

Scientific Publishing House AKAPIT Wydawnictwo Naukowe AKAPIT e-mail: wn@akapit.krakow.pl

## INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD MIĘDZYNARODOWY KOMITET REDAKCYJNY

Iulian Antoniac University Politehnica of Bucharest, Romania

LUCIE BACAKOVA Academy of Science of the Czech Republic, Prague, Czech Republic

Romuald Będziński Politechnika Wrocławska / Wrocław University of Technology, Poland

Marta Błażewicz Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków / AGH University of Science and Technology, Cracow, Poland

Stanisław Błażewicz Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków / AGH University of Science and Technology, Cracow, Poland

Maria Borczuch-Łączka Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków / AGH University of Science and Technology, Cracow, Poland

Tadeusz Cieślik Śląska Akademia Medyczna / Medical University of Silesia, Poland

Jan Ryszard Dąbrowski Politechnika Białostocka / Białystok Technical University, Poland

Andrzej Górecki Akademia Medyczna w Warszawie / Medical University of Warsaw, Poland

Robert Hurt Brown University, Providence, USA

James Kirkpatrick Johannes Gutenberg University, Mainz, Germany

Małgorzata Lewandowska-Szumieł Akademia Medyczna w Warszawie / Medical University of Warsaw, Poland

Jan Marciniak Politechnika Śląska / The Silesian University of Technology, Poland

Sergey Mikhalovsky University of Brighton, Great Britain

Stanisław Piełka Akademia Medyczna we Wrocławiu / Wrocław Medical University, Poland

Jacek Składzień Uniwersytet Jagielloński, Collegium Medicum, Kraków/UJ, Collegium Medicum, Cracow, Poland

Anna Ślósarczyk Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków / AGH University of Science and Technology, Gracow, Poland

TADEUSZ TYZASKA AWF, Poznań / University School of Physical Education, Poznań, Poland

Dimitris Tsipas Aristotle University of Thessaloniki, Greece

# XVIII Conference on

# BIOMATERIALS

INMEDICINE

# VETERINARY

AND

# MEDICINE

October, 9-12,2008 Hotel "Perla Poludnia", Rytro,

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

# ENGINEERING OF BIOMATERIALS

## **SPIS TREŚCI**

WŁÓKNISTE PODŁOŻA DLA INŻYNIERII TKANKOWEJ KOŚCI: HODOWLE KOMÓREK MG 63 W WARUNKACH STATYCZNYCH I DYNAMICZNYCH J.Buczyńska, E.Pamuła, S.Błażewicz, L.Bacakova, M.Parizek, J.Chlupac, T.Mikołajczyk, M.Boguń, P.Dobrzyński	1	FIBROUS SCAFFOLDS FOR BONE TISSUE ENGINEERING: STATIC AND DYNAMIC IN VITRO STUDIES WITH MG 63 CELLS J.Buczyńska, E.Pamuła, S.Błażewicz, L.Bacako M.Parizek, J.Chlupac, T.Mikołajczyk, M.Boguń P.Dobrzyński
WARSTWY NANOKRYSTALICZNEGO DIAMENTU NA IMPLANTY DENTYSTYCZNE A.Olborska, A.Karczemska	7	NANOCRYSTALLINE DIAMOND COATINGS DENTAL IMPLANTS A.Olborska, A.Karczemska
WPŁYW DOMIESZEK NA ZACHOWANIE SIĘ CEMENTU CHIRURGICZNEGO W WARUNKACH OBCIĄŻEŃ ZMIENNYCH A.Balin,G.Junak, M.Sozańska, E.Kolczyk, J.Toborek	8	THE INFLUENCE OF THE ADDITIONS ON T SURGICAL CEMENT BEHAVIUR IN CHANG LOAD CONDITIONS A.Balin,G.Junak, M.Sozańska, E.Kolczyk, J.To
WPŁYW WARSTWY WĘGLOWEJ NA WŁASNOŚCI UŻYTKOWE NARZĘDZI CHIRURGICZNYCH J.Marciniak, Z.Paszenda, M.Basiaga J.Smolik	10	INFLUENCE OF CARBON COATINGS ON F NAL PROPERTIES OF SURGICAL INSTRUM J.Marciniak, Z.Paszenda, M.Basiaga J.Smolik
NOWE STOPY TYTANU DO ZASTOSOWAŃ BIOMEDYCZNYCH WYTWARZANE METODĄ METALURGII PROSZKÓW P.Deptuła, M.Grądzka-Dahlke, J.R. Dąbrowski	13	NEW TITANIUM ALLOYS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS FABRICATED BY THE POW METALLURGY METHOD P.Deptuła, M.Grądzka-Dahlke, J.R. Dąbrowsk
WPŁYW STRUKTURY NA WŁAŚCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWE POROWATYCH SPIEKÓW ZE STALI IMPLANTACYJNEJ 316L M.Grądzka-Dahlke	17	THE EFFECT OF STRUCTURE ON MECHAN PROPERTIES OF POROUS SINTERS MADE IMPLANT STEEL 316L M.GRĄDZKA-DAHLKE
WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW NA BAZIE SPIEKANYCH STALI IMPLANTACYJNYCH 316L M.Grądzka-Dahlke, J.R.Dąbrowski	20	PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON 316L IMPLANT STEEL M.Grądzka-Dahlke, J.R.Dąbrowski
PREKURSOROWE WŁÓKNA PAN DO OTRZYMYWANIA WŁÓKIEN WĘGLOWYCH DO ZASTOSOWAŃ MEDYCZNYCH M.Boguń	23	PRECURSOR PAN FIBRES FOR OBTAINING CARBON FIBRES FOR MEDICAL USE M.Boguń
WSTĘPNE PRÓBY WYTWARZANIA PREKURSO- ROWYCH WŁÓKIEN POLIAKRYLONITRYLOWYCH ZAWIERAJĄCYCH NANOSREBRO T.MIKOŁAJCZYK, G.SZPARAGA	28	PRELIMINARY TRIALS OF PRODUCING PRECURSOR POLYACRYLONITRILE FIBRE CONTAINING NANO-SILVER T.MIKOŁAJCZYK, G.SZPARAGA
BIODEGRADACJA I AKTYWNOŚĆ KOMÓRKOWA POLIESTRÓW MODYFIKOWANYCH β-TCP M.El Fray, P.Zdebiak, M.Feldmann, P.Prowans	33	BIODEGRADATION AND CELL ACTIVITY O LYESTERS MODIFIED WITH β-TCP M.EL FRAY, P.Zdebiak, M.Feldmann, P.Prowans

## **CONTENTS**

FIBROUS SCAFFOLDS FOR BONE TISSUE ENGINEERING: STATIC AND DYNAMIC IN VITRO STUDIES WITH MG 63 CELLS J.Buczyńska, E.Pamuła, S.Błażewicz, L.Bacakova, M.Parizek, J.Chlupac, T.Mikołajczyk, M.Boguń, P.Dobrzyński	1
NANOCRYSTALLINE DIAMOND COATINGS FOR DENTAL IMPLANTS A.Olborska, A.Karczemska	7
THE INFLUENCE OF THE ADDITIONS ON THE SURGICAL CEMENT BEHAVIUR IN CHANGING LOAD CONDITIONS A.Balin,G.Junak, M.Sozańska, E.Kolczyk, J.Toborek	8
INFLUENCE OF CARBON COATINGS ON FUNCTION NAL PROPERTIES OF SURGICAL INSTRUMENTS J.Marciniak, Z.Paszenda, M.Basiaga J.Smolik	ъ- 10
NEW TITANIUM ALLOYS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS FABRICATED BY THE POWDER METALLURGY METHOD P.Deptuła, M.Grądzka-Dahlke, J.R. Dąbrowski	13
THE EFFECT OF STRUCTURE ON MECHANICAL PROPERTIES OF POROUS SINTERS MADE OF IMPLANT STEEL 316L M.GRĄDZKA-DAHLKE	17
PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON 316L IMPLANT STEEL M.Grądzka-Dahlke, J.R.Dąbrowski	20
PRECURSOR PAN FIBRES FOR OBTAINING CARBON FIBRES FOR MEDICAL USE M.Boguń	23
PRELIMINARY TRIALS OF PRODUCING PRECURSOR POLYACRYLONITRILE FIBRES CONTAINING NANO-SILVER T.MIKOŁAJCZYK, G.SZPARAGA	28
BIODEGRADATION AND CELL ACTIVITY OF PO- LYESTERS MODIFIED WITH $\beta$ -TCP	33

STRESZCZANE W APPLIED MECHANICS REVIEWS Abstracted in Applied Mechanics Reviews

Wydanie dofinansowane przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego Edition financed by the Minister of Science AND HIGHER EDUCATION

Ľ Ш ш 🇰

 • • • • • • •	ANALIZA ZMIAN KOMÓRKOWYCH ZACHODZĄCYCH W NACZYNIACH WIEŃCOWYCH PO IMPLANTACJI STENTU D.Grygier, P.Kuropka, W.Dudziński	37	MOLECULAR RESPONSE OF VASCULAR HEART SYSTEM AFTER STENT IMPLANTATION D.Grygier, P.Kuropka, W.Dudziński	37
	WYKORZYSTANIE SYMULATORA ŻUCIA DO BADAŃ TRWAŁOŚCIOWYCH WYPEŁNIEŃ STOMATOLOGICZNYCH J.Hunicz, A.Niewczas, P.Kordos	40	THE USE OF MASTICATION SIMULATOR FOR DURABILITY RESEARCH OF DENTAL FILLINGS J.Hunicz, A.Niewczas, P.Kordos	40
	SYMULACJE KOMPUTEROWE ROZKŁADU NAPRĘŻEŃ W POLIETYLENOWEJ WKŁADCE ENDOPROTEZY STAWU KOLANOWEGO W ZALEŻNOŚCI OD ZMIANY JEJ GRUBOŚCI W EFEKCIE ŻUŻYCIA I WYTARCIA J.JURKOJĆ, D.GĄSIOREK, A.IWANIAK, P.WOJCIECHOWSKI, D.KUSZ	42	COMPUTER SIMULATIONS OF STRESS DISTRIBUTION IN THE TIBIAL INSERT OF ENDOPROSTHESIS KNEE JOINT THE RESULTS OF THE DECLINE THICKNES IN THE EFFECT OF WEAR J.Jurkojć, D.Gąsiorek, A.Iwaniak, P.Wojciechowski, D.Kusz	42
	WSTĘPNE BADANIA KALCYTOWEJ CERAMIKI POROWATEJ METODĄ MIKROTOMOGRAFII KOMPUTEROWEJ Z.Jaegermann, K.Turżańska, S.Michałowski, M.Jabłoński	45	MICROCOMPUTED TOMOGRAPHY FOR EVALUATION OF 3D CALCITE POROUS CERAMICS - PRELIMINARY REPORT Z.Jaegermann, K.Turżańska, S.Michałowski, M.Jabłoński	45
	ODPORNOŚĆ KOROZYJNA MODYFIKOWANYCH POWIERZCHNI TYTANU I JEGO STOPU TI6AL4V W ROZTWORZE RINGERA M.Januś, B.Stypuła	48	THE CORROSION RESISTANCE OF MODIFIED SURFACES OF TITANIUM AND ITS TI6AL4V ALLOY IN RINGER'S SOLUTION M.Januś, B.Stypuła	48
	SPEKTROSKOPIA NMR W ANALIZIE PROCESU DEGRADACJI KOPOLIMERÓW LAKTYDU Z KAPROLAKTONEM J.Jaworska, J.Kasperczyk, P.Dobrzyński	51	NMR SPECTROSCOPY AS A TOOL IN ANALYSIS OF LACTIDE/ E-CAPROLACTONE COPOLYMERS DEGRADATION J.JAWORSKA, J.KASPERCZYK, P.DOBRZYŃSKI	51
	PROBLEMATYKA DOBORU WŁASNOŚCI STOPU NITI DO ZASTOSOWAŃ W CHIRURGII REKONSTRUKCYJNEJ M.Kaczmarek	55	ISSUES OF PROPERTIES SELECTION OF NITI ALLOY APPLIED IN OPERATIONAL CARDIOLOGY AND UROLOGY M.Kaczmarek	55
	BADANIA EKSPERYMENTALNE I NUMERYCZNE STENTÓW UROLOGICZNYCH W.Kajzer, J.Marciniak	57	EXPERIMENTAL AND FEM ANALYSIS OF UROLOGICAL STENTS W.Kajzer, J.Marciniak	57

BI MATERING OF

.

#### WŁÓKNISTE PODŁOŻA DLA INŻYNIERII TKANKOWEJ KOŚCI: HODOWLE KOMÓREK MG 63 W WARUNKACH STATYCZNYCH I DYNAMICZNYCH

Joanna Buczyńska<sup>1</sup>, Elżbieta Pamuła<sup>1</sup>, Stanisław Błażewicz<sup>1</sup>, Lucie Bacakova<sup>2</sup>, Martin Parizek<sup>2</sup>, Jaroslav Chlupac<sup>2</sup>, Teresa Mikołajczyk<sup>3</sup>, Maciej Boguń<sup>3</sup>, Piotr Dobrzyński<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza,
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,
Katedra Biomateriałów,
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland
<sup>2</sup> Akademia Nauk Republiki Czeskiej, Instytut Fizjologii,
Videnska 1083, 142-20 Praga, Republika Czeska
<sup>3</sup> Politechnika Łódzka,
Wydział Inżynierii Marketingu i Tekstyliów,
Katedra Włókien Sztucznych,
Ul. Żeromskiego 116, 90-543 Łódź, Poland
<sup>4</sup> Polska Akademia Nauk,
Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych,

UL. M.Curie-Skłodowskiej 34/20, 41-819 Zabrze, Poland

#### Streszczenie

Resorbowalne włókna z kopolimeru L-laktydu z glikolidem (PLG) i PLG z hydroksyapatytem rozprowadzonym w ich objętości (PLG-HAP) zostały otrzymane metodą formowania z roztworu. Włókna zostały przetworzone w trójwymiarowe podłoża za pomocą metody łączenia włókien. Mikrostrukturę otrzymanych podłoży scharakteryzowano za pomocą mikroskopu stereoskopowego. Wykazano, że podłoża miały różną porowatość, wielkość i orientację pojedynczych włókien.

Oddziaływanie włóknistych podłoży z komórkami kostnymi MG 63 było badane in vitro w warunkach statycznych i dynamicznych. Liczba komórek i ich morfologia były oceniane po 3 i 7 dniach od założenia hodowli. Badania wykazały, że liczba komórek na materiałach włóknistych rosła wraz z czasem prowadzenia hodowli, chociaż była znacznie niższa niż na płaskiej powierzchni kontrolnej (polistyren do celów kultur komórkowych). W dynamicznych warunkach hodowli obserwowano różną proliferację komórek w zależności od rodzaju użytego podłoża: na PLG występował spadek, zaś na PLG-HAP istotny wzrost liczby komórek. Wyniki sugerują, że obecność cząstek hydroksyapatytu rozprowadzonych w objętości włókien polimerowych poprawia adhezję i proliferację osteoblastów.

[Inżynieria Biomateriałów, 65-66, (2007), 1-6]

#### Wprowadzenie

Polimery resorbowalne są często używane do wytwarzania porowatych podłoży dla inżynierii tkankowej. Polilaktydy (PLLA, PDLA oraz PDLLA), poliglikolid (PGA) i ich kopolimery (PGLA) są materiałami biozgodnymi, mają dobre właściwości mechaniczne i mogą być stosunkowo łatwo przetwarzane w trójwymiarowe struktury [1-4].

#### FIBROUS SCAFFOLDS FOR BONE TISSUE ENGINEERING: STATIC AND DYNAMIC IN VITRO STUDIES WITH MG 63 CELLS

Joanna Buczyńska<sup>1</sup>, Elżbieta Pamuła<sup>1</sup>, Stanisław Błażewicz<sup>1</sup>, Lucie Bacakova<sup>2</sup>, Martin Parizek<sup>2</sup>, Jaroslav Chlupac<sup>2</sup>, Teresa Mikołajczyk<sup>3</sup>, Maciej Boguń<sup>3</sup>, Piotr Dobrzyński<sup>4</sup>

<sup>1</sup>AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS, DEPARTMENT OF BIOMATERIALS, AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW, POLAND
<sup>2</sup>INSTITUTE OF PHYSIOLOGY, ACADEMY OF SCIENCE OF CZECH REPUBLIC, VIDENSKA 1083, 142-20 PRAGUE, CZECH REPUBLIC
<sup>3</sup>TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ,
FACULTY OF TEXTILE ENGINEERING AND MARKETING, DEPARTMENT OF MAN-MADE FIBRES,
ZEROMSKIEGO 116 STR, 90-543 ŁÓDZ, POLAND
<sup>4</sup>CENTRE OF POLYMER AND CARBON MATERIALS, POLISH ACADEMY OF SCIENCES, UL. M.CURIE-SKŁODOWSKIEJ 34/20, 41-819 ZABRZE, POLAND

#### Abstract

Resorbable poly(L-lactide-co-glycolide) fibres (PLG) and poly(L-lactide-co-glycolide) fibres containing hydroxyapatite nanoparticles in volume of PLG fibres (PLG-HAP) were manufactured by solution spinning process. The resultant fibres were processed into three-dimensional scaffolds using fibre bounding method. The microstructure of resorbable scaffolds was characterized by stereomicroscope. The results show that the scaffolds have different fibrous architecture including porosity, size and arrangement of individual fibres.

The interaction of fibrous scaffolds with osteoblast-like MG 63 cells was tested in vitro in static and dynamic cell culture conditions. The number of adhering cells and their morphology were evaluated on days 3 and 7 after seeding. It was found that cell number increased with the cultivation time, although it was significantly lower than on control polystyrene dish (TCPS). During dynamic cultivation the number of cells decreased on PLG scaffolds, whereas on PLG-HAP scaffolds it increased. These results suggest that presence of hydroxyapatite distributed within the whole volume of resorbable polymer fibres promoted adhesion and proliferation of osteoblasts.

[Engineering of Biomaterials, 65-66, (2007], 1-6]

#### Introduction

. . . . . . . . .

In order to fabricate porous scaffolds for tissue engineering, synthetic biodegradable polymers are often used. Polylactides (PLLA, PDLA and PDLLA), polyglycolide (PGA) and their copolymers (PLG) are biocompatible materials. Moreover, they have good mechanical properties and can be easily processed into three-dimensional structures [1-4].

Do otrzymywania trójwymiarowych materiałów podłożowych z tych polimerów stosuje się następujące metody: wypłukiwanie soli, separację faz, liofilizację oraz spienianie gazem [5-7]. Materiały otrzymane powyższymi metodami cechuje izotropowość budowy i właściwości, co niestety odróżnienia je od naturalnej tkanki kostnej [8]. Nowym podejściem w projektowaniu materiałów dla inżynierii tkankowej jest otrzymywanie porowatych struktur zbudowanych z włókien resorbowalnych, które lepiej mogłyby odzwierciedlać formę kolagenu, naturalnego składnika matrycy zewnątrzkomórkowej, który występuje w niemalże wszystkich tkankach, np. kościach, skórze, ścięgnach itd. Włóknista struktura kolagenu odgrywa istotną rolę w adhezji, namnażaniu i różnicowaniu się komórek [9]. Dlatego opracowywanie materiałów, które naśladują kolagen, może przyczynić się do odtwarzania tkanek zbliżonych do tkanek naturalnych. Włókniste materiały podłożowe można otrzymywać za pomocą następujących metod: elektrospinningu [9,10], formowania ze stopu [11] i formowania z roztworu [12]. Metoda formowania z roztworu pozwala na otrzymanie włókien z polimerów o różnym składzie i o masie cząsteczkowej mieszczącej się w szerokim zakresie. Zaletą tej metody jest to, że nie dochodzi do degradacji polimeru pod wpływem temperatury, która często ma miejsce podczas przędzenia ze stopu [12].

Celem pracy było otrzymanie włóknistych podłoży metodą łączenia włókien, oraz zbadanie zachowania się komórek kostnych MG 63 hodowanych na tych materiałach w warunkach statycznych i dynamicznych.

#### Materiały i metody

#### Otrzymywanie materiałów

Kopolimeryzacja glikolidu i L-laktydu była przeprowadzona w stopie w temperaturze 100°C z użyciem inicjatora cyrkonowego - Zr(acac)<sub>4</sub> - zgodnie z metodą opisaną poprzednio [13]. Stosunek molowy glikolidu do L-laktydu wynosił 16:84, liczbowo średnia masa cząsteczkowa wynosiła 190 000 D, a współczynnik polidyspersji był równy 1,7.

Otrzymano dwa rodzaje włókien: włókna z kopolimeru L-laktydu z glikolidem (PLG) oraz włókna z kopolimeru L-laktydu z glikolidem zawierające 3%wag. hydroksyapatytu (PLG-HAP). Metoda otrzymywania hydroksyapaptytu została opisana w pracy [14].

Włókna otrzymano metodą formowania z roztworu na mokro zgodnie z metodą opisaną w naszej poprzedniej pracy [15]. Roztwór polimeru (12.5% oraz 15%) był przygotowany przez rozpuszczenie PGLA w N,N-dimetyloformamidzie (DMF). Stosowano przędzarkę wielkolaboratoryjną z dyszą przędzalniczą zawierającą 240 otworów i średnicy otworów 0.08 mm. Proces zestalenia prowadzono w kapieli wodnej o stężeniu 35% i temperaturze 15°C. Do produkcji włókien PLG-HAP, proces rozciągu przeprowadzono jednoetapowo (kąpiel plastyfikacyjna o stężeniu 35% i temperaturze 45°C). Do produkcji włókien PLG proces rozciągu prowadzono dwuetapowo. Pierwszy etap prowadzony był w kąpieli plastyfikacyjnej o stężeniu 25% i temperaturze 35°C, podczas gdy drugi etap był prowadzony w parze wodnej o temperaturze 98°C. Po odparowaniu rozpuszczalnika włókna były suszone w temperaturze pokojowej.

Podłoża włókniste zostały otrzymane metodą łączenia włókien. Pojedyncze włókna o odpowiedniej masie (5 lub 10mg) zostały umieszczone w stalowej formie o średnicy 16mm i prasowane pod ciśnieniem 10MPa przez 3 sekundy. Otrzymano trzy rodzaje podłoży: pierwsze podłoże zawierało 5mg włókien PLG (PLG\_5), drugie 10mg włókien PLG (PLG\_10) i trzecie 10 mg włókien PLG-HAP (PLG-HAP 10).

Many methods have been developed to prepare these kinds of porous 3D biodegradable scaffolds, including solvent casting/salt leaching, phase separation, emulsion freeze drying and gas foaming [5-7]. Unfortunately, unlike the natural bone tissue, the scaffolds obtained by these techniques have isotropic properties [8]. A novel approach in scaffolds' designing is to produce porous structures made of resorbable fibres, which can better mimic collagen, a natural extracellular matrix component of nearly every tissue, such as bone, skin, tendon etc. The fibrillar structure of collagen is important for cell attachment, proliferation and differentiation [9]. Thus, mimicking structure of collagen may lead to engineered tissues more closely resembling native tissues. There are several methods to produce fibrous scaffolds, for example electrospinning [9,10] or melting and solution spinning [11,12]. The solution spinning method avoids degradation of the polymer by a high temperature spinning process and permits to produce polymer fibres over a wide range of molecular weights and concentrations [12].

The aim of this study was to produce polymeric fibrous scaffolds by a fibre bounding method, and to investigate the behaviour of osteoblast-like MG63 cells cultivated on these materials in static and dynamic conditions.

#### Materials and methods

#### Preparation of the material

Copolymerization of glycolide and L-lactide was performed in bulk with a  $Zr(acac)_4$  initiator at 100°C, according to the method described elsewhere [13]. A molar ratio of glycolide to L-lactide was 16:84, number average molecular mass of copolymer was 190 000 D, and polydispersity index was 1.7.

Two different types of fibres were obtained: poly(L-lactideco-glycolide) fibres (PLG) and poly(L-lactide-co-glycolide) fibres containing 3wt% of hydroxyapatite particles (PLG-HAP). The method of production of hydroxyapatite was described elsewhere [14].

The fibres were spun from the solution by a wet process, according to a method described in our previous paper [15]. Polymer solutions (12.5% and 15%) were prepared by dissolving of PGLA into N,N-dimethyl formamide (DMF). The laboratory spinning machine with spinnerets containing 240 orifices of diameter of 0.08 mm was used. The solidification process was carried out in a bath containing an aqueous solution of the solvent (35%) at 15°C. For production of PLG-HAP fibres, the drawing process was performed in a single stage (plastic bath containing 35% of the solvent at 45°C). To produce PLG fibres, the drawing process was performed in two stages. The first stage was performed in a plastic bath containing 25% of the solvent at 35°C, while the second stage was performed in water vapour at 98°C. Finally, the solvent was rinsed off, and the resultant fibres were dried at room temperature.

The scaffolds were produced by fibre bounding method. Particular weight of the individual fibres (5 or 10mg) was put in a mould with the diameter of 16mm and pressure of 10MPa was applied for 3 seconds. Three types of scaffolds were produced: the first scaffold consisted of 5mg of PLG fibres (PLG\_5), and the second one of 10mg of PLG fibres (PLG\_10), and the third one of 10mg of PLG-HAP fibres (PLG-HAP\_10).

#### Evaluation of the material properties

The microstructure of scaffolds was studied by stereoscopy microscope SteREO Discovery.V8 (Zeiss, Germany) at magnification of 15 times.

#### Ocena właściwości materiałów

Obserwacji mikrostruktury materiałów dokonano za pomocą mikroskopu stereoskopowego Stereo Discovery. V8 (Zeiss, Niemcy) przy powiększeniu 15 razy.

#### Hodowle komórkowe i ocena zachowania się komórek

Hodowle komórkowe były prowadzone w warunkach statycznych i dynamicznych. Pierwszą grupa materiałów (cztery próbki z każdego rodzaju materiałów) umieszczono w 12-dołkowych płytkach hodowlanych (Nunclon, średnica dołków 22mm), wysterylizowano w 70% etanolu przez 1 godzinę i przemyto roztworem soli fizjologicznej (PBS). Ludzkie komórki kostne z linii komórkowej MG 63 (European Collection of Cell Cultures, Salisbury, UK) zostały wysiane na materiałach przy początkowej gęstości 20 000 komórek/ cm² (80 000 komórek/dołek) w 4 ml medium hodowlanego DMEM, zawierającym 10% surowicy cielęcej płodowej i 40 µg/ml gentamycyny. Jako materiał kontrolny stosowano dołek hodowlany (polistyren do celów kultur komórkowych -TCPS). Hodowlę prowadzono przez 3 i 7 dni w temperaturze  $37^{\circ}$ C i atmosferze 5% CO<sub>2</sub> w powietrzu.

Do badań w warunkach dynamicznych, włókniste podłoża (po dwie próbki z każdego rodzaju) umieszczono w płytkach hodowlanych i hodowano na nich komórki przez 4 dni, zgodnie z metodą opisaną powyżej. Następnie materiały wraz z przylegającymi komórkami przeniesiono komory perfuzyjnej (PCS 3C Provitro GmbH, Berlin, Niemcy), podłączonej do pompy (Ismatec IPC, Provitro GmbH, Berlin, Niemcy) wymuszającej stały przepływ medium hodowlanego (1ml/min). Hodowlę w warunkach dynamicznych prowadzono przez 2 następne dni.

W celu oceny morfologii komórek, próbki były płukane w PBS, utrwalane w 70% etanolu i wybarwiane za pomocą następujących odczynników: Texas Red C2-maleimide (10 ng/ml; Molecular Probes, Invitrogen) i Hoechst #33342 (5 µg/ml; Sigma-Aldrich). Następnie prowadzono obserwacje komórek za pomocą mikroskopu fluorescencyjnego Olympus IX 51 (obiektyw 10x), wyposażonego w kamerę cyfrową DP 70. Po dwóch dniach hodowli w warunkach dynamicznych (6 dni po posianiu komórek) morfologia komórek na podłożach była oceniana za pomocą mikroskopu konfokalnego (DM 2500, Leica, Niemcy).

W celu określenia liczby komórek, komórki odczepiano od materiałów za pomocą roztworu trypsyny-EDTA (Sigma) i zliczano za pomocą analizatora Vi-Cell XR (Beckman Coulter, U.S.A.), stosując 50 pomiarów dla każdej próbki.

#### Cell culture conditions and evaluation of cell behavior

Cell culture was conducted in static and dynamic conditions. The first group of scaffolds (four samples per group) was placed into Nuclon Multidishes (12 wells with diameter of 22mm) and sterilized in 70% ethanol for 1 hour, followed by rinsing with phosphate buffered saline (PBS). Human osteoblast-like cells of cell line MG 63 (European Collection of Cell Cultures, Salisbury, UK) were seeded on the scaffolds at the initial density of 20 000 cells/cm<sup>2</sup> (80 000 cells per well) in 4ml of Dulbecco-modified Eagle Minimum Essential Medium with 10% of fetal bovine serum and 40µg/ml gentamicin. As control material tissue culture polystyrene (TCPS) was used. The cells were cultured at 37°C in humidified air atmosphere containing 5% of  $CO_2$  for 3 and 7 days.

For dynamic studies the scaffolds (two samples per group) were placed into Nuclon 12-well Multidishes and cultured for four days under the conditions described above. Then the samples were transferred to a perfusion chamber system (PCS 3C, Provitro GmbH, Berlin, Germany). High precision tubing pump with planetary drive (Ismatec IPC, Provitro GmbH, Berlin, Germany) was used with a flow of the medium of 1ml/min. Subsequently, the cells on fibrous scaffolds were cultured in these dynamic conditions for two days.

In order to evaluate morphology of cells, the samples were rinsed with PBS, fixed in 70% ethanol, stained with Texas Red C2-maleimide (10 ng/ml; Molecular Probes, Invitrogen) and Hoechst #33342 (5 µg/ml; Sigma-Aldrich) and then observed under an inverted microscope Olympus IX 51 (objective 10x) equipped with a digital camera DP 70. After 2 days of cultivation in the dynamic system (i.e., 6 days after seeding) the morphology of cells on scaffolds was observed using a confocal microscope Leica DM 2500 (Leica, Germany).

In order to measure the number of cells, the cells were detached from the scaffolds by trypsin-EDTA solution (Sigma) and counted in Vi-Cell XR Cell viability analyzer (Beckman Coulter, U.S.A.) using 50 measurements for each sample.

#### **Result and discussion**

#### Physical properties of the scaffolds

Three different kinds of scaffolds were obtained using fibre bounding method. The scaffolds were in the form of circles (diameter of 16 mm and thickness of 250-300µm). FIG.1 shows microstructure of the scaffolds observed under stereomicroscope. In PLG\_5 and PLG\_10 scaffolds the majority of fibres had the diameter of 30µm, as previously measured by optical microscopy (Lanametr) [15].



RYS.1. Mikrostruktura włóknistych podłoży: A) PLG\_5, B) PLG\_10, C) PLG-HAP\_10, (mikroskop stereoskopowy, powiększenie 15x, skala=1 mm).

FIG.1. Microstructure of fibrous scaffolds: A) PLG\_5, B) PLG\_10, C) PLG-HAP\_10, (stereomicroscope, original magnification 15x).

4

#### Właściwości materiałów

Stosując metodę łączenia włókien otrzymano trzy rodzaje podłoży o średnicy 16 mm i grubość 250-300µm. Na RYS.1 przedstawiono obrazy włóknistych podłoży obserwowane za pomocą mikroskopu stereoskopowego. W podłożach PLG\_5 i PLG\_10 większość włókien miała średnicę 30µm, zbliżoną do wartości zmierzonej za pomocą mikroskopu optycznego Lanametr [15]. Widoczne były również grubsze włókna (powstałe z połączenia kilku pojedynczych włókien) o średnicy około 200-300µm (RYS.1A,B). Podłoże PLG\_10 miało mniejszą porowatość niż podłoże PLG\_5, ponieważ zawierało dwa razy większą masę włókien (odpowiednio 10mg i 5mg). Podłoże PLG-HAP 10 składało się z włókien znacznie grubszych o średnicy 300-500µm, jakkolwiek cienkie włókna o średnicy około 30µm były również widoczne (RYS.1C). Podłoże PLG-HAP\_10 charakteryzowało się najwyższą porowatością pośród badanych materiałów.

#### Hodowle komórkowe na podłożach PGLA

Na RYS 2 i 3 przedstawiono morfologię komórek MG 63 na badanych materiałach po 3 i 7 dniu hodowli w warunkach statycznych. Komórki przylegały do wszystkich materiałów, jednakże na płaskim materiale kontrolnym (TCPS) były one rozmieszczone bardziej jednorodnie i znacznie lepiej rozpłaszczone. Po 7 dniach hodowli liczba komórek była znacznie wyższa na podłożach mających mniejszą porowatość, tj. PLG\_10 i PLG-HAP\_10, niż na podłożu PLG\_5 o większej porowatości.

Inna grupa podłoży została użyta do hodowli komórek MG 63 w warunkach statycznych i dynamicznych. Po czterech dniach hodowli w warunkach statycznych zmierzono całkowitą liczbę komórek i liczbę żywych komórek przylegających do materiałów. Liczba komórek na podłożach PLG 10 i PLG-HAP 10 (o mniejszej porowatości) była znacznie wyższa niż na PLG\_5 (RYS.4A). Liczba żywych komórek na podłożach była nieznacznie niższa niż całkowita liczba komórek, co świadczy o tym, że wszystkie materiały nie są cytotoksyczne, a różnice w zachowaniu się komórek wynikały z mikrostruktury podłoży, tj. obecności cienkich włókien mniej odpowiednich dla rozpłaszczania komórek. Następnie podłoża z osadzonymi komórkami zostały przeniesione do komory perfuzyjnej i hodowane przez kolejne dwa dni. Liczba komórek na podłożach PLG\_5 i PLG\_10 spadła znacząco, co było spowodowane raczej Thicker fibres (being the aggregates of several individual fibres) with the diameter of about 200-300µm were also visible (FIG.1A,B). Due to twice a higher mass of fibres (10 and 5mg, respectively), used to prepare individual scaffolds the PLG\_10 scaffolds had a lower porosity than those of PLG\_5. PLG-HAP\_10 scaffolds consisted of relatively thicker fibres, about 300-500µm in diameter, however some individual thin fibres, about 30µm in diameter were also seen (FIG.1C). PLG-HAP\_10 scaffolds had the highest porosity among studied materials.

#### Cell growth on fibrous scaffolds

The morphology of MG 63 cells adhering on studied materials on 3 and 7 days after seeding in static cell culture conditions is shown in FIGS.2 and 3, respectively. On days 3 and 7, the cells adhered to the fibres, although the cells on flat control TCPS were distributed more homogeneously on the material surface and were better spread. On day 7, the number of cells was relatively higher on PLG\_10 and PLG-HAP\_10, e.g. on the scaffolds with lower porosity, than on PLG\_5, having a higher porosity.

Another set of fibrous scaffolds was used to cultivate MG 63 cells in static and dynamic condition. Four days after seeding, the total number of cells and number of viable cells were measured. Cell number on PLG\_10 and PLG-HAP\_10, e.g. on the scaffolds with lower porosity, was much higher than on PLG\_5 (FIG.4A). The number of viable cells on scaffolds was only slightly and non-significantly lower than the total cell number. This suggests that all materials are non-cytotoxic, and the differences in cell behaviour result from the scaffold microstructure, i.e. its composition of relatively narrow fibres less appropriate for cell spreading. Afterwards, the scaffolds with adhering cells were transferred to perfusion dynamic system and cultivated for another two days. Interestingly, cell number on PLG\_5 and PLG 10 decreased considerably, indicating rather poor adhesion of cells on pure PLG fibres (FIG.4B). In contrast, cell number on PLG+HAP 10 scaffolds increased. It suggests that presence of hydroxyapatite in bulk of resorbable fibres supports the adhesion of osteoblasts. The number of cells and their morphology was also evaluated under confocal microscopy (FIG.5). It is apparent that after 2 days of dynamic culture (total cultivation time 6 days) the highest number of cells was detected on PLG-HAP 10 (FIG.5C), lower on PLG 10 (FIG.5B) and the lowest on PLG 5 (FIG. 5A).



. . . . . . . . . .



RYS.4. Liczba komórek MG 63 po 4 dniach hodowli w warunkach statycznych (A) i po 2 dniach w warunkach dynamicznych (B).

FIG.4. Number of MG 63 cells after four days in static cell culture conditions (A) and additional two days in dynamic conditions (B).

słabą adhezja komórek do czystych włókien z PLG (RYS. 4B). Natomiast liczba komórek na podłożu PLG-HAP\_10 istotnie wzrosła. Sugeruje to, że obecność cząstek hydroksyapatytu rozprowadzonego w objętości resorbowalnych włókien sprzyjała adhezji osteoblastów. Liczba komórek i ich morfologia były również oceniane za pomocą mikroskopu konfokalnego (RYS.5). Badania wykazały, że po 2 dniach hodowli w warunkach dynamicznych (całkowity czas hodowli 6 dni) najwięcej komórek było na podłożu PLG-HAP\_10 (RYS.5C), mniej na PLG\_10 (RYS.5B) i najmniej na PLG\_5 (RYS.5A).

Nasze wyniki są zgodne z wcześniejszymi badaniami Ma i wsp., prowadzonymi w warunkach statycznych, że na podłożu z kompozytu PLLA/HAP osteoblasty wykazywały lepszą przeżywalność, bardziej jednorodny wzrost i rozkład komórek a także przyśpieszały tworzenie składników substancji międzykomórkowej w porównaniu z podłożem z PLLA [16]. Inne badania były przeprowadzone przez Xu i wsp., którzy badali zachowanie komórek mięśni gładkich na nanowłóknistych materiałach z kompozytu PLLA/CL (75:25). Ich wyniki pokazały, że adhezja i proliferacja komórek były znacznie lepsze ma materiale o powierzchni zawierającej nanowłókna niż na gładkiej powierzchni folii polimerowej otrzymanej metodą odlewania z roztworu [17]. Li i wsp., stwierdzili że nanowłókniste podłoża PGLA otrzymane metodą elektroprzędzenia dostarczały trójwymiarowej struktury

Our results are consistent with previous experiments of Ma et. al., who found that on PLLA/HAP composite scaffolds, a higher osteoblasts survival rate, with uniform cell distribution and growth were observed in static cell culture system [16]. Moreover, an improved tissue formation in comparison with pure PLLA scaffolds were detected [16]. Other experiments were performed by Xu et. al., who evaluated smooth muscle cell behaviour on PLLA/CL (75:25) composite nanofibrous scaffolds. Their results showed that cell adhesion and proliferation were significantly improved on nanofibrous polymer in comparison with a solvent cast polymer film having a homogenous plane surface [17]. The electrospun nanofibrous PGLA scaffolds provided a three-dimensional structure for cell attachment, growth and migration [18]. Li et. al. found that fibroblasts adhered onto the fibrous scaffold and formed a three-dimensional cellular network [18]. Therefore, it can be concluded that fibrous structures are suitable scaffolds for cell culturing.

