

się tylko na samym początku oddziaływania kompozytu ze środowiskiem wodnym. Obserwuje się wtedy wymywanie produktów rozpadu poli-L-laktydu powstałych w wyniku reakcji hydrolizy. Prawdopodobne jest, że powyższa reakcja zachodzi tylko w obszarach granicy rozdziału włókno / polimer i w konsekwencji o dalszej degradacji kompozytu decydują właściwości samego polimeru. Spadek wartości pH i wzrost przewodnictwa dla próbek kompozytowych w dalszych okresach obserwacji (po 7 tygodniu) świadczy o rozpoczynającym się procesie hydrolizy badanego polimeru.

## Podsumowanie

Wielofazowy materiał kompozytowy wykonany z poli-L-laktydu i włókniny węglowej przeznaczony dla techniki GTR w stomatologii został tak zaprojektowany aby po uzyskaniu odbudowy kości ulegał biodegradacji i nie musiał być usuwany z miejsca implantacji.

Badania mechanizmu oddziaływania polimeru z włóknem węglowym w kompozycie wykazały, że na granicy rozdziału zachodzi reakcja chemiczna, która w pierwszych dniach przebywania kompozytu w symulowanym środowisku wodnym przyspiesza proces jego biodegradacji. Jednakże właściwa biodegradacja kompozytu rozpoczyna się dopiero po upływie 7 tygodni, to znaczy po czasie niezbędnym do rozpoczęcia odbudowy kości. Obserwacje kompozytu po 10 tygodniach przebywania w środowisku in vitro wykazały, że kompozyt nie traci spójności i w pełni zachowuje swoją biofunkcyjność.

## Podziękowania

Niniejsza praca była finansowana przez Komitet Badań Naukowych (grant nr 4.P05E.041.13).

## Piśmiennictwo

## References

- [1] Gomułka W.S., Rewerski W., Encyklopedia zdrowia, PWN Warszawa (1998), 1733-1741  
 [2] Cieślak T., Pogorzelska-Stronczak B., Szczurek Z., Skowronek J., Koszowski R., Sabat D., Rozważania nad celowością zastosowania HA-Biocer i tkaniny węglowej w leczeniu zanikowych zmian przyzębia, Materiały Konferencji Biomateriały w Medycynie i Weterynarii, Ryto (1996), 19-20  
 [3] Knychalska-Karwan Z., Ślósarczyk A., Hydroksyapatyt w stomatologii, Kraków (1996)  
 [4] Tenenbaum H., Guided tissue regeneration using periodontal membranes, Biomaterials - Hard Tissue Repair and Replacement, D. Muster (principal editor), Elsevier Sci. Publ., (1992), 215-222

bone reconstruction it will undergo biodegradation and will not require removal in second operation.

Investigations on the mechanism of polymer interaction with carbon fibre in the composite have shown that chemical reaction at the interface accelerates the biodegradation process during the first few days of contact with the simulated natural environment. However, proper biodegradation of the composite starts only after 7 weeks, i.e. when the process of bone reconstruction is already in progress. Observations of the composite after 10 weeks of the in vitro test proved that the composite did not lose integrity and maintained its biofunctionality.

## Acknowledgement

This work was supported by the State Committee for Scientific Research (grant no. 4.P05E.041.13).

[5] Galgut P.N., Oxidized cellulose mesh used as a biodegradable barrier membrane in the technique of guided tissue regeneration, A case report, J. Periodontology (1990) 766-768

[6] Magnussen I., Batich C., Collins B.R., New attachment formation following controlled tissue regeneration using biodegradable membranes, J. Periodontology (1988) 1-8

[7] Lundgren D., Mathisen T., Gottlow J., The development of a biodegradable barrier for guided tissue regeneration, The Journal of the SDA, Vol 86, No 13, (1994), 741-756

[8] Vert M., Li S.M., Spenlehauer G., Guerin P., Bioresorbability and biocompatibility of aliphatic polyesters, Journal of Materials Science: Materials in Medicine 3 (1992), 432-446

[9] Pogorzelska-Stronczak B., Szczurek Z., Cieślak T., Sabat D., Badania doświadczalne i kliniczne nad wpływem włókniny węglowej na gojenie ubytków kości szczęk, Biomateriały węglowe w medycynie pod red. W.M. Kusia, Kraków (1994), 232-235

[10] Bohem H.P. Advances in Catalysis (ed. D.D. Eley, H. Pines and P.B. Weiss), New York (1966), 179

[11] Fisher E.W., Sterzel H.J., Wegner G., Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reaction, Kolloid Z.u. Z. Polymere, 251, (1973), 980-990

