

I N Ż Y N I E R I A  
**BIOMATERIAŁÓW**

ENGINEERING OF BIOMATERIALS  
CZASOPISMO POLSKIEGO STOWARZYSZENIA BIOMATERIAŁÓW

Numer 29  
Rok VI  
ISSN 1429-7248

**GRUDZIEŃ 2003**

**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  
Górnico-Hutnicza  
al. Mickiewicza 30/A-3  
30-059 Kraków



## SPIS TREŚCI

BADANIA NAD BIOZGODNOŚCIĄ KOPOLIMERU PTFE/PVDF/PP I JEGO KOMPOZYTU Z WŁÓKNEM WĘGLOWYM	3
MARTA BŁĄŻEWICZ, BARBARA CZAJKOWSKA	
OTRZYMYWANIE I BADANIE BIORESORBOWALNYCH GĄBEK DLA INŻYNIERII TKANKOWEJ Z TERPOLIMERU L-LAKTYDU, GLIKOLIDU I $\epsilon$ -KAPROLAKTONU	6
ELŻBIETA PAMUŁA, SOLEDAD SIMON, PIOTR DOBRZYŃSKI	
WŁÓKNO SZKLANE JAKO WZMOCNIENIE POLIMERÓW STOSOWANYCH W PROTETYCE STOMATOLOGICZNEJ	10
B.A. FRĄCZAK	
ELEMENTY UTRZYMUJĄCE PROTEZY CZĘŚCIOWE RUCHOME W JAMIE USTNEJ	13
E. SOBOLEWSKA, H. EY - CHMIELEWSKA	
TRUDNOŚCI W UŻYTKOWANIU UZUPEŁNIEŃ PROTETYCZNYCH RUCHOMYCH ZWIĄZANYCH Z WYTRZYMAŁOŚCIĄ MECHANICZNĄ TWORZYWA AKRYLOWEGO	16
E. SOBOLEWSKA, H. EY - CHMIELEWSKA	
BIOSZKŁO POCHODZENIA ŻELOWEGO JAKO SKŁADNIK KOMPOZYTÓW ZE STOPAMI METALI	20
MARIA ŁĄCZKA, KATARZYNA CHOLEWA-KOWALSKA, JAN R. DĄBROWSKI, ZBIGNIEW OKSIUTA	
REAKCJA TKANEK MIĘKKICH NA PRODUKTY DEGRADACJI BIOMATERIAŁÓW WĘGLOWYCH – BADANIA HISTOCHEMICZNE	23
ELŻBIETA MENASZEK, LUCYNA ZAMORSKA, MARIA ŻOŁNIEREK, MARTA BŁĄŻEWICZ	
BADANIA MIKROSTRUKTURY I WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH KOMPOZYTÓW CERAMICZNO - POLIMEROWYCH STOSOWANYCH NA STAŁE WYPEŁNIENIA STOMATOLOGICZNE	27
JOANNA SIEJKA, MAŁGORZATA LEWANDOWSKA, KRZYSZTOF SIKORSKI	
WYTWARZANIE POROWATYCH MATRYC POLIMEROWYCH Z POLI(METAKRYLANU METYLU) Z PRZEZNACZENIEM NA RUSZTOWANIA W UKŁADACH DO REGENERACJI TKANKI KOSTNEJ	30
K. FILIPCZAK, I. JANIK, M. KOZICKI, P. ULAŃSKI, J.M. ROSIAK	

*Streszczone w Applied Mechanics Reviews  
 Abstracted in Applied Mechanics Reviews*

## CONTENTS

BIOCOMPABILITY RESEARCH OF PTFE/PV/DVPP POLYMER AND THEIR COMPOSITE WITH CARBON FIBRES	3
MARTA BŁĄŻEWICZ, BARBARA CZAJKOWSKA	
MANUFACTURING AND INVESTIGATION OF BIORESORBABLE FOAMS FOR TISSUE ENGINEERING FROM TERPOLYMER OF L-LACTIDE, GLYCOLIDE AND $\epsilon$ -CAPROLACTONE	6
ELŻBIETA PAMUŁA, SOLEDAD SIMON, PIOTR DOBRZYŃSKI	
THE USE OF GLASS FIBRES IN POLYMER REINFORCEMENT IN PROSTHETICS	10
B.A. FRĄCZAK	
RETENTION ELEMENTS TO RETAIN PARTIAL REMOVABLE DENTAL PROSTHESES IN ORAL CAVITY	13
E. SOBOLEWSKA, H. EY - CHMIELEWSKA	
DAMAGES OF REMOVABLE RESTORATION DENTURE PROSTHESIS IN CONTEXT OF ACRYLIC MATERIAL MECHANICAL STRENGTH	16
E. SOBOLEWSKA, H. EY - CHMIELEWSKA	
GEL-DERIVED BIOGLASS AS A COMPONENT OF COMPOSITES WITH METAL ALLOYS	20
MARIA ŁĄCZKA, KATARZYNA CHOLEWA-KOWALSKA, JAN R. DĄBROWSKI, ZBIGNIEW OKSIUTA	
SOFT TISSUE RESPONSE TO DEGRADATION PRODUCTS OF CARBON BIOMATERIALS – A HISTOCHEMICAL STUDY	23
ELŻBIETA MENASZEK, LUCYNA ZAMORSKA, MARIA ŻOŁNIEREK, MARTA BŁĄŻEWICZ	
MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE CERAMIC-POLYMER COMPOSITES INTENDED FOR DENTAL FILLINGS	27
JOANNA SIEJKA, MAŁGORZATA LEWANDOWSKA, KRZYSZTOF SIKORSKI	
FABRICATION OF POROUS SCAFFOLDS FROM POLY(METHYL METHACRYLATE) FOR BONE TISSUE ENGINEERING	30
K. FILIPCZAK, I. JANIK, M. KOZICKI, P. ULAŃSKI, J.M. ROSIAK	

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

# BADANIA NAD BIOZGODNOŚCIĄ KOPOLIMERU PTFE/PVDF/PP I JEGO KOMPOZYTU Z WŁÓKNEM WĘGLOWYM

MARTA BŁĄŻEWICZ\*, BARBARA CZAJKOWSKA\*\*

\*AGH, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,  
Katedra Biomateriałów,  
Al. Mickiewicza 30, Kraków.

\*\*Uniwersytet Jagielloński, Collegium Medicum  
Katedra Immunologii,  
ul. Czysza 25, Kraków

## Streszczenie

*W pracy analizowano biozgodność dwóch materiałów, jeden z nich był polimerem PTFE/PVDF/PP a drugi kompozytem uzyskanym z tego polimeru i z włókien węglowych. Materiały scharakteryzowano przy użyciu spektroskopii wibracyjnej i mikroskopii SEM. Wykazano że materiały indukują odmienną odpowiedź u osteoblastów i u fibroblastów oraz że obecność włókien w materiale wpływa na odpowiedź komórkową w warunkach in vitro.*

## Wprowadzenie

Włókna węglowe stosowane są w wielu dziedzinach medycyny. W formie plecionek do rekonstrukcji więzadeł i ścięgien, w formie włókien jako materiały do leczenia ubytków tkanek lub jak podłoża dla potrzeb inżynierii tkankowej [1]. Jednakże najbardziej przydatne okazały się dla konstrukcji kompozytów z polimerami do wytwarzania implantów przenoszących obciążenia mechaniczne. Materiały kompozytowe stosowane do leczenia tkanek posiadają szereg właściwości takich jak transparentność dla promieni Rentgena, brak ograniczeń w stosowaniu nowoczesnej diagnostyki, możliwość otrzymywania złożonych kształtów, oraz znacznego ograniczania wielkości implantów, to wszystko sprawia, że w coraz większym wypierają tradycyjne implanty metaliczne stosowane w chirurgii kostnej..

W inżynierii biomateriałów znane są kompozyty w których włókno węglowe łączone jest z różnymi polimerami takimi jak: PSU (polisulfon), PE (polietylen), PMMA (polimetakrylan metylu), PP (polipropylen) PEEK (polietereterketon) oraz z polimerami resorbowanymi takimi jak polilaktyd czy poliglikolid.

Kopolimer o nazwie PTFE/PVDF/PP, w skład którego wchodzi politetrafluoroetylen, fluorek winylidenu oraz polipropylen jest interesującym materiałem, który w połączeniu z włóknem węglowym może znaleźć zastosowanie jako materiał implantacyjny [2, 3].

Sam kopolimer ma niską wytrzymałość (0.5-0.8 MPa) i duże odkształcenie zniszczenia ok. 100%. Połączony z włóknem węglowym w kompozyt, w zależności od ilości włókien ich rodzaju sposobu rozmieszczenia może stać się idealnym materiałem do konstrukcji implantów o właściwościach mechanicznych zbliżonych do tkanek.

Jednakże umieszczenia włókien węglowych w osnowie polimeru nie tylko wpływa na właściwości mechaniczne ale również na mikrostrukturę powierzchni, na ilość i charak-

# BIOCOMPABILITY RESEARCH OF PTFE/PV/DVPP POLYMER AND THEIR COMPOSITE WITH CARBON FIBRES

MARTA BŁĄŻEWICZ\*, BARBARA CZAJKOWSKA\*\*

\*AGH, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,  
Katedra Biomateriałów,  
Al. Mickiewicza 30, Kraków.

\*\*Uniwersytet Jagielloński, Collegium Medicum  
Katedra Immunologii,  
ul. Czysza 25, Kraków

## Abstract

*In the work biocompatibility of two materials, namely PTFE/PVD/PP polymer and the composite of this polymer with carbon fibres has been examined. Materials have been investigated using vibrational spectroscopy as well as scanning electron microscopy (SEM). It has been shown that these materials induce different responses of osteoblasts and fibroblasts as well as that the presence of fibres in the materials influences the in vitro cell response.*

## Introduction

Carbon fibres are applied in various fields of medicine. Braids are used to reconstruct ligaments and tendons, fabrics are used to treat the tissue losses or as substrates in tissue engineering. Carbon fibres have proved to be the most useful materials for the fabrication of composites with polymers for implants which carry mechanical load. Composites applied in the tissue treatment exhibit a number of properties, such as transparency to X-rays, no limitations in the use of modern diagnostic methods, possibility to obtain complex shapes as well as small implant sizes. All these features cause that now these materials often substitute metallic implants.

In the biomaterials engineering there are composites in which carbon fibres are combined with various polymers, such as: PSU (polysulfone), PE (polyethylene), PMMA (poly(methyl methacrylate)), PP (polypropylene) PEEK (polyetheretherketone) as well as resorbable polymers, such as polylactide and polyglycolide.

PTFE/PVDF/PP copolymer contains tetrafluoroethylene, vinylidene fluoride as well as propylene units. It is an interesting material which in the composite with carbon fibres can be applied as an implant material.

The PTFE/PVDF/PP copolymer shows low mechanical strength (0.5-0.8 MPa) and high elongation at break (ca. 100%). Its composite with carbon fibres (depending on the fibres contents and distribution in the polymer matrix) should be an ideal material for the construction of implants whose mechanical properties are close to those of the tissue. However, dispersion of carbon fibres in the polymer matrix influences not only mechanical properties but also its microstructure and the number and types of surface groups, magnetic and electric properties of the material.

The aim of the work has been to study biocompatibility of the polymer and its composite with carbon fibres in the in vitro conditions.

ter grup powierzchniowych, właściwości magnetyczne i elektryczne materiału.

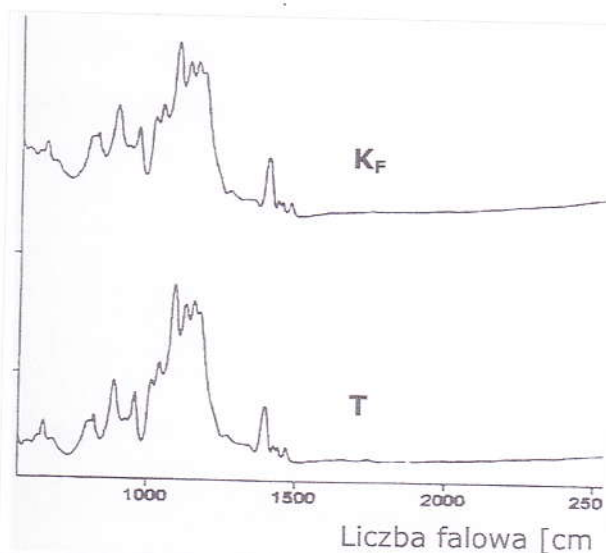
Wszystkie z wymienionych powyżej cech materiałowych wpływają również na właściwości biologiczne tworzyw syntetycznych [4, 5].

Celem pracy były badania biogodności w warunkach in vitro, polimeru oraz kompozytu utworzonego przez dodanie do niego włókien węglowych.

## Materiały i metody

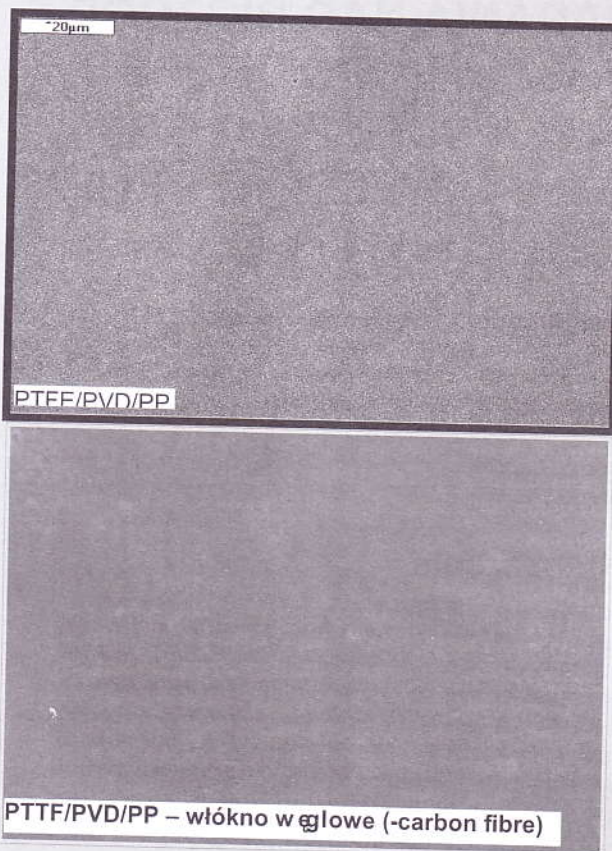
Do konstrukcji osnowy tworzyw kompozytowych wykorzystano kopolimer PTFE/PVDF/PP produkcji Aldrich Chemical Company, Inc.USA oraz włókna węglowe, niskomodulowe FT 300, Soficar Torayca. Polimer rozpuszczano w acetonie, dodawano 2% wag. rozdrobnionych włókien, homogenizowano i wlewano na szalki Petriego. Materiał suszono w suszarce próżniowej przez okres jednej doby w temp. 600C. Z tak przygotowanych próbek wycinano płytki do badań komórkowych. W analogiczny sposób przygotowywano próbkę z samego polimeru. Mikrofotografie SEM obu powierzchni przedstawiono na RYS. 1.

Powierzchnie obu próbek przeznaczone do kontaktu z żywymi komórkami poddano badaniom przy zastosowaniu spektroskopii wibracyjnej w podczerwieni, stosowano metodę ATR, pomiarów dokonywano na aparacie FTS Digilab FTS 60, RYS. 2.



RYS. 2. Widma w podczerwieni (ATR), powierzchni kopolimeru - 1, powierzchni kompozytu - 2.  
FIG. 2. FTIR ATR spectra of copolymer surface - 1, composite surface - 2.

Do badania żywotności komórek, kontaktowanych z materiałami zastosowano metodą zaadoptowaną dla potrzeb oznaczania przeżywalności, wykorzystującą metabolizm barwnika MTT w mitochondriach żywych komórek. Oznaczano żywotność komórek pochodzących z linii, fibroblastów i osteoblastów. Stosowano linie komórek o nazwach: ludzka linia osteoblastyczna hFOB 1.19, ludzka linia fibroblastyczna HS - 5. Żywotność komórek oznaczano po upływie 7 dniach hodowli, w tym samym czasie oznaczono ilość wyprodukowane przez komórki kolagenu typ I, stosowano w tym celu test ELISA. Wyniki żywotności i ilości kolagenu przedstawiono w % przyjmując za 100% zarówno ilość przeżyjących w tym samym czasie komórek kontroli, jak i za



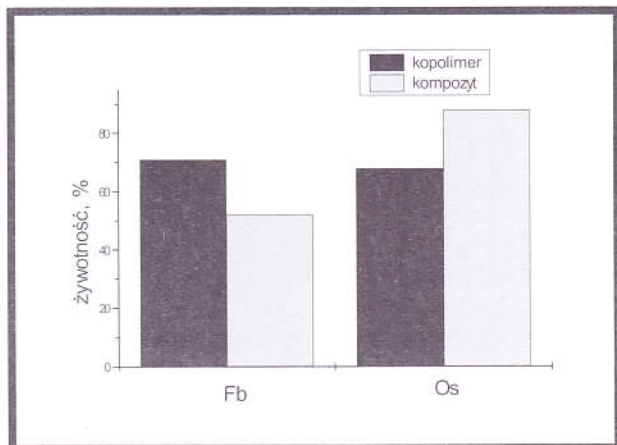
RYS. 1. Mikrofotografia SEM powierzchni kopolimeru PTFE/PVDF/PP i powierzchni kompozytu PTFE/PVDF/PP - włókno węglowe (pow. 200x).

FIG. 1. SEM micrograph of surface of copolymer PTFE/PVDF/PP and, surface of composite; PTFE/PVDF/PP - carbon fibers (magn. 200x).

## Materials and methods

For the fabrication of composite materials PTFE/PVDF/PP copolymer purchased from Aldrich Chemical Company, Inc.USA as well as the low modulus carbon fibres FT 300, Soficar Torayca were used. The polymer was dissolved in acetone, 2% of ground fibres were added, vigorously stirred and poured onto Petri glasses. The material was dried in a vacuum oven for 24 hours at 600C. Such samples were cut into plates for cellular studies. In similar way the samples of the polymer were prepared. SEM micrographs of both surfaces are presented in FIG. 1. Surfaces of both samples before contact with the living cells were investigated using vibrational spectroscopy in the IR range. In these studies the ATR method was applied and a FTS Digilab FTS 60 spectrometer, FIG. 2.

Viability of the cells contacted with the materials was studied by MTT method. Viability of the cells originating from fibroblasts and osteoblasts lines was determined. Human cells lines called hFOB 1.19, and HS 5 were used. Viability of the cells was determined after a 7 day period. At the same time the amount of collagen type A produced by the cells was analyzed using the ELISA test. Results of vitality studies and the amount of collagen determinations were expressed in % assuming that the number of the control cells surviving at the same time as well as the amount of collagen produced by these cells were equal to 100%. Results of the in vitro studies are presented in FIG. 3, 4.



**RYS. 3. Przeżywalność fibroblastów i osteoblastów na powierzchni kopolimeru i kompozytu.**

**FIG. 3. Viability of fibroblasts and osteoblasts on the surfaces of copolymer and composite.**

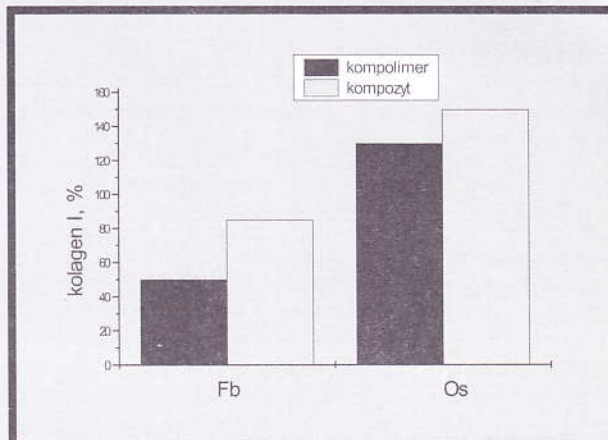
100% ilość wyprodukowanego przez nie kolagenu. Wyniki badań in vitro przedstawiono na RYS. 3, 4.

## Wyniki i dyskusja

Powierzchnie obu materiałów tzn. próbki polimerowej oraz kompozytu wykonanego z polimeru i włókien węglowych, nie różnią się od siebie, zarówno jeżeli chodzi o wyniki spektroskopii i mikroskopii skaningowej. Obrazy obu widm są identyczne jak również na zdjęciach nie widać istotnych różnic dotyczących mikrostruktury powierzchni. Natomiast z badań biologicznych wynika że odpowiedź na oba materiały jest różna. Obydwa materiały różnią się biogodnością z fibroblastami i osteoblastami. W obu przypadkach zarówno poziom kolagenu jak i przeżywalność jest znacznie gorsza dla fibroblastów niż dla osteoblastów. Na charakter odpowiedzi ma również wpływ rodzaj próbki (polimer, kompozyt). Jest to widoczne zwłaszcza w przypadku przeżywalności i poziomu wydzielanego kolagenu przez osteoblasty, kontaktowane z materiałem kompozytowym, w tym wypadku jeden i drugi parametr jest wyższy w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla samego polimeru. Wyniki przedstawione w pracy wskazują, że badane próbki w sposób selektywny oddziałują z komórkami tkanek. Widać również że wpływ na odpowiedź komórkową ma fakt umieszczenia włókien w osnowie polimeru. Jednakże wytłumaczenie obu wniosków w oparciu o cechy materiałowe oznaczane w oparciu o użyte metody jest niemożliwa. Wytłumaczenie różnic w biogodności analizowanych materiałów, uzyskać będzie można analizując budowę powierzchni w nano skali lub wykorzystując metody przeznaczone do badań cech materiałowych innych niż chemiczna budowa powierzchni i mikrostruktura.

## Podziękowania

Praca finansowana z grantu Komitetu Badań Naukowych - PBZ - KBN - 082-T08/2002.



**RYS. 4. Poziom kolagenu (%) wydzielonego przez fibroblasty i osteoblasty hodowane na powierzchni kopolimeru i kompozytu. W odniesieniu do ilości wyprodukowanej przez komórki kontrolni.**

**FIG. 4. The level of the collagen (%), which was produce by the fibroblast and osteoblast on the copolymer and composite surfaces, normalized considering the level of control.**

## Results and discussion

According to spectroscopic and microscopic studies surfaces of both materials, i.e. the polymer sample and the polymer - carbon fibre composite sample do not differ. IR spectra of both samples are identical, SEM micrographs do not show significant differences in the surface microstructure. However, the biological response to both materials is different. Both materials differ in biocompatibility with fibroblast and osteoblasts. In both cases collagen level and survival ratio are lower for fibroblasts than osteoblasts. Type of the response is also influenced by the sample (polymer, composite). It is particularly marked in the case of survival and collagen level produced by osteoblasts upon contact with the composite material. In this case both parameters are higher in comparison with the polymer alone. Results presented in the work indicate that the samples studied show selective interaction with the tissue cells. It is also clear that the cell response is also influenced by the presence of carbon fibres in the polymer matrix. It is impossible, however, to explain the observed phenomena based on the experimental methods applied in the studies. Such explanation should be possible after a nano-scale analysis of the surface composition or using the methods which allow to verify the materials properties other than the chemical composition and microstructure of the surface.

