

niowej tego materiału wyraźnie wskazuje na zmianę oporności elektrycznej związanej z obecnością jonowych składników warstwy.

Obserwacja mikroskopowa i mikroanaliza EDS wykazały obecność zróżnicowanych wydzielań na powierzchniach anodowych tytanu i jego implantowych stopów. Materiały anodowane w 0,5 M H_3PO_4 zawierały przede wszystkim wydzielenia fosforanu wapnia (rys. 5a), podczas gdy na powierzchni próbek anodowanych w 2 M H_3PO_4 przeważały iglaste wydzielenia fosforanów magnezu i sodu oraz kryształy chlorku sodowego (RYS.5b).

Wnioski

Próbki tytanu i jego implantowych stopów Ti6Al4V ELI oraz Ti6Al7Nb, anodowanych w roztworach kwasu fosforowego o stężeniu od 0,5 do 3 M, wykazują zróżnicowany przebieg zmian wielkości pojemności elektrycznej w trakcie zanurzenia w roztworze Ringera. Przebieg zmian pojemności elektrycznej oraz analiza impedancyjna sugerują odmienną strukturę i morfologię składników wydzielonych na powierzchni warstw anodowych, uzależnioną od rodzaju materiału anodowanego i stężenia kwasu fosforowego. W warstwach anodowych otrzymanych w 0,5 M H_3PO_4 przeważały wydzielenia fosforanów wapnia, natomiast w warstwach pokrywających materiały tytanowe anodowane w 2 M H_3PO_4 dominowały fosforany magnezu i sodu, a w przypadku stopu Ti6Al4V ELI, także fosforanu glinu.

Conclusions

Specimens of titanium and its implant alloys, anodised in phosphoric acid solutions of four concentrations (0,5 to 3 M), show different values of electrical capacitance and diverse changes during immersion in Ringer solution of room temperature. Changes in capacitance values as well as Bode plots obtained during immersion imply different structure and morphology of products deposited on the anodic surfaces, dependent on type of the material and the concentration of the anodising electrolyte. In anodic layer formed in 0,5 M H_3PO_4 depositions of calcium phosphate predominated, while in anodic layers formed in 2 M H_3PO_4 mainly magnesium and sodium phosphates, in case of Ti6Al4V ELI also aluminum phosphate were observed.

Pismienictwo

References

- [1] H. Luckey and F. Kubli, Titanium Alloys in Surgical Implants, ASTM 796, 1981.
- [2] M. L. Rubo de Rezende, C. B. Johansson, J. Mater. Sci.: Mat. in Medicine, 4 (1993) 132-142.
- [3] M. Fini, A. Cigada, G. Rondelli, R. Chiesa, R. Giardino, G. Giavari, N. Aldini, P. Torricelli and B. Vicentini, Biomaterials, 20, 17 (1999) 1587-1594.
- [4] J. L. Delplancke, M. Degrez, A. Fontana and R. Winand. Surf. Tech., 16, 2 (1982) 153-162.
- [5] J. Delplancke and R. Winand, Electrochimica Acta, 33, 11 (1988) 1551-1559.
- [6] C. Sittig, G. Hahner, A. Marti, M. Textor and N. D. Spencer. J. Mater. Sci. Mat. in Medicine, 10 (1999) 191-198.
- [7] C. V. D'Alkaine, L. M. de Souza and F.C. Nart, Corros. Sci., 34, 1 (1993) 109-49.
- [8] Li Panjian. J. Am. Ceram. Soc. 77 (5) 1307-12 (1994).
- [9] K. Hayashi, K. Uenoyama, N. Matsuguchi, Y. Sugioka, Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 25 (1991) 515-523
- [10] ISO 5832-2. Implants for surgery-Metallic materials. Part 2. Unalloyed titanium.
- [11] ISO 5832-3. Implants for surgery: Wrought titanium-6 aluminium- 4 vanadium alloy
- [12] ISO 5832-11. Implants for surgery: Wrought titanium 6-aluminium 7-niobium alloy
- [13] K. Azumi, N. Yasui, M. Seo, Corrosion Sci., 42 (2000) 885-896.

