

BIOWCHŁANIALNE PŁYTKI ZESPALAJĄCE DLA WETERYNARII

BARBARA SZARANIEC^{1*}, KAROL GRYŃ¹, TOMASZ SZPONDER²,
BEATA ŻYLIŃSKA²

¹ AGH AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA,
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI,
KATEDRA BIOMATERIAŁÓW,
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW

² UNIwersYTET PRZYRODNICZY W LUBLINIE,
WYDZIAŁ MEDYCYN WETERYNARYJNEJ,
KATEDRA I KLINIKA CHIRURGII ZWIERZĄT,
UL. GŁĘBOKA 30, 20-612 LUBLIN

* E-MAIL: SZARAN@AGH.EDU.PL

Streszczenie

Niniejsza praca stanowi próbę opracowania nowych biowchłanialnych płytek zespalających dla potrzeb weterynarii dedykowanych szczególnie psom ras miniaturowych. Tego typu płytki mogą stanowić alternatywę dla implantów metalicznych. Do największych zalet proponowanych konstrukcji można zaliczyć brak konieczności usuwania ich z organizmu po wyleczeniu złamanej kości oraz ułatwioną, w porównaniu do implantów metalicznych, ocenę radiologiczną procesu gojenia ze względu na przepuszczalność zastosowanego materiału dla promieni X. Ograniczeniem stosowania płytek wykonanych z czystych polimerów resorbowalnych np. polilaktydu (PLA) są stosunkowo słabe właściwości mechaniczne. W związku z tym, w ramach poniższej pracy, zaproponowano cztery sposoby modyfikacji parametrów wytrzymałościowych i użytkowych czystego polimeru resorbowalnego.

Do matrycy polimerowej z czystego PLA wprowadzono cztery rodzaje wzmocnienia: włókna węglowe, włókna poliakrylonitrylowe, drut ze stali chirurgicznej i drut magnezowy. Płytki proste sześciokątne wykonano metodą wtrysku. Fazę wzmacniającą w postaci włókien lub drutu formowano w kształt odpowiadający obrysowi zewnętrznemu płytki. Tak przygotowane pętle umieszczano w formie wtryskowej, a następnie obtryskiwano ciśnieniowo polimerem w temp. 165-170°C. Gotowe płytki zespalające poddano badaniom wytrzymałościowym. W tym celu przygotowano krótkie drewniane wałki, do których metalowymi wkrętami przykręcano płytki (dwa wałki imitujące złamaną kość łączono jedną płytką). Następnie taki układ symulujący zespolenie kostne poddawano testom jednoosiowego rozciągania na maszynie wytrzymałościowej. Równocześnie przeprowadzono badania *in vitro* w środowisku wodnym. Określono zmiany pH, przewodności elektrycznej oraz zmiany masy i wytrzymałości po 6 tygodniowej inkubacji.

Śród badanych materiałów najlepsze właściwości mechaniczne uzyskano w przypadku modyfikacji polimeru fazą włóknistą. Dodatkowo wprowadzenie włókien pozwoliło uzyskać korzystniejszy rozkład naprężeń i odkształceń w obrębie otworów mocujących oraz wynikający z tego efektywniejszy sposób przenoszenia obciążeń podczas jednoosiowego rozciągania.

Słowa kluczowe: płytki zespalające, osteosynteza, polimery resorbowalne, włókna wzmacniające, druty, polilaktyd

[Inżynieria Biomateriałów 125 (2014) 30-36]

BIODEGRADABLE FIXATION PLATES FOR VETERINARY MEDICINE

BARBARA SZARANIEC^{1*}, KAROL GRYŃ¹, TOMASZ SZPONDER²,
BEATA ŻYLIŃSKA²

¹ AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY,
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS,
DEPARTMENT OF BIOMATERIALS,
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKOW, POLAND

² UNIVERSITY OF LIFE SCIENCES IN LUBLIN,
FACULTY OF VETERINARY MEDICINE,
DEPARTMENT AND CLINIC OF VETERINARY SURGERY
UL. GŁĘBOKA 30, 20-612 LUBLIN, POLAND

* E-MAIL: SZARAN@AGH.EDU.PL

Abstract

This article is an attempt to develop a new concept of biodegradable fixating miniplates for veterinary medicine, specially for toy breed dogs. Polymer-based composite fixation system can be a good alternative for widely used metallic implants because there is no removal operation needed after the bone is recovered. Moreover, the radiological evaluation of a fracture healing process is much easier and more precise due to the fact that polymers are transparent for X-rays. Low mechanical properties of pure biodegradable polymers e.g.: polylactide (PLA) is one of the biggest drawbacks. For the development of implants with better mechanical and practical properties (compared to pure polymer PLA) four types of composite materials were proposed.

Poly lactide matrix was reinforced with: carbon fibres, polyacrylonitrile fibres, surgical steel wire and magnesium wire. Injection moulding process was applied to fabricate a six-hole I-shaped miniplates. Firstly, reinforcing phases (fibres or wires) were shaped to copy a contour of a miniplate. Then a "loop" of a fibre bundle or a wire was placed in the mould. Plastified PLA ($T = 165-170^{\circ}\text{C}$) was injected into the mould under a high pressure filling it and covering reinforcing phase. For mechanical testing of fabricated implants a special system was prepared to simulate "real work conditions". Short wooden rods were used to imitate the broken bone. Two rods were linked together with a composite miniplate fixed with metallic screws and tested in uniaxial tensile strength machine. Simultaneously *in vitro* tests were carried out. Degradation in water environment was verified. During six-weeks incubation process changes in pH values, electrical conductivity, mass loss and mechanical properties were monitored.

The performed research demonstrated that the most desirable results were recorded for the polymer modified with the fibrous phase.