## Acknowledgements

This reaserch was supported by the Science Research Committe KBN, Grant no. PBZ - KBN - 082-T08/2002.

## Piśmiennictwo

- [1] Błażewicz M.: Węgiel jako biomateriał, Prace Komisji Ceramicznej PAN, Ceramika 63, 2001.  
 [2] Klee D., Ademovic Z., Bosserhoff A., Hoecker H., Maziolis G., Erii H.J.: Surface modification of poly(vinylidene fluoride) to improve the osteoblast adhesion. *Biomaterials* 2003, 24, 3663-3670.  
 [3] Laroche G., Marios Y., Guidoin R., King M.V.: Polyvinilidene fluoride (PVDF) as a biomaterial: from polymeric raw material to monofilament vascular suture. *J.Biomed.Mater.Res.* 1995, 29, 1525-1536.

## References

- [4] Morra M., Della Volpe C.: Correlation between substratum roughness and wettability, cell adhesion, and cell migration. *J.Biomat. Mater.Res.* 1998, 42, 473-474.  
 [5] Scotchford C.A., Cooper E., Leggett G.J., Downes S.: Growth of human osteoblast-like cells on alkanethiolon gold self-assembled monolayers: the effect of surface chemistry. *J.Biomed. Mater.Res.* 1998, 41, 431-442.

## OTRZYMYWANIE I BADANIE BIORESORBOWALNYCH GĄBEK DLA INŻYNIERII TKANKOWEJ Z TERPOLIMERU L-LAKTYDU, GLIKOLIDU I $\epsilon$ -KAPROLAKTONU

ELŻBIETA PAMUŁA\*, SOLEDAD SIMON\*\*, PIOTR DOBRZYŃSKI\*\*\*

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

\*\*UNIVERSITÉ DU MAINE,  
 INSTITUT UNIVESTIARE DE TECHNOLOGIE LE MANS,  
 DEPARTAMENT DE CHIMIE, LE MANS, FRANCJA

\*\*\*POLSKA AKADEMIA NAUK, CENTRUM CHEMII POLIMERÓW,  
 UL. M. CURIE-SKŁODOWSKIEJ 34/20, 41-819 ZABRZE, POLSKA

### Streszczenie

Gąbki przeznaczone dla inżynierii tkankowej wytworzone zostały z nowego terpolimeru glikolidu, L-laktydu i  $\epsilon$ -kaprolaktonu, zeszyntezowanego przy użyciu relatywnie niskotoksycznego acetyloacetonienu cyrkonu. Scharakteryzowano mikrostrukturę, porowatość i właściwości powierzchniowe otrzymanych gąbek. Gąbki miały pory o rozmiarze około 700  $\mu$ m, nasiąkliwość 550% ( $\pm$ 40%) i porowatość 87% ( $\pm$ 1.2%). Degradację gąbek *in vitro* (w buforze fosforanowym) oceniano za pomocą SEM, FTIR i badań wiskozymetrycznych. Wykazano, że chociaż gąbki zaczynają ulegać degradacji natychmiast po kontakcie z buforem, zachowują one swoje wymiary i porowatą mikrostrukturę przez 5 tygodni *in vitro*.

### Wprowadzenie

Poli(L-laktyd), polimer resorbowalny należący do grupy poli( $\alpha$ -hydroksyestrów), jest materiałem biozgodnym wykorzystywanym m.in. na elementy do osteosyntezy [1]. Nie-

## MANUFACTURING AND INVESTIGATION OF BIORESORBABLE FOAMS FOR TISSUE ENGINEERING FROM TERPOLYMER OF L-LACTIDE, GLYCOLIDE AND $\epsilon$ -CAPROLACTONE

ELŻBIETA PAMUŁA\*, SOLEDAD SIMON\*\*, PIOTR DOBRZYŃSKI\*\*\*

\*AGH - UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY,  
 FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS,  
 DEPARTMENT OF BIOMATERIALS,  
 30 MICKIEWICZA AVE., 30-059 KRAKÓW, POLAND

\*\*UNIVERSITÉ DU MAINE,  
 INSTITUT UNIVESTIARE DE TECHNOLOGIE LE MANS,  
 DEPARTAMENT DE CHIMIE, LE MANS, FRANCE

\*\*\*CENTRE OF POLYMER CHEMISTRY, POLISH ACADEMY OF SCIENCES, 34/20 CURIE-SKŁODOWSKIEJ ST., 41-819 ZABRZE, POLAND

### Abstract

Foams intended for tissue engineering were produced from a new terpolymer of glycolide, L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone, synthesized with the use of relatively low-toxic zirconium acetate. The microstructure, porosity and surface properties of the foams were characterized. The foams had the pore size of 700  $\mu$ m, water uptake of 550% ( $\pm$ 40%) and porosity of 87% ( $\pm$ 1.2%). The degradation of foams *in vitro* (in PBS) was studied by SEM, FTIR and viscosity measurements. It was shown that the foams start to degrade immediately after contact with PBS, but they maintain their dimensions and porous microstructure for 5 weeks *in vitro*.

### Introduction

Poly(L-lactide), a resorbable polymer belonging to a group of poly( $\alpha$ -hydroxy esters), has been regarded as

mniej jednak, polimer ten ulega degradacji w czasie około 2 lat, co jest często za długim okresem czasu dla zastosowań w inżynierii tkankowej. Dlatego też syntezuje się kopolimery L-laktydu z  $\epsilon$ -kaprolaktonem [2] i glikolidem [3] aby przyspieszyć jego proces bioabsorpcji. W niniejszej pracy opisujemy właściwości porowatych gąbek otrzymanych z nowego terpolimeru glikolidu, L-laktydu i  $\epsilon$ -kaprolaktonu, zsyntezowanego ostatnio z wykorzystaniem relatywnie niskotoksycznego związku cyrkonu [4]. Celem poniższych badań było opracowanie sposobu otrzymywania porowatych gąbek z badanego terpolimeru, analiza ich mikrostruktury i procesów degradacji *in vitro*. Gąbki otrzymano metodą odlewania z roztworu / wypłukiwania cząsteczek soli.

## Materiały

### Synteza terpolimeru

Glikolid i L-laktyd (Purac, Holandia) były oczyszczone poprzez rekrystalizację z suchego octanu etylu i suszone w suszarce próżniowej w temperaturze pokojowej;  $\epsilon$ -kaprolakton był suszony i destylowany w atmosferze argonu przed użyciem;  $Zr(acac)_4$  użyto w postaci handlowej. Terolimeryzację prowadzono w masie w  $100^\circ C$  z inicjatorem  $Zr(acac)_4$  w stosunku molowym  $1.2 \times 10^{-3}$  wykorzystując konwencjonalną linię próżniową do odgazowania i zatapania ampuł zgodnie z metodą opisaną poprzednio [4]. Otrzymany terpolimer był mielony i płukany w alkoholu metylowym w celu usunięcia nieprzereagowanych monomerów i suszony pod próżnią w  $50^\circ C$ .

### Otrzymywanie gąbek

Gąbki otrzymano metodą odlewania z roztworu / wypłukiwania cząsteczek soli. Cytrynianu sodu (POCH, Gliwice, Polska) mieszano z 10% roztworem terpolimeru w chlorku metylenu w takiej proporcji, aby uzyskać udział objętościowy soli równy 85%. Mieszanina była odlewana do szalek Petriego, suszona przez noc w atmosferze powietrza a następnie, przez 24 h w suszarce próżniowej. Następnie sól była wypłukiwana w wodzie destylowanej, co zwykle zajmowało 5 dni, do momentu, gdy przewodnictwo wody po płukaniu było porównywalne z przewodnictwem wody destylowanej. Potem próbki były suszone w suszarce próżniowej przez 24h.

## Metody

### Charakterystyka terpolimeru i gąbek

Skład terpolimeru określono za pomocą  $^1H$  i  $^{13}C$  NMR (spektrometr Varian Unity Inowa). Ciężar cząsteczkowy i współczynnik polidispersji określono chromatografią żelową za pomocą chromatografu Physics SP 8800. Temperaturę przemiany (zeszklania) ( $T_g$ ) zbadano za pomocą DSC from DuPont 1090B przy prędkości grzania  $20^\circ C/min$ . Lepkość roztworów terpolimeru i gąbek określono wiskozymetrem Ubbelohde'a w chloroformie w  $25^\circ C$ . Początkowe stężenie roztworu wyniosło 0.2 g/dL. Mikrostrukturę gąbek badano za pomocą mikroskopu skaningowego JSM 5400 JEOL przy powiększeniach 50 i 5000 razy. Przed analizą próbki napyłono cienką warstwą węgla w celu nadania im właściwości przewodzących. Próbki badano też metodą FTIR-ATR za pomocą spektrometru Digital FTS 60v (BioRad) w zakresie  $600-4000\text{ cm}^{-1}$ , z czułością  $4\text{ cm}^{-1}$  i przy liczbie skanów 64 dla każdego widma. Porowatość i nasiąkliwość gąbek wyliczono z masy suchych gąbek i gąbek nasączonych wodą. Próbki zanurzono w wodzie destylowanej na 10 min. Następnie wyjęto je, wytarto mokrą tkaniną w celu usunięcia wody z obu powierzchni

biocompatible material and used in production of elements for osteosynthesis [1]. Nevertheless, the polymer has a degradation time in the order of 2 years, which often is too long for tissue engineering applications. Therefore copolymers of L-lactide with  $\epsilon$ -caprolactone [2] and glycolide [3] have been synthesized to accelerate the rate of bioabsorption. In this study we describe the properties of porous foams produced from a new terpolymer of glycolide, L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone recently synthesized with the use of relatively low-toxic zirconium compound [4]. The aim of this study was to work out the processability of porous foams from this terpolymer and analyse their microstructure and degradation processes *in vitro*. The foams were produced by solvent casting / salt particulate leaching technique.

## Materials

### Synthesis of terpolymer

Glycolide and L-lactide (Purac, Holland) were purified by re-crystallization from dry ethyl acetate and dried in a vacuum oven at room temperature;  $\epsilon$ -caprolactone was dried and distilled under argon before use;  $Zr(acac)_4$  was used as received.

Terpolymerization was performed in bulk with a  $Zr(acac)_4$ /molar ratio of  $1.2 \times 10^{-3}$  at  $100^\circ C$  by a conventional method using a vacuum line for degassing and sealing of the ampoules according to the method described previously [4]. The obtained terpolymer was ground and shaken with methyl alcohol in order to remove unreacted monomers and then dried in a vacuum at  $50^\circ C$ .

### Preparation of foams

The foams were produced by solvent casting / salt particulate leaching technique. Sodium citrate (POCH, Gliwice, Poland) was mixed with 10% (w/v) polymer solution in methylene chloride in such proportion to receive the salt volume fraction of 85%. The mixture was cast on glass Petri dishes, dried overnight in air, followed by vacuum treatment at a decreased pressure for 24 h. Next the salt was leached in distilled water; it took about 5 days up to the point when the conductivity of water was similar to that of distilled water. After the samples were dried in the oven under decreased pressure for 24h.

## Methods

### Characterization of terpolymer and foams

The terpolymer composition was determined by  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR measurements (Varian Unity Inowa spectrometer). The molecular weight and polydispersity index were determined by gel permeation chromatography with the Physics SP 8800 chromatograph. Glass-transition temperature ( $T_g$ ) was investigated by DSC from DuPont 1090B apparatus at a heating rate of  $20^\circ C/min$ . The viscosity of terpolymer and foams were measured by Ubbelohde viscometer in chloroform at  $25^\circ C$ . The initial concentration of solution was 0.2 g/dL. The microstructure of foams was studied by JSM 5400 scanning microscope from JEOL at magnifications of 50 and 500 times. Before analysis the samples were coated by a thin carbon layer in order to make them conductive. Digital FTS 60v spectrometer from BioRad was used to study the samples in the range of  $600-4000\text{ cm}^{-1}$  with a  $4\text{ cm}^{-1}$  resolution and averaging of 64 scans for each spectrum. The spectra were obtained in the attenuated total reflection mode (FTIR-ATR).

i zważono ( $m_{wet}$ ). Następnie próbki wysuszono w suszarce próżniowej przez 24h i ponownie zważono ( $m_{dry}$ ). Nasiąkliwość wyliczono z następującego wzoru: nasiąkliwość (%) =  $100 (m_{wet} - m_{dry}) / m_{dry}$ .

### Charakterystyka porogenu

Rozmiar kryształków cytrynianu sodu wynosił  $600 \mu\text{m}$  ( $\pm 100 \mu\text{m}$ ), co wyznaczono za pomocą mikroskopu optycznego.

### Badania degradacji

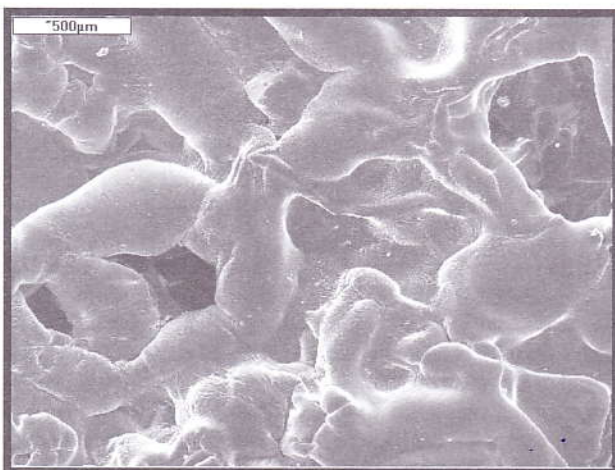
Degradację gąbek prowadzono w buforze fosforanowym (PBS) [24mM  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  i 16 mM  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , pH = 7] w temperaturze  $37^\circ\text{C}$ . Próbki gąbek o masie 0.25g inkubowano w 100 ml PBS. Bufor wymieniano co tydzień. Wtedy też pobierano jedną próbkę gąbki, dokładnie płukano w wodzie destylowanej, suszono przez 24h w suszarce próżniowej i poddawano dalszym badaniom.

## Wyniki i dyskusja

Badania NMR wykazały, że stosunek molowy glikolidu do L-laktydu i do  $\epsilon$ -kaprolaktonu w terpolimerze poli(glikolid-laktyd- $\epsilon$ -kaprolakton) (PGLCap) wynosił 10:70:20. Chromatografia żelowa wykazała, że liczbowa średnia masa cząsteczkowa ( $M_n$ ) terpolimeru wynosiła 48000D, a współczynnik polidispersji,  $d = 1.3$ . Terpolimer miał temperaturę przemiany ( $T_g$ ) w  $29^\circ\text{C}$ . Ta charakterystyczna temperatura była niższa niż czystego poli-L-laktydu ( $T_g = 65^\circ\text{C}$ ) i poliglikolidu ( $T_g = 35\text{-}40^\circ\text{C}$ ), ale wyższa niż poli- $\epsilon$ -kaprolaktonu ( $T_g = -60^\circ\text{C}$ ) [1].

Analiza SEM gąbek PLCap otrzymanych poprzez płukanie cząsteczek cytrynianu sodu wykazuje obecność nieregularnych połączonych ze sobą porów o rozmiarze około  $700 \mu\text{m}$ . RYSUNEK 1 przedstawia reprezentacyjną mikrostrukturę gąbek. Rozmiar porów jest zbliżony do rozmiaru cząsteczek soli ( $600 \mu\text{m} \pm 100 \mu\text{m}$ ) użytych do wytworzenia gąbek.

Gąbki PGLCap miały porowatość 87% ( $\pm 1.2\%$ ) i nasiąkliwość 550% ( $\pm 40\%$ ). Relatywnie wąskie przedziały ufności porowatości i nasiąkliwości, wyliczone dla 14 niezależnych próbek potwierdzają, że zastosowana metoda wytwarzania umożliwia otrzymanie gąbek o bardzo powta-



RYS. 1. Obraz SEM gąbek otrzymanych z PGLCap (powiększenie 50x).

FIG. 1. SEM micrograph of PGLCap foam (magnification 50x).

The porosity and water uptake of foams were calculated from the weight of dry samples and samples soaked with water. The samples were immersed in distilled water for 10 minutes. After both surfaces of the foams were wiped with a wet tissue to remove water from the surfaces and foams were weighed ( $m_{wet}$ ). Finally, the samples were dried in vacuum oven for 24h and weighed once again ( $m_{dry}$ ). Water uptake was calculated using the formula: water uptake (%) =  $100 (m_{wet} - m_{dry}) / m_{dry}$ .

### Characterization of porogen

The size of sodium citrate crystals was  $600 \mu\text{m}$  ( $\pm 100 \mu\text{m}$ ) as studied by optical microscope.

### Degradation studies

Degradation of foams was performed in phosphate-buffered saline (PBS) [24mM  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  and 16 mM  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , pH = 7] at  $37^\circ\text{C}$ . The foams weighing 0.25 g were incubated in 100ml of buffer in plastic vials. The buffered was changed every week. After every week one piece of foam was taken, washed thoroughly in distilled water, dried in vacuum oven for 24h and submitted to further investigations.

## Results and discussion

NMR investigations demonstrate that the molar ratio of glycolide to L-lactide to  $\epsilon$ -caprolactone in terpolymer poly(glycolide-co-L-lactide-co-caprolactone) (PGLCap) was 10:70:20. GPC measurements show that number-average molecular weight ( $M_n$ ) of terpolymer was 48000D and a polydispersity index,  $d = 1.3$ . The terpolymer had a glass transition temperature ( $T_g$ ) at  $29^\circ\text{C}$ . This characteristic temperature is lower than of poly-L-lactide ( $T_g = 65^\circ\text{C}$ ) and polyglycolide ( $T_g = 35\text{-}40^\circ\text{C}$ ) and higher than that of  $\epsilon$ -caprolactone ( $T_g = -60^\circ\text{C}$ ) [1].

The SEM analysis of PGLCap foams produced by sodium citrate leaching shows irregular interconnected pores of sizes about  $700 \mu\text{m}$ . FIGURE 1 demonstrates a representative microstructure of foams. The size of pores is close to the size of salt particles ( $600 \mu\text{m} \pm 100 \mu\text{m}$ ) used in production of foams.

The porosity of the PGLCap foams was 87% ( $\pm 1.2\%$ ) and its water uptake was 550% ( $\pm 40\%$ ). Relatively small confidence intervals of porosity and water uptake, calculated for 14 independent samples, confirm that the preparation method enables to obtain the foams with a very reproducible microstructure. The porosity is similar to that assumed in the stage of foam designing ( $V_p = 85\%$ ). This may also suggest that all salt was leached out. The high water uptake going along with the high porosity of foams is necessary in tissue engineering applications to assure cells' adhesion and diffusion of nutrients [1,5].

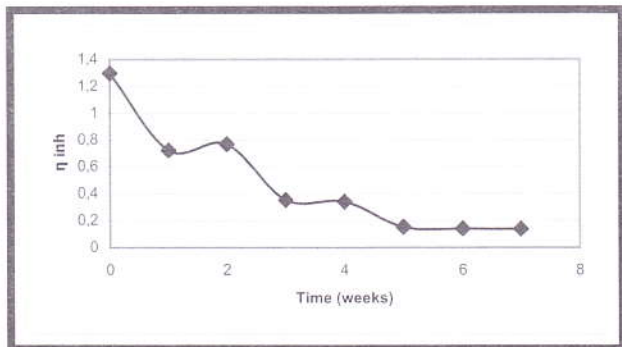
The degradation of foams was studied in PBS for 7 weeks. It can be seen from SEM pictures that the surface after 5-week degradation (FIG.2) is rougher than that of initial sample (FIG.1). It suggests that the terpolymer undergoes surface degradation.

Evolution of inherent viscosity as a function of incubation in PBS is presented in Figure 3. The inherent viscosity of the foams,  $\eta_{inh} = 1.3$ , is about 30% lower than of polymer after synthesis,  $\eta_{inh} = 1.8$ . It demonstrates that the process of foams' preparation influences the structure of terpolymer and causes a significant decrease in molecular weight. Incubation of foams in PBS for 5 weeks causes a drop in inherent viscosity up to 0.15. Up to that time the foams do not collapse and retain their porous microstruc-



rzalnej mikrostrukturze. Porowatość jest podobna do porowatości założonej na etapie projektowania i wykonywania gąbek, ( $V_p = 85\%$ ). Wartości porowatości potwierdzają również, że cała sól została wypłukana. Wysoka nasiąkliwość i wysoka porowatość gąbek jest konieczna w inżynierii tkankowej, aby zapewnić adhezję komórek i dyfuzję środków odżywczych [1, 5].

Degradację gąbek badano w PBS w ciągu 7 tygodni. Z badań SEM wynika, że po 5 tygodniach degradacji powierzchnia (RYS. 2) staje się bardziej chropowata niż próbki wyjściowe (RYS. 1). Może to wskazywać, że terpoli-



RYS. 3. Zmiany lepkości istotnej gąbek PGLCap w funkcji czasu degradacji w PBS.

FIG. 3. Evolution of inherent viscosity of PGLCap foams as a function of incubation in PBS.

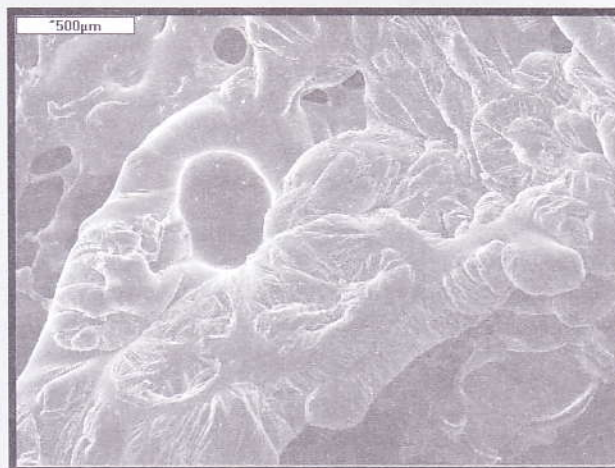
mer ulega procesowi degradacji powierzchniowej.