#### Conclusion

A new method of manufacturing of fibrous scaffolds by fibre bounding has been proposed in this study. The results of osteoblast culturing in static condition showed that the number of adhering cells and their proliferation depend on the microstructure of the scaffold, e.g. its porosity and size 5



RYS.5. Morfologia komórek MG63 na włóknistych podłożach po 4 dniach hodowli w warunkach statycznych i po kolejnych 2 dniach hodowli w przepływie medium: A) PLG\_5, B) PLG\_10, C) PLG+HAP\_10, (mikroskop konfokalny, obiektyw 10x).

FIG.5. Morphology of MG 63 cells on fibrous scaffolds after 4 days in static culture followed by 2 days in dynamic culture conditions: A) PLG\_5, B) PLG\_10, C) PLG+HAP\_10, (confocal microscope, objective 10x).

potrzebnej do wzrostu i migracji komórek [18]. Fibroblasty hodowane na takich podłożach dobrze przylegały do materiałów włóknistych i tworzyły przestrzenną sieć komórek [18]. Dlatego materiały włókniste wydają się być odpowiednimi materiałami do hodowli komórek.

#### Podsumowanie

6

Włókniste podłoża zostały wytworzone nową metodą łączenia włókien. Badania komórkowe w warunkach statycznych pokazały, że liczba komórek i ich proliferacja zależą od mikrostruktury podłoża, jego porowatości i wielkości pojedynczych włókien. Badania dynamiczne wykazały, że obecność cząstek hydroksyapatytu rozprowadzonych w objętości włókien poprawia adhezję komórek i odporność na naprężenia ścinające wywoływane przez przepływające medium hodowlane. W wyniku tego, namnażanie komórek na włóknach PLG zawierających hydroksyapatyt było najlepsze. Wyniki potwierdzają, że PLG-HAP\_10 jest materiałem o najkorzystniejszych właściwościach do hodowli osteoblastów in vitro.

#### Podziękowania

Mgr inż Maciej Boguń jest stypendystą Fundacji na rzecz Nauki Polskiej.

Autorzy dziękują Panu Prof. K. Haberko za dostarczenie proszku hydroksyapatytu. Praca finansowana z projektu badawczego Nr 3 T08D 023 30.

#### Piśmiennictwo

 P. X. Ma; Materials Today 7, 2004, 30-40
 X. Liu, P. X. Ma; Annals of Biomedical Engineering 32, 2004, 477-486
 D. W. Hutmacher; Biomaterials 21, 2000, 2529-2543
 L. Singh, V. Kumar, B. D. Ratner; Biomaterials 25, 2004, 2611-2617
 G. Chen, T. Ushida, T. Tateishi; Biomaterials 22, 2001, 2563-2567
 A. G. Mikos, J. S. Temenoff; Biotechnology of Human Disorders 3, 2000, 1-8
 Y. S. Nam, T. G. Park; Biomaterials 20, 1999, 1783-1790
 W. L. Murphy, M. C. Peters, D. H. Kohn, D. J. Mooney; Biomaterials 21, 2000, 2521-2527
 L. A. Smith, P. X. Ma; Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 39, 2004, 125-131.
 E. Yang, P. Murugan, S. Wang, S. Ramakrishna; Biomaterial

[10] F. Yang, R. Murugan, S. Wang, S. Ramakrishna; Biomaterials 26, 2005, 2603-2610 of individual fibres. The results of dynamic studies showed that disperssion of hydroxyapatite particles in volume of PLG fibres considerably improves adhesion of cells and resistance to shear stress caused by flow of culture medium. As a result, the proliferation of cells was the best on PLG fibres containing hydroxyapatite. The results also confirm that PLG-HAP\_10 is the most optimal material for in vitro osteoblast cultivation.

#### Acknowledgements

This research work was sponsored by the Foundation for Polish Science whose grand holder is Maciej Boguń M.Sc., Eng.

The authors thank Prof. K. Haberko for providing hydroxyapatite powder. This study was financed from research project No 3T08D 023 30

#### References

[11] L. Fambri, A Pegoretti, M. Mazzurana, C. Migliaresi; Journal of Materials Science: Materials in Medicine 5, 1994, 679-683 [12] S. Gogolewski, A. J. Pennings; Journal of Applied Polymer Science 28, 1983, 1045-4061 [13] P. Dobrzyński, J. Kasperczak, H. Janeczek, M. Bero; Macromolecules 34, 2001, 5090-5098 [14] K. Haberko, M.M. Bućko, J. Brzezińska-Miecznik. M. Haberko, W. Mozgawa, T. Panz, A. Pyda, J. Zarebski, Journal European Ceramic Society 26, 2006, 537-542 [15] J. Buczyńska, E. Pamuła, S. Błażewicz, T. Mikołajczyk, M. Boguń, P. Dobrzyński, K. Haberko, Engineering of Biomaterials 58-60, 2006, 85-89 [16] P. X. Ma, R. Zhang, G. Ciao, R. Franceschi; Journal of Biomedical Materials Research 54, 2001, 284-293 [17] C. Y. Xu, R. Inai, M. Kotaki, S. Ramakrishna, Biomaterials 25, 2004, 877-886 [18] W.-J. Li, C. T. Laurencin, E. J. Caterson, R. S. Tuan, F. K. Ko, Journal of Biomedical Materials Research 60, 2002, 613-621.

BIOMATERING OF

#### WARSTWY NANOKRYSTALICZ-NEGO DIAMENTU NA IMPLANTY DENTYSTYCZNE

#### ANNA OLBORSKA<sup>1</sup>, ANNA KARCZEMSKA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> INSTYTUT CENTRUM ZDROWIA MATKI POLKI,
 UL. RZGOWSKA 281/289, ŁÓDŹ, POLSKA
 <sup>2</sup> POLITECHNIKA ŁÓDZKA, INSTYTUT MASZYN PRZEPŁYWOWYCH,
 UL. WÓLCZAŃSKA 219/223, ŁÓDŹ, POLSKA
 E-MAIL: ANNA.KARCZEMSKA@P.LODZ.PL

#### [Inżynieria Biomateriałów, 65-66, (2007), 7]

#### Streszczenie

Różne rodzaje warstw węglowych otrzymanych różnymi sposobami, między innymi warstwy diamentopodobne (DLC) [1-3] oraz warstwy nanokrystalicznego diamentu (NCD) [4-8] otrzymane w procesie rozkładu metanu w polu wysokiej częstotliwości RFPACVD (RYS.1), są w wysokim stopniu biokompatybilne. W zależności od parametrów nanoszenia, różnią się one bio-fizycznymi oraz mechanicznymi właściwościami, DLC są amorficzne i zawierają około 60% diamentu oraz 40% grafitu, NCD składają się niemalże całkowicie z czystego diamentu. Zastosowanie warstw węglowych w medycynie jest znane od wielu lat.

Prace nad implantami stomatologicznymi rozpoczęły się ponad dziesięć lat temu.



#### Piśmiennictwo

#### References

. . . . . . . . .

 A.Olborska, M.Swider, R.Wolowiec, P.Niedzielski, A.Rylski, S.Mitura; "Amorphous carbon – biomaterial for implant coatings", Diamond and Related Materials 3 (1994) 899-901,

[2] R.Hauert, "An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications", Tribology International 37 (2004) 991-1003,

[3] G.Dearnaley, J.H.Arps, "Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review", Surface & Coatings Technology 200 (2005) 2518-2524,

[4] E.Mitura, A.Niedzielska, P.Niedzielski, L.Klimek, A.Rylski, S.Mitura, J.Moll, W.Pietrzykowski; "The properties of carbon layers deposited onto titanium substrates" Diamond and Related Materials 5 (1996) 998-1001,

[5] S.Mitura, A.Mitura, P.Niedzielski, P.Couvrat, "Nanocrystalline Diamond Coatings", Chaos, Solitons & Fractals Vol. 10, No 12, (1999) 2165-2176,

[6] K.Jozwik, A.Karczemska, "The new genaration Ti6Al4V artificial heart valve with nanocrystalline diamond coating on the ring and with Derlin disc after long-term mechanical fatigue examination", Diamond Relat. Mater. 16 (2007) 1004-1009,

[7] K.Mitura, P.Niedzielski, G.Bartosz, J.Moll, B.Walkowiak, Z.Pawłowska, P.Louda, M.Kieć-Świerczyńska, S.Mitura; "Interactions between carbon coatings and tissue"; Surface & Coatings Technology 201 (2006) 2117-2123,

[8] W.Jakubowski, G.Bartosz, P.Niedzielski, W.Szymanski, B.Walkowiak; "Nanocrystalline diamond surface is resistant to bacterial colonization", Diamond&Related Materials 13(2004)1761-1763.

#### NANOCRYSTALLINE DIAMOND COATINGS FOR DENTAL IMPLANTS

ANNA OLBORSKA<sup>1</sup>, ANNA KARCZEMSKA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Polish Mother's Memorial Hospital Research Institute, Lodz, 281/289 Rzgowska St., Poland <sup>2</sup>Technical University of Lodz, Institute of Turbomachinery, Lodz, Wolczanska 219/223, Poland E-Mail: anna.karczemska@p.lodz.pl

#### [Inżynieria Biomateriałów, 65-66, (2007), 7]

#### Abstract

Different kinds of carbon coatings, obtained by different methods are highly biocompatible, among them both diamond-like carbon (DLC) [1-3] and nanocrystalline diamond (NCD) [4-8] coatings obtained with the radio frequency plasma activated chemical vapour deposition (RFPACVD) process (FIG.1). They have different bio-physical and mechanical properties, in dependence of the parameters of deposition; DLC are amorphous coatings consisting of about 60% diamond and 40% graphite, NCD contains almost pure diamond. The application of carbon coatings in medicine is investigated for many years.

Research on dental implants has begun more that decade ago. Olborska and all [1] has explained the good mechanical properties of amorphous carbon coatings – DLC. Amorphous carbon (a-C) coatings, obtained by RFPACVD method, were deposited on implants used in maxillofacial surgery and on the dental prostheses. In all cases the substrate was the medical steel AISI 316L. After that the coating was investigated by Auger electron spectroscopy (AES). AES results show that the surface layer consists of carbon and the interface layer consisting of the substrate carbides (i.e. Cr, Ni, Mo, Fe) makes the coating more adhesive and improves its quality.

However, the next generation coatings – NCD, improved in many ways the mechanical properties of the first carbon coatings.

Nanocrystalline diamond coatings (NCD), posses the unique bio-medical and mechanical properties and so have found many applications in medicine. NCD is about 1µm thin coating with a very high adhesion to substrate thanks to the interface layer containing substrate carbides. It consists almost pure diamond, the crystals are of the sizes of nanometers. The small amount of graphite, on the grain baundries, even improves the mechanical quality of the coating, it is less brittle.

NCD can be coated on different materials [4,5], such as titanium and its alloys or medical steel AISI316L, especially interesting are its applications as the coatings for medical implants. Investigations, lasting for many years, show the high biocompatibility of NCD and its good mechanical and physico-chemical properties, it is also resistant to bacterial colonization [8].

Nanocrystalline diamond is also used as the coating for artificial heart valve [6] because of its heamocompatibility and for dental implants.

Dental implants have been coated with nanocrystalline diamond by RFPACVD method. Then their surface was analyzed by Raman Spectroscopy, Atomic Force Microscopy and Scanning Electron Microscopy. The good quality, uniform NCD coating, obtained on the dental implants surface, is a promising material in this area of research. 7

#### WPŁYW DOMIESZEK NA ZACHO-WANIE SIĘ CEMENTU CHIRUR-GICZNEGO W WARUNKACH OBCIĄŻEŃ ZMIENNYCH

Alicja Balin<sup>1</sup>, Grzegorz Junak<sup>1</sup>, Maria Sozańska<sup>2</sup>, Ewa Kolczyk<sup>1</sup>, Jerzy Toborek<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Katedra Mechaniki Materiałów, Politechnika Śląska <sup>2</sup> Katedra Nauki o Materiałach, Politechnika Śląska <sup>3</sup> Oddział Urazowo–Ortopedyczny, Szpital Miejski w Siemianowicach Śląskich e-mail: Alicja.Balin@polsl.pl

#### [Inżynieria Biomateriałów, 65-66, (2007), 8-10]

Cementy chirurgiczne, należące do grupy kompozytów polimerowych, są biomateriałami od kilkudziesięciu lat stosowanymi do mocowania endoprotez stawów. Najczęściej implantowanym stawem jest staw biodrowy [1-4]. Spośród wielu cech cementu chirurgicznego, wpływających na trwałość cementowej endoprotezoplastyki stawu biodrowego, najbardziej istotne dla klinicznej weryfikacji protezy są te cechy, które uzależnione są wprost od oddziaływania cyklicznych obciążeń. Ponieważ zjawisko niszczenia cementu podczas ruchu człowieka odbywa się pod działaniem cyklicznych zmian obciążeń o dużych wartościach, można je z dużym prawdopodobieństwem określić jako zmęczenie w zakresie małej liczby cykli. Z tych względów w pracy zastosowano metodę badań zmęczenia niskocyklowego do oceny zachowania się cementu w sztucznym stawie biodrowym.

Stosowane w praktyce klinicznej cementy kostne, pomimo wielu modyfikacji, nadal jeszcze posiadają wady. Do podstawowych z nich, oprócz zbyt małej wytrzymałości zmęczeniowej i odporności na pękanie, należy wysoka temperatura powstająca w miejscu operacyjnym podczas polimeryzacji *in situ* masy cementu akrylowego, powodująca niszczenie tkanki kostnej [1-5]. W pracy podjęto próbę modyfikacji stosowanych cementów na osnowie polimetakrylanu metylu (PMMA) poprzez dodanie cząstek węgla szklistego o granulacji 10-160µm i udziale masowym 1,6%, a także cząstek tytanu o rozmiarach 25-150µm i udziale masowym 3,2%. Taką fizyczną modyfikację cementu zastosowano w celu zmniejszenia skurczu oraz wysokiej temperatury utwardzania tych materiałów.

Przeprowadzono badania zmęczeniowe niskocyklowe próbek z cementu o nazwie fabrycznej Palamed 40 bez domieszki oraz z domieszkami. Badania realizowano na maszynie serwohydraulicznej MTS-810 przy sterowaniu obciążeniem. Maszyna wyposażona jest w system cyfrowego sterowania Test STAR II. W celu dokładnego określenia wartości siły i odkształcenia badania realizowane były przy wykorzystaniu programu Test WARE SX. Zmianę obciażenia zamodelowano cyklem trójkątnym o częstotliwości 0,3Hz i maksymalnej sile 1500N. Przyjęto sposób obciążenia cyklicznego, który wywołuje naprężenia zmienne w obszarze naprężeń rozciągających, najbardziej niekorzystnych dla cementu. Wartości maksymalne naprężeń rozciągających wynosiły 25,8 MPa, a więc ok. 90% wytrzymałości na rozciąganie cementu [6,7]. Dla wszystkich próbek z cementu bez domieszki oraz modyfikowanego rejestrowane zależności zmiany obciążenia od odkształcenia w cyklu miały charakter pętli histerezy, co można tłumaczyć naturą lepkosprężystego zachowania się materiału [5,6]. Obserwowano zjawisko cyklicznego pełzania cementu, objawiające się przemieszczaniem się pętli histerezy (przyrost odkształcenia)

#### THE INFLUENCE OF THE ADDITIONS ON THE SURGICAL CEMENT BEHAVIOUR IN CHANGING LOAD CONDITIONS

#### Alicja Balin<sup>1</sup>, Grzegorz Junak<sup>1</sup>, Maria Sozańska<sup>2</sup>, Ewa Kolczyk<sup>1</sup>, Jerzy Toborek<sup>3</sup>

<sup>1</sup> DEPARTMENT OF MATERIALS MECHANICS, SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY <sup>2</sup> DEPARTMENT OF MATERIALS MECHANICS, SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY <sup>3</sup> CASUALTY AND ORTHOPAEDIC WARD, MUNICIPAL HOSPITAL IN SIEMIANOWICE ŚLĄSKIE E-MAIL: ALICJA.BALIN@POLSL.PL

#### [Engineering of Biomaterials, 65-66, (2007), 8-10]

As polymer composites, bone cements are biomaterials that have been used for a few dozen years to fix human joints' endoprostheses. The artificial hip joint is the most often implanted joint [1-4]. From among many properties of surgical cement, which influence the durability of cement endoprosthesoplasty, the most important for a clinical verification are those which directly depend on the action of cyclic loads. The phenomenon of cement degradation during the person's movement takes place under the action of cyclic changes of loads of high values. Therefore, they can be defined with high probability as fatigue in the range of a small number of cycles. Bearing this mind, the authors have made an evaluation in this paper of cement behaviour in an artificial hip joint, applying the low cycle fatigue testing method.

The surgical cements, used in clinical practice, in spite of their numerous modifications, still have characterized the unprofitable features. Into the fundamental of them, except too small fatigue strength and fracture toughness, belong a high temperature forming in the operation place during polymerization *in situ* of acrylic cement mass, which destroys tissues [1-5]. In this work the used surgical cements of a PMMA – based (methyl polymethacrylate) have been modified of additions of glassy carbon in the form of powder of 10-160µm granulation (1,6%mas.), and titanium particles of a size in the range of 25-150µm (3,2%mas.). Such methods of physical modification of cement were applied for a purpose of reducing its shrinkage and high curing temperature.

The low cycle fatigue tests have been carried. The material for the research was surgical cement of the manufacturer's name Palamed 40 without an addition and the same cement with additions. The tests were conducted on a servohydraulic machine MTS-810, with load control. The machine is equipped with a digital control system Test STAR II. In order to ensure precise collection of all values of force and deformation, the tests were carried out using the Test WARE SX programme. A change of load was modelled with a triangular cycle of 0,3Hz frequency and maximum force equal 1500N. A method of cyclic loading of the samples was assumed which induces variable stresses in the area of tensile stresses, the most disadvantageous for cement. The maximum values of those stresses reached a value equal 25,8MPa, i.e. ca. 90% of cement's tensile strength [6,7]. For all samples of cement without an addition as well as those modified, the recorded dependencies of load change on deformation had the nature of a hysteresis loop, which can be explained by the nature of viscoelastic behaviour of the material [5,6]. A phenomenon of cement's cyclic creep



RYS.1. Zmiana dynamicznego modułu sprężystości E<sub>d</sub> wraz z liczbą cykli N cementu Palamed 40 czystego oraz modyfikowanego tytanem i węglem szklistym.

FIG.1. The dynamic modulus of elasticity  $E_d$  changing with a growing number of cycles N for the Palamed 40 cement and Palamed 40 cement with additions (C -glassy carbon, Ti–titanium).

oraz zmniejszaniem ich kąta pochylenia wraz z liczbą cykli. Zmiany pochylenia pętli histerezy opisują zmienność modułu dynamicznego wraz ze wzrostem liczby cykli. Zmianę dynamicznego modułu sprężystości wraz z liczbą cykli N dla cementu czystego oraz po modyfikacji węglem szklistym i tytanem przedstawiono na RYS.1 [6]. Badania prowadzono do zniszczenia próbek, uzyskując wartości trwałości N<sub>f</sub> (RYS.2).

Przeprowadzono również badania przełomów zmęczeniowych próbek oraz dokonano analizy składu chemicznego w wybranych mikroobszarach przełomów. Badania realizowano na mikroskpie skaningowym Hitachi S-3400 N wyposażonym w system mikroanalizy rentgenowskiej EDS firmy Thermo Noran z oprogramowaniem SYSTEM SIX. Przykładowy obraz powierzchni przełomu zmęczeniowego próbki z cementu Palamed 40 domieszkowanego węglem szklistym wraz z analizą składu chemicznego w wybranym mikroobszarze przedstawiono na RYS.3. Na podstawie obserwacji mikroskopowych oraz mikroanalizy składu chemicznego można stwierdzić, że pękanie cementu następowało najczęściej na granicy faz osnowa-cząstka napełniacza, którym był tlenek cyrkonu lub cząstka domieszki tytanu. W cemencie domieszkowanym węglem szklistym stwierdzono występowanie porów i dużych skupisk węgla w postaci kulek. Materiał ten pękał poprzez cząstki węgla i tlenku cyrkonu lub na granicach międzyfazowych osnowatlenek cyrkonu (RYS.3)



RYS.2. Wyniki badań zmęczeniowych niskocyklowych próbek z cementu Palamed 40 czystego oraz modyfikowanego tytanem i węglem szklistym. FIG.2. Results of low cycle fatigue tests of the samples of Palamed 40 cement and Palamed 40 cement with additions (C-glassy carbon, Ti–titanium).

was observed, manifesting itself in the hysteresis loops' displacement (deformation growth) and in their angle inclination reduction with an increasing number of cycles. Changes in the hysteresis loop's inclination describe the variability of the dynamic module with an increasing number of cycles. The change in the dynamic modulus of elasticity with a growing number of cycles N for pure cement and for cement modified with glassy carbon and titanium is presented in FIG.1 [6]. The tests were conducted until samples' failure, obtaining the durability values  $N_f$  (FIG.2).

SEM examinations of sample fractures after they have been subjected to fatigue tests have been performed. The examinations were conducted on a scanning electron microscope Hitachi S-3400 N provided with the EPMA microanalysis' system EDS of the firm Thermo Norm, using the SYSTEM SIX programme. The example of the fatigue fracture surface of Palamed 40 cement with a glassy carbon addition together with local chemical constitution analysis on the selected microarea is presented in FIG.3. Basing on the microscopic observation and chemical microanalysis it can be stated, that the cracking process in cement occurs the most often when the material is split at particles boundary of a filling material (zirconium oxide) as well as titanium addition and matrix. In the cement with glassy carbon addition it has stated occurrence of a pores and a large carbon clusters in the form of the globules. This material is split through the carbon and zirconium oxide particles or on the phase boundary the matrix - zirconium oxide (FIG.3).



RYS.3. Przełom próbki cementu Palamed 40 domieszkowanego węglem szklistym po badaniach zmęczeniowych niskocyklowych oraz widmo rentgenowskie EDS zidentyfikowanych pierwiastków w mikroobszarach oznaczonych punktami 1 i 2.

FIG.3. Fracture surface of Palamed 40 cement with glassy carbon after low cycle fatigue tests and EDS spectrum of the identified elements on the microarea 1 and 2.

9

10

Modyfikacje fizyczne cementu na osnowie PMMA zarówno cząstkami węgla szklistego, jak i tytanu zmniejszyły jego skłonność do cyklicznego pełzania (RYS.1). Równocześnie cement z domieszką węgla szklistego wykazywał najwyższą trwałość N<sub>f</sub> (RYS.2). Cechy te są korzystne z punktu widzenia praktyki klinicznej.

#### Podziękowania

Praca była finansowana przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego ramach projektu badawczego Nr 3 T08E 016 23.

#### Piśmiennictwo

 Będziński R.: Biomechanika inżynierska. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997.

[2] Kühn K.-D.: Bone Cements. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.

[3] Łukaszczyk J.: Polimerowe i kompozytowe cementy kostne oraz materiały pokrewne. Polimery nr 2, 49, 2004, s. 79-88.

[4] Marciniak J.: Biomateriały w chirurgii kostnej. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1992. Physical modification of a PMMA-based cement, both with glassy carbon and titanium particles, reduced its susceptibility to cyclic creep (FIG.1). The cement with glassy carbon addition proved the most great durability  $N_f$  (FIG.2). This features are profitable to clinical practice.

#### Acknowledgements

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education. Project No. 3 T08E 016 23.

#### References

[5] Graham J., Pruitt L., Ries M., Gundian N.: Fracture and Fatigue Properties of Acrylic Bone Cement. The Journal of Arthroplasty 15, 8, 2000, p. 1028-1035.

[6] Balin A., Junak G.: Investigation of cyclic creep of surgical cements. Archives of Materials Science and Engineering, vol. 28, 5, 2007, p. 281-284.

[7] Verdonschot N., Huiskes R.: Mechanical Effects of Stem Cement Interface Characteristics in Total Hip Replacement. Clinical Othopaedics and Related Research 329, 1996, p. 326-336.

#### WPŁYW WARSTWY WĘGLOWEJ NA WŁASNOŚCI UŻYTKOWE NARZĘDZI CHIRURGICZNYCH

#### J. MARCINIAK<sup>1,</sup> Z. PASZENDA<sup>1</sup>, M. BASIAGA<sup>1</sup>, J. SMOLIK<sup>2</sup>

 <sup>1</sup> Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, Polska
 <sup>2</sup> Instytut Technologii Eksploatacji,

UL. PUŁASKIEGO 6/10, 26-600 RADOM, POLSKA

E-MAIL: MARCIN.BASIAGA@POLSL.PL

#### [Inżynieria Biomateriałów, 65-66, (2007), 10-12]

#### Wprowadzenie

Chirurgiczne instrumentarium zabiegowe stanowi szczególną grupę sprzętu medycznego. Charakteryzuje się ono nieregularnością oraz zróżnicowaną intensywnością stosowania. Z uwagi na pracę w środowisku aktywnym chemicznie (płyny ustrojowe, leki) występuje konieczność jego sterylizacji po każdorazowym użyciu. Wymienione warunki użytkowania instrumentarium chirurgicznego determinują dobór tworzywa, które powinno zapewniać jego niezawodną eksploatację. Zasadniczą grupę tworzyw metalowych stosowanych do produkcji instrumentarium chirurgicznego stanowią stale martenzytyczne i austenityczne [1-4]. Podstawową grupę instrumentarium stosowanego w chirurgii kostnej stanowią narzędzia tnące. Do tej grupy zaliczamy narzędzia tnące jedno-, dwu- i wieloostrzowe. Do najczęściej stosowanych należą narzędzia wieloostrzowe. Zaliczamy do nich m.in. wiertła oraz gwintowniki chirurgiczne. Stosowane są one przede wszystkim w trakcie zabiegów osteosyntezy z wykorzystaniem systemów stabilizacyjno-manipulacyjnych np. Polfix [1,5,6]. W praktyce klinicznej często obserwuje się jednakże niewystarczającą ich trwałość użytkową. Dlatego też zasadniczym celem prezentowanej pracy było określenie wpływu warstw węglowych na przebieg zużycia wierteł chirurgicznych.

#### INFLUENCE OF CARBON COATINGS ON FUNCTIONAL PROPERTIES OF SURGICAL INSTRUMENTS

J. MARCINIAK<sup>1,</sup> Z. PASZENDA<sup>1</sup>, M. BASIAGA<sup>1</sup>, J. SMOLIK<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Engineering Materials and Biomaterials, Silesian University of Technology, ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, Poland <sup>2</sup> Institute for Sustainable Technologies, ul. Pulaskiego 6/10, 26-600 Radom, Poland E-mail: marcin.basiaga@polsl.pl

#### [Engineering of Biomaterials, 65-66, (2007), 10-12]

#### Introduction

An operational surgical instrumentarium is the special group of medical instruments. This group is characterised by an irregular and diverse intensity of use. Furthermore, because of a work in a chemically active environment (body fluids, drugs) it is necessary to sterilise them after each use. The mentioned working conditions of the surgical instrumentarium determine the selection of materials that should ensure reliable utilisation. The main group of metallic materials applied in surgical instrumentarium are martensitic, austenitic steels [1-4]. The main group of tools used in surgical operations are cutting tools. This group includes one-, two- and multiedge tools. The most frequent used belong to multiedge tools. Includes to them among other things surgical drills and screw taps. They are mainly used in osteosynthesis procedures realised with the use of the manipulation systems for example: Polfix [1,5,6]. In clinical practice, insufficient service life of drills is often observed. Therefore, the main aim of the work was the evaluation of carbon coatings in the course the wear of the surgical drills.

#### Materiał i metodyka badań

Badania przeprowadzono na wiertłach chirurgicznych o średnicy  $\phi$  6mm i długości L=160 mm. Wiertła wykonane zostały ze stali martenzytycznej X39Cr13 oraz austenitycznej (gatunek D wg PN-ISO 5832-1). Badane narzędzia poddano obróbce powierzchniowej obejmującej procesy pasywowania chemicznego (w roztworze wodnym HNO<sub>3</sub>) oraz nanoszenia warstwy węglowej metodą magnetronową lub RF PACVD. Powłokę węglową z wykorzystaniem metody magnetronowej nanoszono w atmosferze Ar+N<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> stosując magnetron cylindryczny z katodą grafitową. Narzędzia przeznaczone do badań były polaryzowane napięciem Ubias =-100V o częstotliwości radiowej (RF). Proces nanoszenia warstwy metodą RF PACVD omówiono w pracy [7].

Pomiary stopnia zużycia ostrza narzędzi realizowane były w oparciu o zaproponowaną przez autorów metodologię badań [3,4]. W pracy określano szerokość starcia na powierzchni przyłożenia (VB<sub>B</sub> i VB<sub>Bmax</sub>) w odniesieniu do początkowego położenia obydwu krawędzi skrawających z wykorzystaniem mikroskopu warsztatowego. Pomiarów dokonywano kolejno po wywierceniu założonej wstępnie ilości otworów n (max 1000) w wołowej kości udowej.

#### Wyniki badań

Pierwszy etap pracy obejmował ocenę stopnia zużycia wierteł chirurgicznych wykonanych ze stali martenzytycznej X39Cr13. Pomiary szerokości starcia na powierzchni przyłożenia narzędzi nie poddanych procesowi obróbki powierzchniowej wykazały, iż proces zużycia ostrza wierteł w funkcji ilości wykonanych otworów przebiegał w sposób zróżnicowany na poszczególnych krawędziach skrawających. Świadczą o tym wartości analizowanych parametrów VB<sub>B</sub> i VB<sub>Bmax</sub> (TABELA 1). W dalszej kolejności przeprowadzono pomiary z wykorzystaniem narzędzi z naniesioną warstwą węglową metodą magnetronową i RF PACVD. Również dla tych wierteł obserwowano zróżnicowany przebieg procesu zużycia poszczególnych krawędzi ostrza. Stwierdzono jednakże mniejsze wartości szerokości starcia VB<sub>B</sub> i VB<sub>Bmax</sub> w odniesieniu do wierteł bez warstwy węglowej (TABELA 1).

Drugą grupę badanych wierteł stanowiły narzędzia wykonane ze stali Cr-Ni-Mo (gatunek D). Pomiary szerokości

#### Material and methods

The investigations were carried out on surgical drills of  $\phi$  6mm diameter and L=160 mm length. The drills were made of X39Cr13 martesitic and austenitic steels (D type according to PN-ISO 5832-1). The drills were chemically passivated (HNO<sub>3</sub> solution) and carbon coated by means of magnetron and RF PACVD methods. The Ar+N<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> atmosphere and cylindrical magnetron with the graphite cathode were applied in the magnetron method. The investigated tools were polarized with the potential Ubias =-100 V of radio frequency. The carbon coatings process by means of RF PACVD method was discussed in the work [7].

The measurements of the wear grade the edge of the tools was realized with the use of the metodology proposed by the authors [3, 4]. Wear land ( $VB_B i VB_{Bmax}$ ) with respect to the initial location of both cutting edges with the use of a toolroom microscope was evaluated in the work. The measurements were recorded for preselected number of holes n (max. 1000) drilled in a bovine femur.

#### Results

The first stage of the work included the evaluation of wear grade surgical drills made of X39Cr13 martensitic steel. The measurements of the wear land of the tools without surface processing revealed that the wear process drills in the function of drilled holes was diverse on the individual cutting edges. It is proved by values of the analyzed VBB i VBBmax parameters (TABLE 1). Further research was carried out on the tools with carbon coatings (magnetron and RF PACVD method). In these drills the diverse values of wear on the individual cutting edges were observed. However smaller values of the wear land VB<sub>B</sub> i VB<sub>Bmax</sub> compare to the drills without carbon coatings were observed (TABLE 1).

The second group of drills was tools made of Cr-Ni-Mo steel (D type). The measurements of the wear land of the tools without carbon coatings revealed that the wear process in the function of drilled holes ( $n_{max}$ =500) was also diverse on the individual cutting edges. The proposed surface treatment caused decrease of wear land VB<sub>B</sub> i VB<sub>Bmax</sub> for both carbon coatings methods (TABLE 2). In these tools the diverse values on the individual cutting edges were also observed.

Nr	Nr krawędzi	Szerokość starcia na powierzchni przyłożenia VB, mm / Wear land VB, mm								
wiertła /	skrawającej /	n=	:100	n=:	200	n=	500	n=1000		
number	cutting edge	VB <sub>B</sub>	VB <sub>max</sub>	VB <sub>B</sub>	VB <sub>max</sub>	VB <sub>B</sub>	VB <sub>max</sub>	VB <sub>B</sub>	VB <sub>max</sub>	
		Wiertła bez	z warstwy wę	glowej / Dril	s without ca	rbon coating	gs	• • • •		
4	1	0,065	0,090	0,125	0,195	0,245	0,325	0,315	0,565	
	2	0,075	0,115	0,085	0,135	0,090	0,185	0,105	0,295	
2	1	0,085	0,095	0,095	0,115	0,135	0,135	0,165	0,230	
2	2	0,080	0,085	0,090	0,120	0,100	0,120	0,115	0,230	
	Wiertła z warstwą v	vęglową (m	etoda magne	tronowa) / Di	ills with carl	oon coatings	s (magnetror	n method)		
4	1	0,015	0,06	0,06	0,14	0,11	0,18	0,15	0,22	
	2	0,02	0,05	0,08	0,12	0,12	0,185	0,18	0,24	
2	1	0,012	0,05	0,07	0,09	0,1	0,13	0,12	0,17	
2	2	0,02	0,07	0,05	0,11	0,08	0,157	0,13	0,25	
	Wiertła z warstw	ą węglową (	metoda RF P	ACVD) / Drill	s with carbo	n coatings (	RF PACVD m	nethod)		
4	1	0,01	0,02	0,015	0,025	0,032	0,057	0,06	0,08	
	2	0,011	0,021	0,017	0,031	0,04	0,06	0,1	0,14	
2	1	0,012	0,03	0,025	0,05	0,043	0,082	0,053	0,1	
2	2	0,015	0,025	0,035	0,045	0,062	0,1	0,068	0,12	

TABELA 1. Wyniki pomiarów stopnia zużycia wierteł ze stali martenzytycznej. TABLE 1. Results of the wear grade measurements drills made of martensitic steel. 11

12

Nr	Nr krawędzi	S	zerokość sta	rcia na powi	erzchni przył	ożenia VB, r	nm / ear land	l VB, mm	
wiertła /	skrawającej /	n=	=100	n=	200	n=	500	n=1000	
number	cutting edge	VB <sub>B</sub>	VB <sub>max</sub>	VB <sub>B</sub>	<b>VB</b> <sub>max</sub>	VB <sub>B</sub>	<b>VB</b> <sub>max</sub>	VB <sub>B</sub>	<b>VB</b> <sub>max</sub>
	Wi	ertła bez wa	rstwy węglow	vej / Drills w	ithout carbo	n coatings			
1	1	0,065	0,090	0,125	0,195	0,245	0,325	0,315	0,565
	2	0,075	0,115	0,085	0,135	0,090	0,185	0,105	0,295
2	1	0,085	0,095	0,095	0,115	0,135	0,135	0,165	0,230
2	2	0,080	0,085	0,090	0,120	0,100	0,120	0,115	0,230
	Wiertła z warstwą węg	lową (metod	da magnetron	owa) / Drills	with carbon	coatings (m	agnetron me	thod)	
1	1	0,015	0,06	0,06	0,14	0,11	0,18	0,15	0,22
	2	0,02	0,05	0,08	0,12	0,12	0,185	0,18	0,24
0	1	0,012	0,05	0,07	0,09	0,1	0,13	0,12	0,17
2	2	0,02	0,07	0,05	0,11	0,08	0,157	0,13	0,25
	Wiertła z warstwą w	ęglową (me	toda RF PAC	/D) / Drills w	ith carbon co	atings (RF I	PACVD meth	od)	
4	1	0,01	0,02	0,015	0,025	0,032	0,057	0,06	0,08
1	2	0,011	0,021	0,017	0,031	0,04	0,06	0,1	0,14
2	1	0,012	0,03	0,025	0,05	0,043	0,082	0,053	0,1
2	2	0,015	0,025	0,035	0,045	0,062	0,1	0,068	0,12

TABELA 2. Wyniki pomiarów stopnia zużycia wierteł chirurgicznych ze stali Cr-Ni-Mo. TABLE 2. Results of the wear grade measurements surgical drills made of Cr-Ni-Mo steel.

starcia na powierzchni przyłożenia narzędzi bez warstwy węglowej wykazały, iż proces zużycia ich ostrzy w funkcji ilości wykonanych otworów (n<sub>max</sub>=500) również przebiegał w sposób zróżnicowany na poszczególnych krawędziach skrawających. Zaproponowane w pracy warianty obróbki powierzchniowej spowodowały zmniejszenie wartości szerokości starcia VB<sub>B</sub> i VB<sub>Bmax</sub> dla obydwu metod nanoszenia warstwy węglowej – TABELA 2. Również dla tych narzędzi obserwowano zróżnicowane wartości mierzonych parametrów na poszczególnych krawędziach skrawających.

#### Podsumowanie

W ostatnim okresie autorzy pracy podjęli badania nad opracowaniem warunków kształtowania warstw na powierzchni narzędzi stosowanych w chirurgii kostnej [3,4,8]. Ich celem jest poprawa wytrzymałości mechanicznej oraz odporności na zużycie narzędzi. Poprawa ich trwałości użytkowej przyczyni się niewątpliwie do zwiększenia bezpieczeństwa realizowanych procedur chirurgicznych oraz przyniesie wymierne korzyści ekonomiczne z obniżenia ich kosztów.

Autorzy pracy zaproponowali metodologię oceny stopnia zużycia ostrza wierteł chirurgicznych [3,4]. Wyniki przeprowadzonych badań wykazują na korzystny wpływ procesu obróbki powierzchniowej na własności użytkowe wierteł. Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że najkorzystniejsze własności zapewnia proces nanoszenia warstwy węglowej metodą RF PACVD zarówno dla wierteł wykonanych ze stali martenzytycznej, jak i austenitycznej. W dalszej kolejności zostaną przeprowadzone badania narzędzi z naniesionymi warstwami po procesie ich sterylizacji parowej. Ponadto uzyskane w pracy wyniki wskazują na konieczność skorygowania geometrii ostrza wierteł celem wyeliminowania zróżnicowanego zużycia poszczególnych krawędzi skrawających.

#### Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków Ministra Nauki, wykonana w ramach realizacji Programu Wieloletniego "Doskonalenie systemów rozwoju innowacyjności w produkcji i eksploatacji w latach 2004–2008".

#### Conclusions

Recently the authors have made an attempt to work out the conditions of forming layers on surfaces of tools used in bone surgery [3,4,8]. The aim of the work is an improvement of mechanical properties and wear resistance of tools. The improvement of service life of surgical tools will undoubtedly increase the safety of surgical procedures and reduce costs.

The authors proposed wear evaluation methodology of surgical drill edge [3,4]. The results of research showed good influence of surface processing on functional properties drills. Analysis of the obtained results showed than the best usefulness properties ensure carbon coatings obtained by means of RF PACVD method for drills made of martensitic as well as austenitic steel. The further the research will be focused on the tools with carbon coatings after sterylization process. Furthermore, the obtained results showed the necessity of correct selection of the edge geometry in order to eliminate the diverse wear of the individual cutting edges.

#### Acknowledgement

The work was funded by The Ministry of Science as the part of the long-term program "Development of innovation systems in production and utilization 2004-2008".

#### Piśmiennictwo

#### References

[1] Paszenda Z., Tyrlik-Held J.: Instrumentarium chirurgiczne. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2003.

[2] Marciniak J.: Biomateriały. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.

[3] Marciniak J., Paszenda Z., Szewczenko J., Basiaga M., Gierzyńska-Dolna M., Lacki P.: The quality of tools used in bone surgery. Problemy Eksploatacji, 2006, 4, 179-186.

[4] Marciniak J., Paszenda Z., Kaczmarek M., Szewczenko J., Basiaga M., Gierzyńska-Dolna M., Lacki P.: Wear investigations of tools used in bone surgery. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2007, 20, 1-2, 259 – 262.

[5] Ramotowski W.: Stabilizatory płytkowe. Agencja Wydawnicza Zebra, Kraków 1998.

[6] Kaczmarek M., Marciniak J.: Biomechanical and clinical evaluation of fixations with the use of the Polfix stabilizer. Medical Review, 2002, 59, 4, 38 - 39.

[7] Smolik J., Walkowicz J.: Analysis and characterisation of diamond like a-C:H films obtained from pure methane by RF PACVD method, Tribologia, 2004, 6, 69-88.

[8] Marciniak J., Paszenda Z, Walke W., Basiaga M., Smolik J.: DLC coatings on martensitic steel used for surgical instruments. Archives of Materials Science and Engineering, 2007, 28, 5, 285-288.

......

#### NOWE STOPY TYTANU DO ZASTOSOWAŃ BIOMEDYCZNYCH WYTWARZANE METODĄ METALURGII PROSZKÓW

Piotr Deptuła, Małgorzata Grądzka-Dahlke, Jan R. Dąbrowski

Politechnika Białostocka, Wydział Mechaniczny Katedra Inżynierii Materiałowej i Technologii Maszyn ul. Wiejska 45C, 5-351 Białystok e-mail: jrd@pb.białystok.pl

#### [Inżynieria Biomateriałów, 65-66, (2007), 13-16]

#### Wprowadzenie

Na przełomie ostatnich lat wzrastające wymagania współczesnej medycyny stawiane biomateriałom, skłaniają do stosowania nowych rozwiązań technologicznych, które pozwoliłyby na otrzymanie materiałów lepiej spełniających stawiane im cele. Unikalne właściwości tytanu - mała gęstość właściwa, dobra odporność na korozję i doskonała biozgodność były wykorzystywane od wielu lat. Najczęściej stosowanymi w chirurgii kostnej stopami tytanu są czysty tytan i dwufazowy ( $\alpha$ + $\beta$ ) stop z aluminium i wanadem Ti-6Al-4V. Problemem jest niska wytrzymałość zmeczeniowa, niska odporność na korozje i zbyt wysoki moduł Young'a tego stopu w porównaniu z właściwościami kości [1-5]. Także możliwość uwalniania jonów aluminium i wanadu ze stopu może powodować długoterminowe problemy zdrowotne. Na dzień dzisiejszy stopy beta-fazowe są jedną z bardziej obiecujących grup stopów tytanu [6].

Stopy tytanu ze względu na swoje właściwości są bardzo trudne do obróbki plastycznej i wiórowej, dlatego nowoczesne technologie, takie jak metalurgia proszków dają nowe możliwości w otrzymywaniu nowych i bardziej konkurencyjnych stopów tytanu i kompozytów na bazie tytanu [7,8].

W pracy opisano otrzymywanie i właściwości beta-fazowych stopów tytanu z nietoksycznymi dodatkami molibdenu i niobu. Zbadano wpływ parametrów takich jak czas i temperatura spiekania na mikrostrukturę spieków.

#### Materiały i metodyka badań

Na podstawie literatury wybrano dwa pierwiastki stabilizujące fazę  $\beta$  w stopach tytanu – molibden i niob. Zaprojektowano beta-fazowy stop tytanu o składzie chemicznym: 82,2%Ti, 1%Mo, 2,8%Nb. Próbki wykonane zostały metodą metalurgii proszków. Stop TI-15Mo-2,8Nb został przygotowany przy użyciu proszków czystego tytanu o wielkości ziaren poniżej 150µm, proszków molibdenu o ziarnistości 3-7 µm i proszków niobu o ziarnistości 1-5µm. Proces technologiczny obejmował prasowanie na zimno pod ciśnieniem 500 MPa i spiekanie w próżni w temperaturach: 950, 1050, 1150, 1230°C przez 1 i 3 godziny. Próbki chłodzone były do temperatury otoczenia wewnątrz pieca.

Mikrostrukturę stopów badano przy użyciu mikroskopu skaningowego HITACHI S-3000N z analizatorem NSS. Mikrotwardość oceniona została metodą Vickersa przy użyciu przystawki HANNEMANA na mikroskopie świetlnym NEOPHOT 21.

#### NEW TITANIUM ALLOYS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS FABRICATED BY THE POWDER METALLURGY METHOD

#### Piotr Deptuła, Małgorzata Grądzka-Dahlke, Jan R. Dąbrowski

BIAŁYSTOK TECHNICAL UNIVERSITY, FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING CHAIR OF MATERIALS ENGINEERING AND MECHANICAL TECHNOLOGY WIEJSKA 45C STR., 15-351 BIAŁYSTOK E-MAIL: JRD@PB.BIALYSTOK.PL

#### [Engineering of Biomaterials, 65-66, (2007), 13-16]

#### Introduction

Over the past years increasing demands made by modern medicine for biomaterials induce development of new technological solutions which could allow to obtain materials better fulfilling the demands. The unique properties of titanium – low density, high strength, good corrosion resistance and excellent biocompatibility – have been recognized for many years. Very frequently used Ti and Ti-alloys in orthopedic surgery are pure Ti and  $\alpha+\beta$  phase Ti-6Al-4V alloys. The problems are low fatigue strength, low corrosion resistance and to high Young's modulus of this alloy compared with properties of bone [1-5]. Also possibility of releasing the Al and V ions from the alloy might cause some long-term health problems. Today the beta titanium alloys is one of the most promising group of the titanium alloys [6].

Titanium alloys by reason of their properties are very hard to plastic working and machining, therefore modern technologies like powder metallurgy give new possibilities in receiving modern titanium alloys and titanium based composite materials [7,8].

Producing and properties analysis of the new  $\beta$  type titanium alloy made by PM composed of non-toxic elements like molybdenum and niobium was described in this study. The influence of the processing parameters, like time and temperature of sintering, on the microstructure of sinters was investigated.

#### Materials and method

On the basis of literature the to types of  $\beta$  stabilizers – molybdenum and niobium were selected and beta titanium alloy on chemical contitution: 82,2%Ti, 15%Mo, 2,8%Nb was designed. Specimens were fabricated by means of powder metallurgy. The Ti-15Mo-2,8Nb alloy was prepared by commercially pure titanium powder with the particle size below 150µm, pure molybdenum powder with the particle size 3-7µm and pure niobium powder with the particle size 1-5µm. The technological process comprised cold pressing by the pressure of 500 MPa and sintering in vacuum at the temperatures: 950, 1050, 1150, 1230°C for 1 and 3 hours. The specimens were cooled down naturally to the ambient temperature inside the furnace.

In this study the influence of sintering temperature and time of sintering on microstructure of acquired materials were researched. Microstructure of the alloys was examined using a scanning electron microscope HITACHI S-3000N with an X-ray microanalyser NSS. Microhardness was evaluated by the usage of Vickers Hanneman method on the microscope NEOPHOT 21. Wyniki zmierzonej po prasowaniu i spiekaniu gęstości względnej przedstawiono na RYS.1. Analiza wyników pokazuje, że temperatura spiekania i czas spiekania mają znaczący wpływ na gęstość względną. Jak pokazano na RYSUNKU 1 gęstość względna spieków rośnie wraz ze wzrostem temperatury spiekania. Najwyższą zagęszczalność po spiekaniu otrzymano dla stopu spiekanego w 1230°C przez 3 godziny – 89%

#### **Results and discussion**

The results of relative density measurements after compaction and sintering were presented in FIG.1. The analysis of the results showed that the temperature of sintering and time of sintering had a influence on sinters relative density. As shown in FIG.1 relative density increased with increasing temperature of sintering. The highest relative density had the alloy sintered in 1230°C for 3 hours – 89%.



RYS.1. Wpływ temperatury spiekania na zagęszczalność: a) dla 1h spiekania, b) dla 3h spiekania. FIG.1. Influence of sintering temperature on alloys density: a) for 1h sintering, b) for 3h sintering.

Na RYSUNKACH 2-5 przedstawiono typowe struktury stopów po spiekaniu w temperaturach 950, 1050, 1150, 1230°C przez 1 i 3 godziny.

Badania strukturalne spieków pokazały znaczący wpływ temperatury spiekania i czasu spiekania na mikrostrukturę. Struktura materiałów spiekanych w niższych temperaturach nie była jednorodna (RYS.2). Zaobserwowano pozostałości stabilizatora fazy beta-molibdenu i fazy bogatej w tytan na tle eutektyki i fazy jednorodnej. Wyniki wskazują, że powoduje to zbyt mała dyfuzja między ziarnami proszków tytanu i dodatków stopowych podczas spiekania. Ilość pozostałości molibdenu zmniejsza się wraz ze zwiększającym się czasem spiekania.

Jak pokazano na RYSUNKACH 3 i 4 wzrost temperatury spiekania do 1050 i 1150°C zwiększa ilość jednorodnej fazy w stopach i redukuje fazę bogatą w molibden. Zmiana w strukturze zaobserwowana była przy wzroście temperatury spiekania do 1230°C. W tej temperaturze uzyskano praktycznie jednofazową strukturę (RYS.5).

Jak pokazano na RYSUNKACH 2-5 i w TABELI 1 mikrotwardość spieków była bardzo zróżnicowana dla różnych faz i składników strukturalnych. Największą mikrotwardość wykazała drobnoziarnista mieszanina eutektyczna w próbce serii nr 2.

#### Wnioski

Metoda metalurgii proszków jest obiecującą techniką wytwarzania stopów tytanu do zastosowań biomedycznych. Udało się opracować parametry spiekania dla uzyskania  $\beta$ -fazowych stopów tytanu bez toksycznych dodatków glinu i wanadu. Na podstawie otrzymanych wyników badań można stwierdzić, że temperatura i czas spiekania miały znaczący wpływ na strukturę otrzymanych materiałów. Podwyższenie temperatury obróbki cieplnej korzystnie wpływa na jednorodność struktury i właściwości spieku.

#### Podziękowania

Praca finansowana w ramach projektu KBN nr PR/WM/1/07.

The typical structures of the alloys after sintering at 950, 1050, 1150, 1230°C for 1 and 3 hours were presented in FIGs. 2-5.

Structural researches of sinters showed significant influence of sintering temperature and time of sintering on microstructures in obtained alloys. Structure of the materials sintered at lower temperatures was not homogeneous (FIG.2). The residues of beta-stabilizer – molybdenum, titanium-rich phase in the eutectic and homogenous phase matrix were observed. The results indicate that this is caused by to low diffusion between titanium and alloy elements during sintering. The amount of molybdenum residues decrease with increasing the time of sintering.

As it is shown in FIGs.3 and 4, increase sintering temperature to 1050 and 1150°C grows the amount of homogenous phase and reduces the molybdenum-rich phase. A change in the structure was observed when the temperature was increased to 1230°C. In this temperature practically a monophase structure was observed (FIG.5).

As it is shown in FIG.2-5 and TABLE 1, the microhardness of sinters was very diversified and depended on type of phases and structural elements. The highest microhardness had the fine-grained eutectic in sample of series nr 2.

#### Conclusion

Powder metallurgy is a promising technology of producing new beta-type titanium alloys for biomedical applications. We finally managed to work out parameters of sintering to obtain the  $\beta$ -phase titanium allys. In this method has managed to get  $\beta$ -phase titanium alloys without toxic elements like aluminum and vanadium. On the basis of obtained results, it can be concluded that sintering temperature and time of sintering had an advantageous influence on microstructures of obtained materials. Increase sintering temperature favourably influenced on theirs microstructure and properties.

#### Acknowledgements

The work was supported by the Polish State Committee of Scientific Research № PR/WM/1/07.



RYS.2. Przykłady mikrostruktury stopu spiekanego w 950°C przez 1h: a) skład chemiczny, b) rozkład pierwiastków wzdłuż linii. FIG.2. The samples microstructure (SEM) of alloy sintered at 950°C for 1h: a) surface chemical analysis, b) linescan.



RYS.3. Przykład mikrostruktury stopu spiekanego w 1050oC przez: a) 1h, b) 3h. FIG.3. The sample microstructure (SEM) of alloy sintered at 1050oC for: a) 1h, b) 3h.

15

• a) 204*HV* 0,1 55 50µm 55 50µm

RYS.4. Przykład mikrostruktury stopu spiekanego w 1150°C przez: a) 1h, b) 3h. FIG.4. The sample microstructure (SEM) of alloy sintered at 1150°C for: a) 1h, b) 3h.



RYS.5. Przykład mikrostruktury stopu spiekanego w 1230°C przez: a) 1h, b) 3h. FIG.5. The sample microstructure (SEM) of alloy sintered at 1230°C for: a) 1h, b) 3h.

Seria / Series	Temperatura spiekania / Sintering temperature [°C]	Czas spiekania / Time of sintering [h]	HV 0,1
1	950	1	76÷439
1	950	3	76÷520
0	1050	1	109÷433
2	1050	3	195÷536
2	1150	1	127÷488
3	1150	3	271÷352
4	1220	1	264÷344
	1230	3	278

TABELA 1. Zakresy mikrotwardości spieków. TABLE 1. Microhardness ranges of sinters.

#### Piśmiennictwo

#### References

[1] Ankem S., Greene C. A.: Recent developments in microstructure/property relationship of beta titanium alloys. Material Science and Engineering A263 (1999) 127-131

[2] Taddei E. B., Henriques V. A. R., Silva C. R. M., Cairo C. A. A.: Production of new titanium alloy for orthopedic implants. Materials Science and Engineering C 24 (2004) 683-687

[3] Ho W. F., Ju C. P., Lin Chern: Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloy. Biomaterials 20 (1999) 2115-2122

[4] Bylica A., Sieniawski J.: Tytan i jego stopy. PWN, Warszawa 1985

[5] Dąbrowski J.R.: Biomateriały dla endoprotezoplastyki stawów. Inżynieria biomateriałów. Nr 1.

[6] Marciniak J.: Biomateriały w chirurgii kostnej. Politechnika Śląska, Gliwice 1992.

[7] Nałęcz M. (red): Problemy biocybernetyki i inżynierii biomedycznej. T. 4.

[8] Grądzka-Dahlke M., Dąbrowski J.R.: Zastosowanie metody metalurgii proszków do wytwarzania elementów z tytanu do zastosowań biomedycznych. Materiały VIII Ogólnopolskiej Konferencji: Tytan i jego stopy. Warszawa, 2005

#### WPŁYW STRUKTURY NA WŁAŚCI-WOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWE POROWATYCH SPIEKÓW ZE STALI IMPLANTACYJNEJ 316L

#### MAŁGORZATA GRĄDZKA-DAHLKE

Politechnika Białostocka, Wydział Mechaniczny Katedra Inżynierii Materiałowej i Technologii Maszyn ul. Wiejska 45C, 15-351 Białystok

[Inżynieria Biomateriałów, 65-66, (2007), 17-19]

#### Wprowadzenie

W wyniku wieloletnich doświadczeń i badań w zakresie biomateriałów metalicznych zostały opracowane stopy implantacyjne o bardzo dobrej biotolerancji. Wysokie właściwości wytrzymałościowe oraz dobre odporność korozyjna stopów metali decydują o ich szerokim zastosowaniu w ortopedii.

Nadal jednak trwają badania nad uzyskaniem materiałów o cechach zbliżonych do właściwości zastępowanych tkanek. Jednym z perspektywicznych kierunków badań jest zastosowanie porowatych materiałów metalicznych do celów osteointegracji implantów [1,2]. Wielu autorów stwierdza, że wykorzystanie materiałów o odpowiedniej porowatości pozwala na uzyskanie biomechanicznego mocowania implantu przez wrastanie tkanki kostnej w porowatą strukturę. Dodatkową cechą wyróżniającą materiały porowate jest znacznie niższy w porównaniu z litym metalem moduł Younga, którego wartości mogą być zbliżone do właściwości kości. Zmniejszenie sztywności implantu zapewnia właściwy rozkład obciążeń w układzie implant-kość, co stwarza warunki do prawidłowej odbudowy kości i pozwala uniknąć problemów związanych z naprężeniami stycznymi podczas eksploatacji [3,4]. Spieki porowate moga być wykorzystane również jako element pary tarciowej sztucznego stawu w charakterze łożyska samosmarnego, zapewniając minimalizację oporów ruchu i zużycie materiałów [5-7]. W ostatnich latach pojawił się szereg publikacji poświęconych badaniom porowatych materiałów metalicznych do zastosowań biomedycznych [8-12]. Wyniki wskazują, że właściwości tych materiałów zależą w głównej mierze od ich struktury.

Celem przedstawionej pracy były badania wpływu struktury porowatych spieków ze stali implantacyjnej 316L na ich właściwości mechaniczne.

#### Materiały i metodyka badań

Badano materiały porowate, otrzymane z proszków stali implantacyjnej 316L (SANDVIK METNINOX STEEL LTD.) o ziarnistości 125-250µm oraz 250-350µm. Próbki w kształcie walców o wymiarach φ6x10mm wykonano metodą metalurgii proszków (MP). Proces technologiczny obejmował wyżarzanie redukujące proszków w temperaturze 950°C w próżni, prasowanie na zimno i spiekanie w temperaturze 1230°C w próżni, w czasie 1 godziny. W celu otrzymania zróżnicowanej porowatości spieków zastosowano różne wartości ciśnienia prasowania: 200, 400 i 600 MPa.

Analizowano mikrostrukturę otrzymanych materiałów przy użyciu mikroskopu skaningowego HITACHI S-3000N z wykorzystaniem programu komputerowego do analizy obrazu Micrometer. Badania wytrzymałościowe prowadzono na uniwersalnej maszynie INSTRON 8505 ze sterowaniem 8800 Fast Track 2. Badania wykonano w warunkach statycznego ściskania osiowego. Prędkość obciążenia wynosiła 5mm/min.

#### THE EFFECT OF STRUCTURE ON MECHANICAL PROPERTIES OF POROUS SINTERS MADE OF IMPLANT STEEL 316L

MAŁGORZATA GRĄDZKA-DAHLKE

BIAŁYSTOK TECHNICAL UNIVERSITY, FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING CHAIR OF MATERIALS ENGINEERING AND MECHANICAL TECHNOLOGY WIEJSKA 45C Str., 15-351 BIAŁYSTOK

#### [Engineering of Biomaterials, 65-66, (2007), 17-19]

#### Introduction

Implant alloys characterised by good biotolerance were developed as result of long-term experiences and research. High mechanical properties as well as good corrosion resistance determined their wide usage in orthopaedics. However, researches are still carried out in order to obtain materials with properties similar to replaced tissues.

One of the prospective direction is of investigations is usage of porous metallic materials for osseointegration [1,2]. Many authors reported fact that usage of materials with appropriate porosity allows to obtain mechanical fixation of implant without bone cement due to bone ingrowth into porous structure. Additional feature of porous materials is Young's modulus significantly lower than modulus of bulk metals, similar to bone. Decreasing of implant stiffness ensured proper stress distribution in the implant-bone system, hence created conditions to bone restoration and allowed to avoid the problems associated with stress shielding [3,4]. Porous metallic sinters also can be used as the element of tribological pair of artificial joint like the selflubricating bearing, which leads to minimise the resistance to motion and wear of materials [5-7]. A number of publication focused on metallic porous materials for biomedical usage appeared recently [8-12]. Results showed that properties of such materials are strongly dependent on their structure.

The aim of presented work was to investigate the influence of structure of porous sinters made of implant stainless steel 316L on their mechanical properties.

#### Materials and methods

. . . . . . . . . . . .

The porous materials were manufactured from the powders of 316L stainless steel with the particle size of 125-250µm and 250-350µm. Samples in shape of cylinder  $\phi$ 6x10mm were produced with the usage of powder metallurgy method. The technological process included the annealing in vacuum at 950°C, then cold compaction and sintering in vacuum at the temperature of 1230°C for 1h. In order to obtain sinters with different porosity various values of compaction pressure were used (200, 400, and 600 MPa).

The microstructure of produced sinters was studied by means of scanning electron microscope HITACHI S-3000N and measured using conventional image analysis techniques by computer program Micrometer. Mechanical properties were examined by the universal machine INSTRON 8505 with a computer-control 8800 Fast Track 2. The static tests were conducted during the axial compression with the deformation velocity of 5mm/min.

Na RYSUNKU 1 pokazano przykładowe struktury otrzymanych materiałów. Porowatość spieków oceniano metodą wagową. Jak widać (TABELA 1), parametr ten jest zależny przede wszystkim od ciśnienia prasowania. Wpływ wielkości ziarn proszku użytego do otrzymania spieków jest nieznaczny. Analiza ilościowa wielkości porów wskazuje, że w strukturze spieków zdecydowanie najwięcej jest porów małych, natomiast udział powierzchniowy porów jest zależny od porowatości materiału (RYS.2). W przypadku spieków o dużej porowatości (41%) dominującą rolę odgrywają pory największe. Wraz ze spadkiem porowatości zwiększa się udział powierzchniowy porów średnich.



RYS.1. Przykładowa mikrostruktura porowatego spieku ze stali 316L (SEM, 50x). FIG.1. Exemplary microstructure of porous sinters

of 316L steel (SEM, 50x):

a) SEM image; b) binary picture for analysis.

#### **Results and discussion**

Exemplary microstructure of fabricated sinters was showed in FIG.1. Porosity of sinters was estimated by usage of gravimetric method. As it is visible (TABLE 1), this parameter is mainly dependent on compaction pressure. The influence of powder size was inessential. Quantitative analysis of the pore size distribution indicated largest number of small pores in the structures. However, surface fraction of pores is reliant on material porosity (FIG.2). In case of sinters with large porosity (41%) predominated big pores, while surface fraction of middle pores increased with decreasing of porosity.

Series	Pow- der size [µm]	Com- paction pressure [MPa]	Po- ros- ity [%]	R <sub>c</sub>	R <sub>o,2</sub> [MPa]	Coeffi- cient of elastic- ity [GPa]
F1		200	39,5	420	50	8,116
F2	250- 350	400	30	500	70	11,336
F3		600	23,9	795	100	16,943
G1		200	41	465	50	7,902
G2	350- 500	400	30,7	560	70	8,029
G3		600	24,2	750	110	8,282

TABELA 1. Wyniki badań właściwości mechanicznych porowatej stali 316L. TABLE 1. Results of mechanical properties of porous steel 316L.





Kształt porów był oceniany za pomocą współczynnika kształtu F=4 $\pi$ AP<sup>-2</sup>, gdzie A i P – odpowiednio pole powierzchni i obwód pora. Współczynnik F=1 oznacza por dokładnie okrągły, natomiast im bardziej rozwinięta powierzchnia porów, tym niższa jest wartość F. Analiza kształtu porów wykazała analogiczny rozkład współczynnika kształtu, zależny praktycznie jedynie od wielkości porów (RYS.3). Przy czym małe pory miały bardziej sferyczny kształt. Wraz ze wzrostem wielkości pory stają się bardziej nieregularne. Wpływ wielkości ziarn proszku stali zarówno na rozkład porów jak też na ich wartości współczynnika kształtu był nieznaczący.

Podczas badań wytrzymałościowych w warunkach statycznego ściskania wszystkie spieki porowate wykazały dużą plastyczność. W całym badanym zakresie naprężeń nie zaobserwowano pękania materiału. The pore shape was qualitatively characterized using a shape form factor,  $F=4\pi AP^{-2}$ , where A and P are respectively the measured pore area perimeter. A shape form factor of one denotes a perfectly round pore, and values that approach zero correspond to increasingly irregular pores. The analysis showed similar distribution of shape form factor values for all investigated materials, dependent only on pore size (FIG.3). While the small pores were more spherical as result of sintering. With increasing pore size, the shape of the pores became increasingly irregular. The influence of powder size on pore distribution as well as pore shape was insignificant.

All the porous sinters were characterized by great plasticity during static compression tests. In the whole range of stress no fracture signs were observed. The investigation results are presented in TABLE 1: compression strength W TABELI 1 przedstawiono wyniki pomiarów: R<sub>c</sub> – maksymalną wytrzymałość, odpowiadającą wartości odkształcenia ε=30%, umowną granicę plastyczności R<sub>0.2</sub> oraz współczynnik sprężystości wzdłużnej. Głównym parametrem decydującym o właściwościach mechanicznych spieków jest ciśnienie prasowania. Należy zwrócić uwage na znaczy wzrost wytrzymałości na ściskanie R<sub>c</sub> wraz ze spadkiem porowatości oraz dwukrotny wzrost umownej granicy plastyczności R<sub>0,2</sub>. Wpływ frakcji proszków stali użytych do wykonania materiałów porowatych jest prawie nieistotny. Wyniki pokazują, że wielkości ziarn oraz kształt proszków wpływa natomiast na współczynnik sprężystości wzdłużnej spieków.



RYS.3. Zależność współczynnika kształtu od wielkości porów. FIG.3. Pore shape factor as a function of pore

size.

. . . . . . . . . . . . . . .

 $R_c$  corresponding to the strain value of  $\varepsilon$ =30%, yield strength R<sub>0,2</sub> as well as coefficient of elasticity. The main determinant of mechanical resistance of sinters was compaction pressure. Decrease of porosity caused significant increasing compression strength and double increasing of yield strength R<sub>0,2</sub>, whereas influence of powder size on sinters mechanical properties was inessential. Results showed that the powder size as well as its shape influenced on materials coefficient of elasticity.

#### Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że podstawowym parametrem wpływającym na strukturę spieków jest ciśnienie prasowania. Właściwości wytrzymałościowe zależą w głównej mierze od porowatości materiałów, natomiast współczynnik sprężystości – od wielkości i kształtu ziarn proszków stali użytych do otrzymywania spieków porowatych.

#### Podziękowania

Praca finansowana w ramach projektu KBN nr 3 T08D 050 26 oraz pracy W/WM/2/07.

#### Conclusion

On the basis of obtained results, it can be concluded that the porous sinters made of stainless steel 316L characterized great ductility. The plastic strengthening of material was observed during compression. Subsequently, the coefficient of elasticity was keeping on a constant level. The phenomenon of the fatigue life decrease occurred during the fatigue tests. However, after certain strain cycles the  $\Delta\sigma_{max}$  value attained a constant level  $\sigma_n$ , which testified the fatigue stability of material in the examined range.

#### Acknowledgements

The work was supported by the Polish State Committee of Scientific Research № 3 T08D 050 26 and W/WM/2/07.

#### Piśmiennictwo

[1] Ryan G., Pandit A., Apatsidid D.P.: Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. Biomaterials 27, 2651-2670 (2006).

[2] Levine B.R., Sporer S., Poggie R.A., Della Valle C.J., Jacobs J.J.: Experimental and clinical performacne of porous tantalum in orthopedic surgery. Biomaterials 27, 4671-4681 (2006).

[3] Takemoto M., Fujibayashi S., Neo M., Suzuki J., Kokubo T., Nakamura T.: Mechanical properties and osteoconductivity of porous bioactive titanium. Biomaterials 26, 6014-6023 (2005).

[4] An Y.B., Lee.: Synthesis of porous titanium implants by environmental-electro-discharge-sintering process. Materials Chemistry and Physics 95, 242-247 (2006).

[5] Grądzka-Dahlke M., Dąbrowski J.R.: The tribological study of porous 316L stainless steel for biomedical applications, Proc. 15th International Colloquium Tribology "Automotive and Industrial Lubrication", Stuttgart/Ostfieldern, 2006.

[6] Gradzka-Dahlke M., Dabrowski J.R: Charakterystyka spieków porowatych ze stali 316L na panewki endoprotez stawów. Inżynieria Biomateriałów 47-53, 43-45 (2005).

#### References

[7] Grądzka-Dahlke M., Dąbrowski J.R., Dąbrowski B.: Characteristic of the porous 316 stainless steel for the friction element of prosthetic joint. 16th International Conference on Wear of Materials, Montreal, Canada, April 15-19, 2007

[8] Nomura N., Kohama T., Oh I.H., Chiba A., Kanehira M., Sasaki K.: Mechanical properties of porous Ti-15Mo-5Zr-3Al compacts prepared by powder sintering. Materials Science and Engineering C 25, 330-335. (2005).

[9] Chawla N., Deng X.: Microstructure and mechanical behaviour of porous sintered steels. Materials Science and Engineering A 390, 98-112 (2005).

[10] Seah K.H.W., Thampuran R., Chen X., Teoh S.H.: A comparison between the corrosion behaviour of sintered and unsintered porous titanium. Corrosion Science 9, Vol. 37, 1333-1340 (1995)

[11] Seah K.H.W., Thampuran R., Teoh S.H.: The influence of pore morphology on corrosion. Corrosion Science 4/5, Vol. 40, 547-556 (1998)

[12] Grądzka-Dahlke M., Hościło B., Dąbrowski B., Dąbrowski J.R.: Badania właściwości wytrzymałościowych porowatej stali 316L w warunkach ściskania i niskocyklowego zmęczenia. Inżynieria Biomateriałów 58-60, R.9, 109-111 (2006). 20

### WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW NA BAZIE SPIEKANYCH STALI IMPLANTACYJNYCH 316L

MAŁGORZATA GRĄDZKA-DAHLKE, JAN R. DABROWSKI

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY KATEDRA INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I TECHNOLOGII MASZYN UL. WIEJSKA 45C, 5-351 BIAŁYSTOK E-MAIL: JRD@PB.BIALYSTOK.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 65-66, (2007), 20-22]

#### Wprowadzenie

Pomimo znaczących osiągnięć w zakresie rozwoju materiałów implantacyjnych wciąż prowadzone są badania nad modyfikacją ich właściwości, szczególnie w zastosowaniach na elementy sztucznych stawów. Spośród biomateriałów metalicznych najbardziej perspektywiczne wydają się stopy tytanu ze względu na biotolerancje i dobre właściwości mechaniczne [1-3]. Jednak ich bardzo słabe właściwości tribologiczne pozwalają stosować je jedynie w węzłach tarciowych z polietylenem. Rozwiązania te wykazują szereg problemów, szczególnie w długich okresach obserwacji, wynikających ze zużycia polietylenowych panewek. W endoprotezach typu metal/metal najczęściej stosowane są stopy Co-Cr-Mo. Wadą implantów kobaltowych jest wysoka cena oraz znaczny ciężar. Prowadzone są także prace nad modyfikacją właściwości stali implantacyjnych 316L [4-6]. Zastosowanie metody metalurgii proszków do wytwarzania biomateriałów stwarza możliwości kształtowania nowych stopów oraz materiałów kompozytowych o nowych cechach biofunkcjonalnych [7-10].

Wcześniejsze badania autorów nad właściwościami spiekanych stali austenitycznych 316L wskazują na celowość objętościowej modyfikacji spieków, szczególnie z dodatkiem miedzi i pirofosforanu wapnia [7,10]. Podczas spiekania stali z dodatkiem Ca2P2O7 zachodzą złożone procesy dyfuzji, powodujące zmiany strukturalne i w rezultacie - umocnienie znaczne materiałów [7]. Nie udało się jednak uzyskać poprawy właściwości tarciowych tych kompozytów. Wraz ze wzrostem twardości wzrastały opory ruchu podczas tarcia i zużycie materiałów. Natomiast dodatek miedzi do spieków ze stali 316L spowodował obniżenie współczynników tarcia [10]. Na podstawie uzyskanych doświadczeń określono optymalne zawartości modyfikatorów.

Celem niniejszej pracy była analiza właściwości materiałów kompozytowych na bazie stali 316L z dodatkami miedzi i pirofosforanu wapnia.

#### Materiały i metodyka badań

Dodatki modyfikujące wybrano na podstawie wcześniejszych doświadczeń. Badano spieki otrzymane na bazie proszków stali implantacyjnej 316L z dodatkiem miedzi i pirofosforanu wapnia. Zestawienie zastosowanych modyfikacji przedstawiono w TABELI 1. Materiały wykonano metodą metalurgii proszków (MP). Proces technologiczny obejmował przygotowanie mieszanin proszkowych, prasowanie na zimno i spiekanie. Kompozycje proszków z dodatkami modyfikatorów przygotowano poprzez mieszanie na sucho w młynie kulowo-odśrodkowym Pulverisette 6 (czas 15 min.). Wartości nacisków przy prasowaniu jednostronnym wynosiły 500MPa. Spiekanie prowadzono w temperaturze 1150°C w próżni, w czasie 1 godziny.

#### **PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON 316L** IMPLANT STEEL

MAŁGORZATA GRĄDZKA-DAHLKE, JAN R. DABROWSKI

BIAŁYSTOK TECHNICAL UNIVERSITY, FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING CHAIR OF MATERIALS ENGINEERING AND MECHANICAL TECHNOLOGY WIEJSKA 45C STR., 15-351 BIAŁYSTOK E-MAIL: JRD@PB.BIALYSTOK.PL

#### [Engineering of Biomaterials, 65-66, (2007), 20-22]

#### Introduction

Researches into modification of implant materials properties, especially for using in artificial joints, are still carried out despite significant achievements in this area. Titanium alloys are considered the most prospective among metallic biomaterials due to biotolerance as well as good mechanical features [1-3]. However, their poor wear resistance allows using them only in tribological system with polyethylene. This solution may cause problems, particularly in long-term observation, because of high wear loss of polyethylene cups. The Co-Cr-Mo alloys are mostly used for metal/metal endoprostheses. Disadvantages of cobalt implants are their high price and considerable weight. There are also carried out works focused on modification of properties of 316L implant steels [3,4]. Usage of the powder metallurgy methods to biomaterials production creates possibilities to obtain new alloys as well as composite materials with good biofunctional features [7-10].

The earlier authors' works upon properties of sintered 316L austenitic steel showed purposefulness of volume modification of sinters, especially by copper and calcium pyrophosphate additions [7,10]. Complex diffusion processes, occurring during sintering of steel with Ca2P2O7 caused microstructure changes and, consequently, significant strengthening of materials [7]. However, tribological properties of such composites were unsatisfactory. Addition of copper to sintered 316L steel allowed reducing of friction coefficient [10].

The aim of presented work was to analyze properties of composite materials based on 316 steel with additions of copper and calcium pyrophosphate.

#### Materials and methods

The modifiers were chosen on the basis of earlier experiences. Sinters were made of 316L implant steel powders with addition of copper and Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> powders. Detailed specification of investigated materials is presented in TABLE 1. Materials were produced by means of powder metallurgy method. Mixtures of steel and additions powder were blended by ball-grinder Pulverisette 6 for 15 min. Technological process comprised cold pressing by the pressure of 500MPa and sintering in vacuum at the temperature of 1150°C for 1h.

The influence of additions on compactibility of acquired materials, their mechanical properties as well as tribological behaviour were researched. Hardness was measured by the Brinell method. The strength was determined in static compressing test in a universal testing machine INSTRON 8502. The tribological tests were performed with a simulator of hip joint using a reciprocating ring-on-disc system

Serie	Co	Skład / Composition R <sub>c</sub> R <sub>0.2</sub> [%] [MPa] [MPa		R <sub>0,2</sub> [MPa]	Współczynnik sprężystości / coefficient of	HB	
	316L	Cu	$Ca_2P_2O_7$		• •	[GPa]	
1	100	-	-	666	89	15,627	51,9
2	reszta	-	10	734	150	18,365	74,3
3	reszta	4	-	873	87	11,258	47,5
4	reszta	eszta 4 10		745	145	21,1	63,15

#### TABELA 1. Wyniki badań wytrzymałościowych spieków ze stali 316L. TABLE 1. Results of mechanical tests of sintered 316L steel.

Badano wpływ zawartości modyfikatorów na zagęszczalność, właściwości mechaniczne oraz tribologiczne otrzymanych materiałów spiekanych. Gęstość względną spieków określano metodą wagową. Twardość oceniano metodą Brinella. Ocenę właściwości wytrzymałościowych przeprowadzono podczas próby ściskania statycznego na maszynie wytrzymałościowej INSTRON 8502 PLUS. Badania tribologiczne wykonano z wykorzystaniem symulatora tarcia stawu. Badano skojarzenie: pierścień-tarcza przy ruchu obrotowo-rewersyjnym. Częstotliwość ruchu wynosiła 1Hz, maksymalna prędkość poślizgu – v<sub>p max</sub>=0,018m/s. Obciążenie zadawane było w sposób odzerowo-tętniący. Maksymalna wartość nacisków p=0,8 kN. Przeciwpróbka w kształcie pierścienia wykonana była z litej stali 316L o analogicznym składzie chemicznym. Kontrolowana wartość szczeliny między tarczą i pierścieniem wynosiła 0,2mm. Badania przeprowadzono w środowisku karboksymetylocelulozy w temperaturze pokojowej. Czas trwania pojedynczego pomiaru wynosił 180min.

#### Wyniki badań i dyskusja

Na RYSUNKU 1 przedstawiono wyniki badań gęstości względnej próbek po procesie prasowania i spiekania. Można zaobserwować zróżnicowany wpływ zastosowanych modyfikacji na wartości zagęszczalności. Po procesie prasowania największą gęstość uzyskano dla wyprasek serii 4, co można tłumaczyć wpływem właściwości poślizgowych modyfikatorów. Natomiast po spiekaniu największą gęstością charakteryzowały się próbki z dodatkiem pirofosforanu wapnia (seria 2), co świadczy o tym, że podczas procesu spiekania miały miejsce reakcje, którym towarzyszyła intensywna dyfuzja.

