

# DEGRADACJA KOMPOZYTÓW Z POLIMERÓW RESORBOWALNYCH W WARUNKACH IN VIVO

JAN CHŁOPEK\*, ANNA MORAWSKA-CHOCHÓŁ\*,  
MAREK ADWENT\*\*, AGATA CIEŚLIK-BIELECKA\*\*,  
MAGDALENA CIEŚLIK\*\*

\*AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW  
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI,  
KATEDRA BIOMATERIAŁÓW

\*\*I KATEDRA I KLINIKA CHIRURGII SZCZĘKOWO-TWARZOWEJ  
ŚL. A.M. W ZABRZU

[Inżynieria Biomateriałów, 47-53,(2005),197-202]

## Wprowadzenie

W ostatnich latach coraz większe znaczenie w implantologii zyskują materiały kompozytowe na bazie polimerów resorbowalnych [1,2]. Same polimery resorbowalne nabrały znaczenia w medycynie (w szczególności w chirurgii kostnej), ze względu na ich biogodność oraz możliwość stopniowej resorpcji z równoczesnym zastępowaniem implantu tkanką kostną. Aby jednak ta funkcja mogła być właściwie zrealizowana konieczna jest ścisła kontrola czasu resorpcji oraz dostosowanie tego czasu do szybkości tworzenia nowej tkanki [3,4,5]. Zastosowanie polimerów wymaga również poprawy ich właściwości mechanicznych poprzez dodatek fazy wzmacniającej. Materiały kompozytowe, w zależności od rodzaju wzmocnienia, jego udziału objętościowego i rozmieszczenia przestrzennego stwarzają szerokie możliwości sterowania zarówno właściwościami mechanicznymi, jak również pozwalają wpływać na zachowanie biologiczne takiego implantu. Zastosowanie jako modyfikatora bioaktywnej ceramiki pozwala stymulować wzrost tkanki kostnej [6], włókna węglowe mogą stanowić rusztowanie dla rosnącej kości, a włókna z polimerów resorbowalnych umożliwiają stworzenie materiałów o gradientowych właściwościach resorpcyjnych [7]. W ten sposób możliwe jest uzyskanie materiałów wielofunkcyjnych, które w początkowym etapie pełnią funkcję mechaniczną, a następnie ulegając kontrolowanej degradacji pozwalają regenerowanej tkance na stopniowe przejmowanie obciążeń, dodatkowo stymulując jej wzrost. Stosując kompozyt z włóknami węglowymi nie można zapomnieć, że w zależności od parametrów technologicznych procesu otrzymywania włókien mają one bardzo zróżnicowane właściwości. Dla celów medycznych, jako włókna biogodne uważa się włókna otrzymane metodą niskotemperaturową [8]. Celem pracy była analiza wpływu włókien węglowych krótkich na czas resorpcji kopolimeru laktydu z glikolidem (PGLA) w warunkach in vivo.

## Materiały i metody

Badania przeprowadzono na próbkach w kształcie walców wykonanych z kopolimeru L-laktydu z glikolidem (PGLA): 84% laktydu i 16% glikolidu (Mn=85000 Da, Mw/Mn=2,1), wyprodukowanego w Centrum Chemii Polimerów PAN w Zabrze. Kompozyt otrzymano przez dodatek 15% wag. włókien węglowych krótkich (CF): FT 300B Torayca (d=1,76 g/cm<sup>3</sup>,  $\sigma_r$ =3,2GPa, E=235GPa). Walce wykonano metodą wtrysku w temperaturze 180°C. Badania doświadczalne in vivo przeprowadzono na grupie

# IN VIVO DEGRADATION OF RESORBABLE POLYMER COMPOSITES

197  
.....

JAN CHŁOPEK\*, ANNA MORAWSKA-CHOCHÓŁ\*,  
MAREK ADWENT\*\*, AGATA CIEŚLIK-BIELECKA\*\*,  
MAGDALENA CIEŚLIK\*\*

\*AGH\_UST UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, KRAKÓW  
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS,  
DEPARTMENT OF BIOMATERIALS

\*\*I DEPARTMENT AND CLINIC OF ORAL AND MAXILLOFACIAL  
SURGERY OF SILESIAN MEDICAL ACADEMY, ZABRZE

[Engineering of Biomaterials, 47-53,(2005),197-202]

## Introduction

Composite materials based on resorbable polymers play increasing role in implant research in recent years [1,2]. Resorbable polymers as such gained importance in medicine (in particular in bone surgery), due to their biocompatibility and the ability of gradual resorption, simultaneous with implant replacement by the bone tissue. In order to realize properly this function, strict control of time of resorption is necessary, together with adjustment of this time to formation rate of a new tissue [3,4,5]. Use of polymers requires improvement in their mechanical properties by addition of reinforcing phase. Composite materials, depending on the type of reinforcement used, its volume content and spatial distribution, introduce large possibilities of designing both mechanical properties and biological behaviour of such implant. Application of bioactive ceramic as a modifying agent allows to stimulate the growth of bone tissue [6]. At the same time carbon fibres may constitute the scaffolding for the growing bone, while resorbable polymer fibres enable the formation of materials with gradual resorption properties [7]. This way preparation of multifunctional materials becomes possible, which during the initial stages fulfil the mechanical function, and then they undergo controlled degradation, thus allowing the tissue being regenerated for partial load transfer, additionally stimulating its growth. Using carbon fibre composites, it should not be disregarded that depending on technological parameters of carbon fibres fabrication method, they may acquire very different properties. Carbon fibres obtained by the low temperature process [8] are generally considered as biocompatible in medical applications.