Zmiany lepkości istotnej gąbek w funkcji czasu inkubacji w PBS są przedstawione na Rysunku 3. Lepkość istotna gąbek,  $\eta_{inh} = 1.3$ , jest około 30% niższa niż bezpośrednio po syntezie,  $\eta_{inh} = 1.8$ . Dowodzi to, że proces wytwarzania gąbek wpływa na strukturę łańcucha terpolimeru i powoduje znaczny spadek masy cząsteczkowej. Inkubacja gąbek w PBS w ciągu 5 tygodni powoduje spadek lepkości istotnej do 0.15. Do tego czasu, gąbki nie zapadają się i zachowują swoją porowatą mikrostrukturę. Dalszy kontakt z PBS nie wpływa na zmiany lepkości istotnej, ale po 6 tygodniach próbki tracą spójność i zaczynają się kruszyć. Tak więc, gąbki PGLCap zachowują swoje wymiary przez 5 tygodni badań in vitro, jednak zaczynają one ulegać degradacji natychmiast po umieszczeniu ich w PBS.

RYSUNEK 4 przedstawia widma FTIR-ATR gąbek przed i po 5 tygodniach degradacji w PBS. Analiza widm wykazuje przesunięcie pasma z  $1762$  do  $1745\text{ cm}^{-1}$  pochodzącego od drgań rozciągających C=O i istotne zmiany w kształcie pasm w zakresie  $1040\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$  przypisywanych drganiom rozciągającym C-O i C-O-C. Zmiany te wynikają z rozrywania wiązań poliesterowych w wyniku reakcji hydrolizy. Otrzymane wyniki są zgodne z naszymi poprzednimi badaniami nad degradacją kopolimerów glikolidu z L-laktydem [6].

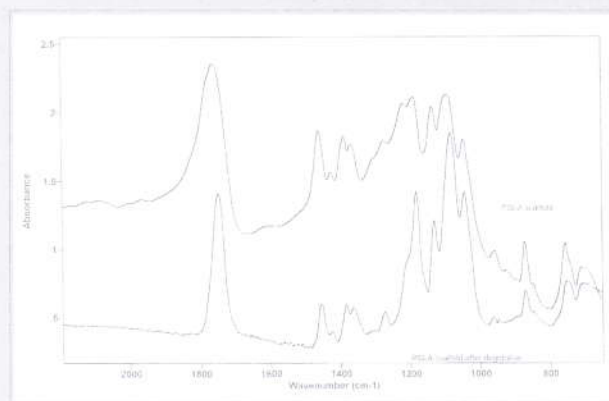
## Wnioski

Metoda odlewania z roztworu / wypłukiwania cząstek soli umożliwia wytwarzanie gąbek o powtarzalnych właściwościach z nowego terpolimeru glikolidu, L-laktydu i  $\epsilon$ -kapolaktanu, zsyntezowanego przy użyciu relatywnie niskotoksycznego acetyloacetonianu cyrkonu. Gąbki mają pory o wymiarach około  $700\text{ nm}$ , cechuje je nasiąkliwość równa  $550\%$  ( $\pm 40\%$ ) i porowatość  $87\%$  ( $\pm 1.2$ ). Badania wiskozymetryczne wykazują, że gąbki zaczynają ulegać degradacji natychmiast po zanurzeniu w PBS. Badania SEM wskazują, że po 5 tygodniach in vitro na powierzch-



RYS. 2. Obraz SEM gąbek otrzymanych z PGLCap po degradacji w PBS przez 5 tygodni (powiększenie 50x).

FIG. 2. SEM micrograph of PGLCap scaffold after degradation in PBS for 5 weeks (magnification 50x).



RYS. 4. Widma FTIR-ATR gąbek PGLCap przed (a) i po 5 tygodniach degradacji w PBS (b).

FIG. 4. FTIR-ATR spectra of PGLCap foams before (a) and after 5 weeks degradation in PBS (b).

ture. A further contact with PBS does not change considerably the inherent viscosity, but after 6 weeks the samples start to disintegrate and crumble. Thus, the foams produced from PGLCap, maintain their dimensional stability for 5 weeks in vitro, however they start to degrade immediately after contact with PBS.

FIGURE 4 presents the FTIR spectra of the foams before and after 5-week degradation in PBS. The analysis of the spectra reveal a shift of the band attributed to C=O stretching vibrations from  $1762$  to  $1745\text{ cm}^{-1}$  and considerable changes in the shape of the bands in the range of  $1040\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$  attributed to C-O and C-O-C stretching vibrations. These changes are due to chain-scission of polyester bonds in hydrolysis reaction. Such results are consistent with our previous studies on degradation of poly(glicolide-L-lactide) copolymers [6].

## Conclusion

Solvent casting / sodium citrate leaching is a technique which makes possible to manufacture reproducible foams

nia gąbek występują zmiany sugerujące zjawisko degradacji powierzchniowej. Pomimo to, gąbki zachowują swoje wymiary i porowatą mikrostrukturę przez 5 tygodni in vitro, co ma kluczowe znaczenie w inżynierii tkankowej.

## Podziękowania

Autorzy dziękują Pani dr C. Paluszkiewicz za pomoc przy badaniach FTIR i Pani mgr B. Trybalskiej za badania SEM. Badania były finansowane z projektu KBN 'Nowe materiały i technologie dla inżynierii biomedycznej (Nr PBZ-KBN-082/T08/2002).

from a new terpolymer of glycolide, L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone, synthesized with the use of relatively low-toxic zirconium acetate. The foams have the pore size of 700 nm, water uptake of 550% ( $\pm 40\%$ ) and porosity of 87% ( $\pm 1.2$ ). The viscosity measurements show that the foams start to degrade immediately after contact with PBS. After 5-week incubation in PBS the foams undergo surface degradation, as showed by SEM. Nonetheless they maintain dimensions and porous microstructure for 5 weeks in vitro, what is a key importance in tissue engineering.

## Acknowledgements

The authors thank Dr. C. Paluszkiewicz for her help in FTIR measurements and B. Trybalska, MSc for SEM studies. This study was supported by the research program of the Polish Committee for Scientific Research "New materials and technologies for biomedical engineering" (project PBZ-KBN-082/T08/2002).

## Piśmiennictwo

- [1] Yang S., Leong K.-F., Du Z., Chua C.-K.: Tissue Engineering 7, 2001, 679-689.  
 [2] Middleton J.C., and Tipton A.J. Med. Plastics Biomater. Mag. 3, 1998, 30.  
 [3] Dobrzyński P., Kaspercak J., Janeczek H., Bero M.: Macromolecules, 2001, 5090-5098.

## References

- [4] Dobrzyński P.: J. Polymer Sci.: A: Polymer Chem. 40, 2002, 3129-3143.  
 [5] Tabata Y., DDT 6, 2001, 483-487.  
 [6] Pamula E., Błażewicz M., Paluszkiewicz C., P. Dobrzyński: J. Mol. Structure 596, 2001, 69-75.

# WŁÓKNO SZKLANE JAKO WZMOCNIENIE POLIMERÓW STOSOWANYCH W PROTETYCE STOMATOLOGICZNEJ

B.A. FRĄCZAK

ZAKŁAD PROTETYKI STOMATOLOGICZNEJ  
 POMORSKIEJ AKADEMII MEDYCZNEJ W SZCZECINIE

## Streszczenie

Leczenie protetyczne pacjentów wymaga użycia odpowiednich materiałów rekonstrukcyjnych. Częste uszkodzenia uzupełnień protetycznych skłaniają do badań nad ulepszeniem stosowanych materiałów. Jednym ze sposobów uzyskania lepszych właściwości mechanicznych jest zbrojenie włóknem szklanym.

**Słowa kluczowe:** wzmocnienia protez, włókno szklane

W stomatologii a zwłaszcza w protetyce większość konstrukcji protetycznych odtwarzających brakujące uzębienie oparta jest o metal oraz polimery bądź kompozyty. Materia-

# THE USE OF GLASS FIBRES IN POLYMER REINFORCEMENT IN PROSTHETICS

B.A. FRĄCZAK

DEPARTMENT OF PROSTHETIC DENTISTRY, POMERANIAN MEDICAL UNIVERSITY IN SZCZECIN

## Abstract

Prosthetic treatment of patients requires the use of appropriate reconstruction materials. Often failures of prosthetic appliances have encouraged authors to carry out further research on improving the accessible materials. One of the methods of achieving better mechanical properties is reinforcement with glass fibres.

**Key words:** denture reinforcement, glass fibres.

In dentistry, particularly in prosthetics, most constructions, which restore lacking teeth, are based on metal, polymers or composites. Polymers have been widely used in the construction of complete dentures, partial dentures and also for veneering of fixed prosthetic restorations. Unfortunately polymers used in dentistry are not ideal materials and during service can crack as a result of material fatigue. In dentistry the most popular material used for polymer reinforce-

ły polimerowe znalazły szerokie zastosowanie w stomatologii dla konstruowania protez całkowitych oraz częściowych osiadających i podpartych a także do licowania uzupełnień stałych. Polimery używane w stomatologii nie są jednak materiałem idealnym i w trakcie użytkowania na skutek zmęczenia materiału ulegają pękaniu. Do wzmacniania polimerów stosowanych w stomatologii najbardziej popularnym jest metal. Nie jest to jednak wzmocnienie idealne. Pomiędzy oboma materiałami występują znaczne różnice naprężeń pod wpływem przyłożonych sił zewnętrznych co w efekcie powoduje zmęczenie materiału i odpryskiwanie warstwy licowej od metalu. Uzupełnienia protetyczne zarówno stałe jak i ruchome, które rekonstruują braki w uzębieniu powinny spełniać podstawowe wymagania w zakresie wytrzymałości mechanicznej (doraźnej, trwałej, zmęczeniowej i dynamicznej). Powinny też cechować się odpowiednimi właściwościami sprężystymi oraz odpornością na korozję i starzenie się materiału. Aktualnie prowadzone badania w materiałoznawstwie protetycznym zmierzają w kierunku uzyskania wzmocnień bardziej wytrzymałych, estetycznych a jednocześnie zespolonych z materiałem kompozytowym lub polimerem. Podstawowym warunkiem dobrego tworzywa jest idealna adhezja pomiędzy materiałem podstawowym a wzmacniającym oraz jego równomierne rozłożenie w materiale podstawowym. Do wzmacniania tworzyw sztucznych używa się włókien o różnym składzie chemicznym i pochodzeniu.

Wśród nich można wymienić:

- a) włókna węglowe,
- b) włókna keowlarowe,
- c) włókna szklane.

W medycynie stosowane są włókna węglowe i szklane, te ostatnie stanowią najlepszy włóknisty materiał do wzmacniania tworzyw polimerowych używanych w stomatologii. Włókna ze szkła znane były już w starożytności a na przełomie XIX w. wyrabiano materiały tkane do celów elektroizolacyjnych. W połowie lat trzydziestych XX w. rozwinięto produkcję ciągłych włókien szklanych a w ostatnich latach stosuje się je także w postaci ciętej i mielonej.

Podstawową zaletą wzmocnień z użyciem włókien szklanych jest to, że materiał jest wolny od metalu co ma nie-zwykle znaczenie zwłaszcza u pacjentów uczulonych na niektóre składniki metalu. Materiał ponadto jest łatwy w użyciu i estetyczny oraz może być klejony do uzębienia z zastosowaniem technik adhezyjnych. Wśród dostępnych w stomatologii włókien szklanych można wymienić: impregnowane metakrylanem metylu włókna Stick i maty Stick Net, oraz impregnowane żywicą Bis-GMA włókna Fibre-Kor, Vectris a także nieimpregnowane takie jak taśma Glas-Span. Użycie do wzmocnienia włókien szklanych daje cały szereg korzyści aczkolwiek nie jest to do końca materiał idealny.

Zdawać trzeba sobie sprawę z tego, że wytrzymałość materiału wzmocnionego włóknem zależy od:

- a) ułożenia włókien w odniesieniu do obciążenia,
- b) ilości włókien,
- c) impregnacji,
- d) adhezji włókien do matrycy polimeru,
- e) właściwości włókien i polimeru.

Ułożenie włókien czyli ich orientacja może mieć kierunek równoległy do działania siły, prostopadły lub też włókna mogą być ułożone dwukierunkowo albo orientacja ich jest przypadkowa (np. maty szklane).

Wzmocnienia, w których włókna przebiegają w dwóch lub trzech kierunkach dają tworzywom właściwości mechaniczne ortotropowe czyli narastające pionowo i prosto. W dużej mierze wytrzymałość zależy od ilości włókien. W

ment is metal but it is not an ideal reinforcement. Between the two materials a significant difference in strain is created as a consequence of applied external force, which in effect causes material fatigue and splitting off of polymer from metal. Prosthetic restorations both fixed and removable, which reconstruct lack-ing teeth, should comply with basic requirements as to mechanical resistance (immediate strength, true limiting creep stress, fatigue strength and dynamic strength) and other characteristics such as elasticity, resistance to corrosion and aging. Presently carried out research, in the field of material technology, aims at obtaining a material for reinforcement, which is more resistant, aesthetic and at the same time will form a good bond with composites and polymers. One of the fundamental requirements that should be fulfilled by such a reinforcing material is ideal adhesion to the denture base and a uniform arrangement of the reinforcement in the base material. In reinforcement of plastic materials fibers of different chemical composition and origin are used. The following can be mentioned:

- 1) carbon fibres,
- 2) kevlar fibres,
- 3) glass fibres.

In medicine carbon and glass fibers are utilized, glass fiber is the best fibrous material for reinforcement of polymers in dentistry. Glass fibres have been already known in the ancient times and on the turn of the 19th century woven materials were produced for electric insulation. In the middle of the thirties the production of continuous glass fibers was developed and in the last couple of years these fibers are also used in a chopped and grinded form.

The use of glass fibre reinforcement gives many advantages although it is not an ideal material. The main advantage of reinforcement with glass fibres is the fact, that this material is metal free what is significant for patients with allergies to some metal components. The material is easy to employ, esthetic and can be bonded to natural teeth with the use of adhesives. One has to be aware that the resistance of the reinforced material is dependant on:

- 1) arrangement of fibres in relation to applied load,
- 2) amount of fibres,
- 3) impregnation,
- 4) adhesion of fibres to polymer matrix,
- 5) fibre and polymer characteristics.

The arrangement of fibres can be parallel to applied strength, perpendicular, the fibres can be arranged in two directions or their arrangement can be random (e.g. glass mat).

Reinforcements in which fibres are arranged in two or three directions give the reinforced material ortotropic mechanical characteristics, which build up vertically and straight. In a large measure resistance depends on the number of fibres. The compression strength of PMMA reinforced by fibres arranged in one direction is 44 KJ/m<sup>2</sup> while of not reinforced material is 10 KJ/m<sup>2</sup>. An important problem in glass fibre reinforcement technique is impregnation of fibres which undergoes a change during denture moulding. Poorly impregnated fibres absorb water and this causes reduction of their mechanical properties. A disturbed impregnation process allows for penetration of pigments and microorganisms in spaces less impregnated causing a discoloration of dentures. Adhesion of fibres to polymer matrix is achieved as an effect of bonding (silane). It is based on two types of bonds. The first type is an oxosilane bridge formed as a result of a condensation reaction between silane groups and glass surface and the second type is based on a bond between silane and resin

przypadku wzmocnień włóknami jednokierunkowymi wytrzymałość tworzywa PMMA na ściskanie wynosi 44 KJ/m<sup>2</sup> podczas gdy samego tworzywa 10 KJ/m<sup>2</sup>. Poważny problem w technice wzmocniania włóknami szklanymi stanowi impregnacja włókien, która zmienia się podczas prasowania protez. Słabo zaimpregnowane obszary włókien bardziej chłoną wodę co powoduje znaczne obniżenie ich właściwości mechanicznych. Zaburzony proces impregnacji może także sprzyjać penetracji barwników i mikroorganizmów w przestrzenie słabo zaimpregnowane powodując dyskoloryzację protezy. Adhezja włókien do matrycy polimeru uzyskiwana jest poprzez stosowanie systemów łączących (silanów). Jest ona oparta na dwóch typach wiązania. Pierwszy typ to siloksanowy most formowany przez reakcję kondensacji między grupami silanowymi a powierzchnią szkła i drugi oparty na wiązaniu między żywicą a silanem podczas polimeryzacji.

W stomatologii jednym z powszechnie używanych produktów są materiały STICKTM, które są wynikiem ośmiolletnich badań prowadzonych w Turku w Finlandii. Materiał produkowany jest w dwóch formach: mat i włóknem. Znajduje on wielostronne zastosowanie w stomatologii a zwłaszcza w protetyce i parodontologii a także w ortodontacji i chirurgii stomatologicznej.

Wśród szerokiego spektrum zastosowania wzmocnień na bazie włókien szklanych należy wymienić użycie do wykonawstwa: szyn, mostów, koron oraz protez i ruchomych aparatów ortodontycznych.

1. Szyn -
  - a) parodontalne
    - tymczasowe
    - stałe
  - b) ortodontyczne
    - retencyjne
    - utrzymujące przestrzenie
  - c) w traumatologii
2. Mostów -
  - a) prowizoryczne
    - pierwszej pomocy
    - wykonywane bezpośrednio w jamie ustnej
    - wykonywane laboratoryjnie
3. Koron -
  - a) prowizoryczne (tymczasowe)
  - b) długoczasowe prowizoryczne
4. Protez i aparatów ruchomych -
  - a) protezy całkowite i częściowe
  - b) utrzymywacze ortodontyczne
  - c) overdenture
  - d) szyny zgryzowe
  - e) reperacja protez

Podsumowując można stwierdzić, że wzmocnienia włóknami szklanymi weszły do powszechnego użytku w stomatologii. Z prowadzonych przez różnych autorów badań wynika, że wytrzymałość na zmęczenie materiału protez akrylowych ruchomych wzmocnionych włóknami szklanymi jest zdecydowanie większa niż wzmocnionych z użyciem metalu. W dalszym ciągu prowadzone są badania nad udoskonaleniem połączeń oraz sposobem wzmocnienia materiałów używanych w stomatologii dla celów rekonstrukcyjnych.

which is formed during polymerization.

In dentistry one of the most common product in use is STICKTM, it is the result of carried out studies in Turku in Finland. The material is produced in two forms: mats and fibres. It has multilateral use in dentistry in particular in prosthetics and periodontology, and also in orthodontics and surgery.

In the wide range of use of reinforcements based on glass fibres the following applications can be listed: splints, bridges, crowns, dentures and removable orthodontic appliances.

- 1) Splints -
  - a) periodontal
    - temporary
    - fixed
  - b) orthodontic
    - retainers
    - space maintainers
  - c) in traumatology
- 2) Bridges -
  - a) temporary
    - as a first aid
    - carried out directly in the oral cavity
  - b) carried out in the laboratory
- 3) Crowns -
  - a) temporary
  - b) long-term temporary crowns
- 4) Dentures and removable appliances -
  - a) complete and partial dentures
  - b) space maintainers
  - c) overdentures
  - d) bite splints
  - e) denture repairs

In conclusion it can be said that glass fibre reinforcements are in common use in dentistry. Different authors in carried out research have shown that fatigue resistance of removable acrylic resin dentures reinforced with glass fibres is significantly greater than dentures reinforced with metal. Research concerning improvement of the bond between two materials and new methods of reinforcement of dental reconstructions is still in progress.

## Piśmiennictwo

- [1] Hędzulek W., Gajdus P., Leda H.: Możliwość zastosowania wybranych włókien sztucznych do wzmacniania tworzywa akrylowego. *Prot. Stom.*, 1998, XLVIII, 4, 215-220.
- [2] Freilich M.A., Duncan J., Meiers J., Goldberg A.: Uzupelnienia protetyczne wykonane z preimpregnowanego kompozytu wzmacnionego włóknami szklanymi. Cz. I. Uzupelnienia stałe typu koron i mostów międzykoronowych. *Quintessence*, 1999, 3, 151-159.
- [3] Hędzulek W. i inni: Wpływ wybranych wysokowytrzymałych włókien sztucznych o modyfikowanej i niemodyfikowanej powierzchni na właściwości mechaniczne polimetakrylanu metylu. *Prot. Stom.*, 2000, L, 3, 161.
- [4] Kaczmarczyk-Stachowska A., Jurczyński W., Plichta P.: Szybowanie zębów metodą Fiber-Splint. Obserwacje wstępne. *Mag. Stom.*, 1996, 7, 9-12.
- [5] Kalińska i wsp.: Tworzywa sztuczne w medycynie. WNT, W-wa 1970.
- [6] Króli-kowski W.: Tworzywa wzmacniane i włókna wzmacniające. WNT, W-wa 1988.

## References

- [7] Lipski T., Chladek W.: Próba wzmacnienia tworzywa akrylowego poprzez zbrojenie włóknem kewlarowym. *Prot. Stom.* 1997, XLVII, 1, 38.
- [8] Sevelius C., Sevón L., Vallittu P.: Periodontal Splinting with Fibre Glass Reinforced Restorative Composite. *Finnish Dental Journal*, 14/99.
- [9] Solnit G.: The effect of methyl methacrylate reinforcement with silanetreated and untreated glass fibres. *J. Prosth. Dent.*, 1991, 66, 310.
- [10] Vallittu P., Lassila V.: Reinforcement of acrylic resin denture base material with metal or fibre strengtheners. *J. Oral. Rehabil.* 1992, 19, 225.
- [11] Vallittu P.: The First International Symposium on Fiber-Reinforced Plastics in Dentistry. 26-27 August 1998 in Turku, Finland.
- [12] Vallittu P.: Comparison of two different silane compounds used for improving adhesion between fibres and acrylic denture base material. *J. Oral Rehabil.*, 1993, 20, 533.

