ENGINEERING OF BIOMATERIALS INŻYNIERIA BIOMATERIAŁÓW CZASOPISMO POLSKIEGO STOWARZYSZENIA BIOMATERIAŁÓW I WYDZIAŁU INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI AGH

Number 96-98 Numer 96-98 Volume XIII Rok XIII

DECEMBER 2010 GRUDZIEŃ 2010

ISSN 1429-7248

PUBLISHER: WYDAWCA:

Polish Society for Biomaterials in Cracow Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów w Krakowie

EDITORIAL COMMITTEE: KOMITET **REDAKCYJNY:**

Editor-in-Chief Redaktor naczelny Jan Chłopek

Editor Redaktor Elżbieta Pamuła

Secretary of editorial Sekretarz redakcji Design Projekt Katarzyna Trała Augustyn Powroźnik

ADDRESS OF EDITORIAL OFFICE: ADRES REDAKCJI:

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

Issue: 200 copies Nakład: 200 egz.

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



.

ENGINEERING OF

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
))	Marta Błażewicz Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków / AGH University of Science and Technology, Cracow
	Stanisław Błażewicz Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków / AGH University of Science and Technology, Cracow
	Maria Borczuch-Łączka Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków / AGH University of Science and Technology, Cracow
	Wojciech Chrzanowski University of Sydney, Australia
	Tadeusz Cieślik Śląski Uniwersytet Medyczny / Medical University of Silesia
	Jan Ryszard Dąbrowski Politechnika Białostocka / Białystok Technical University
 	Andrzej Górecki Warszawski Uniwersytet Medyczny / Medical University of Warsaw
) 	Robert Hurt Brown University, Providence, USA
) 	James Kirkpatrick Johannes Gutenberg University, Mainz, Germany
 	Wojciech Maria Kuś Warszawski Uniwersytet Medyczny / Medical University of Warsaw
,) ,	Małgorzata Lewandowska-Szumieł Warszawski Uniwersytet Medyczny / Medical University of Warsaw
, , ,	Jan Marciniak Politechnika Śląska / Silesian University of Technology
) 	Sergey Mikhalovsky University of Brighton, United Kingdom
))	Stanisław Mitura Politechnika Łódzka / Technical University of Lodz
))	Roman Pampuch Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków / AGH University of Science and Technology, Cracow
1	Stanisław Pielka Akademia Medyczna we Wrocławiu / Wrocław Medical University
	Vehid Salih UCL Eastman Dental Institute, United Kingdom
	Jacek Składzień Uniwersytet Jagielloński, Collegium Medicum, Kraków / Jagiellonian University, Collegium Medicum, Cracow
 	Andrei V. Stanishevsky University of Alabama at Birmingham, USA
	Anna Ślósarczyk Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków / AGH University of Science and Technology, Cracow
	Tadeusz Trzaska Akademia Wychowania Fizycznego, Poznań / University School of Physical Education, Poznań
	Dimitris Tsipas Aristotle University of Thessaloniki, Greece

engineering of BI MATERIALS

Wskazówki dla autorów

.....

1. Prace do opublikowania w kwartalniku "Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów" przyjmowane będą wyłącznie z tłumaczeniem na język angielski. Obcokrajowców obowiazuje tylko język angielski.

2. Wszystkie nadsyłane artykuły są recenzowane.

 Materiały do druku prosimy przysyłać na adres e-mail: kabe@agh.edu.pl lub Augustyn.Powroznik@agh.edu.pl
 Struktura artykułu:

• TYTUŁ • Autorzy • Streszczenie (100-200 słów) • Słowa kluczowe • Wprowadzenie • Materiały i metody • Wyniki i dyskusja • Wnioski • Podziękowania • Piśmiennictwo

5. Materiały ilustracyjne powinny znajdować się poza tekstem w oddzielnych plikach. Rozdzielczość rysunków min. 300 dpi. Wszystkie rysunki i wykresy powinny być czarnobiałe lub w odcieniach szarości i ponumerowane cyframi arabskimi. W tekście należy umieścić odnośniki do rysunków i tabel. W tabelach i na wykresach należy umieścić opisy polskie i angielskie. W dodatkowym dokumencie należy zamieścić spis tabel i rysunków (po polsku i angielsku).

6. Na końcu artykułu należy podać wykaz piśmiennictwa w kolejności cytowania w tekście i kolejno ponumerowany.

 Redakcja zastrzega sobie prawo wprowadzenia do opracowań autorskich zmian terminologicznych, poprawek redakcyjnych, stylistycznych, w celu dostosowania artykułu do norm przyjętych w naszym czasopiśmie. Zmiany i uzupełnienia merytoryczne będą dokonywane w uzgodnieniu z autorem.
 Opinia lub uwagi recenzenta będą przekazywane Autorowi do ustosunkowania się. Nie dostarczenie poprawionego artykułu w terminie oznacza rezygnację Autora z publikacji pracy w naszym czasopiśmie.

9. Za publikację artykułów redakcja nie płaci honorarium autorskiego.

10. Adres redakcji:

Czasopismo

"Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów" Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki al. Mickiewicza 30/A-3, 30-059 Kraków

tel. (48 12) 617 25 03, 617 22 38 tel./fax: (48 12) 617 45 41 e-mail: chlopek@agh.edu.pl, kabe@agh.edu.pl, Augustyn.Powroznik@agh.edu.pl, www.biomat.krakow.pl

Warunki prenumeraty

Zamówienie na prenumeratę prosimy przesyłać na adres: apowroz@agh.edu.pl, tel/fax: (48 12) 617 45 41 Konto: Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów 30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30/A-3

Bank Śląski S.A. O/Kraków,

nr rachunku 63 1050 1445 1000 0012 0085 6001

Opłaty: Cena 1 numeru wynosi 20 PLN

Instructions for authors

1. Papers for publication in quarterly magazine "Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów" should be written in English.

2. All articles are reviewed.

3. Manuscripts should be submitted to Editor's Office by e-mail to kabe@agh.edu.pl, or Augustyn.Powroznik@agh.edu.pl

4. A manuscript should be organized in the following order:

• TITLE • Authors and affiliations • Abstract (100-200 words)

Keywords (4-6) • Introduction • Materials and methods • Results and Discussions • Conclusions • Acknowledgements • References

5. Authors' full names and affiliations with postal addresses should be given. If authors have different affiliations use superscripts 1,2...

6. All illustrations, figures, tables, graphs etc. preferably in black and white or grey scale should be presented in separate electronic files (format .jpg, .gif., .tiff, .bmp) and not incorporated into the Word document. High-resolution figures are required for publication, at least 300 dpi. All figures must be numbered in the order in which they appear in the paper and captioned below. They should be referenced in the text. The captions of all figures should be submitted on a separate sheet.

7. References should be listed at the end of the article. Number the references consecutively in the order in which they are first mentioned in the text.

8. Opinion or notes of reviewers will be transferred to the author. If the corrected article will not be supplied on time, it means that the author has resigned from publication of work in our magazine.

9. Editorial does not pay author honorarium for publication of article.

10. Papers will not be considered for publication until all the requirements will be fulfilled.

11. Manuscripts should be submitted for publication to:

Journal

"Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów" AGH University of Science and Technology Faculty of Materials Science and Ceramics 30/A-3, Mickiewicz Av., 30-059 Cracow, Poland

tel. (48 12) 617 25 03, 617 22 38 tel./fax: (48 12) 617 45 41 e-mail: chlopek@agh.edu.pl, kabe@agh.edu.pl Augustyn.Powroznik@agh.edu.pl www.biomat.krakow.pl

Subscription terms

Subscription rates: Cost of one number: 20 PLN Payment should be made to: Polish Society for Biomaterials 30/A3, Mickiewicz Av. 30-059 Cracow, Poland Bank Slaski S.A. O/Krakow account no. 63 1050 1445 1000 0012 0085 6001

XXI Conference on BIOMATERIALS INMEDICINE VETERINARI MEDICII

13-16 October 2011 Hotel "Perla Poludnia", Rytro

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







Ε	Ν	G	Ν	Ε	Ε	R	Ν	G		Ο	F
B		:	M	A	\backslash	ΓE	R		4	L	S

SPIS TREŚCI

.

PRELIMINARY INVESTIGATIONS OF POLYLACTIE BASED NANOCOMPOSITES AS POTENTIAL MAT RIALS FOR BONE CELLS PROLIFERATION A.FRĄCZEK-SZCZYPTA, E.STODOLAK, A.WIECHEĆ, M.BŁAŻEWICZ	DE- E- 1	PRELIMIN BASED N RIALS FO A.Frączek M.Blazewi
OCENA SKŁONNOŚCI DO STARZENIA POLIMERO WEGO CEMENTU KOSTNEGO E.Kolczyk, A.Balin, D.Kusz, K.Sobczyk	4	EVALUAT OF THE F E.Kolczyk
WŁAŚCIWOŚCI KOROZYJNE TYTANU GR2 PO RÓŻNYCH MODYFIKACJACH JEGO POWIERZCHNI T.Błaszczyk, B.Burna, L.Klimek, H.Scholl	10	CORROS AFTER D MODIFICA T.BŁASZCZY
WPŁYW PRZYGOTOWANIA PODŁOŻA NA JEDNORODNOŚĆ WARSTWY HYDROKSYAPATY OSADZANEJ NA TYTANIE METODĄ HYDROTERMALNĄ A.Strzała, M.Marszałek	ru 16	THE INFL ON THE H GENEITY THERMA A.Strzała
PERSPEKTYWY ZASTOSOWAŃ TECHNOLOGII ZOL-ŻEL W ZAKRESIE WYTWARZANIA POWŁOK PRZEZNACZONYCH NA POKRYCIA IMPLANTÓW D.Grygier, W.Dudziński, M.Rutkowska-Gorczyca	21	THE PER THE DEV IMPLANT D.Grygier
SUPERSPRĘŻYSTE DRUTY NITI DLA CHIRURGII MAŁOINWAZYJNEJ Z.Lekston, Z.Nawrat, W.Dybka, P.Kostka, M.Dyzia	25	SUPEREL INVASIVE Z.Lekston
BADANIA POWIERZCHNI KLAMER NITI UŻYTYCH W ZESPOLENIACH ZŁAMAŃ JARZMOWO- SZCZĘKOWO-OCZODOŁOWYCH Z.Lekston, B.Łosiewicz, A.Winiarski, M.Jędrusik- Pawłowska, M.Kromka-Szydek, K.Miernik	29	SURFACE IN ZYGO SYNTHES Z.Lekston Pawłowsk
ZMIANY STRUKTURY I WYBRANYCH WŁAŚCI- WOŚCI TERPOLIMERÓW Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU WYWOŁANYCH W PROCESIE OTRZYMYWANIA IMPLANTÓW METODĄ WTRYSKU ORAZ ICH STERYLIZACJI A.Jaros, Z.Student, K.Jelonek, M.Sobota, K.Gębarowska, J.Kasperczyk, P.Dobrzyński, A.Smola	34	CHANGE PROPER POLYMEI METHOD IMPLANT A.Jaros, Z K.GĘBARON
ODPORNOŚĆ NA KOROZJĘ NANOKRYSTA- LICZNEGO TYTANU DO ZASTOSOWAŃ BIOMEDYCZNYCH E.Ura-Bińczyk, H.Garbacz, M.Lewandowska	40	CORROS CRYSTAL APPLICA E.URA-BIŃ

CONTENTS

PRELIMINARY INVESTIGATIONS OF POLYLACTID BASED NANOCOMPOSITES AS POTENTIAL MATE RIALS FOR BONE CELLS PROLIFERATION A.FRĄCZEK-SZCZYPTA, E.STODOLAK, A.WIECHEĆ, M.BLAZEWICZ	^{E-} 1
EVALUATION OF SUSCEPTIBILITY TO AGEING OF THE POLYMER SURGICAL CEMENT E.Kolczyk, A.Balin, D.Kusz, K.Sobczyk	4
CORROSION PROPERTIES OF TITANIUM GR2 AFTER DIFFERENT SURFACE MODIFICATIONS T.BŁASZCZYK, B.BURNA, L.KLIMEK, H.SCHOLL	10
THE INFLUENCE OF SUBSTRATE PREPARATION ON THE HYDROXYAPATITE COATING HOMO- GENEITY FORMED ON TITANIUM USING HYDRO- THERMAL METHOD A.Strzała, M.Marszałek	16
THE PERSPECTIVE OF SOL-GEL TECHNOLOGY I THE DEVELOPMENT OF COATINGS ON MEDICAL IMPLANTS D.Grygier, W.Dudziński, M.Rutkowska-Gorczyca	N 21
SUPERELASTIC NITI WIRES FOR MINIMALLY INVASIVE SURGERY Z.Lekston, Z.Nawrat, W.Dybka, P.Kostka, M.Dyzia	25
SURFACE STUDIES OF NITI STAPLES USED IN ZYGOMATICO-MAXILLO-ORBITAL OSTEO- SYNTHESIS Z.Lekston, B.Łosiewicz, A.Winiarski, M.Jędrusik- Pawłowska, M.Kromka-Szydek, K.Miernik	29
CHANGES OF THE STRUCTURE AND SELECTED PROPERTIES OF SHAPE MEMORY TER- POLYMERS INDUCED BY INJECTION MOULDING METHOD MANUFACTURING PROCESS AND IMPLANTS STERILIZATION A.JAROS, Z.STUDENT, K.JELONEK, M.SOBOTA, K.GĘBAROWSKA, J.KASPERCZYK, P.DOBRZYŃSKI, A.SMOLA	34
CORROSION RESISTANCE OF NANO- CRYSTALLINE TITANIUM FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS E.URA-BIŃCZYK, H.GARBACZ, M.LEWANDOWSKA	40

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

Streszczane w Applied Mechanics Reviews Abstracted in Applied Mechanics Reviews

> • •

۰ ۲ . • .

	ANALIZA NAPRĘŻEŃ I PRZEMIESZCZEŃ UKŁADU STABILIZUJĄCEGO KRĘGOSŁUPA M.Kiel, J.Marciniak, M.Basiaga, J.Szewczenko	44	STRESS AND DISPLACEMENT ANALYSIS OF SPINE STABILIZER M.Kiel, J.Marciniak, M.Basiaga, J.Szewczenko	44
	OCENA USZKODZEŃ POWIERZCHNI DRUTÓW ŚRÓDSZPIKOWYCH STOSOWANYCH W WETERYNARII A.Kajzer, J.Ordon	49	SURFACE DAMAGE OF INTRAMEDULLARY NAILS USED IN VETERINARY A.Kajzer, J.Ordon	49
	ANALIZA BIOMECHANICZNA RYGLOWANEGO ZESPOLENIA ŚRÓDSZPIKOWEGO KOŚCI UDOWEJ W.Kajzer, A.Kajzer, J.Szewczenko, J.Marciniak	54	FEM ANALYSIS OF LOCKED INTRAMEDULLARY NAILS USED FOR FEMUR FRACTURES TREATMENT W.Kajzer, A.Kajzer, J.Szewczenko, J.Marciniak	54
	BADANIE CYTOKOMPATYBILNOŚCI KOPOLIMERÓW E-KAPROLAKTONU I TMC Z WYKORZYSTANIEM HODOWLI LUDZKICH CHONDROCYTÓW A.Orchel, K.Jelonek, M.Pastusiak, D.Mizera, J.Kasperczyk, Z.Dzierżewicz	58	CYTOCOMPATIBILITY TESTING OF E-CAPROLACTONE AND TMC COPOLYMERS: STUDY ON CULTURED HUMAN CHONDROCYTES A.ORCHEL, K.JELONEK, M.PASTUSIAK, D.MIZERA, J.KASPERCZYK, Z.DZIERŻEWICZ	58
	BADANIA ZMĘCZENIA CIEPLNEGO STOMATO- LOGICZNYCH WYPEŁNIEŃ KOMPOZYTOWYCH K.Pałka, A.Niewczas	61	THERMAL FATIGUE RESEARCH OF DENTAL RESTORATIONS K.Pałka, A.Niewczas	61
	CHARAKTERYSTYKA WŻERÓW W STALI AISI 316L PO BADANIACH W RÓŻNYCH ROZTWORACH KOROZYJNYCH M.Rutkowska-Gorczyca, M.Podrez-Radziszewska, W.Dudziński, D.Grygier	66	CHARACTERISTICS OF PIT IN AISI 316L STEEL AFTER TESTING IN VARIOUS CORROSIVE SOLUTIONS M.Rutkowska-Gorczyca, M.Podrez-Radziszewska, W.Dudziński, D.Grygier	66
	ANALIZA PORÓWNAWCZA WPŁYWU MODYFIKA POWIERZCHNI NA WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI TYTANU I STOPU TYTANU B.Surowska , J.Bieniaś	слі 72	A COMPARATIVE ANALYSIS OF SURFACE MODIF CATION INFLUENCE ON SELECTED PROPERTIES OF TITANIUM AND TITANIUM ALLOY B.Surowska , J.Bieniaś	⁼ı₋ s 72
	WPŁYW MODYFIKACJI POWIERZCHNI STOPU TI6AI4V ELI NA ODPORNOŚĆ KOROZYJNĄ J.Szewczenko, J.Marciniak, M.Kaczmarek, S.Jadacka	77	INFLUENCE OF SURFACE MODIFICATION OF TI6AI4V ELI ALLOY ON CORROSION RESISTANCE J.Szewczenko, J.Marciniak, M.Kaczmarek, S.Jadacka	77
	WPŁYW WĘGLA PIROLITYCZNEGO NA PARAMETRY MORFOLOGICZNE KRWI M.Szymonowicz, A.Janus, S.Pielka, D.Obłąkowska, S.Błażewicz	83	EFFECT OF PYROLYTIC CARBON ON THE MORPHOLOGICAL PARAMETERS OF BLOOD M.Szymonowicz, A.Janus, S.Pielka, D.Obłąkowska, S.Błażewicz	83
	SILANIZACJA JAKO METODA POPRAWY ADHEZJI POWŁOK PLLA DO GWOŹDZI ŚRÓDSZPIKOWYCH – BADANIA WSTĘPNE E.Cholńska, J.R.Sobiecki, W.Święszkowski, K.J.Kurzydłowski	88	SILANIZATION AS A METHOD FOR IMPROVING PLLA COATING ADHESION TO THE INTRA- MEDULLARY NAILS - PRELIMINARY STUDIES E.Choińska, J.R.Sobiecki, W.Święszkowski, K.J.Kurzydłowski	88
۹LS	WSTĘPNE PRÓBY FORMOWANIA BIO- RESORBOWALNYCH, OBDARZONYCH PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU MODELI STENTÓW DOLNYCH DRÓG ODDECHOWYCH A.Smola, P.Dobrzyński, M.Sobota, M.Pastusiak, B.Kaczmarczyk, J.Kasperczyk	93	PRELIMINARY TESTS OF FORMING BIO- RESORBABLE STENT MODELS WITH SHAPE MEMORY PROPERTIES INTENDED TO USE IN LOWER RESPIRATORY TRACT TREATMENT A.Smola, P.Dobrzyński, M.Sobota, M.Pastusiak, B.Kaczmarczyk, J.Kasperczyk	93
	WPŁYW FOTOOKSYDACJI W OBECNOŚCI BŁĘKITU METYLENOWEGO NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE OSIERDZIA ŚWINI A.Turek, M.Kobielarz, B.Cwalina, R.Będziński	99	INFLUENCE OF METHYLENE BLUE-MEDIATED PHOTOOXIDATION ON MECHANICAL PROPERTIES OF PORCINE PERICARDIUM A.Turek, M.Kobielarz, B.Cwalina, R.Będziński	99

WPŁYW SKŁADU MIESZANINY GAZOWEJ	EFFECT OF COMPOSITION OF GAS MIXTURE
W PROCESIE TLENO-AZOTOWANIA	AT PLASMA OXYNITRIDING PROCESS
PLAZMOWEGO NA WŁAŚCIWOŚCI	ON PROPERTIES OF TITANIUM AND
UŻYTKOWE TYTANU I STOPU TI6AI4V	TI6AI4V ALLOY
M.JANUŚ , S.KLUSKA, K.KYZIOŁ, S.ZIMOWSKI	M.JANUŚ, S.KLUSKA, K.KYZIOŁ, S.ZIMOWSKI
MODYFIKACJA POWIERZCHNI POLIMERÓW	MODIFICATION OF POLYMER SURFACE
WARSTWAMI GRADIENTOWYMI OSADZANYMI	WITH GRADIENT LAYERS DEPOSITED
METODĄ RFCVD	BY RFCVD
A.Małek, J.Konefał, S.Kluska, K.Tkacz-Śmiech,	A.Małek, J.Konefał, S.Kluska, K.Tkacz-Śmiech,
S.Zimowski	S.Zimowski
WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNIOWE MATRYC	SURFACE PROPERTIES OF POLY(L-LACTIDE-
OTRZYMANYCH Z POLI(L-LAKTYDO-KO-	CO-GLYCOLIDE) MATRICES WITH RISPERIDONE
GLIKOLIDU) Z RYSPERYDONEM I ICH ZMIANY	AND THEIR CHANGES AFTER TWO WEEKS
PO DWÓCH TYGODNIACH DEGRADACJI	OF DEGRADATION
A.TUREK, K.JELONEK, A.WÓJCIK, Z.DZIERŻEWICZ,	A.TUREK, K.JELONEK, A.WÓJCIK, Z.DZIERŻEWICZ,
J.KASPERCZYK, P.DOBRZYŃSKI, A.MARCINKOWSKI,	J.KASPERCZYK, P.DOBRZYŃSKI, A.MARCINKOWSKI,
B.TRZEBICKA	B.TRZEBICKA
BIODEGRADOWALNE POLIMERY Z PAMIĘCIĄ	BIODEGRADABLE SHAPE MEMORY POLYMERS
KSZTAŁTU – BADANIA NA LUDZKICH	– IN VITRO STUDIES ON HUMAN
CHONDROCYTACH W UKŁADZIE IN VITRO	CHONDROCYTES
R.KŁOSEK, J.KOMACKI, K.JELONEK, A.ORCHEL,	R.KŁOSEK, J.KOMACKI, K.JELONEK, A.ORCHEL,
P.DOBRZYŃSKI, J.KASPERCZYK, Z.DZIERŻEWICZ	P.DOBRZYŃSKI, J.KASPERCZYK, Z.DZIERŻEWICZ
ZASTOSOWANIE POLILAKTYDU NA WARSTWĘ	POLYLACTIDE LAYER FOR SURFACE
OCHRONNĄ STOPÓW NI-TI WYKAZUJĄCYCH	PROTECTION IN NI-TI SHAPE
EFEKT PAMIĘCI KSZTAŁTU	MEMORY ALLOY
T.Goryczka, B.Szaraniec, J.Lelątko	T.Goryczka, B.Szaraniec, J.Lelątko
PRELIMINARY EVALUATION OF SELECTED	PRELIMINARY EVALUATION OF SELECTED
BIOLOGIC PROPERTIES OF TIO ₂ AND SiO ₂	BIOLOGIC PROPERTIES OF TIO ₂ AND SiO ₂
LAYERS ON METALLIC SUBSTRATES	LAYERS ON METALLIC SUBSTRATES
W.Urbański, S.Dragan, E.Gębarowska, P.Dzięgiel,	W.Urbański, S.Dragan, E.Gębarowska, P Dzięgiel,
J.Krzak-Roś, M.Miller, C.Pezowicz, R.Będziński	J.Krzak-Roś, M.Miller, C.Pezowicz, R.Będziński

BI MATERIALS

|||

PRELIMINARY INVESTIGATIONS OF POLYLACTIDE-BASED NANOCOMPOSITES AS POTENTIAL MATERIALS FOR BONE CELLS PROLIFERATION

A. FRĄCZEK-SZCZYPTA¹, E. STODOLAK¹, A. WIECHEĆ², M. Błażewicz¹

¹AGH - University of Science and Technology, Faculty of Materials Science and Ceramics, Department of Biomaterials,
30 Mickiewicza Ave., 30-059 Cracow, Poland
² Polish Academy of Sciences, Institute of Nuclear Physics
152 Radzikowskiego Str., 31-342 Cracow, Poland

Abstract

Nanocomposite materials can be used in many application. In this study polymer-based nanocomposites modified with carbon nanotubes (CNTs) and ceramic silica nanoparticles (nSiO₂) were used. Size and shape of nanoparticles were observed using transmission electron microscope (TEM). It was shown that, this parameter changes during mixing of nanoparticles with solvent or polymer solution. Dispersion of nanoparticles depends on their chemical composition. The CNTs are more compatible with polymer (PLDL) than nSiO₂. Nanoparticles influence rheological parameters of the polymer solution (increase of viscosity). Distribution of nanoparticles within the polymer matrix was determined using DLS method. Nanocomposites in the form of thin foils were used for mechanical tests which show that small amount of nanoparticles increases tensile strength (R_m) and Young's modulus (E) of the material. The biological properties of the polymer-based nanocomposite materials like viability and proliferation were measured using osteoblast-like human cells MG63. Results of these investigations show that both types of the nanocomposites are suitable for promoting bone tissue for faster regeneration process.

Keywords: polymer-based nanocomposite, carbon nanotubes, nanosilica

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 1-3]

Introduction

Polylactide (PLA) has been extensively applied in surgical threads, implant materials, tissue

engineering, controlled drug delivery system due to its unique properties such as biocompatibility and biodegradability. However, PLA lacked sufficient mechanical, electrical and bioactive properties mainly for application in bone tissue regeneration. In order to achieve these features, various fillers such as bioglass, biphasic calcium phosphate (BCP), hydroxyapatite (HAp) [1,2], biopolymers and carbon fibers, silica and carbon nanotubes (CNTs) have been added to the PLA as the modifying agents [3]. Silica (SiO₂) plays a fundamental role in bioactive glasses because it interacts with positive calcium ions, forming calcium compounds which combine with phosphate ions forming an amorphous calcium phosphate that finally crystallizes to give hydroxyapatite similar to bone. Silica can inhibit connective tissues invading into bone defects and improve bone regeneration. Many authors reported that the silica-containing bioactive materials have the potential ability to activate bone-related gene expression and stimulate cell proliferation [4,5].

Carbon nanotubes (CNTs) are currently regarded as ideal materials for both technical and medical applications. CNTs have proven to be highly biocompatible, a fact that has led CNTs to be used for biosensing, molecular delivery and tissue scaffolding. Even though, CNTs behave like an inert matrix to support cell proliferation, their effect along with other natural or synthetic materials as biocomposites would have more effective in bone tissue engineering applications. Bone cell functions are stimulated under electrical current, and therefore conductive nanoadditives like carbon nanotubes may play a role in promoting osteoblast growth and proliferation [6].

Appropriate preparation of nanoadditives in polymer matrices is fundamental issue for both mechanical and electrical properties of nanocomposites and good interaction between cells and materials [7]. Nanomaterials have tendency to create aggregates in polymer matrices which have completely different properties than those observed for single nanomaterials. Moreover, uniform dispersion of nanomaterials in polymer permits on full interaction between bone cells and surface of nanocoposites.

The aim of this study was a preliminary investigation of dispersion process of $nSiO_2$ and CNTs in polylactide matrices using a particle size analyzer, and determination of their influence on mechanical and rheological properties of nanocomposites and biological interaction between the nanocomposites and osteoblastlike cells.

Materials and methods

The nanocomposites components used to modify poly(l-lactide/dl-lactide) (PLDL) precursor were multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and nanosilica ($nSiO_2$) provided by NanoAmor USA and Sigma-Aldrich, Inc., respectively. MWCNTs had diameters in the range of 10-30 nm and were 1-2 μ m long (FIG. 1A), while $nSiO_2$ had diameters 10-20 nm (FIG. 1B).

A I-lactide/dI-lactide copolymer with ratio M/M%: 80:20 (Purasorb[®] PLDL 8038, produced by Purac) was used to manufacture the nanocomposite samples. The samples with MWCNTs and $nSiO_2$ have been prepared in the form of a thin film. Nanoadditives were immersed in dichloromethane (DCM) solution and sonicated at room temperature for 2 min using ultrasonic homogenizer - PALMER INSTRUMENTS,



FIG. 1. TEM microphotograph of MWCNT (A) and nSiO₂ (B)

then PLDL was added to the DCM/MWCNT and DCM/nSiO₂ solution (5%PLDL solution) and sonicated at room temperature for 1 min using the same homogenizer. Suspensions were then poured onto the Petri dish and left to evaporate the solvent at room temperature for 24h and under vacuum for two days. In such a way five kinds of the samples based on polylactide solution have been prepared:

• PLDL - control PLDL polymer film (5% PLDL solution dissolved in DCM solution);

• MU1 - MWCNT/PLDL composite film (1% by wt. carbon nanotubes in 5% PLDL solution in DCM);

• MU2 - MWCNT/PLDL composite film (2% by wt. carbon nanotubes in 5% PLDL solution in DCM);

• SI1 - $nSiO_2/PLDL$ composite film (1% by wt. nanosilica in 5% PLDL solution in DCM);

 \cdot SI2 - nSiO_2/PLDL composite film (2% by wt. nanosilica in 5% PLDL solution in DCM).

The size distribution of nanoadditives in polymeric matrices, viscosity and mechanical properties of nanocomposite samples were analyzed. Moreover, the viability and proliferation of human osteoblast-like cells of the line MG63 (European Collection of Cell Cultures, Salisbury, UK) on nanocomposites were studied. After 1, 3 and 7 days cultured cells were harvested by trypsin and counted in a Bürker's chamber. The investigation of the particles size was conducted in a DCM and PLDL polymer solutions by the method of DLS (Dynamic Light Scattering, Zetasizer Nano ZS) in the range from 0.6 nm to 6 μ m, with the laser light source of wavelength λ =520 nm. The viscosity of pure polymer solution and polymer solution containing nanoad-ditives was analyzed using rheometer (BrookField).

Static mechanical properties of nanocomposites (tensile strength, Young's modulus) were determined in tensile mode with use of Zwick universal testing machine, using the crosshead speed of 2 mm/min. Samples examined had the dimensions: 5 mm x 40 mm.

Morphology of MWCNTs and nSiO₂ was investigated using transmission electron microscopy (TEM, Jeol).

Results and discussion

Dispersion effect of MWCNTs and $nSiO_2$ in DCM and PLDL solution is shown in FIG. 2 and 3. The PLDL suspensions were sonicated with ultrasound for 1 min. The figures compare the size distributions of carbon nanotubes and nanosilica in polylactide solutions and in DCM.

The size distribution of MWCNTs in a polymer solution is similar to the distribution of MWCNTs in pure DCM (FIG. 2). For both samples bimodal distribution of carbon nanotubes was observed (mean values for MWCNT in DCM: 89 nm and 340 nm, respectively and for MWCNT in PLDL: 136 nm and 390 nm, respectively). These results confirm the favorable influence of a gradual sonication (first in DCM and subsequently in 5% PLDL solution) on the dispersion process of MWCNT in polymer suspension. The similarity of the size distribution of MWCNT in PLDL with distribution of MWCNT in DLC could confirms homogenous distribution of nanoparticles in the PLDL polymer solution.

Dispersion of nanosilica particles within pure DMC solution and in a polymer matrix was more difficult. Particle size measurements using DLS method showed that nanosilica was agglomerated. The agglomerates of $nSiO_2$ were bigger in PLDL solution than in DCM in spite of the results presented in FIG. 3. DLS method enables to measure particles smaller than c.a. 6 µm, and the presence of bigger particles interferes with the measurement. In the case of $nSiO_2$ particles dispersed in the PLDL polymer solution quality of the measurement was low which suggested the



FIG. 2. Size distribution of multi wall carbon nanotubes in DCM and PLDL solutions.



FIG. 3. Size distribution of nanosilica in DCM and PLDL solutions.

presence of particles bigger than the limit of DLS method. Observation under TEM microscope showed that diameter of primary nSiO₂ particles was about 20 nm, but in the DCM solution the particles agglomerated forming larger groups with diameter of 600-700 nm. When silica nanoparticles were mixed with the polymer solution some agglomerates were destroyed but some of them connected with each other formed even larger agglomerates which size was over the range of the apparatus.

Nanoparticles present in the polymer matrix influence its rheology through a change of its viscosity. Better distribution of MWCNTs in PLDL solution increase viscosity of this mixture. The change of viscosity for nanocomposites based on bioresorbable polymers as a results of addition of modifying agent such as MWCNTs and $nSiO_2$ might be influence on their degradation time. The viscosity for all types of samples are summarized in TABLE 1.

TABLE 1. Viscosity of pure PLDL solution and PLDL solution modified with 2% nanoadditive.

Samples	PLDL	2%wt. MWCNT	2%wt. nSiO ₂
Viscosity [cP]	2.5	26.0	14.0

The viscosity for pure polymer solution is 2.5 cP whereas addition of 2%wt. MWCNT and $nSiO_2$ causes increase to 26.0 cP and 13.0 cP, respectively. The results of the mechanical tests for PLDL-based nanocomposite samples are summarized in TABLE 2.

Mechanical properties of nanocomposites containing both 1%wt. and 2%wt. of MWCNT and $nSiO_2$ after dispersion conducted in optimal condition are considerably higher than those obtained for pure polymer samples. The presence of

TABLE 2. Mechanical properties of pure PLDL sample and nanocomposite samples.

Materials	PLDL	MU1	MU2	SI1	SI2
Tensile strength R _m	26.1	40.3	50.6	37.3	45.4
[MPa]	±2.1	±6.8	±2.9	±3.7	±4.5
Young's modulus E	0.70	1.90	2.70	1.58	1.35
[GPa]	±0.01	±0.40	±0.10	±0.32	±0.22

1%wt. of MWCNT and nSiO₂ in polymeric matrix causes 54% and 43% increase in tensile strength in comparison to the pure polymer samples and 171% and 126% increase in Young's modulus in comparison to pure PLDL samples. The similar situation is in the case of 2%wt. of nanoadditives - modifying agents improve both tensile strength and Young's modulus of nanocomposites. The most effective improvement of the mechanical properties was noted for the samples containing 2%wt. of MWCNT (MU2) and 2%wt. of nSiO₂ (SI2). The improvement of the mechanical properties of nanocomposites indicates a homogenous dispersion of nanoadditives in PLDL solution. The hydrophobic nature of MWCNT and lack of chemical groups on their surface may suggest that the interaction between MWCNT and PLDL did not have covalent character. It may suggest that in these nanocomposite samples carbon nanotubes are located between the polymer chains and probably have an influence on supramolecular structure of polylactide during solidification as a result of interaction of secondary bonding.

Mechanical properties of nanocomposites with nanosilica increased in comparison with the pure polymer foil. In spite of the observed agglomeration phenomenon, small amount of non-agglomerated nanosilica particles actively modified polymer matrix creating chemical interaction between the polymer chain and single nanosilica particles.

The presence of modifying phase in the form of MWCNT and $nSiO_2$ in the polymer matrix influenced biological properties of the composites in comparison to the pure polylactide sample (FIG.4). The proliferation of MG63 cells on both nanocomposites modified MWCNT and $nSiO_2$ increase together with time of culture. The highest proliferation degree after 7 days of culture for nanocomposites was observed for the samples modified with 1%wt. of MWCNT (MU1) and 2%wt. of $nSiO_2$ (SI2). However, proliferation of osteoblastlike cells in contact with the nanocomposites containing both MWCNT (MU1 and MU2) and $nSiO_2$ (SI1 and SI2) after 7 days of culture was lower of about 20% comparing to the pure polylactide (FIG. 4). The cells proliferation on PLDL and control samples (polystyrene) was on the same level.



FIG. 4. Cell proliferation in contact with polylactide and nanocomposites surface.

Conclusion

PLDL-based nanocomposites modified with MWCNTs and nSiO₂ have been prepared in the form of thin films and their mechanical and biological properties were analyzed. One of the main issue was appropriate dispersion of nanoadditives in polymer solution and determination of their influence on polymer viscosity. The size distribution of nanoparticles in PLDL matrix obtained using the dynamic light scattering method indicates that the size of nanoparticles is close to the data provided by the producer, it is a prove of their proper dispersion. The presence of welldispersed nanoparticles in the PLDL matrices increase of tensile strength and Young's modulus in comparison with the pure PLDL. Both carbon nanotubes and nanosilica inside polymeric nanocomposites stimulated osteoblast-like cells to growt, and proliferation but in the lower degree than pure PLDL. The mechanism of interaction between surface of nanocomposites and MG63 cell and parameters which influence on behaviour of osteoblast cells are unknown so the future study is necessary for better understanding of these processes.

Acknowledgement

This work has been supported by the by the Polish Ministry of Science and Higher Education, project no N N507 463537.

References

[1] Zhang P, Hong Z, Yu T, Chen X, Jing X. In vivo mineralization and osteogenesis of nanocomposite scaffold of poly (lactide-coglycolide) and hydroxyapatite surface-grafted with poly(L-lactide). Biomaterials 30 (2009) 58–70.

[2] Lei L, Li L, Zhang L, Chen D, Tian W. Structure and performance of nano-hydroxyapatite filled biodegradable poly((1,2-propanediolsebacate)-citrate) elastomers. Polymer Degradation and Stability 94 (2009) 1494–1502.

[3] Feng J, Sui J, Cai W, Wan J, Chakoli AN, Gao Z. Preparation and characterization of magnetic multi-walled carbon nanotubes–poly(I-lactide) composite. Materials Science and Engineering B 150 (2008) 208–212.

[4] Feng J, Yan W, Gou Z, Weng W, Yang D. Stimulating effect of silica-containing nanospheres on proliferation of osteoblast-like cells. J Mater Sci: Mater Med 18 (2007) 2167–2172.

[5] Vallés-Lluch A, Gallego Ferrer G, Monleón Pradas M. Effect of the silica content on the physico-chemical and relaxation properties of hybrid polymer/silica nanocomposites of P(EMA-co-HEA). European Polymer Journal 46 (2010) 910–917.

[6] Sahithi K, Swetha M, Ramasamy K, Srinivasan N, Selvamurugan N. Polymeric composites containing carbon nanotubes for bone tissue engineering. International Journal of Biological Macromolecules 46 (2010) 281–283.

[7] Jayabalan M, Shalumon KT, Mitha MK, Ganesan K, Epple M. Effect of hydroxyapatite on the biodegradation and biomechanical stability of polyester nanocomposites for orthopaedic applications. European Polymer Journal 46 (2010) 910–917.

•••••

OCENA SKŁONNOŚCI DO STARZENIA POLIMEROWEGO CEMENTU KOSTNEGO

Ewa Kolczyk^{1*}, Alicja Balin¹, Damian Kusz², Krzysztof Sobczyk³

 ¹ Politechnika Śląska, Katedra Technologii Materiałów
 ² Śląski Uniwersytet Medyczny, Katedra i Klinika Ortopedii i Traumatologii Narządu Ruchu,
 ³ Szpital Miejski w Siemianowicach Śląskich
 *E-mail: Ewa.kolczyk@polsl.pl

Streszczenie

W pracy badano wpływ starzenia na właściwości polimerowego cementu kostnego. Proces starzenia cementu kostnego realizowano poprzez zastosowanie naświetlania promieniami rentgenowskimi oraz moczenia w roztworze Ringera. Przeprowadzono badania statycznego ściskania i zginania zgodnie z wymogami normy ISO 5833 oraz badania zmęczeniowe niskocyklowe. Na podstawie badań zmęczeniowych opracowano krzywe cyklicznego pełzania i charakterystykę dynamicznego modułu sprężystości. Po starzeniu cementu kostnego stwierdzono spadek wytrzymałości na zginanie odpowiednio po naświetlaniu promieniami rtg i moczeniu w roztworze Ringera o 23% i o 32% a modułu sprężystości na zginanie o 20% i o 21%. Wytrzymałość na ściskanie cementu kostnego po promieniowaniu rtg spadła o 4% a po moczeniu w roztworze Ringera wzrosła o 9%. Moduł sprężystości wzrósł o 7% po starzeniu w środowisku wodnym a po promieniowaniu rtg pozostał bez zmian. Zaobserwowano również wpływ starzenia na właściwości lepkosprężyste cementu kostnego po promieniowaniu rtg. Stwierdzono wzrost dynamicznego modułu sprężystości cementu kostnego oraz uzyskanie mniejszych odkształceń podczas pełzania.

Słowa kluczowe: cement kostny, starzenie, promieniowanie rtg, roztwór Ringera, zmęczenie niskocyklowe, właściwości lepkosprężyste

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 4-9]

Wprowadzenie

Jednym z wielu stosowanych w medycynie biomateriałów jest cement polimerowy na osnowie PMMA. Materiał ten znalazł szczególne zastosowanie w ortopedii, a dokładnie w endoprotezoplastyce stawów: biodrowego i kolanowego. Służy on bowiem do stabilnego mocowania endoprotezy w kości [1,2]. Pełni on również funkcję materiału pośredniego, który przenosi obciążenia z implantu na kość [3,4].

Cement chirurgiczny to samopolimeryzująca masa akrylowa, składająca się z komponentu proszkowego (głównym składnikiem jest polimer PMMA) i komponentu ciekłego (głównym składnikiem jest monomer MMA), które po wymieszaniu tworzą lepką masę. Pozwala to na formowanie i umieszczenie cementu wewnątrz kanału kości [3].

Cementom akrylowym stosowanym w ortopedii stawiane są liczne wymagania, takie jak: odpowiednia sprężystość, wysoka wytrzymałość zmęczeniowa, odporność na pękanie, zdolność do tłumienia drgań, odporność na ścieranie i biotolerancja. Liczne wady w postaci: wysokiej kruchości, małej wytrzymałości zmęczeniowej, toksyczności, wysokiej temperatury polimeryzacji, skurczu 1-5%, porowatości 1-10%

EVALUATION OF SUSCEPTIBILITY TO AGEING OF THE POLYMER SURGICAL CEMENT

EWA KOLCZYK^{1*}, ALICJA BALIN¹, DAMIAN KUSZ², Krzysztof Sobczyk³

¹ Silesian University of Technology, Department of Materials Technology ² Medical University of Silesia, Department of Orthopedics and Traumatology Movement ³ Municipal Hospital in Siemianowice Slaskie * E-mail: ewa.kolczyk@polsl.pl

Abstract

The paper describes the research into the influence of ageing on the properties of the polymer surgical cement. The process of ageing of the surgical cement was performed using X-ray radiation and soaking in Ringer's solution. The studies of static compression and bending in compliance with ISO 5833 requirements and low-cycle fatigue tests were carried out. Based on the fatigue tests performed, the curves of cyclic creep were obtained and characteristics of dynamic elasticity modulus developed. After ageing of the surgical cement, a decrease of bending strength was identified after X-ray radiation and soaking in Ringer's solution, by 23% and 32% respectively. while the modulus of bending elasticity by 20% and 21%. Compression strength of surgical cement after X-ray radiation decreased by 4%, and increased by 9% after soaking in Ringer's solution. The modulus of compression elasticity increased by 7% after ageing in a wet environment, while after X-ray radiation it remained almost unchanged. Also, the influence of ageing on viscoelastic properties of surgical cement after X-ray radiation was observed. A decrease in the dynamic elasticity modulus of surgical cement was identified, while the deformations obtained during creep were smaller.

Keywords: surgical cement, ageing, X-ray radiation, Ringer's solution, low-cycle fatigue, viscoelastic properties

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 4-9]

Introduction

Polymer cement on the PMMA matrix belongs to a number of biomaterials applied in medicine. The material has found numerous applications particularly in orthopedics, specifically in plastic endoprothesis treatment of hip and knee joint. It serves to obtain a stable fixation of an endoprosthesis in the bone [1,2]. It serves also the function of an intermediate material transferring load from the implant onto the bone [3,4]. Surgical cement is a self-polymerizing acrylic mass which consists of a powder component (PMMA polymer is its main component) and liquid component (MMA monomer is its main component), which form viscous mass after mixing. That enables forming and putting cement inside the bone canal [3].

Acrylic cements applied in orthopedics are confronted with numerous requirements, such as: suitable elasticity, high fatigue strength, resistance to cracking, ability of vibration damping, abrasive resistance and biotolerance. A number of drawbacks, such as: high brittleness, low fatigue strength, toxicity, high polymerization temperature, powodują obluzowania protezy i pojawienie się produktów zużycia wywołujących lokalne zapalenie i osteolizę [2-4].

Cement kostny znajdujący się w organizmie pacjenta w wyniku długotrwałego działania wielu czynników podlega procesowi starzenia prowadzącego do pogorszenia jego właściwości użytkowych. W wyniku procesu starzenia w cemencie kostnym zachodzą nieodwracalne zmiany strukturalne, takie jak sieciowanie, utlenianie, zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego czy zmiana składu chemicznego [5].

W pracy podjęto próbę oceny skłonności do starzenia cementu kostnego poprzez zbadanie jego charakterystyk mechanicznych w warunkach oddziaływania obciążeń statycznych i dynamicznych. Starzenie cementu kostnego Biomet Plus realizowano poprzez moczenie próbek w roztworze Ringera o temperaturze 37°C oraz naświetlanie promieniami rtg. Oceniono w ten sposób, jakie zmiany mechaniczne zachodzą w cemencie kostnym znajdującym się w organizmie pacjenta podczas jego aktywności ruchowej, jak również na skutek wielokrotnego prześwietlania sztucznego stawu.

Materiał i metodyka badań

Badania w pracy przeprowadzono na cemencie kostnym o nazwie fabrycznej Biomet Plus, stosowanym w praktyce klinicznej do kotwiczenia endoprotez stawu biodrowego. Z cementu tego przygotowano próbki do badania podstawowych właściwości mechanicznych oraz do badań zmęczeniowych niskocyklowych. Próbki do badań zmęczeniowych wykonano metodą próżniowego mieszania, próbki do statycznego zginania metodą ręcznego mieszania, a próbki do statycznego ściskania wycięto z głów próbek zmęczeniowych.

Wszystkie próbki podzielono na trzy grupy. Pierwszą grupę próbek moczono w roztworze Ringera o temperaturze 37°C przez okres 5 tygodni. Drugą grupę próbek naświetlono promieniami rtg w warunkach odpowiadających prześwietlaniu pacjentów. Próbki z tej grupy poddano jednocześnie ekspozycji na promieniowanie rtg 5-krotnie w odstępach jednodniowych (łącznie 20 ekspozycji na każdą próbkę) z odległości 1 m. Zastosowano dawki: 10 razy 75kV/25mAs oraz 10 razy 77kV/32mAs. Są to średnie warunki ustawiane do wykonywania zdjęć rtg stawu biodrowego po protezoplastyce całkowitej. Ekspozycja wykonywana była na próbki, pomiędzy którymi a lampą rtg umieszczona była warstwa wody o grubości 3 cm w woreczku foliowym, imitująca pochłanianie promieni rtg przez tkanki człowieka. Trzecią grupę próbek pozostawiono w stanie wyjściowym, nie poddając procesowi starzenia. Badania podstawowych właściwości mechanicznych przeprowadzono zgodnie z norma ISO 5833.

Statyczną próbę ściskania przeprowadzono na próbkach w kształcie walca o wymiarach 12x6 mm. Próbę ściskania przeprowadzono z prędkością obciążania 10 mm/min na maszynie Instron 4469. Na podstawie wyników badań wyznaczono wytrzymałość na ściskanie R_c cementu kostnego oraz moduł sprężystości E_c przy ściskaniu. Próbę trójpunktowego zginania przeprowadzono na próbkach o wymiarze 3,3x10x50 mm z prędkością obciążenia 5mm/min, przy rozstawie podpór 40 mm na maszynie Instron 4469. Na podstawie wyników badań wyznaczono wytrzymałość na zginanie Rg oraz moduł sprężystości Eg przy zginaniu cementu kostnego.

Przeprowadzono także badania zmęczeniowe niskocyklowe cementu kostnego Biomet Plus, gdyż zniszczenie cementu kostnego odbywa się podczas ruchu człowieka pod wpływem cyklicznego działania zmian obciążeń o dużych wartościach. Można zatem określić zjawisko zmęczenia shrinkage of 1-5%, 1-10% porosity, result in loosening of prostheses and production of remains, causing local inflammations and osteolysis [2-4].

Surgical cement in a patient's organism is subject to ageing, as a result of a long-term operation of a number of factors which lead to deterioration of its operational properties. Ageing results in irreversible structural changes in the surgical cement, such as cross-linking, oxidation, decrease of molecular weight and change in its chemical composition [5].

This paper attempts to evaluate the susceptibility of the surgical cement to ageing by the study of its mechanical characteristics, in the conditions of static and dynamic load. Ageing of the Biomet Plus surgical cement was performed by soaking the samples in Ringer's solution, at a temperature of 37°C and X-ray radiation. The evaluation enabled identifying the kind of mechanical changes proceeding in the bone cement in a patient's organism during motor activity, and also as a result of multiple X-rays of the artificial joint.

Material and research methodology

The material for the research was surgical cement of the manufacturer's name Biomet Plus, used in clinical practice to fix hip joint endoprostheses. Samples of the surgical cement were used in the study of basic mechanical properties and low-cycle fatigue tests. Samples for fatigue tests were fabricated by means of vacuum mixing, those for static bending by manual stirring, and samples for static compression tests were cut off from the heads of fatigue samples.

All samples were divided into three groups. The first group were soaked in Ringer's solution, at a temperature of 37°C, over a period of 5 weeks. The second group of samples were exposed to X-ray radiation in conditions corresponding to patients' X-rays. Those samples were also exposed to X-ray five times, at 1-day intervals (a total of 20 exposures for each sample) from a distance of 1 m. The following doses were applied: 10 times 75kV/25mAs and 10 times 77kV/32mAs. These are average conditions prescribed to perform X-ray images of hip joint after a total plastic endoprosthesis treatment. Between the samples under exposure, there was a 3 cm layer of water, put in a plastic bag to imitate the absorption of X rays by the human tissues. The third group of samples was preserved in their initial state, without being exposed to ageing. Studies of the basic mechanical properties were performed in compliance with ISO 5833.

The cylinder-shape samples of 12x6 mm dimensions were subjected to static compression test. The compression test with load velocity of 10 mm/min was performed using Instron 4469 device. The results obtained enabled determining compression strength R_c of surgical cement and elasticity modulus E_c during compression. A three-point bending test was performed on samples of 3.3x10x50 mm dimensions, with load velocity of 5mm/min, with 40 mm spacing of supports, using Instron 4469. Based on the results, bending strength R_g and elasticity modulus E_g during compression of surgical cement were obtained.

Also low-cycle fatigue tests of surgical cement Biomet Plus were carried out, since failure of the surgical cement takes place during motor activities of the human organism, as the effect of cyclic changes of high values of load. The fatigue of surgical cement can be therefore described as the fatigue within the range of a small number of cycles. The fatigue tests were conducted on a servo-hydraulic machine, MTS-810, with the regulation of deformation. An extension meter with a measurement base of 25 mm was used. The machine is equipped with a digital control system, TestSTAR II. cementu kostnego jako zmęczenie w zakresie małej liczby cykli. Badania zmęczeniowe przeprowadzono na maszynie serwohydraulicznej MTS-810 przy sterowaniu odkształceniem. Wykorzystano ekstensometr o bazie pomiarowej 25 mm. Maszyna wyposażona jest w system cyfrowego sterowania Test STAR II. W celu zapewnienia dokładnego zbierania wartości siły i odkształcenia badania realizowane były przy wykorzystaniu programu TestWARE SX. Zmianę obciążenia zamodelowano cyklem trójkątnym o częstotliwości 0,25 Hz. Cykliczne obciążanie próbek realizowano w zakresie działania naprężeń rozciągających o wartościach zmieniających się od zera do 17 MPa. Do badań zastosowano próbki o przekroju kołowym i średnicy 10 mm.

Na podstawie uzyskanych wyników badań zmęczeniowych – wykresów zależności naprężenia od odkształcenia w postaci pętli histerezy, wyznaczono dla każdej pętli metodą siecznej dynamiczny moduł sprężystości E_d. Odczytane wartości dynamicznego modułu sprężystości posłużyły w dalszej kolejności do wyznaczenia jego przebiegu w funkcji liczby cykli zarejestrowanej do zniszczenia próbek. Na podstawie wykresów pętli histerezy opracowano także wykresy krzywych cyklicznego pełzania. Wykonano je poprzez odczyt odkształceń granicznych dla każdej pętli, wiążąc je zależnością w czasie. Dla tak uzyskanych krzywych pełzania wyznaczono z prostoliniowej części wykresu, czyli dla ustalonego etapu pełzania prędkość pełzania. Liniową zależność pomiędzy odkształceniem przy pełzaniu a czasem oszacowano metodą regresji.

Wyniki i dyskusja

Otrzymane wyniki z prób statycznego ściskania i zginania próbek cementu pokazano na RYSUNKACH 1-4. Poziomą linią oznaczono zakres, powyżej którego powinna mieścić się dana wartość określonej właściwości mechanicznej zgodnie z normą ISO 5833. Według normy ISO 5833 wytrzymałość na zginanie powinna wynosić więcej niż 50 MPa. Moduł sprężystości na zginanie powinien być większy od 1800 MPa, a wytrzymałość na ściskanie większa od 70 MPa [6]. Na podstawie uzyskanych wyników badań widać, że wartości badanych właściwości mechanicznych mieszczą się w standardach określonych przez normę ISO 5833.

Na podstawie wykresu (RYS. 1) można stwierdzić, że cement Biomet Plus po starzeniu w środowisku roztworu Ringera ma wytrzymałość na ściskanie większą o 9% niż w stanie wyjściowym (wzrost z R_c=95,87 MPa do R_c=104,05 MPa). Natomiast po promieniowaniu rtg wytrzymałość



kostnego Biomet Plus w stanie wyjściowym i po starzeniu. FIG. 1. Compression strength of the Biomet Plus

cement in its initial state and after ageing.

ш 🗰

In order to ensure precise measurement of all values of force and deformation, the tests were carried out using the TestWARE SX software. A change of load was modelled with a triangular cycle of 0.25 Hz frequency. The cyclic load of the samples was carried out in the range of tensile stresses of values varying from 0 to 17 MPa. Samples with a circular section were used in the study, 10 mm in diameter.

Based on the results of fatigue tests obtained, that is, diagrams illustrating dependence of stress on deformation in a form of hysteresis loop, the dynamic elasticity modulus E_d was determined for each loop, using secant method. The values identified of the dynamic elasticity modulus were used further on to determine its course, as a function of the number of cycles recorded, used for destruction of samples. Based on the diagrams of hysteresis loop, also the curves of cyclic creep were elaborated. They were obtained by the reading of threshold deformations for each loop, connecting them with time dependency. For the creep curves obtained, the creep rate was determined based on the rectilinear part of the diagram, that is, the creep rate for the prescribed stage of creep. The linear dependency between creep deformation and time was estimated using the regression method.

Results and discussion

The results obtained from static compression tests and bending of the cement are shown in FIGURES 1-4. The horizontal line illustrates the range above which a given value of a particular mechanical property should fall within in compliance with ISO 5833. According to ISO 5833, bending strength should exceed 50 MPa. The modulus of bending elasticity should be higher than 1800 MPa, while compression strength should exceed 70 MPa [6]. The research results revealed that the values of mechanical properties investigated are within the standards specified by ISO 5833.

Based on the diagram (FIG.1), it can be stated that compression strength of the Biomet Plus cement after ageing in Ringer's solution is higher than 9% relative to its initial state (an increase from R_c =95.87 MPa to R_c =104.05 MPa). However, after X-ray radiation, its compression strength decreases by 4% (from R_c =95.87 MPa to R_c =92.35 MPa), which proves the material's higher brittleness than after soaking in Ringer's solution and in its initial state. Probably, the monomer released from the material under the influence of X-ray radiation evaporated, causing brittleness of the surgical cement, while a wet environment, such as



RYS. 2. Moduł sprężystości na ściskanie cementu kostnego Biomet Plus w stanie wyjściowym i po starzeniu.

FIG. 2. Modulus of compression elasticity of surgical cement Biomet Plus in its initial state and after ageing.



RYS.3. Wytrzymałość na zginanie cementu kostnego Biomet Plus w stanie wyjściowym i po starzeniu. FIG. 3. Bending strength of surgical cement Biomet Plus in its initial state and after ageing.



RYS. 5. Dynamiczny moduł sprężystości w funkcji liczby cykli dla cementu Biomet Plus w stanie wyjściowym i po starzeniu.

FIG. 5. Dynamic elasticity modulus as a function of number of cycles for the Biomet Plus surgical cement in its initial state and after ageing.

ta uległa obniżeniu o 4% (z R_c=95,87 MPa do R_c=92,35 MPa), co świadczy o tym, iż materiał był bardziej kruchy, niż po moczeniu w roztworze Ringera i w stanie wyjściowym. Prawdopodobnie monomer, który wydzielił się w materiale pod wpływem działania promieniowania uległ odparowaniu powodując, iż cement kostny stał się kruchy. Natomiast środowisko wodne (roztwór Ringera) wywołało efekt uplastycznienia. Wang [7] stwierdził, że większa ilość monomeru wydziela się w przypadku próbek przechowywanych w środowisku wodnym. Wiąże się to albo z procesem jego wypłukiwana albo z zachodzeniem dalszego procesu polimeryzacji. Wzrost wytrzymałości na ściskanie cementu kostnego po starzeniu w środowisku wodnym, jakim była woda potwierdził Wang [7] stwierdzając, iż wzrost wytrzymałości R_o spowodowany był uwalnianiem monomeru działającego jak plastyfikator. Moduł sprężystości na ściskanie (RYS. 2) dla cementu Biomet Plus nieznacznie, bo o 7% wzrósł po moczeniu w roztworze Ringera (z E = 2399,2 MPa do E_c=2573,5 MPa), natomiast po promieniowaniu rtg pozostał prawie bez zmian (wzrost o 0,08% z E_c=2399,2 MPa do E_c=2401,5MPa). Wynika z tego, że wpływ tych środowisk starzących na moduł sprężystości na ściskanie iest znikomy.

Z RYS. 3 widać, że wytrzymałość na zginanie dla cementu Biomet Plus zmalała po promieniowaniu rtg o 23% (z R_g=75,36 MPa do R_g=58,63 MPa) a po moczeniu w roztworze Ringera o 32% (z R_g=75,36 MPa do R_g=51,16



RYS. 4. Moduł sprężystości na zginanie cementu kostnego Biomet Plus w stanie wyjściowym i po starzeniu.

FIG. 4. Modulus of bending elasticity of surgical cement Biomet Plus in its initial state and after ageing.



RYS. 6. Krzywe cyklicznego pełzania dla cementu Biomet Plus w stanie wyjściowym i po starzeniu. FIG. 6. Cyclic creep curves for surgical cement Biomet Plus in its initial state and after ageing.

Ringer's solution, resulted in plasticization. Wang [7] affirmed that a greater amount of monomer is released in the case of samples stored in a wet environment. That is either connected with the process of its rinsing out or with further process of polymerization. An increase of compression strength of the surgical cement after ageing in a wet environment (water) was confirmed by Wang [7] stating that an increase in strength R_c was brought about by the monomer released, having an effect of a plastifier. The modulus of compression elasticity (FIG. 2) for the Biomet Plus cement increased slightly, by 7%, after soaking in Ringer's solution (from E_=2399.2 MPa to E_=2573.5 MPa), whereas after X-ray radiation it remained almost unchanged (an increase by 0.08%, from E_c=2399.2 MPa to E_c=2401.5MPa). It results from the above that the influence of the ageing environments on the modulus of compression elasticity is scarce.

FIG. 3. illustrates that after X-ray radiation, bending strength for cement Biomet Plus decreased by 23% (from R_g =75.36 MPa to R_g =58.63 MPa), while after soaking in Ringer's solution – by 32% (from R_g =75.36 MPa to R_g =51.16 MPa) relative to the initial state of the material. The value of bending strength of the surgical cement soaked for a week's time at a temperature of 37°C, which decreased by 13%, has been confirmed in Liu's paper [8]. Kudoh [9] has confirmed a decreased bending strength under the influence of proton and radiation. Irrespective of the type of radiation, after the exposure of PMMA cement, disintegration of the polymer chain occurs. The result of the disintegration is a decrease in molecular mass and occurrence of the products of disintegration which include monomer, hydrogen, carbon dioxide,

MPa) w stosunku do materiału w stanie wyjściowym. Spadek wytrzymałości na zginanie o 13% cementu kostnego moczonego przez okres tygodnia w temperaturze 37°C potwierdził w swojej pracy Liu [8]. Spadek wytrzymałości na zginanie pod wpływem działania promieniowania protonowego i y potwierdził Kudoh [9]. Bez względu na rodzaj działającego promieniowania po naświetlaniu cementu PMMA następuje rozpad łańcucha polimerowego. W wyniku rozpadu łańcucha następuje spadek masy cząsteczkowej oraz powstają produkty rozpadu zawierające monomer, wodór, dwutlenek węgla, metan i propan [10-11]. Moduł sprężystości na zginanie dla cementu Biomet Plus po promieniowaniu rtg zmniejszył się o 33% (z E_q =3018,65 MPa do E_q =2029,16 MPa) a po moczeniu w roztworze Ringera o 40% (z E_a=3018,65 MPa do E_q=1810,2 MPa) (RYS. 4). W pracy [12] stwierdzono, iż absorpcja wody powoduje obniżenie modułu spreżystości na zginanie zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w temperaturze organizmu. Oznacza to, iż po starzeniu nastąpił wzrost plastyczności cementu w wyniku wydzielającego się monomeru. Liu [8] w swojej pracy stwierdził również spadek wartości modułu sprężystości na zginanie o 52% po moczeniu próbek w wodzie o temperaturze 37°C w porównaniu do temperatury pokojowej.

Na podstawie wykresu przebiegu zmiany dynamicznego modułu sprężystości w funkcji liczby cykli (RYS. 5) dla cementu kostnego Biomet Plus można stwierdzić, iż największą wartość modułu dynamicznego posiadał cement po naświetlaniu promieniowaniem rentgenowskim a najmniejszą w stanie wyjściowym. Zatem promieniowanie rtg ograniczyło odkształcalność tego cementu, jak również spowodowało, iż cement ten stał się kruchy, co potwierdza się na wykresie krzywych pełzania (RYS. 6-7). Z kolei cement kostny po moczeniu w roztworze Ringera wykazuje wyższą wartość dynamicznego modułu sprężystości w porównaniu do cementu w stanie wyjściowym, ale niższą niż po promieniowaniu rtg. W związku z tym widać, że środowisko starzejące, jakim był roztwór Ringera również ograniczyło odkształcalność tego cementu w warunkach obciążeń zmiennych.

Na RYS. 6 przedstawiono krzywe cyklicznego pełzania cementu kostnego Biomet Plus w stanie wyjściowym i po starzeniu w środowisku roztworu Ringera, jak i po naświetlaniu promieniowaniem rtg. Dla krzywej cyklicznego pełzania cementu w stanie wyjściowym oraz po promieniowaniu rtg obliczono szybkość, z jaką badany cement pełzał. Szybkość pełzania wyznaczono dla prostoliniowej części wykresu. Na RYS. 7 przedstawiono te same krzywe cyklicznego pełza-

nia, ale z wyznaczonymi predkościami pełzania w początkowym etapie. Dzięki temu możliwe było porównanie predkości pełzania dla wszystkich cementów. Na tej podstawie można stwierdzić, iż w początkowym etapie pełzania cement kostny Biomet Plus pełzał wolniej po naświetlaniu promieniowaniem rtg w stosunku do cementu w stanie wyjściowym. Cement po starzeniu w roztworze Ringera pełzał szybciej. Zatem starzenie cementu kostnego poprzez naświetlanie promieniami rtg ograniczyło zdolność do cyklicznego odkształcania się tego materiału, a tym samym ograniczyło jego właściwości lepkosprężyste. Zgodnie z literaturą [7-8], po starzeniu materiału w środowisku mokrym, wzrastają właściwości lepkosprężyste oraz w temperaturze organizmu obserwuje się wyższą szybkość pełzania cementu kostnego niż w temperaturze pokojowej. Uzyskane zatem w pracy wyniki badań cyklicznego pełzania cementu są zgodne z tendencjami zmian procesu pełzania cementu po starzeniu prezentowanymi w literaturze.

methane and propane [10-11]. The modulus of bending elasticity for the Biomet Plus cement decreased by 33% after X-ray radiation (from E_g =3018.65 MPa to E_g =2029.16 MPa) and by 40% after soaking in Ringer's solution (from E_g =3018.65 MPa to E_g =1810.2 MPa) (FIG. 4). It was found in paper [12] that an absorption of a wet environment causes a decrease of the modulus of bending elasticity in both room temperature and temperature of a human organism. It means that the plasticity of cement increased after ageing as a result of the modulus of bending elasticity by 52% after soaking the samples in water at a temperature of 37°C, in comparison with room temperature.

On the basis of the diagram illustrating the course of change of the dynamic elasticity modulus as a function of number of cycles (FIG. 5) for the Biomet Plus surgical cement, it can be assumed that the surgical cement after X-ray radiation had the highest value of the dynamic modulus, the lowest being that in its initial state. Therefore, X-ray radiation reduced deformability of the cement and caused its brittleness, which is confirmed in the diagram reflecting creep curves (FIG. 6-7). Surgical cement after soaking in Ringer's solution demonstrates a higher value of the dynamic elasticity modulus when compared to the cement in its initial state, which is lower after X-ray radiation. Therefore, the ageing environment, such as Ringer's solution in the study discussed, also reduced the deformability of the cement in the conditions of variable load.

FIG. 6. presents the curves of cyclic creep for the Biomet Plus surgical cement in its initial state, after ageing in Ringer's solution and after X-ray radiation. For the cyclic creep curve of the cement in its initial state and after X-ray radiation, its creep rate was calculated. The creep rate was determined for the rectilinear part of the diagram. FIG. 7 shows the same curves of cyclic creep, but with the creep rates determined at the initial stage. It was therefore possible to compare the creep rates for all cements. It can be therefore concluded that the creep rate of the Biomet Plus surgical cement was lower than after X-ray radiation relative to the cement in its initial state. After ageing in Ringer's solution, the creep rate of the cement was higher. Therefore, the ageing of surgical cement by means of X-ray radiation reduced its capability of cyclic deformation, and thus limited its viscoelastic properties. As quoted in the literature [7-8], after ageing of the material in a wet environment, its viscoelastic properties enhance, while a higher creep rate of the surgical cement is observed in the temperature of a human organism



RYS. 7. Krzywe cyklicznego pełzania dla cementu Biomet Plus w stanie wyjściowym i po starzeniu z wyznaczonymi prędkościami pełzania w początkowym etapie.

FIG. 7. Cyclic creep curves for the Biomet Plus surgical cement in its initial state and after ageing with creep rates determined at the initial stage. than in room temperature. The results of cyclic creep of the cement obtained in this study are therefore in accordance with the tendencies of changes of the creep process of cement after ageing, presented in the literature.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań statycznych stwierdzono, iż wszystkie badane właściwości mechaniczne cementu kostnego Biomet Plus zarówno w stanie wyjściowym jak i po starzeniu mieszczą się w standardach określonych w normie ISO 5833. W wyniku starzenia cementu kostnego w roztworze Ringera i po naświetlaniu promieniowaniem rtg nastąpiło:

 zmniejszenie wytrzymałości na zginanie i modułu sprężystości na zginanie,

 zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie po promieniowaniu rtg,

wzrost wytrzymałości na ściskanie po moczeniu w roztworze Ringera,

 - wzrost modułu sprężystości na ściskanie po moczeniu w roztworze Ringera.

Przeprowadzone badania zmęczeniowe niskocyklowe polimerowego cementu kostnego wykazały:

 ograniczenie skłonności cementu do cyklicznego pełzania po promieniowaniu rtg,

 wzrost szybkości cyklicznego pełzania cementu w warunkach podwyższonej temperatury (organizmu) i w środowisku mokrym (roztwór Ringera),

 wzrost dynamicznego modułu sprężystości cementu w wyniku procesów starzenia.

Piśmiennictwo

[1] Stolk J., Verdonschot N., Murphy B., Prendergast P., Huiskes R.: Finite element simulation of anisotropic damage accumulation and creep in acrylic bone cement. Engineering Fracture Mechanics 2004, 71:513-528.

[2] Walker G., Daly C., Dunne N., Orr J.: Liquid monomer-powder particle interaction in acrylic bone cement. Chemical Engineering Journal 2008, 139: 498-494.

[3] Graham J., Priutt L., Ries M., Gaundiah M.: Fracture and fatigue properties of acrylic bone cement. The Journal of Arthroplasty 2000, 15:1028-1035.

[4] Dunne N., Orr J., Mushipe M., Eveleigh R.: The relationship between porosity and characteristic of bone cements. Biomaterials 2003, 24:239-245.

[5] Żuchowska D.: Polimery konstrukcyjne. WNT, Warszawa 2000.

[6] Norma ISO 5833: Implants for surgery – Acrylic resin cements, 2002.

.

Conclusions

On the basis of the static tests performed it was found that all the investigated mechanical properties of the Biomet Plus surgical cement, both in its initial state and after ageing, are within the standards specified by ISO 5833. Ageing of the surgical cement in Ringer's solution and after X-ray radiation resulted in:

- decreased bending strength and the modulus of bending elasticity,

- decreased compression strength after X-ray radiation,

- increased compression strength after soaking in Ringer's solution,

 - increased modulus of compression elasticity after soaking in Ringer's solution.

The low-cycle fatigue tests of the polymer surgical cement revealed:

- reduced susceptibility of the cement to cyclic creep after X-ray radiation,

- increased cyclic creep rate of the cement in the conditions of an increased temperature (of the organism) and in a wet environment (Ringer's solution),

- increased dynamic elasticity modulus of the cement as a result of the processes of ageing.

References

[7] Wang C., Pilliar R.: Fracture toughness of acrylic bone cements. Journal of Materials Science 1989, 24: 3725-3738.

[8] Liu C., Green M., Watkins N., Baker D., McCaskie A.: Dynamic creep and mechanical characteristics of SmartSet GHV bone cement. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 2005, 16: 153-160.

[9] Kudoh H., Sasuga T., Saguchi T., Katsumura Y.: High energy ion irradiation effects on polymer materials: Proton irradiation effects on PMMA and GFRP. Polymer 1996, 37: 4663-4665.

[10] Hughes K., Ries M., Pruitt L.: Structural degradation of acrylic bone cements due to in vivo and simulated aging. J. Biomed. Mater. Res. 2003, 65A: 26-135.

[11] Tatro S., Baker G., Bisht K., Harmon J.: A MALDI, TGA, TG/MS, and DEA study of the irradiation effects on PMMA. Polymer 2003, 44: 167-176.

[12] Lewis G.: Properties of acrylic bone cements: State of the Art. Review. J. Biomed. Mater. Res. 1997, 38: 155-182.

10

WŁAŚCIWOŚCI KOROZYJNE TYTANU GR2 PO RÓŻNYCH MODYFIKACJACH JEGO POWIERZCHNI

Tadeusz Błaszczyk^{1*}, Barbara Burnat¹, Leszek Klimek², Henryk Scholl¹

 ¹ UNIWERSYTET ŁÓDZKI, WYDZIAŁ CHEMII, KATEDRA CHEMII NIEORGANICZNEJ I ANALITYCZNEJ, UL. TAMKA 12, 91-403 ŁÓDŹ, POLSKA
 ² POLITECHNIKA ŁODZKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY, ZAKŁAD BADAŃ MATERIAŁÓW, UL. STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 ŁÓDŹ, POLSKA
 * E-MAIL: TEBE@CHEMIA.UNI.LODZ.PL

Streszczenie

Polepszenie właściwości biomateriałów uzyskuje się poprzez różne modyfikacje ich powierzchni. Zagadnienie to dotyczy też tytanu i jego stopów, mimo tego, że tytan uznawany jest za jeden z najlepszych materiałów przeznaczonych na implanty długoczasowe. Celem badań przedstawianych w tej publikacji było określenie wpływu dwóch technik modyfikacji powierzchni tytanu na jego właściwości korozyjne w roztworze Ringera. Wybrane techniki to wygrzanie temperaturowe tytanu w dwóch temperaturach 400°C i 800°C oraz naniesienie na powierzchnię tytanu warstwy TiO₂ zanurzeniową metodą zol - żel i wygrzanie w tych samych temperaturach jak też i połączenie technik - wstępnego wygrzania w 400°C, a następnie naniesienia warstwy TiO₂ i wygrzania również w 400°C. Uzyskane wynik pozwoliły na stwierdzenie, że wszystkie wykonane modyfikacje tytanu GR2 polepszaja jego odporność korozyjna w zakresie potencjałów do ok.1,3 V. Powyżej tego potencjału lepsze właściwości korozyjne dają modyfikacje przeprowadzone w temperaturze 800°C.

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 10-15]

Wprowadzenie

Zagadnienie biomateriałów przedstawiane jest szeroko w monografiach wydanych zarówno w języku angielskim [1-3] jak i w polskim [4]. Jednym z biomateriałów stosowanych do wytwarzania implantów długoczasowych jest tytan. Jego bardzo dobra biokompatybilność związana jest z dużą odpornością korozyjną. Cecha ta wynika z samorzutnego tworzenia się pasywnej warstwy tlenkowej na jego powierzchni w kontakcie z powietrzem. Niemniej Hanawa [5] pisze, że płyny fizjologiczne zawierające cząsteczki aminokwasów i protein zwiększają korozję implantu, szczególnie wtedy, gdy przejściowo obniża się pH środowiska po wszczepieniu implantu. Jednym ze sposobów zmniejszenia szybkości procesów korozyjnych jest taka modyfikacja powierzchni, której efektem będzie utworzenie stabilnej warstwy tlenkowej zabezpieczającej jony metalu przed przechodzeniem do roztworu, a z drugiej strony zabezpieczenie metalu przed bezpośrednim atakiem głównie jonów chlorkowych. W pracy [5] Hanawa przedstawia model zachodzących procesów związanych z interakcją jonów i cząsteczek z warstwą tlenku tytanu będącą w kontakcie ze środowiskiem biologicznym.

CORROSION PROPERTIES OF TITANIUM GR2 AFTER DIFFERENT SURFACE MODIFICATIONS

TADEUSZ BŁASZCZYK^{1*}, BARBARA BURNAT¹, LESZEK KLIMEK², HENRYK SCHOLL¹

¹ University of Lodz, Faculty of Chemistry, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, 12 Tamka Str., 91-403 Lodz, Poland ² Technical University of Lodz, Faculty of Mechanical Engineering, Division of Material Investigation, 1/15 Stefanowskiego Str., 90-924 Lodz, Poland * E-Mail: Tebe@chemia.uni.lodz.pl

Abstract

Improving of biomaterials' properties is obtained by different surface modifications. This problem is present in titanium and its alloys, although titanium is known as one of the best materials for long-term implants. The aim of presented investigations was determination of the influence of two surface modification techniques on corrosion properties of titanium in Ringer's solution. The first used modification technique was heat treatment of titanium samples at two temperatures of 400°C and 800°C. The second one was deposition of TiO₂ sol - gel layer heated at mentioned above temperatures as well as combination of previous heat treatment at 400°C and deposition of TiO₂ sol - gel layer heated at 400°C. Obtained results showed, that all performed titanium GR2 surface modifications improve its corrosion resistance within potential range up to ca. 1.3 V. Above this potential better corrosion properties are given by surface modifications at temperature of 800°C.

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 10-15]

Introduction

The problem of biomaterials is widely reported in monographs published both in English [1-3] and in Polish [4]. One of the biomaterials used for long-term implants is titanium. Its very good biocompatibility is joined with its good corrosion resistance. This titanium feature results from spontaneous formation of passive oxide layer on its surface in contact with air. However Hanawa [5] reports, that physiological solutions containing amino acids and proteins cause enlargement of implant corrosion, especially when implantation causes temporary reduction of environmental pH. One of the methods to reduce the rate of corrosion processes is such modification of the surface, which will produce a stable oxide layer protecting metal ahead of release of ions to solution, and also protecting metal ahead of a direct attack mainly chloride ions. In the paper [5] Hanawa presents a model of processes joined with interaction of ions, molecules and titanium dioxide layer being in contact with biological environment.

The problem of surface modifications of titanium and its alloys as biomaterials for implants was widely reported by Wierzchoń et al. [6]. The Authors enumerated following surface modification techniques: glow discharge treatment, thermal spraying, sol - gel method, multistage processes for composite layers producing, ion implantation and anodic oxidation. It should be also added thermal treatment [7,8]. Zagadnienie modyfikacji powierzchni tytanu i jego stopów jako biomateriałów stosowanych do wytwarzania implantów zostało szeroko opisane przez Wierzchonia i inn. [6]. Wymieniane tam techniki modyfikacji to obróbki jarzeniowe, natryskiwanie cieplne, metoda zol - żel, procesy wielostopniowe prowadzące do wytwarzania warstw kompozytowych, implantacja jonów i anodowe utlenianie. Należy do nich dodać jeszcze wygrzewanie temperaturowe [7,8]. Również szeroko omówił modyfikację tytanu i jego stopów w aspekcie zastosowań biomedycznych Liu i inn. [9]. Podsumowując ten krótki opis stanu literatury można stwierdzić, że zagadnienie modyfikacji powierzchni tytanu jako biomateriału jest ciągle otwarte.

Celem badań przedstawianych w tej publikacji było określenie wpływu dwóch technik modyfikacji powierzchni tytanu na jego właściwości korozyjne. Jako pierwszą technikę modyfikacji wybrano wygrzanie temperaturowe tytanu w dwóch temperaturach 400°C i 800°C. Natomiast jako drugą naniesienie na powierzchnię tytanu warstwy TiO₂ zanurzeniową metodą zol - żel i wygrzanie jej w wyżej wymienionych temperaturach. Dodatkowo zbadano wpływ połączonych technik - wstępnego wygrzania w 400°C, a następnie naniesienia warstwy TiO₂ i wygrzania również w 400°C. Wybór tych temperatur związany był z doniesieniami literaturowymi, że w 400°C uzyskuje się warstwę tlenkową amorficzną i/lub o strukturze anatazu, a w 800°C - o strukturze rutylu [10,11].

Materiały i metodyka badań

Badane próbki wykonane były z tytanu GR2 (BIBUS METALSAG; ASTM 265 - 9901 GR.2) i miały kształt płytek o wymiarach 12mm × 24mm × 2mm. Skład chemiczny próbek wg certyfikatu producenta przedstawia TABELA 1.

TABELA 1. Skład chemiczny tytanu GR2 (%wag.). TABLE 1. Chemical composition of titanium GR2 (%wt.).

Pierwiastek Element	Ν	С	н	Fe	0	Zanieczyszczenia Impurities	Ti
Zawartość Contents	0.006	0.013	0.0002	0.05	0.120	< 0.400	reszta balance

Powierzchnie próbek szlifowano ręcznie na papierze ściernym (SiC) o gradacji od 500 do 2000, następnie polerowano mechanicznie na tlenku glinu o ziarnie 0,3 µm, przemywano wodą destylowaną, przecierano na filcu i umieszczano w myjce ultradźwiękowej. Po czyszczeniu w myjce powierzchnię próbki przecierano na filcu, przemywano alkoholem etylowym i suszono argonem. Tak przygotowane próbki były następnie modyfikowane przez termiczne utlenianie i nanoszenie warstwy TiO₂ metoda zol - żel. Do pomiarów na powierzchniach utlenionych w powietrzu próbki wygrzewano w piecu muflowym w temperaturach 400°C lub 800°C przez czas 1 godziny. Do pomiarów z warstwą TiO₂ naniesioną metodą zol - żel roztwór zolu przyrządzano z prekursorem izopropylanu tytanu (IV) Ti[OCH(CH₃)₂]₄ (Sigma-Aldrich) z katalizatorem HCI wg preparatyki podanej w [12]. Próbki pokrywano jedną warstwą żelu metodą zanurzeniową z użyciem dip - coatera DCMono 75 (NIMA Technology). Szybkość zanurzania i wynurzania próbek wynosiła 20 mm•min⁻¹, a czas stabilizacji po zanurzeniu wynosił 30 s. Naniesioną warstwę wstępnie wygrzewano w temperaturze 100°C, a następnie przez 1 godzine w 400°C lub 800°C. Pomiary korozvine przeprowadzono w odtlenionym argonem roztworze Ringera (NaCl 8,60 g•dm-3, KCl 0,300 g•dm-3 i CaCl₂ bezw. 0,243 g•dm-3) [13] w stabilizowanej temperaturze 37°C (310 K).

Also wide report on modifications of titanium and its alloys for biomedical applications were done by Liu et al. [9]. Summing up this very short description of literature data it can be stated that problem of titanium surface modification is still open.

The aim of presented investigations was determination of the influence of two surface modification techniques of titanium on its corrosion properties. The first used modification technique was heat treatment of titanium samples at two temperatures of 400°C and 800°C. The second one was deposition of TiO₂ sol - gel layer heated at mentioned above temperatures. Additionally combination of previous heat treatment at 400°C and deposition of TiO₂ sol - gel layer heated at 400°C was also investigated. The choice of these temperatures was associated with literature reports, that oxide layer formed at 400°C is amorphous and/or of anatase structure, whereas at 800°C it is of rutile structure [10,11].

Materials and methodology

Investigated samples were made of titanium GR2 (BIBUS METALSAG; ASTM 265 - 9901 GR.2) and had a shape of plates with dimensions 12 mm × 24 mm × 2 mm. Chemical composition of titanium samples according to producer certificate is given in TABLE 1.

Surfaces of samples were grinded on abrasive paper (SiC) grade 500-2000, next mechanically polished on alumina slurry with grain of 0.3 μ m, washed with distilled water, cleared with felt and cleaned in ultrasonic bath. After cleaning in ultrasonic bath, the samples were cleared with felt again, rinsed with ethanol and dried with argon. Such prepared titanium samples were modified by different methods: thermal oxidation and also deposition of TiO₂ sol - gel layer. For preparation of surfaces thermally oxidized in air,

the samples were heated in muffle furnace at temperature of 400°C or 800°C for 1 hour. Titanium dioxide sol - gel layers were deposited onto prepared samples from sol solution in which titanium (IV) isopropoxide Ti[OCH(CH₃)₂]₄ (Sigma-Aldrich) was used as TiO₂ precursor and HCl as catalyst according to [12]. The samples were coated

by one layer of gel using dip - coater DCMono 75 (NIMA Technology). The immersion and withdrawal speed was 20 mm•min⁻¹, and time of holding the sample in sol was 30 s. Deposited layer was dried preliminary at 100°C and then heated at 400°C or 800°C for 1 hour. Corrosion measurements were carried out in deoxygenated Ringer's solution (NaCl 8.60 g•dm⁻³, KCl 0.300 g•dm⁻³ and anhydrous CaCl₂ 0.243 g•dm⁻³) [13] at stabilized temperature of 37°C (310 K). These measurements were carried out in a glass electrolytic cell in which investigated sample mounted using O-ring seal with diameter of 9 mm (working area ca. 0.64 cm²) was a working electrode. Pt foil was used as counter electrode, and calomel electrode in saturated NaCl solution was used as reference electrode (all potentials presented in this work are given versus this electrode, E^o=0.236 V vs. SHE). Corrosion measurements were done using potentiostat / galvanostat PGSTAT 30/1 (EcoChemie Autolab). Typical measuring sequence included measurements of free corrosion potential E_{cor} in open circuit, polarization resistance Rp according to Stern - Geary's method, electrochemical impedance spectroscopic characteristic (EIS) as well as anodic and cathodic branch of potentiodynamic characteristic with polarization up to 9 V. Results presented in this paper are averaged values obtained from measurements of 3 samples. Surfaces of selected samples were analyzed using scanning electron microscope Hitachi S 3000-N with ThermoNoran EDS analyzer.

Pomiary te wykonywano w szklanym naczyńku elektrolitycznym, w którym elektrodą roboczą była badana próbka zamontowana z użyciem okrągłej uszczelki o średnicy 9 mm (powierzchnia robocza ok. 0,64 cm²), elektrodą pomocniczą folia Pt, a elektrodą odniesienia elektroda kalomelowa w nasyconym roztworze NaCI (wszystkie potencjały w tej pracy podawane są względem tej elektrody; Eº=0,236 V wzgl. NEW). Do wykonania pomiarów używano potencjostatu / galwanostatu PGSTAT 30/1 (EcoChemie Autolab). Typowa sekwencja pomiarowa składała się z pomiaru swobodnego potencjału korozyjnego E_{cor} w otwartym obwodzie, pomiaru oporu polaryzacyjnego R_o metodą Stern - Geary'ego, pomiaru elektrochemicznej spektroskopowej charakterystyki impedancyjnej (EIS) i pomiaru anodowej i katodowej gałęzi charakterystyki potencjodynamicznej z polaryzacją do 9 V. Przedstawiane w pracy wyniki są uśrednionymi wartościami z pomiarów 3 próbek. Powierzchnię wybranych próbek analizowano stosując skaningowy mikroskop elektronowy Hitachi S 3000-N z analizatorem EDS ThermoNoran.

Wyniki i podsumowanie

Badaniom korozyjnym w odtlenionym roztworze Ringera poddano próbki tytanu, których powierzchnię modyfikowano

E_ [V]

w następujący sposób: 1) wygrzanie w temperaturach 400°C lub 800°C w atmosferze otoczenia, 2) naniesienie na świeżo przygotowane próbki warstwy TiO₂ metodą zol - żel i wygrzanie ich w temperaturach 400°C lub 800°C i 3) wygrzanie próbek w temperaturze 400°C, a następnie naniesienie warstwy TiO₂ metodą zol - żel i wygrzanie również w temperaturze 400°C.

Potencjał korozyjny E_{cor} mierzono w otwartym obwodzie (OCP) rejestrując potencjał próbki względem elektrody odniesienia aż do uzyskania stabilnej wartości - z reguły stosowano czas rejestracji 2000 s. Otrzymane potencjały Ecor dla tytanu dla wszystkich wymienionych wyżej modyfikacji jego powierzchni przedstawione są na RYS. 1.

Analizując zmiany potencjału korozyjnego Ecor próbek z modyfikowaną powierzchnią względem próbek beż żadnej modyfikacji (świeżych) widać, że największe przesunięcie tego potencjału w strone wartości dodatnich wynoszace ok. 0,47 V jest dla próbek wygrzanych w temperaturze 400°C w atmosferze otoczenia. Z kolei najmniejsze przesunięcie Ecor wynoszące ok. 0,04 V jest dla próbek, których powierzchnia modyfikowana była przez wstępne wygrzanie w 400°C i naniesienie warstwy TiO2 metodą zol - żel oraz wygrzanie w 400°C. Pozostałe zmiany Ecor są również dodatnie i mieszczą się w przedziale od ok. 0,10 V dla próbek z warstwa TiO, naniesiona metoda zol - żel i wygrzanych w 400°C do ok. 0,26 V dla próbek wygrzanych w 800°C w atmosferze otoczenia. Szczególną uwagę należy zwrócić na bardzo mały wpływ na potencjał Ecor wszystkich modyfikacji powierzchni z zastosowaniem metody zol - żel.

Charakterystyki Stern-Geary'ego mierzono metoda potencjodynamiczną w zakresie potencjałów ±20 mV wokół potencjału E_{cor} z szybkością 0,3 mV•s⁻¹. Z tych charakterystyk obliczono opory polaryzacyjne Rp oraz prądy korozyjne icor - przedstawione są odpowiednio one na RYS. 2 i 3.

Results and summary

Corrosion measurements in deoxygenated Ringer's solution were carried out for titanium samples modified by different methods: 1) heating at temperature of 400°C or 800°C in air, 2) deposition of TiO₂ sol - gel layer onto fresh surface of titanium and heating at temperature of 400°C or 800°C, 3) deposition of TiO₂ sol - gel layer onto earlier heated at 400°C surface of titanium and then heating at temperature of 400°C

Corrosion potential E_{cor} in open circuit (OCP) was measured by registration of sample's potential versus reference electrode until stable value of this potential was occurred - typical registration time was 2000 s. Obtained values of E_{cor} for all mentioned above modifications of titanium samples are presented in FIG. 1.

Analyzing the values of corrosion potential E_{cor} for modified samples and samples without any modification (fresh samples) it can be seen that the most shifted values in positive direction (ca. 0.47 V) have samples heated at temperature of 400°C in air. On the other hand the least shifted value of Ecor (ca. 0.04 V vs. fresh sample) is observed in case of samples earlier heated at 400°C with deposited TiO₂ sol - gel layer heated at 400°C. The other values of E_{cor} are

> also positively shifted from ca. 0.10 V for samples with TiO₂ sol - gel layer heated at 400°C up to ca. 0.26 V for samples heated at 800°C in air. Very weak influence of all sol - gel modifications on E_{cor} values requires particular considerations.

> Stern-Geary's characteristics were measured using potentiodynamic method with polarization in potential range ±20 mV around Ecor with scan rate of 0.3 mV•s⁻¹. From these characteristics values of polarization resistance R_o and corrosion current icor were obtained, which are gathered in FIG. 2 and 3 respectively. There were also values of corrosion rate CR [mm•year-1] calculated using following formula [14]:

CR=K₁•i_{cor}•p⁻¹•EW

where: K₁=3.27·10⁻³ mm•g·µA⁻¹•cm⁻¹•rok⁻¹ (converting constant), p=4.54 g•cm⁻³ (density of titanium), EW=11.97 (equivalent weight of titanium), $i_{\mbox{\scriptsize cor}}$ - corrosion current density [µA•cm⁻²]. Calculated values of CR are gathered on the second axis on diagram presented in FIG. 3.

 $R_{\mbox{\tiny p}},~i_{\mbox{\tiny cor}}$ and CR are mutual dependent therefore their analysis may be done jointly. The maximum increase of resistance R_n, and simultaneously maximum decrease of corrosion current icor and corrosion rate CR (over 31 times) are observed for samples modified by heating at 400°C in air. Surface modification via deposition of TiO₂ sol - gel layer heated at 400°C, both onto fresh sample and previously heated one at 400°C in air, results in 1.4÷1.7 times changed values of these parameters. Higher changes from ca. 4.2 to 8 times are observed for samples both with and without sol - gel layer heated at 800°C.

Potentiodynamic characteristics were obtained in following polarization cycle E_{cor} - 0.2 V \rightarrow 9 V \rightarrow E_{cor} - 0.2 V with scan rate of 1 mV•s⁻¹. In FIG. 4 only anodic branches of obtained potentiodynamic characteristics are shown. For titanium samples heated at 800°C reversed cathodic branches had small, narrow hysteresis. For other samples



RYS. 1. Wpływ sposobu modyfikacji powierzchni na potencjał E_{cor} tytanu GR2. FIG. 1. The influence of surface modification on potential E_{cor} of titanium GR2.



