

**PREPARATION AND SELECTED PROPERTIES OF ORGANIC/INORGANIC COMPOSITES BASED ON POLY(ESTER-ETHER-ESTER) TERPOLYMERS AND NANOCRYSTALLINE HYDROXYAPATITE**

**Mirosława El Fray<sup>1</sup>, Paulina Zdebiak<sup>1</sup>, Anna Slosarczyk<sup>2</sup>, Zofia Paszkiewicz<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Szczecin University of Technology, Polymer Institute,  
Division of Biomaterials and Microbiological Technologies,  
ul. Pulaskiego 10, 70-322 Szczecin, Poland

<sup>2</sup> AGH-University of Science and Technology,  
Faculty of Materials Science and Ceramics,  
Al. Mickiewicza 30,  
30-059 Cracow, Poland  
e-mail: [mirfray@ps.pl](mailto:mirfray@ps.pl)

[Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów, 62, (2007), 2-7]

**Abstract**

Novel organic/inorganic hybrid materials prepared from multiblock terpolymer as a polymeric matrix containing phthalic acid segments (as in poly(butylene terephthalate) (PBT)) as hard block and hydrogenated dimer fatty acid, namely dilinoleic acid sequences (DLA) as hydrophobic soft block, and poly(ethylene glycol) (PEG) as second soft block of hydrophilic nature are presented in this work. Two types of nanocrystalline hydroxyapatites (non-calcined, HAP I, and sintered, HAP III) were used in amount of 0.5 wt% as inorganic phase within hydrophilic/hydrophobic multiblock terpolymer matrix. These hybrid materials were prepared during in situ polycondensation method.  $\alpha$ -tocopherol was used as non-toxic thermal stabilizer since these materials are targeted for biomedical applications. Additionally, the possibility of stabilizing effect of HAPs was evaluated through the synthesis of nanocomposites without  $\alpha$ -tocopherol (only in the presence of HAP). It has been found that nanocrystalline hydroxyapatite can serve as a very effective stabilizing agent in term of the enhancement of mechanical properties of poly(ester-ether-ester) terpolymers containing PEG. Thermal and mechanical properties of organic/inorganic composite (hybrid) materials were strongly dependent on the type of HAP: higher tensile stress and strain, and increased glass transition temperature were found for composites containing sintered HAP III.

**Keywords:** polyesters, thermoplastic elastomers, hydroxyapatite; nanocomposites

**WNOSKOWANIE ROZMYTE DO OKREŚLENIA WŁASNOŚCI POWŁOK FOSFORANOWO-WAPNIOWYCH NANIESIONYCH METODĄ IBAD NA PODGRZANE PODŁOŻA**

**FUZZY REASONING APPROACH TO PROPERTIES' DETERMINATION OF CALCIUM PHOSPHATE COATINGS PROCESSED USING ION BEAM ASSISTED DEPOSITION ON HEATED SUBSTRATES**

**Sylvia Sobieszcyk**

Wydział Mechaniczny, Politechnika Gdańska,  
80-952 Gdańsk, Narutowicza 11/12,  
[ssobiesz@pg.gda.pl](mailto:ssobiesz@pg.gda.pl)

Faculty of Mechanical Engineering, Gdańsk University of  
Technology, 80-952 Gdańsk, Narutowicza 11/12,  
[ssobiesz@pg.gda.pl](mailto:ssobiesz@pg.gda.pl)

[Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów, 62, (2007), 8-11]

**Streszczenie**

Praca przedstawia rozmyty system wnioskowania dla zamodelowania związków pomiędzy temperaturą podłoża oraz stosunkiem molowym Ca/P w gradientowej powłoce hydroksyapatytowej na podłożu tytanowym. Przeprowadzono symulację działania sterownika rozmytego za pomocą oprogramowania Matlab.

**Abstract**

A fuzzy reasoning approach has been demonstrated for modelling the relationship between substrate temperature and Ca/P ratio of the functionally graded HA coating on titanium substrate. A fuzzy logic controller (FLC) was utilized using Matlab Software.