## ELEMENTY UTRZYMUJĄCE PROTEZY CZĘŚCIOWE RUCHOME W JAMIE USTNEJ

E. SOBOLEWSKA, H. EY - CHMIELEWSKA

ZAKŁAD PROTETYKI STOMATOLOGICZNEJ POMORSKIEJ AKADEMII  
MEDYCZNEJ W SZCZECINIE

### Streszczenie

*Umocowanie częściowej protezy ruchomej na podłożu stanowi istotny problem kliniczny. Z jednej strony są do dyspozycji proste i łatwo dostępne uzupełnienia protetyczne o zakotwiczeniu kłamrowym, ale dla wielu pacjentów okazują się one niezadowalające z powodów estetycznych. Z drugiej strony mamy możliwość wykonania ruchomej protezy częściowej połączonej z uzębieniem własnym pacjenta za pomocą elementów protez stałych. Protezy tego typu określane są w piśmiennictwie jako protezy kombinowane. W pracy autorzy omawiają elementy utrzymujące protezy częściowe na podłożu, opisują ich wady i zalety.*

**Słowa kluczowe:** kłamry protetyczne-elementy precyzyjne - wady i zalety

### Wprowadzenie

Protezy częściowe są ruchomym uzupełnieniem protetycznym, odbudowującym utracone zęby lub łuki zębowe. Składają się z płyty, osadzonych w niej zębów oraz elementów dodatkowych pełniących zasadniczą rolę w utrzymaniu protezy na podłożu. Do elementów tych zaliczamy kłamry oraz specjalne, precyzyjne elementy umocowujące. Kłamra stanowi pewien rodzaj sprężystego metalowego uchwytu, z jednej strony obejmującego ząb, zaś z drugiej

## RETENTION ELEMENTS TO RETAIN PARTIAL REMOVABLE DENTAL PROSTHESES IN ORAL CAVITY

E. SOBOLEWSKA, H. EY - CHMIELEWSKA

DEPARTMENT OF PROSTHETIC DENTISTRY, POMERANIAN MEDICAL  
UNIVERSITY IN SZCZECIN

### Abstract

*Fixing a partial removable denture prosthesis on the basal seat is a specific clinical problem. On one hand, there are numerous simple and easily accessible prosthetic restorations based on retainer anchorage, however many patients find those elements unaesthetic. On the other hand, it is possible to make a partial removable dental prosthesis combined with patient's own dentition by means of fixed dental prosthesis elements. In publications the latter types of prosthesis are identified as combined dental prosthesis. In this article the Authors provide the characteristics of elements retaining partial dental prosthesis on the basal seat and the description of the elements' advantages and disadvantages.*

**Key words:** prosthetic clasps - precision elements - disadvantages and advantages

### Introduction

Partial dental prostheses are the removable prosthetic restorations, aiming at reconstruction of missing teeth or dental arches. A partial dental prosthesis consists of a base plate, teeth fixed in the plate and additional elements providing the prosthesis to be secured on the basal seat. The

trwale umocowanego w płycie protezy [5]. Natomiast precyzyjnym elementem umocowującym zwanym także pasowaniem mechanicznym nazywamy konstrukcję składającą się z dwóch części, które można ze sobą złożyć. Posiadają one dwie odnośne powierzchnie pasujące do siebie kształtem i wymiarem na zasadzie pozytywu i negatywu. Pozytywem jest zewnętrzna część precyzyjnego elementu umocowującego nosząca nazwę patrycy. Negatywem jest część wewnętrzna i nosi ona nazwę matrycy. W praktyce jedna część ( patryca lub matryca ) zawsze związana jest na stałe z uzupełnieniem protetycznym umocowanym trwale do uzębienia własnego pacjenta, a druga część stanowi integralną część protezy ruchomej. W ten sposób dokonuje się połączenia między uzębieniem pacjenta i protezą ruchomą [2].

Celem pracy jest omówienie najczęściej stosowanych elementów utrzymujących protezy ruchome na podłożu.

#### Grupa I

Klamry, które stanowią pewien rodzaj sprężystego metalowego uchwytu, z jednej strony obejmującego ząb, z drugiej zaś trwale umocowanego w płycie protezy. Istnieje wiele różnych typów i rodzajów klamer, wśród których można wymienić następujące:

- klamra jednostronna i obustronna, czyli obejmująca ząb z jednej strony, zwykle przedSIONKOWO, lub obustronnie przedSIONKOWO i JĘZYKOWO
- klamra pojedyncza, obejmująca jeden ząb, zespolowa, obejmująca dwa lub więcej zębów
- klamra pierścieniowa, otaczająca ząb dookoła i punktowa, stykająca się z małą powierzchnią zęba

Wyróżnia się klamry druciane i blaszane, doginane i lane. Druciane mogą być wykonane z drutu okrągłego lub półokrągłego.

Najczęściej stosowanym elementem retencyjnym są klamry doginane z drutu stalowego, okrągłego o średnicy od 0,7 do 1 mm. Wybór odpowiedniej średnicy drutu zależy od jakości filaru protetycznego. Klamrami dla protez szkieletowych są zwykle klamry lane, mające ramiona obejmujące ząb oraz część pośrednią łączącą je z całą konstrukcją protezy.

#### Grupa II

Elementy precyzyjne są to urządzenia montowane równolegle w koronach i protezach, a umożliwiające utrzymanie protez ruchomych nieosiadających na podłożu. Mogą być one usytuowane zewnątrzkoronowo, wewnątrzkoronowo lub międzykoronowo [1, 3]. Elementy wewnątrzkoronowe to zasuwki i zatrzaski. Zasuwki ( np. Microtechnor, zasuwki kasetowe, zasuwki T firmy Denturum ) zbudowane są w kształcie prostopadłościanów, walców lub skrzynek. Podczas zakładania uzupełnienia ruchomego patryca wsuwa się w matrycę wzdłuż drogi wprowadzania protezy [3, 4]. Zatrzaski (np. Ceka System) zbudowane są z pierścienia pełniącego rolę matrycy do którego wnika i zaciska się okrągła lub stożkowata główka, która jest patrycą. Znacznie bardziej popularne są zaczepy zewnątrzkoronowe o różnych rozwiązaniach konstrukcyjnych, które umiejscowione są na zewnątrz korony protetycznej. Do tej grupy należy wiele rodzajów elementów łącznikowych takich jak systemy kładkowe i zatrzaski. W konstrukcji tych elementów związane z koroną protetyczną mogą być patryca lub matryca zależnie od ich budowy. Zaczepy międzykoronowe zwane intrlokami, są sytuowane między zablokowanymi koronami. Mają za zadanie poprawę retencji protezy szkieletowej. W przypadkach, gdy w jamie ustnej pozostaje tylko kilka zębów do umocowania protezy szkieletowej można zastosować korony teleskopowe, wykonane w postaci dwóch koron. Zewnętrzna korona ma kształt anatomiczny, a wewnętrzna walca lub stożka. Wewnętrzna korona jest na stałe osadzona na zębie filarowym, korona zewnętrzna

elements mentioned include clasps and other specific precision retention elements. A clasp is a certain type of resilient metal holder which encircles a tooth on one side, while on the other side, it is fixed firmly in the prosthesis base plate (5) A precision fastening element, recognized also as a mechanical matching element, is a structure consisting of two parts complementary one to another, i.e. a particular surface of one part precisely matches up the surface of another part, in terms of shape and size following the rule of positive and negative. An external part of the precision fastening element is considered a positive and called a counter-die. Its internal part is a negative and called a matrix. However, in practice one of the parts (either the counter-die or die plate) is always fixed firmly to the prosthetic restoration fastened to the patient's own dentition while the other part constitutes an integral part of the removable dental prosthesis. That provides the joint between the patient's dentition and his/her removable dental prosthesis.

This article aims at consideration of the most frequently used elements to retaining the removable dental prostheses on the basal seat.

#### Group I

Prosthetic clasps are the elements in form of the resilient metal holders. The prosthetic clasp encircles a tooth on one side, while on the other side, it is fixed firmly in the prosthesis base plate. There is a great variety of clasp types, where the following can be distinguished:

- one-sided or two-sided clasps, i.e. the clasp encircling a tooth on its one side - usually vestibule side, or on tooth both sides - vestibule and tongue sides.
- single clasps, encircling a single tooth or complex clasps, encircling two or more teeth;
- ring clasps, encircling a tooth on its all sides, or point clasps, coming into contact with a small part of tooth surface.

There are wire clasps and sheet metal clasps, bent clasps and cast clasps. The wire clasps can be produced of round or half-round wire.

The most often used retention elements include the bent clasps of steel round wire of diameter ranging from 0.7 mm up to 1 mm. Selection of an appropriate diameter wire depends on the prosthetic abutment quality. In case of skeletal dentures the clasps used are in most cases the cast retentive clasps of arms encircling a tooth and having an intermediate element joining the clasp with the entire prosthesis structure.

#### Group II

The precision fastening elements are the contraptions arranged in parallel in dental crowns or prostheses, providing retention of removable dental prosthesis hard to uphold on the basal seat. The said elements can be arranged in intracoronal, extracoronal or intercoronal position [1, 3]. The set of intracoronal elements includes bars and locks. Bars (e.g. Microtechnor bars, cartridge bars, T- bars made by Denturum) are designed in shapes of cuboids, cylinders or boxes. During setting the removable dental prosthesis up, the counter-die slips into the die plate matrix, template), sliding along the prosthesis insertion path [3, 4]. A bar (e.g. Ceka System) is designed as a structure consisting of a ring, functioning as a die plate, and a round or conical head, functioning as a counter-die. The head slips into and gets locked in the ring. Another, more popular type of precision fastening elements are the extracoronal retainers, available in a great variety of constructional designs, to be positioned outside the prosthetic crown. That group includes various joining elements, e.g. bar systems and locks. The design solutions of such elements provide either the counter-die or the die plate to be fastened to the prosthetic crown, depending on the joining element structure. The intercoronal retainers, also called the interlocks, are placed between the

zaś ma trwałe połączenie z protezą, którą utrzymuje na podłożu. Retencję dla protezy można również uzyskać wykonując wkłady korzeniowe jako umocowanie precyzyjne-zatrzaski. W większości tych systemów patryca jest umocowana w zębie podporowym, a matryca osadzona w protezie typu "overdenture".



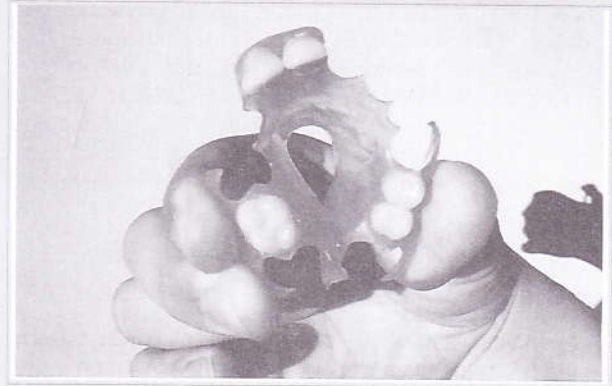
**RYS. 1. Proteza bezklamrowa górna z zatrzaskami. Widoczne metalowe klamry w protezie szkiele.**  
**FIG. 1. Upper non-clasp dental prosthesis with locks. Metal clasps noticeable in lower skeleton dental prosthesis. towiej dolnej.**

## Omówienie

Na podstawie klinicznych obserwacji możemy stwierdzić, że coraz częstszym zjawiskiem są reakcje alergiczne na stopy metali (głównie na nikiel i kobalt) stosowanych do wykonania klamer protetycznych. U tych pacjentów w okolicy metalowej klamry występuje obrzęk i zaczerwienienie błony śluzowej, a niekiedy nawet ból i pieczenie. Alternatywę dla metalowych klamer w przypadku alergii na metal stanowią tzw. peloty, czyli wypustki z tworzywa akrylowego. Jednak ze względu na znikomą elastyczność akrylu znacznie pogarszają one retencję protezy. Podstawową wadą metalowych klamer protetycznych pozostaje ich estetyka (RYS. 2). Widoczny metal na powierzchni przedstonkowej zęba jest niekosmetyczny. Metalową klamerę może-



**RYS. 2. Proteza częściowa górna i szkielekowa dolna. Widoczne metalowe klamry.**  
**FIG. 2. Partial upper dental prosthesis and lower skeleton dental prosthesis. Noticeable metal clasps.**



**RYS. 3. Tworzywo o dużej elastyczności na płyty.**  
**FIG. 3. High flexibility material for partial rest dental prosthesis base plates. protez częściowych podpartych.**

blocked crowns. The function of the retainers is to enhance the skeleton prosthesis retention. In case there are only a few teeth in the oral cavity, the skeleton dental prosthesis can be retained using telescope crowns, made in form of two crowns. The outward crown is of anatomical shape while the inward crown is of cylindrical or conical shape. The inward crown is fixed firmly on the root rest tooth while the outward crown is fastened permanently to the prosthesis, retaining the latter on the basal seat. The retention of a dental prosthesis can be achieved also through making the root inlays functioning as precision retainers - locks. In most of the systems mentioned, a counter-die is fastened in a rest tooth and a die plate secured in the "overdenture" type of prosthesis.

## Discussion

Basing on the results obtained through clinical monitoring, it can be stated that allergic response to metal alloys, used to produce the prosthetic clasps (mainly nickel and cobalt), is more and more frequently. The cases of patients wearing that types of dental prosthesis reveal the occurrences of specific symptoms in the vicinity of metal clasp, such as mucosa swelling and irritation and sometimes also pain and burning. The alternative options for metal clasps, in case of allergy to metal, are so called pelotes, i.e. prosthesis surface rests of acrylic material. However, due to the insufficient flexibility of acrylic material, the latter solutions appear to worsen prosthesis retention significantly. Nevertheless, the main disadvantage of metal prosthetic clasps is their unaesthetic look (FIG. 2). The metal elements noticeable on the vestibule side tooth surface are found cosmetically unattractive. The metal clasp can be replaced with the precision retainers that would allow to achieve good esthetic effect (FIG. 1). However, application of locks and bars proves to cause certain inconveniences as well. It requires the root rest tooth preparation and capping the tooth with a prosthetic crown, most often the ceramic crown. Both the precision elements and dental crowns significantly increase the overall cost of prosthetic restoration, therefore there are not many people using that type dental prostheses.

## Summary

On base of Authors' own clinical observations it has been confirmed that nowadays the dentistry prosthetics is defi-

my zastąpić umocowaniami precyzyjnymi. Uzyskamy wtedy dobry efekt estetyczny (RYS. 1). Jednak stosowanie zamków i zasuw ma również wiele niedogodności. Wymaga to oszlifowania zęba oporowego i pokrycia go koroną protezy, najczęściej ceramiczną. Zarówno elementy precyzyjne jak i korony protetyczne zwiększają znacznie koszt uzupełnienia protetycznego i z tego względu niewiele osób użytkuje tego typu protezy.

## Podsumowanie

Na podstawie własnych obserwacji klinicznych możemy stwierdzić, że obecnie protetyka stomatologiczna nie dysponuje materiałem, który mógłby w pełni zastąpić tradycyjne klamry metalowe. Dynamiczny rozwój stomatologii estetycznej oraz dostęp do nowych technologii i urządzeń laboratoryjnych stwarza możliwość uzyskania takiego tworzywa o dużej elastyczności, które byłoby kosmetyczne, nie powodowałoby alergii i mogłoby zastąpić metal (RYS. 3).

# TRUDNOŚCI W UŻYTKOWANIU UZUPEŁNIEŃ PROTETYCZNYCH RUCHOMYCH ZWIĄZANYCH Z WYTRZYMAŁOŚCIĄ MECHANICZNĄ TWORZYWA AKRYLOWEGO

E. SOBOLEWSKA, H. EY-CHMIELEWSKA

ZAKŁAD PROTETYKI STOMATOLOGICZNEJ PAM W SZCZECINIE

## Streszczenie

*Wykonanie dobrej protezy jest uzależnione od prawidłowości postępowania w części klinicznej i laboratoryjnej podczas jej wykonywania. Współczesna protetyka stomatologiczna dysponuje szeroką gamą materiałów, które mogą być wykorzystane w rehabilitacji układu stomatognatycznego. Jednak częste uszkodzenia płyt protez mogą świadczyć o zbyt małej wytrzymałości mechanicznej tworzywa akrylowego, z którego są wykonywane. W pracy omówiono rodzaje uszkodzeń, ich przyczyny oraz możliwości wzmocnienia akrylu.*

**Słowa kluczowe:** tworzywa akrylowe-uszkodzenia-wzmocnienia.

## Wprowadzenie

Pierwsze tworzywa, które stosowano na płyty protez dentystycznych to stopy metali. Dopiero w XIX wieku zostały wprowadzone inne materiały. Jako pierwszy zastosowano

cient in material that may entirely substitute the conventional metal clasps. However, the dynamical development of esthetic dentistry and accessibility to new advanced technologies and laboratory instruments, create promising conditions to design and produce the material of sufficiently high flexibility that would replace the metal, providing both the cosmetic approval and not causing allergic reactions (FIG. 3).

## Piśmiennictwo

## References

- [1] Hapfauf L.: Protetyka stomatologiczna. Protezy częściowe. Urban&Partner, Wrocław, 1997.
- [2] Hohmann A., Hielscher W.: Korony. Kompendium techniki dentystycznej. Wydawnictwo Kwintesencja, Warszawa 1998.
- [3] Kubiak W., Grodecki P.: Niektóre elementy precyzyjne stosowane w protetyce stomatologicznej-przegląd piśmiennictwa-część I. Prot. Stom., 1998, XLVIII, 1.
- [4] Lehmann M., Hellwig E.: Propedeutyka stomatologii zachowawczej i protetyki. Urban&Partner, Wrocław, 1994.
- [5] Spiechowicz E.: Protetyka stomatologiczna. PZWL, Warszawa, 2000, 302-313.

# DAMAGES OF REMOVABLE RESTORATION DENTURE PROSTHESIS IN CONTEXT OF ACRYLIC MATERIAL MECHANICAL STRENGTH

E. SOBOLEWSKA, H. EY-CHMIELEWSKA

DEPARTMENT OF PROSTHETIC DENTISTRY, POMERANIAN MEDICAL UNIVERSITY IN SZCZECIN

## Abstract

*Successful construction of a good prosthesis depends on appropriateness of clinical and laboratory procedures while working on the prosthesis. From a wide range of materials available for the purpose of modern dentistry prosthetics many materials can be used in the course of rehabilitation stomathognatic system. However, frequent damages of prosthesis plates may prove insufficient mechanical strength of acrylic material used for prosthesis construction. The article depicts the types of damages, the damage causes and possible solutions of acrylic material strength improvement.*

## Introduction

The first materials used to make the dental prosthesis base plates were the metal alloys. The other materials were introduced not earlier than in the XIX-th century, and then the first was the natural rubber and later the synthetic rub-



kauczuk naturalny, a następnie syntetyczny. Spowodował on prawdziwą rewolucję w protetyce upraszczając technikę wykonywania protez ruchomych, która do dziś, z małymi zmianami, jest powszechnie stosowana w laboratoriach stomatologicznych. Niedoskonałość kauczuku polegała głównie na braku estetyki i trudnościach z higieną. Spowodowało to serię prób zastąpienia go innymi materiałami. Prawdziwym konkurentem kauczuku, który przez blisko 100 lat królował w protetyce, okazał się akryl, który od daty wprowadzenia go w 1936 roku do chwili obecnej, jest nadal powszechnie stosowanym materiałem podstawowym i pomocniczym. Podstawowym składnikiem używanym do produkcji tworzyw akrylowych jest metakrylan metylu, który posiada zdolność do polimeryzacji [2, 4, 12]. Dla potrzeb stomatologii tworzywa te produkowane są w postaci proszku-polimeru i płynu-metakrylanu metylu zwanego powszechnie monomerem. Po wymieszaniu obu składników następuje wstępna polimeryzacja tworzywa, która może być zakończona poprzez dostarczenie energii cieplnej z zewnątrz, w warunkach łaźni wodnej lub też dzięki zawartym w podstawowych składnikach tworzywa aktywatorom chemicznym. Tworzywa akrylowe można podzielić na dwie grupy. Pierwsza grupa to masy akrylowe termoutwardzalne, druga to szybko polimeryzujące. Wykonuje się z nich różnego rodzaju protezy zębowe, aparaty ortodontyczne, szyny unieruchamiające po złamaniu szczęk, protezy żuchwy i innych kości twarzoczaszki. Stosuje się je przy wykonywaniu różnego rodzaju napraw protez zębowych. Produkowane jest ono w dziesiątkach odmian i poddawanych coraz bardziej nowoczesnym procesom obróbki [3, 11, 12, 14]. Nowoczesność tych procesów to przede wszystkim osiągnięcie maksymalnego uproszczenia procesu polimeryzacji protez, oszczędność materiału i czasu, a równocześnie uzyskanie lepszego, bardziej wytrzymałego i higienicznego materiału. Do tego celu prowadzą z jednej strony nowe i coraz doskonalsze materiały, a z drugiej-nowoczesne aparaty i metody polimeryzacji. Mimo postępu nadal bardzo często w praktyce klinicznej spotykamy się z uszkodzeniami mechanicznymi płyt akrylowych protez zębowych. Jest to uciążliwe zarówno dla pacjenta pozbawionego czasowo protezy jak i dla lekarza protetyka.

Celem pracy jest omówienie przyczyn uszkodzeń płyt ruchomych uzupełnień protetycznych i wykazanie jak ważne jest polepszenie właściwości mechanicznych tworzywa akrylowego.

## Omówienie

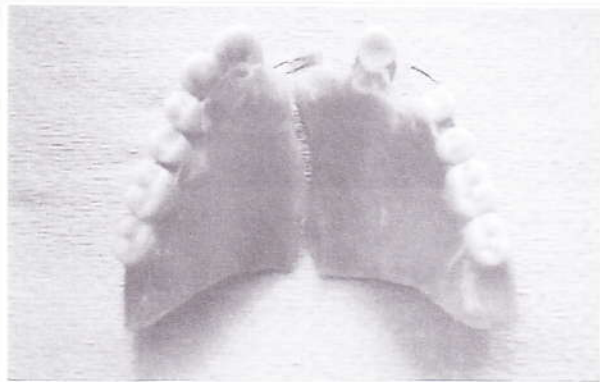
Uszkodzenia protez ruchomych możemy podzielić na mechaniczne, termiczne (obróbka termiczna podczas kolejnych napraw) i chemiczne (środki dezynfekcyjne). Uszkodzenia mechaniczne to 90% przypadków natomiast uszkodzenia chemiczne i termiczne są czynnikami marginalnymi i stanowią około 10%. Mogą występować jako nieprawidłowości procesu polimeryzacyjnego w laboratorium lub złego obchodzenia się z protezą przez pacjenta. Do najczęstszych uszkodzeń zaliczamy pęknięcia i złamania płyt akrylowych protez. Rzadziej dochodzi do odlamania zębów bądź uszkodzenia elementów umocowujących i stabilizujących protezę na podłożu. Przyczyny tych uszkodzeń są różnorodne. Można je podzielić na zewnętrzne i wewnętrzne. Do przyczyn zewnętrznych zaliczamy: upuszczenie protezy podczas jej mycia, wypadnięcie podczas kaszlu, udział w wypadkach komunikacyjnych, bójkach, błędy w postępowaniu laboratoryjnym, zmęczenie tworzywa akrylowego, nadmierne wycienienie płyty. Do przyczyn wewnętrznych należą: zmiany warunków podłoża powodujące niedokładność przylegania płyty i nierównomierne jej obciążenie, nie-

ber. Application of rubber stimulated a genuine advancement and improvement in prosthetics, remarkably simplifying the technology of making the removable dental prostheses. Until present days the rubber, slightly modified, has been the material commonly used in dentistry laboratories. The main disadvantage of rubber is the deficiency in esthetics and difficulty in hygiene preservation. Those disadvantages gave rise to numerous attempts of replacing rubber with other materials. The material that appeared a competitive one for rubber was acrylic. It has been actually used in prosthetics for over 100 years since its introduction in 1936, and has been commonly made use of as both the basic or auxiliary material. The basic component utilized while producing the acrylic materials is methyl methacrylate, having an ability to polymerize [2, 4, 12]. For dentistry purposes the required synthetic materials are produced in form of the polymer-powder and liquid methyl methacrylate, known under a trade name of monomer. On having both components mixed the primary polymerization starts. The polymerization process can be finalized either through applying thermal energy externally, e.g. aqueous bath, or due to special material compounds, i.e. chemical activators. The acrylic materials can be divided into two groups. The first group includes thermosetting acrylic materials while another one the fast-polymerizing materials. The acrylic materials are used to make dental prostheses, orthodontic appliances, fixed splints for after maxilla trauma, mandibular prostheses or other skull-facial bone prostheses. The acrylic materials are also used for a wide range of repairs in dental prostheses. Acrylic materials are produced in a wide range of brands and subject to more and more modern and sophisticated processing methods [3, 11, 12, 14]. The improvements and advancements in processing aim mainly at providing maximum simplification of prosthesis polymerization process, efficiency in terms of material and time, as well as production of better, more resistant and more hygienic material. Such characteristics, on one hand, is achievable due to numerous new and increasingly more enhanced materials, and on the other hand, due to modern equipment and advanced polymerization methods. However, despite the advance technologies, clinical practices often reveal mechanical damages of dental prosthesis acrylic base plates. It appears arduous for both the patient, temporarily having to manage without prosthesis, and the prosthodontist.