Na RYSUNKU 2 pokazano struktury otrzymanych materiałów. Zdjęcie 1a przedstawia porowatą strukturę niemodyfikowanego spieku ze stali 316L (seria 1 - RYS.1a). W strukturze kompozytu z dodatkiem pirofosforanu wapnia (seria 2) widoczne są zmiany spowodowane dyfuzją składników modyfikatora do stali. Na granicach ziarn można zaobserwować wydzielenia nowych faz (RYS.2b), poza tym nastąpił wzrost zawartości fosforu w stalowej matrycy spieku. W przypadku próbki z 4% dodatkiem miedzi (seria 3) nie nastąpiła pełna dyfuzja miedzi do stali (RYS. 2c). Analiza składu chemicznego EDS wykazała wyższą koncentrację Cu na granicach ziarn. Struktura próbki 4 wykazała złożony wpływ dodatków podczas procesu spiekania. W porach spieku widoczne są pozostałości pirofosforanu wapnia, na granicach ziarn można zaobserwować pojedyncze wydzielenia nowych faz. Natomiast dyfuzja składników Ca2P2O7, szczególnie fosforu, w głąb ziarn stali była ograniczona przez dodatek miedzi.

Procesy te wpłynęły w istotnej mierze na właściwości mechaniczne otrzymanych materiałów (TABELA 1). Na RY-SUNKU 3 przedstawiono przykładową zależność naprężeń i odkształceń dla spieku serii 4 ze stali 316L z dodatkami modyfikującymi. Przebieg krzywej jest charakterystyczny with a frequency of 1Hz. The counterspecimen in shape of ring was made of bulk 316L steel. Controlled value of gap between sliding elements was in range of 0.2mm. The rings were loaded along their axis (maximum pressure  $p_{max}$ =0.8 kN). Tribological tests were carried on in lubricant conditions (2% KMC water solution). Duration of single tribological test was 180min.

#### **Results and discussion**

Results of relative density of obtained materials are shown in FIG.1. Various effects of used modifiers on compactibility were observed. Higher density was noticed after compaction for green samples of series 4, which can be explained by lubricating effect of additions. However, specimens of series 2 with calcium pyrophosphate were characterized by higher density after sintering. It means that reactions with intensive diffusion took place during sintering process.



RYS.1. Wpływ dodatków na zagęszczalność spieków ze stali 316L. FIG.1. The influence of additions on compactibility of 316L steel based composite.roscope – 400x, b)

SEM - 2000x.

Precipitations of new phases are visible on the grain borders (FIG.2b). Concurrently, increase of phosphorus contain in steel matrix of sinter was been noticed. Complete copper diffusion did not occur in case of series 3 sample. Chemical analysis results showed heightened concentration of copper on grain boundaries. Structure of series 4 specimen confirmed complex effect of additions during sintering process. Remains of calcium pyrophosphate are visible in sinters pores and single precipitations of new phases – on grain boundaries. Diffusion of addition elements, especially phosphorus, into steel matrix was limited by copper.

Described processes effected strongly on mechanical properties of obtained materials. Exemplary stress-strain curve of 316L+4%Cu+10%Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> composite (series 4) is presented on FIG.3. The stress-strain dependence acquired during static compression proved good plastic properties of porous sinters (FIG.3). Important mechanical parameters were estimated on the basis of received curves: compressive resistance R<sub>c</sub>, yield point R<sub>0.2</sub> and coefficient of elasticity (TABLE 1). The highest value of compression resistance was measured for samples with copper (series 3), whereas results of the yield strength as well as elasticity pointed at distinct strengthening effect due to phosphorus diffusion in specimens with addition of Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (series 2 and 4). Analysis of materials hardness confirmed phosphorus strengthening function in case of series 2 and 4.

Tribological tests also showed advantageous properties of produced materials. The significant decrease of friction coefficient values was observed in all investigated sinters (FIG.4) after the initial period of grinding. Best tribological



RYS.2. Mikrostruktura spieków na bazie stali 316L. FIG.2. Microstructure of sintered 316L steel.

dla materiału plastycznego. Na podstawie otrzymanych wykresów określono podstawowe parametry wytrzymałościowe badanych materiałów: wytrzymałość na ściskanie R<sub>c</sub>, umowną granicę plastyczności R<sub>0,2</sub> oraz współczynnik sprężystości (TABELA 1). Największą wytrzymałość na ściskanie otrzymano dla próbek z dodatkiem miedzi (seria 3). Natomiast wartości umownej granicy plastyczności i współczynnika sprężystości wskazują na wyraźny efekt umocnienia wskutek dyfuzji fosforu w próbkach z dodatkiem pirofosforanu wapnia (serie 2 i 4). Zanotowano prawie dwukrotny wzrost R<sub>0,2</sub> tych próbek w porównaniu z materiałami bez Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Badania twardości materiałów metodą Brinella potwierdziły umacniający wpływ fosforu do stali w przypadku próbek serii 2 i 4 (TABELA 1).

Również wyniki badań tribologicznych wskazują korzystne właściwości otrzymanych spieków. We wszystkich przypadkach po początkowym okresie dotarcia zaobserwowano znaczący spadek oporów ruchu. Szczególnie niskie wartości współczynnika tarcia i stabilny przebieg procesu zanotowano dla kompozytu serii 4 z dodatkiem miedzi i pirofosforanu wapnia.

#### Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że metoda metalurgii proszków pozwala na kształtowanie materiałów o zadanych cechach funkcjonalnych. Opracowany kompozyt na bazie stali a dodatkami miedzi i pirofosforanu wapnia charakteryzuje się zarówno dobrymi właściwościami mechanicznymi, jak też tribologicznymi.

#### Podziękowania

Praca finansowana w ramach projektu S/WM/1/07.

#### Piśmiennictwo

 Gierzyńska-Dolna M.: Problemy tribologiczne w endoprotezoplastyce, Inżynieria biomateriałów, 1997. Nr1.

[2] Hall R. M., Unsworth A.: Friction in hip prostheses, Biomaterials 18, 1017-1027 (1997).

[3] Marciniak J.: Biomateriały, Politechnika Śląska, Gliwice 2002.
[4] Disegi J.A., Eschbach L.: Stainless steel in bone surgery. Injury, Int. J. Care Injured 31 S-D2-6 (2000).

[5] Sumita M., Hanawa T., Teoh S.H.: Development of nitrogencontaining nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials – review. Materials Science and Engineering C 24 753-760 (2004).

[6] Amador D.R., Torralba J.M.: Study of PM alloyed steels with Ni–Cu prealloyed powders, Journal of Materials Processing Technology 143–144, 781–785 (2003).



RYS.3. Przykładowy wykres naprężenie-odkształcenie kompozytu 316L +4%Cu+10%Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. FIG.3. Exemplary stress-strain curve of 316L+4%Cu+10%Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> composite.



RYS.4. Wpływ modyfikatorów na wartości współczynnika tarcia spieków na bazie stali 316L. FIG.4. The influence of additions on friction coefficient value of 316L steel based composite.

properties and most stable process were perceived for composite material with both additions (series 4).

#### Conclusion

As obtained results show, it can be concluded that the powder metallurgy method allows to create materials with required functional features. Developed composite materials based on implant steel with additions of copper and calcium pyrophosphate characterized by good mechanical as well as tribological properties.

#### Acknowledgements

The work was supported by the Polish State Committee of Scientific Research № S/W/1/07.

#### References

[7] Grądzka-Dahlke M., Dąbrowski J.R., Dąbrowski B.: Struktura kompozytów na bazie stali implantacyjnej 316L z dodatkiem pirofosforanu wapnia, Inżynieria Biomateriałów 47-53, 39-42 (2005).

[8] Gonzalez B.M., Castro C.S.B., Buono V.T.L., Vilela J.M.C., Andrade M.S., Moraes J.M.D., Mantel M.J.: The influence of copper addition on the formability of AISI 304 stainless steel, Materials Science and Engineering A 343, 51-56 (2003).

[9] Kazior J.: Analiza czynników technologicznych decydujących o właściwościach spiekanych austenitycznych stali nierdzewnych, Politechnika Krakowska, Kraków 1994.

[10] Dąbrowski B., Grądzka-Dahlke M., Dąbrowski J.R.: Wpływ dodatku miedzi na wybrane właściwości spiekanych stali implantacyjnych 316L. Inżynieria Biomateriałów R.9, 58-60, 106-108 (2006).

#### PREKURSOROWE WŁÓKNA PAN DO OTRZYMYWANIA WŁÓKIEN WĘGLOWYCH DO ZASTOSOWAŃ MEDYCZNYCH

#### MACIEJ BOGUŃ

Katedra Włókien Sztucznych, Wydział Inżynierii i Marketingu Tekstyliów, Politechnika Łódzka e-mail: maciek.bogun@wp.pl

[Inżynieria Biomateriałów, 65-66, (2007), 23-27]

#### Wstęp

Jednym z materiałów, które znalazły szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach medycyny są kompozyty na bazie włókien węglowych. Są one stosowane w ortopedii i chirurgii urazowej m.in. w rekonstrukcjach stawu kolanowego i ścięgien Achillesa [1-3].

Modyfikacja włókien prekursorowych PAN poprzez wprowadzenie do ich tworzywa odpowiednich nanododatków stwarza możliwość otrzymania włókien węglowych charakteryzujących się nowymi dotąd nie spotykanymi właściwościami. Biokompozyt wytworzony z włókien węglowych zawierających takie nanododatki jak: hydroksyapatyt, krzemionkę, bądź montmorylonit może stać się alternatywą dla innych obecnie stosowanych materiałów w ortopedii i chirurgii urazowej. Za wykorzystaniem hydroksyapatytu jako związku biologicznie czynnego przemawia fakt, że jest to jeden z najbardziej rozpowszechnionych materiałów bioceramicznych [4], stosowanych m.in. na warstwy wierzchnie implantów tytanowych [5] oraz to, iż jest on bardzo zbliżony do części nieorganicznej tkanki kostnej [6]. Zastosowanie nanokrzemionki SiO<sub>2</sub> uwarunkowane jest szczególną rolą, jaką odgrywa krzem w tworzeniu się struktur kości, procesu ich wapnienia i regeneracji po złamaniach [7]. Stwierdzono bowiem, iż w miejscach złamań stężenie krzemu wzrasta kilkadziesiąt razy, a krzem uczestniczy w tworzeniu tkanki łącznej i chrząstek.

Podobne znaczenie jak krzemionka odgrywa montmorylonit, który jest glinokrzemianem warstwowym. O jego przydatności w medycynie, a w szczególności w ortopedii może świadczyć fakt, iż jest on źródłem obecności w nanokompozycie krzemu i magnezu. Stosowanie tego związku do celów medycznych potwierdzają doniesienia literaturowe. Montmorylonit został wykorzystany w przypadku otrzymywania biodegradowalnego polilaktydu, dając nanokompozyt o dobrych właściwościach mechanicznych i termicznych [8].

Tak więc włókna węglowe otrzymane z prekursorów zawierających w swojej budowie rozproszone biologicznie czynne nanododatki (hydroksyapatyt, krzemionkę, montmorylonit) przeznaczone będą do wytwarzania implantów posiadających w swojej budowie pierwiastki o działaniu osteokonduktywnym i/lub osteoproduktywnym.

Jednocześnie jak wiadomo włókna węglowe oprócz dobrych właściwości biologicznych powinny charakteryzować się wysoką wytrzymałością przy jednocześnie podwyższonej porowatości. Zarówno wytrzymałość jak i porowatość włókien węglowych uzależniona jest bezpośrednio od struktury włókien prekursorowych wytworzonej podczas ich zestalania i rozciągu [9].

#### PRECURSOR PAN FIBRES FOR OBTAINING CARBON FIBRES FOR MEDICAL USE

#### MACIEJ BOGUŃ

DEPARTMENT OF MAN MADE FIBRES, FACULTY OF ENGINEERING AND MARKETING OF TEXTILES, TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ E-MAIL: MACIEK.BOGUN@WP.PL

#### [Engineering of Biomaterials, 65-66, (2007), 23-27]

#### Introduction

One of the materials that found a broad use in many medical domains are composites made on a basis of carbon fibres. They are used in orthopedics and injury surgery, for example in reconstructions of knee joints and Achilles tendons [1-3].

Modification of the precursor PAN fibres by implementing special nano-additives creates possibility of obtaining carbon fibres characterized by new, so far unprecedent, properties. The biocomposite generated from carbon fibres containing such nano-additives as: hydroxyapatite, silica or montmorillonite can become an alternative for other currently used materials in orthopedics and injury surgery. The main reason for using hydroxyapatite as a biologically active compound is the fact that it is one of the most widespread bioceramic materials [4], used for example as the upper layer of the titanium implants [5] and that it is very similar to the inorganic part of the osseous tissue [6]. Using of nano-silica SiO<sub>2</sub> is conditioned by a special role that silicon plays in creation of bones' structure, the liming process and regeneration after breaking [7]. As it was stated, the concentration of silicon in the places of breaking increases a few dozen times, and silicon takes part in the creation of connective tissue and of cartilages.

Similar importance as silica plays monmorillonite which is laminar aluminosilicate. Its usefulness in medicine, especially in orthopedics, is showed by the fact that it is a source of silicon and magnesium in the nanocomposite. The use of this compound for medical purposes is confirmed by literature. Montmorillonite was used in case of obtaining the biodegradable polylactide, giving nanocomposite with good mechanical and thermal properties [8].

So the carbon fibres obtained from precursors containing in its structure dissipated biologically active nano-additives (hydroxyapatite, silica, montmorillonite) will be assigned for making implants having in its structure elements with osteoconductive and/or osteo-productive properties.

At the same time, as it is known, carbon fibres, apart from good biological properties, should be characterized by high tenacity and increased porosity. These both properties are dependent directly on the structure of the precursory fibres created during its solidification and drawing [9].

The aim of this work is the determination of the influence of presence in the spinning solutions of three different nano-additives on its rheological properties and on the porous structure and the tenacity properties of precursory PAN fibres obtained from such solutions. The fibres were formed in the optimum conditions that were described in the work [9].

. . . . . . . . . . . . . . . .

Celem niniejszej pracy jest określenie wpływu obecności w roztworach przędzalniczych trzech różnych nanododatków na ich właściwości reologiczne oraz na strukturę porowatą, właściwości wytrzymałościowe uzyskanych z takich roztworów prekursorowych włókien PAN. Włókna formowano w optymalnych warunkach wytypowanych w pracy [9].

#### Materiały i metody badawcze

#### Charakterystyka polimeru i nanododatków

Polimerem stosowanym do sporządzania roztworów przędzalniczych był terpolimer poliakrylonitrylu o nazwie handlowej Mavilon (węgierskiej firmy Zoltek). Skład terpolimeru (podany przez producenta) wynosił:

- 93-94% wagowych merów akrylonitrylu;
- 5-6% wagowych merów akrylanu metylu;
- ok. 1% wagowych merów alilosulfonianu sodu.

Lepkość istotną wyznaczono w DMF-ie w temperaturze 20°C przez ekstrapolację do zera wartości lepkości zredukowanych. Oznaczona wartość wynosiła [ŋ]=1,29dl/g.

Stosowany terpolimer charakteryzuje się średnią wartością ciężaru cząsteczkowego wynoszącą 295299 [g/mol] oraz wagowo średnim ciężarem cząsteczkowym wynoszącym 95667 [g/mol], a indeks polimolekularności wynosi Mw/Mn=3,1.

Jako nanododatek stosowano krzemionkę koloidalną [SiO<sub>2</sub>] produkt handlowy firmy Arco o rozmiarach rzędu 200–1000nm.

Drugim ze stosowanych nanododatków był montmorylonit o nazwie handlowej Nanomer PGW firmy Nanocor. Rozmiary płytek wynosiły 200x300nm, a odległość międzywarstwowa około 2,3nm.

Trzeci ze stosowanych w pracy nanododatków stanowił hydroksyapatyt [Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>] pochodzenia zwierzęcego wytworzony w Katedrze Ceramiki Specjalnej.

#### Metodyka badań

Do oznaczenia właściwości reologicznych roztworów przędzalniczych stosowano reometr rotacyjny Rheotest RV. Pomiary przeprowadzono w zakresie szybkości ścinania 0,2–1,31·10<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> oraz w zakresie naprężeń ścinających 12-3·10<sup>3</sup>N/m<sup>2</sup> w temperaturze 20°C, przy użyciu cylindra "H". Parametry reologiczne n i k wyznaczono na podstawie krzywych płynięcia przedstawionych w układzie logarytmicznym, bez uwzględniania zakresu naprężenia ścinającego poniżej 10 działek odczytu.

Wytrzymałość właściwa włókien została wyznaczona zgodnie z normą PN-EN ISO 5079:1999

Do oceny porowatości włókien wykorzystano metodę porozymetrii rtęciowej stosując porozymetr Carlo-Erba sprzężony z systemem komputerowym, co umożliwiło oznaczenie całkowitej objętości por, udziału procentowego por o wymiarach z zakresu 5–7500nm oraz całkowitej powierzchni wewnętrznej por.

Analiza cech makroskopowych struktury oraz rozmieszczenia nanododatku na powierzchni włókien. Badania wykonano przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego SEM firmy JSM 5400 JEOL z analizatorem dyspersji energii charakterystycznego promieniowania EDX LINK ISIS firmy OXFORD INSTRUMENTS.

#### Dyskusja wyników

Od charakterystyki roztworów przędzalniczych, obecności w nich nanododatków, jak i warunków wytwarzania włókien, uzależniona jest struktura i właściwości włókien z nanokompozytu PAN [9].

#### Materials and research methods

#### Characteristics of polymers and nano-additives

The polymer used for making the spinning solutions was the terpolymer polyacrylonitrile with the commercial name Mavilon (made by Hungarian company Zoltek). The composition of the terpolymer (given by the manufacturer) was: - 93-94% of weighted mers of acrylonitrile;

- 5–6% of weighted mers of acrylan of metyl;

- about 1% of weighted mers of alilosulfonian of sodium.

The significant viscosity was determined in DMF in the temperature of 20°C by extrapolation to zero of the values of reduced viscosity. The motified value was  $[\eta]=1,29dl/g$ .

The used terpolymer is characterized by medium value of the molecular weight of 295299[g/mol] and weighted medium molecular weight of 95667[g/mol], and the index of polimolecularity is Mw/Mn=3,1.

As a nano-additive the coloidal silica was used  $[SiO_2]$ , the commercial product of Arco company with dimensions at a level of 200–1000 nm.

The second used nano-additive was montmorillonite with a commercial name Nanomer PGW, produced by Nanocor company. The dimensions of plates was 200x300 nm, and the distance between layers was about 2,3nm.

The third used nano-additive was hydroxyapatite  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$  of animal origin produces in the Institute of Special Ceramics.

#### Methodics of research

For determination of rheological properties of spinning solutions the rotary rheometer Rheotest RV was used. The measurements were taken at a range of coagulation speed of  $0,2-1,31\cdot10^3$ s<sup>-1</sup> and at a range of coagulation stress of  $12-3\cdot10^3$ N/m<sup>2</sup> in the temperature of  $20^\circ$ C, using cylinder "H". The rheological properties 'n' and 'k' were determined on the basis of flow curves presented in the logarytmic system, without taking into account of the range of coagulation stress below 10 scale intervals.

The tenacity of fibres was determined in accordance with PN-EN ISO 5079:1999 norm.

For evaluation of porosity of fibres the mercury porosimetry method was used. The porosimeter Carlo-Erba connected with the computer system was used, what enabled the determination of total volume of pores with dimensions of the range of 5–7500nm and the total inner surface of pores.

The analysis of the macroscopic structure properties and the distribution of nano-additives and the surface of fibres was performed with the usage of the electron scanning microscope SEM made by JSM 5400 JEOL company together with the energy dispersion analyser of characteristic radiation EDX LINK ISIS made by Oxford Instruments company.

#### **Discussion of results**

The structure and properties of fibres of nanocomposite PAN [9] are dependent on the characteristics of the spinning solutions, on the presence of nano-additives the spinning solution and on the conditions of fibre forming process.

Together with implementing the nano-additives to the spinning solution there is connected the deepening of the non-Newton characteristics of the fluid (which is confirmed by the decrease of the rheological parameter 'n') and increase of the effect of rarefaction by shearing (increase of the rheological parameter 'k') (TABLE 1, FIG.1).

With the presence of the nanoparticles in the system there is also connected the course of phenomena connected Z wprowadzeniem do roztworu przędzalniczego nanododatków związane jest pogłębienie nienewtonowskiego charakteru płynu (o czym świadczy zmniejszenie się parametru reologicznego "n") oraz zwiększenie efektu rozrzedzenia ścinaniem (wzrost parametru reologicznego "k") (TABELA 1, RYS.1).

Z obecnością w układzie nanocząstek związany jest także przebieg zjawisk związanych z solwatacją, tłumaczący mechanizm rozrzedzenia ścinaniem. Obecność nanokrzemionki ułatwia bowiem stopniowe zdzieranie otoczki solwatacyjnej przy wzroście szybkości ścinania, z czym związane jest zmniejszanie tarcia wewnętrznego układu. Efekt ten w przypadku montmorylonitu może być słabszy, natomiast z obecnością jego warstw pomiędzy makrocząsteczkami poliakrylonitrylu związane jest na pewno osłabienie oddziaływań polimer – rozpuszczalnik. W przypadku hydroksyapatytu na oddziaływania te wpływa także obecność w układzie nanocząstek, które ze względu na swój hydrofilowy charakter nie wykazują kompatybilności z rozpuszczalnikiem.

Z analizy krzywych rozkładu por w funkcji ich promienia (RYS.2) wynika, iż wprowadzenie do włókien nanododatków (poddanych ultradźwiękowemu rozbijaniu aglomeratów przed wprowadzeniem do roztworu przędzalniczego) w ilości 3% nie zmienia charakteru struktury porowatej, a jedynie wpływa na wartość całkowitej objętości por, która jest nieznacznie niższa w przypadku włókien zawierających nanododatki (w porównaniu do włókien bez nanododatku) i kształtuje się na poziomie 0,30-0,37cm<sup>3</sup>/g (TABELA 2). Przy czym najniższą wartością całkowitej objętości por odznaczają się włókna zawierające w swojej budowie rozpro-

22% roztwór przędzalniczy PAN / 22% spinning solution of PAN	Parametry <i>n</i> i <i>k</i> po 24h od sporządzenia / Parameters <i>n</i> and <i>k</i> after storage for 24 h		
	n	k	
bez nanododatku / without nano-additive	0,964	27,5	
z 3% udziałem montmorylonitu na polimer / with 3% fraction of montmorillonite per polymer	0,953	29,9	
z 3% udziałem SiO <sub>2</sub> na polimer / with 3% fraction of SiO <sub>2</sub> per polymer	0,955	33,3	
z 3% udziałem hydroksyapatytu na polimer / with 3% fraction of hydroxyapatite per polymer	0,955	32,4	

TABELA 1. Właściwości reologiczne 22% roztworów poliakrylonitrylu w dimetyloformamidzie z udziałem poszczególnych nanododatków. TABLE 1. The rheological properties of the 22% solution of polyacrylonitrile in dimetylformamid with the fraction of different nano-additives.



RYS.1. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla roztworu 22% PAN w DMF bez nanododatku oraz z udziałem 3% montmorylonitu, nanohydroksyapatytu i nano SiO<sub>2</sub>. FIG.1. Relationship of the coagulation stresses as a function of the coagulation speed for 22% PAN solution in DMF without nano-additive and with 3% share of montmorillonite, nano-hydroxyapatite and nano-silica.

szony nanododatek montmorylonitu. Jednakże uzyskiwany poziom tego wskaźnika pozwala zaliczyć wszystkie otrzymane rodzaje włókien to grupy włókien o podwyższonej porowatości. Podobnie jak w przypadku całkowitej objętości por wprowadzenie do tworzywa włókien PAN nanododatków spowodowało obniżenie powierzchni wewnętrznej por z poziomu 33,86m²/g do poziomu 19,34m²/g w przypadku włókien zawierających montmorylonit.

Wprowadzenie do tworzywa włókien poszczególnych nanododatków spowodowało także obniżenie właściwości wytrzymałościowych. Najmniejszy spadek wytrzymałości właściwej w porównaniu do włókien bez nanododatku zaznacza się w przypadku włókien zawierających nanohydroksyapatyt, co może być spowodowane przebudową struktury parakrystalicznej w strukturę stricte krystaliczną, co wykazano w pracy [10]. Największym spadkiem wytrzymałości właściwej około 11cN/tex w porównaniu do włókien bez nanododatku odznaczają się włókna zawierające montmorylonit. Jest to spowodowane najprawdopodobniej słabszą zdolnością do orientacji wzdłuż osi włókna płytek, bądź pakietów montmorylonitu (o rozmiarach mikrometrycznych), a tym samym możliwości tworzenia się dość dużych aglomeratów nanododatku. with solvation, which explains the mechanism of the effect of rarefaction by shearing. The presence of nano-silica facilitates the gradual tearing off of the solvation envelope with the increase of coagulation speed, with which there is connected also the decrease in inner friction of the system. This effect in the case of montmorillonite can be weaker, however with the presence of its layers among the macromolecules of polyacrylonitrile there is connected the decrease of interaction between polymer and the solvent. In the case of hydroxyapatite the presence of nano-particles in the system, that due to its hydrofile characteristics do not show the compatibility with the solvent, influences also on these interactions.

From the analysis of the curves of the distribution of pores as a function of its radius (FIG. 2) results that the implementation of nano-additives to fibres (made subject to ultrasound breaking of aglomerates before its implementation to the spinning solution) in the amount of 3% does not change the character of porous structure, and only influences the value of total volume of pores, that is slightly lower in the case of fibres containing nano-additives (in comparison with fibres without nano-additive) and is riding at a level of 0,30-0,37cm<sup>3</sup>/g (TABLE 2).

Symbol próbki / Symbol sample	Temp. k.k. / Temp. [ºC]	Wyciąg filierowy / As spun- draw-out ratio [%]	Rozciąg całkowity / Total draw ratio [%]	Całkowita objętość por / Total volume of pores [cm³/g]	Powierzchnia wewnętrzna / Total pore surface [m²/g]	Wytrzymałość właściwa / Tenacity [cN/tex]					
PMU 4	25	+10	649,61	0,30	19,34	29,26					
UH 3	25	+10	885,35	0,35	26,31	33,10					
PSU 3	25	+10	761,47	0,37	20,22	31,02					
PW 2	25	+10	437,35	0,39	33,86	40,80					
PMU 4 - włókn UH 3 - włókna PSU 3 - włókna PW 2 - włókna	PW 2       25       +10       437,35       0,39       33,86       40,80         PMU 4 - włókna PAN zawierające 3% montmorylonitu / PAN fibres containing 3% of montmorillonite       UH 3 - włókna PAN zawierające 3% hydroksyapatytu / PAN fibres containing 3% of hydroxyapatite       PSU 3 - włókna PAN zawierające 3% krzemionki / PAN fibres containing 3% of silica										

TABELA 2. Charakterystyka struktury porowatej i właściwości wytrzymałościowych włókien PAN. TABLE 2. Characteristics of the porous structure and tenacity propertices of PAN fibres.

W oparciu o przedstawione w pracy [9] mappingi wykonane przy użyciu mikroanalizy rentgenowskiej, można sądzić, iż na powierzchni badanych włókien, oprócz obszarów z równomiernym rozmieszczeniem nanododatku, występują fragmenty o większym jego zagęszczeniu, co może świadczyć o występującym sporadycznie zjawisku aglomeryzacji, pomimo zastosowania ultradźwiękowego procesu rozpraszania nanododatków.

#### Podsumowanie

Wprowadzenie nanocząstek w niewielkim stopniu pogłębia nienewtonowskie zachowanie się płynu oraz powoduje znaczący wzrost parametru reologicznego k. Efekt ten jest największy dla roztworów zawierających nanocząstki hydroksyapatytu i SiO<sub>2</sub> niż dla roztworów z modyfikowanym montmorylonitem.

Wprowadzenie do tworzywa włókien nanododatków spowodowało nieznaczne obniżenie całkowitej objętości por, przy jednoczesnym zachowaniu charakteru wytworzonej struktury porowatej w porównaniu do włókien bez nanododatku.

W przypadku wszystkich włókien uwidacznia się również spadek właściwości wytrzymałościowych w porównaniu do włókien bez nanododatku, jednakże poziom wytrzymałości właściwej jest na odpowiednim poziomie umożliwiającym przeprowadzenie procesu karbonizacji. The lowest value of total volume of pores characterises fibres containing in its structure the dissipated nano-additive of montmorillonite. However the obtained level of this index allows us to rate all the obtained fibres among the group of fibres with increased porosity. Similarly as in case of total volume of pores, the implementation of nano-additives into PAN fibres forming material caused the decrease in the total surface of pores from the level of 33,86m<sup>2</sup>/g to the level of 19,34m<sup>2</sup>/g in case of fibres containing montmorillonite.

Implementation to the fibre forming material of individual nano-additives cause also decrease in tenacity properties. The lowest decrease of tenacity in comparison to fibres without nano-additive was noticed in case of fibres containing hydroxy-apatite, which can be caused by the rebuilding of the paracrystalic structure into the crystalic structure, which was shown in the work[10]. The highest decrease of tenacity – about 11cN/tex in comparison to fibres without nano-additive – was noticed in case of fibres containing montmorillonite. It is most probably caused by weaker ability of plates or packets (at macrometric dimensions) of montmorillonite to orientate along the axis of fibre, and at the same time the possibility of forming of big aglomerates of nano-additive.

On the basis of the mappings presented in the work [9] made with the use of X-ray microanalysis, one can judge that on the surface of the fibres under consideration apart from places with even distribution of nano-additives there are also fragments with its higher density, what can show a rarely occuring phenomenon of aglomerization, despite using ultrasound dissipation process of nano-additives.



RYS.2. Zależność udziałów procentowych por w funkcji ich promienia dla włókien zawierających 3% nanododatków oraz włókien bez nanododatku.

FIG.2. Relationship of the percentage share of pores as a function of their radius for fibres containing 3% of nano-additives and for fibres without nano-additive.

Przedstawione wyniki stanowią fragment Rozprawy Doktorskiej dotyczącej opracowania warunków wytwarzania nowej generacji prekursorowych włókien PAN z nanododatkami ceramicznymi.

#### Podziękowania

Praca realizowana w ramach Grantu promotorskiego 3T08E03328.

Praca powstała przy współpracy z Fundacją na rzecz Nauki Polskiej.

#### Piśmiennictwo

#### References

[1] A.C.Campbell, P.S.Rae, Ann. R. Coll. Surg. Engl. 77, (1995), 349

[2] A.Górecki, W.Kuś, S.Błażewicz, A.Powroźnik, Chir. Narz. Ruchu Ortop. Pol. LV (2), (1990), 131

[3] G.Hehl, L.Kinzl, R.Reichel, Chirurg. 68, (1997), 1119

[4] K de Groot, Review. Ceramics International 19,(1993), 363

[5] A.Stoch, E.Długoń, W.Jastrzębski, B.Trybalska, T.Wierzchoń, Inżynieria Biomateriałów, 38-43, (2004), 16

[6] M.Szafran, E.Boryk, M.Bereza, P.Parzuchowski, Inzynieria Biomateriałów, 38-43, (2004), 150

[7] T.Peltola, M.Jokinen, S.Veittola, H.Rahiala, A.Yli-Urpo, Biomaterials 22, 589-598, (2001)

[8] M.A.Paul, M.Alexandre, P.Degee, C.Hernist, A.Rulmont, P.Dubois, Polymer 44, 443-50, (2003)

[9] M.Boguń Rozprawa Doktorska "Nowej generacji prekursorowe włókna PAN z nanododatkami ceramicznymi"

[10] T.Mikołajczyk, S.Rabiej, M.Boguń J App Polym Sci 101, (2006), 760.

#### Summary

Implementation of nano-particles slightly deepens the Newton-like behaviour of fluid and causes significant increase of the rheological parametr 'k'. This effect is more significant for solutions containing nano-molecules of hydroxyapatite and  $SiO_2$  than for solutions with modified montmorillonite.

Implementation of nano-additives to the fibre forming material caused slight decrease of the total volume of pores, and at the same time preservation of the character of the porous structure in comparison to fibres without nano-additive.

In case of all fibres there appears also decrease of tenacity properties in comparison to fibres without nano-additive, however the level of tenacity is at an appropriate level, which enables the process of carbonization.

The presented results make up a fragment of the PhD thesis concerning the study on conditions of forming the new generation precursory PAN fibres with ceramic nano-additives.

#### Acknowledgments

This research work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education as the research project 3T08E03328.

This research work was sponsored by the Foundation for Polish Science whose grand holder is Maciej Boguń M.Sc., Eng.

• • • • • • • • • • • • • • • •

#### WSTĘPNE PRÓBY WYTWARZANIA PREKURSOROWYCH WŁÓKIEN POLIAKRYLONITRYLOWYCH ZAWIERAJĄCYCH NANOSREBRO

TERESA MIKOŁAJCZYK, GRZEGORZ SZPARAGA

Katedra Włókien Sztucznych, Wydział Inżynierii i Marketingu Tekstyliów, Politechnika Łódzka. e-mail: mikolter@mail.p.lodz.pl, grzegorz.szparaga@gmail.com

#### [Inżynieria Biomateriałów, 65-66, (2007), 28-32]

#### Wstęp

Zastosowanie nanotechnologii w wytwarzaniu prekursorowych włókien poliakrylonitrylowych stwarza możliwość znacznego zwiększenia funkcyjności otrzymanych z takiego prekursora włókien węglowych.

Z prac dotyczących otrzymywania nanokompozytowych włókien poliakrylonitrylowych wynika, iż w wyniku wprowadzenia do tworzywa prekursorowych włókien PAN odpowiednich nanododatków możliwe jest nadanie włóknom węglowym nowych właściwości, niespotykanych do tej pory w tej grupie materiałów [1,2]. W przypadku zastosowania nanokompozytu z hydroksyapatytem możliwe jest nadanie włóknom węglowym właściwości osteokonduktywnych i osteoproduktywnych, związanych z obecnością takich pierwiastków jak wapń i fosfor [3]

Przewiduje się, iż włókna zawierające nanododatek srebra stosowane będą po procesie karbonizacji do wytwarzania implantów wykazujących działanie antybakteryjne.

Wprowadzenie do tworzywa prekursorowych włókien PAN nanosrebra związane jest z powszechnie znanym antybakteryjnym działaniem srebra i z chęcią nadania włóknom węglowym, przeznaczonym do otrzymywania implantów medycznych, właściwości antybakteryjnych. Jak wiadomo zakażenia powstałe w miejscu wprowadzenia implantów, są jednym z głównym problemów trapiących współczesną medycynę, powodującym liczne powikłania pooperacyjne oraz przedłużającym czas rehabilitacji pacjentów. Dlatego też, przypuszcza się, iż otrzymanie materiałów węglowych o działaniu antybakteryjnym, pozwoli na stworzenie nowej generacji implantów medycznych w pełni resorbowalnych w tkankach, obniżających ryzyko powikłań pooperacyjnych, które wynika z możliwości kolonizacji bakterii w okolicach wszczepu.

#### Materiały i metody badawcze

Do sporządzania roztworów przędzalniczych PAN w dwumetyloformamidzie (DMF) stosowano kopolimer trójskładnikowy poliakrylonitrylu produkcji węgierskiej firmy Zoltek. Lepkość istotna kopolimeru wyznaczona w temperaturze 20°C w DMF-ie wynosiła 1,29dl/g.

Polidyspersyjność wyznaczono metodą chromatografii żelowej i wynosiła Mw/Mn=3,1 (badania wykonano w Instytucie Biopolimerów i Włókien Chemicznych w Łodzi). Nanododatki:

Nanosrebro – produkt handlowy firmy Aldrich o numerze asortymentowym 576832. Rozmiar ziaren nanododatku – poniżej 100nm.

Krzemionka z nanocząstkami srebra – produkt handlowy firmy POCH S.A. o numerze asortymentowym M00064458.

#### PRELIMINARY TRIALS OF PRODUCING PRECURSOR POLYACRYLONITRILE FIBRES CONTAINING NANO-SILVER

#### TERESA MIKOŁAJCZYK, GRZEGORZ SZPARAGA

DEPARTMENT OF MAN MADE FIBRES, FACULTY OF ENGINEERING AND MARKETING OF TEXTILES, TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ E-MAIL: MIKOLTER@MAIL.P.LODZ.PL, GRZEGORZ.SZPARAGA@GMAIL.COM

#### [Engineering of Biomaterials, 65-66, (2007), 28-32]

#### Introduction

The use of nanotechnology in producing precursory polyacrylonitrile fibres creates possibility of significant increase of functionality of carbon fibres obtained from such precursor.

From the works concerning producing of nano-composite polyacrylonitrile fibres results that as a result from implementing appropriate nano-additives into the precursory PAN fibre forming material it is possible to give to the carbon fibres new properties, so far unprecedent in this group of materials [1,2]. In case of nano-composite with hydroxyapatite it is possible to give the carbon fibres osteoconductive and osteoproductive properties, connected with the presence of such elements as calcium and phosphorus [3].

It is predicted that fibres containing nano-additive of silver will be used after the carbonization process for producing implants showing antibactirial action.

Implementation of nano-silver into the precursory PAN fibre forming material is connected with commonly known antibacterial action of silver and with the will of giving the carbon fibres, destined for producing medical implants, the antibacterial properties. As it is known the infections that happen in place of implementing of implants are one of the main problems that trouble current medicine, that cause many complications after operations and extending time of rehabilitation of patients. That is why it is presumed that obtaining carbon materials with antibacterial action will enable the creation of new generation of medical implants fully resorbable in tissues, that decrease the threats of complications after operations, that results from the possibility of colonization of bacterias in the surrounding of the implant.

#### Materials and research methods

The ternary copolymer of polyacrylonitrile (produced by Hungarian company Zoltek) was used for preparation of the PAN spinning solutions in dimethylfomamid (DMF). The significant viscosity of the copolymer determined in 20°C in DMF was 1,29dl/g.

Polydispersion was determined using the gel chromatography method and was equal to Mw/Mn=3,1 (the research was made in the Institute of Biopolymers and Chemical Fibres in Łódź).

Nanoadditives:

Nano-silver – commercial product of Aldrich company with number 576832. The size of grains of nano-additive – lower than 100nm.

Silica with nano-particles of silver – commercial product of POCH S.A. company with number M00064458.