BADANIE PROCESU PEŁZANIA IMPLANTÓW Z POLISULFONU W WARUNKACH IN VITRO

PATRYCJA ROSÓŁ, JAN CHŁOPEK

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CEWRAMIKI
AKADEMII GÓRNICZO-HUTNICZEJ W KRAKOWIE

Streszczenie

W pracy prześlędzono proces pełzania w warunkach zbliżonych do panujących w żywym organizmie. Zbadano próbki wykonane z biostabilnych materiałów - polisulfonu i kompozytu polisulfon - włókno węglowe krótkie. Obecność włókien węglowych korzystnie modyfikuje właściwości mechaniczne polisulfonu, zwiększa jego wytrzymałość na rozciąganie i ogranicza proces pełzania. Obserwuje się również mniejszą deformację próbek niż w przypadku czystego

IN VITRO STUDIES OF CREEP BEHAVIOUR OF POLYSULPHONE IMPLANTS

PATRYCJA ROSÓŁ, JAN CHŁOPEK

FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS
UNIVERSITY OF MINING AND METALLURGY, CRACOW, POLAND

Abstract

The purpose of this paper was the examination of the creep behaviour of both polysulphone and short carbon fibre reinforced polysulphone in in vitro conditions. The addition of the reinforcing phase significantly influences the mechanical properties of polysulphone matrix. The increasing of the tensile strength and limited creep behaviour were reported. Consider this the polysulphone composites can be successfully used as load bearing implants.

polisulfonu, co stwarza możliwość wykorzystania takich materiałów na implanty przenoszące obciążenia.

Słowa kluczowe: pełzanie polimerów, polisulfon, kompozyty, włókna węglowe, implanty

Wstęp

Materiały kompozytowe o osnowach polimerowych stanowią jedną z najbardziej obiecujących grup materiałów, które mogą być stosowane w medycynie jako implant [1,2]. Są one szczególnie atrakcyjne ze względu na możliwość konstrukcji materiałów o zróżnicowanej budowie i właściwościach. Zróżnicowanie to wynika zarówno z rodzaju osnowy, gdzie można stosować polimery biostabilne i resorbowalne, jak i rodzaju oraz sposobu rozmieszczenia faz modyfikujących. Czyste polimery mają zbyt słabe właściwości mechaniczne dla zastosowań przy zespalaniu tkanki kostnej. Poprawę ich można osiągnąć przez dodatek innych faz najczęściej ceramicznych w postaci cząstek i włókien. Może to zmieniać nie tylko właściwości mechaniczne, ale także biologiczne. Ponadto stwarza możliwość otrzymania implantów o kontrolowanym zachowaniu biologicznym, dobrej wytrzymałości statycznej i zmęczeniu oraz o niskim module Younga. W przypadku polimeru biostabilnego jakim jest polisulfon i jego kompozyty, bardzo istotną jest znajomość zachowania się materiału w długim okresie czasu w warunkach działania naprężeń i wpływu środowiska biologicznego. Informacji o tym mogą dostarczyć badania zjawiska pełzania w warunkach *in vitro*. [2,3]

Celem pracy było zbadanie charakterystyk pełzania dla czystego polisulfonu (PSU) i kompozytu z osnową polisulfonową wzmocnionego włóknem węglowym krótkim (PSU+CF) oraz określenie wpływu warunków *in vitro*. Badania te umożliwiły wyznaczenie granicznych sił, poniżej których materiał może pracować przez dłuższy okres czasu bez zniszczenia.