**MODYFIKACJA POWIERZCHNI KOPOLIMERU GLIKOLIDU Z L-LAKTYDEM DLA ZASTOSOWANIA W INŻYNIERII TKANKOWEJ KOŚCI**

**SURFACE MODIFICATION OF POLY(GLYCOLIDE-CO-L-LACTIDE) FOR BONE TISSUE ENGINEERING**

**Mariusz Kaczmarczyk<sup>1</sup>, Elżbieta Pamuła<sup>1</sup>, Lucie Bacakova<sup>2</sup>, Martin Parizek<sup>2</sup>, Piotr Dobrzyński<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza,  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Kraków  
<sup>2</sup> Akademia Nauk Republiki Czeskiej,  
Instytut Fizjologiczny, Praga, Republika Czeska  
<sup>3</sup> Polska Akademia Nauk,  
Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych, Zabrze  
e-mail: [epamula@agh.edu.pl](mailto:epamula@agh.edu.pl)

<sup>1</sup> AGH – University of Science and Technology, Faculty of  
Materials Science and Ceramics, Cracow, Poland  
<sup>2</sup> Academy of Science of the Czech Republic,  
Institute of Physiology, Prague, Czech Republic  
<sup>3</sup> Polish Academy of Sciences,  
Center of Polymer and Carbon Materials, Zabrze, Poland  
e-mail: [epamula@agh.edu.pl](mailto:epamula@agh.edu.pl)

**Streszczenie**

Praca dotyczy modyfikacji powierzchni kopolimeru glikolidu z L-laktydem w 0,1M NaOH przez różne okresy czasu, tj. od 2 do 24 h. W pracy scharakteryzowano topografię i budowę chemiczną powierzchni folii polimerowych w funkcji czasu modyfikacji. Zbadano też wpływ zmodyfikowanej powierzchni na jej właściwości biologiczne in vitro w kontakcie z osteoblastami. Badania wykazały, iż zastosowana metoda modyfikacji powoduje zmiany w topografii i wzrost chropowatości powierzchni, ale nie wpływa na skład chemiczny, zwilżalność wodą i masę cząsteczkową polimeru. Najlepszy wzrost osteoblastów obserwowano na folii modyfikowanej przez 6h w 0,1M NaOH (o chropowatości ~60 nm), natomiast na foliach o chropowatości niższej i wyższej adhezja i zdolność do proliferacji komórek były istotnie niższe.

**Abstract**

The study was focused on surface modifications of poly(glycolide-co-L-lactide) films (PGLA) after their exposure to 0.1M NaOH for 2 to 24 h. Topography and surface chemical structure of the films were characterized. The influence of the modified surface on biological properties in contact with human osteoblast-like cells in vitro was evaluated. The results showed that the modification in NaOH caused topographical changes, such as the increase in surface roughness, without affecting the surface chemical composition, wettability and molecular mass. The best growth of osteoblast-like cells was observed on PGLA films modified in 0.1M NaOH for 6 h (average surface roughness of about 60 nm), whereas on the films with lower or higher roughness, the cell adhesion and proliferation activity were lower.

**WPLYW NAPEŁNIACZY  
NANOCZĄSTKOWYCH NA  
WŁAŚCIWOŚCI  
STOMATOLOGICZNYCH  
KOMPOZYTÓW AKRYLOWYCH**

**THE INFLUENCE OF NANOFILLERS  
ON THE PROPERTIES OF DENTAL  
ACRYLIC COMPOSITES**

Stanisława Spychaj<sup>1</sup>, Tadeusz Spychaj<sup>1</sup>, Ewa Sobolewska<sup>2</sup>, Bogumiła Frączak<sup>2</sup>, Halina Ey-Chmielewska<sup>2</sup>, Izabela Śniegowska<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Politechnika Szczecińska w Szczecinie  
Instytut Polimerów,  
71-065 Szczecin, al. Piastów 42

<sup>2</sup> Pomorska Akademia Medyczna w Szczecinie,  
Zakład Protetyki Stomatologicznej,  
70-111 Szczecin, al. Powstańców Wlkp. 72  
e-mail: [Tadeusz.Spychaj@ps.pl](mailto:Tadeusz.Spychaj@ps.pl)

<sup>1</sup> Szczecin University of Technology,  
Institute of Polymers

71-065 Szczecin, al. Piastów 42  
<sup>2</sup> Pomeranian Medical University,  
Department of Dental Prothetics  
e-mail: [Tadeusz.Spychaj@ps.pl](mailto:Tadeusz.Spychaj@ps.pl)

**Streszczenie**

W rehabilitacji układu stomatognatycznego dysponujemy szeroką gamą materiałów polimerowych, w tym akrylowych. Częste uszkodzenia płyt protez mogą jednak świadczyć o zbyt małej wytrzymałości mechanicznej tworzyw akrylowych, z których są wykonywane. W pracy omówiono próbę modyfikacji materiału protetycznego Vertex R.S hydrofobizowanym bentonitem/montmorylonitem, w celu poprawy wytrzymałości protezy. Hydrofobizowany bentonit rozpraszało w metakrylanie metylu (MMA) przez sonifikację, a następnie przeprowadzano polimeryzację metodą roztworowo-strącaniową. Przebadano właściwości mechaniczne i optyczne polimerowych kompozytów stomatologicznych zawierających zmodyfikowany montmorylonit.

