

MIKROSTRUKTURA ORAZ NAPRĘŻENIA WŁASNE ODLEWANYCH STOMATOLOGICZ- NYCH STOPÓW Ni-Cr

ADAM BRZEZIAK, STANISŁAW J. SKRZYPEK, JANUSZ JURASZEK

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
WYDZ. METALURGII I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań biogodnych materiałów wykorzystywanych w protetyce dentystrycznej. Badania wykonano na stopach Ni-Cr o nazwach handlowych Viron, Remanium, Rodent. Badane próbki były odlewanyymi prostopadkościanami o wymiarach 10x20x1 mm.

Przeprowadzono identyfikację składników mikrostruktury na zglądach metalograficznych, natomiast na powierzchni bocznej próbek wykonano analizę fazową oraz zmierzono powierzchniowy stan naprężeń własnych. W tym celu zastosowano mikroskopię świetlną, dyfrakcyjną analizę fazową i dyfrakcyjną metodę $\sin^2\psi$. Wykonano badania metalograficzne materiału.

Ocena stanu naprężenia warstwy powierzchniowej, jak i analiza mikrostruktury stomatologicznych stopów Ni-Cr, wykorzystane będą do doboru parametrów odlewania i do prognozowania właściwości złącza metal - powłoka ceramiczna.

[Inżynieria Biomateriałów, 47-53,(2005),71]

ZAWIERAJĄCE NANODODATEK MONTMORYLONITU PREKURSOROWE WŁÓKNA PAN DO ZASTOSOWAŃ MEDYCZNYCH

MACIEJ BOGUŃ, TERESA MIKOŁAJCZYK

KATEDRA WŁÓKIEN SZTUCZNYCH
WYDZIAŁ INŻYNIERII I MARKETINGU TEKSTYLÓW
POLITECHNIKA ŁÓDZKA
E-MAIL: MACIEK.BOGUN@WP.PL

Streszczenie

Opracowano warunki wytwarzania prekursorowych włókien PAN zawierających nanododatek montmorylonitu. Charakteryzują się one dobrymi własnościami sorpcyjnymi i wytrzymałością na poziomie 24 cN/tex. Włókna te po procesie karbonizacji przeznaczone będą na implanty wspierające i pobudzające proces odbudowy kości.

Słowa kluczowe: nanododatek, włókna prekursorowe, montmorylonit

[Inżynieria Biomateriałów, 47-53,(2005),71-74]

Wstęp

Rozwój ortopedii i chirurgii urazowej stawia przed naukowcami zajmującymi się biomateriałami coraz to więk-

71 MICROSTRUCTURE AND SURFACE RESIDUAL STRESSES IN CASTED Ni-Cr DENTAL ALLOYS

ADAM BRZEZIAK, STANISŁAW J. SKRZYPEK, JANUSZ JURASZEK

AGH-UST, UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
FACULTY OF METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE

Abstract

The results of study on biocompatible Ni-Cr high alloy materials applied in prosthodontics are presented. Investigations were carried out executed on Ni-Cr alloys commercially named Viron, Remanium, Rodent. The investigated samples were as cast in shape of rectangular with dimensions of 10x20x1 millimeters.

The metallographic investigations on cross section, phase analysis and residual stresses were measured on beck side of the specimens. These investigations were carried out by means of optical microscope equipped with digital camera, x-ray diffractions phase analysis and x-ray diffraction $\sin^2\psi$ method.

Estimation of state of residual stress of superficial layer, and analysis of microstructure of dental Ni-Cr alloys, will be used in fitting of casting parameters and in modeling of properties of metal - ceramics joints.

[Engineering of Biomaterials, 47-53,(2005),71]

NANOMONTMORILLONITE- CONTAINING PRECURSOR PAN FIBERS FOR MEDICAL APPLICATION

MACIEJ BOGUŃ, TERESA MIKOŁAJCZYK

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

Abstract

Conditions for the manufacture of precursor PAN fibers containing a nanoadditive of montmorillonite. The fibers are characterized by good moisture absorption and a tenacity of 24 cN/tex. After being carbonized, they will be designed for implants that support and activate the process of bone reconstruction.

