe stężenie uwolnionego progesteronu utrzymano praktycznie przez okres 40 dni, w tym czasie uwalniając około 80% całości dawki. W ten sam sposób syntezowany kopolimer LL-laktydu z kaprolaktonem (zawartość LL-laktydu 70% mol.) w postaci folii, wykorzystano również w uwalnianiu 2-chloro-2' deoksyadenozyny [16]. Uzyskano stałą szybkość uwalniania leku przez okres blisko 50 dni. W tym czasie uwolniło się ponad 90% podanej dawki.
Z kopolimerów glikolidu i laktydu na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH przeprowadzono udane próby formowania elementów do osteosyntezy [17].
Interesującym materiałem, ze względu na swoje własności dla zastosowań na matryce w hodowlach komórkowych wydają się syntetyzowane w obecności związków cyrkonu trójpolimery glikolidu, laktydu i kaprolaktonu. Uzyskana struktura łańcucha, charakteryzująca się długimi mikroblokami laktydylowymi połączonymi segmentami składającymi się z statystycznych ugrupowań glikolidylu i kaproilu, generuje stosunkowo dobre własności mechaniczne i termiczne. Charakterystyczna jest stopniowo przebiegającą degradacja bez widocznej przez długi czas erozji samego materiału. Wszystkie te własności pozwalają na dobre warunki wzrostu komórek na matrycy wykonanej z tego typu materiału.

Piśmiennictwo

[1] Kullkarni R.K., Pani K.C., Neuman C., Leonard F., J.Biomed. Res., 1971, 5, 169-181;
[2] Miller R.A., Brady J.M., J.Biomed. Res.,1977, 11, 711-719;
[3] Getter L., 4th Annual Biomat. Symp. Clemson Univ. South Carolina, 1972;
[4] Vert M., Chobot F., Leray J., Christel P., Makromol.Chem. Suppl.,1981, 5, 30-41;
[5] Schwach G., Coudane J., Engel R., Vert M., J.Polym. Sci., Part A, 1997, 35, 3431-3440;
[6] w: Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials, 8th ed.; Levis R.J., New York, 1992;
[7] w: Kryteria Zdrowotne Środowiska, Ministerstwo Zdrowia i Opieki Społecznej, Departament Inspekcji Sanitarnej, vol.5, PZWL Warszawa 1987;
[8] Salanki Y., D'eri Y., Platokhin A., Rozsza K., Neurosci. Behav. Physiol. 2000, 30, 63-73;
[9] de Mattos J.C., Dantas F.J., Bezzera R.J., Bernardo-Filho M. i inni, Toxicol. Lett., 2000, 116, 159-163;

KLASYFIKACJA WYROBÓW MEDYCZNYCH

Teresa Achmatowicz, Iwona Lasocka

Instytut Leków, Warszawa

Tak zwane dyrektywy nowego podejścia zgodne z zasadami zawartymi w uchwale Rady Wspólnot Europejskich (07.05.1985r.) dot. harmonizacji technicznej oraz normali-

At the Faculty of Materials Science and Ceramics of the University of Mining and Metallurgy successful attempts of forming elements to osteosynthesis was carried out from glycolide/lactide copolymers [17].
Glycolide/lactide/caprolactone terpolymers synthesized with the use of zirconium compounds seem to be an interesting material, for its possibilities of applying as matrixes in cell raising. The chain structure obtained, characterized by long lactide microblocs connected with segments consisting of random structure of glycolidyl and caproyl, generates relatively good mechanical and thermal properties, and degradation proceeding gradually without practically visible erosion of the material itself. All these properties ensure good conditions for the cells to grow on the matrix made from the material of this kind.

References

[10] Dobrzynski P., Kasperczyk J., Bero M., Macromolecules, 1999, 32, 4735-7;
[11] w: Bero M., Dobrzyński P., Kasperczyk J., Polymers in Medicine and Surgery, PIMS 2000 International Conferences Pre-Prints, str. 390-396 ; Published by IOM Communications Ltd. The Cameleon Press Ltd. London 2000;
[12] Dobrzyński P., Kasperczyk J., Janeczek H., Bero M., Macromolecules, 2001, 34, 5090-98;
[13] Dobrzyński P., J.Polym. Sci., Part A, 2002, 1379-94;
[14] Dobrzyński P., Kasperczyk J., Janeczek H., Bero M., Polymer, 2002, 2595-2601;
[15] Czajkowska B., Bero M., Dobrzyński P., Kasperczyk J., Inżynieria Biomateriałów, 2001, 17-19, 74-75;
[16] Kryczka T., Bero M., Kasperczyk J., Dobrzyński P. i inni, Acta Biochemica Polonica, 2002, 49, 205-210;
[17] Pamuła E., Chłopek J., Błażewicz M., Makinen K. i inni, Inżynieria Biomateriałów, 2000, 3, 23-28;

MEDICAL DEVICES CLASSIFICATION

Teresa Achmatowicz, Iwona Lasocka

Instytut Leków, Warszawa

So called directives of new treatment, corresponding to the rules of European Community Council Resolution (07.05.1985), re. technical harmony and normalisation, qualify the requirements which medical device introduced to the market should comply with.
For this purpose of the Directive the following definition shall apply:"medical device" means:
· instrument
· apparatus
· appliance
· medical material

zacji, określają jakie wymagania związane z bezpieczeństwem, zdrowiem i ochroną środowiska musi spełniać wyrób medyczny wprowadzany do obrotu. Cechą charakterystyczną Dyrektyw jest ich obligatoryjność.

Wyrobem medycznym jest:

· przyrząd,
· aparat,
· urządzenie,
· materiał medyczny lub
· inny artykuł

stosowany sam lub w zestawie, w tym z oprogramowaniem niezbędnym do jego właściwego zastosowania zamierzonego przez wytwórcę, przeznaczony przez tego wytwórcę m. i. do:

· diagnozowania, zapobiegania, monitorowania lub łagodzenia przebiegu choroby,
· diagnozowania, zapobiegania, monitorowania lub łagodzenia skutków urazów lub upośledzeń
· prowadzenia badań, korygowania budowy anatomicznej lub procesów fizjologicznych,
· kontroli i regulacji poczęć

który spełnia swoje zasadnicze zadanie bez udziału środków farmakologicznych, immunologicznych i metabolicznych, ale może być przez nie wspomagany.

Aktywnym wyrobem medycznym jest sprzęt medyczny zasilany energią inną niż wytwarzana przez organizm ludzki lub siłę grawitacji.

Aktywnym wszczepialnym wyrobem medycznym jest wyrób wprowadzony w drodze interwencji chirurgicznej lub medycznej do ciała pacjenta i który tam pozostaje po zabiegu.

Wyrobem medycznym do diagnozowania "in vitro" jest urządzenie lub zestaw stosowanym do badań próbek pobranych z organizmu ludzkiego w celu otrzymania informacji o stanie zdrowia.

Wyrobem medycznym na zamówienie jest dowolne urządzenie medyczne wykonane lub zmodyfikowane na podstawie specyfikacji lekarza przeznaczone wyłącznie dla określonego pacjenta.

Kliniczny wyrób medyczny jest urządzeniem medycznym przeznaczonym do jego oceny klinicznej, przed wprowadzeniem do obrotu.

Czas kontaktu produktu medycznego z organizmem może być:

· chwilowy - poniżej 60 minut,
· krótkotrwały - nie dłuższy niż 30 dni,
· długotrwały lub ciągły - powyżej 30 dni

Inwazyjny wyrób medyczny w całości lub częściowo umieszczony jest w organizmie ludzkim poprzez naturalne otwory ciała lub przez jego powierzchnię. W przypadku chirurgicznie inwazyjnego wyrobu medycznego penetracja w organizmie odbywa się poprzez sztucznie wytworzone wejście.

Powyższe definicje są wykorzystywane przy klasyfikacji wyrobów medycznych:

Klasa I - materiały ogólnego zastosowania, bez dodatkowego zasilania, nienaruszające powłok ciała,

klasa IIa - instrumenty diagnostyczne, pojemniki na płyny ustrojowe, produkty i urządzenia inwazyjne do krótkotrwałego kontaktu,

klasa IIb - wyroby i urządzenia inwazyjne do krótkotrwałego użytku, środki antykoncepcyjne, urządzenia do radioterapii,

klasa III - wyroby i urządzenia kontaktujące się z centralnym układem nerwowym lub sercem lub wchłaniane przez organizm, implantowane produkty lub urządzenia do długotrwałego kontaktu.

Zaszeregowanie do odpowiedniej klasy odbywa się z uwzględnieniem 18 reguł wg rodzaju i czasu kontaktu wyrobu medycznego z organizmem.

· any other article

whether used alone or in combination, including the software necessary for its proper application intended by the manufacturer to be used for human beings for the purpose of:

· diagnosis, prevention, monitoring, treatment or alleviation of disease,
· diagnosis, monitoring, treatment, alleviation of or compensation for an injury or handicap,
· investigation, replacement or modification of the anatomy or of a physiological process,
· control of conception

and which does not achieve its principal intended action in or on the human body by pharmacological, immunological or metabolic means, but which may be assisted in its function by such means.

Active medical device means any medical device relying for its functioning on a source of electrical energy or any source of power other than generated by the human body or gravity.

Active implantable medical device means medical device which is intended to be introduced, surgically or medically, into the human body or by medical intervention into a natural orifice, and which is intended to remain after the procedure.

Device used for in vitro diagnosis is any instrument, device, equipment, kit or system whether used alone or in combination, intended for the examination of samples derived from the human body, with a view to providing information on the state of health or disease.

Custom-made device means any device specially made in accordance with a duly qualified medical practitioner's written prescription and is intended for the sole use of a particular patient.

Device intended for clinical investigation means any device intended for use by a duly qualified medical practitioner when conducting clinical investigation before introducing device to the market.

Duration of medical device contact with human body is defined as follows:

· transient - intended for continuos use for less than 60 minutes
· short term - not more than 30 days
· long term - more than 30 days

Invasive medical device in whole or in part, penetrates inside the body, either through a body natural orifice or through the surface of the body. In case of surgically invasive device - this device penetrates inside the body through the surface of the body, with the aid or in the context of a surgical operation.

According to the European Council Directive medical devices shall be divided into four classes:

Class I - general use medical devices, not having any additional source of electrical energy, non-invasive to the surface of the body,

Class IIa - diagnostic instruments; containers for body liquids; invasive products and devices for short term contact with the human body,

Class IIb - invasive medical devices and materials for short term use; contraceptive devices; radiotherapy devices,

Class III - devices and appliances either specifically to diagnose, monitor or correct a defect of the heart or of the central circulatory and/or nervous system, through direct contact with these parts of the body; devices having a biological effect or to be wholly or mainly absorbed by the body; implantable products or appliances for long term contact with the body.

Classification criteria of the qualification to the respective Class are 18 rules, which should apply to the kind of medical device and duration of contact with the human body.

Przykłady

W klasie I znajdują się nieinwazyjne wyroby medyczne, takie, jak materiały opatrunkowe, materiały uciskowe, narzędzia chirurgiczne, wyroby stosowane w jamie ustnej nie dalej niż do gardła, w kanale ucha do błony bębenkowej lub w jamie nosowej o ile nie podlegają wchłonięciu przez błonę śluzową, sprzęt zbierający i wydalający płyny ustrojowe, gips, stabilizatory zewnętrzne, łóżka szpitalne, nosze, szkła korekcyjne, żele przewodzące, elektrody nieinwazyjne.
W klasie IIa znajdują się wyroby medyczne przeznaczone do transportu i przechowywania krwi, płynów ustrojowych, materiału biologicznego, przewody przeznaczone do podłączenia do pompy infuzyjnej, obwody inhalacyjne do anestezji oraz soczewki kontaktowe, cewniki urologiczne, druty ortodontyczne; do tej grupy należy również wszelki inwazyjny sprzęt chirurgiczny np. igły chirurgiczne, igły iniekcyjne, lancety, jałowe skalpele jednorazowe, a także tampony chirurgiczne, rękawice chirurgiczne; do klasy IIa należy także sprzęt dezynfekujący do endoskopów i sterylizatory;
W klasie IIb umieszczono m.i. wyroby, które modyfikują biologiczny i chemiczny skład krwi, płynów ustrojowych itp., należą tu hemofiltry, dializatory, urządzenia do separacji komórek; należą tu również nici wchłanialne i niewchłanialne, protezy ścięgien, więzadeł, gwoździe ortopedyczne, soczewki wszczepialne, opatrunki na rozległe jątrzące się rany, na oparzenia i na odleżyny oraz sprzęt do powtarzalnej samoaplikacji, np. sprzęt do podawania insuliny; do klasy IIb należy również płyn do pielęgnacji szkieł kontaktowych
Do klasy III zalicza się sprzęt chirurgiczny przeznaczony zarówno do krótkotrwałego jak i długotrwałego kontaktu, np. cewniki sercowo - naczyniowe, sondy do pomiaru wydolności serca, cewniki neurologiczne, elektrody korowe oraz protezy zastawek serca, w tym biologiczne, protezy naczyniowe, stenty; do klasy III należy również sprzęt zawierający substancje lecznicze a mianowicie: cement kostny z antybiotykiem, prezerwatywy zawierające środek plemnikobójczy, cewniki pokrywane heparyną, katgut, opatrunki wykonane z kolagenu itp.
Wytwórca przeprowadza klasyfikację swoich wyrobów, a jeżeli jest to niezbędne w porozumieniu z jednostką notyfikowaną.
Do obrotu i używania mogą być wprowadzane wyroby nie stwarzające zagrożenia dla życia, bezpieczeństwa i zdrowia pacjentów, użytkowników i osób postronnych. Warunki te spełniają materiały posiadające certyfikat EC ("European Commission") lub oznaczone znakiem zgodności CE umieszczonym w widocznym miejscu. Dla wyrobów należących do klasy I znak zgodności nadaje sam wytwórca, dla pozostałych wyrobów i materiałów do badań in vitro wytwórca przy współudziale jednostki notyfikowanej. Wraz ze znakiem zgodności umieszczany jest wówczas numer identyfikacyjny jednostki notyfikowanej. Oznacza to, że produkt spełnia postanowienia wszystkich dyrektyw Unii Europejskiej odnoszących się do tego wyrobu. Znak CE powinien być umieszczany na etykietach opakowań oraz na instrukcji stosowania.
W przypadku tworzenia zestawów różnych wyrobów posiadających znaki zgodności a pochodzących często od różnych wytwórców, wymagane jest dołączenie stosownej deklaracji i oddzielnej instrukcji stosowania. Zestawy takie nie są dodatkowo oznakowane znakiem zgodności.
Wyroby wykonane na zamówienie lub przeznaczone do badań klinicznych nie muszą mieć tego oznaczenia.
Wprowadzane do użytku i obrotu wyroby medyczne muszą być zaprojektowane, wykonane i opakowane w spo-

Examples

It has been included in Class I all non-invasive medical materials, such as protective dressings which come to the contact with injured skin, intended to be used as a mechanical barrier, or for absorption of exudates; compression dressings and materials; reusable surgical instruments; devices used in the oral cavity as far as the pharynx, in an ear up to the ear drum or in a nasal cavity unless they are intended to be absorbed by the mucous membrane; appliances and containers for collecting and expel of body liquids; plaster of Paris; external use orthoses; hospital use beds and stretchers; ophthalmic glasses; conductive gels; non-invasive electrodes.
In Class IIa have been included containers for transport and storage of blood, body liquids and biological material; pipes to be connected to infusion pumps; inhaler circuits/units for anaesthesia; contact lenses; urological catheters, orthodontic wires;
this group includes also all invasive, sterile, surgical, disposable instruments, such as surgical needles, lancets, scalpels, injection needles as well as sterile surgical tampons and gloves;
to the Class IIa belongs also disinfecting devices for endoscopes and sterilizers.
Inside Class IIb are placed, among others, devices modifying biological and chemical composition of blood, body liquids etc, such as hemofilters, dialyzers, appliances for cells separation; surgical suture (absorbable and non-absorbable), sinew & ligament prostheses, orthopaedic nails, intraocular lenses, sterile dressings for big, exudating wounds, burns and bedsores; equipment for reusable self-application, such as insulin applicators etc; to the Class IIb belong also all devices/materials intended specifically to be used for disinfecting, cleaning, rinsing or hydrating contact lenses.
To Class III belong surgical devices intended either for short or for long term contact, such as coronary-arterial catheters, cardiac probes, neurological catheters, cortex electrodes and cardiac valves prostheses, including biological; vessel prostheses & stents; under Class III qualified also devices with pharmacological components, as bone cement with antibiotics, condoms with spermicide substance, heparin covered catheters, catgut, collagen dressings etc.
Manufacturer by himself qualifies his devices to the appropriate Class, and if it is necessary he should co-operate in this respect with the notified body.
The devices must be designed, manufactured and placed to the market in such a way that, when used under the conditions and for the purposes intended, they will not compromise the clinical conditions or the safety of the patient, or the safety and health of users or, where applicable, other persons, provided that any risk which may be associated with their use constitute acceptable risk when weighed against the benefits to the patient and are compatible with a high level of protection of health and safety.
Devices having EC certificate (European Commission) or affixed the CE marking satisfy above conditions. The manufacturer must draw up a written declaration of conformity.
For the Class I devices the CE marking is up to the manufacturers own responsibility. For all other devices and devices used for in vitro diagnosis the CE marking is granted by the manufacturer in co-operation with the notified body. In such a case the identification number of the notified body is specified together with the CE marking. This means that marked in such a way device meets the essential requirements of all European Community Directives, related to it. CE marking is to be placed on the product data plate or on the packing labels and leaflets (instruction for use). In case of introducing to the market sets assembled of different de-

sób uniemożliwiający pogorszenia jakości w czasie składowania, transportu i w okresie odpowiedzialności deklarowanym przez producenta. Etykieta na opakowaniu powinna zawierać takie dane jak:
nazwa i adres wytwórcy,
numer identyfikacyjny wyrobu,
deklarację jałowości oraz słowo "jałowy", jeżeli wyrób jest jałowy,
numer serii,
data przydatności, przed upływem której produkt może być stosowany bezpiecznie,
jeżeli wyrób służy do jednorazowego zastosowania - oznaczenie, że produkt jest jednokrotnego użytku,
warunki przechowywania,
ostrzeżenia i środki ostrożności,
oraz jeżeli jest to niezbędne:
metoda wyjaławiania, zalecenie zapoznanie się z instrukcją, zastosowanie wyrobu jeżeli dla użytkownika nie jest ono oczywiste i jego przeznaczenie, np. "do badań klinicznych", lub "wykonany na zamówienie".
W Polsce zasady dopuszczenia do obrotu wyrobów medycznych określają ustawy: o Urzędzie Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych i o Wyrobach Medycznych oraz wydane przez ministra zdrowia stosowne rozporządzenia.

vices being CE marked, but produced by different manufacturers, it is necessary to enclose appropriate declaration and additional instruction for use of the whole set. It is not necessary to mark such sets additionally with CE marking.
Custom-made devices and devices intended for clinical investigation are free from a.m. CE marking requirements.
Introduced to the market and use medical devices are to be designed, made and packed in such a way, that its quality will not be lowered while storage and transport, during the declared by the manufacturer validity period.
Data plate or packing label should include following data:
name and address of the manufacturer,
code number of the product,
declaration of sterilization and marking "sterile" if device has been sterilized,
lot number,
use before,
if device is assigned for single use - marking "disposable" is required,
storage conditions,
warning and care & safety measures,
and if it's necessary:
sterilization method,
recommendation to read instruction for use,
method of application, if it is not evident to the user,
qualification of the product, for example "intended for clinical investigation" or "custom-made device".
In Poland rules regarding market authorisation of medical devices will be specified after coming into force the Act of the appointing the Official Registration Body for Drugs, Medical Devices & Biocidal Substances and after the Ministry of Health announces the respective law.

WSTĘPNA OCENA TRZECH MATERIAŁÓW DO STABILIZACJI WYSOKICH ZŁAMAŃ WYROSTKA KŁYKCIOWEGO ŻUCHWY W LECZENIU CHIRURGICZNYM METODĄ ELLISA

J. Siluk*, H. Ey-Chmielewska**, G. Cieślińska-Wilk***

*Klinika Chirurgii Szczękowo-Twarzowej,
Pomorska Akademia Medyczna w Szczecinie
**Zakład Protetyki,
Pomorska Akademia Medyczna w Szczcinie,
***Zakład Radiologii,

THREE WAYS OF STABILIZATION IN OPEN REDUCTION OF HIGH CONDYLAR FRACTURES OF MANDIBLE IN ELLIS METHOD - PRELIMINARY ANALYSIS

J. Siluk*, H. Ey-Chmielewska**, G. Cieślińska-Wilk***

*Department of Maxillofacial Surgery
Pomeranian Medical University, Szczecin, Poland
**Department of Prosthetics
Pomeranian Medical University, Szczecin, Poland
***Department of Radiology
Pomeranian Medical University, Szczecin, Poland

Key words: *open reduction, high condylar fracture of mandible, Ellis method, way of stabilization.*

In the Clinic of Maxillofacial Surgery in Szczecin in the first half of 2002 year, 6 patients with posttraumatic high condylar fractures of mandible were operated by Ellis method.
Open reduction of condylar fractures restores immediately good function of temporo-mandibular joint, good occlusion, opening of mouth and possibility of eating all diet. From extraoral approach like for parotidectomy, after dissection of

Pomorska Akademia Medyczna w Szczecinie,

Słowa kluczowe: *leczenie chirurgiczne, złamania wysokie wyrostka kłykciowego żuchwy, metoda Ellisa, sposoby stabilizacji.*

W Klinice Chirurgii Szczękowo-Twarzowej PAM w Szczecinie w pierwszej połowie 2002 roku operowano 6 pacjentów z wysokim złamaniem wyrostków kłykciowych żuchwy metodą Ellisa. Leczenie operacyjne wysokich złamań wyrostków kłykciowych żuchwy, w odróżnieniu od metody zachowawczo-ortopedycznej ma przywrócić szybko prawidłową funkcję stawu skroniowo-żuchwowego i możliwość prawidłowego odżywiania się. Z dostępu zewnątrzustnego jak do parotidectomii po wypreparowaniu pnia i gałęzi nerwu twarzowego oraz po osteotomii części gałęzi żuchwy, wyłuszczano głowę wyrostka kłykciowego. Zespalano odłamy kostne poza polem operacyjnym i w całości jako jeden odłam reimplantowano, po czym zespalano ze stabilnym dalszym fragmentem gałęzi żuchwy za pomocą minipłytek tytanowych. Do stabilizacji głowy wyrostka kłykciowego wykorzystywano: nierdzewny drut stalowy, mikro, minipłytki - tytanowe. Dodatkowo zakładano wiązanie elastyczne miedzyszczękowe do 7 dni po zabiegu. W jednym przypadku zmiażdżony wyrostek kłykciowy żuchwy zastąpiono minipłytką i membraną tytanową. Celem pracy była wstępna kliniczna i radiologiczna ocena wykorzystanych materiałów do stabilizacji złamanych wyrostków kłykciowych żuchwy. Bardzo duże siły nacisku w czasie nagryzania mogą przemieścić mało stabilną i delikatną głowę żuchwy. Materiał stabilizujący powinien być zatem twardy i wytrzymały na zginanie. Na podstawie obrazu radiologicznego stwierdzono, że drut i mikropłytki nie stanowią dobrego stabilizatora dla głowy wyrostka kłykciowego żuchwy w metodzie Ellisa. W czasie aktu żucia dochodzi do przemieszczenia głowy wyrostka kłykciowego w kierunku doprzednim. Wykorzystanie minipłytki zapewnia dobrą stabilizację, ale powoduję większą utratę masy kostnej w porównaniu z drutem i mikropłytkami. Fakt ten może doprowadzić do atrofii głowy wyrostka kłykciowego w leczeniu chirurgicznym złamań wyrostka kłykciowego żuchwy metodą Ellisa. Ocena ostateczna przydatności materiałów do stabilizacji głowy wyrostka kłykciowego wymaga dalszych obserwacji klinicznych i radiologicznych.

MIKROSTRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI MIKROMECHANICZNE BIOMATERIAŁÓW TYTANOWYCH

T. Moskalewicz*, W. Rakowski, A. Czyrska-Filemonowicz***

*Wydział Metalurgii i Inżynierii materiałowej
Akademia Górnoczo-Hutnicza w Krakowie
**Wydział Inżynierii Mechanicznej i Robotyki,
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Streszczenie

W pracy przeprowadzono szczegółową charakteryzację

facial nerve and osteotomy of mandibular branch, the head of condylar process was exarticulated. The 2 fragments of condylar process were ostheosintesised out of operation field and than rebuilt condylar process was reimplantated. Restored condylar process was fixed with mandibular branch with titanium miniplate(s)

For the stabilization of the head of condylar process we use metallic wire, microplates, miniplates. Additionally in the old fractures of condylar process we use bimaxillary fixation for 7 days. In one case we replaced the crushed condylar process by titanium miniplate bent to make similar to form of condylar process and titanium mesh sutured to disc.

The aim of work was to estimate the stabilization of condylar process by metallic wire, microplate(s) and miniplate(s). The forces during mastication are immense and may cause migration of very fragile head of condylar process if it is not fixed in stable way. The material for stabilization should be very hard, resistant to bending.

On the base of radiological view we state that metalic wire and microplate(s) are not good for fixation the fractures of condylar process in Ellis method because mastication act make them bend forward.

Miniplate(s) assure right stabilization, but make greater loss of the bone in comparing with metallic wire or microplate(s). This fact may cause atrophia of condylar head.

Usefulness of 3 mentioned above materials for osteosynthesis of condylar process require farther radiological and clinical observations.

MICROSTRUCTURE AND MICROMECHANICAL PROPERTIES OF TITANIUM BIOMATERIALS

T. Moskalewicz*, W. Rakowski, A. Czyrska-Filemonowicz***

*Faculty of Metallurgy and Materials Engineering,
University of Mining And Metallurgy, Krakow, Poland
**Faculty of Mechanical Engineeering and Robotics,
University of Mining And Metallurgy, Krakow, Poland

Abstract

The aim of the present work detailed characterisation of the microstructure of nitrided layers produced under glow discharge conditions on two titanium-alloys: Ti-1Al-1Mn and Ti-6Al-7Nb. Transmission electron microscopy investigations of cross-sectional thin foils, showed that the external nitrided sublayer exhibits nanocrystalline structure. Phase identification within the layers, was carried out by electron diffraction.

stykę mikrostruktury warstw azotowanych wytworzonych w warunkach wyładowania jarzeniowego na stopach tytanu: Ti-1Al-1Mn i Ti-6Al-7Nb. Badania cienkich folii wykonanych z przekrojów poprzecznych próbek przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego ujawniły nanokrystaliczną strukturę zewnętrznej warstwy azotowanej. Wykorzystując metodę dyfrakcji elektronów wykonano analizę faz występujących w warstwach azotowanych.
Pomiary właściwości mikromechanicznych (mikrotwardość, moduł Younga) warstw azotowanych wykazały występowanie wyraźnej korelacji pomiędzy mikrostrukturą warstw, a ich właściwościami mikromechanicznymi. Na podstawie przeprowadzonych prób "scratch-test" stwierdzono, że warstwy azotowane mają dobrą przyczepność do badanych stopów tytanu.

Słowa kluczowe: *biomateriały tytanowe, warstwy azotowane, mikrostruktura, scratch test*

Wprowadzenie

Ciągle rosnące wymagania stawiane biomateriałom wymuszają na inżynierii materiałowej poszukiwania nowych metod i technologii poprawiających ich właściwości użytkowe. Dużą nadzieję na poprawę tych właściwości użytkowych stwarza intensywnie rozwijająca się inżynieria powierzchni [1-3]. Jedną z perspektywicznych metod wytwarzania cienkich warstw na biomateriałach tytanowych jest azotowanie w warunkach wyładowania jarzeniowego. Metoda ta pozwala na wytworzenie warstw powierzchniowych o kontrolowanym składzie chemicznym i fazowym, grubości, mikrostrukturze i topografii powierzchni [4,5].
Warstwy powierzchniowe wytwarzane na biomateriałach tytanowych poprawiają nie tylko ich odporność na korozję i odporność na ścieranie, ale zapobiegają przechodzeniu szkodliwych pierwiastków wchodzących w skład implantu do organizmu i wpływają na poprawę jakości połączenia implant-otaczająca tkanka kostna [6].
Podstawową charakterystyką cienkich warstw dla różnego rodzaju zastosowań w medycynie jest ich przyczepność do podłoża [3]. Ma ona bezpośredni wpływ na przedłużenie żywotności pokrywanych biomateriałów i decyduje o użyteczności badanej warstwy do określonego zastosowania lub może ją całkowicie wyeliminować.
Celem prezentowanych badań była korelacja mikrostruktury warstw azotowanych wytworzonych metodą wyładowania jarzeniowego na stopach Ti-1Al-1Mn (stop pseudo-α) i Ti-6Al-7Nb (stop $\alpha+\beta$) z ich właściwościami mikromechanicznymi, co powinno przyczynić się do poprawy właściwości użytkowych tych biomateriałów.

Materiał i metodyka badań

Materiałem do badań były warstwy azotowane wytworzone na stopach tytanu: Ti-1Al-1Mn i Ti-6Al-7Nb. Warstwy powierzchniowe wytwarzano przez azotowanie w warunkach wyładowania jarzeniowego. Proces prowadzono w czasie 4 godzin w atmosferze czystego azotu przy ciśnieniu 4 hPa w temperaturze 1000°C (dla stopu Ti-1Al-1Mn) i 900°C (dla stopu Ti-6Al-7Nb).
Badania mikrostruktur warstw azotowanych przeprowadzono przy użyciu transmisyjnych mikroskopów elektronowych (TEM): firmy JEOL JEM-2010 ARP i firmy PHILIPS CM20. Grubości warstw azotowanych wyznaczano na zgładach metalograficznych wykonanych z przekrojów poprzecznych próbek przy pomocy mikroskopu świetlnego (LM). Identyfikację fazową warstw przeprowadzono metodą selektywnej dyfrakcji elektronów (SAED) oraz dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego.

The measurements of micromechanical properties (microhardness, Young modulus) of nitrided layers showed the correlation between the microstructure of surface layers and theirs micromechanical properties. The results of „scratch-tests" experiment showed that nitrided layers exhibits a good adhesion to the surface of titanium alloys investigated.

Key words: *titanium biomaterials, nitrided layers, microstructure, scratch test*

Introduction

Continuously growing requirements concerning the usage properties of biomaterial stimulate the development of materials engineering in the field of searching of new methods and technologies. Surface engineering playas an important role in improvement of the usage proprieties of titanium biomaterials [1-3]. One of the perspective methods of production of thin layers on titanium biomaterials is nitriding under glow discharge conditions [4,5]. This method enables the producing of surface layers with controlled chemical and phase composition, thickness, microstructure and topography of surface.
Surface layers produced on titanium biomaterials improve not only their corrosion and wear resistance, but also prevent crossing of harmful chemical elements from the warehous of implant to organism and influence on the quality improvement of an implant - surrounding tissue connection [6].
The adhesion of the layers to the bulk material is their basic characteristic, which should be taken into account for different kinds of medicine applications [3]. It has direct influence onto the prolongation of viability of covered biomaterials and decides about the usefulness of a particular layer for definite applications.
The goal of presented investigations was the correlation between microstructure and micromechanical properties of nitrided layers produced on the Ti-1Al-1Mn (near α alloy) and Ti-6Al-7Nb ($\alpha+\beta$ alloy) alloys under glow discharge conditions. This correlation should lead to an improvement of titanium biomaterials usage properties.

Materials and methods

The investigations were performed on nitrided layers on two titanium-based alloys: Ti-1Al-1Mn and Ti-6Al-7Nb. The surface layers were produced by nitriding process under glow discharge conditions. The nitriding process was performed in an N_2 atmosphere at a pressure of 4 hPa per 4 hours at 1000°C (for Ti-1Al-1Mn alloy) and 900°C (for Ti-6Al-7Nb alloy).
Microstructural analysis of nitrided layers was performed by means of transmission electron microscopy (TEM) using: JEOL JEM-2010 ARP and PHILIPS CM20 microscopes. The thickness of the nitrided layers was determined on the cross-sectional specimens using light microscopy (LM). Phase identification was performed using selected area electron diffraction (SAED) and X-ray diffraction methods. Size distribution of the crystallites was determined using image analysis quantitative TEM metallography methods using "AnalySIS" program.
The microhardness and Young's modulus of titanium alloys and nitrided layers were measured using Micro Combi Tester (MCT) of CSEM Instruments with a Vickers' indenter. The measurements were performed for three different depths of 1.5 μm, 5 μm and 15 μm. The adhesion of nitrided layers to the underlying bulk (substrate) was investigated by means of scratch test method. The scratch tests were performed using the MCT with the Rockwell indenter with the diamond tip radius of 200 μm, speed (dx/dt) of 1.51 mm/min, loading

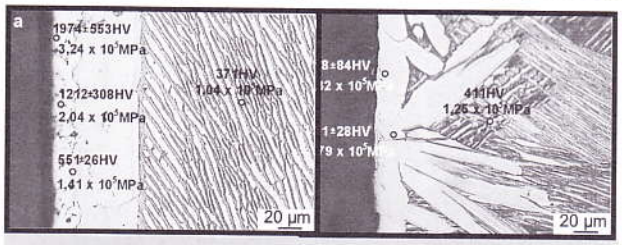
W celu wyznaczenia rozkładu wielkości krystalitów, elektronicznie przetworzone obrazy uzyskane z mikrostruktur przekroju poprzecznego warstw azotowanych poddano analitycznej obróbce komputerowej przy użyciu programu "AnalySIS".

Pomiary mikrotwardości i modułów Younga stopów tytanu oraz warstw powierzchniowych przeprowadzono za pomocą urządzenia Micro Combi Tester (MCT) firmy CSEM Instruments stosując wgłębnik Vickers'a. Pomiary mikrotwardości i modułu Younga wykonano dla trzech różnych zagłębień penetratora: 1,5 µm, 5 µm i 15 µm. Metodą "scratch-test" określono przyczepność warstw do podłoża. W próbie "scratch-test" użyto diamentowego wgłębnika Rockwella o promieniu wierzchołka 200 µm. Stosowano obciążenie zmieniające się w zakresie od 0,03 do 25 N, przy prędkości przesuwu wgłębnika 1,51 mm/min. Odcinek pomiarowy wynosił 3 mm.

Wyniki

Obserwacje przeprowadzone przy użyciu LM wykazały, że warstwa azotowana wytworzona na stopie Ti-1Al-1Mn ma prawie jednakową grubość na całej powierzchni próbki (RYS.1a). Warstwa azotowana wytworzona na stopie Ti-6Al-7Nb charakteryzuje się nierównomierną powierzchnią rozdziału warstwa/stop (RYS.1b). Warstwa azotowana wytworzona na stopie Ti-1Al-1Mn ma grubość ok. 76 µm, zaś na stopie Ti-6Al-7Nb ok. 25 µm.

Mikrotwardość Vickersa i moduł Younga warstw azotowanych wyznaczano przy zagłębieniach penetratora: 1,5 µm, 5 µm oraz 15 µm (w przypadku warstwy na stopie Ti-1Al-1Mn) oraz przy zagłębieniach 5 µm oraz 15 µm (w przypadku warstwy na stopie Ti-6Al-7Nb). Wyniki pomiarów dla warstw i dla materiału rodzimego (podłoża) pokazano na RYS.1. Stwierdzono, że warstwy azotowane mają znacznie większą mikrotwardość od podłoża. Warstwa na stopie Ti-1Al-1Mn charakteryzuje się również znacznie większym modułem Younga w porównaniu z modułem Younga materiału rodzimego, natomiast moduł Younga warstwy na stopie Ti-6Al-7Nb jest zbliżony do modułu Younga podłoża.



RYS.1. Struktura warstw azotowanych wytworzonych na stopach:
a) Ti-1Al-1Mn w temperaturze 1000°C
b) Ti-6Al-7Nb w temperaturze 900°C, (przekroje poprzeczne, LM)
Na rysunku naniesiono wyniki pomiarów mikrotwardości i modułu Younga
FIG.1. Structure of the nitrided layers produced on:
a) Ti-1Al-1Mn alloy at 1000°C,
b) Ti-6Al-7Nb alloy at 900°C, (cross-section, LM)
The results measurements of the microhardness and Young modulus are shown on the figures.

Stwierdzono, że warstwa na stopie Ti-1Al-1Mn (zwłaszcza jej zewnętrzna część) charakyteryzuje się większą mikrotwardością niż warstwa wytworzona na stopie Ti-6Al-7Nb. Badania mikrostruktur warstw azotowanych przeprowadzone przy użyciu TEM wykazały, że mikrostruktura warstw na przekroju poprzecznym nie jest jednorodna i składa się z morfologicznie różnych podwarstw. Na RYS.2 pokazano mikrostrukturę warstwy na stopie Ti-1Al-1Mn azotowanym

rate (dl/dt) of 12.5 N/min, load range 0.03-25 N and scratch length of 3 mm.

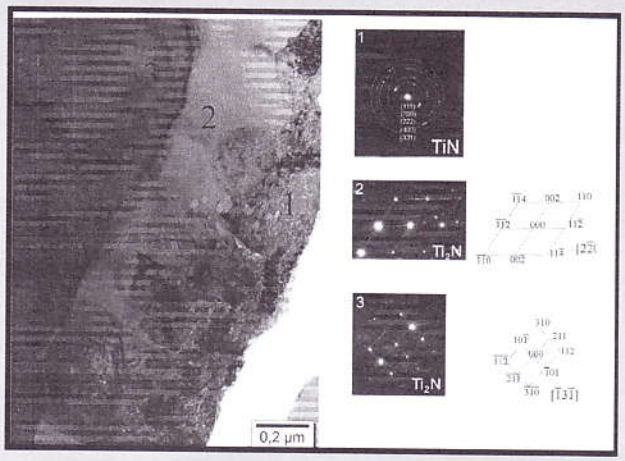
Results

LM investigations revealed that the thickness of nitrided layer produced on the Ti-1Al-1Mn alloy was almost equal on the whole examined surfave of the sample (FIG.1a). The nitrided layer produced on Ti-6Al-7Nb alloy exhibited non-uniform layer/bulk interface (FIG.1b). The thickness of nitrided layer on Ti-1Al-1Mn was about 76 µm, while the layer produced on Ti-6Al-7Nb alloy was about 25 µm.

The microhardness and Young's modulus were measured for 1.5 µm, 5 µm and 15 µm depth of indenter (for the layer on Ti-1Al-1Mn alloy) and 5 µm and 15 µm (for the layer on Ti-6Al-7Nb alloy). FIG.1 shows results measurements for bulk materials and for the surface layers. It was found that nitrided layers exhibit higher microhardness than bulk materials. The layers produced on Ti-1Al-1Mn alloy exhibit also higher Young's modulus in comparison with a bulk material. The Young's modulus of nitrided layer produced on Ti-6Al-7Nb alloy was similar to Young's modulus of bulk material. It was established that the microhardness of the layer formed on Ti-1Al-1MN alloy (especially its outer sublayer) was much higher than that formed on Ti-6Al-7Nb alloy.

TEM investigations of the cross-sectional thin foils revealed that microstructure of nitrided layers consists of different sublayers. FIG.2 shows a mictrostructure of the layer formed on Ti-1Al-1Mn alloy nitrided at 1000°C. It was found, that outer very thin (thickness about 1 µm) TiN (cubic face centered) sublayer is composed of crystallites of about 40 nm size and therefore has nanocrystalline structure. Outer sublayer is followed by the second sublayer consisted of tetragonal body centered Ti_2N phase and exhibit granular structure. The third sublayer consists of tetragonal primitive Ti^2N phase. The grain size of Ti_2N phase layer is much larger than that of nanocrystalline TiN outer sublayer. The fourth inner sublayer is formed by αTi(N).

The adherence of a nitriding layer to substrate was evaluated by scratch test, which consist in scratching of surface with a diamond indenter. The test has been conducted in accordance to standard procedure [7], with constant speed of a sample and uniformly increased an indenter load. The applied load, tangential force, penetration depth and acous-

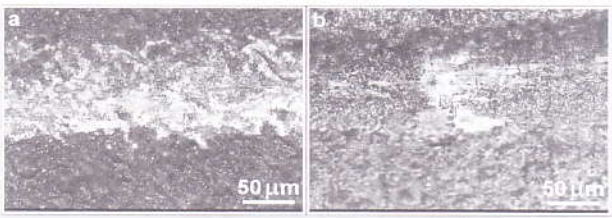


RYS. 2. Mikrostruktura warstwy na stopie Ti-1Al-1Mn azotowanym w temperaturze 1000 °C, (TEM, cienka folia z przekroju poprzecznego) oraz dyfraktogramy elektronowe podwarstw zaznaczonych na rysunku jako 1,2,3
FIG. 2. Microstructure of the surface multilayer on Ti-1Al-1Mn alloy nitrided at 1000°C, (TEM, cross-sectional thin foil) accomplished by SEAD patterns taken from particular sublayers marked as 1,2,3

w temperaturze 1000°C.
Stwierdzono, że zewnętrzna (oznaczona nr 1) bardzo cienka (grubość ok.1μm) podwarstwa azotku tytanu TiN o strukturze regularnej ściennie centrowanej jest zbudowana z krystalitów o wielkości ok. 40 nm, ma więc strukturę nanokrystaliczną. Nanokrystaliczną strukturę tej podwarstwy potwierdza uzyskany dyfraktogram pierścieniowy (nr 1) pokazany na RYS.2. Zewnętrzna podwarstwa przechodzi w warstwę Ti_2N o strukturze tetragonalnej przestrzennie centrowanej (oznaczona nr 2). W warstwie tej występują ziarna o znacznie większym rozmiarze niż w zewnętrznej warstwie nanokrystalicznej.
Kolejną podwarstwę (oznaczoną nr 3) oddzieloną wyraźną granicą rozdziału, tworzy faza Ti_2N o strukturze tetragonalnej prymitywnej. Ostatnią podwarstwę stanowi roztwór αTi(N).
Przyczepność warstw azotowanych do podłoża oceniano w próbie "scratch-test", która polega na zarysowaniu badanej powierzchni diamentowym wgłębnikiem. Badania przeprowadzono wg znormalizowanej procedury [7], przy stałej prędkości przesuwu próbki i jednostajnie narastającym obciążeniu wgłębnika. Rejestrowano siłę nacisku, siłę styczną, głębokość penetracji i emisję akustyczną. Emisja akustyczna (AE, ang. acoustic emission) z powierzchni próbki pozwala na uzyskanie informacji o pękaniu warstw przypowierzchniowych pod naciskiem penetratora. Wartość nacisku odpowiadająca pierwszemu pęknięciu warstwy lub oderwaniu jej fragmentu od podłoża, sygnalizowanego przez wyraźny pik na wykresie AE jest ważnym parametrem mikromechanicznym warstwy nazywanym naciskiem krytycznym (L_c, ang. critical load).
Na RYS.3. pokazane są bruzdy w warstwach azotowanych po przejściu wgłębnika w próbie "scratch-test".
W próbach "scratch-test" wgłębnik bruzdował powierzchnię równomiernie, bez widocznych (na wykresach sił i AE) efektów pękania i delaminacji międzywarstwowej lub odspajania warstwy azotowanej od podłoża. Obserwowane w fazie początkowej testu skoki wartości siły stycznej spowodowane były dużą chropowatością powierzchni warstw. W tej fazie próby wgłębnik usuwał kryształy z wierzchołków mikronierówności i je rozdrabniał.
W całym zakresie głębokości penetracji (przy maksymalnym obciążeniu penetratora 25 N) nie stwierdzono pękania lub delaminacji warstwy azotowanej.

Dyskusja

Jedną z najważniejszych właściwości użytkowych charakteryzujących cienkie warstwy jest ich przyczepność do podłoża. Wyniki prób "scratch-test" pokazały, że warstwy azo-



RYS.3. Powierzchnie warstw azotowanych po próbie "scratch-test":
a) warstwa na stopie Ti-1Al-1Mn, próba przy obciążeniu 23,3 N;
b) warstwa na stopie Ti-6Al-7Nb, próba przy obciążeniu 22,7 N; (LM)
FIG.3. The surface of nitrided layers after scratch-test:
a) layer on Ti-1Al-1Mn alloy after testing with the load of 23,3 N;
b) layer on Ti-6Al-7Nb alloy after testing with the

tic emission was simultaneously recording. Acoustic emission from the surface of a sample can be used to obtain information about fracture of surface layer under the indenter loading. A smallest value of a load corresponds to first fracture of the coating or delamination, registered as an abrupt increase at AE diagram, it is a significant micro-mechanical parameter of the surface layer, called Critical Load.
FIGURE 3 shows the scratches in a nitriding layers after examination.
During each scratch-test indenter ridging the surface uniformly, without significant effects at the diagrams of acoustic emission and tangential force and without any fracture, flaking or coating-substrate system delamination. Some small increases of the friction force observed at the beginning of the test was caused by relatively high surface roughness. In this stage indenter removed some crystals from the tips of asperities and comminuted it.
Under the range of loading up to 25N no any fracture or delamination of the nitriding layer has been observed.

Discussion

One of the most important properties of the surface layers produced on the implant is their adhesion to the bulk material. The results of scratch-test showed, that nitrided layers produced on titanium alloys under glow discharge conditions exhibit a good adhesion to the bulk materials, concluding from uniform wear of the layers and no occurrence of cracks on a layer/bulk interface during tests. This results are in a good agreement with results of scratch-tests performed on the nitrided layers produced on Ti-6Al-3Mo-2Cr alloy, for which neither cracks nor spalling of the layers was observed within the applied load range examined, up to 50 N [8].
The distinct interdependence between microstructure and microhardness of the surface layers was found in a present work. It was found, that nitrided layers exhibit much higher microhardness than the bulk materials. Despite pronounced scatter of results, it was possible to measure that the outer nitrided layer formed on Ti-1Al-1Mn alloy posses the higher microhardness, what is related to a nanocrystalline structure of this sublayer. The scatter of microhardness measurements results for smallest depth of indenter penetration (1.5 μm) pronounced which influence surface development and large roughness of surface layers. The investigations of the surface topography performed for the same layers performed by Czyrska-Filemonowicz and et al. [9] showed, that a surface roughness of the nitrided layers produced on Ti-1Al-1Mn alloy at temperature 1000°C was equal to R_q = 625 nm, while for the nitrided layers produced on Ti-6Al-7Nb alloy was R_q = 308 nm (R_q - the root mean square of the values of all the points of the profile, also called the RMS - root mean square) [10]. The subsequent sublayers formed on Ti-1Al-1Mn alloy exhibited considerably smaller microhardness than outer sublayer, what is connected with its different crystalline structure.
Essential mechanical property of biomaterials, which influences their biofunctionality is Young's modulus [1]. Titanium alloys, in comparison with different metallic materials, exhibit small values of Young's modulus (about 50% smaller than e.g. iron alloys and cobalt alloys) which are approximately equal to Young modulus of a bone [11], what was also confirmed in the present work. Ti-1Al-1Mn alloy exhibited negligible smaller Young's modulus. Additionally, it was affirmed that Young's modulus determined for nitrided layer produced on the Ti-6Al-7Nb alloy for depth of indenter penetration equal 5 μm was approximately equal to Young's modulus of Ti-6Al-7Nb alloy, and for depth of indenter penetration equal 15 μm was even considerably smaller. The layer produced on the Ti-1Al-1Mn alloy exhibited consider-

towane wytworzone na stopach tytanu metodą wyładowania jarzeniowego mają dobrą przyczepność do podłoża, o czym może świadczyć równomierne ścieranie się warstw i zachowanie ich ciągłości podczas prób. Wyniki te są zgodne z wynikami prób "scratch-test" wykonanymi na warstwach azotowanych wytworzonych na stopie Ti-6Al-3Mo-2Cr, w których również nie obserwowano pęknięć, ani przerwania ciągłości warstw do obciążenia 50 N [8].
W obecnej pracy stwierdzono ścisłą zależność pomiędzy mikrostrukturą i mikrotwardością warstw. Stwierdzono, że warstwy azotowane mają kilkakrotnie większą mikrotwardość od podłoża. Mimo dużych rozrzutów wyników można zauważyć, że największą mikrotwardość ma zewnętrzna część warstwy azotowananej na stopie Ti-1AL-1Mn, co wynika z nanokrystalicznej struktury tej podwarstwy. Duży rozrzut wyników pomiarów mikrotwardości dla najmniejszej głębokości penetracji wgłębnika (1,5 μm) jest spowodowany silnie rozwiniętą powierzchnią i dużą chropowatością powierzchni warstw. Badania topografii powierzchni tych samych warstw przeprowadzone przez Czyrską-Filemonowicz i wsp. [9] wykazały, że chropowatość powierzchni warstwy azotowanej wytworzonej na stopie Ti-1Al-1Mn w temperaturze 1000°C wynosi R_q = 625 nm, natomiast warstwy azotowanej wytworzonej na stopie Ti-6Al-7Nb wynosi R_q= 308 nm (R_q - średnia kwadratowa wartość odchyleń profilu powierzchni od płaszczyzny średniej profilu chropowatości; nazywana także RMS, ang. root mean square) [10]. Mikrotwardość kolejnych podwarstw jest znacznie mniejsza niż zewnętrznej podwarstwy, co jest związane z ich inną strukturą krystaliczną.
Istotną właściwością biomateriałów, która wpływa na ich biofunkcjonalność jest moduł Younga [1]. Stopy tytanu, w porównaniu z innymi materiałami metalicznymi, mają mały (ok. 50% mniejszy niż np. stopów żelaza i stopów kobaltu), najbardziej zbliżony do kości korowej, moduł Younga [11]. Potwierdziły to również badania przeprowadzone w obecnej pracy. Nieznacznie mniejszym modułem Younga charakteryzował się stop Ti-1Al-1Mn. Stwierdzono również, że moduł Younga wyznaczony dla warstwy azotowanej na stopie Ti-6Al-7Nb dla głębokości penetracji wgłębnika 5 μm był zbliżony do modułu Younga podłoża, a dla penetracji wgłębnika 15 μm był nawet znacznie mniejszy. Inaczej było w przypadku warstwy na stopie Ti-1Al-1Mn, której moduł Younga był znacznie większy niż moduł Younga podłoża. Może to wynikać z różnej grubości warstw oraz z ich różnej mikrostruktury. Warstwa wytworzona na stopie Ti-1Al-1Mn w temperaturze 1000°C ma trzykrotnie większą grubość niż warstwa wytworzona na stopie Ti-6Al-7Nb (w temperaturze 900°C). Szczegółowe badania TEM mikrostruktury warstwy na stopie Ti-6Al-7Nb są w toku.
Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że azotowanie w warunkach wyładowania jarzeniowego powoduje wytworzenie warstwy powierzchniowej o zróżnicowanej mikro/nanostrukturze, co w konsekwencji może przyczynić się do znacznej poprawy właściwości użytkowych biomateriałów tytanowych.

Wnioski

1. Warstwy azotowane wytworzone techniką wyładowania jarzeniowego na stopach Ti-1Al-1Mn i Ti-6Al-7Nb charakteryzują się dobrą przyczepnością do podłoża.
2. Azotowane warstwy powierzchniowe na stopie Ti-1Al-1Mn zbudowane są z czterech podwarstw o różnej mikrostrukturze. Zewnętrzna podwarstwa TiN ma nanokrystaliczną strukturę, co istotnie wpływa na poprawę jej właściwości mikromechanicznych.
3. Mikrotwardość i moduł Younga warstw azotowanych istotnie zależy od ich mikrostruktury. Największą mikrotwardość i moduł Younga ma zewnętrzna nanokrystaliczna podwarstwa TiN.

ably higher values of Young's modulus than bulk material. It might be connected with a different thickness of both layers. The layer produced on the Ti-1Al-1Mn alloy (at 1000°C) exhibited three times higher thickness in comparison with the layer produced (at 900°C) on Ti-6Al-7Nb alloy. Detailed investigations of the Ti-6Al-7Nb alloy mictrostructure are in progress.
The results of the investigations performed show, that nitriding under glow discharge conditions causes a formation of surface layers with different micro/nanostructure, what may contribute to considerable improvement of usage properties of titanium biomaterials.

Conclusions

1. The nitrided layers produced under glow discharge conditions on the investigated titanium-base alloys exhibit a good adhesion to the underlying bulk materials.
2. The nitrided layers formed on the Ti-1Al-1Mn alloy consist of four sublayers with different mictrostructure. Outer sublayer exhibits nanocrystalline TiN structure, what significally improves its mechanical properties.
3.The microhardness of the nitrided layers is strongly depended on its microstructure. The higher microhardness was achieved for outer nanocrystalline sublayer.

Acknowledgements

We would like to thank Professor T. Wierzchoń for providing the specimens for the investigation as well as for the valuable discussions.
The financial support from the University of Mining and Metallurgy (project nr 10.10.110.427) is greatly acknowledged.

Piśmiennictwo References

[1] Brunette D. M., Tengvall P., Textor M., Thomsen P.: Titanium in medicine, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2001, ISBN 3-540-66936-1
[2] Marciniak J.: Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002, ISBN 83-7335-031-4
[3] Łaskawiec J., Michalik R.: Zagadnienia teoretyczne i aplikacyjne w implantach, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002, ISBN 83-7335-066-7
[4] Czarnowska E., Wierzchoń T., Maranda-Niedbala A., Kaczmarewicz E.: Improvement of titanium alloy for biomedical application by nitriding and carbonitriding processes under glow discharge conditions, Journal of Materials Science, 11 (2000) 73÷81
[5] Bordji K., Jouzeau J. Y., Mainard D., Payan E., Netter P., Rie K. T., Stucky T., Hage-Ali M.: Cytocompatibility of Ti-6Al-4V and Ti-5Al-2.5Fe alloys according to three surface treatments using human fibroblasts and ostaeoblasts, Biomaterials 17 (9) (1996) 929-940
[6] Wierzchoń T., Czarnowska E., Maranda-Niedbała A., Zegadło-Mylik M.: Obróbki jarzeniowe tytanu i jego stopów w aspekcie zastosowań w medycynie, Inżynieria Materiałowa, 2 (1999) 57÷61
[7] "Advances in surface mechanical properties characterisation", CSEM Instruments, Applications Bulletin (autumn 1996) (red. N. Randall): http://www.csem.ch/instrum
[8] Fleszar A., Wierzchoń T. Sun Kyu Kim, Sobiecki J. R.: Properties of surface layers produced on the Ti-6Al-3Mo-2Cr titanium alloy under glow discharge conditions, Surface and Coatings Technology, 131 (2000) 62÷65
[9] Czyrska-Filemonowicz A., Moskalewicz T., Łucki M., Biel M., Spiradek-Hahn K., Wierzchoń T.: Charakterystyka azotowanych warstw powierzchniowych na stopie Ti-1Al-1Mn, Inżynieria Materiałowa, 4 (2002) 173-181
[10] Czyrska-Filemonowicz A., Moskalewicz T.: Materials and surface engineering of Ti-implants, Zeszyty Austrian Research Centres Seibersdorf, IT'S T.I.M.E.(Technology, Innovation, Management, Engineering), 2002 (in press)
[11] Davis J. R. (ed): Metals Handbook. Desk edition, ASM International, 1998

Podziękowania

Autorzy poczuwają się do miłego obowiązku podziękowania Panu Prof. Tadeuszowi Wierzchoniowi za udostępnienie próbek do badań (stop Ti-1Al-1Mn) i cenną dyskusję. Badania zostały dofinansowane przez Akademię Górniczo-Hutniczą (projekt nr 10.10.110.427)

STOP METALICZNY RODENT W WYKONAWSTWIE STAŁYCH KONSTRUKCJI PROTETYCZNYCH Z NAPALONĄ PORCELANĄ

ORLICKI R.I.* (**) KŁAPTOCZ B.*, RICHERT M.* (***)

* WYŻSZA SZKOŁA INŻYNIERII DENTYSTYCZNEJ W USTRONIU
** KATEDRA PROTETYKI STOMATOLOGICZNEJ , UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI W KRAKOWIE
***AKADEMIA GÓRNICZO - HUTNICZA W KRAKOWIE

W wykonawstwie koron złożonych, istotne znaczenie posiadają dwie struktury: metaliczna - stanowiąca podbudowę korony oraz zewnętrzna tzw. olicowanie, stanowiące części niemetaliczne np. tworzywo akrylowe, kompozytowe lub ceramiczne. Zarówno tworzywo ceramiczne jak i stop metaliczny są obecnie materiałami sprowadzanymi z zagranicy, dlatego celowe byłoby sporządzenie własnego stopu na bazie substratów metalicznych dostępnych na rynku krajowym.

W Wyższej Szkole Inżynierii Dentystycznej podjęto prace badawcze mające na celu opracowanie własnego stopu Ni-Cr-Mo o nazwie RODENT do napalania porcelany. W pracach uczestniczyły zespoły specjalistów Politechniki Śląskiej, Akademii Górniczo ? Hutniczej i Politechniki Wrocławskiej. Ocenę laboratoryjną i kliniczną nowego stopu zamierza przeprowadzić się w Katedrze Protetyki Stomatologicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Przeprowadzona analiza chemiczna stopu wykazała, że pod względem zawartości składników podstawowych i domieszek stop RODENT nieznacznie różni się od składu chemicznego stopów pochodzenia zagranicznego, a zatem spełnia wymogi specyfikacji ADA.

