

## PODŁOŻA WŁÓKNISTE Z POCHODNEJ KWASU HIALURONOWEGO OTRZYMANE METODĄ ELEKTROPRZĘDZENIA

PAULINA KRÓL, EWELINA PABJAŃCZYK-WŁAZŁO,  
MICHAŁ CHRZNOWSKI, IZABELLA KRUCIŃSKA,  
GRZEGORZ SZPARAGA, MACIEJ BOGUŃ

KATEDRA MATERIAŁOZNAWSTWA,  
TOWAROZNAWSTWA I METROLOGII WŁÓKIENNICZEJ,  
WYDZIAŁ TECHNOLOGII MATERIAŁOWYCH I WZORNICTWA  
TEKSTYLIÓW, POLITECHNIKA ŁÓDZKA,  
UL. ŻEROMSKIEGO 116, 90-924 ŁÓDŹ, POLSKA

### Abstract

*Celem realizowanej pracy badawczej jest dobranie układu: polimer – rozpuszczalnik - substancja pomocnicza, aby uzyskać metodą elektroprzędzenia biozgodne włókniste podłoża z kwasu hialuronowego o nano- i mikro- metrycznych rozmiarach włókien. W przeprowadzonych badaniach skupiono się nad doбором stężenia roztworu oraz rodzajem i ilością substancji pomocniczych. W dalszej części badań objętych projektem 2012/07/B/ST8/03378 zrealizowane zostaną badania nad wpływem rodzaju i ilości wprowadzonych aktywnych dodatków: antybiotyków z rodziny cefalosporyn oraz cynku. Określony zostanie także wpływ typowych rozpuszczalników, a także obecność środków powierzchniowo czynnych na odpowiedź komórkową i cytotoksyczność takich struktur.*

*[Inżynieria Biomateriałów, 128-129, (2014), 26-28]*

### Wstęp

Bardzo istotnym i znaczącym problemem w przypadku otrzymywania nanowłókien metodą elektroprzędzenia oraz włóknistych podłoży z biopolimerów takich jak: alginian czy kwas hialuronowy jest dobór parametrów roztworów przędzalniczych w celu uzyskania odpowiednich jego właściwości, umożliwiających dobrą przerobowość. W przypadku otrzymywania włókien z kwasu hialuronowego oraz jego pochodnych głównym problemem jest bowiem przygotowanie roztworu przędzalniczego, o optymalnych właściwościach, takich jak: stężenie i napięcie powierzchniowe, które zapewniłyby odpowiedni przebieg i stabilność procesu przędzenia włókien oraz otrzymanie materiału włóknistego o założonych parametrach. Roztwory kwasu hialuronowego w wodzie cechują się bowiem wysoką wartością napięcia powierzchniowego oraz lepkością dynamiczną pozorną [1-3]. Najlepszym rozpuszczalnikiem kwasu hialuronowego jest woda, która posiada jednak dość wysoką wartość napięcia powierzchniowego, w porównaniu do innych powszechnie stosowanych rozpuszczalników, rzędu 72,75 mN/m. W celu poprawy właściwości płynu przędzalniczego, umożliwiając jego przerobowość metodą elektroprzędzenia, stosuje się dodatki zmniejszające napięcie powierzchniowe. Jako substancje powierzchniowo-czynne stosuje się najczęściej: alkohol etylowy [4,5], kwas mrówkowy, dimetyloformamid (DMF) [4,6], wodorotlenek sodu [3,7] oraz mieszaniny powyższych.

## HYALURONIC ACID-DERIVED FIBROUS MATERIALS PREPARED BY ELECTROSPINNING

PAULINA KRÓL, EWELINA PABJAŃCZYK-WŁAZŁO,  
MICHAŁ CHRZNOWSKI, IZABELLA KRUCIŃSKA,  
GRZEGORZ SZPARAGA, MACIEJ BOGUŃ

DEPARTMENT OF MATERIAL AND COMMODITY SCIENCES  
AND TEXTILE METROLOGY,  
FACULTY OF MATERIAL TECHNOLOGIES AND TEXTILE DESIGN,  
LODZ UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
116 ŻEROMSKIEGO STREET, 90-924 LODZ, POLAND