Materiał i metody

W badaniach użyto polisulfonu produkcji Aldrich oraz włókien węglowych krótkich firmy Toraica. Do symulacji środowiska biologicznego użyto płynu Ringera. Schemat stanowiska do badania pełzania w warunkach *in vitro* przedstawia RYS.1. Próbkę w kształcie wioselka z czystego polisulfonu i kompozytu zawierającego 15% włókien węglowych otrzymano metodą wtrysku. Poddano je obciążeniu do zerwania i na podstawie wytrzymałości doraźnej dobrano siły, przy których obserwowano pełzanie wg normy [4] przez okres 48 godzin. Próbkę obciążano kolejno mniejszymi siłami. Pomiar przeprowadzono za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick 1435 zapewniającej niezmienną obciążenia w dowolnie długim czasie. Rejestrację wyników podczas pełzania była automatyczna, z możliwością obserwacji przebiegu krzywej na ekranie monitora w czasie trwania pomiaru.

Omówienie wyników

Na RYS.2 przedstawiono wytrzymałości na rozciąganie dla próbek wykonanych z czystego PSU i kompozytu PSU+CF przed, i po okresie przetrzymywania w płynie fizjologicznym oraz działaniu obciążeń zewnętrznych. Z porównania tych wartości wynika, że wprowadzenie 15% włókien powoduje około 50% wzrost wytrzymałości na rozciąganie w stosunku do czystego polisulfonu. Jak wynika z TABELI 1 próbki z czystego polisulfonu wykazują znacznie wyższe wartości odkształcenia zniszczenia niż próbki kompozytowe. Oba czynniki zewnętrzne powodują obniżenie

Key words: creep of polymers, polysulphone, composites, carbon fibres, implants

Introduction

The polymer-base composites are considered as one of the most promising groups of implant materials in medicine [1,2]. They are particularly attractive because of the feasibility of numerous structure and property modifications. This great variety of possible modifications is connected with the fact that biostable and resorbable polymers can be used as matrices and that the second phase can be distributed in different ways. Pure polymers have poor mechanical properties and cannot be applied as bone-uniting elements. However, their properties can be remarkably improved by additions of foreign phases, most often ceramic dispersions or fibres. This can change not only the mechanical properties but also the biological response. It is therefore possible to obtain implants with a controlled biological behaviour, good resistance to static and dynamic loads and low Young's modulus. In the case of a biostable polymer, like polysulphone and its composites, it is very important to know the behaviour of the material after prolonged exposure to loads in the biological medium. This information can be collected from the *in vitro* creep tests.

The purpose of this work was to examine the creep behaviour of pure polysulphone (PSU) and of the polysulphone-base composite reinforced with short carbon fibres (PSU+CF) and to assess the effects of the *in vitro* environment. It was possible to determine the critical loads, which cannot be surpassed, when the composite is designed to work for extended periods of time.

Materials and methods

Starting materials were polysulphone (Aldrich) and short carbon fibres (Toraica). The biological medium was simulated with Ringer's solution. A schematic drawing of the experimental set-up for *in vitro* creep tests is presented in FIG.1. Specimens in the form of oars made of pure polysulphone and of a composite containing 15% fibres were prepared by an injection method. First tests were continued to rupture in order to determine loads suitable for standard creep measurements [4] lasting 48 hours. The specimens were loaded with consecutively lower forces. The measurements were carried out on the testing machine Zwick 1435, which permitted exposure to stable loads for a long time. The data were recorded automatically and the stress-strain variations were monitored on a computer screen.

Results and discussion

FIG.2 shows the measured values of tensile strength for the specimens made of pure PSU and the PSU+CF composite prior to and after exposure to the physiologic saline to the external loads. It follows from this comparison that an addition of 15% carbon fibres brings about a nearly 50% increase in tensile strength. The data from TABLE 1 indicate that the specimens of pure polysulphone exhibit strain at rupture much bigger than the composites. Both external parameters reduce the tensile strength. The biggest decrease of strength is recorded after prolonged loading of specimens in the biological medium.

The creep test (FIG.3) was performed during 48 h at various levels of loading. As follows from Table 2, rupture of specimens not always took place after that time. Small loads lead to apparently invariable strains of the material.