Badania metalograficzne stopu RODENT oraz stopów porównawczych (Wiron 99, Remanium Cs) przeprowadzono w AGH na próbkach dostarczonych przez WSID. Wykazały one istnienie dendrytycznej struktury we wszystkich badanych stopach. Własności stopów oceniono na podstawie badań mikrotwardości. Stwierdzono, że wartość mikrotwardości stopu RODENT jest porównywalna z mikrotwardością dwóch badanych stopów porównawczych.

Autorzy opracowali ramowe instrukcje wykonawstwa koron złożonych na stopie RODENT, olicowanych tworzywem ceramicznym.

THE METALLIC ALLOY RODENT IN MANUFACTURING OF PROSTHETIC CONSTRUCTIONS WITH CERAMIC VENEER

ORLICKI R.I.* ** KŁAPTOCZ B.*, RICHERT M.* ***

* Higher School of Dental Engineering
** Dental Prosthetics Department of Jagiellonian University in Krakow
***University of Mining & Metallurgy in Krakow

In fabrication of complex crowns two kinds of structure are vitally important: the metallic microstructure of crown and the outer non-metallic facing, made of acrylate, composite materials or ceramic materials. At present, both the ceramic materials and metallic alloys are imported, therefore it would be suitable to develop of production of these materials in our country.

The Higher School of Dental Engineering has undertaken research work going to work out the production of the new dental alloy Ni-Cr-Mo, called in short RODENT, for porcelain bonding. The groups of specialists from Silesian Technical University, University of Mining and Metallurgy and Technical University of Wrocław have been participated in this research work. The laboratory evaluation and the clinical tests will be carried out in the Dental Prosthetics Department of the Jagiellonian University. Chemical analysis of the alloy show that with reference to the content of the basic chemical components the alloy RODENT is very close to the content of chemical components in the comparative alloys (Wiron 99 and Remanium Cs). The tested samples have been supplied by the Higher School of Dental Engineering. The metallographic observations show the dendrite structure in all investigated samples. The micro-hardness measurement indicates that the level of mechanical properties in the alloy RODENT is comparable to the micro-hardness of other investigated alloys.

The authors have worked out instructions presenting in general outline the production of ceramometal crowns which utilize the RODENT alloy, bonded with ceramic veneer.

BADANIA NAD OPRACOWANIEM EKRANÓW PÓL BIOMAGNETYCZNYCH Z CERAMIKI YBCO

A. Kwatera, A. Sawka, P. Andreasik

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie

Odkrycie przez Bednorza i Mullera [1] nadprzewodnictwa w materiale ceramicznym (La_2-x$SrxCuO_4$) o temperaturze krytycznej TC 36K przyczyniło się do intensywnego rozwoju teorii nadprzewodnictwa oraz rozwoju nadprzewodników wysokotemperaturowych. Najbardziej znanym materiałem nadprzewodzącym jest YBCO ($YBa_2Cu_3O_7$-x) o temperaturze TC 90K, który został odkryty przez Chu i współautorów [2]. Badania nad otrzymywaniem, własnościami i zastosowaniem tego materiału prowadzone są zarówno na monokryształach i polikryształach w dużej objętości a także w postaci warstw.

Z uwagi na tzw. efekt Meissnera (pole magnetyczne nie powinno wnikać do nadprzewodników) atrakcyjną wydaje się być możliwość zastosowania YBCO do wytwarzania ekranów słabych pól magnetycznych, zwłaszcza pola biomagnetycznego powstającego w wyniku przepływu prądu przez neurony [3] oraz pola magnetycznego powstającego w procesie korozji metali, szczególnie w początkowym stadium tego procesu [4]. Dzięki temu możliwe byłoby ekranowanie tych pól od smogu elektromagnetycznego (pole magnetyczne Ziemi oraz rozproszone impulsy elektromagnetyczne powstające w trakcie pracy maszyn i urządzeń elektrycznych) oraz ich pomiar za pomocą SQUID-ów (Superconducting Quantum Interference Devices), które mogą rejestrować pole magnetyczne o indukcji wynoszącej nawet 0,1fT. Szacuje się, że średnia wielkość smogu elektromagnetycznego wynosi ok. 50 mT [5], zaś wielkość indukcji pola magnetycznego wytwarzanego przez organizm ludzki waha się w granicach 10 fT - 100 pT [6]. Podobnej wielkości jest również pole magnetyczne powstające w procesie korozji metali [4].

Opracowanie sposobu wytwarzania skutecznych ekranów smogu elektromagnetycznego pozwoliłoby na opracowanie nieinwazyjnych metod diagnostycznych umożliwiających wykrywanie wielu stanów chorobowych w bardzo wczesnych ich stadiach (takich jak np. zawał serca, mózgu, nowotwory). Sądzi się, że powyższe stany chorobowe można będzie wykryć w początkowym ich stadium dzięki czemu możliwe będzie wczesne rozpoczęcie ich leczenia.

Otrzymywane dotychczas ekrany ze spiekanego YBCO nie zezwalają na ekranowanie z dostateczną skutecznością, ponieważ występują w nich mikrospękania, przez które przenika łatwo smog elektromagnetyczny [7]. W związku z powyższym, wydaje się, że naniesienie nadprzewodzących warstw YBCO na spiekane ekrany z YBCO celem ich uszczelnienia lub naniesienie tych warstw na podłoża dielektryczne powinno pozwolić na ekranowanie smogu elektromagnetycznego z wymaganą skutecznością.

Dotychczas warstwy YBCO otrzymywano stosując laserową ablację (PLD), rozpylanie jonowe, naparowanie próżniowe lub metodę chemicznego osadzania z fazy gazowej z użyciem związków organicznych Y, Ba, Cu (MOCVD) [8]. Autorzy przeprowadzili wstępne badania nad syntezą warstw YBCO metodą MOCVD, bowiem metoda ta wydaje się być najbardziej odpowiednią do syntezy warstw gę-

INVESTIGATIONS ON PREPARATION OF BIOMAGNETIC FIELD SHIELDS USING YBCO CERAMICS

A. Kwatera, A. Sawka, P. Andreasik

Faculty of Materials Science and Ceramics
University of Mining and Metallurgy, Kraków, Poland

Discovery of superconductivity in ceramic material (La_2-x$SrxCuO_4$) at critical temperature TC 36K by Bednorz and Muller [1] has caused intensify development of superconductivity theory and high-temperature superconductors. The most known superconducting material is YBCO (YBa2Cu3O7-x) (TC 90K) discovered by Chu and co-authors [2]. Investigations on obtaining, properties and application of this material are carried out in the case single crystals, policrystals and materials in the form of layers.

Possibility of YBCO application for production shields for small magnetic fields, especially biomagnetic field being a result of electric current flow through neurones [3] and magnetic field created in metal corrosion process [4]. Idea of using of the shields made of superconductig ceramics has been resulted from the Meissner effect (penetration of magnetic field into superconducting materials not be proceed). Therefore it's possible shielding of these fields from electromagnetic smog (the Earth magnetic field and electromagnetic impulses resulting from electric devices) and their measurement using SQUID's (Superconducting Quantum Interference Devices). This devices can register the magnetic field of the induction as low as even 0,1 fT. Average magnetic induction of electromagnetic smog is about 50 mT [5] and human body produces biomagnetic field values are in the range from 10 fT to 50 pT [6]. Such small magnetic fields are also created in the case of metal corrosion process [4].

Shielding of electromagnetic smog is very important for practical application of SQUID's for measurement of very small magnetic fields produced by e.g. brain, heart and metal corrosion processes.

Elaboration of preparation method of electromagnetic smog shields would make possible elaboration of non-invasive diagnostic methods of recognition of many diseases at very early stages e.g. heart attack, cerebral stroke, tumours.

Nowadays, shields made of YBCO sintered haven't assured sufficient efficacy, because of microcracks and pores present in this material. They make easy penetration of electromagnetic smog into shield [7]. Therefore, it seems that deposition of superconducting YBCO layers onto shields obtained by sintering of YBCO powders in order to seal them or deposition of these layers onto dielectric substrates should assure efficacy required.

So far, YBCO layer have been obtained by laser ablation (PLD), ion sputtering, vacuum evaporation or MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition) using organic compounds of Y, Ba, Cu [8].

Authors have carried out preliminary investigations on synthesis of YBCO layers by the MOCVD method. This method seems to be the most suitable for synthesis of dense and uniform in thickness ceramic layers on the large and complex shape substrates. The layers were synthesized using $Y(tmhd)_3$, $Ba(tmhd)_2$ and $Cu(tmhd)_2$ as basic reagents. Argon and air were carrier gases. Quartz glass tubes were used as substrates. Some tubes were covered with Al_2O_3

stych, mało zróżnicowanych w grubości na podłożach o dużych powierzchniach i o złożonym kształcie.
Do syntezy warstw jako podstawowych reagentów użyto tetrametyloheptanodionianów Y, Ba i Cu. (Sigma Aldrich). Gazami nośnymi były argon i powietrze. Warstwy te nanoszono na wewnętrzne powierzchnie rurek kwarcowych bez i z pośrednią warstwą Al_2O_3 (grubość warstwy ok. 0,3 mm) syntezowaną z użyciem acetyloacetonianu glinu metodą MOCVD w temperaturze 800 i 1000°C. Warunki procesu syntezy warstw YBCO ustalano w oparciu o dane literaturowe [9, 10]. Warstwy syntezowano w temperaturze 800 - 870°C przy różnych proporcjach reagentów. Badania składu chemicznego otrzymanych warstw (RBS) wykazały, że ich skład różni się od składu wyjściowego reagentów. Badania te wskazują również na niewielką zawartość baru w otrzymanych warstwach, a także na ich "wyspową" budowę. Potwierdziły one wyniki wcześniejszych badań przeprowadzonych za pomocą mikroskopu skaningowego oraz EDS. Nieciągłość warstw wydaje się być przyczyną wykazanego również (metoda "czteropunktowa") braku właściwości nadprzewodzących warstw.
Przeprowadzone badania nad syntezą warstw YBCO pozwalają wnioskować, że proces ten powinien przebiegać w niższej temperaturze. Obniżenie temperatury procesu powinno także przyczynić się do wzrostu zawartości baru w syntezowanych warstwach. Wskazanym byłoby także wprowadzenie oddzielnego parowalnika dla $Ba(tmhd)_2$.

Podziękowania

Praca finansowana przez Komitet Badań Naukowych (projekt nr 7 T08D 036 19)

Piśmiennictwo

[1] Bednorz J.G., Muller K. A.: Superconductivity LaSrCuO at 36K, Z. Phys. B.64(1986), p. 189
[2] Chu C., Hor P., Meng R. L., Gao L., Huang Z. J., Wang J. Q.: Superconductivity YBCO at 90K, Phys. Rev. Lett. 58(1987)405
[3] Kwatera A., Chruściel B., Staszków E., Kwatera D., Sawka A., Librant Z., Tomaszewski H.: Pomiar bardzo słabych pól magnetycznych, Inżynieria Biomateriałów 17-19(2001)32
[4] Kwatera A., Chruściel B., Staszków E., Kwatera D., Sawka A., Librant Z., Tomaszewski H.: Zastosowanie materiałów ceramicznych do pomiaru słabych pól magnetycznych - stan obecny i perspektywy, Polski Biuletyn Ceramiczny, Ceramika vol. 66/ 2(2001)740
[5] Krey S., Dawid B., Eckert R., Dossel D.: Low noise operation of integrated YBa2Cu3O7-x magnetometers in static magnetic fields, Appl. Phys. Lett. 72(24)(1998)3205
[6] Nowak H., Giessler F., Huonker R.: Multichannel magnetography in unshielded environments, Clin Physphysical Meas 1991; 12 Suppl B: 5-11

layer (the layer thickness - about 0,3 mm). These intermediate layers were deposited at 800 and 1000°C by the MOCVD method using aluminium acetyloacetonate. Conditions for synthesis of YBCO layers were selected basing on the literature data [9,10]. The layers were synthesized at 800-870°C using different ratios of reagents. Analysis of chemical composition of the layers obtained (RBS) showed difference between their composition and starting reagents composition. This analysis also indicates to small amounts of barium in these layers and that they aren't continuos. Above analysis confirmed results of earlier observation on scanning microscopy and EDS analysis. Discontinuity of the layers seems to be reason of lack of superconducting properties of the layers obtained.
Investigations on the synthesis of YBCO layers let conclude that it's necessary decrease of the synthesis temperature. Decrease of the temperature also should cause increase of barium contents in the layers. Introduction of separate barium evaporator is recommended.

Acknowledgements

This work was supported by the Polish State Committee for Scientific Research (project nr7 T08D 036 19)

References

[7] Plewa J., Jaszczuk W., Seega C., Magerkurth C., Kiefer E., Altenburg H.: Liquid phase sintered YBCO hollow cylinders for magnetic shielding, 3 rd European Conference on Superconductivity, EUCAS'97, June 30 - July 3, Eindhoven 1997
[8] Appelboom H.: Growth and properties of co-evaporated superconducting YBaCuO thin films, Tech. Univ. Delfet 1992
[9] Lackey W. J., Carter W. B., Hanigofsky J. A., Hill D. N., Barefield E. K., Neumeier G., O'Brien D. F., Sahapioro M. J., Thompson J. R., Green A. J., Moss T. S., Jake R. A., Efferson K.R.: Rapid chemical vapour deposition of superconducting YBa2Cu3Ox, Appl. Phys. Lett. 56(12)(1990)1175
[10] Galindo V., Senateur J. P., Weiss F., Abruts A.: Liquid source injections technique: principples and applications to the deposition oxide layers and multilayers in "High - temperature superconductors and novel inorganic materials" ed. by G. V. Tendeloo, E. V. Antipov, S. N. Putikin, p. 89

OCENA ODCZYNÓW TKANEK MIĘKKICH OKOŁOGAŁKOWYCH NA SIATKĘ TYTANOWĄ W BADANIU DOŚWIADCZALNYM NA ZWIERZĘTACH

J. Siluk*, M. Zabel**

*Klinika Chirurgii Szczękowo-Twarzowej PAM, Szczecin
**Zakład Histologii i Embriologii AM, Wrocław

Cel pracy

1. Analiza histologiczna zmian powstałych w tkankach miękkich okołogałkowych u szczurów w konsekwencji implantacji w obręb oczodołu siatki tytanowej po jatrogennym urazie okolicy dolnej ściany oczodołu.
2. Odpowiedź na pytania:
· Czy proces gojenia, tzn. reakcja włóknienia, zranionych mięśni okoruchowych przebiega identycznie w obecności siatki tytanowej i bez niej?
· Czy drobiny tytanu możliwe do uwolnienia z siatki tytanowej w trakcie tarcia mięśni okoruchowych mogą działać szkodliwie na struktury narządu wzroku?

Materiał i metody

Za zgodą Komisji Etyki Badań Naukowych przy AM we Wrocławiu (Nr KEBN-210/98) badania przeprowadzono na 30 szczurach wsobnych szczepu Buffalo podzielonych na 3 grupy badawcze po 10 sztuk. W dniu zabiegu w znieczuleniu ogólnym domięśniowym wykonywano cięciem przezpowiekowym ten sam uraz jatrogenny okolicy dolnej ściany obu oczodołow polegający na zranieniu mięśnia okoruchowego dolnego. W grupie badanej umieszczano siatkę tytanową w obręb zranionej masy mięśniowej w bliskim sąsiedztwie dolnego bieguna gałki ocznej lewej. Grupę kontrolną stanowiły oczodoły prawe tych samych zwierząt, w które nie wszczepiano siatki. Ocenie histologicznej poddano symetryczne tkanki miękkie obu oczodołów tj. mięsień okoruchowy dolny, twardówkę i naczyniówkę gałki ocznej, nerw wzrokowy i gruczoł łzowy w 6, 12 i 20 tygodniu od zabiegu operacyjnego. Materiał barwiono hematoksyliną i eozyną. Preparaty oglądano pod mikroskopem świetlnym.

Wyniki

1. Po zabiegu wszczepienia siatki tytanowej, niezależnie od czasu obserwacji, nie stwierdzono patologicznych zmian w nerwie wzrokowym, naczyniówce, twardówce gałki ocznej oraz gruczole łzowym.
2. W uszkodzonych mięsniach okoruchowych w obu badanych grupach stwierdzono obecność tkanki łącznej wiotkiej z naczyniami krwionośnymi i komórkami tłuszczowymi, ale bez włóknienia i nacieku limfocytarnego.
3. Ilość tkanki łącznej wiotkiej w operowanym miejscu była osobniczo zmienna i nie zależała od czasu obserwacji po zabiegu.

THE RESPONSE OF PERIORBITAL SOFT TISSUES TO TITANIUM MESH IN ANIMAL EXPERIMENTS

J. Siluk*, M. Zabel**

*Department of Maxillofacial Surgery, Pomeranian Medical University, Szczecin, Poland
**Department of Histology and Embriology, Medical University, Wrocław, Poland

Aims

Evaluation of how selected periorbital soft tissues respond to titanium mesh after inferior orbital wall injury in animal experiment.

Method

30 Buffalo rats were used. They were divided into 3 groups of 10 for the experiments. On day one of the procedure, under short general anasthesia after a bilateral inferior palpebral skin incision, the orbital wall was injured. Titanium mesh was put into the inferior left periorbital muscles. The right orbit was free of implant. A light microscope was used to analyse any changes in the orbital muscles, lacrimal gland, sclera and choroid of the eyeball and optical nerve 6, 12 and 20 weeks after the operation.

Results

1. Under the light microscope no pathologic changes after implantation were found in sclera and choroid, lacrimal gland or optic nerve.
2. In both groups the injured oculomotor muscle showed proliferation of areolar tissue with blood vessels and adipocytes, without fibrosis or infiltration of lymphoid cells.
3. The amount of areolar tissue at the site of surgery did not depend on time from surgery but did show individual variation.

Conclusion

1. Lack of pathologic reaction of periorbital tissues to titanium mesh substantiates the use of titanium for reconstruction of the orbit.
2. Areolar tissue surrounding the titanium mesh in contact with orbital muscles should not limit eyeball movements.The interaction

Wnioski

1. Brak patologicznych reakcji na siatkę tytanową w wybranych tkankach miękkich okołogałkowych i narządzie wzroku potwierdza biokompatybilność i możliwość użycia elementów tytanowych w rekonstrukcji oczodołu.
2. Obecność tkanki łącznej wiotkiej bez włóknienia oraz angiogeneza wokół siatki tytanowej w kontakcie z mięśniami okoruchowymi nie powinna ograniczać ruchów gałki ocznej.

ODDZIAŁYWANIE FIBROBLASTÓW, OSTEOBLASTÓW I MAKROFAGÓW Z CHIRURGICZNYM SIATKAMI POLIPROPYLENOWYMI

Barbara Czajkowska* , Joanna Kowal **, Maria Ptak* Małgorzata Bobek*, Celina Sobek*

* Katedra Immunologii
Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie
** Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

Polipropylen (PP) w różnych postaciach znajduje szerokie zastosowanie w medycynie .Najczęściej produkowane są z niego różnego rodzaju siatki służące do rekonstrukcji tkanek zarówno miękkich jak i kości, a także nici chirurgiczne i cewniki do hemodializy i hemoperfuzji. Oferowane przez różne firmy siatki z PP różnią się sposobem utkania i grubością nitek .Na firmowych opakowaniach brak jednak informacji dotyczących zastosowania i bardzo często siatki o różnym utkaniu są stosowane przez chirurgów zamiennie.
Celem niniejszej pracy było zbadanie oddziaływań wybranych typów komórek z trzema rodzajami siatek polipropylenowych rutynowo stosowanych w klinikach chirurgicznych: monofilamentową siatką Davol (PP-MI), monofilamentowa siatką Johnson&Johnson (PP-MII) i multifilamentową siatką U.S. Surgical Corporation (PP-W). Stosowano następujące komórki , ludzkich linii komórkowych: osteoblasty hFOB 1.19, fibroblasty HS-5 oraz makrofagi KMA.
W Katedrze Immunologii Collegium Medicum U.J prowadzono 14 dniowe hodowle komórkowe na badanych materiałach w inkubatorze hodowlanym w atmosferze 5% CO_2 / 95% powietrza w temperaturze 37°C. Oddziaływanie komórek z badanymi siatkami oceniano poprzez oznaczenie ich żywotności po 7 i 14 dniach (metoda z zastosowaniem barwika MTT), stężenia wyprodukowanego kolagenu typu I przez fibroblasty i osteoblasty (test ELISA) i ilości wyprodukowanych przez makrofagi cytokin IL-6 i TNFα (testy ELISA).
Uzyskane wyniki uwidoczniły zasadnicze różnice w żywotności badanych komórek w zależności od rodzaju siatki na której były hodowane. Makrofagi, fibroblasty i osteoblasty wykazują najwyższą żywotność na PP-M I zarówno po 7 jak i 14 dniach hodowli. Na pozostałych rodzajach siatek komórki giną w pierwszym tygodniu w ponad 80%. Zdol-

EFFECT OF FIBROBLASTS, OSTEOBLASTS AND MACROPHAGES WITH POLYPROPYLENE SURGICAL MESCHES

Barbara Czajkowska* , Joanna Kowal **, Maria Ptak*, Małgorzata Bobek*, Celina Sobek*

* Katedra Immunologii
Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie
** Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

Polypropylene is widely applied in medicine. The most frequently use of this polymer is to prepare various kinds of meshes which can be applied for the reconstruction of oft tissues and bones as well as surgical sutures and catheters for hemodialysis and hemoperfusion. Polypropylene meshes offered by medical companies differ in the manner of texture and the thickness of fibres. However, the information about the usage, given by producers on packages, is often limited and meshes of different texture are applied exchangeable.
The aim of this paper was to investigate the interaction of chosen types of cells with three kinds of meshes, used in surgical clinics: monofilament mesh , Davol (PP-MI), monofilament mesh, Johnson (PP-MII) and multifilament mesh, U.S. Surgical Corporation (PP-W).
The following cells of human cell lines were applied: osteoblasts hFOB 1.19, fibroblasts HS-5, macrophages KMA.
The cells were cultured in the presence of investigated materials for 14 days in the atmosphere of air (95%) and CO_2 (5%) at 37°C.
The interaction of the cells with investigated meshes was evaluated by the determination of the cell viability after 7 and 14 days (the method using MTT dye), the concentration of collagen type I produced by fibroblasts and osteoblasts as well as the amount of IL-6 i TNFα.(ELISA methods)
The obtained results revealed basic differences in the viability of investigated cells depending on the type of mesh in the presence of which they were cultured. Macrophages and osteoblasts are characterised by the highest viability on PP-MI after 7 days as well as after 14 days. About 80% of the cells died after one week of incubation in the presence of the two remaining meshes.
The fibroblasts and osteoblasts used in our studies are able to product collagen type I, but the dynamic of the process

ność do produkcji kolagenu typu I wykazują zarówno używane przez nas fibroblasty jak i osteoblasty, chociaż inna jest dynamika i ilość produkowanego białka. Z naszych badań wynika że siatka PP-M I wzmaga o około 20% produkcje kolagenu przez osteoblasty i fibroblasty, natomiast siatki PP-M II i PP-W nie wpływają na ten proces i wszystkie żywe komórki produkują kolagen w takiej ilości jak komórki kontrolne. Stężenie cytokin IL-6 i TNFα oznaczone po 24 godzinach hodowli makrofagów na badanych siatkach było takie samo jak w hodowli kontrolnej.
Przeprowadzone badania wykazały że utkanie siatek wykonanych z tego samego polimeru wpływa na reakcje komórek na dany materiał, a co za tym idzie, że postać materiału, oprócz jego budowy chemicznej może determinować reakcje żywego organizmu na biomateriał.

and the amount of this protein is different. It follows from the experiments that the PP MI mesh enhances the production of collagen by the osteoblasts and fibroblasts. However, the PP-MI and PP-W do not affect this production and every living cells produce the same amount of collagen as the cells in control experiments without PP.
It was also found that the concentration of cytokines IL-6 and TNFα, determined after 24 h incubation of macrophages in the presence of the investigated materials, was equal to that in control culture.
The results obtained in this study confirm the fact that the texture of the meshes made of the same polymer affects the reaction of cells. One can conclude that the shape of the material in addition to its chemical structure can determine the response of a living organism to a biomaterial.

ZMIANY IMPEDANCJI WARSTW ANODOWYCH NA IMPLANTOWYCH STOPACH TYTANU PO ZANURZENIU W ROZTWORZE RINGERA

Elżbieta Krasicka-Cydzik, Joanna Haładyn

Instytut Inżynierii Produkcji i Materiałoznawstwa, Uniwersytet Zielonogórski

Streszczenie

W pracy przedstawiono zmiany zachodzące na powierzchni anodowanych próbek tytanu i jego implantowych stopów Ti6Al4V ELI oraz Ti6Al7Nb, zanurzonych w roztworze Ringera. Próbki badanych materiałów polerowano na połysk lustrzany, anodowano galwanostatycznie w roztworach H_3PO_4 o stężeniach od 0,5 do 3 M, stosując gęstość prądu 0,5 Am-2 w czasie 600 s, a następnie zanurzano na 6 tygodni do roztworu Ringera o temperaturze 298 K. Na podstawie badań impedancyjnych prowadzonych w trakcie zanurzenia stwierdzono zróżnicowany przebieg zmian pojemności elektrycznej warstw powierzchniowych, uzależniony zarówno od rodzaju anodowanego materiału, jak również od stężenia kwasu fosforowego. Analiza mikroskopowa (SEM i EDS) powierzchni analizowanych próbek po 6 tygodniach zanurzenia w roztworze Ringera wykazała obecność fosforanów wapnia, sodu i magnezu w warstwie pokrywającej powierzchnię badanych materiałów. Po anodowaniu w 0,5 M H_3PO_4 przeważały wydzielenia fosforanów wapnia, natomiast w warstwie pokrywającej materiały anodowane w 2 M H_3PO_4 dominowały fosforany magnezu i sodu, a w przypadku stopu Ti6Al4V ELI, także fosforanu glinu.

Słowa kluczowe: *implantowe stopy tytanu, anodowanie, roztwór Ringera, impedancja*

Wprowadzenie

Właściwości i odporność korozyjna tytanu oraz jego implantowych stopów są przedmiotem intensywnych badań z uwagi na liczne przykłady nowoczesnych zastosowań me-

CHANGES IN IMPEDANCE OF ANODIC OXIDE LAYERS ON TITANIUM IMPLANT ALLOYS DURING IMMERSION IN RINGER'S SOLUTION

Elżbieta Krasicka-Cydzik, Joanna Haładyn

Instytut Inżynierii Produkcji i Materiałoznawstwa, Uniwersytet Zielonogórski

Abstract

The changes in impedance of titanium and its implant alloys Ti6Al4V ELI and Ti6Al7Nb mechanically polished to mirror finish and anodised, were registered during immersion up to 6 weeks at 298 K in Ringer's solution. Prior to immersion samples were anodised in phosphoric acid solutions at different concentrations (0,5-3 M). Changes in capacitance of surface layers, dependent on both the concentration of phosphoric acid and the type of material, were observed. SEM and EDS investigations revealed the presence of calcium phosphates, as well as magnesium and sodium phosphates on the surface of the immersed samples. However, calcium phosphate predominated in the layer formed in 0,5 M H_3PO_4, whereas magnesium and sodium phosphates, as well aluminum phosphate were present mainly in surface layer formed in 2 M H_3PO_4

Key words: *titanium implant alloys, anodisation, Ringer solution, impedance*

Introduction

Electrochemical properties and corrosion resistance of titanium and its alloys are a subject of the intensive research due to the modern medical applications of oxide covered materials [1-3]. High corrosion resistance of Ti and its implant alloys, provided by the chemical stability and mechanical strength of natural oxide and anodic film covering the metal, may undergo changes when these materials are exposed to body fluid. The passive films formed on titanium consist mainly of amorphous titanium dioxide [4], but when formed in phosphoric acid solutions, they exhibit

dycznych materiałów pokrytych warstwą tlenkową [1-3]. Wysoka odporność korozyjna tytanu i jego stopów, wynikająca z unikalnej kombinacji ich wytrzymałości I stabilności chemicznej tlenków może podlegać zmianom po ich ekspozycji w środowisku biologicznym. Gdy warstwa pasywna tytanu, składająca się głównie z amorficznego dwutlenku tytanu [4], formowana jest w środowisku kwasu fosforowego, zachodzi możliwość adsorbowania [5, 6] i wbudowania jonów fosforanowych do warstwy tlenkowej. Ich obecność w warstwie stymuluje narastanie hydroksyapatytu [7, 8]. Celem wykonanych badań była obserwacja zmian zachodzących na powierzchniach implantowych materiałów tytanowych, anodowanych w środowisku kwasu fosforowego, po ich zanurzeniu w roztworze Ringera symulującym płyn ustrojowy. Obecność fosforanów potwierdziłaby korzystne właściwości warstw powierzchniowych, bardzo pożądane w przypadku materiałów implantowych kontaktujacych się z kością, które powinny wykazywać nie tylko wysoką odporność korozyjną, ale także odpowiednią reakcję względem tkanki [9].

Przebieg badań

Anodowanie oraz badania impedancyjne prowadzono w naczyniu z trzema elektrodami, stosując nasyconą elektrodę kalomelową jako elektrodę odniesienia oraz platynową płytkę o powierzchni 10 cm^2 w charakterze elektrody pomocniczej. Badane próbki o długości 25 mm z Ti i stopów Ti6Al4V ELI oraz Ti6Al7Nb (Timet Ltd UK) o składzie chemicznym według [10-12] i w stanie po wyżarzeniu, wycięto z prętów o średnicy 6 mm. Próbki polerowano na połysk lustrzany a następnie anodowano galwanostatycznie przez 600 s w roztworach kwasu fosforowego o stężeniach 0,5-3 M przy gęstości prądu 0,5 Am^{-2}. Bezpośrednio po anodowaniu próbki umieszczano w pokrywie naczynia (RYS.1) i zanurzano do roztworu Ringera o temperaturze pokojowej, a następnie przez 6 tygodni wykonywano analizę impedancyjną. Podczas testów impedancyjnych stosowano sygnał zakłocajacy prądu zmiennego 10 mV, w zakresie częstotliwości od 10^5 Hz do 0,1 Hz, nakładanego na próbkę o potencjale 0 V (NEK). Podczas wszystkich eksperymentów elektrochemicznych wykorzystywano zestaw ATLAS 98 z odpowiednim oprogramowaniem. Analizę mikroskopową wykonano przy użyciu mikroskopu skaningowego JSM 5600 (15 kV) z przystawką do mikroanalizy EDS.

Wyniki

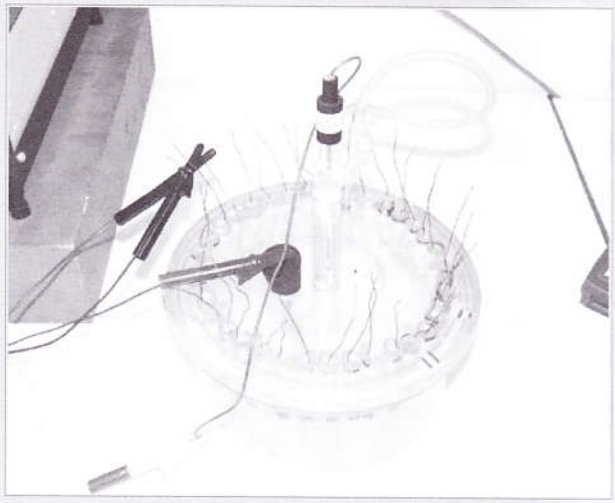
RYS.2 pokazuje zmiany pojemności elektrycznej anodowanych próbek Ti i jego stopów, rejestrowanych w trakcie 6 tygodni zanurzenia w roztworze Ringera. W przypadku wszystkich materiałów i stężeń H_3P0_4, z wyjątkiem 2 M, wartości pojemności elektrycznej nieznacznie wzrastają lub pozostają niezmienione. Nietypowe zachowanie obserwowane jest w przypadku próbek Ti oraz Ti6Al4V ELI anodowanych w 2 M H_3P0_4, gdy pojemność obniżyła się w 2. i 3. tygodniu zanurzenia (RYS.2a) lub pozostała niezmieniona w trakcie całego okresu pomiarowego (RYS.2 b).

RYS.3 ukazuje przebieg diagramów Bode otrzymanych w 4, 5 i 6 tygodniu zanurzenia próbek tytanu w roztworze Ringera. Niższe od -90° wartości kątów fazowych q sugerują nie w pełni dielektryczny charakter warstw powierzchniowych, zawierających prawdopodobnie wbudowane cząstki jonowe. Wykresy Bode ilustrują warstwy powierzchniowe o dwojakiej strukturze. Na RYS.3 a widoczna jest druga stała czasowa, którą zgodnie z [13] powiązać można z pojemnością i opornością adsorpcji cząstek elektrolitu na powierzchni anodowej. Wartości tych parametrów

strong adsorption of phosphate anions into the surface of materials during the anodising [5, 6]. Thus, the anodising in phosphoric acid solutions can lead not only to adsorption, but also to incorporation of biologically important species, e.g. phosphate ions, into the oxide layer [7, 8]. Such surface layers are highly desirable for medical implants which should not only be corrosion resistant in a biological environment, but also be compatible to tissue response [9].

Experimental

The experimental work was conducted in a conventional three-electrode cell, with the saturated electrode calomel, as a reference and a platinum foil of area 10 cm^2 as a counter electrode. The working electrodes was a round rods, 25 mm long, 6 mm in diameter, of chemical composition according to [10-12], in the annealed condition. The specimens were mechanically polished to mirror finish, then anodised galvanostically in 0,5-4 M H_3PO_4 at the current density of 0,5 Am^{-2} for 600 s. Impedance spectroscopy analysis was conducted on freshly anodised specimens, after immersing them into Ringer's solution (FIG.1) at room temperature for 6 weeks. During EIS tests an ac signal of 10 mV amplitude, of frequency ranging from 10^5 Hz to 0,1 Hz, was superimposed to 0 V vs (SCE) potential of samples. All electrochemical experiments were carried out with the potentiostat/galvanostat ATLAS 98 with the appropriate software. For SEM and EDS observations JSM 5600 instrument (15 kV) was applied.



RYS. 1. Naczynie elektrolityczne do badań impedancyjnych próbek zanurzonych w roztworze Ringera
FIG.1. The electrochemical cell for immmersion experiments

Results

FIG.2 shows the changes in capacitance of samples during immersion in Ringer's solution for 6 weeks. For the Ti samples (Fig.1a) the capacitance values rose insignificantly for samples anodised all phosphoric solution. The unusual behaviour is observed for 2 M H_3P0_4, when capacitance values dropped for two subsequent (2nd and 3rd) weeks of immersion (FIG.2 a) or became stable during the investigation (FIG.2 b).

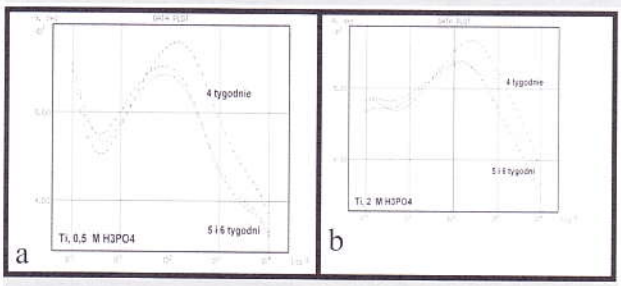
FIG.3 shows typical Bode plots measured for Ti during immersion at room temperature. The phase angle q have not approached -90° indicating that the surface layers were

ustalono przez dopasowanie danych impedancyjnych do układu zastępczego. Brak stałej czasowej na RYS.3 b, świadczący o braku adsorpcji składników elektrolitu na tytanie anodowanym w 2 M H_3PO_4 może wynikać z obecności na powierzchni tego materiału innego rodzaju warstwy, wytworzonej wcześniej w drugim i 3 tygodniu zanurzenia (RYS.2a).

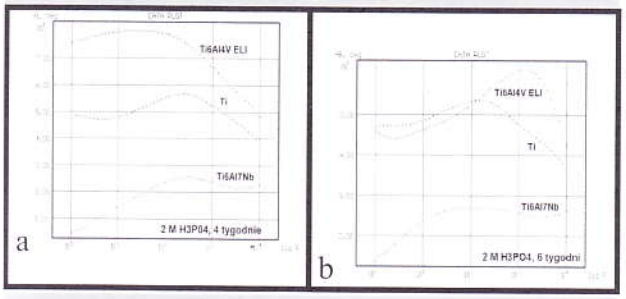
RYS.4 pokazuje znaczne różnice w zachowaniu anodowanych tytanu i jego implantowych stopów zanurzonych

not entirely dielectric, probably containing ionic species incorporated in the oxide. The Bode plots illustrate two different types of surface layer. In FIG.3 a the Bode plots show the second time constant in the lower frequency region, which according to [13] can be assigned to capacitance and resistance parameters concerned with adsorption of solution species. The values of these parameters were evaluated by a curve fitting method with the use of an equivalent circuit. The lack of the adsorption layer shown

RYS.2. Zmiany pojemności elektrycznej warstw powierzchniowych na a) Ti, b) Ti6Al4V ELI oraz c) Ti Ti6Al7Nb po anodowaniu w H_3PO_4 w trakcie przechowywania w roztworze Ringera
FIG.2. Time-variation in capacitance of Ti and its implant alloys during immersion at 298 K in Ringer's solution



RYS.3. Wykresy Bode dla warstw powierz chniowych na próbkach tytanu anodowanego w 0,5 M (a) i 2 M H_3P0_4 (b) po 4-6 tygodniach zanurzenia w roztworze Ringera
FIG.3. Bode plots for Ti samples anodised in a) 0,5 M and b) 2 M H_3PO_4 during their 4-6 week immersion in Ringer's solution

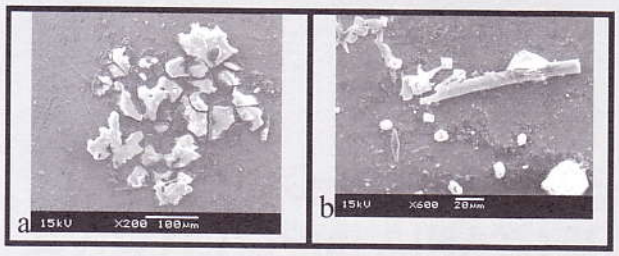


RYS.4. Wykresy Bode dla warstw powierz chniowych na próbkach tytanu i jego stopów anodowanych w 2 M H_3PO_4 po 4 (a) i 6 (b) tygodniach zanurzenia w roztworze Ringera
FIG.4. Bode plots for Ti and its implant alloys in the 4th and the 6th week of immersion in Ringer's solution

w roztworze Ringera, zilustrowane na przykładzie wykresów Bode dla próbek anodowanych w 2 M H_3PO_4. Istotna różnica wartości kąta fazowego, zarejestrowana w ciągu dwóch tygodni zanurzenia próbki Ti6Al4V ELI, wobec stałej wartości pojemności elektrycznej warstwy powierzch-

in FIG.3 b for Ti anodised in 2 M H_3PO_4 may result from the presence on the surface the additional layer, formed earlier in the 2nd and 3rd weeks of immersion, which is seen in FIG.2a.

FIG.4 .shows the significant difference in behaviour of anodised tityanium and its alloys immersed in Ringers solution, illustrated for instance for specimens anodised in 2 M H_3PO_4. The difference of phase angle value, registered during two weeks of immersion (between the 4th and 6th week) for the sample of Ti6Al4V ELI alloy indicates the change of layer resistance, which must be connected with the presence of ionic components in the layer.



RYS.5. Obrazy mikroskopowe SEM wydzieleń a) fosforanów wapnia, b) fosforanów magnezu i sodu oraz chlorku sodu na powierzchni warstw anodowych tytanu anodowanego w a) 0,5 M i b) 2 M H_3PO_4 po zanurzeniu przez 6 tygodni w roztworze Ringera
FIG.5. SEM mikrographs of a) calcium phosphates and b) magnesium and sodium phosphates as well as sodium chloride on the anodic layers formed on Ti after 6 weeks of immersion in Ringer's

SEM observations and EDS microanalysis indicated the presence of variable depositions on the surface of anodised titanium and its implant alloys. Titanium materials anodised in 0,5 M H_3PO_4 included mainly depositions of calcium phosphate (FIG.5a), whereas on the surface of titanium materials anodised in 2 M H_3P0_4 needle type depositions of magnesium and sodium as well sodium chloride crystals predominated (FIG.5b).

niowej ego materiału wyraźnie wskazuje na zmianę oporności elektrycznej związanej z obecnością jonowych składników warstwy.

Obserwacja mikroskopowa i mikroanaliza EDS wykazały obecność zróżnicowanych wydzieleń na powierzchniach anodowych tytanu i jego implantowych stopów. Materiały anodowane w 0,5 M H_3PO_4 zawierały przede wszystkim wydzielenia fosforanu wapnia (rys. 5a), podczas gdy na powierzchni próbek anodowanych w 2 M H_3PO_4 przeważały iglaste wydzielenia fosforanów magnezu i sodu oraz kryształy chlorku sodowego (RYS.5b).

Wnioski

Próbki tytanu i jego implantowych stopów Ti6Al4V ELI oraz Ti6Al7Nb, anodowanych w roztworach kwasu fosforowego o stężeniu od 0,5 do 3 M, wykazują zróżnicowany przebieg zmian wielkości pojemności elektrycznej w trakcie zanurzenia w roztworze Ringera. Przebieg zmian pojemności elektrycznej oraz analiza impedancyjna sugerują odmienną strukturę i morfologię składników wydzielonych na powierzchni warstw anodowych, uzależnioną od rodzaju materiału anodowanego i stężenia kwasu fosforowego. W warstwach anodowych otrzymanych w 0,5 M H_3PO_4 przeważały wydzielenia fosforanów wapnia, natomiast w warstwach pokrywających materiały tytanowe anodowane w 2 M H_3PO_4 dominowały fosforany magnezu i sodu, a w przypadku stopu Ti6Al4V ELI, także fosforanu glinu.

Conclusions

Specimens of titanium and its implant alloys, anodised in phosphoric acid solutons of four concentrations (0,5 do 3 M), show different values of electrical capacitance and diverse changes during immersion in Ringer solution of room temperature. Changes in capacitance values as well as Bode plots obtained during immersion imply different structure and morfology of products deposited on the anodic surfaces, dependent on type of the material and the concentration of the anodising electrolyte. In anodic layer formed in 0,5 M H_3PO_4 depositions of calcium phosphate predominated, while in anodic layers formed in 2 M H_3PO_4 mainly magnesium and sodium phosphates, in case of Ti6Al4V ELI also aluminum phosphate were observed.

Pismiennictwo References

[1] H. Luckey and F. Kubli, Titanium Alloys in Surgical Implants, ASTM 796, 1981.
[2] M. L. Rubo de Rezende, C. B. Johansson, J. Mater. Sci.: Mat. in Medicine, 4 (1993) 132-142.
[3] M. Fini, A. Cigada, G. Rondelli, R.Chiesa, R.Giardino, G. Giavariesi, N. Aldini, P. Torricelli and B. Vicentini, Biomaterials, 20, 17 (1999) 1587-1594.
[4] J. L. Delplancke, M. Degrez, A. Fontana and R. Winand. Surf. Tech., 16, 2 (1982)153-162.
[5] J. Delplancke and R. Winand, Eletrochimica Acta, 33, 11 (1988) 1551-1559.
[6] C. Sittig, G. Hahner, A. Marti, M. Textor and N. D. Spencer. J. Mater. Sci. Mat. in Medicine, 10 (1999) 191-198.
[7] C. V. D'Alkaine, L. M. de Souza and F.C. Nart, Corros. Sci., 34, 1(1993)109-49.
[8] Li Panjian. J. Am. Ceram. Soc. 77 (5) 1307-12 (1994).
[9] K. Hayashi, K. Uenoyama, N. Matsuguchi, Y. Sugioka, Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 25 (19991) 515-523
[10] ISO 5832-2.Implants for surgery-Metallic materials. Part 2. Unalloyed titanium.
[11] ISO 5832-3. Implants for surgery: Wrought titanium-6 aluminium- 4 vanadium alloy
[12] ISO 5832-11. Implants for surgery: Wrought titanium 6-aluminium 7-niobium alloy
[13] K. Azumi, N. Yasui, M. Seo, Corrosion Sci., 42 (2000) 885-896.

BADANIE PROCESU PEŁZANIA IMPLANTÓW Z POLISULFONU W WARUNKACH IN VITRO

Patrycja Rosół, Jan Chłopek

Wydział Inżynierii Materiałowej i Cewramiki
Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie

Streszczenie

W pracy prześledzono proces pełzania w warunkach zbliżonych do panujących w żywym organizmie. Zbadano próbki wykonane z biostabilnych materiałów - polisulfonu i kompozytu polisulfon - włókno węglowe krótkie. Obecność włókien węglowych korzystnie modyfikuje właściwości mechaniczne polisulfonu, zwiększa jego wytrzymałość na rozciąganie i ogranicza proces pełzania. Obserwuje się również mniejszą deformację próbek niż w przypadku czystego

IN VITRO STUDIES OF CREEP BEHAVIOUR OF POLYSULPHONE IMPLANTS

Patrycja Rosół, Jan Chłopek

Faculty of Materials Science and Ceramics
University o f Mining and metallurgy, Cracow, Poland

Abstract

The purpose of this paper was the examination of the creep behaviour of both polysulphone and short carbon fibre reinforced polysulphone in in vitro conditions. The addition of the reinforcing phase significantly influences the mechanical properties of polysulphone matrix. The increasing of the tensile strength and limited creep behaviour were reported. Consider this the polysulphone composites can be successfully used as load bearing implants.

polisulfonu, co stwarza możliwość wykorzystania takich materiałów na implanty przenoszące obciążenia.

Słowa kluczowe: *pełzanie polimerów, polisulfon,, kompozyty, włókna węglowe, implanty*

Wstęp

Materiały kompozytowe o osnowach polimerowych stanowią jedną z najbardziej obiecujących grup materiałów, które mogą być stosowane w medycynie jako implant [1,2]. Są one szczególnie atrakcyjne ze względu na możliwość konstrukcji materiałów o zróżnicowanej budowie i właściwościach. Zróżnicowanie to wynika zarówno z rodzaju osnowy, gdzie można stosować polimery biostabilne i resorbowalne, jak i rodzaju oraz sposobu rozmieszczenia faz modyfikujących. Czyste polimery mają zbyt słabe właściwości mechaniczne dla zastosowań przy zespalaniu tkanki kostnej. Poprawę ich można osiągnąć przez dodatek innych faz najczęściej ceramicznych w postaci cząstek i włókien. Może to zmieniać nie tylko właściwości mechaniczne, ale także biologiczne. Ponadto stwarza możliwość otrzymania implantów o kontrolowanym zachowaniu biologicznym, dobrej wytrzymałości statycznej i zmęczeniowej oraz o niskim module Younga. W przypadku polimeru biostabilnego jakim jest polisulfon i jego kompozyty, bardzo istotna jest znajomość zachowania się materiału w długim okresie czasu w warunkach działania naprężeń i wpływu środowiska biologicznego. Informacji o tym mogą dostarczyć badania zjawiska pełzania w warunkach in vitro. [2,3]

Celem pracy było zbadanie charakterystyk pełzania dla czystego polisulfonu (PSU) i kompozytu z osnową polisulfonową wzmocnionego włóknem węglowym krótkim (PSU+CF) oraz określenie wpływu warunków in vitro. Badania te umożliwiły wyznaczenie granicznych sił, poniżej których materiał może pracować przez dłuższy okres czasu bez zniszczenia.

Materiał i metody

W badaniach użyto polisulfonu produkcji Aldrich oraz włókien węglowych krótkich firmy Toraica. Do symulacji środowiska biologicznego użyto płynu Ringera. Schemat stanowiska do badania pełzania w warunkach in vitro przedstawia RYS.1. Próbki w kształcie wiosełek z czystego polisulfonu i kompozytu zawierającego 15% włókien węglowych otrzymano metodą wtrysku. Poddano je obciążeniu do zerwania i na podstawie wytrzymałości doraźnej dobrano siły, przy których obserwowano pełzanie wg normy [4] przez okres 48 godzin. Próbki obciążano kolejno mniejszymi siłami. Pomiary przeprowadzono za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick 1435 zapewniającej niezmienność obciążenia w dowolnie długim czasie. Rejestrację wyników podczas pełzania była automatyczna, z możliwością obserwacji przebiegu krzywej na ekranie monitora w czasie trwania pomiaru.

Omówienie wyników

Na RYS.2 przedstawiono wytrzymałości na rozciąganie dla próbek wykonanych z czystego PSU i kompozytu PSU+CF przed, i po okresie przetrzymywania w płynie fizjologicznym oraz działaniu obciążeń zewnętrznych. Z porównania tych wartości wynika, że wprowadzenie 15% włókien powoduje około 50% wzrost wytrzymałości na rozciąganie w stosunku do czystego polisulfonu. Jak wynika z TABELI 1 próbki z czystego polisulfonu wykazują znacznie wyższe wartości odkształcenia zniszczenia niż próbki kompozytowe. Oba czynniki zewnętrzne powodują obniżenie

Key words: *creep of polymers, polysulphone, composites, carbon fibres, implants*

Introduction

The polymer-base composites are considered as one of the most promising groups of implant materials in medicine [1,2]. They are particularly attractive because of the feasibility of numerous structure and property modifications. This great variety of possible modifications is connected with the fact that biostable and resorbable polymers can be used as matrices and that the second phase can be distributed in different ways. Pure polymers have poor mechanical properties and cannot be applied as bone-uniting elements. However, their properties can be remarkably improved by additions of foreign phases, most often ceramic dispersions or fibres. This can change not only the mechanical properties but also the biological response. It is therefore possible to obtain implants with a controlled biological behaviour, good resistance to static and dynamic loads and low Young's modulus. In the case of a biostable polymer, like polysulphone and its composites, it is very important to know the behaviour of the material after prolonged exposure to loads in the biological medium. This information can be collected from the in vitro creep tests.

The purpose of this work was to examine the creep behaviour of pure polysulphone (PSU) and of the polysulphone-base composite reinforced with short carbon fibres (PSU+CF) and to assess the effects of the in vitro environment. It was possible to determine the critical loads, which cannot be surpassed, when the composite is designed to work for extended periods of time.

Materials and methods

Starting materials were polysulphone (Aldrich) and short carbon fibres (Toraica). The biological medium was simulated with Ringer's solution. A schematic drawing of the experimental set-up for in vitro creep tests is presented in FIG.1. Specimens in the form of oars made of pure polysulphone and of a composite containing 15% fibres were prepared by an injection method. First tests were continued to rupture in order to determine loads suitable for standard creep measurements [4] lasting 48 hours. The specimens were loaded with consecutively lower forces. The measurements were carried out on the testing machine Zwick 1435, which permitted exposure to stable loads for a long time. The data were recorded automatically and the stress-strain variations were monitored on a computer screen.

Results and discussion

FIG.2 shows the measured values of tensile strength for the specimens made of pure PSU and the PSU+CF composite prior to and after exposure to the physiologic saline to the external loads. It follows from this comparison that an addition of 15% carbon fibres brings about a nearly 50% increase in tensile strength. The data from TABLE 1 indicate that the specimens of pure polysulphone exhibit strain at rupture much bigger than the composites. Both external parameters reduce the tensile strength. The biggest decrease of strength is recorded after prolonged loading of specimens in the biological medium.

The creep test (FIG.3) was performed during 48 h at various levels of loading. As follows from Table 2, rupture of specimens not always took place after that time. Small loads lead to apparently invariable strains of the material.

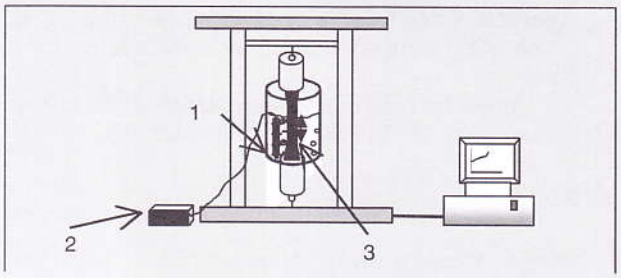
		1	2	3	4
PSU	F_{max} [N]	2060	1870	1700	1560
	σ [MPa]	63.9	58.0	53.2	48.9
	ε_0 [%]	12.9	12.3	11.2	10.7
PSU+CF	F_{max} [N]	2960	2520	2470	2400
	σ [MPa]	95.4	81.5	76.6	74.6
	ε_0 [%]	8.4	8.3	8.3	7.6

TABELA 1. Wielkość siły zrywającej, wytrzymałości na rozciąganie i odkształcenia przy zerwaniu próbek wykonanych z PSU i PSU+CF w następujących warunkach:
1- próbki wyjściowe; 2- po inkubacji w płynie ustrojowym (37°C, 48 godzin); 3- po pełzaniu na sucho (F=1240 N, 20°C,48h); 4- po pełzaniu w płynie ustrojowym (F=1240 N, 37°C, 48h).
TABLE 1 Force at rupture, tensile strength and strains at rupture of specimens made of PSU and PSU+CF in the following conditions:
1 - starting materials; 2 - afterincubation in the physiologic saline (37°C, 48h); 3 - after creep in air (F=1240 N, 20°C,48h); 4 - aftercreep in the physiologic saline (F=1240 N, 37°C, 48h).

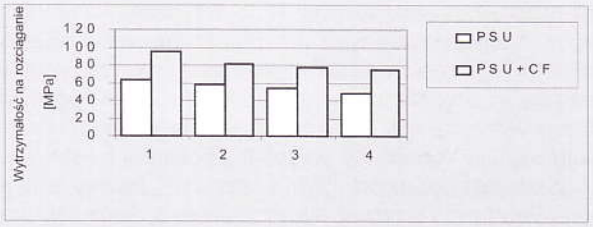
wartości wytrzymałości na rozciąganie. Największy spadek wytrzymałości obserwuje się w warunkach długotrwałego jednoczesnego działania obciążeń zewnętrznych i sztucznego środowiska biologicznego.

Badanie pełzania (RYS.3.) przeprowadzono w próbie 48 godzin przy różnym poziomie stałych sił obciążających badany materiał. Jak wynika z TABELI 2 nie wszystkie próbki uległy w tym czasie zerwaniu. Odpowiednio małe obciążenia powodują pozornie niezmienne odkształcenie materiału. Przy odpowiednio dobranej sile okazuje się, że w dowolnie długim czasie obciążenia nie występuje zerwanie, a linia biegnie równolegle do osi czasu.

Przebieg otrzymanych krzywych jest charakterystyczny dla materiału poddanego próbie pełzania [5,6]. Otrzymane krzywe pełzania składają się z charakterystycznych przedziałów: pełzanie natychmiastowe, pełzanie ustalone oraz pełzanie progresywne powodujące zerwanie próbki. Przy wyższym poziomie naprężeń, krzywe są bardziej nachylone do osi czasu, co jest związane z większą prędkością odkształcania próbek. Obszar etapu ustalonego, w którym zachowana jest stała prędkość odkształcania się próbek ulega wydłużeniu wraz ze zmniejszeniem przyłożonej siły. Etap ostatni w przypadku badanych materiałów jest bardzo krótki, a zerwanie jest natychmiastowe. Materiał kompozytowy powyżej siły obciążającej 0.5 F_{max} (dla próbki bez wpływu dodatkowych czynników) nie poddaje się pełza-



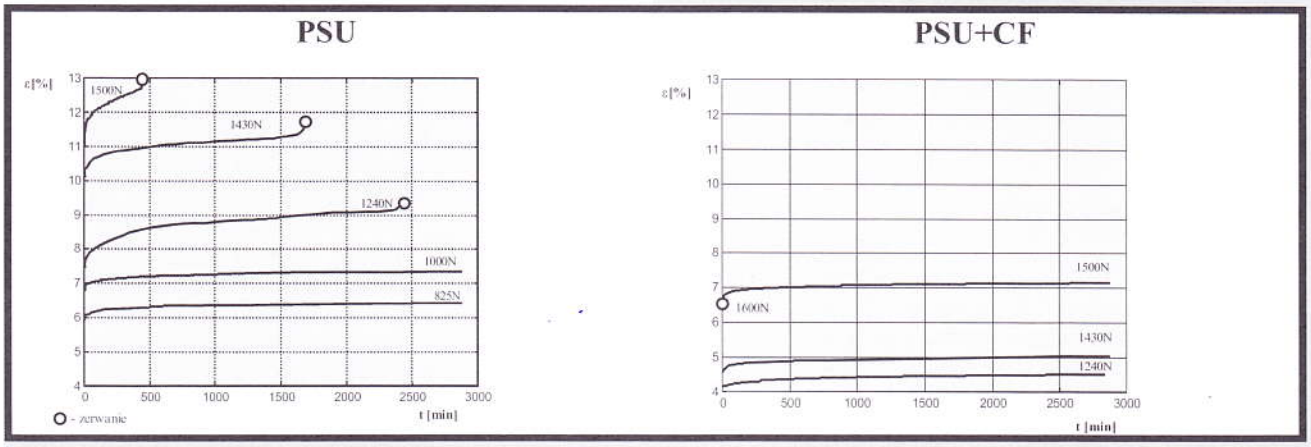
RYS.1.Schemat urządzenia do badania pełzania w warunkach in vitro.
1-pojemnik z płynem Ringera, 2-urządzenie do stabilizacji temperatury, 3-próbka.
FIG.1 Experimental set-up for the in vitro creep tests.
1-vessel with Ringer's solution, 2- temperature stabiliser set at 37°C, 3- specimen



RYS.2. Wytrzymałość na rozciąganie próbek PSU i PSU+CF w warunkach działania naprężeń i płynu Ringera.
1 - próbki wyjściowe; 2 - po inkubacji w płynie ustrojowym (48 godzin, 37°C); 3 - po pełzaniu na sucho (48h, 20°C, F=1240N); 4 - po pełzaniu w płynie ustrojowym (48h, 37°C , F=1240 N).
FIG.2 Tensile strength of the PSU and PSU+CF specimens under the influence of load and Ringer's solution.
1 - starting materials; 2 - after incubation in the physiologic saline (48 godzin, 37°C) ; 3 - after creep in air (48h, 20°C, F=1240N); 4 - after creep in the physiologic saline (48h, 37°C , F=1240 N).