Key words: nanoadditive, precursor fibers, montmorillonite

[Engineering of Biomaterials, 47-53,(2005),71-74]

Introduction

The development of orthopedics and restorative surgery has imposed growing requirements concerning implant materials on researchers dealing with biomaterials. In addi-

sze wymagania w zakresie wytwarzania materiałów implantacyjnych. Oprócz powszechnie stosowanych w inżynierii biomateriałowej stopów tytanu, coraz większe znaczenie zyskują materiały polimerowe np. kwas poliglikolowy [1], polilaktyd [2,3], nanokompozyty węglowe [4-6]. Obecnie jednym z najbardziej rozpowszechnionych materiałów tej grupy są kompozyty węglowe, stosowane m.in. w rekonstrukcjach stawu kolanowego [7,8], i ścięgien Achillesa [9]. Materiały implantacyjne z włókien węglowych oprócz spełnienia przez nie odpowiednich właściwości biologicznych, powinny wykazywać wysoką wytrzymałość przy jednocześnie podwyższonej porowatości. Zarówno wytrzymałość jak i porowatość włókien węglowych uzależniona jest bezpośrednio od struktury włókien prekursorowych wytworzonej podczas ich zestalania i rozciągu. [10-12]

Wprowadzenie do włókien prekursorowych PAN montmorylonitu (MMT) stwarza możliwość otrzymania włókien węglowych charakteryzujących się nowymi dotąd nie spotykanymi właściwościami. Biokompozyt wytworzony z włókien węglowych zawierających MMT posiadać będzie w swojej budowie pierwiastki wspierające i pobudzające proces odbudowy kości (krzem i magnez). Jednocześnie wprowadzenie montmorylonitu do prekursora włókien węglowych powinno pozwolić na uzyskanie włókien o zwiększonej porowatości. Stwierdzono bowiem w przypadku innego tworzywa, iż niewielki udział tego związku (3% na polimer) powoduje znaczące podwyższenie porowatości [13].

Celem podjętych badań była analiza wpływu wprowadzonego do tworzywa włókien PAN, na ich właściwości sorpcyjne i wytrzymałościowe.

Materiały i metody badawcze

Do wytwarzania włókien stosowano terpolimer PAN (firmy Zoltek). W badaniach stosowano montmorylonit Nanomer PGW (produkt Nanocor) o wymiarach płytek rzędu 800x550 nm oznaczonych na podstawie zdjęć z mikroskopu skaningowego. Odległości międzywarstwowe na poziomie 2,3 nm zostały wyznaczone na podstawie położenia pierwszego pików na dyfraktogramach rentgenowskich WAXS. Charakterystykę roztworu przedzalniczego oznaczoną na podstawie odrębnych badań [14] przedstawiono w TABELI 1.

Włókna formowano metodą z roztworu na mokro przy zastosowaniu przędzarki wielkolaboratoryjnej umożliwiającej stabilizację parametrów technologicznych na założonym poziomie oraz ciągłą ich kontrolę. [15]

Badanie sorpcji wilgoci w 65 i 100% RH przeprowadzono zgodnie z Polską Normą PN-71/P-04635.

Retencje WVR oznaczono odnosząc masę zatrzymaną przez włókna wody po odwirowaniu próbki w czasie 10 minut z przyspieszeniem 10000 m s^{-2} , do masy suchej próbki. Przed odwirowaniem włókna były zanurzone w czasie 24 godzin w wodzie z dodatkiem związku powierzchniowo czynnego: 1% Rokafenolu NX-3.

Wytrzymałość właściwą włókien przy zerwaniu wyznaczono dla wiązki włókien według Normy Polskiej PN-85/P-04761/04, przy użyciu maszyny wytrzymałościowej typu Intron.