Keywords: fixation plates, osteosynthesis, resorbable polymers, reinforcing fibres, wires, polylactide

[Engineering of Biomaterials 125 (2014) 30-36]

Wprowadzenie

Leczenie złamań kości przedramienia psów ras miniaturowych od lat stanowi wyzwanie dla lekarzy weterynarii. Spowodowane jest to zarówno specyficznymi uwarunkowaniami anatomicznymi (rozmiar kości, niedostateczne unaczynienie nasady dalszej kości promieniowej) jak i wynikającymi z nich ograniczeniami dotyczącymi wyboru implantów kostnych [1]. Alternatywą mogą być stabilizujące, biochłanianalne płytki do zespożeń kostnych, stosowane z powodzeniem w chirurgii szczękowej i w ortopedii [2,3]. Ich najważniejsze zalety, w odniesieniu do małych zwierząt, to: dobra biotolerancja, brak objawów osteopenii w trakcie procesu gojenia kości i konieczności usuwania implantów oraz ułatwiona, w porównaniu do implantów metalicznych, ocena radiologiczna procesu gojenia [4,5]. Przy stosowaniu biochłanianalnych płytek, z uwagi na obciążenia kończyny piersiowej, która u większości zwierząt jest poddawana większym obciążeniom niż miedniczna, konieczne było stosowanie dodatkowych opatrunków unieruchamiających [6,7]. Zastosowanie czystego polimeru resorbowalnego, ze względu na stosunkowo niskie własności wytrzymałościowe, może być zasadne tylko w przypadkach pozycjonowania odcinków kostnych. Płytkę polimerową nie przenosi wtedy naprężeń związanych z naturalnym obciążeniem złamanej kości. Z tego powodu konieczne jest wspomaganie zespożenia poprzez zastosowanie unieruchomienia zewnętrznego w postaci stabilizatora lub opatrunku usztywniającego. W przypadku psów ras miniaturowych wymiary kości utrudniają, a czasem wręcz uniemożliwiają stosowanie omówionych wyżej technik hybrydowych, dlatego też rozpoczęto badania nad opracowaniem płytek zespalających zdolnych do przenoszenia obciążeń bez zewnętrznego wspomagania.

W celu poprawy parametrów wytrzymałościowych płytek biochłanianalnych autorzy zaproponowali wzmocnienie ich konstrukcji za pomocą umieszczonych „obwodowo” różnych typów włóknistej fazy wzmacniającej. Ze względu na dopuszczenie medyczne oraz łatwość formowania, a także możliwość wykorzystania w technologii przetwórstwa polimerów metodą wtrysku, zastosowano materiały biochłanianalne w postaci włókien węglowych, włókien poliakrylonitrylowych oraz drutu magnezowego. Dodatkowym atutem wybranych do badań materiałów jest dobre związanie ich powierzchni z osnową, którą stanowił biochłaniany PLA. W celu porównania uzyskanych parametrów przygotowano także próbki o takiej samej geometrii z czystego, niewzmocnianego polimeru oraz płytki wzmacniane drutem ze stali chirurgicznej.

Materiały i metody

Otrzymywanie

Sześciootworowe płytki zespalające o wymiarach: 70 mm x 7 mm x 2 mm otrzymywano metodą wtrysku ($T = 165\text{--}170^\circ\text{C}$, ciśnienie w układzie 80 kg/cm^3) (RYS. 1 i 2). Jako osnowę użyto polimer resorbowalny polilaktyd Ingeo 3251D firmy Nature Works. Płytki wzmacniano „na obwodzie” włóknami ciągłymi lub pętlami z drutu. Zastosowano odpowiednio: włókna węglowe T300, ($\sigma = 3,2\text{ GPa}$, $E = 235\text{ GPa}$, Toray Carbon Fibers America), włókna poliakrylonitrylowe ($\sigma = 330\text{ MPa}$, $E = 5,7\text{ GPa}$, Katedra Włókien Sztucznych, Wydział Inżynierii i Marketingu Tekstyliów Politechniki Łódzkiej), drut stalowy do wiązania odcinków kostnych ($\varphi = 0,9\text{ mm}$, Mikromed Dąbrowa Górnicza) oraz drut ze stopu magnezu ($\varphi = 1,23\text{ mm}$, skład: glin 2,5–3,5%, cynk 0,8–1,5%, lit, metale ziem rzadkich, wapń < 1%, Leibniz Universität Hannover, Niemcy). Udział masowy wprowadzonych włókien, zarówno węglowych jak i poliakrylonitrylowych, wynosił $10\pm 0,3\%$. W przypadku drutu magnezowego stanowił on ok. 25%mas., a drutu stalowego ok. 46%mas.

Introduction

Treatment of forearm bone fractures in toy breed dogs has been a persistently difficult challenge for veterinary practitioners. The same stems both from the specificity of anatomic conditions (bone size, insufficient vascularisation of radial bone distal epiphysis) as well as the related limitations in terms of the available bone implant variants [1]. In this respect, an alternative could be provided by using bioabsorbable bone stabilization plates of the type already successfully employed in maxillofacial surgery and orthopaedics [2,3]. Their most important advantages in the context of small animals include: good biotolerance, lack of symptoms of osteopenia during the bone healing process, no necessity of implant removal, as well as a better, when compared to metallic implants, ability to evaluate the healing process radiologically [4,5]. Due to the increased load on the forelimb, which in most animals is normally subjected to higher loads than the hind-limb, it was necessary to apply additional immobilising dressing [6,7]. An implant made of pure biodegradable, because of its rather low mechanical properties, can be applied only under certain conditions. Such implant keeps pieces of broken bone in position only, but it does not bear the load. For this purpose an external stabilization is needed. When toy breed dogs are taken under consideration, particularly their bones diameters, application of hybrid fixation system is difficult and sometimes can not be done at all. What can be done to solve this problem? One of the possible ways is making an implant more durable, so it can bear higher loads and can be applied without an external stabilizer. In this research the authors proposed strengthening of biodegradable polymer matrix (PLA) with introduction of fibre reinforcing phase shaped in “a loop” matching the geometry of the fixation plate. Due to easy shaping and application for injection moulding technology, four distinct bioresorbable materials with medical application approval were chosen as a reinforcement: carbon fibres, polyacrylonitrile fibres and magnesium wire. For comparative purposes samples with the same geometry made of pure polymer (PLA) and samples reinforced with surgical steel wire were prepared and tested.