In such situation, no matter what loading time, failure of the material does not occur and the strain-time curve is parallel to the time axis.

The course of these curves is similar to typical creep curves [3,5,6]. Three characteristic stages can be distinguished: instantaneous creep, steady-state creep and progressive creep preceding rupture. At higher loads the slope of curves becomes bigger which indicates increased strain



RYS.3. Krzywe pełzania dla PSU i PSU+CF przy różnym poziomie naprężeń.
FIG.3. Creep curves for PSU and PSU+CF at different loads.

	F[N] (ułamek fraction F_{max})	ε_0 [%]	v [%/min]	Obserwowany czas zerwania w próbie 48 h [min] Time to rupture in a 48 h test [min]
PSU	1500 (0.73)	10.97	$2.0 \cdot 10^{-3}$	434.2
	1430 (0.70)	9.95	$5.0 \cdot 10^{-4}$	1681.2
	1240 (0.60)	7.10	$2.5 \cdot 10^{-4}$	2451.6
	1000 (0.50)	6.66	$1.0 \cdot 10^{-4}$	brak zerwania no rupture
	825 (0.40)	5.94	$1.5 \cdot 10^{-4}$	brak zerwania no rupture
PSU +CF	1600 (0.55)	6.54	-	gwałtowne zerwanie immediate rupture
	1500 (0.50)	6.67	$7.3 \cdot 10^{-7}$	brak zerwania no rupture
	1430 0.48)	4.58	$6.7 \cdot 10^{-7}$	brak zerwania no rupture
	1240 0.40)	4.14	$6.5 \cdot 10^{-7}$	brak zerwania no rupture

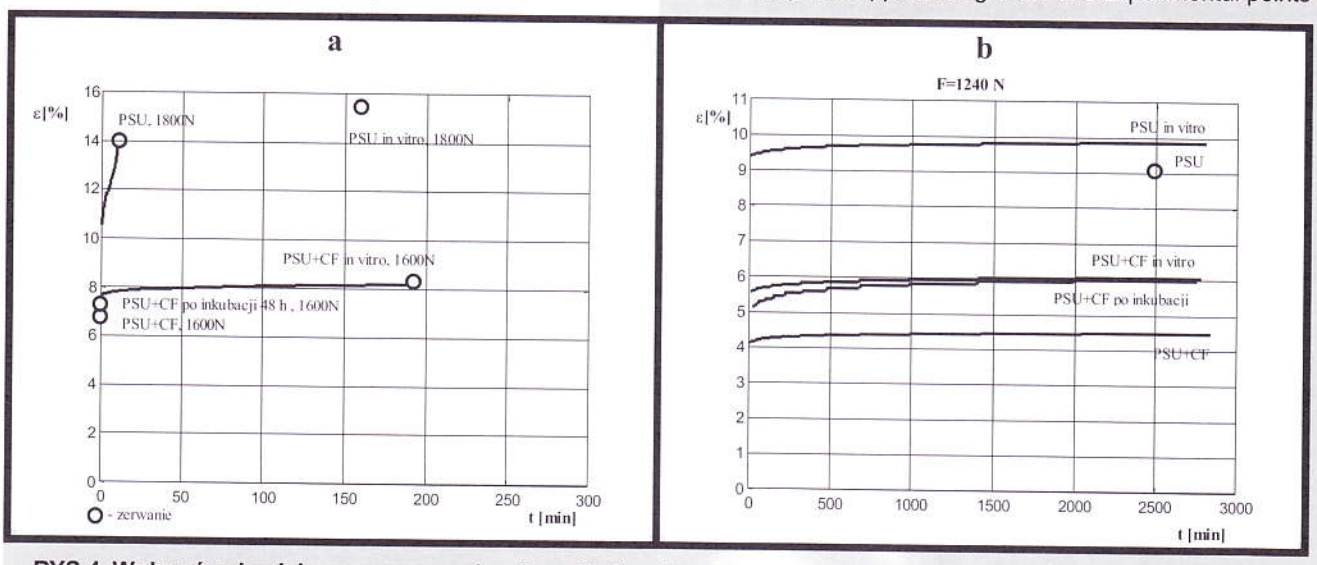
TABELA 2. Wyniki badań pełzania dla materiałów: PSU i kompozytu PSU+CF bez wpływu środowiska
TABLE. 2. Results of creep test for PSU and PSU+CF in absence of a biological environment.

niu, ale po stabilizacji siły ulega gwałtownemu zerwaniu. Poniżej tej wartości siły nie obserwowano zniszczenia w czasie trwania próby. Jest to spowodowane obecnością włókien, które ograniczają proces pełzania.

rates. The lower the load, the longer the steady-state creep (constant creep rate). The last stage, being very short for the investigated materials, is followed by an abrupt failure. When the loading exceeds 0.5 F_{max} the composite material (in absence of a biological environment) does not show any creep and after the stabilization of load it cracks. At lower loads, no rupture is observed during the test. This is related to the fibres, which hinder creep.

The results of in vitro creep tests are shown in FIGS.4a,b. The observed behaviour is related to the environment and temperature. The initial strain is higher and the stage of steady-state creep - longer. In the case of pure polysulphone, the period of steady-state creep extends. The composite samples, which cracked immediately after the stabilization of load at 1600 N in air, underwent creep in vitro. The effect of Ringer's solution alone on the creep behaviour is shown on the composite specimens incubated for 48 h. The initial strain has been found to increase without the extension of the steady-state creep period.

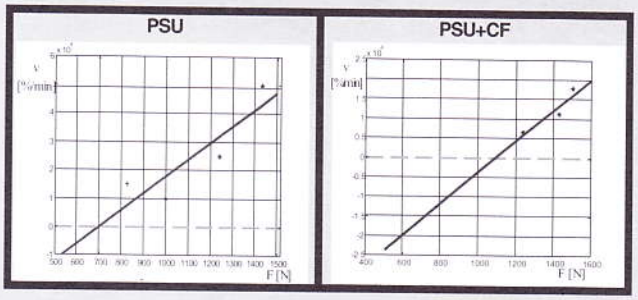
The strain rates in the steady-state conditions are dependent on load, as shown in TABLE 2. The process of continuous deformation under the influence of constant load is observed exclusively at a defined load level. Creep rates decrease with the applied load. This means that at a certain load the material can work for a long time without failure. In order to estimate this critical load we analysed the dependence of creep rate on load (FIG.5). The load that does not cause destruction of the material corresponds to the creep rate approaching zero. The experimental points



RYS.4. Wpływ środowiska na proces pełzania próbek wykonanych z PSU i kompozytu PSU+CF a). dla obciążeń: 1600N (PSU+CF), 1800N (PSU); b). dla obciążenia 1240N.
FIG.4. Effect of the environment on creep of specimens made of PSU and PSU+CF; loads: (a)1600 N (PSU+CF), 1800 N (PSU), (b) 1240 N.

Wpływ warunków in vitro na przebieg pełzania pokazano na RYS.4a,b. Jest on związany z czynnikiem środowiska i temperatury. Zaobserwowano wzrost odkształcenia początkowego i czasu pełzania w stanie ustalonym Dla próbek wykonanych z czystego polisulfonu etap pełzania ustalonego wydłużył się w czasie. Próbki kompozytowe, które ulegały zerwaniu w momencie stabilizacji siły 1600N na sucho, poddawały się zjawisku pełzania przy tym obciążeniu w warunkach in vitro. Wpływ samego płynu Ringera na przebieg pełzania pokazano dla próbek kompozytowych inkubowanych wcześniej przez 48 godzin. Zaobserwowano wzrost odkształcenia początkowego bez wydłużenia czasu pełzania w stanie ustalonym.

Prędkości odkształcania w fazie odkształcenia ustalonego dla różnych poziomów obciążeń są odmienne (TAB.2.). Proces ciągłej deformacji materiału pod wpływem stałej siły rozciągającej zachodzi jedynie dla określonego



RYS.5. Zależność prędkości pełzania od przyłożonej siły.
FIG.5. Dependence of creep rate on load.

poziomu sił. Wraz ze zmniejszeniem poziomu siły obserwuje się zmniejszenie prędkości pełzania. Oznacza to, że istnieje wartość siły, poniżej której materiał może pracować przez długi okres czasu bez zniszczenia. Dla oszacowania tej siły wykorzystano zależność siły od prędkości w stanie ustalonym (RYS.5.). Wartość siły, dla której materiał nie ulegnie zniszczeniu odpowiada wartości prędkości zmierzającej do zera. Dla wyznaczenia wartości siły dla prędkości v=0, punkty doświadczalne aproksymowano zależnością liniową y=ax+b. Przy aproksymacji nie brano pod uwagę punktów pomiarowych dla dużych obciążeń, przy których obserwowano znaczny wzrost prędkości. Otrzymano krzywe:

Dla PSU

$v=0.0006\times10^{-3}$ $F - 0.413\times10^{-3}$

Dla PSU+CF

$v=0.0004\times10^{-5}$ $F - 0.437\times10^{-5}$

F - wartaść statycznej siły rozciągającej [N]

v - prędkość odkształcania [%/ min]

Bezpieczne poziomy sił dla długotrwałego obciążenia powodującego pozornie niezmienne odkształcenie wynoszą odpowiednio:

700N - 35% F_{max} - dla czystego PSU;

1150N - 40% F_{max} - dla kompozytu PSU + CF, co stanowi 55% F_{max} dla PSU.

Wnioski

1. Obecność włókien węglowych zmienia właściwości mechaniczne polimerów, zwiększa ich wytrzymałość na rozciąganie i ogranicza proces pełzania. Wielkość bezpiecznego poziomu sił dla kompozytu jest wyższa niż dla czystego polisulfonu, co daje możliwość wykorzystania tego materiału dla elementów przenoszących obciążenia.
2. Przebieg krzywych pełzania zależy od wielkości przyłożonej siły. Jest on bardziej intensywny i krótszy przy większych obciążeniach. W badaniach in vitro zaobserwowano wzrost wartości odkształcenia początkowego. Próbki kompozytowe, które ulegały natychmiastowemu zerwaniu dla obciążenia stanowiącego 55% F_{max} na sucho, poddawały się zjawisku pełzania w warunkach in vitro.
3. Wyznaczenie krzywych pełzania w warunkach działania obciążeń zewnętrznych i sztucznego środowiska biologicznego umożliwia określenie czasu życia badanych materiałów.

Podziękowania

Badania zostały dofinansowane przez Akademię Górniczo-Hutniczą (projekt 10.10.160.840).

were approximated by a linear function y = ax + b and the critical load was found at v=0. The experimental points at high loads were not taken into account because they strongly deviated from the linear relationship.

Thus, for PSU the linear fit of the creep-rate versus load dependence was:

$v=0.0006\times10^{-3}$ $F - 0.413\times10^{-3}$

and for PSU+CF:

$v=0.0004\times10^{-5}$ $F - 0.437\times10^{-5}$

F - static tensile force [N]

v - strain rate [%/min].

The corresponding loads for safe prolonged work with apparent invariable strains are:

700 N - 35% F_{max} - for pure PSU

1150 N - 40% F_{max} - for PSU+CF which is 55% F_{max} for PSU.

Conclusions

1. Carbon fibres change the mechanical properties of polymers by raising their tensile strength and hindering creep. The magnitude of load for safe operation of the composites is higher compared to pure polysulphone, which encourages their use in load bearing components.
2. The shape of creep curves is dependent on the magnitude of applied load. At higher loads, namely, creep is more intensive and shorter. In vitro tests have shown that the time of steady-state creep, preceding rupture, is longer in the simulated biological medium compared to tests in air. In addition, the initial strain has been found to increase.
3. The in vitro creep curves, showing the behaviour of materials under the influence of load and simulated biological medium, will be of advantage in estimating the service life of the investigated materials in the natural biological environment.

Acknowledgements

The financial support from the University of Mining and Metallurgy (project nr 10.10.160.840) is greatly acknowledged.

Piśmiennictwo References

[1] S.Ramakrishna, J.Mayer, E. Wintermantel, Kam W.Leong: Biomedical applications of polymer - composite materials: a review, Comp. Scien. And Techn. 61 (2001), s.1189 - 1224

[2] J.Chłopek: Kompozyty w medycynie, Kompozyty, nr 1, (2001), s.50 -54

[3] G.Kmita, J.Chłopek: Ocena trwałości kompozytowych śrub polimerowych poddanych stałym obciążeniom w warunkach in vitro, Inżynieria Biomateriałów, nr17,18,19, Październik 2001, s.67 - 69

[4] PN-83/C-89041: Tworzywa sztuczne. Oznaczanie pełzania przy rozciąganiu.

[5]S.Mazurkiewicz Tworzywa niemetalowe (budowa, własności, przetwórstwo, zastosowanie), skrypt PK, Kraków, 1998

[6] A.P.Wilczyński: Mechanika polimerów w praktyce konstrukcyjnej, Wyd. Naukowo - Techniczne, Warszawa 1984

STABILIZACJA ZŁAMAŃ WYROSTKÓW KŁYKCIOWYCH ŻUCHWY Z UŻYCIEM MINI PŁYTEK SYSTEMU MARTINA

Tadeusz Cieślik, Ludwik Lipiarz

I Katedra i Klinika Chirurgii Szczękowo-Twarzowej Śląskiej Akademii Medycznej

Spośród anatomicznych części żuchwy ulegających urazom dość częstymi są złamania wyrostków kłykciowych i stanowią od 15-25%. Złamania wyrostków kłykciowych sa dużym problemem zarówno diagnostycznym jak i terapeutycznym, ponieważ w trakcie urazu dochodzi nie tylko do przerwania ciągłości tkanki kostnej, ale również do uszkodzenia struktur tworzących staw skroniowo-żuchwowy [1]. Do niedawna większość złamań wyrostków kłykciowych leczono zachowawczo, stosując unieruchomienia szczękowo-żuchwowe (szyny nazębne połączone sztywnym bądź elastycznym wyciągiem) zwykle przez cztery tygodnie. W przypadkach znacznych przemieszczeń odłamów kostnych nie uzyskiwano oczekiwanych efektów, a niejednokrotnie dochodziło do zaburzeń funkcjonowania stawu skroniowo-żuchwowego. W krańcowych przypadkach dochodziło do powstawania trwałego zrostu - ankylozy w obrębie uszkodzonego stawu. Leczenie chirurgiczne stosowano niezmiernie rzadko ze względu na obawę przed uszkodzeniem nerwu twarzowego w czasie zabiegu operacyjnego i w następstwie jego porażenia. Dodatkowym problemem był brak odpowiednich elementów, które mogłyby w sposób stabilny utrzymywać odłamy kostne w prawidłowym położeniu. Dotychczasowe stosowanie ligatury drucianej bądź drutów Kirschnera nie zapewniało pełnego unieruchomienia [2,3]. Wprowadzenie zminiaturyzowanych płytek i śrub pozwoliło na szersze zastosowanie chirurgicznego leczenia złamań wyrostków kłykciowych żuchwy. Ustalono wskazania do wykonania zabiegu operacyjnego, z których najistotniejszą rolę odgrywają przemieszczenia odłamów i zaburzenia narządu żucia [4].

Celem pracy była ocena skuteczności zespolenia złamanych wyrostków kłykciowych z zastosowaniem zminiaturyzowanych płytek i śrub systemu Martina. Wykonano 103 zespolenia, stosując płytki i śruby ze stali chromowo-kobaltowo-molibdenowej, a w późniejszym okresie z tytanu. Zespolenie jednostronne wykonano u 85, natomiast obustronne u 18 chorych. W większości, tj. u 80 chorych użyto tylko jednej płytki cztero-oczkowej, natomiast u 23 chorych zastosowano zespolenie dwoma równolegle ułożonymi płytkami.

U żadnego z chorych nie stwierdzono trwałego porażenia nerwu twarzowego. Badania radiologiczne wykonane po zakończonym leczeniu wykazały prawidłowe ułożenie odłamów, jednak u 5 chorych stwierdzono zaburzenia zwarcia w postaci zgryzu otwartego i krzyżowego. W dwóch przypadkach doszło do złamania płytek i nieznacznego przemieszczenia odłamów kostnych. Wszystkie płytki wykonane ze stali zostały usunięte w sześć miesięcy od wykonanego zabiegu operacyjnego. W trakcie usuwania tych elementów, u części chorych stwierdzono obluzowanie śrub. Nie stwierdzono takiego zjawiska u chorych, u których zespolenie wykonano płytkami i śrubami tytanowymi, a bardzo często w tych przypadkach występowały trudności z ich usuwaniem. Dlatego u części pacjentów odstąpiono od ich usuwania.

STABILIZATION OF MANDIBULAR CONDYLAR PROCESSES WITH THE USE OF MARTIN'S MINIPLATE SYSTEM

Tadeusz Cieślik, Ludwik Lipiarz

I Chair and I Maxillo-Facial Surgery Hospital of Silesian Medical Academy

Among anatomical parts of the mandible subject to traumas are often condylar processes and their fractures amount to 15-25 % of mandibular fracuters. Condylar process fractures pose both a major diagnostic and therapeutic problem because during an injury not only the bone tissue continuity is broken but also structures forming the temporomandibular joint are impaired [1]. Recently most condylar process fractures were treated conservatively, using maxillo- mandibular fixation (dental splints linked with a stiff or elastic traction appliance) usually for 4 weeks. In case of considerable displacements of bone fragments, desirable effects were not achieved. Furthermore, the temporo-mandibular functioning was often disturbed. In extreme cases, permament adhesion - ankylosis occured in the region of the injured joint. Surgical treatment was applied extremely rarely for fear of damaging the facial nerve during a surgical procedure and as a result of its paralysis. Another difficulty was the lack of suitable elements which could, in a stable way, maintain bone fragments in a correct position. The recent use of wire ligature or of Kirschner's wires did not guarantee full fixation [2,3]. The introduction of miniature plates and screws allowed a wider use of surgical treatment of mandibular condylar process fractures. Indications for a surgical procedure were established, of which the most essential are fragment dislocations and masticatory organ disorders [4].

The aim of the study was the evaluation of efficiency of fractured condylar processes union with the use of miniature plates and screws of Martin's system. 103 anastomoses were performed using plates and screws made of chrome-cobalt-molybdenum steel, and later on made of titanium. A unilateral anastomosis was performed in 85 patients whereas a bilateral anastomosis was performed in 18 patients. In most, i.e. 80 patients only one four-hole plate was used; in 23 patients an anastomosis with two parallel plates was used.

None of the patients showed signs of permament paralysis of the facial nerve. Radiological tests performed after the treatment presented the correct location of fragments. However, 5 patients had occlusal disorders: open and cross bite. In two cases, plates were broken, and bone fragmetns were insignificantly displaced. All the steel plates were removed 6 months after the surgery. During the removal of those elements, in some patients the screws were observed to have loosened. These problems were not noticed in patients who had undergone an anastomosis with the use of titanium plates and screws, which, though, were very often difficult to remove. Therefore, in some cases they were left in their position.

On the basis of the study the following conclusions have been made:

1. Miniatured plates and screws of Martin's system are a reliable element stabilizing mandibular condylar process fractures.
2. A small number of complications proves that in given

Na podstawie przeprowadzonych badań, wysunięto następujące wnioski:
1. Zminiaturyzowane płytki i śruby systemu Martina są dobrymi elementami stabilizującymi złamania wyrostków kłykciowych żuchwy.
2. Niewielka ilość powikłań wskazuje, iż w wybranych przypadkach, przy istnieniu skutecznych stabilizatorów, leczenie chirurgiczne jest postępowaniem z wyboru.
3. Zastosowanie płytek i śrub z tytanu nie wymaga ich ponownego usuwania.

cases surgical treatment, where reliable stabilizers are used, is a right choice.
3. Titanium plates and screws applied do not require removal.

Piśmiennictwo References

[1] Lipiarz L.: "Ocena wyników leczenia złamań wyrostków kłykciowych żuchwy. Rozprawa doktorska.", ŚAM, Zabrze 2002.
[2] Pawlak W., Kaczkowski M.: "Technika stabilnej ligaturowej osteosyntezy żuchwy wg Browna i Boeringa.", Wrocławska Stomatologia, 1994, 33-35.
[3] Korzon T.: "Zastosowania pręta Kirschnera w leczeniu złamań wyrostka kłykciowego żuchwy.", Czasopismo Stomatologiczne, 1963, XVI, 11, 897-901.
[4] Cieślik T., Lipiarz L., Jendroszczyk E. i wsp.: "Ocena wyników chirurgicznego leczenia złamań wyrostków kłykciowych żuchwy.", Czasopismo Stomatologiczne, 1998, LI, 5 349-353.

MIKRO-ZESPOL W TRAUMATOLOGII SZCZĘKOWO-TWARZOWEJ

Cieślik T.*, Pelc R.*, Habelak M.*, Karaś W.**

*I Katedra i Klinika Chirurgii Szczękowo-Twarzowej ŚAM Zabrze
**BHH Mikromed Sp.z o.o., Dąbrowa Górnicza

Wstęp

Przez długie lata w leczeniu chirurgicznym złamań kości twarzy dominowały szwy kostne wykonane najczęściej z miękkiej, nierdzewnej stali. Wynikiem prac prowadzonych przez szwajcarskich naukowców był doskonały system stosowany do chwili obecnej w chirurgii urazowej kości długich znany pod nazwą AO (Arbeitsgemeinschaft für Osteosythese). System AO nie przyjął się jednak w traumatologii szczękowo-twarzowej głównie ze względu na duże rozmiary elementów zespalających. Próby te zaowocowały jednak nową konstrukcją zaproponowaną przez Luhra, która zawierała możliwość samodzielnej stabilizacji odłamów i ich docisku. Przełomem w leczeniu złaman żuchwy było wprowadzenie przez Champy'ego zminiaturyzowanych płytek z elementami mocującymi w postaci śrub monokortykalnych i samogwintujących. Dalsza miniaturyzacja doprowadziła do opracowania systemu mikropłytek szczególnie przydatnych w leczeniu złamań środkowego i górnego piętra twarzy [1,3].

Należy zaznaczyć, że równolegle z osiągnięciami zespołów zagranicznych powstawały konstrukcje polskie [4,5]. Do takich właśnie konstrukcji należy opracowany przez Ramotowakiego i współpracowników system stabilizatorów płytkowych ZESPOL stosowany od 1982 roku do osteosyntezy kości długich . Posiada on właściwości charakterystyczne dla zespolenia płytkowego i unieruchomienia stabilizatorami zewnętrznymi [4].

Materiał i metody

Podjęto próbę zastosowania do zespolenia żuchwy stabilizatorów płytkowych typu Mikro-Zespol. System ten był

MICRO-ZESPOL IN MAXILLOFACIAL TRAUMATOLOGY

Cieślik T.*, Pelc R.*, Habelak M.*, Karaś W.**

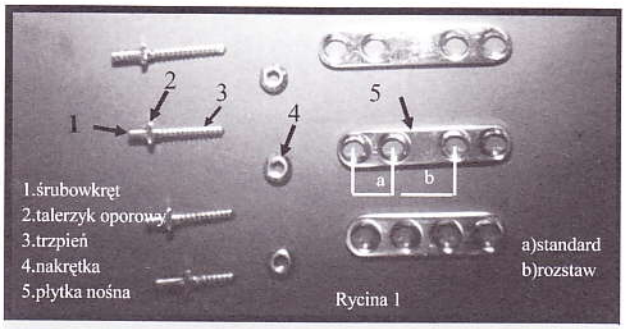
*I Clinic of Maxillo-Facial Surgery
Silesian Medical Academy, Zabrze
**BHH Mikromed Sp. z o.o., Dąbrowa Górnicza

Introduction

During many years in surgical treatment fractures of the bones of face there has been used mainly bone sutures, made from soft, stainless steel. As result of these experiments, made by Swiss scientists, was excellent system which is used since now in traumatic surgery of the long bones known as AO (Arbeitsgemeinschaft für Osteosynthese). AO system is not used in maxillofacial traumatology, because of the big sizes of the joining elements. Thanks to trials in using AO in maxillofacial traumatology there has been made new construction, which was offered by Luhr, and which contained possibility of independent stabilization of the fragments and compression of this parts. Turning point in treatment of mandibular fractures was puting into execution by Champy miniaturized plates with fixing elements in monocortical shape and selfscrewthreaded screws. Further miniaturization leaded to making microplates system used mainly in treatment fractures of the upper and middle part of the face [1,3].
Parallelly with achievements of the foreign groups of scientists, there were made Polish constructions, like made by Ramotowakiego and cooperators system plate stabilisers named ZESPOL and used since 1982 to long bones osteosynthesis [4,5].
ZESPOL has properties which are characteristic for plate junction and external stabilisers fixation [4].

Material and methods

There was made a trial to use plate stabilisers type Micro-Zespol, to mandible fixation. This system was destiny by Ramotowakiego to ostesynthesis: wrist, metacarpus and same phalanges bones (FIG.1).
In order to exact assembly of the plate stabiliser which im-



RYS.1. Śruby i płytki wchodzące w skład zestawu Mikro-Zespol
FIG.1. Screws and plates which are contained in Micro-Zespol set

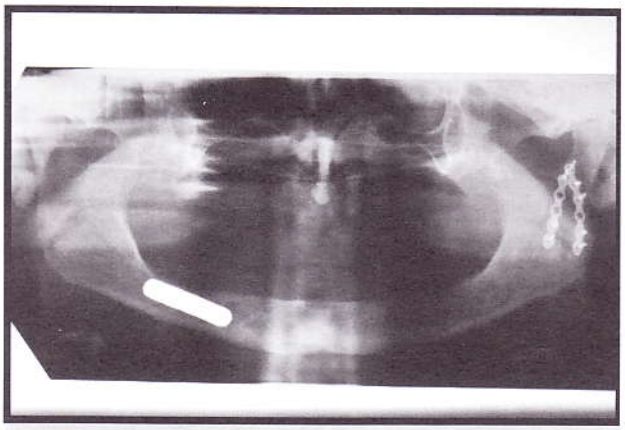
przeznaczony według pomysłodawców do osteosyntezy kości nadgarstka, śródręcza i niektórych kości paliczków (RYS.1).

W celu precyzyjnego zamontowania stabilizatora płytkowego unieruchamiającego nastawione odłamy kostne żuchwy stosowaliśmy technikęzabiegową przyjętą przez konstruktorów [2,4] (RYS.2).

Wyniki i omówienie

W I Klinice Chirurgii Szczękowo-Twarzowej w Zabrzu operowano z zastosowaniem tej metody 22 pacjentów, u których wykonano 25 zespoleń (RYS.3).

U 20 chorych leczenie pooperacyjne przebiegało bez powikłań. Śródoperacyjnie stwierdzono bardzo dobrą stabilność odłamów kostnych uzyskaną dzięki bikortykalne-



RYS.3. Stabilizator płytkowy i dwie minipłytki w obrazie radiologicznym
FIG.3. Plate stabilizator and two miniscrews in X-ray pictures

mu umocowaniu śrubowkrętów i elastycznemu przenoszeniu sił z wkrętów na płytkę nośną (stabilizator płytkowy). Bardzo precyzyjne nawiercenie kanałów możliwe dzięki zastosowaniu prowadnicy wierteł pozwoliło na uzyskanie zespolenia w położeniu anatomicznym. W złamaniach skośnych stosowaliśmy zespolenie bezdociskowe, a w złamaniach poprzecznych zespolenie kompresyjne.

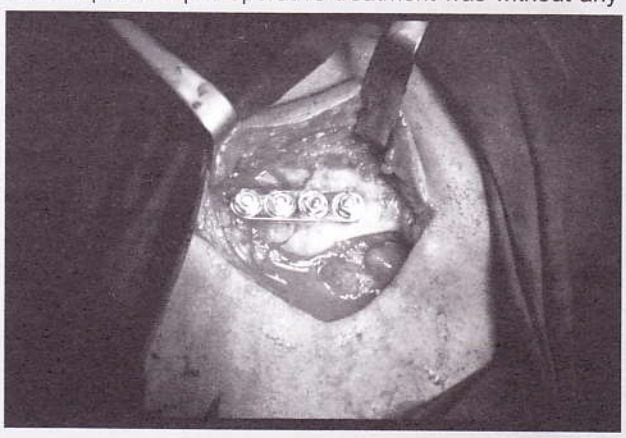
Współcześnie do osteosyntezy najczęściej używa się mini lub mikropłytek ze śrubami monokortykalnymi. Zaletami tej metody jest stosunkowo prosta metoda operacji, szeroki zakres stosowalności i możliwośc założenia płytki zarówno z dojścia zewnątrz jak i zewnątrzustnego. Jednakże daleko posunięta miniaturyzacja powoduje, że dla prawidłowej stabilizacji stosuje się najczęściej 2 równole-

mobilized fix mandibular bone fragments, we used operative technique which is accepted by constructors [2,4], (FIG.2).

Result and discussion

In I Clinic Maxillo-Facial Surgery in Zabrze there were 22 patients operated with using this method, and in those patients were made 25 fixationes (FIG.3).

Into 20 patients postoperative treatment was without any



RYS.2. Śródoperacyjna stabilizacja przy użyciu systemu Mikro-Zespol
FIG.2. Stabilization in using Micro-Zespol system during operation

complications. During operation were established: very good stability of the bone fragments which was obtained thanks to biocortical fixation of the screws and elastic transfer forces from screws to plate (plate stabiliser). Very exact drilling of the canals which was possible thanks to using conducting instrument to trepan, allow for using fixation in anatomical position. In oblique fractures we used fixations without compression and in transverse fractures, compresive fixations.

Nowadays to osteosynthesis mainly mini and microplates with monocortical screws are used.

Good side of this method is simply operative method, many possibilities to use it, and possibility in using this plates from internal and external side. However large miniaturization made that for proper stabilization there are used mostly two parallel plates. Puting plates on bone surface limit surface of adhesion of the periosteum [2,4]. Plate stabilisers ZESPOL are successful trial to approach to elasticity of the stabilization to elasticity of the bone. Implantation of this stabilisers doesn't need wide uncoveration of the bone fragments, doesn't destroy blood supply, and because of the reason that plates are hang up over the bone it's possible to form biological profitable and mechanically endurance callus.

Conclusions

1. Mandibular fractures can be treated with using Micro-Zespol system.
2. Thanks to using individually stabiliser, there is possibility for full stabilization of the mandibular bone fragments.

Piśmiennictwo References

[1] Champy M., Lodde J.P, Etdude des contraines dans la mandibule fracture chez l'homme Meseaures therigues et verification par jaques extensom\etriques in situ. Rev. Stom. ; 1997; 78: 545-551

gle umieszczone do siebie płytki. Ułożenie płytek bezpośrednio na kości ogranicza powierzchnię przylegania okostnej [2,4]. Stabilizatory płytkowe ZESPOL są udaną próbą zbliżenia elastyczności stabilizacji do elastyczności kości. Implantacja tych stabilizatorów nie wymaga szerokiego odsłonięcia odłamów kostnych, nie zaburza ich ukrwienia, a ponieważ płytki zawieszone są ponad kością stwarza to warunki dla powstania biologicznie korzystnej i mechanicznie wytrzymałej kostniny.

Wnioski

1. Złamania żuchwy mogą być leczone z zastosowaniem zespołu Mikro-Zespol.
2. Użycie pojedynczego stabilizatora gwarantuje pełną stabilizację odłamów kostnych żuchwy.

[2] Cieślik T., Pelc R., Lipiarz L., Habelak M., MIKROZESPOL w leczeniu złamań żuchwy. III Kongres Polskiego Tow. Chir. J. Ustnej i Szczęk.-Twarz., Szczecin 17-19 maja 2001
[3] Luhr H.G., Hausman D.F., Ergebnise der Kompressionodteosteosynthese mit intraoralem Zugang bei 922 Unterkieferfractuiren., Fortsch. Kiefer. Gesichtchir, 1996; 4177-4180
[4] Ramotowski W., Stabilizatory płytkowe ZESPOL i POLFIX., Agencja Wydawnicza ZEBRA, Kraków 1998
[5] Świder M., Stępmniak-Goździewicz A., Zastosowanie płytek samodociskowych w leczeniu złamań żuchwy.Czas. Stomat. 1993, XLVI, 2-3: 194-199

ODBIAŁCZONA KOŚĆ BYDLĘCA W REKONSTRUKCJI UBYTKÓW KOSTNYCH - BADANIA IN VIVO

Agata Cieślik-Bielecka*, Daniel Sabat**, Tadeusz Cieślik*, Zbigniew Szczurek**, Wojciech Król***, Tomasz Bielecki*

*I Katedra i Klinika Chirurgii Szczękowo-Twarzowej ŚAM w Zabrzu
**I Katedra i Zakład Patomorfologii ŚAM a Zabrzu
***Katedra i Zakład Mikrobiologii i Immunologii ŚAM w Zabrzu

Na przełomie ostatnich lat obserwuje się bardzo szybki rozwój dyscyplin naukowych zajmujących się problemem wszczepiania do tkanek różnorodnych materiałów, celem ich rekonstrukcji. Świadczy o tym stale wzrastająca ilość publikacji na ten temat. Najlepszym materiałem rekonstrukcyjnym jest własna kość, dlatego w praktyce chirurgicznej dominują przeszczepy kostne autogenne [2,4]. Pobranie autoprzeszczepu jednak wiąże się z wykonaniem dodatkowego zabiegu celem uzyskania odpowiedniego fragmentu kostnego, co jest dodatkowym obciążeniem dla pacjenta. Dlatego do uzupełniania ubytków kostnych stale poszukuje się nowych biomateriałów. Przykładem mogą być preparaty odbiałczonej kości bydlęcej, w których całkowite usunięcie składników organicznych powoduje zniesienie ich właściwości immunogennych, co sprawia że materiał taki jest substancją obojętną dla biorcy [1,3,5]. Celem niniejszej pracy jest zastosowanie odbiałczonej kości bydlęcej w rekonstrukcji ubytków kostnych.

Materiał użyty w doświadczeniu stanowiła odbiałczona kość bydlęca uzyskana z Katedry i Zakładu Biomineralogii AGH w Krakowie, odbiałczona metodą opracowaną przez kierownika tej Katedry Prof. dr hab. Macieja Pawlikowskiego.

Do doświadczenia użyto 126 szczurów młodych, różnej płci, rasy Wistar o ciężarze ciała od 150 do 200g.

Zwierzęta podzielono na trzy grupy liczące po 42 szczury: grupę wzorcową (W), kontrolną (K), doświadczalną (D). Grupa 1 - wzorcowa - jest to grupa utworzona dla pokaza-

DEPROTEINIZED BOVINE BONE IN RECONSTRUCTION OF DECREASES OSSEOUS - EXPERIMENTS IN VIVO

Agata Cieślik-Bielecka*, Daniel Sabat**, Tadeusz Cieślik*, Zbigniew Szczurek**, Wojciech Król***, Tomasz Bielecki*

*I Clinic of Maxillo-Facial Surgery
Silesian Medical Academy, Zabrze
**I Department of Pathology,
Silesian Medical Academy, Zabrze
***Department of Microbiology and Immunology
Silesian Medical Academy, Zabrze

On breakthrough of last years it is observed very fast development of scientific disciplines which are occupied with problem of grafting varied materials to tissues, aim of them reconstruction. It testifies about this constantly increasing quantity of publications onto this subject. Own bone is the best reconstructive material, therefore osseous autogenne transplants predominate in surgical practice [2,4]. However autotransplant taking joins with realization of additional operation in order to collecting of suitable osseous fragment, what it is additional encumberance for patient. Therefore to complete of osseous decreases constantly it's looking for new bomaterials. For example: preparations deproteinized bovine bone, in which total removal of organic components causes annulment their immunogenous proprieties, what causes that such material is indifferent substance for recipient [1,3,5]. The aim of this work is using deproteinized bovine bone in rekonstruction of the bone decreases.

Material which was used in experiment was deproteinized bovine bone, deproteinized with method elaborated by Prof. Maciej Pawlikowski.

To experience 126 young rats were used, different sex, race Wistar about weight of from 150 to 200g.
Animals were divided onto three groups, for 42 rats in each: standard group (W), supervisory (K), experimental (D).
Group 1 - standard - is this created group for show pattern of blood of studied animals. In appointed investigative peri-

nia wzorca krwi badanych zwierząt. W wyznaczonych okresach badawczych zwierzętom tym pobierano krew, która miała stworzyć wyżej wymieniony wzorzec.
Grupa 2 - kontrolna - z cięcia skórnego po rozwarstwieniu mięśni i odwarstwieniu okostnej docierano do kości udowej i po jej odsłonięciu wykonywano wiertłem różyczkowym ubytek tkanki kostnej wielkości 3x5 mm. Ubytek wypełniony skrzepem zaszywano warstwowo nicią Dexon 4.0.
Grupa 3 - doświadczalna - wykonany jak w grupie 2 ubytek tkanki kostnej, wypełniano wiórami odbiałczonej kości bydlęcej po czym zaszywano ranę warstwowo nicią Dexon 4.0.
Badania wykonywano w 1, 3, 7, 14, 21, 28 i 56 dobie doświadczenia.
Zabiegi wykonywano w znieczuleniu ogólnym ketaminą w dawce 10mg/kg w.c. po uprzedniej premedykacji diazepamem w dawce 0.1mg/kg w.c i w znieczuleniu miejscowym 2% lignokainą z noradrenaliną. Zabiegi wykonywano w warunkach sali operacyjnej
Badanym zwierzętom w grupach kontrolnej i doświadczalnej w wymienionych okresach badawczych pobierano krew do oceny laboratoryjnej i immunologicznej, a następnie wykrwawiano je i pobierano kość udową oraz tkanki miękkie do oceny histopatologicznej, radiologicznej i statystycznej. Nie zaobserwowano wystąpienia powikłań w procesie gojenia się ran pooperacyjnych.
W grupie kontrolnej i doświadczalnej zaobserwowano znamienny statystycznie wzrost liczby leukocytów we krwi w porównaniu do grupy wzorcowej. Liczba krwinek białych rosła do 7 doby i osiągnęła wartość średnią: dla grupy kontrolnej - 19,33x103/µl, dla grupy doświadczalnej 23,67x103/µl przy normie 6-18x103/µl po czym zanotowano jej spadek.
W 56 dobie doświadczenia poziomy były porównywalne z poziomami leukocytów w 1 dobie. Pomiędzy grupami K i D nie obserwowano znamiennych statystycznie różnic w liczbie leukocytów co świadczy o tym, że materiał użyty do implantacji jest obojętny dla biorcy, a początkowy wzrost poziomu leukocytów jest wynikiem odpowiedzi organizmu na uszkodzenie mechaniczne tkanek.

Wartości OB utrzymujące się w granicach normy we wszystkich okresach badawczych, zarówno po 1 jak i po 2 godzinie, świadczą o braku odczynów zapalnych zarówno w grupie kontrolnej jak i doświadczalnej w porównaniu do grupy wzorcowej.
Pojawienie się w surowicy krwi immunoglobuliny klasy M w 1 dobie doświadczenia jest wczesną odpowiednią na uszkodzenie tkanek i jej poziom jest statystycznie wyższy w grupach K i D w porównaniu do grupy W. W następnych okresach badawczych obserwuje się powolny spadek poziomu IgM. W 56 dobie we wszystkich grupach badawczych poziomy IgM nie różnią się statystycznie. Natomiast znamienny wzrost poziomu immunoglobuliny klasy G jako mediatora późnej odpowiedzi zapalnej stwierdzono w 21 i 27 dobie w grupach K i D w porównaniu z grupą W.

W ocenie histopatologicznej porównano szybkość gojenia się wytworzonego ubytku w kości udowej wypełnionego skrzepem (grupa kontrolna) z gojeniem się ubytku wypełnionego wiórami odbiałczonej kości bydlęcej (grupa doświadczalna). Stwierdzono brak obecności odczynu zapalnego na zastosowany wszczep kostny. Zaobserwowano również przyspieszenie gojenia się ubytku wypełnionego odbiałczoną tkanką kostną pełniącą w ubytku rolę "rusztowania" kostnego. Kość bydlęca została w grupie doświadczalnej całkowicie "wbudowana" w tkankę kostną ustroju, tzn. otoczona przez wytworzoną na jej powierzchni kość gąbczastą. W końcowych okresach obserwacji na granicach powstałych w ten sposób i obserwowanych pod mikroskopem kościozrostów nie obserwowano już aktywności komórkowej osteoblastów, a pomiędzy powstałymi beleczkami kostnymi znajdował się prawidłowy szpik kostny.

ods animals were taken the blood, which to create pattern.
Group 2 - supervisory - from skin cut after denamination muscles and exfoliate periosteum it's was reached to femoral bone and after its uncover was executed by trepan decrease of osseus tissue size 3x5. Decrease fulls of the blod clot was sutured by Dexon 4.0.
Group 3 - experimental - executed as in group 2 decrease of osseous tissue, was filled by deproteinized bovine bone, after that sutured by Dexon 4.0.
Investigations were executed in 1, 3, 7, 14, 21, 28 and 56 day of examination.
Experiments were executed in general anaesthesia by Ketamina in dose 10mg/kg. After previous premedication by Diazepam in dose 0.1mg/kg and in local anaesthesia by 2% Lignokaina with Noradrenalina.
Examinated animals in groups K i D, blood was taken to laboratory opinion and immunological opinion, and then exsanguinated them and femoral bone and soft tissues were taken to histopathological, radiological and statistical opinion.
Pronouncement of complications was not observed during process of healing of surgical wounds.
In group K and D it was observed statistically significant increase number of leukocytes in blood in comparision with W group. Number of leukocytes was growing until 7 day and reached average valve for K group 19,33x103/µl, for D group 23,67x103/µl and the norm is 6-18x103/µl, and than its decrease was observed. In 56 day of experiment levels were comparative with level of leukocytes from first day. Among K and D group it wasn't observed statisically significant differences in number of leukocytes what testify about that, using to implantation material is neutral for recipient, and first growth of level of leukocytes is result the answer of the organism for mechanically injury of the tissues.
OB levels were in norm in each experimental period, after 1 and 2 hour, what testify about lack of the inflammatory reactions in K and D group in comparition with W group. Appear in blood serum IgM in 1 day of experience is early answer on tissues injury and its level is statistically higher in K and D groups in comparision with W group. In next experimental periods it was observed low decrease of the IgM level and in 56 day in each experimental groups there are no statistically differences. However statistically significant increase of the IgG level as late inflammatory answer mediator was observed in 21 and 27 day in K and D groups in comparision with W group.

In pathological estimation it was compared speed of healing of defect in femoral bone, which was filled by blood clot (K group) with healing defect which was filled by deproteinized bovine bone (D group). It was ascertained lack of the inflammatory reaction as an answer for using bone implant. It was observed also acceleration healing of the defect which is in the defect as bone "scaffolding". Bovine bone was in D group totally "built-in" into osseus tissue and surrounded by created on its surface spongy bone. In last periods of observation on the limit of the synostosis it wasn't observed activity of osteoblasts and between osseus trabeculae there was bone marrow.

Results of radiological experiments confirm faster healing process in D group in comparision with K group. In X-ray picture from 28 day in K group we can can observe significant signs of mineralization and also semi- circular clearings up which testify about lack of osseus tissue in this place. In D group in X- ray picture in the same experimental period it is observed full mineralization.

Conclusions

On base received of results one drew following conclusions:
1. Osseus wounds which are filled by deproteinized bovine

Wyniki badań radiologicznych potwierdzają występowanie szybszego procesu gojenia w grupie doświadczalnej w porównaniu do grupy kontrolnej. W obrazie radiologicznym z 28 doby w grupie kontrolnej widoczne są wyraźnie cechy mineralizacji, ale także występują półkoliste przejaśnienia świadczące o braku tkanki kostnej w tym miejscu. Natomiast w grupie D w obrazie radiologicznym w tym samym okresie badawczym daje się zauważyć obraz świadczący o pełnej mineralizacji.

Wnioski

W podsumowaniu należy stwierdzić, iż:
1. Rany kostne wypełnione odbiałczoną kością bydlęcą goją się bez powikłań zapalnych.
2. Brak ujemnych odczynów ogólnoustrojowych wskazuje, iż zastosowany materiał został właściwie przygotowany jako materiał implantacyjny.
3. Badania radiologiczne i histopatologiczne wykazały, że odbiałczona kość bydlęca nieznacznie przyspiesza proces regeneracji uszkodzonej tkanki kostnej.

bone are healing without inflammatory complications.
2. Lack of negative general reactions points that this material was properly prepared as material for implantation.
3. Radiological and pathological examinationes pointed that deproteinized bovine bone slighty accelerates regeneration process of injured osseus tissue.

Piśmiennictwo References

[1] Cieślik-Bielecka A., Sabat D., Szczurek Z., Król W., Bielecki T., Cieślik T.: Wpływ odbiałczonej kości bydlęcej na gojenie ran kostnych. Inżynieria biomateriałów, 2001; 17-19: 36-37
[2] Lewandowski L., Grodzki J.: Możliwości odtwarzania pourazowych i ponowotworowych ubytków kostnych dna oczodołu materiałami autogennymi lub allogenicznymi. Otolar.Pol. 1996; 50(2); 135-138, il., bibliogr. 11 poz., sum.
[3] Schwartz Z. i wsp.: Ability of deproteinized cancellous bovine bone to induce new bone formation. J Peridontal. 2000 Aug; 71(8): 58-69.
[4] Szpindor E.: Ocena przydatności autogennych przeszczepów kości w rekonstrukcji żuchwy. Rocz, PAM 1995; 41: 155-169; il., bibliogr. 38 poz., sum.
[5] Valentini P. i wsp.: Hiastological evaluation of Bio-Oss in a 2-stage sinus floor evaluation end implantation procedure. A human case report. Clin, Oral Implants, Res 1998 Feb.; 9(1): 59-64

BADANIA IN VIVO POROWATYCH MATERIAŁÓW ZE STOPU Co-Cr-Mo

Marek Adwent*, Tadeusz Cieślik*, Daniel Sabat**, Zbigniew Szczurek**, Jan R. Dąbrowski***

*I Katedra i Klinika Chirurgii Szczękowo-Twarzowej ŚAM w Zabrzu
**I Katedra i Zakład Patomorfologii ŚAM w Zabrzu
***Wydział Mechaniczny Politechniki Białostockiej

Wszczepy śródkostne są powszechnie stosowane w celu odbudowy protetycznej utraconych zębów, a także do zaawansowanej rekonstrukcji tkanek czaszki twarzowej. Materiałem, który zapoczątkował dynamiczny rozwój implantologii kostnej był stop kobaltowo-chromo-molibdenowy (Vitalium) [1]. Obecnie najpowszechniej stosowane są wszczepy tytanowe [2]. Nadal jednak poszukuje się materiałów i technologii, które poprawiłyby własności stosowanych systemów implantologicznych. Nowym kierunkiem badań nad wszczepami metalowymi jest metalurgia proszków. Proszkowanie stopu, a następnie prasowanie go w wysokiej temperaturze i ciśnieniu pozwala uzyskać wszczepy o porowatej, rozwiniętej powierzchni [3,4].

W przedstawionej pracy postanowiono zbadać wpływ trzech rodzajów wszczepów metalicznych na tkankę kostną. Pierwszy był wykonany z porowatego stopu kobaltowo-chromo-molibdenowego (CoCrMo) o powierzchni zmodyfikowanej trójfosforanem wapnia (TCP), drugi z porowatego stopu CoCrMo, trzeci ze stopu tytanu (Ti6Al4V). Porowate wszczepy miały kształt walców o średnicy 3 mm i wysokości 5mm. Wszczep tytanowy miał kształt śruby o średnicy 1mm i wysokości 3 mm (w 2 przypadkach 5 mm).

Badania doświadczalne przeprowadzono na 56 królikach rasy nowozelandzkiej o wadze 3600-4200 g. Zwierzęta usypiano podając domięśniowo 2% xylazynę (0,2ml/kg) oraz Ketanest (10mg/kg). Tkanki w otoczeniu pola operacyjne-

STUDIES OF POROUS MATERIALS FROM Co-Cr-Mo ALLOY IN VIVO

Marek Adwent*, Tadeusz Cieślik*, Daniel Sabat**, Zbigniew Szczurek**, Jan R. Dąbrowski***

*I Department and Clinic of Maxillo-Facial Surgery ŚAM in Zabrze
**I Department of Pathology ŚAM in Zabrze
**Mechanical Faculty Technical University in Białystok

Dental implants have become a predicable and vital alternative treatment for the replacement of missing theeth. Dynamic developement of bone implants began since physiological effect of Vitallium alloy in bone has been confirmed [1]. In present time titanium implants are the most popular [2]. Nevertheless researches are performed to find better implant materials and technology. New direction in metalic implants researches is powder metalurgy. Pulverisation of standard alloys and succesive compresion in high temperature and pressure resalts in developement of porous implant surface [3,4].

In the present study authors tried to examine the influence of three implants material to rabbits bone. The first implant was made of porous CoCrMo alloy and its surface was coated with tricalcium phosphate (TCP). The second was made of porous CoCrMo alloy. Those implants had a cylindrical shape of 5mm hight and 3mm in diameter. The third was standard osteosynthesis screw shape titanium implant (Ti6Al4V), with 1 mm in diameter and 3 mm hight (in 2 cases 5 mm).

In the experimental study the group of 56 white New Zeland rabbits was used. Surgical procedure was performed under general anesthesia (Xylazyna, Ketanest) in assosiation with local anaesthesia (Lidocain). After extraction of left inferior incisor, alveolus was formed with cylindrical shape bur of diameter a little smaller than diameter of metalic implant. Than porous implant was inserted into prepared canal. Canal for screw shape titanium implant was

go ostrzykiwano 2% roztworem lignocainy z noradrenaliną. Usuwano lewy dolny ząb sieczny. Następnie kanał zębodołu formowano wiertłem o kształcie walca i średnicy nieznacznie mniejszej niż średnica badanego wszczepu. W przygotowany kanał wciskano porowate wszczepy o kształcie walca. W przypadku wszczepu tytanowego po usunięciu zęba odsłaniano boczną część wyrostka zębodołowego i formowano kanał wiertłem z zestawu MARTIN o średnicy 0.9 mm. W tak przygotowany kanał wkręcano śrubę tytanową. Rany zaszywano szwami z dexonu. Grupie D1 wprowadzano wszczep wykonany ze stopu CoCrMo+TCP. Grupie D2 wszczepiano stop CoCrMo. Zwierzętom z grupy D3 wkręcano śrubę tytanową. Grupa K była grupą kontrolną, której usuwano ząb sieczny, a rany zaszywano.

Króliki podzielono na 7 grup po 8 zwierząt. W każdej grupie były 4 samce i 4 samice. U wszystkich wykonano obserwacje kliniczne przebiegu gojenia ran, a po ich zabiciu badania radiologiczne i histopatologiczne w 3, 7, 21 dobie oraz 6, 12, 24, 52 tygodniu doświadczenia. Wszystkim zwierzętom pobierano krew w 7 dobie oraz 6, 12, 24, 52 tygodniu doświadczenia.

Otrzymane wyniki pozwoliły na wysunięcie następujących wniosków:

1. Wszczepy wykonane z badanych stopów nie wpływają negatywnie na proces gojenia się rany pooperacyjnej. Przebieg gojenia był porównywalny we wszystkich grupach.
2. Gojenie tkanki kostnej w obrazie radiologicznym przebiegało najszybciej wokół wszczepu tytanowego.
3. Nie było zauważalnej różnicy w badaniu radiologicznym między wszczepami CoCrMo i CoCrMo+TCP.
4. Gojenie kości przebiegało fizjologicznie, na podłożu tkanki łącznej, z następowym wytworzeniem tkanki kostnej.
5. Proces odbudowy tkanki kostnej i jej dojrzewanie pod postacią wapnienia wokół wszczepu przebiegał najszybciej w grupie CoCrMo + TCP, a następnie w CoCrMo i Ti6Al4V.
6. Obecność trójfosforanu wapnia przyspieszyła regenerację tkanki kostnej, lecz powłoka ta nie zapewnia stabilizacji obszaru kontaktu wszczepu z kością na skutek szybkiej resorpcji.

preparated with metalic bur of diameter 0.9 mm. The postoperative wound was sewed up witch dexon stitches. In the first group D1 CoCrMo alloy coated with TCP were implanted. To the second D2, pure porous CoCrMo alloy. The fird group had implanted titanium screw shape alloy. Control group K determined animals which undergo only tooth extraction. Animals were randomly divided into 7 groups. Clinical, radiological and histopathological examination was performed after 3 days, 7 days, 3, 6, 12, 24, 52 weeks. Blood cell count examination was performed after 7 days, 6, 12, 24, 52 weeks.

On the base of received examination results, following conclusions can be formed:

1. Metalic implants made of examined alloys do not restrain postoperative wound healing. In all groups healing processes were comparable.
2. Radiological examination showed that bone formation was formed earlier around titanum implant.
3. There were no significant differences in radiological findings between groups CoCrMo+TCP and CoCrMo.
4. Bone healing processes run physiologically, begeaning from fibrous tissue leading to correct bone formations.
5. Bone formation and bone calcification could be obserwed earlier around CoCrMo alloys with TCP, and than around CoCrMo and Ti6Al4V alloy.
6. TCP coating lead to early bone regeneration but it doesn't provide interface stabiliti, because of early coating resorbtion.

Piśmiennictwo References

[1] Andersson Bernt: Wszczepy w stomatologii- rys historyczny Implantoprotetyka, 2001, 1, 29

[2] Dąbrowski J. R., Oksiuta Z.: Doprasowanie obwiedniowe i obróbka cieplna porowatych materiałów ze stopu Co-Cr-Mo.Inżynieria Biomateriałów, 2001, 17-19, 62-64

[3] Han-CH; Johansson-CB; Wennerberg-A; Albrektsson-T Quantitative and qualitative investigations of surface enlarged titanium and titanium alloy implants, Clin-Oral-Implants-Res. 1998; 9(1): 1-10

[4] Adwent M., Sabat D., Dąbrowski J.R., Cieślik T. Wczesna ocena gojenia się wszczepów śródkostnych z prasowanej stali chromo-kobaltowo-molibdenowej i tytanu - badania doświadczalne, Inż. Biomat. 2001, 17,18,19; 37-39

WPŁYW ANTYBIOTYKÓW NA STRUKTURĘ TKANKI OSIERDZIA ŚWINI

Artur Turek*, Beata Cwalina*, Lucyna Pawlus-Łachecka**, Jerzy Nożyński**

*Katedra Biofizyki, Śląska Akademia Medyczna, Sosnowiec
**Fundacja Rozwoju Kardiochirurgii, Zabrze

Streszczenie

Badano zmiany struktury tkanek osierdzia świni: natywnych i modyfikowanych za pomocą kwasu taninowego (TA), pod wpływem roztworu antybiotyków, stosowanego do przechowywania implantów tkankowych. Stwierdzono, że antybiotyki powodowały zwiększenie stabilności biochemicznej i strukturalnej tkanek osierdzia - zarówno natywnej, jak i modyfikowanej za pomocą TA. Wzrost stabilności biochemicznej

EFFECT OF ANTIBIOTICS ON STRUCTURE OF PORCINE PERICARDIUM TISSUE

Artur Turek*, Beata Cwalina*, Lucyna Pawlus-Łachecka**, Jerzy Nożyński**
*Department of Biophysics,
Medical University of Silesia, Sosnowiec
**Foundation for Development of Cardiac Surgery, Zabrze

Abstract

Investigated were changes in structure of porcine pericardium tissues: native and modified by means of tannic acid (TA), under the influence of antibiotics solution used for storage of tissue implants. It has been found that antibiotics caused increase in biochemical and structural stability of pericardium tis-

odzwierciedlał się w mniejszej ilości białek niskocząsteczkowych ekstrahowanych z tkanek poddanych działaniu antybiotyków. Wyniki te sugerują również, że antybiotyki mogą uczestniczyć w sieciowaniu tkanki osierdzia. Badania histologiczne wykazały stabilność struktury tkanek poddanych działaniu antybiotyków.