Włókna formowano metodą z roztworu na mokro przy zastosowaniu przędzarki wielkolaboratoryjnej umożliwiającej stabilizację parametrów technologicznych na założonym poziomie oraz ciągłą ich kontrolę. Jako roztworów przędzalniczych użyto 22% roztworów poliakrylonitrylu w DMF-ie zawierających 5% nanosrebra. Nanosrebro było poddawane działaniu ultradźwięków w czasie jednej godziny w płuczce ultradźwiękowej Polsonic 3 o mocy 2x160W i o częstotliwości 40kHz, w postaci zawiesiny w DMF. Tak przygotowaną zawiesinę wprowadzono do roztworu przędzalniczego w trakcie jego sporządzania.

Do formowania stosowano dyszę przędzalniczą 240 otworową o średnicy otworków 0,08mm. Proces zestalania włókien przeprowadzono w kąpieli zawierającej wodny roztwór DMF-u o stężeniu 60% o temperaturze 20°C, przy wyciągu filierowym -50%. Proces rozciągu realizowano dwuetapowo: w kąpieli plastyfikującej (zawierającej wodny roztwór DMF o stężeniu 50%) oraz w atmosferze przegrzanej pary wodnej (temperatura 135°C).

Właściwości reologiczne roztworów przędzalniczych określono przy użyciu reometru rotacyjnego Rheotest RV z wykorzystaniem cylindra "H". Pomiary przeprowadzono w zakresie szybkości ścinania 0,2–1,31·10<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> oraz w zakresie naprężeń ścinających 12-3·10<sup>3</sup>N/m<sup>2</sup> w temperaturze 20°C.

Wytrzymałość właściwą przy zerwaniu wyznaczano dla wiązki włókien według Normy Polskiej PN-EN-ISO-268:1997, przy użyciu maszyny wytrzymałościowej typu Instron.

Porowatość włókien oznaczono metodą porozymetrii rtęciowej stosując porozymetr Carlo-Erba sprzężony z systemem komputerowym, umożliwiający oznaczenie całkowitej objętości por, udziału procentowego por o rozmiarach z zakresu 5–7500nm oraz całkowitej powierzchni wewnętrznej por.

Rozmieszczenie nanododatku srebra na powierzchni włókien oceniono na podstawie obrazów wykonanych przy pomocy mikroskopu skaningowego SEM firmy JSM 5400 z analizatorem dyspersji energii charakterystycznego promieniowania EDX LINK IBIS firmy OXFORD INSTRUMENTS.

Sorpcja pary wodnej została oznaczona w warunkach 100% wilgotności względnej powietrza, zgodnie z Polska Normą PN-71/P-04653

Retencję wody oznaczano wykorzystując wirówkę laboratoryjną, co umożliwiło mechaniczne usunięcie wody z włókien w procesie odwirowania, z przyspieszeniem 10tys. m/s<sup>2</sup>. Wartość retencji została wyznaczona poprzez odniesienie masy wody pozostałej we włóknie po odwirowaniu do masy włókna wysuszonego w temperaturze 90°C.

#### Dyskusja wyników

Na podstawie uzyskanych krzywych płynięcia 22% roztworów poliakrylonitrylu zawierających nanododatek jak i bez nanododatku (RYS.1) można stwierdzić, iż roztwory te są cieczami nienewtonowskimi rozrzedzonymi ścinaniem bez granicy płynięcia. Wprowadzenie do roztworu przędzalniczego nanosrebra w niewielkim stopniu pogłębia nienewtonowskie zachowanie się płynu, o czym świadczy nieznaczne obniżenie parametru reologicznego n (TABELA 1). Jednocześnie następuje wzrost parametru reologicznego k (świadczącego o tzw. "konsystencji" roztworu).

Na podstawie analizy właściwości mechanicznych (TABELA 2) otrzymanych włókien można stwierdzić, iż wytrzymałość włókien zawierających nanosrebro jest niższa w porównaniu do włókien PAN nie zawierających nanododatku – próbka F-51. Fibres were formed using the wet spinning solution method with the use of large-laboratory spinning frame that enables to stabilize the technological parameter at an assumed level and its constant control. As spinning solutions, the solutions of 22% of polyacrylonitrile in DMF containing 5% of nano-silver were used. Nano-silver was subject to the action of ultrasounds in 1h time in the ultrasonic kettle Polsonic 3 with power 2x160W and frequency of 40 kHz, in the form of suspension in DMF. Suspension prepared in such way was inserted into the spinning solution during its preparation.

The spinning nozzle with 240 holes and with the diameter of holes of 0,08mm was used to forming of fibres. The process of solidification of fibres was performed in the bath containing water solution of DMF at 60% concentration, the temperature was 20°C and the asspundraw-out ratio was -50%. The process of extension of fibres was realised in two stages: in a plastifying bath (containing water solution of DMF at 50% concentration) and in the atmosphere of overheated steam (temperature of 135°C).

The rheological properties of the spinning solutions were determined by using the rotary rheometer Rheotest RV with the use of cylinder 'H'. The masurements were taken in the range of coagulation speed of  $0,2-1,31\cdot10^3s^{-1}$  and in the range of coagulation stress of  $12-3\cdot10^3N/m^2$  in temperature of  $20^\circ$ C.

The tenacity at break was determined for a bundle of fibres according to the Polish Norm PN-EN-ISO-268:1997, with the use of Instron strength machine.

The porosity of fibres was determined using the mercury porosimetry method with the use of Carlo-Erba porosimeter connected with the computer system, enabling the determination of total volume of pores, the percentage share of pores with dimension from the range of 5–7500nm and the total inner surface of pores.

The distribution of silver nano-additive at the surface of fibres was determined on the basis of pictures taken with the use of scanning microscope SEM made by JSM 5400 company with the analyser of dispersion of the characteristic radiation EDX LINK IBIS made by Oxford Instruments company.

Sorption of steam was determined in conditions of 100% of relative humidity of air according to the Polish Norm PN-71/P-04653.

Water retention was determined using the test-tube centrifuge, what enabled the mechanical removal of water from fibres in the process of centrifugation with acceleration of 10th. m/s<sup>2</sup>. The value of retention was determined by relation of mass of water left in the fibre after centrifugation to the mass of fibre dried in temperature of 90°C.

#### **Discussion of results**

On the basis of obtained curves of flow of 22% solution of polyacrylonitrile containing nano-additive and withou nano-additive (FIG.1) it was found that these solutions are non-Newtonic fluids diluted by coagulation without the flow limit. The implementation of nano-silver to the spinning solution slightly deepends the non-Newtonic behaviour of fluid, which is proved by slight decrease of the rheological parameter 'n' (TABLE 1). At the same time the rheological parameter 'k' increases (which shows the 'concistence' of the solution).

On the basis of the analysis of mechanical properties (TABLE 2) of the obtained fibres one can state that tenacity of fibres containing nano-silver is lower in comparison to PAN fibres without nano-additive – sample F-51.



RYS.1. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla stosowanych roztworów przędzalniczych.

FIG.1. The relation of the coagulation stress as a function of coagulation speed for the spinning solutions under consideration.

Spowodowane może to być stwierdzoną, niższą podatnością na deformację włókien nanokompozytowych w drugim etapie rozciągu, wynikającą prawdopodobnie z obecności w tworzywie niewłóknotwórczych nanododatków. Ponadto można również zauważyć, iż w przypadku włókien z nanokompozytu PAN wyższą wytrzymałością odznaczają się włókna o symbolu PAN S zawierające nanododatek srebra w porównaniu do włókien zawierających nanododatek krzemionki z przyłączonym srebrem (PAN P). Analizując wartość wydłużenia przy zerwaniu otrzymanych włókien można zauważyć, iż włókna z nanokompozytu wykazują większą o prawie 3% wartość wydłużenia przy zerwaniu.

Oznaczenie właściwości sorpcyjnych oraz retencji wody przeprowadzono ze względu na związek tych wskaźników z porowatością włókien. Wiadomo bowiem [4], że sorpcja wilgoci w 65% RH jest związana głównie z rodzajem tworzywa włókna, wartość sorpcji wilgoci w 100% RH jest związana przede wszystkim z obecnością we włóknie por małych i średnich. Natomiast za retencje wody odpowiada obecność por dużych i bardzo dużych z początkowego zakresu tego przedziału.

Analizując właściwości sorpcyjne otrzymanych włókien z nanokompozytu PAN można zauważyć, iż charakteryzują się one zbliżonymi wartościami sorpcji wilgoci jak i retencji wody (TABELA 2).

Na podstawie analizy struktury porowatej badanych włókien można stwierdzić, iż wprowadzenie do tworzywa włókien nanododatków spowodowało obniżenie całkowitej objętości por oraz powierzchni wewnętrznej (TABELA 2). Z wprowadzeniem do tworzywa włókien nanododatków, nieznacznej zmianie uległa struktura porowata włókien, przejawiająca się niewielkim obniżeniem udziału procentowego por z zakresu por dużych (RYS.2, TABELA 3).

Stwierdzenie obecności nanododatku we włóknach oraz ocenę równomierności jego rozłożenia na powierzchni włókien umożliwiła mikroanaliza rentgenowska SEM + EDS.

W oparciu o przeprowadzone badania stwierdzono, iż oprócz charakterystycznej dla tworzywa włókna obecności węgla, we włóknie występuje również srebro.

22% roztwór przędzalni- czy PAN /	Parametry n i k 24h od sporządzenia / Parameters <i>n</i> and <i>k</i> after storage for 24h				
22% spinning solution of PAN	n	К			
bez nanododatku without nano-additive	0,9772	24,257			
+5% nanosrebra +5% nano-silver	0,9751	26,429			

TABELA 1. Właściwości reologiczne roztworów poliakrylonitrylu w dimetyloformamidzie bez nanododatków oraz z nanosrebrem. TABLE 1. The rheological properites of solutions of polyacrylonitrile in DMF without nano-additives and with nano-silver.

It can be caused by the stated lower susceptibility for deformations of nano-composite fibres in second stage of drawing, resulting probably from the presence of non-fibre-forming nano-additives in the fibre forming material. What is more, it can be also noticed that in case of nano-composite PAN fibres, higher tenacity characterizes fibres with nano-additive of silver (PAN S) in comparison to fibres with nano-additive of silica with attached silver (PAN P). While analysing the elongation at break of the obtained fibres it can be noticed that fibres of nano-composite show almost 3% higher values of elongation at break

The determination of sorption properties and retention of water was done due to the connection of these indices with porosity of fibres. It is known [4] that sorption of humidity in 65% RH is connected mainly with the type of fibre material, soprtion of humidity in 100% of RH is connected mainly with presence of small and medium pores in fibres. However for retention of water the presence of big and large pores from the beginning of this range is responsible.

While analysing the sorption properties of the obtained PAN nano-composite fibres one can notice that they are characterized by similar values of both sorption of humidity and retention of water (TABLE 2).

On the basis of analysis of porous structure of the fibres under consideration it can be stated the implementation of nano-additives into the fibre material caused decrease in total volume of pores and inner surface (TABLE 2). With implementation to the fibre material of nano-additives there was also a small change in porous structure of fibres, which is manifested in slight decrease in percentage share of pores from the range of big pores (FIG.2, TABLE 3).

X-ray microanalysis SEM + EDS enabled the determination of presence of nano-additive in fibres and evaluation of the uniformity of its distribution on the surface of fibres.

On the basis of performed research it was stated that apart from characteristic for the fibre material presence of carbon, there is also silver in the fibre.

On the basis of pictures from scanning microscope connected with the EDS analyser it can be stated that the distribution of the nano-additive on the surface of fibre is uniform (FIG.3), what is also confirmed by the linear analysis made for PAN S sample.

30

Symbol włókien /	Rozciąg w parze /	Rozciąg całkowity /	Całkowita objętość por /	Powierzchnia wewnętrzna /	Sorpcja 100% RH /	Retencja /	Masa liniowa /	Wytrzyma- łość /	Wydłużenie przy zerwaniu /
Symbol	Draw ratio In steam	Total draw ratio	Total volume of pores	Inner surface	Sorption 100% RH	Retention	Linear mass	Tenacity	Elongation at break
	[%]	[%]	[cm <sup>3</sup> /g]	[m²/g]	[%]	[%]	[tex]	[cN/tex]	[%]
F-51	214	1093	0,238	15,400			46,10	46,10	10,95
PAN P	182	972	0,186	13,853	6,71	8,67	51,65	38,55	13,61
PAN S	188	996			6,06	8,96	55,28	43,51	13,85
F-51 – włóki	na bez nanod	odatku / fibres	without nano-	additive					

PAN P - włókna z nanododatkiem krzemionka+srebro / fibres with nano-additive of silica and silver

PAN S - włókna z nanododatkiem srebra / fibres with nano-additive of silver

TABELA 2. Właściwości włókien zawierających nanododatki oraz włókien bez nanododatku. TABLE 2. Properties of fibres containing nano-additives and of fibres without nano-additive.



## RYS.2. Wykres rozkładu wielkości por w funkcji ich promienia.

FIG.2. Diagram of the distribution of dimensions of pores as a function of their radius.

W oparciu o zdjęcia z mikroskopu skaningowego połączonego z analizatorem EDS można stwierdzić, iż rozłożenie nanododatku na powierzchni włókien jest równomierne (RYSUNEK 3), co potwierdza również zamieszczona analiza liniowa wykonana dla próbki PAN S.

#### Podsumowanie

Przeprowadzone badania wstępne wykazały, iż możliwe jest uzyskanie nanokompozytowych włókien poliakrylonityrlowych z udziałem nanosrebra jak również krzemionki z naniesionym srebrem.

Otrzymane włókna charakteryzują się wysoką wytrzymałością zbliżoną do około 40 cN/tex i tylko niewiele niższą od włókien bez nanododatku, przy nieznacznie zwiększonym wydłużeniu przy zerwaniu.

Otrzymane włókna nanokompozytowe charakteryzują się równomiernym rozłożeniem nanododatku w tworzywie, co potwierdziła mikroanaliza SEM+EDS.

#### Podziękowania

Grzegorz Szparaga jest stypendystą projektu "Mechanizm WIDDOK" współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego oraz ze środków Budżetu Państwa (numer umowy Z/2.10/II/2.6/04/05/U/2/06).

Rozmiar porów / Size of pores	F-51	PAN P
pory bardzo duże / large pores (7500-1875nm)	53,08	54,47
pory duże / big pores (750-150nm)	16,05	10,72
pory średnie / medium pores (75-15nm)	16,06	17,85
pory małe / small pores (12,3-0nm)	14,81	16,96

TABELA 3. Zestawienie udziałów procentowych por. TABLE 3. Percentage share of pores.

#### Summary

The performaed initial research showed that it is possible to obtain nano-composite polyacrylonitrile fibres with the share of nano-silver as well as silica with spreaded silver.

The obtained fibres are characterized by high tenacity, close to about 40 cN/tex, which is only slightly smaller that in case of fibres without nano-additive, at slightly increased elongation at break.

The obtained nano-composite fibres are characterized by uniform distribution of nano-additive in the fibre material, which was confirmed by SEM+EDS microanalysis.

#### Acknowledgments

Grzegorz Szparaga is stipendiary of the 'Mechanizm WIDDOK' project co-financed by the European Social Fund and by funds from the National Budget (number of contract Z/2.10/II/2.6/04/05/U/2/06).





RYS.3. Obraz mikroskopowy (SEM) oraz mapa rozkładu pierwiastków C i Ag na powierzchni włókien. FIG.3. Microscope picture (SEM) and the map of distribution of elements C and Ag on the surface of fibres.

#### Piśmiennictwo

#### References

 T. Mikołajczyk, M. Boguń, A. Kowalczyk, Fibres & Textiles in Eastern Europe 51 (2005) 30-34
 M. Boguń, T. Mikołajczyk Fibres & Textiles in Eastern Europe 57 (2006) 19-22 [3] T.Mikołajczyk, M.Boguń, M.Błażewicz, I.Piekarczyk, I. J Appl Polym Sci 100, 2006, 2881

[4] T.Mikołajczyk, Zeszyty naukowe nr 781, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, 1997.

#### BIODEGRADACJA I AKTYWNOŚĆ KOMÓRKOWA POLIESTRÓW MODYFIKOWANYCH β-TCP

#### M. EL FRAY<sup>1</sup>, P. ZDEBIAK<sup>1</sup>, M. FELDMANN<sup>2</sup>, P. PROWANS<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów, Zakład Biomateriałów i Technologii Mikrobiologicznych, Pulaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska
<sup>2</sup> Uniwersytet Bayreuth, Instytut Biomateriałów im. Friedrich-Baur, ul.Ludwig-Thoma 36 c, D-95440 Bayreuth, Niemcy
<sup>3</sup> Pomorska Akademia Medyczna, Klinika Chirurgii Ogólnej i Chirurgii Ręki, Unii Lubelskiej 1, Szczecin, Polska E-mail: mirfray@ps.pl

#### Streszczenie

Celem pracy było przygotowanie i zbadanie nowych kompozytów polimerowo/ceramicznych o podwyższonej bioaktywności. Multiblokowe poli(alifatyczno/ aromatyczne-estry) (PED) stosowano jako matrycę dla ceramiki β-TCP użytej jako napełniacz. Cząstki ceramiki były homogenicznie rozproszone podczas konwencjonalnego mieszania i wykazywały dobrą adhezję do matrycy polimerowej. Charakterystyka termiczna i właściwości mechaniczne kompozytów były badane dla zmiennych udziałów β-TCP (10 i 20% obj.). Moduł Young'a i granica plastyczności kompozytów wzrastały wraz ze wzrostem ilości β-TCP, podczas gdy wytrzymałość na rozciąganie i naprężenie zrywające malało. Badania in vitro pokazały istotnie polepszoną biozgodność komórkową dla kompozytu zawierającego 20%obj. β-TCP.

Słowa kluczowe: poliestry, bioaktywność, β-TCP

[Inżynieria Biomateriałów, 65-66, (2007), 33-37]

#### Wstęp

Uszkodzenia stawowe lub urazy chrząstki są dużym medycznym problemem. Obecnie jednym z najczęstszych sposobów terapii przy dolegliwościach odłamywania się chrząstek jest zastępowanie całych stawów. Różne metody leczenia ogniskowego uszkodzenia chrząstki obejmują zarówno usuwanie martwych tkanek, jak i transplantacje osteochondrycznych allograftów albo chondrocytów [1]. Alternatywnym podejściem, które potencjalnie może zredukować problemy związane z tkanką chrzęstną jest artroskopowe zastępowanie uszkodzonej chrząstki syntetycznymi biomateriałami, które stymulują naturalne zachowanie się tkanki [2]. Nowatorskie metody inżynierii tkankowej opierające się głównie na manipulacji komórkami, czynnikami wzrostu i biodegradowalnymi rusztowaniami dla nowo powstającej tkanki są najbardziej obiecującymi metodami dla medycyny regeneracyjnej [3].

Biomateriały polimerowe o dobrych właściwościach mechanicznych i wysokiej elastyczności takie jak poli(eterouretany) czy poli(estro-etery) są szeroko wykorzystywane jako biomedyczne materiały dla rekonstrukcji tkanek miękkich i twardych [4,5].

Jeśli oczekuje się od materiału wykazywania właściwości wiązania z kością, wówczas przygotowywane są różne kompozycje stosując matryce polimerowe i bioaktywne szkło, kompozyty szkło-ceramika, hydroksyapatyt (HAP) lub trójfosforan wapnia (β-TCP) jako napełniacze [6,7].

#### BIODEGRADATION AND CELL ACTIVITY OF POLYESTERS MODIFIED WITH β-TCP

#### M. EL FRAY<sup>1</sup>, P. ZDEBIAK<sup>1</sup>, M. FELDMANN<sup>2</sup>, P. PROWANS<sup>3</sup>

 <sup>1</sup> Szczecin University of Technology, Polymer Institute, Division of Biomaterials and Microbiological Technologies, Pulaskiego 10, 70-322 Szczecin, Poland
 <sup>2</sup> Friedrich-Baur-Research Institute for Biomaterials, University of Bayreuth, Ludwig-Thoma-Strasse 36 c, D-95440 Bayreuth, Germany
 <sup>3</sup> Pomeranian Medical University, Clinic of General and Hand Surgery, Unii Lubelskiej 1, Szczecin, Poland
 E-mail: mirfray@ps.pl

#### Abstract

The aim of the work was preparation and investigation of new polymer/ceramic composites of enhanced bioactivity. Poly(aliphatic/aromatic-ester)(PED) copolymer was used as polymer matrix, while  $\beta$ -TCP ceramic was used as a filler. The ceramic particles were homogeneously distributed during conventional blending and showed good adhesion to the polymer matrix. The thermal characteristics and mechanical properties of the composites were investigated for variable  $\beta$ -TCP content (10 and 20vol%). The Young's modulus and the yield strength of the composites increased with the increase in  $\beta$ -TCP volume while the tensile strength and fracture strain decreased. In vitro investigations demonstrated significantly enhanced cytocompatibility at 20vol%  $\beta$ -TCP.

Keywords: polyesters, bioactivity, β-TCP

[Engineering of Biomaterials, 65-66, (2007), 33-37]

#### Introduction

Articular degeneracy or injury is one of important medical problems. Total joint replacement is one of the most frequently used therapy in cartilage repair. Different methods of treatment of local damage of cartilage involves transplantations of osteochondral allografts or chondrocytes [1]. Alternative approach which can potentially reduce cartilage-related problem is arthroscopic replacement of cartilage lesions by synthetic biomaterials which can mimic the natural behaviour of a tissue [2]. Innovative methods of tissue engineering based mainly on cell manipulation, growth factors as well as synthetic biodegradable scaffolds for new tissue formation are the most promising methods in regenerative medicine [3].

Polymeric biomaterials of good mechanical properties and high flexibility, such as poly(ether-urethane)s or poly(ester-ether)s are widely utilized as biomedical materials for soft and hard tissue replacement [4,5].

If the material is expected to show bone-bonding properties, different composites are prepared using polymer matrix and bioactive glass and glass ceramics, hydroxyapatite (HAP) or tricalcium phosphate ( $\beta$ -TCP) ceramics [6,7]. Such composites represent a new group of biomaterials for tissue engineering scaffolds and biomedical implants.

New poly(aliphatic/aromatic-ester)s (PED) of segmented (multiblock) structure (hard/soft segments) synthesized by El Fray and Slonecki [8] are recently investigated for biomedical applications [9-11]. PEDs are composed of 33

Takie kompozyty stanowią nową grupę biomateriałów dla rusztowań w inżynierii tkankowej i implantów biomedycznych. Nowe materialy poli(aromatyczno-alifatyczne-estry) (PED) o segmentowej (multiblokowej) strukturze (sztywny/ giętki segment) syntezowane przez El Fray i Słoneckiego [8] są obszernie badane pod kątem zastosowań medycznych [9-11]. PED są zbudowane z semikrystalicznego poli(tereftalanu butylenu) (PBT) (segment sztywny) i nienasyconego dimeru kwasu dilinoleinowego (DLA) (segment giętki). PED są syntezowane bez dodatku stabilizatorów termicznych i innych środków, często drażniących, stosowanych dla polepszenia stabilności utleniającej i termicznej. Ta właściwość (brak stabilizatora) jest szczególnie ważna jeśli materiały mają być stosowane w celach biomedycznych. Kopolimery PED są biokompatybilne in vitro i in vivo, a specjalnie modyfikowane aktywnymi cząstkami wykazują właściwości antybakteryjne [12].

β-TCP używany jest w cementach, wszczepach kości i w różnorodnych kombinacjach polimer-ceramika prowadzących do biodegradacji i osteokondukcji [13-15]. We wcześniejszych pracach wykazano, iż niska zawartość segmentów sztywnych w kopolimerze PED faworyzuje adhezję kryształów SBF do powierzchni polimeru. Poprzez dodatek β-TCP, tworzenie się warstwy apatytu w SBF było szczególnie wyraźne w obszarach gdzie cząstki ceramiki pojawiły się na powierzchni [17].

Celem niniejszej pracy było przygotowanie i scharakteryzowanie zarówno właściwości termicznych, mechanicznych jak i cytokompatybilności in vitro nowych elastomerowych materiałów kompozytowych (polimerowo/ceramicznych) jako innowacyjnych dwufazowych rusztowań dla inżynierii tkankowej.

#### Metody

Synteza kopolimerów poli(alifatyczno/aromatycznych estrów) (PED) odbywała się w reakcji transestryfikacji i polikondensacji w stopie, którą opisano we wcześniejszych publikacjach [8-10]. Kopolimer PED (RYS.1) zbudowany z dużej ilości segmentów giętkich (74%wag) użyto jako matrycy polimerowej, do której wprowadzono  $\beta$ -TCP (d<sub>s0</sub>=3.2µm, Budenheim).



DPh-degree of polycondensation of hard segments (= 1.2)

## RYS.1. Struktura chemiczna kopolimeru PED. FIG.1. Chemical structure of PED copolymer.

Kompozytowe materiały hybrydowe zawierające 10 i 20%ob. β-TCP przygotowywano w jednoślimakowej wytłaczarce w temperaturze 150°C. Końcowy czas plastyfikacji i wytłaczania mieszanin wynosił 20min. dla zapewnienia dobrego wymieszania. Wytłaczana żyłka była suszona i granulowana. Przygotowany materiał był prasowany w temperaturze wyższej od temperatury topnienia poszczególnych kompozytów. Próbki były przygotowywane przez prasowanie zgodnie z ASTM D 1897-77 i następnie wycinano z nich kształtki do badań właściwości mechanicznych (mikro-wiosełka o grubości 0.5mm) i do analizy termicznej (krążki o średnicy 5 mm).

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) wykonana została na aparacie TA Instruments (DSC Q100). Próbki były suszone pod próżnią w 70°C i trzymane w desykatorze. Proces był prowadzony w trzech cyklach: pierwsze grzanie, następnie chłodzenie, i drugie grzanie w zakresie temperatur semicrystalline poly(butylene terephthalate) (PBT) (hard segments) and unsaturated dilinoleic acid – dimer (DLA) (soft segments). PED are synthesized without, often irritant, thermal stabilizers due to excellent oxygen and thermal stability of a component of soft segments (DLA). This feature is especially important if the material is intended for biomedical applications. PED copolymers are biocompatible *in vitro* and *in vivo*, and specially modified with active molecules, they show antibacterial properties [12].

 $\beta$ -TCP is used in cements, bone grafts and various polymer-ceramic combinations providing biodegradation and osteoconductivity [13-15]. In earlier work we showed that low concentration of hard segments in PED copolymers favours SBF crystal adhesion to polymer surface [16]. By adding  $\beta$ -TCP, the apatite layer formation in SBF was favoured in that areas where ceramic particles appeared on the surface [17].

The aim of this work was the preparation and characterization of thermal and mechanical properties as well the in vitro cytocompatibility of new elastomeric polyester/ceramic composite materials for innovatory biphasic scaffolds for tissue engineering.

#### Materials and methods

The synthesis method of poly(aliphatic/aromatic-ester) (PED) copolymer, involving transesterification and polycondensation from the melt, was described in previous publications [8-10]. PED copolymer (FIG.1) containing a very high amount of soft segments (74 wt%) was used as an elastomeric matrix where  $\beta$ -TCP (d<sub>50</sub>=3.2µm, Budenheim) has been incorporated.

Composite hybrid materials containing 10 and 20vol%  $\beta$ -TCP was prepared in a single screw extruder at the temperature of 150°C. The total time for plasticizing and extruding polymer blend was 20 min. to assure a good blending. The extruded strands were subsequently dried and palletized. After preparation, material was compression moulded at the temperature higher than the melting point of respective composite. Samples were prepared by press compaction according ASTM D 1897-77 and then stamped for mechanical testing (0.5 mm think micro-dumbbells) and for thermal analysis (5 mm diameter discs).

Differential scanning calorimetry (DSC) scans were performed with a TA Instruments (DSC Q100) apparatus. The samples were dried in vacuum at 70°C, and then kept in a desiccator. The process was carried out in a triple cycle: first heating, then cooling, and second heating in the temperature range from –120° C to 30°C higher than melting point of each copolymer. The rate of heating and cooling was 10°C min<sup>-1</sup>.

Scanning electron microscopy (SEM) micrographs of the facture surface of hybrid materials were acquired with a JEOL-JSB-6400 microscope. All samples were fractured in liquid nitrogen, vacuum dried and coated with gold prior to scanning. Fracture surfaces after tensile testing were also examined.

The quasi-static tensile data were collected at room temperature with an Instron TM-M tensile tester equipped with a 500 N load cell employing a crosshead speed of 100 mm/min. The starting clamp distance was 25mm. The obtained results were averaged from 6 specimens with cross section of 0.5×4 mm.

The *in vitro* cytocompatibility investigations were carried out according ISO 10 993-5. Polymer films were stamped into round disks of 15 mm diameter, sterilized by the ethylene oxide (EtO) and placed in 24-well plates (Greiner) serving as positive control. L-929 mouse fibroblasts (DSMZ, Braunschweig) were seeded at 1.0x10<sup>5</sup> cells/ml for the 24 hour test in od –120°C do temperatury 30°C powyżej temperatury topnienia dla każdego materiału. Proces grzania i chłodzenia prowadzony był z szybkością 10 Kmin<sup>-1</sup>.

Zdjęcia powierzchni przełomów ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) materiałów hybrydowych wykonano na mikroskopie JEOL-JSB-6400. Przełomy wszystkich próbek wykonano w ciekłym azocie, suszono pod próżnią i napylano cienką warstwą złota (6Å) przed skanowaniem. Przełomy powierzchni po testach wytrzymałościowych były również badane.

Badania wytrzymałościowe wykonywano w temperaturze pokojowej przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron TM-M z głowicą 500N i szybkością przesuwu szczęk 100 mm/min. Początkowy rozstaw szczęk wynosił 25mm. Wynik uśredniono z 6 wiosełek o przekroju 0,5x4mm.

Badania cytokompatybilności in vitro wykonano zgodnie z ISO 10 993-5. Wycięto okrągłe krążki z błon polimerowych o średnicy 15mm, sterylizowano tlenkiem etylenu (EtO) i umieszczano w 24 dołkowych płytkach (Greiner). Fibroblasty mysie L-929 (DSMZ, Braunschweig) wysiewano w ilości 1.0x105 komórek/ml na 24 godziny, w środowisku 90% RPMI 1640 (GIBCO) uzupełnionym 10% serum surowicy bydlęcej (GIBCO) i 1% Penstrep (GIBCO). Komórki były hodowane w 37°C w nawilżanej atmosferze (RH=95%) i 5% CO<sub>2</sub>. Zastosowano test WST-1 do oszacowania aktywności mitochondrialnej komórek. Komórki były enzymatycznie odklejane przez trypsynizację (0.25% trypsyna in EDTA, Sigma) i zliczane (Beckman, Coulter Z2). Wykonano cztery pomiary dla każdego materiału. Wyniki testu porównano z wartościami polistyrenu jako kontroli. Wykonano analizę wariancyjną (test ANOVA) i przyjęto poziom istotności przy 0.001>p.

#### Wyniki i dyskusja

Temperaturę topnienia (T<sub>m</sub>), krystalizacji (T<sub>c</sub>) i entalpię topnienia fazy krystalicznej (ΔH<sub>m</sub>) zidentyfikowano za pomocą DSC i przedstawiono w TAB.1. Najniższą temperature zeszklenia zaobserwowano dla materiału z 20%obj. β-TCP. Piki temperatury topnienia były bardzo szerokie, a oznaczone temperatury topnienia znajdowały się w zakresie 117°C do 101°C. Zawartość masowa krystalitów PBT w materiałach wyliczona z entalpii topnienia, wykazywała bardzo niskie wartości od 4,3% (dla wyjściowego PED) do 3,0% (dla 20% obj. β-TCP). Wskazuje to, że dodatek składnika ceramicznego jakim jest β-TCP, powoduje obniżenie całkowitej zdolności do krystalizacji kopolimeru. Oznacza to, że składnik ceramiczny zakłóca krystaliczność semikrystalicznych sekwencji poli(tereftalanu butylenu) (segmentu sztywnego) w kopolimerze PED poprzez możliwy wzrost udziału fazy amorficznej.

	Temperature transitions					
Sample	Tg	T <sub>c</sub>	$\Delta H_{c}$	T <sub>m</sub>	$\Delta H_{m}$	W <sub>c,h</sub>
Jumpie	[°C]	[°C]	[J/g]	[°C]	[J/g]	[%]
PED	-53.3	12.0	5.3	117.1	6.2	4.3
10vol% β-TCP	-52.3	8.3	2.8	103.2	5.5	3.8
20vol% β-TCP	-55.1	7.6	4.6	101.1	4.3	3.0
Tglass transition of the soft segments; T_Tmelting and crystal-lization						

temperatures, respectively, of the hard segments;  $\Delta Hc_{,\Delta}H_{m}$ -crystallization and melting enthalpy of the hard segments, respectively;  $W_{ch}$ -mass content of PBT crystallites in the material

TABELA 1. Charakterystyczne temperatury przejść fazowych wyjściowego kopolimeru PED i materiałów kompozytowych zawierających  $\beta$ -TCP. TABLE 1. Characteristic temperature transitions of the neat PED copolymer and composite materials containing  $\beta$ -TCP. 90% RPMI 1640 medium (GIBCO) supplemented with 10% fetal bovine serum (GIBCO) and 1% Penstrep (GIBCO). Cells were cultured at 37°C in a humidified atmosphere (RH=95%) and 5% CO<sub>2</sub>. The WST-1 test assay was used to estimate the mitochondrial activity of the cells. The cells were enzymatically detached by trypsination (0.25% trypsin in EDTA, Sigma) and counted with a cell counter (Beckman, Coulter Z2). Four measurements on each material were performed. The test results were evaluated as percentage of the values received with polystyrene. Analysis of variance (one-way ANOVA) was performed and differences considered highly significant at 0.001>p.

#### **Results and discussion**

The melting point (T<sub>m</sub>), crystallization temperature (T<sub>c</sub>) and melting enthalpy of the crystalline phase ( $\Delta$ H<sub>m</sub>) were determined by DSC measurements and showed in TAB.1. The lowest T<sub>g</sub> has been found for material containing 20vol% TCP. The melting peaks were very broad and melting transitions were found in a range from 117°C to 101°C. The mass content of PBT crystallites in the materials, as calculated from the melting enthalpy, indicated very low values from 4.3% (neat PED) to 3.0% (20vol% β-TCP). This indicates that adding ceramic component such as β-TCP, the total crystallinity of copolymer is reduced. Ceramic component seems to disturb crystallization of semicrystalline poly(butylene terephthalate) sequences (hard segments) of a PED copolymer by possible increase of amorphous phase.

Fracture surface of materials containing  $\beta$ -TCP and without  $\beta$ -TCP were observed with SEM. It show homogeneous distribution of the  $\beta$ -TCP particles in the polymer matrix. It can also be seen that  $\beta$ -TCP particles are covered with polymer, which is an indication of a good filler/matrix interface (FIG.2b). The same results can be observed examining fracture surface of PED/  $\beta$ -TCP 20vol% after tensile testing (FIG.2c).

Tensile testing was performed to evaluate mechanical properties of hybrid materials. Non-modified PED copolymer exhibits excellent elastomeric properties with 780±20% elongation at break and an ultimate tensile strength of 4.4±0.2MPa. A typical behaviour of particle filled composites is manifested by decreasing elongation at break with increasing amount of  $\beta$ -TCP. At a very high concentration of ceramic particles (20vol%), hybrid materials shows very high elongation at break of about ~470%. These values indicate that PED + 20%  $\beta$ -TCP hybrid material shows good mechanical properties comparable to silicone rubber ( $\sigma$ =3–9 MPa,  $\epsilon$ =350–1500%).

Sample	E [MPa]	σ [MPa]	σ <sub>e</sub> [MPa]	ε [%]
PED	6.2±0.4	4.4±0.2	2.5±0.2	780±20
PED+10% -TCP	10.5±0.2	3.7±0.2	2.7±0.1	510±15
PED+20% -TCP	14.3±0.2	3.5±0.1	3.3±0.1	440±30

E-Young's modulus;  $\sigma\text{-tensile strength};$   $\sigma_e\text{-yield strength};$   $\epsilon\text{-fracture strain}$ 

TABELA 2. Właściwości mechaniczne wyjściowego kopolimeru PED i materiałów kompozytowych.

TABLE 2. Mechanical properties of the neat PEDcopolymer and composite materials.



RYS.2. Zdjęcia SEM powierzchni przełomów (w ciekłym azocie) (a) kopolimeru PED, materiału kompozytowego zawierającego 20%obj. β-TCP, (c) i kompozytu PED/β-TCP 20%obj. po testach zrywania. FIG.2. SEM pictures of fracture surfaces (liquid nitrogen) of (a) PED copolymer, and (b) composite materials containing β-TCP in amount of 20vol% and (c) after tensile fracture (PED/βTCP 20vol%).

Przełomy powierzchni materiałów zawierających β-TCP i bez β-TCP obserwowano przy użyciu SEM. Zaobserwowano homogeniczne rozproszenie cząstek β-TCP w matrycy polimerowej. Można również zauważyć, że cząstki β-TCP są przykryte polimerem co wskazuje na dobrą interfazę na granicy matryca/napełniacz (RYS.2b). Podobne wyniki zaobserwowano podczas badania przełomów powierzchni PED/20%obj. β-TCP po badaniach wytrzymałościowych (RYS.2c).

Przeprowadzono badania rozciagania statycznego w celu oceny właściwości mechanicznych materiałów hybrydowych. Niemodyfikowany kopolimer PED wykazuje doskonałe właściwości elastyczne o wartości wydłużenia do zerwania 780±20% i naprężenia przy zerwaniu 4,4±0.2 MPa. Po porównaniu wyników próbek badanych w stanie suchym (TABELA 2) i stanie mokrym (TABELA 3), niższą wartość E<sub>mod</sub> zaobserwowano dla próbek w stanie mokrym. Typowe zachowanie się kompozytów wypełnionych cząstkami przejawia się zmniejszeniem wydłużenia do zerwania ze wzrastającą zawartością β-TCP. Hybrydowe materiały zawierające bardzo dużą zawartość cząstek ceramicznych (20%obj.), wykazują bardzo duże wydłużenie do zerwania, tj. około 470%. Wartość ta wskazuje, że materiał hybrydowy PED + 20% β-TCP ma nadal dobre właściwości mechaniczne porównywalne do kauczuku silikonowego (σ=3–9MPa, ε=350-1500%).

