

Piśmiennictwo

- [1] H. Crystal, L.H. Finkel, Computational Approaches to Neurological Disease, The Whitaker Foundation, Office of Naval Research N00014-93-10861, (1997), [232].
- [2] Petrides, M. in Handbook of Neuropsychology, Vol 3; , eds. Boller F, Grafman J (Elsevier Science Publishers, Amsterdam,) p. 75, (1975)
- [3] Adams RA and Victor M. Principles of Neurology. NY; McGraw Hill, (1993).
- [4] J. Parkinson, An Essay on the Shaking Palsy, Whittingham and Rowland, London, (1817).
- [5] G. Deuschl, J. Raethjen, R. Baron, M. Lindemann, H. Wilms, P. Krack, The pathophysiology of parkinsonian tremor: a review., J. Neurol., 247 [Suppl 5]: V33-V48, (2002)
- [6] P. G. Bain, The Management of Tremor, J. Neurol. Neurosurg Psychiatry, No.72 [Suppl 1]: i3-i9, (2002)

References

- [7] P.H. Kraus, M.R. Lemke, H. Reichmann, Kinetic tremor in Parkinson's disease – an underrated symptom, J. Neural Trans., 113, 845-853, (2006)
- [8] A. Izvorski, M. Michałek, M. Rudzińska, Innovative ways of measurement and analysis of pathological tremor of upper limbs, Bio-algorithms and med.-systems, J. Edit. By Medical College – Jagiellonian University, V.1, No.1/2, pp.297-300, (2005)
- [9] A. Machowska-Majchrzak, K. Pierzchała, S. Pietraszek, Analysis of selected parameters of tremors recorded by a biaxial accelerometer in patients with parkinsonian tremor, essential tremor and cerebellar tremor, Neurologia i Neurochirurgia Polska, nr 41, 3, pp.241-250, (2007)
- [10] P. Augustyniak, Przetwarzanie sygnałów elektrodiagnostycznych. UWN-D AGH, Kraków, 2001.
- [11] E. Kamke, Differentialgleichungen, Lösungsmethoden und -lösungen, Leipzig, (1959)

NOWA METODA MODYFIKACJI HD PE ZA POMOCĄ POLI(KWASU ASPARAGINOWEGO)

J. PIELICHOWSKI*, JOLANTA POLACZEK, J. PAGACZ

POLITECHNIKA KRAKOWSKA, SAMODZIELNA KATEDRA CHEMII
I TECHNOLOGII TWORZYW SZTUCZNYCH,
UL. WARSZAWSKA 24, 31 –155 KRAKÓW, POLSKA
*E-MAIL: PIELICH@USK.PK.EDU.PL

Streszczenie

W artykule zaprezentowano wyniki badań polietylenu wysokiej gęstości (HD PE), modyfikowanego przy użyciu poli(kwasu asparaginowego) (PAA). Analizie poddano wpływ modyfikatora na właściwości fizyko-mechaniczne HD PE. Zbadano również zmianę tych właściwości po degradacji w roztworze soli fizjologicznej.

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

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 52-54]

Wprowadzenie

Najpowszechniej stosowanym materiałem na implanty twarde, a szczególnie endoprotezy stawu biodrowego jest polietylen wysokiej gęstości (HD PE). Materiały stosowane do produkcji implantów ortopedycznych, głównie panewek stawowych są poddawane dużym obciążeniom, dlatego też powinny charakteryzować się dużą wytrzymałością mechaniczną.

Wśród zalet HD PE można wyróżnić wysoką trwałość mechaniczną, dobrą biogodność, odporność na biodegradację oraz niską cenę [1,2]. Niestety posiada także kilka wad, które ujawniają się po dłuższym czasie eksploatacji w ciele ludzkim, takich jak mała odporność na ścieranie, złuszczenie, rozwarstwianie sztucznych endoprotez i szkodliwy wpływ produktów tribologicznych (mikrocząsteczek PE) na

A NEW METHOD OF HD POLYETHYLENE MODYFICATION USING POLY(ASPATIC ACID)

J. PIELICHOWSKI*, JOLANTA POLACZEK, J. PAGACZ

CRACOW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
DEPARTMENT OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF POLYMERS,
24, WARSZAWSKA STR., 31 –155 CRACOW, POLAND
*E-MAIL: PIELICH@USK.PK.EDU.PL

Abstract

This paper presents the results of studies on the high density polyethylene HDPE, modified using poly(aspartic acid). The influence of modifier on the HDPE physico - mechanical properties was investigated. These properties were also analyzed after degradation in physiological sodium chloride solution.