Słowa kluczowe: *stabilizacja tkanek, sieciowanie, kwas taninowy, antybiotyki, elektroforeza białek, histologia.*

Wprowadzenie

Biomateriały wytworzone z tkanek kolagenowych i kolagenu znalazły szerokie zastosowanie w kardiochirurgii i chirurgii naczyń krwionośnych, a także w chirurgii plastycznej i ortopedycznej [3, 4, 6, 11-14]. Do produkcji bioimplantów używane są materiały zarówno ludzkie, jak i zwierzęce. W celu uzyskania odpowiednich właściwości biomateriałów prowadzi się stabilizację wykorzystywanych w nich tkanek i kolagenu. Efektem stabilizacji jest zachowanie i/lub modyfikacja struktury białek. Procesy modyfikacji powodujące zmiany struktury tkanek w wyniku tworzenia się w nich egzogennych wiązań sieciujących (wewnątrz i między cząsteczkami białek strukturalnych), a także zmiany stopnia hydratacji tkanek umożliwiają kontrolę właściwości biomateriałów [2, 7, 8, 10].

Modyfikacja prowadzi do zwiększenia biochemicznej i mechanicznej stabilności biomateriału. Wskazane jest, aby efekt ten był nieodwracalny. Postulat ten jest jednak trudny do spełnienia, gdyż wiele czynników fizycznych, chemicznych i biologicznych może istotnie wpływać na strukturę biomateriału - i to zarówno w warunkach in vivo, jak i in vitro [1, 6, 7, 13].

Procesy stabilizacji biomateriałów tkankowych prowadzą do sieciowania zawartych w nich białek, głównie kolagenu, czyli wytworzenia w ich strukturze dodatkowych wiązań poprzecznych, wewnątrz- i międzycząsteczkowych [8]. Sieciowanie następuje pod wpływem różnych czynników fizycznych (temperatura, promieniowanie) oraz związków chemicznych. Najczęściej stosuje się w tym celu aldehyd glutarowy (glutaraldehyd, GA). Prowadzone są próby zastąpienia GA innymi substancjami sieciującymi, zwłaszcza pochodzenia naturalnego. Należy do nich kwas taninowy (TA) [5]. Biomateriały modyfikowane naturalnymi substancjami sieciującymi na ogół wykazują strukturę bardziej zbliżoną do struktury tkanki natywnej, w porównaniu z biomateriałami utrwalanymi za pomocą GA. Może to być korzystniejsze dla prawidłowego spełniania przez implant określonych funkcji w organizmie biorcy. Trzeba jednak wziąć pod uwagę fakt, że mniejsza efektywność sieciowania tkanki może skutkować większą podatnością biomateriału na działanie różnych czynników fizycznych oraz chemicznych, w tym substancji wchodzących w skład roztworów do sterylizacji i przechowywania biomateriałów tkankowych.

Celem pracy była ocena wpływu roztworu antybiotyków, stosowanego do przechowywania implantów tkankowych, na strukturę tkanek osierdzia świni: natywnych i modyfikowanych za pomocą kwasu taninowego (TA).

Materiały i metody

Badano tkanki osierdzia włóknistego świni, pobierane bezpośrednio po uboju zwierząt. Tkanki natychmiast płukano w schłodzonym (4°C) roztworze solanki buforowanej fosforanami (phosphate-buffered saline; PBS; pH 6,5), a następnie umieszczano w butelkach zawierających ten sam bufor. Butelki transportowano w pojemniku chłodzonym lodem. Z każdego worka osierdziowego oddzielano mechanicznie osierdzie włókniste, z którego usuwano ostrożnie

sues - both native and modified by means of TA. Growth in biochemical stability was reflected by smaller amounts of low-molecular proteins extracted from tissues treated with antibiotics. These results suggest also that antibiotics may participate in crosslinking of pericardium tissue. Histological investigations indicated stability of the tissues treated with antibiotics.

Key words: *tissue stabilization, crosslinking, tannic acid, antibiotics, protein electrophoresis, histology.*

Introduction

Biomaterials made of collagen tissues are widely applicable in cardiovascular surgery as well as in plastic and orthopedic surgery [3, 4, 6, 11-14]. For bioimplants production, both human and animal materials are used. Stabilization of tissues and collagen utilized for this purpose is carried out to obtain required properties of biomaterials. The result of stabilization is preservation and/or modification of proteins structure. Stabilization processes that cause changes in tissular structure as an effect of exogenic cross-links formation in it (within or between molecules of structural proteins) as well as changes in degree of tissues hydration afford possibility for control of biomaterials properties [2, 7, 8, 10]. Modification leads to increase the biomaterial's biochemical and mechanical stability. It is preferable that this effect should be irreversible. However, this requirement is difficult to compliance because of many physical, chemical and biological factors that may considerably influence the biomaterials structure - under conditions both in vivo and in vitro [1, 6, 7, 13].

Stabilization processes of tissue biomaterials lead to crosslinking of proteins contained in them, mainly of collagen. In their structure are formed additional cross-links, intra- and intermolecular [8]. Crosslinking takes place under influence of various physical factors (temperature, radiation) as well as chemical compounds. Glutaraldehyde (GA) is used most often for this purpose. Experiments are carried out to substitute GA by other crosslinking compounds, especially of natural origin. Tannic acid (TA) belongs to such substances [5]. Tissular biomaterials modified with natural crosslinking agents indicate structure in general more approximate native tissue, as compared with biomaterials fixed by means of GA. It may be more advantageous for correct compliance with precise function of implant in recipient organism. The fact may be taken into account that consequence of slighter efficiency of tissue crosslinking may be higher biomaterial susceptibility to various physical and chemical factors, including substances entering into the composition of solutions used for sterilization and storage tissular biomaterials.

The aim of this work was to evaluate effect of antibiotics solution used for storage the tissue implants on structure of porcine pericardium tissues: native and modified by means of tannic acid (TA).

Materials and methods

Investigated were fibrous porcine pericardium tissues sampled directly after slaughtering of animals. Tissues were immediately rinsed in cooled (4°C) solution of phosphate-buffered saline (PBS; pH 6,5) and then placed in bottles containing this same buffer. The bottles were transported in ice-cooled container. The fibrous pericardium was mechanically separated from each pericardial sac and the fatty tissue was carefully removed. The cleaned pericardium-tissue pieces were cross linked using 2% TA for 4 h. Then tissues were rinsed in the PBS-solution and incubated for

RYS.1. Rozdział elektroforetyczny białek ulegających ekstrakcji z tkanek osierdzia świni; ścieżki: 1-wzorzec mas cząsteczkowych; 2-tkanka natywna (N); 3 - tkanka natywna poddana działaniu antybiotyków (N-A); 4-tkanka modyfikowana kwasem taninowym w czasie 4 h (TA); 5-tkanka modyfikowana TA w czasie 4 h, poddana działaniu antybiotyków (TA-A).
FIG.1. Electrophoretic profiles of proteins extracted from porcine pericardium tissues lines: 1-standard of molecular weights; 2-native tissue (N); 3-native tissue treated with antibiotics (N-A); 4-tissue modified with tannic acid for 4h (TA); 5-tissue modified by means of TA for 4h, treated with antibiotics (TA-A).

tkankę tłuszczową.

Oczyszczone kawałki tkanki osierdzia modyfikowano z użyciem 2% roztworu TA w czasie 4 h. Następnie tkanki płukano w roztworze PBS i inkubowano w roztworze antybiotyków (Ciprobay 20 mg, Biotaksym 240 mg, Vankomycin 50 mg, Lincocin 120 mg i Diflucan 40 mg / 1000 ml roztworu Ringera) w temp. 4°C w czasie 24 h.

Tkanka Tissue	Masy cząsteczkowe białek uwolnionych z tkanek osierdzia Molecular weight of proteins extracted from pericardium tissues [kDa]													
N	197	138	116	97	83	75	69	62	60	45	41	35	32	19
N-A	205	140	120	98			69	64	61					18
TA	199	137	115	96	83		68	63	61	45				19
TA-A	195	136	114	96	87		69		61	45	40			17

TABELA 1. Masy cząsteczkowe białek uwolnionych z tkanek osierdzia: natywnej (N); natywnej poddanej działaniu antybiotyków (N-A); modyfikowanej za pomocą TA w czasie 4 h (TA); modyfikowanej za pomocą TA w czasie 4 h, poddanej działaniu antybiotyków (TA-A).
TABLE 1. Molecular weight of proteins extracted from pericardium tissues: native (N); native treated with antibiotics (N-A); modified by means of TA for 4 h (TA); modified by means of TA for 4 h, treated with antibiotics (TA-A).

4 h in solution with antibiotics (Ciprobay 20 mg, Biotaksym 240 mg, Vankomycin 50 mg, Lincocin 120 mg and Diflucan 40 mg / 1000 ml Ringer's solution), at temperature 4°C.

Changes occurring in structure of the native and modified tissues under antibiotics influence have been evaluated based on proteins' extraction assay (the molecular weight of proteins released from the tissues have been determined) and histological investigations. Isolations of the proteins and electrophoretic analyses have been carried out using the Laemmli procedure [9]. The proteins have been separated using polyacrylamide gel electrophoresis (PAGE) in the presence of dodecyl sulphate (SDS), commonly known as SDS-PAGE method. Proteins within gel have been stained with coomassie blue. The gel-documentation has been performed using Biotec Fischer System.

Histological investigations have been carried out in Foundation for Development of Cardiac Surgery in Zabrze. The tissue samples were stained with Harris hematoxylin, using ground-tinting with 1% erythrosine solution. Observation of preparations has been carried out in light-microscope Polyvar 2 (Leica) under magnification 200´. The preparations-documentation has been performed using Quantimet 500 Plus system.

Results

Electrophoretic profiles of proteins extracted from native and TA-modified tissues, treated and untreated with antibiotics, have been presented in FIG.1. Data concerning molecular weights of proteins released from investigated tissues have been summarized in TABLE 1. In FIGS. 2-5, there are presented histological images of tissues: native (FIG.2), native treated with antibiotics solution (FIG. 3), modified by means of tannic acid (TA) for 4 h (FIG.4) and

	Opis preparatu tkankowego Description of tissue preparation
Rys.2 / Fig.2 Tkanka N / Tissue N	Lekko rozluźniona struktura tkanki. Dyskretny obrzęk. Obecne jądra fibroblastów. Slightly loose structure of tissue. Discrete swelling. Present nuclei of fibroblasts.
Rys.3 / Fig.3 Tkanka N-A / Tissue N-A	Zwarta struktura tkanki. Dyskretny obrzęk. Obecne jądra fibroblastów. Tight structure of tissue. Discrete swelling. Present nuclei of fibroblasts.
Rys. 4; Fig. 4 Tkanka TA / Tissue TA	Zwarta struktura tkanki, dobrze zachowana. Nieznaczny obrzęk. Obecne jądra fibroblastów. Tight structure of tissue, well preserved. Inconsiderable swelling. Present nuclei of fibroblasts.
Rys.5 / Fig.5 Tkanka TA-A/Tissue TA-A	Zwarta struktura tkanki, dobrze zachowana. Nieznaczny obrzęk. Obecne jądra fibroblastów. Tight structure of tissue, well preserved. Inconsiderable swelling. Present nuclei of fibroblasts.

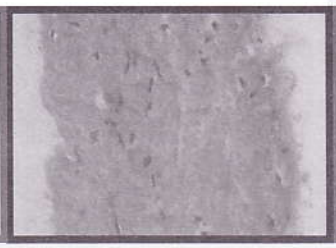
TABELA 2. Wpływ antybiotyków na strukturę tkanek osierdzia.
TABLE 2. Effect of antibiotics on structure of pericardium.

tissue after TA-modification for 4h, treated with antibiotics (FIG.5). Description of the investigated tissues structure has been presented in TABLE 2.

Summary

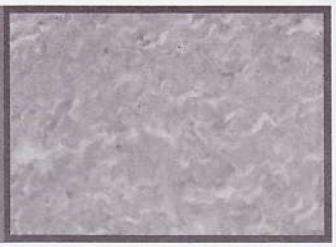
Biochemical, structural as well as mechanical stability of native and modified tissues used as bioimplants is an essential condition of success in bioprosthesis. Various physical, chemical and biochemical factors may influence

RYS.2. Tkanka natywna (N).
FIG.2. Native tissue (N).



RYS.3. Tkanka natywna poddana działaniu antybiotyków (N-A).
FIG.3. Native tissue treated with antibiotics (N-A).

RYS.4. Tkanka modyfi kowana kwasem tani no wym w czasie 4 h (TA).
FIG.4. Tissue modified with tannic acid for 4h (TA).



RYS.5.Tkanka modyfi kowana TA, 4 h, poddana działaniu antybiotyków (TA-A).
FIG.5. Tissue modified with TA,4h, treated with antibiotics (TA-A).

Zmiany zachodzące pod wpływem antybiotyków w strukturze tkanek natywnych i modyfikowanych oceniano na podstawie badania ekstrakcji białek (oznaczano masy cząsteczkowe białek uwalnianych z tkanek) oraz badań histologicznych. Izolowanie białek i analizy elektroforetyczne prowadzono z zastosowaniem procedury Laemmli [9]. Do rozdziału białek wykorzystano elektroforezę w żelu poliakrylamidowym (polyacrylamide gel electrophoresis; PAGE) w obecności dodecylo-siarczanu sodowego (sodium dodecyl sulphate; SDS), powszechnie znanej jako metoda SDS-PAGE. Białka wewnątrz żelu wybarwiano kumazyną. Dokumentację żeli wykonywano z zastosowaniem systemu Biotec Fischer.

Badania histologiczne prowadzono w Fundacji Rozwoju Kardiochirurgii w Zabrzu. Próbki tkanek barwiono hematoksyliną Harrisa, z podbarwieniem tła 1% roztworem erytrozyny. Obserwację preparatów prowadzono w mikroskopie świetlnym Polyvar 2 (Leica) przy powiększeniu 200´. Dokumentację preparatów wykonano z zastosowaniem systemu Quantimet 500 Plus.

Wyniki

Na RYS.1 przedstawiono profile elektroforetyczne białek ulegających ekstrakcji z tkanek natywnych i modyfikowanych za pomocą taniny (TA), nie poddanych i poddanych działaniu antybiotyków. W TABELI 1 zestawiono dane dotyczące mas cząsteczkowych białek uwolnionych z badanych tkanek. Na RYS. 2-5 przedstawiono obrazy histologiczne tkanek: natywnej (RYS.2), natywnej poddanej działaniu roztworu zawierającego antybiotyki (RYS.3), modyfikowanej za pomocą kwasu taninowego (TA) w czasie 4 h (RYS.4) oraz tkanki po modyfikacji TA w czasie 4 h, poddanej działaniu antybiotyków (RYS.5). Wyniki obserwacji badanych materiałów zamieszczono w TABELI 2.

Podsumowanie

Stabilność biochemiczna, strukturalna i mechaniczna natywnych i modyfikowanych tkanek wykorzystywanych jako bioimplanty jest podstawowym warunkiem sukcesu w bioprotetyce. Różne czynniki fizyczne, chemiczne i biochemiczne mogą wpływać na tę stabilność - i to zarówno pozytywnie, jak i negatywnie. Z tego względu istotna jest znajomość podatności biomateriałów tkankowych na działanie jak największej ilości czynników, które potencjalnie mogą oddziaływać na tkankę in vitro lub in vivo. W niniejszej pracy badano zmiany struktury tkanek osierdzia świni: natywnych i modyfikowanych za pomocą kwasu taninowego (TA), pod wpływem roztworu antybiotyków, stosowanego do przechowywania implantów tkankowych.

this stability - both advantageously and not. For this reason, important is knowledge of tissular biomaterials susceptibility to action the highest possible factors that may influence tissue in vitro and in vivo. In present work, changes in structure of porcine pericardium tissues: native and modified by means of tannic acid (TA), have been investigated under action of the antibiotics solution used for the tissular implants storage.

Based on obtained results (FIGS. 1-5, TABS.1-2), it has been found that the antibiotics solution caused increase in the biochemical and structural stability of porcine pericardium tissues - both native and modified with tannin. Growth of biochemical stability was reflected by smaller amount of low-molecular proteins extracted from tissues treated with antibiotics (FIG.1, TAB.1). These results suggest also possibility of the antibiotics participation in crosslinking of the pericardium tissue. However, this suggestion requires confirmation.

Histological investigations indicated structural stability of tissues treated with antibiotics (FIGS. 2-5, TAB.2). Further investigations should elucidate questions: to what degree the observed effects are durable and if tissular biomaterials stored in solutions with antibiotics must be strongly cross-linked?

Acknowledgements

This work was financially supported by Medical University of Silesia.

Piśmiennictwo References

[1] Carpentier A., Lemaigre G., Robert L., Carpenrier S., Dubost C. (1969) Biological factors affecting long-term results of valvular heterografts. J. Thorac. Cardiovasc. Surg. 58: 467-483.
[2] Cwalina B., Turek A., Sliupkas-Dyrda E., Nawrat Z. (2001) Effect of tissue stabilization on electrophoretic profiles of proteins extracted from porcine pericardium. Engineering of Biomaterials (Inżynieria Biomateriałów), 17-19: 89-91.
[3] Grocott-Manson R.M., Lund O., Elwidaa H., Mazhar R., Chandrasakeran V., Mitchell A.G., Ilslej C., Khaghani A., Rees A., Yacoub M. (2000) Long-term results after aortic valve replacement in patients with congestive heart failure. Eur. Heart. J. 21: 1698-1707.
[4] Grogan D.P., Kalen V., Ross T.I., Guidera K.J., Pugh L.I. (1999) Use of allograft bone for posterior spinal fusion in idiopathic scoliosis. Clin. Orthop. 369: 273-278.
[5] Heijmen F.H., du Pont J.S., Middelkoop E., Kreis R.W., Hoekstra M.J. (1997) Cross-linking of dermal sheep collagen with tannic acid. Biomaterials. 18: 749-54.
[6] Ionescu M.I., Smith D.R., Hasan S.S., Chidambaram M., Tandon A.P. (1982) Clinical durability of the pericardial xenograft valve: Ten years' experiments with mitral replacement. Ann. Thorac. Surg. 34: 265-277.

Na podstawie uzyskanych wyników (RYS.1-5, TAB.1-2) stwierdzono, że roztwór antybiotyków powodował zwiększenie stabilności biochemicznej i strukturalnej tkanek osierdzia świni - zarówno natywnej, jak i modyfikowanej za pomocą taniny. Wzrost stabilności biochemicznej odzwierciedlał się w mniejszej ilości białek niskocząsteczkowych ekstrahowanych z tkanek poddanych działaniu antybiotyków (RYS.1, TAB.1). Wyniki te sugerują również możliwość udziału antybiotyków w sieciowaniu tkanki osierdzia. Sugestia ta wymaga jednak potwierdzenia. Badania histologiczne wykazały stabilność struktury tkanek poddanych działaniu antybiotyków (RYS.2-5, TAB.2). Dalsze badania powinny wyjaśnić kwestie, w jakim stopniu obserwowane efekty są trwałe i czy biomateriały tkankowe przechowywane w roztworach zawierających antybiotyki muszą być silnie usieciowane.

Podziękowania

Praca finansowana przez Śląską Akademię Medyczną.

[7] Jorge-Herrero E., Fernández P., Turnay J., Olmo N., Calero P., García R., Freile I., Castillo-Olivares J.L. (1999) Influence of different chemical cross-linking treatments on the properties of bovine pericardium and collagen. Biomaterials. 20: 539-545.
[8] Khor E. (1997) Methods of the treatment of collagenous tissue for bioprotheses. Biomaterials. 18: 95-105.
[9] Laemmli U.K. (1970) Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteiophage T4. Nature. 227: 209-214.
[10 Nawrat Z., Kostka P., Małota Z., Cwalina B., Religa Z. (2001) Biologiczne zastawki serca - doświadczenia własne w modyfikacji materiału odzwierzęcego. XII Krajowa Konf. Naukowa "Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna", T. 1, Wyd. IBIB PAN, Warszawa, 479-483.
[11] Schmidt C.E., Baier J.M. (2000) Acellular vascular tissues: natural biomaterials for tissue repair and tissue engineering. Biomaterials. 21: 2215-2231.
[12] Sclafani A.P., Romo III T., Jacono A.A., McCormick S., Cocker R., Parker A. (2000) Evaluation of acellular dermal graft in sheet (AlloDerm) and injectable (Micronized AlloDerm) forms for soft tissue augmentation. Arch. Facial Plast. Surg. 2: 130-136.
[13] van Wachem P.B., Brouwer L.A., Zeeman R., Dijkstra P.J., Feijen J., Hendriks M., Cahalan P.T., van Luyn M.J.A. (2000) In vivo behaviour of epoxy-crosslinked porcine heart valve cusps and walls. J. Biomed. Mater. Res. 53: 18-27.
[14] Yang E.K., Young K.S., Seo Y.K., Youn H.H., Lee D.H., Park S.N., Park J.K. (2000) Tissue engineered artificial skin composed of dermis and epidermis. Artif. Organs. 24: 7-17.

EFEKTY SIECIOWANIA OSIERDZIA ŚWINI BADANE ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII EPR - METODY ZNAKOWANIA SPINOWEGO

Beata Cwalina, Lechosław Dul
Katedra Biofizyki,
Śląska Akademia Medyczna, Sosnowiec

Streszczenie

Celem pracy była ocena udziału ε-aminowych grup lizyny w elastynie, jak również ε-aminowych grup lizyny i hydroksylizyny w kolagenie w modyfikacji tkanki osierdziowej za pomocą glutaraldehydu (GA). Materiałami badanymi były: nierozpuszczalny kolagen typu I, elastyna i osierdzie włókniste świni, zarówno natywne i usieciowane glutaraldehydem. Do badania efektu sieciowania wykorzystano spektroskopię elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) - metodę znakowania spinowego (znacznik spinowy: izotiocyjaniano-Tempo; ITCTO). Można stwierdzić, że w procesie sieciowania tkanki kolagenowej przez GA uczestniczą grupy ε-aminowe zarówno lizyny i hydroksylizyny. W czystym kolagenie GA reaguje głównie z grupami ε-aminowymi hydroksylizyny.

Słowa kluczowe: *kolagen, elastyna, tkanka osierdzia, sieciowanie, glutaraldehyd, EPR, znakowanie spinowe.*

PORCINE PERICARDIUM CROSSLINKING-EFFECTS INVESTIGATED BY EPR SPECTROSCOPY - SPIN LABELING METHOD

Beata Cwalina, Lechosław Dul
Department of Biophysics,
Medical University of Silesia, Sosnowiec

Abstract

The aim of this work was to elucidate contribution of the ε-amino groups of lysine in elastin as well as of the ε-amino groups of lysine and hydroxylysine in collagen to the pericardial tissue modification by means of glutaraldehyde (GA). The investigated materials were: insoluble collagen type I, elastin and porcine fibrous pericardium, both native and crosslinked with glutaraldehyde. The electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy - method of spin labeling (spin label: isothiocyanato-Tempo; ITCTO) - has been used for study of the crosslinking-effects. It may be stated that in the process of collagenous tissue crosslinking by GA participate ε-amino groups of both lysine and hydroxylysine. In pure collagen, GA reacts mainly with ε-amino groups of hydroxylysine.

Key words: *collagen, elastin, pericardium tissue, crosslinking, glutaraldehyde, EPR, spin labeling*

Wprowadzenie

Proces utrwalania tkanek bogatych w kolagen (w literaturze: tkanek kolagenowych) jest wiązany przede wszystkim z sieciowaniem tego białka [3,8,10]. Najczęściej stosowanym czynnikiem sieciującym jest aldehyd glutarowy (glutaraldehyd; GA) [5,7]. Przyjmuje się, że GA reaguje z kolagenem tworząc wiązania głównie z grupami ε-aminowymi lizyny [3,7,11]. Grupy te mogą wiązać znacznik spinowy izotiocyjaniano-Tempo (ITCTO) [1,6,9]. Istnieje więc możliwość wykorzystania spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) - metody znakowania spinowego - do badania efektów sieciowania tkanek kolagenowych. Cząsteczki ITCTO związane z poszczególnymi grupami ε-aminowymi lizyny kolagenu obecnego w tkance (np. osierdziu) powinny wykazywać różne czasy korelacji rotacyjnej. Tak więc widmo EPR znacznika powinno odzwierciedlać efekt sieciowania kolagenu.
Z drugiej strony, w tkance osierdziowej GA powinien reagować także z grupami ε-aminowymi elastyny, której włókna przeplatają się z gęsto upakowanymi włóknami kolagenowymi [2].
Celem pracy było wyjaśnienie udziału ε-aminowych grup lizynowych elastyny oraz e-aminowych grup lizyny i hydroksylizyny kolagenu w modyfikacji tkanki osierdziowej za pomocą GA.

Materiały i metody

Badanymi materiałami były: nierozpuszczalny kolagen typu I ze ścięgna Achillesa wołu (Sigma), elastyna z więzadła szyi wołu (Sigma), jak również tkanki osierdzia włóknistego świni, pobierane bezpośrednio po uboju zwierząt. Materiały te sieciowano z użyciem 0,2% roztworu GA w czasie 15 min. lub 2 h. Próbki natywne i modyfikowane zalewano roztworem znacznika spinowego 4-izotiocyjaniano-Tempo i inkubowano w 4°C przez 24 h. Po tym czasie nadmiar znacznika odmywano 10-krotnie, stosując wirowanie (6000 obr/min). Pomiędzy każdym wirowaniem próbkę płukano roztworem solanki buforowanej fosforanami (phosphate-buffered saline; PBS; pH 6,5). Następnie materiał umieszczano w kapilarze o średnicy 1mm i wykonywano pomiary z użyciem spektrometru EPR firmy Radiopan-Poznań. Widma próbek rejestrowano za pomocą spektrometru EPR typ SE/X 2542, z rezonatorem cylindrycznym TM_{110}. Stosowano moc mikrofalową ok. 100 mW z modulacją częstotliwości 100 kHz, amplitudę modulacji 0,08 mT oraz czas rejestracji 16 min. ze stałą czasową 1s. Pomiary prowadzono w temperaturze pokojowej.

Wyniki i dyskusja

Podczas wcześniejszych badań prowadzonych w Katedrze Biofizyki stwierdzono, że wzrost efektywności sieciowania tkanki osierdziowej za pomocą GA powodował bardzo wyraźną zmianę stosunku intensywności widm EPR pochodzących od znacznika spinowego o dużej lub małej ruchliwości. Wydłużeniu czasu działania GA na tkankę towarzyszyło zmniejszenie intensywności widma EPR w postaci trypletu wąskich linii [4].

Analiza kształtu widma EPR znacznika spinowego ITCTO związanego z czystym, natywnym kolagenem (RYS.1; COL) sugeruje, że w tym białku grupy ε-aminowe lizyny posiadają stosunkowo dużą swobodę ruchu - ich czas korelacji rotacyjnej jest krótki. Świadczy o tym spektrum EPR znacznika spinowego związanego z tym białkiem, będące trypletem wąskich, symetrycznych linii [1,12].

Diametralnie różne jest widmo EPR znacznika spinowego ITCTO związanego z elastyną (RYS.1; ELA). Spek-

Introduction

Process of the collagen-rich tissues fixation (in the literature: collagenous tissues) is first of all connected with crosslinking of this protein [3,8,10]. Glutaraldehyde (GA) is the crosslinking agent most often used for this purpose [5,7]. It is accepted that GA reacts with collagen forming bonds mainly with ε-amino groups of lysine [3,7,11]. These groups may bind a spin label: isothiocyanato-Tempo (ITCTO) [1,6,9]. So, it is possible to use the electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy - method of spin labeling - for study the collagenous tissues crosslinking-effects. ITCTO-molecules bound to the ε-amino groups of lysine in collagen present in tissue (for example: pericardium) should indicate different times of rotary correlation. Thus, the label's EPR spectrum should reflect the collagen crosslinking effect.
On the other hand - in the pericardial tissue, GA should react also with ε-amino groups of elastin, which fibers interlace with thickly packed collagenous fibers [2].
The aim of this work was to elucidate contribution of the ε-amino groups of lysine in elastin as well as of the e-amino groups of lysine and hydroxylysine in collagen, to the pericardial tissue modification by means of GA.

Materials and methods

The investigated materials were: insoluble collagen type I from bovine Achilles tendon (Sigma), elastin from bovine neck ligaments (Sigma) as well as tissues of porcine fibrous pericardium, sampled directly after slaughtering of animals. These materials have been crosslinked using 0,2% GA solution, during 15 min. or 2 h. Native and modified samples have been flooded with solution of spin label 4-isothiocyanato-Tempo and incubated at 4°C for 24h. After this time, an excess of the label has been washed 10 times using centrifugation (6000 r.p.m.). Between each of centrifugations, the sample was rinsed with phosphate-buffered saline (PBS; pH 6,5). Afterwards the material has been placed into capillary vessel of 0,8 mm diameter and measurements have been carried out using the EPR spectrometer (Radiopan-Poznań). The samples' spectra have been recorded by means of EPR spectrometer type SE/X 2542 with cylindrical TM_{110} resonator. The microwave power nearly 100 mW with modulation frequency 100 kHz, modulation amplitude 0,08 mT, and scan time 16 min with time constant 1s have been used. Measurements have been carried out at room temperature.

Results and discussion

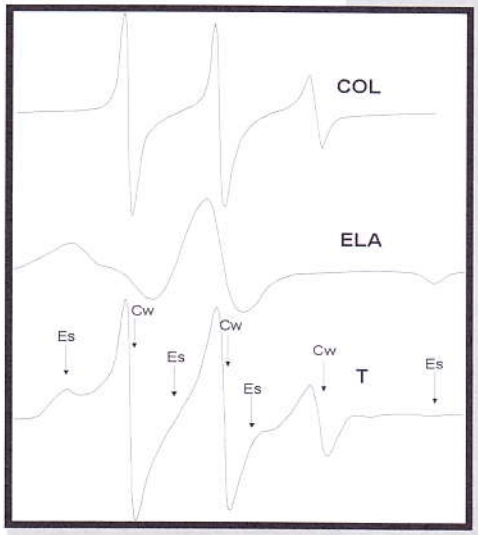
It has been demonstrated during earlier investigations carried out in Department of Biophysics that increase in efficiency of the pericardial tissue crosslinking by means of GA caused very clear change in intensity ratios of the EPR spectra originated from spin label of high or low mobility. Prolongation of the tissue treatment with GA was accompanied by decrease in intensity of the EPR spectrum in form of the narrow lines' triplet [4].

Analysis of the spin-labeled EPR lineshape of the ITCTO incorporated into pure, native collagen (FIG.1; COL) suggests that in this protein ε-amino groups of lysine possess relatively large freedom of movement - their rotary-correlation time is short. It is betokened by the EPR spectrum of spin label bound to this protein, being the triplet of narrow, symmetrical lines [1,12].

Diametrically different is the EPR spectrum of the ITCTO spin label bound to the elastin (FIG.1; ELA). EPR spectrum is formed by wide, overlapping lines. This indicates that e-amino groups of lysine in the elastin possess con-

trum EPR tworzą szerokie, nakładające się na siebie linie. Oznacza to, że w elastynie grupy ε-aminowe lizyny mają znacznie ograniczoną ruchliwość - znacznik spinowy związany z nimi wykazuje bardzo długi czas korelacji rotacyjnej.

Porównując widma EPR znacznika spinowego ITCTO związanego z tkanką osierdzia świni (RYS.1; T) oraz z kolagenem (RYS.1; COL) i elastyną (RYS.1; ELA), przeprowadzono identyfikację składowych widma uzyskanego dla znacznika związanego z tkanką. Stwierdzono, że spektrum EPR składające się z trzech wąskich, symetrycznych linii (C_w) pochodzi od znacznika spinowego ITCTO związanego z grupami e-aminowymi lizyny w kolagenie, natomiast szeroki sygnał (E_s) pochodzi od znacznika związanego z grupami ε-aminowymi lizyny w elastynie.



RYS.1. Widma EPR znacznika spinowego izotiocyjaniano-Tempo związanego z próbkami natywnymi: COL - kolagen, ELA - elastyna, T - tkanka osierdziowa; E_s i C_w - składowe widma odpowiadające znacznikowi o odpowiednio małej i dużej ruchliwości.

FIG.1. EPR spektra of the spin label isothiocyanato-Tempo connected with native samples: COL - collagen, ELA - elastin, T - pericardial tissue; E_s and C_w - spectrum-components related to the low and great-mobility label, respectively.

Dla wyjaśnienia udziału obu białek (ich grup ε-aminowych lizyny) w procesie sieciowania tkanki osierdziowej, modyfikowano ją za pomocą 0.2% GA. Nie obserwowano wpływu GA na widma EPR znacznika spinowego ITCTO związanego z elastyną (RYS.2; ELA) ani z kolagenem (RYS.2; COL) - mimo, że stwierdzono wyraźne zmiany właściwości kolagenu. Białko to po modyfikacji za pomocą GA zmieniło barwę z białej na żółtą. Ponadto zwiększyła się jego twardość i wytrzymałość na cięcie. Elastyna, która nie zawiera hydroksylizyny, nie zmieniła swoich właściwości zewnętrznych po modyfikacji GA.

Porównując wyniki uzyskane dla kolagenu i elastyny po ich sieciowaniu GA (RYS.2; COL; ELA) z wynikami uzyskanymi dla usieciowanych tkanek osierdziowych (RYS.2; T), znakowanych spinowo znacznikiem ITCTO, można przypuszczać, że w procesie sieciowania kolagenu uczestniczą ε-aminowe grupy zarówno lizyny i hydroksylizyny, lecz znacznik spinowy ITCTO nie reaguje z tymi drugimi.

RYS.2. Zmiany widm EPR znacznika spinowego izotiocyjaniano-Tempo związanego z elastyną (ELA), kolagenem (COL) i tkanką osierdziową (T), natywnymi (Nat) i modyfikowanymi z użyciem 0,2% GA w czasie 15 min. lub 2 h.

siderably limited mobility - spin label bound to them indicates very long rotary-correlation time.

Identification of components of spectrum obtained for ITCTO spin label connected with tissue have been carried out, comparing EPR spectra of the label bound to the porcine pericardium tissue (FIG.1; T), collagen (FIG.1; COL) and elastin (FIG.1; ELA). It has been demonstrated that EPR spectrum consists of three narrow, symmetrical lines (C_w) originates from spin label ITCTO bound to the ε-amino groups of lysine in the collagen, whereas wide signal (E_s) originates from label bound with the ε-amino groups of lysine in the elastin.

For elucidation of the both proteins' (their ε-amino groups of lysine) contribution to the tissue crosslinking process, tissue was modified by means of 0.2% GA. There has been not observed influence of GA on EPR spectrum of the ITCTO spin label bound to the elastin (FIG.2; ELA) or the collagen (FIG.2; COL) - although clear changes of the collagen properties have been ascertained. After modification by GA, this protein changed colour from white for yellow. Besides, its hardness and cutting strength increased. Elastin, which doesn't contain hydroxylysine, didn't change its outer properties after GA-modification.

Comparing results obtained for collagen and elastin after their crosslinking by GA (FIG.2; COL; ELA) with results obtained for crosslinked pericardial tissues (FIG.2; T), spin-labeled by ITCTO-label, it may be supposed that in the collagen crosslinking process participate ε-amino groups of both lysine and hydroxylysine, but the spin label ITCTO doesn't react with these second ones.

Decrease in the EPR spectrum intensity of the label bound to crosslinked pericardial tissue, corresponding to mobile e-amino groups of lysine, and lack of such changes for pure collagen may indicate that the tissue crosslinking process is more complex than it is described in literature. The tissular collagen isn't separate part of whole system which one is the tissue, but it is one element of complex system. There are connections and linkages between collagen, elastin, proteoglycans and fibroblasts which decide function and form of whole tissue. It is accepted that fibroblasts determine physiological functions of pericardial sac. It is probable that fibroblasts may be responsible for qualitative and quantitative relations between particular components of pericardial tissue [2].

Summary

Results obtained in this work suggest that in pure collagen - as an effect of lack of interactions with the elastin and the fibroblasts - GA reacts mainly with the ε-amino groups of hydroxylysine. On the other hand, the ε-amino groups of both lysine and hydroxylysine participate in the process of the collagen-rich pericardial tissue crosslinking by means of GA. It is probably due to the presence of other components in the tissue.

Acknowledgements

This work was financially supported by Medical University of Silesia. EPR-measurements have been carried out in Department of Molecular Biology, Biochemistry and Biopharmacy (Medical University of Silesia) headed by Prof. Tadeusz Wilczok.

Zmniejszenie intensywności widma EPR znacznika związanego z usieciowaną tkanką osierdziową, odpowiadającego ruchliwym grupom ε-aminowym lizyny, i brak takich zmian dla czystego kolagenu, może oznaczać, że proces sieciowania tkanki jest procesem bardziej złożonym, niż to jest opisywane w literaturze. Kolagen tkankowy nie jest odrębną częścią całego układu, jakim jest tkanka, ale jednym z elementów wieloskładnikowego systemu. Między kolagenem, elastyną, proteoglikanami i fibroblastami występują powiązania i sprzężenia, które decydują o funkcji i kształcie całej tkanki. Uważa się, że fibroblasty determinują fizjologiczne funkcje pełnione przez worek osierdziowy. Jest prawdopodobne, że fibroblasty mogą być odpowiedzialne za stosunki jakościowe i ilościowe między poszczególnymi składnikami tkanki osierdziowej [2].

Podsumowanie

Wyniki uzyskane w tej pracy sugerują, że w czystym kolagenie, w wyniku braku oddziaływań z elastyną i fibroblastami, GA reaguje głównie z grupami ε-aminowymi hydroksylizyny. Natomiast w procesie sieciowania za pomocą GA bogatej w kolagen tkanki osierdziowej uczestniczą zarówno grupy ε-aminowe hydroksylizyny, jak i lizyny kolagenu. Prawdopodobnie jest to spowodowane obecnością innych składników w tkance.

Podziękowania

Praca finansowana przez Śląską Akademię Medyczną. Pomiary EPR prowadzono w Katedrze Biologii Molekularnej, Biochemii i Biofarmacji ŚAM, kierowanej przez Prof. Tadeusza Wilczka.

Piśmiennictwo References

[1] Berliner L.J. Spin labeling. Theory and applications. Acad. Press, New York-San Francisco- London, 1976.
[2] Bochenek A., Reicher M. (Red. Łasiński W.) Anatomia człowieka. Tom III. Układ naczyniowy. PZWL, Warszawa, 1993.
[3] Cheung D.T., Perelman N., Ko E. C., Nimni M.E. Mechanism of crosslinking of proteins by glutaraldehyde. III. Reaction with collagen in tissues. Connect. Tissue Res. 1985, 13: 109-115.
[4] Dul L., Cwalina B. Wpływ procesu sieciowania za pomocą aldehydu glutarowego na inkorporację znacznika spinowego do tkanki kolagenowej. XI Zjazd PTBiof., Cieszyn, Publ.: Current Topics in Biophysics. 2001, 25(1), 63.
[5] Friess W. Collagen - biomaterial for drug delivery. Eur. J. Pharm. Biopharm. 1998, 45: 113-136.
[6] Gwoździński K., Bartosz G. Synteza i właściwości nitroksylowych znaczników spinowych oraz ich zastosowanie w badaniach błon biologicznych. Zagadnienia Biofizyki Współczesnej, 1978, 3: 45-100.
[7] Khor E. Method for the treatments of collagenous tissue for bioprostheses. Biomaterials, 1997, 18: 95-105.
[8] Langdon S.E., Chernecky R., Pereira C.A., Abdulla D., Lee J.M. Biaxial mechanical/structural effects of equibiaxial strain during crosslinking of bovine pericardial xenograft materials. Biomaterials, 1999, 20: 137-135.
[9] Middleton D.A., Reid D.G., Watts A. The conformation of a functional spin-labeled derivative of gastric H/K-ATPase investigated by EPR spectroscopy. Biochemistry, 1995, 34: 7420-7429.
[10] Rumian S., Mazurkiewicz S., Legendziewicz J., Woch W.M. Ocena zmian biofizycznych tkanki osierdziowej po krótkotrwałym utrwaleniu w 0,62% wodnym roztworze glutardehydu. Polski Przegląd Chirurgiczny, 1992, 64(12): 1086-1090.
[11] Sheu M.T., Huang J.C., Yeh G.C., Ho H.O. Characterization of collagen gel solutions and collagen matrices for cell culture. Biomaterials, 2001, 22: 1713-1719.
[12] Surewicz K.W. Metody interpretacji widm EPR znakowanych spinowo błon biologicznych. Zagadnienia Biofizyki Współczesnej, 1978, 3: 21-44.

STABILNOŚĆ BIOCHEMICZNA TKANEK OSIERDZIA MODYFIKOWANYCH ALDEHYDEM GLUTAROWYM LUB MRÓWKOWYM

Beata Cwalina*, Artur Turek*, Małgorzata Miśkowiec*, Zbigniew Nawrat**, Dorota Domal-Kwiatkowska***

*Katedra Biofizyki,
Śląska Akademia Medyczna, Sosnowiec
**Fundacja Rozwoju Kardiochirurgii, Zabrze
***Katedra Biologii Molekularnej, Biochemii i Biofarmacji,
Śląska Akademia Medyczna, Sosnowiec

Streszczenie

Porównywano stabilność biochemiczną tkanek osierdzia świni: natywnej i modyfikowanych za pomocą aldehydu glutarowego (GA) lub mrówkowego (FA). Analizowano profile elektroforetyczne białek uwalnianych z badanych tkanek, zarówno trawionych i nie poddawanych działaniu pankreatyny. Tkanki modyfikowane były bardziej odporne na trawienie enzymatyczne, niż tkanka natywna. Mała liczba prążków reprezentujących białka niskocząsteczkowe w ekstraktach uzyskanych z tkanek modyfikowanych świad-

BIOCHEMICAL STABILITY OF PERICARDIAL TISSUES MODIFIED USING GLUTARALDEHYDE OR FORMALDEHYDE

Beata Cwalina*, Artur Turek*, Małgorzata Miśkowiec*, Zbigniew Nawrat**, Dorota Domal-Kwiatkowska***

*Department of Biophysics,
Medical University of Silesia, Sosnowiec
**Foundation for Development of Cardiac Surgery,
Zabrze
***Department of Molecular Biology, Biochemistry and Biopharmacy, Medical University of Silesia, Sosnowiec

Abstract

Biochemical stability of pericardial tissues native and modified using glutaraldehyde (GA) and formaldehyde (FA) have been compared. The electrophoretic profiles of the proteins released from investigated tissues, both digested and untreated with pancreatin, have been studied. The modified tissues were more resistant to enzymatic digestion as compared with native one. A small number of lines representing low-molecular proteins in extracts obtained from the modified tissues point to these tissues higher stabil-

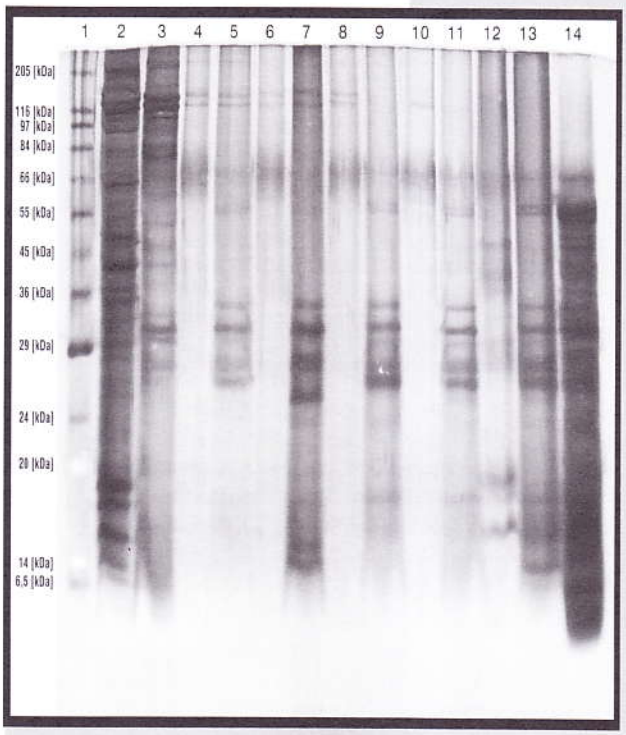
czy o większej stabilności tych tkanek spowodowanej ich silniejszym usieciowaniem. Wydłużenie czasu modyfikacji powodowało zwiększenie efektu stabilizacji tkanek.

Słowa kluczowe: *stabilizacja tkanek, sieciowanie, glutaraldehyd, formaldehyd, elektroforeza białek*

Wprowadzenie

Modyfikacja tkanek bogatych w kolagen (w literaturze: tkanek kolagenowych) za pomocą aldehydu mrówkowego (formaldehydu; FA) lub aldehydu glutarowego (glutaraldehydu; GA) była jedną z pierwszych metod utrwalania tkanek i uzyskiwania biomateriałów tkankowych. Bioprotezy wytwarzane komercyjnie są modyfikowane za pomocą GA [4, 5].

Struktura tkanek kolagenowych może być badana m.in. z użyciem technik elektroforetycznych. Analiza elektroforegramów umożliwia jakościową i ilościową ocenę zmian zachodzących w tkance pod wpływem czynników endogennych i egzogennych, zarówno fizjologicznych, jak i patologicznych [2,7]. Badania profili elektroforetycznych białek tkankowych wykorzystano np. do oceny zmian strukturalnych aorty, a także zmian zachodzących z wiekiem w zastawce mitralnej serca [3,12]. Elektroforeza została również wykorzystana w inżynierii tkanek, do oceny wpływu procesu sieciowania na stabilizację włókien kolagenowych w bioprotetycznych zastawkach serca [7]. Analiza elektroforegramów umożliwia porównanie różnych procesów modyfikacji tkanek kolagenowych.. Jest to istotne dla optymalizacji



RYS.1. Rozdział elektroforetyczny białek ulegających ekstrakcji z tkanek osierdzia świni; ścieżki: 1 - wzorzec mas cząsteczkowych; 2 - tkanka natywna; 3 - tkanka natywna poddana trawieniu pankreatyną; 4 - tkanka modyfikowana za pomocą 0,2% GA przez 12 h; 5 - tkanka modyfikowana za pomocą 0,2% GA przez 12 h i poddana trawieniu pankreatyną; 6 - tkanka modyfikowana za pomocą 0,5% GA przez 1 h; 7 - tkanka modyfikowana za pomocą 0,5% GA przez 1 h i poddana trawieniu pankreatyną; 8 - tkanka modyfikowana za pomocą 0,5% GA przez 12 h; 9 - tkanka modyfikowana za pomocą 0,5% GA przez 12 h i poddana trawieniu pankreatyną; 10 - tkanka modyfikowana za pomocą 0,5% GA przez 24 h; 11 - tkanka modyfikowana za pomocą 0,5% GA przez 24 h i poddana trawieniu pankreatyną; 12 - tkanka modyfikowana za pomocą 4% FA przez 24 h; 13 - tkanka modyfikowana za pomocą 4% FA przez 24 h i poddana trawieniu pankreatyną; 14 - pankreatyna.

FIG. 1. Electrophoretic profiles of proteins extracted from porcine pericardium tissues; lines: 1 - standard of molecular weights; 2 - native tissue; 3 - native tissue digested with pancreatin; 4 - tissue modified with 0,2% glutaraldehyde (GA) for 12 h; 5 - tissue modified with 0,2% GA for 12 h and digested with pancreatin; 6 - tissue modified with 0,5% GA for 1 h; 7 - tissue modified with 0,5% GA for 1h and digested with pancreatin; 8 - tissue modified with 0,5% GA for 12 h; 9 - tissue modified with 0,5% GA for 12 h and digested with pancreatin; 10 - tissue modified with 0,5% GA for 24 h; 11 - tissue modified with 0,5% GA for 24 h and digested with pancreatin; 12 - tissue modified with 4% formaldehyde (FA) for 24 h; 13 - tissue modified with 4% FA for 24 h and digested with pancreatin; 14 - pancreatin.

ity due to their stronger crosslinking. Prolongation of modification time caused increase in the tissues stabilization effect.

Key words: *tissue stabilization, crosslinking, glutaraldehyde, formaldehyde, protein electrophoresis*

Introduction

Modification of collagen-rich tissues (in literature: collagenous tissues) using formaldehyde (FA) or glutaraldehyde (GA) was one of the first methods of tissues fixation and obtaining tissular biomaterials. Commercially developed bioprostheses are modified by means of GA [4,5].

Structure of collagenous tissues may be studied among others with use of electrophoretic techniques. Analysis of electrophoregrams makes possible qualitative and quantitative evaluation of changes occurring in tissue, influenced by endogenous or exogenous agents, both physiological and pathological [2,7]. Investigations of electrophoretic profiles of tissular proteins have been utilized for example to appreciate structural changes in aorta, as well as age-dependent changes taking place in mitral heart valve [3,12]. Electrophoresis was also used in tissue engineering to evaluate effect of cross-linking process on the collagen fibers stabilization in bioprosthetic heart valves [7]. Analysis of electrophoregrams makes possible to compare various processes of collagen tissues modification. It is important for their parameters optimization in order to obtain stable biomaterials [1,8,10].

The aim of this work was to evaluate biochemical stability of porcine pericardium tissues modified by means of GA or FA. The electrophoretic profiles of the proteins released from tissues - both native and modified, digested and untreated with pancreatin, were studied for this purpose.

Materials and methods

The material being investigated were the fibrous porcine pericardium tissues sampled directly after slaughtering of animals. Tissues were immediately rinsed in cooled (4°C) solution of phosphate-buffered saline (PBS; pH 6,5) and then placed in bottles containing this same buffer. The bottles were put in ice-cooled container used for transportation. The fibrous pericardium was mechanically separated from each pericardial sac and the fatty tissue was carefully removed.

The cleaned pericardium-tissue pieces have been cross-linked using 0,2% GA for 12 h, 0,5% GA for 1, 12 or 24 h, and also 4% FA for 24 h. Modification has been carried out at 4°C, in darkness. Then tissues have been rinsed in PBS-solution.

Biochemical stability of the native and modified tissues has been evaluated based on protein extraction assay. Determined were the molecular weights of proteins released from

Tkanka Tissue	Masa cząsteczkowa białek ekstrahowanych z tkanek osierdzia [kDa] Molecular weight of proteins extracted from pericardium tissues																								
N	207		179	154	115	94			68			48	41	37	35	30	29	27	26	23		18	16		
N-P	210		193		123		81				54	46	42			32	28				20				11
0,2% GA 12	219			147	130			75																	
0,2% GA 12-P	219	202		147				75			57				35	32		27							
0,5% GA 1	219		159	145				76	66															13	
0,5% GA 1-P				137	125			76	69	60			44	36		33	28		26	24		17			10
0,5% GA 12	219						80														22				
0,5% GA 12-P	219							79	63					36		33	28			25		18			
0,5% GA 24	219							79														19			
0,5% GA 24-P	254							76							35	32	28	27				17			
4% FA 24					118			73				49	41				29					19		13	
4% FA 24-P	239							76							34	32	28	27						12	
P								73			55	48	41			32	29			23				13	

TABELA 1. Masa cząsteczkowa białek ekstrahowanych z tkanek osierdzia: natywnej (N); poddanej działaniu 0,2% GA w czasie 12 h (0,2% GA 12); 0,5% GA w czasie odpowiednio: 1, 12 i 24 h [(0,5% GA 1), (0,5% GA 12), (0,5% GA 24)]; 4% FA w czasie 24 h (4% FA 24); P - próbki trawione pankreatyną; barwienie srebrem.
TABLE 1. Molecular weight of proteins extracted from pericardium tissues: native (N); treated with: 0,2% GA for 12 h (0,2% GA 12); 0,5% GA for: 1, 12 or 24 h [(0,5% GA 1), (0,5% GA 12), (0,5% GA 24)]; 4% FA for 24 h (4% FA 24); P - pancreatin-digested samples; staining with silver.

cji ich parametrów w celu uzyskania stabilnych biomateriałów [1,8,10].
Celem tej pracy było porównanie stabilności biochemicznej tkanek osierdzia świni modyfikowanych za pomocą GA lub FA. Badano profile elektroforetyczne białek uwalnianych z tkanek - zarówno natywnych, jak i modyfikowanych, trawionych i nie poddawanych działaniu pankreatyny.

Materiały i metody

Materiałem poddawanym badaniom były tkanki osierdzia włóknistego świni, pobierane bezpośrednio po uboju zwierząt. Tkanki były natychmiast płukane w schłodzonym (43°C) roztworze solanki buforowanej fosforanami (phosphate-buffered saline; PBS; pH 6,5) i następnie umieszczane w butelkach zawierających ten sam bufor. Butelki umieszczano w pojemniku chłodzonym lodem, wykorzystywanym do transportu. Z każdego worka osierdziowego oddzielano mechanicznie osierdzie włókniste, z którego usuwano ostrożnie tkankę tłuszczową.
Oczyszczone kawałki tkanki osierdzia modyfikowano z użyciem 0,2% roztworu GA w czasie 12h, 0,5% roztworu GA w czasie 1, 12 lub 24h, a także 4% roztworu FA w czasie 24h. Modyfikację prowadzono w temp. 4°C, w ciemności. Następnie tkanki płukano w roztworze PBS.
Stabilność biochemiczną tkanek natywnych i modyfikowanych oceniano na podstawie badania ekstrakcji białek. Oznaczano masy cząsteczkowe białek uwalnianych z tkanek oraz odporność tkanek na trawienie enzymatyczne (wodny roztwór pankreatyny, 1,5 g/100 g; 3 h).
Izolowanie białek i analizy elektroforetyczne prowadzono z zastosowaniem procedury Laemmli [6]. Białka rozdzielano z zastosowaniem metody elektroforezy w żelu poliakrylamidowym (polyacrylamide gel electrophoresis; PAGE) w obecności dodecylo-siarczanu sodowego (sodium dodecyl sulphate; SDS), powszechnie znanej jako metoda SDS-PAGE. Detekcję białek wewnątrz żelu prowadzono stosując metodę barwienia srebrem. Dokumentację żeli wykonywano z zastosowaniem systemu Biotec Fischer.

Wyniki

Badaniom poddano tkanki osierdzia świni: natywne i modyfikowane za pomocą glutaraldehydu (GA) lub formaldehydu (FA), w celu określenia zmian w białkach ulegających ekstrakcji z tych tkanek. Różnice między profilami elektroforetycznymi bazującymi na różnicy mas cząsteczkowych białek uwalnianych z tkanek - zarówno trawionych i nie trawionych pankreatyną - przedstawiono na RYS.1 i w TABELI 1.

tissues and their resistance to enzymatic digestion (pancreatin water solution, 1,5 g/100 g; 3h).
Isolation of the proteins and electrophoretic analyses were carried out using the Laemmli procedure [6]. The proteins have been separated using polyacrylamide gel electrophoresis (PAGE) in the presence of sodium dodecyl sulphate (SDS), commonly known as SDS-PAGE method. Protein-detection within gel has been carried out using silver-staining method. The gel-documentation has been performed using Biotec Fischer System.

Results

The porcine pericardium tissues: native and modified with glutaraldehyde (GA) or formaldehyde (FA), were studied to determine changes in the proteins extractable from them. Differences between electrophoretic profiles based on the molecular weight of the proteins released from the tissues - both digested and untreated with pancreatin - have been presented in FIG.1 and in TABLE 1.

Summary

Stability of native and modified tissues is often evaluated based on their susceptibility to enzymatic digestion. Tissue sensibility to the protease activity may be used to estimation degree of the tissue crosslinking as well as its denaturation [9,11].
In this work, qualitative analysis of electrophoretic profiles of proteins released from porcine pericardium tissues have been used for evaluation effect of their chemical modification.
It has been demonstrated that biochemical properties of tissues modified using glutaraldehyde (GA) or formaldehyde (FA) differed from properties of native tissue. Electrophoretic profiles (FIG.1) of the modified tissues indicate on their higher resistance to enzymatic digestion (pancreacin) as compared with native tissue. Extraction from modified tissues of smaller amounts of low-molecular proteins (TAB.1) points to their stronger crosslinking. It was also demonstrated that prolongation of the modification time caused increase in the stability of fixed tissues.

Acknowledgements

This work was financially supported by Medical University of Silesia.

