

RYS. 2. Ocena wzrostu komórek śródbłonna na protezach naczyniowych związanych z gentamycyną.

FIG. 2. Evaluation of endothelial cells growth on vascular prostheses with immobilized gentamicin.

ilością komórek zasiedlających protezy kontrolne (RYS.2). Stwierdzono więc, że modyfikacja chemiczna protez gel-PET podczas immobilizacji antybiotyku nie wpływa toksycznie na wzrost komórek śródbłonna.

Reasumując: immobilizacja kowalencyjna gentamycyny na powierzchni protez naczyniowych doprowadziła do uzyskania stabilnej ochrony antybakteryjnej biomateriału ze względu na utrzymanie antybiotyku na powierzchni w odpowiednim stężeniu przez długi czas.

szczep/proteza strain/prosthesis		% OD _{550nm} oznaczany w dniu: % OD _{550nm} measured at day:				
		7	14	21	28	30
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	PK PG	100 0	182 0	191 0	295 0	332 0
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853	PK PG	100 0	200 0	286 0	280 0	280 0
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	PK PG	100 0	190 0	180 0	280 0	290 0

TABELA III. Ocena wzrostu bakterii w obecności protez: kontrolnych (PK) i zawierających związaną gentamycynę (PG). Protezy zakażano co 7 dni świeżą dawką inokulum bakterii (1x 10⁶ cfu/ml).

TABLE III Estimation of bacterial growth by OD 550 nm measurement in presence of control (CP) and gentamicin -bound (GP) prostheses. Fresh bacterial cells (1x 10⁶ cfu/ml) were added to the medium with prosthesis every 7 days.

MODYFIKACJA POLIETYLENU O WYSOKIEJ GĘSTOŚCI HOMO I KOPOLIMEREM KWASU ASPARAGINOWEGO

JOLANTA POLACZEK, EWA DZIKI, MAŁGORZATA WAŚ, JAN PIELICHOWSKI,

SAMODZIELNA KATEDRA CHEMII I TECHNOLOGII TWORZYW SZTUCZNYCH,
POLITECHNIKA KRAKOWSKA
UL. WARSZAWSKA 24, 31 -155 KRAKÓW

Streszczenie

W pracy przedstawiono kompozyty polietylen - poli(kwas asparaginowy) oraz wyniki badań fizyko - mechanicznych i analizę tych właściwości po znużeniu w płynie imitującym działanie płynów ustrojowych

Słowa kluczowe: poli(kwas asparaginowy), polietylen, właściwości fizyko - mechaniczne.

[*Inżynieria Biomateriałów*, 38-43, (2004), 99-102]

Wprowadzenie

Polietylen o wysokiej gęstości (HD PE), obok innych tworzyw termoplastycznych tj. polilaktyd (PL), polisulfon (PS), jest podstawowym materiałem polimerowym stosowanym

MODIFICATION OF HD POLYETHYLENE USING HOMO AND COPOLYMER OF POLY(ASPARTIC ACID)

JOLANTA POLACZEK, EWA DZIKI, MAŁGORZATA WAŚ, JAN PIELICHOWSKI,

DEPARTMENT OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF POLYMERS,
CRACOW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
UL. WARSZAWSKA 24, 31 -155 KRAKÓW

Abstract

This paper presents polyethylene - poly(aspartic acid) composites and its physico - mechanical properties after exposure to model liquid, imitating the effect of body fluids.

Key words: poly(aspartic acid), polyethylene, physico - mechanical properties.

[*Engineering of Biomaterials*, 38-43, (2004), 99-102]

Introduction

High density polyethylene HDPE, like polylactide (PL) and polysulphone (PS) is a thermoplastic material used to manufacture orthopedic implants, especially pelvic joints, where the material is exposed to high load. Its advantage is high mechanical durability, good biological toleration, biodegradability resistance and low price [1, 2]. Unfortunately, there are also some disadvantages which appear after long time exploitation in a human body, such as excessively fast

do otrzymywania implantów twardych, głównie endoprotez stawów biodrowych, gdzie materiał poddawany jest dużym obciążeniami. Do jego zalet zalicza się wysoką wytrzymałość mechaniczną, dobrą tolerancję biologiczną jako materiału wszczepiennego, odporność na biodegradację oraz niską cenę. Jednak, obok swych niewątpliwych zalet polimer ten posiada również wady, które ujawniają się dopiero w czasie dłuższej eksploatacji wszczepu. Główną wadą polietylenu jest zbyt szybkie zużycie panewki, złuszczenie lub rozwarstwianie powierzchni nośnej, podatność na pękanie, złamanie i rozkawałkowanie panewek oraz niekorzystne oddziaływanie produktów zużycia (mikrodobin) na organizm ludzki. Należy jednak podkreślić, że mimo licznych poszukiwań nie znaleziono dotąd materiału o bardziej korzystnych właściwościach mechanicznych i biologicznych, toteż polietylen służy nadal jako podstawowy materiał endoprotez stawów biodrowych.