RYS. 2. Wpływ sposobu modyfikacji powierzchni na opór polaryzacyjny Rp tytanu GR2. FIG. 2. The influence of surface modification on polarization resistance Rp of titanium GR2.

W oparciu o niżej zamieszczony wzór [14] obliczono też szybkość korozji CR [mm•rok-¹]:

$CR=K_1 \bullet i_{cor} \bullet \rho^{-1} \bullet EW$

gdzie: K₁=3,27·10⁻³ mm•g·µA⁻¹•cm⁻¹•rok⁻¹ (stała związana z przeliczeniem jednostek), p=4,54 g•cm⁻³ (gęstość tytanu), EW=11.97 (równoważnik wagowy tytanu), i_{cor} - gęstość prądu korozyjnego [µA•cm⁻²]. Wartości CR odłożone są na drugiej osi na RYS. 3.

Wszystkie trzy wielkości R_p , i_{cor} i CR są wzajemnie zależne i ich analiza może być wykonana wspólnie. Największy wzrost oporu R_p , a tym samym największy spadek prądu icor i szybkości korozji CR (ponad 31 razy) występuje przy modyfikacji powierzchni próbek poprzez ich wygrzanie w 400°C w atmosferze otoczenia. Modyfikacja powierzchni poprzez naniesienie warstwy TiO₂ i wygrzanie jej w 400°C, zarówno na świeżą próbkę jak i wstępnie wygrzaną w 400°C w atmosferze otoczenia, powoduje zmianę tych wielkości rzędu 1,4÷1,7 razy. Większe zmiany od ok. 4,2 do ok. 8 razy są dla próbek wygrzanych w 800°C w atmosferze otoczenia oraz z naniesioną warstwą TiO₂.

Charakterystyki potencjodynamiczne mierzono w cyklu $E_{co}r - 0,2 V \rightarrow 9 V \rightarrow E_{cor} - 0,2 V z szybkością zmian$ potencjału 1 mV•s⁻¹. Na RYS. 4 przedstawione zostałyjedynie gałęzie anodowe tych charakterystyk. Dla próbekwygrzanych w 800°C powrotne gałęzie katodowe posiadały



RYS. 4. Anodowe gałęzie charakterystyk potencjodynamicznych tytanu GR2.

FIG. 4. Anodic branches of potentiodynamic characteristics of titanium GR2.



RYS. 3. Wpływ sposobu modyfikacji powierzchni na prąd korozyjny icor i szybkość korozji CR tytanu GR2.

FIG. 3. The influence of surface modification on corrosion current icor and corrosion rate CR of titanium GR2.

cathodic branches were placed below anodic branches, what unequivocally testify an oxidation of titanium samples during polarization in Ringer's solution.

Two potential ranges of different behavior of samples in corrosion solution are observed on presented potentiodynamic characteristics. First one - from start potential to ca. 1.3 V, at which measured currents correlate with corrosion currents icor determined at corrosion potential (OCP). Second one - for polarization above 1.3 V, at which behavior of investigated samples is completely different. The samples heated at 400°C in air have a current similar for fresh samples, while samples with TiO₂ sol - gel layer are much more active. The samples heated at 800°C in air have a current nearly two orders of magnitude lower than fresh samples. It is hard to give an unequivocal explanation of such their properties.

Very helpful may be analysis of surface morphologies of samples heated at both temperatures obtained before and after full cycle of polarization, which are presented in FIG. 5.

SEM pictures presented in FIG. 5 show the differences in surface morphology of samples heated at 400°C and 800°C, and also different effects of anodic polarization. Samples heated at 400°C have a relatively smooth surface, whereas after anodic polarization some corrosion products near the defects of surface are visible. On the other hand samples heated at 800°C have a rough and strongly developed surface, which is additionally free of corrosion products after anodic polarization. It can be proposed a hypothesis that oxide layer formed on a titanium surface during heat treatment at 400°C is thin and it is a good corrosion protector at E_{cor} potential. Further anodic polarization, above 1.3 V, causes destruction of this layer on surface defects and consequently increasing of measured current. In contrary heat treatment of titanium samples at 800°C results in forming of thicker oxide layer, which is not good enough corrosion protector in the consequence of existing stresses - hence worse corrosion parameters within polarization range around E_{cor}. Confirmation of this assumption may be impedance characteristics which are not presented in this paper. With further anodic polarization of these samples a thick oxide layer better protects the substrate against corrosion solution - in consequence measured current is lower.

niewielką, wąską histerezę. Dla pozostałych próbek gałęzie katodowe znajdowały się poniżej gałęzi anodowych, co jednoznacznie świadczy o utlenianiu się próbek w roztworze Ringera.

Na charakterystykach można wyróżnić dwa zakresy potencjałowe różnego zachowania się próbek w roztworze korozyjnym. Jeden -od potencjałów startowych do ok. 1,3 V, w którym prądy płynące przez próbki mają wartości odwzorowujące relacje między prądami korozyjnymi icor wyznaczonymi w potencjale korozyjnym (OCP). Drugi - powyżej potencjału 1,3 V w którym zachowanie próbek zmienia się całkowicie. Próbki wygrzane w 400°C w atmosferze otoczenia mają prąd zbliżony do próbek świeżych, a próbki z warstwą TiO₂ nałożoną metodą zol - żel są jeszcze bardziej aktywne. Próbki wygrzane w 800°C mają prąd o prawie dwa rzędy niższy od próbek świeżych. Trudno jest jednoznacznie wytłumaczyć takie ich właściwości.

Pomocne mogą tu być morfologie powierzchni próbek wygrzanych w obydwu temperaturach przed i po pełnym cyklu polaryzacji, które przedstawione są na RYS. 5.

Obrazy SEM przedstawione na RYS. 5 pokazują różnice w morfologii powierzchni próbek wygrzanych w 400°C i 800°C, jak też różne efekty polaryzacji anodowej. Próbki wygrzane w 400°C cechują się względnie gładką powierzchnią, a po polaryzacji ano-

dowej widoczne są produkty korozji w miejscach defektów. Próbki wygrzane w 800°C mają chropowatą, silnie rozwiniętą powierzchnię, na której po polaryzacji anodowej nie są widoczne produkty korozji. Można postawić hipoteze, że warstwa tlenkowa powstająca w wyniku wygrzania próbek w 400°C jest cienka i dobrze zabezpiecza próbki przed korozją w potencjale Ecor. Polaryzacja anodowa powyżej 1,3 V powoduje zniszczenie tej warstwy w miejscach defektów powierzchni i w konsekwencji wzrost płynącego pradu. Natomiast wygrzanie próbek w 800°C prowadzi do powstawania grubszej warstwy tlenkowej, która na skutek występujących naprężeń będzie słabiej zabezpieczać powierzchnie próbek - stąd gorsze parametry w zakresie polaryzacji bliskiej potencjałowi Ecor. Potwierdzeniem tego mogą być nieopisywane w tej publikacji pomiary charakterystyk impedancyjnych. Przy dalszej polaryzacji anodowej gruba warstwa tlenkowa lepiej zabezpiecza podłoże przed działaniem roztworu korozyjnego - mierzalnym efektem jest wówczas mniejszy prąd płynący przez próbkę.

Należy zaznaczyć, że pokrycie badanych próbek warstwą TiO₂ metodą zol - żel skutkowało uzyskiwaniem powierzchni o podobnej morfologii jak dla próbek bez tej warstwy poddanych jedynie wygrzewaniu - próbki z warstwą TiO₂ wygrzaną w 400°C charakteryzowały się znacznie mniejszym rozwinięciem powierzchni niż próbki z warstwą TiO₂ wygrzaną w 800°C.

Opisane wyżej najsłabsze właściwości korozyjne próbek z warstwą zol - żel wygrzanych w 400°C, można tłumaczyć obecnością "uwięzionych" w tworzącej się sieci TiO₂ pozostałości związków organicznych lub/i jonów wodorowych pochodzących ze stosowanego roztworu zolu. Hipotezę tę potwierdzają również wyniki korozyjne próbek wstępnie wygrzanych w 400°C z naniesioną warstwą TiO₂ i wygrzaną również w 400°C. Natomiast w przypadku próbek poddanych modyfikacji w temperaturze 8000C można stwierdzić, że naniesiona warstwa zol - żel wpływa korzystniej na właściwości korozyjne tytanu niż warstwa tlenkowa powstająca



RYS. 5. Morfologie powierzchni tytanu GR2: a) wygrzane w 400°C - przed polaryzacją anodową, b) wygrzane w 400°C - po polaryzacji anodowej, c) wygrzane w 800°C - przed polaryzacją anodową, d) wygrzane w 800°C - po polaryzacji anodowej.

FIG. 5. Surface morphologies of titanium GR2 a) heated at 400° C - before anodic polarization, b) heated at 400° C - after anodic polarization, c) heated at 800° C - before anodic polarization, d) heated at 800° C - after anodic polarization.

It is worth to emphasize, that $TiO_2 \text{ sol}$ - gel layer deposition onto investigated samples results in similar surface morphology as for samples heated without this layer - samples with TiO_2 layer heated at 400°C have a lesser developed surface than samples with TiO_2 layer heated at 800°C.

Described above, the worst corrosion properties of titanium samples with TiO₂ sol - gel layer heated at 400°C may be explained by the presence in formed TiO₂ lattice of some "trapped" organic compounds or/and hydrogen ions from used sol solution. Such hypothesis is confirmed by corrosion results of samples previously heated at 400°C with deposited TiO₂ sol - gel layer heated at 400°C. In contrary, in the case of samples modified at temperature of 800°C deposited sol - gel layer have a more beneficial influence on corrosion properties of titanium than oxide layer formed in a consequence of sample heating. Applying of higher heating temperature makes it possible to remove probable precursor residues from TiO₂ lattice. Chemical composition analysis by means of SEM - EDS method showed that only titanium and oxygen are present on the surface. Also X-ray methods used for oxide layer thickness and structure analysis did not give the satisfactory results. At this temperature forming oxide layer is probably of rutile structure.

In conclusion we can state that performed modifications of titanium GR2 improve its corrosion resistance in Ringer's solution within potential range up to ca. 1.3 V. Above this potential better corrosion resistance have only samples after heat treatment at 800°C. It was impossible to determinate the structures of oxide layers formed as a result of performed modifications.

Acknowledgement

This work was supported by grant No. 505/719 of University of Lodz. Titanium GR2 was bought from MEDGAL (Bialystok, Poland).

jedynie w wyniku wygrzania próbek. Zastosowanie wyższej temperatury wygrzania warstw umożliwia usunięcie z sieci TiO₂ ewentualnych pozostałości z roztworu prekursora. Przeprowadzona analiza składu pierwiastkowego metodą SEM - EDS wykazała obecność jedynie tytanu i tlenu. Również próby określenia metodami rentgenowskimi grubości warstwy tlenkowej i jej struktury krystalicznej dały wynik negatywny. Warstwa tlenkowa tworząca się w tej temperaturze ma najprawdopodobniej strukturę krystaliczną rutylu.

Podsumowując przedstawione wyniki można stwierdzić, że wykonane modyfikacje tytanu GR2 polepszają jego odporność korozyjną w roztworze Ringera w zakresie potencjałów do ok. 1,3 V. Powyżej tego potencjału lepsze właściwości korozyjne wykazują jedynie próbki modyfikowane w temperaturze 800°C. Struktury krystaliczne warstw tlenkowych powstających jako efekt przeprowadzonych modyfikacji nie były możliwe do określenia.

Podziękowania

Praca wykonana została w ramach grantu 505/719 Uniwersytetu Łódzkiego. Tytan GR2 zakupiony został w firmie MEDGAL (Białystok, Polska).

.....

Piśmiennictwo

References

[1] Biomaterials. Principles and Applications; Edited by Park J.B., Bronzino J. D., CRC Press, Boca Raton 2003.

[2] Ellingsen J.E., Lyngstadaas S. P.; Bio-implant interface. Improving Biomaterials and Tissue Reactions; CRC Press, Boca Raton 2003.

[3] NANODIAM. New technologies for medical applications: studying and production of carbon surfaces allowing for controllable bioactivity; Edited by Mitura S, Niedzielski P., Walkowiak B., Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2006.

[4] Marciniak J.; Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.

[5] Hanawa T.; Materials Science and Engineering A267 (1999) 260 - 266.

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

[7] Guclu F.M., Cimenoglu H., Kayali E.S.; Materials Science and Engineering C 26 (2006) 1367 - 1372.

[8] Dong H., Bell T.; Wear 238 (2000) 131 - 137.

[9] Liu X., Chu P. K., Ding C.; Materials Science and Engineering R 47 (2004) 49 - 121.

[10] Diebold U.; Surface Science Reports 48 (2003) 53-229.

[11] Dercz G., Burnat B, Blaszczyk T, Łągiewka E, Scholl H; in press.

[12] Piwoński I.; Thin Solid Films 515 (2007) 3499 - 3506.

[13] Shen G.X., Chen Y.C., Lin L., Lin C.J., Scantlebury D.; Electrochimica Acta 50 (2005) 5083 - 5089.

[14] ASTM standards G 102 - 89 (Reapproved 2004), Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, ASTM International 2004.

WPŁYW PRZYGOTOWANIA PODŁOŻA NA JEDNORODNOŚĆ WARSTWY HYDROKSYAPATYTU OSADZANEJ NA TYTANIE METODĄ HYDROTERMALNĄ

ALICJA STRZAŁA*, MARTA MARSZAŁEK

Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego Polskiej Akademii Nauk ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków, Polska * e-mail: Alicja.Strzala@ifj.edu.pl

Streszczenie

W celu otrzymania biozgodnej i bioaktywnej warstwy na podłożach z czystego tytanu formowano przy użyciu metody hydrotermalnej hydroksyapatyt Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (HA). Sporządzenie takiego rodzaju pokrycia np. na metalicznej protezie stawu biodrowego poprawi integrację implantu z kością. Aby przyspieszyć osadzanie się HA na powierzchni metalu oraz zwiększyć jednorodność otrzymywanych warstw stosowano różne metody przygotowania powierzchni: wytrawianie w kwasach (HF), zasadach (NaOH), zanurzenie w roztworze o składzie soli podobnym do składu osocza krwi ludzkiej (roztworze Hanka). Budowę cząsteczkową tak otrzymanych warstw określono przy użyciu mikrospektroskopii ramanowskiej, a ich jednorodność oceniano na podstawie obrazu z mikroskopu optycznego sprzeżonego z mikrospektrometrem ramanowskim.

W artykule dyskutowany jest wpływ modyfikacji powierzchni metalu na jednorodność powstałej w procesie hydrotermalnym warstwy HA.

Słowa kluczowe: hydroksyapatyt, synteza hydrotermalna, mikrospektrometria Ramana, przygotowanie podłoża)

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 16-20]

Wprowadzenie

Hydroksyapatyt Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (HA) jest mineralnym składnikiem kości i zębów. Cechuje się doskonałą biozgodnością oraz wysoką bioaktywnością – może tworzyć trwałe wiązanie chemiczne bezpośrednio z otaczającą go kością. Hydroksyapatyt jest związkiem słabo rozpuszczalnym w wodzie, praktycznie nie rozpuszcza się w zasadach, natomiast dobrze rozpuszcza się w kwasach [1].

Syntetyczny HA posiada liczne zastosowania biomedyczne, zarówno w ortopedii jak i stomatologii. Jednakże z powodu słabej wytrzymałości mechanicznej jako implant może być stosowany jedynie w miejscach nienarażonych na znaczne obciążenia mechaniczne, natomiast często jest stosowany jako powłoki na protezach metalicznych w celu poprawy ich biozgodności i integracji z tkanką kostną biorcy.

Powłoki HA najczęściej otrzymuje się metodami napylania plazmowego [2-7], jako materiału wyjściowego używając proszków HA. Mankamentem tej metody jest konieczność zastosowania komercyjnych proszków HA oraz wytworzenie wysokiej temperatury koniecznej do przeprowadzenia procesu. Do pokrywania powierzchni metalicznych hydroksy-

THE INFLUENCE OF SUBSTRATE PREPARATION ON THE HYDROXYAPATITE COATING HOMOGENEITY FORMED ON TITANIUM USING HYDROTHERMAL METHOD

ALICJA STRZAŁA*, MARTA MARSZAŁEK

The Henryk Niewodniczanski Institute of Nuclear Physics Polih Academy of Sciences 152 Radzikowskiego Str., 31-342 Cracow, Poland * e-mail: Alicja.Strzala@ifj.edu.pl

Abstract

In order to obtain biocompatible and bioactive coating hydroxyapatite Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (HA) film was formed using hydrothermal method on pure titanium substrates. Preparation of such type of coating on metallic hip prosthesis should enhance implant's osseointegration. To accelerate HA precipitation on metal surface and to increase the homogenity of the coating different methods of surface preparation were used: acid etching (HF), alkali treatment (NaOH), immersion in solution of composition close to the salt composition of human blood plasma (Hank's solution). The molecular compositon of as-deposited coatings was investigated by means of Raman microspectroscopy, and their homogeneity was assessed by means of optical microscopy associated with the Raman spectrometer.

In this paper the influence of Ti metal surface modification on the homogeneity of the HA coating obtained in hydrothermal process is discussed.

Keywords: hydroxyapatite, hydrothermal synthesis, Raman microspectroscopy, substrate preparation

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 16-20]

Introduction

Hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (HA) is the mineral bone component. It is highly biocompatible and bioactive – it can form stable chemical bond directly with surrounding bone. Hydroxyapatite water solubility is poor, and it is practically alkali-insoluble but it is acid-soluble [1].

Synthetic HA has numerous biomadical applications, both orthopaedic and dental. Due to its poor mechanical properties it can be used as an implant only in places not exposed to high mechanical stress, but it is often used as coatings on metallic prostheses in order to enhance their biocompatibility and integration with recipient osseous tissue.

HA coatings are most frequently obtained by plasma spraying methods [2-7], using HA powders as starting material. The drawback of the method is the necessity to use commercially available HA powders and to carry on the process at high temperature. To cover metallic surface with hydroxyapatite other methods are used such as ion methods [8-10] (IBAD, ion sputtering, ion mixing), laser methods [3,11] (PLD, laser ablation), chemical methods [3] (e.g. sol-gel) and hydrothermal methods [12-15]. In all methods mentioned above commercially available HA is used as starting material. Hydrothermal method is rarely used to synthesize TABELA 1. Wykaz sposobów przygotowania próbek Ti. TABLE 1. Specification of Ti samples preparation methods.

	Sposób przygotowania próbek / Sample preparation method							
Grupa A / Group A		Brak	Brak dalszej modyfikacji (A) / Without further modifications (A)					
	Odtłuszczenie w heksanie, acetonie i etanolu [19] / Deg- reasing in hexane, acetone and etanol [19]	Trawienie w 1M NaOH / Etching in 1M NaOH	7 dni w temperaturze pokojowej (B1) / 7 days at room tempe- rature (B1)					
Grupa B / Group B			1h, t = 90ºC	Wygrzanie w piecu w 600ºC przez 1h (B2) / Heating at 600ºC for 1h (B2)				
				Zanurzenie w HBSS na 24h (B3) / Immersion in HBSS for 24h (B3)				
Grupa C / Group C		Trawienie w	mieszaninie 4% mixture of 4% H	HF i 4% H_2O_2 [20] przez 40s (C1) / Etching in IF and 4% H_2O_2 [20] for 40s (C1)				
		Trawienie w 20% HF przez 20s (C2) / Etching in 20% HF for 20s (C2)						
Grupa D / Group D		Zanurz	enie w HBSS na	96h (D) / Immersion in HBSS for 96h (D)				

apatytem stosuje się również metody jonowe [8-10] (IBAD, napylanie jonowe, mieszanie jonowe), laserowe [3,11] (PLD, ablacja laserowa), metody chemiczne [3] (np. zol-żel) i metody hydrotermalne [12-15]. Wszystkie wymienione metody wymagają zastosowania komercyjnego HA jako materiału wyjściowego. Bardzo rzadko stosuje się metodę hydrotermalną jako sposób na jednoczesną syntezę i osadzenie hydroksyapatytu na podłożu metalicznym [8,16-18].

Tytan jest jednym z najczęściej stosowanych materiałów do produkcji endoprotez. Sam tytan jest materiałem biozgodnym [8], ale jego osteointegracja jest stosunkowo słaba w porównaniu do materiałów zawierających fosforan wapnia. Użycie powłok HA na implantach Ti może zredukować ryzyko przedwczesnej degradacji protezy.

Aby poprawić szybkość i jednorodność osadzania się warstwy hydroksyapatytu na powierzchni metalu stosuje się różne techniki przygotowania powierzchni Ti. Po uprzednim polerowaniu i odtłuszczeniu próbek powierzchnię metalu można poddać dalszej obróbce poprzez zanurzenie metalu w roztworach kwasowych lub zasadowych i późniejszemu wygrzaniu w wysokiej temperaturze [8,14,18].

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu sposobu przygotowania powierzchni Ti i dalszej jej obróbki na jednorodność nanoszonej metodą hydrotermalną na jego powierzchni w roztworze Hanka warstwy hydroksyapatytu.

Materiały i metody

Poniżej opisano metody przygotowania powierzchni Ti jako podłoży do osadzania HA metodą hydrotermalną.

Dostępny na rynku czysty tytan (99,9%, Koch-Light Laboratory Ltd, Colnbrook) pocięto na kawałki o wymiarach 10x20x1,25mm i odtłuszczono w kąpieli ultradźwiękowej przez 10 minut w każdym z następujących rozpuszczalników: heksan, aceton i etanol [19]. Po każdym etapie kąpieli ultradźwiękowej próbki płukano wodą dejonizowaną i suszono na powietrzu.

Następnie próbki podzielono na cztery grupy: grupa (A) kontrolna poza odtłuszczeniem nie podlegała dalszej modyfikacji; grupa (B) była trawiona w 1M NaOH w różnych warunkach i przez różny okres czasu; grupa (C) była trawiona w HF o różnych stężeniach; grupa (D) została zanurzona w roztworze Hanka (HBSS) i pozostawiona w nim przez określony czas. Szczegóły przygotowania próbek przedstawiono w TABELI 1. Skład roztworu Hanka został przedstawiony w TABELI 2. and precipitate hydroxyapatite on metallic substrate in one process [8,16-18].

Titanium is one of the most frequently used materials for endoprostheses production. Titanium is biocompatible material [8] but its osseointegration is relatively pure, comparing to the materials containing calcium phosphates. The use of HA coatings on Ti implants may reduce the risk of premature prosthesis degradation.

In order to enhance precipitation rate and coating homogeneity of the hydroxyapatite on Ti metal different surface preparation techniques are used. After sample preliminary polishing and degreasing, the metallic surface can be the subject of further modification by immersing the substrate in acid or alkali solutions and posterior heating at high temperature [8,14,18].

The aim of the study was to determine the influence of Ti surface preparation and its further modification on the homogeneity of the hydroxyapatite layer deposited on Ti in Hank's solution using hydrothermal method.

Materials and methods

Preparation methods of Ti surface as substrate for HA precipitation using hydrothermal method are described below.

Commercially available pure titanium (99.9%, Koch-Light Laboratory Ltd, Colnbrook) was cut into pieces of dimensions 10x20x1.25 mm, and degreased in ultrasonic bath for 10 minutes in each of the following solvents: hexane, acetone and ethanol [19]. After each solvent use the samples were rinsed with deionised water and dried in ambient air.

TABELA 2. Skład roztworu Hanka. TABLE 2. Composition of the Hank's solution.

Składnik	llość [g]
Component	Amount [g]
NaCl	8.00
NaHCO ₃	0.35
KCI	0.40
KH ₂ PO ₄	0.06
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.10
CaCl ₂	0.14
Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	0.06
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.06
Woda / Water	1000

Syntezę hydrotermalną przeprowadzano w autoklawach laboratoryjnych umożliwiających przeprowadzanie reakcji w temperaturze do 300°C i pod ciśnieniami do 20 MPa, bez zastosowania dużych objętości używanych roztworów (Autoklaw Laboratoryjny Model II, Roth, Niemcy). Syntezę prowadzono w 100 cm³ roztworu Hanka w temperaturze od 120°C do 200°C, a czas reakcji zmieniał się od 6 h do 10 h 20 min.

HA używany jako próbka odniesienia został zakupiony od firmy Merck, Niemcy. Wszystkie pozostałe reagenty posiadały odpowiednią czystość (do analizy, czda, POCh, Polska) i zostały użyte bez dalszego oczyszczania.

Tak otrzymane próbki były analizowane przy użyciu konfokalnej mikrospektroskopii Ramana o wysokiej rozdzielczości na spektrometrze Nicolet Almega XR wysposażonym w laser o długości fali 532 nm, w zakresie spektralnym od 400 do 4000 cm⁻¹. Wykonano również zdjęcia otrzymanych warstw używając mikroskopu optycznego wchodzącego w skład spektrometru Nicolet Almega XR.

Wyniki i dyskusja

Na RYS. 1 przedstawiono obraz z mikroskopu optycznego warstw HA otrzymanych w wyniku syntezy hydrotermalnej na tytanie tylko odtłuszczonym (RYS. 1a) oraz na tytanie zanurzonym w roztworze Hanka przez 96 h w temperaturze pokojowej (RYS. 1b). Łatwo zauważyć, że na tytanie poddanym jedynie odtłuszczeniu hydroksyapatyt osadził się w postaci nielicznych wysepek, natomiast na podłożu zanurzonym w roztworze o składzie zbliżonym do osocza krwi ludzkiej – wyspy HA uległy powiększeniu i zagęszczeniu. Then the samples were divided into four groups: control group (A) after degreasing was not exposed to further modification; group (B) was etched in 1M NaOH in different conditions and for different times; group (C) etched in HF of different concentrations; group (D) immersed in Hank's solution (HBSS) and left in it for definite time. The details of sample preparation are shown in TABLE 1. The composition of Hank's solution is shown in TABLE 2.

Hydrothermal synthesis was performed in laboratory autoclaves that enable reactions at temperature up to 300°C and under pressure up to 20 MPa, without using large volume of solutions (Laboratory Autoclave Model II, Roth, GE). The synthesis was carried on in 100 cm³ of Hank's solution at the temperature from 120°C to 200°C and the reaction time varied from 6 h to 10 h 20 min.

HA used as reference sample was purchased from Merck, DE. All other reagents of analytical grade were used without further purification (POCh,PL).

As-deposited samples were analyzed using high resolution confocal Raman microspectrometry Nicolet Almega XR equipped with laser of wavelength of 532 nm in spectral range from 400 to 4000 cm⁻¹. Pictures of the precipitated coatings were made with optical microscope attached to Nicolet Almega XR spectrometer.

Results and discussion

FIG. 1 shows picture of HA coatings obtained in hydrothermal synthesis on titanium without any modifications (FIG. 1a) and on titanium immersed in Hank's solution for 96h at room temperature (FIG. 1b). It is easy to notice that on titanium which was only degreased hydroxyapatite







RYS. 2. Obraz z mikroskopu optycznego warstw HA otrzymanych na Ti po trawieniu w 1M NaOH a) B1, b) B2, c) B3. FIG. 2. Optical microscope picture of HA coating obtained on Ti after etching in 1M NaOH: a) B1, b) B2, c) B3.



RYS. 3. Obraz z mikroskopu optycznego warstw HA otrzymanych na Ti po wytrawianiu w roztworach kwasowych: a) C1, b) C2.

FIG. 3. Optical microscope picture of HA coating obtained on Ti after etching in acid solutions: a) C1, b) C2.

Na RYS. 2 przedstawiono wyspy HA powstałe na Ti poddanym działaniu 1M NaOH przez 24 h w temperaturze pokojowej oraz na tytanie gotowanym w roztworze NaOH w temperaturze 90°C przez 1 h, a następnie wygrzanym przez godzine w temperaturze 600°C w atmosferze powietrza. Na RYS. 2c przedstawiono obraz hydroksyapatytu osadzonego na tytanie po grzaniu podłoża w 1M NaOH w temperaturze 90°C przez 1 h, a następnie jego zanurzeniu w roztworze Hanka na 24 h. Największe zagęszczenie wysp HA widoczne jest w przypadku modyfikacji kolejno w 1M NaOH i w roztworze Hanka. Wiadomo [21-23], że działanie na tytan wodnym roztworem zasady sodowej zwiększa bioaktywność tytanu, ułatwiając tym samym osadzanie się hydroksyapatytu na powierzchni metalu.



RYS. 4. Widma ramanowskie warstw HA otrzymanych na Ti: a) bez dodatkowej obróbki, b) po trawieniu w NaOH, c) po trawieniu w HF. FIG. 4. Raman spectra of HA coatings obtained on Ti: a) without additional modification, b) after etching in NaOH, c) after etching in HF.

Na RYS. 3 przedstawiono obrazy z mikroskopu optycznego hydroksyapatytu osadzonego na tytanie po wytrawianiu w kwasie fluorowodorowym. Większą jednorodność osadzania można zaobserwować w przypadku Ti trawionego w mieszaninie 4% HF i 4% H_2O_2 niż w przypadku Ti trawionego w 20% HF.

Na RYS. 4 porównano skład molekularny otrzymanego hydroksyapatytu na powierzchni tytanu bez dodatkowej obróbki (RYS. 4a), tytanu poddanego działaniu 1M NaOH (RYS. 4b) oraz tytanu trawionego w HF (RYS. 4c). Na wszystkich widmach widoczne są pasma wibracyjne pochodzące od wiązań wchodzących w skład grup PO₄³⁻ (432-462 cm⁻¹ \rightarrow v2; 566-590 cm⁻¹ \rightarrow v4; 949-981 cm⁻¹ \rightarrow v1; 1083-1101 cm⁻¹ \rightarrow v3), jak również pasma pochodzące od wiązań OH⁻ (>3000 cm⁻¹). in sodium hydroxide enhances its bioactivity, facilitating hydroxyapatite precipitation on the metal's surface.

In FIG. 3 optical microscope pictures of HA precipitated on titanium after etching in hydrofluoric acid are shown. More uniformity of the coating can be seen in the case of Ti etched in mixture of 4% HF and 4% H_2O_2 than in the case of Ti etched in 20% HF.

The molecular composition of hydroxyapatite obtained on titanium surface without additional modification (FIG. 4a), titanium after alkali treatment in 1M NaOH (FIG. 4b) and titanium etched in HF (FIG. 4c) was studied with Raman spectroscopy. In all spectra vibrational peaks coming from bonds in PO₄³⁻ group (432-462 cm⁻¹ \rightarrow v2; 566-590 cm⁻¹ \rightarrow v4; 949-981 cm⁻¹ \rightarrow v1; 1083-1101 cm⁻¹ \rightarrow v3), as well as peaks from OH⁻ bonds (>3000 cm⁻¹) can be observed.

precipitated in form of sparse islands, but on the substrate immersed in the Hank's solution the HA islands were larger and closer to each other.

In FIG. 2 HA islands that were formed on Ti after alkali treatment in 1M NaOH for 24h at room temperature (FIG. 2a) and on titanium boiled in NaOH solution at the temperature of 90°C for 1 h and posterior heated for 1 h at the temperature of 600°C in ambient air (FIG. 2b) are shown. In FIG. 2c hydroxyapatite precipitated on titanium after substrate heating in 1M NaOH at the temperature of 90°C for 1 h and with posterior immersion in Hank's solution for 24 h is demonstrated. The highest concentration of HA islands was observed for modification in 1M NaOH followed by immersion in Hank's solution. It is known [21-23] that alkali treatment of metallic titanium

Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, że jednorodność osadzania się hydroksyapatytu na tytanie w procesie hydrotermalnym zależy od sposobu przygotowania podłoża.

Warstwa HA na Ti tylko po odtłuszczeniu była niejednorodna. Po dodatkowym zanurzeniu Ti w roztworze Hanka jednorodność osadzania uległa znacznej poprawie.

Po poddaniu Ti działaniu 1M NaOH zauważono zwiększenie jednorodności warstwy, najlepsze rezultaty zaobserwowano dla próbki podgrzewanej w NaOH przez 1 h, a następnie zanurzonej w roztworze Hanka przez 24 h.

Dla próbek trawionych w roztworach kwasowych najskuteczniejsze okazało się trawienie w mieszaninie zawieracjącej 4% HF i 4% H₂O₂.

Generalnie najbardziej jednorodną warstwę spośród otrzymanych próbek zaobserwowano dla próbki poddanej działaniu 1M NaOH w temperaturze 90°C, a następnie zanurzonej w roztworze Hanka przez 24 h.

Piśmiennictwo

[1] Park J., Bioceramics, Springer Science+Business Media, LCC 2008, p. 183-225.

[2] Chang C., Huang J., Xia J., Ding C.: Study on crystallization kinetics of plasma sprayed hydroxyapatite coating. Ceramics International 25 (1999) 479-483.

[3] Sato M., Slamovich E., Webster T.: Enhanced osteoblast adhesion on hydrothermally treated hydroxyapatite/titania/poly(lactideco-glycolide) sol-gel titanium coatings. Biomaterials 26 (2005) 1349-1357.

[4] Greenspan D.C.: Bioactive ceramic implant materials. Current Opinion in Solid State and Materials Science 4 (1999) 389-393.

[5] Ducheyne P., Qiu Q.: Bioactive ceramics: the effect of surface reactivity on bone formation and bone cell function. Biomaterials 20 (1999) 2287-2303.

[6] Ozeki K., Aoki H., Fukui Y.: Effect of pH crystallization of sputtered hydroxyapatite film under hydrothermal conditions at low temperature. Journal of Material Science 40 (2005) 2837-2842.

[7] Choi J.-M., Kim H.-E., Lee I.-S.: Ion-beam-assisted deposition (IBAD) of hydroxyapatite coating layer on Ti based metal substrate. Biomaterials 21 (2000) 469-473.

[8] Hamada K., Kon M., Hanawa T., Yokoyama K., Miyamoto Y., Asaoka K.: Hydrothermal modification of titanium surface in calcium solutions. Biomaterials 23 (2002) 2265-2272.

[9] Cui F.Z., Luo Z.S., Feng Q.L.: Highly adhesive hydroxyapatite coatings on titanium alloy formed by ion beam assisted deposition. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 8 (1997) 403-405.

[10] Yoshinari M., Ohtsuka Y., Derand T.: Thin hydroxyapatite coating produced by the ion beam dynamic mixing method. Biomaterials 15 (1994) 529-535.

[11] Cleries L., Fernandez-Pradas J.M., Sardin G., Morenza J.L.: Application of dissolution experiments to characterize the structure of pulsed laser-deposited calcium phosphate coatings. Biomaterials 20 (1999) 1401-1405.

[12] Zhang Y., Fu T., Han Y., Wang Q., Zhao Y., Xu K.: In vitro and in vivo tests of hydrothermally synthesised hydroxyapatite coating. Biomolecular Engineering 19 (2002) 57-61.

.

Conclusions

On the base of the performed research it can be concluded that the homogeneity of hydroxyapatite precipitation obtained on titanium in hydrothermal process depends on the substrate preparation method.

HA coating on titanium that was only degreased was highly incoherent. After additional immersion of the Ti in Hank's solution the homogeneity of the precipitation increased.

After Ti alkali treatment in 1M NaOH increase of the coating homogeneity was observed. The best results were observed for the sample boiled in NaOH for 1 h and then immersed in Hank's solution for 24 h.

For samples etched in acid solutions the most efficient was etching in the mixture containing 4% HF and 4% $\rm H_2O_2.$

In general, the most homogenous coating was observed for Ti substrate modified by alkali treatment in 1M NaOH at the temperature of 90°C and then immersed in Hank's solution for 24 h.

References

[13] loku K., Kawachi G., Sasaki S., Fujimori H., Goto S.: Hydrothermal preparation of tailored hydroxyapatite. Journal of Materials Science 41 (2006) 1341-1344.

[14] Liu F., Wang F., Shimizu T., Igarashi K., Zhao L.: Hydroxyapatite formation on oxide films containing Ca and P by hydrothermal treatment. Ceramics International 32 (2006) 527-531.

[15] Huang P., Xu K., Han Y.: Hybrid process of microarc oxidation and hydrothermal treatment of titanium implant. Journal of Porous Materials 11 (2004) 41-45.

[16] Fujishiro Y., Fujimoto A., Sato T., Okuwaki A.: Coating of hydroxyapatite on titanium plates using thermal dissociation of calcium-EDTA chelate complex in phosphate solutions under hydrothermal conditions. Journal of Colloid and Interface Science 173 (1995) 119-127.

[17] Fujishiro Y., Nishino M., Sugimori A., Okuwaki A., Sato T.: Coating of hydroxyapatite on various substrates via hydrothermal reactions of Ca(edta)2- and phosphate. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 12 (2001) 333-337.

[18] Calixto de Andrade M., Tavares Filgueiras M., Ogasawara T.: Hydrothermal nucleation of hydroxyapatite on titanium surface. Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 505-510.

[19] Raikar G., Geregory J., Ong J., Lucas L., Lemons J., Kawakara D., Nakamura M.: Surface characterization of titanium implants. Journal of Vacuum Science and Technology A13 (1995) 2633-2637.

[20] Smithells C.J., Metals Reference Book, vol. 1, Butterworths, London, 1967.

[21] Janasova L., Mueller F.A., Helebrant A., Strnad J., Greil P.: Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium. Biomaterials 25 (2004) 1187-1194.

[22] Yousefpour M., Abdollahe A., Chen J., Xingdong Z.: Bioactive layer formation on alkaline-acid treated titanium in simulated body fluid. Materials and Design 28 (2007) 2154-2159.

[23] Kokubo T., Matsushita T., Takadama H.: Titania-based bioactive materials. Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 1553-1558.

PERSPEKTYWY ZASTOSOWAŃ TECHNOLOGII ZOL-ŻEL W ZAKRESIE WYTWARZANIA POWŁOK PRZEZNACZONYCH NA POKRYCIA IMPLANTÓW

Dominika Grygier*, Włodzimierz Dudziński, Małgorzata Rutkowska-Gorczyca

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA,

INSTYTUT MATERIAŁOZNAWSTWA I MECHANIKI TECHNICZNEJ, UL. M. SMOLUCHOWSKIEGO 25, 50-370 WROCŁAW, POLSKA * E-MAIL: DOMINIKA.GRYGIER@PWR.WROC.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 21-24]

Wprowadzenie

Jedną z podstawowych grup materiałów nowej generacji we współczesnym świecie i technice są materiały funkcjonalne, wśród nich duży postęp dokonuję się w zakresie biomateriałów metalicznych o specjalnych własnościach fizykochemicznych [1]. Efekty dotychczasowych prac wskazują jednak, iż został już osiągnięty pułap optymalizacji właściwości biologicznych oraz mechanicznych tych tworzyw [1,2]. Nowe wymagania stawiane biomateriałom metalicznym to między innymi wzrost ich odporności na korozję biologiczną, wzrost odporności na zużycie ścierne oraz kontrolowana biozgodność i biofunkcyjność. Kierunkiem pozwalającym spełnić te wymogi jest zastosowanie na podłożu implantów z tworzyw metalicznych warstw powierzchniowych [3-8].

W przedstawionej pracy proponuje się zastosowanie na powłoki metalicznych wszczepów medycznych technologii zol-żel. Metoda ta opiera się na chemicznej syntezie materiałów nieorganicznych i niemetalicznych i polega ona na sporządzaniu roztworów koloidalnych w wyniku hydrolizy i kondensacji użytych prekursorów [9-14]. Zaawansowany proces kondensacji, połączony z odparowaniem rozpuszczalnika, prowadzi do otrzymania żeli, z których po wypaleniu można uzyskać powłokę ceramiczną na podłożu implantu metalicznego.

Metoda zol-żel pozwala na pokrywanie cienkimi warstwami powierzchni o różnych, nawet bardzo skomplikowanych kształtach. Z przedstawionych informacji na temat tej technologii wynika, że można modyfikować powłoki w różny sposób, nadając im np. oczekiwaną chropowatość, porowatość, stosując odpowiednie prekursory można regulować mikrotwardość, właściwości mechaniczne [11, 14-16]. Zol-żele można również domieszkować substratami, które nadają powłoce pożądane parametry, np. biokompatybilność lub atrombogenność. Dodatkowo metoda ta wykazuje wiele cennych zalet, m.in.: pełną kontrolę mikrostuktury, niską temperaturę procesu oraz możliwość nanoszenia powłok zarówno jedno jak i wieloskładnikowych [17-19].

Cel i metodyka badań

Prezentowane w pracy badania miały na celu określenie czy zastosowany dobór prekursorów krzemowych umożliwia uzyskanie metodą zol-żel bezpiecznych materiałów powłokowych, mogących znaleźć zastosowanie jako pokrycia powierzchni implantów stalowych.

THE PERSPECTIVE OF SOL - GEL TECHNOLOGY IN THE DEVELOPMENT OF COATINGS ON MEDICAL IMPLANTS

Dominika Grygier*, Włodzimierz Dudziński, Małgorzata Rutkowska-Gorczyca

WROCLAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND TECHNICAL MECHANICS, 25 SMOLUCHOWSKIEGO STREET, 50-370 WROCLAW, POLAND * E-MAIL: DOMINIKA.GRYGIER@PWR.WROC.PL

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 21-24]

Introduction

Nowadays, one of the basic groups of new generation materials are functional materials, where a significant progress is made with respect to metallic biomaterials with special physicochemical properties [1]. However, results of the existing works indicate that optimisation of biological and mechanical properties of these materials has already reached its limit [1,2]. New requirements imposed on metallic biomaterials include increase of their resistance to biological corrosion and to abrasive wear, as well as controlled biocompatibility and biofunctionality. A direction that allows meeting these requirements is applying surface layers on metallic base of the implants [3-8]. These layers have strictly determined microstructure, chemical composition, controlled porosity, high hardness, abrasive wear and high corrosion resistance in biological environment.

In the presented work on metallic implants the technology of applying sol-gel coatings is suggested. The method is based on chemical synthesis of inorganic and non-metallic materials [9-14] and it consists in preparing coloidal solutions by hydrolysis and condensation of precursors. The applied condensation process combined with solvent evaporation leads to obtaining gels, of which, after baking, ceramic coating on the base of a metallic implant can be obtained.

The sol-gel method permits coating with thin layers some surfaces with various, even very complicated shapes. It results from the available information concerning this technology that the coatings can be modified in different ways, giving them expected roughness, porosity and, using proper precursors, one can adjust microhardness and mechanical properties [11,14-16]. The sol-gels can be also doped with compounds which give the coating the desired parameters, e.g. biocompatibility or athrombogeneity. In addition, this method reveals many valuable features, like full microstructure control, low temperature of the process and possibility of applying the coatings as both one- and multicomponent or one- and multilayer [17-19].

Purpose and methodology of the research

.

The purpose of the research was determining whether the applied selection of silicon precursors permits obtaining safe coating materials for steel implants by the sol-gel method.

Microanalyses of the silica coating materials were performed using an X-ray microanalyser Oxford LINK ISIS-300 coupled with a scanning microscope JEOL 5800LV. Results were recorded in form of X-ray energy spectra diagrams which were next analysed using the ZAF correction method.

Mikroanalizy składów chemicznych materiałów powłok krzemionkowych wykonano z zastosowaniem mikroanalizatora promieniowania rentgenowskiego Oxford LINK ISIS-300 sprzężonego z mikroskopem skaningowym JEOL 5800LV. Wyniki mikroanaliz rejestrowano graficznie w formie wykresów widm energetycznych promieniowania rentgenowskiego, które ze względu na wykryte pierwiastki poddawano analizie ilościowej. Próbki, w postaci proszków, przed badaniami, w celu zapewnienia przewodności elektrycznej, napylano warstwą amorficznego węgla i z tego względu pierwiastek ten nie był analizowany pod względem ilościowym.

Ocenę budowy fazowej wytworzonych materiałów przeprowadzono metodą spektroskopii Ramana (RS) oraz spektrometrii w podczerwieni (IRS). Stosowano spektrofotometr Ramana firmy Ocean Optics R-2000 z przystawką do pomiarów spektralnych w podczerwieni. Do identyfikacji pierwiastków występujących w wykonanych materiałach, oraz określenia związków, w jakich one występują wykorzystano zasoby literaturowe.

Przedmiot badań

Do syntezy materiału powłokowego zastosowano dwa ciekłe prekursory alkoksykrzemowe; tetraethyl ortosilicate tzw. TEOS i diethoxydimethylsilane tzw. DEMS. Zole uzyskano przez zmieszane w różnych stosunkach objętościowych obu prekursorów wraz z alkoholem etylowym i kwasem solnym – TABELA 1. Podłoże pod warstwy stanowiła austenityczna stal kwasoodporna AISI 316L, jeden z najpopularniejszych biomateriałów metalicznych.

Powłoki nanoszono poprzez trzykrotne zanurzenie stalowych próbek w zolu ze stałą prędkością 30 mm/min., następnie suszono przez 48 godzin na wolnym powietrzu oraz wypalano przez godzinę w temperaturze 500°C. Temperaturę wypalania dobrano tak, aby nie nastąpiło w stali wydzielenie węglików M23C6, a jednocześnie aby doszło do usunięcia z materiału powłoki wody oraz grup hydroksylowych i organicznych. W przypadku powłok na implanty medyczne wszystkie resztki organiczne mogą powodować reakcje toksyczne, mutagenne lub immunologiczne, co w konsekwencji może doprowadzić do odrzutu implantu.

Wyniki badań

Mikroanalizę składów chemicznych materiałów powłokowych nr 1-3 wykonano metodą EDX. Widma energetyczne promieniowania rentgenowskiego przedstawiono na RYS.1-3. Intensywność refleksów związanych z obecnością krzemu (Si) i tlenu (O) jest znaczna dla wszystkich badanych próbek. Analiza ilościowa wykrytych pierwiastków (TABELA2) wskazuje, iż uzyskany materiał to ditlenek krzemu SiO₂.

Wyniki pomiarów absorpcji promieniowania podczerwonego przeprowadzonych dla próbek nr 1-3, różniących się stosunkiem objętościowym użytych prekursorów, zestawiono na RYS.4. Drgania zginające pochodzące od grup Si-O (440 cm⁻¹) oraz drgania rozciągające grup Si-O występujące przy pasmach 800 cm⁻¹ oraz 1075 cm⁻¹ obserwowane były dla wszystkich badanych materiałów.

Uzyskane wyniki badań nie wykazały znaczących różnic pomiędzy poszczególnymi materiałami powłokowymi. Wyniki pomiarów wskazały jednakże, iż w zastosowanej temperaturze wypalania powłok nie nastąpił spodziewany rozpad grup organicznych typu CH₂ (2970 cm⁻¹), grup hydroksylowych -OH (3400 cm⁻¹) oraz grup HOH (1650 cm⁻¹), przypuszczalnie pochodzących od wody związanej w materiale powłokowym (TABELA 3). To guarantee proper electrical conductivity, the specimens in powder form were sprinkled before examination with amorphous carbon, so this carbon was not considered in quantitative analysis.

Phase structure of the created materials was evaluated by Raman spectroscopy (RM) and infrared spectroscopy (IRS). A Raman spectroscope Ocean Optics R-2000 with an attachment for infrared spectral measurements was used. The elements and compounds present in the examined materials were identified on the base of literature resources.

Subject of the research

The coating material was synthesised using two liquid alkoxysilicon precursors; tetraethyl orthosilicate (TEOS) and diethoxydimethylsilane (DEMS). Sols were obtained by mixing, at various molar ratios, two precursors together with ethyl alcohol and hydrochloric acid, see TABLE 1. The substrate was austenitic stainless steel AISI 316L, one of the most popular metallic biomaterials.

TABELA 1. Molowe składy roztworów wyjściowych - zoli.

TABLE 1. Volume ratios of initial solution substrates - sols.

Próbka Sample	TEOS [ml]	DEMS [ml]	EtOH [ml]	HCI [ml]
1	3	7	20	0.05
2	5	5	20	0.05
3	7	3	20	0.05

The coatings were applied by dip coating method of the steel specimens in the sol at a constant speed of 30 mm/ min. Next, the specimens were dried for 48 hours in quiet air and heat-treated for 1 hour at 500°C. The treatment temperature was so selected that no precipitation of M23C6 carbides occurred in steel but that, at the same time, water, hydroxyl and organic groups were removed from the coating material. In the case of coatings for medical implants, all the organic residues could provoke toxic, mutagenic or immunologic reactions and, as a consequence, lead to the implant rejection.

Results of the examinations

Microanalysis of the coating materials No.1 to 3 was performed by EDX method. The X-ray energy spectra are shown in FIGs.1 to 3. All the examined specimens show significant intensity of reflexes related to silicon (Si) and oxygen (O). Quantitative analysis of the detected elements (TABLE 2) indicates that the obtained material is silicon dioxide SiO₂.

TABELA 2. Skład chemiczny materiału warstw krzemionkowych nr 1-3.

 TABLE 2. Chemical composition of silica layers

 No. 1 to 3.

liczba falowa [cm⁻¹] Wavenumber	rodzaj drgania Vibration mode
440	δSi-O-Si
800	v _s Si-O-Si
1075	v _{as} Si-O-Si
1650	бНОН
2970	v _s CH ₂
3400	vOH



RYS. 1. Widmo energetyczne promieniowania rentgenowskiego uzyskane z materiału warstwy nr 1. Widoczne refleksy pochodzące od krzemu (Si) i tlenu (O). EDX.

FIG. 1. X-ray energy spectrum for coating material No. 1. Visible reflexes from silicon and oxygen. EDX.



RYS. 3. Widmo energetyczne promieniowania rentgenowskiego uzyskane z materiału warstwy nr 3. Widoczne refleksy pochodzące od krzemu (Si) i tlenu (O). EDX.

FIG. 3. X-ray energy spectrum for coating material No.3. Visible reflexes from silicon and oxygen. EDX.



RYS. 5. Widma Ramana materiału warstw krzemionkowych nr 1-3.

FIG. 5. Raman spectra for silica layers No. 1 to 3.

Uzyskane widma Ramana, dla badanych materiałów nr 1-3, stanowią potwierdzenie wyników pomiarów absorpcji promieniowania podczerwonego. We wszystkich analizowanych próbkach zaobserwowano obecność pasm pochodzących od symetrycznych rozciągających drgań grup Si-O-Si (465 cm⁻¹). Widoczne również są pasma od grup hydroksylowych -OH (od 2800 cm⁻¹ do 3700 cm⁻¹) oraz od grup HOH (1650 cm⁻¹), RYS. 5.



RYS. 2. Widmo energetyczne promieniowania rentgenowskiego uzyskane z materiału warstwy nr 2. Widoczne refleksy pochodzące od krzemu (Si) i tlenu (O). EDX.

FIG.2.X-ray energy spectrum for coating material No.2. Visible reflexes from silicon and oxygen. EDX.



RYS. 4. Widma absorpcyjne materiału warstw krzemionkowych nr 1-3.

FIG. 4. Absorption spectra of silica layers No.1 to 3.

TABELA 3. Charakterystyka drgań badanych materiałów powłok SiO₂.

TABLE 3. Characteristics of vibrations of the examined silica layers.

Liczba falowa [cm ^{.1}] Wavenumber [cm ^{.1}]	Rodzaj drgania Vibration mode
440	δSi-O-Si
800	v _s Si-O-Si
1075	v _{as} Si-O-Si
1650	δΗΟΗ
2970	v _s CH ₂
3400	VOH
δ -rocking, v-stretching, v _s -very strong, v _{as} -asymmetrical	

Measurement results of infrared absorption for the specimens 1 to 3 with volume ratio different from that of the precursors are given in FIG. 4. Rocking vibration for Si-O groups at 440 cm⁻¹ and stretching vibration at 800 cm⁻¹ and 1075 cm⁻¹ were observed for all the examined materials.

The obtained results did not show differences between individual materials. Moreover, the results prove that the organic groups type CH_2 (2970 cm⁻¹), hydroxyl group OH (3400 cm⁻¹) and HOH group (1650 cm⁻¹), probably coming from water bounded in the coating material, did not get decomposed at the treatment temperature (TABLE 3).

BI MATERIALS

Mikroanaliza składów chemicznych materiałów powłokowych syntezowanych metodą zol-żel wykazała, iż uzyskany materiał to ditlenek krzemu SiO₂. Ocena budowy fazowej wytworzonych próbek przeprowadzona metodami spektroskopii Ramana (RS) oraz spektrometrii w podczerwieni (IRS) wykazała obecność drgań pochodzących od grup Si-O. Uzyskane wyniki badań wskazały ponadto na obecność grup organicznych CH₂ oraz hydroksylowych OH, a także pasm od grup HOH, przypuszczalnie pochodzących od wody związanej w materiale powłokowym.

Obecność związanych cząsteczek wody wskazuję, iż zastosowano zbyt krótki czas żelowania oraz suszenia powłok. Spowodowało to skrócenie procesu wyparowywania cieczy, a tym samym zwiększenie ilości cieczy cofającej się do wnętrza powłok, pozostawiając jednocześnie przy powierzchni pory wypełnione powietrzem.

Obserwowane w pomiarach spektralnych pasma pochodzące od grup organicznych CH₂ oraz hydroksylowych OH mogą wskazywać na toksyczny charakter badanych materiałów. W przypadku przeznaczenia ich do produkcji powłok na implanty medyczne można spodziewać się reakcji mutagennych lub immunologicznych organizmu, a w rezultacie odrzutu implantu. The obtained Raman spectra for the examined materials 1 to 3 (as in TABLE 1) confirm the results of infrared absorption measurements. For all the analysed specimens, bands from symmetrical stretching vibrations of the groups Si-O-Si (465 cm⁻¹) were observed. Bands from hydroxyl groups OH (2800 cm⁻¹ to 3700 cm⁻¹) and the group HOH (1650 cm⁻¹) are also visible, see FIG. 5.

Conclusions

Chemical microanalysis of the coating materials synthesized by the sol-gel method has evidenced that the obtained material is silicon dioxide SiO_2 . Evaluation of phase structure of the prepared specimens carried out by Raman spectroscopy and infrared spectroscopy has revealed vibrations coming from the Si-O group. In addition, the obtained results indicate the presence of organic groups CH_2 and hydroxyl groups OH, probably originating from water bounded in the coating material.

The presence of bounded water particles indicates that the applied gelation and drying times were too short. This resulted in shorter time of liquid evaporation and thus increased volume of the liquid withdrew inside the coatings, leaving at the surface pores filled with air.

The bands coming from organic groups CH_2 and hydroxyl groups OH, observed in spectral measurements, can indicate toxic nature of the examined materials. In the case of applying them for coatings on medical implants, one can expect mutagenic or immunological reactions and finally rejection of the implant.

Piśmiennictwo

 Marciniak J., Biomateriały w chirurgii kostnej., Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.

[2] Łaskawiec J., Michalik R., Zagadnienia teoretyczne i aplikacyjne w implantach, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.

[3] Koubo T., Kim H., Kawashita M., Novel bioactive materials with different mechanical properties, Biomaterials, 24, 2003, pp. 2161–2175.

[4] Goto T., Surface coating technology for biomaterials—morphology and nano-structure control, International Congress Series, 1284, 2005, pp. 248–256.

[5] Mansur H.S., Orefice R.L., Vasconcelos W.L. et al., Biomaterial with chemically engineered surface for protein immobilization, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, Vol. 16, no. 4, 2005, pp. 333-340.

[6] Viitala R., Jokinen M., Peltola T. et al., Surface properties of in vitro bioactive and non-bioactive sol-gel derived materials, Biomaterials, 2002, 23, pp. 3076-3086.

[7] Koczy B., Marciniak J., Biotolerancja implantów ze stali AISI 316L z warstwą pasywną i pasywno-diamentową. Inżynieria Biomateriałów, 11, 23-31, 2000.

[8] Tsuru K., Hayakawa S., Osaka A., Synthesis of Bioactive and Porous Organic-Inorganic Hybrids for Biomedical Applications, Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 32, no. 1-3, 2004, pp. 201-205.

[9] Strawbridge I., James P. F., Thin silica films prepared by dip coating, J. Non-Cryst. Solids 82, 1986, pp. 366–372.

[10] Klein L., C., Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specilaty shapes, Noyes Publications, New Jersey 1988.

References

[11] Maruszewski K., Stręk W., Jasiorski M., Ucyk M., Technology and application of sol-gel materials. Radiat. Eff. Defects Solids 2003 vol. 158 nr 1-6 s. 439-450.

[12] Wachtman J., B., Haber R., A., Ceramic films and coatings, Noyes Publications, New Jersey 1992.

[13] Brinker C.J., Scherer G.W., Sol-Gel Science, Academic Press, New York 1989.

[14] Głuszek J., Tlenkowe powłoki ochronne otrzymywane metodą sol-gel. Oficyna Wydawnicza PWr, Wrocław 1998.

[15] Głuszek J., Perspektywy zastosowań metody zol-żel w zakresie wytwarzania powłok ochronnych. Inżynieria Materiałowa. 5, 351-354, 2002.

[16] Andersson J., Areva S., Spliethoff B., Linden M., Sol-gel synthesis of a multifunctional, hierarchically porous silica/apatite composite, Biomaterials, Vol. 26, no. 34, 2005, pp. 6827-6835.

[17] Valerio P., Guimaraes M.H.R., Pereira M.M., Leite M.F., Goes A.M., Primary osteoblast cell response to sol-gel derived bioactive glass foams, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, Vol. 16, no. 9, 2005, pp. 851-856.

[18] Du R., Chang J., Preparation and characterization of bioactive sol-gel-derived Na sub(2)Ca sub(2)Si sub(3)O sub(9), Journal of Materials Science: Materials in Medicine, Vol. 15, no. 12, 2004, pp. 1285-1289.

[19] Gaetano F., Ambrosio L., Raucci M.G. et al., Sol-gel processing of drug delivery materials and release kinetics, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, Vol. 16, no. 3, 2005, pp. 261-265.

SUPERSPRĘŻYSTE DRUTY NITI DLA CHIRURGII MAŁOINWAZYJNEJ

Z.Lekston*1, Z.Nawrat^{2,3}, W.Dybka², P.Kostka², M.Dyzia⁴

¹ UNIWERSYTET ŚLĄSKI, INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH, UL.BANKOWA 12, 40-007 KATOWICE, POLSKA
² FUNDACJA ROZWOJU KARDIOCHIRURGII W ZABRZU, UL.WOLNOŚCI 345A, 41-800 ZABRZE, POLSKA
³ ŚLĄSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY W KATOWICACH, KATEDRA KARDIOCHIRURGII I TRANSPLANTOLOGII, UL.SZPITALNA 2, 41-800 ZABRZE, POLSKA
⁴ POLITECHNIKA ŚLĄSKA, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I METALURGII, UL. KRASIŃSKIEGO 8, 40-007 KATOWICE, POLSKA

* E-MAIL: ZDZISLAW.LEKSTON@US.EDU.PL

Abstract

W pracy przedstawiono charakterystykę struktury i własności superspreżystych drutów NiTi przeznaczonych na elementy aktywacyjne i końcówki zminiaturyzowanych prototypowych narzędzi dla chirurgii małoinwazyjnej. Metodą rentgenograficzną (XRD) stwierdzono, że druty w stanie dostarczenia w temperaturze otoczenia miały strukturę fazy macierzystej B2. Metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) stwierdzono, że podczas chłodzenia w badanych drutach przemiana zachodziła bezpośrednio z fazy macierzystej B2 do fazy martenzytycznej B19'. Przemiana odwrotna zachodziła z udziałem fazy romboedrycznej wg schematu B19' \rightarrow R \rightarrow B2. Badane druty w próbach rozciągania wykazywały bardzo dobre własności mechaniczne i supersprężystość. W próbach wyginania pod naprężeniem prostych odcinków drutów do kąta 90°, po usunięciu zewnętrznego naprężenia następował całkowity odzysk wyprostowanego kształtu. Krzywe zależności siły w funkcji strzałki ugięcia, zarejestrowane w próbach wielokrotnie powtarzanego, trójpunktowego zginania, potwierdziły bardzo dobre, stabilne własności supersprężyste badanych drutów. Supersprężyste elementy NiTi wykorzystano do przekazu napędu do końcówki roboczej prototypowego narzędzia mechatronicznego Robin Heart Uni 0.

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 25-29]

Wstęp

Druty i implanty NiTi stosowane w chirurgii małoinwazyjnej muszą wykazywać zjawiska pamięci kształtu lub supersprężystość w temperaturach zbliżonych do temperatury ciała pacjenta [1,2]. Optymalizację struktury i własności drutów NiTi stosowanych na wyroby medyczne przedstawiono w pracach [3-5]. Implanty NiTi w postaci klamerek, spinek i szwów mechanicznych działających kompresyjnie mogą służyć do zespalania drobnych kości lub anastomozy tkanek [6,7], natomiast supersprężyste - wykorzystuje się jako łuki ortodontyczne, stenty, dystraktory tkanek, prowadniki oraz aktywatory i elementy robocze narzędzi endochirurgicznych [8-10]

W Pracowni Biocybernetyki Fundacji Rozwoju Kardiochirurgii w Zabrzu wykonano prototypowe urządzenie R iH Uni 0 – pierwsze narzędzie systemu Robin Heart Uni. Narzędzie posiada 2 stopnie swobody, układ napędowy i sterowania w elemencie, który stanowi prosty uchwyt.

.

SUPERELASTIC NITI WIRES FOR MINIMALLY INVASIVE SURGERY

Z.Lekston*1, Z.Nawrat^{2,3}, W.Dybka², P.Kostka², M.Dyzia⁴

¹ UNIVERSITY OF SILESIA, INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE, 12 BANKOWA STREET, 40-007 KATOWICE, POLAND ² FOUNDATION FOR THE DEVELOPMENT OF CARDIOSURGERY, 345a WOLNOŚCI STREET, 41-800 ZABRZE, POLAND ³ MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA, CARDIOSURGERY AND TRANSPLANTATION DEPARTMENT, 2 SZPITALAN STREET, 41-800 ZABRZE, POLAND ⁴ SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND METALLURGY, 8 KRASIŃSKIEGO STREE, 40-007 KATOWICE, POLAND * E-MAIL: ZDZISLAW.LEKSTON@US.EDU.PL

Abstract

The study presents the structure and properties of superelastic NiTi wires which are aimed to be used for activation elements and tips for miniature prototype tools in minimal invasive surgery. With X-ray diffractometry (XRD) it was found out that the wires in their state of delivery at ambient temperature had the structure of B2 parent phase. Differential scanning calorimetry (DSC) showed that during cooling in the tested wires the phase transition was directly from B2 parent phase to B19' martensitic phase. The reverse transition was with the participation of rhombohedric R phase according to $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$. During stretching the tested wires displayed very good mechanical properties and superelasticity. During bending, when straight parts of the wire were strained to 90°, when external strain was removed, complete recovery of the straightened shape was observed. The curves of the forces in the function of deflection, recorded during multiple three-point bending were the confirmation of very good, stable superelastic properties of the tested wires. Superelastic NiTi elements were used to transmit the drive to the operating tip of the Robin Heart Uni 0 prototype mechatronic tool.

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 25-29]

Introduction

NiTi wires and implants used in minimally invasive surgery have to display shape memory or superelasticity in temperatures close to patients' body temperatures [1,2]. Opitmization of the structure and properties of NiTi wires used for medical equipment are presented in the studies [3-5]. NiTi implants in the form of clips, staples and mechanical sutures operating in a compressive way can be used to join small bones or in tissue anastomosis [6,7]. However, superelastic ones are used as orthodontic bands, stents, tissue distractors, sliders or activators and operating elements of endo-surgical instruments [8-10].

A prototype R iH Uni 0 device – the first tool of the Robin Heart Uni system – has been manufactured in the Biocybernetics Laboratory of the Foundation for Cardiac Surgery Development in Zabrze. It is equipped with 2 levels of freedom, power transmission and steering system in the element which is a simple holder. It can be installed on a Robin Heart Vision robot's arm, specially prepared for it. The construction of the tool uses elements made of NiTi wires for drive transmission to the working tip. 26

Może być montowane na odpowiednio przystosowanym do tego ramieniu robota Robin Heart Vision. W konstrukcji narzędzia wykorzystano elementy z drutów NiTi do przekazu napędu do końcówki roboczej. Dzięki wykorzystaniu supersprężystych własności drutu NiTi o średnicy 0.63 mm uzyskano zgięcie w przegubie do 90 stopni. Opracowano oprogramowanie umożliwiające sterowanie funkcjami narzędzia z konsoli Robin Heart Shell wprowadzając rozwiązanie unifikujące sposób zadawania funkcji realizowanych przez narzędzie z zadajnika konsoli i z zadajnika ręcznego narzędzia [11].

Celem tej pracy było scharakteryzowanie struktury i własności drutów NiTi przeznaczonych do przygotowania elementów roboczych zminiaturyzowanego narzędzia dla chirurgii małoinwazyjnej działających w oparciu o efekt supersprężystości.

Materiał i metody badań

W badaniach wykorzystano druty NiTi firmy Euroflex o średnicach 0.63 mm i 1.1 mm, z utlenioną gładką powierzchnią, które w stanie dostarczenia wykazywały dobre własności sprężyste. Skład fazowy drutów w stanie wyjściowym i po usunięciu warstwy tlenkowej określono na podstawie dyfraktogramów uzyskanych w zakresie kątowym 20 (20÷140°) z pomiarów na dyfraktometrze Philips X'Pert z monochromatorem grafitowym przy wykorzystaniu promieniowania CuK α . Temperatury charakterystyczne przemian określono z krzywych DSC zarejestrowanych przy użyciu kalorymetru Perkin Elmer DSC-7 podczas chłodzenia i nagrzewania próbek z szybkością 10°/minutę

w zakresie temperatur (-100÷+60)°C. Własności mechaniczne drutów badano w temperaturze otoczenia w próbach rozciągania na maszynie wytrzymałościowej Instron 4469. Supersprężystość drutów badano podczas trójpunktowego, cyklicznego zginania na stanowisku pomiarowym wyposażonym w tensometryczny przetwornik siły i transformatorowy czujnik przemieszczeń liniowych (LVDT) z elektronicznym rejestratorem sygnałów umożliwiającym transmisję danych do komputera.

Wyniki badań i dyskusja

Próby rozciągania dostarczonych drutów NiTi, przeznaczonych na aktywatory narzędzi dla mikrochirurgii wykazały ich bardzo dobre własności mechaniczne (RYS. 1).



Thanks to the use of superelastic properties of NiTi wires with the diameter of 0.63 mm, the bend in the joint to 90° could be achieved. The software for operating the functions of the tool was designed. It introduced the unifying method of control functions performed by the tool from the surgeon interface (haptic master arm) of the Robin Heart Shell console and from similar surgeon interface of the manually operated tool [11].

The aim of this study was to describe the structure and properties of NiTi wires used for the preparation of mechanical elements of the miniature tool for minimally invasive surgery, operating on the basis of superelasticity.

Material and methods

In the tests NiTi Euroflex wires with the diameter of 0.63 mm and 1.1 mm which had smooth oxidized surface, and which in the state of delivery displayed good elastic properties were used. Phase composition of the wires in their initial state and after the oxidized layer had been removed, was determined on the basis of X-ray patterns obtained in the angular range 2O (20÷140°) from the Philips X'Pert diffractometer with graphite monochromator, with the use of CuKa radiation. Characteristic temperatures of the phase transitions were determined form DSC curves recorded with the use of the Perkin Elmer DSC-7 calorimeter during cooling and heating of the samples at the speed of 10°/minute in the temperature range of (-100÷+60)°C. Mechanical properties of the wires were tested in ambient temperature during stretching on the Instron 4469 testing machine. Superelasticity of the wires was tested during three-point cyclic bending at the measuring position equipped with an extensometer force converter and an LVDT sensor with an electronic signal recorder for transmitting data to a computer.

Results and discussion

Stretching NiTi wires meant for tool activators in microsurgery showed their very good mechanical properties (FIG. 1). Steep line in the figure means elastic strain in the state of B2 parent phase, horizontal part of the curve relates to martensitic transition induced by stress, and the next rectilinear part of the curve of a lesser slope represents elastic strain of B19' martensite induced by stress. During cyclic strain in the range up to about 8% of lengthening, typical hysteresis loops were recorded on the $\sigma(\epsilon)$ curves, characteristic for alloys with superelastic properties (FIG. 2).



RYS. 2. Krzywe rozciągania i supersprężystość drutu NiTi o średnicy 1,1 mm. FIG. 2. Stretching curves and superelastic behavior of the NiTi wire with 1.1 diameter.



RYS. 3. Dyfraktogram rentgenowski drutu NiTi o średnicy 1,1 mm zarejestrowany w temperaturze pokojowej.

FIG. 3. X-ray diffraction pattern of NiTi wire with the diameter of 1.1 mm recorded at room temperature.

Na rysunku stromo nachylony odcinek wskazuje odkształcanie sprężyste w stanie fazy macierzystej B2, poziomy fragment krzywej związany jest z indukowaną naprężeniowo przemianą martenzytyczną a kolejny, prostoliniowy odcinek o mniejszym nachyleniu przedstawia sprężyste odkształcenie zaindukowanego naprężeniami martenzytu B19'. Podczas cyklicznego odkształcania w zakresie do około 8% wydłużenia na krzywych $\sigma(\varepsilon)$ zarejestrowano typowe pętle histerezy, charakterystyczne dla stopów wykazujących własności supersprężyste (RYS. 2). Widać, że indukowa-

na naprężeniowo przemiana martenzytyczna rozpoczyna się przy odkształceniu około 1,5% i kończy przy około 8%.

Na podstawie badań rentgenograficznych stwierdzono, że druty NiTi w stanie dostarczenia, w temperaturze pokojowej, miały strukturę fazy macierzystej B2 (RYS. 3).

Przebieg przemian fazowych podczas chłodzenia i nagrzewania próbki wyciętej z drutu o średnicy 1,1 mm pokazano na RYS. 4. Stwierdzono, że podczas chłodzenia przemiana zachodzi bezpośrednio z fazy macierzystej B2 do fazy martenzytycznej B19'. Natomiast przemiana odwrotna, podczas nagrzewania, zachodzi z udziałem fazy romboedrycznej R wg sekwencji B19'→R→B2 w zakresie temperatur poniżej 30°C, co jest istotne w przypadku wykorzystania tego drutu jako aktywatora supersprezystego.





FIG. 4. DSC curves recorded during cooling and heating of the sample cut out of the wire with the diameter of 1.1 mm.

In FIG. 2 the stretching curve of the NiTi wire with 1.1 mm diameter in the state of delivery, superelastic behaviour during three cycles up to 8% of deformation and stretching curve after cycling are shown. It can be seen that stress-induced martensitic transformation starts at the strain of 1.5% and ceases at about 8%.

On the basis of X-ray diffraction tests it was found out that NiTi wires in the state of delivery, in room temperature, had the structure of the B2 parent phase (FIG. 3).





FIG. 5. Superelastic curves recorded during bending of NiTi wires with diameters of 1.1 mm (a) and 0.63 mm (b).



RYS. 6. Model komputerowy (a) i fizyczny (b) narzędzia Robin Heart Uni 0, w którym zastosowano przeniesienie napędu do końcówki roboczej przy użyciu supersprężystych drutów NiTi.

FIG. 6. Computer (a) and physical (b) model of the Robin Heart Uni 0 tool, in which the transition of the drive has been shifted to the operating tip with the use of superelastic NiTi wires. BI MATERIALS

W drutach o średnicy 0,63 mm przemiany zachodziły odwracalnie B2 \rightarrow B19' w pożądanym zakresie temperaturowym

-15÷25°C, bez udziału pośredniej fazy romboedrycznej R. Na RYS. 5 przedstawiono krzywe zależności siły w funkcji strzałki ugięcia zarejestrowane podczas trójpunktowego zginania i odciążania drutów o średnicach 1,1 mm oraz 0,63 mm. Podczas obciążania, w pierwszej fazie odkształcania, do strzałki ugięcia około 1,5 mm widoczny jest stromo nachylony odcinek świadczący o sprężystym odkształcaniu w stanie fazy macierzystej B2. Po osiągnieciu krytycznego naprężenia następuje indukowanie przemiany martenzytycznej i łatwe zginanie w szerokim zakresie odkształceń do około 90° (górne plateau). Przy odciążaniu drut odzyskuje kształt wyprostowany w dwóch etapach: podczas gdy martenzyt ponownie ulega przemianie w fazę macierzystą (dolne plateau), a nastepnie w odzyskanym stanie fazy macierzystej wraca spręzyście do wyjściowego kształtu. W miarę wzrostu liczby cykli obciążania i odciążania przy wielokrotnym powtarzaniu zginania poprawiają się i stabilizują własności supersprężyste badanych drutów. Podczas 101 cyklu odkształcania zaobserwowano korzystne obniżenie poziomu górnego plateau sił przy naprężaniu z ponad 20 do około 17 N (RYS. 5a). Również bardzo dobre, stabilne własności supersprężyste podczas cyklicznego trójpunktowego zginania wykazywały druty o średnicy 0,63 mm (RYS. 5b). Zmniejszanie sił ze wzrostem ugięcia drutu widoczne na RYS. 5B od około 6,5 do około 5 N jest związane ze zmianą sztywności podczas przemiany martenzytycznej.

Podczas cyklicznego zginania drutów w tym zakresie odkształceń (prawie do kąta 90°) obserwowano całkowity wyprost po zwolnieniu naprężenia. Badane, supersprężyste druty użyto w próbach laboratoryjnych jako elementy przekazu napędu końcówki roboczej prototypowego narzędzia endochirurgicznego.

Po uzyskaniu zgody Komisji Etycznej wykonano badania funkcjonalne prototypu RiH Uni 0 podczas testów robotów z rodziny Robin Heart na zwierzętach. Narzędzie wykorzystywane do chwytania, podtrzymywania, przemieszczania tkanek miękkich podczas operacji przeszło pozytywnie testy zarówno jako narzędzie montowane na ramieniu robota jak i sterowane ręcznie. Przeprowadzono z powodzeniem zadania w zakresie operacji pęcherzyka żółciowego oraz operacji naprawczej zastawek serca. Uzyskane wyniki wykazały poprawność przyjętych założeń i wskazały na możliwość kontynuacji rozwoju koncepcji sterowania za pomocą przycisków i mikrodżojstików oraz możliwość wykorzystania aktywatorów z supersprężystych drutów NiTi. Poniżej pokazano model komputerowy i fizyczny narzędzia Robin Heart Uni 0, w którym zastosowano przeniesienie napedu do końcówki roboczej przy użyciu superspreżystych drutów NiTi (RYS. 6).

Wnioski

 Badane druty mają dobre własności mechaniczne i wykazują supersprężystość w pożądanym zakresie temperatur.

 W wyniku wielokrotnego powtarzania przemiany indukowanej naprężeniami podczas zginania poprawiają się i stabilizują własności supersprężyste badanych drutów.

 Siły oddziaływań badanych, supersprężystych drutów NiTi do zastosowań w małoinwazyjnej chirurgii nie przekraczają wielkości 20 N.

• Dzięki wykorzystaniu supersprężystych własności drutu NiTi uzyskano zadowalający dla chirurgów zakres kątowy ruchu w przegubie modelu narzędzia mechatronicznego Robin Heart Uni 0. Phase transitions during cooling and heating of the sample cut out of the wire with the diameter of 1.1 mm is shown in FIG. 4. It was found out that during cooling the change is directly from B2 parent phase to B19' martensitic phase. However, the reverse change, during heating, goes with the rhombohedric R phase according to B19' \rightarrow R \rightarrow B2 in the temperature range below 30°C, which is important in the case of using the wire as a superelastic activator. In the wires with diameter 0.63 mm the transitions courses reversible as B2 \rightarrow B19' at desired temperature range of about -15÷25°C, without the intermediate rhombohedric R phase.

FIG. 5 presents dependence curves of the force in the function of the deflection, recorded during three-point bending and unloading of the wire with the diameter of 1.1 mm. During loading, in the first stadium of deformation to deflection at about 1.5 mm, there is shown a steeply segment inclination, which testifies of elastic deformation in B2 parent phase state. Moreover, after achieving the critical stress, the martensite transition takes place, which causes easy bending in wide range of deformation to about 90° (upper plateau). Additionally, after unloading the wire recovers the straight shape in two stages: the first one, during the martensite transforms to parent phase again (lower plateau). Secondly, after that, in recovered parent phase it reverts elastically to previous shape. As the number of loading and unloading cycles increases with repeated bending, the superelastic properties of the tested wire improve and stabilize. During 101st strain cycle a favourable decrease in the level of the upper force plateau at stretching of over 20 to about 17 N was observed. Wires with the diameter of 0.63 mm also displayed very good superelastic properties during tree-point cyclic bending (FIG. 4). Decrease of forces when the deflection wire increases, which is seen in FIG. 5b from about 6.5 to about 5 N, is connected with the change of wire stiffness during the martensitic transformation.

Having obtained the consent from the Ethics Commission, functional tests of the RiH Uni O prototype were carried out during Robin Heart robots tests on animals. The tool for catching, holding and moving soft tissues during operation was positively tested both as a tool adjusted to the robot's arm and as operated manually. Successful operations were performed on the gallbladder and heart valves. The results showed that the assumptions were correct and pointed to the possibility of continuing the concept of operating with the use of buttons and micro joysticks, and the possibility to use activators made of NiTi superelastic wires. Below, a computer and physical models of the Robin Heart Uni 0 tool are presented, in which the transition of the drive has been shifted to the operating tip with the use of superelastic NiTi wires (FIG. 6).

Conclusions

• The wires that were tested have good mechanical properties and display superelasticity in the desired range of temperatures.

• As a result of repeated changes induced by stress during bending, superelastic properties of the tested wires are improved and stabilized.

 Interaction forces of the tested superelastic NiTi wires to be used in minimally invasive surgery do not exceed 20 N.

• Thanks to the use of superelastic properties of NiTi wire, an angle range in the joint of the model Robin Heart Uni O mechatronic tool, satisfactory for the surgeons, was obtained.

Piśmiennictwo

References •

29

[1] A. R. Pelton, J. DiCello, S. Miyazaki. Optimisation of processing and properties of medical grade Nitinol wire. Min Invas Ther & Allied Technol. 9 (1) (2000) 107-118.

[2] K. W. K. Yeung, K. M. Cheung, W. W. Lu, C. Y. Chung. Optimization of thermal treatment parameters to alter austenitic phase transition temperature of NiTi alloy for medical implant. Mat. Sci. Eng. A383 (2004) 213-218.

[3] A. Pelton, D. Stöckel, T. Duerig. Medical Uses of Nitinol. Materials Science Forum 327 (2000) 63-70.

[4] T. W. Duerig, A. R. Pelton, D. Stöckel. The utility of superelasticity in medicine. Bio-Med. Mat. Eng., 6 (1996) 255-266.

[5] D. Stöckel. Nitinol medical devices and implants. Min Invas Ther & Allied Technol. 9 (2) (2000) 81-88.

[6] J. Drugacz, Z. Lekston, H. Morawiec, K. Januszewski. Use of TiNiCo Shape Memory Clamps in the Surgical Treatment of Mandibular Fractures. J. Oral Max. Surg. 53 (1995) 665-701.

[7] D. Stöckel, A. Melzer. The use of Ni-Ti alloys for surgical instruments. Materials in Clinical Applications, ed. by P. Vincenzini. Techna Srl. (1995) 791- 798. [8] T. G. Frank, W. Xu, A. Cuschieri. Shape memory applications in Minimal Access Surgery – The Dundee Experience. Proc. of the Second Int. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies. Asilomar Conference Center, Pacific Grove, California, 1997, 509-514.

[9] T. G. Frank, W. Xu, A. Cuschieri. Instruments based on shapememory alloy properties for minimal access surgery, interventional radiology and flexible endoscopy. Min Inv Ther & Allied Technol, 9 (2) (2000) 89-98.

[10] P. Wieneke, T. Lutze. Technologies for microendoscopes of the future: the MINOP project Min Invas Ther & Allied Technol 7 (3) (1998) 233-239.

[11] Z. Nawrat. "Brakujące ogniwo pomiędzy robotami chirurgicznymi a narzędziami laparoskopowymi. Mechatroniczne narzędzia chirurgiczne Robin Heart Uni System". Napędy i sterowanie. Miesięcznik Naukowo-Techniczny. Nr 3 (131), Rok XII (2010) 62-65.

•••••

BADANIA POWIERZCHNI KLAMER NiTi UŻYTYCH W ZESPOLENIACH ZŁAMAŃ JARZMOWO-SZCZĘKOWO-OCZODOŁOWYCH

Z.Lekston^{1*}, B.Łosiewicz¹, A.Winiarski², M.Jędrusik-Pawłowska³, M.Kromka-Szydek⁴, K.Miernik⁵

¹ UNIWERSYTET ŚLĄSKI, INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH, UL. BANKOWA 12, 40-007 KATOWICE, POLSKA
² UNIWERSYTET ŚLĄSKI, INSTYTUT FIZYKI, UL. UNIWERSYTECKA 4, 40-007 KATOWICE, POLSKA
³ ŚLĄSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY, KLINIKA CHIRURGII CZASZ-KOWO-SZCZĘKOWO-TWARZOWEJ, UL. FRANCUSKA 20/2, 40-027 KATOWICE, POLSKA
⁴ POLITECHNIKA KRAKOWSKA, INSTYTUT MECHANIKI STOSOWANEJ, UL. JANA PAWŁA II 37, 31-864 KRAKÓW, POLSKA
⁵ POLITECHNIKA KRAKOWSKA, INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, UL. JANA PAWŁA II 37, 31-864 KRAKÓW, POLSKA

* E-MAIL: ZDZISLAW.LEKSTON@US.EDU.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 29-33]

Wprowadzenie

Wyroby medyczne ze stopów NiTi wykazujących zjawiska pamięci kształtu i supersprężystość są rozpowszechnione w wielu medycznych zastosowaniach, jako łuki ortodontyczne, klamry do osteosyntezy, stenty, narzędzia chirurgiczne i endodontyczne [1-3]. Implanty NiTi charakteryzują się dobrymi własnościami mechanicznymi, wysoką odpornością korozyjną i biokompatybilnością [4-5]. Efekty pamięci kształtu i supersprężystość są związane z odwracalną, termosprężystą przemianą martenzytyczną pomiędzy wysokotemperaturową fazą macierzystą B2 i niskotemperaturową fazą martenzytyczną B19' indukowaną termicznie lub naprężeniowo [6]. Klamry NiTi stosowane do wewnętrznego

SURFACE STUDIES OF NITI STAPLES USED IN ZYGOMATICO-MAXILLO-ORBITAL OSTEO-SYNTHESIS

Z.Lekston¹, B.Łosiewicz¹, A.Winiarski², M.Jędrusik-Pawłowska³, M.Kromka-Szydek⁴, K.Miernik⁵

¹ University of Silesia, Institute of Materials Science,
¹ 12 Bankowa Street, 40-007 Katowice, Poland
² University of Silesia, Institute of Physics,
⁴ Uniwersytecka Street, 40-007 Katowice, Poland
³ Silesian Medical University,
Department of Skull and Maxillofacial Surgery,
20/2 Francuska Street, 40-027 Katowice, Poland
⁴ Cracow University of Technology,
Faculty of Mechanical Engineering,
37 Jana Pawla II Street, 31-864 Cracow, Poland
⁵ Cracow University of Technology,
Institute of Materials Engineering,
37 Jana Pawla II Street, 31-864Cracow, Poland
⁵ Cracow University of Technology,
Institute of Materials Engineering,
37 Jana Pawla II Street, 31-864Cracow, Poland
^{*} E-Mail: zdzislaw.lekston@us.edu.pl

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 29-33]

Introduction

Medical products of NiTi alloys showing phenomena of shape memory and superelasticity are widespread in many medical applications as orthodontic archwires, staples for osteosynthesis, stents, endodontic and surgical instuments [1-3]. The NiTi implants are characterized by good mechanical properties, high corrosion resistance and biocompatibility [4-5]. The shape memory effects and superelasticity are connected with a reversible, thermoelastic, martensitic transformation between the B2 high-temperature parent phase and the B19' low-temperature martensite phase
zespalania złamań kości w ortopedii i chirurgii szczękowotwarzowej działają zwykle jako klamry pamięciowe aktywowane ciepłem ciała pacjenta. Do fiksacji złamań kostnych twarzoczaszki mogą być użyte klamry NiTi, które w temperaturze pokojowej wykazują własności supersprężyste [7].

Badane klamry NiTi wykonano w Instytucie Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego i zastosowano do zespoleń i stabilizacji złamań kości twarzy w badaniach klinicznych w Klinice Chirurgii Czaszkowo-Szczękowo-Twarzowej Śląskiego Uniwersytetu Medycznego w Katowicach.

Celem podjętych badań było scharakteryzowanie stanu powierzchni przed implantacją i po usunięciu ze środowiska tkankowego supersprężystych klamer NiTi zastosowanych w zespoleniach złamań jarzmowo-szczękowo-oczodołowych.

Materiał i metody

W badaniach wykorzystano klamry NiTi użyte w zespoleniach złamań jarzmowo-szczękowo-oczodołowych wykonane z supersprężystego drutu NiTi SE-508 firmy Euroflex o średnicy 1,1 mm. Morfologię powierzchni próbki wyciętej z klamry wysterylizowanej w autoklawie przed implantacją użytej jako próbka odniesienia i w próbkach z klamry eksplantowanej po dezynfekcji i sterylizacji tlenkiem etylenu obserwowano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Jeol JSM-6480.

Badania odporności korozyjnej klamer NiTi przed i po implantacji przeprowadzono metodami elektrochemicznymi w odpowietrzonym roztworze Ringera (Solutio Ringeri, Fresenius Kabi) o pH z zakresu 6,59÷7,07 (pH-metr CP-101, Elmetron) w warunkach termostatowanych w temperaturze 37°C zgodnie z normą ASTM F2129-08. Badania prowadzono w trójelektrodowym naczyńku elektrochemicznym o pojemności 250 ml. Elektrodę badaną stanowiła klamra NiTi. Przeciwelektrodę zastosowano w postaci siatki Pt o powierzchni 1 dm². Wszystkie wartości mierzonych potencjałów wyznaczone zostały względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK) typu R-20 (Hydrometr). Pomiary potencjału obwodu otwartego (E₀₀) i potencjodynamiczną charakterystykę j=f(E) z szybkością polaryzacji v=1 mV•s⁻¹ rejestrowano stosując zestaw Autolab/PG-STAT 12 firmy ECO CHEMIE sterowany komputerowo.

Badania składu chemicznego w warstwach powierzchniowych próbek przed i po implantacji wykonano przy użyciu wielofunkcyjnego Spektrometru Elektronów PHI5700/660 firmy Physical Electronics z monochromatorem kwarcowym w promieniowaniu Al_{ka} o energii 1486 eV.

Wyniki badań i dyskusja

W badaniach wykorzystano klamry NiTi użyte w zespoleniach złamań jarzmowo-oczodołowych w stanie wysterylizowanym, przed implantacją oraz usunięte z miejsc implantacji po około 6 miesiącach, po radiologicznie potwierdzonym zroście kości. Poniżej, na modelu czaszki pokazano przykładowe zespolenie złamania jarzmowoszczękowo-oczodołowego (RYS. 1) oraz zdjęcie radiologiczne twarzoczaszki wykonane po zespoleniu takiego złamania (RYS. 2) supersprężystymi klamrami NiTi in vivo.

Po około 6 miesiącach, po zroście kości, klamry usunięto z miejsc implantacji, odkażono w 0,5% wodnym roztworze dezynfekcyjnego preparatu Aniosyme DD1 firmy Anios i wysterylizowano w tlenku etylenu w komorze gazoszczelnej w temperaturze 37°C, przy wilgotności względnej 40-60%. Na kolejnych zdjęciach pokazano klamry przed implantacją i po ich usunięciu oraz zdjęcia mikroskopowe wybranych powierzchni klamer. which can be thermally or by stress induced [6]. The NiTi staples applied to internal osteosynthesis in orthopedics and maxillofacial surgery operate usually as the shape memory staples activated by patient body heat. For fixation of cranio-facial bone fractures, the NiTi staples that are superelastic at the room temperature can be used [7].

The investigated NiTi staples were produced at the Institute of Materials Science at the University of Silesia. They were applied to osteosynthesis of craniofacial bone fractures in the clinical experiments carried out by Department of Cranio-Maxillofacial Surgery of Medical University of Silesia in Katowice. The main goal of our studies was the NiTi staples surface state characteristics before implantation and after removing from tissue environment in osteosynthesis of zygomatico-maxillo-orbital fractures.

Material and experiments

In zygomatico-maxillo-orbital fractures osteosynthesis studies, the staples obtained from superelastic NiTi SE-508 Euroflex wires with diameter 1.1 mm were used. The surface morphology of the sample cut out from the staple sterilized in autoclave before implantation that served as a reference sample, and samples from explanted staple after desinfection and sterilization in ethylene oxide, was observed using a scanning electron microscope (Jeol JSM-6480).

Corrosion resistance investigations of the NiTi staples before and after implantation were carried out in the deaerated Ringer solution (Solutio Ringeri, Fresenius Kabi) of pH ranging from 6.59 to 7.07 (CP-101 Elmetron pH-meter) under thermostated conditions at 37°C using electrochemical methods in accordance with ASTM F2129-08. The pH of the solution after electrochemical tests changed in the range of 9.30÷10.36. The measurements were conducted in a three-electrode electrochemical cell with a volume of 250 ml. The working electrode was the NiTi staple. The counter electrode was a Pt mesh (~1 dm²). All measured potentials are referred to the saturated calomel electrode (SCE) of the R-20 type (Hydrometr). The measurements of open circuit potential (E_{OCP}) and potentiodynamic characteristics of j=f(E) at a sweep rate of v=1 mV·s⁻¹ were realized by means of a computer-controlled Autolab/PGSTAT 12 (Eco Chemie). The chemical composition studies of the surface layers of the sample before and after implantation were performed with a Physical Electronics model PHI5700/660 multitechnique Electron Spectrometer equipped with the quartz monochromator, employing the X-ray $AI_{\kappa\alpha}$ radiation with 1486 eV energy.

Results and disscussion

In the presented studies, the NiTi staples were utilized in osteosynthesis of zygomatico-maxillo-orbital fractures in the sterilized state before implantation, and staples removed from tissues after 6 months, when bone osteosyntesis was confirmed by X-ray. Below, on the skull model the exemplary joining of zygomatico-maxillo-orbital fracture is visible (FIG. 1). Beside, one can also see the X-ray photo of craniofacial fragment after fixation all the same fracture by superelastic NiTi staples in vivo is shown in FIG. 2.