The aim of the present work was the analysis of the effects of short carbon fibres on resorption time of lactide-glycolide co-polymer (PGLA) under in vivo conditions.

## Materials and methods

The study was carried out on cylinder-shaped samples made of co-polymer of L-lactide with glycolide (PGLA): 84% lactide and 16% glycolide (Mn=85000 Da, Mw/Mn=2,1), manufactured at the Centre for Polymer Chemistry PAN in Zabrze, Poland. The composite was made by addition of 15 wt.% short carbon fibres (CF): FT 300B Torayca (d=1,76 g/cm<sup>3</sup>,  $\sigma_r$ =3,2GPa, E=235GPa). Cylinders were made by injection at the temperature of 180°C.

The in vivo experiments were carried out on sample group of 30 New Zealand rabbits of different sexes and with weights ranging from 3500 to 4000g. All surgeries were performed at the Central Animal Farm of Silesian School of Medicine, with permission of Bioethics Commission. Implants were

30 królików nowozelandzkich różnej płci i wadze 3500-4000 g. Wszystkie zabiegi prowadzone były w Centralnej Zwierzętarzni Śląskiej Akademii Medycznej za zgodą Komisji Bioetycznej. Wszczepy wprowadzano w chirurgicznie przygotowane łożysko o średnicy 3,2 mm na bocznej powierzchni przynasady dalszej kości udowej. Okresy kontrolne wyznaczono na 1,2,3,6,12,24,48 tydzień od implantacji materiału. Obserwację mikroskopową granicy kość-implant wraz z analizą pierwiastków wykonano na mikroskopie scanningowym (SEM) z przystawką EDS, badania składu fazowego metodą spektroskopii w podczerwieni (FTIR), wytrzymałość wiązania kość implant określono metodą push-out na maszynie wytrzymałościowej Zwick 1435.

## Wyniki

Określony w poprzedniej pracy czas resorpcji polimeru w warunkach in vitro [9] może ulec zmianie w trakcie przebywania polimeru w środowisku organizmu żywego. Selektowna adsorpcja białek oraz różne warunki wynikające z miejsca implantacji (pH, naprężenia), mogą w dużym stopniu wpływać na te zmiany. W przypadku walców implantowanych do kości udowej królika czas resorpcji polimeru określono wstępnie na podstawie zdjęć mikroskopowych. Na zdjęciu otrzymanym po 2 tygodniach implantacji (RYS. 1a) czystego PGLA widoczne są już puste miejsca w implancie pozostawione przez zresorbowany polimer. Powierzchnia implantu jest jednak zwarta i ściśle przylega do tkanki kostnej. Analiza EDS wskazuje na obecność w otaczającej tkance kostnej tlenu i węgla pochodzących z resorpcji polimeru, natomiast w porach implantu obecna jest jedynie tkanka łączna (podwyższona zawartość tlenu i węgla oraz brak wapnia i fosforu). Zdjęcia mikroskopowe wraz z analizą EDS otrzymane dla preparatu po 6 tygodniach implantacji (RYS. 1b) pokazują, że proces resorpcji biegnie równocześnie z procesem narastania tkanki kostnej w wy-

introduced into surgically prepared placenta of diameter 3.2mm, on the side surface of metaphysis of distal femoral bone. The control periods were defined as 1,2,3,6,12,24,48 weeks after material implantation.