The intention of this article is to discuss the causes of damages of prosthetic restoration movable base plates and demonstrate the significance of improvements in acrylic material mechanical properties.

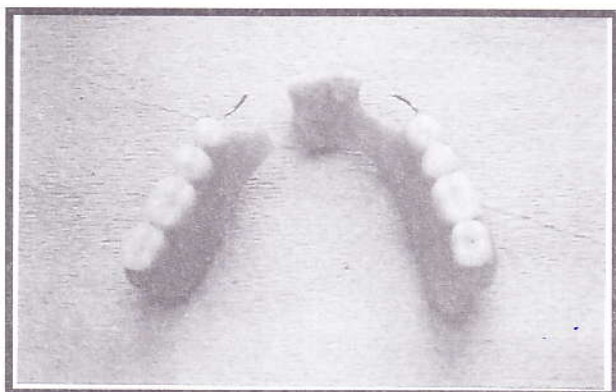
## Discussion

The removable dental prosthesis damages can be divided into mechanical, thermal (due to thermal processing during subsequent repairs) and chemical damages (due to disinfecting substance action). Mechanical damages are reported in 90% of cases, while thermal and chemical damages are of minor concern, reported at about 10%. A damage occurrence can be the result of incorrectness in polymerization process fault in the laboratory or careless treatment of prosthesis by its holder. The most frequent damage cases are the acrylic prosthesis cracks or breaks whereas the tooth breaks off or breaks of elements fastening or stabilizing a prosthesis on a base, occur sporadically. The damage causes are diversified, in general divided into intraoral and extraoral causes. As the extraoral causes of prosthesis damages the following are recognized: prosthesis slip during cleaning, prosthesis fall outs during coughing, damages due to traffic accidents or fights, laboratory



**RYS. 1. Złamana proteza częściowa górna w linii pośrodkowej.**  
**FIG. 1. Broken partial upper dental prosthesis, in median line.**

wyrównne zwarcie, brak odciążenia, niekorzystne warunki anatomiczne oraz parafunkcje zwarciowe i niezwarciowe pacjenta [6, 8, 9, 10]. Jeżeli mamy do czynienia z pęknięciem protezy należy ustalić przyczynę. Najczęstszą przyczyną wewnątrzustną jest nieprawidłowe odciążenie wału podniebiennego, bądź niewyrównne zwarcie. W tym wypadku proteza górna będzie pękała w linii pośrodkowej najczęściej podczas spożywania pokarmów. Inne przyczyny wewnątrzustne mogą być spowodowane trudnymi warunkami anatomicznymi podłoża, do których należą: płaskie podniebienie, zaniki podłoża kostnego oraz zachowane w szczęce lub żuchwie pojedyncze zęby filarowe (RYS. 2). Przy płaskim podniebieniu rozkład sił wywołanych podczas żucia i oddziałujących na płytę jest niekorzystny. W przypadku protez częściowych zanik podłoża pod protezą powoduje silniejsze oparcie płyty w miejscach przylegania do zębów filarowych. Pojedynczym zębom filarowym lub grupom zębów w szczęce lub żuchwie stojącym obok siebie towarzyszy zwykle duży stopień konsolidacji podłoża kostnego. Mogą to być przeszłe miejsca występowania linii pęknięć (RYS. 1). Przebieg ich może być różnorodny, pod pewnym kątem do linii środkowej, przeważnie jednak rozpoczynają się na krawędzi płyty przylegającej do językowej powierzchni zębów filarowych [10]. Może mieć to wpływ na naprężenia materiałowe i zmęczenie masy akrylowej, a w konsekwencji na pęknięcie nawet nowych protez. Z wieloletnich obserwacji wynika, że linia złamania w przypadku pro-



**RYS. 2. Złamana proteza częściowa dolna w przypadku uzębienia resztkowego.**  
**FIG. 2. Broken partial lower dental prosthesis, case of residual dentition.**

processing faults, acrylic material fatigue or excessive thinning out the base plate. The intraoral causes include: changes in basal seat conditions, inexact prosthesis base plate adhesion and thus uneven plate load spread, unbalanced occlusion, lack of relieves, unfavorable anatomic conditions or patient's occlusional and inoocclusional parafunctions [6, 8, 9, 10]. In case of a prosthesis crack occurrence it is essential to know about its cause. The most frequent intraoral cause is the incorrect relief of palate rim or unbalanced occlusion. In that case the upper prosthesis would break in its central line, most often while eating. The other intraoral causes may be related to hard anatomic basal seat conditions, where the following can be distinguished: flat palate, atrophy of bone base or existing teeth in maxilla or mandibula (FIG. 2). In case of flat palate the spread of forces released while mastication and their impact on base plate induce detrimental effects. In case of partial dental prostheses the basal seat atrophy under the prosthesis results in stronger plate impact at places of its sticking to root rest teeth. The individual teeth or teeth groups in maxilla or mandibula are usually associated with high degree of bone base consolidation there in that area. Such points are the potential crack lines later on (FIG. 1). The courses of lines can be quite diversified, e.g. at certain angle to central line, however, the most often they start at the edge of the plate attaching the tongue surface of root rest teeth [10]. It may influence the material strain and fatigue of acrylic material, and in consequence crack of still new dental prosthesis. Many-year observations confirm that in case of full prosthesis a break line usually runs across the plate center towards saggital direction and between median incisors. Concerning the upper dental prostheses, the material strains are said to contribute the most in break occurrences since the material strains concentrate just in the vicinity of medial incisors and the incisure comprising the superior lip frenulum [8]. The dental prosthesis breaks met in practice are more often the basal plate breaks. There can be a single break line or two break lines, so the prosthesis will break to two or three pieces, respectively. A dental prosthesis broken in more than two places is, in fact, not repairable.

All the factors considered above contribute to dental prosthesis damages, in particular if the acrylic material appeared to have been defective (extraoral cause). A broken dental prosthesis is subject to repairs done at a dentistry laboratory. The parts of broken prosthesis are to be set up and joined using adhesives and further on delivered to the prosthetic technician, who finishes the repair, most often using the fast-polymerizing material treated with pressure aqueous bath. The most important step is to check the roughness of broken part surfaces. They are subject to checking whether the broken parts can be properly aligned and show accurate adhesion. Some patients still use their broken prosthesis before they finally arrive at the dentist's, often softening the sharp edges with a file or sand paper. Thus, it often disables to set up the broken prosthesis parts precisely and its repair appears unfeasible. Numerous authors [1] has been investigating the occurrence of fine break web pattern next to the join line after prosthesis repair with fast-polymerizing material. That phenomenon, called Craze's phenomenon, can reduce the material strength as much as by 70%. The occurrence of the latter is a result of internal strains in acrylic material, containing the non-cross-linked methyl polymethacrylate, where the strains occur due to water absorption during polymerization process and using the prosthesis. The strains remain invisible even under polarized light and do not cause changes in material mechanical properties.

The improvement of removable dental prosthesis strength

tez całkowitych przebiega zwykle pośrodku płyty w kierunku strzałkowym pomiędzy siekaczami centralnymi. W pękaniu protezy górnej dużą rolę przypisuje się napięciom materiałowym, które koncentrują się właśnie w okolicy przyśrodkowych siekaczy i wcięcia obejmującego wędzidełko wargi górnej. Częściej w praktyce spotykamy się ze złamaniami płyt protez. Może występować jedna lub dwie linie złamania i proteza będzie wówczas w dwóch lub trzech kawałkach. Proteza złamana w więcej niż dwóch miejscach praktycznie nie nadaje się do naprawy.

Wszystkie wyżej omówione czynniki przyczyniają się do uszkodzeń protez, zwłaszcza, jeśli tworzywo akrylowe jest niepełnowartościowe (przyczyna zewnętrzna). Naprawy pękniętej protezy dokonuje się w pracowni stomatologicznej. Należy złożyć i skleić odłamy protezy, a potem przesłać ją do pracowni gdzie technik dokona naprawy, zwykle tworzywem akrylowym szybkopolimeryzującym, w kąpielii wodnej pod ciśnieniem. Najważniejszą czynnością jest sprawdzenie ostrości złamanych powierzchni. Sprawdza się, czy odłamy dają się złożyć i dokładnie do siebie przylegać. Niektórzy pacjenci po złamaniu protezy użytkują ją jeszcze przez pewien czas przed zgłoszeniem się do lekarza, nierazko ostre brzegi złamania wygładzając pilnikiem czy papierem ściernym. Uniemożliwia to dokładne złożenie odłamów protezy, przez co nie nadaje się ona do naprawy. Wielu autorów [1] zajmowało się badaniem występowania siateczki drobnych pęknięć obok linii spojenia po naprawie złamanej protezy szybkopolimerem. Zjawisko to nazwane fenomenem Crazinga obniża wytrzymałość materiału nawet o 70%. Do jego powstania przyczyniają się wewnętrzne napięcia w akrylu zawierającym nieusieciowany polimetakrylan metylu, spowodowane wchłonięciem wody w czasie polimeryzacji i użytkowania protezy. Są one niewidoczne nawet w świetle spolaryzowanym i nie zmieniają właściwości mechanicznych tworzywa.

Poprawę wytrzymałości mechanicznej protez ruchomych można uzyskać poprzez zastosowanie wzmocnień płyty. Materiał użyty do tego celu powinien spełniać warunki [7] takie jak: duża odporność na zmęczenie, elastyczność większa niż materiału protezy, dostateczny przekrój, dobre połączenie z tworzywem protezy i prawidłowe umiejscowienie. Wykonywane próby z materiałami takimi jak siatki metalowe lub tworzywa sztuczne np. nylon, nie przyniosły spodziewanego efektu. Bardziej skuteczne są elementy ze stali lub stopów chromo-kobaltowo-molibdenowych. Kulikowski [10] badał wpływ rozmieszczenia wkładów z drutu chromoniklowego na poprawę wytrzymałości płyty protez dolnych. Autor stwierdził, że uzbrojenie jednym jak i dwoma wkładami nie wyklucza pękania próbek akrylowych. Może natomiast komplikować czynność ich naprawy. Znane są próby wzmocnienia tworzywa akrylowego przez odpowiednio spreparowane włókna szklane. Jednak brak jest wiarygodnych i długoterminowych obserwacji klinicznych.

Wszystkie wymienione wzmocnienia nie zapewniły odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej tworzywa akrylowego i nie zapobiegły w znacznym stopniu uszkodzeniom.

## Wnioski

1. Tylko dzięki ścisłemu przestrzeganiu zasad postępowania na każdym etapie pracy laboratoryjnej można uzyskać odpowiednią wytrzymałość mechaniczną i niską zawartość monomeru resztkowego.
2. Przy każdej następnej naprawie tej samej protezy następuje kolejna obróbka termiczna, która może wpływać na obniżenie jakości tworzywa akrylowego powodując jego kruchość i łamliwość.
3. Poprawę wytrzymałości mechanicznej protez ruchomych

can be achieved through strengthening the prosthesis base plate. The material used for that purpose should meet the following requirements: (1) high fatigue resistance, higher flexibility than primary prosthesis material flexibility, sufficient cross-section, good adhesion characteristics while joined with prosthesis material and appropriate placement. The tests carried out using such materials as metal grids or synthetic materials, e.g. nylon, have not given results as expected. The elements made of steel or chromium-cobalt-molybdenum alloys appeared more effective. Kulikowski [10] investigated the influence of placement of chromium-nickel wire inlays on lower dental prosthesis strength improvement. The Author proved that neither single wire inlay nor two wire inlays prevents acrylic samples from cracking. It can complicate the repairs of so strengthened prostheses, though. There are known the attempts to strengthen the acrylic material with appropriately combined glass fibers. However, so far no reliable nor long-lasting clinical observation results have been presented.

The strengthening methods mentioned beforehand have not provided sufficient mechanical strength of acrylic material nor have prevented dental prosthesis damage adequately.

## Conclusions

1. The appropriate mechanical strength of acrylic material and low contents of residual monomer can be achieved only through obeying strictly the rules and procedures at each phase of laboratory work.
2. Each subsequent repair of the same dental prosthesis requires subsequent thermal treatment that can result in reduction of acrylic material quality, thus causing the material brittleness and breakability.
3. Improvement of mechanical strength of removable dental prostheses can be accomplished through applying the base plate strengthening.

## Summary

It is unfeasible to make a good dental prosthesis without good quality basic material. In this context a good material should be the material of the following characteristics: harmless, durable in the oral cavity environment, easy to process, cost-efficient, esthetic and resistant to impacts occurring while mastication. The clinical experiences confirm that the acrylic material being in use nowadays has insufficient mechanical strength and therefore the research works and investigations on its strength improvement are inevitable and should be continued. At present, the Pomeranian Medical Academy jointly with the Institute of Polymers at the Technical University of Szczecin, work on the improvement of acrylic material using nanoelements. The acrylic nanocomposite is expected to have much higher mechanical strength than the conventional materials.

## Piśmiennictwo

- [1] Bielski J.: Zwiększenie wytrzymałości naprawionych protez akrylowych. Prot. Stom., 1988, 38, 3, 118-124.
- [2] Brausted A. I Lenz E.: Stomatologische Werkstoffkunde, Johan Ambrosius Barth, Leipzig, 1978.
- [3] Ciechowicz B.: Uwagi na temat rehabilitacji protetycznej pacjentów z ubytkami powłok twarży. Prot. Stom. 1985, 3, 142.
- [4] Eichner K.: Zahnärztliche Werkstoffe ind ihre Verarbeitung, Dr A. Huthig Verlag, Heidelberg, 1974.
- [5] Frączak B., Ey-Chmielewska H., Frączak P.: Błędy popełniane

## References

można uzyskać poprzez zastosowanie wzmocnień płyty.

## Podsumowanie

Wykonanie dobrej protezy bez dobrego materiału podstawowego jest niemożliwe. Przez dobry materiał należy rozumieć przede wszystkim materiał nieszkodliwy, trwały w środowisku jamy ustnej, łatwy w obróbce, niezbyt drogi, estetyczny i wytrzymały na działanie sił nacisku powstających przy żuciu. Z doświadczeń klinicznych wynika, że stosowane obecnie tworzywo akrylowe ma niewystarczającą wytrzymałość mechaniczną i dlatego niezbędne są badania nad poprawą tej wytrzymałości. Obecnie prowadzimy z Instytutem Polimerów Politechniki Szczecińskiej prace nad ulepszeniem tworzywa akrylowego nanocząsteczkami. Ten nanokompozyt akrylowy miałby znacznie większą wytrzymałość mechaniczną niż tradycyjne.

na etapach klinicznych i laboratoryjnych przy wykonywaniu uzupełnień stałych i ruchomych. *Stomat. Współczesna*, 1997, 1, 53-55.

[6] Galasińska-Landsbergerowa J.: *Protetyka Stomatologiczna*. PZWL, Warszawa, 1977, 237-241.

[7] Hargreaves A. S.: The prevalence of fractured dentures. *Br. Dent. J.*, 1969, 126, 451.

[8] Hupfauf L.: *Protetyka Stomatologiczna. Protezy częściowe*. Urban&Partner, Wrocław 1997, 298-302.

[9] Karasiński A.: protezy całkowite. Dział Wydawnictw Śl. AM, Katowice 2000, 157-159.

[10] Kulikowski A., Paszyńska H.: Zagadnienie pęknięcia protez ruchomych w świetle ostatnich badań klinicznych. *Czas. Stomat.*, 1961, 14, 467-475.

[11] Maślanka T., Płonka B.: Zastosowanie szyn nagryzowych z tworzywa Erkodur w leczeniu pacjentów z paradontopatią. *Prot. Stom.* 1985, 2, 82.

[12] Pasenkiewicz W.: Tworzywa sztuczne w protetyce stomatologicznej. *Stomatologia Kliniczna T. IX*, 1987.

[13] Spiechowicz E.: Współczesne postępowanie laboratoryjne w praktyce stomatologicznej. PZWL, Warszawa 1974, 347-354.

[14] Tsuchiya H., Hoshino Y., Tajima K., Takagi N.: Leaching and cytotoxicity of formaldehyde and methyl methacrylate from acrylic resin denture base materials. *J. Prosthet. Dent.*, 1994, 71, 618-624.

## BIOSZKŁO POCHODZENIA ŻELOWEGO JAKO SKŁADNIK KOMPOZYTÓW ZE STOPAMI METALI

MARIA ŁĄCZKA\*, KATARZYNA CHOLEWA-KOWALSKA\*  
JAN R. DĄBROWSKI\*\*, ZBIGNIEW OKSIUTA\*\*

\*AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA W KRAKOWIE,  
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI,  
KATEDRA TECHNOLOGII SZKŁA I POWŁOK AMORFICZNYCH

\*\*POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA,  
WYDZIAŁ MECHANICZNY, KATEDRA MATERIAŁOZNAWSTWA

Bioszklą i bioaktywną szkło-ceramika stanowią przedmiot dużego zainteresowania w medycynie i stomatologii. Jest to związane m.in. z możliwościami szerokiej modyfikacji ich składu chemicznego, struktury i tekstury, a także parametrów mechanicznych i właściwości bioaktywnych. Ponadto, dzięki zastosowaniu do syntezy tych materiałów metody chemicznej zol-żel, możliwe jest otrzymanie bioaktywnej szkło-ceramiki w różnej postaci, takiej jak: proszki i granule, cienkie warstwy na bioinertnych podłożach, porowate i gęste spieki [1-3]. Materiały te mają zdolność łączenia się z tkanką kostną w sposób trwały i stabilny, a ponadto są zdolne stymulować tkankę kostną do szybszej regeneracji (materiały osteoindukcyjne). Osteoindukcyjność przypisuje się coraz częściej materiałom ceramicznym pochodzenia żelowego, określanym jako nowa generacja materiałów bioaktywnych [4-5]. Fakt ten uzasadnia wybór bioszkieł otrzymywanych metodą zol-żel jako składnika kompozytów ze stopami metali. Spodziewano się że kompozyty metal-bioszklą będą lepiej zamocowywać się w tkance kostnej wykazując korzystniejsze parametry mechaniczne. Do badań wybrano bioszklą S76 o następującym składzie chemicznym (% wagowe):

CaO -15,0; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 9,0; SiO<sub>2</sub> - 76,0. Bioszklą otrzymano

## GEL-DERIVED BIOGLASS AS A COMPONENT OF COMPOSITES WITH METAL ALLOYS

MARIA ŁĄCZKA\*, KATARZYNA CHOLEWA-KOWALSKA\*  
JAN R. DĄBROWSKI\*\*, ZBIGNIEW OKSIUTA\*\*

\*UNIVERSITY OF MINING AND METALLURGY,  
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS,  
DEPARTMENT OF GLASS TECHNOLOGY AND AMORPHOUS COATINGS,

\*\*POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA,  
WYDZIAŁ MECHANICZNY, KATEDRA MATERIAŁOZNAWSTWA

Bioglasses and bioactive glass-ceramics are the object of great interest in medicine and dentistry. It is connected, among others, with the possibility of wide modification of their chemical composition, structure and texture, as well as mechanical parameters and bioactive properties. Moreover, due to the application of the chemical sol-gel method in the preparation of these materials, it is possible to obtain bioactive glass-ceramics in various forms, such as powders and granules, thin layers on bioinert substrates, porous and dense sinters [1-3]. These materials are characterized by the ability to create permanent and stable bond with bone tissue, and can stimulate the bone tissue to faster regeneration (osteoinductive materials). Osteoinductivity is more and more frequently attributed to ceramic materials obtained by sol-gel method, defined as a new generation of bioactive materials (4-5). This fact justified the choice of gel-derived bioglasses as a component of composites with metal alloys. It was expected that the metal-bioglass composites would be better fixed in the bone tissue, showing more advantageous mechanical parameters.

For the examinations there has been selected the bioglass S76 of the following chemical composition (wt%)

metodą zol-żel stosując następujące materiały wyjściowe:  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ;  $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; maksymalna temperatura procesu syntezy zol-żel wynosiła  $800^\circ\text{C}$ . W wyniku syntezy otrzymano amorficzny materiał w postaci nieregularnych ziaren z którego po rozdrobnieniu wydzielono frakcję ziarnową 0,2-0,8 mm.

Dla otrzymanego, w postaci proszku o frakcji ziarnowej 0,2-0,8 mm, biozszkła S76 przeprowadzono następujące badania, stosując jako materiał kontrolny topione biozszkło o składzie chemicznym odpowiadającym szklu Hencha 45S5 (G):

- Badania stopnia rozwinięcia powierzchni metodą BET
- Testy w symulowanym osoczku (SBF):
  - określenie rozpuszczalności Ca, pochodzącego z biomateriału i zmian pH roztworu SBF;
  - określenie zmian występujących na powierzchni biozszkła po kontakcie z SBF (SEM, EDAX, FTIR)

Symbol próbki Sample	S76	G (control)
Powierzchnia właściwa Surface area [BET, $\text{m}^2/\text{g}$ ]	364,40±4,65	4,31 ± 0,40

**TABELA 1. Stopień rozwinięcia powierzchni badanych biozszkieł.**

**TABLE 1. Degree of surface development of the examined glasses.**

Wyniki tych badań przedstawiały się następująco:

Wyniki badań zmian zachodzących na powierzchni biozszkła S76 i materiału kontrolnego G po kontakcie z symulowanym osoczkiem SBF w czasie od 1 do 14 dni.