After about 6 months, when the bone was knited, the staple was removed from the implantation place and disinfected in aq 0.5% solution of the Aniosyme DD1 disinfecting preparation (Anios), and sterilized in a STERI-VAC5XL gaseous sterilizer using ethylene oxide at 55°C for 45 min.



RYS. 1. Zespolenie klamrami NiTi modelowego złamania jarzmowo-szczękowo-oczodołowego. FIG. 1. NiTi staples used in zygomatico-maxilloorbital fracture joining on the skull model.



RYS. 3. Widok klamer oraz morfologia ich powierzchni przed implantacją (a, b) i po usunięciu z tkanek (c, d).

FIG . 3. Picture of staples and their surface morphologies before implantation (a, b) and after removing from tissues (c, d).



RYS. 5. Potencjodynamiczne krzywe polaryzacji anodowej próbek NiTi przed i po implantacji. FIG. 5. Potentiodynamic curves of the anodic polarization for the NiTi alloy before and after implantation.



RYS. 2. Fragment rentgenogramu twarzoczaszki po zespoleniu złamania jarzmowo-szczękowo-oczodołowego klamrami NiTi.

FIG. 2. Fragment of craniofacial radiogram after NiTi staples fixation of zygomatico-maxillo-orbital fracture.



RYS. 4. Krzywe potencjodynamiczne j=f(E) w skali półlogarytmicznej dla stopu NiTi przed (a) i po implantacji (b).

FIG. 4. Potentiodynamic curves of j=f(E) in the semilogarithmic scale for the NiTi alloy before (a) and after implantation (b).

In FIG. 3, pictures of the staples before implantation and after their removing as well as microphotographs of the chosen staples surfaces, are presented.

Smoother surface that is visible in the microphotograph of the sample cut out from the explanted stample in comparison with the sample surface before implantation at magn. 350x testifies to the proceeding oxidation process of the surface during implantation under the influence of body fluid in the tissue environment.

Electrochemical investigations encompassed the open circuit potential measurement and the potentiodynamic characteristics of the material, which were the base for determination of the corrosion resistance parameters. 31

Bardziej gładka powierzchnia na mikrofotografii próbki wyciętej z klamry eksplantowanej w porównaniu z powierzchnią próbki przed implantacją widoczna przy powiększeniu 350x świadczy o zachodzącym w czasie implantacji procesie utleniania powierzchni pod wpływem oddziaływania płynów ustrojowych w środowisku tkankowym. Pomiary elektrochemiczne obejmowa-

ły pomiar potencjału obwodu otwartego i potencjodynamiczną charakterystykę materiału badań oraz wyznaczenie na ich podstawie parametrów odporności korozyjnej. Cechą charakterystyczną metody potencjału obwodu otwartego jest pomiar różnicy potencjałów bez przykładania potencjału do układu zewnętrznego. Na tej podstawie określano szybkość stabilizacji wartości potencjału pomiędzy elektrodą odniesienia a elektroda badana. Materiał, który charakteryzuje sie bardziej dodatnia wartością ustabilizowanego potencjału obwodu otwartego powinien charakteryzować się większą odpornością korozyjną w badanym środowisku korozyjnym. Wartość

ustabilizowanego potencjału obwodu otwartego wykorzystano jako orientacyjną wartość potencjału korozyjnego. Ocena odporności korozyjnej badanych klamer NiTi przeprowadzona w oparciu o wyniki badań elektrochemicznych wykazała nieznaczną różnicę w wartościach potencjału obwodu otwartego dla próbki przed (E_m=-245±10 mV) i po (Eoo=-298±17 mV) implantacji, która może wynikać z przygotowania powierzchni próbek do badań. Dzięki pomiarowi odpowiedzi elektrody badanej w postaci gestości pradu w funkcji narastającego potencjału otrzymano także wykres j=f(E) w skali półlogarytmicznej (RYS. 4). Uzyskana wartość Ekor wskazuje, kiedy rozpoczną się procesy korozyjne na badanym materiale. W przypadku próbki po implantacji stwierdzono przesunięcie wartości potencjału korozyjnego w kierunku potencjałów katodowych (Ekor=-318±18 mV) w porównaniu z wartością Ekor=-239±20 mV uzyskaną dla próbki przed implantacją. Odpowiadająca potencjałowi korozyjnemu wartość gęstości prądu korozyjnego (jkor) rzędu nA•cm-2 jest wprost proporcjonalna do szybkości zachodzących procesów korozyjnych, lecz nie może być brana pod uwagę jako miara szybkości procesów korozyjnych. Znaczny wzrost gęstości prądowej zaobserwowano od wartości E=603 mV w przypadku próbki przed implantacja i E=440 mV dla próbki po implantacji.

W przypadku próbki po implantacji stwierdzono także przesunięcie wartości potencjału korozyjnego w kierunku potencjałów katodowych (E_{kor}=-318±18 mV) w porównaniu z wartością E_{kor}=-239±20 mV uzyskaną dla próbki przed implantacją. Wartości potencjału korozyjnego nie wpłynęły na wyznaczone wartości potencjału przebicia (Epb) warstewki pasywnej (RYS. 5).

Na krzywych polaryzacji anodowej w obydwu przypadkach obserwuje się zachowanie typowe dla powierzchni pasywnych, z szerokim plateau w zakresie potencjałów od -400 mV do 1200 mV. Widoczne są również wysokie wartości potencjału przebicia, zarówno dla próbki w stanie wyjściowym (E_{pb}=1978±6 mV), jak i po implantacji (E_{pb}=1976±8 mV) (RYS. 5) świadczące o wysokiej odporności korozyjnej badanych klamer. Gwałtowny spadek gęstości prądu anodowego po zmianie kierunku polaryzacji świadczy o słabej korozji wżerowej i repasywacji powierzchni.



RYS. 6. Widma przeglądowe XPS klamry przed implantacją (a) oraz po implantacji (b). FIG. 6. XPS survey spectra of NiTi staple surfaces before (a) and after implantation (b).

A characteristic feature of the open circuit potential method is a difference measurement of the potentials without applying an external potential in the system. On this background the stabilization rate of the potential value between the reference and working electrode was registered. The material characterized by more positive value of the stabilized open circuit potential should be typified by higher corrosion resistance in a tested corrosive medium. The stabilized open circuit potential value served as an approximate corrosion potential value. The corrosion resistance evaluation of the tested NiTi staples was carried

out based on the electrochemical results and it revealed an insignificant difference in the values of open circuit potential for the sample before (E_{OCP}=-245±10 mV) and after (E_{OCP}=-298±17 mV) implantation. Such a difference can result from the preparation of the sample surface for investigations. Thanks owing to the fact that a response of the working electrode was measured in a form of a current density as a function of the rising potential, the j=f(E) curve in the semi-logarithmic scale was also obtained (FIG.4). The obtained E_{cor} value points when corrosive processes start at the tested material. In the case of the sample after implantation it was ascertained that the corrosion potential value is shifted towards cathodic potentials (E_{cor}=-318±18 mV) as compared to the value of E_{cor}=-239±20 mV determined for the sample before implantation. The related to the corrosion potential value - corrosion current density (jcor) of order of magnitude in nA•cm⁻² is directly proportional to the rate of proceeded corrosive processes, but it cannot be taken into account as a measure of these processes. A significant increase in the anodic current density was observed at a value of E=603 mV and E=440 mV in the case of the sample before and after implantation, respectively. It can be stated that the values of the corrosion potential had no effect on the values of breakdown potential of the passive layer (E_{bd}) determined in the potentiodynamic measurements (FIG. 5). In the curves of anodic polarization in both cases a typical behavior for the passive surface is observed with a wide plateau in the range of potentials from -400 mV to 1200 mV. The high values of the breakdown potentials are also observed for both the sample before (E_{bd}=1978±6 mV) and after (E_{bd}=1976±8 mV) implantation what indicates their high corrosion resistance. A violent drop of the anodic current density after a change in the polarization direction proves the weak pitting and repassivation of the surface.

The survey XPS spectra from chemical composition investigation of the surface for samples cut out from passivated and authoclaved staple before implantation, and the sample from explanted staple, oxidized in the organism are shown in FIG. 6. Additional spectra lines (FIG. 6b), for example CI, Ca, N, Na, K, Zn probably come from elements of substances present in the tissue environment of implants. Widma przeglądowe XPS z badań składu chemicznego powierzchni próbki wyciętej z pasywowanej i sterylizowanej klamry przed implantacją i próbki z klamry eksplantowanej, utlenionej w organizmie pokazano na RYSUNKU 6. Dodatkowe linie spektralne (rys.6b) np. Cl, Ca, N, Na, K, Zn, pochodzą prawdopodobnie od pierwiastków wchodzących w skład związków chemicznych tworzących środowisko tkankowe implantu.

Podsumowanie

Przeprowadzone, wstępne badania powierzchni klamer użytych w klinicznych badaniach w zespoleniach złamań jarzmowo-oczodołowych nie wykazały istotnych różnic w morfologii powierzchni i w składzie chemicznym warstw powierzchniowych. Bardziej wygładzona powierzchnia próbek po implantacji wynika z dodatkowej pasywacji powierzchni implantu pod wpływem środowiska tkankowego. Na podstawie przeprowadzonych badań elektrochemicznych stwierdzono, że badane próbki wycięte z klamer przed i po implantacji wykazują wysoką odporność korozyjną. Zarejestrowano wysokie potencjały przebicia zarówno dla próbki w stanie wyjściowym (Epp=1978±6 mV), jak i po implantacji (Epb=1976±8 mV). Na podstawie badań XPS nie stwierdzono istotnych zmian w składzie chemicznym warstw powierzchniowych próbek wyciętych z klamry pasywowanej i sterylizowanej w autoklawie oraz wyciętych z usuniętej z tkanek klamry poddanej odkażaniu i sterylizacji tlenkiem etylenu. Na spektrogramach powierzchni próbek klamry eksplantowanej stwierdzono obecność dodatkowych, bardzo słabych linii spektralnych od pierwiastków występujacych w związkach chemicznych wchodzących w skład środowiska tkankowego implantu. Brak linii spektralnych od niklu świadczy o właściwie spasywowanej powierzchni implantów i możliwości ich bezpiecznego stosowania. W okresie implantacji nie stwierdzono również żadnych niepożądanych reakcji organizmu na wszczepione implanty.

Summary

The performed preliminary investigationss of the staples surface used in the clinical tests in osteosynthesis of zygomatico-maxillo-orbital fractures did not show any significant difference in surface morphology and chemical composition of the surface layers before and after implantation. Smoother surface of the samples after implantation resulted from the additional passivation of the implant surface under the influence of tissue environment. On the basis of the carried out electrochemical investigations it was ascertained that the tested samples cut out from the staples before and after implantation show high corrosion resistance. The high breakdown potentials were registered for the sample in the initial state (E_{bd}=1978±6 mV) as well as after implantation (E_{bd}=1976±8 mV). Based on the XPS measurements no significant change in the chemical composition of the surface layers was found for the samples cut out from the passivated and sterilized in autoclave staple, and from the staple removed from the tissues being disinfected and sterilized with ethylene oxide. The spectrogram of the sample surface for the explanted staple revealed the presence of the additional very weak spectral lines of elements contained in compounds that formed the tissue environment of the implant. A lack of the spectral lines of nickel confirmed that the surface of tested implants was properly passivated as well as a possibility of safe applications of the implants. It was also ascertained that during implantation no undesirable organism reaction for the implanted NiTi stamples took place.

Piśmiennictwo

[1] L. G. Machado, M. A. Savi., Medical applications of shape memory alloys. Brazilian Journal of Medical and Biological Research 36 (2003) 683-691.

[2] J. Drugacz, Z. Lekston, H. Morawiec, K. Januszewski., Use of TiNiCo Shape Memory Clamps in the Surgical Treatment of Mandibular Fractures. J. Oral Maxillofacial Surgery 53 (1995) 665-701.

[3] Z. Laster, A. D. MacBean, P. R. Ayliffe, L. C. Nawlands., Fixation of a frontozygomatic Fracture with a shape-memory staple. Brit. J. of Oral and Maxillofac. Surg. 39 (2001) 324-325.

[4] S. A. Shabalovskaya., Surface corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material. Biomed. Mater. Eng. 12 (2002) 69-109.

[5] P. Filip, J. Lausmma, J. Musialek, K. Mazanec. Structure and surface of NiTi human implants. Biomaterials 22 (2001) 2131-2138.

References

[6] K. Otsuka., X. Ren. Physical metalurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. Progr. Mat. Sci. 50 (2005) 511-678.

[7] Z. Lekston, M. Jędrusik-Pawłowska, T. Cieślik, J. Drugacz. Superelastic NiTi Staples for Fixation of Face Bone Fractures. Engineering of Biomaterials. No. 89-91, vol. XII (2009) 42-46.

.

ZMIANY STRUKTURY I WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI TERPOLIMERÓW Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU WYWOŁANYCH W PROCESIE OTRZYMYWANIA IMPLANTÓW METODĄ WTRYSKU ORAZ ICH STERYLIZACJI

Anna Jaros^{1*}, Zuzanna Student¹, Katarzyna Jelonek², Michał Sobota², Katarzyna Gębarowska², Janusz Kasperczyk^{1,2}, Piotr Dobrzyński², Anna Smola²

 ¹ Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej w Sosnowcu, Katedra i Zakład Biofarmacji, ul. Narcyzów 1 41-200 Sosnowiec, Polska
 ² Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych, Polska Akademia Nauk,

ul M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze, Polska

* E-MAIL: DYLANKA@WP.PL

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu formowania implantów polimerowych metoda wtrysku oraz ich sterylizacji wiązką elektronów na zmiany struktury i właściwości termicznych trzech różnych terpolimerów LL-laktydu, glikolidu i węglanu trimetylenu z pamięcią kształtu. Polimery charakteryzowano wykorzystując analizę DSC (właściwości termiczne), GPC (masy cząsteczkowe) i 1H NMR (skład i mikrostruktura). Badano materiał wyjściowy po syntezie, uformowane metodą wtrysku matryce polimerowe, sterylne matryce polimerowe i materiał sterylny nie przetworzony. Oceniono przydatność wybranych metod przetwarzania do zastosowania w produkcji biozgodnych implantów polimerowych. Zauważono wpływ stosowanych metod przetwórstwa na badane własności polimerów.

Słowa kluczowe: terpolimery, wtrysk, sterylizacja, implant, polimery z pamięcią kształtu

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 34-39]

Wprowadzenie

Biozgodne polimery degradowalne z efektem pamięci kształtu są materiałami bardzo obiecującymi do wykonania narzędzi stosowanych w medycynie takich jak samorozprężające stenty, samozaciskowe klamry, szpilki chirurgiczne i mogą w wielu przypadkach z powodzeniem zastąpić dotychczas stosowane implanty ze stopów metalicznych [1,2].

Tego typu materiały wielofunkcyjne są szczególnie przydatne do celów krótkoterminowej małoinwazyjnej chirurgii tkankowej, ponieważ ich zastosowanie pozwala wyeliminować konieczność dodatkowego zabiegu chirurgicznego celem usunięcia implantu, co ma miejsce w wypadku stosowania implantów metalicznych [3,4,5]. Umiejscowienie implantu w postaci zdeformowanej (kształt tymczasowy o minimalnych wymiarach) i przyjęcie przez niego, po upływie zdefiniowanego okresu czasu (sekundy, minuty), lub na skutek przyłożonego bodźca, poprzez ekspansję, kształtu

CHANGES OF THE STRUCTURE AND SELECTED PROPERTIES OF SHAPE MEMORY TERPOLYMERS INDUCED BY INJECTION MOULDING METHOD MANUFACTURING PROCESS AND IMPLANTS STERILIZATION

Anna Jaros^{1*}, Zuzanna Student¹, Katarzyna Jelonek², Michał Sobota², Katarzyna Gębarowska², Janusz Kasperczyk^{1,2}, Piotr Dobrzyński², Anna Smola²

¹MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA, KATOWICE, THE SCHOOL OF PHARMACY AND DIVISION OF LABORATORY MEDICINE IN SOSNOWIEC, DEPARTMENT OF BIOPHARMACY, 1 NARCYZW STREET, 41-200 SOSNOWIEC, POLSKA ² CENTRE OF POLYMER AND CARBON MATERIALS, POLISH ACADEMY OF SCIENCES, 34 M.SKŁODOWSKIEJ-CURIE STREET, 41-819 ZABRZE, POLSKA * E-MAIL: DYLANKA@WP.PL

Abstract

In the present work the result of obtaining implants by injection moulding method and their high energy electron beam sterilization was presented. Changes of microstructure and thermal properties were observed. Three different terpolymers were characterized by using DSC, GPC and 1H NMR method. Raw material and polymer matrices before and after sterilization were examined. Application of this processing method for production of biocompatible and biodegradable shape memory polymer matrices production was estimated. An impact of applied method on tested polymer property was noticed.

Keywords: terpolymer, injection moulding, shape memory polymers, sterilization

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 34-39]

Introduction

Biocompatible degradable shape memory polymers are very interesting materials, which can be used for production of medical devices, e.g. self-expandable stents, self-clenching clips, surgical pins. In many cases they are promising candidates for replacement of commonly used implants made of metalilc alloys [1,2].

These types of multifunctional implants are especially useful in the case of short-term, noninvasive surgical applications, because they eliminate the necessity of implant removal and additional surgery [3,4,5]. The incorporation of implant into the body in the form of small-sized temporary shape, whose recovery to the permanent shape occurs after predetermined time (seconds, minutes) and is induced by external stimulus, could minimize the surgical impact inside the human organism [3,4,6]. Material resorption after the period required for complete medical treatment (from 1 to several months) allows to prevent from long-term cell response and other undesired body-implant interactions [7]. trwałego, spełniającego zadania lecznicze, ograniczałoby do minimum ingerencję chirurgiczną w organizmie człowieka [3,4,6]. Po okresie potrzebnym do wyleczenia zmiany chorobowej (od 1 do kilku miesięcy), materiał taki, po spełnieniu swojej funkcji, ulegałby resorpcji co zapobiegałoby długotrwałej odpowiedzi komórkowej i innym późniejszym niepożądanym interakcjom organizm-implant [7].

Syntetyczne materiały, będące substancjami obcymi dla ludzkiego organizmu muszą spełnić podstawowe kryterium biokompatybilności, by zostać zakwalifikowanymi do stosowania in vivo. Muszą być praktycznie nietoksyczne przez cały okres kontaktu z tkankami, nie wpływać negatywnie na komórki krwi i tkanek, nie wywoływać stanu zapalnego ani alergii, ani być kancerogenne czy mutagenne. Podczas badań nad biokompatybilnymi materiałami z pamięcią kształtu należy zdawać sobie sprawe, że ich produkcja w dużej skali niesie często ze sobą brak możliwości lub znaczne utrudnienie w całkowitym usunięciu minimalnych ilości różnych związków chemicznych występujących w gotowym wyrobie takich jak: nieprzereagowane monomery, inicjatory, rozpuszczalniki, uboczne produkty reakcji, plastyfikatory. Śladowe ilości takich małocząsteczkowych związków są uwalniane do organizmu z implantu i działają toksycznie na organizm pacjenta oraz powodują stan zapalny w miejscu implantacji [1,8]. Dlatego też w trakcie projektowania metody syntezy i składu takiego materiału należy z założenia unikać stosowania komponentów o dużej toksyczności.

Ważne więc by nowy materiał uznany w pierwszych etapach badań za biozgodny, nie zmienił swej struktury podczas przetwórstwa oraz sterylizacji [4,8,9].

Prawidłowe zaprojektowanie biozgodnego implantu do umiejscowienia w tkankach organizmów żywych jest skomplikowane i wymaga odpowiedniego wyboru metody przetwórczej i sterylizacji, charakterystyki docelowej tkanki, w której ma być umiejscowiony i dopasowania do niej właściwości mechanicznych implantu. Bardzo ważny jest też wybór rodzaju materiału z którego ma być wykonany implant oraz jego projektowany kształt, tak by odznaczał się właściwościami mechanicznymi pozwalającymi mu pełnić zaplanowaną funkcję w miejscu implantacji [9]. Szczególne problemy nasuwa wytwarzanie implantów z biodegradowalnych poliestrów alifatycznych, które są silnie narażone na degradację na skutek działania różnych czynników m.in.: wysokich temperatur, wiązki promieniowania lub wilgoci w procesie przetwórstwa i sterylizacji.

Wśród wielu materiałów polimerowych z pamięcią kształtu projektowanych do zastosowań w medycynie, bodźcem wyzwalającym zmianę kształtu z tymczasowego do trwałego jest temperatura. Najczęściej funkcję molekularnych przełączników pełnią T_g lub T_m segmentów elastycznych w polimerach termoplastycznych. Powrót do kształtu trwałego z tymczasowego następuje po podgrzaniu powyżej tychże temperatur. W celu zaprojektowania materiału charakteryzującego się powrotem do kształtu trwałego po zaimplantowaniu do organizmu należy ustalić wartość temperatury przełączania jak najbliżej temperatury ludzkiego ciała [4,5].

Polimerowe implanty do celów biomedycznych są głównie otrzymywane poprzez wtrysk, prasowanie, wylewanie z roztworu. Żadna z tych metod nie jest pozbawiona wad. Ze względu na powtarzalność procesu i możliwość otrzymywania różnorodnych, zależnych od formy, kształtów w niniejszej pracy do otrzymania implantu zastosowano metodę wtrysku [10].

Synthetic materials must be completely biocompatible for in vivo applications. They must be practically non-toxic for tissues during the whole time of treatment; cannot be mutagenic nor carcinogenic, or have negative impact on blood cells and tissues, cause allergy or inflammatory reaction. The studies on biocompatible shape memory materials reveal some problems concerning large-scale synthesis due to impossibility or difficulties with complete removal of chemical compounds from the final products e.g. unreacted monomers, initiators of polymerization reaction, solvents, by-products or plasticizers. Trace amounts of these low-molecular compounds, which are released from polymer implant to organism have toxic effect and can induce inflammatory response in the implantation site [1,8]. Thus, avoiding the use of highly toxic components should be taken into account while designing of synthesis method and material composition.

Moreover, biocompatible material should not change its features during processing and sterilization [4,8,9].

Development of biocompatible implant is very complicated and requires fulfilling some conditions as: appropriate method of processing and sterilization, characterization of target tissue, where the implant will be placed and adjusting the polymer mechanical features to the tissue properties. Selection of polymer for implant formation as well as designing its shape are especially important, because the implant should posses the mechanical features suitable for the planned application at the implantation site [9]. Production of implants from biodegradable aliphatic polyesters is especially difficult due to susceptibility to factors that can occur during processing and sterilization, such as high temperature, radiation beam or moisture.

Among shape memory polymers for medical applications, temperature is the most common stimulus that induces transition from temporary to permanent shape. Usually T_g or T_m of elastic segments acts as molecular switch in thermoplastic polymers. Regaining the permanent shape from temporary deformation occurs after heating above this temperature. In designing of a material which recovers its permanent shape after implantation into human body the most necessary is to set its switching temperature to be close to 37°C [4,5].

Polymeric implants for biomedical applications are mainly obtained by injection molding, compression and solvent casting method. None of this method is perfect. The injection method was applied in this study due to its repeatability, and large diversity of implant shapes that can be obtained with the use of proper mould [10].

It is also important to choose the most appropriate sterilization method of the final product. The commonly used sterilization methods of polymeric materials are: sterilization with heat moisture, heating above 180°C, β or γ irradiation, plasma or ethylene oxide sterilization [10]. Selection of the sterilization method depends on the kind of material used for implant production. High-energy electron beam radiation was used for sterilization of the moulded matrices in this study.

The aim of this paper was to analyse the influence of implant processing and sterilization method on composition, structure, thermal properties and molecular weight of three kinds of biodegradable shape memory terpolymers. Injection moulding and high-energy electron beam radiation were applied for production of biocompatible polymer implants with shape memory properties.

Rodzaj	Komora Extrusi	a wytłaczarki on chamber	Ir	chine	Forma mould	
Type of material	Temp [°C]	obroty/min RPM	Temp[°C]	Ciśnienie wtrysku Injection Pressure [bar]	Czas wtrysku Injection Time [sek]	Temp [°C]
MAT 1	120	150	120	400	3	60
MAT 2	120	150	120	400	3	70
MAT 3	140	150	140	400	3	85

Po wyprodukowaniu pożądanego wyrobu, należy wybrać odpowiedni sposób jego sterylizacji. Najczęstszymi metodami sterylizacji materiałów polimerowych jest sterylizacja parą wodną, ogrzewanie w temperaturach wyższych niż 180°C, sterylizacja promieniowaniem beta lub gamma, sterylizacja plazmowa oraz sterylizacja z zastosowaniem gazowego tlenku etylenu [10]. Wybór odpowiedniej metody sterylizacji zależy od materiału, z którego wytworzony jest dany wyrób. Do celów sterylizacji w niniejszej pracy użyto wiązki elektronów.

Celem pracy była ocena wpływu metody formowania implantu i sterylizacji na zmiany składu, struktury, właściwości termicznych i mas cząsteczkowych trzech różnych biodegradowalnych terpolimerów z pamięcią kształtu . Oceniono przydatność metody wtrysku oraz sterylizacij wysokoenergetyczną wiązką elektronów do zastosowania w produkcji biozgodnych implantów polimerowych.

Materials and methods

The investigations were conducted on 3 different shape memory terpolymers, synthesized at the Centre of Polymer and Carbon Materials, Polish Academy of Sciences in Zabrze: MAT 1: P (LA: GA: TMC) 75: 13: 12; MAT 2: P (LA: GA: TMC) 76: 12: 12; MAT 3: P (LA: GA: TMC) 67: 9: 23 (TABLE 2, lines 1, 5, 9). Matrices were obtained by injection moulding method (Thermo Haake MiniLab extruder and MiniJet mini injection moulder). Before injection, polymers were dried at 21°C, 80 mbar for 24 h. Temperature of the process for each kind of the polymer was assigned according to the DSC thermograms. The material was melted using extruder equipped withdouble co-rotating screws, and then collected in MiniJet cylinder. The next step was the injection of the polymer from cylinder to 4 identical moulds.

TABELA 2. Charakterystyka badanych materiałów (a - wyniki badań 1HNMR, b - z badań GPC, c - z badań DSC). TABLE 2. Characteristic of the tested materials (a - results 1 HNMR, b - test GPC, c - test DSC).

Nr wiersza w tabeli No row in the table	Rodzaj materiału Type of material		Composition ^a [mol%]	Mn ⁵ (kDa)	PDI ⁵	Tg (°C) °	Long L block ^a	Long G block ª	Long T block ª
1		materiał po syntezie raw material	LA75: GA13: TMC12	48,8	2	49	4,59	1,01	1,68
2	MAT1	materiał po syntezie i sterylizacji material after synthesis and sterilization	LA75: GA13: TMC12	38,8	2,04	48	4,54	1,02	1,36
3		matryca polimerowa polymer matrix	LA75: GA13: TMC12	-	1,96	48	3,8	1	1,36
4		sterylna matryca polimerowa sterile polymer matrix polymer	LA76: GA12: TMC12	39,9	2,12	47	3,06	1,02	1,24
5		materiał po syntezie raw material	LA76: GA12: TMC12	43,3	1,94	48	3,34	0,99	1,55
6	MATO	materiał po syntezie i sterylizacji /material after synthesis and steriliza- tion	LA74: GA12: TMC14	35,3	2,08	47	4,31	0,99	1,19
7	1017412	matryca polimerowa polymer matrix	LA74: GA11: TMC15	42,9	1,95	46	3,74	1,01	1,2
8		sterylna matryca polimerowa sterile polymer matrix polymer	LA74: GA11: TMC15	37,6	1,94	46	3,32	0,98	1,32
9		materiał po syntezie raw material	LA67: GA09: TMC23	36,5	1,95	47	3,5	0,93	18,57
10	MATS	materiał po syntezie i sterylizacji material after synthesis and sterilization	LA67: GA09: TMC23	31,3	1,98	46	5,37	1,05	9,73
11	IVIAT3	matryca polimerowa polymer matrix	LA65: GA09: TMC27	34,6	2,13	43	5,92	1,03	12,66
12		sterylna matryca polimerowa sterile polymer matrix polymer	LA59: GA08: TMC34	30,6	2,06	43	4,4	1,02	8,88

MATERIALS

Materiały i metody

Badania przeprowadzono na 3 różnych materiałach polimerowych z pamięcią kształtu otrzymanych w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrzu o następującym składzie: MAT 1: P(LA: GA:TMC) 75:13:12; MAT 2: P(LA:GA:TMC) 76:12:12; MAT 3: P(LA:GA:TMC) 67:9:23 (TABELA 2, wiersze 1,5,9). Terpolimery formowano metodą wtrysku w wytłaczarkowtryskarce ślimakowej firmy Thermo Haake MiniLab. Przed wtryskiem polimer suszono w 21°C, 80 mbar przez 24 h. Warunki temperaturowe procesu dla każdego z polimerów wyznaczono na podstawie termogramów DSC materiałów po syntezie. W komorze wytłaczarki materiał uplastyczniono za pomocą dwóch współbieżnych ślimaków, a następnie zbierano plastyczny materiał do cylindra. Kolejnym etapem cyklu był wtrysk materiału z cylindra do 4 identycznych form. Następnie formy schładzano do uzyskania przez materiał temperatury 21,5°C. Proces wytłaczania i wtrysku poszczególnych próbek przebiegał w warunkach podanych w poniższej tabeli (TABELA 1). Otrzymane matryce polimerowe miały kształt okrągły o średnicy 9,9 mm, grubości 1 mm i masie 0,1 q.

Każdy wyrób pakowano hermetycznie. Część otrzymanych z MAT 1, MAT 2 i MAT 3 matryc polimerowych wysłano w celu sterylizacji. Implanty sterylizowano wiązką elektronów wytworzonych w akceleratorze Elektronika 10/10. Energia wiązki elektronów zastosowanych do sterylizacji wynosiła 10 MeV. Wyroby zostały poddane działaniu dawki 25 kGy.

Skład i budowę łańcuchów badanych polimerów wyznaczono na podstawie widm ¹H NMR otrzymanych w spektrometrze o wysokiej rozdzielczości 600Mz BRUKER Ultrashield Avance II w roztworze osuszonego DMSO-d6 w temperaturze 80°C, stosując TMS jako standard wewnętrzny. Za pomocą aparatu do chromatografii żelowej GPC Viscotek RImax (kolumny: Viscotek 3580, temp 35°C, faza ruchoma: chloroform o przepływie równym 1 ml/min, detektor refrakcyjny) oznaczono średnią liczbową masę cząsteczkową (M_n), wagowo średnią masę cząsteczkową (M_w) oraz rozrzut mas cząsteczkowych (PDI) próbek przed i po przetwórstwie oraz po sterylizacji. Analizę termiczną przeprowadzono z użyciem kalorymetru różnicowego DSC 2010 (TA Instruments).

Wyniki i dyskusja

Nieprzetworzone polimery MAT 1 i MAT 2 (TABELA 2 wiersz nr 1 i 5) to materiały wyjściowe o bardzo zbliżonym do siebie udziale procentowym poszczególnych komonomerów, oraz średnich długościach bloków glikolidylowych oraz węglanowych. Natomiast wyjściowy MAT3 (TABELA 2 wiersz 9) syntetyzowany z udziałem oligomeru TMC charakteryzował się zmniejszonym udziałem procentowym laktydu i glikolidu w porównaniu do MAT 1 i MAT 2. Długie bloki węglanowe obserwowane w MAT3 są skutkiem zasto-sowania oligo-TMC w procesie syntezy.

W procesie przetwarzania wszystkich 3 materiałów polimerowych za pomocą wytłaczarko-wtryskarki ślimakowej otrzymano okrągłe matryce polimerowe, które następnie charakteryzowano (TABELA 2 wiersze: 3,7,11). W przypadku wszystkich trzech materiałów, na skutek tej metody przetwórczej zaobserwowano spadek temperatury zeszklenia, bardzo nieznaczny w przypadku MAT 1, największy dla MAT 3. Badanie GPC wykazało bardzo niewielki spadek mas molowych dla wszystkich badanych próbek. Obliczone na podstawie widma ¹H NMR składy procentowe komonomerów w terpolimerach nie uległy zmianie dla MAT1, zmieniły się nieznacznie dla MAT2 i MAT3. Obserwowano procentowy spadek zawartości podjednostek laktydylowych Then, the moulds were cooled, until the temperature of the material reached 21.5°C. Extrusion and injection process of each sample was specified in the table presented below (TABLE 1). The obtained polymeric matrices characterized round shape with a diameter of 9.9 mm, thickness 1 mm and a weight of 0.1 g.

All devices were hermetically packed. Some of the obtained from MAT 1, MAT, 2 and 3 matrices were sterilized by highly accelerated electron beam radiation, generated in Elektronika 10/10 accelerator. Electron beam energy was 10 MeV with dose of 25 kGy.

Composition and structure of polymer chains were investigated on the basis of ¹H NMR spectra recorded on high-resolution 600MHzBRUKER Ultrashield Avance II spectromether at 80°C using TMS as internal standard. DMSO-d6 was used as a solvent. The number average molecular weight (M_n), the weight average molecular weight (M_w) and molecular dispersion (PDI) of samples before and after processing as well as after sterilization were determined by means of GPC chromatography (GPC Viscotek Rimax, column: Viscotek 3580, 35°C, mobile phase: chloroform equal flow to 1 ml/min,refractive index detector). Thermal analysis was made using differential scanning calorimeter DSC 2010 (TA Instruments).

Results and discussion

Polymeric materials MAT1 and MAT2 (TABLE 2 line no 1 and 5) had very similar comonomer molar content before processing, and contribution of long glycolidyl and carbonyl blocks. The third polymer MAT3; (TABLE 2 line 9), synthesized in two-stage method, involving olygomer-TMC (o-TMC) had reduced percentage of lactydyl and glycolidyl units compared to MAT1 MAT 2. Long carbonate blocks observed in MAT3 are the result of application of oligo-TMC during the synthesis. In the processing of all the 3 polymer materials using exctrusion and injection moulding instrument, round polymeric matrices were obtained, which then were characterized (TABLE 2 lines: 3, 7, 11). For all of the three materials, the decrease of glass transition temperature was indicated as a result of injection method. The change was very small for MAT 1 and the largest for MAT 3. The GPC analysis showed a little decrease of molecular weight for all the samples. Comonomer units' ratio in terpolymers, calculated from ¹H NMR spectrum did not change for MAT1 and changed slightly in the case of the MAT3 and MAT2. The observed decrease of lactydyl units in polymer chains, with an increase of the average length of LL long blocks may be caused by the fact that short random sequences undergo faster degradation under the high temperature of injection, than the long LL blocks. The smallest difference was observed in parameters that describe the contribution of the glycolidyl units in polymer chain. The decrease of the average length of carbonate blocks was noticed for all the samples. The obtained results lead to conclusion that the conditions of injection moulding process caused slight changes in properties of tested materials, probably resulted from their degradation.

Sterilization had much greater impact on polymer material than the processing method. The impact of the high electron beam sterilization on unprocessed material and on polymer matrix (TABLE 2 line 2, 4, 6, 8, 10, 12) was compared. There was a decrease in molecular mass for all the terpolymers. Interestingly, in the case of material 1 and 2 some higher decrease in Mn was observed for sterilized raw material than for sterile polymer matrix. Probably degradation caused by implant electron beam depends on a density of the material. This effect was not observed in MAT3, because more proc-

w łańcuchach polimerów, przy jednoczesnym wzroście wartości średniej długości bloków LL. Najprawdopodobniej świadczy to o tym, że w wysokotemperaturowej metodzie wtrysku najbardziej narażone na degradację są sekwencje mieszane i krótkie bloki LL, a bardziej odporne są długie bloki LL. Najmniejsza zmiana obserwowana jest wśród parametrów opisujących udział podjednostek glikolidylowych w łańcuchu. Zaobserwowano dla wszystkich materiałów spadek średniej długości bloków węglanowych. Analizując wyniki można dojść do wniosku, że warunki zastosowane podczas prasowania wtryskowego spowodowały nieznaczne zmiany we właściwościach badanych materiałów najprawdopodobniej na skutek degradacji.

Sterylizacja miała znacznie większy wpływ na materiał polimerowy od metody przetwórstwa. Porównywano wpływ sterylizacji na implanty i materiał wyjściowy po syntezie (TABELA 2 wiersz 2,4,6,8,10,12). Zaobserwowano spadki mas cząsteczkowych dla wszystkich badanych polimerów. Co ciekawe dla materiału 1 i 2 zaobserwowano troszkę wyższy spadek M_n dla sterylizowanego wyjściowego materiału tuż po syntezie, niż dla sterylizacji matrycy polimerowej. Najprawdopodobniej degradacja na skutek wysokoenergetycznej wiązki elektronów zależna jest od gęstości upakowania materiału. Zależność ta nie występuje w przypadku MAT3 gdzie sterylna matryca polimerowa, bardziej przetworzona, ma niższą masę cząsteczkową. W badaniach skutków sterylizacji zauważono również spadek Tg. Dla sterylnej matrycy polimerowej MAT3, względem niesterylnego materiału po syntezie MAT 3 jest to spadek Tg az o 4°C. Na skutek sterylizacji h EB w mikrostrukturze badanych terpolimerów zaobserwowano: spadek średniej długości bloków węglanowych w polimerze, wzrost średniej długości bloków laktydylowych, mały wpływ na średnie długości bloków glikolidylowych. Wzrost średniej długości bloków LL, przy spadku ogólnej zawartości procentowej podjednostek laktydylowych i spadku masy cząsteczkowej terpolimeru, może świadczyć o silniejszym wpływie stosowanej metody sterylizacji na krótkie bloki laktydylowe i większej odporności dłuższych bloków laktydylowych. Natomiast spadek średniej długości bloków węglanowych przy wzroście ogólnej procentowej zawartości węglanu w terpolimerze i spadku całkowitej masy cząsteczkowej (MAT 3 i MAT 2) świadczy o wrażliwości wiazań w długich blokach węglanowych na działanie sterylizacji wiązką elektronów. Wydaje się, że proces przetwórstwa i sterylizacji miał mały wpływ na komonomery glikolidylowe w terpolimerze gdyż obserwujemy zarówno nieznaczne zmiany średniej długości bloków glikolidylowych jak i ogólnej zawartości procentowej podjednostki glikolidylowej w łańcuchach terpolimeru.

Podsumowując, sterylne matryce polimerowe dla 3 różnych terpolimerów miały zmniejszone T_g względem nieprzetworzonych materiałów wyjściowych rzędu 2-4°C i masy cząsteczkowe mniejsze średnio o 7kDa.

Formowanie implantów metodą wtrysku jest procesem cyklicznym. W procesie przetwórstwa alifatycznych poliestrów konieczne jest, co pewien okres czasu, całkowite usuwanie resztek stopionego materiału z komory wytłaczarki, ponieważ zbyt długie przetrzymywanie terpolimerów w temp. 120°C ma negatywny wpływ na ich budowę przyspieszając degradację. Na skutek tego dochodzi do znacznych strat surowca w procesie wtrysku badanych terpolimerów. Kolejnym etapem badań powinno być sprawdzenie wpływu czy występują różnice właściwości pomiędzy poszczególnymi seriami otrzymywanych matryc polimerowych, a zatem czy istnieje wpływ kilkusekundowej różnicy czasu pobytu materiału w temp. 120°C w wytłaczarkowtryskace (od napełnienia komory wytłaczarki do napełnienia formy) na takie parametry jak M_n i T_g .

essed, sterile polymer matrix had lower molecular weight. Analysis of sterilization effects on all the three terpolymers showed the T_q decrease. The biggest change between non sterile, unprocessed material and sterile polymer matrix was determined for MAT 3 (from 47°C to 43°C). h EB sterilization caused changes in microstructure: the decrease of the average length of carbonate blocks, increase of the average length of lactidyl blocks and low impact on the average length of glycolidyl blocks. The increase of the average length of LL blocks with decrease of the overall percentage of lactidyl units and molecular weight in terpolymer might confirm stronger impact of sterilization method on short lactidyl blocks and higher stability of long lactidyl blocks. The decrease of the average length of carbonate blocks with the growth of carbonate units content in the terpolymer and decrease of molecular weight (MAT 3 and MAT 2) indicates sensitivity of bonds in long carbonate blocks to hEB sterilization. It seems that the processing and sterilization had little impact on glycolidyl comonomer, because we observed slight changes of the average length of glycolidyl blocks and glycolidyl units content in terpolymer chain.

To sum up, 3 different sterile terpolymer matrices had their $T_g 2-4^{\circ}C$ lower and average 7kDa smaller molecular weights, comparing to raw materials.

Injection moulding of implants is a cyclic process. Periodical complete removal of material from extruder is necessary in the case of aliphatic polyesters because prolonged impact of the high temperature of 120 ° C accelerate their degradation. That causes significant loss of material.

Therefore, the next step should be analysis whether there are differences between the first and the last obtained polymer matrices. Answering the question if the time difference between filling extruder chamber and forms (less than 2 minutes) influences such parameters as M_n and T_g , which would be very helpful for processing method optimization.

Conclusions

Injection moulding is processing method that allows to generate terpolymer implants with identical dimensions and masses. Unfortunately, the process causes changes in the microstructure of the materials. This fact must be taken into account when designing implants for medical use, because those changes may have a significant impact on in vivo polymer matrice degradation. Despite its influence on the test materials, injection moulding seems to be an optimal method of forming biodegradable polymeric medical devices of different shapes.

The high energy electron beam method of sterilization induced terpolymers degradation and decreased their molecular weight. Despite of the influence on the test materials, the h EB sterilization appears to be a good method of biodegradable polymeric materials sterilization. It allows to obtain sterile polymer matrices, ready for implantation to living organism. However, it seems to be reasonable to check the impact of other low-temperature sterilisation methods such as gamma irradiation or ethylene oxide sterilization on the tested shape memory polymer materials.

Designing of shape memory devices for the use in the human body requires precise adjustment of the glass transition temperature near 36,6 °C, and degradation rate adequate for fullfilling their mechanical purpose on the implantation site. Changes observed in processing of the tested shape memory polymers should be taken into account in producing of matrices for medical applications.

Wnioski

Prasowanie wtryskowe jest procesem produkcyjnym umożliwiającym formowanie implantów polimerowych z badanych terpolimerów z dużą powtarzalnością ich wymiarów i mas. Niestety jest procesem powodującym zmiany w strukturze materiału, których powstawanie trzeba uwzględnić podczas projektowania implantów do zastosowania w medycynie. Zmiany te mogą mieć istotny wpływ na przebieg procesu degradacji matryc polimerowych w organizmie. Pomimo swojego wpływu na badane materiały, prasowanie wtryskowe wydaje się optymalną metodą formowania z biodegradowalnych materiałów polimerowych z pamięcią kształtu wyrobów medycznych o skomplikowanych kształtach.

Metoda sterylizacji wiązką elektronów o wysokiej energii miała swój wpływ na badane materiały, a w szczególności na ich masy cząsteczkowe, który uległy znacznemu zmniejszeniu na skutek degradacji. Mimo swojego wpływu na badane materiały, sterylizacja ta wydaje się być dobrą metodą sterylizacji biodegradowalnych materiałów polimerowych i pozwala na otrzymanie produktów jałowych, gotowych do wszczepienia do żywego organizmu. Jednakże wydaje się być sensownym sprawdzenie wpływu innych niskotemperaturowych metod sterylizacji takich jak promieniowanie gamma czy sterylizacja tlenkiem etylenu na badane materiały polimerowe z pamięcią kształtu.

Zaobserwowane w procesie przetwórstwa i sterylizacji terpolimerów z pamięcią kształtu zmiany, zwłaszcza spadek temperatury Tg, powinny zostać wzięte pod uwagę w procesie projektowania materiałów z pamięcią kształtu do zastosowań medycznych. Bardzo ważne jest by temperatura T_g w takich materiałach była ściśle ustalona i bliska temperaturze ciała ludzkiego, a proces degradacji przebiegał w tempie umożliwiającym spełnienie implantom zadanych im funkcji mechanicznych w miejscu wszczepienia.

Podziękowania

Pracę wykonano w ramach projektu rozwojowego "Polimerowe Chirurgiczne Systemy resorbowalne z Pamięcią Kształtu" POIG UDA 01-03-123/08-00 współfinansowanego przez Unię Europejską, Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego.

Piśmiennictwo

References

[1] F. El Feninat, G. Laroche, M. Fiset, D. Mantovani.: Shape Memory Materials for Biomedical Applications [Review], Adv. Eng. Mater, vol. 4, no. 3, (2002) 91–104.

[2] Venkatraman S.S. et al.: Biodegradable stents with elastic memory, Biomaterials. 27 (2006) 1573–1578.

[3] Ratna D., Karger-Kocsis J.: Recent advances in shape memory polymers and composites: a review. J. Mater. Sci.43 (2008), 254-269.

[4] Lendlein A., Kelch S.:Shape memory polymers, Angew. Chem. Int. Ed., 41 (2002) 2034. –2057.

[5] Zini E., Scandola M., Dobrzynski P., Kasperczyk J., Bero M.: Shape Memory Behavior of Novel (L-Lactide-Glycolide-Trimethylene Carbonate) Terpolymers, Biomacromolecules, 8 (2007), 3661-3667.

[6] Behl M., Lendlein A.: Shape-memory polymers, Mater. Today, 10 (4) (2007) 20-28.

[7] Vert M.: Polymeric biomaterials: strategies of the past vs. strategies of the future, Polym. Sci. 32 (2007) 755-761.

[8] Williams D.F Definitions in biomaterials. Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials. Chester, England, March 3-5Elsevier Amsterdam, 1986, 4.

[9] Lisa Pruitt, Jevan Furmanski, Polymeric Biomaterials for Loadbearing Medical Devices, JOM, 2009, September, 61 (9).

[10] Błażewicz S, Stoch S. Biomateriały. Warszawa: Akademicka Oficyna Wydawnicza Exit;2003: 5-11, 257-288, 301-305, 425-429.

Acknowledgments

.

This study has been financially supported by MEMSTENT (Grant No: UDA-POIG.01.03.01-00-123/08-03).

ODPORNOŚĆ NA KOROZJĘ NANOKRYSTALICZNEGO TYTANU DO ZASTOSOWAŃ BIOMEDYCZNYCH

Ewa Ura-Bińczyk, Halina Garbacz*, Małgorzata Lewandowska

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa * e-mail: haga@inmat.pw.edu.pl

Streszczenie

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu rozdrobnienia ziarna na odporność na korozję w sztucznym płynie ustrojowym (SBF) komercyjnego tytanu Grade 2. Badaniom podano tytan w stanie wyjściowym o strukturze mikrometrycznej (µ-Ti) i po procesie hydroekstruzji o strukturze nanometrycznej (n-Ti) stosując polaryzację potencjodynamiczną, elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (EIS) oraz analizując zmiany potencjału korozyjnego w czasie. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że n-Ti ma wyższy potencjał korozyjny niż jego grubokrystaliczny odpowiednik. Przebiegi obu krzywych polaryzacyjnych są podobne, a istotne różnice występują powyżej 1200 mVSCE. Badania impedancyjne wskazują, że warstwa pasywna wytworzona na n-Ti jest mniej zwarta i bardziej porowata.

Słowa kluczowe: odporność na korozję, nanokrystaliczny tytan, hydroekstruzja, sztuczny płyn ustrojowy (SBF)

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 40-44]

Wprowadzenie

Tytan uważa się za najlepszy materiał metaliczny do zastosowań in vivo ze względu na jego biozgodność oraz bardzo dobrą odporność na korozję. Z powodu słabej odporności na zużycie i niewystarczających właściwości mechanicznych, czysty tytan stosuje się głównie na implanty dentystyczne, natomiast w implantologii ortopedycznej wykorzystuje się stopy tytanu. Materiałem najszerzej stosowanym w implantologii jest dwufazowy stop Ti6Al4V. Niestety udowodniono, że wanad przechodząc do otaczających tkanek tworzy tlenki toksyczne dla ludzkiego organizmu [1]. Wyniki badań wskazują również na związek choroby Alzheimera z obecnością w organizmie aluminium [2].

Nanokrystaliczny tytan (n-Ti) wytwarzany w procesie hydroekstruzji, stwarza duże nadzieje na nowy materiał na implanty, bowiem jego właściwości mechaniczne są porównywalne z właściwościami stopu Ti6Al4V. Wzrost właściwości wytrzymałościowych n-Ti wynika ze zmniejszenia wielkości ziarna do rozmiarów nanometrycznych [3], bowiem większy udział granic ziaren powoduje umacnianie materiału zgodnie z równaniem Hall'a-Petch'a. Nanokrystaliczne materiały można otrzymać między innymi metodami dużego odkształcenia plastycznego z użyciem takich technik jak przeciskanie przez kanał kątowy (ECAP) lub wyciskania hydrostatycznego (HE).

CORROSION RESISTANCE OF NANOCRYSTALLINE TITANIUM FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

Ewa Ura-Bińczyk, Halina Garbacz*, Małgorzata Lewandowska

Warsaw University of Technology, Faculty of Materials Science and Engineering, 141 Woloska Street, 02-507 Warsaw * e-mail: haga@inmat.pw.edu.pl

Abstract

Nanocrytalline titanium (n-Ti) produced by hydroextrusion process was evaluated in terms of corrosion resistance in simulated body fluid (SBF) using variation of corrosion potential, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results obtained revealed higher corrosion potential of n-Ti and similar polarization behavior to that of μ -Ti. The EIS results indicate that the passive film formed on n-Ti is less compact and more porous.

Keywords: corrosion resistance, nanocrystalline, hydrostatic extrusion, simulated body fluid

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 40-44]

Introduction

Titanium is considered as an ideal metal for in vivo applications because of its good biocompatibility and superior corrosion resistance. Low hardness, wear and fatigue resistance of pure titanium limit its application to dental implantology while titanium alloys, characterized by high mechanical strength, are widely use as orthopedic implants. Although titanium alloys exhibit excellent corrosion properties, the corrosion or wear processes after long-term implantation may cause the release of ions of alloying elements which in turn can induce aseptic loosening. Ti6Al4V is the most frequently used titanium alloy for medical implants. Unfortunately, it has been revealed that the vanadium forms oxides which are toxic to the human body [1]. In addition, there have been also concerns about Al which may cause Alzheimer disease [2].

In such a situation, the best solution would be to obtain pure titanium with much higher mechanical strength (comparable to those of Ti alloys). This may be achieved via grain refinement down to nanometre scale [3] due to the fact that grain boundaries act as effective strengthening elements as predicted by the well known Hall-Petch relationship. Nanocrystalline structure can be obtained by a number of ways including severe plastic deformation using such method as equal channel angular pressing (ECAP) or hydrostatic extrusion (HE).

To date, most of the investigations on n-Ti produced by HE have been focused on its mechanical properties such as strength, hardness and ductility [4,5]. The corrosion behavior of n-Ti has received only limited attention. The refinement of grain size implies a significant increase in the surface area of the grain boundaries in the unit volume of the alloy. A high share of intercrystalline region can lead to enhanced reactivity of nanometal and the passive films can form faster. However, the structure of such a passive film can also contain high concentration of defects [6].

Większość badań n-Ti po procesie HE dotyczy jego właściwości mechanicznych [4,5]. Jednak równie istotna jest odporność na korozję. Zmniejszenie wielkości ziarna powoduje znaczny wzrost udziału obszarów międzykrystalicznych. Prowadzić może to do większej reaktywności nanometali, a wartwa pasywna może tworzyć się szybciej. Jednak warstwy pasywne silnie zależą od podłoża, więc duża koncentracja defektów w materiale spowoduje również silne zdefektowania warstwy pasywnej [6]. Wcześniejsze badania korozyjne w roztworach HCl i H₂SO₄ wykazały lepszą odporność korozyjną drobnokrystalicznego tytanu wytwarzanego metodą ECAP w porównaniu do jego grubokrystalicznego odpowiednika [7]. Z kolei nanokrystaliczny tytan otrzymany w wyniku hydroekstruzji charakteryzował się wyższym potencjałem korozyjnym i niższą gęstością prądu pasywacji w roztworach 0,9%NaCl oraz 0,9%NaCl+0,1%NaF [8].

Niniejsza praca dotyczy wpływu wielkości ziarna na odporność na korozję technicznie czystego tytanu grade 2 w sztucznym płynie ustrojowym (SBF). Zmniejszenie wielkości ziarna może mieć istotny wpływ na zachowanie elektrochemiczne, a tym samym na powstawanie warstwy apatytu w czasie zanurzenia w roztworze SBF, która pozwala określić in vivo bioaktywność badanego materiału [9]. W tym celu, porównano odporność na korozję n-Ti z odpornością jego polikrystalicznego odpowiednika (µ-Ti).

Materiały i metodyka badań

Badaniom poddano komercyjny tytan Grade 2 w stanie wyjściowym oraz po HE. Tytan w stanie wyjściowym (μ-Ti) charakteryzował się gruboziarnistą mikrostrukturą, a średnia wielkość ziarna wynosiła 21 μm. Szczegóły procesu HE są opisane w innym opracowaniu [10]. Średnia wielkość ziarna po HE wynosiła 90 nm.

Próbki w formie pręta zainkludowano w żywicy nieprzewodzącej, ograniczając powierzchnię poddaną działaniu elektrolitu do powierzchni przekroju poprzecznego. Powierzchnia ta wynosiła odpowiednio 0.28 cm² dla n-Ti oraz 0.54 cm² dla µ-Ti. Powierzchnię do badań przygotowano szlifując próbki na papierze ściernym SiC o chropowatości od #600 do #4000. Kolejnym etapem było odłuszczenie powierzchni w etanolu w płuczce ultradźwiękowej.

Elektrolitem był roztwór SBF o składzie podanym w TABELI 1. Badania elektrochemiczne przeprowadzono za pomocą potencjostatu/galwanostatu AutoLab PGSTAT32N. Wszystkie pomiary przeprowadzono w trójelektrodowym układzie, gdzie badany materiał był elektrodą pracującą, drut platynowy przeciwelektrodą, a elektroda kalomelowa (NEK) elektrodą referencyjną. Zmiany potencjału otwartego w czasie rejestrowano przez 139 godzin. Pomiary potencjodynamiczne rozpoczynano po 136 godzinach zanurzenia od wartości potencjału 150 mV poniżej potencjału otwartego do 3000 mV. Badania impedancyjne prowadzono przy potencjale korozyjnym w zakresie częstotliwości od 100 kHz do 5 mHz. Wszystkie badania elektrochemiczne prowadzono w naturalnie napowietrzonym roztworze w temperaturze 37°C.

Wyniki i dyskusja

Na RYS. 1 przedstawiono zmiany potencjału korozyjnego (E_{corr}) dla n-Ti i μ -Ti w czasie 139 h ekspozycji w roztworze SBF. Dla μ -Ti początkowy potencjał wynosił -503 mV, następnie stopniowo wzrastał i po 46 h osiągnął stałą wartość wynoszącą około -179 mV. W przypadku n-Ti, potencjał korozyjny początkowo wynosił -534 mVSCE, a następnie systematycznie wzrastał, osiągając po 139 h wartość -85 mVSCE. W obu przypadkach przesunięcie potencjału

Reagent	Composition (g/l)
NaCl	7.996 g
NaHCO₃	0.350 g
KCI	0.224 g
K₂HPO₄·3H₂O	0.228 g
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.305 g
1N HCI	40 ml
CaCl₂·2H₂O	0.368 g
Na₂SO₄	0.071 g
Tris-(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6.057 g

TABELA1. Skład chemiczny roztworu SBF. TABLE 1. Chemical composition of SBF solution.

A. Balyanov et al. have shown that the ultrafine-grained Ti produced by ECAP has better corrosion resistance than coarsed-grained Ti in HCl and H_2SO_4 solutions [7]. The investigations in 0.9% NaCl and 0.9% NaCl+0.1% NaF solutions revealed that n-Ti after HE process shows lower current density in the passive domain and more noble corrosion potential compared to μ -Ti [8].

In this paper, the corrosion resistance of commercially pure titanium Grade 2 was studied in SBF. The effect of grain refinement on electrochemical characteristic of Ti is of high importance as it can influence the formation of apatite layer in SBF [9].

Materials and methods

Commercially pure titanium of grade 2 was investigated in as-receive state and after HE process. Titanium in asreceived state (μ -Ti) had coarse-grained microstructure with the average grain size of 21 μ m. The details of hydroextrusion process are described elsewhere [10]. The average grain size after HE process was about 90 nm.

The electrodes were prepared by epoxy cold resin mounting of samples, leaving areas for exposure to the electrolyte of 0.5 cm² for the n-Ti and 0.8 cm² for the μ -Ti. Prior to each experiment, the surfaces of tested samples were prepared by sequential grinding with silicon carbide paper up to #4000 finishing, followed by ultrasonical degreasing in ethanol.

The testing medium was SBF solution which composition is given in TABLE 1. The electrochemical measurements were performed using an Autolab PGSTAT32N potentiostat/ galvanostat. A three-electrode cell arrangement was used with a saturated calomel electrode (SCE) as a reference electrode, a platinium wire as the auxiliary electrode and the samples as working electrode. The corrosion potential variation with time was measured for 139 hours. Potentiodynamic polarization scans were carried out after 136 hours of immersion with a scan rate of 1mV/s in the range from -150 mV below the corrosion potential up to 3000 mV (SCE). The EIS measurements were carried out at the corrosion potential after 139 hours of immersion, in the frequency range from 100 kHz to 5 mHz. All the experiments were performed in naturally aerated conditions at 37°C.

Results and discussions

The variation of corrosion potentials (E_{corr}) as a function of immersion time for μ -Ti and n-Ti in SBF solution at 37°C for a period of 139 h is shown in FIG. 1. The initial E_{corr} for μ -Ti is approximately -503 mVSCE and then it increases to more noble potentials reaching after 48 h a steady value at -170 mVSCE. For n-Ti, initial E_{corr} is approximately -534 mVSCE. Then the corrosion potential increases during 139 h and does not reach a steady value. After 139 h immersion E_{corr} for n-Ti is equal to -85 mVSCE. For both samples, an increase of corrosion potential towards more **BICHATERING OF**

41



RYS. 1. Zmiany potencjału korozyjnego dla μ -T i n-Ti w roztworze SBF w temperaturze 37°C. FIG. 1. Variation of the corrosion potential of μ -T and n-Ti in SBF at 37°C.



korozyjnego w stronę wyższych wartości może być związane z narastaniem warstwy pasywnej i poprawą odporności na korozję. Chociaż początkowo potencjał korozyjny dla n-Ti jest niższy to z czasem osiąga większą wartość niż µ-Ti. Różnice potencjałów materiału przed i po procesie hydroekstruzji są niewielkie, co oznacza, że utworzona warstwa pasywna na obu materiałach jest podobna. Jednak wyższe wartości potencjału korozyjnego dla n-Ti mogą oznaczać, że warstwa utworzona na nanokrystalicznej próbce ma lepsze właściwości ochronne.

RYS. 2 przedstawia krzywe polaryzacji anodowej po 139 h ekspozycji w roztworze SBF w temperaturze 37°C. Potencjał korozyjny obliczony na podstawie tych krzywych wynosi odpowiednio -262 i -173 mV_{SCE} dla μ-Ti oraz n-Ti. Wartości te są niższe niż te otrzymane w trakcie badania potencjału otwartego, ze względu na to, że polaryzację rozpoczęto przy potencjale katodowym w stosunku do potencjału korozyjnego i część warstwy pasywnej została usunięta. Stwierdzono, że oba materiały ulegają pasywacji. W miarę wzrostu potencjału od potencjału korozyjnego w

stronę pozytywnych wartości następuje wzrost prądu. Przy potencjale około 710 mV_{SCE} prąd osiąga stałą wartości równą około 37 μ A/cm². Przy potencjale około 1200 mV_{SCE} następuje kolejny wzrost prądu związany z utlenianiem TiO i Ti₂O₃ do TiO₂ lub z narastaniem TiO₂. Wzrost ten jest wyższy dla n-Ti, co może oznaczać intensywniejsze utlenianie do TiO₂ lub narastanie warstwy TiO₂.



RYS. 2. Krzywe polaryzacji potencjodynamicznej dla μ -T i n-Ti w roztworze SBF w temperaturze 37°C. FIG. 2. Potentiodynamic polarization curves of μ -T and n-Ti in SBF at 37°C.



positive values can be related to the thickening of the oxide film improving its corrosion protection abilities. Initially, the corrosion potential of n-Ti is slightly lower but with time it becomes more noble than that obtained for μ -Ti. The differences are rather small which indicate that the oxide films on both samples are essentially of the same nature. However, a higher increase of E_{corr} for n-Ti might indicate that a more protective passive film was formed.

FIG. 2 shows potentiodynamic polarization curves of µ-Ti and n-Ti in SBF solution at 37°C after being immersed for 139 h. The corrosion potentials determined from the curves are -262 and -173 mVSCE for µ-Ti and n-Ti, respectively. These values are lower than those obtained from corrosion potential measurements as polarization scans were started at cathodic potential relatively to the corrosion potential which caused a partial removal of the passive films. Both materials show similar polarization behavior. The current slowly increases up to a potential of 710 mV_{SCE} reaching approximately 37 µA/cm². At potentials higher than 1200 mV_{SCE}, an increase in current density is observed for both samples and it can be related to the oxidation of TiO and Ti₂O₃ to TiO₂ or the growth of TiO₂. This increase is more pronounced for n-Ti which might indicate enhanced oxidation of TiO and Ti₂O₃ or growth of TiO₂.

TABELA 2. Wartości otrzymane w wyniku dopasowania obwodu zastępczego (RYS. 4) do pomiarów impedancyjnych dla μ -Ti and n-Ti po 139 h zanurzeniu w roztworze SBF.

TABLE 2. Values of fitting parameters obtained by fitting (FIG. 4) model to the EIS for μ -Ti and n-Ti after 139 h immersion in SBF solution.

Sample	$R_{s} (\Omega \text{ cm}^{2})$	Q ₁ (µFcm ⁻²)	n ₁	R_1 (M Ω cm ²)	Q ₂ (µFcm ⁻²)	n ₂	R_2 (k Ω cm ²)
μ-Ti	31.9	7.27	0.840	0.91	6.76	0.989	31.5
n-Ti	42	5.52	0.827	1.19	3.74	0.954	25.2



Widma impedancyjne otrzymane po 136 h zanurzeniu w roztworze SBF przedstawiono w postaci wykresów Bode'go (RYS. 3). Wysokie wartości impedancji IZI (5.1 MΩ dla µ-Ti i 7.4 MΩ dla n-Ti) oraz kąt fazowy, który w zakresie średnich częstotliwości osiąga wartości powyżej -80° wskazują na odpowiedź pojemnościową, co świadczy o tym, że oba materiały znajdują się w stanie pasywnym. Pojedynczy zakres czestotliwości, w jakich kąt fazowy osiąga wartość około -80°, może świadczyć o występowaniu jednej stałej czasowej, ale może być również wynikiem nakładania się dwóch stałych czasowych. Na podstawie doniesień literaturowych [11,12] wiadomo, że w roztworze SBF utworzona warstwa pasywna na tytanie składa się z warstwy wewnętrznej barierowej (tlenek tytanu) oraz zewnętrznej porowatej (apatytu). Z tego względu do analizy otrzymanych widm użyto układu zastępczego przedstawionego na RYS.4. Wyniki analizy zestawiono w TABELI 2, gdzie R_s jest rezystancją elektrolitu, R₁ rezystancją warstwy zewnętrznej porowatej, R2 rezystancją warstwy barierowej tlenkowej. Q i n są odpowiednio modułem i wykładnikiem stałego elementu fazowego i obrazują pojemność odpowiedniej warstwy (CPE₁ i CPE₂). Wartości n bliskie 1 wskazują na zachowanie bliskie idealnego kondensatora, a także mogą dostarczać informacji o budowie (chropowatość, porowatość) warstwy pasywnej.

Zarówno dla nanokrystalicznego materiału jak i grubokrystalicznego Ti, rezystancja warstwy barierowej (R2) jest wyższa niż warstwy zewnętrznej (R₁). Dla μ -Ti, wyższe wartości rezystancji (R₂) sugerują, że warstwa barierowa tlenkowa ma wyższą odporność na korozję w porównaniu do warstwy utworzonej na n-Ti. Wyższa wartości rezystancji R₁ dla n-Ti oznacza lepsze właściwości ochronne porowatej warstwy zewnętrznej. Może to oznaczać szybsze tworzenie się ciągłej warstwy apatytu na powierzchni n-Ti. W obu przypadkach, niższe wartości Q i n dla n-Ti oznaczają, że zarówno warstwa barierowa wewnętrzna jak i warstwa porowata zewnętrzna są cieńsze i bardziej zdefektowane w porównaniu do warstw utworzonych na μ -Ti.

Wnioski

Na podstawie otrzymanych wyników można wyciągnąć następujące wnioski:

 Po 139 h ekspozycji w roztworze SBF, n-Ti charakteryzuje się wyższym potencjałem korozyjnym, co sugeruje wyższą odporność na korozję

• Podobny przebieg krzywych potencjodynamicznych do potencjału 1200 mV_{SCE} oznacza, że zmniejszenie wielkości ziarna nie wpływa istotnie na charakterystykę elektrochemiczną badanych materiałów. Powyżej tego potencjału, materiał n-Ti wykazywał wyższe wartości prądu.

 Analiza widm impedancyjnych ujawniła, że utworzona warstwa pasywna składa się z dwóch warstw: wewnętrznej tlenkowej i zewnętrznej porowatej (apatyt). Analiza ta pozwala także stwierdzić, że na materiale nanokrystalicznym warstwa ta jest mniej zwarta, bardziej zdefektowana i cieńsza.

Podziękowania

Praca została zrealizowana w ramach projektu NANO-MET (POIG.01.03.01-00-015/08) współfinansowanego ze środków Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.

The EIS characteristics for µ-Ti and n-Ti after 139 h immersion in SBF solution are displayed as Bode plots in FIG.3. The high impedance values (5.1 M Ω for μ -Ti and 7.4 M Ω for n-Ti) and phase angle of -80° at intermediate frequencies indicate a near capacitive response of these materials, which is explained by the presence of a protective passive oxide film on the surface. The large phase angle peaks can suggest single time constant or can be also the result of interaction of at least two time constants. According to the literature, the oxide film formed during prolonged immersion in SBF solution exhibits a two-layer structure composed of a dense inner layer (titanium oxides) and a porous outer layer (apatite) [11,12]. The equivalent circuit based on this model (FIG.4) was used to fit the obtained data. TABLE 2 lists the results of the analysis where R_s corresponds to the resistance of the solution, R₁ to the resistance of the porous layer, R₂ to the resistance of the barrier layer. Q and n are the magnitude and the exponent of the constant phase element used for representing the capacitive behavior of the barrier film (CPE1) and porous layer (CPE₂). The n value of nearly one suggests that the behavior of a layer approach that of an ideal capacitor. Additionally, it can provide some information on the nature of the passive film.

In both cases, the resistance values of the barrier layers (R₂) are significantly larger than the values associated with the porous layers (R₁). For μ -Ti, a higher resistance (R₂) suggests more corrosion resistant barrier layer than that on n-Ti. In the case of the outer layer, a higher resistance (R₁) indicate more protective layer on n-Ti. It suggests that the formation of apatite layer on the surface of n-Ti is faster. In both cases, lower values of Q and n for n-Ti indicate thinner and more defected layers.

Conclusions

The electrochemical techniques used in this investigation led to the following conclusions:

• The n-Ti is characterized by more noble corrosion potential values after 139 h immersion which suggests more protective properties of the passive oxide layer.

• The similar shape of potentiodynamic polarization curves for n-Ti and μ -Ti up to a potential of 1200 mV_{SCE} indicates that the grain refinement does not significantly affect their electrochemical behavior. Above this potential, n-Ti exhibited higher current density.

• The EIS results indicate that the films formed on the investigated samples have a bi-layered structure consisting of an inner barrier layer and outer porous layer. The fitted data suggest that the formed film on n-Ti is less compact, more porous and thinner.

Although the differences in the electrochemical behavior between n-Ti and μ -Ti are rather small, they have to be taken into account during performing the biocompability test in SBF solution as they can influence the growth and morphology of the apatite layer formed in the initial stage of immersion.

Acknowledgements

This work was carried out within NANOMET project financed under the European Funds for Regional Development (Contract No. POIG.01.03.01-00-015/08).

•••• Piśmiennictwo

References

[1] Khan M.A., Williams R.L., Williams D.F: In-vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment, Biomaterials 17 (1996) 2117-2126.

[2] Okazaki Y., Ito Y., Kyo K., Tateishi T.: Corrosion resistance and corrosion fatigue strength of new titanium alloys for medical implants without V and AI, Materials Science and Engineering A213 (1996) 138-147.

[3] Lewandowska M, Kurzydłowski K.J.: Recent development in grain refinement by hydrostatic extrusion, Journal of Materials Science 43 (2008) 7299-7306.

[4] Garbacz H., Kurzydłowski K.J., Properties of nanotitanium for potential medical applications, Macromolecular Symposia 253 (2007) 128-133.

[5] Garbacz H., Lewandowska M., Pachla W., Kurzydłowski K.J.: Structural and mechanical properties of nanocrystalline titanium and 316LVM steel processed by hydrostatic extrusion, Journal of Microscopy 223 (2006) 272-274.

[6] Królikowski A.: Czy metale nanokrystaliczne są bardziej odporne na korozję?, Ochrona przed korozją 4 (2007) 140-147.

[7] Balyanov A., Kutnyakova J., Amirkhanova N.A., Stolyarov V. V., Valiev R.Z., Liao X.Z, Zhao Y.H., Jiang Y.B., Xu H.F., Lowe T. C., Zhu Y.T.: Corrosion resistance of ultra fine grained Ti, Scipta Materialia 51 (2004) 225-229.

[8] Garbacz H.: Effect of nanostructure on the Ti Grade2 properties, Inżynieria Materiałowa 3 (2010) 777-780.

[9] Kokubo T., Takadama H.: How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?, Biomaterials 27 (2004) 2907-2915.

[10] Pachla W., Kulczyk M., Suś-Ryszkowska M., Mazur A., Kurzydłowski K.J.: Nanocrystalline titanium produced by hydrostatic extrusion, Journal of Materials Processing Technology 205 (2008) 173-182.

[11] Souto M.R., Laz M.M., Reis R.L.: Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopaedic TiAIV in simulated physiological media investigated by electrochemical impedance spectroscopy, Biomaterials 24 (2003) 4213-4221.

[12] Venugopalan R., Wiemer J.J., George M.A., Lucas L.C.: The effect of nitrogen diffusion hardening on the surface chemistry and scratch resistance of Ti-6AI-4V alloy, Biomaterials 21 (2000) 1669-1677.

.

ANALIZA NAPRĘŻEŃ I PRZEMIESZCZEŃ UKŁADU STABILIZUJĄCEGO KRĘGOSŁUPA

M.Kiel*, J.Marciniak, M.Basiaga, J.Szewczenko

Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Materiałowej, Zakład Inżynierii Materiałów Biomedycznych ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, Polska * e-mail: marta.kiel@polsl.pl

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 44-48]

Wprowadzenie

Główny narząd ruchu jaki stanowi kręgosłup poddawany jest ciągłym obciążeniom statycznym oraz dynamicznym. Dlatego prawidłowe rozłożenie tych obciążeń pozwala na właściwe ukształtowanie układu kostno – stawowego, jak i jego funkcjonowanie. Największe siły działające na kręgi oraz krążki międzykręgowe występują w lędźwiowym odcinku kręgosłupa, na którego wysokości znajduje się środek ciężkości ciała ludzkiego [1,2].

Do leczenia zmian zwyrodnieniowych oraz urazów kręgosłupa po wypadkach komunikacyjnych, czy uprawiania sportów ekstremalnych stosowane są stabilizatory kręgosłupowe. Implanty te z biomateriałów metalowych umożliwiają unieruchomienie chorego odcinka kręgosłupa oraz uzyskanie stabilnego zrostu. Transpedikularna stabilizacja kręgosłupa umożliwia leczenie piersiowego, piersiowolędźwiowego oraz lędźwiowego odcinka kręgosłupa z dostępu operacyjnego tylnego. Cechy geometryczne i rozmiary tego rodzaju implantów są dostosowane do leczenia różnych schorzeń i dla różnych grup wiekowych pacjentów [1,3].

STRESS AND DISPLACEMENT ANALYSIS OF SPINE STABILIZER

M.KIEL*, J.MARCINIAK, M.BASIAGA, J.SZEWCZENKO

Silesian University of Technology, Institute of Engineering of Materials and Biomaterials, Department of Biomedical Materials, 18A Konarskiego Street, 44-100 Gliwice, Poland * E-mail: marta.kiel@polsl.pl

Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 44-48]

Introduction

The main movement organ – spine is submitted to static and dynamic loads. Correct distribution of load ensures the proper formation of anatomical characteristic in osteo – muscular system and the correct functioning of spine. The maximum loading forces influencing the vertebras and intervertebral discs are in the lumbar part of spine, where is human's centre of gravity [1,2].

Pathological changes and injuries of spine after communication accident or extreme sports are realized with the use of spine stabilizers. Metallic implants immobilize the sick part of spine and let achieve the stable union. The transpedicular stabilization system of spine enables treatment of thoracic, thoracic – lumbar and lumbar segment of spine by posterior surgical approach. Geometric features of stabilizers' elements match individual anthropometric features of patients [1,3].

Osteoporosis is a disease which is characterized by low bone mass and perturbation of osseous tissue's microarchitecture. The mentioned increase factors bone brittleness and in consequence fracture risk. Density of bone changes with age. Bone mineral density (BMD) reaches the largest value for age up to 35 years. After 40 years BMD decreases. It's caused by decrease of osteoblasts and collagen what is consequence of bone demineralization [4]. Osteoporoza jest chorobą charakteryzującą się małą masą kostną i zaburzeniami mikroarchitektury tkanki kostnej, które zwiększają kruchość kości, a w konsekwencji zwiększają ryzyko złamań. Gęstość kości zmienia się wraz z wiekiem. Do 35 roku BMD (bone mineral density) osiąga najwyższą wartość. Po 40 roku życia BMD zaczyna się zmniejszać, spadek ilości osteoblastów oraz kolagenu przyczynia się do demineralizacji kości [4].

Znajomość własności materiałowych oraz mechanicznych kości oraz tkanek kostnych pozwala wyznaczyć naprężenia generowane w kości oraz dobranie odpowiednich własności mechanicznych implantów metalowych.

Materiał i metodyka badań

Do badań wytypowano transpedikularny stabilizator kręgosłupa (znany z zastrzeżenia patentowego [5]) wykonany ze stopu Ti-6Al-4V. W skład stabilizatora kręgosłupowego wchodzą śruby transpedikularne, łącznik, pręty nośny, nakrętki oraz elementy dociskające.

Dla przeprowadzenia analizy numerycznej niezbędne było opracowanie modelu geometrycznego transpedikularnego stabilizatora kręgosłupa – RYS. 1.

Na podstawie danych uzyskanych z tomografii komputerowej rzeczywistego kręgosłupa opracowano model geometryczny odcinka lędźwiowego kręgosłupa. W dalszej kolejności opracowano model geometryczny układu odcinek lędźwiowy kręgosłupa – stabilizator transpedikularny. Stabilizator został zaimplantowany zgodnie z zaleceniami techniki operacyjnej na poziomie L3–L4 z dostępu operacyjnego tylnego – RYS.2a.

Na bazie modeli geometrycznych wygenerowano siatkę elementów skończonych do obliczeń metodą elementów skończonych – RYS.2b. Do dyskretyzacji modeli wykorzystano element skończony typu SOLID 95.

Dla przeprowadzenia analizy niezbędne było określenie i nadanie warunków początkowych i brzegowych, które z odpowiednią dokładnością odwzorowywały zjawiska zachodzące w układzie rzeczywistym. The knowledge of materials and mechanicals properties and bone tissues allow to the determine stresses generated in bone and choose adequate mechanic properties of metallic implants.

Material and method

The transpedicular spine stabilizer made of Ti-6AI-4V alloy (known from patent [5]) was analyzed in the work. The stabilizer consists of transpedicular screw, connector, supporting rod, nut and clamp element – FIG. 1.



RYS. 1. Transpedikularny stabilizator kręgosłupa: a) model geometryczny, b) elementy stabilizatora: 1 - nakrętka, 2 - element dociskowy, 3 - śruba transpedikularna, 4 - pręt nośny, 5 - łącznik.

FIG. 1. Transpedicular spine stabilizer: a) geometrical model, b) stabilizer elements: 1 - nut, 2 - clamp element, 3 - transpedicular screw, 4 - supporting rod, 5 - connector.

Geometrical model of lumbar spine was prepared on the basis of data obtained from computer tomography of a real spine. In the next step geometrical model of lumbar spine – transpedicular stabilizer was prepared. Stabilizer was implanted according to the operating technique on L3–L4 segment by posterior surgical approach – FIG.2 a.

On the basis of geometrical models finite element method was applied – FIG.2b. Meshing was realized with the use of SOLID95 element.

In order to carry out calculations it was necessary to evaluate and establish initial and boundary conditions which imitate phenomena in real system with appropriate accuracy. The following assumptions were established (FIG.2c):

• the fifth vertebra of lumbar spine was immobilized (all degrees of freedom of surface nodes were taken away). It enabled displacements at last lumbar vertebrae, blocking possible rotation,

• the second lumbar vertebra was loaded with forces:

700 N, 1000 N, 1300 N, 1600 N, on whole surface,

• in third and fourth vertebra the spine stabilizer was implanted according to the operating technique.

The mechanical properties for analysis were as follows [6–8]: for Ti-6Al-4V alloy: E=1.06 \cdot 10⁵ MPa, υ =0.33, for healthy spine: vertebras: E=1.15 \cdot 104 MPa, υ =0.30, intervertebral disc: E=110 MPa, υ =0.40, for spine with the progressive osteoporosis: vertebras: E=8000 MPa, υ =0.30, intervertebral disc: E=4.2 MPa, υ =0.45.

The scope of the analysis included determination of relative displacements of transpedicular stabilizer and reduced stresses in elements of analyzed system BI MATERING OF



RYS. 2. Układ odcinek lędźwiowy kręgosłupa – stabilizator transpedikularny: a) model geometryczny, b) model po dyskretyzacji, c) zdyskretyzowany model z przyjętymi warunkami brzegowymi.

FIG. 2. Lumbar spine – transpedicular stabilizer system: a) geometrical model, b) meshed model, c) meshed model with the boundary conditions.

Siła obciąża- jąca, Load [N]	Całkowite przemieszczenie, Relative displacement [mm]			Przemieszczenie pomiędzy śrubami, Displacement be- tween screws [mm]	Całkowite przemieszczenie, Relative displacement [mm]			Przemieszczenie pomiędzy śrubami, Displacement be- tween screws [mm]
		Krę	egosłup zd	rowy	Krę	ęgosłup z p	ostępując	ą osteoporozą
	OX	OY	ΟZ	Wzdłuż osi OZ	OX	OY	ΟZ	Wzdłuż osi OZ
700	0,43	0,37	0,09	0,11	7,4	7,2	1,6	2,53
1000	0,61	0,53	0,12	0,16	10,6	10,3	2,3	3,62
1300	0,79	0,70	0,16	0,21	13,8	13,4	3,0	4,71
1600	0,97	0,86	0,19	0,26	16,9	16,4	3,6	5,83

TABELA 2. Maksymalne wartości naprężeń wyznaczone dla elementów układu odcinek lędźwiowy kręgosłupa – stabilizator transpedikularny.

TABLE 2. Maximum equivalent stress values evaluated for the lumbar spine - transpedicular stabilizer system.

		Naprężenie zredukowane, Equivalent stress [MPa]										
Siła obcią- żająca	K	ręgosłup Healthy	o zdrowy, / spine		Kręgosłup z postępującą osteoporozą, Spine with the progressive osteoporosis							
[N]	Łącznik–pręt nośny Connector–sup- porting rod	Śruby Screws	Kręgi Vertebras	Krążek Intervertebral disc (L3–L4)	Łącznik–pręt nośny Connector– supporting rod	Śruby Screws	Kręgi Vertebras	Krążek Intervertebral disc (L3–L4)				
700	47	57	17	1,2	145	242	21	0,57				
1000	67	81	24	1,8	207	346	31	0,82				
1300	87	105	31	2,3	270	450	40	1,07				
1600	107	129	38	2,8	328	546	48	1,29				



FIG. 3. Displacements in the spine of stabilizer loaded with the force 1600 N: a) OX axis, b) OY axis, c) OZ axis (spine with the progressive osteoporosis). for healthy spine and spine with progressive osteoporosis. The relative displacement is determined as displacement of stabilizer elements without displacement of the spine.

The muscle system of spine was omitted in settlement of boundary conditions. In the effect all the loads and displacements of the parts of spine were carried by stabilizer – vertebras – intervertebral discs system.

Results

The results of the analysis of relative displacements and equivalent stresses of lumbar spine – transpedicular stabilizer system (for healthy spine and spine with the progressive osteoporosis) are presented in TA-BLE 1 and 2 and FIGs.3 and 4.

On the basis of the analysis it was affirmed that for both healthy spine and spine with progressive osteoporosis the maximum relative displacements were determined along OZ axis (which is covered with axis of compression force). The values were equal to 0.97 and 16.90 mm respectively. Where as minimum relative displacements along OX axis Dla potrzeb analizy przyjęto następujące założenia (RYS.2c):

 kręg L5 został unieruchomiony poprzez odebranie wszystkim węzłom wchodzącym w jego skład wszystkich stopni swobody, co uniemożliwiało jego przemieszczanie się oraz ewentualną rotację,

kręg L2 został obciążony równomiernie na całej powierzchni siłami:
700 N, 1000 N, 1300 N, 1600 N,
w kręgu L3 i L4 został wprowadzony stabilizator kręgosłupa zgodnie z zaleceniami techniki operacyjnej.

Dla potrzeb analizy przyjęto własności materiałowe odpowiadające [6–8]: stopowi Ti-6AI-4V: E=1,06·10⁵ MPa, υ =0.33, kręgosłupowi zdrowemu: kręgom: E=1,15·10⁴ MPa, υ =0.30, krążkowi międzykręgowemu: E=110 MPa, υ =0.40, kręgosłupowi z postępującą osteoporozą: kręgom: E=8000 MPa, υ =0,30; krążkowi międzykręgowemu: E=4,2 MPa, υ =0,45.

Przy ustalaniu warunków brzegowych analizy pominięto układ mięśniowy kręgosłupa. W efekcie całość obciążeń i przemieszczeń segmentów kręgosłupa przenoszony jest przez układ stabilizator – kręgi – krążki międzykręgowe.

Zakres analizy obejmował wyznaczenie stanu przemieszczeń względnych stabilizatora transpedikularnego oraz stanu naprężeń zredukowanych w elementach analizowanego układu dla kręgosłupa zdrowego i z postępu-

jącą osteoporozą. Przemieszczenie względne rozumiane jest jako przemieszczenie elementów stabilizatora bez uwzględniania przemieszczeń kręgosłupa.

Wyniki badań

Wyniki analizy stanu przemieszczeń względnych oraz naprężeń zredukowanych, przeprowadzonej dla układu odcinek lędźwiowy kręgosłupa – stabilizator transpedikularny (kręgosłupa zdrowego i z postępującą osteoporozą) przedstawiono w TABELACH 1 i 2 oraz na RYS. 3 i 4.

Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzono, że zarówno dla kręgosłupa zdrowego, jak i z postępującą osteoporozą maksymalne przemieszczenia względne występowały wzdłuż osi OZ (pokrywającej się z kierunkiem działania siły osiowej). Wartości te wynosiły odpowiednio 0,97 i 16,90 mm. Natomiast najmniejsze względne przemieszczenia zlokalizowano wzdłuż osi OX i wynosiły one odpowiednio 0,19 i 3,57 mm przy maksymalnym obciążeniu układu siłą 1600 N – RYS.3. Dodatkowo wyznaczono przemieszczenie pomiędzy końcami śrub (na poziomie L3 i L4) zgodnie z kierunkiem działania siły osiowej (oś OZ). Wartość przemieszczenia przy obciążeniu układu maksymalną siłą 1600 N dla kręgosłupa zdrowego wynosiło 0,26 mm, natomiast dla kręgosłupa z postępującą osteoporozą 5,83 mm.

W dalszej kolejności wyznaczono rozkład stanu naprężeń w układzie odcinek lędźwiowy kręgosłupa – stabilizator transpedikularny. Stwierdzono, że największe wartości naprężeń występowały w śrubach transpedikularnych w układzie odcinek lędźwiowy kręgosłupa – stabilizator transpedikularny zarówno dla kręgosłupa zdrowego, jak i z postępującą



RYS. 4. Rozkład naprężeń zredukowanych występujących w: a) śrubach, b) łączniku – pręcie nośnym, c) kręgach (L3–L4), d) krążku międzykręgowym, podczas obciążania układu siłą 1600 N (kręgosłup z postępującą osteoporozą). FIG. 4. Equivalent stresses in: a) the screws, b) connector – supporting rod, c) the vertebras L3–L4, d) the intervertebral disc loaded with the force 1600 N (spine with the progressive osteoporosis).

and were equal to 0.19 and 3.57 mm for the maximum forces of 1600 N. Additionally the displacement between the end of screws (on L3-L4 segment) was determined. Value of displacement for the maximum forces of 1600 N for healthy spine was 0.26 mm, while for the spine with progressive osteoporosis 5.83 mm.

Next, equivalent stresses in lumbar spine - transpedicular system were determined. It was affirmed that the maximum values of equivalent stresses were occurred in transpedicular screws for both healthy spine and spine with progressive osteoporosis. The values were equal to 129 and 546 MPa for the maximum forces of 1600 N - FIG. 4a, TAB. 2. In the next step equivalent stresses for connector - supporting rod, vertebras and intervertebral disc were determined. For both healthy spine and spine with the progressive osteoporosis the maximum equivalent stresses generated in connector - supporting rod were near their contact place and were adequate 107 and 328 MPa for the maximum forces of 1600 N - FIG. 4b. The maximum values of equivalent stresses generated in vertebras (both healthy and with progressive osteoporosis) were observed near the right lower transpedicular screw on L4 segment. They were adequate 38 i 48 MPa for the maximum forces of 1600 N - FIG. 4c. The maximum equivalent stresses generated in intervertebral disc (L3-L4) during the maximum load forces of 1600 N for healthy spine were 2.8 MPa, while for the spine with the progressive osteoporosis 1.29 MPa - FIG. 4d.

47

48

osteoporozą. Wartości te wynosiły odpowiednio 129 i 546 MPa przy maksymalnym obciążeniu siłą 1600 N-RYS. 4a, TAB. 2. W dalszej kolejności wyznaczono rozkład napreżeń dla łacznika - pręta nośnego, kręgów i krążka międzykręgowego. Zarówno dla kręgosłupa zdrowego, jak i z postępującą osteoporozą maksymalne naprężenia generowane w układzie łącznik – pręt nośny występowały w okolicach ich kontaktu i wynosiły one odpowiednio 107 i 328 MPa przy maksymalnym obciążeniu siłą 1600 N - RYS. 4b. Maksymalne naprężenia generowane w kręgach (zarówno zdrowych, jak i z postępującą osteoporozą) zaobserwowano w miejscu wprowadzania dolnej prawej śruby transpedikularnej na poziomie L4. Wynosiły one odpowiednio 38 i 48 MPa przy maksymalnym obciążeniu układu siłą 1600 N - RYS. 4c. Z kolei największe naprężenia generowane w krążku międzykręgowym (L3-L4) podczas maksymalnego obciążenia siła 1600 N wynosiły dla kręgosłupa zdrowego 2,8 MPa, natomiast dla kręgosłupa z postępującą osteoporozą 1,29 MPa – RYS. 4d.

Podsumowanie

Uzyskane wartości przemieszczeń względnych stabilizatora transpedikulanego (kręgosłup zdrowy) świadczą o stabilności i odpowiedniej sztywności analizowanego układu. Niezależnie od analizowanego elementu maksymalne naprężenia zredukowane występowały w tych samych okolicach, zarówno dla kręgosłupa zdrowego, jak i z postępującą osteoporozą. Największe wartości naprężeń zredukowanych wyznaczono w górnej prawej śrubie transpedikularnej na poziomie L3 i wynosiły dla kręgosłupa zdrowego 129 MPa i z postępującą osteoporozą 546 MPa. Uzyskane w analizie wartości naprężeń zredukowanych nie przekroczyły granicy plastyczności biomateriału metalowego (Rp0.2=790 MPa). Większe wartości przemieszczeń względnych oraz naprężeń zredukowanych wyznaczone dla kręgosłupa z osteoporozą związane są ze zmniejszającą się gęstością oraz demineralizacją kręgów.

Uzyskane wyniki analizy numerycznej stabilizatora transpedikularnego z wykorzystaniem metody elementów skończonych stanowią cenną metodykę dla prawidłowego zaprojektowania jego postaci, cech geometrycznych, doboru własności mechanicznych stabilizatora oraz stopnia umocnienia biomateriału metalowego.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010 – 2012 jako projekt badawczy.

Conclusions

The calculation of relative displacements of transpedicular stabilizer (healthy spine) showed that the proposed type of stabilizer enables correct stabilization of spine. Apart from analyzed element the maximum equivalent stresses were occurred in the same place both for healthy spine and spine with the progressive osteoporosis. The maximum values of equivalent stresses were determined in right upper transpedicular screw (on L3 segment) and they were equal to 129 MPa for healthy spine and 546 for spine with progressive osteoporosis. Equivalent stresses generated during the numerical analysis did not exceed the yield point of metallic biomaterial ($R_{p0,2}$ =790 MPa). The biggest values of relative displacements for spine with the progressive osteoporosis are connected with the reducing bone density and vertebras demineralization.

The result of biomechanical analysis for transpedicular stabilizer and plate stabilizer obtained by FEM are very valuable for determination of construction features of the stabilizer, and for selection of mechanical properties of metallic biomaterial as well as it's degree of strain hardening.

Acknowledgements

The work was supported by scientific funds in 2010 – 2012 in the form of research grant.

Piśmiennictwo

[1] Nałęcz M.: Biocybernetyka i inżynieria biomedyczna 2000. Tom V. EXIT, Warszawa 2004.

[2] Mrozowski J., Awrejcewicz J.: Podstawy biomechaniki. Wyd. Pol. Łódzkiej, Łódź 2004.

[3] Będziński R.: Biomechanika inżynierska. Zagadnienia wybrane. Oficyna Wyd. Pol. Wrocławskiej, Warszawa 1997.