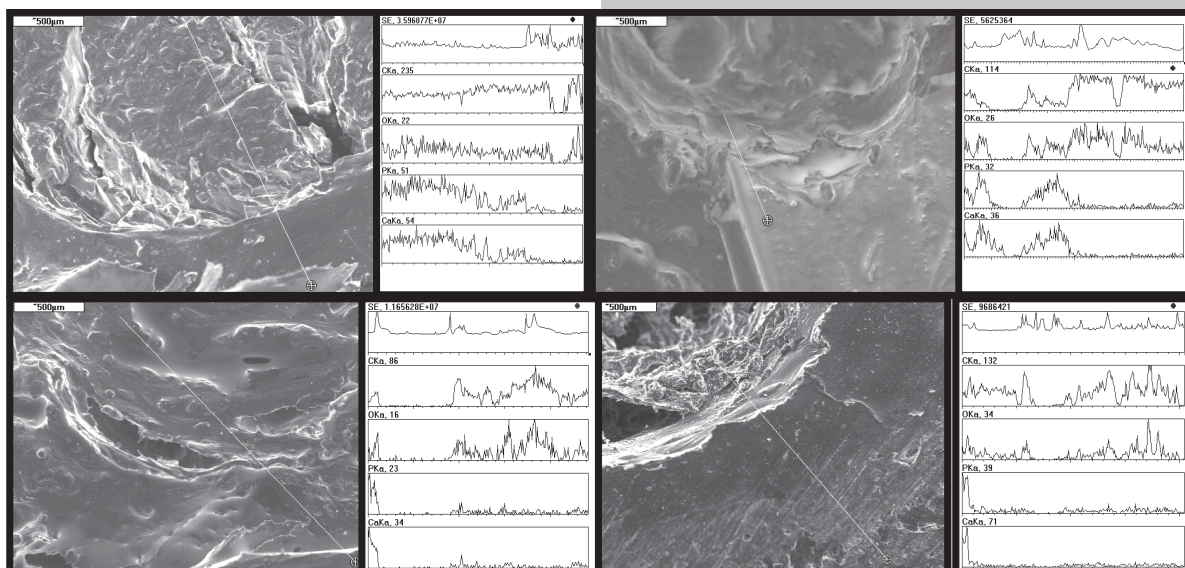
Microscopic observations of bone-implant border, together with elemental analysis, were performed using the scanning electron microscope equipped with EDS unit. Phase composition was determined using the infra-red spectroscopy method (FTIR), and strength of implant/bone bond was defined by "push-out" technique using Zwick 1435 universal testing machine

## Results

The polymer resorption time under in vitro conditions was determined in previous work [9], but it may vary during polymer stay in the life body environment. Selective protein adsorption and different conditions specific to the area of implantation (pH, stresses), may affect these variations significantly.

In the case of cylindrical sample implanted into rabbit's thigh bone, the resorption time of polymer was determined in a preliminary way based on microscopic photographs. The picture obtained after two weeks of implantation (FIG. 1a) of pure PGLA, shows empty areas in the implant left after resorption of the polymer.

However, the implant's surface is still compact and adheres tightly to the bone tissue. The EDS analysis indicates the presence of oxygen and carbon within the surrounding bone tissue, originating from polymer resorption, while in implant's pores there is only connective tissue present (increased content of oxygen, carbon, and lack of calcium and phosphorus). The photomicrographs together with EDS analysis obtained after 6 weeks implantation (FIG. 1b) indicate that resorption process goes in parallel with the process of growing of bone tissue. As the result, the bone overgrows the

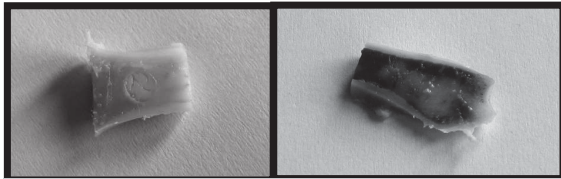


RYS. 1. Mikrofotografie i analiza EDS wzdłuż linii przekrojów implantów PGLA w kości udowej królika: a) po 2, b) po 6, c) po 12, d) po 48 tygodniach implantacji.

FIG. 1. Photomicrographs and EDS analyses along PGLA implant cross-sections within rabbit thigh bone: a) after 2, b) after 6, c) after 12, d) after 48 weeks of implantation.

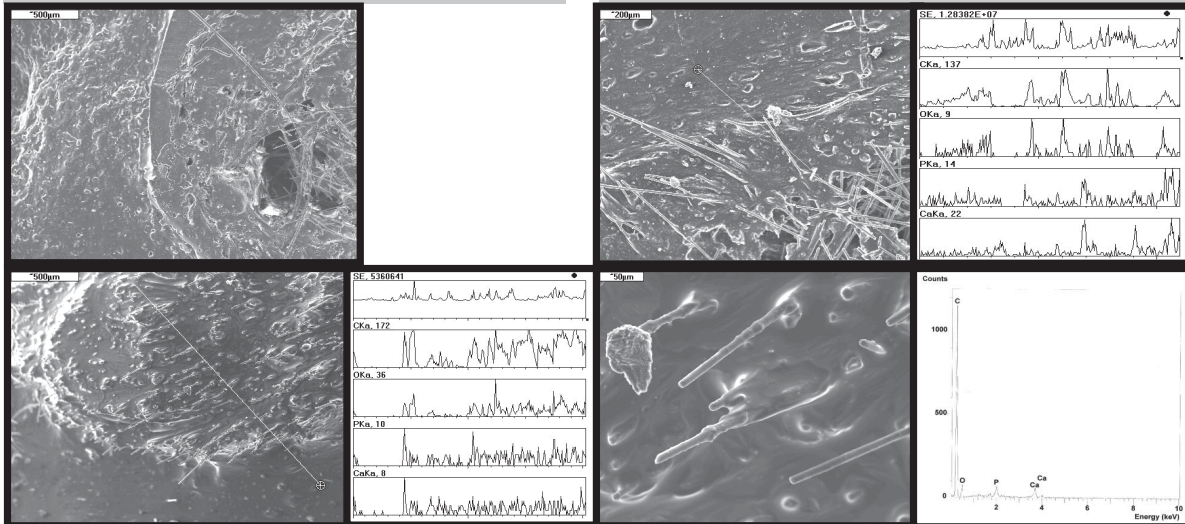
implant and the border between these phases becomes invisible. The EDS analysis of preparations after 12 and 48 weeks (FIG. 1c,d) points at traces of calcium and phosphorus ions, while significant contribution of connective tissue is still remarkable. High oxygen and carbon content may also result from the presence of bone marrow around the implant. After 48 weeks of implantation, the polymer area becomes completely replaced by the connective tissue. The macrographs confirm the above conclusions