Podsumowanie

Stabilność natywnych i modyfikowanych tkanek określana jest często na podstawie ich podatności na trawienie enzymatyczne. Wrażliwość tkanki na aktywność proteaz może być wykorzystana do oceny stopnia jej sieciowania jak również denaturacji [9,11].
W niniejszej pracy wykorzystano jakościową analizę profili elektroforetycznych białek uwalnianych z tkanek osierdzia świni do oceny efektu ich modyfikacji chemicznej.
Wykazano, że właściwości biochemiczne tkanek modyfikowanych z użyciem glutaraldehydu (GA) lub formaldehydu (FA) różniły się od właściwości tkanki natywnej. Profile elektroforetyczne (RYS.1) tkanek modyfikowanych wskazują na ich większą odporność na trawienie enzymatyczne (pankreatyną), w porównaniu z tkanką natywną. Ekstrakcja z tkanek modyfikowanych mniejszych ilości białek niskocząsteczkowych (TAB.1) świadczy o ich silniejszym sieciowaniu. Ponadto stwierdzono, że wydłużenie czasu modyfikacji powodowało wzrost stabilności utrwalanych tkanek.

Podziękowanie

Praca finansowana przez Śląską Akademię Medyczną.

Piśmiennictwo References

[1] Cwalina B., Turek A., Sliupkas - Dyrda E., Nawrat Z. Effect of tissue - stabilization on electrophoretic profiles of proteins extracted from porcine pericardium. Engineering of Biomaterials. 2001; 17 - 19: 89-91.
[2] Gianazza E., Osio L., Grazioli G., Astrua-Testori S., Righetti P.G., Accinni R., Renoldi I., Repossini A. An examination of heart proteins by two-dimension electrophoresis. Clin. Chem. 1987; 33: 2011-2018.
[3] James V.J., McConnell J.F., Capel M. The d-spacing of collagen from mitral valve changes with ageing, but not with collagen type III content. Biochim. Biophys. Acta, 1991; 1078: 19-22.
[4] Jayakrishnan A., Jameela S.R. Glutaraldehyde as a fixative in bioprostheses and drug delivery matrices. Biomaterials. 1996; 17: 471-484.
[5] Khor E. Methods of the treatment of collagenous tissues for bioprostheses. Biomaterials. 1997; 18: 95-105.
[6] Laemmli U.K. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of the bacteriophage T4. Nature, 1970; 227: 680-685.
[7] Moczar M., Leceref L., Ginat M., Loisance D. Complement Activation Is Involved in the Structural Deterioration of Bovine Pericardial Bioprosthetic Heart Valves. Asaio Journal. 1996; 42: M 375 - M381.
[8] Moore M.A., Bohachevsky I.K., Cheung D.T., Boyan B.D., Chen W-M, Bickers R.R., McIlroy B.K. Stabilization of pericardial tissue by dye-mediated photooxidation. J. Biomed. Mater. Res.1994; 28: 611-618.
[9] Moore M.A., Philips R.E. Biocompatibility and immunogenic properties of pericardial tissue stabilized by dye-mediated photooxidation. J. Heart. Valve. Dis. 1997; 6: 307-315.
[10] Shen M., Carpentier S.M., Cambillau M., Chen L., Martinet B., Carpentier A. Protein adsorption in glutaraldehyde-preserved bovine pericardium and porcine valve tissue. Ann. Thorac. Surg. 2001; 71(5 Suppl): 408-409.
[11] Weadock K.S., Miller E.J., Keuffel E.L., Dunn M.G. Effect of physical crosslinking methods on collagen-fiber durability in proteolytic solutions. J. Biomed. Mater. Res. 1996; 32: 221-226.
[12] Xu Ch., Lee S., Singh T.M., Sho E., Li X., Sho M., Masuda H., Zarins Ch. Molecular mechanisms of aortic wall remodeling in response to hypertension. J. Vasc. Surg. 2001; 33: 570-578.

ZMIANY NAPRĘŻENIA W TKANCE OSIERDZIA PODCZAS JEJ MODYFIKACJI KWASEM TANINOWYM

Beata Cwalina*, Artur Turek*, Maria Jastrzębska*, Aneta Fluder*, Paweł Kostka**
*Katedra Biofizyki,
Śląska Akademia Medyczna, Sosnowiec
**Fundacja Rozwoju Kardiochirurgii,
Zabrze

Streszczenie

Badano zmiany naprężenia powstające w tkance osierdzia włóknistego świni podczas jej sieciowania za pomocą kwasu taninowego (TA). Równocześnie analizowano wpływ czasu modyfikacji na właściwości wytrzymałościowe biomateriału tkankowego. Stwierdzono, że proces modyfikacji tkanki osierdzia za pomocą TA przebiegał w trzech etapach, odzwierciedlonych przez zmiany wielkości naprężeń powstających w tkance. Wyniki sugerują, że naprężenia te mogą decydować o stabilności mechanicznej biomateriałów w warunkach in vivo. Czas modyfikacji tka-

STRESS CHANGES IN PERICARDIUM TISSUE DURING ITS MODIFICATION WITH TANNIC ACID

Beata Cwalina*, Artur Turek*, Maria Jastrzębska*, Aneta Fluder*, Paweł Kostka**
*Department of Biophysics,
Medical University of Silesia, Sosnowiec
**Foundation for Development of Cardiac Surgery,
Zabrze

Abstract

Stress changes arising in fibrous pericardium tissue during its crosslinking by means of tannic acid (TA) have been investigated. The influence of modification time on mechanical properties of tissular biomaterial has been analyzed simultaneously. It has been found that the process of the pericardium tissue modification with TA took place in three stages, reflected by changes in quantity of stresses originated in tissue. The results suggest that these stresses may determine mechanical stability of biomaterials under in vivo conditions. Obtaining the biomaterial possess-

nek warunkuje otrzymanie biomateriału o określonych właściwościach wytrzymałościowych. Procedura badań wytrzymałościowych zastosowana w tej pracy może być przydatna w doborze substancji sieciującej, a także w optymalizacji warunków utrwalania tkanek osierdzia (czas, temperatura, stężenia odczynników).

Słowa kluczowe: *sieciowanie tkanek, osierdzie, kwas taninowy, właściwości wytrzymałościowe*

Wprowadzenie

Rola tkanek łącznych w organizmach ssaków jest wielorako. Przede wszystkim zapewniają one tkankom i narządom wytrzymałość mechaniczną [9]. Biologiczne i fizykochemiczne właściwości tkanek takich jak worek osierdziowy lub zastawki serca powodują, że są one użyteczne w inżynierii biomateriałów. Modyfikowane tkanki, zarówno ludzkie, jak i zwierzęce, są stosowane w kardiochirurgii i chirurgii naczyń krwionośnych [5, 8].

Zasadniczy wpływ na mechanikę tkanek mają białka włókniste, głównie kolagen i elastyna. Glikozaminoglikany (GAG) warunkują uwodnienie przestrzeni wokół białek strukturalnych, co wpływa na prawidłowe współdziałanie białek hydrofilowych (kolageny) z białkiem hydrofobowym (elastyna) [9].

Tkanki łączne wykorzystywane w bioprotetyce poddawane są modyfikacji. Jej celem jest zachowanie lub zwiększenie stabilności mechanicznej i biochemicznej biomateriałów w warunkach in vivo. Modyfikacja polega na wprowadzeniu egzogennych wiązań sieciujących do struktury tkanki za pomocą różnych czynników fizycznych (naświetlanie) i/lub chemicznych (aldehyd glutarowy, GA) [4-8]. Odczynniki chemiczne ulegają zwykle wbudowaniu w strukturę tkanki. Zmiany strukturalne zachodzące w utrwalonym biomateriale dotyczą zarówno białek, jak i innych składników tkanki, np. GAG. Komercyjnie do stabilizacji tkanek wykorzystuje się GA, jednakże tak modyfikowane tkanki okazały się niewystarczająco trwałe [3,5,11]. Istnieją tendencje do zastępowania GA substancjami pochodzenia naturalnego, takimi jak kwas taninowy (TA) [2] lub genipina [10].

Podczas badań prowadzonych w Katedrze Biofizyki ŚAM obserwowano między innymi sztywnienie i kurczenie się tkanek osierdzia modyfikowanych za pomocą GA [1].

Celem tej pracy było zbadanie naprężeń powstających w tkance osierdzia włóknistego podczas jej sieciowania za pomocą kwasu taninowego (TA). Badano przy tym, w jakim stopniu czas modyfikacji wybranym czynnikiem sieciującym wpływa na właściwości wytrzymałościowe biomateriału tkankowego.

Materiały i metody

Badano tkanki osierdzia włóknistego świni, pobierane bezpośrednio po uboju zwierząt. Tkanki płukano w schłodzonym (4°C) roztworze solanki buforowanej fosforanami (phosphate-buffered saline; PBS; pH 6,5) i następnie umieszczane w butelkach zawierających ten sam bufor. Butelki transportowano w pojemniku chłodzonym lodem. Z każdego worka osierdziowego oddzielano mechanicznie osierdzie włókniste, z którego usuwano ostrożnie tkankę tłuszczową. Oczyszczone tkanki osierdzia cięto wzdłuż włókien na paski o wymiarach $25 \times 10 \times 0{,}2$ mm, które poddawano badaniom wytrzymałościowym w Pracowni Biocybernetyki Fundacji Rozwoju Kardiochirurgii w Zabrzu. Pomiary wykonywano z zastosowaniem specjalnie skonstruowanego układu, który składał się z profesjonalnego miernika siły Advanced Force Gaugo-AFG 25N firmy Mecmesin, umieszczonego na ruchomym ramieniu statywu elektrome-

ing specific mechanical properties is conditioned by the modification time. Procedure of mechanical investigations used in this work may be helpful for the crosslinking substance selection and also for optimization of the pericardial tissues-fixation circumstances (time, temperature, concentration of reagents).

Key words: *tissue crosslinking, pericardium, tannic acid, mechanical properties*

Introduction

The role of connective tissues in mammalian organisms is manifold. First of all they provide tissues and organs with mechanical strength [9]. Biological and physicochemical properties of tissues such as pericardial sac or heart valves caused that they are useful in the biomaterial engineering. Modified tissues, both human and animal, are used in cardiac and blood-vessel surgery [5,8].

The tissues mechanics is essentially influenced by fibrous proteins, mainly collagen and elastin. Hydration of space around structural proteins is conditioned by glycosaminoglycans (GAG) influencing proper co-operation of hydrophilic proteins (collagens) with hydrophobic protein (elastin) [9].

The connective tissues used in bioprosthetics are subjected to modification with the aim of the preservation or increase of the biomaterials mechanical and biochemical in vivo stability. Modification consists in introduction into tissular structure of exogenic crosslinking bonds by means of various agents: physical (lighting) and/or chemical (glutaraldehyde, GA) [4-8]. The chemical reagents are usually incorporated into the tissue structure. Structural changes taking place in fixed biomaterial concern both proteins as well as the tissue other components, for example GAG. Commercially, GA is used for the tissues stabilization, although this way modified tissues proved insufficiently persistent [3,5,11]. There are tendencies to substitution of GA with substances of natural origin such as tannic acid (TA) [2] or genipin [10].

During the investigations carried out in Department of Biophysics of Medical University of Silesia, stiffening and shrinkage of the GA-modified pericardium tissues have been observed among other things [1].

The aim of this work was to investigate stresses arising in fibrous pericardium tissue during its crosslinking by means of tannic acid (TA). It has been studied simultaneously how far mechanical properties of tissular biomaterial are influenced by time of its modification with selected crosslinking agent.

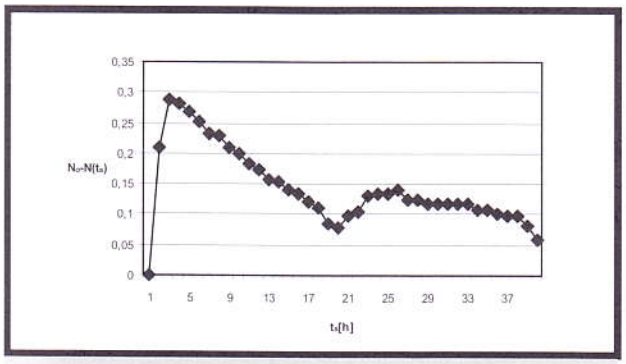
Materials and methods

Investigated were fibrous porcine pericardium tissues sampled directly after slaughtering of animals. Tissues were rinsed in cooled (4°C) solution of phosphate-buffered saline (PBS; pH 6,5) and then placed in bottles containing this same buffer. The bottles were transported in ice-cooled container. The fibrous pericardium was mechanically separated from each pericardial sac and the fatty tissue was carefully removed. The cleaned pericardium-tissues were cut on the $25 \times 10 \times 0{,}2$ mm pieces which were subjected to mechanical testing in Laboratory of Biocybernetics of Foundation for Development of Cardiac Surgery in Zabrze. Measurements have been carried out using specially constructed system which consisted of professional tensiometer Advanced Force Gaugo-AFG 25N (produced by Mecmesin) positioned on the mobile arm of electromechanical stand. The mobile arm has been positioned mechanically by means of computer-controlled step motor. Measurements have been carried out in vessel filled with the 2% tannic

chanicznego. Położenie ruchomego ramienia ustawiano mechanicznie, za pomocą silnika krokowego sterowanego komputerem. Pomiary wykonywano w naczyniu wypełnionym 2% wodnych roztworem kwasu taninowego (TA) jako odczynnikiem sieciującym. Chwilowe wartości siły naprężającej mierzono w odstępach 0,1s.

Wyniki

Jako miarę sił wewnętrznych działających w tkance podczas jej sieciowania za pomocą TA przyjęto obliczone wielkości naprężenia N tkanki, znormalizowane względem wielkości naprężenia początkowego [N=No-N(ts)]. Przykładowy wykres ilustrujący zmiany naprężeń powstających w tkance osierdzia podczas jej sieciowania przedstawiono na RYS.1.



RYS.1. Zmiany naprężeń powstających w tkance osierdzia podczas jej sieciowania z użyciem roztworu kwasu taninowego (TA).
FIG.1. Stress changes arising in the pericardium tissue during its crosslinking by means of tannic acid (TA) solution.

Dyskusja

Długotrwałe procesy modyfikacji mogą wpływać na stabilność mechaniczną biomateriałów po ich wszczepie. Oddziaływania tkanki z roztworem wodnym i czynnikiem sieciującym mogą doprowadzić do niekorzystnych naprężeń (zbyt duża gęstość wiązań sieciujących) lub też nadmiernego uplastycznienia materiału wskutek zmian jego właściwości biologicznych i fizykochemicznych. Uplastycznienie biomateriału może być związane ze zmianą hydratacji struktury tkanki, będącej skutkiem oddziaływań woda - GAG.
Badania wytrzymałościowe wykorzystywane są do oceny efektów stabilizacji tkanek, ponieważ odzwierciedlają zmiany ich wewnętrznej struktury [11].
W niniejszej pracy badano naprężenia powstające w tkance osierdzia włóknistego podczas jej sieciowania za pomocą kwasu taninowego (TA). Równocześnie analizowano wpływ czasu modyfikacji na właściwości wytrzymałościowe biomateriału tkankowego.
Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że proces modyfikacji tkanki osierdzia za pomocą TA przebiega w trzech etapach. Pierwszy etap jest związany z dynamicznym sieciowaniem białek włóknistych. Ich krótkotrwała modyfikacja (<4h) przyczynia się do uzyskania zwartej struktury tkanki, co ujawnia się jako wzrost naprężenia N. Podczas drugiego etapu, widocznego jako spadek wartości N, najprawdopodobniej następuje uplastycznienie tkanki wskutek pochłaniania wody przez GAG. Skutkiem zatrzymania procesu sieciowania na tym etapie będzie uzyskanie biomateriału wykazującego zdolność przyjmowania nowego kształtu, bez naruszenia spójności strukturalnej.

acid (TA) water-solution as the crosslinking agent. Temporary values of tensile force have been measured in intervals 0,1s.

Results

As measure of internal forces acting in the tissue during its crosslinking by means of TA, the calculated values of the tissue stress-intensity (N), normalized in relation to the initial stress value [N=No-N(ts)], have been accepted. An example of diagram illustrating stress changes arising in the pericardium tissue during its crosslinking has been presented in FIG.1.

Discussion

Long-term processes of modification may influence the mechanical stability of biomaterials after their implantation. The tissue interaction with water solution and crosslinking agent may leads to unfavourable stresses (too much density of cross-links) or also excessive plastifying of material due to changes in its biological and physico-chemical properties. The biomaterial plastifying may be connected with change of the tissue structure-hydration being a result of the water-GAG interaction.
Mechanical investigations are used for estimation effects of the tissues stabilization because of reflecting changes in their internal structure [12].
In present work stresses arising in fibrous pericardium tissue during its crosslinking by means of tannic acid (TA) have been investigated. The influence of modification time on mechanical properties of tissular biomaterial has been analyzed simultaneously.
Based on obtained results, it has been found that the process of the pericardium tissue modification with TA take place in three stages. The first is connected with dynamic crosslinking of fibrous proteins. Their short-term modification (<4 h) contributes to obtaining the tissue compact structure which is reflected by increase in the stress N. During second stage, reflected by the N-value decrease, the tissue-plastifying due to the water absorption by GAG takes place most likely. An effect of the crosslinking process stoppage at this stage will be obtaining the biomaterial indicating ability to assume new form, without disturbance the structural cohesion. The last stage of the modification process, characterized by the lowest dynamics of the N-value changes, follows after achieving the tissue maximum hydration (min.N). Crosslinked are low-molecular proteins and/or proteins contained in areas making TA-penetration difficult. An effect of the modification-time prolongation is stronger crosslinking of obtained biomaterial.

Summary

The results obtained in present work suggest that quantity of stresses arising in porcine pericardium tissue during its modification by means of tannic acid (TA) may determine mechanical stability of biomaterials under in vivo conditions. Obtaining the biomaterial possessing specific mechanical properties is conditioned by the modification time. Procedure of mechanical investigations used in this work may be helpful for the crosslinking substance selection and also for optimization of the pericardial tissues-fixation circumstances (time, temperature, concentration of reagents).

Acknowledgements

This work was financially supported by Medical University of Silesia.

Po osiągnięciu maksymalnego uwodnienia tkanki (min. N) następuje ostatni etap procesu modyfikacji, charakteryzujący się najmniejszą dynamiką zmian N. Sieciowaniu ulegają białka niskocząsteczkowe i/lub białka zawarte w obszarach o utrudnionej penetracji TA. Skutkiem wydłużenia czasu modyfikacji tkanek jest silniejsze usieciowanie uzyskanego biomateriału.

Podsumowanie

Wyniki uzyskane w niniejszej pracy sugerują, że wielkości naprężeń powstających w tkance osierdzia świni podczas jej modyfikacji za pomocą TA mogą decydować o stabilności mechanicznej tak wytworzonych biomateriałów w warunkach in vivo. Czas modyfikacji tkanek warunkuje otrzymanie biomateriału o określonych właściwościach wytrzymałościowych. Zastosowana procedura badań wytrzymałościowych może być przydatna w doborze substancji sieciującej, a także w optymalizacji warunków utrwalania tkanek osierdzia (czas, temperatura, stężenia odczynników).

Podziękowanie

Praca finansowana przez Śląską Akademię Medyczną.

Piśmiennictwo References

[1] Cwalina B., Wilczok T., Bogacz A., Pawlus-Łachecka L., Nawrat Z., Religa Z. Physical properties of native and chemically modified pericardial tissues. Abstr. 3rd Congress of Chemical Technology "The Chemical Technology at the Change of the Century" (2000) Gliwice, p. 213.
[2] Heijmen F.H., du Pont J.S., Middelkoop E., Kreis R.W., Hoekstra M.J. Cross-linking of dermal sheep collagen with tannic acid. Biomaterials (1997) 18: 749-754.
[3] Jayakrishnan A., Jameela S.R. Glutaraldehyde as a fixation in bioprostheses and drug delivery matrices. Biomaterials (1996) 17: 417-484.
[4] Jorge-Herrero E., Fernandez P., Turnay J., Olmo N., Calero P., Garcia R., Freile I. Influence of different chemical cross-linking treatments on the properties of bovine pericardium and collagen. Biomaterials (1999) 20: 539-545.
[5] Khor E. Methods for the treatment of collagenous tissue for bioprothesis. Biomaterials (1997) 8: 95-105.
[6] Moore M.A. Pericardial tissue stabilized by dye-mediated photooxidation. A review article. J. Heart Valve Disease (1997) 6: 521-526.
7] Nimni M.E., Cheung D., Strates B., Kodama M., Sheikh K. Chemically modified collagen: a natural biomaterial for tissue replacement. J. Biomed. Mater. Res. (1987) 21: 741-771.
[8] Schmidt C.E., Baier J.M. Acellular vascular tissues: natural biomaterials for tissue repair and tissue engineering. Biomaterials (2000) 21: 2215-2231.
[9] Stevens, Lowe. Histologia. PZWL (2000) Warszawa
[10] Sung H.W., Chang Y., Chiu C.T., Chen C.N., Liang H.C. Crosslinking characteristics and mechanical properties of bovine pericardium fixed with a naturally occuring crosslinking agent. J. Biomed. Mater. Res. (1999) 47: 116-120.
[11] Thoma R.J., Phillips R.E. The role of materials surface chemistry in implant device calcification: a hypothesis. J. Heart. Valve Dis. (1995) 4: 214-221.
[12] Weadock K.S., Miller E.J., Keuffel E.L., Dunn M.G. Efect of physical crosslinking methods on collagen-fiber durability in proteolytic solutions. J. Biomed. Mater. Res. (1996) 32: 221-226.

NIEMETALICZNY KOMPOZYTOWY IMPLANT DLA REKONSTRUKCJI TCHAWICY - BADANIA WSTĘPNE

Scierski T.*,., Pilch J.* , Błażewicz S.**, Konieczna B**
*I ENT Klinika, Śląska Akademia Medyczna, Katowice
**Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Streszczenie

Powodzenie w rekonstrukcjach laryngologicznych z zastosowaniem implantu ogranicza fakt, że charakterystyka biomechaniczna zastępowanej tkanki znacznie różni się od materiału syntetycznego. Praca poświęcona jest ocenie złożonej charakterystyki mechanicznej naturalnej tchawicy w celu opracowania odpowiedniego tworzywa do jej rekonstrukcji. Próbki tkanki wycięte z tchawicy były również poddane badaniom. Wyniki badań wykazały znaczącą anizotropię właściwości mechanicznych tchawicy. Do

NONMETALLIC COMPOSITE IMPLANT FOR TRACHEAL RECONSTRUCTION - PRELIMINARY STUDY

Scierski T.*,., Pilch J.* , Błażewicz S.**, Konieczna B**
*The firt ENT Clinic, Silesian Medical Academy, Katowice
**Faculty of Materials Engineering and Ceramics, University of Mining and Metallurgy, al Krakow

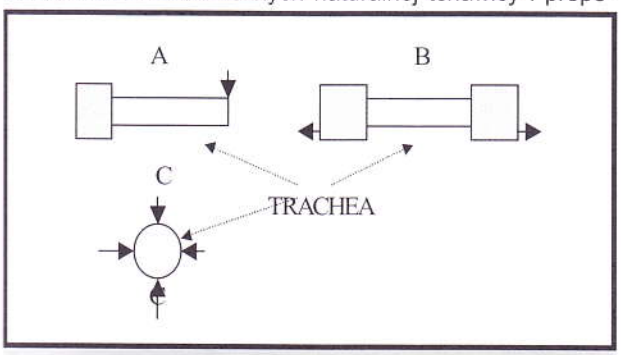
Abstract

The success of material implant in the laryngeal reconstructions is limited by the fact that the biomechanical characteristic of replaced tissue is distinctly different from synthetic material. The work is devoted to evaluation of complex mechanical characteristic of natural trachea before designing the proper synthetic substitute. Various mechanical tests were conducted to study the mechanical behavior of total trachea. Samples of tissue cut out from the trachea were also examined. The results revealed strong anisotropic mechanical properties of trachea. Composite materials made from carbon fibers and biocompatible and biostable polysulfone are consid-

wykonania takiego implantu autorzy pracy rozważają wykorzystanie materiału kompozytowego z włókien węgiel węglowych oraz biozgodnego i biostabilnego polisulfonu.

Wprowadzenie

Powodzenie w rekonstrukcji tchawicy z użyciem protezy uzależnione jest od spełnienia szeregu wymogów takich jak odpowiednia jej elastyczność i nieściśliwość, pełna integracja z otoczeniem tkankowym, epitializacja wewnętrznej powierzchni protezy dla skutecznego usuwania wydzieliny tchawiczno- oskrzelowej, a także biologiczna trwałość i niekarcinogenność [1,2,3]. Chorzy z urazami tchawicy lub z chorobami nowotworowymi tchawicy leczeni są często chirurgicznie. W ostatnich latach dokonano wielu prób w rekonstrukcjach tchawicy z zastosowaniem materiałów syntetycznych takich jak silastik, Teflon i bioszkło. Mimo tych doświadczeń rezultaty praktyczne są dalekie od oczekiwań [4]. Problemy dotyczyły migracji, niewystarczającej fiksacji protez, odrzutów i infekcji. Jedną z głównych przyczyn niepowodzeń tych doświadczeń było niedopasowanie właściwości mechanicznych syntetycznego tworzywa i tchawicy. Ponadto, materiał protetyczny na tchawicę powinien wykazywać pewną aktywność biologiczną w swojej wewnętrznej części. Celem tej pracy jest ocena właściwości mechanicznych naturalnej tchawicy i propozycja opracowania protezy tchawicy.



RYS.1.

FIG.1. Mode of mechanical testing of the trachea A-bending, B-stretching, C-compression

Materiały i metody

Badania mechaniczne przeprowadzono na tchawicy owcy jako modelu doświadczalnym. W pierwszej fazie badań wykonano charakterystyki mechaniczne całej tchawicy umocowując ją w uchwytach maszyny wytrzymałościowej Zwick - 1435, RYS.2. Badania wykonano stosując różne typy obciążeń, bez zniszczenia próbki, jak to pokazano na RYS.1. Typowy przebieg zależności siły ściskającej od odkształcenia przedstawia RYS. 3 (typ obciążenia odpowiadający RYS.1C). Tchawica ściskana była w różnych kierunkach do osiągnięcia zawsze tej samej wartości deformacji równej 10 mm. Jak wynika z tego rysunku, w zależności od kierunku obciążania uzyskuje się różne wartości sił ściskających. Świadczy to o anizotropowej budowie tkanek tchawicy. Proponowana proteza tchawicy zostanie wykonana z kompozytu w formie trójwarstwowego laminatu, zbudowanego z włókien węglowych i żywicy polisulfonowej. Oba składniki kompozytu zostały przebadane wcześniej i uznane jako biozgodne [5]. Żywica polisulfonowa charakteryzuje się doskonała trwałością, jest nierozpuszczalna w płynach ustrojowych i nie daje odczynu ciała obcego [6].

ered to manufacture such an implant.

Introduction

Successful prosthetic reconstruction of the trachea demands fulfillment of several requirements including providing a flexible noncompressible airway, complete incorporation of this structure into the recipient's surrounding tissue, epithelization of the lumen to achieve effective removal of tracheobronchial secretions, and being clinically stable and noncarcinogenic [1,2,3]. Patients with ailments associated with tracheal injury or tumors are often treated surgically. In the decade there have been made attempts with synthetic materials applied in trachea reconstruction such as silastic, Teflon and bioglass [4]. However, in spite of several attempts with the use of single synthetic materials for reconstructive surgery of trachea, most of those have been resulting unsatisfactory. The complications were migration, non- sufficient fixation of prostheses, ulceration, rejection or infection. One of the main reasons of the unsatisfactory results of these experiments was a distinct mismatch of the mechanical properties of natural and synthetic materials. Moreover, tracheal material prosthesis should manifest some degree of surface activity in its inner part. The purpose of this work was an assessment of biomechanical characteristic of natural trachea and concept of tracheal prosthesis.

Materials and Methods

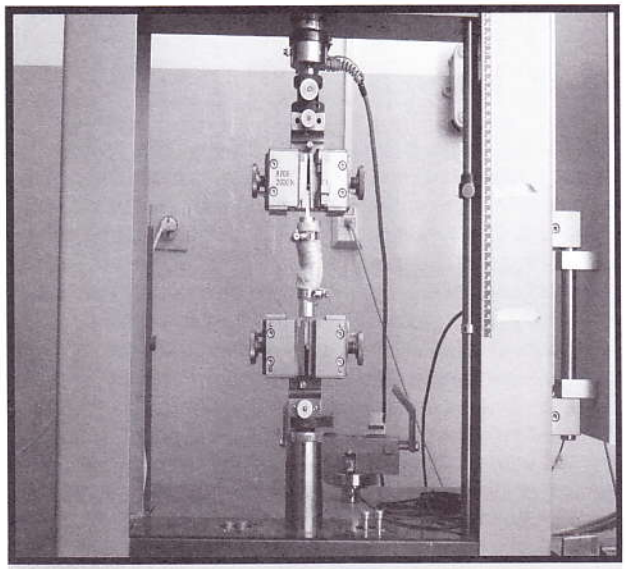
In order to design and to manufacture the composite for implant, natural trachea of the sheep was analyzed from mechanical viewpoint. The mechanical assessment of the ovine trachea as experimental model has been made. At the beginning the total trachea has been fixed in the grips of testing machine (Zwick model -1435) (FIG.2). Various mechanical modes of loadings were applied on the tissue samples, as it is shown in the FIG.1. Typical relation between the compression force and deformation of the trachea during the test (mode C according to FIG.1) in shown in the FIG.3. The trachea was compressed in different directions to obtain the same values of deformation (10mm) without destroying the sample. As it indicates from these relationships, depending on the direction of the compression the forces required to reach the same deformation are different. Thus, significant anisotrophic structure of the tissue is revealed. The proposed prosthesis will be manufactured from three-layer laminate made of different carbon fibres and polisulfone resin. These components of composite have been medically earlier verified and are biocompatible [5]. The resin used in this study is remarkably stable, insoluble in tissue fluid and elicits virtually no foreign body response [6].

Conclusions

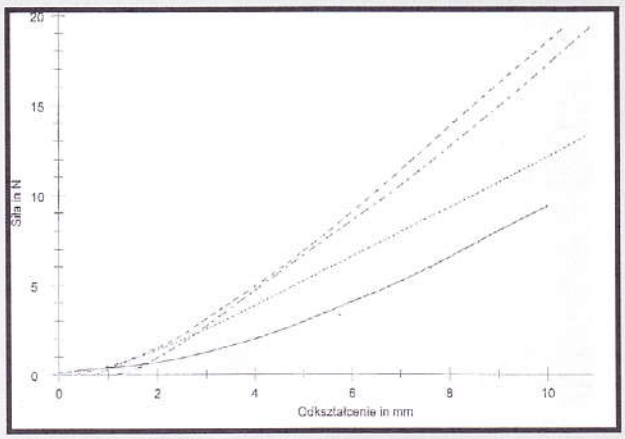
Mechanical analysis of the total trachea and the tissues cut from trachea indicates that this organ consists of tissues with significant anisotropic mechanical parameters. Thus, the clinical attempts with the use of single phase materials particularly having isotropic properties for tracheal reconstruction or replacement, can give a risk of unsatisfactory final result.

Acknowledgments

Financial support in part form the State Committee for Scientific Research under the research grant No.PBZ/KBN/13/T08/99



RYS.2. Urządzenie laboratoryjne do badań mechanicznych z zamocowaną w uchwytach tchawicą owcy (test rozciągania
FIG. 2. Laboratory machine for mechanical testing with ovine trachea in the grips (tensile test)



RYS.3. Siła ściskająca w zależności od deformacji naturalnej tchawicy
FIG.3. Compressive force versus deformation of natural trachea

Wnioski

Mechaniczna analiza całej tchawicy i tkanek pobranych z tchawicy wskazuje , że charakteryzuje się ona anizotropowymi mechanicznymi parametrami. Stąd wniosek, że kliniczne próby nie powinny być prowadzone z użyciem syntetycznych substytutów zbudowanych z pojedynczych faz materiałowych lub materiałów izotropowych

Podziękowania

Praca finansowana częściowo przez Komitet Badań Naukowych - projekt zamawiany nr PBZ/KBN/13/T08/99

Piśmiennictwo References

[1] Belsley R., Resection and reconstruction of intrathoracic trachea, Brit. J.Surg., 38,200, 1950
[2] Tamer H., Vedat O., Guven Y., Taric S., Ahmet K., Ann.Otol. Rhinol Laryngol, 109, 2000
[3] Bayley BJ., Camp F.A., Current concept in reconstruction of the cervical trachea, Am. Surg., 1996, 35,153-165
[4] Hunsaker D., Martin P., Allergic reaction to solid silicone implant in medical thyroplasty, Otolaryngol. Head. Neck. Surg., Dec, 113,6,782-784
[5] Blazewicz M., Blazewicz S., Konieczna B., Pamula E., New materials for laryngology Engineering of Biomaterials, 14, IV, 2001,
[6] Kazuhiko I., Kikuko F., Yasuhiko I., Nobuo N., Modification of polysulfone with phospholipid polymer for improvement of the blood compatibility, Biomaterials 20,1545-51, 1999

ZASTOSOWANIE METODY ZOL-ŻEL W PRAKTYCE DENTYSTYCZNEJ

Halina Matraszek*, Anna Stoch**, Czesława Paluszkiewicz**, Alicja Brożek**, Elżbieta Długoń**
*Katedra Protetyki Stomatologicznej, Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie
**Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Prezentowana praca dotyczy możliwości wykorzystania mocnego wiązania metal-ceramika użytecznego w protetyce stomatologicznej, otrzymywanego na drodze preparatyki "miękkiej" tzn. metodą zol-żel. Materiały wykorzystane w badaniach to nisko-topliwa porcelana dentystyczna Triceram i próbki tytanu Ti1/077 Rematitan wyprodukowane przez Dentaurum Co. Z metalicznego tytanu odlewano dwa rodzaje próbek: cienkościenne podbudowy koron protetycznych oraz prostopadłościenne płytki o wym. 25x3x0.4 mm.
W wykonawstwie laboratoryjnym metalowych konstrukcji protetycznych z metalu, na początku powierzchnię metalu

APPLICATION OF THE SOL-GEL METHOD IN DENTAL PRACTICE

Halina Matraszek*, Anna Stoch**, Czesława Paluszkiewicz**, Alicja Brożek**, Elżbieta Długoń**
*Department of Establishment of Dental Prosthetics, Collegium Medicum, Jagiellonian University, Kraków
**Department of Silicate Chemistry and Macromolecule Compounds, University of Mining and Metallurgy, Kraków

Presented paper concerns possible application of strong metal-ceramic joints useful in the stomatological prosthetics, obtained by one of the "soft" methods of preparation, i.e. by the sol-gel deposition. Materials studied were low-melted dental porcelain Triceram and titanium samples Ti1/077 Rematitan, both made by Dentaurum Co. Titanium was molded into two kinds of samples: thin-wall supports of prosthetic crown and rectangular plates 25x3x0.4 mm.
In the laboratory production of prosthetic devices from metals, at the beginning their surface is sand-blasted and then is faced by ceramic porcelain. As the result, between ceramic porcelain and metal, the intermediate layer is formed,

poddaje się piaskowaniu a następnie licuje się porcelaną. W wyniku tego, pomiędzy ceramiczną porcelana a metalem, tworzy się warstwa pośrednia, która jest odpowiedzialna za przyczepność porcelany do metalowego podłoża. Jednakże czasami warstwa ta nie wytworzy się w sposób właściwy na całej powierzchni i połączenie porcelany z metalową konstrukcją protetyczną posiada niewystarczającą wytrzymałość mechaniczną. Porcelana ma wtedy skłonność do odpadania.

W badaniach naszych, w celu wytworzenia nowej powierzchni na granicy metaliczny tytan - nisko topliwa porcelana dentystyczna, powierzchnia tytanu została pokryta cienką powłoką metodą zol-żel. Zastosowano dwa rodzaje zoli: (1) zol krzemionkowy i (2) zol glinowo-tytanowy z dodatkiem lantanu. Skład fazowy uzyskanych powłok badano metodą spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Mikroanalizę rentgenowską zastosowano do badania składu chemicznego (EDS) a mikroskopię skaningową (SEM) do badania morfologii powłok.

Zol krzemionkowy otrzymano przez hydrolizę czteroetoksysilanu (TEOS) z dodatkiem HCl jako katalizatora. TEOS rozcieńczano alkoholem etylowym a następnie dodawano wodę w proporcji H_2O : TEOS = 4 : 1.

Zol glinowy przygotowano jako zol bemitowy AlOOH zgodnie z publikacją Yoldasa [1].

Zol tytanowy otrzymano przez hydrolizę jego propoksylowej pochodnej Ti $(C_3H_7O)_4$, stosując alkohol izopropylowy jako rozcieńczalnik a kwas azotowy jako katalizator.

Zol glinowo-tytanowo-lantanowy otrzymywano przez zmieszanie zolu glinowego i tytanowego w takich proporcjach, aby końcowe stężenie tlenku glinu wynosiło 3.0 % wagowych, tlenku tytanowego 0.85 % wag. i tlenku lantanu 0.08 % wagowych. Lantan dodawano bezpośrednio do mieszaniny w formie azotanu lantanu. Zol homogenizowano mieszadłem ultradźwiękowym.

Próbki tytanu pokrywano techniką wynurzeniową ze stałą prędkością wynoszącą 20 cm/min a grubość powłoki regulowano przez stosowanie wielokrotnego wynurzania. Po nałożeniu filmu próbki suszono i wygrzewano w temp. 500 °C i 750 °C w atmosferze argonu. Wygrzewanie usuwa wodę i pozostałości substancji organicznych, zagęszcza powłokę i zwiększa trwałość wiązania pomiędzy powłoką a podłożem [2].

Do analizy fazowej nałożonych filmów zastosowano mikrospektroskopię FTIR. Pomiary wykonano w środkowej podczerwieni na spektrometrze Excalibur podłączonym do mikroskopu (w podczerwieni) UMA-500 wyposażonego w video-kamerę.

Na RYS.1A przedstawiono widma absorpcyjno-refleksyjne powłoki krzemionkowej na płytce tytanowej. Widma a, b, c, d pochodzą z różnych obszarów mikro-powierzchni. Kształt i intensywność pasm absorpcyjnych w tych widmach ujawniają amorficzny charakter warstwy krzemionkowej; which is responsible for the adhesion of porcelain to supporting metal. However, sometimes this layer is not well developed and the porcelain is getting detached.

For the creation of a new interface between titanium metal and low melting porcelain in this study titanium samples were precoated by the sol-gel technique. Two types of sols were used: (1) silica sol and (2) alumina- titania sol with a lanthanum addition. A phase composition of the obtained coatings was determined by infrared spectroscopy (FTIR). An X-ray microanalysis (EDS) was used for chemical analysis and a scanning electron microscopy (SEM) gave morphology of the coatings.

Silica sol was obtained by hydrolysis of tetraethoxysilane (TEOS) with addition of HCl as a catalyst. TEOS was diluted with ethyl alcohol and then water was added in the proportion H_2O : TEOS = 4:1.

Alumina sol was prepared as boehmite sol AlOOH according to Yoldas [1].

Titania sol was prepared by hydrolysis of titanium propoxide Ti $(C_3H_7O)_4$ using isopropyl alcohol for dilution and nitric acid as the catalyst.

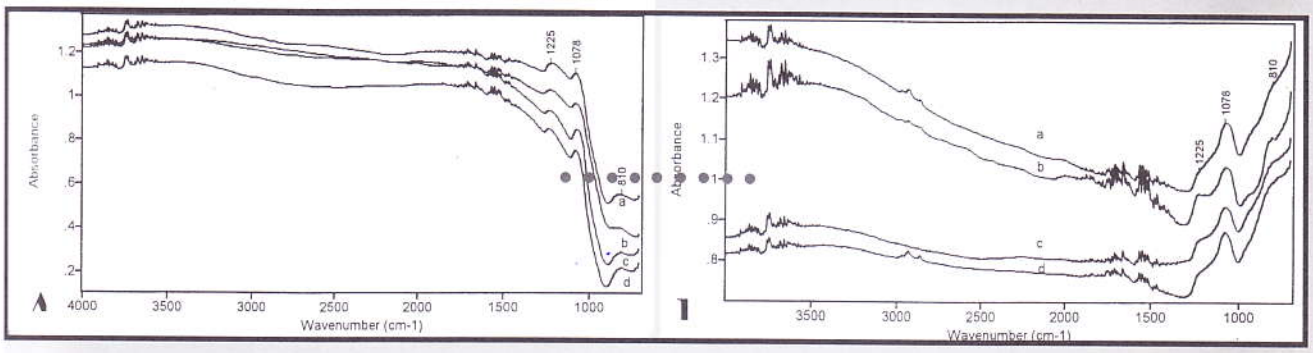
Alumina-titania-lantanum sol was obtained by mixing alumina and titania sol in such a proportion, that final concentration of alumina was 3.0 % wgt, titania 0.85 % wgt and lanthanum 0.08% wgt. Lanthanum was added directly in the form of lanthanum nitrite La $(NO_3)_2.6H_2O$. The sol was ultrasonically homogenized.

Titanium samples were obtained by dip-withdrawal technique of coating with constant speed 20 cm/min. Thickness of the deposit was controlled by multiple dipping. After the deposition was completed, the samples were dried and annealed at 500°C and 750°C in the argon atmosphere. The heating removed water and all residual organic substances, densified the deposit and increased an extent of its bonding with the substrate [2].

The FTIR micro-spectroscopy was applied to phase analysis of deposited films. The measurements were done in the mid infrared region using the Excalibur spectrometer and infrared microscope UMA-500 equipped with automatic xy-stage and video camera.

Absorption-reflection spectra of the silica film on the titanium rectangular plate are shown in FIG.1A. The spectra were taken from different micro-surfaces. The shape and intensity of absorption bands in The spectra a,b,c,d revealed the IR bands at about 810 cm^{-1} assigned to bending modes of O-Si-O bond and the band at about 1078 cm^{-1} (stretching vibration of Si-O bond) as well as the bands at about 1250 cm^{-1}. Since they were weak and wide like in the amorphous silica, this effect has proved also amorphous character of the silica deposits. Similar conclusion can be drawn from the IR spectra shown on FIG.1B (a, b, c, d).

The amorphous or very low crystalline character of silica deposits is associated with their good chemical reactivity,



RYS.1. Absorpcyjno-refleksyjne widma FTIR warstwy krzemionkowej, wykonane metodą mikro-spektroskopii, w obszarach a, b, c, d badanej powierzchni (250x250 mm): A) prostokątna płytka tytanowa; B) tytanowa korona.
FIG. 1. FTIR absorption-reflection spectra of silica film from different areas: a, b, c, d of the sample (250x250 mm) using micro-spectroscopy: A) rectangular titanium plate, B) titanium crown.

pasmo IR przy ok. 810 cm^{-1} przypisuje się drganiom zginającym wiązanie O - Si - O a pasm z maksimum przy ok. 1078 cm^{-1} podobnie jak przy 1250 cm^{-1} są słabe i rozmyte, podobnie jak w amorficznej krzemionce. Te same wnioski można wyciągnąć analizując widma IR pokazane na RYS.1B (a,b,c,d).
Amorficzny lub bardzo nisko krystaliczny charakter warstw krzemionkowych sprzyja ich dalszej, dobrej chemicznej reaktywności z emalią porcelanową dając wiązanie o dużej mechanicznej wytrzymałości. [3].

Wnioski

Metoda zol-żel w połączeniu z techniką wynurzeniową stanowią sposób postępowania, w którym wytwarzanie amorficznych, przyczepnych warstw wstępnych na tytanie, umożliwia tworzenie się dobrych złączy w dentystycznych aparatach protetycznych. Powłoki wstępne mogą reagować z emalia porcelany, poprawiając przyczepność warstwy ceramicznej do podkładu tytanowego, pozwalają uzyskiwać dobrą wytrzymałość mechaniczną wiązania metal-ceramika.

which favors formation of the joint between silica sublayer and porcelain enamel revealing good mechanical strength [3].

Conclusions

The sol-gel method associated with the deep-coating technique are presenting procedure which by formation of amorphous, adhesive precoatings on titanium, enable preparation good joints in dental devices
Described precoatings can react with porcelain enamel, enhancing adhesion of the ceramic layer to the titanium support and resulting in the good mechanical strength.

Piśmiennictwo References

[1]. B. E. Yoldas, Ceramic Bulletin, 54, No3 (1975) 289
[2]. A. Stoch, W. Lejda, A. Rakowska, "Silica xerogel multicomponent coatings on metal substrates", Metallurgy And Foundry Engineering 18, No 2 (1992) 233.
[3]. H. Matraszek, PH Dissertation, Collegium Medicum-Jagiellonian Univ, Kraków 2002.

REAKCJA TKANEK NA TWORZYWA AKRYLOWE W BADANIACH NA SZCZURACH SZCZEPU WISTAR

Ewa Sobolewska
Zakład Protetyki Stomatologicznej
Pomorskiej Akademii Medycznej w Szczecinie

Streszczenie

Wykonanie dobrej protezy jest uzależnione od dobrego materiału podstawowego. Współczesna protetyka stomatologiczna dysponuje szeroką gamą materiałów, które mogą być wykorzystane w rehabilitacji układu stomatognatycznego. Każdy materiał, który będzie miał kontakt ze środowiskiem jamy ustnej, musi być poddany serii badań biologicznych, chemicznych i fizycznych, aby wykluczyć jego szkodliwe działanie na organizm. Duża obecnie różnorodność tworzyw akrylowych skłoniła autorkę do podjęcia próby oceny najczęściej stosowanych w Zakładzie Protetyki Stomatologicznej PAM mas akrylowych. Ocena ta będzie pozwalała na wybranie tworzywa o najlepszych właściwościach fizyko-chemicznych.

Słowa kluczowe: *tworzywa akrylowe-reakcja tkankowa-porównanie wyników.*

Wprowadzenie

Współczesna protetyka stomatologiczna dysponuje szeroką gamą materiałów, które mogą być wykorzystane w trakcie rehabilitacji układu stomatognatycznego. Materiały te służą do: rekonstrukcji uszkodzonych twardych tkanek zębów, wykonania stałych i ruchomych uzupełnień prote-

TISSUE REACTION TO ACRYLIC RESIN MATERIALS IN STUDIES CARRIED OUT ON WISTAR STRAIN RATS

Ewa Sobolewska
Department of Prosthetic Dentistry
Pomeranian Medical Academy in Szczecin

Abstract

The preparation of a good prosthetic denture depends on the use of a good base material. Present-day prosthetic dentistry has at its disposal a wide range of materials, which can be used in the rehabilitation of the stomatognathic system. Every material that will be in contact with the environment of the oral cavity must undergo a series of biological, chemical and physical tests, to exclude its damaging effect to the organism. A wide variety of acrylic materials actually accessible inclined the author to undertake an assessment of acrylic resin materials most often used in the Department of Prosthetic Dentistry of the Pomeranian Medical Academy. This assessment will allow selecting the material, which has the best physical and chemical properties.

Index words: *acrylic materials, tissue reaction, comparison of results.*

Introduction

Present day prosthetics has at its disposal a wide range of materials, which can be used in the rehabilitation of the stomatognathic system. These materials are used in the reconstruction of damaged tooth tissues, in preparation of

tycznych, czy też do odbudowy brakujących zębów lub fragmentów kości wyrostków zębodołowych za pomocą wszczepów [7,21]. Wykonanie dobrej protezy bez dobrego materiału podstawowego jest niemożliwe. Nieodpowiedni materiał podstawowy może wywołać w organizmie pacjenta groźne dla jego życia procesy chorobowe i zniweczyć najbardziej nawet racjonalne planowanie leczenia protetycznego. Tak więc wprowadzenie do jamy ustnej uzupełnień protetycznych oznacza dla organizmu krótko-lub długotrwały kontakt z obcymi materiałami. W następstwie tego tworzą się warunki do wystąpienia niezgodności miedzy tzw. gospodarzem i zastosowanym materiałem protetycznym. Możliwości odrzucenia ciała obcego są różnorodne- od zmian organicznych do psychogennej nieakceptacji. Długotrwałe użytkowanie protez akrylowych może więc wywołać zmiany miejscowe, wynikające z kontaktu błony śluzowej jamy ustnej z płytą protezy, a czasem także zmiany ogólnoustrojowe. Wpływ tych materiałów na organizm uzależniony jest w większości przypadków od ilości pozostałego, niespolimeryzowanego wolnego monomeru [15, 16].

Mnogość i różnorodność tworzyw akrylowych dostępnych obecnie na rynku stwarza problem z racjonalnym ich wyborem, stosownie do zamierzonego klinicznie zadania. A zatem, czym się kierować przy wyborze materiału protetycznego, jaki materiał uznać za dobry? Najogólniej rzecz biorąc, przez dobry materiał podstawowy należy rozumieć przede wszystkim materiał nieszkodliwy, trwały w środowisku jamy ustnej, wytrzymały na działanie sił nacisku powstających przy żuciu, łatwy w obróbce, niezbyt drogi i estetyczny, czyli nieszpecący pacjenta. Każdy materiał, który będzie miał kontakt ze środowiskiem jamy ustnej, musi być poddany serii badań biologicznych, chemicznych i fizycznych, aby wykluczyć jego szkodliwe działanie na żywy organizm. Stosowanie nowych generacji tworzyw akrylowych do uzupełnień protetycznych wymaga skrupulatnej oceny działań niepożądanych miejscowych oraz ogólnych. Nietolerancja materiałów w stomatologii jest zjawiskiem coraz częściej pojawiającym się w praktyce klinicznej. Częste występowanie objawów stomatopatii protetycznych błony śluzowej jamy ustnej u pacjentów po wykonaniu uzupełnień protetycznych wymaga wyjaśnienia przyczyny tego stanu oraz rozwiązania problemu toksyczności poszczególnych materiałów stosowanych do wykonania płyt protez; zwłaszcza, że tworzywo protez w jamie ustnej narażone jest na działanie różnego typu substancji chemicznych w pokarmach, a także na drastyczne różnice temperatur (np. lody, gorąca kawa). W tym celu podjęto badania reakcji tkanek żywych na stosowane w protetyce stomatologicznej tworzywa akrylowe.

Materiał i metodyka

W Zakładzie Protetyki Stomatologicznej PAM wykonano płytki z najczęściej stosowanych tworzyw akrylowych: Vertex R.S., Superacryl, szybkopolimeryzujący Vertex S.C. oraz akryl plastyfikowany Vertex Soft. Dodatkowo oceniano masę silikonową Molloplast B, którą dość powszechnie stosuje się przy wykonywaniu protez obturatorów. Materiał ten stanowił grupę porównawcza dla mas akrylowych. Proces polimeryzacji wymienionych tworzyw przeprowadzono ściśle według zaleceń producentów. Kontroli prawidłowości polimeryzacji dokonano posługując się analizą termodynamiczną poszczególnych płytek za pomocą aparatu DSC firmy Perkin-Elmer. Wykonano różnicową kalorymetrię skaningową i określono temperaturę zeszklenia dla poszczególnych tworzyw [14,18,27]. Badania reakcji tkankowej na najczęściej stosowane w protetyce stomatologicznej tworzywa akrylowe przeprowadzono na 60 białych szczurach szczepu Wistar, płci żeńskiej. Wszystkie zwierzęta podzielono na sześć grup, po 10 sztuk każda: I gru-

fixed and removable prosthetic dentures and also in the reconstruction of missing teeth or bone fragments of the alveolar process by applying implants [7,21]. Preparation of a good prosthetic denture without a good base material is not possible. An inappropriate base material can cause harmful and serious processes in the patient's organism and complicate even the most rational prosthetic treatment planning. Placement of a prosthetic appliance in the oral cavity means that it is going to have a short or long contact with a foreign body. As a result conditions are created which allow for an incompatibility to occur between the host and the used material. There are various possibilities of rejecting a foreign body, ranging from organic changes to psychogenic unacceptance. Long time use of acrylic dentures can cause local changes as a result of contact between the mucosa and denture base, sometimes changes can also be systemic. The influence of these materials on the organism is in most cases dependent on the amount of residual, not polymerized, monomer.

The multitude and variety of available acrylic materials creates a problem with a rational choice appropriate to the clinical case. Therefore, what should be taken into account while choosing a prosthetic material and which material can be acknowledged as good? In general a good base material is a material, which is not harmful, is stable in the environment of the oral cavity, resistant to forces exerted on chewing, simple in processing, not expensive and esthetic. Every material that has contact with the oral cavity environment, has to go through a series of chemical, physical and biological tests, to rule out its harmful effect on the living organism. The use of new generation acrylic materials for preparation of prosthetic appliances needs a precise assessment of local and systemic undesirable effects that these materials can cause. Material intolerance in dentistry is a more frequent phenomenon in the clinical practice. Frequent occurrence of prosthetic stomatitis symptoms in oral mucosa of patients with prosthetic appliances needs an explanation of the cause of this condition and a solution to the problem of toxicity of materials used in the preparation of dentures; particularly that the material present in the oral cavity is exposed to different chemical substances from food and also to drastic temperature changes (e.g. ice-cream, hot coffee). Therefore examination of living tissue reaction to acrylic resin materials used in prosthetic dentistry was undertaken.

Material and method

In the Department of Prosthetic Dentistry of the Pomeranian Medical Academy acrylic plates were prepared from the most often used acrylic materials: Vertex R.S., Superacryl, self-curing Vertex S.C. and pastified acrylic material Vertex Soft. Additionally a silicon material Molloplast B was assessed which is commonly used in the preparation of prosthetic obturators. This material was used as a comparative group. The process of polymerization was carried out precisely according to the producer's indications. Control of the polymerization process was carried out by a thermodynamic analysis of every specimen with the use of DSC apparatus (Perkin-Elmer). Differential scanning calorimetry was carried out and glace transition temperature was registered for all materials [14,18,27]. Tissue reaction to the most often used acrylic materials in prosthetic dentistry was examined on 60 white Wistar female rats. All animals were divided into six groups, 10 rats each: I - control group, II - Molloplast B acrylic plates (comparative group), III - Vertex Soft acrylic plates, IV - Vertex R.S. acrylic plates, V - Vertex S.C. acrylic plates, VI - Superacryl acrylic plates. Sterile acrylic plates were implanted in rats under general anaesthesia. The animals were observed for 6 weeks, weighted every 2 weeks.

pa-kontrolna, II grupa (porównawcza)-z płytkami z Molloplastu B, III grupa-z płytkami z Vertex Soft, IV grupa-z płytkami z Vertex R.S., V grupa-z płytkami z Vertex S.C., VI grupa- z płytkami z Superacrylu. Sterylne płytki wszczepiano szczurom w znieczuleniu ogólnym. Zwierzęta poddano obserwacji przez okres 6 tygodni, ważono co 2 tygodnie.

Po 6 tygodniach szczury usypiano eterem i dokonywano sekcji. Podczas narkozy otwierano klatkę piersiową szczura i pobierano krew z serca. Z próbek pobranej krwi wykonano morfologię krwi obwodowej i próby wątrobowe. Analizy tej dokonano, aby określić ewentualną ogólnoustrojową toksyczność tworzyw akrylowych. Podczas sekcji pobierano wycinki z tkanek otaczających wszczepioną płytkę, tj. z błony śluzowej policzka, ślinianki przyusznej po stronie wszczepionej płytki oraz węzłów chłonnych szyjnych. Następnie w Zakładzie Patomorfologii klinicznej WS PAM wykonano preparaty histologiczne, które oceniano w różnych powiększeniach w mikroskopie świetlnym.

Wyniki

Wyniki badań prawidłowości procesu polimeryzacji

Analizując uzyskane krzywe DSC (Differential Scanning Calorimetry) poliakrylanów, stwierdzono, że wszystkie badane poliakrylany wykazują temperatury zeszklenia w zakresie 76,51-125,79 C. Temperatura zeszklenia stanowi dla polimerów amorficznych granicę, powyżej której właściwości fizyczne i użytkowe termoplastów amorficznych ulegają znacznemu pogorszeniu. W odniesieniu do badanych akrylanów wartości jej leżą znacznie powyżej temperatur mogących występować w jamie ustnej. Z krzywych tych wynika również, że reakcje polimeryzacji przebiegły w pełni.

Wyniki badań makro-i mikroskopowych błony śluzowej policzka, węzłów chłonnych szyjnych i ślinianki przyusznej

Węzły chłonne szyjne po wycięciu oceniano makroskopowo oraz ważono je (TABELA 1). Największy przerost węzłów chłonnych szyjnych stwierdzono w grupie V, tj. w grupie z płytkami z Vertex S.C.(średnia masa 133,3+26,6 mg0, a najmniejszy w grupie VI z płytkami z Superacrylu(średnia masa 32,9+14,6 mg).

Grupa Group	Średnia Mean	SD Standard deviation	Minimum Minimum	Maksimum Maximum
I	70,0	51,5	11,0	188,0
II	75,8	31,9	33,0	132,0
III	74,0	79,6	30,0	290,0
IV	63,2	16,7	40,0	89,0
V	133,3	26,6	89,0	173,0
VI	32,9	14,6	19,0	62,0
SD-odchylenie standardowe/standard deviation				

TABELA 1. Masa węzłów chłonnych szyjnych (w mg) w dniu sekcji
TABLE 1. The mass of cervical lymphatic nodes (in mg) at the moment of dissection

Ocena preparatów histologicznych w mikroskopie świetlnym

Grupa I-kontrolna

Błona śluzowa policzka-w grupie kontrolnej nacinano błonę śluzową policzka i zakładano szew z nici samo rozpuszczalnych, aby wyeliminować reakcję tkanek na szycie. Na granicy skóry i błony śluzowej występuje strefa składająca się z małych histiocytów, komórek limfoidalnych oraz nielicznych neutrofilów.