[4] Smith R., Harrisom J., Cooper C.: Osteoporoza. Medycyna Praktyczna. Kraków 2000.

[5] Będziński R., Filipiak J., Pezowicz C., Marciniak J.: Stabilizacja transpendikularna kręgosłupa do leczenia złamań i zniekształceń, Patent nr. 3356/29/03, z dnia: 8.12.2003

References

[6] Marciniak J.: Biomateriały. Wyd. Pol. Śl., Gliwice 2002.

[7] Gzik-Zroska B., Tejszerska D., Wolański W.: Analiza stanu obciążenia lejkowatej klatki piersiowej po korekcji płytką stabilizującą, Modelowanie inżynierskie 34, Gliwice 2007, s. 37-42.

[8] Polikeit A., Nolte P. L., Ferguson J. S.: Simulated influence of osteoporosis and disc degeneration on the load transfer in a lumbar functional spinal unit. Journal of Biomechanics 37 (2004) pp. 1061–1069.



OCENA USZKODZEŃ POWIERZCHNI DRUTÓW ŚRÓDSZPIKOWYCH STOSOWANYCH W WETERYNARII

A.KAJZER*, J.ORDON

Politechnika Śląska, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, ul.Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, Polska * e-mail: anita.kajzer@polsl.pl

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 49-53]

Wprowadzenie

Zwierzęta, a szczególnie psy są coraz bardziej doceniane ze względu na funkcje jakie zaczęły pełnić w społeczeństwie. Wraz z większą dbałością o małe zwierzęta domowe zaczęto coraz częściej stosować elastyczne metody stabilizacji schorzeń związanych z ich układem kostnym. Podstawowym celem tych metod jest zapewnienie mikroruchów odłamów kostnych, które stymulują powstawanie regenerującej się tkanki i różnicowanie jej struktury, począwszy od ziarniny przez tkankę włóknistą i chrzęstną, aż do uzyskania struktury kości pierwotnej. Obecnie na tego typu implanty wykorzystuje się stale austenityczne Cr-Ni-Mo. Wytwarzane z nich implanty to zarówno stabilizatory zewnętrzne – z których tylko niektóre elementy znajdują się wewnątrz organizmu, jak również stabilizatory wewnętrzne, znajdujące się pod ciągłym wpływem zarówno obciążeń, jak i agresywnego środowiska korozyjnego w postaci tkanek i płynów ustrojowych [1-5]. Odporność na korozję jest więc ważnym aspektem, ponieważ jej brak może doprowadzić do niebezpiecznych dla życia i zdrowia komplikacji, wywołanych przedostawaniem się do organizmu produktów korozji. Miejscami inicjacji wżerów mogą być uszkodzenia mechaniczne powierzchni, dlatego też celem niniejszej pracy było określenie odporności korozyjnej implantów ze stali Cr-Ni-Mo o strukturze austenitycznej stosowanych do leczenia złamań kostnych w weterynarii.

SURFACE DAMAGE OF INTRAMEDULLARY NAILS USED IN VETERINARY

A.KAJZER*, J.ORDON

SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS, 18a Konarskiego Street, 44-100 Gliwice, Poland * E-Mail: Anita.kajzer@polsl.pl

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 49-53]

Introduction

Animals, particularly dogs, are becoming more and more appreciated for the function they have in our society. Together with great care for small animals it has become common to use flexible methods of stabilization for diseases connected with skeleton. The basic aim of these methods is assuring micromovements of bone fragments that stimulate remodeling of bone by differentiation of its structure, beginning with granulation tissue, through fibrous tissue and cartilaginous tissue, up to obtaining the structure of primary bone. Currently for this type of implants austenitic stainless steel Cr-Ni-Mo is used. Implants produced from it are both, external stabilizers - only some parts of which are inside the body, and internal stabilizers which are under constant influence of both, loads and aggressive corrosive environment such as tissues and body fluids [1-5]. Therefore, the resistance to corrosion is a very important aspect, since its lack can lead to dangerous for life and health complications, caused by products of corrosion penetrating organism. Pitting can initiate mechanical damage, therefore the aim of this paper was to evaluate a corrosion resistance of implants made of austenitic stainless steel Cr-Ni-Mo used in bone fractures treatment in veterinary.

TABELA 1. Dane zwierząt oraz charakterystyka materiału do badań. TABLE 1. Data of the animals and the characteristics of the materials for the test.

Nr zwierzęcia Animal number	Dane zwierząt Animals' data	Czas implantacji Time of implantation	Rodzaj gwoździa Nail type	Producent Manufacturer	Wynik leczenia Result of treatment
1	pies, lat: 2 dog, age 2	31 dni 31 days	Kirschner	Mikromed	zrost bone union
2	kot, 10 m-c, cat, 10 months	51 dni 51 days	Kirschner	Medgal	pełen zrost full bone union
3	pies, lat: 4,5 dog, age 4,5	89 dni 89 days	Kirschner	Medgal	pełen zrost full bone union
4	pies, lat: 1 dog, age 1	49 dni 49 days	Kirschner	Medgal	pełen zrost full bone union
5	pies, boxer dog, boxer	42 dni 42 days	Kirschner	brak danych no data	zrost bone union
6	kot, 5 m-c cat, 5 months	42 dni 42 days	Kirschner	Medgal	zrost bone union
7	pies, lat: 1,5 dog, age 1,5	63 dni 63 days	Kirschner	Medgal	zrost bone union
8	pies, lat: 1 dog, age 1	55 dni 55 days	Kirschner	Mikromed	zrost bone union
9	kot, 10 m-c cat, 10 months	49 dni 49 days	Kirschner	brak danych no data	brak danych no data
10	Pies dog	30 dni 30 days	Kirschner	Medgal	ropne zakażenie septic infection

Badaniu odporności korozyjnej poddano 27 implantów w postaci drutów Kirschnera ze stali Cr-Ni-Mo o strukturze austenitycznej zgodnych z normą ISO 5832-1:2007 [6], wyprodukowanych przez firmy Medgal i Mikromed, które podzielono na 50 próbek. Implanty uzyskano z Katedry Nauk Klinicznych znajdującej się w Szkole Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie oraz z Kliniki Małych Zwierząt "Bemowo". Dane zwierząt takie jak: rasa, wiek, czas implantacji, rodzaj zastosowanego stabilizatora, metoda stabilizacji, producent implantu oraz wynik przeprowadzonego leczenia zostały przedstawione w TABELI 1. Badana grupa zwierząt z wszczepionymi implantami składała się z siedmiu psów i trzech kotów. Wśród implantów, wybrano te, które charakteryzowały się największymi uszkodzeniami mechanicznymi powierzchni. Dlatego też głównym kryterium doboru implantów do badań odporności na korozję wżerową były uszkodzenia mechaniczne powierzchni, czas implantacji oraz wynik przeprowadzonego leczenia.

Następnie odpowiednio przygotowane próbki pogrupowano oraz oznaczono. Przykładowy opis implantów wszczepionych u zwierzęcia numer 1 przedstawiono na RYS. 1.



RYS. 1. Schemat oznaczenia implantów wszczepionych psu: a - oznaczenie próbek implantu numer 1, b - oznaczenie próbek implantu nr 2. FIG. 1. The scheme of marking the implants inserted in dog: a - marking the sample of the implant no 1, b - marking the sample of the implant no 2.

Pierwszy etap badań polegał na ocenie mikroskopowej oraz wykonaniu zdjęć uszkodzonych powierzchni w mikroskopie stereoskopowym MST zoom PZO z dodatkową przystawką, w której zamontowano aparat cyfrowy Nikon E5400. Następnie dokonano obserwacji powierzchni w skaningowym mikroskopie elektronowym SUPRA'25 i dzięki przystawce EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) firmy EDAX przeprowadzono analizę składu chemicznego dla wszystkich pierwiastków występujących na powierzchni wytypowanych próbek.

Kolejny etap obejmował ocenę wielkości uszkodzeń mechanicznych przy wykorzystaniu profilografometru Surtronic 3+ firmy Taylor Hobson Precision. Dzięki temu uzyskano wartości parametru chropowatości Ra, którego wartość dla

powierzchni polerowanej elektrolitycznie i pasywowanej chemicznie nie powinna przekraczać dla implantów krótkotrwałych Ra≤0,16 µm.

Ostatnim etapem badań była ocenę odporności korozyjnej wytypowanych implantów przeprowadzona w oparciu o rejestrację krzywych polaryzacji anodowej w programie VoltaMaster4 zgodnie z normą PN-EN ISO 10993-15 [7]. Krzywe uzyskano dzięki zastosowaniu metody potencjodynamicznej z jednoczesnym zastosowaniem systemu VoltaLab® PGP 201 firmy Radiometr. Stanowisko do badań odporności na korozję wżerową przedstawiono na RYS. 2.

The test of corrosion resistance was performed on 27 implants (Kirschner wires) made of the austenitic stainless steel Cr-Ni-Mo in accordance with ISO 5832-1:2007 standard [6], manufactured by Medgal and Mikromed companies, which were divided into 50 samples. Implants were obtained from the Department of Clinical Science located in Warsaw University of Life Sciences - SGGW and from Small Animals Clinic "Bemowo". Data such as: breed, age, implantation time, type of stabilizer used, method of stabilization, manufacturer of the implant and the result of the treatment are presented in TABLE 1. Researched group of animals with implants consisted of seven dogs and five cats. Among the implants those with the biggest mechanically damaged surfaces were chosen. Therefore, the main criteria for choosing implants for the test of the pitting corrosion resistance was the surface damage, time of implantation and the result of the treatment.

Next, properly prepared samples were grouped and marked. The sample description of the wires implanted in animal no 1 was presented in FIG. 1.

The first stage of the test was a microscopic observations

and taking photos of the damaged surface in optical microscope MST equipped with Nikon E5400 digital camera. Then, the observation of the surface in the Scanning Electron Microscope SUPRA'25 was made and thanks to the EDS attachment (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) made of EDAX, the analysis of chemical composition for all the elements found on the surface of chosen samples was conducted.

During the next stage the surface roughness was checked with the use of the Surtronic 3+ profilographometer

made by Taylor Hobson Precision. As a result, a surface roughness parameter (Ra) was obtained, the value of which, for the electrochemically polished and passivated surface, cannot be exceeded is Ra<0.16 μ m.

The last stage of the test was to estimate the corrosion of chosen implants, conducted by recording of the anodic polarization curves in program VoltaMaster4 in accordance with PN-EN ISO 10993-15 [7].

The VoltaLab® PGP 201 system made by Radiometer for electrochemical tests was. Diagram of the corrosion tests stand was presented in FIG. 2.

Testing of each sample began with determination open circiut potential E_{OCP} , then anodic polarization curves were registered. The scan rate were equal to 1mV/s.



RYS.2. Stanowisko do badań odporności na korozję wżerową FIG.2 Diagram of the corrosion tests stand



Badanie każdej próbki rozpoczynało się od wyznaczenia potencjału otwarcia E_{oCP_n} a następnie zaczynano rejestrować krzywe polaryzacji anodowej. Zmiana potencjału następowała w kierunku anodowym z szybkością 1mV/s. Gdy osiągnięto wartość prądu anodowego i=1 mA/cm² kierunek polaryzacji był zmieniany, co pozwoliło na rejestrację krzywej powrotnej. Dzięki tak otrzymanym krzywym polaryzacji anodowej możliwe było wyznaczenie typowych wielkości opisujących korozję wżerową takich jak np.: potencjał korozyjny E_{kor} (V), potencjał przebicia E_{np} (V), potencjał repasywacji E_{cp} (V), opór polaryzacyjny R_p ($\Omega \cdot cm^2$), a także gęstość prądu korozyjnego i_{kor} (nA/cm²).

Wyniki

Przykładowy wynik obserwacji w skaningowym mikroskopie elektronowym przedstawiono na RYS. 3. Dzięki przystawce EDS możliwa była analiza jakościowa, jak i ilościowa powierzchni wytypowanych próbek. Przykładowe wyniki przeprowadzonej obserwacji zostały przedstawione na RYS. 4. Z uzyskanych danych wynika, że na powierzchni próbek występowały główne pierwiastki stopowe stali Cr-Ni-Mo, takie jak: chrom, nikiel, molibden i żelazo. Dodatkowo w każdym przypadku wystąpiły również pierwiastki organiczne. W większości próbek był to krzem, jak również fosfor i wapń które są składnikami układu kostno-stawowego. Największa ilość pierwiastków budulcowych organizmu wystąpiła w przypadku próbki 1.2.c. Dodatkowo w przypadku próbek 1.2.c, 2.1.a i 7.2.a została wykryta obecność tlenu, który może być pozostałościami po warstwie pasywnej wszczepów.



RYS. 3. Obraz powierzchni próbki nr 1.2.c. FIG. 3. The surface of the sample no 1.2. c.

Po przeprowadzonej ocenie jakości próbek wykonano potencjodynamiczne badanie odporności na korozję wżerową. Uzyskane dla stali Cr-Ni-Mo krzywe polaryzacji charakteryzowały się kształtem pętli histerezy, która wskazuje na przebieg korozji wżerowej. Dlatego też dla każdej z uzyskanych krzywych polaryzacji anodowej można zaobserwować obszary występowania pasywacji perfek-

cyjnej i ubogiej. Przykład krzywych logarytmicznych dla implantu nr 1 oraz przykładowe wyniki przeprowadzonych analiz przedstawiono na RYS. 5 oraz w TABELI 2. W porównaniu do badań przeprowadzonych przez zespół prof. Marciniaka, które wykazały że potencjał przebicia Enp dla implantów wykonanych ze stali Cr-Ni-Mo o strukturze austenitycznej w stanie wyjściowym zawiera się w granicach +687 mV÷+1016 mV, wynika że otrzymane wartości potencjału przebicia Enpśr=+663 mV÷+839 mV świadczą o dobrej odporności korozyjnej implantów mimo uszkodzeń mechanicznych powierzchni [8].

As the value of anodic current density i=1 mA/cm² was reached, the direction of polarization was changed, which enabled to register the return curve. Thanks to obtained anodic polarization curves it was possible to determine typical parameters describing pitting corrosion such as: corrosion potential E_{corr} (V), breakdown potential E_b (V), repassivation potential E_{cp} (V), polarisation resistance R_p ($\Omega \cdot cm^2$) and corrosion current density – i_{corr} (nA/cm²).

Results

The sample result of the observation in Scanning Electron Microscope is presented in FIG. 3. Thanks to EDS analyses both, quality and quantity analysis of the surface of chosen samples were possible. The sample results of conducted the observations are presented in FIG. 4. Obtained results show that on the surface of the samples mainly alloy elements of steel Cr-Ni-Mo such as: chrome, nickel, molybdenum and iron were found. In addition, in each case organic elements were found as well. In most samples it was silicon and in addition, phosphorus and calcium, which are components of osteoarticular system. The biggest number of building elements of organism was found in the case of the sample 1.2.c. Furthermore, in the samples 1.2.c, 2.1.a and 7.2.a the presence of oxygen which remains after damage of the passive layer was detected.

After conducted evaluation of the samples quality, potentiodynamical test of pitting corrosion resistance was carried out. Obtained for polarization curves were in the shape of histeresis loop which indicates the process of

pitting corrosion. Therefore, for each obtained anodic polarization curve, areas of chemical passivation were observed. The example of logarythmic curve for the implant no 1 and sample results of conducted analysis were presented in FIG. 5 and in the TABLE 2. In comparison to the tests carried out by Marciniak which showed that the breakdown potential E_b for the implants made of austenitic stainless steel Cr-Ni-Mo in its initial state is in the range of +687 mV÷+1016 mV, it appears that that obtained values of breakdown potential E_{bsr} =+663

mV++839 mV prove a good corrosion resistance of implants despite surface roughness [8]. Performed tests also show that the time of implantation influenced the corrosion resistance of implants made of Cr-Ni-Mo steel. The shorter the implantation time, the higher the values of breakdown potential $E_{\rm b}$ and the faster the time of repassivation.





FIG. 4. The analysis of the composition of elements of a chosen area for the sample 1.2.c.

TABELA 2. Przykładowe wyniki badań. TABLE 2. The sample test results.

Nr próbki	E _{kor} /E _{corr}	E _{np}	E _{cp}	R _p	i _{kor} /i _{corr}	Ra _{śr}
Sample num- ber	[mV]	[mV]	[mV]	[kohm·cm²]	[nA/cm²]	[µm]
1.1.a	-80	+718	+132	1260	20,63	0,34
1.2.a	-138	+682	-42	2000	13,00	0,42
1.2.b	-60	+671	+114	2130	12,21	0,03
1.2.c	-78	+914	+93	1070	24,30	0,48
2.2.b	-72	+972	+160	5100	5,10	0,16
3.1.a	-164	+691	+45	4160	6,25	0,28
4.2.b	-113	+484	-34	1280	20,31	0,46
5.1.a	-251	+617	-24	1380	18,84	0,86
5.2.a	-92	+575	-4	357	72,84	0,37
6.1.a	+369	+775	+270	3340	7,78	0,86
6.2.a	-99	+588	+50	1020	25,49	0,50
7.2.a	-258	+396	-121	1170	22,22	0,65
7.3.a	-149	+331	-67	17	1514,27	0,61
8.1.a	-143	+627	+52	1840	14,13	0,28
8.1.d	-268	+862	-140	433	59,99	0,42
8.3.a	-110	+987	+90	1070	24,30	0,23
9.1.a	-105	+361	-54	658	39,52	0,03
9.2.a	-141	+1388	-8	1970	13,20	0,84
10.1.a	-149	+681	+158	591	44,00	0,60
10.7.a	-41	+726	+154	1700	15,29	0,50
10.8.a	-72	+1381	+42	1100	23,64	0,85

Z przeprowadzonych badań wynika również, że czas implantacji wpływał na odporność korozyjną implantów wykonanych ze stali Cr-Ni-Mo. Im krótszy czas implantacji, tym wartości potencjału przebicia E_{np} były wyższe i proces repasywacji przebiegał szybciej. Najbardziej korzystne wartości średniego potencjału przebicia E_{npsr} otrzymano dla czasu implantacji 49+55 dni i chropowatości powierzchni Ra_{śr} c <0,35+0,40> µm, najmniej korzystne zaś po 63 dniach i Ra_{śr}=0,65 µm.

Na odporność na korozję wżerową analizowanych drutów miał wpływ także gatunek zwierzęcia, u którego został wszczepiony implant. Implanty wszczepione przez taki sam okres czasu psom i kotom, czyli w okresie implantacji 42÷49 dni, charakteryzowały się znacznie większymi wartościami średniego potencjału przebicia $E_{npśr}$ dla wszczepów zastosowanych do stabilizacji kostnej kotów – RYS. 6. Może to The most beneficial values of the average breakdown potential E_b were obtained for the implantation time of 49 ÷ 55 days and for the surface roughness of $Ra_{sr} \in <0.35 \div 0.40 > \mu$ m, the least beneficial turned out to be after 63 days and $Ra_{sr}=0.65 \mu$ m.

The pitting corrosion resistance of wires was influenced also by the type of an animal, in which the implant was inserted. Implants inserted in the same period in cats and dogs, which is the time of implantation of $42\div 49$ days, had higher values of the average breakdown potential for the implants used for bone stabilization in case of cats – FIG. 6. It can be a result of: differences in physiological solution of cats and dogs, the amount of organic materials deposited on the implants, the bone thickness, type of fracture, predisposition of particular species to heal the fracture and damage of soft and hard tissues and also the age of treated individual.

Among indi-

viduals, whose

implants were

tested, cats

belonged to

the youngest

- the average

age was 8.3

month, in case

of dogs - 24

months.

wynikać z: różnic w składzie płynów fizjologicznych psów i kotów, ilości materiałów organicznych osiadlych na implantach, grubości kości, charakteru danego złamania, predyspozycji danego gatunku do gojenia się złamań i uszkodzeń tkanek miękkich oraz twardych, a także wieku leczonego osobnika. Wśród osobników, których wszczepy badano koty należały do najmłodszych – ich średnia wieku wynosiła 8,3 miesiąca, a psów – 24 miesiące.



RYS. 5. Przykład uszkodzeń mechanicznych powierzchni implantów - a oraz odpowiadające im krzywe polaryzacji anodowej - b. FIG. 5. The example of surface damage of implants - a, and appropriate to

them anodic polarization curves - b.



E_{npér} dla implantów wszczepionych psom i kotom.

FIG. 6. The influence of the time of implantation on the average value of breakdown potential for the implants injected in dogs and cats.

Podsumowanie

Zarówno druty wyprodukowane przez firmę Medgal, jak i Mikromed pomimo zaobserwowanych uszkodzeń mechanicznych powierzchni cechowały się dobrą odpornością korozyjną po usunięciu z ciała zwierzęcia. Uzyskane wartości potencjału przebicia były porównywalne dla obu firm. Potwierdzają to również obserwacje kliniczne, podczas których nie zaobserwowano odczynów okołowszczepowych. W jednym tylko przypadku u psa (implanty nr 10) wystąpiło ropne zakażenie podczas stabilizacji drutami firmy Medgal, ale nie miało to wpływu na uzyskane wysokie potencjały przebicia analizowanych próbek.

Conclusion

Both wires manufactured by company Medgal and Mikromed, despite the observed surface damage, had a good corrosion resistance after removal. The obtained values for the breakdown potential were comparable for both manufacturers. It is also proved by the clinical observation, during which no reaction around the implantation site was observed. Only in one case of a dog (implant no 10) a septic infection occurred during the stabilization with the Medgal implants, however it did not have any influence on high breakdown potential of the analyzed samples.

Piśmiennictwo

[1] Özsoy S., Altunatmaz K.: Treatment of extremity fractures in dogs using external fixators with closed reduction and limited open approach. Vet. Med. – Czech, 48, 2003 (5): 133-140.

[2] Chandler J.C., Beale B.S.: Feline orthopedics. Clinical Techniques in Small Animal Practice, Volume 17, Issue 4, 2002, 190-230.
[3] Szponder T.: Stabilizatory zewnętrzne w leczeniu złamań u małych zwierząt. XIII KONGRES Polskiego Towarzystwa Nauk Weterynaryjnych "Od nauki do praktyki", Zakład Poligraficzny UWM w Olsztynie, 125.

[4] Kropka P., Kuryszko J., Przetocka-Wydro A.: Gojenie się złamań kości. Medycyna Wet. 2006, 62(6), 621-623.

References

[5] Coughlan A, Miller A.: Leczenie złamań małych zwierząt. Wyd. Galaktyka, Łódź, 2010.

[6] ISO 5832-1:2007 – ISO 5832-1:2007 – Implants for surgery – Metallic materials – Part 1: Wrought stainless steel.

[7] PN-EN ISO 10993-15:2005 – Biologiczna ocena wyrobów medycznych. Część 15: Identyfikacja i oznaczanie ilościowe produktów degradacji metali i stopów.

[8] Marciniak J., Chrzanowski W., Kajzer A.: Gwoździowanie śródszpikowe w osteosyntezie. Wyd. Politechniki Śląskiej, wydanie II, Gliwice 2008.

BI MATERIALS

53

54

ANALIZA BIOMECHANICZNA RYGLOWANEGO ZESPOLENIA ŚRÓDSZPIKOWEGO KOŚCI UDOWEJ

W.KAJZER*, A.KAJZER, J.SZEWCZENKO, J.MARCINIAK

Politechnika Śląska, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, Polska * e-mail: wojciech.kajzer@polsl.pl

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 54-57]

Wprowadzenie

Metoda osteosyntezy śródszpikowej ryglowanej obok zespoleń płytą i wkrętami oraz samymi wkrętami kostnymi, jest jedną z najczęściej stosowanych operacyjnych metod leczenia złamań kości długich [1-5].

Gwoździowanie śródszpikowe ryglowane może być stosowane w wielu typach złamań kości długich i należy do małoinwazyjnych metod, a wyniki leczenia są bardzo dobre [6-8].

Na bazie aktualnych doświadczeń klinicznych oraz prezentowanego w literaturze stanu wiedzy można stwierdzić, że nie w pełni rozpoznane zostały zagadnienia doboru cech geometrycznych i konstrukcyjnych stosowanych gwoździ śródszpikowych na tle uwarunkowań i zjawisk biofizycznych zachodzących w kości, a więc w szczególności związanych z warunkami biomechanicznymi. Brak jest rozważań modelowych dotyczących relacji stanu naprężeń i przemieszczeń w zespoleniu stanowiącym podstawę optymalnego doboru nie tylko cech geometrycznych gwoździ i sposobu ryglowania, ale także doboru własności mechanicznych biomateriałów gwoździ [1,9-19].

Wiadomo, że postać konstrukcyjna elementów gwoździ i własności biomateriału mają decydujący wpływ na sztywność układu gwóźdź – odłamy kostne, od której ostatecznie zależą jakość stabilizacji i aktywizacja zrostu kostnego [1,9].

Ocena jakości biomechanicznej układów kość – gwóźdź śródszpikowy, przy różnych sposobach ryglowania, ocena stanu naprężeń i przemieszczeń w elementach systemu osteosyntezy śródszpikowej, zdeterminowanie obszarów materiału i kości najbardziej wytężonych, w których istnieje niebezpieczeństwo uszkodzeń mechanicznych, stanowi cel przedstawionej pracy.

W badaniach wykorzystano model numeryczny kości opracowany w Laboratiorio di Technologia dei Materiali,

Istituti Ortopedici Rizzoli o długości 455 mm, średnicy trzo-

nu 28 mm oraz średnicy kanału szpikowego 12 mm. Dla

potrzeb obliczeń przyjęto wartość modułu Young'a równą

E=18600 MPa i liczbę Poisson'a v=0,3. Modele geome-

tryczne ryglowanych gwoździ śródszpikowych wykonano

na podstawie dokumentacji technicznej w programie AN-

SYS. Dla potrzeb analizy przyjęto własności materiałowe

odpowiadające własnościom stopu Ti-6AI-4V: E=1,1·10⁵ MPa, liczba Poisson'a υ=0,33. Do założonych cech geo-

metrycznych kości udowej dobrano gwóźdź śródszpikowy

ryglowany, o wymiarach 360•11 mm, produkowany przez

BHH Mikromed w Dąbrowie Górniczej. Kanał szpikowy nominalnie był większy o około 1 mm od średnicy wpro-

wadzonego gwoździa, co wynika z praktyki klinicznej.

Metodyka

FEM ANALYSIS OF LOCKED INTRAMEDULLARY NAILS USED FOR FEMUR FRACTURES TREATMENT

W.KAJZER*, A.KAJZER, J.SZEWCZENKO, J.MARCINIAK

SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS, 18a Konarskiego Street, 44-100 Gliwice, Poland * E-Mail: WOJCIECH.KAJZER@POLSL.PL

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 54-57]

Introduction

The method of locked intramedullary osteosynthesis next to anastomosis using plates, screws and bone screws only is one of the most commonly used surgical methods of fractures treatment of long bones [1-5].

Locked intramedullary nails can be used in many types of long bones fractures and their application is said to be minimal invasive method, with very good results of treatment [6-8].

On the basis of current clinical research and presented in literature state of the art, one can assume that problems connected with selecting geometrical and structural properties of intramedullary nails on the background of biophysical factors and effects occurring in a bone and, consequently, particularly connected with biomechanical conditions, have not been fully recognized. Furthermore, there is also lack in model consideration concerning relation between stresses and displacements in which is the basis of optimal selection not only of geometrical properties and type of locking, but also of mechanical properties of nails' biomaterials [1,9-19].

It is known that the structural form of nail elements and the properties of biomaterial have crucial influence on the stiffness of nail-bone chips system, on which the final quality of stabilization and the activation of bone union are dependent [1,9].

The evaluation of the quality of biomechanical systems bone - intramedullary nail, with different types of locking, the evaluation of the state of stresses and displacements in elements of the intramedullary osteosynthesis system, determining the max. strain areas of the material and the bone, in which there is a danger of mechanical damage, is the aim of this paper.

Material and methods

In the FEM analysis numerical model of a bone 455 mm long, with shaft diameter of 28 mm and medullar canal diameter of 12 mm, worked out in Laboratiorio di Technologia dei Materiali, Istituti Ortopedici Rizzoli was used. For the benefit of calculations the values of Young's modulus E=18600 MPa and Poisson's ratio u=0.3 were adopted. Geometrical models of locked intramedullary nails were made on the basis of technical documentation in ANSYS program. The following material properties corresponding with properties of Ti-6Al-4V alloy were assumed: E=1.1 \cdot 10⁵ MPa, Poisson's ratio u=0.33. For the assumed geometrical properties of femur a locked intramedullary nail, size 360•11 mm, manufactured by BHH Mikromed in Dabrowa Gornicza was selected. Medullar canal was nominally 1 mm bigger than the diameter of nail implanted, which is a result of clinical practice.



RYS. 1. Model numeryczny analizowanego układu kość udowa – gwóźdź śródszpikowy: a) model geometryczny, b) model po dyskretyzacji, c) element skończony typu SOLID 92.

FIG. 1. Numerical model of analyzed femur - intramedullary nail system a) geometrical model, b) model after discretization, c) final element of SOLID 92 type.

Zasymulowano złamanie skośne, pod kątem 30° i odległości między odłamami 0,2 mm. Podczas analizy uwzględniono wartość granicy plastyczności stopu Ti-6Al-4V R_e=780 MPa w celu ustalenia obszarów modelu w których została ona przekroczona.

Na bazie modeli geometrycznych – RYS. 1a wygenerowano siatki elementów skończonych, które przedstawiono na RYS. 1b. Do dyskretyzacji modeli wykorzystano element skończony typu SOLID92, wykorzystywany do analizy przestrzennych brył. Ten typ elementu określony jest poprzez 10 węzłów posiadających 3 stopnie swobody w każdym węźle (przemieszczenia w kierunku x, y, i z) – RYS. 1c.

Analizie poddano układ złamana kość udowa – gwóźdź śródszpikowy dla różnych sposobów jego ryglowania – RYS. 2. Różniły się one umiejscowieniem rygli i ich ilością. Wersje ryglowania oznaczono zgodnie z numeracją otworów, w których umieszczone były śruby ryglujące. Otworom przypisano numery od 1 do 6, począwszy od górnej (proksymalnej) części gwoździa. I tak np. model 1_3_5 odpowiada sposobowi ryglowania, w którym wprowadzono rygle do otworu nr 1, 3 i 5.

W trakcie badań wyznaczano stan przemieszczeń, odkształceń oraz naprężeń w elementach układu. Dla przeprowadzenia obliczeń niezbędne było określenie i nadanie warunków początkowych i brzegowych, które z odpowiednią dokładnością odwzorowywały zjawiska zachodzące w układzie rzeczywistym. Dla potrzeb analizy przyjęto następujące założenia:

 dolna część kości została unieruchomiona poprzez odebranie węzłom leżącym na płaszczyźnie wszystkich stopni swobody, co umożliwiało przemieszczanie nasady w osi kości, blokując jej ewentualną rotację,



gwoździach: a) 2_3, b) 1_5, c) 1_3_5, d) 1_3_6, e) 1_2_3_4_5_6. FIG. 2. Sample placement variants of locks in nails: a) 2_3, b) 1_5, c) 1_3_5, d) 1_3_6, e) 1_2_3_4_5_6.

Oblique fracture at the angle 30° and distance between fracture gap 0.2 mm was simulated. During the analysis the value of yield point of Ti-6AI-4V alloy R_e=780 MPa was taken into consideration in order to establish areas of the model in which it was exceeded.

On the basis of geometrical models – FIG. 1a mesh of finite elements was generated, which is presented in FIG. 1b. For discretization of models finite element SOLID92 used for spacial analysis of solids was applied. This type of element is determined by 10 nodes with 3 degrees of freedom in each node (displacements in directions x, y, and z) – FIG. 1c.

The analysis was subjected to broken femur - intramedullary nail system for different types of lockings – FIG.2. The difference was in the placement of locks and their quantity. Versions of lockings were marked in accordance to the numeration of holes, in which locking screws were placed. Holes were assigned to numbers from 1 to 6, beginning with the upper (proximal) part of the nail. As a consequence, model 1_3_5 corresponds with the type of locking, in which locks were inserted into holes 1, 3 and 5.



RYS. 3. Schematyczna prezentacja warunków brzegowych zastosowanych w badaniach numerycznych. FIG. 3. Loading scheme of model.

31 MATERIALS

TABELA1. Wartości sił działających na kość udową [1]. TABLE 1. The values of forces influencing femur [1].

Siły, Forces [N]										
	R		M			Т				
Х	у	Z	Х	у	Z	Х	у	Z		
494	0	-1824	-494 0 1208 -54 -21							

 część bliższą kości udowej obciążono wg schematu przedstawionego na RYS. 3. Zastosowano obciążenia przedstawione w TABELI 1, Założone w badaniach wartości sił odpowiadały maksymalnym wartościom uzyskiwanym podczas fazy przenoszenia ciężaru ciała przez jedną kończynę w trakcie chodu człowieka o masie 70 kg,

Naprężenia i odkształcenia uzyskane w wyniku analiz są wartościami redukowanymi według hipotezy Hubera – Misesa – Henckiego.

Wyniki

Maksymalne wartości przemieszczeń, odkształceń i naprężeń uzyskane w wyniku obliczeń przeprowadzonych dla układu kość udowa – gwóźdź śródszpikowy wykonany ze stopu Ti-6AI-4V zestawiono w TABELI 2. Przykładowy rozkład naprężeń zredukowanych zobrazowano dla wariantu 1_6 – RYS. 4-6.

Podsumowanie

Na podstawie wyników analizy numerycznej stwierdzono, iż największe naprężenia występowały dla modeli z dwoma śrubami ryglującymi, umieszczonymi w największej odległości spośród analizowanych modeli - wariant 1_6 na styku rygla z gwoździem (styk punktowy) gdzie została przekroczona wartość granicy plastyczności dla stopu Ti-6AI-4V R_e=780 MPa - RYS. 5-6 oraz TABELA 2. Kolejne zbliżanie do siebie rygli - wariant 1_5, 1_4, powodowało zmniejszenie maksymalnych wartości uzyskanych naprężeń. Najmniejsze wartości naprężenia zaobserwowano dla wariantu 1_2_3_4_5_6 z wszystkimi możliwymi do zastosowania ryglami – TABELA 2. Zbliżone wartości naprężeń na styku gwóźdź - rygle, zaobserwowano również dla modeli: 1_2_3, 1_2_3_5 oraz 1_2_3_6, z czego można wnioskować, że wprowadzenie dodatkowych rygli w modelu 1_2_3_4_5_6 nie wpływa znacząco na wartość uzyskanych wyników. Podsumowując przeprowadzoną analizę można stwierdzić, że we wszystkich możliwych do zastosowania kombinacji ryglowania na największe wartości naprężeń będą narażone punkty kontaktu rygli z gwoździem leżące najbliżej siebie po obu stronach szczeliny złamania, np. warianty: 1 6, 2 3, 1 4 itp. Analizując jednak cały gwóźdź można zauważyć, że wartości naprężeń poza miejscami kontaktu rygli z gwoździem nie przekraczają granicy plastyczności dla stopu Ti-6AI-4V R_e=780 MPa.

Ponadto stwierdzono, iż maksymalne wartości przemieszczenia zredukowanego dla wariantu 1_6 wynosiły 40,295 mm. Natomiast dla wariantu 1_2_3_4_5_6 - 26,126 mm - TABELA 2.

Uzyskane wyniki mogą służyć do określenia miejsc w gwoździach śródszpikowych o największym wytężeniu, a następnie przeprowadzeniu w nich badań odporności korozyjnej w warunkach in vitro.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010 - 2012 jako projekt badawczy nr N N507 513338.

TABELA 2. Wyniki analizy numerycznej dla założonego sposobu obciążenia.

TABLE 2. Results of numerical analysis for assumed type of load.

Wariant Variant	Przemiesz- czenia [mm] Displacements [mm] Σ	Odkształce- nia ε [%] Von Mises Strain ε [%] Σ	Naprężenia σ, [MPa] Von Mises Stress σ, [MPa] Σ
2_6	31,239	2,7	2063
2_5	30,048	2,6	1986
2_4	28,967	8,5	2513
2_4_6	28,297	6,6	2087
2_3	27,733	2,8	1725
2_3_6	27,193	2,3	1694
2_3_5	27,152	2,3	1693
1_6	40,295	6,7	3002
1_5	38,086	6,4	2827
1_4	35,898	9,4	2609
1_4_6	34,931	6,9	2560
1_3_6	32,567	5,1	2256
1_3_5	32,513	5,0	2251
1_2_6	30,742	2,3	1707
1_2_5	29,590	2,3	1603
1_2_4	28,553	8,4	2508
1_2_3	27,378	2,7	1392
1_2_3_5	26,818	2,3	1365
1_2_3_6	26,859	2,3	1366
1_2_3_4_5_6	26,126	2,8	1366

In the course of the work, displacements, strains and stresses, depending on the assumed mechanical properties, were calculated. In order to carry out the calculations, appropriate initial and boundary conditions reflecting phenomena in real system were determined. The following assumptions were set:

 lower part of the femur was immobilized (all degrees of freedom of nodes on external surfaces of condyles were taken away),

• proximal part of femur was loaded according to the scheme presented in FIG. 3. The applied loading was presented in TABLE 1.

The obtained stresses and strains were reduced values according to the Huber-Misses-Henck hypothesis.

Results

The maximum obtained values of displacements, deformations and stresses as a result of calculations conducted for the system femur - intramedulary nail made of Ti-6Al-4V alloy were presented in TABLE 2. Equivalent stresses distribution is shown for variant 1_6 in FIG. 4-6.

Conclusion

On the basis of the results of numerical analysis it was stated that the highest stresses occurred for models with two locking screws, placed in the longest distance among analyzed models – variant 1_6 at the contact between the lock and the nail (point contact), where the value of yield point for Ti-6Al-4V alloy R_e=780 MPa was exceeded – FIG. 5-6 and TABLE 2. Consecutive approaches between locks – variant 1_5, 1_4, caused decreasing of maximum values of the obtained stresses. The lowest values of stresses were observed for variant 1_2_3_4_5_6 with all locks possible to use – TABLE 2. Similar values of stresses at the contact between the nail and the lock were observed also for models



RYS. 4. Rozkład naprężeń zredukowanych kości w obszarze złamania: a) wartości maksymalne, b) wartości ograniczone do 250 MPa – wariant 1_6. FIG. 4. Reduced stresses distribution of femur in the area of a fracture: a) maximum values, b) values limited to 250 MPa – variant 1_6.



RYS. 6. Rozkład naprężeń zredukowanych w gwoździu w obszarze rygli dalszych: a) wartości maksymalne, b) wartości ograniczone do 780 MPa – wariant 1_6.

FIG. 6. Reduced stresses distribution of femur in the area of further locks: a) maximum values, b) values limited to 780 MPa – variant 1_6.

Piśmiennictwo

[1] Marciniak J., Chrzanowski W., Kajzer A. (2008) Gwoździowanie śródszpikowe w osteosyntezie. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej Gliwice.

[2] Bielewski J., Przygoda A. I., Sygnatowicz J., Ramotowski W., Granowski R.: Anwendung der Zespol – Konstruktion als externr Stabilisator. Ortho-peadics Praxis, 1985, 21, ss. 411-416.

[3] Maatz A.: Intramedullary Nailing and other Itramedullary Osteosynthesys. Sanders Comp. Publ., 1986.

[4] Ramotowski W., Granowski R., Bielewski J.: Osteosynteza metodą Zespol. Teoria i praktyka kliniczna. PZWL, Warszawa 1988.

[5] Ramotowski W.: Stabilizatory płytkowe – Zespol, Polfix. Agencja Wyda-wnicza Zebra, Kraków 1994.

[6] Kropfl A., Naglik H., Primavesi C., Herth H.: Unreamed Intramedullary Nailing of Femoral Fractures. The Journal of Trauma, 1995, Vol. 38, No 5.

[7] Niedziółka J.: Śródszpikowa stabilna osteosynteza złamań trzonu kości udowej sposobem zamkniętym. Chirurgia Narządu Ruchu i Ortopedia Polska 1984, XLIX, 4.

[8] Czerpak K., Grabowski M.: Leczenie złamań kości udowej za pomocą gwoździa Küntschera oraz przeszczepu z kości szczałkowej. Chirurgia Narządu Ruchu i Ortopedia Polska 1986, XLIII.

[9] Marciniak J (2002) Biomateriały. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej Gliwice.

[10] Paszenda Z (2002) Problematyka tworzyw metalowych stosowanych na implanty w kardiologii zabiegowej Inżynieria Biomateriałów 21: 3÷9.

[11] Chrzanowski W, Marciniak J (2003) Biomechanical analysis of the femoral bone-interlocking intramedullary nail system 18th European Conference on Biomaterials, Stuttgart Niemcy 154.

. . .



RYS. 5. Rozkład naprężeń zredukowanych w gwoździu w obszarze rygli bliższych: a) wartości maksymalne, b) wartości ograniczone do 780 MPa – wariant 1_6.

FIG. 5. Reduced stresses distribution of femur in the area of closer locks: a) maximum values, b) values limited to 750 MPa – variant 1_6.

 1_2_3 , $1_2_3_5$ and $1_2_3_6$, which can lead to conclusion that introducing additional lock in model $1_2_3_4_5_6$ does not influence significantly the values of obtained results. Summarizing conducted analysis it can be stated that for all locking combinations, the max. stresses are observed in the locks lying closest to each other on the both sides of the fracture eg: 1_6 , 2_3 , 1_4 etc. However, analyzing the whole nail it can be noticed that the values of stresses outside the places of the contact between locks and nail do not exceed the yield point for Ti-6AI-4V alloy R_e=780 MPa.

In addition, it was stated that that the maximum values of equivalent displacement for variant 1_6 were 40.295 mm. Whereas for variant 1_2_3_4_5_6 – they were equal to 26.126 mm - TABLE 2.

The obtained results can be useful in appointing places of the highest strain in intramedullary nails, and subsequently, in conducting corrosion resistance test in nails in in-vitro conditions.

Acknowledgements

The dissertation was financed from recourses for the science in years 2010-2012 as a scientific project.

References

[12] Marciniak J, Chrzanowski W, Kaczmarek M (2003) Biomechaniczna analiza układu kość udowa- gwóźdź śródszpikowy z wykorzystaniem metody elementów skończonych Inżynieria Biomateriałów 30-33:53-55. [13] Chrzanowski W, Marciniak J (2004) Displacement analysis in the femoral bone – intramedullary locked nail system. Proceedings of The Congress European Society of Biomechanics ESB 2004, S-Hertogenbosch, Holandia 4-7.07.2004.

[14] Krauze A, Marciniak J (2005) Biomechanical analysis of a femurintramedullary nails system in children. 22nd DAS – 2005, Danubia-Adria Symposium on Experimental Methods and Solid Mechanics, Parma (Włochy), 28.09÷01.10.

[15] A. Kajzer, W. Kajzer, J. Marciniak: Numerical and experimental analysis of the new, expansion intramedullary nails. Analiza numeryczna i doświadczalna prototypowego, samorozprężalnego gwoździa śródszpikowego.Engineering of Biomaterials, Number 89-91, Volume XII, Rok XII, December 2009, ss. 114-118.

[16] A.Ziębowicz, A.Kajzer, W.Kajzer, J.Marciniak: Biomechanical analysis of metatarsal bone "I" – compression screws system. Engineering of Biomaterials, Number 89-91, Volume XII, Rok XII, December 2009, ss.246 249.

[17] M. Basiński, W. Kajzer: Analiza biomechaniczna i optymalizacja cech konstrukcyjnych stabilizatora do leczenia złamań kości długich. Sympozium Metodyczne Doktorantów, PSKN zeszyt nr 24/2009, Gliwice 2009, ss. 9-23.

[18] W. Kajzer, A. Kajzer, J. Marciniak: FEM analysis of expandable intramedullary nails in health and osteoporotic femur. Journal of Achievements in Materials and Manufacturin Engineering, JAMME, vol. 37/2 December 2009.

[19] A. Kajzer, W. Kajzer, J. Marciniak: Expandable intramedullary nail – experimental biomechanical evaluation. Archives of Materials Science and Engineering, AMSE, vol. 41/1 January 2010.

BI MATERIAL

57

BADANIE CYTOKOMPATY-BILNOŚCI KOPOLIMERÓW ε-KAPROLAKTONU I TMC Z WYKORZYSTANIEM HODOWLI LUDZKICH CHONDROCYTÓW

Arkadiusz Orchel¹, Katarzyna Jelonek¹, Małgorzata Pastusiak², Danuta Mizera¹, Janusz Kasperczyk^{1,2}, Zofia Dzierżewicz¹

 ¹ Śląski Uniwersytet Medyczny, Katedra i Zakład Biofarmacji, ul. Narcyzów 1, 41-200 Sosnowiec, Polska
 ² Polska Akademia Nauk, Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych, , ul. M.Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze, Polska

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 58-61]

Wstęp

Ograniczona zdolność tkanki chrzęstnej do regeneracji jest głównym czynnikiem utrudniającym opracowanie skutecznych metod leczenia uszkodzeń w jej obrebie. Zapotrzebowanie na nowe metody terapeutyczne, które umożliwiłyby pełną regenerację uszkodzonej chrząstki jest jedną z przyczyn szybkiego rozwoju, w ostatnich latach, technik inżynierii tkankowej. Duże znaczenie dla rozwoju tej stosunkowo młodej dziedziny ma opracowanie biozgodnvch. bioresorbowalnych materiałów, które mogłyby być wykorzystane do wytwarzania trójwymiarowych nośników, o strukturze i właściwościach sprzyjających kolonizowaniu ich przez komórki. Najbardziej perspektywicznymi biomateriałami wydają się być syntetyczne polimery z grupy poliestrów alifatycznych, a także poliwęglanów. Materiały te są stosowane nie tylko jako podłoża w badaniach z zakresu inżynierii tkankowej ale również jako matryce do kontrolowanego uwalniania substancji leczniczych [1,2]. Materiały zawierające w swojej strukturze jednostki węglanowe cieszą się coraz większym zainteresowaniem ze względu na dobre właściwości mechaniczne oraz brak kwaśnych produktów degradacji. Materiały przeznaczone do wytwarzania wyrobów medycznych powinny być biokompatybilne i dobrze tolerowane przez organizm. Jednakże tradycyjne metody syntezy tych biomateriałów wykorzystują wysoce toksyczne związki cyny jako inicjatory reakcji polimeryzacji. Całkowita eliminacja tych związków z polimeru jest praktycznie niemożliwa, co skutkuje ich powolnym przenikaniem do układu krążenia pacjenta [4]. Z tego względu niektórzy badacze próbują stosować mniej toksyczne inicjatory, takie jak acetyloacetonian cyrkonu lub etyloetoksy cynk.

Celem pracy była ocena cytokompatybilności trzech kopolimerów zsyntetyzowanych z ɛ-kaprolaktonu i węglanu trimetylenu (TMC) z wykorzystaniem hodowli ludzkich chondrocytów. Badane materiały zostały zsyntetyzowane z wykorzystaniem etyloetoksy cynku, jako inicjatora polimeryzacji.

Materiały i metody

Kopolimeryzację prowadzono w masie w atmosferze argonu. Komonomery z inicjatorem – $Zn(OC_2H_5)(C_2H_5)$ wprowadzano do ampuł szklanych, które następnie umieszczano w łaźni olejowej zaopatrzonej w wytrząsarkę. Reakcję polimeryzacji prowadzono w temperaturze 120°C przez 5 minut.

CYTOCOMPATIBILITY TESTING OF ε-CAPROLACTONE AND TMC COPOLYMERS: STUDY ON CULTURED HUMAN CHONDROCYTES

Arkadiusz Orchel¹, Katarzyna Jelonek¹, Małgorzata Pastusiak², Danuta Mizera¹, Janusz Kasperczyk^{1,2}, Zofia Dzierżewicz¹

¹ The Medical University of Silesia, Department of Biopharmacy,
¹ Narcyzow Street, 41-200 Sosnowiec, Poland
² Polish Academy of Sciences,
Centre of Polymer and Carbon Materials
34 M.Sklodowskiej-Curie Street, 41-819 Zabrze, Poland

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 58-61]

Introduction

Limited capacity of articular cartilage for self repair significantly hampers the treatment of damaged cartilage. The clinical need for efficient method of cartilage defects therapy is the important reason of the rapid development of tissue engineering techniques. Biodegradable aliphatic polyesters and polycarbonates have been considered to be useful for tissue engineering and as the carriers for controlled drug release [1,2]. Among them, copolymers containing carbonate units are very interesting for various biomedical applications because of their increased flexibility and reduced acidity of the degradation products. Materials intended for medical applications must be biocompatible to be well tolerated by the body [3]. They cannot contain any cytotoxic erodible substances as well as induce severe inflammatory reaction. However, traditional methods of aliphatic polyesters synthesis employ highly toxic tin compounds as initiators of polymerization. Complete elimination of these compounds from the polymers is practically impossible which results in their slow penetration into patients blood circulation system [4]. Therefore, some research attempted to use much less toxic initiators as zirconium acetylacetonate or ethyl-etoxy zinc. The aim of our study was to examine the cytocompatibility of three copolymers obtained from *\varepsilon*-caprolactone and trimethylene carbonate (TMC) with different commonomers' units ratio using cultured human chondrocytes. Synthesis of studied materials was carried out with the use of nontoxic ethyl-etoxy zinc as an initiator of polymerization.

Materials and methods

Copolymerizations were conducted in bulk in argon atmosphere. Comonomers with $Zn(OC_2H_5)(C_2H_5)$ as initiator were charged into glass ampoules and sealed. The ampoules were conditioned in an oil bath equipped with shaker at 120°C for 5 minutes.

The molecular weight (M_n) and molecular weight dispersion (D) were determined by GPC (Viscotek RImax; Viscotek 3580 columns), with chloroform as eluent and the flow rate was 1 ml/min. The molecular weights were calibrated with polystyrene standards. The thermal properties were examined by differential scanning calorimetry (DSC) with a TA DSC 2010 apparatus (TA Instruments, New Castle, DE) calibrated with high purity indium and gallium. The samples were scanned from -20° C to 220° C at a heating rate of

Liczbowo średnią masę cząsteczkową (M_n) i rozrzut mas cząsteczkowych (D) analizowano metodą chromatografii żelowej (Viscotek RImax; kolumny Viscotek 3580), stosując chloroform jako eluent z szybkością przepływu 1 ml/min w oparciu o standardy polistyrenowe. Właściwości termiczne oceniano za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) (TA DSC 2010; TA Instruments, New Castle, DE). Pomiar wykonywano w zakresie temperaturowym -20°C do 200°C z szybkością grzania 20°C/min, następnie próbkę zanurzano w ciekłym azocie i przystępowano do drugiego grzania. Udział komonomerów oraz średnie długości bloków kaproilowych i węglanowych wyznaczano metodą spektroskopii NMR. Widma protonowe otrzymano za pomocą spektroskopu NMR o wysokiej rozdzielczości (AVANCE II Ultra Shield Plus, Bruker 600 MHz) z zastosowaniem CDCl3 jako rozpuszczalnika.

Trzy rodzaje kopolimerów ϵ -kaprolaktonu i TMC wyselekcjonowano do oceny wpływu na wzrost ludzkich chondrocytów: 1) 21:79 poli(ϵ -kaprolaktono-ko-węglan trimetylenu); 2) 56:44 poli(ϵ -kaprolaktono-ko-węglan trimetylenu); 3) 86:14 poli(ϵ -kaprolaktono-ko-węglan trimetylenu). Polietylen o bardzo wysokiej masie cząsteczkowej (UHMW PE) zastosowano jako kontrolę negatywną.

Filmy polimerowe o grubości 1mm przygotowano z użyciem prasy hydraulicznej. Wycięte z nich dyski o średnicy 5mm poddano sterylizacji promieniowaniem elektronowym o wysokiej energii (25kGy).

Ludzkie chondrocyty, izolowane z chrząstki stawu kolanowego, zakupiono w firmie Lonza (Szwajcaria). Komórki hodowano w medium przeznaczonym do namnażania chondrocytów - CGM™ SingleQuots (Lonza, Szwajcaria). Hodowlę prowadzono w temp. 37°C w atmosferze 5% CO₂/95% powietrze.

W celu przeprowadzenia badania szybkości wzrostu komórek, do studzienek płytki 24-dołkowej wprowadzano 5×10³ komórek zawieszonych w 1 ml pożywki. Komórki hodowano przez 24h, okres potrzebny do zakotwiczenia się komórek na dnie studzienek. Następnie wymieniano pożywkę i w studzienkach umieszczano inserty (Nunc) zawierające polimerowe dyski. Inserty (o średnicy 10mm) posiadały membranę Anopore™ z porami o średnicy 0,2 µm. W obecności materiałów polimerowych komórki hodowano 3 doby. W części studzienek po tym okresie wymieniano medium i prowadzono hodowlę przez kolejne 3 doby.

Po zakończeniu okresu hodowli w obecności materiałów polimerowych usuwano ze studzienek inserty a komórki utrwalano w 10% kwasie trichlorooctowym. Proliferację chondrocytów oceniano przy pomocy zestawu "In Vitro Toxicology Assay Kit, Sulforhodamine B Based" (Sigma-Aldrich, Poznań, Polska) postępując zgodnie z instrukcją dołączoną do zestawu. Sulforodamina B jest barwnikiem wiążącym się z białkami komórkowymi. Po uwolnieniu barwnika związanego wewnątrz komórek, roztwór (200µl) przenoszono do płytki 96-dołkowej i dokonywano pomiaru absorbancji przy długościach promieniowania λ =570nm i λ =690nm (długość referencyjna) przy pomocy płytkowego czytnika MRX Revelation (Dynex Technologies).

Wyniki i dyskusja

Trzy rodzaje poli(ε-kaprolaktono-ko-węglanu trimetylenu) o różnym udziale komonomerów użyto do przygotowania matryc. Charakterystykę sterylnych matryc PLATMC przedstawiono w TABELI 1. Zawartość komonomerów oraz średnie długości bloków kaproilowych i węglanowych oceniano na podstawie widm ¹H NMR. Wszystkie kopolimery posiadały wysoką masę cząsteczkową, odpowiednią dla zastosowań medycznych i farmaceutycznych. 20°C/min and then quenched into liquid nitrogen. Comonomer units' ratio and the average length of the carbonyl and carbonate blocks were determined by means of NMR spectroscopy. The ¹H NMR spectra were recorded with a high resolution NMR spectroscopy (AVANCE II Ultra Shield Plus, Bruker 600 MHz). CDCI3 was used as a solvent.

Three copolymers of ε -caprolactone and TMC have been selected for examination of their influence on human chondrocytes growth: 1) 21:79 poly(ε -caprolactone-cotrimethylene carbonate); 2) 56:44 poly(ε -caprolactoneco-trimethylene carbonate); 3) 86:14 poly(ε -caprolactoneco-trimethylene carbonate). Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWP) was used as a negative control.

The polymeric films (1 mm thick) were prepared by compression molding and subsequently the films were cut into small disks (5mm in diameter). The disks were sterilized by high energy electron beam radiation with a dose of 25 kGy.

Human articular chondrocytes were purchased from Lonza (Switzerland) and cultured in chondrocyte growth medium: CGM[™] SingleQuots (Lonza, Switzerland). The cell cultures were maintained at 37°C in an atmosphere of 5% CO₂/95% air.

In proliferation study the cells were plated at an initial density of 5×10^3 cells per well in 1 ml of culture medium in 24-well plates. Cells were allowed to attach and grow for 24 h. Subsequently culture medium was replaced and inserts (Nunc) containing the polymer discs were placed in wells. The inserts (10 mm in diameter) had an AnoporeTM membrane with 0.2 µm pores. Cells were incubated with the studied copolymers for 3 days. In some cultures, the medium was replaced at day 3 and then, the cells were cultured for additional 3 days in a presence of the materials.

At the end of culture period, the inserts with polymeric disks were discarded, the cells were washed with PBS and fixed in 10% trichloroacetic acid. Proliferation of the cells was quantified using "In Vitro Toxicology Assay Kit, Sulforhodamine B Based" (Sigma-Aldrich, Poznan, Poland) according to the manufacturer's protocol. The sulforhodamine B is a dye staining cellular proteins. After the liberation of the incorporated dye, aliquots (200 µl) were transferred to wells of the 96-well plate and absorbance was measured at λ =570 nm and λ =690 nm (reference wavelength) using the MRX Revelation plate reader (Dynex Technologies).

Results and discussion

Three kinds of poly(ε -caprolactone-co-trimethylene carbonates) with different comonomers units' ratio were used to prepare matrices. Characterization of sterile PLATMC matrices is presented in TABLE 1. The commonomer units' ratio and average length of caproyl and carbonate units were determined from ¹H NMR spectra. All copolymers had high molecular weight, appropriate for medical and pharmaceutical application. Thermal analysis showed that PCLTMC 21:79 was amorphous with a glass transition temperature (T_g) at -28°C. In thermograms of the two other copolymers the T_m was identified, which suggests semicrystalline structure, however the melting enthalpy determined for PCLTMC 86:14 was very insignificant (6 J/g).

As shown in FIG. 1, after three days incubation period, growth of chondrocytes was significantly inhibited in the presence of P(CL-co-TMC) 21:79 and P(CL-co-TMC) 56:44. The presence of the P(CL-co-TMC) 86:14 in the environment of cell culture did not exert any impact on the proliferation rate. Changing of the culture medium at day 3 resulted in increased proliferation of chondrocytes cultured in the presence of P(CL-co-TMC) 56:44 (FIG. 2).

Kind of copolymer	F _{Cap} [%]	F _τ [%]	I _T	I _{Cap}	Mn [Da]	D	T _g [⁰C]	T _m [⁰C]	∆H _m [J/g]
P(CL-co-TMC) 21:79	21	79	4,7	1,2	108 500	2,9	- 28	-	-
P(CL-co-TMC) 56:44	44	56	1,7	2,2	92 200	3,0	-54	59	43,5
P(CL-co-TMC) 86:14	14	86	1	5,9	69 100	2,3	-44	44	6,0
E E - the percentage content of s	_canrola	ctone an	d TMC	-					

 ${\sf F}_{{\sf Cap}},\,{\sf F}_{{\sf T}}$ - the percentage content of $\epsilon\text{-caprolactone}$ and TMC

 $L_{\mbox{\tiny Cap}},\,L_{\mbox{\tiny T}}$ - the average length of the caproyl and carbonate blocks, respectively

M_n – the number average molecular weight

D - molecular-weight dispersity

 $\rm T_g$ – glass transition temperature obtained by DSC from the second heating

T_m – melting temperature, obtained by DSC from the first heating

 ΔH_m – melting enthalpy

Na podstawie analizy właściwości termicznych stwierdzono, iż PCLTMC 21:79 był amorficzny (T_g =-28°C). Na temogramach pozostałych dwóch kopolimerów stwierdzono również punkt topnienia, co świadczy o ich strukturze semikrystalicznej, jakkolwiek wartość entalpii topnienia (ΔH_m) PCLTMC 86:14 była bardzo niewielka (6 J/g).

Jak przedstawiono na RYS. 1, po okresie trzydniowej inkubacji wzrost chondrocytów był w istotnym stopniu zahamowany w obecności P(CL-ko-TMC) 21:79 i P(CL-ko-TMC) 56:44. Obecność P(CL-ko-TMC) 86:14 w środowisku hodowli nie wywarła wpływu na szybkość proliferacji chondrocytów. Wymiana pożywki



RYS. 1. Wzrost ludzkich chondrocytów inkubowanych 3 doby z: 1) Kontrola (pusty insert); 2) UHMWP; 3) P(CLko-TMC) 56:44; 4) P(CL-ko-TMC) 21:79 5) P(CL-ko-TMC) 86:14; n=10, średnia ± SD, *P<0,05 w porównaniu z kontrolą (ANOVA).

FIG. 1. Growth of human chondrocytes incubated 3 days with: 1) Control (empty insert); 2) UHMWP; 3) P(CL-co-TMC) 56:44; 4) P(CL-co-TMC) 21:79 5) P(CL-co-TMC) 86:14; n=10, mean \pm SD, *P<0,05 compared to control (ANOVA).

po trzech dobach inkubacji spowodowała przyspieszenie wzrostu komórek rosnących w obecności P(CL-ko-TMC) 56:44 (RYS.2). Jednakże, P(CL-ko-TMC) 21:79 wywierał hamujący wpływ na wzrost komórek także po 6 dobach inkubacji. Należy przypuszczać, że stosunkowo powolny wzrost komórek może być spowodowany tendencją do pozostawania śladowych ilości wymywalnych, cytotoksycznych substancji w tym bogatym w TMC materiale. Polimery zawierające jednostki węglanowe degradują znacznie szybciej w środowisku in vivo, podobnego efektu można się spodziewać w hodowli komórkowej prowadzonej w medium zawierającym 5% surowicy. Możliwe zatem, iż większe ilości śladowych substancji mogły uwolnić się z kopolimeru z największym udziałem jednostek weglanowych na skutek zainicjowania procesu degradacji hydrolitycznej już w tak krótkim czasie inkubacji (6 dni). Z drugiej strony P(CL-ko-TMC) 86:14 wydaje się całkowicie biokompatybilny. Uprzednie badania wykazały stosunkowo słabą adhezję i wzrost komórek na powierzchni materiałów zawierających dużą ilość reszt kaproilowych [5]. Wynikało to prawdopodobnie ze względnie dużej hodrofobowości polikaprolaktonu. Z tego względu zastosowanie tego typu materiałów w badaniach z zakresu inżynierii tkankowej będzie wymagało modyfikacji powierzchni, na przykład przez potraktowanie jej roztworem NaOH, powodujące powstawanie polarnych grup funkcyjnych. Takie modyfikacje umożliwiają wydajną adhezję i wzrost komórek [6].

Nevertheless, P(CL-co-TMC) 21:79 had an inhibitory impact on cell growth after 6 days of incubation. The relatively slow growth of cells might be caused by retention of some erodible cytotoxic substances in that TMC-rich material. In the other hand P(CL-co-TMC) 86:14 appears to be completely biocompatible. Previous studies revealed relatively poor adhesion and growth of cells on *ɛ*-caprolacone-rich materials [5]. Polymers with carbonate units undergo faster degradation in vivo, so probably similar effect may be observed in the case of cell culture conducted in medium containing 5% of fetal bovine serum. Thus, the trace amount of substances could have been released from copolymer with the highest carbonate units' content due to initiation of hydrolytic degradation even after such a short time of incubation (6

days). It probably resulted from relatively hydrophobic nature of polycaprolactone. Therefore, utilization of copolymers containing large amounts of caproyl units in tissue engineer-



RYS. 2. Wzrost ludzkich chondrocytów inkubowanych 6 doby z: 1) Kontrola (pusty insert); 2) UHMWP; 3) P(CL-ko-TMC) 56:44; 4) P(CL-ko-TMC) 21:79 5) P(CL-ko-TMC) 86:14; n=10, średnia ± SD, *P<0,05 w porównaniu z kontrolą (ANOVA). FIG. 2. Growth of human chondrocytes incubated 6 days with: 1) Control (empty insert); 2) UHMWP; 3) P(CL-co-TMC) 56:44; 4) P(CL-co-TMC) 21:79 5) P(CL-co-TMC) 86:14; n=10, mean ± SD, *P<0,05 compared to control (ANOVA).

Podziękowania

Praca finansowana w ramach badań statutowych Śląskiego Uniwersytetu Medycznego (nr umowy: KNW-1-034/09) oraz projektu MEMSTENT (Grant Nr: UDA-POIG.01.03.01-00-123/08-03). ing applications will require surface modifications such as chemical treatment with NaOH, causing creation of polar oxygenated functional groups. Such modifications allowed to achieve better adhesion and viability of cells [6].

Acknowledgement

This work was financially supported by Medical University of Silesia, Grant No: KNW-1-034/09 and project MEMSTENT (Grant No: UDA-POIG.01.03.01-00-123/08-03).

Piśmiennictwo

[1] Kasperczyk J., Stokłosa K., Trzepietowska-Stępień K., Wilczok A., Dobrzyński P., Bero M., Sokół M., Przybyszewski W., Jurkowski M.: Chemik 2, 95 (2006).

[2] Athanasiou K.A., Niederauer G.G., Agrawal C.M.: Biomaterials, 17, 93 (1996).

[3] Di Toro R., Betti V., Spampinato S.: Eur. J. Pharm. Sci., 21, 161 (2004).

References

[4] Czajkowska B., Dobrzynski P., Bero M.: J. Biomed. Mater. Res. A., 74, 591 (2005).

[5] Pamula E, Dobrzynski P, Szot B, Kretek M, Krawciow J, Plytycz B, Chadzinska M.: J. Biomed. Mater. Res. A, 87, 524 (2008).
[6] Pamula E, Scislowska-Czarnecka A, Szlek A, Chadzinska M, Dobrzynski P, Plytycz B.: Eng. Biomater., 58–60, 24 (2006).

BADANIA ZMĘCZENIA CIEPLNEGO STOMATOLOGICZNYCH WYPEŁNIEŃ KOMPOZYTOWYCH

KRZYSZTOF PAŁKA^{1*}, AGATA NIEWCZAS²

¹ Politechnika Lubelska, Katedra Inżynierii Materiałowej, ul. Nadbystrzycka 36, 20-608 Lublin, Polska ² Uniwersytet Medyczny w Lublinie, Katedra i Zakład Stomatologii Zachowawczej, ul. Karmelicka 7, 20-081 Lublin,Polska * E-Mail: K.Palka@Pollub.Pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono przegląd literatury dotyczący zmęczenia cieplnego zębów, jako podstawę do opracowania koncepcji badań. Na bazie analizy temperatur mierzonych w jamie ustnej oraz czasu ich oddziaływania na zęby opracowano warunki pracy stanowiska badawczego. W wyniku realizacji projektu zbudowano stanowisko oraz wykonano badania testowe. Przedstawiono zmiany temperatury wody w naczynku pomiarowym oraz w zębie, w którym umieszczono termoparę. Ponadto przedstawiono wyniki wstępnych badań zmęczenia cieplnego zębów z wypełnieniami.

Słowa kluczowe: zmęczenie cieplne, materiały kompozytowe, szczelina brzeżna

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 61-65]

THERMAL FATIGUE RESEARCH OF DENTAL RESTORATIONS

KRZYSZTOF PAŁKA^{1*}, AGATA NIEWCZAS²

¹Lublin University of Technology, Department of Materials Engineering 36 Nadbystrzycka Street 36, 20-608 Lublin, Poland ²Medical University of Lublin, Departments of Conservative Dentistry, 7 Karmelicka Street, 20-081 Lublin, Poland * E-mail: K.palka@pollub.pl,

Summary

In this paper a short literature review of thermal fatigue as a basis for thermocycling research was presented. On the analysis the higher and the lower temperatures measured in oral cavity and time of their action the working conditions of the test stand were developed. To realize the project the test stand was constructed and tested to verify the parameters. Temperature changes in each cycle in the test cell and in tooth equipped with thermocouple were presented. Moreover preliminary results of thermocycling there were presented.

Keywords: thermocycling, dental restoration, microlekeage

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 61-65]

Zęby narażone są na duże zmiany temperatury w czasie przyjmowania posiłków. Dania gorące serwowane są w temperaturze ok. 85°C, natomiast temperatura lodów wynosi nawet -12°C, stąd zakres temperatur wynosi 80÷90°C [1]. Temperatura zarejestrowana w szkliwie wykazuje spadek do 16°C w przypadku zimnych posiłków oraz wzrost do 48°C w przypadku posiłków gorących czy napojów [2]. Tak duże różnice temperatur mogą prowadzić do powstawania zmian w strukturze zęba poprzez różną rozszerzalność cieplną szkliwa i zębiny. Zmiany temperatury w zębach wywołują więc naprężenia termiczne proporcjonalne do gradientu temperatury, a określona ilość tych zmian może doprowadzić do zniszczenia zęba [3]

Proces polimeryzacji powoduje powstawanie skurczu stomatologicznych materiałów kompozytowych, wywołując naprężenia przewyższające wytrzymałość systemu wiążącego lub nawet otaczających tkanek zęba, prowadząc do uszkodzenia połączenia adhezyjnego wypełnienie-ząb. Wartość skurczu (1,3÷3,22%) może wywołać naprężenia o wartości 4÷7 MPa [4], które mogą prowadzić do powstawania pęknięć w szkliwie, szczególnie w warunkach interakcji z naprężeniami cieplnymi. Skurcz polimeryzacyjny wywołuje powstawanie szczeliny brzeżnej pomiędzy wypełnieniem kompozytowym a ściankami zęba, co skutkuje mikroprzeciekaniem, nadwrażliwością i nawracającymi procesami próchniczymi, szczególnie intensywnie w warunkach zmiennych temperatur. Ponadto powstawanie szczeliny brzeżnej może być spowodowane niedostatecznym zwilżeniem powierzchni ubytku przez materiał wypełnienia. Rozwój szczeliny brzeżnej oraz powstawanie nowych pęknięć w czasie użytkowania wypełnienia jest również wynikiem naprężeń cieplnych i mechanicznych [5]

Stosowane obecnie materiały stomatologiczne powinny wykazywać odporność na działanie środowiska jamy ustnej, włącznie ze zmianami temperatury. Szczególną uwagę przy opracowywaniu nowych materiałów należy zwrócić na zmniejszenie naprężeń kontaktowych, zwiększenie wytrzymałości oraz zbliżenie wartości rozszerzalności cieplnej do tkanek zęba. Mikroprzeciek i powstające szczeliny powodują nadwrażliwość i przebarwienia oraz niebezpieczeństwo próchnicy wtórnej, aż do wypadnięcia wypełnienia. Ocena właściwości termicznych materiałów wypełnień została poszerzona o testy zmęczenia cieplnego [6]. W warunkach laboratoryjnych zęby z wypełnieniami poddawane są oddziaływaniu cyklicznie zmiennej temperatury a ich szczelność brzeżna oceniana przy pomocy metody penetrantów, skaningowej mikroskopii elektronowej, izotopów radioaktywnych, bakterii a nawet sztucznie wywoływanej próchnicy [1]. Zmienne naprężenia termiczne symulują naprężenia występujące w warunkach rzeczywistych w strefie przejściowej między twardymi tkankami zęba a materiałem wypełnienia [7].

Celem niniejszej pracy było opracowanie założeń konstrukcyjnych stanowiska do badań zmęczenia cieplnego, określenie parametrów testu i wykonanie badań wstępnych.

Założenia konstrukcyjne stanowiska

Określenie naprężeń cieplnych w obrębie wypełnienia wymaga rozważenia dużej liczby zmiennych, które mają wpływ na temperaturę zęba. Głównymi elementami wyrównywania temperatury w jamie ustnej są policzki, język i tkanki przyzębia. Zewnętrznym czynnikiem jest oddech, jednakże ma on słaby wpływ i to jedynie na zęby przednie. Głównym czynnikiem zmiany temperatury są pokarmy i napoje o zróżnicowanych temperaturach [1].

Introduction

Teeth are subjected to significant temperature changes during intake of food of various temperatures. Hot food is served up to 85°C, and ice cream as low as -12°C so temperature has a range of 80÷90°C [1]. The temperatures recorded in the dental enamel show a drop of 16°C with cold foods, and an increase to 48°C with hot foods and drinks [2]. These temperature differences may create various modifications to the tooth structure due to the different thermal expansion of enamel and dentin. Temperature changes in tooth cause thermal stress, which is proportional to the temperature gradient. With sufficient repeated high or low thermal stress, the tooth structure may be damaged [3].

The polymerization process results in shrinkage or contraction of the composite, causing stresses that may exceed the strength of the bond with the surrounding tooth structure, with possible failure at the adhesive joint. The level of shrinkage (1.3÷3.22%) could generate contractile forces of 4.0 to 7.0 MPa [4], which may lead to cracking at the enamel margins, especially when synergetic interaction with thermal stresses occur. Polymerization shrinkage leads to gap formation between the composite restoration and the walls of the preparation at the weakest bond. Marginal breakdown may result in microleakage, postoperative sensitivity, and recurrent dental caries, more intense when thermocycled. In addition to polymerization shrinkage, gap formation at the tooth/restoration interface may be caused by inadequate wetting of the tooth surface by the restorative material along the preparation walls during placement. Furthermore, new marginal gaps may develop during the service life of the restoration as a result of thermally or mechanically induced stresses [5].

Materials which are used today as restorations must resist the surrounding influences in the oral cavity, including temperature changes. In developing new restorative materials, special attention is paid to reducing the setting contraction, increasing the strength, and closely adapting the thermal volume effect to that of the hard tooth structure. Microleakages and therefore leaking restoration margins can lead to sensitivity and discoloration, as well as to secondary cavities through bacterial penetration, pulpitis or the loss of fillings. The examination of restorative materials for thermal characteristics has developed into a generally acknowledged test procedure under the term "thermocycling" in dental research [6]. In laboratory conditions, restored teeth are thermally cyclic stressed, and their marginal quality/ leakage is evaluated by dye penetration, scanning electron microscopy, radioactive isotopes, bacteria and even artificial caries [1]. The thermal alternating stress is to simulate in vitro the actual in vivo occurring stress at the interface between hard tooth structure and restoration material [7].

The main aim of this study was to develop a brief foredesign of thermocycling device, its working conditions and preliminary research of thermal fatigue of selected dental restorations.

A brief foredesign of thermocycling test stand

In order to examine thermal stress in a restoration, it is essential to consider as many variables as possible which could influence the temperature of the teeth. The main sources equilibrating temperature in the mouth are cheek, tongue and the periodontal tissue surrounding the teeth. An external factor is breathing; however, this has only a slight effect, and mainly affects the front teeth of the upper jaw. The main factor that leads to a temperature change is intake of food and beverages of various temperatures [1].



RYS. 1. Temperatury mierzone w jamie ustnej w funkcji temperatury posiłków (na podstawie [1]). FIG. 1. Temperatures of food or beverages and measured in oral cavity (based on work [1]).

Jama ustna działa jak pewnego rodzaju wymiennik ciepła wyrównujący temperaturę, jednakże istnieje pewien czas, jaki jest potrzebny by odzyskać normalną temperaturę ciała. Na przykład spożywanie lodów powoduje obniżenie temperatury w jamie ustnej w czasie dłuższym, niż wynika to z ich konsumpcji. Normalna temperatura ciała zostanie odzyskana po pewnym czasie w wyniku krążenia krwi i oddychania. Maksymalne i minimalne temperatury, w funkcji temperatury posiłków, zarejestrowane w jamie ustnej zaprezentowano na RYS. 1 (na podstawie pracy [1]). W obydwu przypadkach temperatura mierzona ma wartość różną o ok. 10% od temperatury posiłku (o 10% wyższa w przypadku posiłku zimnego i 10 % niższa w przypadku gorącego).

Ernst i in. mierzyli temperaturę w jamie ustnej u 15 osób w celu wyznaczenia temperatur in vivo w przestrzeniach międzyzębowych. W badaniach tych wyznaczono wartości temperatur oraz czas oddziaływania temperatury ("zanurzenia" zębów), który wynosił ok. 35 sekund [6].

Gale i wsp. dokonali przeglądu 130 artykułów (z lat 1967-1998) dotyczących zmęczenia cieplnego zębów, statystyki opisywanych tam badań zebrano w TABELI 1. Since the entire oral capacity functions like a heat exchanger, temperature peaks decay quickly, as can be seen in many temperature trends. There is, however, a latency period which is required by the oral capacity to reach its normal temperature again. For example, consuming ice cream over a certain period of time can result in short peaks and a drop of the oral temperature beyond the time it takes to consume the food. The original temperature will be restored only through circulation and breathing. Maximum and minimum temperatures measured in oral cavity (FIG. 1 - based on work [1]) show that in both cases the measured temperature differs about 10% from the temperature of consumed food; it was 10% lower in case of hot food whereas in the case of cold food the measured temperature was 10% higher.

Ernst et al. measured the temperature in the oral cavity of fifteen volunteers to determine the temperature created in the interproximal space of all teeth in vivo. This research showed the value of temperatures and the "dwell" times of teeth, which was about 35 seconds [6].

TABELA 1. Warunki zmęczenia cieplnego – statystyki na podstawie pracy [4]. TABLE 1. Thermal cycling conditions – statistics on the basis of [4].

	dolna temp. Iow temp. [⁰C]	górna temp. high temp. [⁰C]	P;ośrednia temp. intermediate temp. [ºC]	ilość cykli No of cykles	czas zanurzenia dwell time [s]
wartość minimalna min.value	0	40	32	1	4
ilość publikacji wskazujących wartość minimalną number of publications of "min. value"	3	1	1	3	10
wartość maksymalna max.value	36	100	37	1 000 000	1 200
ilość publikacji wskazujących wartość maksymalną number of publications of "max.value"	1	1	26	1	1
wartość występująca naj- częściej most often value	5	55	37	500	30
ilość publikacji wskazujących wartość występującą najczęś- ciej number of publications of "most often value"	51	46	26	25	32

31 MATERIALS

64

Były one podstawą opracowania parametrów pracy stanowiska badawczego. Dolna wartość temperatury (średnia) wynosiła 6,6°C (zakres 0÷36°C, mediana 5,0°C), natomiast górna wartość temperatury (średnia) wynosiła 55,5°C (zakres 40÷100°C, mediana 55°C). W większości cytowanych tam wyników badań stosowano tylko dwa poziomy temperatur, natomiast w 27 pracach wykorzystano również poziom pośredni o temperaturze 37°C. Ilość cykli była różna, wahała się w szerokich granicach od 1 do 1 000 000 cykli, średnia wynosiła 10 000 a mediana 500 cykli. Czas zanurzenia, jeśli był wykazywany, wynosił średnio 53 sekundy (mediana 30 s, zakres 4 s÷20 min). Niemal we wszystkich pracach pomijano uzasadnienie doboru temperatury i czasów cyklu.

Wartości występujące najczęściej w publikacjach to 5°C i 55°C, natomiast czas oddziaływania temperatury ("zanurzenia") wynosił ok. 30 sekund. Rejestracja temperatur in vivo wykazała, że temperatura na powierzchni zęba przewyższa 55°C [6]. Określona w badaniach klinicznych najniższa temperatura, występująca w jamie ustnej, wynosi ok. 10°C [6], jednakże zakres temperatur stosowany w badaniach materiałów wypełnień in vitro wydaje się przeciążać strefę przejściową wypełnienie-ząb, a z drugiej strony może być pożądany w sytuacjach potencjalnego niedociążenia.

Stanowisko badawcze

Opracowane na podstawie przeglądu literatury warunki pracy stanowiska były podstawą konstrukcji stanowiska do badań zmęczenia cieplnego. Głównym założeniem była możliwość pracy ciągłej bez nadzoru przy założonych parametrach nastaw. Było to możliwe dzięki zastosowaniu programowalnego sterownika komputerowego Vision 280 (Unitronics) współpracującego z dwoma pompami perystaltycznymi (Autoclude) i dwoma termostatami (PolyScience) utrzymującymi zadaną temperaturę wody. Stanowisko wyposażone jest ponadto w czujniki temperatury (termopary typu K) oraz zawory zwrotne (Danfoss). Stanowisko umożliwia jednoczesne badanie ok. 10 zębów, zamocowanych w indywidualnych uchwytach częścią koronową do dołu i poddawane zmianom temperatury tylko w tej części (zgodnie z warunkami in vivo). Schemat stanowiska przedstawiono na RYS. 2.

Warunki pracy stanowiska ustawiono zgodnie z parametrami wynikającymi z przeglądu literatury: dolna temperatura 5°C, górna 55°C. W celu wyznaczenia charakteru zmian temperatury przygotowano ząb, do którego zamontowano termoparę typu K ok. 2 mm poniżej powierzchni żującej. Wyniki pomiarów temperatury wody i zęba zamieszczono na RYS. 3; wyniki te posłużyły do testowania stanowiska i weryfikacji parametrów czasowych. Na ich podstawie ustalono czas zanurzenia na 30 sekund przy czasie napełniania i opróżniania naczynka pomiarowego wynoszącym 8 sekund (każdy etap) z pauzą 0,5 sekundy.

Badania zmęczenia cieplnego

Gale i wsp. sugerują, że ilość termocykli zębów w rzeczywistym użytkowaniu sięga wartości 10 000 rocznie [6]. W badaniach przyjęto wykonanie partii próbek po 2000, 4000, 6000 itd. cykli. Ocena zużycia zmęczeniowego przeprowadzona będzie z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej (RYS. 4) z dodatkową oceną mikroprzeciekania metodą penetrantów oraz własną metodyką z zastosowaniem mikroskopii świetlnej. Gale et al. showed review of 130 articles (since 1967 till 1998) [6], which from statistical results are presented in TABLE 1 and they were used to develop the parameters of designed thermocycling device. The mean low-temperature point was 6.6° C (range $0-36^{\circ}$ C, median 5.0° C). The mean high-temperature point was 55.5° C (range $40-100^{\circ}$ C, median 55° C). The majority of reports quoted used just hot and cold temperature points, but 27 studies also used an intermediate temperature at 37° C. The number of cycles used varied from 1 to 1 000 000 cycles, with a mean of about 10 000 and median of 500 cycles. Dwell times were sometimes not stated, but the mean stated dwell time was 53 s, the median 30 s, with a range of 4 s to 20 min. In nearly all reports, no reasoning was given for the choice of temperature and timing conditions.

Most often values were 5°C and 55°C and dwell time about 30 seconds. In vivo recordings showed that with some hot foods that the temperature threshold of 55°C at the tooth surface is exceeded [6]. The clinically determined lowest minimum temperature is about 10°C [6], however in vitro temperature range used widely for in vitro-testing of dental materials seems to overstress the interface to a certain extend, which on the other hand, seemed to be favorable over the risk of a potential understressed situation.

The test stand

Worked-out parameters based on literature review were the foundation of the test stand for thermal fatigue research. The principal foredesign was continuous working without supervision under programmed conditions. It was guaranteed by programmed controller (Vision 280, Unitronics) equipped with K-type thermocouples, check valves (EV210B, Danfoss) and two thermostats (PolyScience, USA) for heating and cooling working medium (distilled water). Changes of the fluid were provided by two peristaltic pumps (Autoclude AU UV 3000HD). There could be simultaneously thermocycled up to 10 teeth mounted "crown-down" in individual holders placed in the test cell. Only crowns of the teeth were immersed in water in accordance with in vivo conditions. The scheme of the test stand is presented in FIG. 2.

Working parameters were set up according to literature review: low temperature 5°C, high temperature 55°C. In order to evaluate the temperature changes a tooth with a thermocouple mounted inside a restoration (about 2 mm below occlusal surface) was prepared. Measured temperatures: water and tooth inside, were presented in FIG. 3.



RYS. 2. Schemat stanowiska: 1sterownik, 2-naczynko, 3-pompy perystaltyczne, 4-termostaty ze zbiornikami wody FIG. 2. Scheme of the test stand: 1-

the test stand: 1– controller, 2–test cell, 3–peristaltic pumps, 4–thermostats with water tanks



RYS. 3. Zmiany temperatury wody w naczynku i zęba z teroparą.

FIG. 3. Temperature changes in test cell (water) and in tooth.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-20011 jako projekt badawczy.

Basis on this experiment there was verified and evaluated dwell time on 30 seconds with filling and emptying time of 8 seconds each; every step was separated by 0.5 s pause.

Thermocycling research

A provisional estimate of approximately 10 000 thermocycles per year is suggested [6]. In the research an assumption to make 2000, 4000, 6000, etc. cycles was made. Evaluation of thermocycle wear would be realized by scanning electron microscopy (FIG. 4) assisted with dye penetration and own method based on optical microscopy to verify the present methods and to develop the microlekeage evaluation.

Acknowledgements

The authors acknowledge to the support of the Ministry of Science and Higher Education, grant No 3260/B/ T02/2008/35.



RYS. 4. Obraz SEM powierzchni żującej: a) ząb porównawczy, b) ząb poddany zmęczeniu cieplnemu (4000 termocykli). FIG. 4. SEM images of occlusal surface: a) reference tooth and b) thermocycled tooth (4000 thermocycles).

Piśmiennictwo

Ernst C.P., Canbek K., Euler T., Willershausen B.: In vivo validation of the historical in vitro thermocycling temperature range for dental materials testing. Clin Oral Invest 8 (2004), 130–138.
 Gräf W.: Thermal exposure of teeth during the consumption of extremely hot and cold food. Dtsch Zahnärztl 15 (1960), 30–34.
 Brown W.S., Jacobs H.R., Thompson R.E.: Thermal fatigue in teeth. J Dent Res 51 (1972), 461–467.

[4] Wahab F.K., Shaini F.J., Morgano S.M.: The effect of thermocycling on microleakage of several commercially available composite Class V restorations in vitro. The Journal Of Prosthetic Dentistry (2003) Vol. 90, No 2, 168-174.

References

[5] Curtis R.V., Watson T.F. (ed.): Dental biomaterials. Imaging, testing and modeling. Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, England, 2008.

[6] Gale M.S., Darvell B.W.: Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations. Journal of Dentistry 27 (1999), 89–99.

[7] Rossomando K.J., Wendt S.L. Jr.: Thermocycling and dwell times in microleakage evaluation for bonded restorations. Dent. Mater.11 (1995), 47-51.



65
CHARAKTERYSTYKA WŻERÓW W STALI AISI 316L PO BADANIACH W RÓŻNYCH ROZTWORACH KOROZYJNYCH

M.Rutkowska-Gorczyca*, M.Podrez-Radziszewska, W.Dudziński, D.Grygier

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA,

INSTYTUT MATERIAŁOZNAWSTWA I MECHANIKI TECHNICZNEJ, UL. SMOLUCHOWSKIEGO 25, 50-370 WROCŁAW, POLSKA * E-MAIL: MALGORZATA.RUTKOWSKA-GORCZYCA@PWR.WROC.PL

Streszczenie

Badania miały na celu rejestrację zmian zachodzących w strukturze austenitycznej stali AISI 316L po badaniach potencjodynamicznych, w różnych roztworach korozyjnych. Roztwory korozyjne różniły się pod względem zawartości jonów Cł. Zastosowano roztwór korozyjny 3% NaCl i roztwór symulujący płyny fizjologiczne w organizmie ludzkim. Badania przeprowadzono z zastosowaniem metod skaningowej mikroskopii elektronowej SEM i mikroanalizatora promieniowania rentgenowskiego EDX. [Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 66-71]

Wprowadzenie

Jednym z podstawowych parametrów określających właściwości materiałów konstrukcyjnych oraz materiałów do zastosowań medycznych jest wysoka odporność na korozyjne działanie wodnych elektrolitów w różnym zakresie temperatur. Dopiero w XX wieku został opracowany niskowęglowy stop chromu z żelazem, który pod względem składu chemicznego odpowiadał stopom pasywnym. Stop ten charakteryzował się brakiem reakcji na odczynniki trawiące na bazie kwasu azotowego oraz nie ulegał korozji podczas długotrwałej ekspozycji w warunkach atmosferycznych. Poprzez dodanie chromu, utrzymanie niskiej zawartości procentowej węgla a także niewielkich ilości dodatków stopowych uzyskano pierwsze stale nierdzewne [1]. Do tej grupy zaliczają się stale austenityczne, będące materiałem stosowanym w wielu dziedzinach przemysłu w tym również medycynie, jako biomateriał wykazujący zdolność do pasywacji. Materiał uważany jest za pasywny, jeśli wykazuje odporność na korozję w takim środowisku w którym, z termodynamicznego punktu widzenia, obserwuje się znaczne obniżenie energii swobodnej związanej z przejściem metalu ze stanu metalicznego w odpowiednie produkty korozji. Zjawisko pasywacji wiąże się z utworzeniem na powierzchni metalu warstwy pasywnej charakteryzującej się właściwościami utrudniającymi przebieg procesów degradacji. Warstwy te na stalach nierdzewnych odznaczają się grubością w granicach od 1 do 10 µm, dobrą szczelnością, elektronowym mechanizmem przewodzenia prądu, odpornością chemiczną oraz hydrofobowością [2].

W środowiskach bogatych w jony chlorkowe CI warstwy pasywne ulegają jednak niszczeniu prowadząc do korozji o charakterze wżerowym. Przebicie warstwy następuje wskutek przenikania jonów CI w miejscach osłabienia warstwy pasywnej. Miejscami uprzywilejowanymi do inicjacji procesów korozyjnych mogą być mikropory, lokalna niejednorodność strukturalna materiału (wtrącenia niemetaliczne, wydzielenia faz wtórnych, dyslokacje). Przebicie warstwy pasywnej metalu powoduje jego aktywację i w połączeniu

CHARACTERISTICS OF PIT IN AISI 316L STEEL AFTER TESTING IN VARIOUS CORROSIVE SOLUTIONS

M.Rutkowska-Gorczyca*, M.Podrez-Radziszewska, W.Dudziński, D.Grygier

WROCLAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND APPLIED MECHANICS, 25 SMOLUCHOWSKIEGO STREET, 50-370 WROCLAW, POLAND * E-MAIL: MALGORZATA.RUTKOWSKA-GORCZYCA@PWR.WROC.PL

Abstract

Microscopic examination on austenitic steel AISI 316L after potentiodynamic tests in various corrosive solutions, were performed using an electron scanning microscope JEOL JSM-5800LV, to record the occurred corrosion changes (surface and pit microstructure). For corrosion testing, two reagents were used: 3% water solution of sodium chloride and Ringer's solution enriched in sodium chloride and hexahydrated calcium chloride. Selection of the corrosive medium was related to application of the examined steel for medical implants and was aimed at simulating the environment of physiological fluids.

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 66-71]

Introduction

One of basic parameters determining properties of constructional materials, as well as those for medical applications, is high resistance to corrosive action of aqueous electrolytes in various temperature ranges. It was only in 20th century that a low-carbon alloy of iron with chromium was developed, whose chemical composition was equivalent to passive alloys. That alloy was characterised by no reaction to etching reagents based on nitric acid and was not subject to corrosion during long-lasting exposure in atmospheric conditions. By adding chromium, maintaining low carbon concentration and adding small quantities of some alloying elements, first corrosion-resistant steels were obtained [1]. This group includes austenitic steels applied in many fields of industry and also in medicine as a biomaterial showing a tendency to passivation. A material is considered passive when it shows corrosion-resistivity in such an environment where, from thermodynamic point of view, observed is significant reduction of free energy related to transition of a metal from metallic state to corresponding corrosion products. The passivation phenomenon is connected with creating on the metal surface a passive layer hampering the degradation processes. On stainless steels, these layers are 1 to 10 µm thick, demonstrate good tightness, electron mechanism of electric conduction, chemical resistivity and hydrophobicity [2].