Proliferacja komórek istotnie wzrastała przy dodatku β-TCP, wykazuje ponad 80% proliferacji komórek w układach z 20% obj. β-TCP w porównaniu do kopolimeru PED (powyżej 56% komórek, RYS.3)

#### Podsumowanie

Materiały kompozytowe zawierające multiblokowe kopolimery poliestrowe (PED)/β-TCP wykazują dobre mechaniczne właściwości, które są porównywalne do kauczuku silikonowego. Doskonałe właściwości mechaniczne i wzrost cytokompatybilności in vitro stwierdzono dla udziału 20%obj. β-TCP. Badane materiały mogą być bardzo interesującymi kompozytami dla zastosowań ortopedycznych, dla których wymagane są dobre właściwości łączenia się z kościa.



RYS.3. Proliferacja komórek fibroblastów (L-929, 24 h) na powierzchni kopolimeru i materiałach kompozytowych zawierających zmienną ilość β-TCP, (\*\*\*różnica istotna statystycznie pomiędzy wyjściowym polimerem PED a materiałem kompozytowym, ANOVA: 0.001>p). FIG.3. Cell proliferation of fibroblasts (L-929, 24 h) on the neat PED copolymer and composite materials containing various amount of  $\beta$ -TCP,

(\*\*\*highly significant difference between the neat PED material and composite material, ANOVA: 0.001>p).

The cell viability was significantly improved by adding b-TCP, with over 80% of cell proliferation at 20vol%  $\beta$ -TCP as compared to the neat PED copolymer (over 56% of cell proliferation, FIG.3).

#### Conclusions

Multiblock polyester copolymer (PED)/ $\beta$ -TCP composite materials showed very good mechanical properties, which are comparable to silicone rubber. An optimum mechanical properties and improved in vitro cytocompatibility were found for PED/20vol%  $\beta$ -TCP. Investigated composite materials are interesting for orthopaedic applications where good bone-bonding properties are required.

36

#### Piśmiennictwo

Buckwalter J. A., Lohmander S. Current review: operative treatment of osteoarthosis. J Bone Joint Surg; 74 – A 9 (1994)1405 – 18.
 Słynarski K. Osteoindukcyjne właściwości wielopotencjalnych komórek szpiku. Ortopedia Traumatologia Rehabilitacja: 3 (2000)
 Mow V. C., Ratcliffe A. Structure and functionof articular cartilage and meniscus. In Mow V. C., Hayes W. C., eds. Basic orthopaedic biomechanics. Philadelphia: Lippincott-Raven, (1997) 113 - 177
 D. L. Wise, in "Biomaterials and Bioengineering Handbook"

(Marcel Dekker, New York, 2000). [5] M. Szycher, in "Polyurethane Elastomers in Medicine" (Marcel

Dekker, New York, 1990). [6] Fakirov S. Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers. New York: WILEY- VCH, Verlag GmbH & C 2005.

[7] Reis RL, Julio SR. Biodegradable systems in tissue engineering and regenerative medicine. New York: CRC Press 2005.

[8] El Fray M. Synthesis and thermal properties of poly(ester – siloxane) multiblock copolymers. Design Monom Polym 2000;3(3):325–337. [9] El Fray M. Synthesis and structure of elastomeric poly(esterblock-ether)s. Macromol Symp 1997;122:335–342. [10] El Fray M, Słonecki J. Dimer fatty acid-modified poly(ester-b-ether)s: synthesis and properties. Polym Plast Technol Eng 1999;38(1):51–69.

[11] Deschamps AA, Grijpma DW, Feijen J. Poly(ethylene oxide)/ poly(butylene terephthalate) segmented block copolymers: the effect of copolymer composition on physical properties and degradation behavior. Polymer 2001; 42:9335–9345.

[12] A. Stamboulis and L. L. Hench, Key Eng. Mater. 192-195 (2001) 729.

[13] V. Maquet et al., J. Biomed. Mater. Res. 66a (2003) 335-346.
 [14] M. Wang, D. Porter and W. Bonfield, Brit. Ceram. Trans. 93 (1994) 91.

[15] M. Wang, L. L. Hench and W. Bonfield, J. Biomed. Mater. Res. 42 (1998) 577.

[16] P. Tormala, Clinical Materials 10 (1992) 29.

[17] U. Meyer et al., Cells and Mater. 3 (1993) 129.

#### ANALIZA ZMIAN KOMÓRKOWYCH ZACHODZĄCYCH W NACZYNIACH WIEŃCOWYCH PO IMPLANTACJI STENTU

#### Dominika Grygier<sup>1</sup>, Piotr Kuropka<sup>2</sup>, Włodzimierz Dudziński<sup>1</sup>

<sup>1</sup> POLITECHNIKA WROCŁAWSKA,

Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej, ul. Smoluchowskiego 25, 50-370 Wrocław, Polska, <sup>2</sup> Uniwersytet Przyrodniczy, Katedra Anatomii i Histologii, Wydział Medycyny Weterynaryjnej, ul. Kożuchowska 5, 51-631 Wrocław, Polska e-mail: dominika.grygier@pwr.wroc.pl

#### [Inżynieria Biomateriałów, 65-66, (2007), 37-39]

#### Wprowadzenie

Istnieje wiele sposobów leczenia choroby niedokrwiennej serca. Jednym z nich jest metoda angioplastyki wieńcowej z implantacją stentu. Stenty są rodzajem metalowego, sprężystego rusztowania, które wszczepia się w miejsce krytycznie zwężonego odcinka naczynia wieńcowego w celu podparcia ścian i poszerzenia jego światła [1]. Stent implantowany jest do naczynia przy użyciu cewnika, wprowadzanego przez tętnicę udową lub promieniową. Najczęściej zwężone miejsce poszerza się przy użyciu balonu, który po rozprężeniu zgniata blaszkę miażdżycową, a następnie uzyskany efekt utrwala się poprzez wszczepienie implantu.

Poważnym problemem angioplastyki wieńcowej pozostaje nawrót zwężenia nazywany restenozą, dotyczący około 15–30% wszystkich chorych poddanych zabiegowi [2]. Jej przyczyną jest wiele komórkowych i molekularnych mechanizmów zachodzących w świetle oraz ścianie naczynia, będących odpowiedzią na mechaniczne uszkodzenie ściany naczynia. W procesie tych zmian zachodzących w naczyniu można wyróżnić trzy etapy: reakcję naczynia na rozciąganie, formowanie neointimy oraz przebudowa ściany naczynia [3,4].

#### MOLECULAR RESPONSE OF VASCULAR HEART SYSTEM AFTER STENT IMPLANTATION

#### DOMINIKA GRYGIER<sup>1</sup>, PIOTR KUROPKA<sup>2</sup>, WŁODZIMIERZ DUDZIŃSKI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>WROCLAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND APPLIED MECHANICS, SMOLUCHOWSKIEGO 25 STREET, 50-370 WROCLAW, POLAND, <sup>2</sup>WROCLAW UNIVERSITY OF ENVIRONMENTAL AND LIFE SCIENCES, VETERINARY MEDICINE FACULTY, DEPARTMENT OF ANATOMY AND HISTOLOGY, KOZUCHOWSKA 5 STREET, 51-631 WROCLAW, POLAND E-MAIL: DOMINIKA.GRYGIER@PWR.WROC.PL

#### [Engineering of Biomaterials, 65-66, (2007), 37-39]

#### Introduction

There are many ways of treating the heart ischemic disease. One of them is the coronary angioplasty with stent implantation. Stents are kind of metallic cylindrical implant, using to press plaque into the arterial wall and extend diameter to resume blood flow [1]. The stent is implanted to a vessel by means of a catheter introduced through the femoral or radial artery. Generally, the contracted place of the vessel is enlarged using a balloon catheter that, after expansion, crushes the arteriosclerotic plaque and this result is fixed by implanting a stent.

Unfortunately the success of this type of therapy is however limited by the rate of re-blocking occurring within the stent, called restenosis, and happened in 15-30% of all cases [2]. This process has been considered to occur as a result of three separate mechanism: elastic vascular recoil, neotimal hyperplasia with matrix deposition and constrictive remodeling [3,4]. This cellular and molecular mechanisms which are occur in the vessel lumen and wall is a reaction to mechanical damage of the vessel wall after stent implantation.

References

BI MATERIALS

#### Cel i zakres badań

Celem prezentowanych badań była analiza mikroskopowa mechanizmów zachodzących w świetle oraz ścianie naczynia w miejscu poszerzenia tętnicy stentem wieńcowym. Tętnica wieńcowa pochodziła od pacjenta po 3 dobach od zabiegu implantacji stentu.

Materiał do badań mikroskopowych został utrwalony w 2,5% i 5% roztworze aldehydu glutarowego na 0,1 M oraz w buforze fosforanowym o pH 7,2-7,4. Próbkę następnie wymyto oraz odwodniono w szeregu alkoholowym, a po wysuszeniu materiał napylono amorficzną warstwa złota. Badania przeprowadzono przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego JEOL 5800LV (SEM) stosując powiększenia od 150× do 30000×.

#### Wyniki badań

Podczas rozprężania stentu wewnątrz naczynia wieńcowego nastąpiło przerwania ciągłości śródbłonka i odsłonięcie macierzy podśródbłonkowej oraz kolagenu błony wewnętrznej, włókna elastyczne uległy silnemu rozciągnięciu a w skrajnych przypadkach dochodziło do ich przerwania, RYS.1. Do uszkodzenia doszło w wyniku silnego wgniecenia metalowej konstrukcji implantu w ściany naczynia.

# 30 µm 300 um

Podczas rozprężania stentu wewnątrz naczynia wieńcowego cała jego konstrukcja ulega odkształceniu plastycznemu. Głównym mechanizmem odkształcania w materiałach krystalicznych jest poślizg, czyli przesuwanie się części kryształu względem pozostałej, wzdłuż uprzywilejowanej płaszczyzny krystalograficznej w kierunku łatwego poślizgu. Procesowi temu towarzyszą zmiany na powierzchni w postaci charakterystycznych pasm i linii poślizgu, powodujących wzrost chropowatości powierzchni materiału stentu, RYS.2. W wyniku sił tarcia pomiędzy chropowatą powierzchnią stentu, a ścianą naczynia wieńcowego dochodzi do dodatkowych uszkodzeń śródbłonka oraz błony wewnętrznej tętnicy - RYS.3.

Przerwanie ciągłości śródbłonka powoduje upośledzenie funkcji przeciwzakrzepowych spowodowanych produkcją tlenku azotu i prostacykliny, będących warunkiem prawid-

#### Subject and methodology of the examination

The presented research was aimed at microscopic analysis of the mechanisms occurring in the vascular lumen and wall in the place where the vessel was extended with a coronary stent. Coronary artery came from the patients 3 days after stent implantation.

Material for microscopic examination was preserved in 2.5-% solution of glutaric aldehyde to 0.1 M and in phosphate buffer with pH 7.2 to 7.4, vetixed in osmium tetraoxide solution. The sample was then washed, dehydrated in alcohol series and sputtered with gold. Analysis was performed using a scanning electron microscope JEOL 5800LV (SEM) at 150x to 30000x.

#### Results

During expansion of the stent inside the coronary vessel, continuity of endothelium was broken, sub-endothelium matrix and internal membrane collagen uncovered, flexible fibres were intensely stretched and - in extreme cases even broken, see FIG.1. The damage resulted from strong pressing of the implant metallic structure into the

> RYS.1. Ściana wewnętrzna tętnicy wieńcowej po implantacji stentu, widoczne uszkodzenia śródbłonka powstałe w wyniku silnego wgniecenia metalowej konstrukcji implantu (strzałki). SEM.

> FIG.1. Inside wall of the coronary vessel after implantation. Visible damages of endothelium caused by strong pressure of the implant metallic structure (arrow). SEM.

When the stent is expanded inside a coronary vessel, its entire structure is subject to plastic deformation. The main deformation mechanism of crystalline materials is slip that consists in shifting a part of a crystal with respect to the remaining part along some crystallographic slip planes in a specific slip directions. This process is accompanied by surface changes in form of characteristic slip bands and lines what is the cause of increases surface's roughness see FIG.2. In the result of friction forces between the rough stent's surface and vessel wall comes to additional damage of endothelium see FIG.3.

Breaking the endothelium continuity results in discrimination of antithrombotic functions caused by creation of nitrogen oxide and prostacycline, required for correct blood flow in the vessel. In addition, uncovering the connective tissue fibres and the intercellular membrane is conductive

> RYS.2. Powierzchnia stentu po rozprężeniu na balonie, widoczne pasma i linie poślizgu. SEM. FIG.2. Surface of the stent after expansion on the balloon. The slip bands and planes are visible. SEM.







RYS.3. Element konstrukcji zaimplantowanego stentu wieńcowego z widocznym fragmentem błony wewnętrznej uszkodzonej w wyniku sił tarcia. SEM.

FIG.3. A fragment of the implanted coronary stent with visible subepithelial tissue damaged by friction forces (arrow). SEM.

łowego przepływu krwi w naczyniu. Dodatkowo, odsłonięcie włókien tkanki łącznej i macierzy międzykomórkowej sprzyja adhezji i aktywacji płytek krwi, wiązaniu fibrynogenu, co w ostateczności doprowadza do powstania skrzepu w obszarze poszerzanego naczynia – RYS. 4.

#### Wnioski

Rozprężenie stentu wieńcowego wewnątrz tętnicy powoduje silne uszkodzenie śródbłonka, odsłonięcia macierzy podśródbłonkowej oraz kolagenu błony wewnętrznej. Uszkodzenie wynika z silnego wgniecenia metalowej konstrukcji implantu w ściany naczynia oraz dodatkowych sił tarcia pomiędzy nimi. W wyniku reakcji na przerwanie ciągłości śródbłonka oraz odsłonięcie włókien tkanki łącznej dochodzi do adhezji i aktywacji płytek krwi, wiązania fibrynogenu i w rezultacie do powstania skrzepu w obszarze występowania implantu. Powstanie skrzepu może zwiększać ryzyko wystąpienia zawałów serca.

Analiza problemu wykazała, że zdecydowanie najlepszą metodą hamującą powstanie zwężenia jest zastosowanie warstw wierzchnich, tworzących na powierzchni stentu obojętną barierę pomiędzy metalowym szkieletem a tkankami układu krwionośnego a także pełniących rolę nośników leku [5].



RYS.4.Skrzep powstały w wyniku reakcji śródbłonka na uszkodzenie powstałe podczas implantacji stentu. SEM. FIG.4.Thrombus aroused on the stent surface as a result of endothelium response to the damage during the implantation.

to adhesion and activation of thrombocytes and bonding of fibrinogen, which finally has lead to a thrombus in the expanded vessel area, see FIG.4.

#### Conclusions

Expansion of the coronary stent inside the artery results in heavy damage of endothelium, uncovering the sub-endothelium matrix and the internal membrane collagen. The damage is caused by strong pressing the metallic implant structure into the vessel wall and by additional friction forces between them. As a consequence of the response to breaking the endothelium continuity and uncovering the connecting tissue fibres, it comes to adhesion and activation of thrombocytes, bonding of fibrinogen and, finally, to a thrombus in the implant area. Formation of a thrombus can increase the risk of re-blocking occurring within the stent and the same the risk of infarcts.

Analysis of the problem indicates that decidedly the best method to restrain the stenosis is using outer coating layers to create on the stent surface a neutral barrier between the metallic framework and the blood-vascular system tissues, that also play the role of medicine carriers [5].

#### References

# [4] Farb A., Weber D.K., Kolodgie F.D. et al., Morphological predictors of restenosis after coronary stenting in humans., Circulation, 2002, 105, pp. 2974–2980. [5] Gunn J., Cumberland D., Stent coating and local drug delivery., European Heart Journal, 1999, 20, pp. 1693–1700.

BI MATERIALS

#### Piśmiennictwo

[1] Gieca L. Choroba niedokrwienna serca. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa, 1996

[2] Nakatani M., Takeyama Y., Shibata M. et al., Mechanisms of restenosis after coronary intervention. Difference between plain old balloon angioplasty and stenting., Cardiovascular Pathology, 2003, 12, pp. 40–48.

[3] Welt F.G.P., Rogers C., Inflammation and restenosis in the stent era., Arterioscler Thromb Vasc Biol., 2002, 22, pp. 1769–1776.

#### WYKORZYSTANIE SYMULATORA ŻUCIA DO BADAŃ TRWAŁOŚCIOWYCH WYPEŁNIEŃ STOMATOLOGICZNYCH

JACEK HUNICZ<sup>1</sup>, AGATA NIEWCZAS<sup>2</sup>, PAWEŁ KORDOS<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Politechnika Lubelska, Katedra Silników Spalinowych i Transportu, ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin
<sup>2</sup> Akademia Medyczna w Lublinie, Katedra i Zakład Stomatologii Zachowawczej ul. Karmelicka 7, 20-081 Lublin
<sup>3</sup> Politechnika Lubelska, Wydział Zarządzania i Podstaw Techniki, Katedra Podstaw Techniki ul. Nadbystrzycka 38, 20-618 Lublin

#### [Inżynieria Biomateriałów, 65-66, (2007), 40-41]

#### Streszczenie

We współczesnej stomatologii zachowawczej powszechnie stosowanymi materiałami do wypełnień stałych zębów są kompozyty polimerowe. Dalszy rozwój materiałów na wypełnienia stomatologiczne uzależniony będzie od możliwości poznania procesu degradacji układu wypełnienie-ząb. Dlatego też doskonalenie metod przyspieszonych badań in-vitro wypełnień kompozytowych stanowi wyzwanie dla inżynierów zajmujących się biomateriałami.

Trwałość wypełnień stomatologicznych jest ograniczona przez rozwój szczeliny brzeżnej między wypełnieniem a ścianą ubytku. Dotychczasowe badania nie w pełni wyjaśniają problem powstawania szczeliny brzeżnej oraz problem powstawania mikropęknięć w materiale wypełniającym i w twardych tkankach zęba. Dlatego też prace eksperymentalne dotyczące degradacji wypełnień stomatologicznych dostarczają nieocenionych informacji zwiększając wiedzę w tym zakresie.

Każdy z wprowadzanych na rynek materiałów stomatologicznych musi spełniać rygorystyczne wymagania dotyczące właściwości mechanicznych i chemicznych. Jednakże potrzebne są szczegółowe badania materiałów w zakresie trwałości całego układu wypełnienie-ząb. Ze względu na długi czas badań klinicznych oraz możliwość narażenia pacjentów na utratę zdrowia, weryfikacja żywotności materiałów do wypełnień stomatologicznych musi odbywać się w warunkach laboratoryjnych. Autorzy pracy zdecydowali się na przeprowadzenie badań trwałościowych wyekstrahowanych zębów ludzkich z wypełnieniami. Do odwzorowania cyklicznych obciążeń mechanicznych zębów wykorzystano symulator żucia.

Konstrukcję symulatora oparto na założeniu, że musi on w jak największym stopniu odwzorowywać obciążenia mechaniczne zębów występujące podczas aktu żucia.

Symulator (RYS.1) składa się z pneumatycznego mechanizmu docisku oraz plotera dwuosiowego napędzanego parą silników krokowych. Jedna z badanych próbek przymocowana jest do mechanizmu suwakowego wykonującego ruchy w kierunku pionowym, natomiast druga znajduje się na ploterze symulującym ruchy żuchwy.

Aby zapewnić porównywalny rozkład sił niezależnie od geometrycznych uwarunkowań badanych próbek symulator wyposażony jest w układ pomiarowy pozwalający na określenie wektora siły reakcji współpracujących próbek. Rozkład sił tnących występujących pomiędzy badanymi próbkami przy składowej pionowej siły wzajemnego docisku 400 N przedstawiono na RYS.2.

#### THE USE OF MASTICATION SIMULATOR FOR DURABILITY RESEARCH OF DENTAL FILLINGS

#### JACEK HUNICZ<sup>1</sup>, AGATA NIEWCZAS<sup>2</sup>, PAWEŁ KORDOS<sup>3</sup>

 <sup>1</sup> Lublin University of Technology, Department of Internal Combustion Engines and Transport, ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin
 <sup>2</sup> Medical University of Lublin, Department of Conservative Dentistry ul. Karmelicka 7, 20-081 Lublin
 <sup>3</sup> Lublin University of Technology, Department of Fundamentals of Technology ul. Nadbystrzycka 38, 20-618 Lublin

#### [Enginerring of Biomaterials, 65-66, (2007), 40-41]

#### Abstract

The use of polymer composite dental fillings is nowadays very popular for treatment of dental cavities. Further improvement of materials for teeth treatment will be determined by possibilities of analysis of filling-tooth assembly degradation process. Considering the above, development of accelerated in vitro tests of dental materials poses a challenge for engineers who deal with biomaterials.

Durability of dental fillings is limited by the development of marginal crevice between filling and tooth cavity wall. On the base of analysis of publications which deal with polymer composite dental fillings it should be noticed that the problems of marginal crevice and cracks propagation are not fully described. That is why research works considering degradation of dental fillings provide a lot of invaluable data to gain knowledge in this subject.

All materials introduced into the market have to fulfill rigorous requirements considering mechanical and chemical properties. However, there is a need for detailed analysis of filling-tooth assembly durability. Due to relatively longlasting clinical research and possibility of patients suffering, verification of dental materials should be conducted in laboratory conditions.

The authors of this work decided to conduct durability tests of extracted human teeth with treated cavities. For simulation of natural working conditions a specially designed mastication simulator was used. The design of the device was based on assumption that it should simulate mechanical loads taking place during mastication process to the highest degree.

The mastication simulator (FIG.1) consists of a pneumatic pressing mechanism and biaxial plotter driven by stepper motors. The upper sample is fixed to a slider mechanism which can realize up and down movements while the lower sample is fixed to the biaxial plotter simulating submaxilla motions.

In order to provide force field independent on geometry of tested samples, the simulator is equipped with a measurement system which allows for determination of cooperating samples reaction force vector. The curve of shear force occurring between cooperating samples at vertical force 400 N is presented at fFIG.2.

After realization of programmed mechanical load cycles the specimens are cut in order to measure marginal crevice width. The microscopic photography (FIG.3) presents exemplary cross-section of the tooth with dental filling.

Keywords: Mastication simulator, composite dental fillings, marginal crevice, fatigue research.

Po zrealizowaniu określonej liczby cykli zmęczeniowych próbki są przecinane w celu dokonania pomiarów szerokości szczeliny brzeżnej. Na fotografii (RYS.3) przedstawiono przykładowy przekrój próbki zęba z wypełnieniem.

**Słowa kluczowe:** Symulator żucia, stomatologiczne wypełnienia kompozytowe, szczelina brzeżna, badania zmęczeniowe



RYS.1. Schemat funkcjonalny symulatora żucia, 1–komputer osobisty, 2–karta sterowania silnikami krokowymi, 3–sterowniki silników krokowych, 4–silniki krokowe, 5–śruby napędowe, 6–mechanizm plotera, 7–siłownik pneumatyczny, 8–zawór rozdzielający, 9–zespół przygotowania powietrza, 10–zasilanie sprężonym powietrzem, 11–czujnik temperatury, 12–czujniki siły, 13–układ kondycjonowania sygnałów, 14–karta pomiarowa.

FIG.1. Functional diagram of mastication simulator, 1-personal computer, 2-stepper motors control card, 3-stepper motors controllers, 4-stepper motors, 5-driving screws, 6-plotter mechanism, 7-pneumatic actuator, 8-control valve, 9-air preparation module, 10-compressed air inlet, 11-temperature sensor, 12-force transducers, 13-signals' conditioning module, 14-data acquisition card.



RYS.2. Przebieg sił tnących podczas symulowanego aktu żucia (linia ciągła) oraz kształt zaprogramowanej trajektorii ruchu współpracujących próbek (linia kreskowa).

FIG.2. Distribution of shearing forces (continuous line) and programmed trajectory of the lower sample (dashed line).



RYS.3. Przykładowy obraz przekroju próbki zęba po badaniach; 1–szkliwo, 2–wypełnienie, 3–inkludowanie, 4–szczelina brzeżna.

FIG.3. Exemplary cross-section of tooth sample after the test cycle; 1–enamel, 2–filling, 3–mounting of the specimen, 4–marginal crevice.

#### Piśmiennictwo

[1] Grosfeldowa O.: Fizjologia narządu żucia, PZWL Warszawa 1981

[2] Pihut M.: Czynniki wpływające na siły zgryzowe generowane w układzie stomatognatycznym, Poradnik Stomat., 3, 2003, pp 20-23

[3] Niewczas A. Marginal Tigthtness of Composite Dental Fillings Examined "in vitro", The Journal of the Slovak Chamber of Dentist, XV, 4, 2005, pp 2-4.

#### References

[4] Kreici I., Lutz F.: In-vitro-Testverfaren Zur Evaluation Dentaler Restaurationssysteme. 1. Computergesteuerer Kasimulator Schweiz Monatsschr Zachmed, vol. 100: 8/1990, pp 127-134.
[5] Clark D. J., Seets C. G., Paqette J. M.:Definitive diagnosis of enamel and dentine cracks based on microscopic evaluation, J Esthet Restor Dent., 15(7), 2003, pp 391-401.

••••••

41

#### SYMULACJE KOMPUTEROWE ROZKŁADU NAPRĘŻEŃ W POLIETYLENOWEJ WKŁADCE ENDOPROTEZY STAWU KOLANOWEGO W ZALEŻNOŚCI OD ZMIANY JEJ GRUBOŚCI W EFEKCIE ZUŻYCIA I WYTARCIA

JACEK JURKOJĆ<sup>1</sup>, DAMIAN GĄSIOREK<sup>1</sup>, ALEKSANDER IWANIAK<sup>2</sup>, PIOTR WOJCIECHOWSKI<sup>3</sup>, DAMIAN KUSZ<sup>3</sup>

 <sup>1</sup> Katedra Mechaniki Stosowanej, Politechnika Śląska, 44-100 Gliwice, ul. Konarskiego 18a
 <sup>2</sup> Katedra Nauki o Materiałach, Politechnika Śląska, 40-019 Katowice, ul. Krasińskiego 8
 <sup>3</sup> Katedra i Klinika Ortopedii i Traumatologii Narządów Ruchu, Śląska Akademia Medyczna, 40-635 Katowice, ul. Ziołowa 45/47

#### Streszczenie

W pracy wyznaczono przestrzenny rozkład stanu naprężeń w polietylenowej wkładce endoprotezy stawu kolanowego. Do obliczeń wykorzystano model wkładki uzyskany w wyniku zeskanowania z użyciem skanera 3-D, standardowej endoprotezy kolana używanej do implantacji. W obliczeniach założono, że wkładka jest równomiernie obciążana na obie części: prawą i lewą, a wartość przyłożonego obciążenia została określona dla osoby o masie całkowitej 85 kg. Symulacje rozkładu naprężeń przeprowadzono dla różnych grubości wkładki.

[Inżynieria Biomateriałów, 65-66, (2007), 42-45]

#### Wstęp

Choroba zwyrodnieniowa stawów stanowi ponad połowę wszystkich przewlekłych chorób i po schorzeniach układu krążenia jest najczęstszą przyczyną inwalidztwa. Wraz z wiekiem wzrasta procentowy udział chorych w populacji. Choć istnieje kilka wypracowanych metod leczenia schorzeń zwyrodnieniowych stawów, należy jednak zaznaczyć, że obecnie jedynie zastąpienie endoprotezą, chorobowo zmienionego stawu, uwalnia chorego od bólu i przywraca pełną ruchomość stawu. Daje mu również szansę na powrót do normalnego funkcjonowania [1-2].

Najczęstszymi przyczynami operacji rewizyjnych, obok powikłań medycznych, są obluzowania elementów nośnych endoprotezy oraz niszczenie w efekcie zjawisk tarcia współpracujących ze sobą jej ruchomych elementów, tj. saneczkowej części udowej oraz polietylenowej wkładki. Pojawiają się także przypadki uszkodzeń endoprotez, głównie pęknięcia polietylenowej wkładki, czemu towarzyszy jej zużycie tribologiczne.

Poznanie wpływu rozkładu stanu naprężeń w polietylenowej wkładce, w powiązaniu ze zużyciem tribologicznym skutkującym zmniejszaniem się grubości wkładki, pozwoli lepiej zrozumieć procesy niszczenia tego elementu w tracie eksploatacji. Analiza mechanizmu zjawisk zachodzących w polietylenowej wkładce w warunkach eksploatacji, umożliwi opracowanie sposobów przedłużających trwałość endoprotezy.

#### COMPUTER SIMULATIONS OF STRESS DISTRIBUTION IN THE TIBIAL INSERT OF ENDOPROSTHESIS KNEE JOINT THE RESULTS OF THE DECLINE THICKNES IN THE EFFECT OF WEAR

Jacek Jurkojć<sup>1</sup>, Damian Gąsiorek<sup>1</sup>, Aleksander Iwaniak<sup>2</sup>, Piotr Wojciechowski<sup>3</sup>, Damian Kusz<sup>3</sup>

<sup>1</sup> DEPARTMENT OF APPLIED MECHANICS, SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 44-100 GLIWICE, UL. KONARSKIEGO 18A <sup>2</sup> DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE, SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 40-019 KATOWICE, UL. KRASIŃSKIEGO 8 <sup>3</sup> DEPARTMENT OF ORTHOPAEDICS AND TRAUMATOLOGY, MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA, 40-635 KATOWICE, UL. ZIOŁOWA 45/47

#### Abstract

The paper presents three-dimensional stress distribution in the tibial insert endoprothesis knee joint. For simulations was used a model of tibial insert scanned with the use of a 3D scanner, a standard knee endoprothesis knee joint used in implantations. It was assumed in calculation that the tibial insert is distributed on both: right and left sides, and applied load was determined for a person of 85 kg. Simulations of stress distribution was done for different thickness of the tibial insert.

[Engineering of Biomaterials, 65-66, (2007), 42-45]

#### Introduction

The degenerative joint disease constitutes over half of all chronic diseases and is one of the most frequent causes of disablement, second only to cardiovascular system diseases. With progressing age, the percentage of patients in the population increases. Although there are a few treatment methods for the degenerative joint disease, however, it should be noted that in the current stage of medical knowledge, it is only the replacement of an ill joint with an endoprosthesis that removes pain and restores full mobility of the joint. It is giving the patient a chance to return to normal life activities [1-2].

It should be emphasized that the most frequent reasons for revision operations, apart from medical complications, are: loosening of load-bearing elements and the wear of polyethylene inserts. There are cases of fracture of polyethylene tibial insert which to accompany tribological destruction of material.

The knowing of influence of stress distribution in polyethylene insert, in connection with the tribological wear and the decline thicknes of insert, to enable better understand the process of phenomena of destruction this element. Analysis mechanism of phenomena in this material during exploitation it will make possible the study of ways to lengthen their durability.

#### Metodyka badawcza

Zużycie tribologiczne prowadzące do wycierania polietylenowej wkładki endoprotezy stawu kolanowego powoduje obok degradacji materiału wkładki, również zmniejszanie się jej grubości. W zniszczonej, a co za tym idzie cieńszej wkładce, następuje inny rozkład naprężeń, niż w nowej wkładce, co może w konsekwencji prowadzić do jej pęknięcia. Celem prowadzonych badań było określenie rozkładu naprężeń przy zmniejszającej się grubości wkładki endoprotezy stawu kolanowego, która wynika z wytarcia i zużycia tribologicznego tego elementu. Ze względu na stopień złożoności układu i wynikające z tego obliczenia założono, że w miarę postępującego wycierania i zmniejszania się wskutek tego grubości wkładki, zachowuje ona swój kształt i profil w górnej części, która współpracuje z metalową częścią saneczkową endoprotezy. Przyjęto również, że nie ulegają zmianie własności materiałowe wkładki w trakcie tego procesu.

Geometria wkładki użytej do obliczeń została uzyskana w efekcie zeskanowania standardowej endoprotezy stawu kolanowego typu PFC Sigma, w laboratorium Politechniki Śląskiej, przy użyciu przestrzennego skanera 3-D (RYS.1). Podczas obliczeń założono, że wkładka jest utwierdzona (w modelu dolna część wkładki została unieruchomiona), a obciążenia rozłożone są równomiernie na obie części (prawą i lewą) i przyłożone są w miejscu kontaktu z częścią udową endoprotezy. Wartość przyłożonego obciążenia – 4000N – została określona dla osoby o masie całkowitej 85 kg w trakcie chodu (jest to maksymalna siła podczas fazy podporowej chodu) [3].



RYS.1. Geometria modelu wkładki z endoprotezy typu PFC Sigma użyta w symulacjach. FIG.1. Geometry of the insert model of endoprothesis typu PFC Sigma used in simulation.

W analizowanym modelu siły zostały przyłożone w węzłach. Wszystkie obliczenia zostały przeprowadzone metodą elementów skończonych w programie ANSYS. Model dyskretyzowano przy użyciu elementu czworościennego o 10 węzłach i przyjęto następujące własności materiałowe wkładki:

- moduł Younga: E=60GPa;
- współczynnik Poissona: v=0,3.

#### Wyniki obliczeń

Obliczenia były prowadzone dla czterech różnych grubości wkładki (zmierzonych w najcieńszym miejscu), tj: 10,5 mm, 9 mm, 8 mm oraz 7 mm. Na RYS.2 przedstawiono mapę naprężeń redukowanych wg hipotezy Hubera na górnej powierzchni wkładki. Odpowiada to powierzchniom, do których były przykładane siły. Ponieważ siły były przykła-

#### Method

Wear of a tibial insert of the endoprothesis knee joint to cause a decline thickness of it. In worn out of the insert tibial is different stress distribution than in a new insert, what can to bring on craking of the insert. In this work was determined of stress distribution in the tibial insert of the endoprothesis knee joint the results of decline thickness in the effect of wear. Because the mathematical model of a knee joint with an endoprothesis is very complicated was done same simplifications. Was made the assumption that the profile of surface and the materials characteristic of the tibial insert are a constant during all time the wear process.

A geometry of a insert tibial used in the simulations was obtained from the endoprothesis typu PFC Sigma which was scanned at the Silesian University of Technology with the use of a 3D scanner (FIG.1). It was assumed, during present calculations, that an insert is well fixed (in model the lower part of insert was immobilized) and loads are uniformly distributed on both (right and left) sides, and applied on the area of contact with femoral part of endoprosthesis. Quantity of applied load – 4000N – was determined for a person of 85 kg during walking (maximal force during stance phase of gait) [3]. Individual partial forces were applied in nodes. All calculations were carried out with the use of Finite Elements Method in ANSYS program. Model was meshed by means of 3-D 10-Node Tetrahedral Structural Solid elements and following material properties were assumed:

- elastic modulus: E=60GPa
- major Poisson's ratio: v=0,3

#### **Calculations and results**

Calculations were performed for four different thicknesses of the insert (measured at the thickest place): 10,5 mm, 9 mm, 8 mm and 7 mm. FIG.2 presents stress distribution (determined on the basis of von Misses theory) on the surface. It corresponds to the areas where forces were applied. Because forces were applied in nodes, maximal stress and stress in the region near these nodes should be omitted. That's why only stress distribution in lower part of insert was analyzed.



RYS.2. Mapa rozkładu naprężeń w górnej powierzchni wkładki. FIG.2. Stress distribution on the upper surface of the insert.



RYS.3. Przekrój poprzeczny wkładki o grubości 10,5 mm.

FIG.3. Stress distribution for cross-section of the insert of 10,5mm thick.



RYS.5. Przekrój poprzeczny wkładki o grubości 8 mm.

FIG.5. Stress distribution for cross-section of the insert of 8mm thick.

dane w węzłach, maksymalna wartość naprężenia wystąpi w tych samych miejscach. Z tego powodu analizowano tylko rozkład naprężeń w dolnej części wkładki.

Na RYS. 3-6 przedstawiono przekroje wkładki w miejscu, gdzie zostały przyłożone siły. Górna część wkładki jest niewidoczna w celu pokazania bardziej dokładnego rozkładu naprężeń w części dolnej. W tym miejscu maksymalna wartość naprężenia wynosi około 20MPa dla wszystkich grubości. Analizując różne grubości wkładki można zauważyć, że im cieńsza jest wkładka tym większe wartości naprężeń są osiągane na dolnej krawędzi. Ten wniosek jest raczej oczywisty, ale znając dopuszczalne wartości naprężeń możliwe jest prognozowanie, kiedy wkładka może ulec zniszczeniu.

W TABELI 1 przedstawiono wartości maksymalnych naprężeń dla całej wkładki uzyskanych w trakcie obliczeń, a także wartości naprężeń dla części dolnej wkładki (bliższa część powierzchni, która jest w kontakcie z częścią piszczelową endoprotezy).

Prezentowane wyniki z wykonanych symulacji są częścią pracy związanej z modelowaniem funkcjonowania sztucznego stawu kolanowego człowieka. Prace będą kontynuowane.

#### Wnioski

W oparciu o przeprowadzone symulacje w niniejszej pracy można sformułować ogólne wnioski:

1. Naprężenia w polietylenowej wkładce o małej grubości, mogą osiągnąć wartości grożące jej zniszczeniu. Otrzymane wyniki z przeprowadzonych symulacji nie pozwalają jednak jednoznacznie wskazać granicznej grubości wkładki, przy której zacznie ona pękać.



RYS.4. Przekrój poprzeczny wkładki o grubości 9 mm.

FIG.4. Stress distribution for cross-section of the insert of 9mm thick.



RYS.6. Przekrój poprzeczny wkładki o grubości 7 mm.

FIG.6. Stress distribution for cross-section of the insert of 7mm thick.

FIGURES 3-6 presents cross-sections of the insert carried out through the region where force was applied. The upper part of the insert is not visible in order to show more accurately stress distribution in the lower part. In this region maximal stress value is about 20MPa. Analyzing different thicknesses of the insert one can notice, that the thicker the insert is, the greater values of stress reach the bottom edge. This result is rather obvious, but knowing value of allowable stress it is possible to predict when the insert can be damaged.

TABLE 1 presents maximal stress obtained for individual calculations and stresses in the lowest part of the insert (near surface which is in contact with the tibial part of endoprosthesis).

Presented simulations in this work are part of modeling artificial knee join of human. The next simulations and calculations are in the progress.

Grubość wkładki /	Maksymalne naprę- żenia wg hipotezy Hubera /	Naprężenia wg hipo- tezy Hubera w dolnej części wkładki /
Thickness of the insert [mm]	Maximal von Misses stress [MPa]	von Misses stress in the lower part of the insert [MPa]
10,5	85,7	4,76
9	89,4	6,69
8	91,4	7,02
7	94,2	9,66

TABELA 1. Wartości uzyskanych naprężeń we wkładce dla różnych jej grubości. TABLE 1. Values of stress for the inserts of different thickness.  Decydujący wpływ, na krytyczny, powodujący pękanie, rozkład naprężeń we wkładce, w rzeczywistych warunkach eksploatacji endoprotezy, może mieć nierównomierny stopień wytarcia jednej ze stron wkładki.

#### Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych w latach 2004-2007 jako projekt badawczy nr 3 T08C 029 27.