Współczynnik orientacji ogólnej wyznaczono metodą soniczną mierząc prędkość rozchodzenia się fali dźwiękowej w badanym włóknie i odnosząc otrzymaną wartość do włókna izotropowego. Pomiar wykonano przy pomocy Dynamic Modulus Tester PPM-5R Firmy Morgan Co.Inc. USA.

Dyskusja wyników

Założeniem pracy było uzyskanie włókien prekursoro-

tion to commonly used titanium alloys in the biomaterial engineering, polymeric materials such as polyglycolic acid [1], polyactide [2, 3] and carbon nanocomposites [4, 6] have become of spreading importance. Currently, carbon composites used in such applications as the reconstruction of knee joint [7, 8] and Achilles tendons [9] belong to the most common materials of that group. Besides appropriate biological properties, implant materials made from carbon fibers should show a high strength and increased porosity at the same time. Both the strength and porosity of carbon fibers depend directly on the structure of precursor fibers that is formed during fiber solidification and drawing [10-12]. The incorporation of montmorillonite (MMT) into precursor PAN fibers makes it possible to produce carbon fibers with new, unparalleled properties. A biocomposite made from MMT-containing carbon fibers will contain in its structure elements such as silicon and magnesium that support and activate the process of bone reconstruction. At the same time, the incorporation of MMT into the precursor PAN fibers to be processed into carbon fibers should allow one to prepare fibers with increased porosity as confirmed by the case of other fiber-forming polymer, where a low content of this compound (3% of polymer weight) considerably increased fiber porosity [13]. The aim of the present study was to assess the effect of MMT incorporated into PAN fibers on their sorption and strength properties.

Materials and methods

Fibers were prepared from PAN terpolymer of Zoltek. Montmorillonite under trade name Nanomer PGW was provided by Nanocor, its lamella dimensions 800 x 550 nm were determined from electron scanning microscope images. The inter-layer distances at a level of 2.3 nm were determined on the basis of the first peak position in X-ray diffractograms WAXS. The characteristics of spinning solution determined on the basis of separate measurements [14] are given in TABLE 1.

Fibers were spun by the wet process from solution with the use of a laboratory spinning machine that allowed the stabilization of technological parameters at a predetermined level under a continuous control [15] Moisture absorption at 65% and 100% RH was measured according to the Polish standard PN -71/P-04635. Water retention (WVR) was determined by relating the weight of water retained by fibers after centrifuging a sample for 10 min. at an acceleration of 10000 m s^{-2} , to the weight of a dry sample. Prior to centrifuging, fibers were immersed in water with an addition of surface-active agent: 1% Rokafenol NX-3. Fiber tenacity was measured according to the Polish standard PN-85/P-04761/04, using an Instron tensile testing machine. The coefficient of overall orientation was determined by the sonic method, measuring the velocity of acoustic wave propagation in the fiber under investigation and referring the obtained value to an isotropic fiber. Measurements were carried out by means of a Dynamic Modulus Tester PPM-5R of Morgan Co.Inc. (USA).

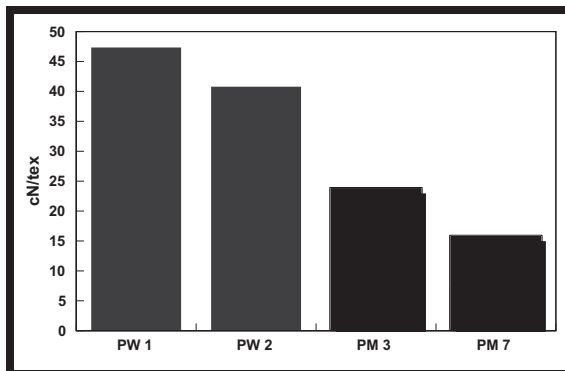
Lepkość istotna Intrinsic viscosity	Stężenie roztworu Concentration of solution [%]	Ilość MMT MMT content [%]	Parametr reologiczny n Rheological parameter n	Parametr reologiczny K Rheological parameter K
η [dL/g]				
1.29	22%	3%	0.953	29.9

TABELA 1. Charakterystyka polimeru i roztworu przedzalniczego.