		1	2	3	4
PSU	F_{max} [N]	2060	1870	1700	1560
	σ [MPa]	63.9	58.0	53.2	48.9
	ε_0 [%]	12.9	12.3	11.2	10.7
PSU+CF	F_{max} [N]	2960	2520	2470	2400
	σ [MPa]	95.4	81.5	76.6	74.6
	ε_0 [%]	8.4	8.3	8.3	7.6

TABELA 1. Wielkość siły zrywającej, wytrzymałości na rozciąganie i odkształcenia przy zerwaniu próbek wykonanych z PSU i PSU+CF w następujących warunkach:

1- próbki wyjściowe; 2- po inkubacji w płynie ustrojowym (37°C, 48 godzin); 3- po pełzaniu na sucho (F=1240 N, 20°C, 48h); 4- po pełzaniu w płynie ustrojowym (F=1240 N, 37°C, 48h).

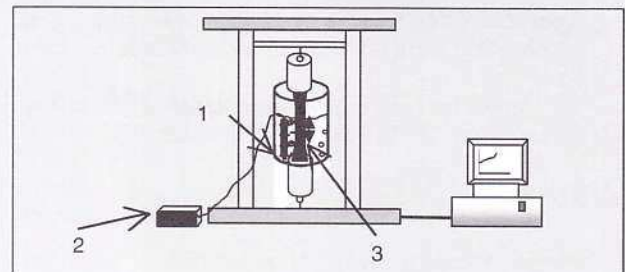
TABLE 1 Force at rupture, tensile strength and strains at rupture of specimens made of PSU and PSU+CF in the following conditions:

1 - starting materials; 2 - after incubation in the physiologic saline (37°C, 48h); 3 - after creep in air (F=1240 N, 20°C, 48h); 4 - after creep in the physiologic saline (F=1240 N, 37°C, 48h).

wartości wytrzymałości na rozciąganie. Największy spadek wytrzymałości obserwuje się w warunkach długotrwałego jednoczesnego działania obciążeń zewnętrznych i sztucznego środowiska biologicznego.

Badanie pełzania (RYS.3.) przeprowadzono w próbie 48 godzin przy różnym poziomie stałych sił obciążających badany materiał. Jak wynika z TABELI 2 nie wszystkie próbki uległy w tym czasie zerwaniu. Odpowiednio małe obciążenia powodują pozornie niezmiennie odkształcenie materiału. Przy odpowiednio dobranej sile okazuje się, że w dowolnie długim czasie obciążenia nie występuje zerwanie, a linia biegnie równoległe do osi czasu.

Przebieg otrzymanych krzywych jest charakterystyczny dla materiału poddanego próbie pełzania [5,6]. Otrzymane krzywe pełzania składają się z charakterystycznych przedziałów: pełzanie natychmiastowe, pełzanie ustalone oraz pełzanie progresywne powodujące zerwanie próbki. Przy wyższym poziomie naprężeń, krzywe są bardziej nachylenie do osi czasu, co jest związane z większą prędkością odkształcania próbek. Obszar etapu ustalonego, w którym zachowana jest stała prędkość odkształcania się próbek ulega wydłużeniu wraz ze zmniejszeniem przyłożonej siły. Etap ostatni w przypadku badanych materiałów jest bardzo krótki, a zerwanie jest natychmiastowe. Materiał kompozytowy powyżej siły obciążającej $0.5 F_{max}$ (dla próbki bez wpływu dodatkowych czynników) nie poddaje się pełza-

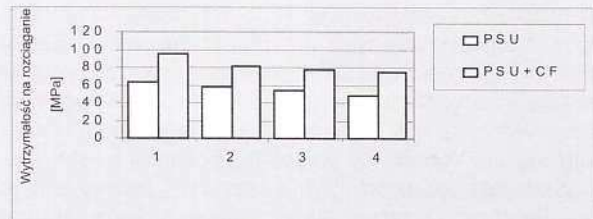


RYS.1. Schemat urządzenia do badania pełzania w warunkach in vitro.

1-pojemnik z płynem Ringera, 2-urządzenie do stabilizacji temperatury, 3-próbka.

FIG.1 Experimental set-up for the in vitro creep tests.