However, in environments rich in chloride ions (Cl) the passive layers can be destroyed that leads to corrosion of pitting nature. The passive layer is penetrated by Cl ions in weakened places, which results in local punctures. The places preferential for initiation of corrosive processes can be micropores, local non-homogeneities (non-metallic inclusions, precipitates of secondary phases or dislocations). Puncture of the passive layer results in activation of the metal and, in combination with an adjacent passive area, a local corrosion cell is created with large cathode surface z sąsiadującym obszarem pasywnym tworzy się lokalne ogniwo korozyjne, o dużej powierzchni katody i małej powierzchni anody, a przez to dużej anodowej gęstości prądu (różnica potencjałów w zakresie od 0,5 do 0,6 V). Prowadzi to do gwałtownego wzrostu szybkości procesów korozyjnych.

W procesie korozji wżerowej wyróżnia się dwa stadia: inicjacja wżeru trwająca, w zależności od panującego środowiska, od kilku minut do kilkunastu miesiecy oraz rozwój wżeru z wzrastającą szybkością aż do perforacji stali lub momentu przerwania procesu wskutek zmiany warunków środowiskowych panujących podczas badań.

Materiał i metodyka badań

Materiał do badań

Badaniom poddano austenityczną stal stopową AISI 316L w postaci blachy o grubości 1 mm. Do badań korozyjnych wycięto krążki o średnicy 14,7 mm. Skład chemiczny badanej stali przedstawiono w TABELI 1.

W wyniku przeprowadzonych badań mikrostruktury materiału wyjściowego stwierdzono, że analizowana stal w stanie dostarczenia wykazuje strukturę austenityczną w stanie po przeróbce plastycznej z licznymi bliźniakami rekrystalizacji i wtrąceniami o charakterze niemetalicznym Na RYS. 1A przedstawiono mikrostrukturę badanego materiału.

Analiza spektralna z miejsc zarejestrowanych wtrąceń wykazuje wzrost intensywności widma energetycznego pochodzącego od tlenu, wapnia oraz aluminium (RYS. 1B). Powierzchnia próbek przed badaniami potencjodynamicznymi została poddana obróbce szlifowania i polerowania mechanicznego. Pomiary topografii powierzchni wykonane przy użyciu mikroskopu konfokalnego (µsurf firmy Nanofocus), umożliwiły określenie chropowatości powierzchni przed wykonaniem badań korozyjnych. Wartość średnia parametru Ra określającego stan powierzchni wynosi 1,20 nm. Na RYS. 2 przestawiono przykładowy profilogram określający stan powierzchni po obróbce powierzchniowej.

Do badań użyto dwóch odmiennych pod względem składu chemicznego roztworów korozyjnych 3% roztworu chlorku sodu (30g NaCl na 1000ml roztworu) oraz roztworu Ringera o składzie chemicznym wzbogaconym w chlorek potasu oraz szcześciowodny chlorek wapnia (8,6 g NaCl, 0,3 g KCl, 0,48 CaCl₂ na 1000 ml roztworu).

and small anode surface, and thus with high anodic current density (potential difference within 0.5 to 0.6 V). This leads to rapid acceleration of corrosion processes.

Two stages can be distinguished in the pitting corrosion process: initiation of a pit that lasts, depending on the environment, from a few minutes to a dozen months, and propagation of the pit at increasing speed till perforation of steel or interruption of the process by changed environmental conditions.

Material and methodology

The examination subject was alloyed steel AISI 316L in form of 1 mm thick sheet. For corrosion tests, disks dia. 14.7 mm were cut-out. Chemical composition of the examined steel is given in TABLE 1.

TABELA 1. Skład chemiczny stali AISI316L TABLE 1. Chemical composition of steel AISI 316L.

С	Mn	Si	Р	S	Cr	Ni	Мо	Cu
0,02	1,00	0,38	0.010	0.006	16,25	10,75	2,35	0,20

Microscopic examination of the starting material revealed its austenitic structure after plastic working with numerous recrystallisation twins and non-metallic inclusions. Microstructure of the material is shown in FIG. 1A.

Spectral analysis of the places with observed inclusions revealed increased intensity of energy spectra from oxygen, calcium and aluminium, see FIG. 1B. Surface of the specimens before potentiodynamic examinations was subject to grinding and mechanical polishing. Surface topography measurements using a confocal microscope (usurf made by Nanofocus) permitted determining surface roughness before corrosion testing. Average value of the parameter Ra determining surface condition was 1.20 nm. An exemplary profilogram showing the surface condition after surface treatment is shown in FIG. 2.

For corrosion testing, two reagents were used: 3% water solution of sodium chloride (30 g NaCl per 1000 ml of solution) and Ringer's solution enriched in sodium chloride and hexahydrated calcium chloride (8.6 g NaCl, 0.3 g KCl and 0.48 g CaCl₂ per 1000 ml of solution). Selection of the corrosive medium was related to application of the examined steel for medical implants and was aimed at simulating the environment of physiological fluids.



nityczna z bliźniakami rekrystalizacji, zachowana orientacja po obróbce plastycznej oraz wtrącenia niemetaliczne (A). SEM. Widmo energetyczne promieniowania rentgenowskiego z wydzielenia oznaczonego symbolem X, widoczny wzrost intensywności pierwiastków O, AI i Ca (B).

FIG. 1. Microstructure of steel AISI 316L; cross section. Austenitic structure with recrystallisation twins, orientation after plastic working and non-metallic inclusions. SEM (A). X-ray energy spectrum of the precipitate marked X; visible increased intensity of O, Al and Ca (B).





RYS. 2. Profilogram powierzchni przed badaniami korozyjnymi austenitycznej stali AISI 316L po obróbce powierzchniowej.

FIG. 2. Surface profilogram before corrosion testing of austenitic steel AISI 316L after surface treatment.

Badania potencjodynamiczne

Próbki do badań potencjodynamicznych poddano obróbce przez szlifowanie, polerowanie i czyszczenie bezpośrednio przed wykonaniem badań korozyjnych. Następnie każda próbka przebywała przez 20 minut w roztworze korozyjnym w celu stabilizacji. Badania przeprowadzono w temperaturze 20°C.

Przeprowadzono elektrochemiczne pomiary stałoprądowe w celu określenia odporności korozyjnej materiału. Badania polegały na pomiarze potencjału obwodu otwartego i zarejestrowaniu zależności i=f(E) podczas badań polaryzacyjnych w trójelektrodowym układzie pomiarowym. Układ pomiarowy składał się z naczynka, potencjostatu AT-LAS 0531 Elektrochemical Unit&Impedance Analyser oraz sterownika komputerowego. Zastosowano dwie elektrody, pomocniczą austenityczną oraz elektrodę odniesienia w postaci nasyconej elektrody Ag/AgCI. Próbki ze stali AISI 316L po 20 minutach przebywania w roztworze korozyjnym, zostały poddane polaryzacji w kierunku anodowym z szybkością dE/dt=1 mV/s.

Badania mikroskopowe

Badania mikroskopowe stali AISI 316L po badaniach korozyjnych w celu określenia charakteru mikrostruktury wżerów, wykonano z zastosowaniem elektronowego mikroskopu skaningowego JEOL JSM-5800LV. Badania przeprowadzono na powierzchni próbek oraz na przekroju poprzecznym, w celu określenia rozmiaru zmian korozyjnych. Directly before testing, the specimens were ground and polished. For stabilizing, each specimen before measurement was immersed for 20 minutes in the corrosion solution. Measurements were taken at 20°C.

Electrochemical direct-current measurements in order to determine corrosion resistance consisted in measuring the open circuit potential and recording the relationship i=f(E) during polarisation tests in a three-electrode measurement system. The system consisted of a measuring vessel, potentiostat Atlas 0531 (Elektrochemical Unit and Impedance Analyser) and a computer controller. Two electrodes were used: an austenitic auxiliary one and a reference one in form of a saturated electrode Ag/AgCI.

After 20 minutes of staying in the solution, the specimens in the same solution were subject to polarisation in anode direction at the velocity dE/dt=1 mV/s. Values of current and corrosion potential were determined using the Stern method by extrapolation of the Tafel lines for anodic and cathodic sections of the curve i=f(E) within ± 40 mV from the measured potential of the cathodic-anodic transition.

Microscopic examination on austenitic steel AISI 316L after potentiodynamic tests in various corrosive solutions, were performed using an electron scanning microscope JEOL JSM-5800LV to record the occurred corrosion changes (surface, pit microstructure).

In potentiodynamic tests, polarisation curves were de-

termined showing the relationship between voltage and

Analysis of results

current density (FIG. 3). Shapes of the characteristics for both solutions are similar, and slight differences in current values are related to chemical composition of the electrolyte and nonhomogeneity of initial material structure.

Analysis of the polarisation curves in cathodic range revealed similar current densities for both corrosive solutions. In anodic range, higher current densities were observed for the specimens tested in the 3% NaCl solution.

Wyniki badań i ich dyskusja

Wyniki badań potencjodynamicznych

W wyniku badań potencjodynamicznych wyznaczono krzywe polaryzacyjne, na których przedstawiona została zależność napięcia od gęstości prądu (RYS. 3). Dla obu roztworów korozyjnych uzyskano podobny kształt charakterystyk, nieznaczne różnice w wyznaczonych wartościach prądowych

ш



RYS. 3. Krzywe polaryzacyjne otrzymane dla próbek ze stali AISI 316L w różnych roztworach korozyjnych 3% NaCl oraz Ringera. FIG. 3. Polarisation curves for steel AISI 316L in various corrosive solutions: 3% NaCl and Ringer's solution. uwarunkowane są składem chemicznym elektrolitu oraz niejednorodnością struktury materiału wyjściowego.

Analizując charakter krzywych polaryzacyjnych w zakresie katodowym, stwierdzono zbliżone wartości gęstości prądu dla obu roztworów korozyjnych. W zakresie anodowym obserwowano większe gęstości prądów dla próbek badanych w 3% roztworze NaCI.

Wyniki badań mikroskopowych

W wyniku przeprowadzonych obserwacji mikroskopowych próbek po badaniach korozyjnych, stwierdzono występowanie na ich powierzchni zmian w postaci wżerów. Zaobserwowano znaczne różnice w charakterze makrostruktury oraz mikrostruktury wżerów w zależności od zastosowanego roztworu korozyjnego.

Na dnie wżerów widoczne są drobne ziarna osnowy austenitycznej (B) SEM.

W celu określenia charakteru oraz wielkości zmian powstałych w obu roztworach korozyjnych, zmierzono szerokość oraz głębokość wżerów. Zarejestrowane parametry miały na celu określenie wpływu aktywnych jonów chlorkowych Cl⁻ na geometrię powstałych wżerów (TABELA 2).

TABELA 2. Parametry geometryczne zarejestrowanych wżerów.

TABLE 2. Geometry of the created pits.

Roztwór korozyjny Corrosive solution	Szerokość Width [mm]	Głębokość Depth [mm]	
3%NaCl	0,90	0,11	
Ringer's	0,11	0,04	

By microscopic examination of the specimens after corrosion testing, changes were found on their surfaces in form of pits. Significant differences of microstructure and microstructure of pits were observed depending on the used corrosive solution.

In order to determine nature and dimensions of the changes originated in both corrosive solutions, width and depth of the pits were measured. The recorded parameters should determine influence of active Cl⁻ ions on geometry of the created pits (TABLE 2).



RYS. 4. Mikrostruktura powierzchni próbki stali AISI 316L po badaniach korozyjnych w 3% roztworze NaCI, widoczne wyraźne kierunkowe ułożenie wydłużonych wżerów korozyjnych (A).

FIG. 4. Surface microstructure of steel AISI 316L after corrosion testing in 3% NaCI solution. Distinct directional arrangement of elongated corrosion pits (A). Fine grains of austenitic matrix visible in the bottoms of pits (B). SEM.



RYS. 5. Mikrostruktura powierzchni próbki stali AISI 316L po badaniach korozyjnych w roztworze Ringera, widoczne niewielkie zmiany w postaci nielicznych wżerów o charakterze owalnym (A). Na dnie wżera widoczna struktura austenityczna (B). SEM.

FIG. 5. Surface microstructure of steel AISI 316L after corrosion testing in Ringer's solution. Visible slight changes in form of few oval pits (A). Austenitic structure visible in the bottom of pit (B). SEM.

70



RYS. 6. Mikrostruktura przekroju próbek po badaniach korozyjnych, zaznaczona szerokość oraz głębokość zaobserwowanych wżerów (A). Pojedyncze wżery zarejestrowane w próbkach po badaniach w roztworze Ringera ujawniają mniejszą penetracje w głąb materiału oraz zajmują mniejszy obszar na powierzchni próbki (B). SEM. FIG. 6. Microstructure of cross-section of specimens after corrosion testing. Marked are width and depth of observed pits (A). Individual pits observed after testing in Ringer's solution reveal less intensive penetration in the material and occupy smaller area of the specimen surface (B). SEM.

Próbki po badaniach korozyjnych wykonanych w 3% roztworze NaCl wykazują wieksze ubytki na powierzchni próbek, wżery charakteryzują się głębszą penetracją wewnątrz materiału oraz są bardziej rozległe. Analiza wykonanych pomiarów wykazuje prawie dziesięciokrotny wzrost szerokości (RYS. 4) i dwukrotny wzrost głębokości wżerów powstałych po badaniach korozyjnych w 3% roztworze NaCl, w którym zawartość jonów chlorkowych jest dużo wyższa. Wżery te tworzą rozległe zmiany, łącząc się w duże skupiska. Przekrój poprzeczny ujawnia podłużne ubytki i granice łączące kilka mniejszych wżerów (RYS. 6A). W próbkach po badaniach w roztworze Ringera wzbogaconym w chlorki potasu i wapnia, charakter wżerów jest mniej agresywny, zajmują one niewielką powierzchnię, występują w postaci pojedynczych owalnych wżerów (RYS. 5). Na przekroju poprzecznym wżery te ujawniają eliptyczny kształt rozszerzony pod powierzchnią próbki (RYS. 6B).

Podsumowanie

Przeprowadzone badania miały na celu określenie charakteru zmian zachodzących na powierzchni austenitycznej stali AISI 316L po badaniach potencjodynamicznych w różnych roztworach korozyjnych.

Stale odporne na korozję zawdzięczają swą odporność warstwie tlenków wytworzonych na jej powierzchni w procesie tzw. pasywacji. Gdy warstwa ta zostaje zniszczona, na powierzchni stali mogą zachodzić procesy korozyjne. Jednym z przykładów może być korozja wżerowa jest to forma lokalnego ataku środowiska, w wyniku którego w materiale powstają lokalne ubytki. Cechą charakterystyczną korozji wżerowej jest autokatalityczny przebieg rozwoju zainicjowanego wżeru. Rosnący wżer stwarza warunki sprzyjające dalszemu wzrostowi szybkości roztwarzania metalu. Dodatkowo sprzyja temu środowisko korozyjne bogate w jony chlorkowe.

The specimens after corrosion testing in 3% NaCl solution reveal larger surface losses, but the pits are characterised by deeper penetration inside the material and are more widespread. Analysis of the taken measurements shows nearly tenfold increase of width, see FIG. 4, and twofold increase of depth of the pits after corrosion testing in 3% NaCl solution where concentration of chloride ions is much higher. These pits create extended areas, combined in large clusters. A cross section reveals elongated cavities and boundaries linking several smaller pits, see FIG. 6A. In the specimens after testing in the Ringer's solution enriched with potassium and calcium chlorides, the pits are of less aggressive nature; they occupy a small area and occur in form of single oval pits, see FIG. 5. On a cross section, these pits have elliptical shape, widened under the specimen surface, see FIG. 6B.

Conclusions

The performed examinations were aimed at determining nature of changes occurred on the surface of austenitic steel AISI 316L after potentiodynamic testing in various corrosive solutions.

Corrosion resistance of stainless steels is caused by the layer of oxides created on the metal surface in the passivation process. When that layer becomes destroyed, the corrosion processes can proceed on the metal surface. An example can be pitting corrosion being a form of local attack of the environment, resulting in local cavities in the material. A characteristic feature of the pitting corrosion is autocatalytic development of an already initiated pit. A developing pit creates conditions favourable for further acceleration of dissolving the metal. In addition, an environment rich in chloride ions favours this process. Inicjacja procesów korozji wżerowej następuje najczęściej w:

 miejscach o składzie chemicznym innym niż przeciętny,

na granicach ziaren

• w miejscach mechanicznie uszkodzonej powierzchni pasywnej (RYS. 7).

Przebicie następuje wskutek przenikania jonów CI w miejscach osłabienia warstewki pasywnej. Takimi słabymi miejscami mogą być mikropory lub uszkodzenia warstewki pasywnej spowodowane niejednorodnością strukturalną metalu, np. wtrąceniami niemetalicznymi wydzieleniami wtórnych faz itp. Zniszczenie warstwy pasywnej pod wpływem jonów CI⁻ ma charakter lokalny i



RYS. 7. Schemat powstawania korozji wżerowej w austenitycznej stali, A - warstwa pasywna, B - wżery. FIG. 7. Schematic presentation of pitting corrosion in austenitic steel: A - passive layer, B - pits.

nie obejmuje całej powierzchni metalu, co prawdopodobnie wynika z drobnych różnic w grubości i budowie warstwy pasywnej.

Na powierzchni metalu powstają obszary mikroanodowe otoczone dużymi obszarami katodowymi spasywowanego metalu. Duża gęstość prądu w obszarach anodowych powoduje szybkie, lokalne rozpuszczanie metalu, tworzenie się głębokich wżerów oraz łączenie się pojedynczych wżerów w skupiska. Warunkiem koniecznym powstawania tego typu zniszczeń jest to, aby powierzchnie katodowe były nieporównywalnie większe od powierzchni anodowych, co przy warunku iK=iA prowadzi do bardzo szybkiego rozpuszczania metalu.

Przeprowadzone badania wykazały że środowisko bogatsze w jony chlorkowe (3% roztwór NaCl) działa agresywniej na spasywowana powierzchnie austenitycznej stali AISI 316L, niż środowisko uboższe w jony. Mikrostruktura po badaniach w roztworze 3% roztworu NaCl charakteryzuje się większą liczbą, rozległych ubytków w postaci wżerów. Dane literaturowe [1,2] wskazują 3% stężenie roztworu NaCl jako najsilniej wpływające na szybkość korozji w stalach nierdzewnych, ma to związek ze wzrostem przewodnictwa elektrycznego elektrolitu. Steżenie powyżej 3% NaCl powoduje spadek szybkości korozji co związane jest ze zmniejszeniem się rozpuszczalności i dyfuzji tlenu. Modyfikacja roztworu korozyjnego przez jony chlorkowe w postaci chlorków potasu i wapnia, nie wpływa na przyspieszenie zmian korozyjnych, przy różnicy stężeń przedstawionych w badaniach.

Stężenie procentowe roztworu korozyjnego znacząco wpływa na charakter ubytków korozyjnych, ma wpływ na głębokość oraz wielkość wżerów. Kształt wżeru wynika z kierunku ciążenia produktów uzyskanych w procesie korozji oraz jego stosunkowo małej powierzchni w porównaniu z obszarem katody [3]. Inicjacja procesów korozji wżerowej następuje w lokalnych obszarach o odmiennym składzie chemicznym (wtrącenia niemetaliczne, wydzielanie faz wtórnych), miejscach o odmiennych potencjałach elektrochemicznych względem osnowy austenitycznej [4,5]. Most frequently, the pitting corrosion processes are initiated: in the places with chemical composition different that the average composition, on grain boundaries, in the places with mechanically damaged passive surface layer, see FIG. 7.

A puncture happens as a result of Cl⁻ ions infiltration in the places where the passive layer is weakened. Such places can be micropores or areas with damaged passive layer due to structural non-homogeneity of the metal, e.g. non-metallic inclusions, precipitates of secondary phases etc. Destroying the passive layer by the Cl⁻ ions is of local nature and does not

cover the entire metal surface, which probably results from slight differences in thickness and structure of the passive layer.

On the metal surface, created are anodic microareas surrounded by large cathodic areas of passivated metal. High current density in the anodic areas results in fast, local dissolving the metal, creating deep cavities and combining single pits in clusters. A necessary condition of creating this type damages is that the cathodic surfaces are incomparably larger than the anodic ones, which at the condition iK = iA lead to very quick dissolution of the metal.

The performed research evidenced that the environment more rich in chloride ions (3% NaCl solution) acts in more aggressive way on passivated surface of austenitic steel AISI 316L than the environment less rich in chloride ions (Ringer's solution). Microstructure after testing in NaCl solution is characterised by larger number of extensive pits. Literature data [1,2] indicate the 3% concentration of NaCl solution as most intensively affecting corrosion speed in stainless steels, which is related to increased electrical conductivity of the electrolyte. Concentration over 3% NaCl results in lower corrosion speed due to decreased solubility and diffusion of oxygen. Modification of the corrosive solution by chloride ions in form of potassium and calcium chlorides does not accelerate corrosion changes within the concentrations applied in the presented examinations.

Concentration of the corrosive solution significantly influences the nature of corrosion losses, depth and size of pits. Characteristic shape of a pit results from accumulating corrosion products at its bottom and, in consequence, creating a zone with different electrochemical potential on a relatively small area in comparison with the cathodic area [3]. The pitting corrosion processes are initiated in local areas with different chemical composition (non-metallic inclusions, precipitates of secondary phases), in the places of different electrochemical potentials with respect to the austenitic matrix [4,5].

Piśmiennictwo

H. Uhlig, Korozja i jej zapobieganie, WNT, Warszawa, 1976.
 G. Wranglen, Podstawy korozji i ochrony metali, WNT, Warszawa, 1975.

[3] P. Ernest, R.C. Newman "Pit growth studiem in stainless steel foils", Corrosion Science 44 (2002).

References

[4] M. Podrez-Radziszewska, M. Lachowicz "Badania polaryzacyjne dwuelektrodowego układu korozyjnego miedź-stal austentityczna" XXXVII Szkoła Inżynierii Materiałowej, 2009 Krynica.

[5] M. Rutkowska-Gorczyca, M. Podrez-Radziszewska "Wpływ stopnia zgniotu na odporność korozyjną austenitycznej stali AISI 316L" XXXVII Szkoła Inżynierii Materiałowej, 2009 Krynica.

....

ANALIZA PORÓWNAWCZA WPŁYWU MODYFIKACJI POWIERZCHNI NA WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI TYTANU I STOPU TYTANU

SUROWSKA B., BIENIAŚ J.

Politechnika Lubelska, Katedra Inżynierii Materiałowej, ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin, Polska e-mail: b.surowska@pollub.pl; j.bienias@pollub.pl

Streszczenie

Modyfikacja powierzchni metali poprzez zastosowanie cienkich warstw ceramicznych jest jedną z nowoczesnych i popularnych metod podwyższania właściwości biomateriałów metalicznych. Artykuł prezentuje możliwości osiągania nowych właściwości tytanu i jego stopu poprzez wytwarzanie złożonych warstw bioceramicznych metodami zol-żel oraz elektroforezy. Jest to krótkie podsumowanie kilkuletnich badań, realizowanych przy współpracy z zespołem badawczym AGH-CM UJ, nad trwałością biomateriałów tytanowych. **Słowa kluczowe**: tytan, stop tytanu, warstwa ceramiczna, metoda zol-żel, zużycie, adhezja **[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 72-76]**

Wprowadzenie

Tytan i jego stopy, jako materiały na implanty, są odporne na korozję, nietoksyczne, nie wywołują alergii ale są podatne na zużycie ścierne. Dodatkowym problemem przy wytwarzaniu implantów metalowo-ceramicznych jest niekontrolowane powstawanie cienkiej warstwy tlenkowej na powierzchni tytanu w procesie samorzutnej pasywacji. Dlatego w szeregu pracach badawczych dąży się do poprawy właściwości fizycznych i chemicznych warstwy wierzchniej metalu aby otrzymać odpowiednie połączenie metal-ceramika [1-4]. Cel ten może być osiągnięty drogą osadzania warstwy pośredniej pomiędzy metalowym podłożem a warstwą zewnętrzną hydroksyapatytową lub z ceramiki stomatologicznej (porcelany).

Do modyfikacji powierzchni tytanu i jego stopów stosowane są różne metody [3,5-8], np.: zol-żel, plazmowe utlenianie elektrolityczne (PEO), osadzanie elektroforetyczne (EPD), próżniowe wyładowanie jarzeniowe, obróbka plazmowa, CVD i in. W szczególności metody zol-żel oraz elektroforeza są procesami ekonomicznymi i elastycznymi, prowadzonymi w niskich temperaturach, umożliwiającymi otrzymanie warstw w szerokim zakresie grubości na podłożach o różnorodnych kształtach i morfologii [6,9-11]. Jednym z przyszłościowych i dynamicznie rozwijanych trendów w tym obszarze jest układ metal-warstwa tlenkowa-hydroksyapatyt, ze względu na połączenie wysokich właściwości fizycznych i mechanicznych stopów tytanu z aktywnością biologiczną hydroksyapatytu (HA) [1,5]. Niestety, warstwy HA mają też wady takie jak niskie właściwości mechaniczne oraz niezadowalającą adhezję do metalowego podłoża [6,7]. Podobny problem związany z niską adhezją pojawia się w implantach stomatologicznych, w których metal łączy się z porcelaną.

W artykule przedstawiono wpływ modyfikacji powierzchni tytanu i stopu tytanu na połączenie metal/porcelana oraz metal/HA jak również na wybrane właściwości takich systemów.

A COMPARATIVE ANALYSIS OF SURFACE MODIFICATION INFLUENCE ON SELECTED PROPERTIES OF TITANIUM AND TITANIUM ALLOY

SUROWSKA B., BIENIAŚ J.

Lublin University of Technology, Department of Materials Engineering, 36 Nadbystrzycka Street, 20-618 Lublin, Poland e-mail: b.surowska@pollub.pl; j.bienias@pollub.pl

Abstract

The modification of metals surface by thin ceramic layers is one of modern and popular methods of improving properties of metallic biomaterials. The paper presents the possibility of new properties achieved through creating bioceramic composite layers on titanium and titanium alloy by the use of sol–gel and electrophoresis methods. It is the short summary of few years research on durability and biocompatibility of these materials realized in cooperation with AGH - CM UJ research group.

Keywords: titanium, titanium alloy, ceramic layer, sol-gel method, wear, adhesion

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 72-76]

Introduction

Titanium and its alloys as materials for implants are corrosion-resistant, non-allergenic and relatively non-toxic but very susceptible to abrasion. The non-controlled thin oxide film creating on metallic substrate by spontaneous passivation process is the next problem in the case of the metal-ceramic implants manufacture. Therefore, a great deal of research has been carried out to improve physical and chemical properties of the surface structure of metallic substrate and to obtain the suitable metal-ceramic bonding as well [1-4]. This goal may be reached through the deposition of intermediate layers between metal substrate and final layer, hydroxyapatite or porcelain, respectively.

Various methods of surface modification of titanium and titanium alloys are used [3,5-8] e.g. sol-gel, plasma electrolytic oxidation (PEO), electrophoretic deposition (EPD), vacuum glow discharge, plasma treatment, chemical vapour deposition (CVD). Particularly the processes of manufacturing of sol-gel and electrophoretic coatings are economical and flexible, conducted in low temperatures with the possibility obtaining a wide ranges of thickness' and the prospect of formation of layers on substrate in complex shape or morphology [6,9-11]. One of the prospective and dynamic trends in this field is metal-oxides-hydroxyapatite system, which are particularly advantageous because of high physical and mechanical properties of titanium alloys with hydroxyapatite layer (HA), which has a positive effect on their biological activity [1,5]. On the other hand, HA layers have certain disadvantages, such as poor mechanical properties and insufficient bonding to the substrate materials [6,7]. The similar problem of poor porcelain adhesion to metallic substrate appears in dental implants.

In this paper the effects of a titanium and titanium alloy surface modification on achievement the adhesive bonding metal/porcelain and metal/HA as well as on selected properties of these materials are discussed.

Materiały i metody

Modyfikacja powierzchni metodą zol-żel

Do badań zastosowano tytan czystości technicznej cpTi (ASTM-grade 2) oraz stop tytanu Ti6Al4V (ASTM-grade 5), których powierzchnię przygotowywano wstępnie przez szlifowanie i polerowanie papierem ściernym, mycie ultradźwiękowe w acetonie i alkoholu etylowym oraz trawienie mieszaniną kwasów fluorowodorowego i azotowego. Następnie na próbkach wytwarzano warstwy żelu z zoli (Si(OC₂H₅)₄ i Ti(OC₃H₇)₄ stosując technikę wynurzania (z suszeniem na powietrzu). Osadzone warstwy poddawano obróbce cieplnej w atmosferze argonu, jednostopniowej w temperaturze 773 K (500°C) lub dwustopniowej: pierwszy etap wygrzewania w temperaturze 773 K (500°C) przez 0,5 h i drugi w 1023 K (750°C) przez 0,5 h. Wygrzewanie powoduje usunięcie wody i resztek substancji organicznych z warstwy oraz wzrost skuteczności połączenia z podłożem.

Osadzanie hydroksyapatytu

Nanowarstwę hydroksyapatytu wytwarzano metodą elektroforezy z zawiesiniy HA (Chema-Elektromet Co., Poland and Aldrich Co.) w etanolu, przy potencjale 10-30 V w czasie 10-30 s oraz wygrzewano w temperaturze 1023 K (750°C). Grubość warstwy kontrolowano czasem depozycji oraz parametrami elektrycznymi procesu elektroforezy [9,10].

Napalanie porcelany

Niskotopliwą porcelanę Triceram (Dentaurum, Germany) napalano na środkową część powierzchni próbek o wymiarach 8 mm × 3 mm × 1 mm, wykonanych z cpTi oraz stopu Ti6Al4V z warstwami pośrednimi SiO₂ oraz SiO₂–TiO₂. Porcelana nakładana była w kolejności: Bond, opaker (1), opaker (2), dentyna, szkliwo, zgodnie z zaleceniami producenta. Parametry wypalania były kontrolowane automatycznie w piecyku stomatologicznym (Multimat Mach 2, Dentsply, USA). W celach porównawczych porcelanę napalono również na podłoża metalowe bez warstwy pośredniej, przygotowane standardowo piaskowaniem. Piaskowanie wykonano stosując proszek Al₂O₃ o granulacji 150 µm pod ciśnieniem 0,25 MPa. Próbki płukano w parze wodnej. Przed napaleniem porcelany mierzono chropowatość powierzchni.

Właściwości mechaniczne

Wytrzymałość połączenia metal-porcelana badano zgodnie z normą ISO 9693 metodą trójpunktowego zginania [4,12]. Odporność na zużycie w naturalnym środowisku (powietrze) i w płynie fizjologicznym (SBF) badano metodą pin-on-disc (ASTM G 99-04). Jako pin zastosowano kulkę z WC o średnicy 0,5 mm. Kulkę dociskano do dysku (próbki) obciążeniem 50 g. Długość toru pomiarowego wynosiła około 750 m. Wielkość zużycia obliczano na podstawie pomiaru profilu wytarcia profilometrem Taylor-Hobson [13,14].

Badania bioaktywności

Badania bioaktywności warstw złożonych prowadzono w środowisku SBF w temperaturze 310K (37°C) przez 30 dni. Skład chemiczny SBF (wg. Kokubo, w g/cm³) wynosił: 0.35 NaHCO₃, 0.07 Na₂SO₄, 0.3 KCI, 0.17 K₂HPO₄, 0.28 CaCl₂, 8 NaCl, 0.3 MgCl₂· Θ H₂O, 6.05 C₄H₁₁NO₃. Ponadto przeprowadzono test biologiczny z zastosowaniem Staphylococcus epidermidis [15].

Materials and methods

Surface modification by sol-gel method

The commercial pure titanium cpTi (ASTM-grade 2) and Ti6Al4V alloy (ASTM-grade 5) were used as the metal substrate, then grinded and polished with SiC paper, washed ultrasonically in acetone and ethyl alcohol and etched in hydrofluoric and nitric acid mixture. Next, the specimens were precovered with silica sol layer or titanium silica sol layer (Si(OC₂H₅)₄ and Ti(OC₃H₇)₄ using dip–withdrawing technique (dipping separated by drying in air). The layers were heat treated in argon atmosphere at 773 K (500°C) or using two steps of heating: the first step was conducted at 773 K (500°C) for 0.5 h and the second one at 1023 K (750°C) for 0.5 h. The heating removed water and residual organic substances from the layer and increased the extent of its bonding with the substrate.

Hydroxyapatite deposition

Hydroxyapatite nano-film produced by electrophoresis method in ethanol HA (Chema-Elektromet Co., Poland and Aldrich Co.) suspension, with 10 - 30 V voltage in 10-30 s time, was repositioned and annealed at 1023 K (750°C). The thickness of the layer was controlled by selecting the depositing time and electric parameters of electrophoretic process [9,10].

Porcelain firing

Triceram (Dentaurum, Germany) low-fusing dental porcelain was fired on cpTi and Ti6Al4V alloy with SiO₂ or SiO₂–TiO₂ intermediate layer in the middle of the specimens (8 mm × 3 mm × 1 mm). The dental porcelain was deposited in the following order: bond, opaque (1), opaque (2), dentin, glaze according to the manufacturer's recommendations. The parameters for porcelain firing were controlled automatically with a dental porcelain furnace (Multimat Mach 2, Dentsply, USA). For comparison, the substrates without intermediate coatings were prepared and subjected to conventional sandblasting. Sandblasting was performed using Al₂O₃ particles of 150 μ m at the pressure of 0.25 MPa and the specimens were rinsed with water vapour. Before porcelain firing the surface roughness R_a of the materials investigated was measured.

Mechanical properties

The metal–porcelain bond strength was investigated according to ISO 9693 standard using the three-point flexure bond test [4,12]. Wear resistance in environmental conditions (laboratory air) and in simulated body fluid (SBF) were carried out by pin-on-disc method (ASTM G 99-04). The WC ball with 0.5 mm diameter was used as a pin. The pin was pressed against the disk (the specimen) at the load of 50 g. The sliding distance was about 750 m. The wear test was evaluated from the cross-section profiles of the wear tracks measured by means of a Taylor-Hobson profilometer [13,14].

Bioactivity tests

The study of bioactivity of composite layers was carried out in simulated body fluid environment (SBF) at 310 K (37°C) for 30 days. The chemical composition of SBF (according to Kokubo, in g/cm³) is: 0.35 NaHCO₃, 0.07 Na₂SO₄, 0.3 KCI, 0.17 K₂HPO₄, 0.28 CaCl₂, 8 NaCl, 0.3 MgCl₂·6H₂O, 6.05 C₄H₁₁NO₃. Therefore the biological test with Staphylococcus epidermidis was carried out [15].

74 Wyniki i dyskusja

Typowe mikrostruktury warstw SiO₂ na cpTi oraz na stopie Ti6Al4V przedstawiono na RYS. 1 i 2. Można zauważyć, że morfologia warstwy SiO₂ silnie zależy od technologii. Jeśli liczba wynurzeń była mała, warstwa jest bardzo cienka i zawiera mikropęknięcia (RYS. 1a, 2a) powstające w wyniku obróbki cieplnej. Ta cienka warstwa ma wygląd popękanej kry. Niektóre pęknięcia dochodzą do podłoża. Mikrostruktura warstw dwufazowych SiO₂-TiO₂ jest podobna (RYS. 3). Warstwy te zbudowane są z cząstek SiO₂ w osnowie TiO₂. Jeśli liczba wynurzeń jest większa, warstwa jest grubsza i bardziej zwarta (RYS. 1b, 2b).

Przyczyną pękania tlenków a także HA jest prawdopodobnie różnica we współczynnikach rozszerzalności ciep-Inej (CTE) pomiędzy warstwa ceramiczna a podłożem (CTE tytanu stanowi około 60% CTE hydroksyapatytu) i zmiana objętości ceramiki podczas dwustopnio-

RYS. 1. Mikrostruktura warstwy SiO₂ na cpTi: a) dwukrotne wynurzenie, b) ośmiokrotne wynurzenie; SEM.

FIG. 1. Microstructure of SiO₂ layer on cpTi: a) two-time withdrawing, b) eight-time withdrawing; SEM.



RYS. 2. Mikrostruktura warstwy SiO₂ na Ti6Al4V: a) dwukrotne wynurzenie, b) ośmiokrotne wynurzenie; SEM.

FIG. 2. Microstructure of SiO₂ layer on Ti6Al4V: a) two-time withdrawing, b) eight-time withdrawing; SEM.



RYS. 3. Mikrostruktura warstwy SiO₂-TiO₂ na: a) cpTi, b) Ti6Al4V; dwukrotne wynurzenie, SEM.

FIG. 3. Microstructure SiO₂-TiO₂ layer on: a) cpTi, b) Ti6Al4V; two-time withdrawing, SEM.

wej obróbki cieplnej [1,16].

Jednakże dalsze badania wykazały, że grube, zwarte warstwy krzemionki a także SiO₂-TiO₂ charakteryzują się słabą adhezją do podłoża. Ponadto na gęstych warstwach tlenkowych otrzymuje się niską efektywność wytwarzania warstwy HA metodą elektroforezy. Z tego względu następne etapy badań były prowadzone na próbkach z warstwami po dwukrotnym wynurzaniu.

Warstwa hydroksyapatytu wytworzona metodą elektroforezy na warstwie tlenkowej jest cienka i częściowo przezroczysta (RYS. 4a).

Badania porównawcze bioaktywności warstw złożonych w SBF wykazały, że hydroksyapatyt narasta na powierzchni próbek (RYS. 4b). Z punktu widzenia potencjalnego zastosowania, możliwość wzrostu HA w warunkach fizjologicznych jest ważniejsza niż jego wcześniejsza obecność na powierzchni implantu. Ponadto wstępne testy biologiczne wykazują, że warstwa SiO₂-TiO₂ na Ti6Al4V ogranicza ryzyko adhezji bakterii i tworzenia się biofilmu na próbkach [14].

to only 60% of that HA) and the change of ceramic volume during two-steps heat treatment [1,16].

However, the further study revealed that thick compact layers both silica and silica-titania are characterized by poor adhesion to substrate. Moreover the low efficiency of HA produced by electrophoresis was achieved on dense oxide layers. Therefore the next stages of study were carried out with two-time withdrawing layers.

The hydroxyapatite layer produced by electrophoresis on oxide layer is thin, partially transparent (see FIG. 4a).

The comparative studies of bioactivity of composite layers in simulated body fluid environment indicated that hydroxyapatite grows on specimen surface (FIG. 4b). From the point of view of potential bio-applications, the possibility of HA growth in the physiological environment is more significant that the fact of its presence on the surface of an implant. Moreover the preliminary biological tests show that SiO₂-TiO₂ layer on Ti6Al4V alloy limits the risk of bacterial adhesion and bacterial biofilm formation [14].

Results and discussion

The typical microstructures of SiO₂ layers on cpTi and Ti6Al4V alloy are presented in FIGs. 1 and 2. It may be observed that morphology of SiO₂ layer strongly depends on technology. If small number of withdrawing are realized the layer is very thin and contains visible microcracks (see FIGs. 1a, 2a) formed as a result of heat treatment. This thin layer looks like "ice floe". Some cracks are approaching the substrate. The microstructure of two-phase layers SiO₂-TiO₂ is similar (see FIG. 3). These layers consist of SiO₂ particles in the TiO₂ matrix. If number of withdrawing is higher the layer is thicker and more continuous (see FIGs. 1b, 2b).

The causes of cracking of oxide and HA layers are probably mismatching the coefficient of thermal expansion (CTE) between the ceramic layer and substrates (CTE of titanium amounts

Wiadomym jest, że tytan i stopy tytanu cechują się niską odpornością na zużycie mechaniczne. Warstwa ceramiczna powinna sprzyjać odporności na zużycie ścierne i wytrzymałość zmęczeniową w różnych środowiskach. Badane podłoża (tytan i stop tytanu) silnie zużywają się w obu badanych środowiskach - powietrzu laboratoryjnym i SBF (TABE-LA 1). Ceramiczna warstwa tlenkowa charakteryzuje się wyższa odpornościa na ścieranie w SBF. Zużycie warstwy wierzchniej w SBF jest około 40 razy niższe niż zużycie tvtanu i około 100 razy niższe niż stopu tytanu (TABELA 1).

SiO₂-TiO₂/HA. Wpływ warstwy HA na wielkość zużycia nie został zaobserwowany. Tor zużycia jest bardzo wąski i płytki (RYS. 5) po teście

w środowisku SBF. Współczynnik tarcia dla pary tracej kulka ceramiczna - warstwa ceramiczna jest bardzo niski

w środowisku wodnym i niższy niż w powietrzu dla obu typów podłoży (RYS. 6).

Zarówno współczynnik tarcia iak i zużycie ścierne dwufazowego stopu tytanu z warstwa ceramiczną są niższe niż dla czystego tytanu.

Obie warstwy ceramiczne (SiO₂ i SiO₂-TiO₂) podwyższają wytrzymałość połączenia metal - porcelana (TABELA 2) ale warstwa SiO₂-TiO₂ jest bardziej efektywna. W grupie z podłożem tytanowym po zastosowaniu warstwy SiO₂wytrzymałość połączenia wzrosła o 21% w porównaniu do połączenia cpTi-porcelana bez warstwy pośredniej. Dla warstwy SiO₂-TiO₂ wzrost wynosi 25%. W grupie z podłożem ze stopu Ti6Al4V wytrzymałość wzrosła odpowiednio o 14% i 28%. Dla wszystkich badanych połączeń z podłożem ze stopu tytanu wyniki były lepsze [4]. Minimalna wartość wytrzymałości połączenia wg ISO 9693 wynosi 25 MPa. Otrzymane wyniki zdecydowania przewyższają tą granicę.

TABELA 1. Zużycie w środowisku naturalnym oraz w SBF.

RYS.5. Torzużycia po teście w SBF: a) Ti/SiO2-TiO2/HA, b) Ti6Al4V/SiO2-TiO2/HA.

FIG. 5. The wear track after test in SBF: a) Ti /SiO₂-TiO₂/HA, b) Ti6Al4V/

TABLE 1. Wear in the environmental conditions and in the SBF.

Materiał	Zużycie / Wear [µm²]		
Materials	Powietrze lab. Laboratory air	SBF	
Ti	4680	10951	
Ti/(SiO ₂ -TiO ₂)/HA	4109	257	
Ti6Al4V	4283	5945	
Ti6Al4V/(SiO ₂ -TiO ₂)	3609,68	48,50	
Ti6Al4V/(SiO ₂ -TiO ₂)/HA	3501	66	

TABELA 2. Wytrzymałość połączenia podłoże metalowe –warstwa pośrednia–porcelana Triceram. TABLE 2. The bond strength of the metal substrate -intermediate layer-Triceram porcelain systems.

Grupa Groups	Wytrzymałość połączenia Bond strength	Średnie odchylenie standardowe Mean
c.cape	(MPa)	standard deviation
срТі	23,04	1,78
cpTi/SiO ₂	27,98	1,60
cpTi/SiO ₂ -TiO ₂	28,84	1,17
Ti6Al4V	28,24	3,71
Ti6Al4V/SiO ₂	32,17	2,15
Ti6Al4V/SiO ₂ -TiO ₂	36,09	2,57

resistance is not observed.

The wear track is very narrow and shallow (FIG. 5) after the tests in the SBF environment. The friction coefficient for the ceramic ball - ceramic layer couple is very low in the wet

environment and lower than in the air for both substrate (FIG. 6).

The coefficient of friction as well as wear resistance of twophase titanium alloy with ceramic layer are lower than those for pure titanium.

Both ceramic layers (SiO₂ and SiO₂-TiO₂) are increasing the bond strength of both metal-porcelain systems (see TABLE 2) but SiO₂-TiO₂ is more efficient. In the group with commercially pure titanium as the metal substrate, where SiO₂ was used, the bond strength increased by 21% in comparison to the cpTi-porcelain system without intermediate layers. For SiO₂-TiO₂ layer the increase reached 25%. In the group where Ti6A14V alloy was used as the metal substrate, the bond strength increased by 14% and 28%, respectively. Better results in the bond strength were noted in all the systems studied where Ti6A14V alloy was used as the metal substrate [4]. The minimal value determined in ISO 9693 is 25 MPa. These results significantly exceed this minimal value.

The ceramic layer should improve their resistance to friction wear and fatigue strength in various environments. The substrates RYS. 4. Warstwa hydroksyapatytu na Ti6Al4V/ SiO₂-TiO₂ wytwarzana me-

(titanium and titanium alloy) wore down considerably in the both study environments - the laboratory air and simulated body fluid (TABLE 1). The ceramic oxide layer is characterized by higher wear resistance in the SBF. The wear of surface layer is about 40 times smaller than the wear of titanium and above 100 times smaller than the wear of titanium alloy in the SBF (TABLE 1). The HA influence on wear

It is known that ti-



FIG. 4. Hydroxyapatite layer on Ti6Al4V/ SiO₂-TiO₂ deposited by: a) elec-

todą: a) elektroforezy, b) biomimetyczną w SBF; SEM.

trophoresis, b) biomimetic method in SBF; SEM.

75

Dobre połączenia warstw pośrednich SiO₂ i SiO₂-TiO₂ z metalowym podłożem widoczne są na przekrojach poprzecznych materiałów po testach zginania na mikrostrukturach w SEM (RYS. 7). Pęknięcia są zlokalizowane w obszarze pomiędzy warstwą pośrednią a porcelaną (RYS. 7a) lub w obszarze porcelany (RYS. 7b). Taki charakter pękania obserwowano dla wszystkich grup z warstwami SiO₂ i SiO₂-TiO₂.

Wnioski

1. Warstwy SiO_2 i SiO_2 -Ti O_2 na cpTi i stopie Ti6Al4V po-

winny być cienkie. Mikropęknięcia są dopuszczalne

dopuszczalne. 2. Warstwy pośrednie SiO₂ i SiO₂-TiO₂ wytwarzane metodą zol-żel są efektywnym sposobem ułatwiania wytwarzania warstwy HA metodą elektroforezy.

 Ceramiczne warstwy tlenkowe charakteryzują się wyższą odpornoś-



RYS. 6. Współczynnik tarcia badanych materiałów w powietrzu i w SBF. FIG. 6. Friction coefficient of tested materials in air and SBF. Good bonding of SiO₂ and SiO₂-TiO₂ intermediate layers with the metal substrate is demonstrated in the SEM microphotographs of the cross-section of the materials examined after the bond test (see FIG. 7). The fracture line was located at the interface between intermediate layers and porcelain (see FIG. 7a) or in the porcelain area (see FIG. 7b). Similar bond failure characteristics for all groups with SiO₂ and SiO₂-TiO₂ layers were observed.

Conclusions

1. The SiO_2 and SiO_2 -TiO_2 layers on cpTi and Ti6Al4V alloy

may to be thin. The microcracs are acceptable.

2. The SiO_2 and SiO_2 -TiO₂ intermediate layers produced by sol–gel are an effective way to improve the efficiency of HA produced by electrophoresis.

3. The ceramic oxide layer is characterized by higher wear resistance



RYS. 7. Mikrostruktura po teście zginania: a) pęknięcie w obszarze bondu, b) pęknięcie w dentynie; SEM.

FIG. 7. Microstructure after bending test: a) crack in bond, b) crack in dentin; SEM.

cią na zużycie i niższym współczynnikiem tarcia w środowisku SBF niż w powietrzu.

4. Zastosowanie pośrednich warstw SiO₂ lub SiO₂-TiO₂ na oby typach podłoża znacząco poprawia wytrzymałość połączenia metal-porcelana w porównaniu do układów z podłożem tylko piaskowanym.

5. Wytrzymałość połączenia stop Ti6Al4V-porcelana z warstwami pośrednimi SiO₂ i SiO₂-TiO₂ jest znacząco wyższa niż w połączeniach z podłożem cpTi.

Podziękowania

Praca była finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego: projekty: 3T08C05430 and NN518326035.

Piśmiennictwo

 Liu X., Chu P.K., Ding Ch., Mater. Sci. Eng. R47 (2004) 49
 Jones F.H., Surf. Sci. Rep. 42 (2001) 75.
 Tirrell M., Kokkoli E., Biesalski M., Surf. Sci. 500 (2002) 61.
 Bieniaś J., Surowska B., Stoch A., Matraszek H., Walczak M., Dental Materials 25, No. 9 (2009) 1128-1135

[5] Montenero, Gnappi G., Ferrari F., Cesari M., Salvioli E., Mattogno L., Kaciulis S., Fini M., J. Mater. Sci. 35 (2000) 2791.

[6] Wei M., Ruys A.J., Milthorpe B.K., Sorrell C.C., Evans J.H., J. Sol-Gel Sci. Techn. 21 (2001) 39.

[7] Guo L., Li H., Surf. Coat. Tech. 185 (2004) 268.

[8] Alam M.J., Cameron D.C., J. Sol-Gel Sci. Techn. 25 (2002)137.
[9] Surowska B., Bieniaś J., Walczak M., Sangwal K., Stoch A., Appl. Surf. Sci. 238 (2004) 288.

[10] Stoch A., Brożek A., Kmita G., Stoch J., Jastrzębski W., Rakowska A., J. Mol. Struct. 596 (2001) 191. and lower friction coefficient in the SBF than in the air. 4. The application of SiO_2 and SiO_2 -TiO₂ intermediate

layers to both cpTi and Ti6Al4V alloy significantly improves the bond strength of metal–porcelain systems in comparison to the metal substrate after sandblasting only.

5. The bond strength of Ti6Al4V alloy–porcelain systems with SiO_2 and SiO_2 -TiO₂ intermediate layers is considerably higher than in the groups where cpTi was the metal substrate.

Acknowledgements

This work was supported by Ministry of Science and Higher Education: grants 3T08C05430 and NN518326035.

References

 [11] Kaciulis S., Mattogno G., Napoli A., Bemporad E., Ferrari F., Montenero A., Gnappi G., J. Electron. Spectrosc. 95 (1998) 61.
 [12] Walczak M., Badanie układu wielowarstwowego metal-cerami-

ka-ceramika dla zastosowań w protetyce stomatologicznej, Doctoral dissertation, Lublin 2006.

[13] Surowska B., Bieniaś J., Wierzchoń T., Pszczoła K., Inżynieria Materiałowa 6 (166) (2008) 661-663.

[14] Walczak M., Surowska B., Bieniaś J., Przegląd Mechaniczny 5 (2007) 152-155.

[15] Belcarz A., Bieniaś J., Surowska B., Ginalska G., Inżynieria Materiałowa 5(171) (2009) 452-454.

[16] Milella E, Cosentino F, Licciulli A, Massaro C., Biomaterials 22 (2001) 1425-31.

WPŁYW MODYFIKACJI POWIERZCHNI STOPU Ti6AI4V ELI NA ODPORNOŚĆ KOROZYJNĄ

J.Szewczenko*, J.Marciniak, M.Kaczmarek, S.Jadacka

Politechnika Śląska Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, ul.Akademica 2A, 44-100 Gliwice, Polska * e-mail: Janusz.Szewczenko@polsl.pl

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 77-82]

Wprowadzenie

Tytan i jego stopy, zaraz po stalach CrNiMo, są najczęstszymi biomateriałami stosowanymi do wytwarzania implantów metalowych. O przydatności tytanu i jego stopów zdecydowała bardzo dobra odporność korozyjna w środowisku tkankowym. Decydujący wpływ na odporność korozyjną implantów ze stopów tytanowych mają własności fizykochemiczne ich powierzchni determinowane głównie przez strukturę i grubość warstwy powierzchniowej. Ponadto stopy tytanu posiadają mniejszy ciężar właściwy w porównaniu ze stopami na osnowie żelaza i kobaltu [1-4].

W początkowym okresie stosowania tytanu i jego stopów uważano, że są one obojętne biologicznie nawet po wprowadzeniu do organizmu [5]. Ostatnie podsumowujące doświadczenia kliniczne wykazują, że tytan może powodować alergię lub reakcję okołowszczepową w międzywarstwie implant – tkanka kostna [6].

Struktura i skład warstwy powierzchniowej implantów z tytanu i jego stopów mogą być modyfikowane przy użyciu różnych metod, wśród których dominują metody mechaniczne, chemiczne, elektrochemiczne i termiczne. W ich wyniku na powierzchni stopów tytanu oprócz tlenków tytanu występują inne tlenki skorelowane ze składem chemicznym podłoża. Na podkreślenie zasługuje ich duża stabilność termodynamiczna oraz mała rozpuszczalność w tkankach. Tlenki tytanu, tantalu, niobu, cyrkonu zbliżone są pod względem własności fizykochemicznych i zaliczane są do materiałów obojętnych [7]. Dobre własności fizykochemiczne warstwy tlenków na powierzchni stopów Ti mogą zostać zmienione poprzez udział w ich strukturze tlenków metali o mniejszej biotolerancji np. V, Mo.

Zdaniem autorów odporność korozyjna anodyzowanego w identycznych warunkach stopu Ti6Al4V ELI uzależniona jest od sposobu wstępnego przygotowania powierzchni materiału [8]. Dlatego w pracy przedstawiono wyniki badań wpływu różnych metod wstępnego przygotowania powierzchni na odporność korozyjną anodyzowanego stopu Ti6Al4V ELI.

Materiał i metodyka badań

W badaniach wykorzystano stopy Ti6Al4V ELI, w postaci prętów o średnicy 8 i 14 mm. Składy chemiczne badanych stopów spełniały wymagania zawarte w normach ISO 5832-3 i ASTM F-136. Odpowiednio z prętów o średnicy 8 i 14 mm pobrano próbki do badań odporności na korozję szczelinową i wżerową. W badaniach wykorzystano próbki, których modyfikacja powierzchni została przeprowadzona za pomocą zabiegów, którym przyporządkowano następujące oznaczenia: 1-szlifowanie, 3-polerowanie mechaniczne, 4piaskowanie, 5-polerowanie elektrolityczne, XV anodyzację (X oznacza wartość potencjału, przy którym przeprowadzano proces). Ponadto część próbek poddano zabiegowi sterylizacji parowej (S).

INFLUENCE OF SURFACE MODIFICATION OF Ti6AI4V ELI ALLOY ON CORROSION RESISTANCE

J.Szewczenko*, J.Marciniak, M.Kaczmarek, S.Jadacka

SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS, 24A AKADEMIACKA STREET, 44-100 GLIWICE, POLAND * E-MAIL: JANUSZ.SZEWCZENKO@POLSL.PL

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 77-82]

Introduction

Titanium and its alloys, just after stainless steels, are the most commonly used biomaterials for metallic implants. Usefulness of titanium and its alloys were determined by very good corrosion resistance in a tissue environment. The corrosion resistance of titanium based implants is characterized be physiochemical properties of the surface determined mainly by structure and thickness of surface layer. Moreover, titanium alloys have less specific weight than iron or cobalt based alloys [1-4].

Since the beginning, the application of titanium and its alloys was considered as biologically inert, even after implantation [5]. The last summarizing clinical experiences show that titanium can cause allergy or peri-implant reaction in the implant - bone tissue interface [6].

Structure and composition of surface layer of implant made of titanium and its alloys can be modified by means of different methods, especially mechanical, chemical, electrochemical and thermal. Application of the mentioned methods causes formation of oxides on the surface, not only titanium oxides but other oxides as well, conditioned by the chemical composition of the substrate. Their thermodynamic stability and small solubility in tissues is worth mentioning. Oxides of titanium, tantalum, niobium and zirconium are similar in relation to physiochemical properties and are considered as inert materials [7]. Good physiochemical properties of surface oxide layers on Ti-based alloys can be changed by presence, in the structure of metal oxides of lower biocompatibility, for example V, Mo.

In the authors opinion, corrosion resistance of anodized Ti6Al4V ELI alloy is dependent on initial surface treatment [8]. Hence, influence of different methods of initial surface treatment on corrosion resistance of Ti6Al4V ELI alloy was presented in the work.

Material and methods

The Ti6Al4V ELI alloy, in the form of bars of 8 and 14 diameter, was used in the research. Chemical composition of the alloy met the requirement covered in ISO 5832-3 and ASTM F-136 standard. Samples for crevice and pitting corrosion were cut from the bars of diameter of 8 and 14 mm, respectively. The following surface treatment was applied: 1–grinding, 3–mechanical polishing, 4–sandblasting, 5–electropolishing, XV anodization (X represents the applied potential). Furthermore, same samples were sterilized by means of the steam method (S).

Sand papers 120÷600 were applied for the grinding. The mechanical polishing was carried out with the use of sisal brushes and a polishing paste. The sandblasting was carried out in a blast cabinet with the use of glass balls.

77

Szlifowanie mechaniczne prowadzono kolejno na papierach ściernych o gradacji 120÷600. Polerowanie mechaniczne przeprowadzono na szlifierce ręcznej z wykorzystaniem szczotek sizalowych i pasty polerskiej. Następnie wybłyszczano na tarczach płóciennych do uzyskania i lustrzanej powierzchni, Piaskowanie przeprowadzono w iniekcyjnej kabinie śrutowniczej, wykorzystując jako medium robocze kulki szklane. Polerowanie elektrolityczne prowadzono w kąpieli na bazie kwasu chromowego (E-395 Firmy POLI-GRAT Gmbh). Proces anodyzacji, prowadzony był z użyciem elektrolitu na bazie kwasów fosforowego i siarkowego (Titan Color Firmy POLIGRAT GmbH). W wyniku anodyzacji próbek po polerowaniu elektrolitycznym w zależności od zastosowanego napięcia uzyskano próbki o różnym zabarwieniu: 57V-kolor żółty, 77V-kolor fioletowy, 87V-kolor niebieski, 97V-kolor seledynowy. Sterylizację parową przeprowadzono w autoklawie Basic Plus firmy Mocom, w temperaturze 134°C, ciśnieniu 2,1 bar przez 12 minut.

Badania chropowatości powierzchni zostały przeprowadzone z wykorzystaniem metody liniowego mechanicznego pomiaru stykowego przy użyciu profilografometru SURTRO-NIC 3+ firmy Taylor/Hobson.

Badania odporności na korozję wżerową przeprowadzono metodą potencjodynamiczną zgodnie z PN-EN ISO 10993-13. Natomiast badania odporności na korozję szczelinową przeprowadzono zgodnie z normą ASTM F 746. Do obu badań wykorzystano potencjostat PGP201 firmy Radiometer. Jako elektrodę odniesienia zastosowano nasyconą elektrodę kalomelową (NEK), elektrodę pomocniczą stanowił drut platynowy.

Badania odporności na korozje wżerową i szczelinową rozpoczynano od wyznaczenia potencjału otwarcia E_{CCP}.

Badania odporności na korozję wżerową metodą potencjodynamiczną rozpoczynano od potencjału $E_{pocz}=E_{OCP}-100$ MV. Zmiana potencjału następowała w kierunku anodowym z szybkością 3 mV/s. Po osiągnięciu maksymalnej wartości zakresu pomiarowego +4000 mV lub uzyskania gęstości prądu anodowego 1 mA/cm², zmieniano kierunek polaryzacji. Badania przeprowadzono w roztworze Ringera, firmy B. Braun Melsungen AG w temperaturze 37±1°C.

Badania odporności na korozje szczelinową przeprowadzono rejestrując przez 15 minut dla próbek spolaryzowanych potencjałem 800 mV krzywą gęstości prądu w funkcji czasu.

Powierzchnię próbek przed i po badaniach odporności korozyjnej metodą potencjodynamiczną poddano obserwacjom za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Supra 35 firmy ZEISS.

Wyniki badań

ш 🇰

Wyniki pomiarów chropowatości powierzchni próbek ze stopu tytanu Ti6Al4V ELI o zróżnicowanym sposobie modyfikacji powierzchni zestawiono w TABELI 1.

Średnia wartość parametru R_a dla próbek po szlifowaniu i polerowaniu mechanicznym (1/3) wynosiła 0,12 µm, natomiast po polerowaniu elektrolitycznym (1/3/5) wartość R_a wynosiła 10 µm. W przypadku próbek po szlifowaniu i piaskowaniu (1/4) średnia wartość parametru R_a wynosiła 36 µm. Proces polerowania elektrolitycznego próbek po piaskowaniu (1/4/5) spowodował obniżenie wartości parametru R_a do 28 µm.

Proces anodyzacji nie powodował zmiany chropowatości powierzchni próbek. Efekt ten był obserwowany niezależnie od zastosowanych metod modyfikacji powierzchni próbek poprzedzających proces anodyzacji jak również wartości napięcia, dla którego przeprowadzano anodyzację. The electropolishing was carried out in the bath based on chromic acid (E-395 POLIGRAT Gmbh). The anodization was carried out in the electrolyte based on phosphoric and sulphuric acids (Titan Color POLIGRAT GmbH). As the result of anodization realized at different potentials, different colors of surface were obtained: 57V–yellow, 77V–violet, 87V–blue, 97V–celadon. The steam sterilization was carried out for the following parameters: temperature - 134°C, pressure - 2.1 bar, time - 12 minutes.

Surface roughness was checked with the SURTRONIC 3+ (Taylor/Hobson) profiler. The pitting corrosion tests were carried out by means of potentiodynamic method in accordance with the PN-EN ISO 10993-13 standard, while the crevice corrosion tests were carried out in accordance with the ASTM F 746 standard. In both cases, the PGP201 potentiostat (Radiometer) was used. As the reference electrode, saturated calomel electrode (SCE) was applied and the auxiliary electrode was a platinum wire.

Both, pitting and crevice corrosion tests started with determination of open circuit potential E_{OCP}

The pitting corrosion tests started at the potential $E_{pocz}=E_{OCP}-100$ mV. The applied scan rate was equal to 3 mV/s. After reaching the maximum measuring range (+4000 mV) or anodic current density 1 mA/cm² the scanning direction was reversed. The tests were carried out in Ringer's solution (B. Braun Melsungen AG) at the temperature 37±1°C.

According to the ASTM F 746 standard, damage of the passive film is performed electrochemically by applying a potential of +800 mV versus SCE for durations up to 15 min on a creviced sample.

Samples' surface, both before and after the corrosion tests, was observed in the Supra 35 (ZEISS) scanning electron microscope.

Results

Surface roughness of differently modified Ti6Al4V ELI alloy was presented in TABLE 1.

Mean value of R_a parameter for the ground and the mechanically polished samples (1/3) was equal to 0.12 µm, while for the electropolished samples (1/3/5) was equal to 10 µm. For the ground and sandblasted samples the R_a parameter was equal to 36 µm. Electropolishing after sandblasting (1/4/5) decreased the parameter up to R_a=28 µm.

The anodization process did not cause the change of surface roughness. This effect was observed for all the samples, independently on the applied initial surface treatment and the anodization potential as well.

Characteristic parameters describing pitting corrosion resistance were presented in TABLE 2.

Mean value of corrosion potential of the mechanically polished samples (1/3) was equal to E_{kor} =-84 mV, while the sandblasted samples (1/4) - E_{kor} =-172 mV. Sterilization increased corrosion potential of the samples (1/3/S) i (1/4/S) up to E_{kor} =+65mV and E_{kor} =-117 mV, respectively. For the mechanically polished samples (both sterilized and non-sterilized) no hysteresis loop in all measuring range was observed.

Próbka	Ra
Sample	[µm]
1/3	0,12
1/4	0,36
1/3/5	0,10
1/4/5	0,26
1/3/XV	0,12
1/3/5/XV	0,10
1/4/XV	0,36
1/4/5/XV	0,28

TABELA 1. Wyniki pomiarów chropowatości powierzchni próbek ze stopu tytanu Ti6AI4V ELI. TABLE 1. Surface roughness of Ti6AI4V ELI alloy.

Próbka	E _{kor} ,[[Mv]	E _b ,	[Mv]	E _{rep} ,	[Mv]	R _p , [kß	Q•cm²]	i _{kor} , [μ	A/cm ² 1
Sample		S		S		S		S		S
1/3	-84	+65	-	-	-	-	686	621	0,037	0,041
1/4	-172	-117	+1530	-	+1340	-	459	349	0,056	0,074
1/3/5		-50		+3843		+1823		213		0,122
1/4/5		+9		+3914		+1817		221		0,117
1/3/57V	-37	+228	-	-	-	-	4826	9533	0,005	0,002
1/3/5/57V	-57	0	+3000	+2970	+1863	+1880	67735	65925	0,001	0,001
1/4/57V	+31	+9	-	-	-	-	1420	1380	0,018	0,018
1/4/5/57V	-112	-57	+2962	+3153	+1850	+1866	6521	7820	0,003	0,003
1/3/77V	+102	-17	-	-	-	-	7296	2984	0,003	0,008
1/3/5/77V	-125	-12	+2600	+2283	+1857	+1866	25750	38400	0,001	0,001
1/4/77V	+55	-53	-	-	-	-	2232	1542	0,011	0,016
1/4/5/77V	-90	-87	+3085	+3043	+1865	+1917	7315	9870	0,003	0,002
1/3/87V	+206	+138	-	-	-	-	6963	3350	0,003	0,007
1/3/5/87V	-68	-68	+2840	+2250	+1890	+1860	29980	39930	0,001	0,001
1/4/87V	+29	-140	-	-	-	-	1166	1007	0,022	0,025
1/4/5/87V	+43	-55	+2887	+3133	+1886	+1880	7906	4636	0,003	0,005
1/3/97V	+61	+198	-	-	-	-	4500	3783	0,005	0,006
1/3/5/97V	-53	-5	+2760	+2323	+1853	+1853	29030	41623	0,001	0,001
1/4/97V	-94	-130	-	-	-	-	2832	1038	0,009	0,025
1/4/5/97V	-105	-9	+3236	+2866	+1900	+1876	7650	6483	0,003	0,004

TABELA 2. Wyniki badań odporności korozyjnej stopów Ti-6AI-4V ELI. TABLE 2. Corrosion resistance of Ti-6AI-4V ELI alloy.

Charakterystyczne wielkości opisujące odporność na korozję wżerową uzyskane na podstawie krzywych polaryzacji anodowej przedstawiono w TABELI 2.

Średnia wartość potencjału korozyjnego E_{kor} próbek po polerowaniu mechanicznym (1/3) wynosiła E_{kor}=-84 mV natomiast po piaskowaniu (1/4) - E_{kor}=-172 mV. Proces sterylizacji spowodował wzrost potencjału korozyjnego próbek (1/3/S) i (1/4/S) odpowiednio do wartości: E_{kor}=+65mV i E_{kor} =-117 mV. Dla próbek (sterylizowanych i niesterylizowanych) po polerowani mechanicznym (1/3) nie zaobserwowano występowania pętli histerezy w całym zakresie pomiarowym (do +4000 mV). Wartości oporów polaryzacyjnych R_p dla tych próbek wyznaczone metodą Sterna były zbliżone i wyniosły około R_p=650 kΩcm² – TABELA 2.

Dla próbek po piaskowaniu (1/4) zaobserwowano pętlę histerezy, która świadczy o inicjacji i rozwoju procesów korozyjnych. Wyznaczona średnia wartość potencjału przebicia wyniosła E_b =+1530 mV, natomiast repasywacja powierzchni nastąpiła przy wartości potencjału E_{cp} =+1340 mV. Wyznaczona średnia wartość oporu polaryzacyjnego R_p wynosiła R_p =459 k Ω cm² – TAB.2. Natomiast dla próbek sterylizowanych po piaskowaniu nie zaobserwowano występowania pętli histerezy w całym zakresie pomiarowym. Średnia wartość oporu polaryzacyjnego R_p =349 k Ω cm².

Potencjał korozyjny E_{kor} próbek polerowanych elektrolitycznie i sterylizowanych po polerowaniu mechanicznym (1/3/5) oraz po piaskowaniu (1/4/5) wynosił odpowiednio: E_{kor} =-50 oraz E_{kor} =+9 mV. W obu przypadkach występowała pętla histerezy. Wyznaczone wartości potencjału przebicia E_b oraz repasywacji E_{cp} były zbliżone. Wartość potencjału przebicia wyniosła E_b =+3870 mV natomiast repasywacji E_{cp} =+1820 mV. Również wartości oporów polaryzacyjnych były zbliżone i wynosiły około R_p =220 k Ω cm². Values of polarization resistances R_p for these samples calculated with the use of the Stern's method, were similar and equal to ca. R_p =650 k Ω cm² – TABLE 2.

For the sandblasted samples (1/4) a hysteresis loop was observed what indicated initiation and development of corrosion. The mean value of breakdown potential was equal to $E_{\rm b}$ =+1530 mV while surface repassivation was observed for the potential $E_{\rm cp}$ =+1340 mV. The mean value of polarization resistance was equal to $R_{\rm p}$ =459 k Ω cm² – TABLE 2. However, for the samples sterilized after the sandblasting, no hysteresis loop was observed. The mean value of polarization resistance was equal to $R_{\rm p}$ =349 k Ω cm².

Corrosion potentials for the electropolished and the sterilized after mechanical polishing (1/3/5) as well as the sandblasted samples (1/4/5) were equal to E_{kor} =-50 and E_{kor} =+9 mV respectively. For both samples a hysteresis loop was observed. The obtained values of breakdown potential as well as repassivation potential were similar. The mean value of breakdown potential was equal to E_{b} =+3870 mV while the mean value of repassivation potential was equal to E_{cp} =+1820 mV. Also values of the obtained values of polarization resistances were similar and equal to ca. R_p =220 k Ω cm².

For the samples anodized directly after mechanical polishing (both sterilized and non-sterilized) (1/3/XV), no hysteresis loop was observed. The highest value of polarization resistance was reached for the sterilized samples anodized at the potential 57 V (R_p =9533 k Ω cm²), whereas the lowest value was observed for the potential 77 V (R_p =2984 k Ω cm²). Also for the samples anodized directly after sandblasting (1/4/XV) no hysteresis loop was observed. The highest value of polarization resistance, calculated by means of the Stern method, was reached for the samples anodized at the potential 97 V (R_p =2832 k Ω cm²), whereas the lowest value for the sterilized and anodized samples was observed for the potential 87 V (R_p =1007 k Ω cm²).



korozyjnych) (b,e,f – stan wyjściowy) (d,h - po badaniach korozyjnych). FIG. 1. Surface of Ti-6AI-4V ELI alloy subjected to the following surface modification: a) 1/3, b) 1/3/5, c) 1/3/57V, d) 1/3/5/97V, e) 1/4, f) 1/4/5, g) 1/4/87V, h) 1/4/5/77V (a,c,g – initial state and after the corrosion tests) (b, e,f – initial state) (d,h - after the corrosion tests).

Próbki (sterylizowane i niesterylizowane) anodyzowane bezpośrednio po polerowaniu mechanicznym (1/3/XV) w całym zakresie pomiarowym charakteryzowały się brakiem występowania pętli histerezy. Stwierdzono, że największą wartością oporu polaryzacyjnego charakteryzowały się sterylizowane próbki anodyzowane przy potencjale 57 V (R_p =9533 kΩcm²), natomiast najmniejszą anodyzowane przy potencjale 77V (R_p=2984 kΩcm²). Również dla próbek (sterylizowanych i niesterylizowanych) anodyzowanych bezpośrednio po piaskowaniu (1/4/XV) nie stwierdzono występowania pętli histerezy w całym zakresie pomiarowym. Największa wartość oporu polaryzacyjnego wyznaczona za pomocą metody Sterna wyniosła dla próbek anodyzowanych przy potencjale 97 V - R_p=2832 kΩcm², natomiast najmniejszą dla próbek poddanych sterylizacji i anodyzacji powierzchni przy potencjale 87V - R_p=1007 kΩcm².

Dla próbek (sterylizowanych i niesterylizowanych) anodyzowanych po uprzednim polerowaniu mechanicznym i elektrolitycznym (1/3/5/XV) zaobserwowano występowanie pętli histerezy. Największą wartość potencjału przebicia E_b zarejestrowano dla próbek anodyzowanych przy potencjale 57 V (E_b =+3000 mV), zaś najmniejszą dla próbek sterylizowanych i anodyzowanych przy potencjale 77 V (E_b =+2283 mV). Dla wszystkich próbek repasywacja powierzchni następowała w zakresie potencjałów E=+1853÷+1890 mV. Największą wartością oporu polaryzacyjnego charakteryzowały się próbki anodyzowane przy potencjale 57 V (R_p =67735 k Ω cm²).

Zarejestrowane krzywe polaryzacji anodowej dla próbek (sterylizowanych i niesterylizowanych) anodyzowanych po uprzednim piaskowaniu i polerowaniu elektrolitycznym (1/4/5/XV) ujawniły występowanie pętli histerezy. Największą wartość potencjału przebicia E_b stwierdzono dla próbek sterylizowanych i anodyzowanych przy potencjale 57 V (E_b =+3153 mV), najmniejszą zaś, dla próbek sterylizowanych i anodyzowanych przy potencjale 97 V (E_b =+2283 mV). Wartość potencjału repasywacji E_{cp} dla wszystkich próbek mieściła się w zakresie potencjałów E=+1850÷+1917 mV. Wyznaczona wartość oporu polaryzacyjnego była najwyższa w przypadku próbek sterylizowanych i anodyzowanych przy potencjale 77 V i wyniosła R_p =9870 k Ω cm². Natomiast najniższą wartość zaobserwowano dla próbek poddanych sterylizacji i anodyzacji przy potencjale 87V - R_p =4636 k Ω cm².

Przeprowadzone badania odporności na korozję szczelinową wykazały, że niezależnie od sposobu modyfikacji powierzchni stop Ti6Al4V ELI posiada całkowitą odporność na ten rodzaj korozji. Nie stwierdzono wzrostu gęstości prądu przy polaryzacji powierzchni próbek potencjałem E=+800mV.

Badania powierzchni próbek wyjściowych w skaningowym mikroskopie elektronowym ujawniły ich zróżnicowaną topografię charakterystyczną dla danej metody modyfikacji powierzchni – RYS. 1a,b,c,e,f,g. Natomiast obserwację próbek po badaniach potencjodynamicznych wykazały występowanie uszkodzeń typowych dla korozji wżerowej w przypadku próbek (1/4), (1/3/5/S), (1/4/5/S) oraz sterylizowanych i niesterylizowanych próbek (1/3/5/XV) i (1/4/5/57V). Uszkodzenia przyjmowały postać dużych pojedynczych wżerów – RYS. 1d lub liczniejszych małych otoczonych mikropęknięciami - RYS. 1h.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wskazują, iż sposób przygotowania powierzchni przed procesem anodyzacji ma istotny wpływ na odporność korozyjną stopu Ti6Al4V ELI. Największe wartości oporu polaryzacyjnego z zakresu R_p =25700÷67700 k Ω cm² uzyskano dla próbek szlifowanych, polerowanych mechanicznie i elektrolitycznie oraz anodyzowanych (1/3/5/XV) odpowiednio przy potencjale 77V i 57V. For the samples anodized directly after mechanical and electrolytical polishing (both sterilized and non-sterilized) (1/3/5/XV), a hysteresis loop was observed. The highest value of breakdown potential was recorded for the samples anodized at the potential 57 V (E_b =+3000 mV), whereas the lowest value was recorded for the sterilized and anodized samples at the potential 77 V (E_b =+2283 mV). For all the samples repassivation of the surface was observed for the potentials in the range E=+1853÷+1890 mV. The highest value of polarization resistance was obtained for the samples anodized at the potential 57 V (R_p =67735 k Ω cm²).

Recorded anodic polarization curves for the samples anodized directly after sandblasting and electropolishing (both sterilized and non-sterilized) (1/4/5/XV), revealed the presence of hysteresis loop. The highest value of breakdown potential was recorded for the samples anodized at the potential 57 V (E_b =+3153 mV), whereas the lowest value was recorded for the sterilized and anodized samples at the potential 97 V (E_b =+2283 mV). For all the samples repassivation of the surface was observed for the potentials in the range E=+1850÷+1917 mV. The highest value of polarization resistance was obtained for the sterilized samples anodized at the potential 77 V and was equal to R_p =9870 k Ω cm², whereas the lowest value was observed for the sterilized samples anodized samples anodized at the potential 87 V - R_p =4636 k Ω cm².

The crevice corrosion tests revealed that independently on the applied modification method, the Ti6Al4V ELI alloy is fully resistant to this type of corrosion. No increase of current density was observed at the potential E=+800mV.

SEM observations revealed diverse topography, characteristic for the individual modification method – FIG. 1 a,b,c,d,e,f,g. However, observations after the corrosion tests showed the presence of pitting corrosion damage for the following samples (1/4), (1/3/5/S), (1/4/5/S) and both sterilized and non-sterilized samples (1/3/5/XV) i (1/4/5/57V). The corrosion damage was in the form of large, single pits – FIG. 1d or numerous small pits with microcracks – FIG. 1h.

Summary

In the course of the work it was revealed that the initial surface treatment before anodization has significant influence of corrosion resistance of Ti6Al4V ELI alloy. The highest values of polarization resistance from the range $R_p=25700 \div 67700 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ were observed for the ground, mechanically and electrolytically polished samples (1/3/5/XV) anodized at the potential 77V and 57 V, respectively. However, the proposed surface treatment caused the presence of the breakdown potential in the range E_b =+2300–+3000 mV. Repassivation of the surface was observed for the potential equal to E_{ren}=+1870 mV. Elimination of the electropolishing (5), as the intermediate process, caused that for the (1/3/XV) samples, no break of the passive layer in the all measuring range was observed. Only decrease of polarization resistance to the value from the range R_{_{\rm D}}=3000\div9500~k\Omega cm^2 was observed.

Replacement of the mechanical polishing with the sandblasting (1/4/5/XV) caused change of polarization resistance (R_p =4600-9900 k Ω cm²) with simultaneous change of the breakdown and repassivation potential (E_b =+2900 mV, E_{rep} =+1870 mV respectively).

Elimination of the electropolishing (1/4/XV) caused further decrease of polarization resistance (R_p =1000÷2800 k Ω cm²). However, in this case, the breakdown potential in the total measuring range was not revealed.

The proposed surface treatment ensures full crevice corrosion resistance of the Ti6Al4V ELI alloy.

Zaproponowany rodzaj obróbki powierzchniowej spowodował jednak występowanie potencjału przebicia w zakresie E_b =+2300–+3000 mV. Repasywacja powierzchni próbek następowała przy wartości potencjału E_{rep} =+1870 mV. Wyeliminowanie polerowania elektrolitycznego (5) jako obróbki pośredniej spowodowało, iż w przypadku próbek (1/3/XV) nie stwierdzono występowania przebicia warstwy pasywnej w całym zakresie pomiarowym. Jedynie zaobserwowano obniżenie oporu polaryzacyjnego do wartości z zakresu R_p=3000÷9500 kΩcm².

Po zastąpieniu polerowania mechanicznego piaskowaniem (1/4/5/XV) wyznaczony opór polaryzacyjny przyjmował wartości z zakresu R_p=4600-9900 k Ω cm². Jednocześnie obserwowano występowanie potencjału przebicia E_b przy wartości około E_b=+2900 mV oraz repasywacji E_{rep} przy wartości około E_{rep}=+1870 mV.

Po wyeliminowaniu polerowania elektrolitycznego dla (1/4/XV) badania odporności na korozję wżerową wykazały dalsze obniżenie wartości oporu polaryzacyjnego, który mieścił się w zakresie R_p =1000÷2800 k Ω cm². Jednakże w tym przypadku nie stwierdzono występowania potencjału przebicia w całym zakresie pomiarowym.

Zaproponowane w pracy obróbki powierzchniowe w pełni zabezpieczają stop Ti-6Al-4V przed występowaniem korozji szczelinowej.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić iż największą odpornością korozyjną charakteryzuje się stop Ti6Al4V ELI, którego powierzchnia przed anodyzacją została modyfikowana z wykorzystaniem zabiegów szlifowania, polerowania mechanicznego oraz elektrolitycznego.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010 - 2012 jako projekt badawczy.

On the basis of the research one can conclude that the most favorable surface treatment of the Ti6Al4V ELI alloy, with respect to corrosion resistance, is obtained for ground, mechanically and electrolytically as well as anodized surfaces.

Acknowledgments

The work was financially supported by Ministry of Science and Higher Education form the funds in the years 2010 - 2012 as the research grant.

Piśmiennictwo

References

 Marciniak J: Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.

[2] Marciniak J: Inżynieria biomateriałów. Zagadnienia wybrane, Wydawnictwo Pracowni Komputerowej Jacka Skalmirskiego, Gliwice 2009.

[3] Pochrząst M., Walke W., Marciniak J., Kaczmarska D.: Zachowanie elektrochemiczne stopu Ti-6Al-4V i Ti-6Al-7Nb po różnym okresie ekspozycji w SBF, Inżynieria Biomateriałów, 89-91 2009, 151-153.

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

[5] Geschwend N.: Allergologische Probleme in der Orthopädie. Orthop., 6, 1977, 193-196.

[6] Bi Yanming et all: The role of adherent endotoxin instimulation ofosteoblast differentiation by orthopaedic wear particles. ASBMR 1998, T: 047.

[7] Steinmann S.G.: Titanium – mateiral of choice?, Periodontology 17, 2000, 7-21.

[8] Szewczenko J., Walke W., Nowińska K., Marciniak J.: Corrosion resistance of Ti-6AI-4V alloy after diverse surface treatments, Mat.-wiss. u. Werkstofftech, 41, 5, 2010, 360-371.

••••••

82

MATERIALS

WPŁYW WĘGLA PIROLITYCZNEGO NA PARAMETRY MORFOLOGICZNE KRWI

Maria Szymonowicz^{1*}, Andrzej Janus¹, Stanisław Pielka¹ Dorota Obłąkowska, Stanisław Błażewicz²

¹Akademia Medyczna

Zakład Chirurgii Eksperymentalnej i Badania Biomateriałów ul. Poniatowskiego 2, 50-326 Wrocław,Polska ² Akademia Górniczo-Hutnicza, Katedra Biomateriałów Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, POlska * E-mail: Biochem@cheksp.am.wroc.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono analizę ilościową wybranych parametrów morfologicznych krwi po jej czasowym kontakcie z materiałem węglowym LTI. Na podstawie uzyskanych wyników nie stwierdzono zmian w wartościach parametrów układu czerwonokrwinkowego, natomiast zaobserwowano zmiany w wartościach parametrów układu białokrwinkowego i płytkowego. Zaobserwowane zmiany w wartościach parametrów morfologicznych nie przekraczają zakresu wartości referencyjnych dla tych wskaźników.

Słowa kluczowe: węgiel pirolityczny, hemoliza, wskaźniki czerwonokrwinkowe, krwinki białe, płytki krwi

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 83-87]

Wprowadzenie

Materiały przeznaczone na trwałe implanty zastępujące chore lub uszkodzone tkanki organizmu powinny odznaczać się obojętnością biologiczną. W zastosowaniach medycznych szczególne znaczenie mają implanty, których powierzchnia pokryta jest węglem pirolitycznym. Warstwy węgla pirolitycznego, podobnie jak większość rodzajów syntetycznego węgla, można otrzymywać w różnych modyfikacjach, poprzez odpowiedni dobór parametrów procesu technologicznego, bez konieczności wprowadzania dodatków modyfikujących. Sprawia to, że możliwości ich zastosowań w medycynie są znaczące, a implanty modyfikowane węglem w coraz większym stopniu, spełniają wymagania stawiane przez nowoczesną medycynę. Optymalne właściwości podłoża, oraz zastosowanie pokrycia węglowego o odpowiednich właściwościach fizycznych, chemicznych i biologicznych, w konstrukcji nowego układu, mogą stanowić perspektywiczny biomateriał z przeznaczeniem do czasowego kontaktu z krwią [1,2].

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu węgla pirolitycznego na wybrane parametry morfologiczne krwi.

Materiał

Ocenie poddano niskotemperaturowy pirolityczny węgiel izotropowy w postaci warstwy otrzymanej na podłożu z grafitu syntetycznego (LTI). Próbki pokryte warstwą węgla LTI otrzymano techniką CVD w Katedrze Biomateriałów, Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, AGH, Kraków.

EFFECT OF PYROLYTIC CARBON ON THE MORPHOLOGICAL PARAMETERS OF BLOOD

Maria Szymonowicz^{1*}, Andrzej Janus¹, Stanisław Pielka¹ Dorota Obłąkowska, Stanisław Błażewicz²

¹WROCLAW MEDICAL UNIVERSITY, DEPARTMENT OF EXPERIMENTAL SURGERY AND BIOMATERIALS RESEARCH, 2 PONIATOWSKIEGO STR, 50-326 WROCLAW, POLAND ²AGH - UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, DEPARTMENT OF BIOMATERIALS, 30 MICKIEWICZA AVE., 30-059 CRACOW, POLAND * E-MAIL: BIOCHEM@CHEKSP.AM.WROC.PL

Abstract

A quantitative analysis of selected morphological parameters of blood after its temporal contact with LTI carbon material was presented in the study. The obtained results indicate that the values of parameters of erythrocyte system did not change, while the values of parameters of leukocyte and platelet systems were altered. The changes in the values of parameters did not exceed the range of referential values for these indexes.

Keywords: pyrolytic carbon, haemolysis, red cells parameters, white cells, platelets

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 83-87]

Introduction

The materials designed for permanent implants replacing diseased or damaged tissues of the organism should be characterised by biological inertness. Implants covered with pyrolytic carbon layers have a particular significance in medical applications. Pyrolytic carbon layers, like most kinds of synthetic carbons can be obtained in different modifications, depending on a proper selection of technological process parameters without the necessity of introduction of modifying additions. It makes that possibilities of their applications in medicine are significant, and implants modified with carbon components meet in more and more degree the requirements of modern medicine. The optimal properties of the substrate and use of carbon coatings with suitable physical, chemical and biological properties can constitute perspective materials for contact with blood [1,2].

The aim of this work was to determine the influence of a pyrolytic carbon surface on selected morphological parameters of blood in the in vitro tests.

Material

Low temperature isotropic carbon in the form of layer obtained on synthetic graphite substrate (LTI) was evaluated. The samples coated with LTI carbon by CVD technique have been manufactured at the Department of Biomaterials of the Faculty of Materials Science and Ceramics, AGH, Cracow.

Badania laboratoryjne

Przygotowanie wyciągu wodnego

Z węgla pirolitycznego sporządzono wyciągi wodne z zachowaniem proporcji 4 g materiału na 30 ml wody do iniekcji oraz warunków ekstrakcji 37°C przez 72 godz. Roztwór kontrolny stanowiła woda do iniekcji użyta do sporządzenia wyciągów i inkubowana w tych samych warunkach co badane próby. Oznaczono pH i przewodność elektryczną właściwą [3].

Oznaczenie pH

Pomiary pH wyciągu wodnego oraz kontroli wykonano w temperaturze 20°C z zastosowaniem mikroprocesorowego miernika pH/mV °C typ P-731 z automatyczną kompensacją temperatury, stosując typową elektrodę kombinowaną typ SAgP-301W [4].

Oznaczenie przewodności elektrycznej właściwej

Przewodność elektryczną właściwą mierzono w temperaturze 20°C przy użyciu konduktometru typ N-572 z elektrodą typu PS-2Z [5].

Badania biologiczne in vitro

Badania wykonano na krwi ludzkiej AB Rh+ pobranej na płyn konserwujący CPD (citrate-phosphate-dextrose, USP) [6].

Badanie działania hemolitycznego

Przygotowanie zawiesiny krwinek czerwonych

Pełną krew wirowano z prędkością 1018 x g przez 10 min., następnie odciągnięto osocze, wraz z górną warstwę krwinek czerwonych. Osad krwinek czerwonych przemyto izotonicznym roztworem chlorku sodowego (150 mmol/l), za każdym razem delikatnie mieszając i odwirowując (366 x g przez 15 min) z zachowaniem takiego samego czasu i szybkości wirowania oraz odrzucając płyn znad osadu krwinek. Zagęszczone krwinki czerwone rozcieńczono 10-krotnie, 150 mmol/l roztworem NaCl. Otrzymano 10% zawiesinę krwinek czerwonych.

Oznaczenie odsetka hemolizy

Wyciąg wodny z materiału oraz wodę do iniekcji (kontrola) w ilości 5ml doprowadzono do izotoniczności stałym chlorkiem sodu. Dodano 0,25 ml 10% zawiesiny krwinek czerwonych i inkubowano przez 24 godz. w temp. 37°C. Następnie w płynie znad osadu krwinek czerwonych oznaczono spektrofotometrycznie absorbancję i obliczono odsetek hemolizy, którego wartość nie powinna przekroczyć 1%. Osad krwinek czerwonych oceniono mikroskopowo [7].

Badania hematologiczne

Pełną krew wraz z próbką materiału (0,6g/6ml) oraz bez materiału (kontrola) wprowadzono w ruch wahadłowy (20/min) przez 15, 30, 60, 120 min w temp. pokojowej [8-10]. Po inkubacji pełną krew pobrano do badań hematologicznych i do oceny morfologicznej komórek krwi. We krwi oznaczono wartość hematokrytu (Ht), stężenie hemoglobiny (HGB), liczbę krwinek czerwonych (RBC) oraz wskaźniki czerwonokrwinkowe: średnią objętość krwinki czerwonej (MCV), średnią masę hemoglobiny w krwince czerwonej (MCH), średnie stężenie hemoglobiny w krwinkach czerwonych (MCHC) i rozkład krwinek czerwonych (RDW).

Methods

Laboratory tests

Aqueous extract preparation

Aqueous extracts were prepared from pyrolytic carbon with maintenance of proportion of 4 g of material for 30 ml of water for injection and extraction conditions, $37^{\circ}C$ for 72 h. Water for injections used for extracts preparation and incubated in the same conditions as the tested samples constituted the control solution. The pH and electrical conductivity were determined [3].

pH determination

Measurements of pH of aqueous extract and control were performed at 20°C with use of a microprocessor meter pH/mV °C, type P-731 with automatic temperature compensation using a typical combination electrode type SAgP-301W [4].

Electrical conductivity determination

Electrical conductivity was measured at 20°C using a conductometer type N-572 with an electrode type PS-2Z [5].

Biological studies in vitro

The tests were performed on human blood AB Rh+ taken for preserving fluid CPD (citrate-phosphate-dextrose, USP) [6].

Study of the haemolytic action

Erythrocytes suspension preparation

Full blood was centrifugated 1018 x g, for 10 min. and subsequently plasma with the upper layer of erythrocytes was drawn off. Erythrocyte sediment was rinsed with (150 mmol/l) of isotonic sodium chloride solution, stirred gently and centrifugated (366 x g, 15 min) each time maintaining the same time and centrifugation speed removing the fluid over the blood cells sediment. The concentrated erythrocytes were diluted 10 times, 150 mmol/l NaCl solution. Finally, 10% erythrocytes suspension was obtained.