**RYS. 2. Fotografie implantów PGLA w kości udowej królika: a) po 12, b) 48 tygodniach implantacji.**

**FIG. 2. The photographs of PGLA implant within rabbit thigh bone: a) after 12, b) after 48 weeks of implantation.**



**RYS. 3. Mikrofotografie i analiza EDS wzdłuż linii przekrojów implantów PGLA+CF w kości udowej królika: a) po 12, b) po 24, c) po 48 tygodniach implantacji, d) po 48 tygodniach implantacji (przy większym powiększeniu).**

**FIG. 3. Photomicrographs and EDS analyses along the cross-sections of PGLA+CF implants in rabbit thigh bone: a) after 12, b) after 24, c) after 48 weeks of implantation, d) after 48 weeks of implantation (close-up).**

niku czego kość zaczyna przepłatać się z implantem a granica między nimi staje się niezauważalna. Analiza EDS preparatów po 12 i 48 tygodniach implantacji (RYS. 1c,d) wskazuje na śladowe ilości jonów wapnia i fosforu, natomiast nadal widoczny jest duży udział tkanki łącznej. Wysoka zawartość tlenu i węgla może być również wynikiem obecności szpiku kostnego wokół implantu. Po 48 tygodniu implantacji miejsce po polimerze zostało całkowicie zastąpione przez tkankę łączną.

Fotografie w skali makro potwierdzają powyższe wnioski (RYS. 2a,b). Po 12 tygodniach implantacji spękany implant wciąż wypełnia kanał wszczepu, natomiast po 48 tygodniach w miejscu wszczepu widoczne jest jasna tkanka rozprzerstreniona w szpiku.

W przypadku implantów kompozytowych z włóknem węglowym proces resorpcji polimeru biegnie intensywnie dopiero między 12 a 24 tygodniem implantacji. Wskazują na to obrazy mikroskopowe, gdzie w przypadku preparatu po 12 tygodniach przebywania w organizmie biologicznym włókna węglowe są jeszcze w dużym stopniu ukryte w polimerowej osnowie, a miejscami widoczne są pory pozosta-

(RYS. 2a,b). After 12 weeks of implantation, the cracked implant fills the implantation canal, whereas after 48 weeks, bright tissue developed within the marrow can be seen in place of the implant.

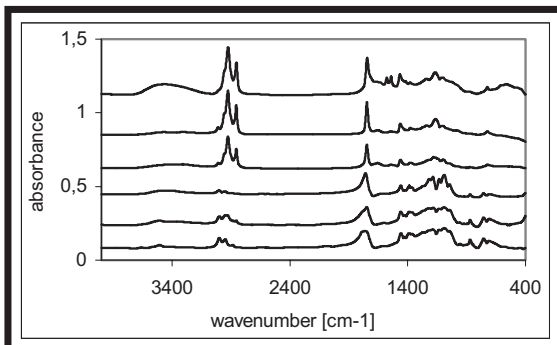
In the case of composite implants containing carbon fibre, the polymer resorption process becomes intensive only between the 12th and 24th week of implantation. This is confirmed by the photomicrographs, where in the case of preparation after 12 weeks of staying within the biological body, carbon fibres are mostly hidden within the polymer matrix, and only rarely some pores left by the resorbed polymer can be seen (FIG. 3a). On the other hand, the photomicrograph obtained 24 weeks past the implantation (FIG. 3b), the polymer is virtually invisible, carbon fibres become fully

disengaged, and bone tissue (EDS analysis) starts to grow into empty spaces among them. Large part of implant enters the bone marrow, therefore the EDS analysis proves that the tissue is rich in oxygen and carbon. The marrow-implant border is dominantly made of connective tissue, which is confirmed by increased oxygen and carbon content. The photomicrograph of preparation after a year long incubation (FIG. 3c) shows carbon fibres interweaved by bone tissue, although the latter is still rich in oxygen. The process of bone tissue growth initiates at the exposed fibre surfaces, which is shown by FIG. 3d, where the secretion agglomerates on fibres are rich in calcium and phosphorus (EDS point analysis). Carbon fibres, by initiating the ingrowth of bone tissue, allow for its growth in the entire volume of the material, as opposed to pure PGLA material, where the bone tissue grows gradually starting from the bone-implant border.