TABLE 1. Characteristics of polymer and spinning solution.

wych zawierających w swojej budowie montmorylonit, charakteryzujących się dobrymi własnościami wytrzymałościowymi i sorpcyjnymi korelującymi z porowatością włókien.

Wprowadzenie nanododatku do roztworu przędzalniczego spowodowało znaczące obniżenie podatności tworzywa na deformację, podobnie jak to miało miejsce w przypadku włókien zawierających SiO_2 [16]. Otrzymane włókna prekursorowe odznaczają się podobnymi wartościami sorpcji wilgoci w 65%RH w porównaniu do włókien bez montmorylonitu formowanych w analogicznych warunkach. (TABELA 2) W przypadku sorpcji wilgoci w 100% RH uwidacznia się nieznaczny wzrost tego parametru z poziomu 6.72% dla próbki PW 2 do poziomu 7.83% dla włókien zawierających MMT (próbka PM 7). Natomiast z wprowadzeniem do tworzywa MMT związany jest spadek retencji wody. Wartość tego wskaźnika dla włókien formowanych przy wyciągu filerowym na poziomie -40% spada z poziomu 24% (próbka PW 1) do poziomu 10.95% (próbka PM3). Jeszcze większą różnicę wykazują włókna formowane przy wyciągu filerowym na poziomie 10%, gdzie dla włókien bez montmorylonitu wartość retencji wody jest 3.5 razy większa niż dla włókien bez nanododatku. (TABELA 2) Tak duże różnice w wartości retencji wody mogą prawdopodobnie świadczyć o zmniejszeniu się udziału por dużych i bardzo dużych w całkowitej objętości por, co przy podwyższonej sorpcji wilgoci w 100% RH do poziomu 7,83% związana jest z korzystnym zwiększeniem udziału por małych i średnich. Wprowadzenie do tworzywa włókien montmorylonitu powoduje znaczące obniżenie wytrzymałości włókien związane ze zmniejszeniem podatności tworzywa na deformację w etapie rozciągania. Dla obu wartości wyciągu filerowego zaznacza się ponad 50% spadek wytrzymałości. (RYS. 1) Tak gwałtowny spadek wytrzymałości spowodowany może



RYS. 1. Wykres wytrzymałości właściwej dla włókien PAN z montmorylonitem i bez montmorylonitu.

FIG. 1. Diagram of tenacity of MMT-containing PAN fibers and PAN fibers.

być także ze skłonnością nanododatku do tworzenia aglomeratów, jak również z wysoce rozwiniętą strukturą porowatą. Potwierdzają to wartości stopnia orientacji ogólnej wyznaczonej metodą soniczną, które są znacznie niższe w przypadku włókien zawierających montmorylonit. (tabela 2) Wiadomo bowiem, że na wartość wskaźnika orientacji ogólnej bardzo duży wpływ wywiera występowanie wewnątrz włókna por oraz pustych przestrzeni, które w znaczący sposób powodują zmniejszenie prędkości rozchodzenia się fali dźwiękowej we włóknie.

Results and discussion

The intended aim of the present study was to prepare montmorillonite-containing precursor fibers with good strength and moisture absorption correlating with the fiber porosity. The incorporation of montmorillonite in the form of a nanoadditive into the spinning solution caused a considerable decrease in the polymer susceptibility to deformation, similarly as in the case of silica-containing fibers [16]. The obtained precursor fibers are characterized by similar values of moisture absorption at 65% RH in comparison to fibers without montmorillonite obtained under analogous conditions (TABLE 2). In the case of moisture absorption at 100% RH, there is a noticeable increase in this parameter from 6.71% for sample PW2 to 7.83% for MMT-containing fibers (sample PM7). On the other hand, the MMT addition causes the water retention of fibers to decrease from a level of 24% for fibers spun with an as-spun draw out ratio of -40% (sample PW1) to 10.95% (sample PM3). The decrease is even greater in the case of fibers formed with an as-spun draw out ratio of 10%, where the water retention of fibers without montmorillonite is 3.5 times higher than that of MMT-containing fibers (TABLE 2). Such differences in water retention may indicate that the content of large and very large pores in the total pore volume was decreased. Considering the increase in the moisture absorption at 100% RH to 7.83%, this fact is connected with a beneficial increase in the content of small and medium-sized pores.