Haemolysis percentage marking

Aqueous extract from the material and water for injection (control) in the amount of 5 ml was brought to isotonic state with a solid sodium chloride. 0.25 ml 10% erythrocytes suspension was added and incubated for 24 h at 37°C. Next, in the fluid taken from above the erythrocytes sediment the absorbance was determined by means of spectrophotometry and haemolysis percentage was counted, the value of which should not exceed 1%. The erythrocytes sediment was evaluated microscopically [7].

Haematological tests

Full blood with a material sample (0.6 g/6ml) and without material (control) was set in a swing move (20/min) for 15, 30, 60, 120 min. at room temperature. After the incubation time the full blood was taken for haematological tests and for morphological evaluation of blood cells [8-10]. There have been determined the following parameters of the blood: the value of haematocrit (Ht), haemoglobin concentration (HGB), red cells count (RBC) and red cells indexes: mean red cell volume (MCV), mean haemoglobin mass in red cell (MCH), mean haemoglobin concentration in red cells (MCHC) and red cell distribution width (RDW). White cells count (WBC) was determined taking into account leucogram: granulocyte (GRA), lymphocyte (LYM) and monocyte (MON) percentage.

Określono liczbę krwinek białych (WBC) z uwzględnieniem leukogramu: odsetka granulocytów (GRA), limfocytów (LYM) i monocytów (MON). Oznaczono liczbę płytek krwi (PLT), średnią objętość płytek (MPV) i hematokryt płytkowy (PCT). Badania wykonano na aparacie hematologicznym Cobas Micros firmy La Roche. W osoczu krwi oznaczono stężenie hemoglobiny pozakrwinkowej metodą cyjanomethemoglobinową. Stężenie jonów wodorowych (pH) we krwi oznaczono na aparacie Chiron Diagnostics 248 firmy Bayer.

Analiza statystyczna

Wyniki badań poddano analizie statystycznej. Obliczono średnią arytmetyczną i odchylenie standardowe. Istotne różnice w średnich wartościach parametrów określono testem T dla prób niezależnych, przy poziomie istotności dla p<0,05.

TABELA 1. Badania laboratoryjne wyciągu wodnego z węgla pirolitycznego (LTI).

TABLE 1. Laboratory tests of water extract from LTI carbon material.

Materiał Material	pН	∆рН	Przewodność elektryczna właściwa Electrical conductivity [uS/cm]
Węgiel LTI LTI carbon	6,66	0,14	2,53 ± 0,21
Kontrola Control	6,80	_	1,60 ± 0,33

Wyniki

Wyciągi wodne z węgla LTI był bezbarwne, klarowne i bez zapachu. Próbki materiału nie zmieniły swojego kształtu i koloru. Wartości pH oraz przewodność elektryczna właściwa wyciągu były porównywalne z wartościami wyznaczonymi dla kontroli. Średnie wartości pH wyciągu z węgla LTI mieściły się w zakresie normy 5,5-7,5 jednostek (TABELA 1). Średnie wartości odsetka hemolizy dla izotonicznego wyciągu z węgla LTI nie przekroczyły dopuszczalnej wartości przyjętej w normie, czyli 1% (TABELA 2).

TABELA 3. Liczba czerwonych krwinek (RBC), stężenie hemoglobiny (HGB) oraz wartość hematokrytu (Ht) we krwi kontrolnej oraz po kontakcie z węglem pirolitycznym (LTI) w funkcji czasu w temperaturze pokojowej.

TABLE 3. Red cells count (RBC), haemoglobin concentration (Hb) and haematocrit in control blood and after contact with the pyrolytic carbon as a function of time at RT. Min–Max : RBC: 3,80-4,78; HGB: 11,99-12,29; Ht: 35,47-36,39

Materiał Material	Czas Time min	RBC 10 ¹² /L	HGB g/dl	Ht 1/1
	15	4,24 ± 0,05	12,26 ± 0,15	35,96 ± 0,58
	30	4,28 ± 0,03	12,33 ± 0,07	36,05 ± 0,25
	60	4,29 ± 0,07	12,15 ± 0,05	36,20 ± 0,50
	90	4,27 ± 0,05	12,03 ± 0,07	35,95 ± 0,25
LITCAIDUIT	120	4,25 ± 0,05	12,10 ± 0,10	36,26 ± 0,55
	15	4,26 ± 0,04	12,10 ± 0,26	35,93 ± 0,46
	30	$4,29 \pm 0,03$	12,30 ± 0,20	36,33 ± 0,44
Kontrola	60	$4,27 \pm 0,04$	$12,10 \pm 0,10$	35,70 ± 0,30
Control	90	4,29 ± 0,08	12,05 ± 0,15	35,05 ± 0,60
	120	$4,26 \pm 0,04$	$12,05 \pm 0,05$	35,85 ± 0,45

Platelets count (PLT), mean platelet volume (MPV) and platelet haematocrit (PCT) were also assessed. The studies were made using a haematologic apparatus Cobas Micros produced by La Roche. Extracellular haemoglobin concentration was marked in plasma with cyanomethemoglobin method. The pH concentration of hydrogen ions in blond were determined by using an apparatus Chiron Diagnostics 248 produced by Bayer.

Statistical analysis

The studies results were subjected to statistical analysis. The mean value and standard deviation were counted. Significant differences in the mean values of parameters were determined with the Student t test for independent samples, with the significance level for p<0.05.

TABELA 2. Wartości odsetka hemolizy dla węgla pirolitycznego (LTI). TABLE 2. Haemolysis percentage values of the

pyrolytic carbon (LTI).

Materiał	Działanie hemolityczne Hemolytic action		
Material	wyciąg/extract 10% erytrocyty/erythrocytes		
Węgiel LTI LTI carbon	0,30 ± 0,02		

Results

Aqueous extracts from LTI carbon were colourless, clear and without smell. The material samples did not change their shape and colour. The pH values and electrical conductivity of extract were comparable with the values designated for control. The mean pH values of extract from LTI carbon were within the standard range of 5.5-7.5 units (TABLE 1). The mean values of haemolysis percentage for an isotonic extract from LTI carbon did not exceed the acceptable value in the standard, that is 1% (TABLE 2). The proper shape of red blood cells containing fairly regular short cytoplasmatic protuberances was observed in a microscopic image, and

the shape did not vary from that observed in the control cells. The mean values of haematological parameters for control blood and after contact with LTI carbon at RT after 15, 30, 60, 120 min and the range of referential values (Min-Max) for blood used in the tests are gathered in TABLES 3-7.

Red cells count, haemoglobin concentration, haematocrit value after contact with LTI carbon at all times of observation were comparable with the values in control group (TABLE 3). Mean value of erythrocytes, haemoglobin mass and haemoglobin concentration in erythrocytes for all times of measurement were comparable with the values of those obtained for control group (TABLE 4). A decreasing tendency was noted for white cells count. The largest differences were observed after 90 min (p<0.01). Prolongation of a contact time till 120 min. did not influence significantly (p<0.05) in WBC decreasing. The percentage of lymphocytes, monocytes and granulocytes was similar to the values in the control group (TABLE 5). Platelets count in blood after 30, 60 and 90 min (p<0.05) and 120 min (p<0.01) of contact with LTI carbon decreased significantly in comparison to the control group.

86

TABELA 4. Wartości wskaźników czerwonokrwinkowych: średnia objętość krwinki (MCV), średnia masa hemoglobiny (MCH), średnie stężenie hemoglobiny w krwinkach (MCHC) we krwi kontrolnej oraz po kontakcie z węglem pirolitycznym (LTI) w funkcji czasu w temperaturze pokojowej.

TABLE 4. Red cells parameters: mean red cell volume (MCV), mean corpuscular haemoglobin in red cell (MCH), mean corpuscular haemoglobin concentration in red blood cells (MCHC) in control blood and after contact with the pyrolytic carbon as a function of time at RT.

Min – Max : MCV: 83,89-84,85; MCH: 28,55-28,95; MCHC: 33,88-34,62.

Materiał Material	Czas Time min	MCV um	MCH pg	MCHC g/dl
	15	84,50 ± 0,57	28,47 ± 0,17	33,60 ± 0,15
	30	84,25 ± 0,50	28,60 ± 0,14	33,90 ± 0,11
Węgiel LTI	60	84,75 ± 0,50	28,50 ± 0,22	33,50 ± 0,50
LTI carbon	90	84,37 ± 0,47	28,57 ± 0,18	33,86 ± 0,13
	120	84,50 ± 0,40	28,52 ±0,17	33,72 ± 0,26
	15	84,33 ± 0,47	28,52 ± 0,15	33,73 ± 0,25
	30	84,50 ± 0,60	28,58 ± 0,16	33,80 ± 0,16
Kontrola	60	84,50 ± 0,40	28,60 ± 0,17	33,86 ± 0,13
Control	90	84,50 ± 0,40	28,55 ± 0,12	33,47 ± 0,30
	120	84,50 ± 0,40	28,57 ± 0,13	33,43 ± 0,55

W obrazie mikroskopowym stwierdzono prawidłowy kształt krwinek czerwonych. Zawierały one dość regularne, krótkie wypustki cytoplazmy i swoim kształtem nie odbiegały od krwinek w kontroli.

Średnie wartości parametrów hematologicznych wraz z odchyleniem standardowym dla krwi kontrolnej oraz po kontakcie z węglem LTI w temp. pokojowej po 15, 30, 60,120 min oraz zakres wartości referencyjnych (Min-Max) dla krwi użytej do badań podano w TABELACH 3-7.

Liczba krwinek czerwonych, stężenie hemoglobiny, wartość hematokrytu po kontakcie z materiałem węglowym LTI we wszystkich czasach obserwacji była porównywalna z wartościami w grupie kontrolnej (TABELA 3). Średnia objętość krwinek czerwonych, masa hemoglobiny oraz stężenie hemoglobiny w krwinkach czerwonych we

wszystkich czasach pomiaru była porównywalna do wartości tych parametrów w grupie kontrolnej (TABE-LA 4). Liczba krwinek białych wykazywała tendencję spadkową. Największe różnice obserwowano po 90 min (p<0,01). Wydłużenie czasu kontaktu do 120 min nie wpłynęło na istotne (p<0,05) zmniejszenie WBC. Odsetek limfocytów, monocytów i granulocytów był zbliżony do wartości w grupie kontrolnej (TABELA 5). Liczba krwinek płytkowych we krwi po 30, 60 i 90 min (p<0,05) oraz 120 min (p<0,01) kontaktu z węglem LTI istotnie zmniejszyła się w porównaniu do kontroli. Stwierdzone wartości PLT po 60, 90 i 120 min były do siebie zbliżone oraz mieściły się w zakresie wartości referencyjnych. Wartości hematokrytu płytkowego oraz średnie objętości płytek były porównywalne do wartości w grupie kontrolnej (TABELA 6). Stężenie hemoglobiny pozakrwinkowej istotnie zwiększyło się po 15 min (p<0,05), 30 min (p<0,001) oraz 60, 90 i 120 min. (p<0,01). Największe zwiększenie Hb w porównaniu do kontroli zaobserwowano po 30 min. Stwierdzone wartości były porównywalne i nie przekroczyły 40 mg/dl, wartości objętej normą. Wartości pH krwi po kontakcie z materiałem węglowym LTI we wszystkich czasach obserwacji były porównywalne i zbliżone do wartości w grupie kontrolnej (TABELA 7).

The observed PLT values after 60, 90 and 120 min were similar to each other and they were within the range of referential values. The values of platelet haematocrit and the mean platelet volume were comparable with the value in control group (TABLE 6). Extracellular haemoglobin concentration increased significantly after 15 min (p<0.05), 30 min. (p<0.001) and 60, 90 and 120 min. (p<0.01). The largest increase of Hb in comparison with control was observed after 30 min. The observed values were comparable and did not exceed 40 mg/dl of the value given in the standard. The pH values of blond after contact with LTI carbon for all times of observation were comparable and similar to the values in control group (TABLE 7).

Summary

Biocompatibility, stability of material in body fluids and direct interaction with the morphological parameters of blood are connected both with the chemical nature and physical state of an implant. The purpose of the study was: biological evaluation in vitro evaluation of low temperature isotropic carbon in the form of layer obtained on synthetic graphite substrate as material that can be applied in the form of implant for direct contact with blood. The evaluation of the effect of LTI carbon on blood was made on the basis of quantitative changes of the selected parameters of erythrocyte (HGB, Ht, RBC), leucocyte (WBC, LYM, MON, GRAN), platelet (PLT, MPV, PCT) systems.

Changes in the pH values and electrical conductivity were not observed in aqueous extracts from pyrolytic carbon.

In the tests of haemolytic interaction of extract from LTI carbon material, the determined value of haemolysis percentage did not exceed 0.5%, whereas 1% level is the accepted upper haemolysis value in relation to materials designed for a direct contact with blood. The obtained results prove the lack of compounds in extract influencing the release of haemoglobin from the red cells. The evaluation of the effect of LTI carbon surface on blood was made on the basis of quantitative changes of the selected haematological parameters. Full blood was subjected to a temporal direct contact with the material. A decrease of white cells count, platelets count and an increase of extracellular Hb concentration in blood were observed.

TABELA 5. Liczba białych krwinek (WBC), wartość odsetka limfocytów (LYM), monocytów (MON) i granulocytów (GRAN) we krwi kontrolnej i po kontakcie z węglem pirolitycznym (LTI) w funkcji czasu w temperaturze pokojowej.

TABLE 5. White cells count (WBC) and lymphocyte (LYM), monocyte (MON) and granulocyte (GRAN) differentia count in the control blood and after contact with the pyrolytic carbon (LTI) a function of time at RT.

Min – Max : WBC: 4,16-4,42; LYM: 30,39-33,21; MON: 5,90-7,10; GRAN: 61,49-64,11; *p<0,05, ** p<0,01

Materiał Material	Czas Time min	WBC 10º/l	LYM %	MON %	GRAN %
	15	4,20 ± 0,13	30,85 ± 0,21	6,35 ± 0,07	62,80 ± 0,14
	30	4,18 ± 0,14	32,65 ± 0,49	6,35 ± 0,93	61,00 ± 1,41
Węgiel LTI	60	3,75 ± 0,35*	32,43 ± 2,68	6,24 ± 0,86	61,33 ± 1,48
LTI carbon	90	3,65 ± 0,21**	33,88 ± 0.80	6,13 ± 0,35	59,99 ± 1,11
	120	3,70 ± 0,14*	33,50 ± 2,50	$6,40 \pm 0,80$	60,10 ± 1,40
	15	4,22 ± 0,28	31,10 ± 0,63	5,93 ± 0,37	62,97 ± 0,96
	30	4,30 ± 0,07	30,40 ± 1,39	$6,30 \pm 0,40$	63,30 ± 1,62
Kontrola	60	4,20 ± 0,14	30,54 ± 1,83	6,46 ± 0,35	63,00 ± 1,41
Control	90	4,00 ± 0,14	32,43 ± 1,00	6,21 ± 0,25	61,36 ± 0,87
	120	3,90 ± 0,14	32,15 ± 0,35	6,30 ± 0,28	61,55 ± 0,50

Podsumowanie

Stopień biozgodności, stabilność materiału w płynach ustrojowych i bezpośrednie oddziaływanie na parametry morfologiczne krwi związane są zarówno ze strukturą jak i chemiczną, i fizycznym stanem implantu. Celem przeprowadzonych badań była ocena biologiczna in vitro niskotemperaturowego pirolitycznego węgla izotropowego w postaci warstwy otrzymanej na podłożu z grafitu syntetycznego jako materiału mogącego mieć zastosowanie w formie wszczepu do bezpośredniego kontaktu z krwią. Ocenę wpływu materiału węglowego LTI na krew dokonano na podstawie ilościowych zmian wybranych parametrów układu czerwonokrwinkowego (HGB, Ht, RBC), białokrwinkowe (WBC, LYM, MON, GRAN), płytkowego (PLT, MPV, PCT).

W badaniach wyciągu wodnego z węgla pirolitycznego nie stwierdzono zmian w wartościach pH i przewodności elektrycznej właściwej. W badaniach działania hemolitycznego wyciągu z materiału węglowego LTI, stwierdzona wartość odsetka hemolizy nie przekroczyła 0,5%. Jako górną dopuszczalną wartość hemolizy w odniesieniu do materiałów przeznaczonych do bezpośredniego kontaktu z krwią przyjmuje się 1%. Uzyskane wyniki świadczą o braku w wyciągu związków wpływających na uwolnienie hemoglobiny z krwinek czerwonych. Ocenę wpływu materiału węglowego LTI, na krew dokonano na podstawie ilościowych zmian wybranych parametrów hematologicznych. Pełną krew poddano czasowemu, bezpośredniemu kontaktowi z materiałem. We krwi stwierdzono zmniejszenie liczby krwinek białych i płytkowych oraz zwiększenie stężenia Hb pozakrwinkowej.

TABELA 7. Stężenie hemoglobiny (Hb) w osoczu oraz pH krwi kontrolnej oraz po kontakcie z węglem pirolitycznym (LTI) w temperaturze 37°C. TABLE 7. Extracellular haemoglobin concentration

and pH in control plasma and after contact with the pyrolytic carbon (LTI) a function of time at room temperature.

Min – Max: Hb: 14,95-15,77; pH; 7,20-7,45; * p<0,05, ** p<0,01, *** p<0,001

Norma/Standard: 0-40 mg/dl

Materiał Material	lateriał Czas Hb Time Mg/dl		Ph
	15	18,36 ±1,14 *	7,06
	30	19,92 ± 0,39 ***	7,05
Węgiel LTI	60	20,74 ± 0,46 **	7,05
LTI carbon LTI	90	21,43 ± 0,75 **	7,05
	120	22,24 ± 0,74 **	7,04
	15	15,55 ± 0,75	7,05
	30	15,55 ± 0,75	7,04
Kontrola	60	17,05 ± 0,75	7,05
Control	90	18,07 ± 0,39	7,05
	120	18,47 ± 0,76	7,00

Przeprowadzone badania biologiczne in vitro wykazały, że czasowy bezpośredni kontakt krwi z materiałem węglowym LTI nie zmienia wartości pH krwi, parametrów układu czerwonokrwinkowego, natomiast wpływa na parametry układu białokrwinkowego i płytkowego. Zaobserwowane zmiany nie przekroczyły zakresu wartości referencyjnych oraz wartości zawartej w normie.

Podziękowania

Praca wykonana w ramach projektu badawczego nr 1821 Akademii Medycznej we Wrocławiu. TABELA. 6. Liczba płytek krwi (PLT), hematokryt płytkowy (PCT) średnia objętość płytek (MPV) we krwi kontrolnej oraz po kontakcie z węglem pirolitycznym (LTI) w funkcji czasu w temperaturze pokojowej.

TABLE 6. Platelets count (PLT), platelet haematocrit (PCT), mean platelet volume (MPV) in the control blood and after contact with the pyrolytic carbon (LTI) a function of time at RT

Min – Max: PLT: 194-210; PCT: 0,11-0,15; MPV: 7,05-7,27; * p<0,001.

Materiał	Czas Time	PLT	PCT	MPV	
Material	min	10º/I	%	fl	
	15	193,5 ± 7,50	$0,14 \pm 0,005$	7,40 ± 0,14	
	30	184,0 ± 6,00*	$0,12 \pm 0,002$	7,00 ± 0,14	
Węgiel LTI	60	173,0 ± 10,21*	0,12 ± 0,01	7,15 ± 0,07	
LTI carbon	90	172,0 ± 8,02*	$0,12 \pm 0,004$	7,20 ± 0,14	
	120	174,0 ± 7,50*	0,12 ± 0,02	7,20 ± 0,10	
	15	205,5 ± 5,50	0,14 ± 0,02	7,36 ± 0,11	
Kontrola	30	186,5 ± 8,02	$0,13 \pm 0,008$	$7,25 \pm 0,07$	
	60	180,8 ± 5,03	$0,13 \pm 0,006$	7,20 ± 0,14	
Control	90	196,3 ± 5,51	0,13 ± 0,01	7,15 ± 0,35	
	120	195,6 ± 5,50	0,13 ± 0,01	7,15 ± 0.07	

The performed biological studies in vitro showed that a temporal direct contact of blood with LTI carbon surface does not change the pH values of blood, erythrocyte system parameters. On the contrary it influences the parameters of leucocyte and platelet systems. The observed changes did not exceed the range of referential values and the standard values.

Acknowledgements

The work was supported by the project No.1821 of the Wroclaw Medical University.

Piśmiennictwo

References

[1] Błażewicz S., Chłopek J., Błażewicz M.,: Biomateriały węglowe i kompozytowe. W: Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna,t.4, Biomateriały, red. Błażewicz S., Stoch L., Akademicka Oficyna Wydawnicza ,Warszawa (2003), 332-423.

[2] Nawrot Z.: Biomateriały w kardiochirurgii. W :Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna, t.4, Biomateriały, red. Błażewicz S., Stoch L., Akademicka Oficyna Wydawnicza ,Warszawa (2003), 530-581.
[3] Biological evaluation of medical devices. Part 12: Sample preparation and reference materials. PN-EN ISO 10993-12, (2005), 1-15.
[4] Oznaczanie pH wodnych roztworów produktów chemicznych. Polska Norma 86/C-04963.

[5] Oznaczanie przewodności elektrycznej właściwej wyciągów wodnych. Polska Norma 76/C-89291.

[6] Biological evaluation of medical devices. Part 4. Selection of tests for interactions with blood. PN-EN ISO 10993-4, (2003), 1-34.

[7] Szymonowicz M., Pielka S., Paluch D., Żywicka B., Obłąkowska D., Błażewicz S.: Studies of the hemolytic action of the chosen carbon materials. Inż. Biomater. 77-80, (2008), 21-22.

[8] Szymonowicz M., Pielka S., Paluch D., Żywicka B., Karuga E., Obłąkowska D., Błażewicz S.: Studies of composite carbon/silicon reaction on cellular morphotic element of blood. Eng. Biomater., 2009,12,(89-91),130-134.

[9] Szelest -Lewandowska A., Masiulanis M., Szymonowicz M., Pielka S., Paluch D.: Modified Poly(carbonateurethane). Synthesis, properties and biological investigation in vitro. J. Biomed. Mat. Res. Part A, 82, 12, (2007), 509-520.

[10] Szymonowicz M., Pielka S., Owczarek A, Haznar D., Pluta J.: Study on influence of gelatin-alginate matrixes on the coagulation system and morphotic blood elements. Macromolecular Symposia 253, (2007),71-76.

SILANIZACJA JAKO METODA POPRAWY ADHEZJI POWŁOK PLLA DO GWOŹDZI ŚRÓDSZPIKOWYCH – BADANIA WSTĘPNE

E.Choińska*, J.R.Sobiecki, W.Święszkowski, K.J.Kurzydłowski

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, Polska * e-mail: choinska.emilia@gmail.com

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 88-92]

Wprowadzenie

Powszechnie stosowaną metodą stabilizacji złamań kości długich jest zespolenie śródszpikowe. Niestety czasami towarzyszą mu infekcje [1-3]. Dlatego też wskazane jest stosowanie implantu, który jednocześnie zapewnia dobrą stabilizację, ale dodatkowo może też lokalnie uwalniać lek. Nośnikiem leku moga być polimerowe powłoki naniesione na powierzchnię metalowego implantu, jak jest to już stosowane w przypadku stentów [4]. Warstwy takie muszą zapewniać odpowiednią kinetykę uwalniania leku, ale też bardzo dobrze przylegać do metalowego substratu. Uzyskanie dobrej adhezji jest jednak trudne. Aby poprawić adhezję polimeru do metalowego podłoża można stosować różne modyfikacje powierzchni metalu. Nasze poprzednie badania wykazały, że efekt ten można łatwo osiągnąć poprzez rozwinięcie powierzchni [5]. Niestety powoduje to obniżenie odporności korozyjnej metalu.

Inną metodą modyfikacji powierzchni metalicznej jest silanizacja. Silanowe środki sprzęgające są opartymi na krzemie związkami zawierającymi dwie grupy funkcyjne. Jedna jest zdolna do łączenia z substratem nieorganicznym (np. szkłem, metalem lub ceramiką), druga do wiązania z materiałem organicznym (np. polimery, powłoki lub kleje). Dużą zaletą tych materiałów jest ich dobra odporność na korozję [6].

Celem pracy było opracowanie metody silanizacji powierzchni stali nierdzewnej, poprawiającej adhezję powłoki polimerowej. Badano topografię modyfikowanej powierzchni, a następnie nanoszono powłokę polimerową. Na końcu, aby wybrać najlepszą metodę silanizacji, zbadano adhezję naniesionych powłok.

Materiały i metody badań

Stal nierdzewną 316L zakupiono od ITALINOX Polska. Silanowy środek sprzęgający GPTS (γ-glicidoksypropyltrimetoksysilan) zakupiono w Sigma Aldrich (Polska), kwas siarkowy, nadtlenek wodoru, toluen, aceton, etanol oraz dichlorometan w POCH (Polska), chloroform w CHEMPUR (Polska). Poli(L-laktyd) (PLLA Mw=150kDa) zakupiono w Boeringher Ingelhaime (Niemcy). Jako substratu użyto próbek o średnicy 20 mm i grubości 2 mm wypolerowanych na lustrzany połysk. W celu usunięcia wszelkich zanieczyszczeń oraz ekspozycji grup wodorotlenowych, próbki poddano działaniu roztworu H_2SO_4 i H_2O_2 (4:1), a następnie czyszczono ultradźwiękowo, kolejno w wodzie destylowanej, etanolu i acetonie oraz osuszono strumieniem azotu.

SILANIZATION AS A METHOD FOR IMPROVING PLLA COATING ADHESION TO THE INTRAMEDULLARY NAILS -PRELIMINARY STUDIES

E.Choińska*, J.R.Sobiecki, W.Święszkowski, K.J.Kurzydłowski

Warsaw University of Technology, Faculty of Materials Science and Engineering, 141 Wołoska Str., 02-507 Warsaw, Poland * E-mail: choinska.emilia@gmail.com

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 88-92]

Introduction

Intramedullary fixation is commonly used method for long bones fractures stabilization. However, sometimes after nailing infections occur [1-3]. Therefore implant, which guarantees good fixation and additionally may locally release drug are advisable. The drug carrier could be polymeric coatings deposited onto surface of metallic implant, as it is already used in the vascular stents [4]. Such coatings should provide proper kinetics of drug release, but also adhere very well to metallic substrate. Obtaining of good adhesion is difficult. In order to increase the adhesion of polymers to the metal surface various surface modifications can be used. Our previous study shows, that this effect can be easily achieved by surface developing [5]. However, it involved decrease of the corrosion resistance of the metallic substrate.

Another method of metallic surface modification is silanization. Silane coupling agents are silicon-based compounds that contain two reactive groups. One is able to connect to inorganic substrate (such as glass, metal or ceramic), second one to organic material (such as organic polymers, coatings or adhesives). The other big advantage of these materials is their good corrosion resistance [6].

The aim of this study was to develop a proper method of the silanization of stainless steel surface to improve adhesion of polymer coating. The topography of the modified surface was characterized. Then, these surfaces were coated by polymer. Finally, the adhesion of the coatings was investigated to select the best method of the silanization.

Materials and methods

The stainless steel 316L was purchased from ITALINOX Poland. The silane coupling agent GPTS (y-glycidoxypropyltrimethoxysilane) was obtained from Sigma Aldrich (Poland). Sulfuric acid, hydrogen peroxide, toluene, acetone, ethanol, dichloromethane were obtained from POCH (Poland). Chloroform were purchased from CHEMPUR (Poland). The poly(L-lactide acid) (PLLA Mw=150kDa) was from Boeringher Ingelhaime (Germany). The disk-like samples, diameter 20 mm and thickness 2 mm, were polished to the mirror like shine and used as the substrate material. In order to remove any contaminations and expose hydroxyl groups on the steel surface the samples were treated with a solution of H_2SO_4 and H_2O_2 (4:1). These samples were ultrasonically cleaned in the distilled water, ethanol and acetone, and dried by nitrogen blowing. Ultrasonic cleaning was carried out using ultrasonic washer or ultrasonic homogenizer, which allowed for applying higher-power ultrasounds. Czyszczenie ultradźwiękowe przeprowadzono w płuczce ultradźwiękowej, lub za pomocą homogenizatora ultradźwiękowego, pozwalającego na zastosowanie ultradźwięków o wysokiej energii. Proces silanizacji przeprowadzono w 10% roztworze GPTS/toluen w temperaturze 55°C przez 48 h. Grupy alkoksylowe mogą hydrolizować do silanolu, albo dzięki dodatkowi wody, albo dzięki wodzie pozostałej na powierzchni nieorganicznej [7]. Dlatego też, w jednym wariancie, mała ilość wody (200 µl H₂O/10ml czystego GPTS) została dodana do roztworu silanu. Po reakcji, w celu usunięcia niekowalentnie zaadsorbowanego środka sprzęgającego, przeprowadzono ultradźwiękowe płukanie w toluenie i dichlorometanie. Otrzymaną warstwę silanu suszono 3 h w atmosferze argonu w temperaturze 70°C. Tak przygotowane próbki pokryto cienką warstwą PLLA. Powłoki nanoszono poprzez zanurzenie próbek w 8% roztworze PLLA/chloroform, oraz suszenie 2 h w warunkach otoczenia, a następnie 24 h w suszarce próżniowej (25°C, 100 mbar).

Dla silanizowanych próbek wykonano obserwacje w skali makro, mikro oraz pomiary chropowatości. Do makroobserwacji użyto aparatu cyfrowego. Obserwacje w skali mikro wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM Hitachi S-2600N). Pomiary chropowatości powierzchnni wykonano za pomocą profilometru optycznego Wyko NT9300. Adhezję powłok polimerowych badano scratch testerem Revetest.

Wyniki

Badano cztery rodzaje próbek: referencyjna (RF), czyszczoną przy użyciu płuczki ultradźwiękowej (P=100 W) (SP), przy użyciu homogenizatora ultradźwiękowego (P=300 W) (SIL_1), oraz czyszczoną jak w wariancie SIL_1, ale silanizowaną z dodatkiem wody w roztworze (SIL_2). Wyniki makroobserwacji przedstawiono na RYS. 1. Wykazały one, że zastosowanie ultradźwięków o niskiej energii pozwoliło na uzyskanie na powierzchni metalu bardzo cienkiej, niemalże niewidocznej warstwy silanu. Użycie podczas czyszczenia ultradźwięków o wyższej energii spowodowało wzrost grubości warstwy primera. Można to wytłumaczyć rozwinięciem powierzchni metalu. Jak wykazał Chiu [8] nawet krótkotrwałe działanie ultradźwięków może spowodować znaczny wzrost chropowatości modyfikowanej powierzchni. Powiązał on ten efekt z procesem kawitacji. Zgadza się to z badaniami Geigera [9], który wykazał, że ultradźwięki wpływają na pole powierzchni właściwej oraz podnoszą reaktywność żelaza. Reaktywność ta jest związana z małymi pęknięciami powierzchni, które są nowymi drogami przenoszenia elektronów i reakcji. W związku z tym wzrasta ilość zaadsorbowanych grup hydroksylowych, co pozwala na związanie większej ilości silanu.

Dodanie wody do roztworu GPTS spowodowało dalszy wzrost grubości warstwy silanu. Jest to efekt małych zmian w procesie silanizacji. Schemat procesu silanizacji przedstawiono na RYS. 2. Obejmuje on cztery podstawowe etapy: 1 – hydrolizę grup metoksylowych, 2 – kondensację, 3 – tworzenie wiązań wodorowych oraz 4 – tworzenie wiązań metal-O-Si [7]. W wariantach SP i SIL_1 hydroliza zaszła dzięki wodzie zaadsorbowanej na powierzchni metalu. Dodanie wody do roztworu silanu spowodowało przeniesienie hydrolizy z powierzchni stali do objętości roztworu. Zhydrolizowany silan podlegał kondensacji, a nawet sieciowaniu, a następnie wiązał się z powierzchnią metalu. W tym przypadku, o wystąpieniu sieciowania świadczy zaobserwowane przejście silanu w żel. Then, they were subjected to a silanization process. The silanization was performed in 10% (v/v) GPTS/toluene at 55°C for 48 h. The alkoxy groups hydrolyze to silanol, either through the addition of water or from residual water on the inorganic surface [7]. Therefore, in one variant, small amount of water (200 μ l H₂O/10 ml pure GPTS) was added into the silane/toluene solution. After reaction, in order to remove non-covalently adsorbed silanes, ultrasonication in toluene and dichloromethane was performed. The silane layer was cured in the oven with argon atmosphere at 70°C for 3 h. Such prepared samples were coated with a thin layer of PLLA. The coatings were obtained by dipping the samples in a 8% PLLA/chloroform solution. Then, the samples were dried for 2 h at ambient conditions, and subsequently dried for 24 h in the vacuum dryer (25°C, 100 mbar).

The macro-, micro-observations and roughness measurement for the silanized samples were performed. The macro-observations were done with using digital camera. Micro-observations were performed using scanning electron microscope (SEM Hitachi S-2600N). Surface roughness was measured using optical profilometer Wyko NT9300. Adhesion of the polymeric coatings was investigated using scratch tester Revetest.

Results

Four types of the samples were analysed: reference sample (RF), sample cleaned in ultrasonic washer (P=100 W) (SP), sample cleaned with using ultrasonic homogenizer (P=300 W) (SIL 1), and sample cleaned as SIL 1 but this time the silane solution contained a small amount of water (SIL 2). The results of the macro- observation are shown in FIG. 1. They have shown that applying low-energy ultrasounds allows for obtaining very thin, practically invisible silane layer at the metal surface. Applying higher-energy ultrasounds has caused increase of the thickness of the primer layer. It can be explained by development of metal surface. As Chiu et al. [8] have shown, even short time acting of ultrasounds can result in significant increase of the modified surface roughness. They attribute this to cavitation process. It is in agreement with Geiger et al. [9] investigations. They have shown that ultrasounds influence on the specific surface area and also increase the reactivity of the iron. The reactivity is related to the fine surface cracks, which are new pathways for electron transfer and reaction. Therefore, the amount of adsorbed hydroxyl groups increases allowing for bonding larger amount of silane.

Addition of water into GPTS/toluene solution caused increase of the silane layer thickness. This is an effect of a little change in silanization process. The schematic illustration of this process is shown in the FIG. 2. It involved four basic steps: 1 – hydrolysis of methoxy groups, 2 – condensation, 3 – formation of hydrogen bonds, and 4 – metal-O-Si bonds formation [7]. For the SP and SIL_1 hydrolysis has proceeded thanks to residual water on the surface. The addition of water into GPTS/toluene solution results in the hydrolysis in the volume of solution. The hydrolyzed silane condensed or even crosslinked and subsequently it was bonded onto the metallic surface. In this case, the crosslinking occurred and transition of the silane into a gel was observed.

Effect of applying high-power ultrasounds and addition of water into GPTS solution was also analyzed using scanning electron microscope (FIG. 3). At the surface after SP silanization variant just small precipitated silane particles were observed. It suggests that just very thin layer of couple agent was bonded at the steel surface. Different surfaces were obtained at other samples. The surface of the SIL_1 was characterized by tight silane coatings composed of small silane particles.



RYS. 1. Zdjęcia makro silanizowanych próbek: a) powierzchnia referencyjna, b) SP, c) SIL_1, d) SIL_2. FIG. 1. Macro-images of the silanized samples: a) reference surface, b) SP, c) SIL_1, d) SIL_2.





Efekt stosowania ultradżwięków o wysokiej energii oraz dodatku wody do roztworu GPTS analizowano również przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (RYS. 3). W wariancie SP, na powierzchni obserwowano tylko małe cząstki wytrąconego silanu, co sugeruje osadzenie bardzo cienkiej warstwy środka sprzęgającego. Odmienna powierzchnia była obserwowana na innych próbkach. Po SIL_1 otrzymano szczelną powłokę silanu zbudowaną z jego małych cząstek. Przypuszczalnie, na skutek rozwinięcia powierzchni, została zatrzymana większa ilość wody. To, oraz duża liczba zaadsorbowanych grup wodorotlenowych, mogło spowodować wzrost liczby wiązań metal-O-Si. Jeżeli proces jest prowadzony w odpowiednich warunkach wystarczająco długo, może dodatkowo wystąpić sieciowanie silanu, co obserwowano w postaci osadzonych małych cząstek silanu.

Po SIL_2, z małych cząstek, jakie obserwowano poprzednio, silanowy środek sprzęgający uformował aglomeraty. Oznacza to, że znaczna ilość silanu kondensowała i sieciowała wykorzystując wszystkie grupy hydroksylowe, tworząc małe cząstki. Następnie łączyły się one ze sobą, przy użyciu części z pozostałych wolnych grup wodorotlenowych, tworząc aglomeraty. Ponieważ woda w roztworze GPTS/toluen zainicjowała proces kondensacji w jego objętości, dlatego też z powierzchnią stali zostały związane, przy użyciu pozostałych wolnych grup hydroksylowych, już wcześniej skondensowane/usieciowane aglomeraty silanu. Presumably, this is an effect of the development of the steel surface. The developed surface allows for retention of bigger amount of residual water. This, and also a large number of adsorbed to the developed surface the hydroxyl groups, could increase the number of metal-O-Si bonds. However, if the process is long enough and performed at the proper conditions, the silane crosslinking can occur. Therefore, the small particles of the silane were observed.

After SIL_2 silane coupling agent was in the form of agglomerates created from the small particles. It means that a large amount of the silane was condensed and crosslinked using all hydroxyl groups. As a result of that the small spherical particles were formed. A part of free hydroxyl groups reacted with each other and big agglomerates were generated. Because the water in the GPTS/toluene solution initiated the condensation process in the volume of silane solution, therefore, already condensed/crosslinked agglomerates of the silane were bonded to the steel surface using residuals of free hydroxyl groups.

The silanization caused the changes in the surface roughness. To assess them, the profilometric measurements were done. The results are shown in the TABLE 1. They are in agreement with the SEM observation. The roughness increases when the thickness of silane coating increases.

The adhesion of the polymeric coatings was measured using scratch test. The scratch length was 3 mm. The applied load was increasing from 1 to 10 N with a loading rate of 2 N/min. The obtained results are shown in FIG. 4. Silanizacja spowodowała zmiany w chropowatości powierzchni. Aby je ocenić wykonano pomiary profilometryczne. Wyniki zestawiono w TABELI 1. Są one zgodne z obserwacjami SEM – wraz ze wzrostem grubości powłoki wzrastała chropowatość powierzchni.

Adhezję naniesionych powłok polimerowych badano metodą scratch testu. Długość rysy wynosiła 3 mm. Zastosowano obciążenie wzrastające od 1 do 10 N z prędkością narastania siły równą 2 N/min. Otrzymane wyniki przedstawiono na RYS. 4.

Próbki SP wykazały najlepszą adhezję powłok polimerowych. Obciążenie krytyczne (~3,8 N, RYS. 4b) było ok 1,5 raza wyższe niż dla próbki odniesienia (~2,5 N, RYS. 4 a). Dodatkowo, całkowita powierzchnia zerwanej powłoki jest również mniejsza niż w przypadku pozostałych próbek. Jest to wynik dobrej równowagi pomiedzy wiązaniami metal-O-Si, Si-O-Si, a także silan-polimer. W przypadku próbek SIL_1, silan jest lepiej związany ze stalą niż z polimerem, ponieważ po scratch teście jego warstwa jest nadal na powierzchni stali. Rozwiniecie powierzchni spowodowało wzrost liczby zaadsorbowanych grup hydroksylowych na powierzchni stali, a dzięki temu wzrost liczby wiązań metal-O-Si.



RYS. 3. Zdjęcia SEM silanizowanych próbek: a) powierzchnia referencyjna, b) SP, c) SIL_1, d) SIL_2. FIG. 3. SEM images of the silanized samples: a) reference surface, b) SP, c)

Ponad to, proces sieciowania mógł zmniejszyć ilość odsłoniętych grup funkcyjnych zdolnych do reakcji z polimerem, dlatego został on łatwo zerwany. Sieciowanie i zmniejszenie ilości odsłoniętych grup glicidylowych prawdopodobnie wystąpiło również w przypadki SIL_2. Jednak słabe związanie aglomeratów silanu z powierzchnią metalu spowodowało, że został on usunięty razem z powłoką polimerową. Należy zauważyć, że we wszystkich przypadkach rejestrowana podczas testu emisja akustyczna była na bardzo niskim poziomie. Oznacza to, że podczas zarysowania były niszczone tylko powłoka polimerowa oraz warstwa silanu.

SIL 1, d) SIL 2.

TABELA 1. Chropowatość powierzchni silanizowanych próbek.

 TABLE 1. Roughness of the silanized samples.

	Reference sample	SP	SIL_1	SIL_2		
Ra [nm]	4.9÷7.4	16÷30	230÷260	1850÷4700		
Rt [µm]	0.078÷0.085	3÷5	8÷13	150÷350		

Wnioski

Artykuł przedstawia wstępne badania nad zastosowaniem silanizacji w celu poprawy adhezji powłok polimerowych do powierzchni metalicznej. W przyszłości tą powierzchnię może stanowić powierzchnia gwoździa śródszpikowego. Zaproponowana metoda modyfikacji powierzchni pozwoliła na osiągnięcie założonego celu. Jednak proces ten zależy od wielu parametrów, jak na przykład obróbka wstępna powierzchni. Dlatego też dalsze badania powinny być skoncentrowane na optymalizacji procesu oraz charakteryzacji reakcji wiązania.

The SP samples showed the best adhesion of the polymeric coatings. The critical load (~3.8 N, FIG. 4b) was about 1.5 times higher than for the reference sample (~2.5 N, FIG. 4a). Additionally, the total area of the broken away coating is also lower than for other samples. This is a result of a good balance between metal-O-Si, Si-O-Si, and also silanepolymer bonds. In the case of the SIL_1 samples, the silane couple agent is better bonded to the steel than to the polymer, and because of that the silane layer is still at the metal surface after the scratch test. The surface development caused the increase of the number of adsorbed hydroxyl groups at steel surface. Thus, it also increased the number of metal-O-Si bonds. Moreover, crosslinking process could decrease the amount of the exposed functional groups, which are able to react with the polymer. Therefore, the polymer was easily broken away. The crosslinking and decrease of the exposed glycidyl groups probably has occurred also in the case of the SIL_2. However, the agglomerated silane was very weakly bonded to the metal surface. Therefore, it was removed together with the polymeric coatings. What is worth noting is that in all the cases very low values of acoustic emission were recorded during the scratch tests. It means that during scratching only the polymeric coatings and the silane layer were damaged.

Conclusion

The paper described the preliminary study of using the silanization for improving adhesion of the polymeric coating to metallic surface. This surface could be in future the surface of the intramedullary nail. The proposed surface modification method has allowed for achieving the planned purpose. However, this process depends on many parameters, including, for instance, surface pretreatment. Therefore, the further studies should be concentrated on the process optimization and characterization of the bonding reactions. BI MATERIALS

91



RYS. 4. wyniki scratch testu: a) próbka referencyjna, b) SP, c) SIL_1, d) SIL_2. FIG. 4. Scratch test results: a) reference sample, b) SP, c) SIL_1, d) SIL_2

Podziękowania

Praca była finansowana z grantu statutowego nr 504G/1090/0274/001.

Acknowledgements

The work was supported by the statutory grant no. 504G/1090/0274/001.

Piśmiennictwo

[1] C-W. Oh, B-C. Park, J-C. Ihn, H-J. Park: Primary unreamed intramedullary nailing for open fractures of the tibia, International Orthopaedics, 24 (2001) 338-341.

[2] B.H. Ziran, M. Darowish, B.A. Klatt, J.F. Agudelo, W.R. Smith: Intramedullary nailing in open tibia fractures: a comparison of two techniques, International Orthopaedics, 28 (2004) 235-238.

[3] K. Yokoyama, M. Uchino, K. Nakamura, H. Ohtsuka, T. Suzuki, T. Boku, M. Itoman: Risk factors for deep infection in secondary intramedullary nailing after external fixation for open tibial fractures, Injury, International Journal of the Care of the Injured, 37 (2006) 554-560.

[4] S.E. Burke, R.E. Kuntz, L.B. Schwartz: Zotarolimus (ABT-578) eluting stents, Advanced Drug Delivery Reviews, 58 (2006) 437-446.
[5] E.Choińska, E.Kijeńska, J.Kamiński, I.Milosev, W.Święszkowski, T.Wierzchoń, K.J.Kurzydłowski: Surface modification of stainless steel intramedullary nails to improve adhesion of polymeric coatings, Archives of Metallurgy and Materials (paper in press).

References

[6] D.Zhu, W.Ooij: Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection, Corrosion Science 45 (2003) 2177–2197.

[7] www.xiameter.com - A Guide To Silane Solution: Silane Coupling Agent.

[8] K.Y. Chiu, F.T. Cheng, H.C. Man: Evolution of surface roughness of some metallic materials in cavitation erosion, Ultrasonics 43 (2005) 713–716.

[9] C.L. Geigera, N.E. Ruizb, C.A. Clausena, D.R. Reinhartb, J.W. Quinnc: Ultrasound pretreatment of elemental iron: kinetic studies of dehalogenation reaction enhancement and surface effects, Water Research 36 (2002) 1342–1350.

WSTĘPNE PRÓBY FORMOWANIA BIORESORBOWALNYCH, OBDARZONYCH PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU MODELI STENTÓW DOLNYCH DRÓG ODDECHOWYCH

Anna Smola^{1*}, Piotr Dobrzyński^{1,2}, Michał Sobota¹, Małgorzata Pastusiak¹, Bożena Kaczmarczyk¹, Janusz Kasperczyk^{1,3}

¹ POLSKA AKADEMIA NAUK,

Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych, ul. M.Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze, Polska ² Akademia Jana Długosza w Częstochowie, Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-201 Częstochowa, Polska ³ Śląski Uniwersytet Medyczny, Katedra i Zakład Biofarmacji, ul. Narcyzów 1, 41-200 Sosnowiec

* E-MAIL: ASMOLA@CMPW-PAN.EDU.PL

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki prób formowania prostych modeli spiralnych stentów z pamięcia kształtu przeznaczonych do leczenia górnych dróg oddechowych. Przeprowadzono krótką charakterystykę otrzymanych wyrobów w tym parametrów efektu pamięci kształtu. Niezależnie od rodzaju zastosowanego w formowaniu terpolimeru laktydu, glikolidu i węglanu trimetylenu wszystkie otrzymane stenty prezentowały efekt pamieci kształtu. Powrót do kształtu permanentnego, indukowany w temperaturze około 39°C, trwał poniżej 3 minut, przy stopniu powrotu powyżej 99%. Najlepszą wytrzymałość mechaniczną wykazywały stenty otrzymane z terpolimeru o blokowej mikrostrukturze łańcucha. Przedstawiono również część wyników badań FTIR, próbujących wyjaśnić przyczynę zaistniałego zjawiska zapamiętywania kształtu w syntezowanych materiałach. Jak wynika z przeprowadzonych badań, główną przyczyną tego zjawiska wydają się być wiązania wodorowe i tworzenie kompleksów międzycząsteczkowych ugrupowań laktydylowych. [Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 93-98]

Wstęp

W ciaqu kilku ostatnich lat obserwuje się wyraźny wzrost zainteresowania biodegradowalnymi polimerami z pamiecia kształtu (SMPs), obiecującym materiałem do zaawansowanych zastosowań biomedycznych. Materiały tego typu oprócz biokompatybilności i możliwości resorbcji w organizmach żywych posiadają dodatkowo szczególnie interesującą własność - zdolność zapamiętania kształtu. Po mechanicznej deformacji i otrzymaniu tym samym kształtu tymczasowego mogą powracać do stanu wyjściowego po zadziałaniu zewnętrznego bodźca, którym najczęściej jest określony wzrost temperatury. Te własności powodują, iż materiały tego typu są szczególnie interesujące dla medycyny, jako materiał w formowaniu "inteligentnych" implantów, systemów kontrolowanego uwalniania leków, czy trójwymiarowych rusztowań dla hodowli komórek. Szczególnie interesujące jest zastosowanie tego typu materiałów w formowaniu narzędzi - "inteligentnych" bioresorbowalnych implantów (samorozprężające się stenty, samozaciskające klamry, zaciski, pętelki), które można zastosować w technikach chirurgii małoinwazyjnej [1,2].

PRELIMINARY TESTS OF FORMING BIORESORBABLE STENT MODELS WITH SHAPE MEMORY PROPERTIES INTENDED TO USE IN LOWER RESPIRATORY TRACT TREATMENT

Anna Smola^{1*}, Piotr Dobrzyński^{1,2}, Michał Sobota¹, Małgorzata Pastusiak¹, Bożena Kaczmarczyk¹, Janusz Kasperczyk^{1,3}

¹ Polish Academy of Sciences, Centre of Polymer and Carbon Materials, 34 M. Sklodowskiej-Curie str., 41-819 Zabrze, Poland
² Jan Długosz University in Czestochowa, Institute of Chemistry, Environmental Protection and Biotechnology, 13/15 Armii Krajowej Ave., 42-201 Czestochowa, Poland
³ Medical University of Silesia, Department of Biopharmacy, Sosnowiec
* E-Mail: Asmola@cmpw-pan.edu.pl

Abstract

The paper presents the results obtained during extrusion of simple spiral models of stents demonstrating shape memory behavior intended to use for treatment of upper respiratory tract. Brief description of obtained products and parameters of their shape memory effect are shown. Final products presented shape memory effect regardless of the type of used lactide/glycolide/ trimethylene carbonate terpolymer. In all cases, the return to preset shape took place at a temperature of about 39°C and required less than three minutes to occur, with a great restoring degree of above 99%. The stents obtained with terpolymer containing block chain microstructure showed the best mechanical strength, enough for planned application. Some results of FTIR analysis were presented too, in an attempt to explain the cause of the shape memory phenomenon which is characteristic for synthesized terpolymers. The main causes of this phenomenon seem to be the creation of hydrogen bonds and intermolecular lactidyl complexes. [Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 93-98]

Introduction

Over the past few years, there is evidence of increasing interest in biodegradable polymers with shape memory behavior (SMPs), a promising material for advanced biomedical applications. Materials of this type, apart from biocompatibility and possibilities of resorpsion in living organisms present another particularly interesting property - the ability to memorize shape. The materials, after mechanical deformation, and undergoing temporary changes in shape, may be returned to fixed permanent shape after being activated with an external stimulus, which is usually a specified temperature increase. These properties make that this kind of material particularly interesting for medicine usage, as a material for the formation of "smart" implants, controlled release systems for drugs, or three-dimensional scaffolds for cell culture. Particularly interesting possibility is the use of such materials in the process of formation of medical tools - "smart" bioresorbable implants (self-extended stents, self - clamping staples, clips, loops), which can be applied in minimally invasive surgery techniques [1.2].

93

W medycynie stosowane są różnego rodzaju stenty, które wprowadzane są technikami małoinwazyjnymi w zwężone rejony naczynia czy przewodu w celu przywrócenia drożności. Stenty mogą mieć różną budowę dostosowaną do wyznaczonego zadania (siatki, spirale, rurki, obrączki). Obecnie tego typu implanty stosowane są głównie w chirurgii naczyniowej, urologii, gastroenterologii oraz w chirurgii górnych dróg oddechowych. Najczęściej używanym materiałem do produkcji samorozprężalnych stentów jest nitinol - stop niklu i tytanu. Nitinol i inne stopy metali posiadaja jednak pewne wady, takie jak wysokie koszty produkcji, ograniczony zakres zmiany kształtu formowanego urządzenia, częste wywoływanie stanów zapalnych oraz trudności w usunięciu po zakończonym zroście. W porównaniu do stopów metali bioresorbowalne polimery z pamięcią kształtu wykazują wiele zalet. Zastosowanie SMPs pozwala na znaczną redukcję wymiarów elementów chirurgicznych, skrócenie czasu trwania zabiegu, a także umożliwia wprowadzenie implantów w miejscach trudno dostępnych zabiegowo. Co bardzo ważne, implanty wykonane z bioresorbowalnych polimerów nie wymagają późniejszego usuwania gdyż po ustalonym czasie ulegają resorbcji w organizmie pacjenta. Do biodegradowalnych, biozgodnych polimerów zalicza się alifatyczne poliestry oraz poliestrowęglany, otrzymywane w reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROP) laktydów, laktonów oraz cyklicznych węglanów. Materiały tego typu stosowane są dzisiaj coraz powszechniej w medycynie, w formowaniu nici i implantów chirurgicznych oraz nośników leków [3-5].

Poprzez odpowiedni dobór składu i mikrostruktury terpolimerów L-laktydu/glikolidu/węglanu trimetylenu otrzymaliśmy materiały o zróżnicowanym stopniu krystaliczności, a więc o różnych właściwościach termicznych i mechanicznych, wykazujące efekt pamięci kształtu [1,6]. Celem niniejszej pracy była próba formowania z tych materiałów prostych modeli stentów, o temperaturze powrotu do kształtu permanentnego około 39°C, przeznaczonych do leczenia górnych dróg oddechowych.

Część doświadczalna

Materiały

Monomery: L-laktyd, glikolid (Purac Biomaterials), węglan trimetylenu (TMC) (Boehringer Ingelheim) wstępnie oczyszczano poprzez rekrystalizację z roztworu octanu etylu, następnie suszono w suszarce próżniowej w temperaturze pokojowej. Inicjatory: acetylacetonian cyrkonu (IV) –Zr(acac)₄ (Aldrich Corp.) użyto w postaci handlowej, etyl etoksy cynk (II) – $Zn(C_2H_5)(OC_2H_5)$ syntezowano w naszym laboratorium, 1-4-butandiol (Aldrich Corp.). Odczynniki do analizy oligomerów TMC: bezwodnik ftalowy, imidazol, 0,5 N roztwór wodorotlenku sodu (Aldrich Corp.), pirydyna (Aldrich Corp.) została oczyszczona poprzez destylację znad bezwodnika ftalowego.

Przebieg terpolimeryzacji

Terpolimeryzację z otwarciem pierścienia L-laktydu, glikolidu i TMC prowadzono w stopie, w temperaturze 120°C. W przypadku próbki nr 2 w zastępstwie cyklicznego TMC zastosowano jego wczesniej syntezowany oligomer, zawierający grupy hydroksylowe na końcach łańcucha. Jako inicjator polimeryzacji stosowano Zr(acac)₄ lub Zn(C₂H₅)(OC₂H₅) w stosunku molowym inicjator/monomer (I/M) jak; 1:1200. Reakcję terpolimeryzacji prowadzono pod poduszką argonu w zamkniętym reaktorze szklanym zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne. Wszystkie otrzymane terpolimery oczyszczano z resztek monomerów poprzez rozpuszczenie w chloroformie i wytrącanie w zimnym metanolu.

Today various types of stents are applied in medicine, with use of noninvasive technics in order to restore patency of vessels or different tracts. Stents have a different construction tailored to a particular task (such as; grids, spirals, tubes, ring). Currently, stents are mainly applied in vascular surgery, urology, gastroenterology and respiratory tract surgery. Nitinol - nickel and titanium alloy is a most commonly used material for stent's production. However Nitinol and other metallic alloys used in the stents manufacturing have certain drawbacks, such as high production costs, limited scope of changes in the shape memory cycle and often are a source of inflammation and difficulty in final removing. Compared to metal alloys, bioresorbable polymers with shape memory have many advantages. The use of SMPS allows significant reduction in the size of surgical tools, shortening the duration of treatment and often creates a possibility to perform surgical treatments in otherwise impenetrable places. What is very important, bioresorbable polymer implants do not require subsequent removal after a set time because of natural bioresorption. Aliphatic polyesters, obtained generally in ring opening polymerization (ROP) of lactide, lactones and cyclic aliphatic carbonates are commonly known as biodegradable and biocompatible materials used practically in medicine [3-5].

Through appropriate choice of composition and microstructure of lactide/glycolide/TMC terpolymers, materials with varying degrees of crystallinity and thus with different thermal and mechanical properties showing shape memory effect were received [1,6]. The general purpose of this study was to attempt to form simple models of stents for the treatment of upper respiratory tract with use of these terpolymers and an initial assessment of formed stents suitability.

Experimental part

Materials

Monomers: L-lactide, glicolide (Purac Biomaterials), trimethylene carbonate (TMC) (Boehringer Ingelheim) were purified by recrystallization from ethyl acetate solution, then dried in a vacuum oven at room temperature. Initiators: zirconium (IV) acetylacetonate – $Zr(acac)_4$ (Aldrich Corp.) was used as obtained, ethoxy ethyl zinc (II) – $(Zn(C_2H_5)(OC_2H_5))$ was synthesized in our laboratory, 1-4-butandiol (Aldrich Corp.). Reagents for analysis of TMC oligomers: phthalic anhydride, imidazole, 0.5 N sodium hydroxide solution (Aldrich Corp.), pyridine (Aldrich Corp.) were purified by distillation from over phthalic anhydride.

Terpolymerization reaction

The terpolymerization with opening L-lactide, glycolide and TMC ring in bulk at 120°C was conducted. In the case of sample No.3, TMC monomer was replaced by previously synthesized TMC oligomer containing hydroxyl groups at the ends of the chain. As initiator of terpolimerization $Zr(acac)_4$ or $Zn(C_2H_5)(OC_2H_5)$ with initiator/monomer ratio (I/M) as 1:1200 was used. The reaction was carried out in a sealed glass reactor provided with a magnetic stirrer, under argon. All the obtained terpolymers were purified from residual monomer by dissolving in chloroform and precipitation in cold methanol. Afterwards the samples were dried under vacuum at room temperature and subjected to further processing. The method of synthesis and final chain microstructure of these terpolymers was described detailed in our earlier works [1,6].

Synthesis of TMC oligomers

Linear trimethylen carbonate oligomer terminated with hydroxyl groups, was received with TMC polymerization initiated by 1, 4-butandiol and was carried out in bulk at a tem-

TABELA 1. Charakterystyka otrzymanego oligomeru TMC. TABLE 1. Characteristic of obtained TMC oligomer.

C [%]	T _g [°C]	M _n [kDa]	M _n ' [kDa]	M _n "[kDa]	D			
3	-10,6	4,0	3,8	4,4	1,7			
C - zawartość nieprzereagowanego TMC / content of unreacted TMC,								

T_g – temperatura zeszklenia / glass temperature,

 $M_{
m p}-$ średnia masa cząsteczkowa wyznaczona z pomiarów $^1
m H$ NMR / average molecular mass calculated with NMR,

M_n' – średnia masa cząsteczkowa oznaczona z pomocą metody opartej na normie ASTM D 2849-69 (założenie 2 grupy OH w cząsteczce)

/ molecular mass calculated with use of method according to the ASTM D 2849-69 (assumption two OH groups in molecule),

M_n" – średnia liczbowa masa cząsteczkowa wyznaczona z pomocą GPC / average molecular mass obtained with GPC analysis,

D – dyspersja mas cząsteczkowych wyznaczona z pomocą GPC / molecular mass dispersion calculated with GPC

Próbki suszono pod próżnią w temperaturze pokojowej i poddawano dalszym badaniom. Szczegółowo metodę syntezy, oraz budowę łańcucha terpolimerów opisano we wcześniejszych naszych pracach [1,6].

Synteza oligomeru TMC

Liniowy oligomer węglanu trimetylenu zakończony grupami hydroksylowymi, otrzymano w reakcji polimeryzacji TMC inicjowanej 1,4-butandiolem, prowadzonej w masie, w temperaturze 120°C przez 5 dni. Syntezę prowadzono pod poduszką argonu w szklanym reaktorze wyposażonym w mieszadło magnetyczne. Wydajność reakcji wynosiła ponad 97%. W celu określenia rzeczywistej ilości grup hydroksylowych w oligomerze zastosowano metodę opartą na normie ASTM D 2849-69 polegającą na estryfikacji grup hydroksylowych bezwodnikiem ftalowym w środowisku pirydyny w obecności imidazolu, jako katalizatora oraz hydrolizie nadmiaru bezwodnika ftalowego. Powstałe grupy kwasowe miareczkowano roztworem wodorotlenku sodowego. Własności otrzymanego oligomeru przedstawiono w TABELI 1. Co najmniej 95% otrzymanej mieszaniny oligomeru z nieprzereagowanym TMC zawierało obie grupy hydroksylowe.

Formowanie modeli stentów

Modele stentów otrzymano poprzez wytłaczanie na urządzeniu typu MiniLab II firmy Haaker wyposażonej w ślimaki stożkowe współbieżne. Operację prowadzono w temperaturze 160°C, czas przebywania materiału w wytłaczarce wynosił poniżej 2 min. Modele formowano poprzez manualne nawijanie odbieranego plastycznego płaskownika o wymiarach przekroju 3 x 1,2 mm na pręt metalowy o średnicy 10 mm. W ten sposób otrzymywano stenty o kształcie ciasno skręconej spirali, długości około 30 mm i średnicy zewnętrznej 12 mm (RYS. 1a).

Metodyka badań

Skład i mikrostrukturę łańcucha terpolimerów oznaczono za pomocą pomiarów protonowego rezonansu jądrowego NMR wykonanych w spektrometrze Bruker Avans (600 Mhz). Jako rozpuszczalnik użyto deuterowany chloroform. Średnią liczbowo masę cząsteczkową (M_n) i rozrzut mas cząsteczkowych (D) oznaczono z wykorzystaniem chromatografii żelowej GPC (aparat Viscotek Rimax, chloroform, temperatura 35°C, przepływ 1mL/min, zastosowano 2 kolumny Viscotek 3580, detektor refrakcyjny, kalibracja z wykorzystaniem standardów polistyrenowych). Właściwości cieplne takie jak temperatura zeszklenia (T_a), temperatura topnienia fazy krystalicznej (T_m), ciepło topnienia fazy krystalicznej (dH) wyznaczono z pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC (aparat DSC Du Pont1090B, kalibracja galem i indem, szybkość grzania 20°C/min). Widma w podczerwieni rejestrowano na spektrometrze FTS-40 z fourierowską transformacją firmy BIO-RAD (obecnie Digilab)

perature of 120°C for 5 days. This synthesis was conducted in glass reactor equipped with a magnetic stirrer. Yield of the reaction reached over 97%. Thus obtained mixture of TMC oligomer and monomer were used for further synthesis. In order to determine the actual amount of hydroxyl groups in the synthesized oligomer, a method based on ASTM D 2849-69 was used, consisting of the hydroxyl groups' esterification with phthalic anhydride, in the environment of pyridine, in the presence of imidazole as initiator and later hydrolysis of the excess of anhydride. The resulted acid groups were titrated with sodium hydroxide solution. The oligomer properties are presented in TABLE 1. At least 95% of the resulting mixture of oligomer with unreacted TMC contained two hydroxyl groups.

Stent models formation

Stent models were obtained by extrusion with the device type II Minilab (Haaker) equipped with synchronous conic screws. The operation was conducted at 160° C; stay time of material in the extruder was less than 2 minutes. Models were formed by means of manual winding of the obtained plastic material in form of flat with dimensions of 3×1.2 mm on a steel rod with a diameter of 10 mm. This way stents in the shape of a tightly twisted spiral were obtained, measuring about 30 mm in length and with an outer diameter of 12 mm (FIG. 1a).

Method of investigation

Composition and terpolymers chain microstructure were determined with NMR analysis conducted with Bruker Avans (600 Mhz) spectrometer, where deuterated chloroform was used as a solvent. Average number molecular mas (M_n) and dispersion of molecular mass (D) were designated using gel permeation chromatography GPC (Viscotek apparatus Rimax, chloroform, temperature 35°C, flow 1 mL / min, using two Viscotek 3580 columns, refractive detector, calibration with polystyrene standards). Thermal properties such as glass transition temperatures (T_g), melting of the crystalline phase (T_m), melting heat of the crystalline phase (dH) were determined using differential scanning calorimetry (DSC apparatus Du Pont1090B, calibration of gallium and indium, heating rate 20°C/min). Infrared spectra were acquired on a DIGILAB FTS-40A Fourier transform infrared spectrometer in the range of 4000-400 cm⁻¹ with a resolution of 1 cm⁻¹ and for accumulated 32 scans. Samples were analyzed in a form of films formed by evaporation of CHCl₃ on potassium bromide plates. Second derivative spectra were calculated using the Savitzky-Golay method, degree of polynomial: 2, number of convolution points: 20. Compressive strength of obtained tools, in a perpendicular direction to the axis of the stent, was determined at room temperature using Instron testing machine. The measurements were recorded with crushing speed that equaled 1 mm/min. The length of the investigated stents was about 12 mm (3 spiral coils).

95

96

z rozdzielczością 1 cm⁻¹ i przy liczbie skanów równej 32 w atmosferze azotu. Próbki badano w postaci filmów po odparowaniu CHCI₃ na płytce z bromku potasu. Drugie pochodne widm obliczono stosując metodę Savitzky-Golay przy liczbie konwolucji 20 i stopniu wielomianu 2. Wytrzymałość na ściskanie otrzymywanych wyrobów, w kierunku prostopadłym do osi stentu, oznaczano



RYS. 1. Model stentu a) zaprogramowany kształt permanentny, b) po deformacji – kształt tymczasowy, c) po powrocie do kształtu zaprogramowanego.

FIG. 1. Stent model a) programmed permanent shape, b) after deformation - the temporary shape, c) after returning to the preset shape.

w temperaturze pokojowej stosując maszynę wytrzymałościową Instron. Pomiary rejestrowano przy szybkości zgniatania 1mm/min. Długość badanych stentów wynosiła około 12 mm (3 zwoje spirali). Wyznaczano maksymalną siłę powodującą zmniejszenie średnicy stentu o 15% liczoną na jeden zwój stentu. Efekt pamięci kształtu badano poprzez obserwacje zmian wymiarów modelu stentu. W temperaturze wyższej o kilka stopni od temperatury zeszklenia T_a terpolimerów, poprzez rozciąganie osiowe modelu stentu o około 100% jego długości, otrzymywano kształt tymczasowy (RYS.1b), utrwalany następnie w wyniku ochłodzenia w temperaturze pokojowej. Po ponownym umieszczeniu modelu stentu w łaźni wodnej, w temperaturze zbliżonej do temperatury T_a obserwowano proces powrotu do kształtu pierwotnego. Właściwości pamięci kształtu otrzymanych implantów scharakteryzowano poprzez zmierzenie czasu powrotu do kształtu pierwotnego (t_o) oraz określenie stopnia powrotu do kształtu pierwotnego (k [%] - stosunek długości modelu stentu po powrocie (RYS. 1c) do długości modelu zmierzonego przed deformacją).

Wyniki i dyskusja

W ramach prezentowanej pracy wykonano wstępne modele stentów przeznaczonych docelowo do leczenia górnych dróg oddechowych. Po przeprowadzonej analizie danych literaturowych, jak i wykonaniu wstępnych obliczeń zdecydowano się otrzymać modele prostych stentów o kształcie spirali. Otrzymywano je poprzez nawijanie wytłaczanego płaskownika na walcowym rdzeniu. Materiałem, z którego formowano stenty były trzy zbliżone składem terpolimery laktydu, glikolidu i węglanu trimetylenu różniące się mikrostrukturą łańcucha, a tym samym stopniem semikrystaliczności i własnościami termomechanicznymi (TABELA 2). Skład terpolimerów, jak i metoda ich syntezy były tak dobrane aby temperatura powrotu z nadanego kształtu tymczasowego do kształtu permanentnego mieściła się w zakresie zbliżonym do temperatury ciała królików (39°C), planowanych jako obiekt przyszłych badań in vivo. W trakcie przetwórstwa materiał zmienił nieco swoje własności (TABELA 2). Zaobserwowano dla wszystkich badanych materiałów lekki spadek masy cząsteczkowej świadczący o niewielkim stopniu zachodzącej w warunkach przetwórstwa degradacji termicznej. Większe zmiany zaobserwowano w temperaturach zeszklenia i ciepłach topnienia faz krystalicznych (TABELA 2, wiersz 2 i 3).

Zjawisko to spowodowane było głównie zmniejszeniem możliwości uporządkowania struktury materiału w wyrobach w warunkach zastosowanego przetwórstwa w porównaniu do warunków, w jakich wcześniej otrzymywano oczyszczone terpolimery. Wszystkie otrzymane stenty wykazywały pamięć kształtu, niezależnie od stopnia krystaliczności zastosowanego do ich formowania materiału, a czas i stopień powrotu The maximum force which caused a reduction in the stents diameter of 15% was determined, and finally recalculated as a force working on one stent coil.

Shape memory effect was studied by observing changes in the dimensions of stent model. The stents temporary shape was obtained through the stretching deformation, increasing the length by

100%. This process was conducted at a temperature slightly above the glass transition temperature of the formed stent's material (RYS. 1b). This temporary shape was fixed as a result of cooling at room temperature. The process of returning to the permanent shape was observed after placement of stent model in a water bath at 39°C. Shape memory properties of stent models were characterized by measuring the time of return to the original shape (t_p) and degree of return (k [%] – which is the ratio of length of the stent after the return (FIG. 1c) to the measured length of the model before the deformation).

Results and discussion

The SMPs products implanted into the body may successfully replace the metallic alloys to date, with the restriction that they will be bioresorbable and biocompatible and the temperature of the transition from a given temporary shape to the previously programmed will occur near human body temperature. Within the framework of presented study the preliminary models of stents were performed. Taking into consideration the literature data and having performed preliminary calculations it was decided to obtain a simple model of the spiral-shaped stents. They were obtained by winding extruded flat on the cylindrical core. As a material from which the stents were formed we used terpolymers with similar composition, obtained from lactide, glycolide and trimethylcarbonate with different chain microstructure which affects the degree of crystallinity and thermal properties (TABLE 2). The composition of terpolymers and their method of synthesis were chosen so that the return temperature from the given shape to the shape of a temporary permanent ranged to the body temperature of the rabbit (39°C). Rabbits are planned to become the objects of future in vivo experiments. During the processing a slight change in the material properties was observed (TABLE 2), as well as a minor decrease in the molecular weight of all the investigated materials. It proves a low degree of thermal degradation under processing conditions. Larger changes were observed in the case of the glass transition temperature and the heat of melting of crystalline phases (TABLE 2, row 2 and 3). This phenomenon was mainly caused by reduced possibility of rearrangement of the material structure of the products under the processing conditions used in comparison to conditions in which purified terpolymers were previously obtained. All received stents showed a shape memory, irrespective of the degree of crystallinity of applied to the molding material. The time and degree of return was practically the same. This time was over three minutes and was considerably longer than the return time of thin film strips formed from the same materials [6]. The reason for this phenomenon is probably the hampered heat flow and thus the elongation of heating time of much larger and thicker stent items. Compressive strength test showed

TABELA 2. Charakterystyka otrzymanych terpolimerów oraz parametry pamięci kształtu modeli stentów. TABLE 2. Terpolymers characteristics and parameters of the shape memory stent models.

Lp. Initiator	Composition [% mol.]	M _n [kDa]	D	T _g [°C]	T _m [°C]	T' _g [°C]	dH [J/g]	dH' [J/g]	C [N]	t _p [s]	k [%]
1 Zr(acac) ₄	La 74%:GI 14%:TMC 12%	45,9	1,8	41,2		39,4			10	200	99,8
2 ZnEtOEt	La 74%:GI 14%:TMC 12%	52,0	2,0	47,3	121,8	44,8	4,1	1,7	17	210	99,5
3 Zr(acac) ₄	La 68%:GI 12%:TMC oligomer 20%	34,1	2,1	41,9	144,6	38,0	6,8	2,5	33	205	99,7
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $											

k – stopień powrotu do kształtu permanentnego / restoring degree

z kształtu tymczasowego do kształtu zaprogramowanego był bardzo zbliżony. Czas ten wynosił ponad 3 minuty i był znacznie dłuższy od czasu powrotu formowanych z tych samych materiałów pasków cienkościennej folii, który w tym wypadku wynosił jedynie kilkanaście sekund [6]. Przyczyną tego zjawiska jest najprawdopodobniej utrudniony przepływ ciepła, a przez to wydłużenie czasu nagrzewnia znacznie większych i grubszych elementów stentów. Badania wytrzymałości na ściskanie wykazały, iż stenty formowane z terpolimeru 3, o blokowej mikrostrukturze łańcucha wykazywały znacznie lepsze własności mechaniczne od stentów formowanych z materiału amorficznego 1, jak i terpolimeru o strukturze segmentowej 2 (TABELA 2). Jak wynika z przeprowadzonych badań, materiały z którego formowano stenty były amorficzne lub jeśli przejawiały krystaliczność to tylko w małym stopniu. Z tego powodu sama semikrystaliczność nie mogła być czynnikiem decydującym o własnościach zapamiętywania kształtu.

Podjęto badania mające na celu określenie ewentualnego wpływu wiązań wodorowych, lub zjawiska tworzenia kompleksów międzycząsteczkowych ugrupowań laktydylowych na tą własność. Badania te są kontynuacją badań wcześniej publikowanych [7]. Widma FTIR otrzymane dla badanych terpolimerów różniły się w niewielkim stopniu. Aby te różnice były bardziej widoczne przedstawiono drugie pochodne tych widm. Zaobserwowane zmiany w głównej mierze dotyczyły intensywności poszczególnych pasm i niewielkich przesunięć w stosunku do pasm występujących w widmach homopolimerów. Z przeprowadzonego porównania tych pochodnych wynika, iż pomimo identycznego składu próbek 1 i 2, w zakresie charakterystycznym dla drgań rozciągających

estrowej grupy karbonylowej drugie pochodne widm różnią się w sposób widoczny. Dla próbki 1 w zakresie tym obserwuje się wąskie pasmo o stosunkowo wysokiej intensywności z maksimum przy 1756 cm⁻¹ (RYS. 2A), podczas gdy dla próbki 2 w zakresie tym obserwuje się zdecydowanie szersze pasmo o niższej intensywności z maksimum przy 1755 cm⁻¹ i widocznymi garbami przy ok. 1752 i 1747 cm⁻¹.

Wskazuje to na występowanie w obu próbkach terpolimerów oddziaływań międzycząsteczkowych nieco się różniących. Z uwagi na fakt, że wszystkie badane próbki zawierają w przewadze mery laktydylowe, obserwowane różnice najprawdopodobniej związane są z występowaniem odmiennych konformacji polilaktydu [8]. Przesunięcie pasma aż do 1748 cm⁻¹ wynika z występowania wiązań wodorowych pomiędzy tlenem estrowej grupy C=O a wodorem grupy CH3 w przypadku tej konformacji [9]. that the stents formed from terpolymer 3 contained a block chain microstructure and showed significantly better mechanical properties than these formed from an amorphous material 1, as well as the terpolymer 2 which manifested segmented microstructure (TABLE 2).

On the basis of the conducted study, it can be concluded that terpolymers used for forming stents were either amorphous, or presented only a very small degree of semicrystallinity. For this reason crystallinity could not be a general factor in determination of the shape memory properties. Therefore studies for identification of possible influence of hydrogen bonds, or the phenomenon of lactidyl intermolecular complexes formation on these properties were undertaken. These investigations are a continuation of previously published research [7]. FTIR spectra recorded for analyzed terpolymers differ slightly. Consequently the second derivative spectra are calculated for better band separation. Comparison of the second derivative spectra indicates that although the samples 1 and 2 have the same content, some noticeable differences in the region assigned to the stretching vibrations of carbonyl ester groups are observed. For the 1 sample a narrow and relatively high intensity band is detected at 1756 cm⁻¹ (FIG. 2A), while in the case of the 2 sample noticeable broad and low intensity one at 1755 cm⁻¹ is observed in that region. Additionally distinct shoulders at about 1752 i 1748 cm⁻¹ are recorded. It suggests that somewhat different intermolecular interactions are present in these two terpolymer samples. Due to the fact that all the investigated terpolymers contain mostly lactidyl mers the differences observed may originate from different polylactide conformations appearing in these two samples [8].





W przypadku terpolimeru 3 w zakresie tym obserwuje się jeszcze szersze pasmo o niższej intensywności z wyraźnymi dwoma maksymami przy 1755 i 1747 cm⁻¹. Pasmo przy 1752 cm⁻¹ było obserwowane w kopolimerach PLA/GL i może świadczyć o oddziaływaniach pomiędzy merami glikolidylowymi a laktydylowymi [10]. Zmniejszenie intensywności tego garbu w terpolimerze 3 może świadczyć o zmianie oddziaływań pomiędzy poszczególnymi merami po zwiększeniu zawartości węglanu. Zdecydowanie mniejsze różnice obserwuje się w pozostałych zakresach widma. Jednakże pewne zmiany można dostrzec w zakresie drgań deformacyjnych grupy CH₂ i CH₃. Dla terpolimeru 2 obserwuje się dwa nakładające się pasma odpowiednio przy 1363 i 1358 cm⁻¹ podczas gdy dla 1 obserwuje się zmniejszenie intensywności pasma przy 1363 cm⁻¹ i wyraźne jego poszerzenie w kierunku niższych liczb falowych (RYS. 2B). W przypadku terpolimeru 3 pasmo przy 1363 cm⁻¹ zwiększyło swą intensywność, co wiąże się z większą zawartością ugrupowań pochodzących od węglanu. Zmiany zaobserwowane w tym zakresie świadczą o zaangażowaniu grup CH₃ w oddziaływania międzycząsteczkowe pomiędzy poszczególnymi merami. Biorąc pod uwagę zmiany w widmach obserwowane w obu zakresach można przypuszczać, że tymi oddziaływaniami są międzycząsteczkowe wiązania wodorowe –C=O---H₃C-, przy czym grupa C=O może pochodzić zarówno od merów laktydylowych jak i glikolidowych, bądź węglanowych. Podsumowując można stwierdzić, że w zależności od użytego inicjatora czy składu ilościowego obserwujemy inne proporcje możliwych konformacji i różną dystrybucję wiązań wodorowych, które z kolei wpływają na uporządkowanie łańcuchów. Podobne zależności obserwowaliśmy dla terpolimerów o znacznie mniejszym udziale merów laktydylowych (50 i 20 %) [7]. Tego typu "fizyczne wiązania" są odpowiedzialne za tworzenie "sieci" międzycząsteczkowej, będącej główną przyczyną zjawiska pamięci kształtu w prezentowanych terpolimerach.

Reasumując na podstawie przeprowadzonych podstawowych badań stwierdzono, iż otrzymane modele prostych stentów spełniają podstawowe wymagania mechaniczne. Oczywiście, aby spełniały warunki użytkowe stawiane przez chirurgów, oraz wykazywały jeszcze wyższą wytrzymałość mechaniczną konieczne jest zaprojektowanie ich kształtów o znacznie większym zaawansowaniu, co wiązać się będzie ze zmianą zastosowanej metody przetwórstwa. Konieczne będzie wykonanie bardziej szczegółowych badań mechanicznych, z uwzględnieniem badań w temperaturze ciała ludzkiego i królika, a więc w temperaturach planowanej w przyszłości pracy tego implantu.

Podziękowania

Pracę wykonano w ramach projektu rozwojowego "Polimerowe Chirurgiczne Systemy Resorbowalne z Pamięcią Kształtu" POIG UDA 01-03-123/08-00 współfinansowanego przez Unię Europejską, Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego.

Piśmiennictwo

[1] E. Zini, M. Scandolla, P. Dobrzynski, J. Kasperczyk, M. Bero, Biomacromolecules, (2007), 8, 3661-3667.

[2] Lendlein, S. Kelch, Angew. Chem. Int. Ed. (2002), 41, 2034 – 2057.

[3] R. M. Mróz, E. Chyczewska, Wiadomości lekarskie (2006), LIX, 3-4, 246-249.

[4] D. Biały, M. Wawrzyńska, J. Arkowski, W. Mazurek, Acta Bio-Optica et Informatica Medica 3/2007, 13, 196-99.

[5] A. Jaros, A. Smola, J. Kasperczyk, P. Dobrzyński, Chemik (2010), 64, 2, 87-96. A shift as far as to 1748 cm-1 may be a result of forming of the hydrogen bonds between the oxygen of the C=O ester groups and hydrogen of CH₃ groups in the case of that conformation [9]. For terpolymer 3, a broader band with a lower intensity and two clearly marked maxima at 1755 and 1747 cm⁻¹ are seen in that region. The band at 1752 cm⁻¹ was observed in the PLA/GL copolymers and can prove the interactions between lactidyl and glicolidyl mers. Decrease of that shoulder intensity in terpolymer 3 can indicate that these interactions changed after increasing in the content of carbonate. Simultaneously a shoulder appears at 1744 cm⁻¹, which is the characteristic frequency of pure trimethylcarbonate. This confirms a higher content of carbonate in that sample. Notably minor differences are detected in the other ranges of spectra. However some changes are noted in the region ascribed to wagging and in plane deformation vibrations of CH₂ and CH₃ groups, respectively. For terpolymer 2 two overlapped bands at 1363 and 1358 cm⁻¹, are observed while for terpolymer 1 diminishing in intensity of the band at 1363 cm⁻¹ and its distinct broadening in the lower wavenumber direction is noticed (FIG. 2B). In the case of terpolymer 3 intensity of the band at 1363 cm⁻¹ is higher which is connected with greater content of carbonate and instead of the shoulder only the asymmetry of that band is observed. Changes observed in that region prove that the CH₃ groups are involved in intermolecular interactions between particular mers. Considering the changes noted in both regions investigated it can be assumed that the -C=O--- H_3C -hydrogen bonds are formed, whereby C=O groups may originate as well form lactidyl as glicolidyl as carbonate mers. In summary it was concluded that depending on the type of initiator and quantitative content of particular mers the different conformer ratio and different hydrogen bonds distribution are observed, which on the other hand influence the chain ordering in obtained terpolymers. Similar relations were observed for terpolymers with notably less (50 and 20 %) contents of lactidyl mers [7].

Reassuming, basic research on formation of straight spiral stents with shape memory indicate that the received models of implants meet the basic mechanical requirements. Obviously, to satisfy the utility conditions imposed by surgeons and achieve even higher mechanical strength it is necessary to design much more complex shapes of the stent, which will be connected with a change in used method of processing. It will be required to conduct more detailed mechanical tests of such stents, with special emphasis on research at human and rabbit body temperatures, thus at the real temperatures of the implant application planned in the future.

Acknowledgements

.

The work was supported with the development project, "Surgical resorbable polymer systems with shape memory" POIG UDA 01-03-123/08-00 financed by the European Union, European Regional Development Fund.

References

[6] A. Smola, P. Dobrzyński, M. Pastusiak, M. Sobota, J. Kasperczyk, Engineering of Biomaterials, 89-91, (2009), 82-87.

[7] B. Kaczmarczyk, P. Dobrzynski, J. Kasperczyk, M. Bero, Engineering of Biomaterials, 63-64, (2007) 51-54.

[8] J. Zhang, H. Sato, H, Tsuji, L. Noda, Y, Ozaki, J. Mol. Str. 735-736, (2005) 249-257.

[9] E. Meaorio, E. Zuza, N. Lopez-Rodrigues, J.R Sarasua, J. Phys. Chem, B, 110, (2003), 5790-5800.

[10] E. Pamuła, M. Błażewicz, C. Paluszkiewicz, P. Dobrzynski. J. Mol. Str. 596, (2001) 67-75.

WPŁYW FOTOOKSYDACJI W OBECNOŚCI BŁĘKITU METYLENOWEGO NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE OSIERDZIA ŚWINI

Artur Turek^{1*}, Magdalena Kobielarz², Beata Cwalina³, Romuald Będziński²

¹ Katedra Biofarmacji, Śląski Uniwersytet Medyczny, Narcyzów 1, 41-200 Sosnowiec, Polska
² Zakład Inżynierii Biomedycznej i Mechaniki Eksperymentalnej, Politechnika Wrocławska, Łukaszewicza 7/9, 50-372 Wrocław, Polska
³ Katedra Biotechnologii Środowiskowej, Politechnika Śląska, Akademicka 2, 44-100 Gliwice, Polska
* E-MAIL: Aturek@vip.interia.pl

Streszczenie

Eliminacja najczęstszych wad stabilizacji tkanek zwierzęcych bogatych w kolagen jest przyczyną poszukiwań nowych metod ich przetwarzania. Celem przedstawionych badań było określenie właściwości mechanicznych osierdzia włóknistego świni domowej po fotostabilizacji przez 8 h i 24 h w obecności światła białego (50 W) i 0,05% roztworu błękitu metylenowego. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem testu jednoosiowego rozciągania tkanek ze stałą prędkościa 0.3 mm/s, w warunkach pełnego ich uwodnienia w 0,9% roztworze chlorku sodu. Przeprowadzone badania ujawniły istotne zmniejszenie siły zrywającej w przypadku tkanek poddanych fotooksydacji, przy zachowaniu ich sztywności i wartości wydłużenia. W prezentowanych badaniach wykazano, iż fotostabilizacja wpływa na właściwości mechaniczne osierdzia. Słowa kluczowe: fotooksydacja, osierdzie świni, bioprotezy, właściwości mechaniczne

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 99-103]

Wprowadzenie

Tkanki bogate w kolagen stosowane są do wytwarzania bioprotez, zwłaszcza biologicznych zastawek serca [1]. W tym celu poddawane są one procesom stabilizacji z zastosowaniem metod fizycznych i/lub chemicznych. Procesy te pozwalają na zachowanie lub uzyskanie nowych właściwości fizyko-chemicznych tkanek [2,3]. W przypadku świńskich zastawek serca lub też osierdzia wołowego, do rozwiązań stosowanych najczęściej należy sieciowanie za pomocą aldehydu glutarowego (GA) [1]. Przetwarzany w ten sposób materiał tkankowy jest jednak potencjalnie cytotoksyczny [4], a także ulega przedwczesnej kalcyfikacji [5]. Reakcje zapalne spowodowane obecnością materiału cytotoksycznego, a także procesy kalcyfikacji przekładają się niekorzystnie na właściwości mechaniczne macierzy zewnątrzkomórkowej. Ponadto, wprowadzenie wiązań sieciujących, których częścią jest GA może prowadzić do przesztywnienia stabilizowanej macierzy zewnątrzkomórkowej.

Optymalne rozwiązanie stanowi dobór odpowiedniej metody stabilizacji tkanek pozwalającej na uzyskanie materiału całkowicie biozgodnego, nie ulegającego przedwczesnej kalcyfikacji. Sytuacja ta jest przyczyną poszukiwań nowych metod stabilizacji tkanek zwierzęcych do substytuowania między innymi zastawek serca.

INFLUENCE OF METHYLENE BLUE-MEDIATED PHOTOOXIDATION ON MECHANICAL PROPERTIES OF PORCINE PERICARDIUM

Artur Turek^{1*}, Magdalena Kobielarz², Beata Cwalina³, Romuald Będziński²

¹ Department of Biopharmacy, Medical University of Silesia,
¹ Narcyzw Street, 41-200 Sosnowiec, Poland
² Division of Biomedical Engineering and Experimental Mechanics,
Wroclaw University of Technology,
7/9 Lukasiewicza Street, 50-371 Wroclaw, Poland
³ Environmental Biotechnology Department,
Silesian University of Technology,
2 Akademicka Street, 44-100 Gliwice, Poland
* E-Mail: aturek@vip.interia.pl

Abstract

The elimination of the most frequent drawbacks resulting from stabilization of animal collagen-rich tissues is the reason for seeking novel methods of their processing. The aim of this work was the determination of mechanical properties of fibrous porcine pericardium after 8 h and 24 h photostabilization in the presence of visible light (50 W) and 0.05% solution of methylene blue. Uniaxial tensile test of tissue specimens was performed with constant rate at 0.3 mm/s, in the condition of full-hydration in 0.9% sodium chloride solution. The studies showed significant decrease of failure force in the case of photooxidized tissues, with preservation of the stiffness and values of maximum extension. The studies have shown that photostabilization influences the mechanical properties of pericardium.

Keywords: photooxidation, porcine pericardium, bioprostheses, mechanical properties

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 99-103]

Introduction

.

The collagen-rich tissues are used to manufacture bioprostheses, mainly biological heart valves [1]. In this case, they are stabilized by physical and/or chemical methods. These processes allow for preserving or obtaining novel physicochemical properties of tissues [2,3]. In the case of porcine heart valves or bovine pericardium, crosslinking by glutaraldehyde (GA) belongs to the most frequent solution [1]. Tissue material processed in this way is potentially cytotoxic [4], and also is subjected to premature calcification [5]. Inflammatory reaction due to the presence of cytotoxic material, and also processes of calcification relate to unfavorable mechanical properties of extracellular matrix. Moreover, introduction of GA as the part of cross-links leads to the excessive stiffness of stabilized extracellular matrix.

The optimal solution is the selection of the appropriate method of tissue stabilization allowing to obtain completely biocompatible material, and is not subjected to premature calcification. This situation is the reason for seeking the novel method of animal tissue stabilization for substitution of heart valve among other things. 100

Fotooksydacja przeprowadzana przez naświetlanie tkanek za pomocą światła białego w roztworze błękitu metylenowego (jako fotoaktywnego barwnika) stanowi jedno z alternatywnych rozwiązań. Mechanizm fotooksydacji nie jest do końca poznany. Obecnie dyskutowanych jest wiele hipotez dotyczących procesów fotochemicznych występujących podczas naświetlania tkanek w obecności barwnika. Podstawą procesów fotostabilizacji tkanek są reakcje między grupami funkcyjnymi aminokwasów w wyniku oddziaływania z nimi wolnych rodników [3].

Celem pracy było określenie właściwości mechanicznych osierdzia włóknistego świni domowej po fotostabilizacji tkanek światłem białym w obecności roztworu błękitu metylenowego.

Materiały i metody

Osierdzie świni domowej pobrano w lokalnej rzeźni. Tkankę płukano w roztworze PBS o pH 6,5 schłodzonym do temperatury 4°C i transportowano w tych samych warunkach. Osierdzie włókniste oddzielono mechanicznie od pozostałych tkanek i użyto do badań.

Oczyszczony materiał wykorzystano w eksperymentach, w których badano 4 grupy próbek: (i) materiał natywny przechowywany w buforze PBS (pH 6,5) przez 24 h (n=6); (ii) tkanki traktowane 0,05% roztworem błękitu metylenowego bez dostępu światła przez 24 h (n=6); (iii) materiał poddany fotooksydacji przez 8 h w obecności światła białego i 0,05% roztworu błękitu metylenowego (n=9); (iv) tkanki poddane fotooksydacji przez 24 h w obecności światła białego i 0,05% roztworu błękitu metylenowego.