The activation of intensive bone tissue formation process around the implant is the characteristic property of implants containing carbon fibres. The picture of preparation after 3 weeks of implantation (FIG. 4a) already shows the bright strip of bone tissue surrounding the implant and crossing the marrow canal. Such phenomenon was not observed in the case of pure polymer. After 48 weeks of implantation carbon fibres become spread within the interweaving tissue, losing their regular cylindrical shape (FIG. 4b).

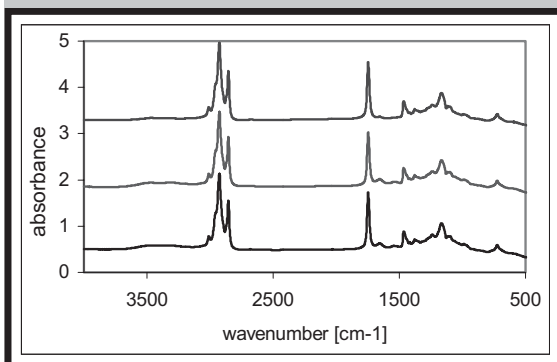
The infra-red FTIR spectra also allow to follow the polymer degradation process and the replacement of implant by the bone tissue. These spectra were obtained for implant surfaces directly contacting the bone tissue. In the case of PGLA+CF composite (FIG. 5), weak gradual polymer resorption occurs until the 12th week, which is confirmed by the changes of intensity of bands originating from CH<sub>2</sub>

wione przez zresorbowany polimer (RYS.3a). Natomiast na mikrofotografii otrzymanej po 24 tygodniach implantacji (Rys.3b) polimer jest już niezauważalny, włókna węglowe są całkowicie uwolnione, a w puste przestrzenie między nimi zaczyna rosnąć tkanka kostna (analiza EDS). Implant w dużym stopniu znajduje się w szpiku kostnym dlatego analiza EDS wykazała, że tkanka bogata jest w tlen i węgiel. Granica szpik - implant to przede wszystkim tkanka łączna, o czym świadczy zwiększona zawartość tlenu i węgla. Na mikrofotografii preparatu po rocznej inkubacji (RYS.3c) włókna węglowe są już całkowicie przerosnięte tkanką kostną, choć jest ona jeszcze bogata w tlen. Proces narastania tkanki kostnej rozpoczyna się na odsłoniętych powierzchniach włókien, co pokazuje Rys.3d, gdzie tworzące się skupiska wydzielań na włóknach bogate są w wapń i fosfor (analiza punktowa EDS). Włókna węglowe inicjując narastanie tkanki kostnej umożliwiają jej wzrost w całej objętości materiału, w przeciwieństwie do czystego PGLA, gdzie tkanka kostna narasta stopniowo od granicy kość-implant. Charakterystyczną właściwością implantów z włóknem węglowym jest aktywowanie procesu wzmożonego tworzenia tkanki kostnej wokół implantu. Na zdjęciu preparatu po 3 tygodniach implantacji (Rys.4a) już widoczny jest jasny pas tkanki kostnej otaczający implant i biegnący w poprzek kanału szpikowego. Zjawisko to nie było widoczne w przypadku czystego polimeru. Po 48 tygodniach implantacji nie



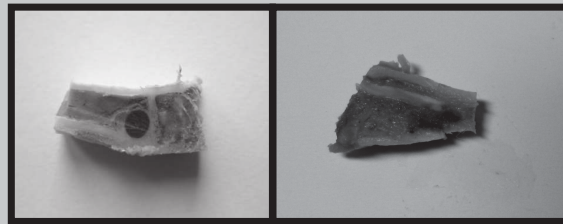
RYS. 5. Widmo FTIR implantów PGLA+CF: 1-PGLA+CF przed implantacją, 2-PGLA+CF po 6, 3-po 12, 4-po 24, 5-48 tygodniach implantacji, 6-kość uda.

FIG. 5. The FTIR spectra for PGLA+CF implants in thigh bone: 1-PGLA+CF before implantation, 2-PGLA+CF after 6, 3-after 12, 4-after 24, 5-after 48 weeks of implantation, 6- thigh bone.



RYS. 6. Widmo FTIR implantu PGLA+CF po 48 tygodniach implantacji: 1-środek implantu, 2-powierzchnia implantu, 3-tkanka przy implancie.

FIG. 6. The FTIR spectra of PGLA+CF implants after 48 weeks of implantation: 1-implant's centre, 2-implant's surface, 3-tissue close to implant.