Materials and Methods

Samples preparation

Six-hole, 70 mm x 7 mm x 2 mm fixation plates were produced by means of injection moulding ($T = 165\text{--}170^\circ\text{C}$, system pressure 80 kg/cm^3) (FIGs. 1 and 2). The groundmass of resorbable polylactide Ingeo 3251D produced by Nature Works was used. The plates were reinforced “peripherally” with continuous fibres or looped wire. We used, respectively: carbon fibres T300, ($\sigma = 3.2\text{ GPa}$, $E = 235\text{ GPa}$, Toray Carbon Fibers America), polyacrylonitrile fibers ($\sigma = 330\text{ MPa}$, $E = 5.7\text{ GPa}$, Department of Man-made Fibres, Faculty of Material Technology and Textile Design at Łódź University of Technology), steel wire used in bone surgery ($\varphi = 0.9\text{ mm}$, Mikromed Dąbrowa Górnicza), and magnesium alloy wire ($\varphi = 1.23\text{ mm}$, ingredients: aluminium 2.5–3.5%, zinc 0.8–1.5%, lithium, rare earth metals, calcium <1%, Leibniz Universität Hannover, Germany).

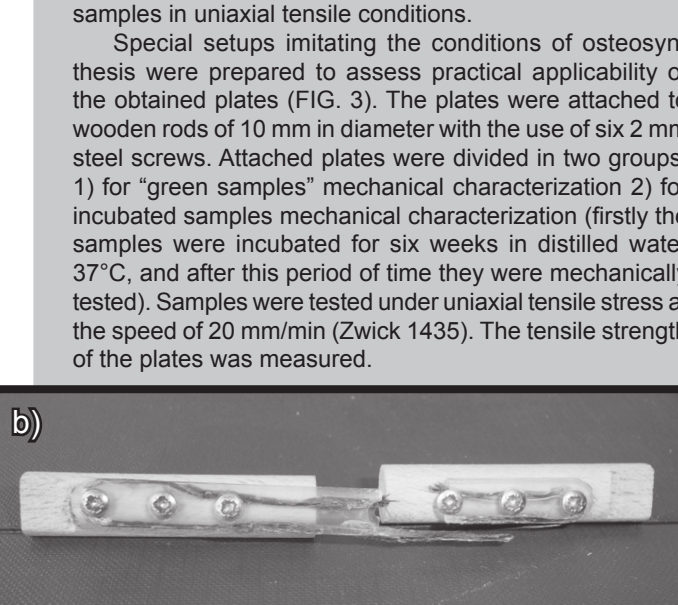
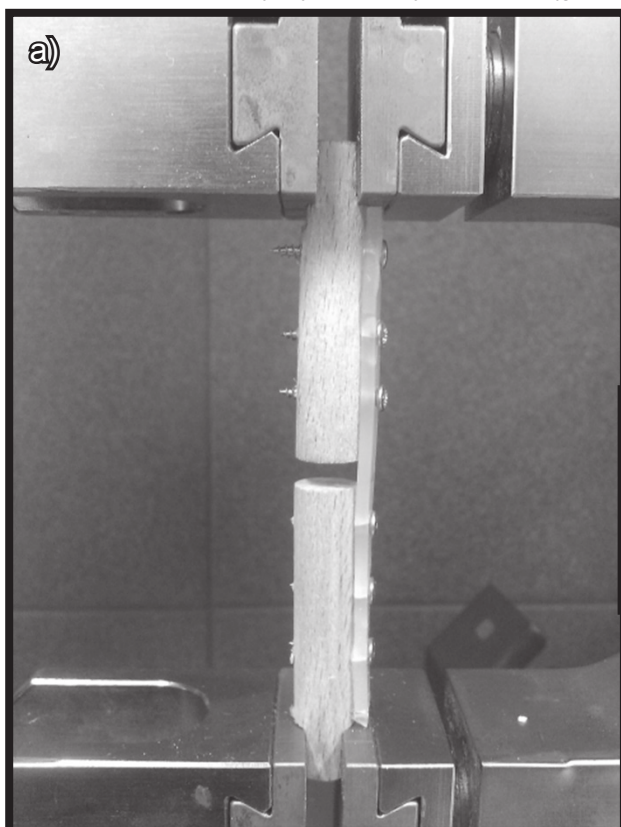
Before injection, wires were bent to fit the plate mould (FIG. 2a). Fibre bundles were shaped analogically, after impregnation in 10% solution of polylactide in dichloromethane, the bundles were shaped while “wet”. The fibre or wire was placed inside the injection mould, which was then locked and filled with plasticised polymer (injection). The following types of plates were obtained: PLA/C - polylactide/carbon fibres, PLA/PAN - polylactide/polyacrylonitrile fibres, PLA/Mg - polylactide/magnesium wire and PLA/St - polylactide/steel wire and PLA as a reference.

Przed wtryskiem druty doginano do konturu płytki (RYS. 2a). Analogiczny kształt nadawano wiązkom włókien, które po zaimpregnowaniu w 10% roztworze polilaktydu w dichlorometanie kształtowano „na mokro”. Włókna lub drut umieszczano w formie wtryskowej, którą po zamknięciu wypełniano uplastycznionym polimerem (wtrysk). Otrzymano następujące rodzaje płytek: PLA/C - polilaktyd/włókna węglowe, PLA/PAN - polilaktyd/włókna poliakrylonitrylowe, PLA/Mg - polilaktyd/drut magnezowy oraz dla porównania PLA/St - polilaktyd/drut stalowy oraz z czystego PLA.