Eksperymenty prowadzono w kilku etapach. Materiał przeznaczony do fotostabilizacji inkubowano w 50% roztworze sacharozy w PBS przez 1 h. Następnie tkanki umieszczano w napowietrzonym 0,05% roztworze błękitu metylowego w PBS (1 h). Tak przygotowany materiał naświetlano z zastosowaniem źródła światła białego o mocy 50W przez 8 lub 24 h. Odległość źródła światła od lustra roztworu barwnika wynosiła 15 cm. Fotostabilizację prowadzono w temperaturze 15°C±0,5°C.

Badania właściwości mechanicznych prowadzono z wykorzystaniem testu jednoosiowego rozciągania tkanek ze stałą prędkością 0,3 mm/s, w warunkach pełnego ich uwodnienia, w 0,9% roztworze chlorku sodu. Do badań przygotowano próbki quasi-płaskie o wymiarach: szerokość 10 mm, długość 35 mm. Baza pomiarowa próbek po zamocowaniu ich do miernika siły AFG 25N (Advance Force Gauge; Mecmesin) wynosiła 25±2 mm. Wszystkie próbki wstępnie obciążano siłą 0,01 N.

Analizę statystyczną uzyskanych wyników przeprowadzono z wykorzystaniem programu Statistica 8.0 (StatSoft). Normalność rozkładu analizowanych wielkości sprawdzono na podstawie testu Shapiro-Wilka. Wszystkie analizowane parametry wykazywały rozkład normalny, stąd wyniki podano jako wartości średnie wraz z odchyleniami standardowymi (X ± SD). Statystyczną istotność różnic wartości średnich analizowanych wielkości dla wszystkich przebadanych grup próbek oceniono na podstawie testu t-Studenta dla prób niezależnych. Testy przeprowadzono przy założeniu, że wartość graniczna poziomu istotności (p) wynosi 0,05.

Wyniki i dyskusja

Optymalna trwałość tkanek ksenogennych stosowanych do substytuowania zastawek serca jest osiągana w wyniku procesów stabilizacji. Dane literaturowe wskazują, że fotostabilizacja z użyciem roztworu błękitu metylenowego prowadzi do uzyskania materiału tkankowego, który jest Photooxidation led by tissue irradiation with visible light in the solution of methylene blue as photoactive dye is the one of alternative solutions. The mechanism of photooxidation is not fully recognized. Nowadays there are many hypotheses relating to the photochemical processes occurring during tissue irradiation in the presence of dye. The reaction between the functional groups of amino acids as a result of their interaction with free radicals is the basis of photostabilization processes in tissues [3].

The aim of this work was the determination of the mechanical properties of porcine fibrous pericardium after photostabilization with visible light in the presence of the solution of methylene blue.

Materials and methods

Porcine pericardium was taken from local abattoir. Tissue was rinsed in cooled (4°C) solution of PBS (pH 6.5) and was transported in these conditions. Fibrous pericardium was mechanically separated from other tissues and used to the studies.

The purified material was used in the experiments. Four groups of samples were studied: (i) native material stored in the PBS buffer (pH 6.5) during 24 h (n=6); (ii) tissues treated with 0.05% solution of methylene blue during 24 h, without lighting (n=6); (iii) material photooxidized during 8 h in the presence of visible light and the 0.05% solution of methylene blue (n=9); (iv) tissues photooxidized during 24 h in the presence of visible light and 0.05% solution of methylene blue (n=9).

The experiments were carried out in a few stages. Material designed to photostabilization was incubated in 50% solution of saccharose in PBS, during 1 h. Next tissues were placed in aired 0.05% solution of methylene blue (1 h). Material prepared in this manner was irradiated with visible light (50 W) during 8 or 24 h. The distance between dye solution-level and light source was 15 cm. Photostabilization was carried out in the temperature of $15^{\circ}C\pm0.5^{\circ}C$.

Studies of mechanical properties were performed on the basis of the uniaxial tensile test with constant speed of 0.3 mm/s, under conditions of full-hydration in 0.9% sodium chloride solution. Quasi-planar specimens were prepared for mechanical tests with constant geometrical dimensions: 10 mm width, 35 mm length. Measurement base of specimens after placing them in force gauge AFG 25N (Advance Force Gauge; Mecmesin) was 25±2 mm. All specimens were initially loaded by 0.01 N force.

The statistical analysis was carried out using Statistica 8.0 (StatSoft). Normal distribution of analyzed parameters was checked by Shapiro-Wilk test. All of parameters showed normal distribution, hence the results were presented in the form of average values with standard deviations (X \pm SD). The statistical analysis of the data was based on Student's t-test for independent samples. The statistical tests were carried out to a significance level (p) of 0.05.

Results and discussion

Optimal durability of xenogeneic tissues used to the substitution of biological heart valves is reached as a result of stabilization processes. Literature data showed that methylene blue-mediated fotostabilization leads to obtaining biocompatible, non-mutagenic, non-thrombogenic material which is not subjected to premature calcification [6,7]. Biological heart valves produced from stabilized tissues are exposed to cyclic mechanical loads, therefore stabilized material must possess optimal mechanical properties with parameters close to host tissue. Therefore, in this work the biozgodny, niemutagenny, nietrombogenny i nie ulega przedwczesnej kalcyfikacji [6,7]. Biologiczne zastawki serca wytworzone ze stabilizowanych tkanek narażone są na cykliczne obciążenia mechaniczne, dlatego stabilizowany materiał musi charakteryzować się optymalnymi właściwościami mechanicznymi, o parametrach zbliżonych do tkanki gospodarza. Z tego względu, w niniejszej pracy badano wpływ fotooksydacji na właściwości mechaniczne tkanek. Zależności siła-wydłużenie, uzyskane dla badanych materiałów tkankowych,

przedstawiono na RYS. 1.

Uzyskane krzywe charakteryzowały się dużą powtarzalnością kształtu. Dla każdego analizowanego przypadku wyznaczono maksymalną wartość siły zrywającej (F_{MAX}) i odpowiadające im wartości wydłużenia maksymalnego (ΔI_{MAX}) oraz wartości współczynnika sztywności (k). F_{MAX} i Δl_{MAX} odczytano z wykresu zależności siła-wydłużenie (RYS. 2). Współczynnik k wyznaczono na podstawie nachylenia najdłuższego odcinka prostoliniowego charakterystyki siławydłużenie, zgodnie ze schematem przestawionym na RYS. 2. Wartości średnie F_{MAX}, ΔI_{MAX} i współczynnika k wraz z odchyleniami standardowymi analizowanych wielkości przedstawiono na RYS. 3.

Fotostabilizacja spowodowała istotne zmniejszenie F_{MAX} w porównaniu z materiałem natywnym (RYS. 3a). Efekt ten można wiązać z procesami fotodegradacyjnymi występującymi w macierzy zewnątrzkomórkowej podczas naświetlania. Granica między zjawiskami fotostabilizacji i fotodegradacji tkanek może być dość płynna. Obniżenie wartości F_{MAX} można także wiązać ze zmianami charakteru oddziaływań między elementami strukturalnymi występującymi w tkankach po ich naświetlaniu [3].

Wydłużenie czasu foto-

oksydacji z 8 h do 24 h nie wpłynęło istotnie na obniżenie wartości F_{MAX} mierzonej dla analizowanych próbek osierdzia (RYS. 3a). Dowodzi to tezy, iż proces fotooksydacji zachodzi dynamicznie już podczas pierwszych 8 h naświetlania tkanek w obecności fotoaktywnego barwnika.

Proces fotooksydacji nie spowodował również istotnych zmian wartości pozostałych analizowanych parametrów, jak ΔI_{MAX} (RYS. 3b), a także współczynnik k (RYS. 3c). Z punktu widzenia funkcjonalności bioprotez, istotną cechą jest uzyskanie macierzy zewnątrzkomórkowej o współczynniku sztywności zbliżonym do tkanki gospodarza.



RYS. 1. Przykłady zależności siła [N]-wydłużenie [mm] dla próbek osierdzia świni: materiał natywny (N); tkanka traktowana 0,05% roztworem błękitu metylenowego (MB) bez naświetlania; materiał poddany fotooksydacji przez 8 h w obecności światła białego i 0,05% roztworu błękitu metylenowego (MB-VIS8); tkanka poddana fotooksydacji przez 24 h w obecności światła białego i 0,05% roztworu błękitu metylenowego (MB-VIS24).

FIG. 1. Examples of force-extension curves for the samples of porcine pericardium: native material (N); non irradiated tissues treated with 0.05% solution of methylene blue (MB); material photooxidized during 8 h in the presence of visible light and the 0.05% solution of methylene blue (MB-VIS8); tissues photooxidized during 24 h in the presence of visible light and 0.05% solution of methylene blue (MB-VIS24).

> influence of photooxidation on mechanical properties of tissues was studied. The results of the dependence of forceextension tissue materials have been presented in FIG. 1.

> Obtained curves were characterized by high shape repeatability. For each analyzed case, values of maximum force (F_{MAX}) and corresponding them values of maximum extension (ΔI_{MAX}) and stiffness coefficient (k) were defined. F_{MAX} and ΔI_{MAX} were read from force-extension curves (FIG. 2). Coefficient k was appointed on the basis of the slope of the longest rectilinear section of force-extension curve, according to scheme presented in FIG. 2. Average values

of F_{MAX} , ΔI_{MAX} and coefficient k with standard deviations have been presented in FIG. 3.

Photostabilization resulted in a significant decrease of F_{MAX} compared with native material (FIG. 3a). This effect may be connected with photodegradation processes occurring during irradiation in extracellular matrix. The border between photostabilization and photodegradation processes may be subtle. The decrease of F_{MAX} value may be connected with the character changes of interactions between structural elements in tissues after their irradiation [3].

The elongation of photooxidation time to 24 h did not influence the decrease of F_{MAX} value measured for analyzed samples of pericardium (FIG. 3a). This proves the thesis that photooxidation process already takes place during first 8 h of irradiation in the presence of photoactive dye.



RYS. 2. Typowa krzywa zależności siła-wydłużenie, z zaznaczonymi parametrami wyznaczanymi w trakcie badań właściwości mechanicznych, uzyskana dla tkanki poddanej fotooksydacji przez 24 h w obecności światła białego i 0,05% roztworu błękitu metylenowego (próbka nr 6).

FIG. 2. Typical force-extension curve, with appointed parameters defined during mechanical tests, obtained for tissues subjected to photooxidation during 24 h in the presence of visible light and the 0.05% solution of methylene blue (specimen no 6). 101


RYS. 3. Zestawienie średnich wartości wraz z odchyleniami standardowymi analizowanych parametrów: a) siła zrywająca (F_{MAX}); b) wydłużenie maksymalne (ΔI_{MAX}); c) współczynnik sztywności (k), uzyskanymi dla: materiału natywnego (N); tkanki traktowanej 0,05% roztworem błękitu metylenowego (MB) bez naświetlania; materiału poddanego fotooksydacji przez 8 h w obecności światła białego i 0,05% roztworu błękitu metylenowego (MB-VIS8); tkanki poddanej fotooksydacji przez 24 h w obecności światła białego i 0,05% roztworu błękitu metylenowego (MB-VIS24). (*oznaczono różnice istotne statystycznie na poziomie p<0,05).

FIG. 3. Presentation of average values with standard deviations for analyzed parameters: a) maximum force (F_{MAX}); b) maximum extension (ΔI_{MAX}); c) stiffness coefficient (k), obtained for: native material (N); non irradiated tissues treated with 0.05% solution of methylene blue (MB); material photooxidized during 8 h in the presence of visible light and the 0.05% solution of methylene blue (MB-VIS8); tissues photooxidized during 24 h in the presence of visible light and 0.05% solution of methylene blue (MB-VIS24).(*significant differences on the level p<0,05).

W naszych badaniach, współczynniki k określone dla tkanek poddanych fotooksydacji nie zmieniły się istotnie w porównaniu z tkanką natywną (RYS. 3c). Fotostabilizacja prowadzona przez 24 h spowodowała obniżenie współczynnika k. Świadczy o to wzroście sprężystości tkanki, co można wiązać ze zmianami jakościowymi i ilościowymi wiązań sieciujących. Zmiany współczynnika k nie były jednak istotne.

W niniejszych badaniach wykazano, że tkanka poddana fotostabilizacji przenosi niższe obciążenia mechaniczne, niż tkanka natywna. Efekt ten jest niewątpliwie związany ze zmianami strukturalnymi osierdzia świni. Może również być skutkiem zmian fotodegradacyjnych w tkankach lub też zmian ilościowych i jakościowych w obrębie wiązań sieciujących. Zjawiska tego nie należy wiązać z wpływem błękitu metylenowego, gdyż nie odnotowano żadnych różnic we właściwościach mechanicznych między wynikami uzyskanymi dla grupy próbek tkanek natywnych i inkubowanych w roztworze tego barwnika. Wykluczyć należy także wpływ metaloproteaz na fotoutlenione tkanki, gdyż czas przechowywania próbek osierdzia był taki sam w przypadku wszystkich analizowanych grup tkanek.

Efekt obniżenia średniej wartości granicznego obciążenia tkanek bez towarzyszącego temu zjawiska wzrostu sztywności osierdzia nie dyskwalifikuje użycia uzyskanego biomateriału do trwałego substytuowania tkanek. Jednakże należy mieć na uwadze, że nie można stosować osierdzia włóknistego poddanego modyfikacji z wykorzystaniem fotooksydacji w obecności roztworu barwnika do wytwarzania biomateriałów przenoszących duże obciążenia.

Wnioski

W prezentowanych badaniach dotyczących wpływu fotooksydacji w obecności błękitu metylenowego na właściwości mechaniczne osierdzia świni wykazano, że stabilizowany materiał wykazuje obniżoną zdolność do przenoszenia obciążeń mechanicznych, co nie wyklucza jego zastosowania do produkcji biomateriałów tkankowych. Z punktu widzenia aplikacyjnego - równie istotne jest zachowanie stosunkowo niskiego współczynnika sztywności tkanek po ich fotostabilizacji, co jednoznacznie uzyskano w opisanych doświadczeniach. Photooxidation process did not also result in the significant changes of other analyzed parameters, i.e. ΔI_{MAX} (FIG. 3b), and also coefficient k (FIG. 3c). From the point of view bioprostheses functionality, the important feature is obtaining extracellular matrix coefficient k near host tissue. In our studies, coefficient k defined for photooxidized tissue did not change significantly compared with native tissue (FIG. 3c). 24 h photostabilization resulted in the decrease of coefficient k. This indicates the increase of tissue elasticity which may be connected with the qualitative and quantitative changes of crosslinks. The changes of coefficient k were not significant.

In this study it was shown that photooxidized tissue carries lower mechanical loads than native tissue. This effect is connected with the structural changes of porcine pericardium. This may also be the result of photodegradative changes in tissues or the qualitative and quantitative changes in crosslinks. This phenomenon should not be connected with the influence of methylene blue because there were no differences in mechanical properties between the results obtained for native tissue-samples' group and incubated in the solution of this dye samples' group. The influence of metalloproteinases on the photooxidized tissues should also be excluded, because storage period for pericardium samples was the same in all cases of analyzed tissue groups.

The effect of the decrease in average values of maximum tissue-load without the associated phenomenon of the stiffness increase of pericardium does not disqualify the use of the obtained biomaterial to the permanent tissues substitution. However, it should be pointed out that fibrous pericardium photooxidized in the presence of dye solution may not be used to manufacture of high load-bearing biomaterials.

Conclusions

In the presented studies concerned with the influence of photooxidation in the presence of methylene blue on mechanical properties of porcine pericardium it was demonstrated that stabilized material shows reduced ability to bear mechanical loads; it does not exclude its application to the tissue-derived biomaterials production. From application point of view, it is equally important to preserve relatively low coefficient k tissues after photostabilization, which univocally was obtained in presented study.

Podziękowania

Praca była finansowana przez Śląski Uniwersytet Medyczny, grant nr KNW-2-186/09.

Praca była finansowana przez Politechnikę Wrocławską w ramach działalności statutowej Zakładu Inżynierii Biomedycznej i Mechaniki Eksperymentalnej.

Piśmiennictwo

[1] Khor E.: Methods for the treatment of collagenous tissues for bioprostheses. Biomaterials 18 (1997) 95-105.

[2] Schmidt C.E., Baier J.M.: Acellular vascular tissues: natural biomaterials for tissue repair and tissue engineering. Biomaterials 21 (2000) 2215-31.

[3] Turek A., Cwalina B.: Some irradiation-influenced features of pericardial tissues engineered for biomaterials. In: New Developments in Biomedical Engineering. Ed.: Campolo D. In-Teh, Vukovar (2010), pp. 543-568.

[4] Gendler E., Gendler S., Nimni M.E.: Toxic reactions evoked by glutaraldehyde-fixed pericardium and cardiac valve tissue bioprosthesis. Journal of Biomedical Materials Research 18 (1984) 727-36.

WPŁYW SKŁADU MIESZANINY GAZOWEJ W PROCESIE TLENO-AZOTOWANIA PLAZMOWEGO NA WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWE TYTANU I STOPU Ti6AI4V

Marta Januś^{*1} , Stanisława Kluska¹, Karol Kyzioł¹, Sławomir Zimowski²

Akademia Górniczo-Hutnicza,

- AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW, POLSKA
- ¹Wydział Inżynierii Materiałowj i Ceramiki
- $^2\,Wydział$ Inżynierii Mechanicznej i Robotyki
- * E-MAIL: MARTAJ@AGH.EDU.PL

Streszczenie

Praca zawiera wyniki badań dotyczących tlenoazotowania powierzchni tytanu i jego stopu (Ti6Al4V). Proces ten został przeprowadzony przy użyciu metody chemicznego osadzania z fazy gazowej wspomaganej plazmą generowaną falami o częstotliwości radiowej (RFCVD 13,56 MHz, 400 W). Proces ten przeprowadzono w atmosferze gazów zawierającej N₂O i Ar w różnych proporcjach.

Skład chemiczny i morfologię powierzchni badano używając metody SEM/EDS. Badania odporności korozyjnej przeprowadzono przyspieszoną technika polaryzacyjną w roztworze sztucznej śliny w temperaturze 37°C. Wyznaczono także współczynnik tarcia i wskaźnik zużycia uzyskanych materiałów.

Otrzymane wyniki potwierdzają przypuszczenia, że najlepsze własności użytkowe posiadają próbki, które w swoim składzie zawierały azot oraz tlen. Modyfikowane w ten sposób materiały są obiecujące dla zastosowań w medycynie.

Słowa kluczowe: tytan i jego stopy, korozja, RF CVD, tlenoazotowanie

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 103-109]

.

Acknowledgments

This work was financially supported by Silesian Medical University, grant no KNW-2-186/09.

This work was financially supported by Wroclaw University of Technology, Division of Biomedical Engineering and Experimental Mechanics statutory activities.

References

[5] Levy R.J., Schoen F.J., Anderson H.C., Harasaki H., Koch T.H., Brown W., Lian J.B., Cumming R., Gavin J.B.: Cardiovascular implant calcification: a survey and update. Biomaterials 12 (1991) 707-14.

[6] Moore M.A., Phillips R.E.: Biocompatibility and immunologic properties of pericardial tissue stabilized by dye-mediated photooxidation. Journal of Heart Valve Disease 6 (1997) 307-15.

[7] Moore M.A.: Pericardial tissue stabilized by dye-mediated photooxidation: a review article. Journal of Heart Valve Disease 6 (1997) 521-6.

•••••

EFFECT OF COMPOSITION OF GAS MIXTURE AT PLASMA OXYNITRIDING PROCESS ON PROPERTIES OF TITANIUM AND TI6AI4V ALLOY

Marta Januś^{*1} , Stanisława Kluska¹, Karol Kyzioł¹, Sławomir Zimowski²

AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, ¹ Faculty of Materials Science and Ceramics, 30 Mickiewicza Ave., 30-59 Cracow, Poland

- ² FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING AND ROBOTICS
- * E-MAIL: MARTAJ@AGH.EDU.PL

Abstract

In this work a research concerning oxynitriding of titanium and its Ti6Al4V alloy is reported. Oxynitriding of the samples was performed by Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition method with plasma generated by radio frequency waves (RFCVD 13,56 MHz, 400 W). The process was carried out in the gas atmosphere containing N_2O and Ar at various ratios.

Chemical composition and morphology of the modified surfaces were studied by SEM/EDS and compared with those for unmodified surface. The corrosion resistance was examined with polarization technique, in the environment of artificial saliva, at 37°C. The friction coefficient and wear index were measured.

The obtained results confirm that the best operating parameters have the oxynitrided samples containing N and O. Ti and Ti6Al4V with oxynitrided surface offer promising materials for medical applications. **Keywords:** Titanium and its alloys, corrosion, RF CVD, oxynitriding

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 103-109]

Tytan i jego stopy są bardzo atrakcyjnymi materiałami dla zastosowań w różnych obszarach medycyny. Jest to możliwe z powodu ich unikalnych właściwości fizycznych i chemicznych, takich jak wysoka wytrzymałość, niska gęstość, dobra odporność korozyjna i dobra biozgodność w środowisku ludzkich komórek i tkanek [1-3]. Można je dostrzec w wielu aspektach medycyny takich jak: komfort operacji chirurgicznych (aparatura) i leczenia urazów (na przykład: endoprotezy i sztuczne kończyny, implanty, płyty stabilizacyjne) [4-9].

Z drugiej strony, materiały te mają stosunkowo słabe właściwości tribologiczne, wysoki współczynnik tarcia i niską odporność na ścieranie. W badaniach prowadzonych nad modyfikacją zewnętrznej powierzchni tytanu i jego stopów, mających na celu podwyższenie właściwości tribologicznych, stosowane są różne technologie i różnego rodzaju warstwy. Ostatnio, widoczne jest szersze zainteresowanie badaniami nad warstwami Ti(N) Ti(C) i Ti(C,N) [9-11].

W wyniku tlenoazotowania jarzeniowego uzyskuje się warstwy zawierające Ti(O,N)+Ti₂N+ α -Ti(N) [12]. Grubość warstwy tlenoazotku tytanu po godzinnej obróbce wynosi około 2 µm. Chropowatość tlenoazotowanych powierzchni zarówno tytanu jak i stopu zależy od warunków prowadzenia procesu, a ściślej mówiąc od temperatury. Podkreślić należy, że zarówno skład chemiczny, mikrostruktura, jak i topografia powierzchni mają istotny wpływ na właściwości biofizyczne implantów [13,14].

Wyniki przedstawione w powyższych pracach potwierdzają duże możliwości wykorzystania procesu tlenoazotowania jarzeniowego do wytwarzania biomateriałów tytanowych. Świadczy o tym również fakt, że warstwy wytworzone w tym procesie charakteryzują się dużą odpornością na zużycie przez tarcie i korozję [14]. Warstwy te są więc biozgodne i stanowią barierę przed przechodzeniem tytanu i składników stopowych do otaczającego je środowiska biologicznego. Ich charakter jest dyfuzyjny i mogą być wytwarzane na detalach o złożonych kształtach. Duże znaczenie mają tu także obróbki RF CVD i MW CVD [15].

Przedstawiana praca obejmuje badania dotyczące tlenoazotowania Ti i stopu Ti6Al4V metodą RF CVD. Otrzymane materiały badano głównie pod kątem możliwych zastosowań w medycynie, a ściślej w stomatologii.

Testy in vitro tak otrzymanych materiałów są w planie dalszych badań.

Materiały i metody badań

Próbki tytanu, o wymiarach 10 x 10 mm oraz stopu tytanu Ti6Al4V, w kształcie walców o wysokości 2 mm i średnicy 13 mm, wstępnie oczyszczano w acetonie i następnie trawiono jonami Ar⁺ w reaktorze RF CVD (13,56 MHz, 400 W). Tak przygotowane powierzchnie poddano obróbce poprzez tlenoazotowanie w mieszaninach gazów zawierających N₂O i Ar w czasie 15 minut, w temperaturze pokojowej. Moc generatora RF wynosiła 20 W, ciśnienie w reaktorze 0,4 Torr. Proces prowadzono dla różnych składów mieszaniny gazowej - TABELA 1.

Skład chemiczny próbek badano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego firmy JOEL 5400, współpracującego z mikroanalizatorem dyspersji promieniowania rentgenowskiego Genesis Spectrum EDAX.

Odporność korozyjną tlenoazotowanych powierzchni oceniano na podstawie pomiarów polaryzacyjnych voltamperometrycznych i pomiarów potencjału korozyjnego powierzchni surowych i po obróbce. Pomiary elektrochemiczne wykonano w roztworze syntetycznej śliny (0,84 g/l

Introduction

Titanium and its alloys are very attractive materials for use in various domains of medicine. This is possible due to their unique physical and chemical properties, such as: high strength, low density, good resistance to corrosion and good biocompatibility with human cells and tissues [1-3]. All these properties are desirable in many medical applications, including surgery and treatment of injuries (for example: endoprothesis and artificial limbs, stabilisation plates and other implants) [4-9].

Unfortunately, titanium and its alloys also have drawbacks, like high friction coefficient, low abrasion and wear resistance. Various methods are proposed to increase low tribological parameters of titanium materials. These include layer technologies, therein PACVD (MWCVD or RFCVD). Recently, an interest is observed in the layers formed by carbonizing and/or nitriding or by oxynitriding [9-11]. Oxynitriding leads to a formation of Ti(O,N)+Ti₂N+ α -Ti (N) layers [12]. A thickness of the titanium nitride zone after 1 hour of treatment is about 2 µm. Roughness of the oxynitriding surfaces depends on the processing conditions of the process, mainly on the temperature. A special attention is paid to chemical composition, microstructure and topography of the formed layers – all they have significant impact on biophysical properties of implants [13,14].

The results reported in the research papers [9-14] confirm that glow discharge oxynitriding of titanium and its alloys allows obtaining biomaterials of high operational parameters, including high resistance to wear by friction and corrosion [14]. The samples are biocompatible and form a protective diffusive barrier against a passage of metallic elements to body.

This work presents the results concerning oxynitriding of Ti and Ti6Al4V alloy by employing RF CVD method. The obtained samples were examined for future applications in medicine and especially in dentistry.

Materials and methods

Two kinds of the substrates were subjected to surface treatment: Ti sheets measuring 10 x 10 mm and 0,5 mm thick and Ti6Al4V disc sample with the diameter of 13 mm and the height of 2 mm. Before layer deposition, the substrates were pre-cleaned with acetone and subjected to Ar⁺ ions etching in RF CVD reactor (13,56 MHz, 400 W). Then the samples were subjected to oxynitiding in gas mixture containing N₂O and Ar. The process was carried out at room temperature for 15 minutes. RF generator power was 20 W, and the reactor pressure equaled 0,4 Torr. Various compositions of the gas mixture were applied - TABLE 1.

Chemical compositions of the layers was determined by scanning electron microscope JOEL 5400 with EDAX microanalyzer.

Corrosion resistance of oxynitrided surfaces was measuremed with application of polarization voltamperometric methods. Measurements were made in artificial saliva (0,84 g/l NaCl, 1,2 g/l KCl, 0,05 g/l CaCl₂, 0,34 g/l Na₃PO₄, 0,15 g/l MgCl₂), at 37°C, using VoltaLab PGZ301 potentiostat. Ag/AgCl electrode was applied as a reference one.

Seria Se- ries	Skład mieszaniny Gas mixture com- position [cm³/min]		TABELA 1. Skład mie- szaniny gazowej w procesie tlenoazo- towania techniką RF
	N ₂ O	Ar	CVD
	150	1,5	TABLE 1. Composi-
	100	1,5	tion of the gas mixtu-
	250	1,5	re applied in oxynitri-
IV	350	1,5	ding by RF CVD

TABELA 2. Udział pierwiastków na powierzchni Ti wyjściowego i po tlenoazotowaniu.

TABLE 2. Content of Ti, C, N and O at the unmodified Ti surface (series 0) and at the Ti surface subjected to oxynitriding.

Seria	l Content				
Series	Ti	С	N	0	N/O
0	89,83 10,17				
I	71,22	5,04	6,29	17,44	0,36
- 11	62,83	0,09			
III	48,80 3,73 31,03 16,44		1,89		
IV	49,23	1,82			

NaCl, 1,2 g/l KCl, 0,05 g/l CaCl₂, 0,34 g/l Na₃PO₄, 0,15 g/l MgCl₂), w temperaturze 37°C, za pomocą potencjostatu VoltaLab PGZ301. Jako elektrodę odniesienia stosowano elektrodę Ag/AgCl.

Badania tarciowo-zużyciowe w ruchu obrotowym próbki wykonano na sucho w styku kula–płaszczyzna na tribotesterze typu kula-tarcza. Badania wykonano zgodnie z wymaganiami określonymi w normach ASTM G 99-05, ISO 20808:2004.

Wyniki i dyskusja

Analiza składu chemicznego

Morfologia powierzchni i skład chemiczny warstw zostały zbadane przy użyciu techniki SEM i EDS. W zależności od ilości wprowadzanego N₂O zmienia się dla obu podłoży ilość azotu i tlenu w materiale (RYS. 1 oraz TABELA 2 i 3).

Obrazy SEM przed obróbką (seria 0) i po obróbce poprzez tlenoazotowanie nie różniły się zasadniczo, natomiast zmieniał się skład chemiczny badanych powierzchni.

W TABELI 2 i TABELI 3 zamieszczono odpowiednio analizę składu pierwiastkowego powierzchni tytanu i stopu Ti6Al4V wyjściowych i poddanych obróbce.

W przypadku podłoża Ti ilość azotu wbudowanego do struktury rośnie wraz ze wzrostem ilości N_2O wprowadzanego do reaktora RF CVD, przy czym jest on największy w zakresie od 100 cm³/min do 250 cm³/min – RYS. 1. Dalsze zwiększanie przepływu N_2O praktycznie nie wpływa już na zmianę składu chemicznego warstwy powierzchniowej. Inny charakter zmian obserwowany jest dla podłoża Ti6Al4V, gdzie początkowo następuje spadek N/O, natomiast w



RYS. 1. Zależność stosunku N/O Ti i stopu Ti6Al4V od przepływu N2O w reaktorze RF CVD. FIG. 1. [N]/[O] ratio for oxynitrided Ti and Ti6Al4V samples versus N2O flow in RF CVD system

TABELA 3. Udział pierwiastków na powierzchni Ti6Al4V wyjściowego i po tlenoazotowaniu. TABLE 3. Content of Ti, C, N and O at the unmodified Ti6Al4V alloy surface (series 0) and at the Ti6Al4V surface subjected to oxynitriding.

Seria	N/O					
Series	Ti	AI	V	N	0	N/O
0	86,96	10,91	2,13			
1	76,37	9,94	2,59	1,02	10,08	0,10
II	76,64	9,74	2,25	2,01	9,35	0,21
III	48,86	5,69	1,53	32,57	11,35	2,86
IV	47,03	5,50	1,42	34,82	11,24	3,10

The friction-wear tests were performed in the rotary motion of the sample at the sphere–surface contact with ball - shield tribotester. The studies were made according to ASTM G 99-05, ISO 20808: 2004 norms.

Results and discussion

Chemical composition

Surface morphology and chemical composition of the layers were studied by means of SEM/EDS technique.



RYS. 2. Potencjał korozyjny Ti. FIG. 2. Ti corrosion potential.



RYS. 3. Krzywe volt amperometryczne Ti w sztucznej ślinie w temp. 37°C. FIG. 3. Voltamperometric curves for Ti in artificial saliva, at 37°C. Jak widać, na skład warstwy powierzchniowej tworzącej się podczas tlenoazotowania duży wpływ posiada skład chemiczny samego podłoża.

Badania odporności korozyjnej

RYS. 2 przedstawia zmiany potencjału korozyjnego w czasie powierzchni tytanu wyjściowego (seria 0) oraz po procesie tlenoazotowania (serie I i IV). Powierzchnie pokryte dyfuzyjną warstwą wykazują większą stabilność potencjału korozyjnego (niższe oscylacje) w porównaniu z powierzchnią surową. Fakt ten wskazuje na wyższą odporność na korozję lokalną.

RYS. 3 przedstawia krzywe polaryzacji anodowej w szerokim zakresie potencjału (od -1,5 V do +2,0 V). Generalnie gęstości prądu anodowego w szerokim zakresie potencjału próbek modyfikowanych są niższe w porównaniu do wartości gęstości prądu anodowego dla próbki surowej (2-4 – krotnie). Ich potencjały przebicia są ok. 500 mV wyższe w porównaniu do próbki wyjściowej. Powierzchnia B zawierająca wyższą proporcję O:N=17,5:6,3 posiada najniższe wartości prądu i najwyższy potencjał przebicia. Potencjał korozyjny wszystkich serii próbek leży w obszarze trwałej

pasywacji. Można jednak przypuszczać, że próbka B będzie wykazywać wyższą odporność w warunkach stacjonarnej korozji. Fakt ten potwierdza przebieg krzywych chronoamperometrycznych (RYS. 4).

Szybkość polaryzacji dla serii modyfikowanych (RYS. 5 a i b) praktycznie nie wpływa na gęstość prądu anodowego, co wskazuje, że czynnikiem determinującym jest stan powierzchni, a więc warstwy mają charakter zaporowy.

W przypadku stopu Ti6Al4V (RYS. 6÷9) najniższe wartości gęstości prądu anodowego w całym zakresie potencjału oraz najwyższy potencjał przebicia posiada próbka o SEM images of the samples not subjected to the modification and the samples after surface treatment do not differ. The chemical compositions are obviously different. The respective data are presented in FIG. 1, TABLE 2 and TABLE 3. In the case of Ti, the nitrogen content in the formed layers increases with increasing N₂O flow. The highest N-content was observed for the layers obtained at the N₂O flow between 100 cm³/min and 250 cm³/min – FIG. 1. Further increase of the flow does not change the chemical composition of the layer. Quite different dependence can be seen in the case of Ti6Al4V. There is a decrease of [N]/[O] for N₂O higher than 150 cm³/min and lower than 350 cm³/min.

Corrosion resistance

FIG. 2 shows a time dependence of the corrosion potential of Titanium before (series 0) and after (series I and IV) oxynitriding treatment. The surfaces with diffusive layers exhibit better stability of the corrosion potential (lower oscillations) in comparison with the unmodified surfaces. This confirm higher resistance to local corrosion of the oxynitrided samples.

FIG. 3 shows the anodic polarisation curves in the potential range from -1.5 V to + 2 V.

Generally, anodic current density measured for the modi-

fied samples is in a wide potential range lower in comparison with the respective values for unmodified samples (2-4 times). Their breakdown potentials are about 500 mV higher than those for untreated surfaces. The sample B, of the highest [O]/[N] ratio ([O]/[N]=17.5: 6,3) has the lowest current value and the highest breakdown potential. The corrosive potentials for other samples are located in the passivation range. The course of chronoamperometric curves (FIG. 4) confrim that B sample has the highest corrosion resistance.

Rate of polarization of the modified samples (FIG. 5 a and b) does not influence the anodic current density. This means that the layer has barrier character.



RYS. 4. Krzywe chronoamperometryczne Ti; 0,2 V w sztucznej ślinie, w temp. 37°C, czas-1 h. FIG. 4. Chronoamperometric curves for Ti; 0,2 V in artificial saliva, at 37°C, time–1 h.



RYS. 5. Krzywe volt amperometryczne Ti: a) seria I, b) seria IV; w sztucznej ślinie, w temp. 37°C. FIG. 5. Voltamperometric curves for Ti: a) series I, b) series IV; the results of the measurements in the environment of artificial saliva, at 37°C.

106

BI MATERIALS



RYS. 6. Potencjał korozyjny Ti6Al4V. FIG. 6. Ti6Al4V corrosion potential.

dużej zawartości azotu (seria IV) – RYS. 7, co nie pokrywa się z przebiegiem badania potencjału korozyjnego (RYS. 6), ale korelują one z badaniami chronoamperometrycznymi – RYS. 8. Podobnie jak dla Ti, szybkość polaryzacji

dla serii modyfikowanych (RYS. 9 a i b) praktycznie nie wpływa na gęstość prądu anodowego – zaporowy charakter warstw. Jedynie szybkość polaryzacji wpływa na obecność i wysokość oscylacji.

Badania tribologiczne

Na RYS. 10 przedstawiono średnie wartości współczynnika tarcia dla Ti i Ti6Al4V przed i po obróbce poprzez azotowanie.

Charakter zmian oporów ruchu jest podobny dla próbek z danego rodzaju materiału, a współczynnik tarcia nie rożni się znacząco między poszczególnymi próbkami z danej grupy materiałowej.

Proces tarcia próbek z blachy tytanowej ma wyraźny dwuetapowy przebieg – początkowy, w którym współczynnik tarcia stabilnie narasta do wartości, która ustala się na określonym poziomie w drugim etapie. Czas narastania



RYS. 8. Krzywe chronoamperometryczne Ti6Al4V; 0,2 V w sztucznej ślinie, w temp. 37°C, czas - 1 h. FIG. 8. Chronoamperometric curves for Ti6Al4V; 0,2 V in artificial saliva, at 37°C, time – 1 h.



RYS. 7. Krzywe voltamperometryczne Ti6Al4V w sztucznej w temp. 37°C. FIG. 7. Voltamperometric curves for Ti6Al4V in artificial saliva, at 37°C.

In the case of Ti6Al4V alloy (FIGs 6÷9), the lowest values of anodic current density, in all potential range and the high-

est breakdown potential has been observed for the sample of the highest nitrogen content (series IV) – FIG. 7. The rate of polarisation for the modified Ti6Al4V samples (FIG. 9 a and b) has no influence on the anodic current density (the layer has barrier character) but it influences the oscillation height.

Tribological studies

The average values of friction coefficient for Ti and Ti6AI4V alloy before and after oxynitriding are shown in FIG. 10.



RYS. 9. Krzywe voltamperometryczne Ti6Al4V: a) seria I, b) seria IV; w sztucznej ślinie, w temp. 37°C. FIG. 9. Voltamperometric curves for Ti6Al4V: a) series I, b) series IV; the results of the measurements in the environment of artificial saliva, at 37°C. BI MATERIALS

107

108

ш

do tej wartości jest najkrótszy dla Ti-0 i wynosi ok. 400 cykli, dla Ti-I ponad dwa razy dłuższy - 900 cykli, a dla Ti-IV najdłuższy - 1000 cykli. Takie zachowanie może świadczyć o możliwości dopasowania współpracujących powierzchni i jest proporcjonalne do ich twardości. Wydłużony okres ustabilizowana warun-



The friction of titanium samples (both modified and before modification) has twostep course. At the beginning, the friction coefficient increases and then it is maintained at constant level. The shortest rise-time, equal to 400 cycles, has been observed for Ti-0 sample. The longest rise-time



ków tarcia dla próbek modyfikowanych może być związany z umocnieniem ich powierzchni w wyniku tlenoazotowania. Współczynnik tarcia blaszek tytanowych na początku testu, kiedy powierzchnia styku jest jeszcze mała wynosi 0,1 i jest znacznie mniejszy w porównaniu do próbek ze stopu tytanu. Badane blaszki tytanowe, łacznie z ta bez modyfikacji maja prawdopodobnie znacznie większą twardość i sprężystość w porównaniu do próbek z Ti6Al4V. Dzięki temu nośność tych próbek jest znacznie wyższa, ale po dopasowaniu współpracujących powierzchni ich współczynnik tarcia jest duży i wynosi ok. 0,6. Może to być wynikiem oddziaływania materiałów tytanu i stali w styku tarciowym, ale również może być spowodowane specyficznym układem współpracy. Cienka naklejona blaszka, często lokalnie pofałdowana w skoncentrowanym styku tribologicznym może ulegać odkształceniu wokół pola kontaktu ze względu na mniejszą sztywność kleju.

Wartość współczynnika tarcia próbek ze stopu tytanu powolnie narasta wraz z kolejnymi cyklami, co jest związane ze wzrostem oporu jaki napotyka kulka żłobiąca coraz głębszą bruzdę. Okres dopasowania współpracujących elementów jest bardzo krótki i dla Ti6Al4V-0 wynosi zaledwie kilkadziesiąt cykli, a dla Ti6Al4V-I i Ti6Al4V-IV odpowiednio ok. 100 i 200 cykli. Najmniejszy współczynnik tarcia ma modyfikowany stop Ti6Al4V-I, a największy stop tytanu w stanie wyjściowym.



RYS. 11. Profil przekroju poprzecznego bruzdy dla próbek tytanowych przed i po modyfikacji po tarciu kulką stalową (6 mm) przy Fn=0,5 N; n=60 obr/min; N=2500 cykli, R=3,5 mm.

FIG. 11. Cross-section of furrows at the titanium samples before and after modification. The furrows generated at friction with a steel ball (6 mm); Fn=0,5 N; n=60 cycles/min; N=2500 cycles, R=3,5 mm. has been measured for Ti-IV sample (1000 cycles). Such behavior is related to the hardnesses of the samples and may be evidence of matching of co-operating surfaces. Longer time of stabilization may be connected with the strengthening of the sample due to oxynitriding.

The friction coefficient of titanium samples equals 0,1 at the beginning of test and it is much lower than the friction coefficient of Ti alloy. Titanium sheets have probably higher hardness and higher elasticity than Ti6Al4V samples. The load capacity of Ti is better but with the matching of the co-operating surfaces its friction coefficient increases up to 0,6. It may be caused by a specific interaction between steel ball and Ti or by a specific system of the co-operation. Thin Ti sheet may be deformed in the vicinity of its contact with the ball.

The values of friction coefficient of Ti6Al4V alloy slowly increase at the following cycles, which is connected with increasing resistance to the movement. The time needed to match the co-operating surfaces is in the case of Ti6Al4V alloy very short: from several dozen of the cycles for Ti6Al4V-0 to 100 and 200 cycles for Ti6Al4V-I and Ti6Al4V-IV respectively.

The furrow profiles after friction of Ti and Ti6Al4V are shown in FIG. 11 and 12. The titanium samples have clearly better wear resistance compared to the alloy samples (FIG. 13). A big difference is connected with higher stiffness and hardness of the titanium sheet (achieved at rolling).



RYS. 12. Profil przekroju poprzecznego bruzdy dla próbek ze stopu tytanu przed i po modyfikacji po tarciu kulką stalową (6 mm) przy Fn=0,25N; n=60 obr/min; N=2500 cykli, R=3,5 mm.

FIG. 12. Cross-section of furrows at the Ti6Al4V alloy samples before and after modification. The furrows generated at friction with a steel ball (6 mm); Fn=0,5 N; n=60 cycles/min; N=2500 cycles, R=3,5 mm.

Średniej wielkości profile bruzdy po tarciu dla próbek tytanowych przedstawiono na RYS. 11, a dla próbek ze stopu tytanu na RYS. 12. Wskaźnik zużycia badanych próbek przedstawiono na RYS. 13.

Próbki tytanowe mają wielokrotnie większą odporność na zużycie w porównaniu do próbek ze stopu tytanu pomimo zastosowania dwukrotnie większego obciążenia kulki podczas tarcia (RYS. 13). Tak duża różnica w zużyciu jest wynikiem prawdopodobnie znacznie większej sztywności i twardości blachy tytanowej, która w procesie walcowania mogła ulec umocnieniu.



RYS. 13. Wskaźnik zużycia dla próbek przed i po modyfikacji: a) tytanowych oraz b) dla próbek ze stopu tytanu.

FIG. 13. Wear index for Ti (a) and Ti6Al4V alloy (b) before and after modification.

Wnioski

W procesie tlenoazotowania metodą RF CVD przy użyciu N_2O już w temperaturze pokojowej następuje zmiana składu chemicznego powierzchni Ti i Ti6Al4V. Stosunek ilości azotu do tlenu zależy od ilości wprowadzanego reagenta (N_2O) do reaktora i zależy od rodzaju powierzchni.

Tlenoazotowane powierzchnie wykazują większą odporność na korozję lokalną w porównaniu z powierzchnią niemodyfikowaną niezależnie od rodzaju podłoża. Mają one zarówno na Ti jak i na Ti6Al4V charakter zaporowy, czyli czynnikiem determinującym szybkość korozji jest stan powierzchni. Spośród badanych próbek najlepszą odporność na korozję wykazuje stop z największą ilością azotu na powierzchni (seria IV).

Zastosowana obróbka przez tlenoazotowanie w widoczny sposób poprawia odporność na zużycie stopu Ti6Al4V. Najmniejszy wskaźnik zużycia 739,6•10⁻⁶ mm³/Nm oraz współczynnik tarcia ma próbka Ti6Al4V-IV. Natomiast, jak wykazały badania modyfikacja blachy tytanowej niekorzystnie wpływa na jej zużycie. Jednak uzyskane wyniki obarczone mogą być znacznym błędem pomiarowym spowodowanym niekorzystną postacią próbki poddanej tarciu w styku skoncentrowanym. Należałoby powtórzyć badania tribologiczne dla próbek tytanowych ale o innej postaci.

Conclusions

It is shown in this work that oxynitriding of Ti and Ti6Al4V may be performed with RFCVD at room temperature with application of N_2O . The amounts of the oxygen and nitrogen incorporated into the surface zone depends on the N_2O flow and on the substrate type.

The oxynitrided materials exhibit better resistance to the local corrosion compared with unmodified ones. The formed layers have barrier character. Thus, the corrosion rate depends on the surface properties. The best corrosion resistance has the alloy sample with the layer of the highest nitrogen concentration (series IV).

The oxynitriding clearly increases wear resistance of Ti6Al4V alloy. The lowest consumption index (739,6•10⁻⁶ mm³/Nm) has been measured for Ti6Al4V-IV. The oxynitriding has adverse impact on Ti wear resistance. It is possible, however, that the measured values are not reliable due to the sample plate shape. For more data reliability the measurements of tribological parameters should be repeated for a the sample of some different shape.

Piśmiennictwo

[1] S. Błażewicz, L. Stoch; "Biomateriały"; pod redakcją 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; 2003; 15.
[7] D.L. Cohran, P.V. Numikowski, F.L. Higgenbottom et al.; Chin. Oral. Implants Res.; 7; 1996; 240.

References

[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] J.J.A.M. van Raay, P.M. Rozing et al.; "Titanium in Medicine"; Springer – Verlag; Berlin; Heidenberg; 2001.

[11] E. Broitman, W. Macdonald, N. Hellgren et al.; Diamond and Related materials; 9 (2000); 1984 – 1991.

[12] J.R. Sobiecki, M. Gołębiewski, B. Major; Proc. Of 9th Inter. Seminar I.F. HT and S.E. Nitriding Technology; Warszawa 2003; 397.

[13] E. Czarnowska, A. Sowińska, B. Cukrowska i inni; Annals of Transplantation; 2004; 9(Sup 1A);72-75.

[14] T. Wierzchoń, T. Czarnowska, A. Maranda, M. Zegadło; Inżynieria Materiałowa; 2(1999); 57. 109

•••••

110

MODYFIKACJA POWIERZCHNI POLIMERÓW WARSTWAMI GRADIENTOWYMI OSADZANYMI METODĄ RFCVD

Anna Małek^{1*}, Jadwiga Konefał¹, Stanisława Kluska¹, Katarzyna Tkacz-śmiech¹, Sławomir Zimowski²

¹Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska ²Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Robotyki, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska * E-Mail: Amalek@agh.edu.pl

Streszczenie

Zastosowanie poliuretanu jako biomateriału wymaga, między innymi, poprawy jego parametrów tribologicznych. W tej pracy przedstawiamy wyniki badań nad modyfikacją powierzchni poliuretanu poprzez wytworzenie na jego powierzchni warstw gradientowych a-C:N:H/a-SiC_xN_v(H), o gradiencie stężenia Si w kierunku od powierzchni rozdziału warstwa – podłoże do powierzchni zewnętrznej. Warstwy otrzymano z zastosowaniem metody chemicznego osadzania z fazy gazowej ze wspomaganiem plazmy generowanej falami o częstości radiowej (RFCVD, 13,56 MHz, 400 W). Opracowano warunki formowania tego typu warstw i pokazano, że charakteryzuje je dobra adhezja do podłoża. Otrzymane warstwy poddano badaniom składu chemicznego i budowy atomowej z zastosowaniem technik FTIR i XPS. Oceny synergizmu właściwości w układzie warstwa - podłoże dokonano na podstawie pomiarów chropowatości i współczynnika tarcia oraz w badaniach odporności na zarysowanie. Wykazano, że zastosowanie warstw typu a-C:N:H/a-SiC_xN_y(H) na podłożu poliuretanu daje dwukrotne obniżenie współczynnika tarcia.

Słowa kluczowe: poliuretan, PACVD, gradientowe warstwy a-C:N:H/a-SiC_xN_y(H), właściwości tribologiczne

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 110-116]

Wprowadzenie

Polimery są lekkimi, elastycznymi materiałami, a ich wytwarzanie i formowanie jest stosunkowo tanie i nieskomplikowane [1]. Obecne są praktycznie we wszystkich dziedzinach naszego życia, począwszy od opakowań i butelek plastikowych, poprzez kosmetyki, materiały wykorzystywane w medycynie, farmacji, elektronice, przemyśle motoryzacyjnym aż po materiały konstrukcyjne stosowane w budownictwie.

Szczególnie ważną grupę materiałów polimerowych stanowią poliuretany (PUR), których cząsteczki zbudowane są z segmentów sztywnych i segmentów giętkich. Segmenty sztywne nadają cząsteczce wytrzymałość mechaniczną oraz duży moduł sprężystości, natomiast segmenty giętkie odpowiedzialne są za elastyczność i duże wydłużenie przy zrywaniu. Budowa segmentowa sprawia, że właściwości poliuretanu można kształtować poprzez odpowiedni dobór udziału w strukturze poszczególnych segmentów.

MODIFICATION OF POLYMER SURFACE WITH GRADIENT LAYERS DEPOSITED BY RFCVD

Anna Małek^{1*}, Jadwiga Konefał¹, Stanisława Kluska¹, Katarzyna Tkacz-śmiech¹, Sławomir Zimowski²

¹AGH University of Science and Technology, Faculty of Materials Science and Ceramics, 30 Mickiewicza Ave., 30-059 Cracow, Poland ²AGH University of Science and Technology, Faculty of Mechanical Engineering and Robotics, 30 Mickiewicza Ave., 30-059 Cracow, Poland * E-Mail: amalek@agh.edu.pl

Abstract

Application of polyurethane as a biomaterial requires improving its tribological properties. This may be done by employing surface engineering methods, including layer technologies. It is shown in this work that promising results may be achieved with application of gradient a-C:N:H/a-SiC_xN_y(H) layers with Si-content gradient directed from the substrate-layer interface to the outer free surface. The layers were obtained by plasma assisted chemical vapor deposition with plasma generated by radio-frequency waves (RFCVD, 400 W, 13,56 MHz). Processing conditions ensuring good adhesion of the layers to the substrate were developed. Chemical composition and structure of the obtained layers were analyzed by XPS and FTIR techniques. The synergic interaction between the layer and the substrate was evaluated in the measurements of roughness, friction coefficient and wear resistance. It has been shown that friction coefficient of polyurethane with the a-C:N:H/a-SiC_xN_y(H) layer is two times lower than the coefficient of the unmodified substrate.

Keywords: polyurethane, PACVD, gradient a-C:N: H/a-SiC_xN_y(H) layers, tribological properties

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 110-116]

Introduction

Polymers are lightweight and flexible materials. Their production is simple and relatively inexpensive [1]. All these make that polymers are present in all areas of our lives, from plastic bottles and packaging, through cosmetics and materials used in medicine, pharmacy, electronics and automotive industry to construction materials for architecture.

A group of polymers of special interest includes a family of polyurethanes (PUR). Their special properties take the source in segment structure. PUR molecules consist of rigid and flexible segments. Rigid segments ensure mechanical strength and high elasticity modulus, while the flexible segments are responsible for the softness, flexibility and high ultimate elongation. Thanks to this structure, the properties of polyurethane can be shaped by changing the ratio of rigid and flexible segments. Hereby polyurethane becomes an all-purpose material [2,3]. In the case of the polyurethanes for applications as biomaterials, including applications in contact with blood, it is necessary to increase their mechanical wear resistance and a resistance to chemical and biological corrosion [4].

Tym samym poliuretan ma charakter tworzywa uniwersalnego, wykazującego właściwości kwalifikujące go do bardzo zróżnicowanych zastosowań [2,3]. W przypadku poliuretanu do zastosowań w roli biomateriału, w tym do zastosowań w kontakcie z krwią, konieczne jest jednak zwiększenie jego odporności na zużycie mechaniczne oraz odporności na korozję chemiczną i biologiczną [4]. Ponieważ zużycie materiału następuje od jego powierzchni, to uzasadnione jest modyfikowanie właściwości poliuretanu poprzez osadzanie na jego powierzchni warstw o odpowiednio dobranym składzie chemicznym i budowie. Problemem natury technologicznej pozostaje opracowanie warunków formowania warstwy. W przypadku warstw na polimerach, kluczowe znaczenie ma zapewnienie dobrej adhezji warstwy do podłoża, bez konieczności stosowania wysokich temperatur. Takie możliwości daje metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej w rozwiązaniu wspomaganym plazmą niskotemperaturową (PACVD - Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition). Wzrost adhezji warstwy do podłoża uzyskuje się poprzez odpowiednie przygotowanie jego powierzchni, na drodze trawienia jonowego w atmosferze plazmy. Osadzanie warstw nawet trudnotopliwych związków można prowadzić w temperaturze pokojowej i nieco wyższych [5].

W przypadku warstw dla medycyny istotne jest odpowiednie zaprojektowanie składu chemicznego warstwy. Jak do tej pory, najwięcej uwagi poświęcono badaniom właściwości warstw węglowych, często dotowanych innymi pierwiastkami, np. azotem. W literaturze przedmiotu zwraca się uwagę na ich dobre właściwości tribologiczne i wysoką biozgodność [6-8]. Badania nad różnymi sposobami modyfikacji powierzchni biomateriałów prowadzone są w laboratoriach badawczych na całym świecie. Wykazano, między innymi, że amorficzne warstwy, zawierające w swym składzie węgiel, azot, krzem oraz wodór, osadzone na tytanie, mają lepszą biozgodność i wyższą odporność na zużycie w porównaniu z warstwami węglowymi [9]. Kierując się tymi przesłankami, podjęto badania nad otrzymywaniem tego typu warstw na podłożu poliuretanowym.

W tej pracy przedstawiamy wyniki badań nad modyfikacją powierzchni poliuretanu poprzez wytworzenie na jego powierzchni warstw gradientowych a-C:N:H/a-SiC_xN_y(H), o gradiencie stężenia Si w kierunku od powierzchni rozdziału warstwa – podłoże do powierzchni zewnętrznej.

Materiały i metodyka badań

Warstwy typu a-C:N:H/a-SiC_xN_v(H) otrzymano w układzie RFCVD z wykorzystaniem plazmy generowanej falami o częstości radiowej (Radio Frequency Chemical Vapour Deposition, 13,56 MHz, 400 W). Zastosowano dwa rodzaje podłoży: poliuretan (PUR) i monokrystaliczny krzem (001)Si - na potrzeby badań strukturalnych. Przed procesem osadzania podłoża wstępnie oczyszczono, poprzez przemycie alkoholem izopropylowym i następnie poddano trawieniu w plazmie argonowej przez okres 10 minut, przy ciśnieniu 0,4 Tr i mocy generatora plazmy RF równej 8 W. Ten etap technologii ma kluczowe znaczenie dla uzyskania wysokiej adhezji warstwy do podłoża. Pozwala on wytworzyć na powierzchni substratu niewysycone wiązania (tak zwane wiązania wiszące) - "gotowe" do utworzenia nowych wiązań z atomami tworzącymi warstwę. Osadzanie warstwy prowadzono z zastosowaniem mieszaniny gazowych prekursorów węgla, azotu i krzemu, odpowiednio: CH₄, N₂, SiH₄, w obecności argonu w roli gazu nośnego. Proporcje poszczególnych składników mieszaniny gazowej zmieniano in situ. W miarę postępu procesu stopniowo zwiększano stężenie silanu. W ten sposób, w pierwszym etapie procesu wytworzona została warstwa a-C:N:H, charakteryzująca się

Due to the fact that material consumption is progressing from the surface it is reasonable to modify PUR properties with surface engineering techniques, for example through depositing a layer of tailored chemical composition and structure. A problem of technological nature is to develop conditions appropriate to deposit a layer on polymeric substrate. It is of crucial meaning to obtain a well adhesive layer at relatively low temperatures. Such possibilities are provided by plasma assisted chemical vapour deposition (PACVD). An increase of the adhesion of the layer to the substrate may be achieved thanks to proper preparation of the substrate surface by ion etching at low temperature plasma conditions. Application of PACVD technology allows formation of the layers, including refractory ones, at low temperatures, starting from room temperature [5].

In the case of layers for medical applications it is essential to design their chemical composition. Up to now, much attention has been paid to carbon layers, often doped with various elements (for example nitrogen or silicon). The obtained result prove their good tribological properties and high biocompatibility [6-8]. The research concerning the layers containing various elements is conducted in many laboratories all over the world. It has been shown that amorphous layers, containing carbon, nitrogen, silicon and hydrogen, deposited on titanium, have wear resistance increased in comparison with carbon layers [9]. These premises have prompted the authors of this work to undertake the studies on technology of the similar layers on polyurethane substrate.

The reported results concern modification of PUR surface via forming gradient a-C:N:H/a-SiC_xN_y(H) layers with Sicontent gradient directed from the substrate-layer interface to the outer free surface.

Materials and methods

a-C:N:H/a-SiC_xN_y(H) layers were formed with RFCVD technique (Radio Frequency Chemical Vapor Deposition, 13,56 MHz, 400 W). Two types of the substrates were used: polyurethane (PUR) and monocrystalline silicon (001) Si - for structural studies. Before proper deposition, the substrates were pre-cleaned with isopropyl alcohol. Then they were subjected to argon plasma etching for 10 minutes, under the pressure of 0,4 Tr and RF power equal to 8 W. This stage of the technology is crucial for achieving high adhesion of the layer to the substrate. It allows formatting unsaturated hanging bonds at the surface, which are "ready" to create new bonds with the particles (atoms, ions and radicals) from the gas phase.

The layers were deposited with application of a mixture of gaseous precursors of carbon, nitrogen and silicon, i.e. CH_4 , N_2 , SiH_4 diluted in inert argon. The composition of the gas mixture was changed in situ. In the course of the process, the content of silane was increased. So, in the first stage of the processing the a-C:N:H layer with good adhesion to PUR was fabricated. In parallel to the growth of the layer its chemical composition was enriched in silicon. A gradient of Si-concentration perpendicular to the substrate surface was achieved.

Two series of the layers were deposited for two various processing times: 30 and 45 minutes respectively. The layers were deposited at room temperature, under the pressure in the reactor chamber equal to 0,4 Tr and with application of the plasma generated by 80 W.

The atomic structure of the layers was analyzed with the help of FTIR transmission spectra registered in the range from 400 cm⁻¹ to 4000 cm⁻¹. The measurements were made with Bio-Rad FTS 60V spectrophotometer, resolution 4cm⁻¹.

dobrą adhezją do PUR. Skład chemiczny warstwy, wraz ze wzrostem jej grubości, był wzbogacany w krzem. Uzyskano gradient stężenia pierwiastków w warstwie w kierunku prostopadłym do powierzchni podłoża.

Otrzymano dwie serie warstw, dla dwóch różnych czasów depozycji: odpowiednio 30 i 45 minut. Warstwy osadzano w temperaturze pokojowej, przy całkowitym ciśnieniu gazów w komorze równym 0,4 Tr i mocy generatora plazmy 80 W.

Dla określenia struktury atomowej otrzymanych warstw, wykorzystano transmisyjne widma FTIR, zarejestrowane w obszarze 400-4000 cm⁻¹ dla próbek na podłożach (001) Si . Pomiary zostały wykonane przy pomocy spektrofotometru Bio-Rad FTS 60V o rozdzielczości 4cm⁻¹.

Skład pierwiastkowy zewnętrznej powierzchni otrzymanej warstwy określono z wykorzystaniem metody spektroskopii fotoelektronów XPS, przy użyciu lampy rentgenowskiej z anodą glinową o energii promieniowania charakterystycznego Al Kα równej 1486,6 eV.

Oceny efektów modyfikacji powierzchni PUR dokonano w pomiarach parametrów chropowatości (profilometr T 500 Hommelwerke) oraz w badaniach odporności na zarysowanie i pomiarach współczynnika tarcia, wykonanych przy pomocy aparatu Micro–Combi–Tester, CSEM.

Skład chemiczny i budowa warstw

Na RYS. 1 przedstawiono widmo transmisyjne FTIR dla próbki (001)Si z warstwą a-C:N:H/a-SiC_xN_v(H), osadzoną w czasie 45 minut (w widmach warstw osadzonych na podłożu PUR dominują pasma pochodzące od drgań w ugrupowaniach atomów z podłoża, co powoduje trudności z ich interpretacją). Widmo dla próbki o czasie depozycji 30 minut różni się jedynie intensywnością poszczególnych pasm. Relatywnie słabe pasma absorpcji zarejestrowane przy 758 cm-1 i 960 cm-1, odpowiadają drganiom rozciągającym dla wiązań Si-C oraz Si-N. Właśnie obecność tych dwóch typów wiązań ma istotny wpływ na właściwości warstwy. Absorpcja promieniowania przy około 626 cm-1 oraz 2185 cm⁻¹ wiąże się z drganiami deformacyjnymi i rozciągającymi terminalnych wiązań Si-H. Pewien przyczynek do absorpcji przy około 2200 cm-1 może pochodzić od drgań potrójnych wiązań C≡C. Stosunkowo szerokie pasmo absorpcji w zakresie energii 1550-1700 cm⁻¹ można przypisać do drgań wiązań podwójnych C=C, C=N w łańcuchach i pierścieniach. Z kolei, pasmo w obszarze 2800-3000 cm-1 jest pasmem typowym dla uwodornionego węgla, powstałym na skutek nakładania się 3 pasm charakterystycznych dla drgań C–H w grupach: ≡CH (2877 cm⁻¹), =CH₂ (2935 cm⁻¹) i – CH₃ (2962 cm⁻¹). Rozmyte pasmo absorpcji w obszarze 3200-3550 cm⁻¹ świadczy o aktywności rozciągających drgań –O–H i –N–H (w ugrupowaniach –NH₂, –C–NH₂ i –C=NH) oraz o obecności mostków wodorowych pomiędzy atomami azotu (-N-H···N-). Intensywne pasmo absorpcji, obserwowane przy 1100 cm⁻¹, przypisywane jest do rozciągających drgań Si-O [10-13].

BIOMATERIALS

gających drgań Si–O [10-13]. Wyniki analizy XPS, przeprowadzonej dla warstw osadzonych na (001)Si i na PUR, zamieszczono w TABELACH 1 i 2. Pomiary wykonano wyłącznie z warstwy wierzchniej do głębokości około 5 nm. W badaniach wykazano obecność krzemu, węgla i azotu a także tlenu, zaadsorbowanego z atmosfery. Potwierdzono również obecność grup OH związanych z węglem. Obecność tlenu jest charakterystyczna przypadku warstw amorficznych. Stwierdzono przy tym, że ilość tlenu oznaczona na powierzchni warstwy wytworzonej na krzemie jest około dwa razy większa niż w przypadku warstwy na PUR. Biorąc pod uwagę, że obydwie próbki otrzymywane były w tym samym procesie RFCVD, fakt ten pozostaje w sprzeczności z oczekiwaniami i wymaga wyjaśnienia w dalszych badaniach. A detailed analysis of the chemical composition of the outer zone of the layer was determined by XPS photoelectron spectroscopy, using X-ray tube with a aluminum anode of the characteristic radiation energy Al K α equal to 1486,6 eV.

Effects of PUR-surface modification were examined in the measurements of roughness coefficients (T 500 Hommelwerke profilometer) and in the studies of scratch resistance and friction coefficient, measured with Micro-Combi-Tester, CSEM.

Chemical composition and atomic structure

FIG. 1 shows FTIR transmission spectrum of a-C:N:H / a-SiC_xN_y:(H) layer eposited on (001) Si for 45 minutes. The spectrum registered for the layer deposited for 30 minutes exhibits only quantitative differences concerning intensities of the respective bands. The spectra of the layers deposited on PUR are dominated by the bands assigned to the atomic groups of the polymeric substrate. Consequently, there are some difficulties with precise interpretation of these spectra.

Relatively weak absorption bands at 758 cm⁻¹ and 960 cm⁻¹ correspond to stretching vibrations of Si–C and Si–N bonds. The presence of these two bonds have a significant influence on the properties of the obtained layers.

The absorption at about 626 cm⁻¹ and 2185 cm⁻¹ is associated with deformation and stretching vibrations of terminal Si-H bonds. Some contribution to the absorption at 2200 cm⁻¹ may come from the vibration of triple C \equiv C bonds. Relatively broad band within 1550-1700 cm⁻¹ may be assigned to double C=C, C=N bonds in chains and rings. The absorption band within 2800-3000 cm⁻¹ is characteristic for hydrogenated carbon. It may be considered as an effect of overlapping of three bands assigned to C-H vibrations in the following groups: ≡CH (2877 cm⁻¹), =CH₂ (2935 cm⁻¹) i - CH₃ (2962 cm⁻¹). The broad band located between 3200 and 3550 cm⁻¹ confirms an activity of stretching vibrations of O–H and -N-H bonds (in $-NH_2$, $-C-NH_2$ and -C=NH). It also demonstrates a presence of hydrogen bridges between nitrogen atoms (-N-H···N-). Strong band at about 1100cm-1 is assigned to the stretching vibrations of Si-O bonds [10-13].





FIG. 1. FTIR spectrum of a-C:N:H /a-SiC_xN_y(H) layer on (001)Si registered with FTS-60 Bio-Rad spectrophotometer, 4 cm⁻¹ resolution.

TABELA 1. Analiza widma XPS z powierzchni warstwy a-C:N:H / a-SiC_xN_y(H) na podłożu (001)Si. Przypisanie energii według [14,15].

TABLE 1. Analysis of XPS spectrum for the surface of a-C:N:H / a-SiC_xN_y(H) layer on (001)Si. Assignment according to [14,15].

Linia Line	Energia Energy [eV]	Ugrupowanie Grouping	% at	% at
	284,6	C _{ads} , -C-O-	29,4	
C 1s	285,8	C _{amorf} , C–H, C–H, C–N, C–NH ₂	11,8	46,6
	287,3	-C-O-, -C=O-,-O-C-O-	5,4	
	530,6	SiO ₂	6,3	
0 1s	531,7	531,7 N-C-O, OH-, O-Si, O=C		33,5
	533,1	-C-OH, -C-O-C-, O=C-	3,6	
	397,5	N-Si (Si ₃ N ₄)	2,3	
N	398,6	N-Si (Si₃N₄)	4, 7	11 2
1s	399,8	-NH, -NH ₂ , -N-C-O, N-O	3,2	11,5
	400,9	N-O, -N-H ₂	1,2	
Si 2p3/2	102,7	SiO ₂	8,3	0.0
	99,0	Si	0,3	0,0

W obszarze obydwu analizowanych warstw wierzchnich stwierdzono obecność azotu, związanego z krzemem i węglem oraz obecność grup typu –NH, –NH₂. Ilość azotu jest w obydwu próbkach porównywalna i wynosi około 11% atomowych. Krzem identyfikowany był w otoczeniu tlenu i w postaci krzemu metalicznego. Jest go więcej w przypadku warstwy osadzonej na (001) Si. Na powierzchni żadnej z próbek nie oznaczono grup Si–C, których obecność potwierdzono wcześniej w badaniach widma FTIR (absorpcja przy około 760 cm⁻¹). Prawdopodobnie linia odpowiadająca

temu ugrupowaniu zawarta jest w widmie o złożonej obwiedni, identyfikowanym jako SiO₂. Bardziej szczegółowa interpretacja wymaga rozłożenia tego pasma na odpowiednie składowe.

Właściwości

Chropowatość powierzchni stanowi ważny parametr tribologiczny, decydujący o współczynniku tarcia i odporności na zużycie materiału. Im bardziej chropowata powierzchnia, tym wiekszy jest jej współczynnik tarcia i mniejsza odporność zużycie. W przypadku biomateriałów polimerowych korzystne jest uzyskanie jak najniższego współczynnika tarcia i maksymalnie wysokiej odporności na zużycie. Będzie to możliwe, jeśli modyfikacja powierzchni nie zwiększy jej chropowatości.



RYS. 2. Wartość średniej arytmetycznej poziomu chropowatości (R_a) dla powierzchni PUR i (001) Si: niemodyfikowanych, poddanych trawieniu jonowemu oraz próbek z warstwami a-C:N:H / a-SiC_xN_y(H), osadzanymi przez 30 i 45 minut.

FIG. 2. Arithmetic average of roughness profile (R_a) measured for PUR and (001)Si: before modification, after ion etching and for the samples with a-C:N:H / a-SiC_xN_y(H) layers deposited for 30 and 45 minutes.

TABELA 2. Analiza widma XPS z powierzchni warstwy a-C:N:H / a-SiC_xN_y(H) na podłożu PUR. Przypisanie energii według [14,15].

TABLE 2. Analysis of XPS spectrum for the surface of a-C:N:H / a-SiC_xN_y(H) layer on PUR. Assignment according to [14,15].

Linia/ Line	Energia Energy [eV]	Ugrupowanie Grouping	% at	% at		
	284,6	C _{ads} , -C-O-	53,6			
C 1s	286,3	286,3 -C-O-,-C=O, -C-OH				
	288,0	-C-N, -C=O	1,9			
_	530,3	SiO ₂	2,5			
0 1s	531,6	O=C-, N-C-O, OH-, N-O	9,0	16,0		
15	533,0	-C-OH, C=O, -C-O-C-	4,5			
N 1s	398,9	-NH, -NH ₂ , -C=NH, Si–N	11,1	11,1		
Si 2p3/2	102,6	SiO ₂ , SiOH,	4,5	4,5		

The results of XPS analysis made for layers deposited on (001) Si and PUR are given in TABLES 1 and 2 [14,15]. The measurements were performed only from the surface zone of the deposited layer - to a depth of about 5 nm. The results confirm a presence of silicon, carbon and nitrogen as well as oxygen absorbed from the atmosphere. A presence of OH groups has been also detected. Both are characteristic for amorphous layers. It was found that the oxygen content in the layer on Si is about twice higher than in the case of the layer on PUR. Taking into account that the two samples were obtained at the same time, in one processing, this fact seems somewhat surprising and needs explanation in further studies.

Nitrogen occurring in the analyzed surface zones (of both samples) is bonded to silicon, carbon and hydrogen (in –NH, –NH₂ groups). The nitrogen content in both samples is at the same level and equals about 11 at.%. The silicon was detected as the one surrounded by oxygen and in the me-

tallic form. There is more silicon in the layer on Si than in the layer on PUR. XPS measurements have not confirmed a presence of Si-C bond, earlier identified in FTIR spectrum (absorption at about 760 cm⁻¹). The line related to this group is probably hidden within the spectrum of complex envelope assigned to SiO₂. A detailed interpretation needs a decomposition of this band.

Properties

Surface roughness is an important tribological parameter which has an impact on friction coefficient and wear resistance of the material; the more rough surface the higher friction coefficient and lower wear resistance. In the case of polymeric biomaterials it is advantageous to reduce friction and to increase their wear resistance. It will be possible if surface modification does not increase its roughness. TABELA 3. Parametry chropowatości PUR i (001) Si: niemodyfikowanych, poddanych trawieniu jonowemu i podłoży z warstwami a-C:N:H / a-SiC_xNy(H), osadzanymi przez 30 i 45 minut. TABLE 3. Roughness parameters measured for PUR and (001) Si: unmodified, subjected to ion etching and for

the samples with a-C:N:H / a-SiC_xN_y(H) layers deposited for 30 and 45 minutes.

Próbka/Sample Parametr/ Parameter	Si _{sur}	Si _{tr}	Si ₃₀	Si ₄₅	PUR _{sur}	PUR _{tr}	PUR ₃₀	PUR ₄₅		
D	0,01	0,01	0,01	0,015	0,24	0,32	0,25	0,26		
r _a	±0,00	±0,00	±0,00	±0,005	±0,008	±0,07	±0,04	±0,02		
	0,125	0,123	0,125	0,175	3,40	3,41	3,09	3,12		
R _z	±0,005	±0,005	±0,005	±0,025	±0,29	±0,90	±0,57	±0,38		
	0,27	0,26	0,28	0,43	11,93	6,53	8,84	6,59		
R _t	±0,02	±0,02	±0,01	±0,05	±3,41	±2,37	±4,65	±0,99		
Si PUR – krze	Si PUR – krzemowe i poliuretanowe niemodyfikowane podłoże wyjściowe /									

silicon and polyurethane substrates before modification (raw substrate)

Si_{tr}, PUR_{tr} – krzemowe i poliuretanowe podłoże poddane trawieniu jonowemu /

silicon and polyurethane substrates subjected to ion etching

Si₃₀, PUR₃₀ - krzemowe i poliuretanowe podłoże z warstwą osadzoną w czasie 30 minut /

silicon and polyurethane substrates with the layer deposited for 30 minutes

Si45, PUR45 – krzemowe i poliuretanowe podłoże z warstwą osadzoną w czasie 45 minut /

silicon and polyurethane substrates with the layer deposited for 45 minutes

W przeprowadzonych badaniach chropowatości wyznaczono: średnią arytmetyczną poziomu chropowatości (R_a), maksymalną wysokość pomiędzy najwyższym szczytem a najniższą doliną (R_t) oraz arytmetyczną średnią wysokości pięciu najwyższych wzniesień i pięciu najniższych wgłębień profilu chropowatości (R_z). Pomiary przeprowadzono dla wyjściowych podłoży, dla podłoży poddanych trawieniu w plazmie argonowej oraz dla Si i PUR z warstwami osadzanymi w procesach trwających 30 i 45 minut.

Na RYS. 2 przedstawiono zmiany R_a - najważniejszego z parametrów, charakteryzujących chropowatość powierzchni. Wyniki potwierdzają, że trawienie jonowe poliuretanu wyraźnie zwiększa jego chropowatość. Proces osadzania warstw prowadzi do ponownego wygładzenia powierzchni, przy czym jest ono większe w przypadku warstw otrzymywanych w czasie 30 minut. Wydłużenie procesu o dalsze 15 minut powoduje niewielki wzrost R_a. W przypadku podłoża (001)Si, nie stwierdzono obniżenia chropowatości w trawieniu. Nie zarejestrowano również zmiany chropowatości Si z warstwą osadzoną w czasie 30 minut. Potwierdzono jednak, że wydłużenie procesu depozycji warstwy podnosi chropowatość wytworzonej powierzchni. Zmiany pozostałych parametrów chropowatości (to jest R_z i R_t) korelują ze zmianami R_a – TABELA 3. Wyjątek stanowi wartość R_t, zmierzona dla PUR i PUR z warstwa.

In the present studies of surface roughness the following parameters were measured: arithmetic average of the roughness profile (R_a), maximal difference between the highest peak and lowest valley (R_t) and average height of the roughness profile (R_z) determined from five highest peaks and five lowest valleys. The measurements were performed for unmodified PUR and Si substrates and compared with the results for the substrates subjected to ion etching and the substrates with the layers deposited for 30 and 45 minutes.

The obtained results are presented in FIG. 2 and TABLE 3. FIG. 2 shows the values of roughness profile average (R_a) for various surfaces. The results confirm that ion etching of PUR increases its surface roughness but the layer depositing smoothes the surface again. Better smoothing is achieved with the layer deposited for 30 minutes. Prolongation of the processing by further 15 minutes leads to small increase of R_a. In the case of silicon substrate no changes of roughness were observed after ion etching. Similarly, the layer deposited for 30 minutes does not change the roughness parameters. It has been confirmed, however, that prolongation of the processing increases the roughness. The changes of the other roughness parameters, i.e. R_z and R_t, correlate with R_a – TABLE 3. The exception is R_t measured for PUR and PUR with the layer.



RYS. 3. Obrazy toru zarysowania warstwy a-C:N:H /a-SiC_xN_y(H) na podłożu PUR (czas depozycji 45 minut): a) pęknięcia przy obciążeniu 0,15 N (powiększenie 200 razy); b) pęknięcia kohezyjne (powiększenie 500 razy); c) kruszenie powłoki przy obciążeniu 0,7 N (powiększenie 500 razy).

FIG. 3. Scratch track of a-C:N:H /a-SiC_xN_y(H) layer deposited on PUR substrate (45 minutes): a) cracks under the load of 0,15 N (zoom 200 x); b) cohesive cracks (zoom 500 x); c) layer crushing under the load of 0,7 N (zoom 500 x).

Oprócz pomiarów parametrów chropowatości wykonano badania odporności na zarysowanie oraz pomiary współczynnika tarcia dla niemodyfikowanego podłoża PUR oraz PUR z warstwą a-C:N:H / a-SiC_xN_y(H) o czasie depozycji 45 minut. Z uwagi na to, że otrzymanie warstwy o dobrej adhezji do podłoża polimerowego (podatnego na odkształcenie cieplne) jest zasadniczym problemem technologicznym, zwrócono szczególną uwagę na ten aspekt badań. Test zarysowania wykonano stosując wgłębnik diamentowy Rockwella C, o promieniu zaokrąglenia 200 μ m, przy liniowo narastającym obciążeniu od 0,03 N do 1 N. Przyjęto długość zarysowania równą 5 mm, prędkość przesuwu wgłębnika wynosiła 5 mm/min.

Pierwsze pęknięcia warstwy a-C:N:H / a-SiC_xN_y(H) obserwowano przy obciążeniu 0,15 N, któremu odpowiada głębokość penetracji wgłębnika na poziomie około 35 µm (RYS. 3a). Wzrost obciążenia spowodował znaczące nasilenie pękania. Przy obciążeniu 0,7 - 0,8 N (głębokość penetracji około 100 µm) obserwowano kruszenie warstwy, któremu towarzyszyło usuwanie jej wąskich obszarów z podłoża (RYS. 3c). Te niewielkie delaminacje występują wokół powstałych pęknięć kohezyjnych (RYS. 3b). Aż do maksymalnego obciążenia 1 N, nie zaobserwowano delaminacji większych obszarów warstwy. Obserwowane deformacje były rzędu 110–120 µm, co świadczy o dobrej adhezji warstwy do podłoża.

W pomiarach współczynnika tarcia stwierdzono, że zastosowanie warstwy a-C:N:H / a-SiC_xN_y(H) na podłożu PUR wyraźnie obniżyło opory ruchu. Współczynnik tarcia maleje od 0,8 dla niemodyfikowanego podłoża PUR do 0,3-0,4 dla synergicznego układu PUR z warstwą.

Wnioski

Opracowano warunki modyfikacji powierzchni poliuretanu poprzez stosowanie warstw węgloazotku krzemu, osadzanych w układzie PACVD (metoda RFCVD). Pokazano, że szczególnie dobrą adhezje warstwy do podłoża uzyskać można poprzez stosowanie warstw gradientowych, typu a-C:N:H / a-SiC_xN_y(H), formowanych w plazmie, wzbogacanej w silan w czasie trwania procesu. Adhezję podnosi wstępne trawienie jonowe powierzchni podłoża. Pokazano, że proces trawienia zwiększa chropowatość modyfikowanej powierzchni PUR. Ponowne wygładzenie powierzchni uzyskuje się dla podłoża z warstwą. Chropowatość powierzchni modyfikowanych warstwami jest na tym samym poziomie co chropowatość powierzchni wyjściowych – przed trawieniem.

Skład chemiczny otrzymanych warstw określono w badaniach z użyciem technik XPS i FTIR. Potwierdzono, że zawierają one krzem, węgiel, azot oraz wodór, a w obszarze przy zewnętrznej powierzchni, również tlen zaabsorbowany z atmosfery.

Najważniejszym rezultatem przeprowadzonych badań jest potwierdzenie, że warstwa a-C:N:H / a-SiC_xN_y(H), osadzona w warunkach RFCVD na poliuretanie wykazuje dobrą adhezję do podłoża i około dwukrotnie obniża opory ruchu w warunkach pomiaru metodą scratch testu.

Podziękowanie

Badania zrealizowane w ramach projektu MNiSW N N507 3322 33.

In addition to the roughness profile measurements, scratch resistance and friction coefficient were studied. The studies were performed for unmodified polyurethane and polyurethane with the a-C:N:H / a-SiC_xN_y(H) layer deposited for 45 minutes. Due to the fact that to obtain a layer of good adhesion to the polymer (which is susceptible to thermal deformation) is an essential technological problem, a special attention of the present studies has been paid to this issue. Scratch test was performed using Rockwell C diamond indenter, of the radius equal to 200 μ m, under the load linearly increasing from 0,03 N to 1 N. Scratch length was 5 mm, indenter displacement speed was 5 mm/min.

First cracks of a-C:N:H / a-SiC_xN_y(H) layer were observed under the load of 0,15 N, which corresponded to the indenter penetration depth about 35 μ m (FIG. 3a). The increase of the load caused a significant strengthening of the cracking process. Crushing of the layer was observed under the load 0,7-0,8 N (with the penetration depth about 100 μ m). It was accompanied by delaminating of narrow layer areas the from substrate (FIG. 3c). These small delaminating areas were observed in the vicinity of cohesive cracks (FIG. 3b). There were no large deformations up to maximal applied load of 1 N. The measured deformations were of the range 110–120 μ m which verified good adhesion the layer to substrate.

The results of friction coefficient measurements confirm that application of a-C:N:H / a-SiC_xN_y(H) on PUR reduces resistance to motion. The friction coefficient decreases from 0,8 for unmodified PUR to 0,3-0,4 for synergic PUR-layer system.

Conclusions

The processing conditions of modification of polyurethane surface with carbide-nitride silicon layers deposited in PACVD system are elaborated (RFCVD technique). It is shown that specially good adhesion of the layer to the substrate may be achieved with application of gradient a-C:N:H / a-SiC_xN_y(H) layer deposited from plasma enriched in silane during processing. The adhesion may be also increased by ion etching. The ion etching increases roughness of the modified PUR surface. Smoothing of the surface is restored via layer deposition. The roughness of the substrate with the layer is at the same level as the roughness of the unmodified substrate – before ion etching.

The chemical composition of the deposited layers was examined with XPS and FTIR techniques. The presence of silicon, carbon, nitrogen, hydrogen and oxygen absorbed from the atmosphere was confirmed.

The most important results of the reported studies include confirmation that the a-C:N:H / a-SiC_xN_y(H) layer deposited on PUR in RFCVD system exhibits good adhesion to the substrate and reduces the friction coefficient of the two times.

Acknowledgments

The research work supported by MNiSW N N507 3322 33

••••• Piśmiennictwo

116

Allcock H.R.: Introduction to Material Chemistry, Wiley 2008. Nałęcz M.: Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna 2000. Biomateriały. Tom 4, Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa 2003. Florjańczyk Z., Penczek S.: Chemia polimerów. Tom 2, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2001.

[4] Fundacja Rozwoju Kardiochirurgii: Opis ochronny wzoru użytkowego pneumatycznej komory wspomagania serca, Nr zgłoszenia 115128, 2004.

[5] Pierson Hugh O.: Handbook of chemical vapor deposition (CVD): principles, technology and applications, Park Ridge,Noyes Publications, 1992.

[6] Dearnaley G., Arps J.H., Biomedical applications of ddiamondlike carbon (DLC) coatings: A rewiev, Surface & Coatings Technology 200 (2005) 2518-2524.

[7] Shirakura A., Nakaya M., Koga Y.,Kodama H,Hasebe T,Suzuki T., Diamond-like carbon films for PET bottles and medical applications, Thin Solid Films 494 (2006) 84-91.

[8] Ohgoe Y, Hirakuri K., Tsuchimoto K., Friedbacher G.Miyashita., Uniform deposition of diamond-like carbon films on polymeric materials for biomedical applications, Surface and Coatings Technology 184 (2004) 263-269. References

(2006) 133-135. [10] Jurzecka M., Jonas S., Kluska S.,Nowak R., Kyzioł K.,

Amorphous a-SixNy:H layers on polycrystalline silicon, Ceramika 103(2008) 630-637.

[11] E. Vassallo, A. Cremona, F. Ghezzi, F. Dellera, L. Laguardia, G. Ambrosone, U. Coscia, Structural and optical properties of amorphous hydrogenated silicon carbonitride films produced by PECVD, Applied Surface Science 252 (2006) 7993-8000.

[12] Anma H., Yoshimito Y., Warashina M., Hatanak Y., Low temperature deposition of SiC thin films on polimer surface by plasma CVD, Applied Surface Science 175-176 (2001) 484-489.

[13] Kyzioł K., Jonas S., Tkacz-Śmiech K., Marszałek K., A role of parameters in RF PA CVD technology of a-C:N:H layers, Vacuum, 82 (2008) 998-1002.

[14] http://www.lasurface.com

[15] Vassallo E., Cremona A., Ghezzi F., Dellera F.,Laguardia L., Ambrosone G., Coscia U., Structural and optical properties of amorphous hydrogenated silicon carbonitride films produced by PECVD, Applied Surface Science 252 (2006) 7993–8000.

• • • • • • • • • • • • • • • • • •

WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCH-NIOWE MATRYC OTRZYMANYCH Z POLI(L-LAKTYDO-KO-GLIKO-LIDU) Z RYSPERYDONEM I ICH ZMIANY PO DWÓCH TYGODNIACH DEGRADACJI

ARTUR TUREK^{1*}, KATARZYNA JELONEK², ANNA WÓJCIK¹, Zofia Dzierżewicz¹, Janusz Kasperczyk^{1,2}, Piotr Dobrzyński², Andrzej Marcinkowski², Barbara Trzebicka²

 ¹ Śląski Uniwersytet Medyczny, Katedra Biofarmacji, ul. Narcyzów 1, 41-200 Sosnowiec, Polska
 ² Polska Akademia Nauk,

CENTRUM MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH I WĘGLOWYCH, UL. M.CURIE-SKŁODOWSKIEJ 34, 41-819 ZABRZE, POLSKA * E-MAIL: ATUREK@VIP.INTERIA.PL

Streszczenie

W celu optymalizacji leczenia schizofrenii proponowanych jest wiele rozwiązań. Do jednego z nich należy zastosowanie biodegradowalnych, implantowanych systemów uwalniających leki. W niniejszej pracy badano za pomocą mikroskopii sił atomowych zmiany powierzchni matryc otrzymanych z poli(L-laktydo-koglikolidu) (PLAGA) i rysperydonu przed i po dwóch tygodniach degradacji. Analizowano także wpływ degradacji na zmiany ubytku masy matryc polimerowych. Wyniki wskazują na duże możliwości matryc PLAGA do inkorporowania i pułapkowania rysperydonu. Po dwóch tygodniach stwierdzono stabilność matryc (nie uległy one gwałtownej i niekontrolowanej degradacji). Matryce otrzymane z PLAGA posiadają właściwości powierzchniowe odpowiednie dla zastosowania jako biodegradowalne systemy o kontrolowanym uwalnianiu rvspervdonu.

Słowa kluczowe: rysperydon, nośniki leków, matryce polimerowe, degradacja, poli(L-laktyd-ko-glikolid), mikroskopia sił atomowych

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 117-120]

Wprowadzenie

Obecnie, w celu optymalizacji leczenia schizofrenii proponowanych jest wiele rozwiązań. Do jednego z nich należy zastosowanie implantowanych systemów kontrolowanego uwalniania i innych postaci leku o przedłużonym działaniu [1-3]. W większości przypadków rolę nośników leków pełnią biozgodne i biodegradowalne polimery [4,5]. Kopolimery laktydu i glikolidu to jedne z najczęściej proponowanych materiałów do produkcji nowych postaci leków, w systemach uwalniających różnorodne substancje [6-8].

Obecnie dostępna jest tylko jedna komercyjna postać leku zawierająca rysperydon, uzyskana w oparciu o biodegradowalne polimery. Substancja lecznicza enkapsulowana w mikrosferach otrzymanych z poli(L-laktydo-ko-glikolidu) (PLAGA) podawana jest w formie iniekcji. Jednakże, implantowane matryce także mogą stanowić interesujące rozwiązanie ze względu na zapewnienie dłuższego uwalniania leku niż mikrosfery.

W niniejszej pracy podjęto próbę określenia przydatności matryc otrzymanych z PLAGA 85:15 w uwalnianiu rysperydonu poprzez analizę różnic morfologicznych i morfometrycznych ich powierzchni, także ubytku masy podczas

SURFACE PROPERTIES OF POLY(L-LACTIDE-CO-GLYCOLIDE) MATRICES WITH RISPERIDONE AND THEIR CHANGES AFTER TWO WEEKS OF DEGRADATION

Artur Turek^{1*}, Katarzyna Jelonek², Anna Wójcik¹, Zofia Dzierżewicz¹, Janusz Kasperczyk^{1,2}, Piotr Dobrzyński², Andrzej Marcinkowski², Barbara Trzebicka²

 ¹ Medical University of Silesia, Department of Biopharmacy, ¹ Narcyzow Street, 41-200 Sosnowiec, Poland
 ² Polish Academy of Sciences, Centre of Polymer and Carbon Materials, ³⁴ M.Curie-Skłodowskiej Street, 41-819 Zabrze, Poland
 ^{*} E-mail: aturek@vip.interia.pl

Abstract

Various solutions are proposed to optimize the therapy of schizophrenia. One of them is the application of biodegradable implantable drug delivery systems. In this work, surface changes of matrices composed of poly(L-lactide-co-glycolide) (PLAGA) and risperidone before and after two weeks of degradation were determined by atomic force microscopy. The influence of degradation on weight loss of matrices was also observed. The results suggest that PLAGA matrices present great potential for incorporation and trapping of risperidone. After two weeks of the studies, the matrices were stable and were not subjected to rapid and uncontrolled degradation. PLAGA matrices have surface properties useful for designing of biodegradable system of controlled risperidone release.

Keywords: risperidone, drug carries, polymeric matrices, degradation, poly(L-lactide-co-glycolide), atomic force microscopy

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 117-120]

Introduction

Nowadays, various solutions are proposed to optimize the therapy of schizophrenia. One of them is the application of the implantable controlled drug delivery systems and other long-term acting formulations [1-3]. In most cases, these drug formulations are based on biocompatible and biodegradable polymeric drug carriers [4,5]. Copolymers of lactide and glycolide are some of the most frequently used materials in drug delivery systems to manufacture the novel drug formulations containing various substances [6-8].

Nowadays, only one commercial drug formulation containing risperidone based on biodegradable polymers is available. The drug is encapsulated in poly(L-lactide-coglycolide) (PLAGA) microspheres, applied as an injection. However, implantable matrices could also be an interesting solution due to providing longer drug delivery than microspheres.