**Słowa kluczowe:** nanokompozyty akrylowe, właściwości mechaniczne, modyfikowany bentonit/ montmorylonit, protezy stomatologiczne

**Abstract**

A wide range of polymer materials may be used in the rehabilitation of the stomathognatic system. However, frequent damage of denture plates indicates rather low mechanical strength of acrylic materials. In this article we describe an attempt to modify a prosthetic material Vertex R.S. with hydrophobized bentonite/montmorillonite in order to improve the mechanical strength of the denture. Hydrophobized bentonite was dispersed in methyl methacrylate (MMA) by sonification, and then polymerized by solution - precipitation method. Mechanical and optical properties of the polymer composites containing the modified montmorillonite were evaluated.

**Keywords:** acrylic nanocomposites, mechanical properties, modified bentonite/montmorillonite, dentures

**SPOSÓB WYTWARZANIA  
MATERIAŁÓW O KONTROLOWANEJ  
POROWATOŚCI Z  
HYDROKSYAPATYTU  
PRZY WYKORZYSTANIU METODY  
ROBOCASTING**

**PREPARATION OF CONTROLLED  
POROSITY HYDROXYAPATITE  
SCAFFOLDS BY ROBOCASTING**

Karol Gryń<sup>1</sup>, Jan Chłopek<sup>2</sup>, Eduardo Saiz<sup>3</sup>, Antoni P. Tomsia<sup>3</sup>

<p><sup>1</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Metali Nieżelaznych, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków</p> <p><sup>2</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków</p> <p><sup>3</sup> Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley CA 94720, USA e-mail: <a href="mailto:kgryn@agh.edu.pl">kgryn@agh.edu.pl</a></p>	<p><sup>1</sup> Faculty of Non-Ferrous Metals, AGH – University of Science and Technology, al. Mickiewicza 30, 30-059 Krakow</p> <p><sup>2</sup> Faculty of Materials Science and Ceramics, AGH – University of Science and Technology, al. Mickiewicza 30, 30-059 Krakow</p> <p><sup>3</sup> Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley CA 94720, USA e-mail: <a href="mailto:kgryn@agh.edu.pl">kgryn@agh.edu.pl</a></p>
<p><b>[Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów, 62, (2007), 26-29]</b></p>	
<p><b>Streszczenie</b></p> <p>W artykule przedstawiono nowatorską metodę umożliwiającą wytwarzanie struktur przestrzennych – Robocasting (drukowanie przestrzenne) do budowania bioceramicznych porowatych materiałów implantacyjnych. Celem prowadzonych badań jest wytworzenie idealnie dopasowanego implantu dla konkretnego pacjenta pod względem budowy, struktury i funkcji. Takie wszczepy mogą być wykorzystane, np.: w chirurgii rekonstrukcyjnej - ubytki tkanki kostnej będące następstwem zmian nowotworowych, urazowych itp. Zaprezentowano sposób przygotowania materiału wsadowego poprzez przeprowadzenie proszku ceramicznego do postaci gęstej mieszaniny – pasty. W badaniach użyto proszku hydroksyapatytu jako najbardziej odpowiedniego do zastosowań medycznych. Przy pomocy omawianej techniki wydrukowano kilka rodzajów próbek, które poddano procesowi wypalania. Pokazano wyniki wstępnych badań strukturalnych.</p>	<p><b>Abstract</b></p> <p>In the article novel rapid prototyping technique – Robocasting – as a method for porous bioceramic scaffolds assembling is presented. The research is focused on personalized implant fabrication individually designed for a specific patient (shape, structure, properties, biocompatibility). For the base material hydroxyapatite was chosen because of its possible medical application. Plastic or reconstructive surgery is a field of potential use of such implants (neoplasm of the bone, destroyed bone tissue after injuries, etc.). For printing purpose a special feedstock is necessary. A preparation of a dense slurry containing ceramic powder (the paste/ink) is described. Different shapes and sizes of hydroxyapatite scaffolds were printed, fired and tested.</p>