Badania mechaniczne

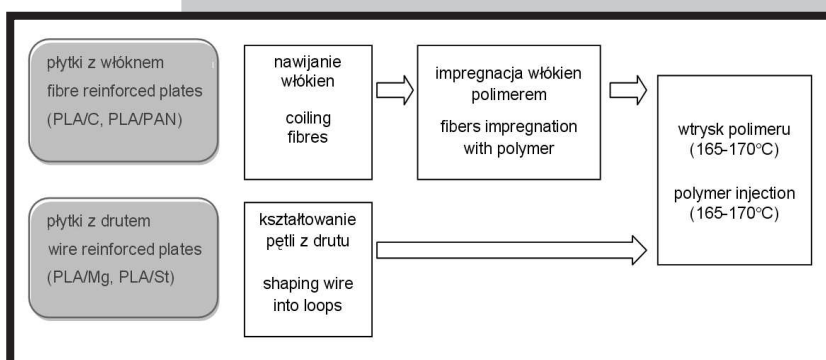
Ze względu na wstępny charakter badań testy przeprowadzono na ograniczonej liczbie próbek. Ponieważ faza modyfikująca w postaci jednoosiowo zorientowanych włókien daje najlepsze efekty wzmocnienia kompozytu podczas rozciągania jednoosiowego wzdłuż włókien, zdecydowano o przeprowadzeniu testów w takim schemacie naprężeniowo-odkształceniowym.

W celu oceny właściwości użytkowych otrzymanych płytek zmontowano układy imitujące zespolenie kostne (RYS. 3), po 5 układów dla każdego rodzaju płytek. Do drewnianych wałków o średnicy 10 mm przykręcono płytki za pomocą 6 wkrętów stalowych o średnicy 2 mm. Tak przygotowane układy podzielono na dwie grupy: 1) do określenia parametrów wytrzymałościowych próbek wyjściowych, 2) do określenia parametrów wytrzymałościowych próbek poddanych sześciotygodniowej inkubacji (po tym czasie przeprowadzono testy mechaniczne). Płytki rozciągano na maszynie wytrzymałościowej Zwick 1435 z prędkością 20 mm/min. Mierzono wytrzymałość płytek na rozciąganie.

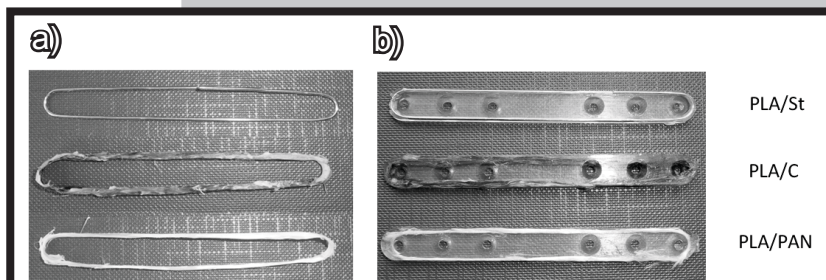


RYS. 3. Układ do badań mechanicznych z przykręconą płytką zespalającą: a) w trakcie rozciągania, b) po zniszczeniu (PLA/C).

FIG. 3. The mechanical test setup with a fixation plate attached: a) during the tensile strength test, b) ruptured (PLA/C).



RYS. 1. Schemat otrzymywania płytek zespalających.
FIG. 1. Diagram of fixation plates production.



RYS. 2. a) Elementy wzmacniające po ukształtowaniu do formy wtryskowej (od góry: drut stalowy, włókna węglowe i włókna PAN po impregnacji), b) wytworzone płytki zespalające.

FIG. 2. a) Reinforcing elements shaped to fit the injection mould (from the top: steel wire, PAN wires and carbon wires after impregnation), b) finished fixation plates.

Mechanical testing

Conducted research is preliminary, that is why small number of samples was used. Fibre reinforcing phase gives the best strengthening effect when tensile stress is parallel to the fibres. That is why the authors decided to test the samples in uniaxial tensile conditions.

Special setups imitating the conditions of osteosynthesis were prepared to assess practical applicability of the obtained plates (FIG. 3). The plates were attached to wooden rods of 10 mm in diameter with the use of six 2 mm steel screws. Attached plates were divided in two groups: 1) for "green samples" mechanical characterization 2) for incubated samples mechanical characterization (firstly the samples were incubated for six weeks in distilled water 37°C, and after this period of time they were mechanically tested). Samples were tested under uniaxial tensile stress at the speed of 20 mm/min (Zwick 1435). The tensile strength of the plates was measured.

Inkubacja

W celu sprawdzenia mechanizmu degradacji materiału płytki inkubowano w wodzie destylowanej w temperaturze $37^{\circ}\text{C} \pm 1$ przez okres 6 tygodni przyjmując, że jest to minimalny okres dla uzyskania pierwotnego wzrostu kostnego [8]. W trakcie inkubacji dokonywano pomiarów pH z dokładnością $\pm 0,01$ (pH-metr Elmetron CP-315M), przewodności płynów z dokładnością $\pm 0,01$ $\mu\text{S}/\text{cm}$ (konduktometr Elmetron CC-315) oraz masy płytek „na sucho” z dokładnością $\pm 0,001$ g (waga laboratoryjna RADWAG PS360/C/2). Medium wymieniano w następujących interwałach czasowych: 24 h, 3 tyg., 6 tyg. Po 6 tygodniach inkubacji wyznaczono powtórnie właściwości mechaniczne badanych płytek zespalających. Pomiary prowadzono dla 5 próbek z każdego rodzaju materiału. Obliczono wartość średnią wraz z odchyleniem standardowym.