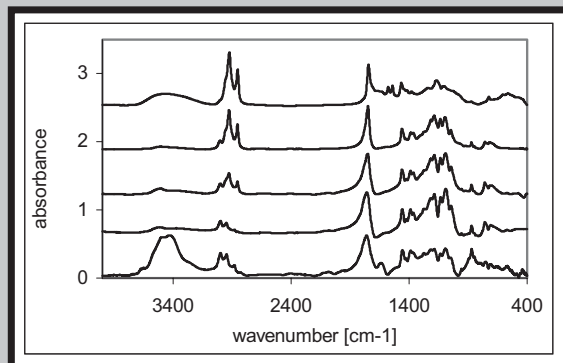


RYS. 4. Fotografie implantów PGLA+CF w kości udowej królika: a) po 3, b) po 48 tygodniach implantacji.

FIG. 4. The PGLA+CF implant photographs within the rabbit thigh bone: a) after 3, b) after 48 weeks of implantation.

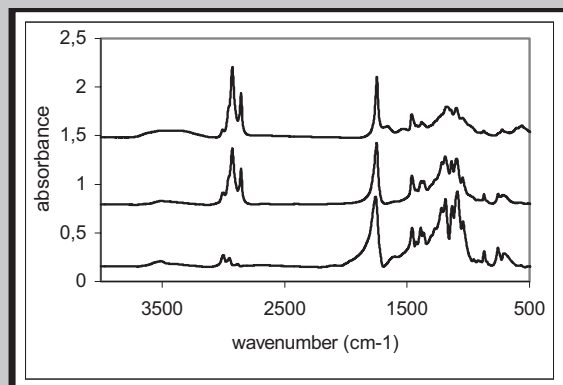
and CH3 groups. After 24 weeks the bands typical of bone tissue appear. This effect is visible not only at the bone-implant border, but also in the central part of the implant (FIG.6). In pure PGLA, after 1 week of implantation already (FIG.7), the reduction of intensity of bands related to CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> groups is clearly visible, and between the 3rd and 6th week the implant spectrum becomes similar to the spectrum of bone tissue (FIG.8).

The shear-strength tests of bone-implant border were performed using push-out method, and they confirm different resorption time of pure polymer and its composite with carbon fibres. The shear-strength decrease related to polymer



RYS. 7. Widmo FTIR implantów PGLA: 1-PGLA przed implantacją, 2-PGLA po 1, 3-po 3, 4-po 6 tygodniach implantacji, 5-kość uda.

FIG. 7. The FTIR spectra for PGLA implants: 1-PGLA before implantation, 2-PGLA after 1, 3- after 3, 4-after 6 weeks of implantation, 5-thigh bone.



RYS. 8. Widmo FTIR implantu PGLA po 6 tygodniach implantacji: 1-środek implantu, 2-powierzchnia implantu, 3-tkanka przy implancie.

FIG. 8. The FTIR spectra of PGLA implant after 6 weeks of implantation: 1-implant's centre, 2-implant's surface, 3-tissue near implant.

włókna węglowe rozprzestrzeniły się w przerastającej je tkance tracąc regularny kształt walca (RYS.4b).

Proces degradacji polimeru oraz zastępowania implantu tkanką kostną pozwalają również śledzić widma otrzymane metodą spektroskopii w podczerwieni - FTIR. Widma te uzyskane są dla powierzchni implantu bezpośrednio stykającej się z tkanką kostną. W przypadku kompozytu PGLA+CF (RYS.5), do 12 tygodnia następuje stopniowa resorpcja polimeru, co potwierdzają zmiany intensywności pasm pochodzących od grup  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ . Po 24 tygodniach pojawiają się pasma charakterystyczne dla tkanki kostnej. Efekt ten widoczny jest nie tylko na styku implant-kość, ale także w środkowej części implantu (RYS.6).

Dla czystego PGLA już po 1 tygodniu implantacji (RYS.7) wyraźnie widoczne jest zmniejszenie intensywności pasm związanych z grupami  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , a między 3 a 6 tygodniem widmo implantu coraz bardziej zbliża się do widma tkanki kostnej (RYS.8).

Badania wytrzymałości na ścinanie granicy kość-implant przeprowadzone metodą push-out potwierdzają zróżnicowany czas resorpcji czystego polimeru i jego kompozytu z włóknami węglowymi. Związany z resorpcją polimeru spadek wytrzymałości na ścinanie oraz następujący po nim wzrost tej wytrzymałości, związany z procesem przerastania implantu tkanką kostną występuje w krótszym czasie w przypadku czystego polimeru (TAB.1). W przypadku czystego polimeru największa wartość wytrzymałości na ścinanie granicy kość-implant przypada na 6 tydzień implantacji, dla którego zdjęcia SEM pokazywały implant z porami przerośniętymi tkanką. Następujący po tym okresie spadek wytrzymałości granicy może być związany z utratą ciągłości implantu oraz z faktem, że tkanką przerastającą implant jest miękka tkanka łączna. W przypadku kompozytu natomiast, wytrzymałość po przerośnięciu włókien wyraźnie wzrosła prawdopodobnie w wyniku omówionego wyżej wzmożonego tworzenia tkanki kostnej w okolicach wszczepu węglowego.