Keywords: poly(aspartic acid), high density polyethylene, physico-mechanical properties.

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 52-54]

Introduction

The most commonly used material to produce orthopedic implants, especially endoprosthesis of hip-joint is high density polyethylene HDPE. Materials used for production of orthopedic implants, mainly pelvic joints, are exposed to high load, so they must be characterized by high mechanical resistance.

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 wearing of an element, flaking off, separating of artificial endoprosthesis and harmful influence of tribological 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].

organizm ludzki. Mimo intensywnych badań nie znaleziono jednak materiału wykazującego lepsze biologiczne i mechaniczne właściwości, a HD PE jest nadal używany jako główny element sztucznych endoprotez [3].

Obecnie badania skupione są na otrzymaniu biokompozytów, złożonych z dwóch części – inertej i bioaktywnej. Część bioaktywna umożliwia stabilizację i przyjęcie sztucznej tkanki po zaimplantowaniu. Oczekuje się, że homo- i kopolimery kwasu asparaginowego mogą być użyte jako część bioaktywna. Poli(kwas asparaginowy) ugruntował sobie znaczną pozycję w dziedzinie inżynierii medycznej, dzięki swojej nietoksyczności i biodegradowalności do aminokwasów [4].

Materiały i metody

W badaniach użyto polietylenu wysokiej gęstości (HD PE 6000B, Tiszai Vegyi Kombinát Nyrt. (TVK Nyrt.) Tiszaújváros, Węgry) oraz poli(kwasu asparaginowego) (PAA, otrzymanego metodą opracowaną przez autorów, w warunkach promieniowania mikrofalowego). Przeprowadzono modyfikację HD PE, stosując w tym celu PAA w ilościach 2 i 4%. PAA naniesiono na HD PE metodą „pudrowania” w młynie kulowym (Łódzkie Zakłady Budowy Maszyn P.T. moc silnika 0,4 kW), a następnie składniki poddano przetwarzaniu metodą formowania wtryskowego (wtryskarka POMAR, Żywiec, typ Wh-30Ap, ciśnienie wtrysku 40 MPA, temperatura procesu 215-248°C).

Właściwości fizyko-mechaniczne zmodyfikowanego HD PE zostały określone przy użyciu następujących aparatów:

- Twardość (metoda Rockwella), zgodnie z polską normą PN – 93/C – 89030/02 – twardościomierz Zwick 3106
- Ścieralność, zgodnie z polską normą PN – 69/C – 89081 – aparat Shoppera Typ APGi
- Badanie wytrzymałości przy statycznym obciążeniu, zgodnie z polską normą PN – 81/C – 89034 – Zwick 1445
- Udarność, w oparciu o polską normę PN – 68/C-89028 – aparat typu Dynstat.

Wyniki i dyskusja

Wyniki analizy właściwości fizyko-mechanicznych są przedstawione w TABELI 1.

Badania wskazują, że wszystkie otrzymane próbki charakteryzowały się wzrostem twardości i odporności na ścieranie oraz niewielkim obniżeniem wytrzymałości i udarności, w porównaniu do czystego polietylenu.

Degradacja zmodyfikowanego polietylenu

Ze względu na dużą biodegradowalność poli(kwasu asparaginowego), przeprowadzono degradację próbek modyfikowanego polietylenu. Próbki utrzymywano w roztworze soli fizjologicznej NaCl w temperaturze 70°C przez 37 dni. Następnie dokonano oceny zmiany właściwości fizyko – mechanicznych i stopnia degradacji, za pomocą pomiaru pH roztworu soli fizjologicznej NaCl w czasie trwania inkubacji (zgodnie z PN-89/C-04963) oraz pomiaru ubytku masy.

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].