### Abstract

*The objective of the project will be to select the polymer/solvent/additive system to prepare fibres and fibrous matrices enriched with active substances from the hyaluronic acid matrix by electrospinning with nano- and micro- metric sizes of fibers. The aim of this study was to select a concentration and composition of spinning solutions as well as the type and amount auxiliary substances. In the next part of the research, included in the project 2012/07/B/ST8/03378, the studies on the influence of the type and amount entered active additives: cephalosporin family of antibiotics and zinc will be implemented. Simultaneously, the effect of typical solvents used in electrospinning and the presence of surfactants in polymer solutions on cellular cytotoxicity response of such structures will be defined.*

*[Engineering of Biomaterials, 128-129, (2014), 26-28]*

### Introduction

The selection of an appropriate composition of spinning solutions to yield suitable parameters which ensure good processing is a vital and significant issue in the preparation of nanofibres by electrospinning and fibrous matrices from biopolymers, such as alginate or hyaluronic acid. The major problem when preparing fibres from hyaluronic acid and its derivatives is the preparation of a spinning solution with optimum properties, such as concentration and surface tension, which ensure the appropriate course and stability of the fibre spinning process and yield a fibrous material with defined parameters. For aqueous hyaluronic acid solutions have very high surface tension values and apparent dynamic viscosity [1-3]. The best hyaluronic acid solvent is water, which, however, has a fairly high surface tension compared to other commonly used solvents, of 72,75 mN/m. In order to improve the spinning properties of the fluid, allowing its processability by electrospinning, extra components are used to reduce the surface tension. As those components the most common surfactants are being used: ethanol [4,5], formic acid, dimethylformamide (DMF) [4,6], sodium hydroxide [3,7], and mixtures thereof

### Materials, methods and results

In the studies wide range of polymers, differing molar mass, has been used: 2.0–2.2 MDa; 1.8–2.0 MDa; 100-150 kDa and 80-130 kDa. As a polymer sodium hyaluronate (HA) purchased in Contripo Biotech with cosmetic purity has been used. The solutions has been prepared with the distilled water as a solvent.

**TABELA 1. Właściwości płynów przewodzących użytych do elektroprzędzenia włóknistych podłoży.**  
**TABLE 1. Properties of the spinning solutions used for electrospinning of fibrous substrates.**

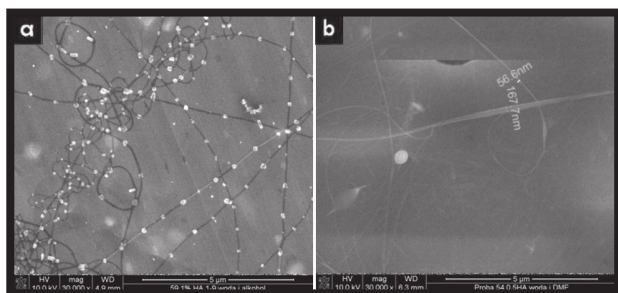
Symbol próbki Sample	Masa molowa Molar mass [kDa]	Stężenie polimeru Polymer concentration [%]	Skład płynu przewodzącego Spinning solution composition	Lepkość dynamiczna Dynamic viscosity [Pa·s]	Napięcie powierzchniowe Surface tension [mN/m]
1	2000 – 2200	1	HA / woda (water)/ alkohol (ethanol / NaCl)	11,62	57,55
2	1800 - 2000	0,5	HA / woda (water) /DMF	2,16	54,73
3	100 - 150	12	HA / WA / DMF	-	-
4			HA / WA / NMP	-	-

## Materiały, metodyka, wyniki

W badaniach wykorzystana została szeroka gama polimerów znacząco różniących się masą molową: 2,0-2,2 MDa; 1,8-2,0 MDa; 100-150 kDa oraz 80 - 130 kDa. Użytym polimerem był hialuronian sodu (HA), o czystości kosmetycznej, zakupiony w Contripo Biotech. Jako rozpuszczalnik zastosowana była woda destylowana.

Jako substancje pomocnicze do sporządzenia roztworów przewodzących wykorzystano: dimetylosulfotlenek (DMSO), dimetyloformamid (DMF), alkohol etylowy, aceton, N-metylo-pirolidon (NMP), wodny roztwór chlorku sodu, wodny roztwór chlorku potasu, wodę amoniakalną (WA) oraz mieszaniny powyższych.