In this work, morphological and morphometric differences and also weight loss due to degradation of matrices obtained from PLAGA 85:15 in respect to their usefulness for risperidone releasing were determined. Surface analysis of matrices before degradation and after two weeks of degradation process can help to predict the initial stage of drug release and the risk of burst effect. Surface properties of polymeric matrices were determined by atomic force microscopy (AFM).





RYS. 1. Obrazy AFM matrycy otrzymanej z PLAGA (14,5 μ m x 14,5 μ m) przed degradacją: "Height 2D" (a), "Height 3D" (b), wykresy zależności wysokości od długości wykonane wzdłuż profili: a, b, c na obrazie "Height 2D" (c-e). FIG. 1. AFM image of PLAGA matrix (14.5 μ m x 14.5 μ m) before degradation: height 2D (a), height 3D (b); the axial profiles taken along the marked lines a, b, c in the height 2D image (c-e).

degradacji. Analiza powierzchni matryc przed degradacją i po dwóch tygodniach degradacji może pomóc przewidzieć przebieg procesu uwalniania leku na początkowym etapie i ryzyko niekontrolowanego wyrzutu. Właściwości powierzchniowe matryc polimerowych określano za pomocą mikroskopii sił atomowych (ang. atomic force microscopy – AFM).

Materiały i metody

Matryce otrzymano z wysokocząsteczkowego (100000 Da) poli(L-laktydo-ko-glikolidu) 85:15 metodą odlewania z roztworu. Kopolimer został zsyntetyzowany w Centrum Ma-

teriałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrzu. Polimeryzację prowadzono w masie, z użyciem Zr(Acac)₄, jako inicjatora o niskiej toksyczności [9;10].

Badano matryce z 10% zawartością rysperydonu a także matryce bez leku, przed i po dwóch tygodniach degradacji.

Degradację matryc polimerowych o średnicy 10 mm prowadzono przez dwa tygodnie w zbuforowanej, za pomocą fosforanów, soli fizjologicznej (pH 7,4) o temperaturze 37°C w warunkach ciągłego wytrząsania. Chłonność wody i ubytek masy matryc po dwóch tygodniach degradacji określano za pomocą następujących wzorów: chłonność wody (%)=[(M1- M_2 / M_2]•100; ubytek masy (%)=[(M_0 -M₂)/M₀]•100, gdzie M₁ oznacza masę matrycy po wyjęciu z medium, w którym prowadzono degradację i osuszeniu bibułą; M₂ – masę matrycy po wysuszeniu w suszarce próżniowej, natomiast Mo - mase matrycy przed degradacją (masę początkową).

- the initial weight of the matrices.

The surface properties of polymeric matrices were evaluated by AFM. AFM imaging was performed using MultiMode 3 (di-Veeco, CA) working in the tapping mode under atmospheric conditions. Before measurements, the matrices were dried on air at room temperature and then under reduced pressure. All AFM images were processed using the software package WSxM (Nanotec Electronica, Spain) [11].



RYS. 2. Obrazy AFM matrycy otrzymanej z PLAGA z rysperydonem przed degradacją (14,5 μm x 14,5 μm): "Height 2D" (a), "Height 3D" (b); wykresy zależności wysokości od długości wykonane wzdłuż profili: a, b, c na obrazie "Height 2D" (c-e).

FIG. 2. AFM image of PLAGA matrix with risperidone (14.5 μ m x 14.5 μ m) before degradation: height 2D (a), height 3D (b); the axial profiles taken along the marked lines a, b, c in the height 2D image (c-e).

Materials and methods

The matrices were obtained from high molecular (100000 Da) poly(Llactide-co-glycolide) 85:15 by solution casting method. The copolymer was synthesized at the Centre of Polymer and Carbon Materials of Polish Academy of Sciences in Zabrze in bulk with the use of Zr(Acac)₄ as low toxic initiator [9;10].

Matrices containing 10 wt% of risperidone and also drug free matrices before and after two weeks of degradation were studied.

Degradation of polymeric matrices with diameter of 10 mm was carried out in phosphate buffered saline (pH 7.4) at the temperature of 37°C under the constant agitation conditions during two weeks. The water uptake and mass loss of matrices were determined from the following equations: water uptake (%)=[(W_{wet}-W_{dry})/W_{dry}]•100; weight loss (%)=[(W_o-W_{dry})/W_{dry}]•100, where W_{wet} represents the wet weight after wiping, W_{dry} – the dry weight after vacuum drying and W_o the matrices Właściwości powierzchniowe matryc polimerowych badano za pomocą AFM. Obrazowanie AFM prowadzono z zastosowaniem MultiMode 3 (di-Veeco, CA) pracującym w trybie przerywanego kontaktu w powietrzu atmosferycznym. Przed pomiarami, matryce suszono na powietrzu w temperaturze pokojowej a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem. Wszystkie obrazy AFM przetwarzano za pomocą pakietu oprogramowania WSxM (Nanotec Electronica, Spain) [11].

Wyniki i dyskusja

Tempo biodegradacji implantowanych nośników leków jest istotną cechą w aspekcie bezpieczeństwa i efektywności terapii, która może polepszyć komfort życia [12-13]. Jej szybkość powinna być proporcjonalna do procesu uwalniania leku. Z drugiej strony, uniknięcie zbyt szybkiej degradacji i zapewnienie odpowiedniej stabilności polimerowych matryc ma duże znaczenie dla skuteczności i bezpieczeństwa terapii.

Zmiany właściwości morfologicznych powierzchni polimeru obserwowane podczas biodegradacji mogą odzwierciedlać procesy zachodzące w obrębie matrycy i stanowić użyteczne narzędzie pomocne w interpretacji przebiegu degradacji i mechanizmu uwalniania leku.

W niniejszej pracy, badano z zastosowaniem AFM właściwości powierzchniowe matryc otrzymanych z PLAGA zawierających rysperydon i matryc bez leku. Proces degradacji monitorowano

poprzez zmianę chłonności wody i ubytek masy matryc. Zaobserwowano zmiany morfologiczne i morfometryczne pomiędzy matrycami przed degradacją i po dwóch tygodniach degradacji, zarówno w przypadku matryc bez leku, jak i zawierających rysperydon.

Powierzchnia matrycy bez rysperydonu przed degradacją charakteryzowała się porowatością. Poszczególne pory były owalne a kilka z nich łączyło się ze sobą. Struktura 3D ujawniła małe zróżnicowanie topografii matrycy polimerowej. Wyniki analizy morfometrycznej tego materiału wskazują na obecność rozmieszczonych równomiernie porów o średnicy 4,17 µm, 4,11 µm i 4,08 µm (RYS. 1).

Porowatość matryc stosowanych jako nośniki leków stwarza możliwość pułapkowania substancji. Ponadto, regularne ułożenie porów umożliwia także równomierne rozmieszczenie leku wewnątrz matrycy.

Analiza obrazów uzyskanych dla matrycy zawierającej rysperydon wykazała, iż obecność leku wpłynęła na jej cechy morfologiczne i morfometryczne. Matryca charakteryzowała się litą strukturą z pojedynczymi porami. Ponadto, obraz 3D ujawnił obecność licznych wzniesień i zagłębień. Obserwowano pory o średnicy 2,21 µm, 2,57 µm, 2,61 µm, 3,31 µm, widoczne w górnej części obrazu (RYS. 2).

Po dwóch tygodniach degradacji odnotowano zmiany morfologiczne i morfometryczne. Na podstawie obserwacji matryc bez rysperydonu, po dwóch tygodniach degradacji również stwierdzono porowatość powierzchni. Jednakże pory posiadały nieregularne krawędzie i kształty o różnych rozmiarach (3,67 µm, 3,97 µm, 4,16 µm, 5,18 µm, 6,27 µm) (RYS. 3).



RYS. 3. Obrazy AFM matrycy otrzymanej z PLAGA (14,5 μm x 14,5 μm) po dwóch tygodniach degradacji: "Height 2D" (a), "Height 3D" (b).

FIG. 3. AFM images of PLAGA matrix (14.5 μ m x 14.5 μ m) after two weeks of degradation: height 2D (a), height 3D (b).



RYS. 4. Obrazy AFM matrycy otrzymanej z PLAGA zawierającej rysperydon (14,5 μ m x 14,5 μ m) po dwóch tygodniach degradacji: "Height 2D" (a), "Height 3D" (b).

FIG. 4. AFM images of risperidone loaded PLAGA matrix (14.5 μ m x 14.5 μ m) after two weeks of degradation: height 2D (a), height 3D (b).

by weight loss and water uptake of the matrices.

Morphological and morphometric changes were observed between initial matrices and matrices after two weeks of degradation in case of both, the drug free and containing risperidone matrices.

Before degradation the matrix without risperidone showed surface porosity. Individual pores were oval and some of them connected. 3D structure revealed that topography of polymeric matrix was not greatly diverse. Morphometric analyses of this material showed the pores with diameter of 4.17 μ m, 4.11 μ m and 4.08 μ m. They were arranged evenly (FIG. 1).

Thus, the porosity of matrices used as drug carriers creates the possibility of substance trapping. Moreover, the regular pores distribution enables also even drug disposition within the matrix.

Other images were shown for the risperidone loaded matrix. The presence of risperidone influenced the morphological and morphometric features. This matrix showed solid structure with single pores. Moreover, 3D image revealed the presence of numerous hills and hollows. In the upper part of the image some neighbouring pores were observed. Their diameters were 2.21 μ m, 2.57 μ m, 2.61 μ m, 3.31 μ m (FIG. 2).

After two weeks of degradation, morphological and morphometric changes were noted. Observation of matrices without risperidone after two weeks of degradation also revealed porosity on the surface. However, these pores had irregular edges and shapes with different sizes (i.e. $3.67 \mu m$, $3.97 \mu m$, $4.16 \mu m$, $5.18 \mu m$, $6.27 \mu m$) (FIG. 3).

Results and discussion

Biodegradation rate of implantable drug carriers is an important property in terms of safety and effectiveness of the therapy that can improve the life comfort [12-13]. Biodegradation rate should be proportional to drug release process. On the other hand, avoiding of rapid degradation and appropriate stability of polymeric matrices is important for the efficacy and safety of therapy.

The morphological features of the polymer surface observed during degradation may reflect the processes taking place within the matrices and may be a useful tool used in the interpretation of degradation processes and mechanism of drug release.

In this work, surface properties of biodegradable PLAGA matrices containing risperidone and matrices without drug were studied by AFM. Additionally, degradation process was monitored of the matrices Analiza obrazu AFM matrycy zawierającej rysperydon po dwóch tygodniach degradacji ujawniła pory i szczeliny w strukturze, posiadające różne rozmiary oraz owalny lub wydłużony kształt. Największe posiadają średnicę 6,19 µm i 6,58 µm (RYS. 4).

Nieregularność powierzchni i/lub poszerzenie porów są cechami mogącymi wskazywać na procesy degradacji. W przypadku matryc bez rysperydonu, pojawiła się nieregularność krawędzi i kształtów porów. Jakkolwiek, nie odnotowano istotnych różnić w rozmiarach porów.

Bardziej nasilone zmiany powstałe na skutek degradacji obserwowano w przypadku matryc zawierających rysperydon. Stwierdzono poszerzenie średnicy porów i ich deformację. Warto podkreślić większe zmiany chłonności wody i ubytku masy w przypadku matryc PLAGA z rysperydonem (odpowiednio: 18% i 7,6%), niż w przypadku matryc bez leku (odpowiednio: 11,8% i 4,6%).

Obserwowane zmiany morfologiczne i morfometryczne matryc PLAGA wskazują na możliwość inkorporowania i równomiernego rozmieszczenia rysperydonu. Podczas degradacji obserwowano poszerzenie i deformację porów. Zjawisko to może być interpretowane jako wynik postępu procesu degradacji nośnika leku. Ponadto, badania wykazały, że obecność rysperydonu może wpływać na przyspieszenie procesów degradacji PLAGA.

Wnioski

Otrzymane wyniki morfologiczne i morfometryczne sugerują, iż matryce otrzymane z PLAGA wykazują duży potencjał inkorporowania i pułapkowania rysperydonu. Stwierdzono stabilność matryc otrzymanych z PLAGA, które nie ulegały gwałtownej degradacji. Przeciwnie, degradacja podczas pierwszych dwóch tygodni zachodziła w sposób stopniowy, co eliminuje ryzyko niekontrolowanego wyrzutu leku z matrycy.

Analiza powierzchni matryc PLAGA wskazuje na ich przydatność, jako biodegradowalnych systemów kontrolowanego uwalniania rysperydonu.

Podziękowania

Praca była finansowana przez Śląski Uniwersytet Medyczny, grant nr KNW-2-120/10.

Piśmiennictwo

[1] Siegel S.J., Winey K.I., Gur R.E., Lenox R.H., Bilker W.B., Ikeda D., Gandhi N., Zhang W.X: Surgically implantable long-term antipsychotic delivery systems for the treatment of schizophrenia. Neuropsychopharmacology 26 (2002) 817–823.

[2] Rabin C., Liang Y., Ehrlichman R.S., Budhian A., Metzger K.L., Majewski-Tiedeken C., Winey K.I., Siegel S.J.: In vitro and in vivo demonstration of risperidone implants in mice. Schizophrenia Research 98 (2008) 66–78.

[3] Kumar M., Misra A., Babbar A.K., Mishra A.K., Mishra P., Pathak K.: Internasal nonoemulsion based brain targeting drug delivery system of risperidone. International Journal of Pharmaceutics 358 (2008) 285-291.

 [4] Shive M.S., Anderson J.M.: Biodegradation and biocompatibility of PLA and PLGA microspheres. Advanced Drug Delivery Reviews 28 (1997): 5–24.

[5] Garric X., Molčs J.P., Garreau H., Braud C., Guilhou J.J., Vert M.: Growth of various cell types in the presence of lactic and glycolic acids: the adverse effect of glycolic acid released from PLAGA copolymer on keratinocyte proliferation. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition 13 (2002) 1189-201.

[6] Maciejowska J., Kasperczyk J., Dobrzyński P., Bero M.: The influence of chain microstructure on hydrolytic degradation of glycolide/lactide copolymers used in drug delivery systems. Journal of Controlled Release 116 (2006) e6-8. Analysis of AFM images of matrix containing risperidone after two weeks of degradation revealed pores and slits in the structure. They had various size, oval or elongated shape. The biggest ones had 6.19 μ m and 6.58 μ m diameter (FIG. 4).

Surface irregularity and/or the wideness of pores are the features that may point to degradation processes. In case of matrices without risperidone, the irregularity of pores' edges and shapes appeared. However, the significant changes in the pores' size were not noted.

More increased degradation changes were observed for matrices containing risperidone. The wideness of pores' diameter and their deformation were revealed. As a matter of fact, the mass loss and water uptake after two weeks of degradation were more significant in case of PLAGA matrices with risperidone (7,6% and 18%, respectively) than in case of drug free matrices (4,6% and 11,8%, respectively).

The observed morphological and morphometric features of PLAGA matrices indicate the possibility of incorporating and even distribution of risperidone. During degradation the wideness and deformation of pores were observed. This phenomenon may be interpreted as a result of progress of drug carrier degradation. Moreover, the studies showed that the presence of risperidone may influence the acceleration of PLAGA degradation processes.

Conclusions

The obtained morphological and morphometric results suggest that PLAGA matrices show great potential for incorporation and trapping of risperidone. Moreover, PLAGA matrices were stable and were not subjected to rapid degradation. On the contrary, the degradation during first two weeks was proceeding in gradual way, which eliminates the risk of burst effect.

PLAGA matrices have surface properties useful for designing of biodegradable controlled risperidone release systems.

Acknowledgments

This work was financially supported by Silesian Medical University, grant no KNW-2-120/10.

References

[7] Kasperczyk J., Stoklosa K., Dobrzynski P., Stepien K., Kaczmarczyk B., Dzierzega-Lecznar A.: Designing bioresorbable polyester matrices for controlled doxorubicin release in glioma therapy. International Journal of Pharmaceutics 382 (2009) 124-9.

[8] Kasperczyk J., Jelonek K., Dobrzyński P., Jarz B.: The influence of copolymer chain microstructure on cyclosporine a (CyA) and Sirolimus prolonged and sustained release from PLA/TMC and PLA/PCL matrices. Journal of Controlled Release 116 (2006) e5-6.

[9] Dobrzyński P., Kasperczyk J., Janeczek H., Bero M.: Synthesis of biodegradable copolymers with the use of low toxic zirconium compounds. 1: Copolymerization of glycolide with L-lactide initiated by Zr(Acac)4. Macromolecules 34 (2001) 5090 -5098.

 [10] Dobrzyński P., Bero M., Kasperczyk J.: Sposób wytwarzania bioresorbowalnych polimerów. Opis patentowy PL 191846 B1 (2000).
 [11] Horcas I., Fernández R., Gómez-Rodríguez J.M., Colchero J., Gómez-Herrero J., Baro A.M. WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. Review of Scientific Instruments 78 (2007) 013705.

[12] Eerdekens M., Van Hove I., Remmerie B., Mannaert E.: Pharmacokinetics and tolerability of long-acting risperidone in schizophrenia. Schizophrenia Research 70 (2004) 91–100.

[13] Chue P.: Long-acting injection: efficacy, safety, and cost-effectiveness of the first long-acting atypical antipsychotic. Neuropsychiatric Disease and Treatment 3 (2007) 13–39.

BIODEGRADOWALNE POLIMERY Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU – BADANIA NA LUDZKICH CHONDROCYTACH W UKŁADZIE IN VITRO

Rafał Kłosek^{1*}, Jakub Komacki¹, Katarzyna Jelonek², Arkadiusz Orchel¹, Piotr Dobrzyński², Janusz Kasperczyk^{1,2}, Zofia Dzierżewicz¹

¹ KATEDRA I ZAKŁAD BIOFARMACJI WYDZIAŁ FARMACEUTYCZNY I ODDZIAŁ MEDYCYNY LABORATORYJNEJ, ŚLĄSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY, KATOWICE ² CENTRUM MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH I WĘGLOWYCH PAN, ZABRZE * E-MAIL: RAFALKLOSEK@GMAIL.COM

Streszczenie

W niniejszej pracy analizowano wpływ substancji wymywalnych, otrzymanych w drodze ekstrakcji z bioresorbowalnych terpolimerów zsyntetyzowanych przy użyciu Zr(Acac)4 i przetwarzanych metodą prasowania, na wzrost chondrocytów ludzkich w warunkach in vitro. Matryce wykonane z poli(L-laktydo-ko-glikolido-ko-węglanu trimetylenu) 75:14:11 oraz poli(L-laktydo-ko-glikolido-ko-ɛ-kaprolaktonu) 55:29:16 charakteryzowano za pomocą spektroskopii NMR, GPC oraz DSC. Ekstrakcję przeprowadzono w medium hodowlanym z matryc polimerowych przed degradacją oraz po 30, 60 i 90 dniach degradacji. Nie stwierdzono zahamowania wzrostu chondrocytów inkubowanych w obecności ekstraktów uzyskanych z matryc P(L-LA-GA-TMC) 75:14:11 w porównaniu z kontrolą (medium hodowlane) oraz UHMWP, niezależnie od zastosowanego rozcieńczenia i stopnia zdegradowania matryc. Zaobserwowano natomiast zahamowanie wzrostu chondrocytów inkubowanych w obecności rozcieńczonych pożywką ekstraktów (1:4), otrzymanych z matryc P(L-LA-GA-CL) 55:29:16, poddanych 60- i 90-dniowej degradacji.

Słowa kluczowe: polimery z pamięcią kształtu, bioresorbowalne terpolimery, biokompatybilność, chondrocyty, degradacja hydrolityczna

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 121-125]

Wprowadzenie

Biodegradowalne materiały terpolimerowe z pamięcią kształtu, otrzymane z L-laktydu, glikolidu, węglanu trimetylenu (TMC) czy ε-kaprolaktonu są w ostatnich latach intensywnie badane pod kątem ich zastosowań biomedycznych.

Efekt pamięci kształtu polega na zdolności materiału do przejścia (powrotu) z kształtu tymczasowego, uzyskanego w wyniku deformacji, do kształtu podstawowego (pierwotnego) w wyniku działania odpowiedniego bodźca – np. temperatury, światła, promieniowania, pola magnetycznego czy też bodźców chemicznych takich jak zmiana pH, siły jonowej etc. [1]. Wykorzystanie biodegradowalnych materiałów polimerowych charakteryzujących się pamięcią kształtu do celów medycznych ma ogromny potencjał, ze względu na możliwość zastosowania ich w formie implantów w chirurgii małoinwazyjnej (np. jako stenty, nici, klamry), nośników leków czy też w technikach usuwania skrzepów z naczyń krwionośnych [2]. Niewątpliwą zaletą jest możliwość wprowadzenia stentu w formie zmniejszonej (kształcie tymczasowym),

BIODEGRADABLE SHAPE MEMORY POLYMERS – IN VITRO STUDIES ON HUMAN CHONDROCYTES

Rafał Kłosek^{1*}, Jakub Komacki¹, Katarzyna Jelonek², Arkadiusz Orchel¹, Piotr Dobrzyński², Janusz Kasperczyk^{1,2}, Zofia Dzierżewicz¹

¹ DEPARTMENT OF BIOPHARMACY,

School of Pharmacy and Division of Laboratory Medicine, Medical University of Silesia, Katowice

² CENTRE OF POLYMER AND CARBON MATERIALS PAS, ZABRZE

* E-MAIL: RAFALKLOSEK@GMAIL.COM

Abstract

The influence of substances extracted from bioresorbable terpolymers, synthesized with Zr(Acac)₄ as initiator and processed by compression, on human chondrocytes growth in vitro, was analyzed in this study. The matrices obtained from poly (L-lactideco-glycolide-co- trimethylene-carbonate) 75:14:11 and poly (L-lactide-co-glycolide-co-e-caprolactone) 55:29:16 were characterized by means of NMR spectroscopy, GPC and DSC. Extracts were prepared of polymeric matrices before and after 30, 60 and 90 days of degradation in chondrocytes growth medium. The obtained results did not show growth inhibition of chondrocytes incubated with extracts of P(LA-GA-TMC) 75:14:11, compared to growth medium (control) and UHMWP (negative control), regardless the used dilution and degree of matrices' degradation. Growth inhibition was observed in the case of chondrocytes incubated with extracts of P(LA-GA-CL) 55:29:16 matrices after 60 and 90 days of degradation diluted with medium to 1:4.

Keywords: shape memory polymers, bioresorbable terpolymers, biocompatibility, chondrocytes, hydrolytic degradation

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 121-125]

Introduction

.

Biomedical application of biodegradable shape memory terpolymers obtained from L-lactide, glycolide, trimethylene carbonate (TMC) and ϵ -caprolactone have been intensively investigated in recent years.

The shape memory effect is an ability of material to recover permanent (primary) shape from obtained by deformation temporary form, as a result of stimulation by different factors - such as temperature, light, radiation, magnetic field or chemical stimuli e.g. changes of pH or ionic strength, etc. [1]. Biodegradable polymeric materials with shape memory-effect have great potential for biomedical applications, because of the possibility of using them as implants in minimally invasive surgery (stents, sutures, or clamps), drug delivery systems or techniques used in removing of the clots from blood vessels [2]. The main advantage is the possibility of incorporation of stent in reduced size (temporary shape), which recovers the original, permanent shape and after implantation, under the influence of external stimuli such as temperature. The most desirable is the ability to recover the permanent shape in human body temperature, because it eliminates the necessity of using high temperatures, which may adversely affect tissues surrounding the stent [1,3,4].

121

który po implantacji, pod wpływem bodźców zewnętrznych, np. temperatury, odzyskuje pierwotną, docelową formę (kształt podstawowy). Najbardziej pożądana jest zdolność odzyskiwania kształtu w temperaturze ludzkiego organizmu, gdyż konieczność zastosowania wyższych temperatur może negatywnie wpływać na otaczające stent tkanki [1,3,4].

Podstawową cechą, jaką muszą spełniać wszystkie materiały mające zastosowanie biomedyczne jest biokompatybilność, czyli całkowita zgodność materiału z ludzkim organizmem, oznaczająca brak wywoływania reakcji toksycznych, cytotoksycznych, alergicznych czy kancerogennych. Pierwszym badaniem oceniającym biozgodność danego materiału jest określenie jego cytotoksyczności [5].

Na cytotoksyczność materiałów polimerowych ma wpływ wiele czynników, tj. masa cząsteczkowa polimeru, szybkość jego degradacji, masa, struktura implantu i jego kształt (np. obecność ostrych krawędzi) [5,6]. Istotne są także substancje uwalniane podczas degradacji (inicjator, śladowe ilości zanieczyszczeń niskocząsteczkowych czy rozpuszczalnika) [7,8]. Końcowymi produktami degradacji hydrolitycznej poli(L-laktydo-ko-glikolido-ε-kaprolaktonu) jest kwas L-mlekowy, glikolowy oraz 6-hydroksyheksanowy [9,10]. Szybki przebieg procesu degradacji i uwolnienie dużych ilości produktów kwasowych prowadzić może do znacznego obniżenia pH w miejscu implantacji i indukcji stanu zapalnego [7]. Niewątpliwą zaletą jest zatem zastosowanie polimerów otrzymanych z udziałem węglanu trimetylenu (TMC), których głównym produktem degradacji jest 1,3-propandiol [11].

Opracowywane nowe metody syntezy biodegradowalnych alifatycznych poliestrów i poliestrowęglanów uwzględniają zastosowanie nietoksycznych inicjatorów reakcji polimeryzacji. Aktualnie powszechnie wykorzystywany do syntezy polimerowych materiałów medycznych jest oktanian cyny (II) (Sn(Oct)₂)[7]. Ze względu jednak na jego toksyczność bada się możliwość zastosowania związków wapnia, żelaza lub cyrkonu [12]. Badania wykazują, iż polimery zsyntetyzowane przy udziale acetyloacetonianem cyrkonu Zr(Acac)₄, wpływają korzystnie na żywotność i aktywność komórek, w porównaniu do polimerów zawierających resztkowe ilości cyny [7].

Celem pracy była ocena in vitro cytotoksyczności produktów degradacji ekstrahowanych z poli(L-laktydoko-glikolido-ko-węglanu trimetylenu) 75:14:11 oraz poli(Llaktydo-ko-glikolido-ko-ε-kaprolaktonu) 55:29:16 względem ludzkich chondrocytów.

Materiały i metody

W badaniu zastosowano dwa rodzaje terpolimerów: poli(L-laktydo-ko-glikolido-ko-węglan trimetylenu) (P(L-LA-GA-TMC)) 75:14:11 oraz poli(L-laktydo-ko-glikolido-ko-ε-kaprolakton) (P(L-LA-GA-CL)) 55:29:16, które zostały zsyntetyzowane w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrzu. W reakcji terpolimeryzacji jako inicjatora użyto nietoksycznego acetyloacetonianu cyrkonu Zr(Acac)₄. Syntezę polimeru prowadzono w masie, w temperaturze 120°C przez 72 h.

Liczbowo średnią masę cząsteczkową (M_n) i rozrzut mas cząsteczkowych (D) analizowano metodą chromatografii żelowej (Viscotek RImax; kolumny Viscotek 3580), stosując chloroform jako eluent z szybkością przepływu 1 mL/min w oparciu o standardy polistyrenowe. Udział komonomerów wyznaczano metodą spektroskopii 1-H NMR o wysokiej rozdzielczości (AVANCE II Ultra Shield Plus, Bruker 600 MHz) z zastosowaniem CDCl₃ jako rozpuszczalnika. Właściwości termiczne oceniano za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) (TA DSC 2010; TA Instruments, New Castle, DE). All applicable biomedical materials must characterize biocompatibility, which means that they can not cause toxic, cytotoxic, allergenic, or carcinogenic reactions. The first study evaluating the biocompatibility of the material is determination of its cytotoxicity [5].

Cytotoxicity of polymer materials depends on many factors: molecular mass of polymer, degradation rate and mass of the final product, its structure and shape (e.g. presence of sharp edges) [5,6]. Essential are substances released during degradation process (initiator, trace amount of low-molecular weight impurities or solvent) [7,8]. The final product of poly (L-lactide-co-glycolide-co- ε -caprolactone) degradation is Llactic acid, glycolic acid and 6-hydroxyhexanoic acid [9, 10]. The fast degradation rate and releasing of high amount of acidic products may cause significant pH reduction at the site of implantation and induce inflammatory response [7]. The main advantage of using polymers obtained from trimethylene carbonate (TMC) (homo- and copolymers) is degradation to 1,3-propandiol [11].

The new methods of synthesis of aliphatic polyesters and polyestercarbonates aim to use nontoxic initiators of polymerization reaction. Currently, stannous octoate $(Sn(Oct)_2)$ is commonly used in synthesis of polymeric materials for biomedical applications [7]. However, it's high toxicity causes development of polymerization methods using calcium, iron or zirconium as the initiator [12]. It was determined, that polymers obtained with the use of $Zr(Acac)_4$ have positive effect on cells viability and activity compared to polymers containing trace amount of tin compounds [7].

The aim of this study was to assess the in vitro cytotoxicity of the degradation products extracted from poly (L-lactideco-glycolide-co- trimethylene-carbonate) and poly (L-lactideco-glycolide-co- ϵ -caprolactone) on human chondrocytes.

Materials and methods

Two terpolymers, synthesized at the Centre of Polymer and Carbon Materials of Polish Academy of Sciences in Zabrze were used in this study: poly(L-lactide-co-glycolideco-trimethylene carbonate) (P(L-LA-GA-TMC)) 75:14:11 and poly(L-lactide-co-glycolide-co- ϵ -caprolactone) (P(L-LA-GA-CL)) 55:29:16. Terpolymerization reaction was conducted in bulk at 120oC for 72h, with the use of non-toxic zirconium acetylacetonate Zr(Acac)₄ as initiator.

Number average molecular weight (M_n) and molecular weight dispersity (D) were analyzed by means of gel permeation chromatography (Viscotek RImax; Viscotek 3580 columns), with chloroform as eluent and 1mL/min flow rate, based on polystyrene standards. Terpolymers composition was investigated with the use of 1-H NMR high resolution spectroscopy (AVANCE II Ultra Shield Plus, Bruker 600 MHz) with CDCl₃ as solvent. Thermal properties were examined by differential scanning calorimetry (DSC) (TA DSC 2010; TA Instruments, New Castle, DE).

Compression method with the use of hydraulic press was used to obtain polymeric matrices. The steel frame of $40,2\text{cm}^2$ dimension was filled with appropriate amount of polymer, which was compressed in elastic state (above T_g) between heated stainless steel blocks with pressure of 2,3 tons for 1 minute in the case of P(L-LA-GA-CL) and 4 minutes in the case of P(L-LA-GA-TMC). Then the polymer film was cut in order to prepare 1 cm diameter matrices, which were sterilized with high-energy electron beam radiation in dose of 25 kGy .

Extracts were prepared of polymeric matrices by adding chondrocytes growth medium (Clonetics CGM Single Quots, Lonza) for 3 days at 37°C (in compliance with the ISO 1993-13 standard). The volume of incubation medium was calculated from the following equation:

122

Matryce polimerowe wykonano poprzez prasowanie materiału polimerowego w stanie elastycznym (powyżej T_g) za pomocą prasy hydraulicznej. Odpowiednią ilość terpolimeru umieszczano w stalowej formie (ramce o powierzchni 40,2 cm²), między termostatowanymi blokami wykonanymi ze stali nierdzewnej i prasowano z siłą nacisku 2,3 tony w czasie 1 minuty (P(L-LA-GA-CL)) lub 4 minut w przypadku P(L-LA-GA-TMC). Otrzymano w ten sposób film polimerowy o grubości 1 mm, z którego wycięto matryce o średnicy 1 cm. Zostały one następnie poddane sterylizacji wysokoenergetyczną wiązką elektronów w dawce 25 kGy.

Ekstrakcję substancji wymywalnych z matryc polimerowych przeprowadzono w medium hodowlanym (Clonetics CGM Single Quots, Lonza) w czasie 3 dni w temperaturze 37oC (zgodnie z wytycznymi normy ISO 10993-5). Objętość płynu ekstrakcyjnego obliczono wg. wzoru:

Objętość medium = 25 x masa matrycy (g)

Część matryc poddano procesowi ekstrakcji bezpośrednio po ich wytworzeniu i sterylizacji. Pozostałe poddano wstępnej degradacji, którą prowadzono w wodzie dejonizowanej, w temperaturze 37°C (degradacja w czasie rzeczywistym) przez 30, 60 i 90 dni. Wstępnie zdegradowane matryce przenoszono do pożywki i poddawano ekstrakcji w sposób opisany powyżej.

Kontrolę negatywną stanowiły matryce wykonane z polietylenu o wysokiej masie cząsteczkowej (UHMWP – ultra-high molecular weight polyethylene), degradowane i poddawane ekstrakcji w sposób analogiczny do badanych próbek.

Test cytotoksyczności przeprowadzono na chondrocytach pochodzących z chrząstki stawu kolanowego 50 letniego mężczyzny, rasy kaukaskiej (Lonza, nr kat. CC-2550, 11.11.2005 - krioprezerwacja). Hodowlę chondrocytów prowadzono na płytkach 96-dołkowych w warunkach standardowych (w temperaturze 37°C, atmosferze z 5% zawartością CO₂ i 90% wilgotnością). 24 h po założeniu hodowli ze studzienek płytki testowej usunięto medium, dodano ekstrakty rozcieńczone pożywką CGM w stosunku 1:4 oraz 1:10 i prowadzono inkubację przez kolejne 3 dni.

Szybkość wzrostu komórek oceniano za pomocą testu "In Vitro Toxicology Assay Kit, Sulforhodamine B Based" (Sigma-Aldrich, nr kat. TOX-6) zgodnie z dołączonym protokołem – komórki utrwalono przy pomocy 10% TCA (kwas trójchlorooctowy) i wybarwiono sulforodaminą-B, która wiąże się z białkami zawartymi w komórce. Następnie niezwiązany barwnik wypłukano (1% kwasem octowym), a inkorporowany barwnik uwolniono roztworem Tris (o zasadowym odczynie pH). Ostatnim etapem testu był pomiar spektrofotometryczny absorbancji przy długości fali 570 nm oraz 690nm (długość referencyjna).

Analizę statystyczną przeprowadzono z zastosowaniem programu komputerowego Stastistica 8. Analizy jednorodności wariancji dokonano testem Levena i Browna-Forsythe'a. Wyniki analizowano wykorzystując analizę wariancji (ANO-VA) oraz test RIR Tukeya. Za poziom istotności statystycznej przyjęto p<0,05.

Wyniki i dyskusja

W pracy analizowano wpływ substancji wymywalnych, otrzymanych w drodze ekstrakcji z bioresorbowalnych terpolimerów zsyntetyzowanych przy użyciu Zr(Acac)₄ i przetwarzanych metodą prasowania, na wzrost chondrocytów ludzkich w warunkach in vitro. Przed rozpoczęciem procesu ekstakcji część matryc poddano wstępnej degradacji w wodzie. Do otrzymania matryc zastosowano poli(L-laktydo-ko-glikolido-ko-węglan trimetylenu) 75:14:11 oraz poli(L-laktydo-ko-glikolido-ko-ε-kaprolakton) 55:29:16, których charakterystykę przedstawiono w TABELI 1. Some extracts were obtained of non-degraded matrices (after processing and sterilization). The rest of them were degraded in deionized water at temperature of 37°C (real time degradation) for 30, 60 and 90 days. After predetermined time of degradation, matrices were removed from water and placed in vials with culture medium in order to prepare extracts according to protocol described above.

Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWP) was used as negative control. Degradation and extracts of UHMWP was prepared in the same way as the other samples.

Cytotoxicity test was performed on normal human chondrocytes-knee (Lonza, cat. n. CC-2550, 11.11.2005 – cryopreserved). The cells were cultured in 96 well plates, under standard conditions (at 37°C, in the atmosphere of 5% CO_2 / 95% air). After 24 hours of incubation, CGM medium was removed from wells, and extracts diluted with CGM were added. The cells were incubated with extracts for 3 days.

Cells proliferation was quantified with the use of In Vitro Toxicology Assay Kit, Sulforhodamine B Based (Sigma-Aldrich, Poland) according to the manufacturer's protocol. Briefly, cells were fixed with TCA (trichloroacetic acid) and then stained with sulphorodamine-B, which is a dye staining cellular proteins. The unbound dye was removed with 1% acetic acid, and incorporated dye liberated form cells with Tris solution. Absorbance was measured at λ =570 nm and λ =690 nm (reference wavelength).

Statistical analysis was performed using Statistica 8, with quantity tests: normality tests, Leven's and Brown-Forsythe's variance tests, variance analysis (ANOVA) and RIR Tukey's test (p<0,05).

Results and discussions

The influence of substances extracted from bioresorbable terpolymers, synthesized with $Zr(Acac)_4$ as initiator and processed by compression, on human chondrocytes growth in vitro, was analyzed in this work. Some of the matrices were degraded in water for 30, 60 or 90 days before extraction. Characterization of poly(L-lactide-co-glycolideco-trimethylene carbonate)) 75:14:11 and poly(L-lactideco-glycolide-co- ε -caprolactone) 55:29:16 used to obtain matrices is presented in TABLE 1.

P(LA-GA-CL) had lower number average molecular weight (Mn) compared with P(LA-GA-TMC) and higher molecular-weight dispersity (D). Melting points were identified in thermograms of both polymers, however relatively low melting enthalpy signifies low content of crystalline phase.

Proliferation of chondrocytes incubated with extracts of the matrices, extracts of UHMWP (negative control) and in growth medium (control) is shown in FIG. 1.

The obtained results did not show growth inhibition of chondrocytes incubated with extracts of P(LA-GA-TMC) 75:14:11, compared with control (growth medium) and UHMWP, regardless used dilution and degree of matrices' degradation. It signifies biocompatibility of P(LA-GA-TMC) before degradation and after 30, 60 and 90 days of degradation. However, matrices after 90 days of degradation characterized very low mass loss (7,4%), but very significant decrease of molecular weight (M_n =2600 Da), so further studies are necessary to confirm lack of cytotoxicity on later stages of degradation, after disintegration of polymer matrix.

Growth inhibition was observed in case of chondrocytes incubated with extracts of P(LA-GA-CL) 55:29:16 matrices after 60 and 90 days of degradation diluted with culture

P(LA-GA-CL) charakteryzował się znacznie niższą liczbowo średnią masą cząsteczkową (M_n) w porównaniu z P(LA-GA-TMC) oraz większą polidyspersją (D). Chociaż na termogramach obu polimerów stwierdzono punkty topnienia, jednak dość niskie wartości entalpii topnienia świadczą o małym udziale frakcji krystalicznych.

Szybkość wzrostu chondrocytów w hodowli kontrolnej oraz inkubowanych w obecności ekstraktów przedstawia RYS. 1.

Na podstawie uzyskanych wyników nie stwierdzono istotnego zahamowania wzrostu chondrocytów inkubowanych w obecności ekstraktów uzyskanych z matryc P(L-LA-GA-TMC) 75:14:11 w porównaniu z kontrolą (medium hodowlane) oraz UHMWP, niezależnie od zastosowanego rozcieńczenia i stopnia zdegradowania matryc. Świadczy to o biozgodności matryc P(L-LA-GA-TMC) 75:14:11 niedegradowanych oraz poddanych 30-, 60- i 90- dniowej degradacji. Jednakże, mając na uwadze fakt, iż matryce po 90 dniach degradacji charakteryzował niewielki ubytek masy (7,4%), ale silny spadek masy cząsteczkowej (M_n=2 600 Da), konieczne są dalsze badania, potwierdzające brak cy-

totoksyczności na późniejszym etapie degradacji, po dezintegracji matrycy polimerowej.

Zaobserwowano zahamowanie wzrostu chondrocytów inkubowanych w obecności rozcieńczonych pożywką ekstraktów (1:4), otrzymanych z matryc P(L-LA-GA-CL) 55:29:16, poddanych 60- i 90-dniowej degradacji. Nie wykazano natomiast różnicy w wzroście komórek inkubowanych z ekstraktem otrzymanym z matryc poddanych 30-dniowej degradacji. W związku z szybkim przebiegiem degradacji hydrolitycznej P(L-LA-GA-CL) 55:29:16 i niewielką ilością materiału, jaki pozostał po degradacji, niemożliwe było wyznaczenie zmian ubytku masy i Mn. Jak jednak wspomniano, materiał ten charakteryzował się już przed degradacją dość niską masa czasteczkowa i wysoka polidyspersja (D=4,9), która świadczy o obecności łańcuchów polimerowych o niskiej masie cząsteczkowej. Według danych z piśmiennictwa naukowego [7] produkty degradacji o niskiej masie cząsteczkowej odpowiadać mogą za cytotoksyczność polimerów. Badania

wykazały korelację pomiędzy spadkiem M_w polimerów do ok 10000 – 500 Da a indukcją stanu zapalnego. Nie ulega wątpliwości, iż stan zapalny negatywnie oddziałuje na otaczające implant tkanki [7]. Drugim czynnikiem, odpowiedzialnym za oddziaływanie cytotoksyczne jest spadek pH wywołany przez uwolnienie kwasowych produktów degradacji. Wg Cordewener i wsp. istnieje wyraźna zależność między spadkiem odczynu pH a inhibicją wzrostu komórek (CGI - ang. cell growth inhibition). Wyższa początkowa masa cząsteczkowa P(L-LA-GA-TMC) 75:14:11 oraz obecność jednostek węglanowych degradujących do 1,3-propandiolu pozwala zatem na eliminację ryzyka związanego z uwolnieniem dużych ilości produktów degradacji i znacznego obniżenia pH

Czynnikiem, który może wpływać na zmianę właściwości materiałów i w konsekwencji ich biozgodność jest także metoda przetwarzania. W niniejszej pracy matryce terpolimerowe uzyskano w procesie prasowania materiału. TABELA 1. Charakterystyka matryc P(L-LA-GA-TMC) i P(L-LA-GA-CL) przed degradacją (FT FCap, FLL, FGG – zawartość procentowa odpowiednio: jednostek węglanowych, kaproilowych, laktydylowych i glikolidylowych; M_n –liczbowo średnia masa cząsteczkowa, D–rozrzut mas cząsteczkowych (M_w/M_n), T_g –temperatura zeszklenia, T_m –temperatura topnienia, ΔH_m –entalpia topnienia.

TABLE 1. Characterization of P(L-LA-GA-TMC) and P(L-LA-GA-CL) (FT FCap, FLL, FGG - the percentage content of carbonate, caproyl, lactidyl and glycolidyl units, respectively; M_n -number average molecular weight, D-molecular-weight dispersity M_w/M_n), T_g -glass transition temperature, T_m -melting temperature, ΔH_m -melting enthalpy).

	F_{T}	F_{CAP}	F _{ll}	F_{GG}	M _n [Da]	D	T _g [⁰C]	T _m [⁰C]	∆H _m [J/G]
P(LA-GA-TMC)	11		75	14	39400	2,2	52	120	8
P(LA-GA-CL)		35	50	15	12300	4,9	29	92	12



RYS. 1. Wpływ ekstraktów na wzrost ludzkich chondrocytów. Wykres przedstawia wartości średnie poziomu absorbancji (±SD), n=9, p<0,05. Grupą kontrolną były chondrocyty inkubowane w ekstraktach matryc polietylenowych (kontrola negatywna) oraz hodowla w czystym medium wzrostowym. FIG. 1. Influence of extracts on human chondrocyte growth. Bars show the average value of absorbance levels (±SD), n=9, p<0,05. Control groups were chondrocytes incubated in extracts from polyethylene (negative control) and in growth medium.

> medium to 1:4. There were no significant changes in proliferation of chondrocytes incubated with extract of matrix after 30 days of degradation. It was impossible to determine the mass loss and decrease of Mn of P(L-LA-GA-CL) 55:29:16, because of low amount of remaining material due to fast hydrolytic degradation. However, as was mentioned above, this material before degradation had relatively low molecular weight and high polidyspersion (D=4,9), which indicated the presence of low molecular weight polymer chains. According to the literature data [7], low molecular weight degradation products can cause cytotoxicity. Correlation between decrease of M_n to 10000 – 500 Da and induction of inflammation was shown. Undoubtedly, inflammation has negative effect on tissues surrounding implant [7]. pH decrease, caused by released acidic degradation products is a second factor, responsible for cytotoxic effect. According to Cordewener et al. there is a strict correlation between pH decrease and cell growth inhibition (CGI).

Badania Chłopka i wsp. [13] poli(L-laktydo-ko-DL-laktydu) 70:30), wskazują, iż prasowanie polimerów zmienia ich zachowanie w środowisku biologicznie czynnym. Zaobserwowano, iż polimery poddane procesowi prasowania charakteryzowały się szybszą degradacją oraz większą zmianą odczynu pH i przewodnictwa płynu inkubacyjnego. Możliwe zatem, że przetwarzanie metodą prasowania P(L-LA-GA-CL) 55:29:16 miało wpływ na właściwości matryc, przyspieszenie ich degradacji oraz wywołanie efektu cytotoksycznego.

Należy pamiętać, że nawet całkowity brak cytotoksyczności materiału polimerowego nie jest wystarczający, aby stwierdzić, że dany materiał jest w pełni biozgodny – konieczne są dalsze badania [5]. Z pewnością jednak, na podstawie dotychczasowych analiz, obiecującym materiałem jest P(L-LA-GA-TMC) 75:14:11. Dalsze badania w przypadku P(L-LA-GA-CL) 55:29:16 powinny zmierzać do poprawy jego właściwości fizykochemicznych i obniżenia tempa degradacji (synteza materiału o wyższej masie cząsteczkowej, wyższym Tg lub wybór innej metody przetwórstwa).

Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników nie stwierdzono zahamowania wzrostu chondrocytów inkubowanych w obecności ekstraktów uzyskanych z matryc P(L-LA-GA-TMC) 75:14:11 w porównaniu z kontrolą (medium hodowlane) oraz UHMWP, niezależnie od zastosowanego rozcieńczenia i stopnia zdegradowania matryc. Zaobserwowano natomiast zahamowanie wzrostu chondrocytów inkubowanych w obecności rozcieńczonych pożywką ekstraktów (1:4), otrzymanych z matryc P(L-LA-GA-CL) 55:29:16, poddanych 60- i 90-dniowej degradacji.

Podziękowania

Praca finansowana w ramach projektu MEM-STENT (Grant Nr: UDA-POIG.01.03.01-00-123/08-03). Higher molecular weight of P(L-LA-GA-TMC) 75:14:11 before degradation and the presence of carbonate units, which degrade to 1,3-propanediol enable to eliminate the risk of releasing large amount of acidic degradation products and significant pH decrease.

Processing method is also a factor that may affect the properties of materials and their biocompatibility. Compressing method was used to obtain polymeric matrices in this study. The results of the studies on poly (L-lactide-co-DL-lactide) 70:30) conducted by Chłopek et al [13] indicated that compression of polymers changed their behavior in a biologically active environment. It was observed that the polymers processed by compressing method characterized faster degradation, more significant changes of pH and conductivity of incubating solution. Therefore, the used processing method of P(L-LA-GA-CL) 55:29:16 may be a factor that affected the properties of matrices and led to acceleration of degradation process and induction of cytotoxic effect.

It should be mentioned that polymer that does not show cytotoxic effect can not be considered as completely biocompatible, because further studies are needed [5]. However, the obtained results revealed a great potential of P(L-LA-GA-TMC) 75:14:11. Further studies in the case of P(L-LA-GA-CL) 55:29:16 are needed to improve its physicochemical properties and reduce the degradation rate (synthesis of material with higher molecular weight, higher Tg, or modification of processing method).

Conclusions

The obtained results did not show any growth inhibition of chondrocytes incubated with extracts of P(LA-GA-TMC) 75:14:11, compared to growth medium (control) and UH-MWP (negative control), regardless the used dilution and degree of matrices' degradation. Growth inhibition was observed in case of chondrocytes incubated with extracts of P(LA-GA-CL) 55:29:16 matrices after 60 and 90 days of degradation diluted with medium to 1:4.

Acknowledgments

This work was financially supported by project MEMST-ENT (Grant No: UDA-POIG.01.03.01-00-123/08-03).

References

[8] Pamuła E, Błażewicz M, Czajkowska B, Dobrzyński P, Bero M, Kasperczyk J. Elaboration and Characterization of Biodegradable Scaffolds from Poly (L-lactide-co-glycolide) Synthesized with Low-Toxic Zirconium Acetyloacetonate. Annals of transplantation, (2004), 9, 64-67.

[9] Bouissou C, Walle C. Poly(lactic-co-glycolic acid) microspheres. In: Uchegbu I. F, Schatzlein A. G. Polymers in Drug Delivery. CRC Taylor&Francis (2006) 81-99.

[10] Yu H, Wooley P. H, Yang S. Y. Biocompatibility of Poly-ε-caprolactone-hydroxyapatite composite on mouse bone marrow-derived osteoblasts and endothelial cells, J Orthop Surg Res 4 (2009) 5.
[11] Zhang Z, Grijpma D. W, Feijen J. Creep-resistant Poros structures based on stereo-complex forming triblock copolymers of 1,3-trimethylene carbonate and lactides. J Mater Sci-Mater M 15 (2004) 381-385.

[12] Dobrzyński P, Pastusiak M, Bero M. Less toxic acetylacetonates as initiators of trimethylene carbonate and 2,2-Dimethyltrimethylene carbonate ring opening polymerization. J Polym Sci, Part A: Polym Chem 43 (2005) 1913-1922.

[13] Chłopek J, Morawska-Chochół A, Wietecha A. Wpływ metody przetwórstwa na właściwości polilaktydu. Inżynieria biomateriałów (2009) 89-91, 217-220.

Piśmiennictwo

[1] Behl M, Lendlein A. Shape-memory polymers. Mater. Today 10 (2000) 20-28.

[2] Ratna D, Karger-Kocsis J, Recent advances in shape memory polymers and composites: a review. J Mater Sci 43 (2008) 264-265.
[3] Wischke C. i wsp. Evaluation of a degradable shape-polymer network as matrix for controlled drug release. J control release 138 (2009) 243-250.

[4] Ratna D, Karger-Kocsis J. Recent advances in shape memory polymers and composites: a review. J Mater Sci 43 (2008) 264-265.
[5] Błażewicz S, Stoch L. Biomateriały polimerowe. [W:] Nałęcz M. Biocybernetyka I inżynieria biomedyczna 2000, Warszawa: Akademicka oficyna wydawnicza exit (2003).

[6] Bostman O, Vijanen J, Salminen S, Pihlajamaki H. Response of articular cartilage and subchondral bone to internal fixation devices mad of poly-L-lactide: a histomorphometric and microradiographic study on rabbits. Biomaterials 21 (2009) 2553-2560.

[7] Cordwener F. W, Maarten F, Joziasse C. A. P, Schmitz J. P, Bos R. R. M, Rozema F. R., Pennings A. J. Cytotoxicity of poly(96L/4Dlactide): the influence of degradation and sterilization. Biomaterials 21 (2000) 2433-2442. 125

ZASTOSOWANIE POLILAKTYDU NA WARSTWĘ OCHRONNĄ STOPÓW Ni-Ti WYKAZUJĄCYCH EFEKT PAMIĘCI KSZTAŁTU

T.GORYCZKA^{1*}, B.SZARANIEC², J.LELĄTKO¹

 ¹ UNIWERSYTET ŚLĄSKI, INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH, UL. BANKOWA 12, 40-007 KATOWICE, POLSKA
 ² AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KATEDRA BIOMATERIAŁÓW, AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW, POLSKA
 * E-MAIL: TOMASZ.GORYCZKA@US.EDU.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 126-128]

Wstęp

Stopy Ni-Ti wykazujące efekt pamięci kształtu są znane z praktycznych zastosowań w medycynie [1,2]. Pomimo licznych przykładów ciągle istnieje dyskusja nad ich biokompatybilnością i odpornością na korozję. Szczególnie nikiel występujący w stanie wolnym wzbudza obawy ze względu na kancerogenne działanie. Występując jako składnik stopowy jego rozpuszczalność znacząco maleje w środowisku biologicznym. Jednakże istniejące obawy przed dyfuzją niklu do organizmu ludzkiego spowodowały wprowadzenie warstw ochronnych na stopy wykazujące efekt pamięci kształtu. Wśród warstw ochronnych stosowane na pokrycia powierzchni stopów Ni-Ti znane są azotki i tlenki tytanu oraz warstwy diamentopodobne tworzące barierę ograniczającą dyfuzję niklu i korozję stopu. Jednakże zastosowanie warstw o zbyt dużej grubości lub sztywności może prowadzić do ograniczenia lub całkowitego zablokowania efektu pamięci kształtu. Jest to powód, dla którego szczególną uwagę poświęcono biokompatybilnym polimerom charakteryzującym się większą elastycznością w porównaniu do stosowanych obecnie materiałów na warstwy ochronne. Dodatkowo wygładzenie powierzchni poprzez nałożenie warstwy sprzyja ograniczeniu osadzania się bakterii i tworzenia biofilmów.

W pracy na pokrycie powierzchni stopu Ni-Ti wykazującego efekt pamięci kształtu zastosowano polilaktyd. Scharakteryzowano strukturę otrzymanego kompozytu oraz określono wpływ warstwy polimerowej na efekt pamięci kształtu.

Część eksperymentalna

Taśmę o namiarowym składzie chemicznym Ni50Ti50 odlano stosując technikę szybkiego schładzania z fazy ciekłej w układzie podwójnego bębna chłodzącego [4]. Średnia grubość taśmy wynosiła 298 µm. Z taśmy wycięto próbki o wymiarach 1 mm x 25 mm oraz 10 mm x 40 mm.

Powierzchnia próbek została pokryta kopolimerem L-laktydu i DL-laktydu 80/20 Purasorb PLDL 8038 (PURAC Biochem, Holandia) metodą osadzania z roztworu. Najpierw polimer rozpuszczono w CH₂Cl₂ (POCH) w stosunku 1:20. Następnie próbki zanurzano i wynurzano z szybkością 10 mm/s. Pokryte taśmy suszono w temperaturze pokojowej przez 24 godziny.

Strukturę warstwy polilaktydu naniesionej na powierzchnię stopu Ni-Ti badano przy zastosowaniu dyfrakcji rentgenowskiej w układzie stałego padania kąta wiązki pierwotnej w dyfraktometrze X'Pert Pro. Powierzchnię obserwowano przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego SEM JSM-6480 oraz scharakteryzowano jej topografię przy użyciu profilometru kontaktowego Hommel Tester T500, Hommelwerke.

POLYLACTIDE LAYER FOR SURFACE PROTECTION IN NI-TI SHAPE MEMORY ALLOY

T.GORYCZKA^{1*}, B.SZARANIEC², J.LELĄTKO¹

¹ UNIVERSITY OF SILESIA, INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE, 12 BANKOWA STREET, 40-007 KATOWICE, POLAND ² AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, DEPARTMENT OF BIOMATERIALS, 30 MICKIEWICZA AVE., 30-059 CRACOW, POLAND

SO MICKIEWICZA AVE., SO-059 CRACOW, I OL

* E-MAIL: TOMASZ.GORYCZKA@US.EDU.PL

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 126-128]

Introduction

The Ni-Ti shape memory alloys are well known from their practical application in medicine [1,2]. Apart from numerous medical applications there still exists discussion over their biocompatibility and corrosion resistance. Especially, nickel is known from its carcinogenesis when appears in the free state. In state of the alloy - nickel solubility in biological environment is low. In order to eliminate a fear of its diffusion to a human body surface of the shape memory alloys is covered by protective layer. It was reported that, for Ni-Ti alloys, coating with titanium nitrides, oxides or diamond-like seems to be an attractive way to create a barrier against ion of nickel and sufficiently reduces corrosion [3]. Additionally, surface smoothing reduces adhesion of bacteria as well as a biofilm formation. However, too thick and/or stiff layer can limit or completely block shape memory effect. That's why biocompatible polymers became at the point of interest when covering of Ni-Ti alloys is considered.

In presented work polylactide was used as a protective layer deposited on the surface of Ni-Ti shape memory alloy. Structure of obtained layer as well as its influence on the shape memory effect in covered alloy was studied.

Experimental

The thin strip with nominal chemical composition Ni50Ti50 was produced using twin roll casting technique [4]. Average thickness of the strip was 298 μ m. The samples were cut in shape of the bars with dimension 1 mm x 25 mm as well as 10 mm x 40 mm.

Surface of the samples was modified using L-lactide/DLlactide copolymer 80/20 Purasorb PLDL 8038 (PURAC Biochem, Netherland). First, the copolymer was solved in CH_2Cl_2 (POCH) in proportion 1:20. Then, the samples were immersed with rate of 10 mm/s. Finally, the covered strip was dried at room temperature for 24 hours.

Structure of covered by the polylactide layer NiTi strip was studied using the X-ray grazing incidence diffraction technique (GIXD) in X-ray diffractometer X'Pert-Pro. Surface of covered samples was observed using the scanning electron microscope JSM-6480. Topography of the surface was characterized with use of profilograph Hommel Tester T500, Hommelwerke. Shape memory effect was studied by means of stress-strain curve measurement using Zwick 7000 instrument. Covered sample was stretched up to 5% with rate of 20 mm/min.

Efekt pamięci kształtu zbadano poprzez pomiar krzywej naprężenie wydłużenie na maszynie wytrzymałościowej Zwick 7000. Pokryte próbki rozciągano do uzyskania wydłużenia względnego o wartości 5% z szybkością 20 mm/min.

Wyniki badań i ich dyskusja

Obserwacje powierzchni taśmy w stanie wyjściowym ujawniły jej niejednorodny charakter (FIG. 1a). Było to spowodowane procesem szybkiego krzepnięcia mającego miejsce bezpośrednio na powierzchni obracających się w przeciwnych kierunkach dwóch bębnów chłodzących. Konsekwencją tego jest odzwierciedlenie faktury powierzchni dwóch bębnów chłodzących na powierzchniach taśmy. Ponadto, chropowatość powierzchni wzrasta poprzez formowanie się ziaren kolumnowych oraz obszarów ziaren o drobnej średnicy. Chropowatość (Rt) zmierzona równolegle do długości taśmy wyniosła 5.7 µm ±1.0, natomiast mierzona prostopadle do długości 8.9 µm ±3.2. Po naniesieniu warstwy polilaktydu powierzchnia wykazuje mniejszą chropowatość (RYS. 1b). Wartości R, mierzone równolegle oraz prostopadle do długości taśmy wynosiły odpowiednio 3.3 µm ±1.4 oraz 5.0 µm ±1.3. Średnia grubość warstwy polilaktydu wyniosła 2-3 µm.

Results and discussion

Surface of the as-cast Ni-Ti strip reveals wavy character (FIG. 1a). It is due to rapid solidification, which takes place directly on the surface of two rolls rotating in opposite direction. In consequence, surface of the strip looks like that observed for the rolls. Additionally, solidification process increased roughness of the surface by formation columnar and fine grains. The roughness (R_i) measured along the length of the strip was 5.7 μ m ±1.0 and 8.9 μ m ±3.2 in perpendicular direction. After strip coating, the surface became smooth (FIG. 1b). Value of the roughness measured along and perpendicular to the length of the strip was 3.3 μ m ±1.4 and 5.0 μ m ±1.3 respectively. Thickness of the polilactyde layers was about 2-3 μ m.

The presence of polylactide layer was confirmed by the X-ray diffraction. FIG. 2 shows set of the X-ray diffraction patterns registered for the covered strip (NiTi+PLA) as well as for the as-received polylactide (PLA) and as-cast NiTi strip (NiTi). Both X-ray diffraction patterns for PLA and NiTi were taken in Bragg-Brenttano geometry.



RYS. 1. Obrazy mikroskopowe powierzchni taśmy Ni-Ti przed (a) oraz po naniesieniu warstwy polilaktydu (b). FIG. 1. SEM image of surface of Ni-Ti strip before (a) and after (b) polylactide deposition.

Obecność wytworzonej warstwy polilaktydu na powierzchni stopu Ni-Ti została potwierdzona badaniami dyfrakcji rentgenowskiej. Na RYS. 2 przedstawiono zestawienie dyfraktogramów zarejestrowanych dla pokrytej taśmy (NiTi+PLA) oraz dla polilaktydu (PLA) i taśmy w stanie wyjściowym (NiTi). Oba dyfraktogramy PLA oraz NiTi zostały zarejestrowane w geometrii Bragg-Brenttano. Na dyfraktogramach zmierzonych dla polilaktydu występują dwa poszerzone maksima świadczące o jego amorficznym stanie. W przeciwieństwie do tego, dyfraktogram zmierzony dla taśmy (stan wyjściowy) potwierdził jej stan polikrystaliczny.



RYS. 2. Zestawienie dyfraktogramów zarejestrowanych dla stanu wyjściowego PLA i taśmy NiTi oraz taśmy pokrytej polilaktydem NiTi+PLA. FIG. 2. Set of the X-ray diffraction patterns registered for the as-received PLA, as-cast strip NiTi and covered strip NiTi+PLA. 127





FIG. 3. Shape memory effect in covered Ni-Ti strip (a) and SEM image of the polylactide surface after strengthening up to 5% (b).

Linie dyfrakcyjne zostały zidentyfikowane jako przynależące do martenzytu o sieci jednoskośnej typu B19'. Zmierzony dyfraktogram, w układzie stałego kąta padania wiązki pierwotnej (kąt α =0.3 stopnia), dla taśmy pokrytej polilaktydem potwierdził obecność amorficznej postaci warstwy oraz martenzytu B19' w podłożu.

Pokryta taśma stopu Ni-Ti wykazała obecność efektu pamięci kształtu (RYS. 3a). Efekt ten był mierzony podczas cyklicznego obciążania i odciążania taśmy aż do uzyskania względnego wydłużenia o wartości 5%. W celu uzyskania pierwotnego wymiaru pokrytej taśmy – próbkę podgrzano powyżej temperatury A_f (temperatura końca odwrotnej przemiany martenzytycznej). Obserwacje powierzchni polilaktydu naniesionego na próbkę poddaną rozciąganiu wykazały brak jakichkolwiek pęknięć na całej badanej powierzchni. Ponadto, polimer okazał się na tyle elastyczny, że nie wpłynął ograniczająco na efekt pamięci kształtu.

Wnioski

 Na stop Ni-Ti wykazujący efekt pamięci kształtu naniesiono jednorodną warstwę kopolimeru L-laktydu i DL-laktydu o grubości 2-3 μm.

 Naniesiona warstwa polilaktydu nie wykazała żadnych pęknięć po rozciągnięciu do 5% będącego wynikiem efektu pamięci kształtu.

 Pokrycie polilaktydem stopu Ni-Ti okazało się być skutecznym z punktu widzenia zachodzącego efektu pamięci kształtu, co stwarza potencjalne możliwości zastosowania takiego materiału w medycynie.

Piśmiennictwo

[1] Duerig T., Pelton A., Stöckel D., Mat. Sci. Eng. A273–275 (1999) 149–160.

[2] Schiff N., Grosgogeat B., Lissac M., Dalard F., Biomat. 25 (2004) 4535–4542. Diffraction pattern registered for PLA reveals two broaden diffraction peaks which are evidence of the amorphous state of the as-received PLA. Contrary to that, diffraction pattern taken for as-cast strip confirmed presence of the monoclinic martensite B19'. X-ray diffraction pattern measured with use of GIXD technique (alpha angle = 0.3 deg) proves that in covered strip (NiTi+PLA) polylactide still remains amorphous whereas the strip is polycrystalline.

The covered Ni-Ti strip shows shape memory effect (FIG. 3a). This effect was studied by cyclic loading and unloading up to receiving 5% elongation. After that, sample was heated over the A_r (temperature of the end of the reverse martensitic transformation) and came back to the original dimension. Observation of the surface, done for the strengthen strip, showed that polylactide kept smooth surface without any cracks (FIG. 3b). Moreover, copolymer layer was elastic enough, that it did not limited shape memory effect.

Conclusions

 \bullet Homogonous L-lactide/DL-lactide copolymer layer 2-3 μm thick was deposited on surface of Ni-Ti shape memory alloys.

• Deposited polylactide layer follows elongation, caused by shape memory effect, up to 5% keeping continuous surface without any cracks.

• Covering NiTi shape memory alloy with use of the polylactide can be useful way for surface protection, when it is applied in medicine for short-time implants.

References

[3] Starosvetsky D., Gotman I., Biomaterials 22 (2001) 1853-1859.

[4] Goryczka T., Lelatko J., Vokoun D., Ochin P., Eng. Biomat., 77-80 (2008) 67-69.

PRELIMINARY EVALUATION OF SELECTED BIOLOGIC PROPERTIES OF TiO₂ AND SiO₂ LAYERS ON METALLIC SUBSTRATES

Wiktor Urbański^{1*}, Szymon Dragan¹, Elżbieta Gębarowska², Piotr Dzięgiel², Justyna Krzak-Roś³, Mirosław Miller^{4,5}, Celina Pezowicz⁶, Romuald Będziński⁶

¹ DEPARTAMENT OF ORTHOPAEDIC SURGERY AND TRAUMATOLOGY, WROCLAW MEDICAL UNIVERSITY 213 BOROWSKA STR., 50-556 WROCLAW, POLAND ² DEPARTMENT OF HISTOLOGY AND EMBRYOLOGY WROCLAW MEDICAL UNIVERSITY 6A T.CHALUBINSKIEGO STR., 50-368 WROCLAW, POLAND ³ INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND APPLIED MECHANICS, WROCLAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY 25 SMOLUCHOWSKIEGO STR., 50-370 WROCLAW, POLAND ⁴ DEPARTMENT OF CHEMISTRY, WROCLAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY 4/6 NORWIDA STR., 50-373 WROCLAW, POLAND ⁵ WROCLAW RESEARCH CENTER EIT+ 147/149 STABLOWICKA STR., 54-066 WROCLAW, POLAND ⁶ DIVISION OF BIOMEDICAL ENGINEERING AND EXPERIMENTAL ME-CHANICS, WROCLAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY 7/9 LUKASIEWICZA STR., 50-371 WROCLAW, POLAND E-MAIL: WIKTORU@02.PL

Abstract

Despite of applying modern biomaterials during constructing long term orthopaedic implants, in clinical practice there are still present wide range of complications, particularly concerning matter of implant - tissue interactions. Since interaction between implant and living tissue depends mainly on biomaterial surface features, we decided to modify orthopaedic alloys to improve their biological properties.

The object of this experiment was in vitro evaluation of selected biological properties, particularly cytotoxicity of titanium alloy and 316L stainless steel substrates coated with SiO_2 or TiO_2 thin films. The coatings were synthesized by sol-gel method. Each samples was placed into mouse fibroblast culture. The cultures in presence of tested materials were maintained for three days.

We found no distinct toxic effect of tested biomaterials. We noticed increase of fibroblast proliferation in cultures with uncoated titanium and particularly SiO_2 coated titanium plates.

Keywords: sol-gel coating, fibroblast, cytotoxicity, orthopaedic implant

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 129-133]

Introduction

Formerly approach to treatment, especially surgical treatment was limited to removing damaged or pathologically changed tissues, however nowadays the strategies are distinct. The goal is to reconstruct tissues or organs and what is more important to restore their function. To achieve these aims, there are procedures like tissue transplantations, material implantations and most promising for the future - tissue regeneration [1]. Medical procedures in trauma or diseases of loco motor system quite often base on biomaterials applications to reconstruct or time fixate damaged tissues. Despite enormous progress in biomaterial science, still their properties are not satisfying enough. Although modern prosthesis characterize very advanced construction and material structure there are still problems with limited time of their function in human body. The problem is essential in context of more and more prolonged human life and aged societies.

Implant-tissue interface interactions mostly depends on properties of the surface of biomaterial. Crucial is only several external atomic layers of implantable material [2]. One of the ideas to eliminate undesirable interactions are surface modifications; material of excellent mechanical properties, considering as relatively bioinert, coated by bioactive layer. Construction of such a composite enable to combine advantages and to eliminate disadvantages of these two different biomaterials. Thus, researchers focused on searching for new solutions to manage increasing requirements of implants, putting together highly biocompatible and bioactive biomaterial (hydroxyapatite ceramics, bioglass) with biomaterial of favourable mechanical properties, believing that it might eliminate undesirable mechanical properties of ceramics; such as fragility and low flexibility (high Young modulus), and at the same time improved biological metal properties like biocompatibility, biological activity and resistance to corrosion [1].

It is known that titanium undergoes self oxidation in air. On metal surface creates external layer of amorphous titanium oxides. This passive layer spreads more or less 5 nm deep inside metal structure consisting of TiO, Ti_2O_3 , but above all rich in TiO₂ [3]. The discovery that the oxide layer is mainly responsible for good osteintegration of titanium implants4 increased interest of TiO₂. At the beginnings of seventies of the last century L. Hench [5,6], revealed results of his experiments on bioglass. Since then silicon based or consisting materials draw researchers and clinicians attention, particularly in context of bone implant applications.

In this paper we modified surfaces of the metallic materials due to improve their biological properties. We concentrated on coating of metallic materials with titanium dioxide (TiO₂) and silica (SiO₂). The oxides were synthesised by the sol-gel method. In available literature concerning this matter many promising facts and information was described, particularly in refer to reaction of materials with bone tissue [7,8,27,30]. In specified environment on modified surface of discussed materials might form hydroxyapatite layer. It was observed that In vivo strong chemical bondings created between oxide implant surface and apatite formations. What is more important these processes are definitely more pronounced when dioxides are made by sol-gel method than other methods [9]. It is so because of low temperature thermal treatment (500°C) in sol-gel method, numerous hydroxyl functional groups (Si-OH, Ti-OH) retain and they are responsible for initiation apposition of calcium phosphate formations [10,11]. Titanium and silicon dioxide rough surfaces are hydrophilic, with negative surface charge, that are the features influencing on intense protein adsorption (fibronectin, vitronectin) on the implant surface. Adsorbed proteins enable connection to cellular membrane integrins - a crucial stage in process cellular adhesion [12-14]. Higher protein adsorption increases cellular adhesion. High surface energy of TiO₂ or SiO₂ coatings is an important feature positively influencing their biological properties and in these materials responsible for this phenomenon are numerous high energy OH groups on their surface. After implanting biomaterial, connective tissue capsule surrounds it. Around implants with low surface energy the capsule is relatively thick - cells instead to implant adhere to themselves, therefore, higher surface energy results thinner the capsule [15].

The object of presented research was in vitro preliminary evaluation of biological properties, particularly cytotoxicity tests of metallic plates with modified surface. These plates were made of titanium alloy or austenitic stainless steel. Their surfaces structure were modified physically (rough surface) and chemically (coated with sol-gel silica or titanium dioxide). We assessed toxic influence of metallic samples on fibroblast culture, mainly vitality and cell adhesion to specimen.

Materials and methods

In the experiment we used metal round shaped plates of 9 mm in diameter and 1 mm thick. These plates acting as basis for coatings were made of two different metal alloys. First, austenitic stainless steel plate - samples, Fe/Cr18/Ni10/Mo3 (alloy 316L), commonly applied and known for very long time in clinical practice and second, titanium alloy plates - Ti4Al6V, the most frequently used implantation materials in various medical disciplines and well known as biocompatible material with excellent contact with bone tissue, and above all distinguishing by splendid mechanical properties. Sample surface was rough, we used two different roughness; Ra (average roughness - arithmetic mean distance between peaks and valleys of the surface from its ideal form) R_a =0,63 µm and R_a =1,25 µm. Each type of metal plate was dip-coated by sol-gel silica and titanium dioxide.

The sol-gel method is a process of modifying material surface by creating oxide coatings. It's based on hydrolysis of liquid precursors, condensation and aggregation [29] (transformation of colloidal sols into solid gel). In our experiment we used sol-gel method to synthesize the sols and dip-coating method to lay on the substrates [28]. After coating of the metallic substrates, thermal treatment (up to 500°C) was conducted.

For biological evaluation, test were conducted on cell cultures of mouse fibroblast (lines 3T3/Balb received from tissue bank of Institute of Immunology and Experimental Therapy Polish Academy of Sciences in Wrocław). All procedures were conducted according to ISO Pr PN – ISO 10993-5 guidelines. Cells after defrosting (frozen in 10% DMSO, in temperature - 176°C) were twice passed. We used fluid culture medium consisting of - Minimum Essential Medium + Hepes, 10% FCS - Fetal Calf Serum (CAMBREX, Belgium), prepared solution produced by SIGMA (Germany) composed of L-glutamin 1 mM/ml, penicillin 100 U/ml i Streptomycin 100 μ g/ml. Each specimen was culturing in incubator (KENDRO) in following conditions; 5% CO₂, temperature 37°C, continuous humidifying.

To evaluate cytotoxicity we used direct tests, we put metal samples - titanium alloy and austenitic stainless steel

plates coated with silica and titanium dioxide (both obtained by sol-gel method) or pure plates without coatings - into mouse fibroblast (3T3/Balb) culture. Each of 12 chamber in testing plate (FALCON) were seeded by 0,5x106 fibroblasts/ml. After 24 h culture, cells adhered to the chambers' ground, we removed the old mediums placing fresh one. Then metal plates were inserted into chambers. For each of three experimental groups we created control groups; fibroblast only with culture medium, without any biomaterial. Each culture were conducted 72 h, observations in optic microscope were made every 24 h, specimens were strictly described. We assessed cell number, their morphology, proliferation, number of necrotic cells. Cell number was determining in Bürkner chamber after trypan blue staining.

In first experimental group we were testing plates without coatings. Their surface were rough made by sand blasting, we obtained two grades of roughness. In second and third group we were testing metal samples coated by dioxide layers, two different surface roughness titanium alloy plates (group II) and austenitic steel - 316L (group III) covered with TiO_2 or SiO_2 coating (TABLE 1).

TABLE 1. Number of tested plates.

	steel 316 Ni10	_ (Fe/0 /Mo3)	Cr18/	titanium al	loy Ti4	AI6V
Roughness	uncoated SiO ₂ TiO ₂			uncoated	SiO_2	TiO ₂
R _a 0,63	3	3	3	3	3	3
R _a 1,25	3	3	3	3	3	3

Results

In first experimental group we evaluated influence on fibroblast culture metal biomaterials without oxide coatings, but rough surface – surface modified physically. Satisfactory results were obtained in cultures with titanium alloy plates. Both titanium plates favourably affected cells (PHOTO 1c,d), number of fibroblast was remarkably higher after 48 and 72 h than in control groups. On the contrary, fibroblast cultures in contact with steel 316L (FIG. 1, PHOTO 1a and b) were less numerous than in control and titanium groups. After 48 h, in cultures with austenitic steel, particularly in cultures with plate of surface average roughness 1.25, we observed some cells detaching from chambers' ground.



PHOTO 1. Microscopic images of fibroblast cultures with austenitic steel and titanium alloy uncoated plates after 24 and 72h.



FIG.1. Comparison of I group results. Average numbers of fibroblastic cells on mm³ in cultures with austenitic steel and titanium alloy uncoated plates in relation of time and specimen.

After 72 h the process of detaching significantly increased; we observed numerous cells floating, specially close to the biomaterial specimen and fibroblast necrosis. In one case (steel 316L, R_a 1.25) cell necrosis reached 45% of total cell number and average of all cultures for this specimen was 23.25% (FIG. 2).



FIG. 2. Average percentage of necrotic cells during incubation with biomaterials and in control groups.

Second experimental group consist of fibroblast cultures and titanium plate with coated oxide layers SiO_2 and TiO_2 . Cultures with these biomaterial specimens reached very high numbers of cells (PHOTO 2 a,b), and these values were quite similar to each other and not very distant to control group (FIG. 3). We also noticed low percentage of cell necrosis after 72 h of culture.



FIG. 3. Results of II group, Average numbers of fibroblastic cells on mm^2 in cultures with titanium alloy plates with surface coated TiO_2 and SiO_2 in relation of time and specimen.



PHOTO 2. Microscopic images of fibroblast cultures with austenitic steel and titanium alloy plates coated TiO_2 or SiO_2 after 72 h. Solid dark areas on the photos are metal plates, these photos allow to observe reaction of fibroblast on direct contact with biomaterials.



FIG. 4. Results of III group. Average numbers of fibroblastic cells on mm^2 in cultures with austenitic steel plates with surface coated TiO_2 and SiO_2 in relation of time and specimen.

The averages of cell deaths presented on diagram (FIG. 2) are not higher than 1.75% of cell populations in all cultures of this group. Favourably conditions were when titanium with TiO_2 samples were placed in cultures; after 72 h cell number in the culture with this specimen of average roughness 0.63 reached 2.48x10⁶/mm³ (in FIG. 2 there are only averages of specimen groups). It was the highest result in our experiment.

In the third group we examined influence of austenitic stainless steel plates with oxide layers coatings on fibroblast cultures. All metal specimens in this group inadequately affect cell cultures, final fibroblast numbers were definitely lower than in control and other groups after 48 and 72 h (FIG. 4).

What's more important we observed that undesirable effect on fibroblasts was even expressed stronger in steel specimens with oxide layers coatings, than pure (uncoated) austenitic steel. We observed after 24 h steel plates with coatings inhibited cell proliferation, and also no fibroblast growth was noticed next days (FIG. 4). In each culture cell agglutinated, detaching from culture chamber base, shrinking and not adhering to examining metal plates (PHOTO 2). Cell necrosis reached 67,5% of fibroblast populations (FIG. 2).

In one of cultures where austenitic steel coated with silicon dioxide (R_a 1.25) was tested after 48 h revealed massive cell necrosis, without any noticeable reason. This particular case reached 100% of cell deaths and influenced average for the whole group. We suspected that contamination of surface layer caused the incident. It seemed to be confirmed by the fact that we used 6 chemically identical specimens and necrosis occurred only in one culture.

Discussion

Materials which potentially might be use for implanting purposes in medicine, before clinical trials begun it obligatory to conduct wide range of pre-clinical trials to establish some basic features like biocompatibility and biofunctionality. Crucial in preclinical stage of research on biomaterials are animal tests; good result of material evaluation in vivo, in destined tissue let researcher begin clinical trials. Current regulations require in vitro test only to establish material cytotoxicity, however present achievements of in vitro cell culturing techniques gives wide range of tests allowing obtain much more information concerning future implant properties and furthermore decrease amount of necessary animal tests [16,17].

In this stage of our research we decided to determine whether examining biomaterials are toxic. We chose direct method toxicity testing - mouse fibroblast cells culture, 131

because of their high sensivity on toxic factors in culture medium. Balb mouse fibroblast cell lines are useful tool in cytotoxity test because of definite and stabile cell phenotype. not changing during successive passing on the contrary to fresh isolated form tissue cells. We were comparing number of cells in control groups (cultures only with medium) with number of cells in cultures with metal plates. Differences in cell count between particular groups let us draw conclusions about grade of toxic influence of testing specimens on fibroblasts. We observed that number of cells in cultures with austenitic steel plates were lower than in control groups. These plates however did not bring to cell necrosis or strong inhibition of fibroblast proliferation in cultures with uncoated steel plates, in each culture cells outnumbered initial cell counts (number). Not only dioxide coatings did not improve culture result but even (also) worsen their final results. Stainless steel (316L) is very commonly used in orthopaedic surgery because of low material cost and relatively good biocompatibility. Though implants made of this material are usually time limited implants (for instance osteosynthesis), that is because the material in human tissues corrodes, release iron, copper or chromium compounds to local tissues and induce fibrous tissue capsule around implant18. Vallet-Reg in his experiments demonstrated that coatings created by sol - gel method on austenitic steel 316L do not inhibit enough corrosion processes as a result of the reactivity between the Cr of the steel and the Si and C of the chemical medium. Chromium from biomaterial reacts with surface located silicon and carbon from culture medium creating complex chemical compounds, leading to form surface corrosion pits19. We assume that this process is responsible for poorer results in groups testing stainless steel 316L coated by silicon dioxide.

All titanium plates; uncoated and coated influenced very favorably on fibroblast cultures. We concluded no toxic effect on fibroblasts and even proliferation stimulation in titanium SiO2 coated. Dieudonne and co-workers compared number of rat marrow cells in 5 days culture with uncoated and TiO₂ coated titanium alloy. Numbers of cells in their experiments after 3 and 5 days were the highest in uncoated titanium group, but only little less in dioxide layer coated. Authors used fresh extracted cells which were heterogenic, therefore their results were in some groups diverse20. Other authors [21,22], and our current experiments confirmed clear stimulating effect of titanium alloy TiO₂ coated on fibroblast proliferation during simultaneous culture, also silicon dioxide surface layers on titanium alloy basis similarly favourably affect fibroblast culture. It is probably related to SiO₂ dissolving in surrounding fluid and direct stimulating effect on fibroblasts - proliferation, protein synthesis. However this process reveal enough intensity with complex layers for instance TiO₂/SiO₂. Pure SiO₂ coatings dissolve too quick, not seldom leading to cytotoxic effect.

In present experiment we did not evaluate or even observe cells on the surface of testing biomaterials. However observing cell activity nearby the implant edge, we noticed that cell density in direct specimen contact is the highest in groups with titanium alloy plates coated TiO_2 and SiO_2 (PHOTO 2 a and 3b). These observation were confirmed in other authors works. Sol – gel titanium dioxide surface layers increased fibroblast's and osteoblast's adhesion, they also increased hydroxyapatite formation, causing the biomaterial more biocompatible [21,23]. It is connected with earlier commented (in introduction) hydrophilic, protein absorbable and cell friendly chemical structure of testing material surface.

Metal implants coated by testing surface layers were designed as bone implants. However effect on contact with skin, gums or other soft tissues is of similar importance.

Connection between implant and soft tissues has particular importance in dentistry but also in orthopaedics, trauma surgery (e.g. external fixators) or patients with prolonged vascular access (e.g. dialysed). Very few reports concerning sol - gel TiO₂ and SiO₂ biological properties were carry out on fibroblasts cultures. Our current experiment provided data demonstrating very good tolerance of titanium plates with sol-gel oxide layers on fibroblasts. Therefore we might conclude that implanted biomaterials into soft tissue containing fibroblasts as a basic cell element would also react favourably. There are scientific reports that TiO₂ coated materials comparing to austenitic steel (316L) or non modified surface titanium implants, in vivo, provoke relatively lower local inflammatory response, and cause better implant integration with surrounding tissue - both cellular and noncellular tissue elements [24].

Many researchers observed that on smooth surfaces cell adhesion is poorer. On the contrary to irregular, rough or porous surfaces, smooth surfaces result in decreased cell proliferation, differentiation and specific function [25,26]. Certainly dynamics of these processes depend on histological cell type. In our present experiment we did not observed influence of roughness on results. The method and project of the experiment unfortunately limited our observation in this matter. Each specimen was located into existing cell culture and we did not observe cell reaction on material surface, only in their surroundings. Therefore we did not evaluate number and strength of adherent cells.

There are lots of method of implant surface modifications. Generally we distinguish them on biochemical modifications – lie on attaching biological active organic compounds, physico – chemical modifications – changing of chemical composition and physical properties like microstructure, surface topography or corrosion resistance. Our tested metal specimens were modified physically and chemically. To improve surface properties we applied sol – gel method, the method becomes more and more popular because it is simple, cheap, allow to form coatings on different shaped or structured materials. The method also let control on chemical composition of the layer, allow enrich it with additional compounds resulting in multicomponent layer. Important features of sol - gel coatings are their mechanical properties; high durable and strong adhesion to basis.

This paper is early report regarding our research on biological properties of new complex biomaterials. Very good results, above all concerning TiO_2 and SiO_2 coatings on titanium alloy implants encourage to attend wider research in vitro, especially influence on bone cells of these materials.

Conclusions

Uncoated austenitic steel plates (316L) did not reveal cytotoxity, but slightly inhibited fibroblasts proliferation. TiO_2 and SiO_2 coated austenitic steel plates clearly inhibited fibroblasts proliferation, did not led to cell necrosis, but their presence unfavourably influence the culture.

Titanium alloy plates TiO_2 coated were inert for fibroblasts – without cytotoxic effect, but no cell proliferation increased. Titanium alloy plates SiO_2 coated and pure titanium alloy (uncoated) created the best environment for fibroblast culture, we obtained increase of fibroblast proliferation, particularly titanium with SiO_2 .

References

[1] Hench L, 1998 Biomaterials: a forecast for the future. Biomaterials 19 1419-1423.

[2] Kasemo B, Lausmaa J 1988 Biomaterial and implant surface: a surface science approach. Int J Oral Maxillofac Implants. 3:83–101.

[3] Błażewicz S, Stoch L 2004 Biomateriały. In (ed.) Nałęcz M Biocybernetyka i inżynieria medyczna 2000. Akademicka Oficyna Wydawnicza Exit, Vol 4, Warszawa, Poland.

[4] Albrektsson T, BrÍnemark P-I, Hansson HA, Kasemo B, Larsson K, Lundström I, McQueen DH, Skalak R 1983 The interface zone of inorganic implants in vivo: titanium implants in bone Ann. of Biomedical Engineering; 11: 1-27.

[5] Hench LL, Splinter RJ, Allen WC, Greenlee TK 1972 Bonding mechanisms at the interface of ceramics prosthetic materials. J Biomed Mater Res 2:117–41.

[6] Hench L. Bioactive ceramics 1994: Theory and clinical applications. Bioceramics 7:3–14.

[7] Nakamura, Masanori Oka, Wei-Qi Yan, Tatsuya Goto, Takehiro Shibuya, Tadashi Kokubo, Shiro Miyaji 1996 Bone bonding behavior of titanium and its alloys when coated with titanium oxide (TiO₂) and titanium silicate (Ti5Si3) Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 32, 149-156.

[8] Erli HJ, Ruger M, Rago C, Jahnen-Dechent W, Hollander DA, Paar O, von Walter M 2006 The effect of surface modification of a porous TiO_2 /perlite composite on the ingrowth of bone tissue in vivo Biomaterials 27 1270–1276.

[9] Li P, de Groot P 1994 Better bioactive ceramics through solgel process," J. Sol-Gel Sci. Tech., 2, 797–801.

[10] Li P, de Groot P 1993 Calcium phosphate formation within sol-gel prepared titania in vitro and in vivo J. Biomed. Mater. Res., 27, 1495–1500.

[11] Li P, Ohtsuki C, Kokubo T, Nakanishi K, Soga N, de Groot K, 1994 A role of hydrated silica, titania, and alumina in forming biologically active bone-like apatite on an implant J.Biomed. Mater. Res., 28, 7–15.

[12] Anderson JM, Gristine AG, Hanson SR. 1996 Host reactions to biomaterials and their evaluation. In: Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, Lemons JE, editors. Biomaterials science; an introduction to materials in medicine, vol. 1. San Diego, CA: Academic Press; p. 165–214.

[13] Siebers MC, Brugge PJ, Walboomers XF, Jansen JA, 2005 Integrins as linker proteins between osteoblasts and bone replacing material. A critical review. Biomaterials 26:137–46.

[14] Anselme K, Linez P, Bigerelle M, Le Maguer D, Le Maguer A, Hardouin P, 2000 The relative influence of the topography and chemistry of Ti6Al4V surfaces on osteoblastic cell behavior. Biomaterials 21:1567–77.

[15] Brunette, D.M. 1988 The effect of implant surface topography on the behaviour of cells. The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants 3: 231–246. [16] Lewandowska-Szumieł MJ, postdoctoral thesis Możliwości oceny in vitro biozgodności materiałów implantacyjnych stosowanych w rekonstrukcji kości.

[17] ISO 10993-6:1995, Biological evaluation of medical devices [18] Vrowenvelder WCA, Groot CG, de Groot K. 1996 Histological and biochemical evaluation of osteoblast cultured on bioactive glass, hydroxyapatite, titanium alloy and stainless steel. J Biomed Mater Res 27:465-475.

[19] Vallet-Reg M, Izquierdo-Barba I, Gil FJ 2003 Localized corrosion of 316L stainless steel with SiO2-CaO films obtained by means of sol– gel treatment J Biomed Mater Res 67A: 674–678.

[20] Dieudonne SC, van den Dolder J, de Ruijter JE, Paldan H, Peltola T, van 't Hof MA, Happonen RP, Jansen JA 2002 Osteoblast differentiation of bone marrow stromal cells cultured on silica gel and sol–gel-derived titania Biomaterials 23 3041–3051.

[21] Areva S, Aaritalo V, Tuusa S, Jokinen M, Linden M, Peltola T 2007 Sol-Gel-derived TiO_2 -SiO₂ implant coatings for direct tissue attachment. Part II: Evaluation of cell response J Mater Sci: Mater Med 18:1633–1642.

[22] Areva S, Aaritalo V, Tuusa S, Jokinen M, Linden M, Peltola T 2007 Sol-Gel-derived TiO2–SiO2 implant coatings for direct tissue attachment. Part I: design, preparation and characterization J Mater Sci: Mater Med 18:1863–1873.

[23] Advincula CM, Firoz G, Rigoberto C. Advincula, Ada ET, Lemons JE, Bellis SL 2006 Osteoblast adhesion and matrix mineralization on sol–gel-derived titanium oxide Biomaterials 27 2201–2212.

[24] Rossi S, Tirri T, Paldan H, Kuntsi-Vaattovaara H, Tulamo R, Närhi T 2008 Peri-implant tissue response to TiO_2 surface modified implants Clin. Oral Impl. Res. 19 348–355.

[25] Kunzler TP, Drobek T, Schuler M, Spencer ND 2007 Systematic study of osteoblast and fibroblast response to roughness by means of surface-morphology gradients Biomaterials 28 2175–2182

[26] Eisenbarth E, Meyle J, Nachtigal, Breme J 1996 Influence of the surface structure of titanium materials on adhesion of fibroblasts Biomaterial 17 1399-1403.

[27] Będziński R, Maruszewski K, Stefańska M, Krzak-Roś J, Haimann K, Kindzi-Kmiecik D, 2006 The interaction of bone tissue structures with the surface layer of implants, 23rd Danubia-Adria Symposium on Experimental Methods in Solid Mechanics, 131-132. [28] Krzak-Roś J, Filipiak J, Pezowicz C, Baszczuk A, Miller M, Kowalski M, Będziński R, 2009 The effect of substrate roughness on the surface structure of TiO₂, SiO₂ and doped thin films prepared by the sol-gel method, Acta Biomech. Bioeng. 11, 21-29. [29] Viitala R., Jokinen M., Peltola T., Gunnelius K., Rosenholm J.B. 2002 Surface properties of in vitro bioactive and non-bioactive sol-gel derived materials Biomaterials 23:3073-3086.

[30] Hench L.L. 1997 Sol-gel materials for bioceramics application, Curr Opin Solid State Mater Sci 2:604-610.

•••••