Materials and methods

High density polyethylene (HD PE 6000B, Tiszai Vegyi Kombinát Nyrt. (TVK Nyrt.) Tiszaújváros, Hungary) and poly(aspartic acid) (PAA, synthesized by own authors' method under microwave irradiation [5]) have been used in experiments. Modifications of HD PE using PAA in amount of 2 and 4 mass% were carried out. PAA was combined with granulated polyethylene by "powder" method in ball mill (Łódzkie Zakłady Budowy maszyn P.T., motor power 0,4 kW), and then the components were processed by injection method (injection machine POMAR, Żywiec, type Wh-30Ap, pressure 40 MPA, temperature process 215-248°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
- Notched Impact Strength, according to Polish Standard PN – 68/C-89028 – apparatus type Dynstat.

Results and discussions

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 and impact strength 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 37 days. Then, the physico-mechanical analyses were performed, also the degradation degree with using pH measurements of physiological NaCl solution during the incubation (according to PN-89/C-04963) and the mass loss were considered. The results are shown in TABLE 2 and FIGURE 1.

In spite of that after 37 days of incubation abrasion resistance of analyzed samples has decreased by its value was still higher than those of polyethylene without modifications. Durability of material has increased, what may be caused by specific structure of modifier, containing imide rings.

Próbka/Sample	Twardość/ Hardness [MPa]	Udarność/ Notched Impact Strength [kJ/m ²]	Ścieralność/ Abrasion Resistance [mm ³ /m]	Wytrzymałość na rozciąganie/ Static tensile tests [MPa]	Moduł Younga/ Young Module [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu/ Elongation at Break [%]
A HD PE	37,01	6,46	0,207	21,74	14,50	43,87
B PE + 2% PAA	38,48	6,04	0,097	25,92	13,90	38,50
C PE + 4% PAA	38,18	5,82	0,127	25,53	12,45	30,10

TABELA 1. Właściwości fizyko-mechaniczne HD PE modyfikowanego PAA.

TABLE 1. Physico-mechanical properties of HD PE modified PAA.

Próbka/Sample	Twardość/ Hardness [MPa]	Udamność/ Notched Im- pact Strenght [kJ/m ²]	Ścieralność/ Abrasion Resistance [mm ³ /m]	Wytrzymałość na roziąganie/ Static tensile tests [MPa]	Moduł Younga/ Young Module [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu/ Elongation at Break [%]
A HD PE	40,04	6,42	0,187	22,04	14,50	33,74
B PE + 2% PAA	40,71	6,09	0,056	25,53	13,14	38,25
C PE + 4% PAA	40,36	5,72	0,074	25,23	13,51	29,87

TABELA 2. Właściwości fizyko – mechaniczne HD PE modyfikowanego PAA po 37 dniach degradacji.
TABLE 2. Physico – mechanical properties of HD PE modified PAA after 37 days of incubation.

Wyniki zaprezentowane są w TABELI 2 i na RYSUNKU 1.

Po 37 dniach degradacji odporność na ścieranie badanych próbek uległa obniżeniu, ale nadal wartość ta była wyższa niż dla czystego polietylenu. Wzrosła natomiast twardość materiału, co spowodowane jest specyficzną budową modyfikatora zawierającego pierścienie pięciocłonowe. Udamność z karbem zarówno czystego, jak i modyfikowanego HD PE pozostały praktycznie niezmiennie. Duży dodatek modyfikatora powoduje pojawienie się defektów w strukturze polimeru oraz pogorszenie stabilności termicznej.

Pomiar pH roztworu soli fizjologicznej wskazuje, że po 48 godzinach inkubacji wartość pH zmienia się z około 7 do 3. W tym czasie liczne produkty degradacji, prawdopodobnie oligomery, przechodzą do roztworu soli fizjologicznej. Później, w czasie następnym 35 dni wartość pH zmniejsza się znacznie wolniej.

Po 37 dniach testów *in vitro* zaobserwowano ubytek masy wszystkich próbek. Jest to wynikiem migracji środka modyfikującego (PAA) lub przejścia do roztworu produktów jego rozkładu. Największy ubytek masy wykazała próbka zawierająca 4% PAA.