After 6 weeks the rats were put to sleep using ether and dissectioned. While anaesthetized the rats chest was opened and blood was taken from the heart. From blood samples peripheral blood morphology and liver tests were carried out. This analysis was carried out to determine the eventual systemic toxicity of acrylic materials. During the dissection biopsy specimens were taken from tissues surrounding the implanted plates, buccal mucosa, parotid gland on the side of the implanted plate and lymphatic nodes. In the Department of Clinical Pathomorfology WS PAM histological specimen were prepared which were assessed in different light microscope magnifications.

Results

Results of the polymerization process properness.

Analyzing the obtained polyacrylics DSC (Differential Scanning Calorimetry) curves the glace transition temperature was found to be in the range of 76.51 to 125.79 C for all tested polyacrylics. The glace transition temperature is for the polyacrylics an amorphous limit, above which physical and usable characteristics considerably deteriorate. In reference to the tested acrylics the glace transition temperature values can be found much above the temperature values that are present in the oral cavity. The curves show that the process of polymerization was carried out completely.

Macro- and microscopic tests results of the buccal mucosa, lymphatic nodes and parotid gland.

Cervical lymphatic nodes after excision were assessed macroscopically and weighed (TABLE 1). The greatest hypertrophy of the cervical lymphatic nodes was found in group V - Vertex S.C. plates (mean mass 133.3+26.6 mg), the lowest in group VI - Superacryl plates (mean mass 32.9+14.6 mg).

A light microscope assessment of histological specimens.

Group I - control group

Buccal mucosa - in the control group the buccal mucosa was incised and absorbable surgical sutures were put in place as to eliminate tissue reaction. On the skin and mucosa border a zone was found consisting of small histiocytes, lymphoid cells and some neutrophiles.

Cervical lymphatic nodes: histological specimens did not differ from human lymphatic nodes; the only difference was an increased number of lacunar histiocytes and expanded reproduction centers of lymphatic nodes.

Parotid gland: a serous gland.

Group II (comparative) - Molloblast B plates

In all animals around the implanted plate a layer of connective tissue and presence of many small histiocytes, fibroblasts and lymphoid cells was found. The layer developed around the plates had characteristic parallel layers of collagen fibers (FIG.1). Microscopic picture of the mucosa surrounding the implanted plate did not differ from each other. Purulent, exudative inflammatory reactions were not found. Microscopic pictures of cervical lymphatic nodes and parotid glands did not differ from the pictures in the control group.

Group III - Vertex Soft plates

Among 8 animals in the surrounding of the implanted plate a thin layer of connective tissue could be seen with some fibroblasts, with no presence of other cells, also without giant multinuclear cells, foreign body type. Collagen fibers formed layers parallel to each other (FIG.2). In rats 9 and 10 an inflammatory granuloma was found with giant multinuclear cells, foreign body type. Histological pictures of cervical lymphatic nodes and parotid glands in this group did not differ from the control group.

Węzeł chłonny szyjny: obraz histologiczny nie różni się w zasadzie od węzła chłonnego ludzkiego; jedyną różnicą jest zwiększona liczba zatokowatych komórek histocytarnych i rozbudowane ośrodki rozmnażania grudek chłonnych.

Ślinianka przyuszna: ślinianka o obrazie gruczołu surowiczego.

Grupa II(porównawcza) z płytkami z Molloplastu B

U wszystkich zwierząt stwierdzono w otoczeniu wszczepionej płytki warstwę tkanki łącznej i obecność licznych małych histiocytów, fibroblastów i komórek limfoidalnych. Wytworzona wokoło płytek łącznotkankowa warstwa charakteryzowała się równoległymi pokładami włókien kolagenowych (RYS.1).

Obrazy mikroskopowe błony śluzowej w otoczeniu wszczepionej płytki w zasadzie nie różniły się od siebie. Nie stwierdzono ropnych, wysiękowych odczynów zapalnych. Obrazy mikroskopowe węzłów chłonnych szyjnych i ślinianek przyusznych nie różniły się od obrazów uzyskanych w grupie kontrolnej.

Grupa III z płytkami z Vertex Soft

U 8 zwierząt w otoczeniu płytki akrylowej widoczna była cienka warstwa tkanki łącznej z niezbyt licznymi fibroblastami, bez obecności innych komórek, w tym olbrzymich wielojądrowych typu ciała obcego. Włókna kolagenowe tworzyły warstwy do siebie równoległe (RYS.2). U szczurów nr 9 i 10 widoczne były ziarniniaki zapalne z komórkami olbrzymimi wielojądrowymi typu ciała obcego. Obrazy histologiczne węzłów chłonnych szyjnych i ślinianek w tej grupie nie różniły się od obrazów w grupie kontrolnej.

RYS.2. Pusta przestrzeń po wszczepionej płytve akrylowej z Vertex Soft (grupa III); w otoczeniu skąpe odczyny z komórek zapalnych i nieznaczne włóknienie; barwienie hematoksyliną i eozyną, pow.80x.

FIG.2. An empty space after implanted acrylic Vertex Soft plate (group III); surrounded by meagre reactions from inflammatory cells and slight fibrosis; staining with hematoxylin and eosin, magn.80x.

Grupa IV z płytkami z Vertex R.S.

U wszystkich badanych zwierząt tej grupy w otoczeniu wszczepionej płytki wytworzyła się rzekoma torebka z pokładu włókien kolagenowych, z wyraźnie zaznaczonym szkliwienieniem i obecnością mało licznych grup fibroblastów oraz małych histocytów. Komórki olbrzymie wielojądrowe występowały w postaci pojedynczych egzemplarzy. Węzły chłonne szyjne i ślinianki nie wykazywały odchyleń od obrazu grupy kontrolnej.

Grupa V z płytkami z Vertex S.C.

U 5 szczurów warstwa tkanki przylegająca do wszczepionej płytki akrylowej składała się z tkanki łącznej. Cienka warstwa komórkowa z małych histocytów oraz komórek limfoidalnych tworzyła bezpośrednią wyściółkę od strony wszczepionej płytki. W składzie komórkowym pojawiły się nie-

RYS.1. Miejsce po wszczepionej płytce z Molloplastu B (grupa II); w otoczeniu torebka rzekoma zbudowana z tkanki łącznej z nielicznymi komórkami limfoidalnymi, widać warstwowo ułożone włókna kolagenowe; barwienie hametoksyliną i eozyną; pow.200x.

FIG.1. Molloplast B (group II) implant plate locus; surrounded by a pseudocapsule built of connective tissue with a small amount of lymphoid cells; layered collagen fibres visible; staining with hematoxylin and eosin; magn.200x.

Group IV - Vertex R.S. plates

In all examined animals in this group in the surrounding of the implanted plate formed a pseudo capsule consisting of collagen fibers layers with clear hyalinization and the presence of small groups of fibroblasts and small histiocytes. There were observed single giant multinuclear cells. Cervical lymphatic nodes and parotid glands did not show deviation from the control group.

Group V - Vertex S.C. plates

In 5 rats the tissue layer adjacent to the implanted acrylic plate consisted of connective tissue. A thin small histiocyte and lymphoid cell layer formed an ependyma closest to the implanted plate. Among the cells some eosinocytes appeared. In 5 cases the microscopic picture showed many histiocytes, lymphoid cells, single neutrocytes and eosinocytes. Macroscopically in all rats appropriate lymphatic nodes were enlarged. Histologically a reactive proliferation of the lymphatic nodes with an enlargement of the lymphatic nodules was observed (FIG.3).

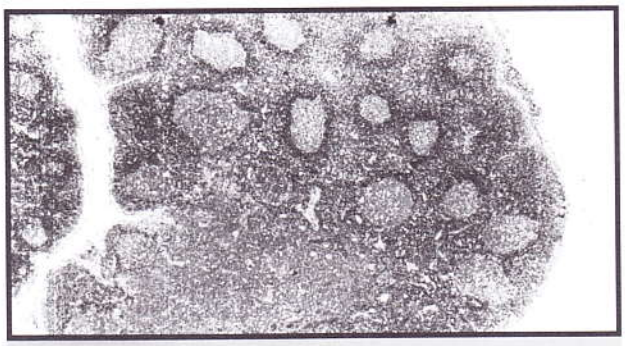
Group VI - Superacryl plates

In 4 animals the microscopic picture showed slight fibrosis and the presence of some multinuclear cells, foreign body type and small histiocytes. In the surrounding of the acrylic plate in the 4 other animals a connective tissue psuedo capsule was formed in abundance with a small number of fibroblasts and small histiocytes. No giant multinuclear cells, foreign body type, were found. In rat number 5 relatively abundant fibrosis was observed with the formation of a connective tissue psuedo capsule and cells lying in one layer directly in contact with the implanted plate (FIG.4). Cervical lymphatic nodes and parotid glands did not differ in the microscopic picture from the control group specimens.

Histological pictures in all groups did not differ from the picture of the control group specimens. Only in rats with Vertex S.C. plates a reactive proliferation of the cervical lymphatic nodes occurred with an enlargement of the lymphatic nodules.

Results of diagnostic examinations - blood analysis

Blood analysis showed that no significant differences appeared between the corresponding groups of rats with implanted acrylic plates and the control group and comparative group.



RYS.3. Grupa V z płytką Vertex S.C. - fragment węzła chłonnego, widać powiększone grudki chłonne; barwienie hematoksyliną i eozyną; pow.80x.
FIG.3. Group V Vertex S.C. plate - fragment of a lymphoid node, enlarged lymph nodules visible; staining with hemtoxylin and eosin; magn.80x.

liczne eozynofile. W 5 przypadkach w obrazie mikroskopowym widoczne były liczne histiocyty, komórki limfoidalne, pojedyncze neutrofile i eozynofile. Makroskopowo u wszystkich szczurów odpowiednie węzły chłonne były powiększone. Histologicznie stwierdzono odczynowy rozrost węzłów chłonnych z powiększeniem grudek chłonnych (RYS.3).

Grupa VI z płytkami z Superacrylu

U 4 zwierząt w obrazie mikroskopowym stwierdzono nieznaczne zwłóknienie i obecność nielicznych komórek wielojądrowych typu ciała obcego oraz małych histocytów. W otoczeniu płytki akrylowej u pozostałych czterech zwierząt łącznotkankowa pseudotorebka była obficie wytworzona, z niewielką ilością fibroblastów i małych histocytów. Nie wykryto komórek olbrzymich wielojądrowych typu ciała obcego. U szczura nr 5 stwierdzono stosunkowo obfite włóknienie z wytworzeniem pseudotorebka łącznotkankowej i komórek ułożonych w jednej warstwie, bezpośrednio od strony wszczepionej płytki (RYS.4). Węzły chłonne szyjne i ślinianki przyuszne w obrazie mikroskopowym nie różniły się od obrazów grupy kontrolnej.

Obrazy histologiczne we wszystkich grupach w zasadzie nie różniły się od obrazu w grupie kontrolnej. Jedynie u szczurów z płytkami z Vertex S.C. wystąpił odczynowy przerost węzłów chłonnych szyjnych z powiększeniem grudek chłonnych.

RYS.4. Pusta przestrzeń po płytce akrylowej z Superacrylu (grupa V) tworząca torbiel rzekomą; ściana torbieli zbudowana z tkanki łącznej; barwienie hematoksyliną i eozyną; pow.150x.
FIG.4. An empty space left after Superacryl acrylic plate (group V) creating a pseudocyst which was built of connective tissue; staining with hematoxylin and eosin; magn.150x.

Wyniki badań dodatkowych- analiza krwi

Z analizy krwi wynika, że nie wystąpiły istotne różnice pomiędzy grupami szczurów z wszczepionymi płytkami akrylowymi a grupą kontrolną i grupą porównawczą.

Dyskusja

Do wykonania protez zębowych stosuje się liczne materiały o różnej budowie chemicznej, w tym także tworzywa akrylowe. W następstwie wprowadzenia protez tworzą się warunki do wystąpienia niezgodności miedzy tzw. gospodarzem i zastosowanym materiałem protetycznym [1,6,7,9]. Przyczyny nietolerancji ciała obcego przez organizm są różnorodne i szeroko opisywane w pismienictwie [2,11,13,16,17,18,19,21,25]. Liczne badania wykazują, że u 20-70% pacjentów, którym założono ruchome protezy

Discussion

In the preparation of dentures many materials with different chemical structures are used, among them also acrylic materials. After placing a denture in the oral cavity conditions are created which allow for an incompatibility to occur between the host and the used prosthetic material [1,6,7,10,17]. The reasons why the intolerance of the foreign body occurs are various and widely described in literature [2,13,15,20,21,22,23,24,26,30]. Many examinations showed that among 20-70% of patients, who have been using an acrylic base denture, changes in the mucosa appear which are connected with the use of these dentures (dental stomatitis). One of the exogenous factors predisposing to prosthetic stomatitis is toxicity of various substances contained in prosthetic materials [5,9,25,29]. The main irritating element is probably residual monomer which remains in the denture base after it's curing or is released from the acrylic material after the process of relining a denture with a self-curing material. Opinions concerning the harmful effect of monomer released from acrylic denture base after their polymerization differ. Some authors maintain that even small amounts of monomer can cause prosthetic stomatitis. Others say that the amount of residual monomer in the denture base is so small that it cannot cause changes in mucosa. Basing on studies carried out by E.Spiechowicz it can be confirmed that the whole residual monomer can be divided into two parts: the first, quite considerable part is washed out by water and saliva in a short time and the second, which in a small amount, remains inside the denture base even after curing and it is not possible to wash it out [4,5,9,19,21]. In literature widely is presented the toxic effect of residual monomer that is present in self-curing acrylic materials used for denture repairs and relining. The amount of residual monomer in these materials reaches up to 5% and in heat cured materials is around 1%. Therefore methylmethacrylate monomer in the concentration of 5% must be recognized as a toxic substance [4,5,19,21].

A large variety of acrylic materials inclined me to undertake an attempt of assessing the most often used acrylic materials in the Department of Prosthetic Dentistry of the Pomeranian Medical Academy. This assessment will allow choosing a material that has the best physical and chemical characteristics.

Biological tests of prosthetic materials are very often presented in literature [3,4,8]. However the most often assessed aspect was the effect of these materials on connective tissue of experimental animals. Bączkowski made an attempt in assessing some materials used in the preparation of bridges on the rat connective tissue [3]. An assessment of the effect of these materials on animal mucosa has not been found in literature. Studies carried out by the author assessed mucosa, as oral cavity mucosa with its protective properties against toxic effects does not react the same as skin [9]. Vital tissue reactions to acrylic materials used in prosthetic dentistry were assessed. Carried out blood analysis and basic biochemical liver function tests allowed assessing eventual systemic toxicity of these materials. All examined materials did not give an inflammatory exudative type of reaction. The presence of some

akrylowe, występują zmiany w błonie śluzowej związane z użytkowaniem tych protez (stomatopatie protetyczne). Jednym z czynników egzogennych usposabiających do wystąpienia stomatopatii protetycznych jest toksyczność różnych substancji zawartych w materiale protetycznym[5,20,24]. Za główny element drażniący uważany jest wolny monomer, pozostały w płycie protezy po jej polimeryzacji lub wydzielający się z ciast akrylowego podczas podścielania protez szyb kopolimerem. Zdania na temat szkodliwego oddziaływania monomeru uwalniającego się z płyt protez akrylowych po ich polimeryzacji są podzielone. Jedni autorzy uważają, że nawet niewielkie jego ilości mogą stać się przyczyną stomatopatii protetycznych. Inni nie podtrzymują tego poglądu, uważając, że wolnego monomeru jest w płycie akrylowej zbyt mało, aby mógł stać się przyczyną zmian w błonie śluzowej. Na podstawie badań E. Spiechowicza można potwierdzić pogląd, że cały wolny monomer może być podzielony na dwie części: pierwszą, dość znaczną, która zostaje wypłukana przez wodę i ślinę w stosunkowo krótkim czasie, i drugą, która w małej ilości pozostaje w wewnątrz protezy nawet po długotrwałej polimeryzacji i jest niemożliwa do wypłukania [4,5,15,16]. Szeroko przedstawiane jest w piśmiennictwie toksyczne działanie wolnego monomeru znajdującego się w szybkopolimeryzującej masie akrylowej używanej do napraw i podsacieleń protez. Zawartość wolnego monomeru w tych tworzywach sięga 5%, a w tworzywach polimeryzowanych na gorąco około 1%. Tak więc monomer metakrylanu metylu w stężeniu około 5% musi być uznany za substancję toksyczną [4,5,15,16].

Duża obecnie różnorodność tworzyw akrylowych skłoniła mnie do podjęcia próby oceny najczęściej stosowanych w Zakladzie Protetyki Stomatologicznej PAM mas akrylowych. Ocena ta będzie pozwalała na wybranie tworzywa o najlepszych właściwościach fizyko-chemicznych.

W piśmiennictwie niejednokrotnie przedstawione są opisy badań biologicznych materiałów protetycznych [3,4,8]. Jednak najczęściej oceniano wpływ tych materiałów na tkankę łączną zwierząt doświadczalnych. Bączkowski podjął próbę oceny niektórych materiałów używanych do wykonania mostów na tkankę łączną szczura [3]. Nigdzie jednak nie znaleziono opisu oceny wpływu materiałów na błonę śluzową zwierząt. Badania własne przeprowadzono oceniając błonę śluzową, gdyż błona śluzowa jamy ustnej w swym działaniu ochronnym przeciw wpływą toksycznym nie reaguje w taki sam sposób, jak skóra. Oceniano reakcję tkanek żywych na stosowane w protetyce tworzywa akrylowe. Przeprowadzając analizę krwi oraz podstawowe badania biochemiczne czynności wątroby, oceniano również ewentualną ogólnoustrojową toksyczność tych tworzyw. W przypadkach wszystkich badanych tworzyw nie stwierdzono reakcji zapalnych typu wysiękowego. Nieliczne neutrofile mogły wyrażać nawet stan fizjologiczny. W zamierzonym planie doświadczenia nie usypiano zwierząt w krótkim okresie po wszczepieniu płytek. Być może w tym czasie reakcje mogły mieć charakter wysiękowych zapalnych; po sześciu tygodniach trwania doświadczenia obrazy mikroskopowe wykazały, że chodzi w zasadzie o ograniczoną reakcję mezenchymalną, chociaż stopień jej nasilenia nie był jednakowy dla wszystkich badanych grup. Stan zapalny występujący w przypadku wszystkich badanych tworzyw charakteryzował się umiarkowaną liczbą komórek olbrzymich wielojądrowych oraz komórek limfoidalnych i nielicznych neutrofilów. Fibroblasty tworzyły wyraźną pseudotorebkę włóknistą wokół zewnętrznej granicy wszczepionej płytki. Jedynie w grupie szczurów z płytkami z szyb kopolimeru Vertex S.C. powstały odczyn tkanki mezenchymalnej był znacznie większy. W pięciu przypadkach wykazano w składzie komórkowym nieliczne eozynofile. Stwierdzenie eozynofili można w pewnym stopniu wiązać z alergizującymi właściwościami Vertexu S.C. Na uwagę zasłu-

neutrocytes can even be considered as physiological. In the planned method of examination the animals were not put to sleep shortly after the acrylic plates were implanted. It is possible that during this time the reactions could have been inflammatory and exudative; after six weeks of the experiment the microscopic picture showed a limited mesenchymatic reaction, although its intensification was not the same in all groups. The inflammation occurring in the case of all examined materials was characterized by a moderate number of giant multinuclear cells, lymphoid cells and some neutrocytes. Fibroblasts formed a fibrous pseudo capsule around the external border of the implanted plate. Only in the group of rats with Vertex S.C. self-curing acrylic plates implanted mesenchymal tissue reaction was considerable. In five cases there were some eosinocytes found. Eosinophilia can be linked with allergenic properties of Vertex S.C.. It has to be noticed that in group VI - Superacryl plates, in seven cases clumped mesenchymal cells could be seen forming a compressed layer isolating the acrylic plate (FIG.4). Isolation of foreign bodies by phagocytes is a common and a well-known phenomenon in pathology. It is a local reaction advantageous to the organism and that's how this reaction should be assessed in this experiment.

Histological specimens of cervical lymphatic nodes did not differ from specimens in the control group. Only in Vertex S.C. plates group in all cases there was a reactive hypertrophy of lymphatic nodes with an enlargement of the nodules (FIG.3). This shows the harmfulness of self-curing materials caused by the presence of a large amount of residual monomer. Among rats with Superacryl plates the lowest number of histocytes and fibroblasts was found. So the oldest of the examined materials - Superacryl - gave the smallest inflammatory reaction after six weeks.

Many reports have shown evidence that the parotid gland gives a rapid response to chemical substance intoxication. Clinical symptoms of intoxication are often salivation disorders [12]. That is the reason why in this study the morphological picture of the parotid gland was assessed after six weeks from implantation of the acrylic plates. Histological pictures of the glands in all examined groups did not differ from the picture in the control group. This shows that the substances contained in the studied materials did not give an evident morphological harmful effect on the parotid glands.

Basing on rat blood analysis results toxic effect of methylmethacrylate of the studied materials was not found. This fact in literature is interpreted in two ways: methylmethacrylate after entering the organism is degradated in the small intestines or the blood to a less toxic substance, metacrylic acid, soluble in water, which can be quickly metabolized in the liver or excreted with urine, the second theory says that the amount of methylmethacrylate entering the organism is so small that it does not give visible pathological changes [4,5,19,21], in case of an improperly carried out polymerization process the residual monomer is released from the denture in the oral cavity. Important factors in removing this substance are duration and conditions of polymerization of acrylic material. It was found that the polymerization cycle of acrylic material in 70 C for 7 hours with a final boiling gives a maximum binding of the monomer. Short time polymerization is not indicated because in its effect larger amounts of residual monomer are produced (18%, 46%) [19,25,30]. That is why studied acrylic plates were polymerized strictly according to the producer's indications. The properness of polymerization was tested by a thermodynamic analysis of the acrylics. Basing on this analysis it was found that the polymerization process of the acrylic plates was totally complete. This analysis also allowed determining the glace transition temperature of the particular material (this is the temperature above which all polymer characteristics undergo deterioration: mechanical, thermal, electric) [14,18,27]. The lowest glace transition tempera-

guje fakt, że w grupie VI z płytkami z Superacrylu w siedmiu przypadkach uwidocznione były bryłowate komórki mezenchymalne tworzące ścisłą warstwę izolującą akryl (RYS.4). izolowanie ciał obcych przez komórki fagocytarne jest zjawiskiem powszechnie występującym i dobrze znanym w patologii. Jest to reakcja miejscowa, korzystna dla organizmu i za taką należy ją uważać w przeprowadzonym doświadczeniu.

Preparaty histologiczne z węzłów chłonnych szyjnych nie różniły się od preparatów grupy kontrolnej. Jedynie w grupie z płytkami z Vertex S.C. we wszystkich przypadkach wystąpił odczynowy przerost węzłów z powiększeniem grudek chłonnych (RYS.3). Może to świadczyć o szkodliwości materiałów szybkopolimeryzujących, wynikającej z dużej zawartości w nich resztkowego monomeru. Natomiast u szczurów z płytkami z Superacrylu stwierdzono w tkance łącznej najmniejszą ilość histiocytów i fibroblastów. Tak więc najstarsze z badanych tworzyw-Superacryl- spowodowało po 6 tygodniach powstanie najmniejszego odczynu zapalnego.

Liczne doniesienia świadczą o tym, że ślinianka przyuszna żywo reaguje na zatrucie substancjami chemicznymi. Klinicznym tego wyrazem są występujące nierzadko zaburzenia wydzielania śliny w przypadku różnych zatruć [10]. Dlatego też w niniejszej pracy oceniano morfologiczny obraz ślinianki przyusznej po 6 tygodniach od wszczepienia płytek akrylowych. Obrazy histologiczne ślinianek przyusznych we wszystkich badanych grupach nie różniły się od obrazu w grupie kontrolnej. Oznacza to, że substancje zawarte we wszystkich badanych tworzywach nie wywarły morfologicznie uchwytnego, szkodliwego wpływu na ślinianki przyuszne.

Nie stwierdzono na podstawie wyników analizy krwi szczurów, toksycznego działania metakrylanu metylu poszczególnych badanych tworzyw. Fakt ten w literaturze tłumaczony jest dwojako, albo tym, że metakrylan metylu po dostaniu się do organizmu ulega szybkiej degradacji w ścianie jelita lub we krwi do mniej toksycznego, dobrze rozpuszczalnego w wodzie kwasu metakrylowego, który następnie może być szybko metabolizowany w wątrobie lub wydalany z moczem, albo też, ilość wnikającego do organizmu metakrylanu metylu jest tak nie wielka, że nie powoduje widocznych zmian patologicznych [4,5,15,16]. W przypadku źle przeprowadzonej polimeryzacji, w jamie ustnej dochodzi do uwalniania monomeru resztkowego z protezy. Istotną rolę w usuwaniu tego związku odgrywa czas i warunki polimeryzacji tworzywa akrylowego. Wykazano, że cykl polimeryzacji akrylu, trwający 7 godzin przy 70 C i końcowym zagotowaniu go, daje maksymalne związanie monomeru. Polimeryzacja krótkoczasowa jest nie wskazana, gdyż w jej wyniku powstają wyraźnie większe ilości monomeru resztkowego(18%,46%) [15,20,25]. Dlatego też płytki z badanych akrylanów spolimeryzowano ściśle według zaleceń producentów. Prawidłowość polimeryzacji badano poddając akrylany analizie termodynamicznej. Na jej podstawie stwierdzono, że polimeryzacja badanych płytek przebiegła w pełni. Analiza ta pozwoliła również określić temperaturę zeszklenia poszczególnych tworzyw (tj. temperaturę, powyżej której ulegają wyraźnemu pogorszeniu wszystkie właściwości polimeru: mechaniczne, cieplne, elektryczne) [12,14,22]. Najniższą temperaturę zeszklenia osiągną Vertex Soft (76,51C), a najwyższą odporność termiczną charakteryzował się Superacryl (125,79C).

W swoich badaniach przeprowadzono analizę porównawczą oddziaływania prawidłowo spolimeryzowanych tworzyw akrylowych na otaczające tkanki. Porównując badane akrylany , wykazano, że najmniej szkodliwy wpływ na otaczającą błonę śluzową wywarł Superacryl, natomiast Vertex S.C. spowodował nawet odczynowy przerost węzłów chłonnych. Podsumowując dane z literatury i wyniki własnych badań, można stwierdzić, że ujemne oddziaływanie

ture was achieved for Vertex Soft (76.51 C), and the highest thermal resistance was shown by Superacryl (125.79 C).

In my study a comparative analysis was carried out on the effect of properly polymerized acrylic materials on the surrounding tissues. Comparing the studied acrylics it was found that Superacryl exerted the least damaging effects, whereas Vertex S.C. induced a reactive hypertrophy of lymphatic nodes. Summing up data from literature and this studies results it can be stated that a negative effect of acrylic material on the mucosa occurs often and has a different intensity depending on the type of material and individual tolerance. The results of these effects can be considerably limited or in some cases totally eliminated by using appropriate acrylic materials, proper technology and complying with the producer's indications.

Conclusions

1. Proper polymerization of studied acrylic materials does not protect the mucosa from an inflammatory reaction.
2. The studied materials after six weeks from implantation in the rat buccal mucosa cause a local reaction in the form of connective tissue encapsulation and signs of phagocytosis.
3. Self-curing material Vertex S.C causes the most intense changes in the mucosa and a reactive hypertrophy of the cervical lymphatic nodes.

Piśmiennictwo References

[1] Ali A. et al.: The burning mouth sensation related to the wearning of acrylic dentures: an investigation Br. Dent.. J. 1986, 161, 444.

[2] Basker R. M.. et. al.: Patientes with burning mouth. A clinical investigation of causative factors, including the climacteric and diabetes. Br. Dent. J. 1978, 145, 9.

[3] Bączkowski T.: Oddziaływanie niektórych materiałów używanych do wykonania mostów na tkankę łączną szczura(badania histologiczne). Protet.Stom. 1979, 29, 4, 275.

[4] Bereznowski Z.: Degradacja metakrylanu metylu w tkankach zwierzęcych i ludzkich. Protet Stom. 1992, 42, 6, 197.

[5] Bereznowski Z., Kozłowska M.: Uwalnianie metakrylanu metylu zawartego w akrylowych protezach zębowych i jego cytotoksyczność. Protet.Stom. 1996, 46, 2, 69.

[6] Chirila T.V. et. al.: Laser-induced damage to transparent polymers: chemical effect of short-pulsed (Q-switched) Nd: YAG laser radiation on ophthalmic acrylic biomaterials. Biomaterials, 1990, 11, 7, 305.

[7] Edgarton M. et. al.: Biocompatibility-its future in prosthodontic research. J. Prosthet. Dent. 1993, 69, 4.

[8] Gordon C.J.,Fogelson L.: Meatabolic and thermoregulatory responses of the rat maintained in acrylic or wire-scrren cages: Implications for pharmacological studies. Physiol. Behav. 1994, 56, 1, 73.

[9] Hensten-Pettersen A., Jacobsen N.: Perceived side effects of biomaterials in prosthetic dentistry. J. Prosthed. Dent. 1991, 65, 138.

[10] Jarzynka W.: metabolizm gruczołów przyusznych szczurów białych narażonych na przewlekłe działanie alkoholu etylowego. PAM, Szczecin 1974.

[11]Kaaber S. et. al.: Skin sensitivity to denture base materials in the burning mouth syndrome. Contact Dermatitis, 1979, 5, 90.

[12] Kaiserberger E. et. al.: TA for Polymer Engineering: DSC, TG, DMA, TMA Netzsch-Geratenbau GmbH 1994.

[13] Lange C.P. et. al.: Przyczynek do etiologii stomatopatii protetycznych. Protet. Stom. 1983, 3, 179.

[14] Przygodzki W.: Metody fizyczne badań polimerów. PWN. Warszawa 1990.

[15] Sobaniec H.et. al.: Stężenie wolnego monomeru w wybranych tworzywach akrylowych. Protet. Stom. 1996, 46, 5, 302.

[16] Spiechowicz E.: Badania nad zawartością wolnego monomeru w tworzywie akrylowym. Protet. Stom. 1971, 21, 3, 183.

[17] Spiechowicz E., Meisel-Mikołajczyk F.: Mikroflora jamy ustnej pacjentów ze stomatopatiami protetycznymi. Protet. Stom. 1978,

wanie tworzywa akrylowego na błonę śluzową występuje często i o różnym nasileniu w zależności od rodzaju tworzywa i tolerancji osobniczej. Wydaje się jednak, że skutki tego oddziaływania można w znacznym stopniu ograniczyć lub w pewnych przypadkach zniwelować całkowicie przez stosowanie odpowiedniego tworzywa akrylowego i właściwej technologii oraz przestrzeganie podstawowych zaleceń producenta.

Wnioski

1. Prawidłowa polimeryzacja badanych tworzyw akrylowych nie zabezpiecza błony śluzowej przed odczynem zapalnym.
2. Badane tworzywa po 6 tygodniach od wszczepienia w błonę śluzową policzka szczura wywołują miejscową reakcję w postaci otorebkowania warstwą tkanki łącznej oraz objawy fagocytozy.
3. Najbardziej nasilone zmiany w błonie śluzowej i odczynowy przerost węzłów chłonnych szyjnych wywołuje tworzywo szybkopolimeryzujące Vertex S.C.

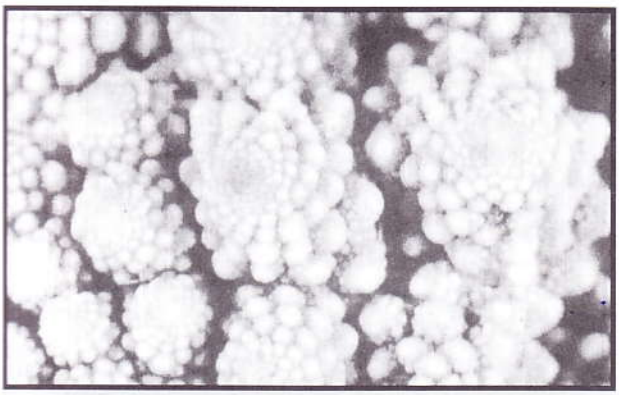
28, 3, 143.
[18] Spiechowicz E. et. Al.: Badania nad dimorfizmem C. Albicans na powierzchniach protezy i błony śluzowej u pacjentów ze stomatopatią protetyczną. Protet. Stom. 1994, 44,2, 65.
[19] Tejchman H.: ocena biochemiczna i histoenzymatyczna dziąsła prawidłowego i w stanie zapalnym. Protet. Stom. 1976, 26,6,385.
[20] Tschuchiya H. Et al.: Leaching and cytotoxicity of formaldehyde and methyl methacrylate from acrylic resin dentur base materials. J. Prosthet. Dent.1994, 71, 618.
[21] Wajs S., Kobyłecki W.: Uwagi na temat tworzywa akrylowego Sr-C-B Colorstat. Protet. Stom. 1978, 6, 383.
[22] Waters M. et. al.: Dynamic mechanical thermal analysis of denture soft lining materials. Biomaterials, 1996, 17, 16, 1627.
[23] Weaver R.E., Goebel W.M.: reaction to acrylic resin dental prostheses. J. Prosthet. Dent. 1980, 43, 138.
[24] Vainiotalo S. et. al.: Toxicity of polymethylmethacrylate thermodegradation products. Arch. Toxicol. 1984, 55, 137.
[25] Zak Z.: Biomechanizm powstawania stomatopatii protetycznych. Protet Stom. 1983, 5-6, 269.

STRUKTURY FRAKTALNE W MEDYCYNIE

Anna Stoch*, Grzegorz Jakub Stoch**

*Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków
** Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego, Kraków

Termin "fraktal" został wprowadzony przez B. B. Mandelbrota [1,2] a pochodzi z łacińskiego frangere - "złamany" lub "nieregularny". Fraktale są obiektami wykazującymi samopodobieństwo i nieregularność w każdym powiększeniu i które nie dają się opisać przez zwykłą geometrię Euklidesową. Zaproponowano geometrię fraktalną, jako nowe narzędzie dla opisania np. tekstury rozkładu masy wysoce porowatych , bardzo lekkich materiałów, takich jak aerożele krzemionkowe lub pasty cementowe. Strukturę fraktalną materiałów szeroko badano stosując neutronowe rozpraszanie niskokątowe [3], rentgenowskie rozpraszanie



RYS.1. Brokuły romanesco z wyraźnymi cechami samopodobieństwa.
FIG.1. Romanesco broccoli with the features of self-similarity [11].

FRACTAL STRUCTURES IN MEDICINE

Anna Stoch*, Grzegorz Jakub Stoch**

*Department of Silicate Chemistry and Macromolecule Compounds, Faculty of Materials Science and Ceramics, University of Mining and Metallurgy, Kraków
**Institute of Nuclear Physics, Kraków

The term "fractal" was coined by B. B. Mandelbrot [1,2] and is derived from latin frangere which means "to break" or "irregular". Fractals are the objects which show self similarity and irregularities at any magnification and may not be described by regular Euclidean geometry. Fractal geometry has been proposed to be a new tool in understanding, e.g. the texture and the mass repartition of highly porous, very lightweight materials such as silica aerogels or cement pastes. The fractal structure of materials has been extensively studied by small angle neutron scattering [3], small angle X-Ray scattering [4] or light scattering [5].

In nature, all around, we may observe many examples of irregular shapes in a tree, in the coastline, in a cloud formation, in the shape of mountainside or in cauliflower or broccoli beauty (FIG.1). Mandelbrot even supposed, that the nature is mostly fractal in character than Euclidean [3].

In scientific literature a certain number of medical applications of fractal geometry [6] described by Mandelbrot can be found; examples come from anatomy, cytology, general physiology and physiopathology. Furthermore, in several publications, real clinical applications are shown, in particular in cardiology, neurology, ophthalmology, radiology and other imaging techniques.

The question is: what the interest of the self-similarity in medicine is? If we consider the airways of the human lung, the bronchi and bronchioles form a "tree" (FIG.2) that has multiple generations of branchings. The small scale branchings of the airways resemble the branchings at a larger scale. Nelson, West and Goldberger [7] found that the type of scailing could be predicted as the dimensions of a fractal.

Blood vessels of the heart exhibit a similar branching and one can consider them as fractal-like structure in a pu-

niskokątowe [4] lub rozpraszanie światła [5].

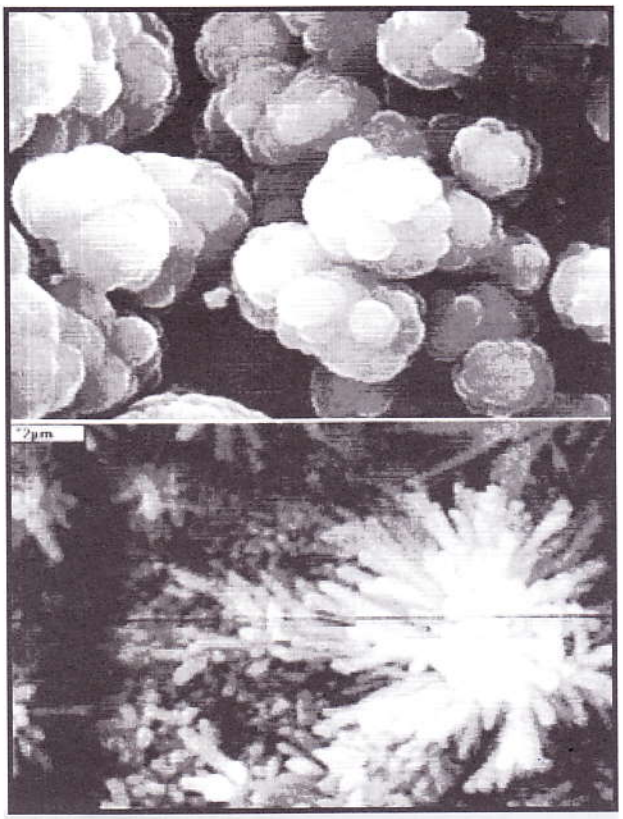
W otaczającej nas przyrodzie mamy wiele przykładów nieregularnych kształtów drzew, linii wybrzeża, kształtów chmur, pasm górskich, kwiatów kalafiora lub brokułów (RYS.1). Mandelbrot sądził nawet, że natura ma charakter bardziej fraktalny, niż Euklidesowy [3].

W literaturze naukowej można znaleźć pewną ilość zastosowań medycznych geometrii fraktalnej opisanych przez Mandelbrot [6]. Przykłady pochodzą z anatomii, cytologii, fizjologii ogólnej i fizjopatologii. Ponadto, w szeregu publikacji pokazano kliniczne zastosowania geometrii fraktalnej, w szczególności w kardiologii, neurologii, oftalmologii, radiologii i innych technikach wykorzystujących obraz (wykres).

Pojawia się pytanie: jaki związek ma samopodobieństwo z medycyną? Rozważając drogi oddechowe ludzkich płuc, oskrzela i oskrzeliki tworzą "drzewo" (RYS.2) które ma wiele stopni rozgałęzień. Rozgałęzienia dróg oddechowych w mniejszej skali przypominają rozgałęzienia w większej skali. Nelson, West i Goldberger [7] odkryli, że rodzaj skalowania można określić jako wymiary fraktalne.

Naczynia krwionośne serca wykazują podobne rozgałęzienia i z punktu widzenia czystej anatomii można je rozważać jako strukturę fraktalową. Ze względu na fraktalność rozgałęzień, ich funkcja - mianowicie rozprowadzanie krwi - podlega tym samym regułom [8]. Płucny przepływ krwi i jego różnorodność przestrzenna, także mają właściwości fraktalne [7].

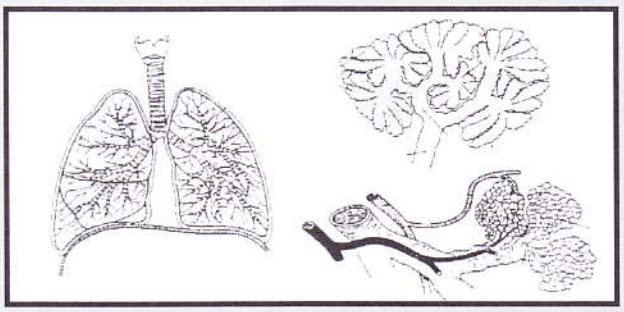
Istota tej filozofii polega na możliwości kwantyfikowania złożonych, nieregularnych struktur w sposób raczej zwięzły, na łatwym wprowadzeniu algorytmu fraktalnego i wykorzystaniu go z pomocą komputera. To może ułatwić i skrócić diagnostykę lekarską. Konwencjonalna mądrość medyczna utrzymuje, że choroba wynika z zaburzenia skądinąd uporządkowanego, podobnego maszynie, systemu



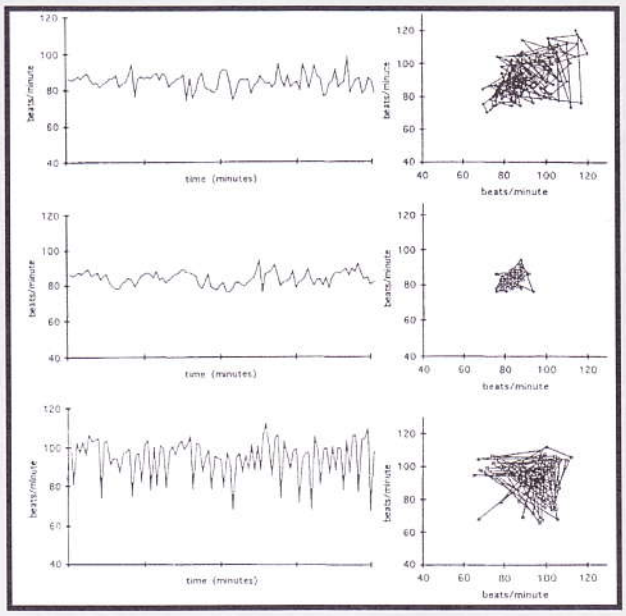
RYS.4. Depozyty fosforanowe (HAP) otrzymane metodą elektrochemiczną z elektrolitu wapniowo-fosforanowego.
FIG.4. Phosphate deposits (HAP) obtained by electrochemical method.

rely anatomical way. Due to this fractal-like branching, their function - namely blood distribution - underlies the same concepts [8]. Pulmonary blood flow and its spatial heterogeneity also have the fractal properties [7].

The main interest in such a philosophy lies in the possibility to quantify the complex, irregular structures in a rather compact, fractal based algorithm easily introduced and exploited with help of a computer. It may facilitate and shorten medical diagnosis.



RYS.2. Drzewo oskrzelowe płuc, pęcherzyki płucne [11]
FIG.2. The tree of bronchi and bronchioles [11].



RYS.3 . Wykres pracy serca: zdrowego człowieka (górna część zestawienia), kilka godzin przed zatrzymaniem pracy serca (środkowa część), wykres pracy serca chorego człowieka (dolna część wykresu) [10].
FIG.3. Example of a time plot of the heart in a healthy heart (upper section), a few hours before heart arrest (middle section) and of the same patient earlier in his disease (lower section).

The conventional wisdom in medicine holds that decease arises from disturbances of an otherwise orderly and machinelike system where the stress decreases order by provoking erratic responses or by upsetting the body's normal periodicity. The fact that nervous system impulses fluctuate in a chaotic fashion is well known and the analyses of EEG in healthy individuals give evidence for chaos, irregularity [9]. In epilepsy, the chaotic fluctuations are replaced by highly regular cycles. Other pathologies also exhibit increasingly periodic, i.e. non chaotic behavior of EEG plots and a loss of variability e.g. in Parkinson's disease, maniac depression [6].

FIG. 3 shows an example of time plot of the heart rate in a healthy heart, a few hours before heart arrest (middle section) and of the same patient earlier in his disease (lo-

gdzie napięcie zmniejsza uporządkowanie przez wzbudzanie błędnych reakcji lub przez zmianę zwykłej periodyczności funkcji ciała. Fakt, że impulsy systemu nerwowego fluktuują w sposób chaotyczny jest dobrze znany i analizy EEG u zdrowych osobników dają dowód chaosu, nieregularności [9]. W epilepsji, chaotyczne fluktuacje są zastąpione przez bardzo regularne cykle. Inne patologie także wykazują bardziej periodyczne, tj. nie chaotyczne zachowanie się przebiegów EEG i utratę zmienności, np. w chorobie Parkinsona, depresji maniakalnej [6].

Na RYS.3 jest przykład zależności czasowej rytmu serca zdrowego człowieka kilka godzin przed atakiem serca (część środkowa) i dla tego samego pacjenta wcześniej podczas jego choroby (część dolna). Dla serca zdrowego widzimy chaotyczny, fraktalny rozkład zilustrowany w górnej części zestawienia. Kilka godzin przed atakiem serca (zatrzymaniem jego akcji) widoczna jest prawie niezmienna pozycja punktu częstości uderzeń serca zobrazowana na środkowym prawym wykresie i bardzo regularny cykliczny rozkład punktów częstości uderzeń serca w obszarze dolnej części zestawienia [10].

Jak wiadomo, morfologia, mikrostruktura, własności fizyczne I chemiczne powierzchni implantów medycznych silnie wpływają na ich reaktywność względem tkanki biologicznej. W naszych obecnych pracach dotyczących technologii implantów stosujemy pokrycia łączące na metalach, materiałach węglowych i ceramice stosując chemiczne (zol-żel, metody biomimetyczne) lub elektrochemiczne (elektroforeza, elektroliza) metody osadzania. Pokrycia te są zbudowane z nanometrycznych ziaren fosforanów wapnia, o kształtach nieregularnych w postaci przypominającej geometrię fraktalną (RYS.4). Ponieważ powierzchnie nieregularne, bardzo rozdrobnione, mają zgromadzoną dużą energię powierzchniową, takie powierzchnie o strukturze fraktalowej zbudowane z nanocząstek muszą być bardziej aktywne. Najistotniejszy jest wzrost biologicznej reaktywności powłoki implantu względem naturalnej kości, powodującej ich silniejsze związanie. Spodziewamy się opisać te powłoki stosując formalizm fraktalowy, dążąc do optymalizacji procesu technologicznego.

Podziękowania

Praca finansowana przez KBN (projekt nr 1145/T08/2001/20).

wer section). In a healthy heart we can see a chaotic, fractal like distribution in the upper right phase representation. Several hours before cardiac arrest an almost unchanging one point attractor plot seen in the middle right, and a very regular cyclic distributions of the heart beat frequency points in space in the lower right section [10].

It is known that morphology, microstructure, physical and chemical properties of medical implants surface strongly influence their reactivity towards biological tissue. In our current works on implant technology, we apply the joining coats on metals, carbon materials and ceramics using chemical (sol-gel, biomimetics) or electrochemical (electrophoresis, electrolysis) methods of deposition. The coats are composed of nanometric grains of calcium phosphates, irregularly shaped in the form resembling fractal geometry (FIG.4). Since irregular, very dispersed surfaces have accumulated high surface energy, such fractal-like surfaces constructed from nanoparticles have to be more active. Most interesting is increasing biological reactivity of the implant coats towards natural bone, resulting in their stronger bonding. We expect to describe those coatings with the fractal formalism tending to optimize the technological procedures.

Acknowledgements

The work was supported by KBN (project 1145/T08/2001/20).

Piśmiennictwo References

[1] B.B. Mandelbrot, The fractal geometry of nature, Editor: Freeman, New York 1983.
[2] B.B. Mandelbrot Physica 17 D (1983) 224.
[3]. R. Vache, T. Voignier, J.Pelous, E. Courtens, Phys. Trev. B, 37 (1988) 6500.
[4] D. W. Schaefer, K.D. Keefer, Phys. Rev. Lett., 56 (1986) 2199.
[5]. A. Beck, O. Gelsen, P. Wang, J. Fricke, Rev. Phys. Appl. C, 4 (1989) 203.
[6]. Editorial 1991, Fractals and medicine, Lancet 338 (1991)1425.
[7]. T.R. Nelson, B.J. West, A.L. Goldberger, The fractal lung, Experientia 46 (1990) 251.
[8]. J. B. Bassinghtwaighte, J.H. Van Beck, R. B. King, Fractal branchings, Ann NY Acad Sci 591 (1990) 392.
[9]. B.H. Jansen, Quantitative analysis of electroencephalograms: is there chaos in the future. Int. J. Biomed. Comput. 28 (1991) 95.
[10]. A. L. Goldberger, Fractal electrodynamics of the heartbeat, Ann NY Acad. Sci 591 (1990) 402.
[11]. H.-O. Peitgen, H. Jurgens, D. Saupe, Granice Chaosu. Fraktale, Warszawa,PWN 1995.

WPŁYW RODZAJU PODŁOŻA NA PROCES NARASTANIA APATYTU W WARUNKACH IN VITRO

Jan Chłopek, Krzysztof Haberko, Barbara Szaraniec
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Streszczenie

W pracy dokonano oceny porównawczej wpływu rodzaju podłoża na proces narastania apatytu w sztucznym środowisku biologicznym. Badaniom pod-

THE INFLUENCE OF BASE TYPE ON THE GROWTH PROCESS OF APATITE IN „IN VITRO" CONDITIONS

Jan Chłopek, Krzysztof Haberko, Barbara Szaraniec
Faculty of Material Science and Ceramics,
University of Mining and Metallurgy, Cracow

Abstract

The aim of this study was to estimate the influence of the base type on the apatite growth process in simulated body fluid (SBF). Hydroxyapatites of natu-

dano hydroksyapatyty naturalne oraz otrzymane syntetycznie, kompozyty węglowo-fosforanowe oraz kompozyt węgiel-węgiel. Wykorzystując skaningową mikroskopię elektronową oceniono stan powierzchni materiałów po różnych czasach inkubacji w sztucznym osoczu (płynie SBF). Badano również zmiany masy próbek oraz zmiany składu SBF. Przeprowadzone badania wykazały, iż rodzaj hydroksyapatytu ma znaczący wpływ na proces narastania apatytu w warunkach sztucznego środowiska biologicznego oraz, że modyfikacja kompozytów węgiel-węgiel, poprzez wprowadzenie do nich odpowiednich faz fosforanowych znacznie poprawia ich aktywność.

Wstęp

Bardzo istotną grupę nowoczesnych materiałów implantacyjnych stanowią materiały bioaktywne zdolne do tworzenia z żywymi tkankami trwałego chemicznego złącza. Taką właściwość wykazuje tylko ceramika na bazie fosforanów wapnia oraz bioszkła [1]. Samodzielne zastosowanie tych materiałów w implantologii spotyka się jednak z poważnymi ograniczeniami, głównie ze względu na ich niską odporność na kruche pękanie [2]. W praktyce stosowane są one na implanty od których nie wymaga się przenoszenia zbyt wysokich naprężeń (zginających czy rozciągających) np. do wypełnienia ubytków. Aby w szerszym zakresie wykorzystać bioaktywność tych materiałów wykonuje się z nich pokryciach na innego rodzaju implantach o wysokiej wytrzymałości mechanicznej (np. metaliczne endoprotezy stawów). W tym przypadku pojawiają się problemy z adhezją warstwy, stabilnością jej składu fazowego oraz możliwością łatwego uszkodzenia warstwy podczas zabiegu operacyjnego [3]. W celu ograniczenia tych niekorzystnych zjawisk czynione są próby wprowadzania faz bioaktywnych bezpośrednio do materiału metalicznego, polimerowego lub węglowego, z jakiego wykonany będzie implant [4,5,6]. W ten sposób pragnie się uzyskać bioaktywne wszczepy mogące spełniać funkcję biomechaniczną, zdolne do fiksacji z tkanką kostną. Miarą bioaktywności tych materiałów może być szybkość i intensywność procesu narastania apatytu w symulowanym środowisku biologicznym (płyn SBF). Jest ona zależna od mikrostruktury i składu chemicznego hydroksyapatytu. W pracy przeanalizowano proces narastania apatytu w warunkach in vitro na podłożach hydroksyapatytowych, węglowych oraz węglowo-fosforanowych .

Materiał i metody

Badaniom poddano następujące materiały:
1) HAP mit. - spiek z syntetycznego proszku hydroksyapatytowego firmy Mitsubishi (Japonia), otrzymany przez zaprasowanie proszku w pastylkę i spiekanie w temperaturze 800°C przez 2 h.
2) HAP nat. - spiek z hydroksyapatytu pochodzenia biologicznego, który uzyskano z części korowej kości wołowej. Kość była moczona w 4 mol. NaOH w temp.120°C przez 48 h. Następnie kość utarto i otrzymany proszek hydroksyapatytowy zaprasowano jednoosiowo w pastylkę i spieczono w temperaturze 800°C przez 2 h.
3) CC - kompozyt węgiel-węgiel, w którym jako fazą wzmacniającą zastosowano włókna węglowe T-300 firmy Torayca, a jako prekursor żywicę fenolowo-formaldehydową . Kompozyty zwęglano w temp. 1000°C (z postępem temp. 5°C/min) w atmosferze ochronnej.
4) CCHAP pow. - kompozyt węglowo-fosforanowy z powierzchniowo rozmieszczonym hydroksyapatytem. Kompozyty otrzymano przez dosycanie gotowych kompozytów

ral origin, as well as synthetic ones, carbon-phosphate and carbon-carbon composites were examined. Using scanning electron microscope, the surfaces of investigated materials after different times of incubation in SBF were observed. Weight change and Ca^{2+} ions content in SBF were measured. Investigations proved, that the type of hydroxyapatite affects the rate of apatite growth process in simulated body fluid. Moreover, modification of carbon-carbon composites with phosphate phases increases their bioactivity.

Introduction

Fundamental group of modern implants are bioactive materials, which can create a stable connection with the tissues of living organism. Such property is characteristic for bioglasses and ceramics based on calcium phosphates [1], but their application as implants is seriously limited by their low fracture toughness [2]. In practice, these ceramic materials are used only in non-load bearing places, such as teeth filling, where no high tensile or bending strength is required. To take advantage of their good biological properties, implants with high mechanical strength (i.e. hip endoprotheses) are covered with bioactive materials. In such cases, some problem with adhesion of the layer, stability of phase composition or easy possibility of damage during implantation may occur [3]. To omit these problems, some attempts to incorporate bioactive phases into metallic, polymeric or carbon material are conducted, which would result in materials of high biomechanical properties, able to fixate with bone tissue [4,5,6]. Bioactivity can be measured by the rate and intensity of apatite growing in simulated body fluid (SBF). It strongly depends on microstructure and chemical composition of hydroxyapatite basis. During these investigations, the process of apatite growth on hydroxyapatite, carbon and carbon-phosphate basis was analyzed.

Materials and methods

The following materials were investigated:
1) HAP mit. - sintered synthetic HAP powder by Mitsubishi (Japan), obtained by pressing and firing of the powder at 800°C for 2h.
2) HAP nat. - sintered biological HAP, obtained from cow's core bone. After soaking in 4 mol NaOH water solution (48h at the temperature 120°C) the bone was ground and resulting HAp powder uniaxially pressed and sintered at 800°C for 2h.
3) CC - carbon-carbon composite containing carbon fibres T300 by Torayca as a reinforcement and phenol-formaldehyde resin as a precursor of the matrix. The composites were carbonized at 1000°C (with the rate of 5°C/min) at an inert atmosphere.
4) CCHAP pow. - carbon-phosphate composite with hydroxyapatite situated on its surface.
The composites were obtained by saturation of prepared C-C composites with phenol-formaldehyde resins and HAP powder with vacuum-pressure method, and re-carbonization at 1000°C at an inert atmosphere.
5) CCHAP obj. - carbon-phosphate composite with HAP dispersed in the volume. Prepared in the similar way to the carbon-carbon composite, but the precursor of the matrix was a mixture of phenol-formaldehyde resin and HAP powder.
The materials were incubated in artificial plasma (SBF) at 37°C for 30 days. SBF was chosen, because, contrary to other artificial body liquids, its chemical composition is very close to natural plasma (the amounts of calcium and phos-

węgiel-węgiel mieszaniną żywicy fenolowo-formaldehydowej z proszkiem hydroksyapatytowym (metodą próżniowo-ciśnieniową) w próżni, pod ciśnieniem i powtórne zwęglanie w temp. 1000°C w atmosferze ochronnej.
5) CCHAP obj. - kompozyt węglowo-fosforanowy z hydroksyapatytem rozmieszczonym w całej objętości. Otrzymywany analogicznie jak kompozyty CC, z tym, że prekursorem osnowy była mieszanina żywicy fenolowo-formaldehydowej z proszkiem hydroksyapatytowym.
Badane materiały inkubowano w sztucznym osoczu (płyn SBF) w temperaturze 37°C przez okres 30 dni. Płyn SBF wybrano ze względu na to, iż zawiera (w odróżnieniu od innych sztucznych płynów fizjologicznych) jony fosforanowe i wapniowe, i to w takich samych ilościach jak naturalne osocze (TAB.1).