Badania przeprowadzone z zastosowaniem 3-ech metod badawczych (SEM/EDAX, FTIR, XRD) wykazały, że w wyniku kontaktu z SBF powierzchnia biomateriałów pokrywa się kulistymi formami zidentyfikowanymi jako hydroksyapatyt węglanowy. Proces ten na proszkach S2 zachodził szybciej niż na materiale kontrolnym G co wskazuje na wyższą bioaktywność biozszkła pochodzenia żelowego w porównaniu ze szkłem topionym.

Biozszkło S76 o frakcji ziarnowej 0,2-0,8 mm zastosowano jako składnik kompozytów z proszkiem metalicznym Co-Cr-Mo. Do badań przygotowano następujące próbki:

- próbka o symbolu M.: proszek Co-Cr-Mo po wyżarzeniu w  $\text{H}_2$  w  $1000^\circ\text{C}$  przez 1 godzinę;
- próbka o symbolu S1: proszek Co-Cr-Mo + 6% proszku biozszkła S76; prasowanie przy 600MPa, spiekanie swobodne w Ar w  $1250^\circ\text{C}$  przez 1 godzinę, chłodzenie z piecem do  $500^\circ\text{C}$ ;
- próbka o symbolu S2: proszek Co+Cr+Mo + 6% proszku biozszkła S76; doprasowanie przy 600 MPa, spiekanie swobodne w Ar w  $1250^\circ\text{C}$  przez 1 godzinę, szybkie chłodzenie w strumieniu gazu w zimnej strefie pieca.

Dla otrzymanych spieków przeprowadzono obserwacje w mikroskopie scanningowym SEM, analizę w mikroobszarach EDAX oraz rentgenograficzną analizę dyfrakcyjną XRD. Wyniki tych badań były następujące:

- Badania morfologii spieków (SEM) i analiza EDAX w wybranych punktach powierzchni spieku :
  - Próbka S1: W preparacie widoczne były ziarna biozszkła w postaci wtrąceń w matrycy (FOT.1); z analizy EDAX wynika, że nie są to wyizolowane ziarna o składzie pierwiastkowym, odpowiadającym ściśle biozszkłu. Analiza wykazała (RYS.1), że niezależnie od miejsca wtrącenia w którym wykonano oznaczenie, obok składników biozszkła (Si, Ca, P) znajdują się również składniki proszku metalicznego (Co, Cr, Mo), przy czym proporcje składników biozszkła i metali

$\text{CaO}-15,0$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5-9,0$ ;  $\text{SiO}_2-76,0$ . Bioglass was obtained by the sol-gel method using the following starting materials:  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ;  $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; the maximal temperature of the sol-gel process was  $800^\circ\text{C}$ . As a result of the synthesis an amorphous material was obtained in the form of irregular grains, from which the grain fraction 0,2-0,8 mm was separated.

The obtained bioglass S76 in the form of grains of the fraction 0,2-0,8 mm was subjected to the following examinations (as the control material Hench bioglass 45S5 (G) produced by melting was used):

- Examination of the surface development degree by BET method;
- Tests in simulated body fluid (SBF)
  - determination of the solubility of calcium Ca, derived from bioglass, and pH changes of SBF;
  - determination of changes occurring on the bioglass surface after contact with SBF (SEM, EDAX, FTIR)

Rodzaj biozszkła Kind of bioglass	Stężenie Ca (mM) Concentration Ca (mM)	pH SBF
S76	5,01±0,43	7,6
G (control)	13,11 ±0,52	7,8

**TABELA 2. Wyniki pomiarów koncentracji Ca w SBF oraz pH SBF po 14-dniowym kontakcie z badanymi biozszkami.**

**TABLE 2. Results of measurements of Ca concentration in SBF and pH of SBF after 14 days long contact with the examined bioglasses.**

The results of these examination were as follows:

Results of the examinations of changes occurring on the surface of S76 bioglass and the control material after contact with simulated body fluid SBF during the period from 1 to 14 days

The examinations carried out using three research methods (SEM/EDAX, FTIR, XRD) have shown that as a result of contact with SBF the surface of biomaterials is covered with spherical forms identified as carbonate hydroxyapatite. The process on S2 bioglass was faster than on the control material G, which indicates higher bioactivity of gel-derived bioglass in comparison with melted one.

Bioglass S76 in the form of 0,2-0,8 mm grains was used as a component of composites with the metallic powder Co-Cr-Mo. The following samples were prepared for examinations:

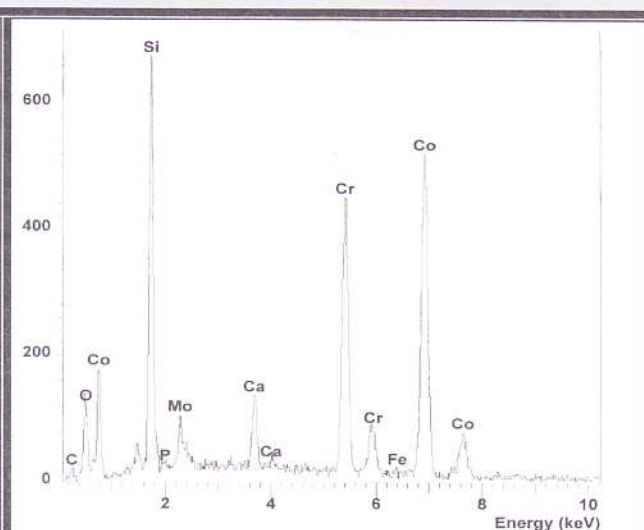
- sample M: Co-Cr-Mo powder after after treatment in  $\text{H}_2$  at  $1000^\circ\text{C}$  for 1 hr;
- sample S1: Co-Cr-Mo powder + 6% of S76 bioglass; pressing at 600 MPa; free sintering in Ar at  $1250^\circ\text{C}$  for 1 hr; cooling with furnace up to  $500^\circ\text{C}$ ;
- sample S2: Co-Cr-Mo powder + 6% S76 bioglass; additional pressing at 600 MPa; free sintering in Ar at  $1250^\circ\text{C}$  for 1 hr; fast cooling in the stream of gas in the cool zone of the furnace.

The obtained sinters were subjected to observation in scanning microscope (SEM), analysis in micro areas (EDAX), and X-ray diffraction analysis (XRD). The results of these examinations were as follows:

- Examinations of the morphology of the sinters (SEM) and EDAX analysis of at selected points of the sinter surface:
  - Sample S1: In the preparation there were visible bioglass grains as inclusions in the matrix (PHOTO 1). From EDAX analysis it follows that there are not isolated grains of chemical composition corresponding closely to bioglass composition. The analysis has shown (FIG. 1) that independently



FOT.1. Mikrostruktura spieku S1



RYS.1. Analiza EDX w punkcie 1 (FOT.1.)

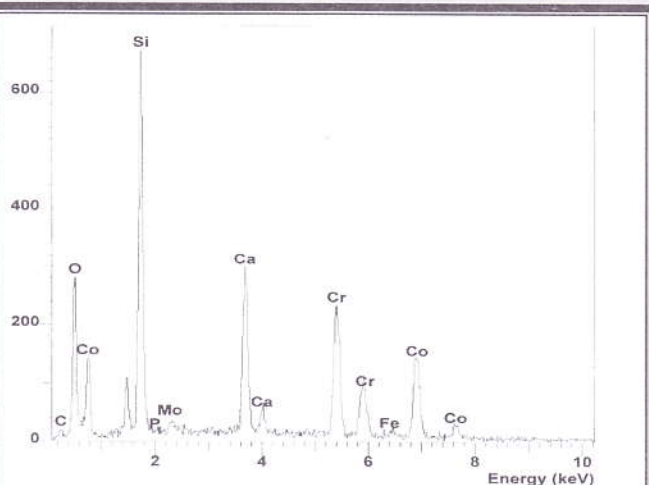
są różne zależnie od miejsca badania ( w obszarach wewnątrz ziaren dominują składniki bioszklá, w obszarach zewnętrznych - udział pierwiastków metalicznych jest znacznie większy).

- Próbká S2: otrzymane wyniki były podobne jak w przypadku preparatu S1 (FOT. 2; RYS. 2). Z przeprowadzonych badań SEM/EDAX wynika zatem, że bioszkló wchodzi w reakcję z proszkiem metalicznym, a efektem przereagowania jest spiek o zmiennym składzie zawierający, obok

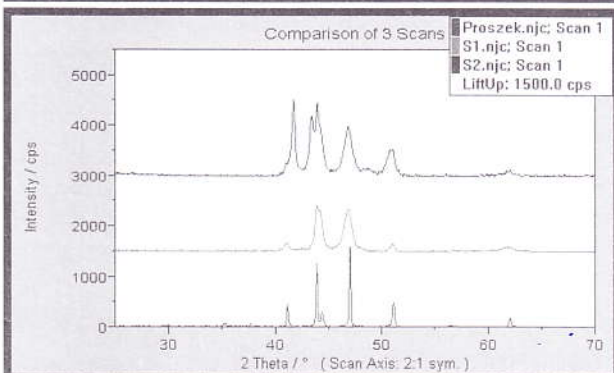
of the place of inclusion at which the test was made, besides the bioglass components (Si, Ca, P) the components of the metallic powder (Co, Cr, Mo) are also present, and the proportions of the bioglass and metals components differ depending on the examined place (in areas inside the grains the bioglass components dominate, in the other areas - the proportion of the metallic component is much higher)



FOT.2. Mikrostruktura spieku S2



RYS.2. Analiza EDX w punkcie 1 (FOT.2.)



RYS. 3 Dyfraktogramy proszku Co-Cr-Mo oraz spieków S1 i S2 (Co-Cr-Mo+bioszkló).

FIG. 3. Diffraction pattern of metal powder Co-Cr-Mo and S1, S2 sinters (Co-Cr-Mo+ bioglass).

- Sample S2: The obtained results were similar to those of the sample S2 (PHOTO 2; FIG. 2).

From the conducted SEM/EDAX examinations it follows that bioglass react with the metallic powder, and the effect of reaction is a sinter of varying composition, containing metallic components besides the bioglass components.

#### • XRD examinations

From a comparison of the diffractograms of Co-Cr-Mo powder and the sinters of this powder with S76 bioglass (FIG.3) it follows that in the case of sinters there occurred a distinct extension of the effects deriving from the particular elements, which is an indication of the formation of solid solution containing probably also the bioglass components.

## Acknowledgements

*This investigations are financial supported by the Polish State Committee for Scientific Research project No: 7 T08D 03021.*

składników bioszklą, pierwiastki metaliczne.

• Badania XRD

Z porównania dyfraktogramów proszku Co-Cr-Mo i spieków tego proszku z bioszklą (RYS. 3) wynika, że w przypadku spieków następuje wyraźne poszerzenie efektów pochodzących od poszczególnych pierwiastków; wskazuje to na tworzenie się stałych roztworów w skład których mogą przypuszczalnie wchodzić również składniki bioszklą.

## Podziękowania

Badania finansowane przez KBN. Projekt Nr 7 T08D 03021.

# REAKCJA TKANEK MIĘKKICH NA PRODUKTY DEGRADACJI BIOMATERIAŁÓW WĘGLOWYCH - BADANIA HISTOCHEMICZNE

ELŻBIETA MENASZEK\*, LUCYNA ZAMORSKA\*, MARIA ŻOŁNIEREK\*, MARTA BŁAŻEWICZ\*\*

\*ZAKŁAD CYTOBIOLOGII I HISTOCHEMII, COLLEGIUM MEDICUM, UNIwersytet Jagielloński, Kraków

\*\* KATEDRA BIOMATERIAŁÓW, AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW

## Streszczenie

*Procesy regeneracji tkanek miękkich w obecności implantów biomateriałów węglowych trzech typów badano przy użyciu metod histochemicznych. Biomateriały w postaci proszku, wszczepione do tkanki mięśniowej szczura nie powodowały upośledzenia czynności komórek wyrażających się aktywnością enzymów głównego szlaku metabolicznego oraz procesów regeneracji tkanek.*

## Wstęp

Celem pracy było zbadanie wpływu obecności produktów degradacji materiałów węglowych na przebieg procesów regeneracji tkanek miękkich.

Materiały węglowe używane są w medycynie już od wielu lat. Liczne prace potwierdzają ich wysoką biokompatybilność oraz stymulujące działanie na tkankę kostną, mięśniową i łączną. W badaniach wiele uwagi poświęcono biologicznym efektom zarówno struktury, jak i składu chemicznego użytych materiałów węglowych [1-2].

W niniejszych badaniach użyto kompozytów węglowych

## Piśmiennictwo

## References ...23...

- [1] Mackenzie J.D. Unusual non-crystalline solids from gels in 2004. *J. Non-Cryst. Sol.* 73 (1985) 631-637.
- [2] Li R., Clark A.E., Hench L.L.: Effect of structure and surface area on bioactive powders made by sol-gel process. In *Chemical Processing of Advanced Materials*. L.L. Hench, J.K. West (eds), New York, 1992, 627-633.
- [3] Pereira M.M., Clark A.E., Hench L.L.: Calcium phosphate formation on sol-gel derived bioactive glasses in vitro. *J. Biomed. Mater. Res.*, 18 (1994) 693-698.
- [4] Hench L.L.: Bioactive materials: The potential for tissue regeneration, Founders Award, Society for biomaterials 24th Annual Meeting, San Diego, CA, April 22-26, 1998, 512-518.
- [5] Niedzielski K., Łączka M., Cholewa-Kowalska K., Synder M.: Gel-derived bioceramics as substitute of bone; in vivo examinations. *SICOT/SIROT Annual Internationale Conference*, Paris, August 29 - September 1, 2001. Reference.

# SOFT TISSUE RESPONSE TO DEGRADATION PRODUCTS OF CARBON BIOMATERIALS - A HISTOCHEMICAL STUDY

ELŻBIETA MENASZEK\*, LUCYNA ZAMORSKA\*, MARIA ŻOŁNIEREK\*, MARTA BŁAŻEWICZ\*\*

\*DEPARTMENT OF CYTOBIOLOGY AND HISTOCHEMISTRY, COLLEGIUM MEDICUM, JAGIELLONIAN UNIVERSITY, CRACOW, POLAND

\*\*DEPARTMENT OF BIOMATERIALS, AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, CRACOW, POLAND

## Abstract

*The regeneration processes of soft tissues in the presence of carbon biomaterials implants of three types were investigated using histochemical methods. Biomaterials in the form of powder, implanted into the rat muscle did not cause a disadvantage of cells functions expressed by the activity of main enzymes of metabolic pathway and by the tissue regeneration processes.*

## Introduction

The aim of the study was to investigate the regeneration process of soft tissues in the presence of small particles released from implanted carbon biomaterials.

Carbon which is useful as medical device has been used in medicine for many years. Numerous studies have confirmed the high biocompatibility of carbon materials and their stimulative effect on bone, muscle and connective tissues. Many investigations were carried out on biological effects of the structure and chemical composition of carbon biomaterials [1-2].

Materials used in our research were carbon composites: the basic material carbon-carbon (C-C) and materials

trzech typów: wyjściowego materiału węgiel-węgiel (C-C), oraz materiałów z osnową wzbogaconą w krzemionkę (C-SiO<sub>2</sub>) i hydroksyapatyt (C-HAp). Materiały te, stosowane zwykle w formie włókien lub włókniny, używane są jako implanty konstruktywne. Jednakże, nawet gdy korzystne własności danego materiału i jego przydatność jako środka medycznego są oczywiste, ze względu na możliwość uwalniania drobnych cząstek z powierzchni, konieczna jest ostrożność w stosowaniu materiałów węglowych *in vivo*. Uważa się, że obecność produktów degradacji implantu może być przyczyną chronicznego stanu zapalnego i w konsekwencji niepowodzeń w procesie wiązania się implantu z tkanką [3, 4]. Wobec powyższego uzasadnione wydaje się przeprowadzenie eksperymentu wszczepionym w postaci proszku materiałem węglowym w celu ustalenia, czy w takiej formie może on wywierać szkodliwy wpływ na procesy regeneracji tkanek.

## Metody

Badano trzy typy materiałów węglowych (C-C, C-SiO<sub>2</sub>, C-HAp). Materiał węglowy w postaci proszku wszczepiano w równych ilościach do mięśnia pośladkowego dorosłych szczurów kapturowych. Jednocześnie taki sam zabieg chirurgiczny, lecz bez wprowadzenia biomateriału, przeprowadzano w grupie zwierząt kontrolnych. Po 7, 30, 90, 150 i 210 dniach od operacji zwierzęta były zabijane przez dootrzewnowe podanie Vetbutalu. Implanty wraz z otaczającą tkanką pobierano i natychmiast zamrażano w ciekłym azocie. Następnie sporządzano skrawki tkankowe o grubości 6 mm. Reakcję tkankową na wszczepiony biomateriał badano metodami histochemicznymi. Badano aktywność dwóch enzymów oksydacyjnych: oksydazy cytochromu c (OCC) metoda Burstone'a i dehydrogenazy zredukowanego koenzymu NAD (NADHDH) metoda Pearse'a [5]. Intensywność reakcji histochemicznej oszacowano za pomocą metody mikrodenzytometrycznej: gęstość optyczną zaznaczonego obszaru mierzono używając komputerowego analizatora obrazu mikroskopowego wyposażonego w program Multiscan 10.08 (CSS-Ltd., Warszawa, Polska).

## Wyniki / dyskusja

Funkcjonowanie każdej komórki zależy od skoordynowanych reakcji utleniania i redukcji, składających się na proces oddychania wewnątrzkomórkowego. Istotnym dla tego procesu enzymem jest oksydaza cytochromu c oraz dehydrogenaza NADH. Natężenie reakcji odpowiadające aktywności enzymów utleniających jest dobrym wskaźnikiem aktywności metabolicznej komórki. Wpływ wszczepionego biomateriału na procesy życiowe komórek manifestuje się aktywnością enzymatyczną i zdolnością do regeneracji tkanek otaczających implant.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że obecność biomateriałów trzech typów, wszczepionych w postaci cząstek, nie spowodowała znaczącego obniżenia aktywności badanych enzymów. Aktywność OCC i NADHDH podczas trwania eksperymentu nie różniła się w istotnym statystycznie stopniu pomiędzy zastosowanymi typami biomateriałów, a także w stosunku do kontroli (RYS. 1, 2). Procesy regeneracji obserwowano już w serii 7-dniowej. Na terenie tkanki ziarninowej wypełniającej wszczep widoczne były tworzące się drobne naczynia krwionośne. Na granicy pomiędzy uszkodzoną tkanką mięśniową a implantem pojawiały się regenerujące włókna mięśniowe (RYS. 3). W późniejszych seriach regenerujące włókna mięśniowe stopniowo zastępowały tkankę ziarninową w miej-

with modified matrix enriched in silica (C-SiO<sub>2</sub>) or hydroxyapatite (C-HAp). These materials usually applied in the form of fibres or fibrine are used in medicine as constructive implants. But even when a material has got good properties as a medical device, its application has to be considered with caution because of possibility of its release of particulate wear debris. Their presence is suggested to be related to the occurrence of chronic inflammation and failure of implant [3, 4].

Hence it seems to be reasonable to check whether biomaterial particulate wear debris can exert noxious influence on the regeneration process..

## Methods

Three types of carbon materials (C-C, C-SiO<sub>2</sub>, C-HAp) were tested.

Samples of powdered carbon materials were implanted in equal quantities into the gluteal muscle of adult hooded rats. At the same time a sham operation was performed in animals of control group. Both the experimental and control animals were dividing in series counting 4 individuals each. At 7, 30, 90, 150 and 210 days after operation animals were killed by an overdose of Vetbutal. Implants and surrounding muscles were excised, frozen in liquid nitrogen and subsequently cut in cryostat microtom to tissue sections 6mm thick.

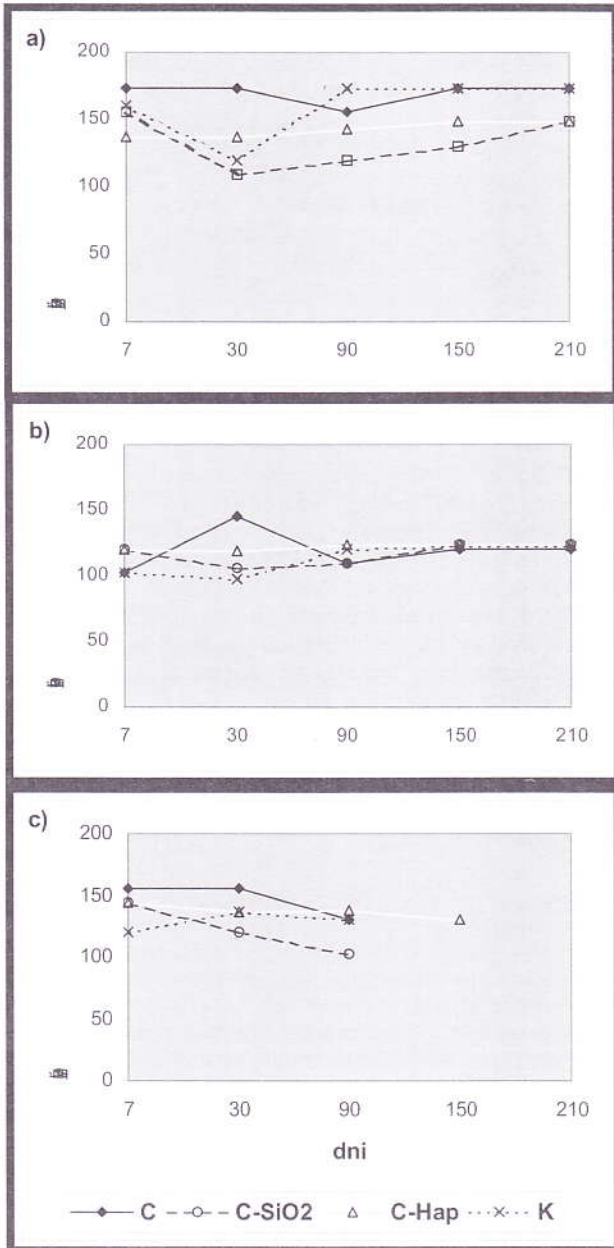
The tissue reaction towards implants was estimated by histochemical investigations. The activity of oxidative enzymes: cytochrome c oxidase (OCC) by Burstone's method and reduced coenzyme NAD dehydrogenase (NADHDH) by Pearse's method was examined [5]. The intensity of the histochemical reactions was evaluated by the microdensitometric method: the integrated optical density (IOD) in the marked area was measured using computer-assisted image analyser equipped in Multiscan 10.08 software (CSS Ltd., Warszawa, Poland).