#### Conclusions

Based on the simulations done in this work, the following general conclusions have been drawn:

1. The stress distribution in the tibial insert of small thickness can to cause damage and craking of it. Obtained results from simulations it is not possible to determine the critical thickness when in the insert to begin of cracking process.

2. The decisive influence on the critical value of the stress distribution to cause a cracking during exploitation of endoprothesis, can to have uneven a wear process of the surface one of the side of insert.

#### Acknowledgements

This work was supported by State Committee of Scientific Research (grant No. 3 T08C 029 27 in years 2004-2007).

#### References

[3] Tejszerska Dagmara, Jurkojć Jacek, Michnik Robert: Modelling Of Human Knee During Gait, Machine Dynamics Problem, Warszawa vol. 28, No 4, (2004), s. 153-158.

Piśmiennictwo

 Górecki A.: Alloplastyka stawu kolanowego, Chir. Narz. Ruchu Ortop. Pol., LXIII supl 1, (1998), 84-90
 Górecki A.: Problemy leczenia zmian zwyrodnieniowych stawu

biodrowego i kolanowego. Dekada kości i stawów 2000-2010, Kraków 2000, 22-32

#### WSTĘPNE BADANIA KALCYTOWEJ CERAMIKI POROWATEJ METODĄ MIKROTOMOGRAFII KOMPUTEROWEJ

ZBIGNIEW JAEGERMANN<sup>1</sup>, KAROLINA TURŻAŃSKA<sup>2</sup>, Sławomir Michałowski<sup>1</sup>, Mirosław Jabłoński<sup>2</sup> <sup>1</sup> Instytut Szkła i Ceramiki, ul. Postępu 9, 02-676 Warszawa <sup>2</sup> Klinika Ortopedii i Rehabilitacji Akademii Medycznej w Lublinie, ul. Jaczewskiego 8, 20-954 Lublin e-mail: bioceramika@neostrada.pl

#### [Inżynieria Biomateriałów, 65-66, (2007), 45-47]

#### Wstęp

Metoda mikrotomografii komputerowej (mikro-CT) została opracowana w ostatnich latach na bazie, dobrze znanej radiologom, osiowej tomografii komputerowej (CT). Chociaż zasada działania obu tych metod jest identyczna, to jednak czułość metody mikro-CT jest znacznie wyższa i osiąga wartości nawet poniżej mikrometra. Umożliwia ona nieniszczące badanie takich obiektów, jak: materiały porowate, tkanki czy małe zwierzęta doświadczalne, przy dużej rozdzielczości obrazów przestrzennych. Skanery mikrotomograficzne są już stosowane w wielu różnych dziedzinach poczynając od przemysłu spożywczego, poprzez inżynierię materiałów, inżynierię biomedyczną, nauki o ziemi, a na ocenie jakości mikroelementów elektronicznych kończąc.

Celem prezentowanej pracy jest wstępna analiza przydatności mikrotomografii komputerowej do badania przestrzennych struktur porowatych.

#### MICROCOMPUTED TOMOGRAPHY FOR EVALUATION OF 3D CALCITE POROUS CERAMICS - PRELIMINARY REPORT

Zbigniew Jaegermann<sup>1</sup>, Karolina Turżańska<sup>2</sup>, Sławomir Michałowski<sup>1</sup>, Mirosław Jabłoński<sup>2</sup>

<sup>1</sup> INSTITUTE OF GLASS AND CERAMICS, 9 POSTĘPU STREET, 02-676 WARSAW <sup>2</sup> CLINIC OF ORTHOPEDICS AND REHABILITATION, MEDICAL UNIVERSITY OF LUBLIN, 8 JACZEWSKIEGO STREET, 20-954 LUBLIN E-MAIL: BIOCERAMIKA@NEOSTRADA.PL

#### [Engineering of Biomaterials, 65-66, (2007), 45-47]

#### Introduction

Microcomputed tomography systems (micro-CT) have been developed in recent years following the well known computed axial tomography used by radiologists. Micro-CT systems are based on the same principle of detection. However, the spatial resolution is remarkably higher and goes down to few microns. This method offers the possibility of a non-invasive assessment with high resolution 3D imaging of porous materials, tissue and even of small lab animals. Micro-CT equipment is used in a broad variety of fields ranging from food industry, material science and biomedical applications to the inspection of small electronic components and in earth science.

The objective of this paper is to present preliminary analysis of micro-CT technique applied for evaluation and 3D description of calcite porous structures.

# State Committee of Sc

description of calcite porous structures.

RYS.1. Pianki kalcytowe (z lewej: blok, z prawej: wycięte próbki). FIG.1. Calcite foams (left: porous block, right: cut out samples).



RYS.2. Obrazy mikroskopowe pianek kalcytowych (z lewej: zgład - mikroskop skaningowy, z prawej: powierzchnia - mikroskop stereoskopowy). FIG.2. Microscopic images of calcite foams (left: scanning microscopy, right: stereomicroscopy).

	Values of parameters - Wartości parametrów				
Parameter / Mlaściwość	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5
	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3	Próbka 4	Próbka 5
Sample volume / Objętość próbki [mm <sup>2</sup> ]	104	108	100	107	105
Apparent density / Gęstość pozorna [g/cm <sup>3</sup> ]	0,84	1,07	0,72	0,55	0,62
Relative density / Gęstość względna [%]	33,9	42,0	28,2	21,6	24,3
Total porosity / Porowatość całkowita [%]	67,1	58,0	71,8	78,4	75,7
Macropores size / Rozmiar makropodów [µm]	300÷350				
Compressive strength / Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	0,95 1,12 0,68 0,61 0,77				

#### TABELA 1. Właściwości fizyczne pianek kalcytowych. TABLE 1. Physical properties of calcite foams.

	0						
	Values of parameters - Wartości parametrów						
Parameter / Właściwość	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5		
	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3	Próbka 4	Próbka 5		
Number of layers / llość przekrojów	311	318	262	324	333		
Pixel size / Rozmiar pixeli [µm]	8,42	8,42	8,42	8,42	8,42		
Sample heights / Wysokość próbki [mm]	2,61	2,67	2,20	2,72	2,80		
Sample diameter / Średnica próbki [mm]	4,09	3,67	4,14	4,04	4,02		
Sample volume / Objętość próbki [mm <sup>3</sup> ]	34,0	28,2	29,6	34,9	35,5		
Material volume / Objętość materiału [mm <sup>3</sup> ]	12,8	13,1	8,9	8,4	10,5		
Relative density / Gęstość względna [%]	37,5	46,3	30,1	24,0	29,4		
Porosity / Porowatość [%]	62,5	53,7	69,9	76,0	70,6		
Material surface / Powierzchnia materiału [mm <sup>2</sup> ]	381	391	366	351	296		
Mean strut width / Średnia grubość ścian [mm]	0,136	0,138	0,112	0,101	0,113		
Mean pore width / Średnia wielkość porów [mm]	0,298	0,234	0,243	0,439	0,499		
Strut number / Ilość ścian [1/mm]	2,75	3,36	2,67	2,38	2,21		
Number of objects / Ilość obiektów	29 943	35 303	30 878	13 670	10 477		

TABELA 2. Wyniki analizy mikrotomograficznej 3D pianek kalcytowych. TABLE 2. 3D micro-CT analysis of calcite foams.



RYS.3. Obrazy RTG przykładowych pianek kalcytowych (metoda mikrotomograficzna). FIG.3. Examples of X-ray images of calcite foams (micro-CT method).



RYS.4. Przykładowy obraz mikro-CT przekroju 2D z wybranym obszarem do obliczeń ilościowych. FIG.4. Micro-CT exemplary 2D-images with selected area for quantitative analysis.

#### Materiały i metody

Analizie mikro-CT poddano 5 szt. pianek kalcytowych przygotowanych metodą odwzorowania struktury porowatej gąbki poliuretanowej o gęstości 45 ppi. Pianki o wymiarach ok. 5x5x5mm wycięto przed wypaleniem z kalcytowego bloczka porowatego (RYS.1). Metodą geometryczną oznaczono podstawowe właściwości fizyczne: gęstość pozorną i gęstość względną oraz porowatość całkowitą. Wielkość porów oszacowano na podstawie obrazów mikroskopowych próbek (RYS.2).

Do badań użyto mikrotomografu komputerowego Skyscan 1072 firmy Skyscan (Belgia). Aparat składa się ze lampy rentgenowskiej 20-80kV/100µA, wytwarzającej promień RTG o wielkości 8 µm oraz precyzyjnego manipulatora próbek umożliwiającego ruch obrotowy i ruch posuwisty w dwóch kierunkach. Do rejestracji służy cyfrowa 12-bitowa kamera CCD wyposażona w technikę światłowodową. Obrazy z kamery są przekazywane do programu komputerowego (CT-Analyser v. 1.03.2, Skyscan), który przetwarza dane ze skanera i wylicza parametry ilościowe 2D i 3D.

#### Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że możliwe jest otrzymanie dobrej jakości zarówno obrazów RTG (RYS.3), jak i przekrojów 2D, z których wybierano obszary do analizy ilościowej (RYS.4). Wyniki analizy mikrotomograficznej 3D zawiera TABELA 2, a właściwości fizyczne pianek kalcytowych, które posłużyły jako wartości odniesienia, zebrano w TABELI 1.

Analiza otrzymanych wyników wykazała, że gęstości względne i porowatości całkowite pianek kalcytowych, obliczone metodą mikrotomograficzną dobrze zgadzają się z wartościami uzyskanymi metodą geometryczną. Analiza mikrotomograficzna umożliwia uzyskanie dodatkowych informacji ilościowych, takich jak: objętość i powierzchnia materiału, grubość i ilość ścian, a także inne parametry opisujące strukturę porowatości i umożliwiające porównanie różnych struktur porowatych pomiędzy sobą.

Podstawowe trudności w interpretacji wyników analizy mikro-CT wiążą się z ustaleniem warunków binaryzacji i ustawień innych parametrów obrazu do analizy. Istotny jest także wybór warunków skanowania i obszarów do analizy. Niemniej jednak wydaje się - co potwierdzają również coraz bogatsze doniesienia literaturowe na ten temat, że mikrotomografia komputerowa staje się wygodnym, nieniszczącym narzędziem, pomocnym w opisie wielu rożnych materiałów porowatych i kompozytowych.

#### Materials and methods

Micro-CT analysis was performed on calcite foams (5 pieces) formed by structure transformation of 45 ppi polymeric sponge. Test samples (5x5x5mm) were cut out from the porous block (FIG.1). Apparent density and relative density as well as total porosity were determined by the geometrical method. Sizes of pores were estimated on the basis of microscopic images of foams structure (FIG.2).

The microtomography was performed with Skyscan 1072 X-ray microtomograph (Skyscan, Antwerp, Belgium). The system consisted of sealed X-ray tube, 20-80kV/100 $\mu$ A, a 8 $\mu$ m spot size, a precision object manipulator with two translations and one rotation direction. The system included a 12-bit digital cooled CCD camera with fibre optics. The tomographic images were imported to a computer program (CT-Analyser v. 1.03.2, Skyscan) to calculate quantitative parameters.

#### Summary

. . . . . . . . . . . . . . .

Results of our studies show that the microtomographic technique tested provided good quality tomographical images of the specimens (FIG.3) as well as 2D images from which regions for quantitative analysis were selected (FIG.4). TABLE 2 contains results of 3D microtomographic analysis and TABLE 3 - physical properties of calcite foams served as referenced values.

The analysis of results demonstrated that relative density and total porosity obtained by microtomographic method correspond with the values measured by geometrical method. Micro-CT analysis enables to calculate supplementary information, such as: volume and surface of the material, width and number of struts, and other parameters describing architecture of porous materials and makes possible comparison of different structures.

The major difficulties in understanding of micro-CT analysis results are connected with setting of binary mode conditions and parameters of image analysis set-up. Selection of scanning parameters and regions of interest seems to be very important too. Nevertheless it's certain - what also establish wide range of the topic bibliography - that microtomography becomes a comfortable, nondestructive method very helpful in description of many kinds of porous and composite materials.

47

#### ODPORNOŚĆ KOROZYJNA MO-DYFIKOWANYCH POWIERZCHNI TYTANU I JEGO STOPU TI6AL4V W ROZTWORZE RINGERA

Marta Januś<sup>1</sup>, Barbara Stypuła<sup>2</sup>

Akademia Górniczo – Hutnicza: <sup>1</sup> Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki <sup>2</sup> Wydział Odlewnictwa al. Mickiewicza 30; 30 – 059 Kraków; Polska e-mail: martaj@uci.agh.edu.pl

#### [Inżynieria Biomateriałów, 65-66, (2007), 48-50]

#### Wprowadzenie

Tytan i jego stopy ze względu na szczególne właściwości fizyczne, chemiczne oraz dobrą biozgodność w środowiskach ludzkich komórek i tkanek znajdują coraz szersze zastosowanie w różnych dziedzinach medycyny [1–3]. Wyparły one niemal całkowicie kwasoodporne stale austenityczne i tzw. stopy Vitalium (Co–Ni–Mo). Widoczne jest to w wielu aspektach medycyny: leczeniu urazów (endoprotezy, wszczepy, płytki stabilizacyjne);komforcie prowadzenia zabiegów (instrumentarium, narzędzia, aparatura) [4–9].

Tytan, a także jego stopy, charakteryzują się bardzo dobrą odpornością na korozję chemiczną. Nie reagują z wieloma związkami chloru, a także z siarczkami, siarczanami i chloranem (I) sodu w szerokim zakresie stężeń i temperatur. Ponadto metal ten jest odporny na działanie wody morskiej, kwasu azotowego o dowolnym stężeniu i w różnych temperaturach, roztopionej siarki, siarkowodoru, dwutlenku siarki, amoniaku i nadtlenku wodoru. Nadmienić należy, że istnieją związki organiczne i nieorganiczne, które mogą wywołać korozję na powierzchni tytanu. Generalnie jednak tytan i jego stopy wykazują dobrą odporność na korozję wżerową, międzykrystaliczną i naprężeniową.

Jak wiadomo zapotrzebowanie na nowe materiały zarówno metaliczne, jak i ceramiczne, czy polimerowe dla zastosowań medycznych ciągle wzrasta. Poszukuje się coraz to nowszych tworzyw, które byłyby bezpieczne dla organizmów żywych w długotrwałym użytkowaniu.

Aby zapewnić pożądane właściwości biomateriałów, stosuje się metody inżynierii powierzchni. Najczęściej modyfikacje powierzchni prowadzi się przez azotowanie, utlenianie, czy węgloazotowanie. Ponadto zmianę właściwości powierzchni można uzyskać poprzez nakładanie różnego rodzaju warstw.

#### Materiały i metody

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań modyfikowanych powierzchni tytanu i jego stopu Ti6Al4V.

Modyfikację powierzchni badanych próbek a-C:N:H i SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H). Warstwy te otrzymano w procesie, odpowiednio, RFCVD (13,56MHz, 60W) oraz MWCVD (2,45GHz, 800W), przy użyciu reaktywnych mieszanin gazowych zawierających CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> wprowadzanych do reaktorów w różnych proporcjach.

Morfologię powierzchni i skład chemiczny warstw badano stosując odpowiednio metody SEM [10] i EDS (TAB.1).

Właściwości tribologiczne otrzymanych materiałów badano przy użyciu urządzenia Micro – Combi – Tester (twardość i moduł Younga) oraz tribotesteru typu kula – tarcza (badania tarciowo - zużyciowe) (przeprowadzone zgodnie z normami ASTM i ISO) [10].

#### THE CORROSION RESISTANCE OF MODIFIED SURFACES OF TITANIUM AND ITS TI6AL4V ALLOY IN RINGER'S SOLUTION

Marta Januś<sup>1</sup>, Barbara Stypuła<sup>2</sup>

AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY <sup>1</sup> FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS <sup>2</sup> FACULTY OF FOUNDRY ENGINEERING AL. MICKIEWICZA 30; 30 – 059 KRAKÓW; POLAND E-MAIL: MARTAJ@UCI.AGH.EDU.PL

[Engineering of Biomaterials, 65-66, (2007), 48-50]

#### Introduction

Titanium and its alloys are very attractive materials for applications in various areas of medicine. This is with regard for their unique physical and chemical properties as well as good biocompatibility in the environment of human cells and tissues [1-3].

They have replaced acid resistant steels and so-called Vitalium alloys (Co - Ni - Mo). It can be seen in many fields of medicine such as comfort of surgical procedures (apparatus) and treatment of injuries (for example: endoprothesis and artificial limbs, implants, plates of stabilization) [4-9].

The very distinctive property of titanium and titanium alloys is that of significant resistance to chemical attack. For wide temperature and concentration range they do not react with most chlorine compounds (sodium chlorine) as well sulfides and sulfates. They also posses high resistance to sea water action and to the action of nitric acid, molten sulfur, hydrogen sulfide, sulfur dioxide, ammonia and hydrogen peroxide – in any concentration and at various temperatures. While it is true that there are some both organic and inorganic compounds that can cause corrosion of titanium but generally both titanium and its alloys exhibit really unique resistance to etching as well as inter-crystalline and stress-originated corrosion.

To assure desirable proprieties biomaterials, it complies the methods of engineering of surface, oxygenation, the most often conducts oneself the modifications of surface by nitrided or carbon-nitrided. It moreover the change of propriety of surface was it been possible was to get across putting the different kind of layers.

#### Materials and methods

In presented work were introduced the results of investigations was modified surfaces titanium and its Ti6Al4V alloy.

This consideration has prompted the authors of the present work to undertake the respective studies concerning modification of the surface of Ti and Ti6Al4V alloy with a-C:N:H and SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H) layers. The layers have been deposited using plasma chemical techniques: RFCVD (13,56MHz, 60W) and MWCVD (2,45GHz, 800W) with application of CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> gas mixture introduced to the reactor at various proportions.

The obtained layers have been carefully investigated in a view of possible applications in medicine. The morphology and surface quality of the layers have been analyzed with typical tools: SEM [10] and EDS (TABLE 1).

Próbki / Samples	C % at	N %at	O % at	Si %at	Al % at	V %at	Ti %at	N/C % at
Ti + a-C:N:H ANODE	34,56	24,47					40,97	0,708
Ti6AI4V + a-C:N:H ANODE	62,25	11,24	5,43		2,14	0,54	18,40	0,181
Ti + a-C:N:H CATHODE	12,17	33,40					54,43	2,744
Ti6Al4V + a-C:N:H CATHODE	73,17	8,11	5,79		1,40	0,28	11,23	0,111
Ti + SiCxNy(H)	20,59	1,80	25,01	0,56			52,04	0,087
$Ti6AI4V + SiC_xN_y(H)$	5,48	6,28	31,57	6,05	5,46	1,12	44,04	1,146

TABELA 1. Udział pierwiastków na powierzchni tytanu i stopu Ti6Al4V po modyfikacji powierzchni. TABLE 1. The part of elements on surface of titanium and Ti6Al4V alloy after modification.

#### Wyniki

Dla obydwu podłoży warstwy a-C:N:H-katoda i a-C:N:Hanoda mają twardość niższą od podłoży przy czym najniższe wartości zmierzono dla próbki z warstwą a-C:N:H-katoda. Warstwy SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H) w nieznacznym stopniu podnoszą twardość powierzchni. Dla każdej z warstw mierzona twardość i moduł Younga jest wyższa dla warstwy nałożónej na stopie Ti6Al4V niż na czystym tytanie.

Wśród próbek, których podłożem jest tytan najmniejszy współczynnik tarcia posiada próbka z warstwą SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H) ok. 0,05 (podłoże Ti–0,27), dla podłoża ze stopu - ok. 0,06 (podłoże Ti6Al4V–0,28). Nałożone warstwy zwiększają odporność na zużycie materiału podłoża. Największą odporność na zużycie wykazują warstwy SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H) zarówno na Ti jak i Ti6Al4V.

Wyniki badań korozyjnych (polaryzacyjnych i potencjometrycznych), wykonanych przy użyciu VoltaLab PGZ301, tytanu i stopu Ti6Al4V zarówno na próbkach surowych jak i pokrytych warstwami w roztworze Ringera, przedstawiają RYSUNKI: 1 a i b oraz 2 a i b.

Z krzywych polaryzacji anodowej (RYS.1a) wynika, że powierzchnia tytanu z warstwą typu a-C:N:H katoda wykazuje najbardziej zbliżone gęstości prądu anodowego do powierzchni surowej. Szczególnie dotyczy to obszaru potencjału z zakresu potencjału korozyjnego (RYS.1b). Pozostałe warstwy powodują wzrost gęstości prądu anodowego, przy czym najwyższe wartości wykazuje powierzchnia z warstwą a-C:N:H anoda.

RYS.2 a i b przedstawiają krzywe polaryzacji anodowej i potencjału korozyjnego stopu Ti6Al4V w stanie surowym i po modyfikacji.

Z przebiegu krzywych polaryzacyjnych (RYS.2a), podobnie jak w poprzednim przypadku, wykazuje, że modyfikacja powierzchni stopu Ti6Al4V za pomocą warstwy a-C:N:H anoda zdecydowanie pogarsza jej odporność korozyjną. Pozostałe warstwy (a-C:N:H katoda, SiC<sub>x</sub>N<sub>v</sub>(H)) poprawiają

#### Results

The results show that both C:N:H and  $SiC_xN_y(H)$  layers are homogeneous and well adhesive to the substrate.

The tribological properties of received materials have been evaluated in the measurements of hardness and Young module (Micro-Combi-Tester) and in the test performed with application of a tribotester of the "sphere-shield" type. For comparison the norms of ASTM and ISO are given [10].

The measured values indicate that both types of the a-C: N:H layers, i.e. the ones deposited on a cathode (a-C:N:H-cathode) and the others obtained on a anode (C:N:H-anode) exhibit lower hardness than uncoated substrates. The lowest value has been found for the C:N:H/cathode layer. Simultaneously the SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H) layer rises hardness of modified surfaces. It can be also seen that the deposited layers improve both the hardness and Young module of the Ti-6Al-4V alloy. The effect is better than in the case of the layers used on titanium.

For the layers deposited on titanium, the SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H) layer exhibits the lowest friction coefficient. The respective value is about 0,05, while for the layer on the alloy – it is 0,06. The values for the uncoated substrates are: 0,27 for Ti and 0,28 for Ti6Al4V. This means that the layers improve the substrate resistance-to-waste. The highest resistance has been found for the coatings with the SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H) layers – both on Ti and on Ti6Al4V.

The results of corrosive investigations (the polarizations and potentiometrics), executed with using VoltaLab the PGZ301, titanium and Ti6Al4V alloy both on samples raw how and covered the layers in Ringer's solution, shows FIGs. 1 a and b as well as FIGs. 2 a and b.

With curves of anodal polarization (FIG.1a) results, that the titanium's surface from the layer of type a-C:N:H-cathode shows the most to raw surface the approximate thicknesses of anodal current. This area of potential concerns with range of corrosive potential particularly (FIG.1b). Remaining layers cause the growth of thickness of anodal current, near





MATERIALS

49



RYS.2. Badania polaryzacyjne powierzchni Ti6Al4V: a) krzywe polaryzacyjne, b) potencjał korozyjny w roztworze Ringera. FIG.2. Polarization research of Ti6Al4V surface: a) polarization curves; b) corrosion potential, in Ringer's solution.

odporność korozyjną stopu, na co wskazują niższe wartości prądu anodowego, zwłaszcza w obszarze potencjałów odpowiadających potencjałom korozyjnym (RYS.2b). Stabilne wartości potencjału korozyjnego (brak oscylacji), dla tych warstw, wskazuje na podwyższenie odporności na korozję lokalną w obecności jonów chlorkowych w środowisku.

#### Wnioski

50

Z przeprowadzonych badań wynika, że wszystkie stosowane obróbki powierzchni tytanu poprawiają jego właściwości trybologiczne (szczególnie warstwa SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H)). W przypadku stopu Ti6Al4V jedynie warstwa SiC<sub>x</sub>Ny(H) poprawia odporność na ścieranie.

Modyfikacja powierzchni tytanu poprzez nakładanie warstw pogarsza jego odporność korozyjną. Wyjątek stanowi warstwa a-C:N:H katoda. W przypadku stopu Ti6Al4V, podobnie jak w przypadku tytanu, warstwa a-C:N:H anoda okazuje się całkowicie nieprzydatna z punktu widzenia odporności korozyjnej. Pozostałe warstwy (a-C:N:H katoda, SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H)) podwyższają odporność korozyjną modyfikowanych powierzchni w syntetycznym fizjologicznym roztworze Ringera.

what the highest values shows surface from layer a-C:N: H-anode.

FIGs.2 a i b show anode polarization curves and corrosion potential of Ti6Al4V in raw condition and after modification.

It with course of polarization curves (FIG.2a), similarly how in previous case, result, that the surface modification of Ti6Al4V surface with the help of a-C:N:H-anode layer deciding worsens her corrosive resistance. The remaining layers (a-C:N:H-cathode, SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H)) they improve the corrosive resistance of alloy, the lower values on what show the anodal current, especially in area the potentials answering the corrosive potentials (FIG.2b). The stable values of corrosive potential (the lack of oscillation) it, for these layers, shows on rise of resistance on local corrosion in presence of chloride ions in environment.

#### Conclusions

With conducted investigations results, that all applied processing of titanium's surface improve his propriety tribologic (particularly layer SiCxNy(H)). In case of Ti6Al4V alloy the only SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H) layer the resistance improves on abrasion.

Across she putting layers it worsens its corrosive resistance modification of the titanium's surface. Except state a-C:N:H-cathode layer. In case of Ti6Al4V alloy, similarly how in the titanium's case, the a-C:N:H-anode layer turns out entirely useless with point of sight of corrosive resistance. The remaining layers (a-C:N:H-cathode, SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(H)) raise the corrosive resistance of modified surfaces in synthetic physiological Ringer's solution.

#### Piśmiennictwo

 S.Błażewicz, L.Stoch; "Biomateriały"; ed. M.Nałęcz; "Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna 2000"; tom 4; Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT; Warszawa; 2003.

[2] J.Marciniak; "Biomateriały"; Wydawnictwo Politechniki Śląskiej; Gliwice; 2002.

[3] T.Wierzchoń, E.Czarnowska, D. Krupa; "Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych"; Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej; Warszawa; 2004.

[4] J.B.Bruski, A.F.Moccia, S.R.Pollack, E.Kerastoff; J. Dent. Res.; 58;1979;1953. [5] B.D.Boyan, T.W.Humbert, K.Kiestrett et al.; Cells Mat.; 5; 1995; 323.
 [6] B.D.Boyan, S.Lassdorfer, L.Wang et al.; Eur. Cel Mater.; 3;

References

2003; 15. [7] D.L.Cohran, P.V.Numikowski, F.L.Higgenbottom et al.; Chin. Oral. Implants Res.; 7; 1996; 240.

[8] D.Buser, R. Herieslene – Stern, J.P. Bernard et al.; Chin. Oral. Implants Res.; 8: 1997; 161.

[9] J.Breme; Mem. Sci. Rev. Metall.; 10; 1988; 625.

[10] M.Januś, B.Szypuła; "Ochrona przed korozją"; 11s/A/2006; 238.

. . . . . . . . . . . . . . . . .

#### SPEKTROSKOPIA NMR W ANALIZIE PROCESU DEGRADACJI KOPOLIMERÓW LAKTYDU Z KAPROLAKTONEM

JOANNA JAWORSKA, JANUSZ KASPERCZYK, PIOTR DOBRZYŃSKI

CENTRUM MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH I WĘGLOWYCH, UL. M.SKŁODOWSKIEJ-CURIE 34, 41-819 ZABRZE, POLSKA

#### Streszczenie

W pracy zaprezentowano wyniki badań nad procesem hydrolitycznej degradacji resorbowalnych kopolimerów laktydu z kaprolaktonem otrzymanych metodą polimeryzacji w masie przy użyciu niskotoksycznego inicjatora cyrkonowego Zr(acac)<sub>4</sub>. Dla porównania wpływu inicjatora na mikrostrukturę łańcucha polimerowego i w związku z tym na proces degradacji przeprowadzono również syntezę kopolimerów laktydu z kaprolaktonem wobec acetyloacetonianu glinu oraz butylolitu. Otrzymane materiały oraz produkty degradacji analizowano za pomocą wysokorozdzielczej spektroskopii NMR. Badano zmiany w mikrostrukturze łańcucha wyznaczając następujące parametry: udziały jednostek komonomerycznych, stopień bezładności łańcucha polimerowego, średnią długość bloków laktydylowych i kaproilowych na każdym etapie degradacji [1-3].

#### [Inżynieria Biomateriałów, 65-66, (2007), 51-54]

#### Wstęp

Alifatyczne poliestry są bioresorbowalnymi, kompatybilnymi z tkankami ludzkimi materiałami, ulegającymi hydrolitycznej i enzymatycznej degradacji w środowisku biologicznie czynnym do niskocząsteczkowych produktów, które w wyniku przemian metabolicznych są całkowicie usuwane z organizmu.

Materiały uzyskane na bazie poliestrów alifatycznych znajdują zastosowanie w przemyśle medycznym i farmaceutycznym między innymi w systemach kontrolowanego uwalniania leków, czy też w inżynierii tkankowej jako biodegradowalne podłoża do hodowli komórkowych.

Znajomość mikrostruktury łańcucha jest niezwykle istotna przy projektowaniu wspomnianych powyżej nowych postaci leku i bioresorbowalnych implantów. W systemach kontrolowanego dozownia leków substancja czynna może być umieszczona w mikrosferze lub w obrębie polimerowej matrycy, która powinna ulegać kontrolowanej degradacji w środowisku biologicznym. Podczas projektowania systemów biodegradowalnych należy wziąć pod uwagę czas degradacji polimeru jak i czas dyfuzji aktywnego składnika z materiału polimerowego. Istotna jest znajomość mikrostruktury użytego polimeru, z którego następuje uwalnianie leku, gdyż mikrostruktura łańcuchów polimerowych bezpośrednio wpływa na proces degradacji matrycy a przez to również na proces uwalniania leku. Znając przebieg zmian mikrostruktury w czasie procesu degradacji można we właściwy sposób projektować strukturę polimerowych systemów biodegradowalnych - systemów w pełni zsynchronizowanych z zaplanowanym czasem uwalniania leku. Podczas projektowania biodegradowalnych podłoży do hodowli komórkowych znajomość mikrostruktury również odgrywa kluczowa rolę w przewidywaniu właściwości i sposobu degradacji.

#### JOANNA JAWORSKA, JANUSZ KASPERCZYK, PIOTR DOBRZYŃSKI

CENTRE OF POLYMER AND CARBON MATERIALS, M.Skłodowskiej-Curie 34 st., 41-819 Zabrze, Poland

#### Summary

This paper presents results of degradation process investigations of resorbable lactide/ $\varepsilon$ -caprolactone copolymers. Materials used in this work were synthesized by the ring opening polymerization. Polymerization was carried out in bulk using Zr(acac)<sub>4</sub> as initiator. Al(acac)<sub>3</sub> and LiBut were also used in order to compare the influence of initiator on chain microstructure and hence on hydrolytic degradation. The resulting copolymers and degradation products were characterized by high resolution NMR spectroscopy <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C. Changes in chain microstructure on every stage of degradation were characterized by following values: content of comonomeric units, degree of randomness, average length of blocks and distribution of co-monomeric sequences [1-3].

[Engineering of Biomaterials, 65-66, (2007), 51-54]

#### Introduction

Aliphatic polyesters belongs to bioresorbable and compatible with human tissues materials which undergo hydrolitic and enzymatic degradation in biological environment. Their hydrolysis in physiological media gives lactic and glycolic acids, nontoxic components that are eliminated via the Crebs cycle.

Aliphatic polyesters are considered in a variety of medical and pharmaceutical applications in controlled drug delivery systems, in tissue engineering as biodegradable scaffolds.

Well defined microstructure of devices used in mentioned applications is extremely important because it directly influences the way of degradation. In controlled drug delivery systems therapeutic agents are incorporated into a polymeric matrix, which undergo hydrolytic degradation within biological environment. Modelling of drug release from biodegradable systems requires consideration of the relative rates of polymer degradation and drug diffusion. It is of vital importance to have defined microstructure of devices that drugs are released from. It influences the way of degradation, way of releasing particular drugs. Knowing how the polymer microstructure changes during degradation will let us design biodegradable systems properly - systems which will be well connected with desired time of drug release. In designing biodegradable scaffolds knowledge of this kind seems to be also necessary.

Generally, on the basis of changes in chain microstructure during degradation process it is possible to choose appropriate copolymer or terpolymer to desired application. Lactide and caprolactone homopolymers belong to the group of polyesters which undergo hydrolytic degradation in a longer period of time comparing to polyglycolide and PLAGA copolymers. However the degradation rate of lactide/ɛ-caprolactone copolymers is much higher. BI MATERIALS

52

Na podstawie znajomości zmian mikrostruktury podczas procesu degradacji można dobrać odpowiedni rodzaj kopolimeru czy terpolimeru do odpowiedniego zastosowania tak aby sterując strukturą łańcucha polimerowego wpływać na mechanizm i czas degradacji materiału. Inżynieria tkankowa wykorzystująca biodegradowalne podłoża do hodowli komórkowych ma na celu odtworzenie brakującego lub uszkodzonego fragmentu tkanki. Inne właściwości musi posiadać materiał do uzyskania implantów do regeneracji skóry lub naczyń krwionośnych, a inne do regeneracji tkanki kostnej. Homopolimery laktydu i kaprolaktanu są poliestrami, które degradują znacznie wolniej niż poliglikolid czy kopolimery PLAGA. Jednakże kopolimery otrzymane z laktydu i ε-kaprolaktonu degradują już znacznie szybciej, a sterowanie czasem i mechanizmem degradacji jest możliwe poprzez odpowiednią zmianę rozkład jednostek komonomerycznych w łańcuchu kopolimerowym, co przedstawiamy w niniejszej pracy.

#### Metody

Kopolimery laktydu z kaprolaktonem otrzymano metodą polimeryzacji w masie i w roztworze stosując następujące inicjatory reakcji: Zr(acac)<sub>4</sub>, Al(acac)<sub>3</sub>, LiBut (stosunek molowy inicjatora do monomerów - 1:800). Temperatura reakcji wynosiła odpowiednio: 150°C, 110°C-135°C, 25°C. Kopolimerom nadano postać folii, wycięto kwadraty o grubości 0,5mm i w takiej postaci poddano degradacji. Degradację prowadzono zgodnie z procedurą przedstawioną dla kopolimerów glikolidu z kaprolaktonem [1] w roztworze buforu fosforanowego pH=7,4 w temperaturze 37°C przez 25 tygodni. Otrzymane produkty degradacji charakteryzowano technikami 1H i 13C NMR (pomiarów dokonano przy użyciu spektrometru Varian Unity Nova 300MHz stosując CDCl<sub>3</sub> jako rozpuszczalnik oraz tetrametylosilan TMS jako wzorzec wewnętrzny. Liczba przejść dla pomiaru <sup>1</sup>H to 32, długość impulsu 7µs a czas akwizycji 3.74s. Liczba przejść dla pomiaru <sup>13</sup>C NMR to 16 000, długość impulsu 9µs a czas akwizycji 1,8s). Ciężary cząsteczkowe oraz stopień polidyspersji badano przy użyciu GPC (Spectra-Physics 8800, eluent: THF, prędkość przepływu: 1ml/min). Badano również ubytek masy podczas procesu degradacji

#### Dyskusja

Otrzymano kopolimery L,L-laktydu z ε-kaprolaktonem o następujących udziałach jednostek komonomerycznych: laktydylowych LL i kaproilowych C (22%mol. LL/78%mol. C, 50%mol. LL /50%mol. C, 73%mol. LL /27%mol. C).

Sample	Lactidyl units con- tent [%]	Initiator	Temp. [ºC]	R
A1	50	Zr(acac)₄	150	0,80
A2	73	Zr(acac)₄	150	0,79
A3	22	Zr(acac) <sub>4</sub>	150	0,85
B1	80	Al(acac) <sub>3</sub>	110-135	0,75
B2	94	Al(acac) <sub>3</sub>	110-135	0,61
B3	38	Al(acac) <sub>3</sub>	110-135	0,50
C1	48	LiBut	25	0,00
C2	18	LiBut	25	0,00
C3	70	LiBut	25	0,00

TABELA 1. Charakterystyka otrzymanych materiałów. TABLE 1. Characterization of obtained materials. Control of degradation time and degradation mechanism is possible by the changes in comonomeric units distribution in polymeric chain and this is what we would like to present in this study.

#### Methods

Copolymers of lactide and  $\epsilon$ -caprolactone were obtained by the ring opening polymerization using Zr(acac)<sub>4</sub>, Al(acac)<sub>3</sub>, LiBut as initiators. Temperatures of reaction were 150°C, 110°C-135°C, 25°C respectively. The molar ratio of comonomers/initiator was 800:1. Polymerization was carried out in bulk. The copolymers were manufactured in a form of foil by solvent casting. Square specimens with 0,5 mm thick were then cut from the films. The resulting form of copolymers was submitted to degradation in phosphate buffer pH=7,4 at 37°C for 25 weeks. The resulting copolymers and degradation process were characterized by <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR. Resonance spectra were recorded with a Varian Unity Inova spectrometer operating at 300MHz, using CDCl<sub>3</sub> as solvent. Chemical shifts ( $\delta$ ) were given in ppm using tetramethylsilane (TMS) as an internal reference. The spectra were obtained with 32 scans, 7µs pulse width and 3.74s acquisition time for <sup>1</sup>H NMR and 16 000 scans, 9µs pulse width, delay between pulses 3s and 1.8s acquisition time for <sup>13</sup>C NMR Molecular weights and polydyspersity were monitored by GPC (Spectra-Physics 8800, eluent: THF, flow rate: 1ml/min). Weight loss profiles were also measured.

#### Discussion

Copolymers samples with various chain microstructure (diblock, semiblocks and random) were obtained changing the feed mole fraction of comonomers (22%mol. LL/78%mol. C, 50%mol. LL /50%mol. C, 73%mol. LL /27%mol. C)

Variation of the co-monomeric units content (lactidyl NLL and caproyl NC) average lengths of blocks (lactidyl LLL and caproyl LC), degree of randomness during degradation were monitored using high resolution NMR spectroscopy [1-3].



RYS.1. Widmo kopolimeru laktydu z kaprolaktonem A3. Zakres protonów metinowych jednostki laktydylowej i protonów metylenowych jednostki kaproilowej.

FIG.1. H-1 NMR (CDCL<sub>3</sub>) spectrum of lactide/ $\epsilon$ -caprolactone copolymer A3. Methine proton region of lactidyl units and methylene proton region of  $\epsilon$ -caproyl units.