Wyniki i dyskusja

Analizując właściwości mechaniczne otrzymanych płytek (TABELA 1) widoczne jest, że wszystkie wprowadzane fazy modyfikujące poprawiają wytrzymałość polimeru. Największy wzrost wytrzymałości, w stosunku do niemodyfikowanego PLA, odnotowuje się przy zastosowaniu włókien węglowych (ponad 80%) i PAN (ponad 60%), najmniejszy dla drutów magnezowych (ok. 20%) i stalowych (ok. 30%). Uzyskano tym samym wartości mieszczące się w zakresie wytrzymałości na rozciąganie kości zbitiej.

W przypadku zbrojenia płytek drutami kluczowe znaczenie ma granica rozdziału faz drut-polimer. Zauważono słabą adhezję (nie stwierdzono trwałego związania powierzchni) drutu stalowego z osnową polimerową. W przypadku drutu magnezowego stopień adhezji był zadowalający, podczas gdy próbki wzmacniane włóknem poliakrylonitrylowym i węglowym cechowały się bardzo dobrym związaniem z osnową.

Analizując wygląd próbek po testach mechanicznych stwierdzono, że dla płytek PLA/St oraz PLA/Mg sposób niszczenia podczas rozciągania był podobny jak w przypadku czystego PLA. Linia kruchego pęknięcia przebiegała zawsze prostopadle do osi działania siły rozciągającej, z obu stron pierwszego od środka otworu mocującego (najbliższego miejscu złamania kości). W przypadku rozciągania próbek wzmacnianych włóknami widoczne jest występowanie mechanizmów ograniczających kruche pęknięcie m.in.: mostkowanie pęknięć i wyciąganie włókien. Można też stwierdzić, że w obu przypadkach (PLA/C i PLA/PAN) udało się dobrze przesądzić włókna oraz trwale je związać z osnową polimerową. Schemat pęknięcia kompozytów włóknistych można przeanalizować na podstawie RYS. 3b i 4. Wyraźna linia rozdziału, przypominająca wydłużoną literę Z składa się z trzech odcinków. Zaczyna się jednostronnym poprzecznym pęknięciem przy pierwszym (od środka) otworze mocującym, następnie propaguje wzdłuż osi długiej próbki do sąsiedniego, drugiego otworu by ponownie zmienić kierunek na poprzeczny i zakończyć jednostronnym pęknięciem po przeciwnej do pierwszego odcinka stronie. Taki schemat pęknięcia sugeruje sprężyste odkształcenie włókien oraz niewielkie skręcenie płytki w stosunku do działającej siły. Wynikiem tego może być bardziej korzystny rozkład naprężeń i odkształceń, gdyż obciążenie jest przenoszone przez wszystkie wkręty mocujące płytkę.

Incubation

The plates were incubated in distilled water at 37°C over a period of 6 weeks. During incubation, measurements of pH ± 0.01 (pH-metr Elmetron CP-315M), fluid conductivity ± 0.01 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (conductometer Elmetron CC-315) and “dry” plate mass ± 0.001 g were performed (RADWAG PS360/C/2). The medium was renewed after the following time intervals: 24 h, 3 weeks, 6 weeks. After 6 weeks of incubation, the mechanical characteristics of the analysed fixation plates were once again tested.

Results

TABELA 1. Wytrzymałość na rozciąganie płytek zespalających.

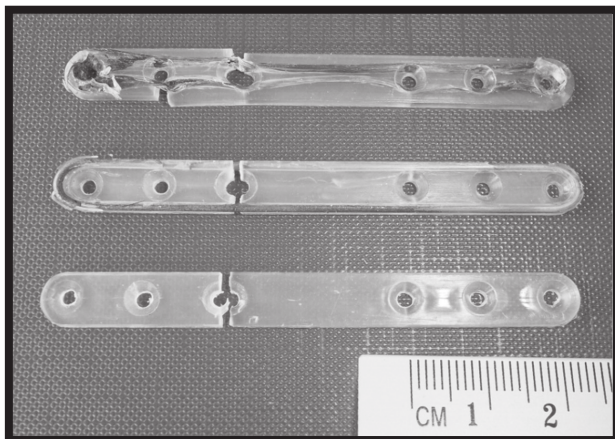
TABLE 1. Tensile strength of particular fixation plates.

Material Material	Wytrzymałość na rozciąganie Tensile strength [MPa]
PLA/C	80 ± 6
PLA/PAN	70 ± 9
PLA/St	58 ± 8
PLA/Mg	53 ± 8
PLA	44 ± 14
Kość zbita Cortical bone [9]	50-180

Analysing the mechanical characteristics of the obtained plates (TABLE 1), it was demonstrated that each of the introduced modifying phases improved the strength of the polymer. The highest increase in terms of strength, when compared with pure PLA, was observed for carbon fibres (over 80%) and PAN fibres (over 60%), followed by steel wire (approx. 30%) and magnesium wire (approx. 20%). Results obtained are congruent with a cortical bone tensile strength.

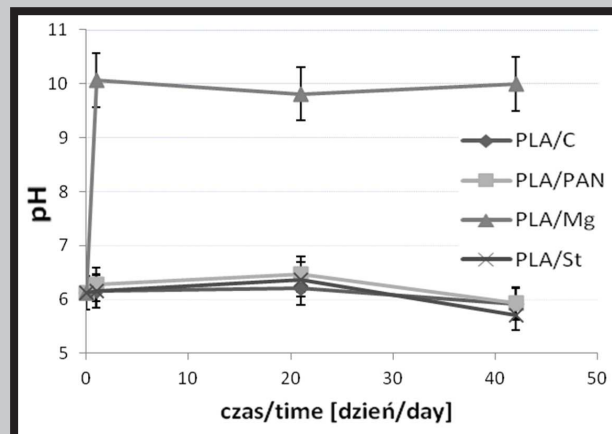
When plates are reinforced with metallic wire, the key issue is the border between the phases wire-polymer. There was very low adhesion (no firm bonding) between steel wire and PLA matrix whereas good adhesion between magnesium wire and PLA matrix was observed. Very good adhesion was revealed for carbon and polyacrylonitrile fibres.