Obecne badania prowadzone są w kierunku otrzymania biokompozytów, czyli materiałów składających się z fazy inertej i bioaktywnej, która to faza zapewni stabilizację i akceptację implantu po wszczepieniu i tym samym przyspieszy wyleczenie. Spodziewamy się, że polimerem, stanowiącym fazę bioaktywną, może być poli(kwas asparaginowy) (PKA), który ze względu na nietoksyczność oraz zdolność do biodegradacji z utworzeniem aminokwasów coraz mocniej ugruntowuje swoją pozycję na rynku medycznym. PKA jest ponadto polimerem o wysokiej odporności termicznej (do 300°C), można go zatem będzie bezpiecznie zastosować jako modyfikator PE HD. Pierwsze wyniki pokazują, że dodatek polikwasu poprawia właściwości wytrzymałościowe oraz trybologiczne implantów.

Materiały i metody badań.

- Polietylen wysokiej gęstości - producent Slovnaft, Słowacja
- Wtryskarka ślimakowa typ M/250 Firmy "ARBURG" Niemcy, (ciśnienie 1458 barów, temperatury procesu od 170 do 200°C).

Badano następujące właściwości fizykomechaniczne modyfikowanego PE - HD:

- Twardość, metodą Rockwella, według normy PN - 93/C - 89030/02, na aparacie Hardness Tester Zwick 3106
- Ścieralność, według normy PN - 69/C - 89081 na aparacie Schopera typ APGi
- Cechy wytrzymałościowe przy statycznym rozciąganiu, według normy PN - 81/C - 89034, przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Zwick typ 1445.

Przeprowadzono modyfikację polietylenu o wysokiej gęstości stosując jako dodatki poli(kwas asparaginowy) (PKA) oraz poli(kwas asparaginowy - co - aminokapronowy) (KAK) w ilości 5 i 10 % masowych. Z tak przygotowanych kompozycji otrzymano kształtki do badań metodą formowania wtryskowego. Przeprowadzono badania fizyko-mechaniczne otrzymanych wioseł. Wyniki badań przedstawiono w TABLE 1.

Jak wynika z przeprowadzonych badań, wszystkie modyfikowane próbki cechują się podwyższoną twardością i odpornością na ścieranie oraz niewielkim spadkiem właściwości wytrzymałościowych, rzędu 5% w stosunku do czystego polietylenu.

Degradacja modyfikowanego polietylenu

Ponieważ wiadomo, że poli(kwas asparaginowy) jest polimerem łatwo ulegającym degradacji, przeprowadzono badania próbek modyfikowanego PE HD w warunkach przyspieszonej degradacji. Próbki inkubowano w roztworze soli fizjologicznej, w temperaturze 70°C, w czasie 30 dni. Na-

wearing of an element, flaking off, separating of artificial endoprosthesis and harmful influence of tribologic products (microparticles of PE) on a human body. Despite wide research a material indicating better mechanical and biological properties has not been found yet and HD PE is still used as a main element of an artificial endoprosthesis [3].

Currently the research focuses on obtaining biocomposites, made of two parts- inert and bioactive. The bioactive part enables stabilization and acceptance of an artificial tissue after implantation and contributes to the treatment. It is expected that homo and copolymers of aspartic acid could be used as the bioactive part. Owing to its toxicity and biodegradability to amino acids, poly(aspartic acid) has already established its position in the field of medical engineering [4]. This polymer is characterized by high thermal stability (300°C) and could be safely used to modify HDPE. The first experiments have shown that addition of poly(aspartic acid) results in an improvement of mechanical and tribologic properties comparing to the pure PE.