Podłoża włókniste formowano metodą elektroprzędzenia przy zastosowaniu płynów przewodzących charakteryzujących się stężeniem z zakresu: 0,5-12%.



**RYS. 1. Zdjęcia SEM włókien uzyskanych z płynu przewodzącego o składzie: a) 1% HA/woda/alkohol/0,5M NaCl (próbka 1); b) 0,5% HA/woda/DMF (próbka 2).**

**FIG. 1. SEM image of fibres obtained from the spinning liquid with the composition: a) 1% HA/water/ethanol/0,5M NaCl (sample 1); b) 0,5% HA/water/DMF (sample 2).**

## Wnioski

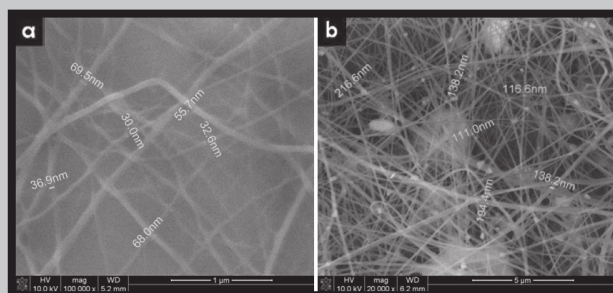
We wstępnych próbach udało się uzyskać optymalny skład i stężenie płynu przewodzącego umożliwiające jego przerób metodą elektroprzędzenia. Jednocześnie do dalszych prac wytypowano polimer o właściwej, z uwagi na metodę przetwórstwa, masie molowej. Uzyskane podłoża charakteryzują się włóknami o rozmiarach nanometrycznych zawierających się w przedziale 32-216 nm.

## Podziękowanie

Badania realizowane są dzięki finansowaniu Narodowego Centrum Nauki nr projektu 2012/07/B/ST8/03378.

As auxiliary substances to prepare spinning solutions following solvents were used: dimethyl sulfoxide (DMSO), dimethylformamide (DMF), ethyl alcohol, acetone, N-methylpyrrolidone (NMP), aqueous solution of sodium chloride, potassium chloride aqueous solution, ammonia water (WA), and mixtures thereof.

Fibrous materials has been prepared by electrospinning by applying spinning solutions with the concentration at range of 0.5-12%.



**RYS. 2. Zdjęcia SEM włókien uzyskanych z płynu przewodzącego o składzie: a) 12% HA/WA/DMF (próbka 3); 12% HA/WA/NMP (próbka 4).**

**FIG. 2. SEM image of fibres obtained from the spinning liquid with the composition: a) 12% HA/WA/DMF (sample 3); 12% HA/WA/NMP (sample 4).**

## Conclusions

The preliminary trials succeeded in obtaining the optimal composition and concentration of the spinning liquid which allows its processing through electrospinning. Simultaneously, polymer with proper molar mass, according to the processing method, has been selected for further work. Obtained fibers are characterized by a nanometric size comprised within the range of 32-216 nm.

## Acknowledgement

The research was financed by National Science Centre project 2012/07/B/ST8/03378.

- [1] Nanotechnologies for the Life Sciences Vol. 9 Tissue, Cell and Organ Engineering, Edited by C.S.S.R. Kumar, 2006, WILEY-VCH, ISBN: 3-527-31389-3
- [2] X. Wanga, I.C. Uma, D. Fangb, A. Okamoto, B.S. Hsiao, Formation of water-resistant hyaluronic acid nanofibers by blowing-assisted electro-spinning and non-toxic post treatments, *Polymer*, 46, (2005), pp. 4853–4867
- [3] E.K. Brenner, J.D. Schiffman, E.A. Thompson, L.J. Toth, C.L. Schauer, Electrospinning of hyaluronic acid nanofibers from aqueous ammonium solutions, *Carbohydrate Polymers*, 87, (2012), pp. 926–929
- [4] L. Junxing, H. Aihua, C.C. Han, D. Fang, B.S. Hsiao, B. Chu, Electrospinning of Hyaluronic Acid (HA) and HA/Gelatin Blends, *Macromol. Rapid Commun.*, 2006, 27, pp. 114–120