In the case of PLA/St and PLA/Mg plates, the pattern of eventual rupture was the same as in the case of pure PLA. The line of brittle rupture was always perpendicular to the axis of the tensile force and located on both sides of the centre-most (nearest to the bone fracture) screw-hole. When the tested plate was reinforced with fibres, mechanisms limiting the occurrence of brittle fractures were present, including bridging of ruptures and stretching fibres. The model of the rupturing of fibre composites can be analysed in FIGs 3b and 4. A clear line of division, similar to a somewhat elongated letter Z, comprised three sections. It started with a unilateral, transverse fracture at the centre-most screw-hole, then it propagated along the long axis of the sample towards the next hole, where it changed direction once again to become transverse and ended with a unilateral fracture on the opposite side to the first section. This model of the rupturing process may suggest elastic strain of the fibres and a slight twist of the plate in reference to the applied force. As a result more favourable distribution of stress and strain can be obtained due to the fact that the load is conveyed to all six screws.



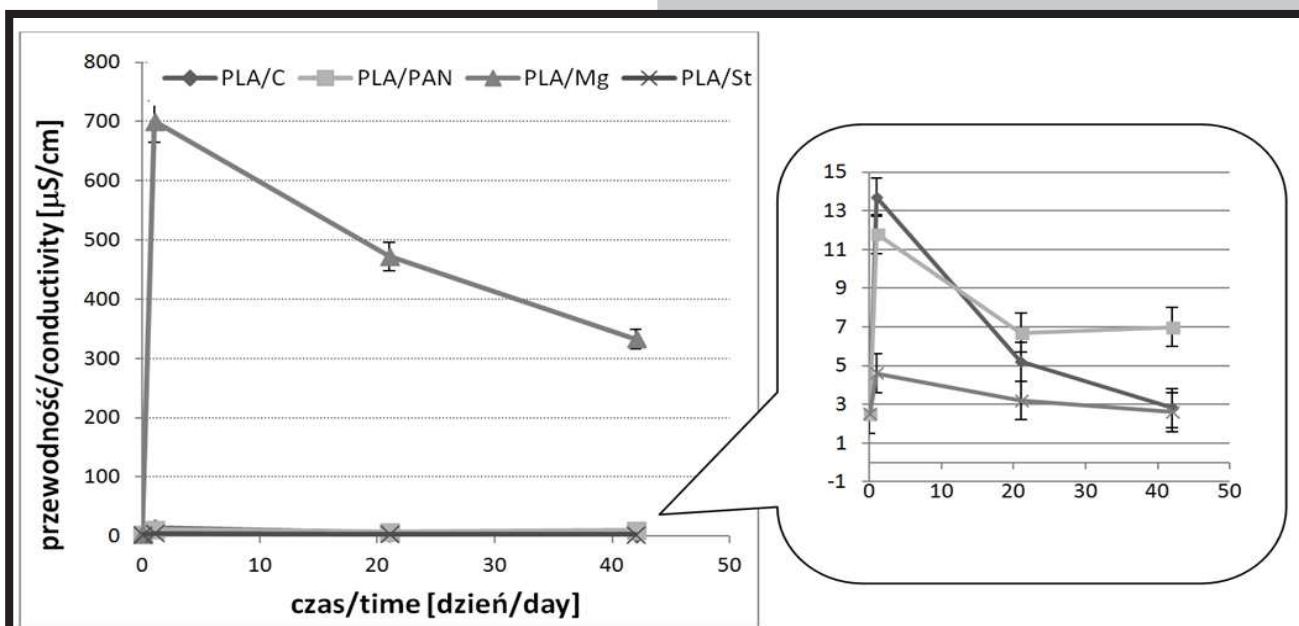
RYS. 4. Płytki zespalające po zniszczeniu, od góry: PLA/C, PLA/Mg oraz PLA.

FIG. 4. Ruptured fixation plates, from the top respectively: PLA/C, PLA/Mg and PLA.



RYS. 5. Zmiany pH wody destylowanej w trakcie inkubacji płytek zespalających.

FIG. 5. Changes in the distilled water pH during the incubation of fixation plates.

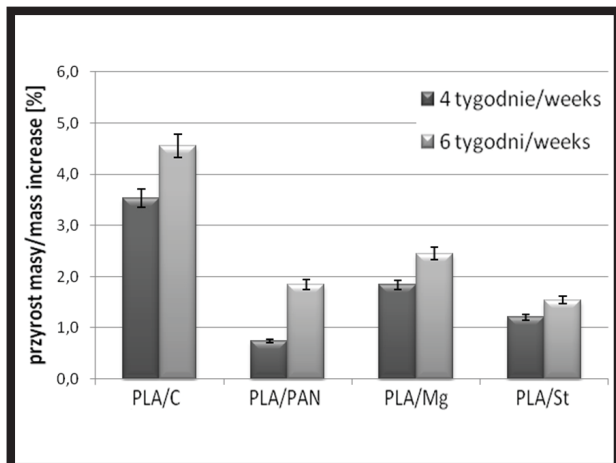


RYS. 6. Zmiany przewodności wody destylowanej w trakcie inkubacji płytek zespalających.

FIG. 6. Changes in distilled water conductivity during the incubation of fixation plates.