## Wnioski

Czas resorpcji określony w warunkach in vitro ulega zmianie w wyniku przebywania polimeru w środowisku organizmu żywego. Zmiana ta może być w dużej mierze wywołana selektywną adsorpcją białek oraz różnymi warunkami miejsca implantacji (pH, naprężenia). W badaniach in vivo, przy zastosowaniu implantu PGLA proces resorpcji rozpoczyna się wcześniej i biegnie równocześnie z procesem narastania tkanki kostnej. Tkanka ta narasta stopniowo od granicy kość-implant. W tworzącej się tkance dominuje przede wszystkim tkanka łączna. W przypadku kompozytu PGLA+CF możliwy jest w początkowym etapie proces resorpcji polimeru na powierzchni implantu i przerastanie odsłoniętych na powierzchni włókien tkanką. W dalszej kolejności proces resorpcji zaczyna obejmować również środek implantu. Tworzenie tkanki kostnej rozpoczyna się na powierzchni włókien w całej objętości materiału. Dodatkowo włókna węglowe inicjują proces wzmożonego tworzenia tkanki kostnej wokół implantu.

## Podziękowania

Niniejsza praca stanowi część projektu badawczego: PBZ-KBN-082/T08/2002/26, finansowanego przez Ministra Nauki i Informatyzacji

tydzień implantacji week of implantation	wytrzymałość dla implantu PGLAS+CF strength for implant PGLAS+CF ó [MPa]	wytrzymałość dla implantu PGLA strength for implant PGLA ó [MPa]
1	0,82	1,46
2	2,88	1,81
3	4,63	0,26
12	0,51	3,45
24	2,94	0,23
48	8,17	0,12

**TABELA 1. Wytrzymałość wiązania kość-implant w funkcji czasu implantacji, określona na podstawie testu push-out.**

**TABLE 1: Strength of bone-implant bond as a function of implantation time, determined on the basis of push-out test.**

resorption, followed by increase of this strength due to bone tissue interweaving, occurs during shorter period in the case of pure polymer (TABLE1). For pure polymer the highest shear-strength value appears during the 6th week of implantation, for which the SEM micrographs showed implant with pores overgrown with tissue. The shear-strength decrease occurring after this period may be related to loss of implant's continuity, together with the fact that the tissue interweaving the implant is dominantly made of soft connective tissue. In the case of composite, the strength after fibre interweaving increased significantly, probably as a result of above discussed intensive bone tissue formation at the proximity of carbonaceous implant.

## Conclusions

The time of resorption determined under in vitro conditions changes when the polymer remains in the living body environment. This change may be caused, to a large extent, by selective adsorption of proteins and different conditions in the area of implantation (pH, stresses). During the in vivo examination using pure PGLA implant, the resorption process starts earlier and it continues simultaneously with bone tissue growth process. This growth of tissue gradually starts from the bone-implant border, and the connective tissue dominates the volume of tissue being formed. In the case of PGLA+CF composite the processes of polymer resorption on implant surface, together with overgrowing of tissue with exposed fibre surfaces, are both likely to occur within the initial stages. In the following stages the resorption process spreads into the implant's interior. Additionally, carbon fibres initiate intensive formation of bone tissue around the implant.

## Acknowledgements

This work was carried out as part of research project: PBZ-KBN-082/T08/2002/26, financed by the Minister of Science and Information Society Technologies.



- [1] Chłopek J., Kmita G.: Non-metallic composite materials for bone surgery, *Engineering Transaction* (2003), vol. 51 iss. 2-3:307-323.
- [2] An Y.H., Woolf S.K., Friedman R.J.: Pre-clinical in vivo evaluation of orthopaedic bioabsorbable devices, *Biomaterials* (2000), 21:2635-52.
- [3] Seal B.L., Otero T.C., Panitch A.: Polymeric biomaterials for tissue and organ regeneration, *Mat.Sci.Eng.R.* (2001), 34:147-230.
- [4] Chłopek J., Pamuła E., Błażewicz M., Makinen K.: Composite materials from a new biodegradable glycolide-lactide copolymer for medical applications, *Inżynieria Biomateriałów* (2000), R.3 nr 12:23-28.
- [5] Pitt C.G., Gratzel M.M., Kimmel G.L., Surles J., Schindler A.: Aliphatic polyesters. 2. The degradation of poly(DL-lactide), poly( $\epsilon$ -caprolactone) and the copolymers in vivo, *Biomaterials* (1981), 2:215-20.