Indeks próbki Sample symbol	Wyciąg filerowy As-spun draw ratio [%]	Rozciąg całkowity Total draw ratio [%]	Stopień orientacji ogólnej Degree of overall orientation	Sorpcja w 65% w.w. powietrza Sorption at 65% RH [%]	Sorpcja w 100% w.w. powietrza Sorption at 100% RH [%]	Retencja Water retention [%]
PW 1	-40	1054,03	0,79	2,05	6,34	24,0
PW 2	10	437,35	0,64	2,20	6,72	67,1
PM 3	-40	606,63	0,51	2,07	6,3	10,95
PM 7	10	453,42	0,57	2,27	7,83	18,84

TABELA 2. Własności sorpcyjne i stopień orientacji włókien PAN z montmorylonitem i bez montmorylonitu.

TABLE 2. Sorption properties and degree of orientation of PAN fibers with and without MMT.

The incorporation of MMT into the fiber-forming polymer brings about a considerable deterioration in fiber strength connected with the decreased polymer susceptibility to deformation during the drawing stage. With both values of as-spun draw out ration, there is a drop in fiber tenacity above 50% (FIG. 1). Such a big drop in strength may be also due to the susceptibility of the nanoadditive to form agglomerates as well as highly developed porous structure. This is confirmed by the values of the degree of overall orientation determined by the sonic method, which are considerably lower in the case of MMT-containing fibers (TABLE 2). It is known that the degree of overall orientation is greatly affected by pores and empty spaces inside fibers, which considerably decrease the velocity of acoustic wave propagation in fiber.

Summary

The developed conditions of producing precursor nanomontmorillonite-containing PAN fibers of a new gen-

74 Podsumowanie

Opracowano warunki wytwarzania nowej generacji prekursorowych włókien PAN zawierających nanododatek montorylonu, posiadających wytrzymałość właściwą na poziomie 23,74 cN/tex. Otrzymane z takiego prekursora włókna węglowe przeznaczone będą do wytwarzania implantów wspierających i pobudzających proces odbudowy kości. Dalsze prace zespołu dotyczyć będą określenia wpływu parametrów formowania (wyciągu filerowego, rozciągu całkowitego oraz temperatury kąpieli zestalającej) na właściwości mechaniczne i strukturę porowatą otrzymanych włókien. Zostanie również oceniony wpływ działania ultradźwięków na zapobieganie aglomeracji nanododatku w roztworze przedzalniczym.

Podziękowania

Praca finansowana z grantu promotorskiego: 3T08E 03328.

Piśmiennictwo

- [1] S.Gogolewski, Int. J. Care Injured 2000,31, S-D28-32.
- [2] Rui A.Sousa, Rui L.Reis, Antonio M. Cunha, Michael J.Bevis, Composites Science and Technology 2003, 63, 389-402.
- [3] R.R.M.Bos, F.R.Rozema, G.Boering, A.J.Nijenhuis, A.J.Pennings, et al., Biomaterials 1991, 12, 33-38.
- [4] C.Morrison, R.Macnair, C.MacDonald, A.Wykman, I.Goldie, M.H.Grant, Biomaterials 1995,16, 987-992.
- [5] S.Błażewicz, J.Chłopek, A.Litak, C.Wajler, E.Staszko, Biomaterials 1997, 18, 437-439.
- [6] A.Śiósarczyk, M.Klisch, M.Błażewicz, J.Piekarczyk, L.Stobierski, A.Rapacz-Kmita, J. European Ceramic Society 2000, 20, 1379-1402.
- [7] G.Hehl, L.Kinzl, R.Reichel, Chirurg. 68, (1997), 1119.
- [8] A.C.Campbell, P.S.Rae, Ann. R. Coll. Surg. Engl. 77, (1995), 349.

eration make it possible to prepare fibers with a tenacity of 23.74 cN/tex being suitable for processing them into carbon fibers. The latter will be designed for making implants that can support and activate the process of bone reconstruction.