1-vessel with Ringer's solution, 2- temperature stabiliser set at 37°C, 3- specimen



RYS.2. Wytrzymałość na rozciąganie próbek PSU i PSU+CF w warunkach działania naprężeń i płynu Ringera.

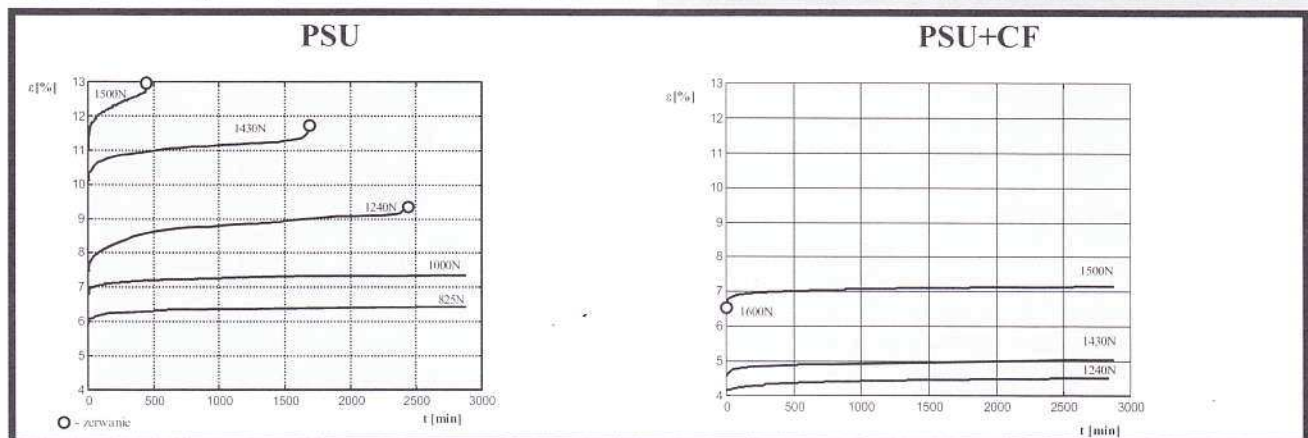
1 - próbki wyjściowe; 2 - po inkubacji w płynie ustrojowym (48 godzin, 37°C); 3 - po pełzaniu na sucho (48h, 20°C, F=1240N); 4 - po pełzaniu w płynie ustrojowym (48h, 37°C, F=1240 N).

FIG.2 Tensile strength of the PSU and PSU+CF specimens under the influence of load and Ringer's solution.

1 - starting materials; 2 - after incubation in the physiologic saline (48 godzin, 37°C) ; 3 - after creep in air (48h, 20°C, F=1240N); 4 - after creep in the physiologic saline (48h, 37°C, F=1240 N).

In such situation, no matter what loading time, failure of the material does not occur and the strain-time curve is parallel to the time axis.

The course of these curves is similar to typical creep curves [3,5,6]. Three characteristic stages can be distinguished: instantaneous creep, steady-state creep and progressive creep preceding rupture. At higher loads the slope of curves becomes bigger which indicates increased strain



RYS.3. Krzywe pełzania dla PSU i PSU+CF przy różnym poziomie naprężeń.

FIG.3. Creep curves for PSU and PSU+CF at different loads.

	F [N] (ułamek fraction F_{max})	ε_0 [%]	$\dot{\nu}$ [%/min]	Obserwowany czas zerwania w próbie 48 h [min] Time to rupture in a 48 h test [min]
PSU	1500 (0.73)	10.97	$2.0 \cdot 10^{-3}$	434.2
	1430 (0.70)	9.95	$5.0 \cdot 10^{-4}$	1681.2
	1240 (0.60)	7.10	$2.5 \cdot 10^{-4}$	2451.6
	1000 (0.50)	6.66	$1.0 \cdot 10^{-4}$	brak zerwania no rupture
	825 (0.40)	5.94	$1.5 \cdot 10^{-4}$	brak zerwania no rupture
PSU +CF	1600 (0.55)	6.54	-	gwałtowne zerwanie immediate rupture
	1500 (0.50)	6.67	$7.3 \cdot 10^{-7}$	brak zerwania no rupture
	1430 (0.48)	4.58	$6.7 \cdot 10^{-7}$	brak zerwania no rupture
	1240 (0.40)	4.14	$6.5 \cdot 10^{-7}$	brak zerwania no rupture