- [5] K. Kyu-Oh, A. Yaeko, K. Wei, K. Byoung-Suhk, K. Ick-Soo, Cells Attachment Property of PVA Hydrogel Nanofibers Incorporating Hyaluronic Acid for Tissue Engineering, *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 2, 2011, pp. 353-360
- [6] L. Yang, M. Guiping, F. Dawei, X. Juan, Z. Hongwen, N. Jun, Effects of solution properties and electric field on the electrospinning of hyaluronic acid, *Carbohydrate Polymers*, Vol.83, Issue 2, 2011, pp. 1011–1015
- [7] R.L. Fischer, M.G. McCoy, S.A. Grant, Electrospinning collagen and hyaluronic acid nanofiber meshes, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 23, 2012, pp. 1645–1654

## IZOLOWANE ZŁAMANIE TRZPIENIA ENDOPROTEZY STAWU BIODROWEGO – OPIS DWÓCH PRZYPADKÓW

ŻANETA ANNA MIERZEJEWSKA\*, ZBIGNIEW OKSIUTA

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA,  
UL. WIEJSKA 45C, 15-351 BIAŁYSTOK, POLSKA

\* E-MAIL: A.MIERZEJEWSKA@DOKTORANCI.PB.EDU.PL

### Streszczenie

Staw biodrowy zbudowany jest z panewki biodrowej, anatomicznie uformowanej z kości miednicy oraz głowy kości udowej. Oba te elementy pokryte są chrząstką i otoczone torebką stawową, wypełnioną płynem synowialnym, którego zadaniem jest odżywianie chrząstki oraz amortyzowanie sił działających na staw. Jakikolwiek zmiany w tym układzie mogą prowadzić do uszkodzenia i deformacji stawu, co skutkuje utratą funkcjonalności oraz bólem. Terapią, która przywraca pacjentowi możliwość bezbolesnego funkcjonowania jest endoprotezoplastyka, polegająca na chirurgicznym wycięciu zmienionych chorobowo powierzchni stawowych i zastąpieniu ich sztucznymi elementami. Jednakże, jak każda chirurgiczna interwencja, endoprotezoplastyka niesie ze sobą ryzyko powikłań. Jednym z nich jest izolowane złamanie trzpienia stawu biodrowego – trzpień ulega złamaniu w kanale szpikowym przy czym tkanki otaczające implant nie zostają uszkodzone.

W pracy przedstawione i porównane zostały dwa przypadki izolowanego złamania trzpienia endoprotezy stawu biodrowego, rozpoznane ok. 3 lata po wszczęciu implantów. Celem pracy było zbadanie cech i mikrostruktury reimplantowanych trzpieni, zdefiniowanie relacji pomiędzy strukturą a wielkością ziaren i zidentyfikowanie ognisk pęknięcia. W tym celu zbadane zostały mikrostruktura, wielkość ziaren, skład chemiczny oraz twardość obu trzpieni.

## ISOLATED FRACTURE OF THE HIP STEM PROSTHESIS - REPORT OF TWO CASES

ŻANETA ANNA MIERZEJEWSKA\*, ZBIGNIEW OKSIUTA

BIAŁYSTOK UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
45C WIEJSKA STREET, 15-351 BIAŁYSTOK, POLAND

\* E-MAIL: A.MIERZEJEWSKA@DOKTORANCI.PB.EDU.PL

### Abstract

The hip joint is composed of acetabular, anatomical surface of pelvis and the femoral head. Both of these elements are covered with cartilage and enclosed in a capsule, filled with synovium, which aim is to nourish the cartilage and depreciate forces acting on the hip joint. Any lesions in this system can lead to damage and deformation of the joint, which results in loss of function and pain. The treatment that restores the patient's ability to functioning is the total hip replacement, which consists of surgical excision of the damaged joint surface and implanted in place of artificial elements. However, like any surgical intervention, this procedure carried the risk of complications. One of them is isolated stem fracture, which consisting of the stem break inside the medullary canal without damaging surrounding tissue.

The work presents and compares two cases of isolated fracture of hip stems, which were recognized three years after the operation. The aim of the study was to investigate the properties and microstructure of reimplanted stems, made of austenitic, to define the relationship between the structure and the size of the grains and to identify outbreaks of cracking. Microstructure, grain size, chemical composition and hardness of both stems have been investigated.