Sześciotygodniowa inkubacja w środowisku wodnym płytek polimerowych wzmocnionych włóknem węglowym, włóknem PAN lub drutem stalowym wykazała brak istotnego wpływu tych materiałów na pH i przewodność medium inkubacyjnego (RYS. 5 i 6). Początkowo dla materiałów modyfikowanych włóknami widoczny jest niewielki wzrost przewodności lecz po kolejnych wymianach płynu wartości pozostają na poziomie odpowiadającym czystej wodzie. W przypadku modyfikacji drutem magnezowym już w pierwszej dobie odczyn medium ulega zmianie na zasadowy i mimo wymiany płynu utrzymuje się w granicach pH ~10 przez cały okres trwania eksperymentu. W przypadku przewodności wraz z czasem trwania inkubacji zmiany stają się coraz mniejsze (RYS. 6). Mimo dobrej adhezji na granicy drut magnezowy-polimer faza wzmocniająca nie jest dobrze zabezpieczona przed wpływem środowiska wodnego i zbyt szybko ulega degradacji. Zapoczątkowana resorpcja drutów magnezowych może w konsekwencji stwarzać potencjalne zagrożenie dla otaczających tkanek.

The six week water incubation of polymer plates reinforced with carbon fibre, PAN fibre or steel fibre revealed no significant influence of the materials on the pH and conductivity of the medium (FIGs. 5 and 6). Initially, for materials modified with fibres, a slight increase in conductivity was observed, but after the subsequent liquid replacements its values remained at the level of pure water. In the case of modification with magnesium wire, already during the first 24 hours the medium became alkaline and, despite water replacement, remained at pH ~10 throughout the experiment. As for the conductivity, the changes lessened in time as incubation progressed (FIG. 6). Despite good adhesion, the border between the magnesium wire and the polymer was not sufficiently isolated from the influence of the water environment and was susceptible to fast degradation. The initiated resorption of magnesium wiring can be potentially harmful to the surrounding tissue.

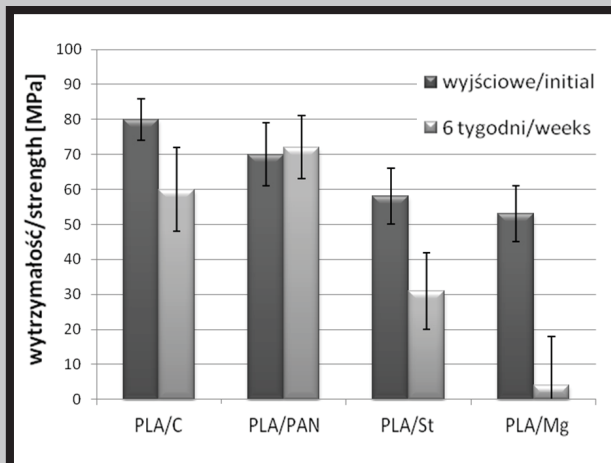


RYS. 7. Zmiany masy płytek zespalających po inkubacji.

FIG. 7. Changes to plate mass after incubation.

Mimo niewielkich zmian pH i przewodności dla pozostałych płytek zespalających widoczne jest, że wszystkie kompozycje są podatne na działanie środowiska wodnego. Dla wszystkich materiałów obserwuje się przyrost masy (RYS. 7) związany przede wszystkim z wbudowywaniem wody w strukturę polimeru. Efekt ten jest najlepiej widoczny dla polimeru modyfikowanego włóknem węglowym, co można powiązać z obecnością największej ilości granic rozdziału faz włókno-osnowa, a tym samym ułatwioną penetracją medium i przyspieszeniem degradacji polimeru.

O degradacji płytek świadczą również zmiany wytrzymałości zespołów realizowanych za ich pomocą. Po sześciotygodniowej inkubacji (czyli minimalnym czasie odpowiadającym uzyskaniu pierwotnego wzrostu kostnego) właściwości mechaniczne płytek pogarszają się w różnym stopniu zależnie od składu (RYS. 8). Największy spadek wytrzymałości widoczny jest dla płytek modyfikowanych drutem magnezowym. Degradujący drut, który podobnie jak polimer stał się kruchy, ulega zerwaniu przy niewielkim obciążeniu i jednocześnie, zmniejszając udział polimeru na przekroju poprzecznym, powoduje osłabienie materiału kompozytowego. Płytkę PLA/Mg pęka przy pierwszym otworze mocującym, a więc podobnie jak w przypadku płytki wykonanej z czystego polimeru. Dla płytki z drutem stalowym widoczny jest również znaczny spadek wytrzymałości, na poziomie 50%, po inkubacji w środowisku wodnym. Należy przypomnieć jednak, że próbki PLA/St badane były ze względu na uzyskanie wartości porównawczych, a nie możliwe potencjalne zastosowanie w praktyce klinicznej. Drut stalowy, po całkowitej resorpcji matrycy polimerowej musiałby zostać z organizmu usunięty i z tego powodu nie spełnia postawionego w celu tych badań warunku o całkowitej biowchłaniałości implantu. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano dla płytek modyfikowanych włóknami. W przypadku włókien poliakrylonitrylowych nie odnotowano spadku wytrzymałości płytek po 6 tygodniowej inkubacji, zaś dla włókien węglowych wytrzymałość obniżyła się o ok. 25% osiągając wartość 60 MPa, tj. wyższą niż wyjściowych płytek modyfikowanych drutami.



RYS. 8. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie płytek zespalających w układach płytka-drewno po 6 tygodniowej inkubacji w środowisku wodnym.

FIG. 8. Changes of the rupture force in tensile strength tests on plate-connected setups.