RYS.2. Zmiana udziału jednostki laktydylowej podczas degradacji kopolimerów laktydu z kaprolaktonem otrzymanych na inicjatorze  $Zr(acac)_4$ . FIG.2. Changes of lactidyl units content during degradation time of lactide/ $\varepsilon$ -caprolactone copolymers obtained with  $Zr(acac)_4$  initiator.



RYS.4. Zmiana stopnia bezładności w trakcie degradacji kopolimerów laktydu z kaprolaktonem otrzymanych na inicjatorze  $Zr(acac)_4$ . FIG.4. Changes of degree of randomness during degradation of lactide/ $\epsilon$ -caprolactone copolymers obtained with  $Zr(acac)_4$  initiator.

Za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego badano zmiany następujących wielkości w trakcie procesu degradacji: udział jednostek komonomerycznych N<sub>LL</sub> (laktydylowych) i N<sub>c</sub> (kaproilowych), średnią długość bloków L<sub>LL</sub> (laktydylowych) i L<sub>c</sub> (kaproilowych), stopień bezładności R [1-2,3].

Kopolimery uzyskane przy użyciu inicjatora cyrkonowego wykazują typ budowy charakterystyczny dla kopolimerów statystycznych. Zmiany udziału jednostki laktydylowej N<sub>LL</sub>, średniej długości bloków laktydylowych LLL oraz kaproilowych L<sub>c</sub>, współczynnika randomizacji R są niewielkie i przebiegają równomiernie - jedynie w początkowym okresie (do 2 tygodni) można zaobserwować bardziej intensywne zmiany. Natomiast ubytek masy jest duży w porównaniu z kopolimerami uzyskanymi przy użyciu inicjatora glinowego i litowego, szczególnie w przypadku kopolimeru o 25% zawartości jednostki laktydylowej. Jednakże spadek masy zauważalny w trakcie procesu degradacji nie wiąże się ze znaczącymi zmianami w mikrostrukturze łańcucha polimerowego. Udział jednostki laktydylowej jest prawie niezmienny w trakcie całego badanego procesu degradacji. Spadek średniej długości bloków laktydylowych w początkowym etapie degradacji jest najbardziej widoczny w przypadku kopolimeru o 25% zawartości jednostki laktydylowej.



RYS.3. Zmiana średniej długości bloków podczas degradacji kopolimerów laktydu z kaprolaktonem otrzymanych na inicjatorze  $Zr(acac)_4$ . FIG.3. Changes of average length of blocks during degradation of lactide/ $\varepsilon$ -caprolactone copolymers obtained with  $Zr(acac)_4$  initiator.



RYS.5. Widma kopolimeru laktydu z kaprolaktonem B3. Zakres protonów metinowych jednostki laktydylowej i protonów metylenowych jednostki kaproilowej (A - przed degradacją, B - 1 tydz. degr., C - 2 tydz. degr., D - 4 tydz. degr., E - 8 tydz. degr., F - 12 tydz. degr.).

FIG.5. H-1 NMR (CDCL3) spectra of lactide/ $\epsilon$ caprolactone copolymer B3. Methine proton region of lactidyl units and methylene proton region of  $\epsilon$ -caproyl units (A - before degradation, B - 1 week degradation, C - 2 weeks' degradation, D - 4 weeks' degradation, E - 8 weeks' degradation, F - 12 weeks' degradation).

# BI MATERING OF

53

W celu porównania wpływu inicjatora na mikrostrukturę łańcucha polimerowego i w związku z tym na proces degradacji przeprowadzono również syntezę kopolimerów laktydu z kaprolaktonem wykorzystując jako inicjator acetyloacetonian glinu oraz butylolit.

Dla kopolimerów otrzymanych przy użyciu inicjatora glinowego zmiany  $N_{LL}$ ,  $L_{LL}$ ,  $L_{C}$ , R są niewielkie i przebiegają równomiernie. W początkowej fazie degradacji (do 2 tygodni) współczynnik randomizacji rośnie a następnie osiąga stały poziom. Zmiany średniej długości bloków laktydylowych są niewielkie.

Kopolimery otrzymane przy użyciu inicjatora litowego posiadają budowę diblokową. Degradacja następuje poprzez powolny ubytek jednostek laktydylowych z kopolimeru. Kopolimer ten charakteryzuje się bardzo długim czasem degradacji.

#### Wnioski

Otrzymano kopolimery laktydu z kaprolaktonem o różnej mikrostrukturze łańcucha (diblokowej, semiblokowej, statystycznej) różniące się ponadto zawartością jednostek komonomerycznych. Stosowano glinowe, litowe, cyrkonowe inicjatory reakcji w celu uzyskania różnorodnej mikrostruktury łańcucha polimerowego. Strukturę uzyskanych kopolimerów badano metodą magnetycznego rezonansu jądrowego. Kopolimery uzyskane przy użyciu inicjatora cyrkonowego posiadały budowę charakterystyczną dla kopolimeru statystycznego, kopolimery uzyskane przy użyciu inicjatora glinowego posiadały bardziej uporządkowaną strukturę, dłuższe średnie długości bloków i brak transestryfikacji II rodzaju, natomiast kopolimery uzyskane przy użyciu inicjatora litowego posiadały budowę diblokową. Degradacja kopolimerów otrzymanych przy użyciu inicjatora Zr(acac)<sub>4</sub> przebiegała najszybciej gdyż posiadały one amorficzną budowę o wysokiej bezładności łańcuchów kopolimerowych. Bardzo długim czasem degradacji charakteryzowały sie natomiast kopolimery otrzymane przy użyciu iniciatora litowego, gdyż posiadały strukturę diblokową i częściowo krystaliczna.

Na podstawie przedstawionych wyników stwierdzono decydujący wpływ mikrostruktury łańcuchów kopolimerów laktydu z kaprolaktonem na mechanizm i czas degradacji oraz ubytek masy. Z drugiej strony wraz z postępem degradacji parametry opisujące strukturę łańcuchów ulegają jedynie niewielkim zmianom.

#### Podziękowania

Badania finansowane z projektu badawczego MNiSW nr. N51800731/0433 oraz z Regionalnego Fundusz Stypendiów Doktoranckich RFSD. Copolymers obtained with Zr(acac)<sub>4</sub> initiator is characterized by randomized chain microstructure. Changes of lactidyl units content N<sub>LL</sub>, average length of blocks L<sub>LL</sub> and L<sub>C</sub>, degree of randomness R are slow and even, only during beginning period of time (2 weeks' degradation) more significant changes are noticeable. Weight loss is quite high in comparison with copolymers obtained with Al(acac)<sub>3</sub> and LiBut especially in the case of copolymer A3. However weight loss observable during degradation is not connected with significant changes in polymeric chain microstructure. Lactidyl units content is almost constant during whole measured period of time. Decrease of average length of lactidyl blocks during degradation in the beginning period of time is the most observable in the case of A3.

 $AI(acac)_3$  and LiBut were also used in order to compare the influence of initiator on chain microstructure and hence on hydrolytic degradation:

In the case of copolymers obtained with Al(acac)<sub>3</sub> changes of N<sub>LL</sub>, L<sub>LL</sub>, L<sub>C</sub>, R are small and even. During beginning period of time (2 weeks' degradation) the R value increases and later maintains on the same level. Changes of average length of lactidyl blocks are insignificant.

Copolymers obtained with LiBut initiator posses diblock chain microstructure. Degradation proceeds by slow release of lactyl units. The whole degradation time is very long.

#### Conclusions

Copolymers samples with various chain microstructure (diblock, semiblocks and random) were obtained changing the feed mole fraction of comonomers and kind of inititors. The resulting copolymers were characterized by high resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. Copolymers obtained with  $Zr(acac)_4$  initiator are characterized by random chain microstructure, with  $Al(acac)_3$  less random with longer average length of blocks. Copolymers obtained with LiBut initiator have diblock chain microstructure. Degradation of copolymers obtained with  $Zr(acac)_4$  initiator exhibit the shortest degradation time what is connected with randomized microstructure. Degradation time of copolymers obtained with under the shortest degradation time what is connected with randomized microstructure. Degradation time of copolymers obtained with LiBut initiator is very long what is connected with ordered chain microstructure.

On the basis of presented results it is possible to claim that chain microstructure of lactide/ $\epsilon$ -caprolactone copolymer exhibits significant influence on degradation time and mechanism as well as on weight loss. On the other hand changes of chain microstructure parameters during the degradation process are very small.

#### Acknowledgements

Researches were conducted with financial support from grant no. N51800731/0433 MNiSW and also from Regional Scholarship Fund for PhD students RFSD.

#### References

#### Piśmiennictwo

[1] Li, S.; Dobrzynski, P.; Kasperczyk, J.; Bero, M.; Braud, C.; Vert, M.: Structure-property relationships of copolymers obtained by ring-opening polymerization of glycolide and  $\varepsilon$ -caprolactone. Part 2. Influence of composition and chain microstructure on hydrolytic degradation, Biomacromolecules, 6, (2005), 489-497

[2] Dobrzynski, P.; Li, S.; Kasperczyk, J.; Bero, M.; Gasc, F.; Vert, M.: Structure-property relationships of copolymers obtained by ring-opening polymerization of glycolide and  $\varepsilon$ -caprolactone. Part 1. Synthesis and characterization, Biomacromolecules, 6, (2005), 483-488

[3] Janusz Kasperczyk, Maciej Bero "The role of transestryfication in the copolymerization of L,L-lactide and e-caprolactone Part I" Macromol. Chem. 194, (1993), 913-925

[4] J. Maciejowska, J. Kasperczyk, P. Dobrzyński, M. Bero "The influence of chain microstructure on hydrolytic degradation of glycolide/lactide copolymers used in drug delivery systems" Journal of Controlled Release, 116, 2, (2006), e6-e8.

• • • • • • • • • • • • • • • • •

#### PROBLEMATYKA DOBORU WŁASNOŚCI STOPU NITI DO ZASTOSOWAŃ W CHIRURGII REKONSTRUKCYJNEJ

#### MARCIN KACZMAREK

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

[Inżynieria Biomateriałów, 65-66, (2007), 55-56]

#### Wprowadzenie

Stale odporne na korozję, stopy tytanu oraz stopu kobaltu stanowią podstawową grupę biomateriałów metalowych [1-7]. Jednakże w ostatnich latach obserwuje się wzmożone zainteresowanie stopami NiTi jako biomateriałami. Zespół szczególnych własności tych stopów (zjawisko pamięci kształtu oraz nadsprężystość) predestynuje je do zastosowań klinicznych. Rozważając stopy NiTi jako biomateriały, należy mieć na uwadze, iż muszą one posiadać szereg własności użytkowych, zarówno w odniesieniu do własności mechanicznych, fizyko-chemicznych, jak również biologicznych. Najnowsze doniesienia literaturowe poświęcone stopom NiTi koncentrują się na zagadnieniach związanych z własnościami mechanicznymi oraz fizyko-chemicznymi, zapewniającymi bezpieczne stosowanie tych stopów w praktyce klinicznej [8-15].

#### Materiał i metody

Do badań wykorzystano stop NiTi w stanie nadsprężystym produkcji firmy Memometal. Skład chemiczny stopu wykorzystanego do badań spełniał zalecenia normy ASTM F 2063. Badania przeprowadzone zostały na próbkach płaskich (długość I=21mm, szerokość w=16mm, grubość g=1mm). W celu określenia wpływu różnych metod modyfikacji powierzchni na odporność korozyjną stopu, przeprowadzono następujące zabiegi obróbki powierzchniowej:

 polerowanie elektrolityczne – w kąpieli opracowanej przez autora. Zastosowane gęstości prądu mieściły się w zakresie 5–50 A/dm<sup>2</sup>,

pasywację we wrzącej wodzie przez 1 godzinę,

 naniesienie warstwy węglowej w procesie RF PCVD (Radio Frequency Plasma Chemical Vapour Deposition).

Zasadniczym celem przeprowadzonych badań było określeni odporności korozyjnej stopu NiTi o zmodyfikowanych powierzchniach w sztucznych płynach ustrojowych, adekwatnych z punktu widzenia zastosowań klinicznych. Badania przeprowadzone zostały w następujących roztworach:

• płyn fizjologiczny Tyrode'a,

- sztuczny mocz,
- sztuczne osocze.

Badania odporności korozyjnej analizowanego stopu przeprowadzono z wykorzystaniem metody potencjodynamicznej w oparciu o rejestrację krzywych polaryzacji anodowej. Do badań wykorzystano potencjostat PGP 201. Badania odporności na korozję wżerową były podzielone na dwa etapy. Pierwszy etap odbywał się w warunkach bezprądowych i polegał na ustaleniu potencjału korozyjnego Ekor. Ustalenie potencjału następowało w czasie 120min.

#### ISSUES OF PROPERTIES SELECTION OF NITI ALLOY APPLIED IN OPERATIONAL CARDIOLOGY AND UROLOGY

#### MARCIN KACZMAREK

INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS, SILE-SIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, POLAND E-MAI: MARCIN.KACZMAREK@POLSL.PL

#### [Engineering of Biomaterials, 65-66, (2007), 55-56]

#### Introduction

Stainless steels, titanium alloys and cobalt alloys are commonly used as biomaterials [1-7]. Nowadays NiTi shape memory alloys are also introduced to clinical practice. The major advantage of these biomaterials refers to their unique properties, i.e. a thermal shape memory effect and a superelasticity. When shape memory alloys are considered as candidates to be applied in medical devices, they must be able to fulfil functional requirements related not only to their mechanical reliability but also to their chemical reliability (in vivo degradation, decomposition and dissolution, corrosion, etc.) and their biological reliability (biocompatibility, cytotoxicity, carcinogenicity, anti-thrombogenicity, antigenicity, etc.). A great body of research was done to understand the mechanical and physiochemical properties to this extraordinary biomaterial and introduce it to clinical practice [8-15].

#### Material and methods

The corrosion tests were carried out on NiTi alloy intended for implants. The chemical composition of the alloy (Ni–55,5%, Ti–balance) met the requirements of the ASTM 2063 standard. The tests were carried out on samples in the form of a flat bar (length I=21mm, width w=16mm and thickness equal to 1mm). In order to evaluate the influence of diverse methods of surface modification on the corrosion resistance of the alloy, the following surface treatments were applied:

• electropolishing – previously ground samples (#800) were electropolished in the HF-based solution worked out by the author. Current densities were in the range 5–50A/dm<sup>2</sup>,

• passivation – the passivation process was carried out in boiling water for 1 hour,

• deposition of carbon layer – the carbon layer was deposited with the use of RF PCVD (Radio Frequency Plasma Chemical Vapour Deposition) process.

The electrochemical tests of the investigated alloy were performed with the use of a potentiodynamic method by recording of anodic polarization curves. In the tests the scan rate was equal to 1mV/sec. The PGP 201 potentiostat with the software for electrochemical tests was applied. The saturated calomel electrode (SCE) was applied as the reference electrode and the auxiliary electrode was a platinum foil. The exposed area of the specimen was equal to 1cm<sup>2</sup>. The scanning direction was reversed when the anodic current density reached 100µA/cm<sup>2</sup>.

Drugim etapem była rejestracja krzywych polaryzacji anodowej prowadzona ze stałą szybkością zmian potencjału wynoszącą 1mV/s. Badania przeprowadzono w temperaturze 37±1°C. Powierzchnia badanych próbek wynosiła 1 cm². Elektrodę odniesienia stanowiła nasycona elektroda kalomelowa (NEK). Jako elektroda pomocnicza zastosowana została elektroda platynowa.

#### Wyniki

Badania odporności korozyjnej stopu NiTi przeprowadzone w płynie fizjologicznym Tyrode'a wykazały, iż zaproponowane metody obróbki powierzchniowej zapewniają dobrą odporność na korozję wżerową. Średnie wartości potencjałów: korozyjnego, transpasywacji oraz repasywacji wynosiły odpowiednio: E<sub>kor</sub>=-107mV, E<sub>tr</sub>=1336mV i E<sub>rp</sub>=1322mV.

Badania odporności na korozję wżerową przeprowadzone w sztucznym moczu nie wykazały istotnej zmiany odporności korozyjnej w odniesieniu do próbek badanych w roztworze Tyrode'a. Średnie wartości potencjałów: korozyjnego, transpasywacji oraz repasywacji wynosiły odpowiednio: E<sub>kor</sub>=-175mV, E<sub>tr</sub>=1261mV i E<sub>rp</sub>=1328mV.

Również badania przeprowadzone w roztworze sztucznego osocza nie wykazały istotnych różnic w odporności korozyjnej w odniesieniu do próbek badanych w roztworze Tyrode'a oraz w roztworze sztucznego moczu. Średnie wartości potencjałów: korozyjnego, transpasywacji oraz repasywacji wynosiły odpowiednio:  $E_{kor}$ =-104mV,  $E_{tr}$ =1307mV i  $E_{tr}$ =1344mV.

Badania odporności korozyjnej stopu NiTi przeprowadzone w sztucznych płynach ustrojowych wykazały, iż proponowane metody obróbki powierzchniowej zapewniają dobrą odporność na korozję wżerową. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, iż zaproponowane metody modyfikacji powierzchni mogą być wykorzystane dla implantów stosowanych w kardiologii oraz urologii.

#### Piśmiennictwo

[1] Z. Paszenda, J. Tyrlik-Held, J. Marciniak, A. Włodarczyk, Corrosion resistance of Cr-Ni-Mo steel intended for implants used in operative cardiology, Proceedings of the 9th International Scientific Conference "Achievements in Mechanical and Materials Engineering 2000", Gliwice-Sopot-Gdańsk, 2000, 425-428.

[2] J. Szewczenko, J. Marciniak, Corrosion of Cr-Ni-Mo steel implants electrically stimulated, Journal of Materials Processing Technology, 175, 2006, 404-410.

[3] W. Walke, Z. Paszenda, J. Tyrlik-Held, Corrosion resistance and chemical composition investigations of passive layer on the implants surface of Co-Cr-W-Ni alloy, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2006, vol. 16, 1-2, 74-79.

[4] W. Chrzanowski, Corrosion bahavior of Ti6Al7Nb alloy after different surface treatments, Journal of Achievements in Material and Manufacturing Engineering, Vol 18, Issue 1-2, September October 2006, 67-70.

[5] W. Kajzer, A. Krauze, W. Walke, J. Marciniak, Corrosion resistance of Cr-Ni-Mo steel in simulated body fluids, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, vol. 18 (1-2), 2006, 115 - 118.

[6] E. Krasicka-Cydzik, K. Kowalski, I. Glazowska, Electrochemical formation of bioactive surface layer on titanium, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, vol. 18 (1-2), 2006, 147 - 150.

[7] A. Krauze, A. Ziębowicz, J. Marciniak, Corrosion resistance of intramedullary nails used in elastic osteosynthesis of children, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, vol. 13, 355 – 358

#### Results

The electrochemical tests carried out in the Tyrode's solution revealed that all the suggested surface modifications ensure good corrosion resistance. The mean values of the corrosion potential, the transpassivation potential and the repassivation potential of the tested samples was equal to  $E_{corr}$ =-107mV,  $E_{tr}$ =1336mV and  $E_{rp}$ =1322mV respectively.

The electrochemical tests carried out in the artificial urine did not reveal significant changes of the corrosion resistance with reference to the samples tested in the Tyrode's solution. The mean values of the corrosion potential, the transpassivation potential and the repassivation potential of the tested samples was equal to  $E_{corr}$ =-175mV,  $E_{tr}$ =1261mV and  $E_{ro}$ =1328mV respectively.

The corrosion resistance tests carried out in the artificial plasma also did not revealed the decrease of the corrosion resistance with respect to the samples tested in the Tyrode's solution and the artificial urine. The mean values of the corrosion potential, the transpassivation potential and the repassivation potential of the tested samples was equal to  $E_{corr}$ =-104mV,  $E_{tr}$ =1307mV and  $E_{rp}$ =1344 mV respectively.

The research revealed that the proposed surface modifications of the NiTi alloy ensure good corrosion resistance in the selected body fluids. On the basis of the obtained results it can be stated that the suggested surface treatment can be used for implants applied in cardiology and urology.

#### References

[8] S. A. Shabalovskaya, Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material, Bio-Medical Materials and Engineering 12 (2002) 69–109.

[9] F J Gil, J A Planell: Shape memory alloys for medical applications, Proc Instn Mech Engrs Vol 212 Part H, 473 – 488.

[10] H. Yang, L. Qian, Z. Zhou, X. Ju, H. Dong, Effect of surface treatment by ceramic conversion on the fretting behavior of NiTi shape memory alloy, Tribology Letters Volume: 25, Issue: 3, March 2007, pp. 215 – 224.

[11] C.L Chu, C.Y. Chung, P.K. Chu, Surface oxidation of NiTi shape memory alloy in a boiling aqueous solution containing hydrogen peroxide, Materials Science & Engineering A Volume: 417, Issue: 1-2, February 15, 2006, pp. 104-109.

[12] J. Wang, N. Li, G. Rao, E. Han, W. Ke, Stress corrosion cracking of NiTi in artificial saliva, Dental Materials Volume: 23, Issue: 2, February, 2007, pp. 133-137.
[13] M.H. Wong, F.T. Cheng, G.K.M. Pang, H.C. Man, Characte-

[13] M.H. Wong, F.T. Cheng, G.K.M. Pang, H.C. Man, Characterization of oxide film formed on NiTi by laser oxidation, Materials Science & Engineering A Volume: 448, Issue: 1-2, March 15, 2007, pp. 97-103.

[14] A. Michiardi, C. Aparicio, J.A. Planell, F.J. Gil, Electrochemical behaviour of oxidized NiTi shape memory alloys for biomedical applications, Surface & Coatings Technology Volume: 201, Issue: 14, April 2, 2007, pp. 6484-6488.

[15] X. Ju, H. Dong, Plasma surface modification of NiTi shape memory alloy, Surface & Coatings Technology Volume: 201, Issue: 3-4, October 5, 2006, pp. 1542-1547.



#### BADANIA EKSPERYMENTALNE I NUMERYCZNE STENTÓW UROLOGICZNYCH

#### W. KAJZER, J. MARCINIAK

Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, e-mail: wojciech.kajzer@polsl.pl

[Inżynieria Biomateriałów, 65-66, (2007), 57-59]

#### Wprowadzenie

W ostatnich latach zaznacza się wyraźny postęp w rozwoju metod leczenia małoinwazyjnego. Możliwości rozwoju zabiegów endoskopowych (rekonstrukcyjnych, paliatywnych i wewnątrznaczyniowych) są związane zarówno z doskonaleniem instrumentarium laparoskopowego, jak też nowej postaci implantów nazwanych stentami, przeznaczonymi do wyeliminowania zwężeń w obrębie układów krążenia, pokarmowego, oddechowego i moczowo-płciowego [1-6].

Problematyka kształtowania własności użytkowych stentów musi być rozpatrywana na różnych poziomach struktur i procesów rzeczywistości biologicznej. Daje to możliwość szczegółowych ustaleń dotyczących zespołu własności mechanicznych stosowanych biomateriałów i postaci stentów, a także własności fizykochemicznych ich powierzchni co z kolei decyduje o sukcesie rekonstrukcji i o powikłaniach pooperacyjnych [7-13].

#### Metodyka

Do badań doświadczalnych wykorzystano stenty wewnątrzcewkowe, firmy American Medical Systems. Stenty te dostarczone były przez producenta w specjalnym urządzeniu implantacyjnym, z którego uwalniane są bezpośrednio w krytycznie zwężonym odcinku cewki moczowej po wcześniejszym jej nacięciu.

Zastosowany mechanizm zwalniający umożliwiał płynne wysuwanie stentu z elementu blokującego, efektem czego było rozprężenie implantu, wykorzystując własności sprężyste biomateriału metalowego, z którego został on wykonany. W urządzeniu implantacyjnym stent był zaciśnięty do średnicy 6 mm, natomiast jego swobodne rozprężanie umożliwiło osiągnięcie średnicy 14 mm. Wykorzystane w analizie doświadczalnej stenty po rozprężeniu do średnicy 14 mm posiadały długość 40 mm.

Analizie numerycznej poddano model geometryczny samorozprężającego się stentu urologicznego o cechach geometrycznych odpowiadających obiektowi rzeczywistemu. Dla potrzeb analizy dla rozpatrywanego stentu przyjęto własności mechaniczne biomateriałów odpowiadające stali Cr-Ni-Mo (316LVM), stopu Co-Cr-W-Ni (L605) oraz stopu Ni-Ti o własnościach pseudosprężystych.

#### Wyniki

#### Wyniki badań doświadczalnych

Badania biomechaniczne miały na celu wyznaczenie charakterystycznych zmiany średnic stentów w funkcji wydłużenia podczas ich sprężystego rozprężania.

Analiza etapów swobodnego rozprężania wykazała, iż stenty stopniowo osiągają swoją nominalną średnicę  $\phi_1$ =14mm począwszy od końca stentu, który pierwszy został

#### EXPERIMENTAL AND FEM ANALYSIS OF UROLOGICAL STENTS

#### W. KAJZER, J. MARCINIAK

Institute of Engineering Materials and Biomaterials, Silesian University of Technology, 44-100 Gliwice, Poland E-mail: wojciech.kajzer@polsl.pl

#### [Engineering of Biomaterials, 65-66, (2007), 57-59]

#### Introduction

In recent years the significant increase in development of treatment with the use of minimally invasive techniques is observed. The development of endoscopic procedures is connected with the development of both laparoscopic tools and new form of implants called stents intended for treatment of strictures in a circulatory, a digestive, an airways and a urogenital system [1-6].

Issues of stents usage properties forming should be considered on different levels of structures and processes of biological reality. It enables a detailed selection of mechanical properties of applied biomaterials and stents' forms as well as physiochemical properties of their surfaces. This assures the reconstruction success and postoperational complications [7-13].

#### Material and methods

In the experimental research the inter-urethral stents (American Medical Systems) were applied. The stents were supplied by the manufacturer in the special implantation device.

The applied releasing mechanism allowed to fully expand the stent (elastic properties of the metallic biomaterial were used). The expansion of the stent was realized by the removal of the clamping sleeve. The initial diameter of the stent was equal to 6 mm. After expansion the diameter was 14 mm. The length of the stents used in the experimental analysis was equal to 40 mm.

The geometrical model of the self-expanding urological stent was analyzed with the use of the finite element method. Mechanical properties of a stainless steel (AISI 316LVM), a cobalt alloy (L605) and a Ni-Ti alloy (superelstic) were assumed in order to carry out the analysis – TABLE 1.

#### Results

#### **Results of experimental analysis**

The biomechanical tests were carried out in order to determine the characteristic changes of the stents' diameters versus the elongation during elastic expansion.

The analysis of the free expansion revealed that the stents reach the nominal diameter  $\phi_1$ =14mm gradually. It was also observed that the shortening of the stent in the first stage of the expansion was lower. The high shortening was observed after the full expansion. The obtained results were presented in TABLE 1.

wyprowadzony z urządzenia implantacyjnego. Obserwacja stentów wykazała również, iż zmiany długości stentu w pierwszym etapie rozprężania były mniejsze i ulegały zwiększeniu dopiero po osiągnięciu pełnego rozprężenia przez końcowe segmenty na co wpływała konstrukcja badanego stentu – TABELA 1.

#### Wyniki badań numerycznych

Przemieszczenia oraz odkształcenia uzyskane w wyniku analizy numerycznej są wartościami zredukowanymi według hipotezy Hubera-Misesa-Henck'ego. Analiza polegała na przeprowadzeniu obliczeń dla przypadku, gdy stent poddano maksymalnemu zaciśnięciu ze średnicy  $\phi_1$ =14,0mm do średnicy  $\phi_0$ =6,0mm, umożliwiając założenie stentu do urządzenia implantacyjnego. Wyniki obliczeń dla tak przyjętych warunków brzegowych przedstawiono w TABELI 2.

#### Porównanie analizy numerycznej z doświadczalną

Wyznaczona charakterystyka biomechaniczna stentów urologicznych z wykorzystaniem metody elementów skończonych

wykazała podobieństwo z wynikami uzyskanymi podczas badań doświadczalnych – RYS.1. Uzyskane wyniki aproksymowano równaniami liniowymi, zakładając stan, w którym uzyskany przyrost długości podczas zaciskania był proporcjonalny do średnicy końcowej. W przyjętym modelu numerycznym, zarówno przygotowanie modelu odzwierciedlające obiekt rzeczywisty, jak również adekwatne zadanie warunków brzegowych umożliwiło odwzorowanie zjawisk zachodzących w stencie podczas jego rozprężania w fazie implantowania.

#### Podsumowanie

Charakterystykę biomechaniczną sporządzono w celu wyznaczenia długości stentu w funkcji jego średnicy podczas wysuwania z urządzenia implantacyjnego. Analizowana postać stentu jest implantem, w którym wraz ze zmianą średnicy następuje wyraźna zmiana długości. W związku z tym bardzo istotną kwestią podczas jego implantacji jest odpowiednie pozycjonowanie w zwężonym odcinku cewki moczowej. Sporządzona charakterystyka umożliwia określenie długości implantu przy osiągniętej średnicy po rozprężaniu innej niż średnica maksymalna do jakiej stent może się rozprężyć.

Przeprowadzono badania porównawcze wyników uzyskanych dla modelu numerycznego i obiektu rzeczywistego miała na celu weryfikację prawidłowości przyjętego modelu geometrycznego i założonych warunków brzegowych. Pomimo przyjętych uproszczeń wydaje się, iż przeprowadzenie analizy numerycznej z wykorzystaniem metody elementów skończonych było celowe. Świadczy o tym podobieństwo pomiędzy wynikami przemieszczeń uzyskanymi z analizy doświadczalnej, a przemieszczeniami wyznaczonymi w badaniach numerycznych.

Etapy rozprężania / Stages of expansion	Długość stentu, I" / Stent length, I" [mm]	Zmiana długości stentu, $\Delta l_{\rm m}$ / Changes of stent length, $\Delta l_{\rm m}$ mm	Średnica rozprężonego końca stentu, <i>w., l</i> Diameter of expanded end of the stent <i>w.</i> , [mm]	Dlugość odcinka stertu w którym osiągnięto maks. średnicę rozprężania, l $_{\rm maxosp.n}$ / Length of max expanded end of the stert $l_{\rm maxosp.n}$ [mm]	Względna długość maksymalnie rozprężonego końca stentu, $I_{\rm maxn0}$ / Relative length of max expanded end of the stent, $I_{\rm max.n}[\%]$	Względna długość nie rozprężonego końca stentu, l <sub>amma</sub> / Relative length of non expanded end of the stent. l <sub>amma</sub> (%)	Średnia średnica stentu zależna od długości stentu, $\phi_{s,n}$ / Average diameter of the stent, $\phi_{s,m}$ [mm]
1	76,30	36,30	6,26	0,00	0,00	100,00	6,26
2	76,28	36,28	6,72	0,00	0,00	100,00	6,26
3	73,70	33,70	11,92	0,00	0,00	100,00	6,26
4	68,80	28,80	14,40	1,00	2,50	97,50	6,46
5	64,33	24,33	14,40	10,96	27,00	73,00	8,45
6	57,00	17,00	14,40	15,05	37,00	63,00	9,27
7	54,00	14,00	14,40	19,56	48,00	52,00	10,16
8	53,40	13,40	14,40	21,41	53,00	47,00	10,54
9	40.00	0.00	14,40	40.00	100.00	0.00	14.40

TABELA 1. Wyniki pomiarów cech geometrycznych stentów urologicznych. TABLE 1. Results of experimental analysis.

#### **Results of FEM analysis**

The obtained displacements and strains are the reduced values according to the Huber-Mises-Henck hypothesis. The obtained results were presented in tables as well as in the graphic form.

Camping of the stent from the diameter  $\phi 1 = 14,0$  mm up to  $\phi 0 = 6,0$  mm, enabling the insertion to the implantation device, was the first stage of the analysis. The results for the given boundary conditions were presented in TABLE 2.

## Comparison of experimental and FEM analysis results

The biomechanical characteristics of the urological stents obtained with the use of the finite element method showed good correlation with the experimental results – FIG.1. The obtained results were approximated by linear equations to ensure the proportional increase of the length (during clamping) with respect to the final diameter. For the numerical model, both the design of the model reflecting the real object and the appropriate boundary conditions, allowed to simulate the phenomena that occur during implantation.

#### Conclusions

The biomechanical characteristics was determined in order to calculate the diameter of the stent in function of the shortening during expansion. For this type of implant the change of the diameter is correlated with the significant change of the length. Due to this fact, the appropriate positioning of the stent in the narrowed part of urethra seems to be very important. The obtained characteristics allowed to determine the length of the stent for the given diameter (other than the final diameter). The obtained characteristics was approximated with the linear equation. Nonlinearities in the diameter range 14mm to 6mm are caused by the geometry of the stent.

Założone przemieszczenie promieniowe ∆r, / Established radial displace- ment ∆r, [mm]	Średnica stentu po zaciśnięciu φ, / Diameter after compression φ, [mm]	Zmiana długości stentu ∆l, / Increase of stent length ∆l, [mm]	Odkształcenia zredukowane ε <sub>red</sub> , / Strain ε, red, [%]
-0,50	13,00	8,08	0,04 ÷ 0,10
-1,00	12,00	14,64	0,08 ÷ 0,19
-1,50	11,00	20,03	0,12 ÷ 0,28
-2,00	10,00	24,55	0,15 ÷ 0,36
-2,50	9,00	28,35	0,18 ÷ 0,44
-3,00	8,00	31,56	0,20 ÷ 0,52
-3,50	7,00	34,25	0,23 ÷ 0,59
-4,00	6,00	36,47	0,25 ÷ 0,66

TABELA 2. Wyniki obliczeń numerycznych dla maksymalnego zaciśnięcia stentu ze średnicy  $\phi_0$ =14mm do średnicy  $\phi_0$ =6mm. TABLE 2. Results of FRM analysis.



RYS.1. Porównanie wyników zmiany średnicy stentu w funkcji przyrostu wydłużenia dla badania doświadczalnego i analizy numerycznej. FIG.1. Comparison of experimental and FEM analysis results.

Uzyskane wyniki mają charakter wstępny i stanowią stadium wyjściowe do analizy numerycznej współpracy stentu cewkowego z cewką moczową podczas, której wyznaczone będą przemieszczenia, odkształcenia i naprężenia zredukowane analizowanego układu.

#### Podziękowania

Badania zostały sfinansowane w ramach grantu promotorskiego 3 T08C 002 28 ufundowanego przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji.

#### Piśmiennictwo

 J. Marciniak: Perspectives of employing of the metallic biomaterials in the reconstruction surgery. Engineering of Biomaterials, 1, December 1997, pp.12-20.
 J.S. Lam, M.A. Volpe, S.A. Kaplan: Use of Prostatic Stents for

[2] J.S. Lam, M.A. Volpe, S.A. Kaplan: Use of Prostatic Stents for the Treatment of Bening Prostatic Hyperplasia in High-risk Patients, Current Science, Inc. 2001, 2, pp.277-284.

[3] K.M. Fabian: Per intraprostatische "Partielle Katheter" (Urologische spirale). Ueologe 1980, 19, pp.236.

[4] G.H. Madlani, S.M. Press, A. Defalco, J.E. Oesterling, A.D. Smith: Urolume endourethral prosthesis for the treatment of urethral stricture disease: Long-term results of the North American multicenter urolume trial. Urology, May 1995, Number 5, pp.846-856.

[5] G.A. Barbalias, D. Siablis, E.N. Liatsikos, D. Karnabaditis, S. Yarmenitis, K. Bouropoluos, J. Dimapoulos: Matal stents a new treatment of malignant urateral obstruction. J.Urol. 1997, 158(1), pp.54-58.

[6] W. Pauer, G.M. Eckerstorfer: Use of self-expanding permanent endoluminal stents for benign ureteral strictures: mind-term results. J.Uro. 1999, 162(2), pp.319-322.

[7] J. Marciniak, W. Chrzanowski, J. Żak: Structure modification of surface layer of Ti6Al4V ELI. Proceedings of the 13th Scientific Conference "Biomaterials in medicine and veterinary", Rytro, 2003, Biomaterial Engineering, nr 30÷33, 2003, s.56-58. (in polish) The next stage of research was the numerical analysis with the use of the finite element method by means of the ANSYS. For the given geometry of the urethral stent, the strain and stress state was calculated with the use of the Huber-Mises-Hencky hypothesis.

Furthermore, the comparative analysis of the results obtained from the numerical model and the real object was carried out. The aim of the comparative analysis was the verification of the established geometrical model and boundary conditions. In spite of the applied simplifications it seems that the numerical analysis with the use of the finite element method was purposeful. It is shown by the good correlation of the displacement results obtained from the experimental and the numerical analysis.

The obtained results are preliminary and constitute the initial stage for the numerical analysis of a stent – urethra cooperation. In this analysis displacements, strains and reduced stresses will be calculated.

#### Acknowledgements

The work was realized within the confines of the research project 3 T08C 002 28 funded by the Minister of Science and Information Society Technologies.

#### References

[8] W. Chrzanowski, J. Marciniak, J. Szewczenko, G. Nawrat: Electrochemical modification of Ti6Al4V ELI surface. Proceeding of the 12th International Scientific Conference "Achievements in Mechanical and Materials Engineering 2003", Gliwice-Zakopane, 2003, s.157-160.

[9] M. Kaczmarek, W. Simka, A. Baron, J. Szewczenko, J. Marciniak: Electrochemical behavior of Ni-Ti alloy after surface modification. Journal of Achievements in Material and Manufacturing Engineering, Vol 18, Issue 1-2, September October 2006, pp.111-114.

[10] W. Kajzer, A. Krauze, W. Walke J. Marciniak: Corrosion resistance of Cr-Ni-Mo steel in simulated body fluids. Journal of Achievements in Material and Manufacturing Engineering, Vol 18, Issue 1-2, September October 2006, pp.115-118.

[11] W. Kajzer, M. Kaczmarek, J. Marciniak: Biomechanical analysis of stent – oesophagus system. The Worldwide Congress of Materials and Manufacturing Engineering and Technology COMMENT'2005, Journal of Materials Processing Technology Vol 162-163, 15 May 2005, pp. 196-202.

[12] W. Walke, W. Kajzer, M. Kaczmarek, J. Marciniak: Stress and displacement analysis in conditions of coronary angioplasty. Proceedings of the 11th International Scientific Conference "Achievements in Mechanical and Materials Engineering 2002", Gliwice-Zakopane, 2002 pp. 595-600.

[13] W. Walke , Z. Paszenda, J. Filipiak: Experimental and numerical biomechanical analysis of vascular stent. Journal of Materials Processing Technology, COMMENT'2005, Journal of Materials Processing Technology Vol 164-165, 15 May 2005, pp. 1263-1268. BI MATERING OF

59

#### • • • • • • • • • • • • • • • • • •