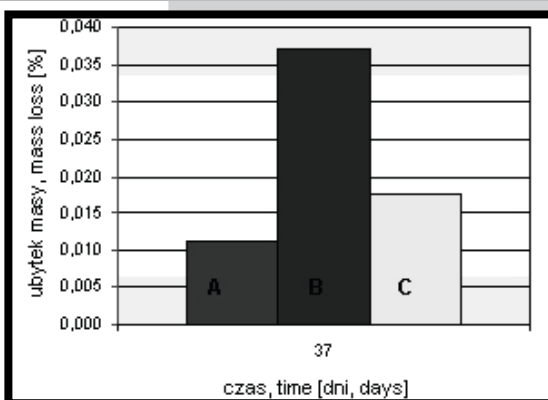
Produkty degradacji zostały scharakteryzowane metodami FTIR i ¹H NMR, które to wykazały, że cykliczny poliimid uległ w czasie inkubacji hydrolizie do liniowego poli(kwasu asparaginowego) i oligomerów.

Wnioski

Polietylen modyfikowany PAA charakteryzuje się poprawą właściwości fizyko – mechanicznych w porównaniu do czystego polietylenu, a zwłaszcza twardości i odporności na ścieranie. Największy wzrost twardości wykazuje polietylen zawierający 2% PAA. Wytrzymałość zmniejsza się (analiza wytrzymałości przy statycznym obciążeniu) lub wzrasta nieznacznie (moduły Younga) po inkubacji w roztworze soli fizjologicznej.

W warunkach *in vitro* zaobserwowano degradację środka modyfikującego i migrację produktów jego rozkładu w głąb roztworu soli fizjologicznej. Badania FTIR i ¹H NMR wykazały, że cykliczny poliimid uległ w czasie inkubacji hydrolizie do liniowych oligomerów.

Z przeprowadzonych badań wynika, że największe nadzieje na potencjalne zastosowanie w dziedzinie implantologii rokuje polietylen z dodatkiem 2% PAA. Można oczekiwać, że poli(kwas asparaginowy) znajdzie praktyczne zastosowanie ze względu na zdolność obniżania ścieralności oraz biokompatybilność (nie zachodzą szkodliwe reakcje w zewnętrznej warstwie endoprotezy).



RYS.1. Ubytek masy próbek po 37 dniach inkubacji w 0,9% NaCl.
FIG.1. Mass loss of samples after 37 days incubation into 0,9% NaCl.

Later, in the next 35 days the value of pH decreased much slower.

After 37 days *in vitro* tests mass loss of all samples was observed. It was a result of mowing into solution of some decomposition products or migration of a modifying agent (PAA). The highest mass loss were observed in case of sample containing 4% of PAA.

The products of degradation were characterized by FTIR and ¹H NMR analyses, which have shown that cyclic polyimide undergo hydrolysis to form linear poly(aspartic acid) and oligomers in the time of incubation.

Conclusions

Polyethylene modified of PAA characterised by increase of physico – mechanical properties, especially hardness and abrasion resistance comparing to pure polyethylene. The highest values of hardness and abrasion resistance displays polyethylene containing 2% of PAA. Durability decreases (static tensile tests) or increases insignificantly (Young Modulus) after incubation.

Under *in vitro* conditions degradation of modification agent and migration of its products into physiological NaCl solution was observed. The FTIR and ¹H NMR analyses have been showed that cyclic polyimide is hydrolyzed to form linears oligomers in the time of incubation.

For the research performed it can be calculated that, the best prognosis for potential material of implantation purposes shows polyethylene with 2% of PAA. It can be expected, that poly(aspartic acid) may find application in treatments by lowering both abrasion and, due its biocompatibility, harmful bioreactions at the endoprothesis outer layer did not no occure.

Piśmiennictwo

- [1] Kalpana S.: Colloid Surface B 39, 133-142, 2004.
- [2] Jagur-Grudziński J.: React. Funct. Polym. 39, 99-138, 1999.
- [3] Van de Velde K., Kiekens P.: Polym. Test. 21, 433-442, 2002.
- [4] Thombre, Sunita M., Sarwade, Bhimrao, D.: J. Macromol. Sci. Pure 42, 1299-1315, 2005.

References

- [5] Polaczek J., Pielichowski J., Pielichowski K., Tylek E., Dziki E.: Polimery-W 50, nr.11-12, 812-820, 2005.
- [6] Pielichowski J., Polaczek J.: Eng. Biomater. Nr 23, 2003.
- [7] Pielichowski J., Polaczek J., Dziki E., Waś M.: Eng. Biomater. 38-42, 99-102, 2004.