## Results / discussion

The life of every cell depends upon the coordinated oxidation and reduction. The histochemical estimation of the cytochrome c oxidase and NADH dehydrogenase activity is a good indicator of the metabolic activity of cells. The influence of inserted biomaterials on cellular functions can be manifested by the enzymic activity and the ability of regeneration in the tissue surrounding the implant.

The results of our investigation indicate that the presence of three types of carbon biomaterials inserted into the rat muscle in the form of particles did not cause the meaning decrease of the activity of studied enzymes. The activity of OCC and NADHDH during the experiment did not differ significantly between types of materials used and in the relation to the control (FIGS. 1, 2). The high degree of regeneration was stated. Regeneration muscle fibres and new blood capillaries ingrowth has occurred at the 7 day after the implantation (FIG. 3). In longer series regenerating muscle fibres gradually substituted the granulation tissue at the sites of implant (FIG. 4). For the biocompatibility of materials evidenced well the absence of connective tissue capsule isolating the implant from the muscle. It is worth stressing that there were many sites at which a direct contact of carbon particles and muscle fibres with proper enzymic activity and structure was observed (FIG. 5).





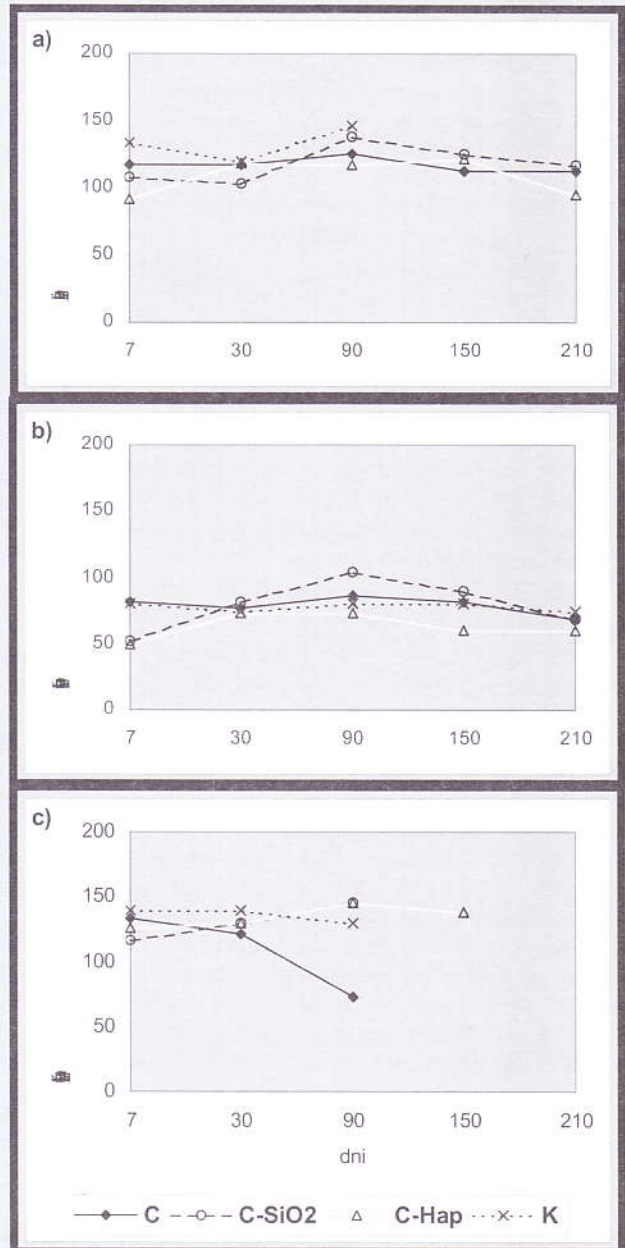
RYS. 1. Aktywność OCC w: a) wąskich, b) szerokich i c) regenerujących włóknach mięśniowych w najbliższej okolicy wszczepów biomateriałów węglowych.

FIG. 1. The activity of OCC in muscle fibres: a) type I, b) type II, c) regenerating at the close surroundings of carbon implants.

scu wszczepu (RYS. 4). O biokompatybilności zastosowanych biomateriałów świadczy również brak torebki łącznotkankowej izolującej wszczep. Na uwagę wskazuje fakt, że w wielu miejscach obserwowano bezpośredni kontakt cząstek biomateriałów węglowych z tkanką mięśniową wykazującą prawidłową strukturę i aktywność enzymatyczną (RYS. 5).

## Wnioski

Uzyskane wyniki wskazują, że biomateriały węglowe w postaci rozdrobnionej nie wywierają szkodliwego wpływu na tkanki miękkie. Do pełnej oceny niezbędne jest jednak

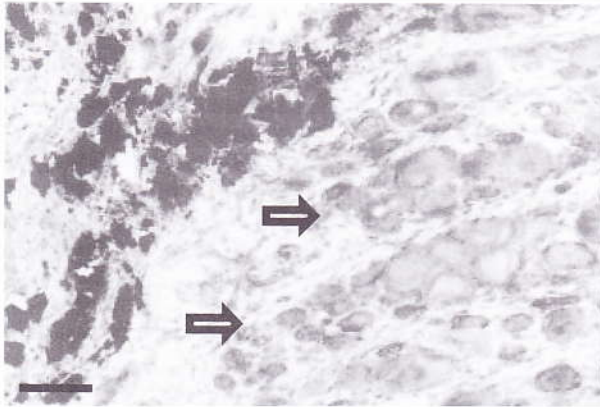


RYS. 2. Aktywność NADHDH w: a) wąskich, b) szerokich i c) regenerujących włóknach mięśniowych w najbliższej okolicy wszczepów biomateriałów węglowych.

FIG. 2. The activity of NADHDH in: a) type I, b) type II, c) regenerating muscle fibres at the close surroundings of carbon implants.

## Conclusions

The obtained results indicate that the carbon materials inserted in the form of particles did not exert noxious effect on soft tissues. However, for the complete estimation, the further investigations of the amount, composition, and activity of immunocompetent cells are required.



**RYS. 3.** Regenerujące włókna mięśniowe w sąsiedztwie wszczepu biomateriału C-C. Seria 7-dniowa. Reakcja na wykrywanie aktywności NADHDH. Odcinek 100  $\mu\text{m}$ .

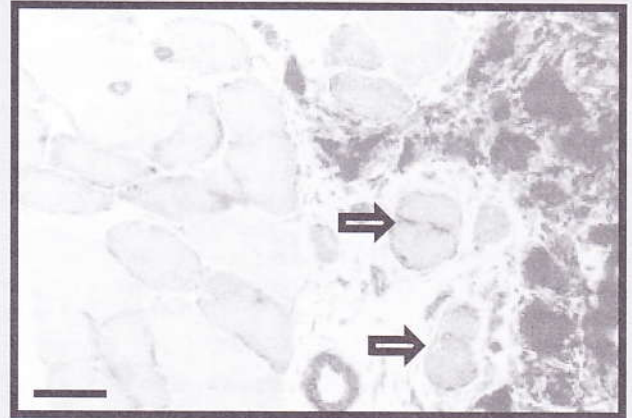
**FIG. 3.** Regenerating muscle fibres in the neighbourhood of C-C implant. The 7 days series. Reaction for the NADHDH activity. Bar 100  $\mu\text{m}$ .



**RYS. 5.** Implant C-SiO<sub>2</sub> z niewielką ilością tkanki ziarninowej, otoczony przez mięsień. Prawidłowy układ włókien mięśniowych i aktywność OCC. Brak torebki łącznotkankowej oddzielającej wszczep od tkanki mięśniowej. Seria 210 dni. Odcinek 100  $\mu\text{m}$ .

**FIG. 5.** The implant of C-SiO<sub>2</sub> with very small amount of granulation tissue, surrounded by the muscle. The proper structure of muscle fibres and the activity of OCC. The lack of connective tissue capsule separating the implant from the muscle tissue. Bar 100  $\mu\text{m}$ .

uzupełnienie badań poprzez określenie składu, liczby i stanu aktywacji napływających na teren wszczepu komórek immunokompetentnych.



**RYS. 4.** Stopniowe zastępowanie tkanki ziarninowej przez regenerujące włókna mięśniowe (strzałki) w miejscu wszczepu biomateriału C-SiO<sub>2</sub>. Seria 90-dniowa. Reakcja na wykrywanie aktywności NADHDH. Odcinek 50  $\mu\text{m}$ .

**FIG. 4.** The ingrowth of regenerating muscle fibres (arrows) into the granulation tissue at the site of C-SiO<sub>2</sub> implant. The 90 days series. Reaction for NADHDH activity. Bar 50  $\mu\text{m}$ .

## Piśmiennicwo

## References

- [1] Błażewicz M., Paluszkiewicz Cz., Pamuła E., Zamorska L., Żońierek M., Nowak B., Menaszek E.: Wpływ struktury i chemicznej budowy powierzchni włóknistych materiałów węglowych na ich zachowanie w środowisku biologicznym. *Ceramika 46, Polski Biuletyn Ceramiczny 8*: 59-64, 1995.
- [2] Czajkowska B., Błażewicz M. Phagocytosis of chemically modified carbon materials. *Biomaterials 17*: 69-74, 1997.
- [3] Evans E.J. Toxicity of hydroxyapatite in vitro: the effect of particle size. *Biomaterials 12*: 574-576, 1991.
- [4] Tullberg T. Failure of a carbon fiber implant. A case report. *Spine 15*; 23 (16): 1804-1806, 1998.
- [5] Pearse A.G.E. *Histochemistry, theoretical and applied*. Third edition vol. 2, Churchill Livingstone, Edinburgh and London, 1972.

# BADANIA MIKROSTRUKTURY I WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI MECHA- NICZNYCH KOMPOZYTÓW CERAMICZNO-POLIME- ROWYCH STOSOWANYCH NA STAŁE WYPEŁNIENIA STOMATOLOGICZNE

JOANNA SIEJKA, MAŁGORZATA LEWANDOWSKA,  
KRZYSZTOF SIKORSKI

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

## Streszczenie

*Kompozyty ceramiczno - polimerowe są perspektywicznym materiałem, który może być stosowany na stałe wypełnienia stomatologiczne. Przeprowadzono badania nad mikrostrukturą i właściwościami mechanicznymi trzech materiałów handlowych. Wyznaczono wytrzymałość na ściskanie oraz zmierzono mikrotwardość.*

## Wprowadzenie

Ze względu na swoje wady (toksyczność par rtęci, nieestetyczna, metaliczna barwa, duża przewodność cieplna) [1], amalgamat zaczyna być coraz częściej zastępowany przez kompozyty ceramiczno - polimerowe. Mimo, że materiały te mają gorsze niż amalgamat właściwości wytrzymałościowe można je polepszać przez odpowiedni dobór, wielkość i skład chemiczny cząstek wypełniacza ceramicznego. Największą wadą tej grupy materiałów jest skurcz polimeryzacyjny [2], który powoduje powstawanie szczelin na granicy wypełnienie - tkanka. Utworzone szczeliny sprzyjają próchnicy, a w efekcie wypadaniu wypełnienia. Dlatego ważne jest opracowanie materiału kompozytowego o lepszych właściwościach.

Celem niniejszej pracy była analiza mikrostruktury i wybranych właściwości kompozytów ceramiczno-polimerowych, stosowanych na wypełnienia stomatologiczne.

## Metodyka badań

Badania prowadzono na trzech kompozytach o nazwach handlowych: Degufil Mineral (A), Tetric Ceram (B) oraz Definite (C). Są to materiały utwardzane promieniami UV. Próbkę przeznaczoną zarówno do badań mikrostruktury jak i badań wytrzymałościowych miały kształt walców o średnicy 4 mm i wysokości 8 mm.

Mikrostruktury badanych materiałów obserwowano przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego. W celu odprowadzania ładunków elektrycznych, gromadzących się w miejscu padania wiązki elektronów, a w efekcie uzyska-

# MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE CERAMIC-POLYMER COMPOSITES INTENDED FOR DENTAL FILLINGS

JOANNA SIEJKA, MAŁGORZATA LEWANDOWSKA,  
KRZYSZTOF SIKORSKI

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

## Abstract

*Ceramic-polymer composites are prospective materials for permanent dental fillings. The present study was concerned with examining the microstructure and mechanical properties of three commercial composites. The mechanical parameters examined included the compressive strength and microhardness.*

## Introduction

Because of its drawbacks (toxicity of mercury vapours, non-esthetic metallic colour, high thermal conductivity) [1], dental amalgam begins to be increasingly replaced with ceramic-polymer composites. The strength properties of these materials are worse than those of amalgam, but they can be improved by selecting appropriately the size and chemical composition of the particles of the ceramic filler. The most important disadvantage of ceramic-polymer composites is the polymerization shrinkage [2], which generates gaps at the filling/tissue interface. These gaps promote the development of caries which results in the filling falling out. It is therefore essentially important to improve the properties of the composite materials.

The aim of the present study was to examine the microstructure and selected properties of the ceramic-polymer composites intended for dental applications.

## Examination methods

The composites examined were (commercial names): Degufil Mineral (A), Tetric Ceram (B), and Definite (C). The materials were cured by UV irradiation. All the samples intended for both microstructural and strength examinations had cylindrical shapes with a diameter of 4mm and a height of 8 mm.

The microstructures of the materials were observed in a scanning electron microscope. In order to improve the quality of the images, the sample surfaces were evaporated with carbon, which facilitated the removal of the electric charges that gathered at the point of incidence of the electron beam.

The mechanical examinations included compression tests performed in an MTS strength machine, and measurements of the HV0,2 microhardness using a Zwick Vickers diamond testing machine.

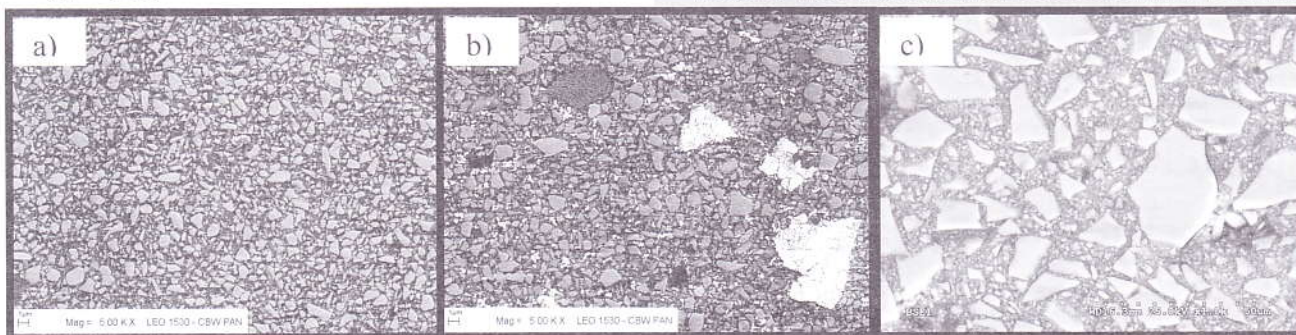
nia lepszej jakości obrazu, powierzchnię próbek napyłono węglem.

Badania mechaniczne polegały na wykonaniu prób ściskania i pomiarach mikrotwardości HV0,2. Próby ściskania prowadzono na maszynie wytrzymałościowej typu MTS. Mikrotwardość zmierzono na twardościomierzu Zwick.

## Wyniki badań

### Mikrostruktura

Obserwacje przy pomocy SEM potwierdziły, że materiały składają się z osnowy polimerowej oraz około 60% obj. wypełniacza ceramicznego o różnej wielkości cząstek (RYS. 1). Mikroanaliza rentgenowska składu chemicznego umożliwiła ujawnienie składu chemicznego wypełniacza. We wszystkich trzech materiałach występuje szkło typu  $60\text{SiO}_2\cdot 30\text{BaO}\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ . Kompozyt B ma bardziej złożoną mikrostrukturę: oprócz szkła występuje także tlenek cyrkonu (małe, sferoidalne cząstki) oraz fluorek iterbu (jasne obszary), mający za zadanie uwalnianie fluoru.



RYS. 1. Mikrostruktura materiałów kompozytowych o nazwach handlowych: a) Degufil Mineral, b) Tetric Ceram, c) Definite.

FIG. 1. Microstructure of the composite materials (commercial names): a) Degufil Mineral, b) Tetric Ceram, and c) Definite.

Material	A	B	C
Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength [MPa]	152	140	217

TABELA 1. Wartości wytrzymałości na ściskanie.  
TABLE 1. Measured values of the compressive strength.

### Właściwości mechaniczne

#### • Wytrzymałość na ściskanie

Badane materiały wypełnieniowe ścisniano w temperaturze pokojowej z szybkością  $2\cdot 10^{-3}\text{s}^{-1}$ . Próbkę ulegały kilku-procentowemu odkształceniu, a następnie krucho pękały. Uzyskane krzywe ściskania przedstawione są na RYS. 2. Z krzywych wyznaczono wytrzymałość na ściskanie. Wartości te zamieszczono w tabeli 1. Dla materiałów A i B są one bardzo zbliżone. Jedynie kompozyt Definite charakteryzuje się większą odpornością na ściskanie.

#### • Mikrotwardość

Zmierzono mikrotwardość HV0,2. Na każdej z próbek wykonano po dwudzieścia odcisków. Wyznaczono wartości średnie, odchylenia standardowe (SD) oraz wyliczono współczynnik zmienności rozkładu (CV). Uzyskane warto-

## Results

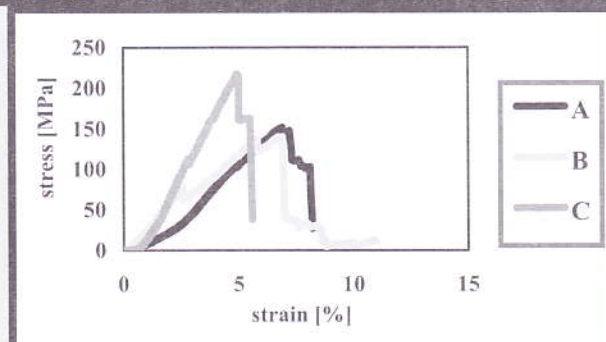
### Microstructure

The SEM observations confirm that the materials contain a polymer matrix and a ceramic filler with particles of various sizes that occupy about 60% of the total volume (FIG. 1). The chemical composition of the filler was determined by an X-ray analysis. All the three materials appear to contain a vitreous phase of the  $60\text{SiO}_2\cdot 30\text{BaO}\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$  type. Composite B has a more complex structure: in addition to the vitreous phase, it also contains zirconium oxide (small spheroidal particles) and ytterbium fluoride (light regions) whose role is to release fluorine.

### Mechanical properties

#### • Compressive strength

The materials were compressed at room temperature with a rate of  $2\cdot 10^{-3}\text{s}^{-1}$ . The samples underwent deformation of the order of a few percent and, then, broke via brittle fracture. The compression curves are shown in FIG. 2. The



RYS. 2. Krzywe ściskania materiałów: A - Degufil Mineral, B - Tetric Ceram, C - Definite.

FIG. 2. Compression curves obtained for the three materials: A - Degufil Mineral, B - Tetric Ceram, C - Definite.

curves were used for determining the compressive strength (TABLE 1). The values measured for materials A and B are very similar. It is only the C composite which shows a higher resistance to compression.

#### • Microhardness

The HV0,2 microhardness of the materials was measured. Each sample was subjected to twenty indentations. The average values, standard deviations (SD) and the variation coefficient (CV) were determined. The results are shown in TABLE 2. Composite B appeared to have the smallest microhardness, and composite C - the greatest.

	$\overline{HV0,2}$	SD	CV
A	76,9	6,87	0,09
B	61,42	2,68	0,04
C	118,92	11,16	0,09

**TABELA 2. Średnia mikrotwardość, odchylenie standardowe oraz współczynnik zmienności rozkładu badanych materiałów.**

**TABLE 2. Values of the average microhardness, standard deviation and variation coefficient determined for the materials under test.**

ści przedstawiono w TABELI 2. Najmniejszą mikrotwardością charakteryzuje się kompozyt B, natomiast największą - C.

## Dyskusja wyników

Powszechnie wiadomo, że właściwości mechaniczne materiałów (także tych kompozytowych) zależą od ich mikrostruktury. Wobec braku różnic w udziałach objętościowych cząstek wypełniacza oraz niewielkich różnic w składzie chemicznym, analizowano wpływ ich wielkości na właściwości mechaniczne. W tym celu wyznaczono średnią wielkość cząstek ceramicznych. Jako miarę przyjęto średnicę ekwiwalentną  $d_{eq}$ , czyli średnicę koła o polu liczbowo równym przekrojowi rozpatrywanej cząstki. Kompozyty A i B mają zbliżone cząstki pod względem wielkości, natomiast C charakteryzuje się znacznie większą średnią wielkością cząstek.

Materiał Material	$\overline{d_{eq}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
A	0,288
B	0,289
C	5,556

**TABELA 3. Średnie wielkości cząstek wypełniacza.**

**TABLE 3. Average particle size of the filler.**

Wyznaczono zależność wytrzymałości na ściskanie oraz mikrotwardości HV0,2 w funkcji wielkości cząstek (RYS. 3). W badanych kompozytach ceramiczno - polimerowych wzrost średniej wielkości cząstek powoduje wzrost ich właściwości wytrzymałościowych.

Dodatkowo duże cząstki, obecne w kompozycie C mogą poprawić odporność na ścieranie. Z literatury wiadomo, że przy prawidłowych relacjach zgrzyzowych, miejscowe zużycie jest znacznie mniejsze dla materiałów, których cząstki wypełniacza mają średnią wielkość większą od 5  $\mu\text{m}$  [3].

## Podziękowania

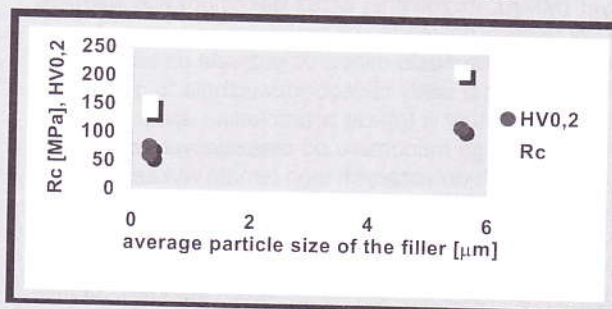
Praca sfinansowana z środków KBN (grant nr 21/PBZ-KBN - 082/ T08/ 2002).

## Discussion

It is commonly known that the mechanical properties of materials (including composites) depend on their microstructure. Since the volumetric shares of the filler particles in the three materials did not differ from one another, and their chemical compositions differed only slightly, we decided to examine the effect of the size of the filler particles upon the mechanical properties of the materials. To this end, the average size of the ceramic particles was determined, assuming that its measure was the equivalent particle diameter, i.e. the diameter of the circle whose surface area is numerically equal to the surface area of a cross-section of a given particle. The particles of composites A and B appeared to be similar in size, whereas the average size of the particles of composite C was markedly greater.