W celu ciągłego dostarczania jonów Ca^{2+} i PO_4^{3-} płyn wymieniano co 3-4 dni. W 1, 3, 7, 14 i 30 dniu inkubacji zmierzono masy próbek, skład jonowy płynu SBF oraz poddano próbki obserwacjom mikroskopowym. Wyjściowe próbki scharakteryzowano przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej XRD oraz spektroskopii w podczerwieni FTIR.

phate ions are similar), see TAB.1.

In order to ensure constant delivery of Ca^{2+} and PO_4^{3-} ions, within 3-4 days SBF was changed. After 1, 3, 7, 14 and 30 days of incubation, the following parameters were investigated: weight of the samples, ionic composition of SBF liquid and microscopic observations of the surfaces were carried. Initial materials were characterized by X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectrometry.

Results

The XRD analysis showed only hydroxyapatite present in the samples, without any significant differences between investigated hydoxyapatites. In case of carbon-phosphate composites some tricalcium phosphates (TCP) was also present.

FTIR showed significant differences between the samples. Hydroxyapatite of natural origin had a great amount of carbon groups in its structure, which were not found in synthetic ones. The same groups, but less intensive were also present at carbon-phosphate composites.

Jony/ Ions [mmol/l]	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}
płyn SBF/ simulated body fluid	142,0	5,0	2,5	1,5	148,8	4,2	1,0	0,5
naturalne osocze / natural plasma	142,0	5,0	2,5	1,5	103,0	27,0	1,0	0,5

TABELA 1 Skład jonowy naturalnego i sztucznego osocza (płynu SBF)
TABLE 1. Ionic composition of natural and artificial plasma (SBF liquid)

Wyniki badań

Dyfrakcja rentgenowska nie wykazała istotnych różnic pomiędzy hydroksyapatytami użytymi w badaniach, a obraz dyfrakcyjny wskazał na obecność jedynie hydroksyapatytu. W przypadku zaś kompozytów węglowo-fosforanowych poza hydroksyapatytem w obrazie dyfrakcyjnym pojawił się trójfosforan wapnia - TCP (resorbowalny fosforan wapnia).

Spektrometria w podczerwieni ujawniła zaś istotne różnice pomiędzy próbkami. W przypadku hydroksyapatytu pochodzenia naturalnego obecne są w jego strukturze liczne grupy węglanowe, które nie są obecne w hydroksyapatycie syntetycznym. Te same grupy występują również w kompozytach węglowo-fosforanowych, jednakże ich intensywność jest mniejsza.

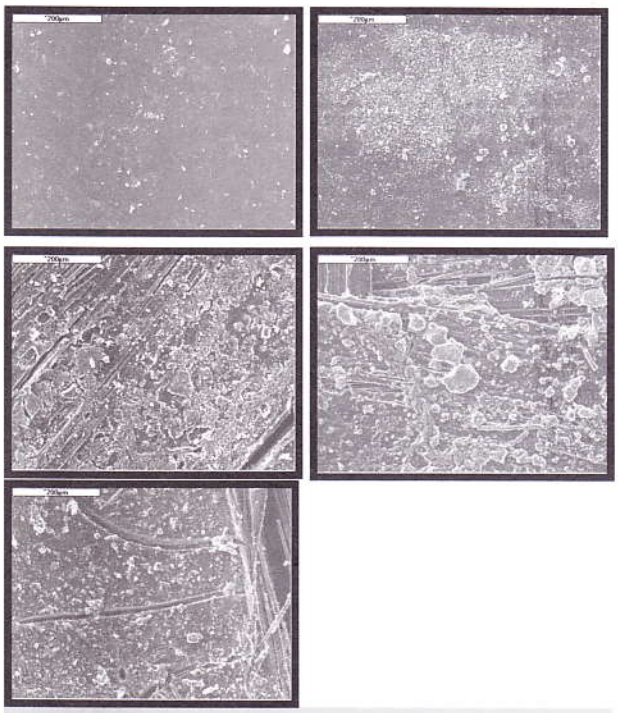
Badania in vitro w płynach wykazały wydzielenia hydroksyapatytowe na powierzchni zarówno hydroksyapatytu pochodzenia biologicznego (HAP nat.) jak i kompozytów węglowo-fosforanowych już po jednym dniu inkubacji. Dla syntetycznego hydroksyapatytu (HAP mit.) i kompozytu CC w żadnym miejscu próbki nie zaobserwowano takich wydzieleń. Na powierzchni kompozytu CC pojawiły się one dopiero po czasie dłuższym niż 2 tygodnie.

Po miesiącu inkubacji w SBF na powierzchni każdego z badanych materiałów obserwowano narośla apatytowe (RYS.1,2). Różniły się one jednak wielkością i gęstością pokrycia powierzchni. W przypadku najbardziej aktywnego HAP nat. wydzielenia te były drobne (ok. 5μm), jednakże gęsto pokrywały powierzchnię próbki (RYS.1b). Znacznie większe wydzielenia apatytowe występowały na powierzchni kompozytów węglowo-fosforanowych, co jest związane z istnieniem w wyjściowym materiale dużych ziaren apatytowych (20 μm) na których narasta nowy hydroksyapatyt, tworząc coraz większe skupiska. W przypadku syntetycznego HAP mit. oraz kompozytu CC po tym czasie widoczne są pojedyncze narośla (RYS. 1a,e).

During "in vitro" investigations some new-created hydroxyapatite on the surfaces of both natural hydroxyapatite and carbon-phosphate composites were observed already after first day of incubation. For synthetic hydroxyapatite (HAP mit.) and CC composites no such changes were found. On the surface of CC composite, similar hydroxyapatite particles occurred only after two or more weeks of incubation, and after one month they were present on the surfaces of all investigated samples (FIG.1, 2).These new-created parts differed from each other with size and density of surface covering: the most active HAP nat. was very densely covered with fine particles (5μm) of new created hydroxyapatite (FIG.1b).Coarser parts were observed on the surface of carbon-phosphate composites, which is connected with the presence of big apatite grains (20 μm) existing in initial material. On the surfaces of synthetic HAP mit. and CC composite after the longest time of incubation only small changes were visible (FIG.1a, e).

All samples show after incubation an increase in weight, but in case of HAp nat., CC composite and carbon-phosphate composite, these changes are very slight (FIG.3).Despite of less active surfaces of synthetic HAp and, to smaller extent, of CCHAp obj. composite, their weight changes are the greatest. The differences may be connected with the equilibrium of dissolving and precipitating hydroxyapatite.

Unlike behaviour of synthetic HAP mit. in artificial body liquid, in comparison to the rest of the samples, is also confirmed by the changes of Ca^{2+} ions contents in SBF (FIG.4). Only for this material, a constant decrease of calcium ions in incubation medium can be observed. For other materials the amount of calcium ions was on the same level, regardless to the incubation time. The results may indicate on disordered stoichiometry with calcium ions shortage in HAP mit., however, it should be confirmed with additional investigations.



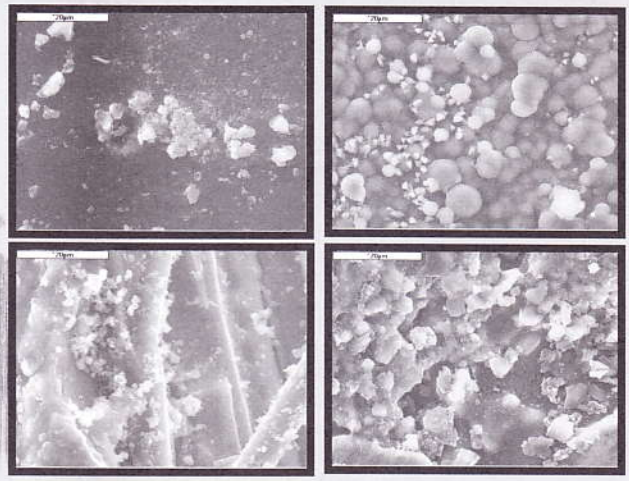
RYS.1. Zdjęcia mikroskopowe powierzchni po 30 dniach inkubacji w płynie SBF (pow.200x): a) HAP mit. b) HAP nat. c) kompozyt CCHAP pow. d) kompozyt CCHAP obj. e) kompozyt CC.
FIG.1. Scanning electron micrographs of the surfaces after 30 days of incubation in SBF (magn.200x):
a) HAP mit., b) HAP nat., c) CCHAP pow. composite, d) CCHAP obj. composite, e) CC

Na RYS.3 przedstawiono zmiany masy badanych próbek po przetrzymywaniu w sztucznym osoczu. Widoczne jest, że dla wszystkich badanych materiałów na skutek inkubacji w SBF masa wzrasta. W przypadku hydroksyapatytu pochodzenia biologicznego HAP nat., kompozytu CC oraz kompozytu węglowo-fosforanowego dosycanego powierzchniowo wzrost ten jest nieznaczny. Mimo mniejszej aktywności powierzchni hydroksyapatytu syntetycznego oraz (w mniejszym stopniu) kompozytu CCHAP obj. z objętościowym rozmieszczeniem hydroksyapatytu zmiany ich masy są największe. Wydaje się, że na zmiany masy próbek znaczący wpływ ma równowaga procesów rozpuszczania i wytrącania hydroksyapatytu.

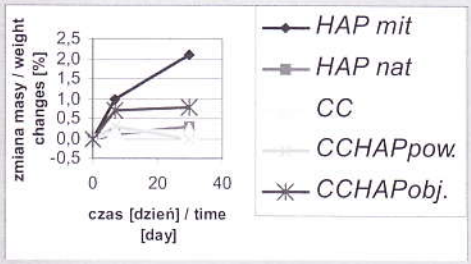
Również zmiany zawartości jonów wapnia. w płynie SBF w którym przetrzymywano materiały wskazują na odmienne w porównaniu z resztą próbek zachowanie syntetycznego HAP mit w sztucznym środowisku biologicznym (RYS.4). Jedynie dla tego materiału obserwuje się ciągły spadek jonów wapnia w płynie inkubacyjnym po różnych czasach inkubacji. Dla pozostałych materiałów poziom jonów wapnia nie ulegał zmianom. Fakt ten może wskazywać na zaburzoną stechiometrię z niedoborem jonów wapnia w przypadku HAP mit., co należałoby jednak potwierdzić dodatkowymi badaniami.

Wnioski

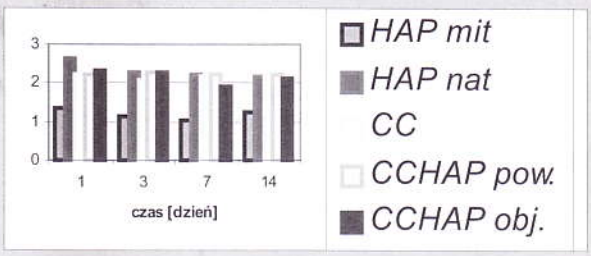
1) Zależnie od rodzaju hydroksyapatytu szybkość narastania apatytu na jego powierzchni w warunkach in vitro jest odmienna. Dla hydroksyapatytu pochodzenia biologicznego jest ona znacznie większa niż dla syntetycznego.
2) Najmniej intensywny proces narastania hydroksyapatytu ma miejsce na powierzchni wyjściowego kompozytu CC.



RYS..2. Zdjęcia mikroskopowe powierzchni . po 30 dniach inkubacji w płynie SBF (pow.2000x) a) HAP mit. b) HAP nat. c) kompozytu CCHAP pow. d) kompozytu CCHAP obj.
FIG.2. Scanning electron micrographs of the surfaces after 30 days of incubation in SBF (magn.2000x):
a) HAP mit., b) HAP nat., c) CCHAP pow. composite, d) CCHAP obj. composite, e) CC



RYS.3. Zmiany masy próbek w funkcji czasu inkubacji w płynie SBF
FIG.3. Effect of incubation time on the weight of the samples.



RYS.4 Zmiany zawartości jonów wapnia w płynie SBF po różnych czasach inkubacji
FIG.4 Effect of incubation time on the rate of calcium ions in SBF.

Conclusions

1) The rate of new apatite's creation on the surface of investigated material in "in vitro" conditions differs, depending on the type of initial sample. For HAP of biological origin, it is much higher than for synthetic one.
2) The least intensive process of creating hydroxyapatite is observed for CC composite.
3) Introducing some hydroxyapatite into CC composites, increases their biological activity and makes their behaviour in "in vitro" conditions alike natural hydroxyapatite.

3) Wprowadzenie hydroksyapatytu do kompozytów CC czyni je aktywnymi biologicznie i upodabnia ich zachowanie w warunkach in vitro do naturalnego hydroksyapatytu.

Podziękowania

Badania zostały dofinansowane przez Akademię Górniczo-Hutniczą (projekt 10.10.160.840).

Acknowledgements

The financial support from the University of Mining and Metallurgy (project nr 10.10.160.840) is greatly acknowledged.

Piśmiennictwo References

[1] Cao W., Hench L.L. Bioactive materials, Ceramics International 22
[2] Milthorpe B. Hydroxyapatite based materials for replacement of bone in load bearing situations, 10th International Conference on Biomedical Engineering, Singapore 2000
[3] Kijkowska R. Bioceramika fosforanowa (materiały niepublikowane)
[4] Dąbrowski J.R. Sidun J., Piszczatowski S., Sterna J. Porowate kompozyt ceramiczno metaliczne na bazie stopu Co-Cr-Mo - potencjalne biomateriały na implanty kostne Kompozyty 2 (2002) 4
[5] Ramakrishna S., Mayer J., Wintermantel E., Leong Kam W. Biomedical applications of polymer-composite materials: a review Composite Science and Technology 61 (2001)
[6] Chłopek J., Błażewicz M., Szaraniec B. Kompozyty bioaktywne Acta of Bioegineering and Biomechanics, volume 3, supplement 1, 2001

MIKROSTRUKTURA ORAZ WŁASNOŚCI MECHANICZNE BIOZGODNYCH POWŁOK FORMOWANYCH METODAMI JONOWYMI NA BAZIE WĘGLA ORAZ TYTANU

Bogusław Rajchel*, Małgorzata Lekka*, Aleksandra Wesełucha-Birczyńska**, Leonard M. Proniewicz***

*Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego, Kraków
**Środowiskowe Laboratorium Analiz Fizykochemicznych i Badań Strukturalnych UJ, Kraków
***Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Streszczenie

Tytan oraz jego stopy (np. Ti - 6Al - 4V) są biozgodne i względu na swoje własności fizyczne, chemiczne oraz mechaniczne zostały akceptowane jako materiały między innymi do produkcji endoprotez stawu biodrowego. Niestety w trakcie pracy protez wykonanych na bazie tych materiałów, małe cząstki metali wycierane z pracujących powierzchni protezy mogą przedostawać się do ludzkiego organizmu. Ze względu na szkodliwe oddziaływanie cząstek metalu z organizmem człowieka lub na mechaniczne zużycie endoproteza musi być wymieniana. Proces degradacji metalicznych fragmentów endoprotezy może być zredukowany cienką powłoką węglową uformowaną na

MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF BIOCOMPATIBLE COATING LAYERS BASED ON CARBON AND TITANIUM AND CREATED BY IONIC METHODS

Bogusław Rajchel*, Małgorzata Lekka*, Aleksandra Wesełucha-Birczyńska**, Leonard M. Proniewicz***

*Institute of Nuclear Physics, Kraków
**Regional Laboratory of Physicochemical Analyses and Structural Reseach, Jagiellonian University, Kraków
***Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Kraków

Abstract

Titanium and Ti - 6Al - 4V alloy are know as good biocompatible materials and due to physical, chemical and mechanical properties are accepted for production of hip joint endoprosthesis. Unfortunately, many small metallic particles can go out from the working surfaces of the prosthesis (based on titanium or his alloy) and may enter into human body. Due to toxic interaction of metallic particles with human body or due to the mechanical wear the endoprosthesis must be removed. This process of degradation of metallic parts can be stopped or reduced by thin hard carbon coating layer. The carbon protective layer must be hard with good chemical resistance. This carbon coating

pracujących powierzchniach protezy. Powłoki węglowe powinny charakteryzować się dużą twardością oraz odpornością chemiczną na działanie płynów ustrojowych. Taka warstwa węglowa może być stosowana do zabezpieczenia zarówno gałki jak i panewki protezy.

Własności fizyczne, chemiczne oraz mechaniczne powłoki silnie zależą od metody stosowanej do jej formowania. Obecnie do formowania powłok węglowych najczęściej stosowane są metody CVD (Chemical Vapour Deposition). Uzyskiwane metodami CVD powłoki węglowe o strukturze DLC (Diamond Like Coatings) lub NCD (Nano-Crystalline Diamond) cechują się wysoką biozgodnością, twardością oraz odpornością korozyjną. Niestety wadą ich jest mała adhezja do podłoża.

Alternatywną grupą metod do CVD są techniki jonowe, a w szczególności dwuwiązkowa metoda Ion Beam Assisted Deposition (DB IBAD). Metoda ta pozwala formować powłoki o wielowarstwowe z szeroką warstwą przejściową do podłoża. Zarówno gradienty koncentracji pierwiastków w powłoce jak i grubość warstwy przejściowej są łatwo kontrolowane.

W prezentowanej pracy badano wielowarstwowe powłoki węgiel - tytan formowane dwuwiązkową metodą IBAD. Powłoki te mogą być zastosowane do zabezpieczania ceramicznych elementów protez. Do badania powłok zastosowano mikroskopię sił atomowych (AFM), mikro spektroskopię ramanowską a także metodę spektroskopii wstecznie rozproszonych naładowanych cząstek (RBS). Badano również własności mechaniczne uformowanych powłok. Stwierdzono wysoką gładkość uzyskiwanych powłok oraz ich wysoką twardość, elastyczność oraz adhezję. Określano stosunek wiązań sp^2/sp^3.

can be applied for protection of the head and the cup of the metallic prosthesis.

The final physical, chemical and mechanical properties of the coating layer are strongly determined by a method used for formation of this layer. Presently, by using of the CVD (Chemical Vapour Deposition) techniques, the DLC (Diamond Like Coatings) or NCD (Nan Crystalline Diamond) carbon layers are created. The CVD carbon coating layers are very hard and biocompatible but with poor adhesion to substrate.

As alternative way of the carbon coating formation the dual beam Ion Beam Assisted Deposition (DB IBAD) technique can be used. By using of the IBAD technique a complex multilayer can be formed. The gradient of concentration of elements and thickness of interface sublayer can be controlled.

In presented work the carbon - titanium multiplayer were investigated. The carbon - titanium layer can be used for protection of ceramic parts of enoprosthesis. For creation of the carbon - titanium systems the middle energy DB IBAD technique was applied. For investigation the AFM microscopy, micro - Raman spectroscopy and Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) were used. All carbon - titanium multiplayer were flat and very hard with good elasticity and adhesion to substrate. The sp^2/sp^3 ratio were determined.

WŁAŚCIWOŚCI ZMĘCZENIOWE ŚRUB Z KOPOLIMERU P(LLA/GLA) ORAZ KOPOLIMERU WZMACNIANEGO WŁÓKNEM WĘGLOWYM

J.Chłopek, G.Kmita, P.Dobrzyński, M.Bero
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Wstęp

Wykorzystanie materiałów kompozytowych w aplikacjach medycznych wiąże się z koniecznością spełnienia przez nie zarówno funkcji biologicznej jak i mechanicznej. Funkcja biologiczna związana jest z szeroko pojętą biozgodnością, a jej realizacja polega na odpowiednim doborze materiału włókien oraz osnowy. Z kolei realizacja funkcji mechanicznej oparta jest na sterowaniu właściwościami mechanicznymi kompozytu w taki sposób, aby były one w jak największym stopniu zbliżone do właściwości mechanicznych żywej tkanki [1]. W przypadku materiałów stosowanych w osteosyntezie niektóre właściwości mechaniczne (np.: wytrzymałość na rozciąganie) powinny być odpowiednio wyższe [2].

Oprócz właściwości mechanicznych wyznaczanych w próbach statycznych najistotniejszą cechą współczesnych

FATIGUE BEHAVIOUR OF POLY (LACTIDE/GLYCOLIDE) AND CARBON FIBRE REINFORCED POLY(LACTIDE/GLYCOLIDE) SCREWS

J.Chłopek, G.Kmita, P.Dobrzyński, M.Bero
Faculty of Materials Science and Ceramics,
University of Mining and Metallurgy, Cracow

Introduction

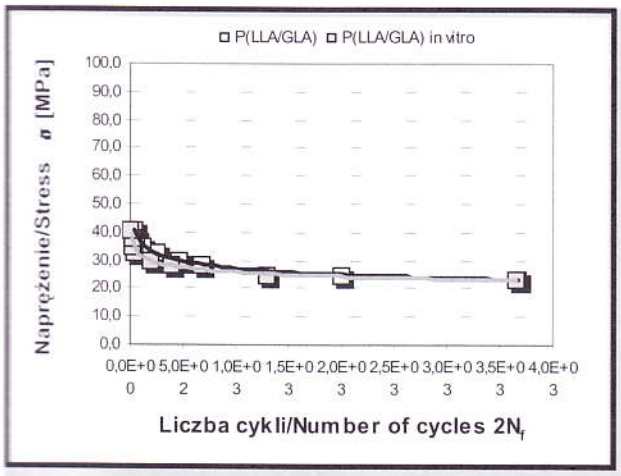
The composite materials used in medical ap-plication must fulfil both biological and mechanical requirements. The biological ones are related to the biocompatibility and it involves appropriate selection of both the fibre and the matrix material. On the other hand the fulfilment of mechanical requirements consists on the best possible fitting of the mechanical properties to these of natural living tissue [1]. In the case of osteosynthesis some mechanical properties (i.e. tensile strength) must be suitably increased [2].

Besides mechanical properties (determined in monotonic tests), one of the most important fea-tures of the implants are their fatigue behaviour and sufficient lifetime [3]. These properties are determined during the fatigue tests in simulated conditions of living body. This requires the conduction of long-term studies to evaluate the usefulness of material

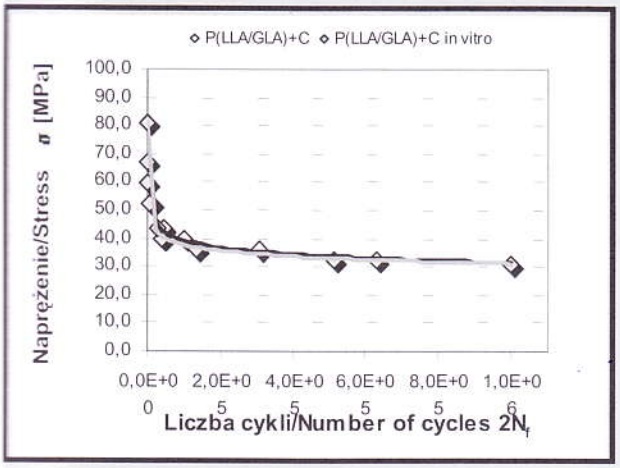
materiałów implantacyjnych jest ich odpowiednio wysoka wytrzymałość zmęczeniowa oraz odpowiednio długi czas życia[3]. Wielkości te wyznaczane są w testach zmęczeniowych przeprowadzanych w warunkach symulują-cych środowisko organizmu żywego. Wymaga to prowadzenia długotrwałych badań pozwalających ocenić przydatność danego materiału dla zastosowań medycznych.
Celem pracy była analiza właściwości zmęczeniowych kompozytowych śrub zespalających z kopolimeru P(LLA/GLA) oraz kopolimeru wzmacnianego krótkim włóknem węglowym. Uzyskane wyniki pozwalają na ocenę właściwości zmęczeniowych otrzymanych łączników oraz prze-prowadzenie analizy wpływu środowiska biologicznego oraz obciążeń cyklicznych na zmianę właściwości mechanicznych badanych elementów.

Materiały i metody

Materiał wyjściowy stanowiły krótkie włókna węglowe oraz kopolimer poli(laktyd/glikolyd) wyprodukowany w Centrum Chemii Polimerów PAN w Zabrzu. Wyznaczone dla tego materiału wytrzymałość na rozciąganie oraz moduł Younga wynosiły odpowiednio: 43.6 MPa i 1.3 GPa
Testom zmęczeniowym w warunkach stałego odkształcenia poddano śruby z kopolimeru (P(LLA/GLA)) oraz śruby kompozytowe z kopolimeru wzmacnianego krótkim włóknem węglowym (P(LLA/GLA)+C) otrzymane metodą wtry-



RYS.1. Krzywa naprężenie - czas życia dla kopolimeru P(LLA/GLA)
FIG.1.S tress vs. number of cycles for P(LLA/GLA) screws



RYS.2. Krzywa naprężenie - czas życia dla kompozytu P(LLA/GLA)+C)
FIG.2. Stress vs. number of cycles for P(LLA/GLA)+C screws.

in biomedical applications.

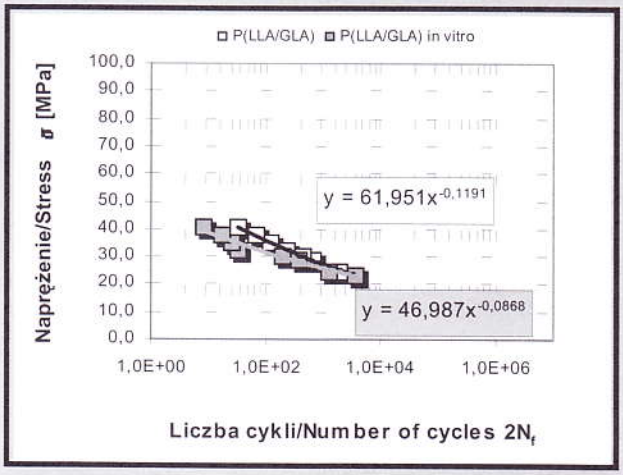
The purpose of this work was the analysis of the fatigue behaviour of both poly(lacide/glycolide) and carbon fibre reinforced poly(lactide/glycolide) screws. The effects of the in vitro conditions and the cyclic loading on the mechanical properties of the screws were also analysed.

Materials and methods

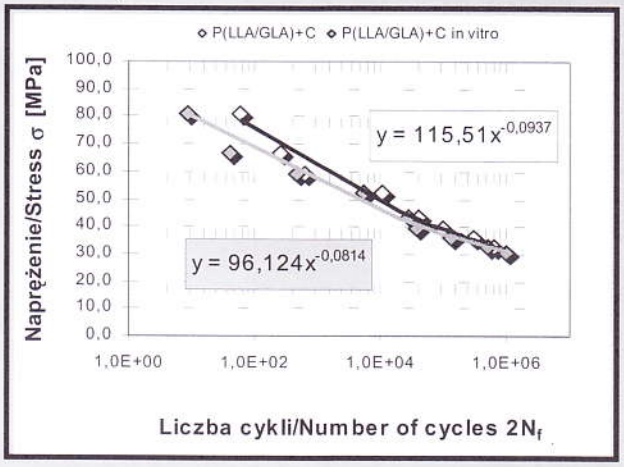
The substrate were short carbon fibres and poly(lactide/glycolide) P(LLA/GLA) produced by Centre of Polymer Chemistry of Polish Academy of Science in Zabrze. The tensile strength and Young's modulus for P(LLA/GLA) were respec-tively 43.6 MPa and 1.3 GPa.
The screws were obtained by the injection moulding method. The polymer (P(LLA/GLA)) and short carbon fibre reinforced polymer (P(LLA/GLA)+C) screws were tested under strain-controlled cyclic loading in normal and in in vitro conditions (Ringer's solution, 37°C). The analysis of the results was performed according to the stress-life approach (Basquin, 1910 [4]).

Results

The results of fatigue tests are shown in FIG.1 and FIG.2, where the relationships of stress vs. cycles to failure were plotted.



RYS.3. Krzywa log (Δσ/2) - log (2N$_f$) dla kopolimeru P(LLA/GLA)
RYS.3. Stress vs. number of cycles in log (Δσ/2) - log (2N$_f$) scale for P(LLA/GLA) screws



RYS.4. Krzywa log (Δσ/2) - log (2N$_f$) dla kompozytu P(LLA/GLA)+C
RYS.4. Stress vs. number of cy-cles in log (Δσ/2) - log (2N$_f$) scale for P(LLA/GLA)+C screws

sku.
Testy przeprowadzono na powietrzu oraz w wa-runkach in vitro (płyn Ringera, 37°C).
Analizę wyników przeprowadzono w oparciu o ujęcie uwzględniające zależność naprężenie czas życia (Stress-Life Approach: Basquin, 1910 [4]).

Omówienie wyników

Wyniki testów zmęczeniowych przedstawiono w układzie naprężenie - czas życia na RYS.1 i RYS.2.
Wyniki przeprowadzonych testów zmęczeniowych wskazują na zauważalny wpływ warunków in vitro na wytrzymałość zmęczeniową badanych implantów polimerowych. Wyraźnie widoczne jest obniżenie wartości czasu życia implantów pod wpływem warunków in vitro.
Należy przy tym zauważyć bardzo niską odporność zmęczeniową łączników otrzymanych z niewzmacnianego kopolimeru. Właściwości te zmieniają się jednak diametralnie pod wpływem wzmocnienia przy pomocy włókna węglowego. W przypadku materiałów kompozytowych mniej widoczny jest także wpływ środowiska in vitro na właściwości zmęczeniowe.
Analizę wyników badań zmęczeniowych im-plantów polimerowych i kompozytowych przeprowadzono w oparciu o model podany przez Basquina:

$$\frac{\Delta\sigma}{2} = \sigma'_f \, (2N_f)^b$$

gdzie:
$\Delta\sigma_p/2$ - amplituda naprężenia
σ'_f - współczynnik wytrzymałości zmęczeniowej
$2N_f$ - liczba cykli
c - wykładnik wytrzymałości zmęczeniowej
W opisanych warunkach w układzie log ($\Delta\sigma/2$) - log ($2N_f$) otrzymano liniowe zależności pozwalające na wyznaczenie parametrów σ'_f oraz b (RYS.3,RYS.4).
Znajomość wartości opisywanych parametrów pozwala z kolei na oszacowanie czasu życia śrub polimerowych i kompozytowych w powietrzu oraz w warunkach in vitro.

Wnioski

Podsumowując wyniki badań należy stwierdzić, że właściwości zmęczeniowe kopolimeru P(LLA/GLA) są niezadowalające z punktu widzenia zastosowań medycznych ze szczególnym uwzględnieniem osteosyntezy. Właściwości te ulegają jednak znacznej poprawie po zastosowaniu włókna węglowego jako fazy wzmacniającej i otrzymaniu śrub kompozytowych wzmacnianych włóknem krótkim.
Właściwości zmęczeniowe śrub polimerowych oraz kompozytowych są zależne od warunków pracy opisywanych łączników. Widoczny wyraźny spadek trwałości badanych materiałów w warunkach in vitro.

Podziękowania

Praca powstała przy wsparciu KBN (grant nr: 7T08D 047 21).

The results of fatigue tests show a strong effect of in vitro conditions on the fatigue behaviour of tested screws. There are significant differences in the life-times of both poly(lactide/glycolide) and carbon fibre reinforced poly(lactide/glycolide) screws in normal and in in vitro conditions.
It is worth to note, very poor fatigue behaviour of non-reinforced polymer screws. However, this situation changes positively after reinforcing them with short carbon fibre. The effect of in vitro conditions on the mechanical properties in the case of carbon fibre reinforced polymer is also less significant.
The analysis of the fatigue behaviour of the implants was performed according to the stress-life approach:

$$\frac{\Delta\sigma}{2} = \sigma'_f \, (2N_f)^b$$

where:
$\Delta\sigma_p/2$ - stress amplitude
σ'_f - fatigue strength coefficient
$2N_f$ - number of cycles to failure
c - fatigue strength exponent
The FIG.3 and FIG.4 show linear $\Delta\sigma/2$ - $2N_f$ rela-tionships in log-log scale, which allowed to estimate σ'_f and b parameters.
The knowledge of these values allows to esti-mate the lifetime of both polymer and carbon fibre reinforced polymer screws in normal and in in vitro conditions.

Conclusions

Assuming the results it can be stated that the fatigue behaviour of poly(lactide/glycolide) screws are insufficient to fulfil mechanical requirements in medical applications, mainly in osteosynthesis. However, this behaviour positively changes after short carbon fibre reinforcement in the case of short fibre reinforced polymer composites produced by injection moulding.
The fatigue behaviour of both polymeric and composite screws is related to the environmental conditions and the decreasing of the durability in in vitro conditions was reported.

Acknowledgements

This work was supported by The Polish State Com-mittee for Scientific Research (grant no: 7T08D 047 21).

Piśmiennictwo References

[1] B.D.Ratner, A.S.Hoffman, F.J.Schoen, J.E.Lemons: Biomaterials Science: An intro-duction to materials in medicine, 1996, 484-489
[2] L.L.Hench, J.Wilson: Clinical performance of skeletal prostheses. London: Chapman&Hall, 1996
[3] S.H.Teoh, Fatigue of biomaterials: a review, International Journal of Fatigue 22 (2000) 825-837
[4] S.Suresh: Fatigue of materials, New York Cambridge University Press, 1998

WPŁYW MIKROSTRUKTURY MATERIAŁU NA ODPOWIEDŹ KOMÓRKOWĄ, W WARUNKACH IN VITRO

Barbara Czajkowska*, Bożena Konieczna**, Marta Błażewicz**, Izabella Piekarczyk**.
*Katedra Immunologii Coll.Med.UJ.
** Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, AGH.

Wprowadzenie

Polisulfon jest wytrzymałym wysoko temperaturowym termoplastycznym o dużej odporności na działanie czynników chemicznych. Jest materiałem odpornym na biodegradacje i biozgodnym, w różnych zastosowaniach medycznych. Od wielu lat wykorzystywany jest do produkcji membran stosowanych w dializatorach, jak również do otrzymywania implantów przeznaczonych do różnych tkanek. Wysoką wytrzymałością charakteryzują się również implanty otrzymywane z polisulfonu wzmacnianego włóknem węglowym. Stanowią one materiał, który z powodzeniem będzie mógł zastąpić niektóre z powszechnie stosowanych implantów metalicznych [1 - 3].
Polisulfon należy do materiałów łatwo się przetwarzających, co sprawia że można otrzymać z niego tworzywa implantacyjne różniące się budową, kształtem i mikrostrukturą.
Przedmiotem pracy jest analiza odpowiedzi komórkowej na trzy rodzaje materiałów otrzymanych z polisulfonu. Badane materiały różniły się morfologią powierzchni. Wszystkie z badanych materiałów kontaktowano z komórkami pochodzącymi z linii fibroblastów ludzkich, oceniano odpowiedź komórkową w oparciu o żywotność komórek i ilość wydzielanego kolagenu.

Materiały i metody

Próbki do badań wytworzono stosując żywicę polimerową Polisulfon (Aldrich Chemical Co., USA, nr katalog. 37,429-6) o masie cząsteczkowej 26 000.
Stosowanym rozpuszczalnikiem był chlorek metylenu (POCH S.A., Gliwice, nr katalog. 62841014).
Włókna węglowe w postaci włókniny węglowej otrzymano w Katedrze Ceramiki Specjalnej. Stosowanym prekursorem był poliakrylonitryl poddany procesowi stabilizacji, a następnie karbonizowany do temperatury 1000°C.
W celu otrzymania próbek polimerowych sporządzono roztwór żywicy stosując 20 g polisulfonu na 100 ml chlorku metylenu. Otrzymany roztwór wykorzystano do wytworzenia trzech rodzajów próbek.

1 Próbki czystego polisulfonu

Do szalki Petriego wylano roztwór polisulfonu i poddano swobodnemu odparowaniu rozpuszczalnika. Dalsze usuwanie rozpuszczalnika przeprowadzono przetrzymując próbkę w suszarce próżniowej przez 3 doby.

2 Próbki zawierające włókninę węglową

Włókninę węglową zalano roztworem polisulfonu w szalce Petriego i poddano swobodnemu odparowaniu rozpuszczalnika, a następnie odparowaniu w suszarce próżniowej przez 3 doby.

3 Próbki porowate

Roztwór polisulfonu wymieszano z kryształkami lodu

EFFECT OF THE SURFACE MICROSTRUCTURE ON CELL RESPONSE IN VITRO

Barbara Czajkowska*, Bożena Konieczna**, Marta Błażewicz**, Izabella Piekarczyk**.
*Department of Immunology, Collegium Medicum, Jagiellonian University, Cracow
** Faculty of Materials Science and Ceramics, University of Mining and Metallurgy, Cracow

Introduction

Polysulfone (PSF) is a tough, high temperature thermoplastic material with excellent chemical stability and promising properties. Due to these properties, PSF is one of the widely used materials for high performance ultrafiltration membranes, dialysis hollow fibers, and is also identified as possible structural material for large space system.

Carbon fibers reinforced PSF resin composites could potentially replace some of the metal alloys used orthopedic implants.

The aim of this work was comparative study of biocompatibility of PSU samples which had different surface microstructure.

Human fibroblast line HS - 5 has been used in the experiments. The response of the cells to the investigated materials was evaluated determining the vitality of the cells after 5 and 7 days of cultivation on researched materials. After the same periods of time the level of collagen produced from HS - 5 cells has been determined.

Materials and method

Polysulfone (Aldrich Chemical Co., USA, cat. no. 37,429-6) with molecular weight of 26 000 has been used in the experiments.

Dichloromethane (POCH S.A., Gliwice, Poland, cat. no. 62841014) has been used in the experiments.

Carbon fibers in the form of unwoven fabrics were obtained at the Department of Advanced Ceramics, University of Mining and Metallurgy, Krakow, Poland. Polyacrylonitryle precursor has been stabilized and subsequently carbonized at 1000°C.

Polymer samples have been obtained from polymer solution (20g of polysulfone resin per 100ml of dichloromethane). Three kinds of samples have been obtained based on this polysulfone solution.

1- Pure polysulfone samples

Polysulfone solution has been poured onto a Petri's plate and left to freely evaporate. Subsequently, solvent evaporation has been continued in a vacuum drier for 3 days.

2- Samples with unwoven carbon fabrics

Polysulfone solution has been poured onto unwoven carbon fabrics placed on a Petri's plate and left to freely evaporate. Subsequently solvent evaporation has been continued in a vacuum drier for 3 days.

3- Porous samples

Polysulfone solution has been mixed with crushed ice obtained during liquid nitrogen preparation. Subsequently, samples have been kept for 1 day at -16°C, and then for 1 day at 5°C. Solvent evaporation has been continued at room

otrzymanymi przy wykorzystaniu ciekłego azotu. Próbkę utrzymywano przez 1 dobę w temperaturze -16°C, przez kolejną dobę w temperaturze 5°C, a następnie poddano swobodnemu odparowaniu rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej.

W badaniach materiałów zastosowano linię fibroblastów ludzkich HS - 5 oceniano żywotność komórek kontaktowanych z trzema rodzajami próbek (metoda MTT) oraz określano stężenie kolagenu Typ 1 po 5 i 7 dniach hodowli w oparciu o test ELISA.

Dyskusja

Analiza wyników wskazuje że żywotność komórek jak również poziom wydzielanego przez nie kolagenu, zależy od rodzaju próbek. Odpowiedź komórkowa w warunkach in vitro na każdy z badanych materiałów jest inna. Próbki porowate wykonane z polisulfonu wyraźnie wpływają na obniżenie żywotności komórek z nimi kontaktowanych, ilość kolagenu wyprodukowane przez komórki również w tym przypadku jest wyraźnie najniższa i znacząco odbiega od pozostałych wyników. Lepsze przeżycie stwierdzono na materiałach z polisulfonu, otrzymanych w postaci gładkiej folii oraz kompozytu polisulfonu i włókien węglowych. Ponadto w przypadku obu próbek zanotowano wzmożoną produkcje kolagenu po 5 i 7 dniach hodowli komórkowej. Na uwagę zasługuje fakt że w przypadku próbki kompozytowej, pomimo niższego poziomu przeżywalności komórek w porównaniu z kontrolną próbą, ilość kolagenu wyprodukowanego komórki z nim kontaktowane jest wyższa od ilości kolagenu oznaczonego dla próbki kontrolnej.

temperature.

Discussion

The results of the investigation show that the vitality of the cells cultivated on the researched materials is different depending on the type of materials. Higher vitality of cells has been observed on the non porous materials. The very good biocompatibility has composite material carbon fibers/ PSF, although the viability of fibroblasts reduced on the composite cells produce more collagen in the presence of investigated materials than for the control cultures.

Piśmiennictwo References

[1] Huettner W., Keuscher G., Nietert M., Carbon fibre reinforced polysulfone composite, Biomaterials and Biomechanics 1983, 167 - 172.

[2] Wenz L.M., Merritt K., S.A., Moet A., In vitro biocompatibitity of polyetherketone and polysulfone composites J. Biomed. Mater. 1990, 207 - 215.

[3] Konieczna B., Pamuła E., Polimery termoplastyczne wzmacniane włóknami węglowymi do zastosowań medycznych, Inżynieria Biomateriałów 2001, 77 - 79.

BADANIA BIODEGRADACJI POLIMERÓW, PRZY ZASTOSOWANIU METODY ULTRADŹWIĘKOWEJ

Jan Piekarczyk, Marta Błażewicz, Magdalena Oleśków
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, AGH.

Wprowadzenie

Biomateriały polimerowe zajmują czołowe miejsce wśród tworzyw stosowanych w medycynie. Polimery resorbowalne otrzymywane z laktydu lub glikolidu, ze względu na wysoką biozgodność, coraz szerzej stosowane są w praktyce klinicznej .Badania trwałości implantów w warunkach in vitro pozwalają na ocenę ich przydatności dla celów medycznych. Próbki implantów inkubuje się w sztucznych płynach ustrojowych a następnie poddaje badaniom zarówno płyny inkubacyjne jak i próbki inkubowanych tworzyw. W przypadku polimerów resorbowalnych, głównym przedmiotem badań pozostaje szybkość rozpadu hydrolitycznego i związane z nią obniżenie właściwości użytkowych materiału.

Ocena szybkości rozpadu hydrolitycznego jest podstawowym wyznacznikiem przydatności implantu resorbowalnego. Do badania szybkości rozpadu hydrolitycznego wykorzystuje się obecnie wiele metod, pomiary dotyczą zarówno analizy strukturalnej materiału jak i charakterystyki jego właściwości fizycznych. W ocenie czasu resorpcji, w warunkach in vitro, badane są pH i przewodnictwo roztwo-

STUDY OF BIODEGRADATION PROCESS OF RESORBABLE POLYMERS BY ULTRASONIC METHOD

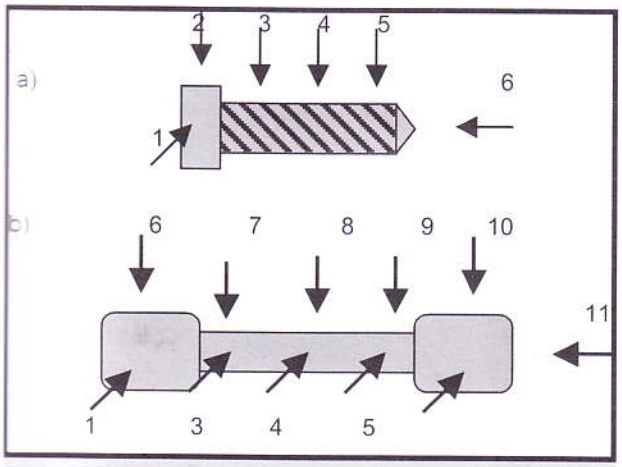
Jan Piekarczyk, Marta Błażewicz, Magdalena Oleśków
Faculty of Materials Science and Ceramics
University of Mining and Metallurgy, Cracow

Introduction

Good biocompatibility of polyglicolide and its co - polymers is the reason of the growing interest in these materials in clinical practice. They are used as biodegradable implants shaped into screw, plates or surgical nails and also as dressing for a controlled drug release. The main peculiarity of such polymers is their mechanism of biodegradation through hydrolysis of the ester linkage and formation of decomposition products which are normal intermediates of cell metabolism. The rate of decomposition can be varied through copolymerisation or formulation.

The rate of hydrothermal degradation of polymer is measured with the use of several methods, including structural analysis of the material and its physical characteristics. In order to determine the resorption time in vitro, pH and electrical conductivity parameters are controlled, whereas the material itself is also examined by spectroscopic technique, diffraction (XRD), molecular weight changes and mechanical strength assessment during incubation. However, new methods are needed, particularly for resorbable polymers.

ru inkubacyjnego, jak również same tworzywa, które analizowane są metodami spektroskopowymi, dyfrakcyjnymi, pomiarem masy cząsteczkowej oraz wytrzymałości, zmieniającymi się w czasie inkubacji. Niemniej jednak, poszukiwanie nowych metod oceny procesu biodegradacji implantów, zwłaszcza resorbowalnych, jest nadal aktualne [1].



RYS.1. Kierunki i punkty pomiarowe na próbkach z polimerów i kompozytów o osnowie polimerowej, a) próbki w kształcie śrub, b) próbki w kształcie łopatek.

RYS.2. Zależność zmiany prędkości fali ultradźwiękowej po długości śruby z PLA od czasu inkubacji w płynie Ringera.

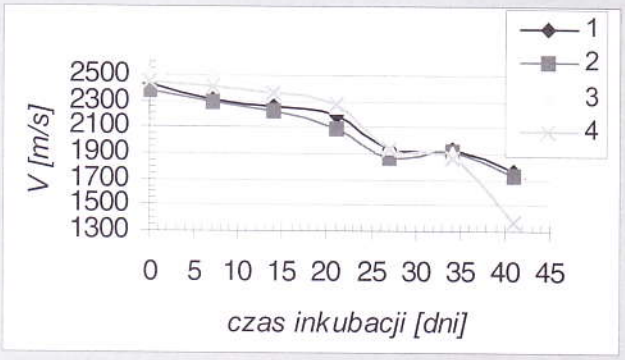
W pracy przedstawiono wyniki badań rozpadu hydrolitycznego śruby ortopedycznej i płytki wykonanej z polimerów resorbowalnych, formowanych metodą wtrysku. Rozpad hydrolityczny polimerów badano metodą ultradźwiękową, mierząc szybkość propagacji podłużnej fali ultradźwiękowej.

Do wykonania śruby wykorzystano PLA (polilaktyd) produkcji PURAC Biochem Holland o masie cząsteczkowej Mn = 400 000 a.j.m. natomiast płytkę w kształcie wiosełka wykonano kopolimeru P(LLA/GLA) (polilaktyd - poliglikolid) wyprodukowanego w Centrum Chemii Polimerów w Zabrzu, o masie cząsteczkowej Mn = 100 000 a.j.m.

Obie próbki inkubowano w płynie Ringera. Badaniom przy wykorzystaniu metody ultradźwiękowej poddano śrubę i płytkę polimerową po różnych czasach inkubacji. Na RYS.1. przedstawiono schematycznie sposób przykładania głowic pomiarowych do próbki zaś na RYS. 2 -5 zebrano wyniki badań doświadczalnych. Do badań ultradźwiękowych wykorzystano urządzenie Materials Tester 541, z przetwornikami o częstości 1 MHz.

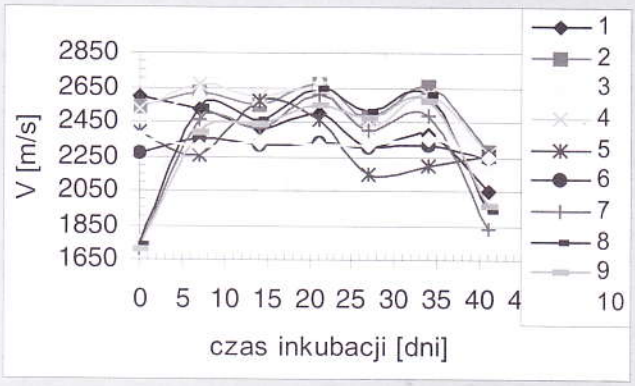
Wnioski

Wyniki uzyskane w badaniach wskazują, że inkubacji w płynie Ringera obniżeniu ulega szybkość przechodzenia



RYS.3. Zależność zmiany prędkości fali ultradźwiękowej śruby z PLA od czasu inkubacji w płynie Ringera.

RYS.4. Zależność zmiany prędkości fali ultradźwiękowej po długości łopatki z kopolimeru P(LLA/GLA) od czasu inkubacji w płynie Ringera.



RYS.5. Zależność zmiany prędkości fali ultradźwiękowej łopatki z kopolimeru P(LLA/GLA) od czasu inkubacji w płynie Ringera.

The work deals with the study of hydrolytic degradation of orthopaedic screw and plate made from resorbable polymers, obtained by injection moulding. The process was examined by ultrasonic longitudinal wave propagation.

The data obtained in this work indicate, that incubation of the samples in Ringer solution results in decreasing the velocity of wave propagation. Hydrolytic degradation of the screw formed from PLA is distinctly higher than that for the plate made of PGLA/PLA copolymer. As it also follows from these results the screw and plate show significant structural anisotropy, probably due to method of forming, and as a consequence the degradation process in Ringer solution occurs with different rate in whole volume of the sample. It has been found that ultrasonic method can be useful tool for analysis of biomedical materials.

ultradźwięków przez badane próbki. Szybkość ultradźwięków jest parametrem, który zależy zarówno od struktury jaki mikrostruktury materiału [2,3]. W przypadku badanych próbek, związana jest ze zmianami strukturalnymi jakie towarzyszą rozpadowi hydrolitycznemu poliestrów. Rozpad hydrolityczny śruby wykonanej z PLA jest znacznie szybszy niż płytki wykonanej z kopolimeru. Z analizy danych wynika również że prędkości ultradźwięków nie są takie same w całej objętości próbki. Zarówno śruba jak i płytka charakteryzują się znaczną anizotropią strukturalną która jest najprawdopodobniej następstwem sposobu formowania i która powoduje, że rozpad materiały pod wpływem płynu Ringera przebiega z różna prędkością w objętości próbki.
Dane uzyskane w doświadczeniach wskazują, że metod ultradźwiękowa dostarcza informacji które mogą być przydatne do analizy materiałów biomedycznych.
Dane uzyskane w doświadczeniach wskazują, że metod ultradźwiękowa dostarcza informacji które mogą być przydatne do analizy materiałów biomedycznych.

Piśmiennictwo References

[1] Błażewicz M, Piekarczyk P, Wykorzystanie metody ultradźwiękowej do badań biodegradacji implantów węglowych. Acoustcal and mechanical method in biomedical engeeniering, Zakopane 1998.
[2] Piekarczyk J. Prędkości propagacji fal ultradźwiękowych w materiałach i ich zwiazek z niektórymi właściwościami, V Sympozjum Ceramiki Serock 1984.
[3] Śliwiński A. Ultradźwięki i ich zastosowanie, WNT Warszawa 2001.

KOMPOZYTY WĘGLOWO-POLISILOKSANOWE - BADANIA KOMÓRKOWE

B. Czajkowska*, T. Gumuła**, M. Błażewicz**
*Uniwersytet Jagielloński, Katedra Immunologii, Kraków
**Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, 30-059 Krakow

Wstęp

Polisiloksany są powszechnie stosowane do celów biomedycznych. Stosuje się je jako materiały do kontaktu z krwią, jako składniki klejów, przetoki, protezy dla chirurgii twarzowo-szczękowej, materiały chirurgiczne, implanty, cewniki i biosensory i inne. Polisiloksany mają właściwości hydrofobowe oraz niską skłonność do przyciągania bakterii.
Kompozyty węglowo - polisiloksanowe mogą być interesującymi materiałami przeznaczonymi do rekonstrukcji tkanki kostnej poprzez połączenie włókien węglowych o doskonałych parametrach mechanicznych z osnową polisiloksanową o wysokiej biozgodności.
Celem pracy było określenie właściwości biologicznych trzech typów kompozytów wzmacnianych włóknami węglowymi, różniącymi się materiałem osnowy, jako potencjalnych materiałów implantacyjnych.

Materiały i metody

Jako materiał na osnowę zastosowano trzy rodzaje żywic polimetylofenylosiloxanowych L 150X, L 901and L 4102, produkowanych przez Lučební Závody, Kolin (Czechy). Elementem wzmacniającym były włókna węglowe T-300 (Torayca) w formie tkaniny 2D. Kompozyty otrzymywano techniką ciekłej impregnacji i poddawano sieciowaniu.
Badano żywotność ludzkich makrofagów linii KMA i ludzkich osteoblastów hFOB 1.19 testem MTT.

POLYSILOXANE-CARBON COMPOSITES - STUDY OF CELLULAR INTERACTION

B. Czajkowska*, T. Gumuła**, M. Błażewicz**
*Jagiellonian University, Department of Immunology, Krakow
**Academy of Mining and Metallurgy, Faculty of Materials Science and Ceramics, Krakow

Introduction

Polysiloxane have been widely used in biomedical applications due their high biocompatibility. For example, those materials can be used as blood-contacting materials, medical adhesive, medical duct, maxillofacial prostheses, surgical material, etc. in medicine practice. Polysiloxane have also low tendency to adsorb bacteria because of their hydrophobic nature. These characteristics are interesting for implants, catheters and biosensors technology [1, 2, 3].

Polysiloxane - carbon composites should be very promising material for reconstruction of bone tissue due combination of carbon fibers (excellent mechanical properties) with polymer (high biocompatibility).

The study aimed at determination of biological properties of three types of carbon fibers - based composites differing in matrix as possible implant materials.

Materials and methods

Three types of polymethylphenylsiloxane resins L 150X, L 901and L 4102, produced by Lučební závody, Kolin (Czech Republic) were used as matrix.
Carbon fibers T - 300 (Torayca) in form of 2D fabric were used as the reinforcing. The composite samples were manufactured by liquid impregnation of fabric followed by curing. The MTT tests in the presence of human macrophages line KMA and human osteoblasts line hFOB 1.19 were made.

Wyniki i wnioski

Przeżywalność makrofagów w przypadku wszystkich próbek kompozytowych przekracza 85%. Najwyższą przeżywalność osteoblastów otrzymano w przypadku kompozytów z żywicami L 901 i L 4102.

Wyniki wykazują, że kompozyty na bazie tych żywic są biozgodne. Do dalszej oceny kompozytów na bazie polisiloksanów jako potenjalnych materiałów implantacyjnych konieczne są dodatkowe badania.

Podziękowania

Badania finansowane z grantu PBZ/KBN/13/TO8/99

Results and conclusions

The viability of macrophages cultured with each kind of the film is greater than 85%. The highest viability of human osteoblasts was for two composites (based on L 901 resin and L 4102 resin).

These results suggest that if biocompatibility of polysiloxane- based composites would be established, their possible use as implant material could be considered as feasible and consequently investigated.

Acknowledgements

Grant PBZ/KBN/13/TO8/99

Piśmiennictwo References

[1] Lai J.H., Wang L.L., Ko C.C., DeLong R.L., Hodges J.S., New organosilicon maxillofacial prosthetic materials, Dental Materials 18 (2002), 281-286

[2] Li L., Tu M., Mou S., Zhou C., Preparation and blood compatibility of polysiloxane/liquid-crystal composite membranes, Biomaterials (2001) 2595-2599

[3] Olsson J., Carlen A. Burns N. L., Holmberg K., Modified pellicle formation and reduced in vitro bacterial adherence after surface treatment with different siloxane polymers

Wskazówki dla autorów

Prace do opublikowania w czasopiśmie „Inżynieria Biomateriałów" będą przyjmowane wyłącznie z tłumaczeniem na język angielski.

Prosimy je nadsyłać na dyskietkach wyłącznie w formacie Word 6.x (lub wyższy) wraz z jednym egzemplarzem kontrolnego wydruku i kompletem rysunków i zdjęć.

Możliwe jest również dołączanie ilustracji w różnych formatach grafki typu .eps, .jpg, .tif, .cdr, .cpt, .gif.

Rozmiar artykułu:

- przeglądowego i pracy oryginalnej - do 10 stron standardowego maszynopisu,
- komunikatu - do 5 stron,
- noty technicznej - do 3 stron

Obowiązuje układ jednostek SI.

Rysunki, tabele i równania powinny być kolejno ponumerowane.

Struktura artykułu:

- streszczenie (do 200 słów),
- słowa kluczowe (3-10 słów),
- wprowadzenie,
- materiał i metodyka,
- wyniki,
- dyskusja,
- wnioski,
- piśmiennictwo (wg systemu Harvard).

Odnośniki literaturowe w tekście należy podawać jako kolejne liczby arabskie w nawiasach kwadratowych.

Pismiennictwo (zawierające nazwiska autorów i skróty ich imion, tytuł artykułu, tytuł czasopisma, tom, rok w na- wiasach okrągłych i strony) powinno być zamieszczone na końcu artykułu. Skrótów tytułów czasopism należy unikać bądź podawać zgodnie z Chemical Abstract. Cytując książki należy podawać numery odpowiednich rozdziałów.

Nie przewiduje się wypłacania honorariów autorskich.