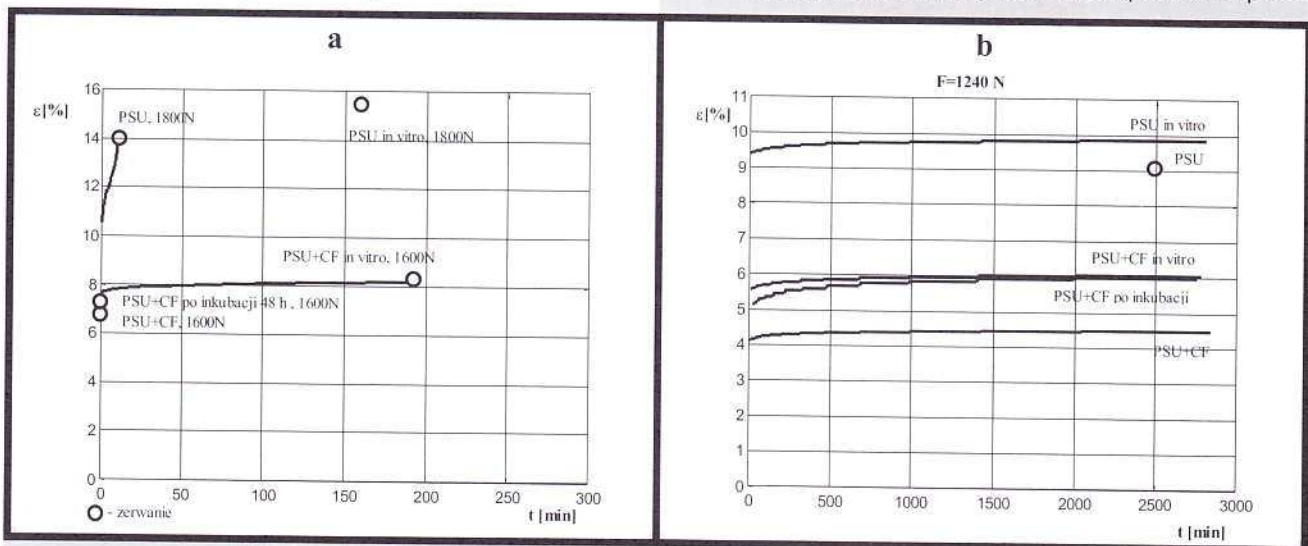
TABELA 2. Wyniki badań pełzania dla materiałów: PSU i kompozytu PSU+CF bez wpływu środowiska
TABLE. 2. Results of creep test for PSU and PSU+CF in absence of a biological environment.

niu, ale po stabilizacji siły ulega gwałtownemu zerwaniu. Poniżej tej wartości siły nie obserwowano zniszczenia w czasie trwania próby. Jest to spowodowane obecnością włókien, które ograniczają proces pełzania.

rates. The lower the load, the longer the steady-state creep (constant creep rate). The last stage, being very short for the investigated materials, is followed by an abrupt failure. When the loading exceeds $0.5 F_{max}$ the composite material (in absence of a biological environment) does not show any creep and after the stabilization of load it cracks. At lower loads, no rupture is observed during the test. This is related to the fibres, which hinder creep.

The results of in vitro creep tests are shown in FIGS.4a,b. The observed behaviour is related to the environment and temperature. The initial strain is higher and the stage of steady-state creep - longer. In the case of pure polysulphone, the period of steady-state creep extends. The composite samples, which cracked immediately after the stabilization of load at 1600 N in air, underwent creep in vitro. The effect of Ringer's solution alone on the creep behaviour is shown on the composite specimens incubated for 48 h. The initial strain has been found to increase without the extension of the steady-state creep period.