Materials and methods

- High density polyethylene (HD PE) - SLOVNAT, Slovakia
 - Poly(aspartic acid) (PKA), poly(aspartic acid - co - e-aminokaproic acid) (KAK) - synthesized by own authors' method under microwave irradiation [5].
 - Injection machine type M/250 'ARBURG', Germany (pressure 1458 bar, temperature process 170 - 200°C).
- Physico - mechanical properties of modified HD PE were evaluated using following apparatus:
- Hardness (method of Rocquell), according to Polish Standard PN - 93/C - 89030/02 -Hardness Tester Zwick 3106.
 - Abrasion resistance according to Polish Standard PN - 69/C - 89081 - Shopper Type APGi.
 - Static tensile tests, according to Polish Standard PN - 81/C - 89034 - Zwick 1445.

Modifications of HD PE using PKA and KAK in amount of 5 and 10 mass % were carried out. The components were added into granulated polyethylene and this mixture was used to manufacture paddles by injection processing. The results of physico - mechanical analyses are shown in TABLE 1.

The experiments have indicated that all samples were characterised by increase of hardness and abrasion resistance and a small decrease of durability, about 5% comparing to pure polyethylene.

Degradation of modified polyethylene

As poly(aspartic acid) degrades easily, analyses of modified polyethylene samples under degradations condition were carried out. The samples were kept to physiological NaCl solution at 70°C for 30 days. After removing the extracts physico - mechanical analyses were performed. The results are shown in TABLE 2 and FIGURES 1 and 2.

In spite of that after 30 days of incubation hardness and abrasion resistance of analysed samples have decreased by their values were still higher than those of polyethylene without modifications. However, for some samples durability after incubation was better than before.

The pH measurements of physiological NaCl solution have indicated that after 48 hours of incubation the value of pH change from 6 to 3. During this time the most abundant degradation products, probable oligomers, were passed through into solution. Later, in the next 28 days the value of PH decreased much slower.

After 30 days in vitro tests mass loss of all samples was observed to occur higher for samples containing 5 and 10

Próbka Sample	Twardość Hardness [N/mm ²]	Ścieralność [mm ³ /m]	Wytrzymałość na rozciąganie Static tensile tests [MPa]	Moduł Younga [MPa]	Wydłużenie wzgl. przy maks. sile [%]
A Polietylen PE	11,10	2,19	21,74	1,14	10,40
B PE + 5% PKA	13,10	1,62	20,51	1,13	10,96
C PE + 10% PKA	15,06	2,09	19,11	1,11	10,49
D PE + 5% KAK	14,40	1,70	19,24	1,06	11,49
E PE + 10% KAK	12,91	1,42	19,77	0,96	10,96

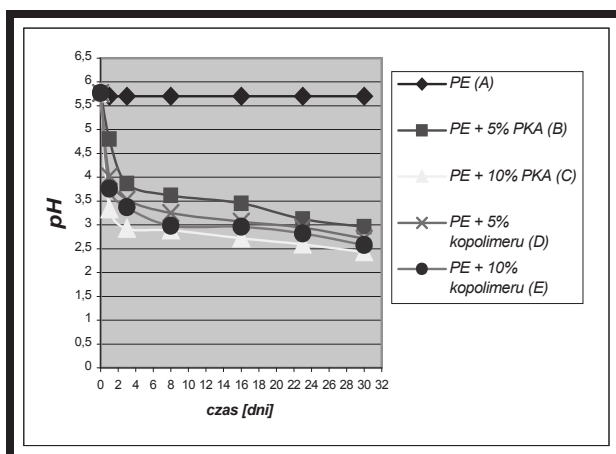
TABELA 1. Właściwości fizyko-mechaniczne PE-HD modyfikowanego PKA i KAK.
TABLE 1. Physico - mechanical properties of HD PE modified PKA and KAK.

stępnie powtórzono serię badań fizyko-mechanicznych oraz dokonano oceny stopnia degradacji za pomocą badań pH roztworów soli fizjologicznej w czasie inkubacji (według PN-89/C-04963) i ubytku masy próbek. Wyniki badań przedstawiono w TABELI 2 oraz na RYS. 1 i 2.

Pomimo, iż po 30 dniach inkubacji twardość i ścieralność badanych próbek zmalała, to jednak wartości te pozostały wyższe niż w przypadku polietylenu bez modyfikatorów. Natomiast właściwości wytrzymałościowe modyfikowanych próbek w niektórych przypadkach, uległy poprawie w porównaniu do wartości przed inkubacją.

Pomiar pH roztworów soli fizjologicznej wykazał, że po upływie 48 godzin pH uległo znacznemu obniżeniu z wartości pH=6 do pH=3. W tym czasie do roztworu wydzielilo się najwięcej produktów degradacji, prawdopodobnie oligomerów. Później, w ciągu następnych 28 dni wartości pH obniżyły się zaledwie o 0,5.