[12] Vert M., Biodegradable aliphatic polyesters with respect to temporary therapeutic applications, Biomaterials - Hard Tissue Repair and Replacement, D. Muster (principal editor), Elsevier Sci. Publ., (1992), 223-233

[13] Zawadzki J. IR spectroscopy studies of oxygen surface compounds on carbon, Carbon 16, (1978), 491-497

[14] Błażewicz M., Chomyszyn-Gajewska M., Paluszkiwicz Cz., Application of vibrational spectroscopy in the in vitro studies of carbon fiber - polylactic acid composite degradation, Journal of Molecular Structure, (1999), 519-524

[15] Grizzi I., Garreau H., Li S., Vert M., Hydrolytic degradation of devices based on poly(DL-lactic acid) size - dependence, Biomaterials 16 (1995), 305-311

# KOMPOZYTOWE TRZPIENIE DLA ENDOPROTEZ STAWU BIODROWEGO PSA

CHŁOPEK J.\*, DEGÓRSKA B.\*\*\*, STOCH A.\*, KMIECIŃSKI W.\*,  
BROŻEK A.\*, KMITA G.\*

\*WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIALOWEJ I CERAMIKI  
AKADEMII GÓRNICZO-HUTNICZEJ W KRAKOWIE  
\*\*KATEDRA CHIRURGII ZWIERZĄT SGGW W WARSZAWIE

## Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań nad otrzymaniem polimerowo-ceramicznych endoprotez stawu

# COMPOSITE STEMS FOR DOG'S HIP JOINT ENDOPROSTHESIS

CHŁOPEK J.\*, DEGÓRSKA B.\*\*\*, STOCH A.\*, KMIECIŃSKI W.\*,  
BROŻEK A.\*, KMITA G.\*

\* FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS,  
UNIVERSITY OF MINING & METALLURGY IN CRACOW  
\*\*DEPARTMENT OF ANIMALS SURGERY,  
SGGW IN WARSAW

## Abstract

The paper presents the investigations on manufacturing polymer-ceramic endoprostheses of dog's



biodrowego psa. Na główki protez stosowano  $ZrO_2$ , natomiast trzpienie otrzymano z kompozytu włókna węglowe-żywica epoksydowa i włókna węglowe-polisulfon. Badano właściwości mechaniczne trzpieni oraz określono zdolność do łączenia z tkanką kostną.

Wytrzymałość statyczna kompozytowych trzpieni obciążonych zgodnie z kierunkiem działania sił na staw biodrowy psa wynosi dla trzpieni z kompozytu polisulfonowego ok. 1000N, natomiast dla kompozytu epoksydowego 3000N. Kompozyty te poddano także badaniom *in vivo* implantując je do kości. Po okresie 3 miesięcy po implantacji badano wytrzymałość złącza kość-implant oraz przy pomocy badań mikroskopowych i mikroskopy rentgenowskiej charakter granicy złącza. W badaniach tych stosowano także włókno węglowe żywica epoksydowa pokryte hydroksyapatytem. Porównanie wytrzymałości na ścinanie złącza kość-implant wskazuje, że największą wartość osiąga ona dla kompozytu pokrytego hydroksyapatytem. Obserwacje mikroskopowe wskazują na bezpośredni kontakt między implantem i kością z obecnością na granicy złącza oprócz węgla i tlenu także wapnia i fosforu. Takich efektów brak w przypadku kompozytów bez warstwy z hydroksyapatytem. Uzyskane wyniki wskazują na możliwość zastosowania jako trzpienia endoprotez stawu biodrowego psa kompozytów polimerowych pokrytych hydroksyapatytem o korzystnych właściwościach mechanicznych (duża wytrzymałość, niska sprężystość) z możliwością tworzenia więzi naturalnej pomiędzy kością a implantem.