The strain rates in the steady-state conditions are dependent on load, as shown in TABLE 2. The process of continuous deformation under the influence of constant load is observed exclusively at a defined load level. Creep rates decrease with the applied load. This means that at a certain load the material can work for a long time without failure. In order to estimate this critical load we analysed the dependence of creep rate on load (FIG.5). The load that does not cause destruction of the material corresponds to the creep rate approaching zero. The experimental points

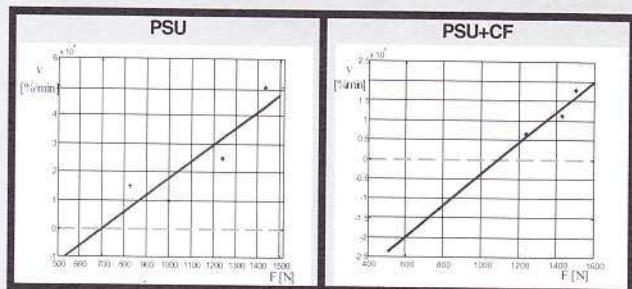


RYS.4. Wpływ środowiska na proces pełzania próbek wykonanych z PSU i kompozytu PSU+CF a) dla obciążeń: 1600N (PSU+CF), 1800N (PSU); b) dla obciążenia 1240N.

FIG.4. Effect of the environment on creep of specimens made of PSU and PSU+CF; loads: (a)1600 N (PSU+CF), 1800 N (PSU), (b) 1240 N.

Wpływ warunków in vitro na przebieg pełzania pokazano na RYS.4a,b. Jest on związany z czynnikiem środowiska i temperatury. Zaobserwowano wzrost odkształcenia początkowego i czasu pełzania w stanie ustalonym Dla próbek wykonanych z czystego polisulfonu etap pełzania ustalonego wydłużył się w czasie. Próbki kompozytowe, które uległy zerwaniu w momencie stabilizacji siły 1600N na sucho, poddawały się zjawisku pełzania przy tym obciążeniu w warunkach in vitro. Wpływ samego płynu Ringera na przebieg pełzania pokazano dla próbek kompozytowych inkubowanych wcześniej przez 48 godzin. Zaobserwowano wzrost odkształcenia początkowego bez wydłużenia czasu pełzania w stanie ustalonym.

Prędkości odkształcenia w fazie odkształcenia ustalonego dla różnych poziomów obciążeń są odmienne (TAB.2.). Proces ciągłej deformacji materiału pod wpływem stałej siły rozciągającej zachodzi jedynie dla określonego



RYS.5. Zależność prędkości pełzania od przyłożonej siły.

FIG.5. Dependence of creep rate on load.

poziomu sił. Wraz ze zmniejszeniem poziomu siły obserwuje się zmniejszenie prędkości pełzania. Oznacza to, że istnieje wartość siły, poniżej której materiał może pracować przez długi okres czasu bez zniszczenia. Dla oszacowania tej siły wykorzystano zależność siły od prędkości w stanie ustalonym (RYS.5.). Wartość siły, dla której materiał nie ulegnie zniszczeniu odpowiada wartości prędkości zmierzającej do zera. Dla wyznaczenia wartości siły dla prędkości $v=0$, punkty doświadczalne aproksymowano zależnością liniową $y=ax+b$. Przy aproksymacji nie brano pod uwagę punktów pomiarowych dla dużych obciążeń, przy których obserwowano znaczny wzrost prędkości. Otrzymało krzywe:

Dla PSU

$$v=0.0006 \times 10^{-3} \quad F - 0.413 \times 10^{-3}$$

Dla PSU+CF

$$v=0.0004 \times 10^{-5} \quad F - 0.437 \times 10^{-5}$$

F - wartość statycznej siły rozciągającej [N]

v - prędkość odkształcania [%/min]

Bezpieczne poziomy sił dla długotrwałego obciążenia powodującego pozornie niezmiennie odkształcenie wynoszą odpowiednio:

700N - 35% F_{max} - dla czystego PSU;

1150N - 40% F_{max} - dla kompozytu PSU + CF, co stanowi 55% F_{max} dla PSU.