Further studies will concern the effect of fiber spinning parameters (as-spun draw out ratio, total draw ratio and the temperature of fiber solidification bath) on the mechanical properties and porous structure of the fibers as well as the effect of ultrasounds on the elimination of nanoadditive agglomeration in the spinning solution.

Acknowledgements

The study was financially supported by grant 3T08E 03328.

References

- [9] A.Górecki, W.Kuś, S.Błażewicz, A.Powroźnik, Chir. Narz. Ruchu Ortop. Pol. LV (2), (1990), 131.
- [10] S.P.Papkow, Chim. Włók. 4, (1981), 13.
- [11] T.Mikołajczyk, I.Krucińska, K.Kamecka-Jędrzejczak, Textile Res. J., 59, (1989), 557.
- [12] T.Mikołajczyk, I.Krucińska, Fibres&Textiles in Eastern Europe 3, (1995), 44.
- [13] T.Mikołajczyk, G.Janowska, et. al., Fibres&Textiles in Eastern Europe 1, (2004).
- [14] T.Mikołajczyk, M.Boguń, Fibres&Textiles in Eastern Europe Vol.13, (2005),28.
- [15] T.Mikołajczyk Zeszyty Naukowe PŁ nr 781, Rozprawy Naukowe Z 243, (1997).
- [16] T.Mikołajczyk, M.Boguń, A.Kowalczyk "Effect of fibre-spinning conditions on the properties of nanosilica-containing precursor PAN fibres", Fibres&Textiles in Eastern Europe - w druku.

RESORBOWALNE WŁÓKNA POLIMEROWE (PGLA) MODYFIKOWANE POWIERZCHNIOWO BIOSZKŁEM

BARBARA SZARANIEC*, KATARZYNA CHOLEWA-KOWALSKA**, JAN CHŁOPEK*, STANISŁAW BŁAŻEWICZ*

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

* KATEDRA BIOMATERIAŁÓW,

**KATEDRA TECHNOLOGII SZKŁA I POWŁOK AMORFICZNYCH
[Inżynieria Biomateriałów, 47-53,(2005),74-77]

Wstęp

Implanty z polimerów resorbowalnych dzięki temu, iż degradują się in vivo do produktów nieszkodliwych dla organizmu i nie istnieje konieczność ich deimplantacji są coraz powszechniej stosowane w różnych obszarach medycyny. Szczególną popularnością cieszą się poliestry alifatyczne takie jak PLLA czy PGLA. Odpowiednio dobrane skład chemiczny oraz struktura pozwalają na zrównanie czasu resorpcji polimeru z czasem regeneracji zastępowania

BIOGLASS MODIFIED RESORBABLE POLYMER FIBRES (PGLA)

BARBARA SZARANIEC*, KATARZYNA CHOLEWA-KOWALSKA**, JAN CHŁOPEK*, STANISŁAW BŁAŻEWICZ*

AGH-UST UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY,
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS,
AL. MICKIEWICZA 30, 30-684 KRAKÓW,

*DEPARTMENT OF BIOMATERIALS,

**DEPARTMENT OF GLASS TECHNOLOGY AND AMORPHOUS COATINGS

[Engineering of Biomaterials, 47-53,(2005),74-77]

Introduction

Resorbable polymer implants find increasing use in various areas of medicine, as they have the ability to degrade in vivo into products harmless to the body, while there is no need for implant removal. Aliphatic polyesters such as PLLA and PGLA are particularly popular materials. Properly adjusted chemical and structural composition allows to balance polymer resorption time with time of regeneration of tissues being replaced [1]. However in many prospective