Po 30 dniach badania in vitro obserwowano spadek masy we wszystkich badanych próbkach, na skutek wydzielania się do roztworu produktów rozpadu bądź migracji modyfikatora do roztworu. Najwyższy ubytek masy nastąpił w przypadku próbek z 5% i 10% dodatkiem PKA.



RYS. 1. Zmiana wartości pH roztworów w czasie 30 dni inkubacji.
FIG. 1. Change of values pH of solutions after 30 days of incubation.

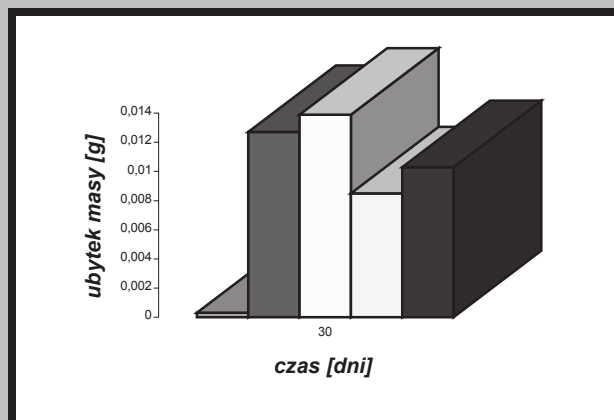
Próbka Sample	Twardość Hardness [N/mm ²]	Ścieralność [mm ³ /m]	Wytrzymałość na rozciąganie Static tensile tests [MPa]	Moduł Younga [MPa]	Wydłużenie wzgl. przy maks. sile [%]
A Polietylen PE	11,01	2,24	22,04	1,06	12,39
B PE + 5% PKA	12,42	1,83	22,38	1,00	10,94
C PE + 10% PKA	12,60	2,25	21,06	1,11	10,03
D PE + 5% KAK	12,13	1,83	21,89	0,84	11,32
E PE + 10% KAK	11,70	1,58	20,83	0,96	9,97

TABELA 2. Właściwości fizyko-mechaniczne PE-HD modyfikowanego PKA i KAK po 30 dniach inkubacji.
TABLE 2. Physico - mechanical properties of HD PE modified PKA and KAK after 30 days of incubation.

% of PKA was a results of mowing into solution of some decomposition products or migration of a modifying agent.

Conclusions

1. Polyethylene modified of PKA and KAK characterised by increase of physico - mechanical properties, especially hardness and abrasion resistance comparing to pure polyethylene. The highest value of hardness displays polyethylene containing PKA.
2. Durability increases (static tensile tests) or is still invariable (Young Modulus) after incubation. The biggest value of abrasion resistance was observed for polyethylene with PKA.
3. Under in vitro conditions degradation of modification agent and migration of its products into physiological NaCl solution, as evaluated changes of pH values and mass loss of samples, were observed.
4. For the research performed it can be calculated that, the best prognosis for potential material of implantation purposes shows polyethylene with 5% of PKA. It can be expected, that poly(aspartic acid) may find application in treatments



RYS. 2. Ubytek masy próbek po 30 dniowej inkubacji w 0,9 % roztworze NaCl.
FIG. 2. Mass loss of samples after 30 days incubation into 0,9% NaCl.

1. Polietylen modyfikowany PKA oraz KAK wykazuje poprawę właściwości fizyko-mechanicznych, w szczególności twardości oraz odporności na ścieranie w stosunku do czystego polietylenu i utrzymuje tę zależność po 30 dniach inkubacji. Najwyższą twardość wykazuje polietylen z 5 % i 10 % dodatkiem PKA.
2. Właściwości wytrzymałościowe ulegają poprawie (wytrzymałość na rozciąganie) lub pozostają niezmienione (Moduł Younga) po inkubacji, przy czym najwyższą wartość wydłużenia względnego przy zerwaniu zaobserwowano dla polietylenu z 5 % dodatkiem PKA.
3. W warunkach in vitro zachodzi degradacja modyfikatora i równocześnie migracja produktów degradacji do roztworu soli fizjologicznej, o czym świadczą zmiana pH roztworów oraz ubytek masy próbek.
4. W świetle przeprowadzonych badań, najlepsze rokowania na potencjalny materiał implantacyjny wykazuje polietylen z 5 % dodatkiem PKA. Spodziewamy się, że poli(kwas asparaginowy) może być materiałem, który rozwiąże niektóre problemy endoprotezoplastyki, tj. nadmierne zużycie materiału implantacyjnego oraz niekorzystne reakcje biologiczne wokół wszczepionych endoprotez.