Wnioski

1. Obecność włókien węglowych zmienia właściwości mechaniczne polimerów, zwiększa ich wytrzymałość na rozciąganie i ogranicza proces pełzania. Wielkość bezpiecznego poziomu sił dla kompozytu jest wyższa niż dla czystego polisulfonu, co daje możliwość wykorzystania tego materiału dla elementów przenoszących obciążenia.

2. Przebieg krzywych pełzania zależy od wielkości przyłożonej siły. Jest on bardziej intensywny i krótszy przy większych obciążeniach. W badaniach in vitro zaobserwowano wzrost wartości odkształcenia początkowego. Próbkę kompozytowe, które ulegały natychmiastowemu zerwaniu dla obciążenia stanowiącego 55% F_{max} na sucho, poddawały się zjawisku pełzania w warunkach in vitro.

3. Wyznaczenie krzywych pełzania w warunkach działania obciążeń zewnętrznych i sztucznego środowiska biologicznego umożliwia określenie czasu życia badanych materiałów.

Podziękowania

Badania zostały dofinansowane przez Akademię Górniczo-Hutniczą (projekt 10.10.160.840).

were approximated by a linear function $y = ax + b$ and the critical load was found at $v=0$. The experimental points at high loads were not taken into account because they strongly deviated from the linear relationship.

Thus, for PSU the linear fit of the creep-rate versus load dependence was:

$$v=0.0006 \times 10^{-3} \quad F - 0.413 \times 10^{-3}$$

and for PSU+CF:

$$v=0.0004 \times 10^{-5} \quad F - 0.437 \times 10^{-5}$$

F - static tensile force [N]

v - strain rate [%/min].

The corresponding loads for safe prolonged work with apparent invariable strains are:

700 N - 35% F_{max} - for pure PSU

1150 N - 40% F_{max} - for PSU+CF which is 55% F_{max} for PSU.

Conclusions

1. Carbon fibres change the mechanical properties of polymers by raising their tensile strength and hindering creep. The magnitude of load for safe operation of the composites is higher compared to pure polysulphone, which encourages their use in load bearing components.

2. The shape of creep curves is dependent on the magnitude of applied load. At higher loads, namely, creep is more intensive and shorter. In vitro tests have shown that the time of steady-state creep, preceding rupture, is longer in the simulated biological medium compared to tests in air. In addition, the initial strain has been found to increase.

3. The in vitro creep curves, showing the behaviour of materials under the influence of load and simulated biological medium, will be of advantage in estimating the service life of the investigated materials in the natural biological environment.

Acknowledgements

The financial support from the University of Mining and Metallurgy (project nr 10.10.160.840) is greatly acknowledged.

Piśmiennictwo

References

- [1] S.Ramakrishna, J.Mayer, E. Wintermantel, Kam W.Leong: Biomedical applications of polymer - composite materials: a review, *Comp. Scien. And Techn.* 61 (2001), s.1189 - 1224
- [2] J.Chłopek: Kompozyty w medycynie, *Kompozyty*, nr 1, (2001), s.50 -54
- [3] G.Kmita, J.Chłopek: Ocena trwałości kompozytowych śrub polimerowych poddanych stałym obciążeniom w warunkach in vitro, *Inżynieria Biomateriałów*, nr17,18,19, Październik 2001, s.67 - 69
- [4] PN-83/C-89041: Tworzywa sztuczne. Oznaczanie pełzania przy rozciąganiu.
- [5] S.Mazurkiewicz Tworzywa niemetalowe (budowa, własności, przetwórstwo, zastosowanie), skrypt PK, Kraków, 1998
- [6] A.P.Wilczyński: Mechanika polimerów w praktyce konstrukcyjnej, Wyd. Naukowo - Techniczne, Warszawa 1984