The manufactured fixation plates, as shown in the performed tests, were susceptible to the influence of water environment. For all analysed materials, a mass increase was observed (FIG. 7) related primarily to the process of incorporating water into the structure of the polymer. The effect was most apparent in the case of polymer modified with carbon fibres, which can be related to the presence of more numerous boundaries between the phases of fibre and groundmass, which facilitated penetration of the medium and degradation of the polymer.

Degradation of the plates is also evidenced by changes in the strength of the fixations they constitute. After the six week incubation (which reflects the minimum time needed for primary bone union to take place) the mechanical characteristics of the plates deteriorated to a varying degree, depending on the material combination (FIG. 8). The most significant decrease was observed in plates modified with magnesium wire. The degrading wire became brittle as well as the polymer and ruptured at relatively low loads. Moreover, as it reduced the amount of polymer present in the transverse section, it actually weakened the composite material. The plate, similarly to pure polymer, ruptured at the first screw-hole. Steel wire reinforced samples, after incubation in distilled water, have rather low tensile strength. It decreased of 50%. It has to be kept in mind that PLA/St samples were tested for comparison purposes only not for potential medical application. Steel wire, after the polymer is completely resorbed, remains in the body and needs to be removed. Because of the necessity of the reoperation such composite implant can not be considered as a fully bioresorbable and does not fulfil requirements of conducted research. The best results were obtained for carbon and polyacrylonitrile fibres. After six week incubation no tensile strength decrease of PLA/PAN and very low decrease (-25%) of PLA/C were observed. The tensile strength of PLA/C achieved value of 60 MPa what is higher than tensile strength of "green samples" modified with wires.

1. Zaproponowane kompozycje polimer-faza wzmacniająca mogą stanowić ciekawe rozwiązanie w przypadku zespalań kości drobnych, zwłaszcza u małych zwierząt. Dzięki znacznie korzystniejszej charakterystyce naprężeniowo-odkształceniowej oraz lepszym parametrom mechanicznym mogą one stanowić alternatywę dla płytek wykonanych z czystych polimerów.

2. Spośród badanych materiałów zdecydowanie lepsze parametry mechaniczne uzyskano w przypadku zastosowania fazy wzmacniającej w postaci włókien niż drutów. Dodatkową zaletą wprowadzenia fazy włóknistej jest korzystniejszy rozkład naprężeń i odkształceń w obrębie otworów mocujących i wynikający z tego sposób przenoszenia obciążeń podczas jednoosiowego rozciągania.

3. Badania mechaniczne wskazują, iż włókna nadają kompozytowi pewien stopień sprężystości. Mimo spękań osnowy nie dochodziło do całkowitego rozdzielenia dystalnych części płytek.

4. Kolejny etap badań powinien obejmować dobór optymalnych udziałów faz wzmacniających, optymalizację metody otrzymywania płytek oraz ocenę biogodności opracowanych materiałów, a także badanie implantów w schemacie trójpunktowego zginania i skręcania.

Podziękowania

Praca finansowana w ramach badań statutowych 11.11.160.616 Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

Conclusions

1. The proposed polymer-phase compositions may offer interesting solutions in the treatment small bones fractures, particularly in small animals. With their superior stress-strain characteristic and better mechanical parameters, they may offer a viable alternative to pure polymer plates.

2. Among the tested materials, decidedly better mechanical parameters were observed for phases reinforced with fibres, rather than wires. An additional benefit of the introduction of the fibrous phase was a better distribution of stress and strain around the screw-holes and the resulting improvement of load distribution during axial tensile tests.

3. Mechanical tests indicated that fibres provided the composite with a certain degree of elasticity. Despite cracks in the groundmass the distal parts of the plates were not completely separated.

4. The subsequent stage of the research ought to pertain to establishing the optimum fractions of the reinforcement phases, optimising the method of plate production, verifying the biocompatibility of the studied materials and widen range of mechanical testing (eg. 3pts. bending and torsion).

Acknowledgements

This work was financed by statutory research 11.11.160.616 of Faculty of Materials Science and Ceramics, AGH University of Science and Technology.

Piśmiennictwo

- [1] Rose B.W., Pluhar E.G., Novo R.E., Lunos S.: Biomechanical Analysis of stacked plating technique to stabilize distal radial fractures in small dogs. *Vet Surg* 38 (2009) 954-960.
- [2] Unthoff H.K., Poitras P., Backman D.S.: Internal plate fixation of fractures: short history and recent developments. *J Orthop Sci* 11 (2006) 118-126.
- [3] Szaraniec B.: Durability of Biodegradable Internal Fixation Plates. *Mat Sci Forum* 730-732 (2013) 15-19.
- [4] Morawska-Chochół A., Jaworska J., Chłopek J., Kasperczyk J., Dobrzyński P., Paluszkiwicz C., Bajor G.: Degradation of poly(lactide-co-glycolide) and its composites with carbon fibres and hydroxyapatite in rabbit femoral bone. *Polymer Degradation and Stability* 96 (2011) 719-726.

References

- [5] Bähr W., Stricker A., Gutwald R., Wellens E.: Biodegradable osteosynthesis material for stabilization of midface fractures: experimental investigation in sheep. *J Craniomaxillofac Surg* 27 (1999) 51-57.
- [6] Eglin D., Alini M.: Degradable polymeric materials for osteosynthesis: tutorial. *Europ Cells and Materials* 16 (2008) 80-91.
- [7] Saikku-Backstrom A., Raiha J.E., Valimaa T., Tulamo R.M.: Repair of radial fractures in toy breed dogs with self-reinforced biodegradable bone plates, metal screws and light-weight external coaptation. *Vet Surg* 34 (2005) 11-17.
- [8] Biewener A., Bertram J.: Mechanical loading and bone growth in vivo. *Bone* 7 (1993) 1-36.
- [9] Reilly D.T., Burstein A.H.: The mechanical properties of cortical bone. *J Bone Joint Surg* 56 (1974) 1001-1022.