ODPORNOŚĆ NA ZUŻYCIE NARZĘDZI MEDYCZNYCH

GIERZYŃSKA-DOLNA M.*, ADAMUS J.*,
SZYPROWSKI J.***, SOBOCIŃSKI M.*

*POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA

**WOJEWÓDZKI SZPITAL SPECJALISTYCZNY W CZĘSTOCHOWIE

Streszczenie

W pracy omówiono podział narzędzi ze względu na różne kryteria. Podano przykłady zużycia narzędzi stosowanych do implantacji endoprotez. Omówiono wyniki badań tarciowo-zużyciowych par tarcznych: "metal-kość", "polietylen kość"

Słowa kluczowe: narzędzia chirurgiczne, zużycie, obróbka powierzchniowa
[Inżynieria Biomateriałów, 38-43, (2004), 102-106]

Wprowadzenie

Wzrost ilości wykonywanych zabiegów implantacji różnego typu endoprotez, jak też stosunkowo duża ilość wykonywanych zabiegów zespolenia kostnych wiąże się z koniecznością posiadania odpowiedniego instrumentarium chirurgicznego. Wysokie wymagania stawiane narzędziom chirurgicznym są powodem tego, iż produkcją tych narzędzi zajmują się obecnie wysoko wyspecjalizowane firmy. Należy podkreślić, iż im bardziej złożony zabieg tym bardziej rozbudowane i kosztowne jest instrumentarium. Jeżeli chodzi o implantację endoprotez, to do każdego rodzaju implantu dostosowane jest instrumentarium chirurgiczne, przydatne do określonej techniki operacyjnej. Narzędzia chirurgiczne można podzielić ze względu na kilka kryteriów [1]. Ze względu na przeznaczenie można wyróżnić narzędzia:

- anatomiczne (do wykonywania sekcji zwłok),

by lowering both abrasion and, due its biocompatibility, harmful bioreactions at the endoprothesis outer layer.

Piśmiennictwo References

- [1] Dzik A.: Mechanical damages of polyethylene acetabulum-complication of hip cement prosthesioplasty. Kwart. Ortop., 2001, 3.
- [2] Otfinowski J., Kowal J.: Changing hardness of polyethylene in acetabular cups of hip joint prostheses. Inż. Biomat., 2003, nr 26-29.
- [3] Gierzyńska-Dolna M.: Trybologiczne aspekty doboru materiałów na elementy trące endoprotez. Inż. Biomat., 2002, nr 23, 24, 25.
- [4] Pielichowski J., Dzik E., Polaczek J.: Poli(kwas asparaginowy) jako biomateriał. Synteza i właściwości fizyczne. Inż. Biomat. 2003, nr 26-29.
- [5] Polaczek J., Pielichowski J., Dzik E.: Synteza poli(kwasu asparaginowego) - polimeru stosowanego w inżynierii biomedycznej. Inż. Biomat., 2003, nr 26-29.

WEAR RESISTANCE OF THE MEDICAL TOOLS

GIERZYŃSKA-DOLNA M.*, ADAMUS J.*,
SZYPROWSKI J.***, SOBOCIŃSKI M.*

*POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA

**WOJEWÓDZKI SZPITAL SPECJALISTYCZNY W CZĘSTOCHOWIE

Abstract

In the paper division of surgical tools according to the different criterions were discussed. Some examples of tool wear used for endoprosthesis implantation were shown. Results of the frictional and wear tests for frictional pairs: "metal-bone" and "polyethylene-bone" were given.

Keywords: surgical tools, wear, surface treatment
[Engineering of Biomaterials, 38-43, (2004), 102-106]

Introduction

Both an increase in the amount of endoprostheses reimplantation and high amount of the bone connections involve necessity of having the proper surgical instrumentarium. High requirements placed for surgical instrumentarium are the reason why only highly specialized firms deal with their production. It is necessary to emphasise that the more complicated operation is the more complex and expensive tools are applied. As regards endoprostheses implantation surgical instrumentarium must be adjusted to the implant kind and specific operation techniques. Surgical tools can be divided regarding the following criterions [1]:

1. regarding their application we can distinguish:
 - anatomic tools (for autopsies),
 - universal tools,
 - specialist tools (orthopaedic, cardiosurgical, gynaecologi-