## WPŁYW WARSTW POŚREDNICH $\text{SiO}_2$ I $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ NA PRZYCZEPNOŚĆ STOP TYTANU Ti6Al4V-PORCELANA DENTYSTYCZNA

JAROSŁAW BIENIAŚ\*, BARBARA SUROWSKA\*,  
MARIUSZ WALCZAK\*, ANNA STOCH\*\*, HALINA MATRASZEK\*\*\*

\*KATEDRA INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, POLITECHNIKA LUBELSKA, LUBLIN

\*\*WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI, AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW

\*\*\*KATEDRA PROTETYKI STOMATOLOGICZNEJ, COLLEGIUM MEDICUM, UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI, KRAKÓW

[*Inżynieria Biomateriałów*, 47-53,(2005),202-204]

### Wprowadzenie

W ostatnich latach w zakresie biomateriałów stomatologicznych prowadzone są intensywne prace badawcze związane z kształtowaniem warstwy wierzchniej implantu m.in. poprzez wytworzenie warstw pośrednich pomiędzy metalem bazowym a porcelaną dentystyczną o korzystnych właściwościach chemicznych i fizycznych. Wynika to głównie z odnotowywanej, niewystarczającej przyczepności powłoki porcelanowej do metalu bazowego, głównie tytanu i jego stopów [1,2].

Coraz szersze zastosowanie znajdują bioceramiczne powłoki  $\text{SiO}_2$  i  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  wytwarzane metodą zol-żel, odznaczające się szeregiem zalet tj.: możliwość wytwarzania powłok jedno jak i wieloskładnikowych oraz wielowarstwowych, niska grubość, wysoka homogeniczność struktury, a także stabilność chemiczna i mechaniczna [3,4].

W pracy przedstawiono wyniki badań przyczepności układu: stop Ti6Al4V-niskotopliwa porcelana dentystyczna z zastosowaniem warstw pośrednich  $\text{SiO}_2$  i  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  wytworzonych metodą zol-żel.

### Materiał i metody

Badania przyczepności przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 9693 metodą trzypunktowego zginania. Do badań jako metal bazowy wykorzystano stop Ti6Al4VELI (ASTM-grade 5) o wymiarach  $25 \times 3 \times 0.5$  mm. Na powierzchni stopu wytworzono warstwy pośrednie  $\text{SiO}_2$  oraz  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

- [6] Rizzi S.C., Heath D.J., Coobes A.G., Bock N., Textor M., Downes S.: Biodegradable polymer/hydroxyapatite composites: surface analysis and initial attachment of human osteoblast, *J.Bio-med.Mater.Res.* (2001), 55:475-86.
- [7] Furukawa T., Matsusue Y., Yasunaga T., Shikunami Y., Okuno M., Nakamura T.: Biodegradation behaviour of ultra-high-strength hydroxyapatite/poly(L-lactide) composite rods for internal fixation of bone fractures, *Biomaterials* (2000), 21:889-98.
- [8] Błażewicz M.: Carbon materials in the treatment of soft and hard tissue injuries, *European Cells and Materials* (2001), 2:21-29.
- [9] J.Chłopek, A.Morawska, L.Umańska, C.Paluszkiwicz: Badanie procesu degradacji kompozytów z polimerów resorbowalnych w warunkach in vitro, *Inżynieria Biomateriałów* (2004), Nr38-42:132-136.

## THE INFLUENCE OF $\text{SiO}_2$ AND $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ INTERMEDIATE COATINGS ON ADHESION OF Ti6Al4V TITANIUM ALLOY - DENTAL PORCELAIN

JAROSŁAW BIENIAŚ\*, BARBARA SUROWSKA\*,  
MARIUSZ WALCZAK\*, ANNA STOCH\*\*, HALINA MATRASZEK\*\*\*

\*DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE, LUBLIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, LUBLIN

\*\*FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS, UNIVERSITY OF MINING AND METALLURGY, KRAKÓW

\*\*\*DEPARTMENT OF ESTABLISHMENT OF DENTAL PROSTHETICS, COLLEGIUM MEDICUM, JAGIELLONIAN UNIVERSITY, KRAKÓW

[*Engineering of Biomaterials*, 47-53,(2005),202-204]

### Introduction

In the recent years, within the range of dentistry biomaterials intensive study is being conducted on the modification of surface layer of implants including production by intermediate coatings with advantageous chemical and physical properties between substrate metals and dental porcelain. This arises mainly from the observed insufficient adhesion of porcelain coating to substrate metal particularly of titanium and titanium alloys [1,2].

At present,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  bioceramic coatings produced by sol-gel method find wide application. These intermediate coatings are characterised by the possibility to manufacture both mono- and multicomponents also multilayers, low thickness, high homogeneity, and mechanical and chemical stability [3,4].

The aim of this work is to present a study of adhesion of: Ti6Al4V alloy-low-fusing dental porcelain with the use of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  intermediate coatings produced by sol-gel method.

### Material and method

The adhesion tests according to PN-EN ISO 9693 standards three-point bending test were investigated. Titanium Ti6Al4VELI alloy (ASTM-grade 5) was used. The  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  intermediate coatings on the surface of alloy (samples  $25 \times 3 \times 0.5$  mm) by sol-gel method were manufactured. Next, in the middle part of samples ( $8 \times 3 \times 1$  mm) Triceram