The variation of the compressive strength and the HV0.2 microhardness determined as a function of the particle size (FIG. 3) indicates that the strength properties of the ceramic-polymer composites improve with increasing average particle size.

An additional advantage is that the greater particles of which composite C is built may contribute to an improvement of the frictional wear resistance of the material. It is known from the literature that, at a correct tooth occlusion, the local wear is considerably reduced when the average diameter of the filler particles exceeds 5  $\mu\text{m}$  [3].



**RYS. 3. Wpływ wielkości cząstek wypełniacza na właściwości wytrzymałościowe.**

**FIG. 3. Effect of the particle size of the filler upon the strength properties of the material.**

## Acknowledgement

The study was financed by the State Committee for Scientific Research (Grant No 21/PBZ-KBN-082/T08/2002).

## Piśmiennictwo

## References

- [1] S. Malinowski: "Amalgamat - wypełnienie czy zagrożenie"; Magazyn Stomatologiczny 3 (1999), 47-49.
- [2] B.S. Lim, J. L. Ferracane, R. L. Sakaguchi, J. R. Condon; Dental Materials 18 (2002), 436-444.
- [3] E. Jodkowska: "Materiały złożone i pośrednie systemy wiążące w odtwarzaniu ubytków w zębach bocznych" Wydawnictwo Medyczne Tour Press International, Warszawa 1993.

## WYTWARZANIE POROWATYCH MATRYC POLIMEROWYCH Z POLI(METAKRYLANU METYLU) Z PRZEZNACZENIEM NA RUSZTOWANIA W UKŁADACH DO REGENERACJI TKANKI KOSTNEJ

K. FILIPCZAK, I. JANIK, M. KOZICKI, P. ULAŃSKI, J.M. ROSIAK

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, INSTYTUT TECHNIKI RADIACYJNEJ,  
WRÓBLEWSKIEGO 15, 93-590 ŁÓDŹ

Poli(metakrylan metylu) (PMMA) od wielu lat znajduje zastosowanie w terapii schorzeń układu kostnego. W chwili obecnej PMMA jest głównym składnikiem cementów kostnych stosowanych w praktyce klinicznej [1]. Z chemicznego punktu widzenia proces twardnienia cementów kostnych, jest wynikiem wolnorodnikowej polimeryzacji mieszaniny poli(metakrylanu metylu) i jego monomeru metakrylanu metylu (MMA), inicjowanej przez dekompozycję nadtlenuków. W wyniku polimeryzacji przygotowana pasta twardnieje w ciągu kilkunastu minut, co pozwala na zastosowanie in situ. Istotne wady takiego rozwiązania to gwałtowny wzrost temperatury w trakcie twardnienia i uwalnianie nieprzereagowanego monomeru do otaczających tkanek [2]. W wielu pracach dotyczących tego tematu wykazano efekt cytotoksyczny MMA. Jeżeli jednak wyeliminuje się czynniki wzrostu temperatury oraz obecności monomeru, podłoże z PMMA jest dogodne do hodowli komórkowych, a wytworzony na jego bazie implant nie powinien stanowić żadnego zagrożenia dla otaczających tkanek.

Polimerowe rusztowanie musi być obdarzone bardzo dużym rozwinięciem powierzchni, aby ułatwić przyłączanie komórek i dalszy swobodny rozwój tkanek. Opracowano wiele metod wytwarzania wysoce porowatych matryc polimerowych. Najczęściej stosowane metody to: łączenie włókien, spienianie gazem, zatapianie i wymywanie obojętnych cząstek oraz rozdział fazowy.

Rozwijana w naszym laboratorium metoda otrzymywania porowatych rusztowań z PMMA jest kombinacją zatapiania obojętnych cząstek (np. NaCl) z równoczesnym rozdziałem fazowym. Wielkość porów można w łatwy sposób kontrolować poprzez odpowiedni dobór wielkości ziaren stosowanego dodatku nieorganicznego. Manipulacja stosunkiem polimer - dodatek pozwala na kontrolę stopnia porowatości otrzymywanego materiału.

Zaletą PMMA jest to, iż nie ulega on procesowi depolimerizacji radiacyjnej [3], co ma istotne znaczenie z punktu widzenia stosowanej przez nas sterylizacji radiacyjnej. Z drugiej strony PMMA nie należy do polimerów biodegradowalnych, co w niektórych aplikacjach stanowi przeszkodę. Dlatego dalsza modyfikacja służąca zwiększeniu podatności na biodegradację będzie polegać na wzbogaceniu PMMA o polimery biodegradowalne tak, aby mógł on spełniać zadania stawiane porowatym matrycom.

## FABRICATION OF POROUS SCAFFOLDS FROM POLY(METHYL METHACRYLATE) FOR BONE TISSUE ENGINEERING

K. FILIPCZAK, I. JANIK, M. KOZICKI, P. ULAŃSKI, J.M. ROSIAK

TECHNICAL UNIVERSITY OF ŁÓDŹ,  
INSTITUTE OF APPLIED RADIATION CHEMISTRY  
WRÓBLEWSKIEGO 15, 93-590 ŁÓDŹ, POLAND

Proper fixation to bones is as important as design of joint replacement itself. Several methods are used for fixing artificial joints to bones. One of them is to press-fit the joint prosthesis into the bone using a material called bone cement. The most common bone cement is based on poly(methyl methacrylate) (PMMA) [1]. It is self-polymerizing and contains PMMA powder and liquid methyl methacrylate (MMA) monomer. The first disadvantage of such approach is exothermic reaction associated with polymerization process, which elevate temperature in tissue that may induce locally bone necrosis; the second is connected with release of monomer into the blood stream [2]. It is supposed, that elimination of the factors mentioned above can improve biocompatibility and bioactivity of PMMA-based scaffolds.

Certain physical characteristics of the scaffolds must be considered when designing a substrate to be used in tissue engineering. In order to promote tissue growth, the scaffold must have a large surface area to allow cell attachment. This is usually done by creating highly porous polymer foam. In the foam, the pore size should be large enough to allow penetration of cells, and the pores must be interconnected to facilitate nutrient and waste exchange by cells deeply within the construct. These characteristics, porosity and pore size, are often dependent on the method of scaffold fabrication. Several methods have been developed to create highly porous scaffolds, including fiber bonding, solvent casting/particles leaching, gas foaming, phase separation.

In our laboratory the polymer scaffold is prepared by mixing a liquid polymer with particles (inorganic additives), precipitating the liquid polymer and dissolving the particles to form the porous polymer scaffold which has porosity of 50%. The pore size is controlled by size of used particles.

Recent works show that irradiation of PMMA under room temperature induces main chain scission but does not give unzipping [3]. This advantage permit us to apply radiation for sterilization purpose.

PMMA belongs to group of non-degradable polymers. Further works will include blending PMMA with biodegradable polymers such as poly( $\epsilon$ -caprolactone) and other aliphatic polyesters.

### Acknowledgements

*The authors are grateful to the State Committee for Scientific Research for financial support (grant 05/PBZ-KBN-082/T08/2002/05).*

## BADANIA NAD BIOZGOD-NOŚCIĄ KOPOLIMERU PTFE/PVDF/PP I JEGO KOMPOZYTU Z WŁÓKNEM WĘGLOWYM.

Marta Błażewicz\*, Barbara Czajkowska\*\*

\*AGH, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,  
Katedra Biomateriałów,  
Al. Mickewicza 30, Kraków.

\*\*Uniwersytet Jagielloński, Collegium Medicum  
Katedra Immunologii,  
ul. Czysta 25, Kraków.

### Streszczenie

W pracy analizowano biogodność dwóch materiałów, jeden z nich był polimerem PTFE/PVDF/PP a drugi kompozytem uzyskanym z tego polimeru i z włókien węglowych. Materiały scharakteryzowano przy użyciu spektroskopii wibracyjnej i mikroskopii SEM. Wykazano że materiały indukują odmienną odpowiedź u osteoblastów i u fibroblastów oraz że obecność włókien w materiale wpływa na odpowiedź komórkową w warunkach in vitro. [Inżynieria Biomateriałów, 29, (2003), 3-6]

## BIOCOMPATIBILITY RESEARCH OF PTFE/DVPP POLYMER AND THEIR COMPOSITE WITH CARBON FIBRES

### Abstract

In the work biocompatibility of two materials, namely PTFE/PVD/PP polymer and the composite of this polymer with carbon fibres has been examined. Materials have been investigated using vibrational spectroscopy as well as scanning electron microscopy (SEM). It has been shown that these materials induce different responses of osteoblasts and fibroblasts as well as that the presence of fibres in the materials influences the in vitro cell response. [engineering of Biomaterials, 29, (2003), 3-6]

## OTRZYMYWANIE I BADANIE BIORESORBOWALNYCH GĄBEK DLA INŻYNIERII TKANKOWEJ Z TERPOLIMERU L-LAKTYDU, GLIKOLIDU I $\epsilon$ - KAPROLAKTONU

Elżbieta Pamuła\*, Soledad Simon\*\*, Piotr Dobrzyński\*\*\*

\*Akademia Górniczo-Hutnicza,  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,  
Katedra Biomateriałów,  
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

\*\* Université du Maine,  
Institut Universitaire de Technologie Le Mans,  
Departament de Chimie, Le Mans, Francja

\*\*\*Polska Akademia Nauk, Centrum Chemii Polimerów,  
ul. M. Curie-Skłodowskiej 34/20, 41-819 Zabrze, Polska

### Streszczenie

Gąbki przeznaczone dla inżynierii tkankowej wytworzone zostały z nowego terpolimeru glikolidu, L-laktydu i  $\epsilon$ -kaprolaktonu, zsyntezowanego przy użyciu relatywnie niskotoksycznego acetyloacetonianu cyrkonu. Scharakteryzowano mikrostrukturę, porowatość i właściwości powierzchniowe otrzymanych gąbek. Gąbki miały pory o rozmiarze około 700 nm, nasiąkliwość 550% (+/- 40%) i porowatość 87% (+/-1.2%). Degradację gąbek in vitro (w buforze fosforanowym) oceniano za pomocą SEM, FTIR i badań wiskozymetrycznych. Wykazano, że chociaż gąbki zaczynają ulegać degradacji natychmiast po kontakcie z buforem, zachowują one swoje wymiary i porowatą mikrostrukturę przez 5 tygodni in vitro.

[Inżynieria Biomateriałów, 29, (2003), 6-10]

## MANUFACTURING AND INVESTIGATION OF BIORESORBABLE FOAMS FOR TISSUE ENGINEERING FROM TERPOLYMER OF L-LACTIDE, GLYCOLIDE AND $\epsilon$ -CAPROLACTONE

Elzbieta Pamuła\*, Soledad Simon\*\*, Piotr Dobrzyński\*\*\*

\*AGH - University of Science and Technology,  
Faculty of Materials Science and Ceramics,  
Department of Biomaterials,  
30 Mickiewicza Ave., 30-059 Kraków, Poland

\*\*Université du Maine,

Institut Universitaire de Technologie Le Mans,  
Département de Chimie, Le Mans, France

\*\*\*Centre of Polymer Chemistry, Polish Academy of Sciences, 34/20 Curie-Skłodowskiej St., 41-819 Zabrze, Poland

### Abstract

Foams intended for tissue engineering were produced from a new terpolymer of glycolide, L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone, synthesized with the use of relatively low-toxic zirconium acetate. The microstructure, porosity and surface properties of the foams were characterized. The foams had the pore size of 700 nm, water uptake of 550% (+/- 40%) and porosity of 87% (+/- 1.2%). The degradation of foams in vitro (in PBS) was studied by SEM, FTIR and viscosity measurements. It was shown that the foams start to degrade immediately after contact with PBS, but they maintain their dimensions and porous microstructure for 5 weeks in vitro. [Engineering of Biomaterials, 29, (2003), 6-10]

## WŁÓKNO SZKLANE JAKO WZMOCNIENIE POLIMERÓW STOSOWANYCH W PROTETYCE STOMATOLOGICZNEJ

B.A. Frączak

Zakład Protetyki Stomatologicznej  
Pomorskiej Akademii Medycznej w Szczecinie

### Streszczenie

Leczenie protetyczne pacjentów wymaga użycia odpowiednich materiałów rekonstrukcyjnych. Częste uszkodzenia uzupełnień protetycznych skłaniają do badań nad ulepszeniem stosowanych materiałów. Jednym ze sposobów uzyskania lepszych właściwości mechanicznych jest zbrojenie włóknem szklanym.

Słowa kluczowe: wzmocnienia protez, włókno szklane

[Inżynieria Biomateriałów, 29, (2003), 10-13]

## THE USE OF GLASS FIBRES IN POLYMER REINFORCEMENT IN PROSTHETICS

B.A. Frączak

Department of Prosthetic Dentistry, Pomeranian Medical University in Szczecin

### Abstract

Prosthetic treatment of patients requires the use of appropriate reconstruction materials. Often failures of prosthetic appliances have encouraged authors to carry out further research on improving the accessible materials. One of the methods of achieving better mechanical properties is reinforcement with glass fibres.

Key words: denture reinforcement, glass fibres.

[Engineering of biomaterials, 29, (2003), 10-13]

## ELEMENTY UTRZYMUJĄCE PROTEZY CZĘŚCIOWE RUCHOME W JAMIE USTNEJ

E. Sobolewska, H. Ey - Chmielewska

Zakład Protetyki Stomatologicznej Pomorskiej Akademii Medycznej w Szczecinie

### Streszczenie



Umocowanie częściowej protezy ruchomej na podłożu stanowi istotny problem kliniczny. Z jednej strony są do dyspozycji proste i łatwo dostępne uzupełnienia protetyczne o zakotwiczeniu klamrowym, ale dla wielu pacjentów okazują się one niezadowolające z powodów estetycznych. Z drugiej strony mamy możliwość wykonania ruchomej protezy częściowej połączonej z uzębieniem własnym pacjenta za pomocą elementów protez stałych. Protezy tego typu określane są w piśmiennictwie jako protezy kombinowane. W pracy autorzy omawiają elementy utrzymujące protezy częściowe na podłożu, opisują ich wady i zalety.

Słowa kluczowe: klamry protetyczne-elementy precyzyjne-wady i zalety

[Inżynieria Biomateriałów, 29, (2003), 13-16]

#### RETENTION ELEMENTS TO RETAIN PARTIAL REMOVABLE DENTAL PROSTHESES IN ORAL CAVITY

E. Sobolewska, H. Ey - Chmielewska

Department of Prosthetic Dentistry, Pomeranian Medical University in Szczecin

#### Abstract

Fixing a partial removable denture prosthesis on the basal seat is a specific clinical problem. On one hand, there are numerous simple and easily accessible prosthetic restorations based on retainer anchorage, however many patients find those elements unaesthetic. On the other hand, it is possible to make a partial removable dental prosthesis combined with patient's own dentition by means of fixed dental prosthesis elements. In publications the latter types of prosthesis are identified as combined dental prosthesis. In this article the Authors provide the characteristics of elements retaining partial dental prosthesis on the basal seat and the description of the elements' advantages and disadvantages.

Key words: prosthetic clasps - precision elements - disadvantages and advantages

[Engineering of Biomaterials, 29, (2003), 13-16]

#### TRUDNOŚCI W UŻYTKOWANIU UZUPEŁNIEŃ PROTETYCZNYCH RUCHO-MYCH ZWIĄZANYCH Z WYTRZYMAŁOŚCIĄ MECHANICZNĄ TWORZYWA AKRYLOWEGO

E. Sobolewska, H. Ey-Chmielewska

Zakład Protetyki Stomatologicznej PAM w Szczecinie

#### Streszczenie

Wykonanie dobrej protezy jest uzależnione od prawidłowości postępowania w części klinicznej i laboratoryjnej podczas jej wykonywania. Współczesna protetyka stomatologiczna dysponuje szeroką gamą materiałów, które mogą być wykorzystane w rehabilitacji układu stomatognatycznego. Jednak częste uszkodzenia płyt protez mogą świadczyć o zbyt małej wytrzymałości mechanicznej tworzywa akrylowego, z którego są wykonywane. W pracy omówiono rodzaje uszkodzeń, ich przyczyny oraz możliwości wzmocnienia akrylu.

Słowa kluczowe: tworzywa akrylowe-uszkodzenia-wzmocnienia.

[Inżynieria Biomateriałów, 29, (2003), 16-20]

#### DAMAGES OF REMOVABLE RESTORATION DENTURE PROSTHESIS IN CONTEXT OF ACRYLIC MATERIAL MECHANICAL STRENGTH

E. Sobolewska, H. Ey-Chmielewska

Department of Prosthetic Dentistry, Pomeranian Medical University in Szczecin

#### Abstract

Successful construction of a good prosthesis depends on appropriateness of clinical and laboratory procedures while working on the prosthesis. From a wide range of materials available for the purpose of modern dentistry prosthetics many materials can be used in the course of rehabilitation stomathognathic system. However, frequent damages of prosthesis plates may prove insufficient mechanical strength of acrylic material used for prosthesis

construction. The article depicts the types of damages, the damage causes and possible solutions of acrylic material strength improvement.  
[Engineering of Biomaterials, 29, (2003), 16-20]

#### BIOSZKŁO POCHODZENIA ŻELOWEGO JAKO SKŁADNIK KOMPOZYTÓW ZE STOPAMI METALI

Maria Łączka\*, Katarzyna Cholewa-Kowalska\*

Jan R. Dąbrowski\*\*, Zbigniew Oksiuta\*\*

\*Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie,  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,  
Katedra Technologii Szkła i Powłok Amorficznych

\*\*Politechnika Białostocka,

Wydział Mechaniczny, Katedra Materiałoznawstwa

[Inżynieria Biomateriałów, 29, (2003), 20-23]

#### GEL-DERIVED BIOGLASS AS A COMPONENT OF COMPOSITES WITH METAL ALLOYS

Maria Łączka\*, Katarzyna Cholewa-Kowalska\*

Jan R. Dąbrowski\*\*, Zbigniew Oksiuta\*\*

\*University of Mining and Metallurgy,  
Faculty of Materials Science and Ceramics,  
Department of Glass Technology and Amorphous Coatings,

\*\*Politechnika Białostocka,

Wydział Mechaniczny, Katedra Materiałoznawstwa

[Engineering of Biomaterials, 29, (2003), 20-23]

#### REAKCJA TKANEK MIĘKKICH NA PRODUKTY DEGRADACJI BIOMATERIAŁÓW WĘGLOWYCH - BADANIA HISTOCHEMICZNE

Elżbieta Menaszek\*, Lucyna Zamorska\*, Maria Żołnierek\*, Marta Błażewicz\*\*

\*Zakład Cytobiologii i Histochemii, Collegium Medicum, Uniwersytet Jagielloński, Kraków

\*\* Katedra Biomateriałów, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

Streszczenie

Procesy regeneracji tkanek miękkich w obecności implantów biomateriałów węglowych trzech typów badano przy użyciu metod histochemicznych. Biomateriały w postaci proszku, wszczepione do tkanki mięśniowej szczura nie powodowały upośledzenia czynności komórek wyrażających się aktywnością enzymów głównego szlaku metabolicznego oraz procesów regeneracji tkanek.

[Inżynieria Biomateriałów, 29, (2003), 23-26]

#### SOFT TISSUE RESPONSE TO DEGRADATION PRODUCTS OF CARBON BIOMATERIALS - A HISTOCHEMICAL STUDY

Elżbieta Menaszek\*, Lucyna Zamorska\*, Maria Żołnierek\*, Marta Błażewicz\*\*

\*Department of Cytobiology and Histochemistry, Collegium Medicum, Jagiellonian University, Cracow, Poland

\*\*Department of Biomaterials, AGH University of Science and Technology, Cracow, Poland

Abstract

The regeneration processes of soft tissues in the presence of carbon biomaterials implants of three types were investigated using histochemical methods. Biomaterials in the form of powder, implanted into the rat muscle did not cause a disadvantage of cells functions expressed by the activity of main enzymes of metabolic pathway and by the tissue regeneration processes.

[Engineering of Biomaterials, 29, (2003), 23-26]

BADANIA MIKROSTRUK-TURY I WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI MECHA-  
NICZNYCH KOMPOZYTÓW CERAMI-CZNO - POLIME-ROWYCH STOSOWANYCH  
NA STAŁE WYPEŁNIENIA STOMATOLOGICZNE

Joanna Siejka, Małgorzata Lewandowska, Krzysztof Sikorski

Politechnika Warszawska

Wydział Inżynierii Materiałowej

Wołoska 141, 02 - 507 Warszawa, Polska

Streszczenie

Kompozyty ceramiczno - polimerowe są perspektywicznym materiałem, który może być stosowany na stałe wypełnienia stomatologiczne. Przeprowadzono badania nad mikrostrukturą i właściwościami mechanicznymi trzech materiałów handlowych.

Wyznaczono wytrzymałość na ściskanie oraz zmierzono mikrotwardość.

[Inżynieria Biomateriałów, 29, (2003), 27-29]

MICROSTRUCTURE

AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE CERAMIC-POLYMER COMPOSITES  
INTENDED FOR DENTAL FILLINGS

Joanna Siejka, Małgorzata Lewandowska, Krzysztof Sikorski

Warsaw University of Technology

Faculty of Materials Science and Engineering

Wołoska 141, 02-507 Warsaw, Poland

Abstract

Ceramic-polymer composites are prospective materials for permanent dental fillings. The present study was concerned with examining the microstructure and mechanical properties of three commercial composites. The mechanical parameters examined included the compressive strength and microhardness.

[Engineering of Biomaterials, 29, (2003), 27-29]

WYTWARZANIE PORO-WATYCH MATRYC POLI-MEROWYCH Z POLI(ME-  
TAKRYLANU METYLU)

Z PRZEZNACZENIEM NA RUSZTOWANIA W UKŁA-DACH DO REGENERACJI  
TKANKI KOSTNEJ

K. Filipczak, I. Janik, M. Kozicki, P.Ułański, J.M. Rosiak

Politechnika Łódzka, Instytut Techniki Radiacyjnej, Wróblewskiego 15, 93- 590 Łódź

[Inżynieria Biomateriałów, 29, (2003), 30]

FABRICATION OF POROUS SCAFFOLDS FROM POLY(METHYL METHACRYLATE)  
FOR BONE TISSUE ENGINEERING

K. Filipczak, I. Janik, M. Kozicki, P.Ułański, J.M. Rosiak

Technical University of Łódź,

Institute of Applied Radiation Chemistry

Wróblewskiego 15, 93-590 Łódź, Poland

[Engineering of Biomaterials, 29, (2003), 30]