Prace należy nadyłać na adres:

Redakcja "Inżynieria Biomateriałów"
Akademia Górniczo - Hutnicza
Katedra Ceramiki Specjalnej
30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30/A-3
fax. (48-12) 633-46-30
tel. (48-12) 617-24-62
e-mail: apowroz@uci.agh.edu.pl

Warunki prenumeraty

Wydawnictwo Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów w Krakowie przyjmuje zamówienia na prenumeratę, która może obejmować dowolny okres, w którym wydawane są kolejne zeszyty. Zamawiający otrzyma zaprenumerowane zeszyty począwszy od daty dokonania wpłaty. Zamówienia wstecz będą realizowane w miarę posiadanych zapasów.

Realizacja zamówienia

Warunkiem realizacji zamówienia jest otrzymanie z banku potwierdzenia dokonania wpłaty przez prenumeratora.

Konto

Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów
30-059 Kraków, al.Mickiewicza 30/A-3
Bank Śląski S.A. O/Kraków,
nr rachunku 10501445-1200856001

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

Opłata

roczna - 48.- zł

Instructions to authors

Contributions in English language version should be submitted to:

Editorial Office
"Engineering of Biomaterials"
University of Mining and Metallurgy,
Special Ceramics Department,
Al. Mickiewicza 30/A-3, 30-059 Kraków, Poland
fax. (48-12) 633-46-30, tel. (48-12) 617-24-62
e-mail: apowroz@uci.agh.edu.pl

Texts should be delivered on a 3.5-inch diskette, accompanied by a printout (with a double spacing) including drawings, photographs, tables etc. Recommended is IBM-compatible MS format, e.g. Word 6.x (or higher). Illustrations can be enclosed on diskettes in the formats: .eps, .jpg, .tif, .cdr, .cpt, .gif.

Advised paper length is:

- review papers and accounts of original unpublished research - up to 10 pages (standard manuscript pages);
- short communications - up to 5 pages;
- technical notes - up to 3 pages.

SI units should be used in the text.

Figures, Tables and Equations should be numbered in corresponding consecutive series of the Arabic numbers.

Layout of the paper should be the following:

- Abstract (up to 200 words)
- Key words (3-10 words)
- Introduction
- Materials and Methods
- Results
- Discussion
- Conclusions
- References

References should be made in the text by using consecutive Arabic numbers in brackets. Full references (including author's surname and abbreviated names, title of the paper, title of the journal, volume, year in parenthesis and pages) should be given in a list at the end of the paper. Abbreviations of journal titles should be avoided or used in accordance with those listed in Chemical Abstracts. Whenever a book is cited, the number of the relevant chapter should be given.

The journal makes no page charges.

Subscription terms

Subscription orders should be addressed to the Polish Society for Biomaterials in Kraków.

The ordered issues will be delivered consecutively starting from the date of payment, acknowledged by the bank.

Earlier issues will be supplied if available.

Subscription rates:

12 months - 48,0 zl
6 months - 24,0 zl

Payment should be made to:

Polish Society for Biomaterials,
Al. Mickiewicza 30/A-3,
30-059 Kraków, Poland
Bank Śląski S.A. O/Kraków,
account no. 10501445-1200856001

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

A NEW BIOACTIVE BONE - REPLACING MATERIAL FOR MAXILLOFACIAL SURGERY
Ulyanova T.M*, Titova L.V.*, Evtukhov V.L.**, Chydacov O.P.**, Bykadorova L.G.**
*Institute of General and Inorganic Chemistry,National Academy of Sciences, Minsk, Belarus
**Belarusian State Medical University,
Chair of Maxillofacial Surgery, Minsk, Belarus
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 7]

PROTEINS ADSORPTION ON BIOMEDICAL CARBONS
Elżbieta Pamuła*, Stanisław Błażewicz*, Paul G. Rouxhet**
*Faculty of Materials Science and Ceramics, University of Mining and Metallurgy, Krakow, Poland
**Unité de Chimie des interfaces,
Université catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgium
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 8-10]

TEORETYCZNO DOŚWIADCZALNA ANALIZA STABILNOŚCI ENDOPROTEZ STAWU BIODROWEGO
Wojciech Więckowski, Monika Gierzyńska - Dolna
Instytut Obróbki Plastycznej, Inżynierii jakości i Bioinżynierii
Politechnika Częstochowska w Częstochowie
[Inżynieria Biomateriałów, 23-25, (2002), 11-12]
THEORETICAL AND EXPERIMENTAL ANALYSIS OF HIP JOINT NDOPROSTHESES STABILITY
Wojciech Więckowski, Monika Gierzyńska - Dolna
Institute of Metal Working, Quality Engineering and Biomechanics
Technical University of Częstochowa
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 11-12]

TRIBOLOGICZNE ASPEKTY DOBORU MATERIAŁÓW NA ELEMENTY TRĄCE ENDOPROTEZ
Monika Gierzyńska - Dolna
Instytut Obróbki Plastycznej, Inżynierii Jakości i Bioinżynierii
Politechnika Częstochowska w Częstochowie
[Inżynieria Biomateriałów, 23-25, (2002), 13-15]
TRIBOLOGICAL ASPECTS OF MATERIAL SELECTION FOR FRICTIONAL ELEMENTS OF ENDOPROSTHESES
Monika Gierzyńska - Dolna
Institute of Metal Working, Quality Engineering and Biomechanics
Technical University of Częstochowa
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 13-15]

WPŁYW STERYLIZACJI NA ADHEZJĘ LUDZKICH FIBROBLASTÓW DO BIOMATERIAŁÓW
Agnieszka Sowińska, Bożena Cukrowska, Elżbieta Czarnowska
Zakład Patologii, Instytut-Pomnik Centrum Zdrowia Dziecka, Warszawa
[Inżynieria Biomateriałów, 23-25, (2002), 15-17]
EFFECT OF STERILIZATION ON ADHESION OF HUMAN FIBROBLASTS TO BIOMATERIALS
Agnieszka Sowińska, Bożena Cukrowska, Elżbieta Czarnowska

Pathology Department, The Children's Memorial Health Institute, Warsaw
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 15-17]

WPŁYW OBRÓBEK JARZENIOWYCH NA STRUKTURĘ, WŁAŚCIWOŚCI I BIOZGODNOŚĆ WARSTW NIKLOWO -FOSFOROWYCH NA STOPIE TYTANU Ti-1Al-1Mn.

E. Sikorska-Matysiak*, E. Czarnowska**T. Wierzchoń*
*Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska, Warszawa.
**Instytut Pomnik "Centrum Zdrowia Dziecka", Warszawa.
[Inżynieria Biomateriałów, 23-25, (2002), 17-19]

EFFECT OF GLOW-DISCHARGE ASSISTED TREATMENTS ON THE STRUCTURE, PROPERTIES AND BIOCOMPATIBILITY OF THE NICKEL-PHOSPHORUS LAYERS FORMED ON A TITANIUM ALLOY Ti-1Al-1Mn.

E. Sikorska-Matysiak*, E. Czarnowska**,T. Wierzchoń*
*Faculty of Materials Science,
Warsaw University of Technology, Warszawa, Poland.
**The Children's Memorial Health Institute, Warsaw, Poland.
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 17-19]

REKONSTRUKCJA NARZĄDU ŻUCIA U PACJENTKI Z ODONTOGENESIS HEREDITARIA CUM OCCLUSIO APERTA
Z UWZGLĘDNIENIEM BIOESTETYKI I BIOME-CHANIKI ZASTOSOWA-NYCH MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH

H Ey-Chmielewska, E Kijak, B Frączak
Zakład Protetyki Stomatologicznej,Pomorska Akademia Medycznaw Szczecinie
Streszczenie
Szczególną trudność w leczeniu protetycznym mamy do czynienia w przypadkach, kiedy oprócz wrodzonego niedorozwoju szkliwa występuje zgryz otwarty całkowity(odontogenesis hereditaria cum occlusio aperta). Autorzy przedstawiają opis przypadku postępowania terapeutycznego, kiedy zachodzi współistnienie obu tych zaburzeń.
Slowa kluczowe: Dysfunkcja stawu skroniowo-żuchwowego, zgryz otwarty, mikrodontia protetyczne materiały ceramiczne.
[Inżynieria Biomateriałów, 23-25, (2002), 19-21]

RECONSTRUCTION OF THE MASTICATORY SYSTEM IN A PATIENT WITH ODONTOGENESIS HEREDITARIA CUM OCCLUSIO APERTA REGARDING BIOETHETICS AND BIOMECHANICS OF USED CERAMIC MATERIALS

H Ey-Chmielewska, E Kijak, B Frączak
Department of Prosthetics of the Pomeranian Medical Academy in Szczecin
Abstract
Particular difficulties in prosthetic treatment are cases in which apart from congenital enamel hypoplasia also in complete total overbite occurs. Authors present a description of a therapeutic procedure in a case when both of this disturbances coexist.
Key words: Temporomandibular syndrom, occlusio aperta, mikrodontia prosthetics ceramic materials
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 19-21]

KOPOLIMERY LAKTYDU, GLIKOLIDU I ε-KAPROLAKTONU NIE ZAWIERAJĄCE METALI CIĘŻKICH. SYNTEZA, WŁASNOŚCI I ZASTOSOWANIE W PROCESIE KONTROLOWANEGO UWALNIANIA ANALOGÓW NUKLEOZYDÓW

M. Bero*, P. Dobrzyński*, J. Kasperczyk*, P. Grieb**, T. Kryczka**, M. Ryba**, M. Walski**
*Centrum Chemii Polimerów PAN w Zabrzu
**Instytut Medycyny Doświadczalnej i Klinicznej PAN w Warszawie
[Inżynieria Biomateriałów, 23-25, (2002), 21-22]
COPOLYMERS BASED ON LACTIDE, GLYCOLIDE AND ε - CAPROLACTONE WITHOUT HEAVY METALS. SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATION IN PROCESSES OF NUCLEOSIDE ANALOGS' CONTROLLED RELEASE
M. Bero*, P. Dobrzyński*, J. Kasperczyk*, P. Grieb**, T. Kryczka**, M. Ryba**, M. Walski**
* Centre of Polymer Chemistry Polish Academy of Sciences, Zabrze
**Medical Research Centre Polish Academy of Sciences , Warsaw
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 21-22]

REAKCJA TKANKI KOSTNEJ PO IMPLANTACJI KOMPOZYTOWEGO MATERIAŁU HYDROKSYAPATYT- GIPS. BADANIA DOŚWIADCZALNE
Stanisław Pielka*, Jolanta Staniszewska-Kuś*,
Anna Ślósarczyk**, Bogusława Żywicka*, Leszek Solski*, Zofia Paszkiewicz**, Aleksander Dawidowicz***, Jerzy Garcarek****
*Zakład Chirurgii Eksperymentalnej i Badania Biomateriałów Akademii Medycznej we Wrocławiu
**Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie
***Szpital Kolejowy we Wrocławiu
****Katedra i Zakład Radiologii Akademii Medycznej we Wrocławiu
[Inżynieria Biomateriałów, 23-25, (2002), 23-24]
THE BONE TISSUE REACTION AFTER THE IMPLANTATION OF HYDROXYAPATITE-GYPSUM COMPOSITE MATERIAL. AN EXPERIMENTAL STUDY
Stanisław Pielka*, Jolanta Staniszewska-Kuś*,
Anna Ślósarczyk**, Bogusława Żywicka*, Leszek Solski*, Zofia Paszkiewicz**, Aleksander Dawidowicz***, Jerzy Garcarek****
*Institute of Experimental Surgery and Biomaterials Research, Wroclaw Medical University
**Faculty of Materials Science and Ceramics, University of Mining and Metallurgy in Cracow
***Polish National Railway Direction Hospital, Wroclaw
****Department of Radiology, Wroclaw Medical University
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 23-24]

MATERIAŁY OPATRUNKOWE Z POCHODNYCH CHITYNY. BADANIA BIOLOGICZNE
Stanisław Pielka*, Danuta Paluch*, Jolanta Staniszewska-Kuś*, Bogusława Żywicka*, Leszek Solski*,
Lidia Szosland**, Anna Czarny***, Ewa Zaczyńska***
*Zakład Chirurgii Eksperymentalnej i Badania Biomateriałów Akademii Medycznej we Wrocławiu
**Katedra Chemii Fizycznej Polimerów Politechniki Łódzkiej w Łodzi
***Instytut Immunologii i Terapii Doświadczalnej PAN we Wrocławiu
[Inżynieria Biomateriałów, 23-25, (2002), 25-27]
DRESSINGS MADE OF CHITIN DERIVATIVES. BIOLOGICAL EVALUATION

Stanisław Pielka*, Danuta Paluch*, Jolanta Staniszewska-Kuś*, Bogusława Żywicka*, Leszek Solski*, Lidia Szosland**, Anna Czarny***, Ewa Zaczyńska***
*Institute of Experimental Surgery and Biomaterials Research Medical University of Wroclaw
**Technical University of Łodż, Department of Physical of Polymers
***Insstitute of Immunology and Eksperimental Therapy Polish Academy of Sciences in Wroclaw
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 25-27]

NOWE MOŻLIWOŚCI SYNTEZY I ZASTOSOWANIA W MEDYCYNIE BIODEGRADOWALNYCH KOPOLIMERÓW GLIKOLIDU NIE ZAWIERAJĄCYCH CYNY
P. Dobrzyński, J. Kasperczyk, M. Bero
Centrum Chemii Polimerów PAN, Zabrze
[Inżynieria Biomateriałów, 23-25, (2002), 27-29]
BIODEGRADABLE GLYCOLIDE COPOLYMERS WITHOUT TOXIC TIN COMPOUND. NEW POSSIBILITIES OF SYNTHESIS AND APPLICATION IN MEDICINE
Piotr Dobrzyński, Janusz Kasperczyk and Maciej Bero
Centre of Polymer Chemistry Polish Academy of Sciences, Zabrze
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 27-29]

KLASYFIKACJA WYROBÓW MEDYCZNYCH
Teresa Achmatowicz, Iwona Lasocka
Instytut Leków, Warszawa
[Inżynieria Biomateriałów, 23-25, (2002), 29-32]
MEDICAL DEVICES CLASSIFICATION
Teresa Achmatowicz, Iwona Lasocka
Instytut Leków, Warszawa
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 29-32]

WSTĘPNA OCENA TRZECH MATERIAŁÓW DO STABILIZACJI WYSOKICH ZŁAMAŃ WYROSTKA KŁYKCIOWEGO ŻUCHWY W LECZENIU CHIRURGICZNYM METODĄ ELLISA
J. Siluk*, H. Ey-Chmielewska**, G. Cieślińska-Wilk***
*Klinika Chirurgii Szczękowo-Twarzowej, Pomorska Akademia Medyczna w Szczecinie
**Zakład Protetyki, Pomorska Akademia Medyczna w Szczcinie,
***Zakład Radiologii, Pomorska Akademia Medyczna w Szczecinie,
Słowa kluczowe: leczenie chirurgiczne, złamania wysokie wyrostka kłykciowego żuchwy, metoda Ellisa, sposoby stabilizacji.
[Inżynieria Biomateriałów, 23-25, (2002), 32-33]
THREE WAYS OF STABILIZATION IN OPEN REDUCTION OF HIGH CONDYLAR FRACTURES OF MANDIBLE IN ELLIS METHOD - PRELIMINARY ANALYSIS
J. Siluk*, H. Ey-Chmielewska**, G. Cieślińska-Wilk***
*Department of Maxillofacial Surgery Pomeranian Medical University, Szczecin, Poland
**Department of Prosthetics Pomeranian Medical University, Szczecin, Poland
***Department of Radiology Pomeranian Medical University, Szczecin, Poland
Key words: open reduction, high condylar fracture of mandible, Ellis method, way of stabilization.
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 32-33]

MIKROSTRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI MIKROMECHANICZNE BIOMATERIAŁÓW TYTANOWYCH

T. Moskalewicz*, W. Rakowski**, A. Czyrska-Filemonowicz*
*Wydział Metalurgii i Inżynierii materiałowej
Akademia Górnoczo-Hutnicza w Krakowie
**Wydział Inżynierii Mechanicznej i Robotyki,
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Streszczenie
W pracy przeprowadzono szczegółową charakterystykę mikrostruktury warstw azotowanych wytworzonych w warunkach wyładowania jarzeniowego na stopach tytanu: Ti-1Al-1Mn i Ti-6Al-7Nb. Badania cienkich folii wykonanych z przekrojów poprzecznych próbek przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego ujawniły nanokrystaliczną strukturę zewnętrznej warstwy azotowanej. Wykorzystując metodę dyfrakcji elektronów wykonano analizę faz występujących w warstwach azotowanych.
Pomiary właściwości mikromechanicznych (mikrotwardość, moduł Younga) warstw azotowanych wykazały występowanie wyraźnej korelacji pomiędzy mikrostrukturą warstw, a ich właściwościami mikromechanicznymi. Na podstawie przeprowadzonych prób "scratch-test" stwierdzono, że warstwy azotowane mają dobrą przyczepność do badanych stopów tytanu.

Słowa kluczowe: biomateriały tytanowe, warstwy azotowane, mikrostruktura, scratch test
[Inżynieria Biomateriałów, 23-25, (2002), 33-38]

MICROSTRUCTURE AND MICROMECHANICAL PROPERTIES OF TITANIUM BIOMATERIALS

T. Moskalewicz*, W. Rakowski**, A. Czyrska-Filemonowicz*
*Faculty of Metallurgy and Materials Engineering, University of Mining And Metallurgy, Krakow, Poland
**Faculty of Mechanical Engineeering and Robotics, University of Mining And Metallurgy, Krakow, Poland

Abstract
The aim of the present work detailed characterisation of the microstructure of nitrided layers produced under glow discharge conditions on two titanium-alloys: Ti-1Al-1Mn and Ti-6Al-7Nb. Transmission electron microscopy investigations of cross-sectional thin foils, showed that the external nitrided sublayer exhibits nanocrystalline structure. Phase identification within the layers, was carried out by electron diffraction. The measurements of micromechanical properties (microhardness, Young modulus) of nitrided layers showed the correlation between the microstructure of surface layers and theirs micromechanical properties. The results of „scratch-tests" experiment showed that nitrided layers exhibits a good adhesion to the surface of titanium alloys investigated.

Key words: titanium biomaterials, nitrided layers, microstructure, scratch test
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 33-38]

STOP METALICZNY RODENT W WYKONAWSTWIE STAŁYCH KONSTRUKCJI PROTETYCZNYCH Z NAPALONĄ PORCELANĄ

Orlicki R.I.* (**) Kłaptocz B.*, Richert M.* (***)
* Wyższa Szkoła Inżynierii Dentystycznej w Ustroniu
** Katedra Protetyki Stomatologicznej , Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
***Akademia Górniczo - Hutnicza w Krakowie

W wykonawstwie koron złożonych, istotne znaczenie posiadają dwie struktury: metaliczna - stanowiąca podbudowę korony oraz zewnętrzna tzw. olicowanie, stanowiące części

niemetaliczne np. tworzywo akrylowe, kompozytowe lub ceramiczne. Zarówno tworzywo ceramiczne jak i stop metaliczny są obecnie materiałami sprowadzanymi z zagranicy, dlatego celowe byłoby sporządzenie własnego stopu na bazie substratów metalicznych dostępnych na rynku krajowym.
W Wyższej Szkole Inżynierii Dentystycznej podjęto prace badawcze mające na celu opracowanie własnego stopu Ni-Cr-Mo o nazwie RODENT do napalania porcelany. W pracach uczestniczyły zespoły specjalistów Politechniki Śląskiej, Akademii Górniczo ? Hutniczej i Politechniki Wrocóławskiej. Ocenę laboratoryjną i kliniczną nowego stopu zamierza przeprowadzić się w Katedrze Protetyki Stomatologicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego.
Przeprowadzona analiza chemiczna stopu wykazała, że pod względem zawartości składników podstawowych i domieszek stop RODENT nieznacznie różni się od składu chemicznego stopów pochodzenia zagranicznego, a zatem spełnia wymogi specyfikacji ADA.
Badania metalograficzne stopu RODENT oraz stopów porównawczych (Wiron 99, Remanium Cs) przeprowadzono w AGH na próbkach dostarczonych przez WSID. Wykazały one istnienie dendrytycznej struktury we wszystkich badanych stopach. Własności stopów oceniono na podstawie badań mikrotwardości. Stwierdzono, że wartość mikrotwardości stopu RODENT jest porównywalna z mikrotwardością dwóch badanych stopów porównawczych.
Autorzy opracowali ramowe instrukcje wykonawstwa koron złożonych na stopie RODENT, olicowanych tworzywem ceramicznym.
[Inżynieria Biomateriałów, 23-25, (2002), 38]
THE METALLIC ALLOY RODENT IN MANUFACTURING OF PROSTHETIC CONSTRUCTIONS WITH CERAMIC VENEER
Orlicki R.I.* ** Kłaptocz B.*, Richert M.* ***
* Higher School of Dental Engineering
** Dental Prosthetics Department of Jagiellonian University in Krakow
***University of Mining & Metallurgy in Krakow
In fabrication of complex crowns two kinds of structure are vitally important: the metallic microstructure of crown and the outer non-metallic facing, made of acrylate, composite materials or ceramic materials. At present, both the ceramic materials and metallic alloys are imported, therefore it would be suitable to develop of production of these materials in our country.
The Higher School of Dental Engineering has undertaken research work going to work out the production of the new dental alloy Ni-Cr-Mo, called in short RODENT, for porcelain bonding. The groups of specialists from Silesian Technical University, University of Mining and Metallurgy and Technical University of Wrocław have been participated in this research work. The laboratory evaluation and the clinical tests will be carried out in the Dental Prosthetics Department of the Jagiellonian University. Chemical analysis of the alloy show that with reference to the content of the basic chemical components the alloy RODENT is very close to the content of chemical components in the comparative alloys (Wiron 99 and Remanium Cs). The tested samples have been supplied by the Higher School of Dental Engineering. The metallographic observations show the dendrite structure in all investigated samples. The micro-hardness measurement indicates that the level of mechanical properties in the alloy RODENT is comparable to the micro-hardness of other investigated alloys.
The authors have worked out instructions presenting in general outline the production of ceramometal crowns which utilize the RODENT alloy, bonded with ceramic veneer.
Key words: titanium biomaterials, nitrided layers, microstructure, scratch test
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 38]

BADANIA NAD OPRACOWANIEM EKRANÓW PÓL BIOMAGNETYCZNYCH Z CERAMIKI YBCO

A. Kwatera, A. Sawka, P. Andreasik
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie

[Inżynieria Biomateriałów23-25, (2002), 39-41]

INVESTIGATIONS ON PREPARATION OF BIOMAGNETIC FIELD SHIELDS USING YBCO CERAMICS

A Kwatera, A. Sawka, P. Andreasik
Faculty of Materials Science and Ceramics University of Mining and Metallurgy, Kraków, Poland

[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 39-41]

OCENA ODCZYNÓW TKANEK MIĘKKICH OKOŁOGAŁKOWYCH NA SIATKĘ TYTANOWĄ W BADANIU DOŚWIADCZALNYM NA ZWIERZĘTACH

J. Siluk*, M. Zabel**
*Klinika Chirurgii Szczękowo-Twarzowej PAM, Szczecin
**Zakład Histologii I Embriologii AM, Wrocław

[Inżynieria Biomateriałów23-25, (2002), 41-42]

THE RESPONSE OF PERIORBITAL SOFT TISSUES TO TITANIUM MESH IN ANIMAL EXPERIMENTS

J. Siluk*, M. Zabel**
*Department of Maxillofacial Surgery,
Pomeranian Medical University, Szczecin, Poland
**Department of Histology and Embriology,
Medical University, Wrocław, Poland

[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 41-42]

ODDZIAŁYWANIE FIBROBLASTÓW, OSTEOBLASTÓW I MAKROFAGÓW Z CHIRURGICZNYM SIATKAMI POLIPROPYLENOWYMI

Barbara Czajkowska* , Joanna Kowal **, Maria Ptak*
Małgorzata Bobek*, Celina Sobek*
* Katedra Immunologii Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie
** Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

[Inżynieria Biomateriałów23-25, (2002), 42-43]

EFFECT OF FIBROBLASTS, OSTEOBLASTS AND MACROPHAGES WITH POLYPROPYLENE SURGICAL MESCHES

Barbara Czajkowska* , Joanna Kowal **, Maria Ptak*,
Małgorzata Bobek*, Celina Sobek*
* Katedra Immunologii Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie
** Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 42-43]

ZMIANY IMPEDANCJI WARSTW ANODOWYCH NA IMPLANTOWYCH STOPACH TYTANU PO ZANURZENIU W ROZTWORZE RINGERA

Elżbieta Krasicka-Cydzik, Joanna Haładyn
Instytut Inżynierii Produkcji i Materiałoznawstwa, Uniwersytet Zielonogórski

Streszczenie
W pracy przedstawiono zmiany zachodzące na powierzchni anodowanych próbek tytanu i jego implantowych stopów Ti6Al4V ELI oraz Ti6Al7Nb, zanurzonych w roztworze Ringera. Próbki badanych materiałów polerowano na połysk lustrzany, anodowano galwanostatycznie

w roztworach H3PO4 o stężeniach od 0,5 do 3 M, stosując gęstość prądu 0,5 Am-2 w czasie 600 s, a następnie zanurzano na 6 tygodni do roztworu Ringera o temperaturze 298 K. Na podstawie badań impedancyjnych prowadzonych w trakcie zanurzenia stwierdzono zróżnicowany przebieg zmian pojemności elektrycznej warstw powierzchniowych, uzależniony zarówno od rodzaju anodowanego materiału, jak również od stężenia kwasu fosforowego. Analiza mikroskopowa (SEM i EDS) powierzchni analizowanych próbek po 6 tygodniach zanurzenia w roztworze Ringera wykazała obecność fosforanów wapnia, sodu i magnezu w warstwie pokrywającej powierzchnię badanych materiałów. Po anodowaniu w 0,5 M H3PO4 przeważały wydzielenia fosforanów wapnia, natomiast w warstwie pokrywającej materiały anodowane w 2 M H3PO4 dominowały fosforany magnezu i sodu, a w przypadku stopu Ti6Al4V ELI, także fosforanu glinu.
Słowa kluczowe: implantowe stopy tytanu, anodowanie, roztwór Ringera, impedancja
[Inżynieria Biomateriałów23-25, (2002), 43-46]

CHANGES IN IMPEDANCE OF ANODIC OXIDE LAYERS ON TITANIUM IMPLANT ALLOYS DURING IMMERSION IN RINGER'S SOLUTION

Elżbieta Krasicka-Cydzik, Joanna Haładyn
Instytut Inżynierii Produkcji i Materiałoznawstwa, Uniwersytet Zielonogórski

Abstract

The changes in impedance of titanium and its implant alloys Ti6Al4V ELI and Ti6Al7Nb mechanically polished to mirror finish and anodised, were registered during immersion up to 6 weeks at 298 K in Ringer's solution. Prior to immersion samples were anodised in phosphoric acid solutions at different concentrations (0,5-3 M). Changes in capacitance of surface layers, dependent on both the concentration of phosphoric acid and the type of material, were observed. SEM and EDS investigations revealed the presence of calcium phosphates, as well as magnesium and sodium phosphates on the surface of the immersed samples. However, calcium phosphate predominated in the layer formed in 0,5 M H3PO4, whereas magnesium and sodium phosphates, as well aluminum phosphate were present mainly in surface layer formed in 2 M H3PO4

Key words: titanium implant alloys, anodisation, Ringer solution, impedance
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 43-46]

BADANIE PROCESU PEŁZANIA IMPLANTÓW Z POLISULFONU W WARUNKACH IN VITRO

Patrycja Rosół, Jan Chłopek
Wydział Inżynierii Materiałowej i Cewramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie

Streszczenie

W pracy prześledzono proces pełzania w warunkach zbliżonych do panujących w żywym organizmie. Zbadano próbki wykonane z biostabilnych materiałów - polisulfonu i kompozytu polisulfon - włókno węglowe krótkie. Obecność włókien węglowych korzystnie modyfikuje właściwości mechaniczne polisulfonu, zwiększa jego wytrzymałość na rozciąganie i ogranicza proces pełzania. Obserwuje się również mniejszą deformację próbek niż w przypadku czystego polisulfonu, co stwarza możliwość wykorzystania takich materiałów na implanty przenoszące obciążenia.

Słowa kluczowe: pełzanie polimerów, polisulfon,, kompozyty, włókna węglowe, implanty
[Inżynieria Biomateriałów23-25, (2002), 46-50]

IN VITRO STUDIES OF CREEP BEHAVIOUR OF POLYSULPHONE IMPLANTS

Patrycja Rosół, Jan Chłopek
Faculty of Materials Science and Ceramics University o f Mining and metallurgy, Cracow, Poland

Abstract

The purpose of this paper was the examination of the creep behaviour of both polysulphone and short carbon fibre reinforced polysulphone in in vitro conditions. The addition of the reinforcing phase significantly influences the mechanical properties of polysulphone matrix. The increasing of the tensile strength and limited creep behaviour were reported. Consider this the polysulphone composites can be successfully used as load bearing implants.
Key words: creep of polymers, polysulphone, composites, carbon fibres, implants
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 46-50]

STABILIZACJA ZŁAMAŃ WYROSTKÓW KŁYKCIOWYCH ŻUCHWY Z UŻYCIEM MINI PŁYTEK SYSTEMU MARTINA
Tadeusz Cieślik, Ludwik Lipiarz
I Katedra i Klinika Chirurgii Szczękowo-Twarzowej Śląskiej Akademii Medycznej
[Inżynieria Biomateriałów23-25, (2002), 51-52]
STABILIZATION OF MANDIBULAR CONDYLAR PROCESSES WITH THE USE OF MARTIN'S MINIPLATE SYSTEM
Tadeusz Cieślik, Ludwik Lipiarz
I Chair and I Maxillo-Facial Surgery Hospital of Silesian Medical Academy
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 51-52]

MIKRO-ZESPOL W TRAUMATOLOGII SZCZĘKOWO-TWARZOWEJ
Cieślik T.*, Pelc R.*, Habelak M.*, Karaś W.**
*I Katedra i Klinika Chirurgii Szczękowo-Twarzowej
ŚAM Zabrze
**BHH Mikromed Sp.z o.o., Dąbrowa Górnicza
[Inżynieria Biomateriałów23-25, (2002), 52-54]
MICRO-ZESPOL IN MAXILLOFACIAL TRAUMATOLOGY
Cieślik T.*, Pelc R.*, Habelak M.*, Karaś W.**
*I Clinic of Maxillo-Facial Surgery
Silesian Medical Academy, Zabrze
**BHH Mikromed Sp. z o.o., Dąbrowa Górnicza
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 52-54]

ODBIAŁCZONA KOŚĆ BYDLĘCA W REKONSTRUKCJI UBYTKÓW KOSTNYCH - BADANIA IN VIVO
Agata Cieślik-Bielecka*, Daniel Sabat**, Tadeusz Cieślik*, Zbigniew Szczurek**, Wojciech Król***, Tomasz Bielecki*
*I Katedra i Klinika Chirurgii Szczękowo-Twarzowej
ŚAM w Zabrzu
**I Katedra i Zakład Patomorfologii ŚAM a Zabrzu
***Katedra i Zakład Mikrobiologii i Immunologii ŚAM w Zabrzu
[Inżynieria Biomateriałów23-25, (2002), 54-56]
DEPROTEINIZED BOVINE BONE IN RECONSTRUCTION OF DECREASES OSSEOUS - EXPERIMENTS IN VIVO
Agata Cieślik-Bielecka*, Daniel Sabat**, Tadeusz Cieślik*, Zbigniew Szczurek**, Wojciech Król***, Tomasz Bielecki*
*I Clinic of Maxillo-Facial Surgery Silesian Medical Academy, Zabrze
**I Department of Pathology, Silesian Medical Academy, Zabrze
***Department of Microbiology and Immunology Silesian Medical Academy, Zabrze
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 54-56]

BADANIA IN VIVO POROWATYCH MATERIAŁÓW ZE STOPU Co-Cr-Mo

Marek Adwent*, Tadeusz Cieślik*, Daniel Sabat**, Zbigniew Szczurek**, Jan R. Dąbrowski***
*I Katedra i Klinika Chirurgii Szczękowo-Twarzowej ŚAM w Zabrzu
**I Katedra i Zakład Patomorfologii ŚAM w Zabrzu
***Wydział Mechaniczny Politechniki Białostockiej

[Inżynieria Biomateriałów23-25, (2002), 56-57]

STUDIES OF POROUS MATERIALS FROM Co-Cr-Mo Alloy In Vivo

Marek Adwent*, Tadeusz Cieślik*, Daniel Sabat**, Zbigniew Szczurek**, Jan R. Dąbrowski***
*I Department and Clinic of Maxillo-Facial Surgery ŚAM in Zabrze
**I Department of Pathology ŚAM in Zabrze
**Mechanical Faculty Technical University in Białystok

[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 56-57]

WPŁYW ANTYBIOTYKÓW NA STRUKTURĘ TKANKI OSIERDZIA ŚWINI

Artur Turek*, Beata Cwalina*, Lucyna Pawlus-Łachecka**, Jerzy Nożyński**
*Katedra Biofizyki, Śląska Akademia Medyczna, Sosnowiec
**Fundacja Rozwoju Kardiochirurgii, Zabrze

Streszczenie
Badano zmiany struktury tkanek osierdzia świni: natywnych i modyfikowanych za pomocą kwasu taninowego (TA), pod wpływem roztworu antybiotyków, stosowanego do przechowywania implantów tkankowych. Stwierdzono, że antybiotyki powodowały zwiększenie stabilności biochemicznej i strukturalnej tkanek osierdzia - zarówno natywnej, jak i modyfikowanej za pomocą TA. Wzrost stabilności biochemicznej odzwierciedlał się w mniejszej ilości białek niskocząsteczkowych ekstrahowanych z tkanek poddanych działaniu antybiotyków. Wyniki te sugerują również, że antybiotyki mogą uczestniczyć w sieciowaniu tkanki osierdzia. Badania histologiczne wykazały stabilność struktury tkanek poddanych działaniu antybiotyków.

Słowa kluczowe: stabilizacja tkanek, sieciowanie, kwas taninowy, antybiotyki, elektroforeza białek, histologia.
[Inżynieria Biomateriałów23-25, (2002), 57-61]

EFFECT OF ANTIBIOTICS ON STRUCTURE OF PORCINE PERICARDIUM TISSUE

Artur Turek*, Beata Cwalina*, Lucyna Pawlus-Łachecka**, Jerzy Nożyński**
*Department of Biophysics,
Medical University of Silesia, Sosnowiec
**Foundation for Development of Cardiac Surgery, Zabrze

Abstract
Investigated were changes in structure of porcine pericardium tissues: native and modified by means of tannic acid (TA), under the influence of antibiotics solution used for storage of tissue implants. It has been found that antibiotics caused increase in biochemical and structural stability of pericardium tissues - both native and modified by means of TA. Growth in biochemical stability was reflected by smaller amounts of low-molecular proteins extracted from tissues treated with antibiotics. These results suggest also that antibiotics may participate in crosslinking of pericardium tissue. Histological investigations indicated stability of the tissues treated with antibiotics.

Key words: tissue stabilization, crosslinking, tannic acid, antibiotics, protein electrophoresis, histology.
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 57-61]

EFEKTY SIECIOWANIA OSIERDZIA ŚWINI BADANE ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII EPR - METODY ZNAKOWANIA SPINOWEGO

Beata Cwalina, Lechosław Dul
Katedra Biofizyki, Śląska Akademia Medyczna, Sosnowiec

Streszczenie
Celem pracy była ocena udziału e-aminowych grup lizyny w elastynie, jak również e-aminowych grup lizyny i hydroksylizyny w kolagenie w modyfikacji tkanki osierdziowej za pomocą glutaraldehydu (GA). Materiałami badanymi były: nierozpuszczalny kolagen typu I, elastyna i osierdzie włókniste świni, zarówno natywne i usieciowane glutaraldehydem. Do badania efektu sieciowania wykorzystano spektroskopię elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) - metodę znakowania spinowego (znacznik spinowy: izotiocyjaniano-Tempo; ITCTO). Można stwierdzić, że w procesie sieciowania tkanki kolagenowej przez GA uczestniczą grupy e-aminowe zarówno lizyny i hydroksylizyny. W czystym kolagenie GA reaguje głównie z grupami e-aminowymi hydroksylizyny.

Słowa kluczowe: kolagen, elastyna, tkanka osierdzia, sieciowanie, glutaraldehyd, EPR, znakowanie spinowe.
[Inżynieria Biomateriałów23-25, (2002), 61-64]

PORCINE PERICARDIUM CROSSLINKING-EFFECTS INVESTIGATED BY EPR SPECTROSCOPY - SPIN LABELING METHOD

Beata Cwalina, Lechosław Dul
Department of Biophysics, Medical University of Silesia, Sosnowiec

Abstract
The aim of this work was to elucidate contribution of the e-amino groups of lysine in elastin as well as of the e-amino groups of lysine and hydroxylysine in collagen to the pericardial tissue modification by means of glutaraldehyde (GA). The investigated materials were: insoluble collagen type I, elastin and porcine fibrous pericardium, both native and crosslinked with glutaraldehyde. The electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy - method of spin labeling (spin label: isothiocyanato-Tempo; ITCTO) - has been used for study of the crosslinking-effects. It may be stated that in the process of collagenous tissue crosslinking by GA participate e-amino groups of both lysine and hydroxylysine. In pure collagen, GA reacts mainly with e-amino groups of hydroxylysine.

Key words: collagen, elastin, pericardium tissue, crosslinking, glutaraldehyde, EPR, spin labeling
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 61-64]

STABILNOŚĆ BIOCHE-MICZNA TKANEK OSIERDZIA MODYFIKO-WANYCH ALDEHYDEM GLUTAROWYM
LUB MRÓWKOWYM

Beata Cwalina*, Artur Turek*, Małgorzata Miśkowiec*, Zbigniew Nawrat**, Dorota Domal-Kwiatkowska***
*Katedra Biofizyki, Śląska Akademia Medyczna, Sosnowiec
**Fundacja Rozwoju Kardiochirurgii, Zabrze
***Katedra Biologii Molekularnej, Biochemii i Biofarmacji, Śląska Akademia Medyczna, Sosnowiec

Streszczenie
Porównywano stabilność biochemiczną tkanek osierdzia świni: natywnej i modyfikowanych za pomocą aldehydu glutarowego (GA) lub mrówkowego (FA). Analizowano profile elektroforetyczne białek uwalnianych z badanych tkanek, zarówno trawionych i nie poddawanych działaniu pankreatyny. Tkanki modyfikowane były bardziej odporne na trawienie enzymatyczne, niż tkanka natywna. Mała liczba prążków reprezentujących białka

niskocząsteczkowe w ekstraktach uzyskanych z tkanek modyfikowanych świadczy o większej stabilności tych tkanek spowodowanej ich silniejszym usieciowaniem. Wydłużenie czasu modyfikacji powodowało zwiększenie efektu stabilizacji tkanek.
Słowa kluczowe: stabilizacja tkanek, sieciowanie, glutaraldehyd, formaldehyd, elektroforeza białek
[Inżynieria Biomateriałów23-25, (2002), 64-67]

BIOCHEMICAL STABILITY OF PERICARDIAL TISSUES MODIFIED USING GLUTARALDEHYDE OR FORMALDEHYDE

Beata Cwalina*, Artur Turek*, Małgorzata Miśkowiec*, Zbigniew Nawrat**, Dorota Domal-Kwiatkowska***
*Department of Biophysics, Medical University of Silesia, Sosnowiec
**Foundation for Development of Cardiac Surgery, Zabrze
***Department of Molecular Biology, Biochemistry and Biopharmacy, Medical University of Silesia, Sosnowiec

Abstract
Biochemical stability of pericardial tissues native and modified using glutaraldehyde (GA) and formaldehyde (FA) have been compared. The electrophoretic profiles of the proteins released from investigated tissues, both digested and untreated with pancreatin, have been studied. The modified tissues were more resistant to enzymatic digestion as compared with native one. A small number of lines representing low-molecular proteins in extracts obtained from the modified tissues point to these tissues higher stability due to their stronger crosslinking. Prolongation of modification time caused increase in the tissues stabilization effect.
Key words: tissue stabilization, crosslinking, glutaraldehyde, formaldehyde, protein electrophoresis
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 64-67]

ZMIANY NAPRĘŻENIA W TKANCE OSIERDZIA PODCZAS JEJ MODYFIKACJI KWASEM TANINOWYM

Beata Cwalina*, Artur Turek*, Maria Jastrzębska*,
Aneta Fluder*, Paweł Kostka**
*Katedra Biofizyki, Śląska Akademia Medyczna, Sosnowiec
**Fundacja Rozwoju Kardiochirurgii, Zabrze

Streszczenie
Badano zmiany naprężenia powstające w tkance osierdzia włóknistego świni podczas jej sieciowania za pomocą kwasu taninowego (TA). Równocześnie analizowano wpływ czasu modyfikacji na właściwości wytrzymałościowe biomateriału tkankowego. Stwierdzono, że proces modyfikacji tkanki osierdzia za pomocą TA przebiegał w trzech etapach, odzwierciedlonych przez zmiany wielkości naprężeń powstających w tkance. Wyniki sugerują, że naprężenia te mogą decydować o stabilności mechanicznej biomateriałów w warunkach in vivo. Czas modyfikacji tkanek warunkuje otrzymanie biomateriału o określonych właściwościach wytrzymałościowych. Procedura badań wytrzymałościowych zastosowana w tej pracy może być przydatna w doborze substancji sieciującej, a także w optymalizacji warunków utrwalania tkanek osierdzia (czas, temperatura, stężenia odczynników).
Słowa kluczowe: sieciowanie tkanek, osierdzie, kwas taninowy, właściwości wytrzymałościowe
[Inżynieria Biomateriałów23-25, (2002), 67-70]

STRESS CHANGES IN PERICARDIUM TISSUE DURING ITS MODIFICATION WITH TANNIC ACID

Beata Cwalina*, Artur Turek*, Maria Jastrzębska*,
Aneta Fluder*, Paweł Kostka**
*Department of Biophysics, Medical University of Silesia, Sosnowiec
**Foundation for Development of Cardiac Surgery, Zabrze
Abstract
Stress changes arising in fibrous pericardium tissue during its crosslinking by means of tannic acid (TA) have been investigated. The influence of modification time on mechanical properties of tissular biomaterial has been analyzed simultaneously. It has been found that the process of the pericardium tissue modification with TA took place in three stages, reflected by changes in quantity of stresses originated in tissue. The results suggest that these stresses may determine mechanical stability of biomaterials under in vivo conditions. Obtaining the biomaterial possessing specific mechanical properties is conditioned by the modification time. Procedure of mechanical investigations used in this work may be helpful for the crosslinking substance selection and also for optimization of the pericardial tissues-fixation circumstances (time, temperature, concentration of reagents).
Key words: tissue crosslinking, pericardium, tannic acid, mechanical properties
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 67-70]

NIEMETALICZNY KOMPOZYTOWY IMPLANT DLA REKONSTRUKCJI TCHAWICY - BADANIA WSTĘPNE

Scierski T.*,., Pilch J.* , Błażewicz S.**, Konieczna B**
*I ENT Klinika, Śląska Akademia Medyczna, Katowice
**Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie
Streszczenie
Powodzenie w rekonstrukcjach laryngologicznych z zastosowaniem implantu ogranicza fakt, że charakterystyka biomechaniczna zastępowanej tkanki znacznie różni się od materiału syntetycznego. Praca poświęcona jest ocenie złożonej charakterystyki mechanicznej naturalnej tchawicy w celu opracowania odpowiedniego tworzywa do jej rekonstrukcji. Próbki tkanki wycięte z tchawicy były również poddane badaniom. Wyniki badań wykazały znaczącą anizotropię właściwości mechanicznych tchawicy. Do wykonania takiego implantu autorzy pracy rozważają wykorzystanie materiału kompozytowego z włókien węgiel węglowych oraz biozgodnego i biostabilnego polisulfonu.
[Inżynieria Biomateriałów23-25, (2002), 70-72]

NONMETALLIC COMPOSITE IMPLANT FOR TRACHEAL RECONSTRUCTION - PRELIMINARY STUDY

Scierski T.*,., Pilch J.* , Błażewicz S.**, Konieczna B**
*The firt ENT Clinic, Silesian Medical Academy, Katowice
**Faculty of Materials Engineering and Ceramics, University of Mining and Metallurgy, al Krakow
Abstract
The success of material implant in the laryngeal reconstructions is limited by the fact that the biomechanical characteristic of replaced tissue is distinctly different from synthetic material. The work is devoted to evaluation of complex mechanical characteristic of natural trachea before designing the proper synthetic substitute. Various mechanical tests were conducted to study the mechanical behavior of total trachea. Samples of tissue cut out from the trachea were also examined. The results revealed strong anisotropic mechanical properties of trachea. Composite materials made from carbon fibers and biocompatible and biostable polysulfone are considered to manufacture such an implant.
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 70-72]

ZASTOSOWANIE METODY ZOL-ŻEL W PRAKTYCE DENTYSTYCZNEJ

Halina Matraszek*, Anna Stoch**, Czesława Paluszkiewicz**, Alicja Brożek**, Elżbieta Długoń**
*Katedra Protetyki Stomatologicznej, Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie
**Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

[Inżynieria Biomateriałów23-25, (2002), 72-74]

APPLICATION OF THE SOL-GEL METHOD IN DENTAL PRACTICE

Halina Matraszek*, Anna Stoch**, Czesława Paluszkiewicz**, Alicja Brożek**, Elżbieta Długoń**
*Department of Establishment of Dental Prosthetics, Collegium Medicum, Jagiellonian University, Kraków
**Department of Silicate Chemistry and Macromolecule Compounds, University of Mining and Metallurgy, Kraków

[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 72-74]

REAKCJA TKANEK NA TWORZYWA AKRYLOWE W BADANIACH NA SZCZURACH SZCZEPU WISTAR

Ewa Sobolewska
Zakład Protetyki Stomatologicznej Pomorskiej Akademii Medycznej w Szczecinie

Streszczenie
Wykonanie dobrej protezy jest uzależnione od dobrego materiału podstawowego. Współczesna protetyka stomatologiczna dysponuje szeroką gamą materiałów, które mogą być wykorzystane w rehabilitacji układu stomatognatycznego. Każdy materiał, który będzie miał kontakt ze środowiskiem jamy ustnej, musi być poddany serii badań biologicznych, chemicznych i fizycznych, aby wykluczyć jego szkodliwe działanie na organizm. Duża obecnie różnorodność tworzyw akrylowych skłoniła autorkę do podjęcia próby oceny najczęściej stosowanych w Zakładzie Protetyki Stomatologicznej PAM mas akrylowych. Ocena ta będzie pozwalała na wybranie tworzywa o najlepszych właściwościach fizyko-chemicznych.

Słowa kluczowe: tworzywa akrylowe-reakcja tkankowa-porównanie wyników.
[Inżynieria Biomateriałów23-25, (2002), 74-81]

TISSUE REACTION TO ACRYLIC RESIN MATERIALS IN STUDIES CARRIED OUT ON WISTAR STRAIN RATS

Ewa Sobolewska
Department of Prosthetic Dentistry Pomeranian Medical Academy in Szczecin

Abstract
The preparation of a good prosthetic denture depends on the use of a good base material. Present-day prosthetic dentistry has at its disposal a wide range of materials, which can be used in the rehabilitation of the stomatognathic system. Every material that will be in contact with the environment of the oral cavity must undergo a series of biological, chemical and physical tests, to exclude its damaging effect to the organism. A wide variety of acrylic materials actually accessible inclined the author to undertake an assessment of acrylic resin materials most often used in the Department of Prosthetic Dentistry of the Pomeranian Medical Academy. This assessment will allow selecting the material, which has the best physical and chemical properties.

Index words: acrylic materials, tissue reaction, comparison of results.
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 74-81]

STRUKTURY FRAKTALNE W MEDYCYNIE

Anna Stoch*, Grzegorz Jakub Stoch**
*Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków
** Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego, Kraków

[Inżynieria Biomateriałów23-25, (2002), 81-83]

FRACTAL STRUCTURES IN MEDICINE

Anna Stoch*, Grzegorz Jakub Stoch**
*Department of Silicate Chemistry and Macromolecule Compounds, Faculty of Materials Science and Ceramics, University of Mining and Metallurgy, Kraków
**Institute of Nuclear Physics, Kraków

[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 81-83]

WPŁYW RODZAJU PODŁOŻA NA PROCES NARASTANIA APATYTU W WARUNKACH IN VITRO

Jan Chłopek, Krzysztof Haberko, Barbara Szaraniec
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Streszczenie
W pracy dokonano oceny porównawczej wpływu rodzaju podłoża na proces narastania apatytu w sztucznym środowisku biologicznym. Badaniom poddano hydroksyapatyty naturalne oraz otrzymane syntetycznie, kompozyty węglowo-fosforanowe oraz kompozyt węgiel-węgiel. Wykorzystując skaningową mikroskopię elektronową oceniono stan powierzchni materiałów po różnych czasach inkubacji w sztucznym osoczu (płynie SBF). Badano również zmiany masy próbek oraz zmiany składu SBF. Przeprowadzone badania wykazały, iż rodzaj hydroksyapatytu ma znaczący wpływ na proces narastania apatytu w warunkach sztucznego środowiska biologicznego oraz, że modyfikacja kompozytów węgiel-węgiel, poprzez wprowadzenie do nich odpowiednich faz fosforanowych znacznie poprawia ich aktywność.

[Inżynieria Biomateriałów23-25, (2002), 83-87]

THE INFLUENCE OF BASE TYPE ON THE GROWTH PROCESS OF APATITE IN „IN VITRO" CONDITIONS

Jan Chłopek, Krzysztof Haberko, Barbara Szaraniec
Faculty of Material Science and Ceramics, University of Mining and Metallurgy, Cracow

Abstract
The aim of this study was to estimate the influence of the base type on the apatite growth process in simulated body fluid (SBF). Hydroxyapatites of natural origin, as well as synthetic ones, carbon-phosphate and carbon-carbon composites were examined. Using scanning electron microscope, the surfaces of investigated materials after different times of incubation in SBF were observed. Weight change and Ca2+ ions content in SBF were measured. Investigations proved, that the type of hydroxyapatite affects the rate of apatite growth process in simulated body fluid. Moreover, modification of carbon-carbon composites with phosphate phases increases their bioactivity.

[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 83-87]

MIKROSTRUKTURA ORAZ WŁASNOŚCI MECHANICZNE BIOZGODNYCH POWŁOK FORMOWANYCH METODAMI JONOWYMI NA BAZIE WĘGLA ORAZ TYTANU

Bogusław Rajchel*, Małgorzata Lekka*, Aleksandra Wesełucha-Birczyńska**, Leonard M. Proniewicz***

*Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego, Kraków
**Środowiskowe Laboratorium Analiz Fizykochemicznych i Badań Strukturalnych UJ, Kraków
***Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków
Streszczenie
Tytan oraz jego stopy (np. Ti - 6Al - 4V) są biozgodne i względu na swoje własności fizyczne, chemiczne oraz mechaniczne zostały akceptowane jako materiały między innymi do produkcji endoprotez stawu biodrowego. Niestety w trakcie pracy protez wykonanych na bazie tych materiałów, małe cząstki metali wycierane z pracujących powierzchni protezy mogą przedostawać się do ludzkiego organizmu. Ze względu na szkodliwe oddziaływanie cząstek metalu z organizmem człowieka lub na mechaniczne zużycie endoproteza musi być wymieniana. Proces degradacji metalicznych fragmentów endoprotezy może być zredukowany cienką powłoką węglową uformowaną na pracujących powierzchniach protezy. Powłoki węglowe powinny charakteryzować się dużą twardością oraz odpornością chemiczną na działanie płynów ustrojowych. Taka warstwa węglowa może być stosowana do zabezpieczenia zarówno gałki jak i panewki protezy.
Własności fizyczne, chemiczne oraz mechaniczne powłoki silnie zależą od metody stosowanej do jej formowania. Obecnie do formowania powłok węglowych najczęściej stosowane są metody CVD (Chemical Vapour Deposition). Uzyskiwane metodami CVD powłoki węglowe o strukturze DLC (Diamond Like Coatings) lub NCD (NanoCrystalline Diamond) cechują się wysoką biozgodnością, twardością oraz odpornością korozyjną. Niestety wadą ich jest mała adhezja do podłoża.
Alternatywną grupą metod do CVD są techniki jonowe, a w szczególności dwuwiązkowa metoda Ion Beam Assisted Deposition (DB IBAD). Metoda ta pozwala formować powłoki o wielowarstwowe z szeroką warstwą przejściową do podłoża. Zarówno gradienty koncentracji pierwiastków w powłoce jak i grubość warstwy przejściowej są łatwo kontrolowane.
W prezentowanej pracy badano wielowarstwowe powłoki węgiel - tytan formowane dwuwiązkową metodą IBAD. Powłoki te mogą być zastosowane do zabezpieczania ceramicznych elementów protez. Do badania powłok zastosowano mikroskopię sił atomowych (AFM), mikro spektroskopię ramanowską a także metodę spektroskopii wstecznie rozproszonych naładowanych cząstek (RBS). Badano również własności mechaniczne uformowanych powłok. Stwierdzono wysoką gładkość uzyskiwanych powłok oraz ich wysoką twardość, elastyczność oraz adhezję. Określano stosunek wiązań sp2/sp3.
[Inżynieria Biomateriałów, 23-25, (2002), 87-88]
MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF BIOCOMPATIBLE COATING LAYERS BASED ON CARBON AND TITANIUM AND CREATED BY IONIC METHODS
Bogusław Rajchel*, Małgorzata Lekka*, Aleksandra Wesełucha-Birczyńska**, Leonard M. Proniewicz***
*Institute of Nuclear Physics, Kraków
**Regional Laboratory of Physicochemical Analyses and Structural Reseach, Jagiellonian University, Kraków
***Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Kraków
Abstract
Titanium and Ti - 6Al - 4V alloy are know as good biocompatible materials and due to physical, chemical and mechanical properties are accepted for production of hip joint endoprosthesis. Unfortunately, many small metallic particles can go out from the working surfaces of the prosthesis (based on titanium or his alloy) and may enter into human body.

Due to toxic interaction of metallic particles with human body or due to the mechanical wear of interface sublayer can be controlled.
In presented work the carbon - titanium multiplayer were investigated. The carbon - titanium layer can be used for protection of ceramic parts of enoprosthesis. For creation of the carbon - titanium systems the middle energy DB IBAD technique was applied. For investigation the AFM microscopy, micro - Raman spectroscopy and Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) were used. All carbon - titanium multiplayer were flat and very hard with good elasticity and adhesion to substrate. The sp2/sp3 ratio were determined. the endoprosthesis must be removed. This process of degradation of metallic parts can be stopped or reduced by thin hard carbon coating layer. The carbon protective layer must be hard with good chemical resistance. This carbon coating can be applied for protection of the head and the cup of the metallic prosthesis.
The final physical, chemical and mechanical properties of the coating layer are strongly determined by a method used for formation of this layer. Presently, by using of the CVD (Chemical Vapour Deposition) techniques, the DLC (Diamond Like Coatings) or NCD (Nan Crystalline Diamond) carbon layers are created. The CVD carbon coating layers are very hard and biocompatible but with poor adhesion to substrate.
As alternative way of the carbon coating formation the dual beam Ion Beam Assisted Deposition (DB IBAD) technique can be used. By using of the IBAD technique a complex multilayer can be formed. The gradient of concentration of elements and thickness
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 87-88]

WŁAŚCIWOŚCI ZMĘCZENIOWE ŚRUB Z KOPOLIMERU P(LLA/GLA) ORAZ KOPOLIMERU WZMACNIANEGO WŁÓKNEM WĘGLOWYM
J.Chłopek, G.Kmita, P.Dobrzyński, M.Bero
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie
[Inżynieria Biomateriałów, 23-25, (2002), 88-93]
FATIGUE BEHAVIOUR OF POLY (LACTIDE/GLYCO-LIDE) AND CARBON FIBRE REINFORCED POLY(LACTIDE/GLYCO-LIDE) SCREWS
J.Chłopek, G.Kmita, P.Dobrzyński, M.Bero
Faculty of Materials Science and Ceramics, University of Mining and Metallurgy, Cracow
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 88-93]

KOMPOZYTY WĘGLOWO- POLISILOKSANOWE - BADANIA KOMÓRKOWE
B. Czajkowska*, T. Gumuła**, M. Błażewicz**
*Uniwersytet Jagielloński, Katedra Immunologii, Kraków
**Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, 30-059 Krakow
[Inżynieria Biomateriałów, 23-25, (2002), 94]
POLYSILOXANE-CARBON COMPOSITES - STUDY OF CELLULAR INTERACTION
B. Czajkowska*, T. Gumuła**, M. Błażewicz**
*Jagiellonian University, Department of Immunology, Krakow
**Academy of Mining and Metallurgy, Faculty of Materials Science and Ceramics, Krakow
[Engineering of Biomaterials, 23-25, (2002), 94]