## Wprowadzenie

Ze względu na powszechność zmian chorobowych oraz urazów stawu biodrowego, a także ważności tego stawu dla mechaniki chodu, zagadnienia alloplastyki biodra należą do głównych problemów współczesnej ortopedii i traumatologii medycznej i weterynaryjnej. Z endoprotezoplastyką związana jest możliwość odtworzenia uszkodzonych struktur w układzie kostno-stawowym i przywrócenia im utraconych funkcji. Rozwój techniki implantacyjnej przynosi coraz pomyślniejsze wyniki czynnościowe w leczeniu tą metodą. Osiągane są one dzięki nowym konstrukcjom endoprotez, w których dąży się do anatomicznego odtworzenia kształtu zapewniającego ruch, a także nowym materiałom o korzystnych właściwościach fizycznych i mechanicznych, zgodnych biologicznie z tkankami żywymi [1, 2]. Z punktu widzenia medycyny i weterynarii właściwa konstrukcja endoprotezy powinna zapewnić odpowiedni zakres ruchu w stawie, przenoszenie obciążeń, odporność na przeciążenia, tłumienie drgań, stymulację masy kostnej, odporność na ścieranie a także możliwość prostego zabiegu operacyjnego. Na spełnienie tych wymogów ma wpływ geometria endoprotezy jak i rodzaj stosowanego materiału implantacyjnego. O właściwym rozkładzie naprężeń pomiędzy kością i implantem decydują relacje pomiędzy ich właściwościami sprężystymi. Wytrzymałość statyczna i zmęczenie wpływa na wielkość przenoszonych naprężeń i odporność na przeciążenia, natomiast stan powierzchni i jej cechy fizyczne i chemiczne decydują o naturze i sile więzi na granicy faz kość - implant [3, 4]. W przypadku pary główka-panewka najbardziej istotne są właściwości trybologiczne. Właściwe współdziałanie tych dwóch elementów zależy od współczynnika tarcia i odporności na ścieranie.

Rozwiązanie problemu materiałowego trzpienia endoprotezy wymaga analizy właściwości materiałów stosowanych na implanty, pod względem ich zachowania w środowisku biologicznym (biogodności) jak i ich cech fizyko-chemicznych, pozwalających dopasować właściwości endoprotezy

hip joint. Prosthesis heads were made of  $ZrO_2$ , the stems-from carbon fibre-epoxy resin composite or carbon fibre-polysulphone composite. Mechanical strength of the stem and capability of its bonding with the bone tissue were tested.

Static strength of the composite stems, loaded in the direction of forces operating in the hip joint of a dog, was about 1000 N and 3000 N for the polysulphone and epoxy composite, respectively. The composites were additionally tested in the *in vivo* conditions, i.e. they were implanted in bones. After three months the strength of bone-implant interface was evaluated. Its structure and composition were examined by means of microscopic observations and electron probe microanalysis. Carbon-fibre/epoxy resin composites coated with hydroxyapatite were also investigated. Shear strength measurements of the bone-implant interface showed that the highest values were obtained when the epoxy composite was coated with hydroxyapatite. According to microscopic observations good contact was developed between the bone and the implant. The interfacial region contained calcium and phosphorus along with carbon and oxygen. These effects were not observed in the case of implants without the hydroxyapatite coating. The results obtained in this work indicate that it is possible to produce the hip joint endoprosthesis stems from polymeric composites with hydroxyapatite and that these elements have good mechanical properties (high strength, low elasticity) and can develop natural bond at the bone-implant interface.

## Introduction

Common occurrence of pathological changes and injuries of hip joints, and the importance of this joint in the overall mechanics of gait make that the problems of hip joint alloplasty are ranked among the leading ones in the contemporary orthopaedics and traumatology. Endoprosthesis enables reconstruction of defected elements of the osteoarticular system and restoration of its proper functioning. Development of implantation technology continually brings more satisfactory results, mainly due to novel designing approach, which tends to reproduce anatomic shapes, and to new biocompatible materials [1, 2]. From the point of view of medicine and veterinary science, a properly designed endoprosthesis should provide a desired joint mobility, load-bearing and overload capacity, vibration damping, bone mass simulation, abrasion resistance and simple implantation procedure. Fulfilment of these requirements depends on implant geometry and properties of structural material. Proper stress distribution is connected with the elastic properties of the bone-implant system. Static strength and fatigue strength determine the magnitude of admissible loads and overload capacity whereas state of the surface and its physical and chemical properties are decisive for the nature and strength of the bone-implant bond [3, 4]. In the case of head-acetabulum pair, the most important are tribological properties. Good co-operation of both elements depends on friction coefficient and abrasion resistance.

Selection of materials for the endoprosthesis stem calls for their analysis in terms of biocompatibility, adequate physical and chemical properties which would allow to match the behaviour of endoprosthesis with the surrounding tissues (biofunctionality). With regard to biocompatibility the  $Al_2O_3$ -base ceramics, hydroxyapatite and bioglasses are the most suitable materials [5]. However their structural capabilities are limited because of cracking susceptibility (brittleness). Metallic materials most often used in endoprostheses ex-



do otaczających tkanek (biofunkcyjność). Pod względem biogodności wyróżniają się tworzywa ceramiczne na bazie  $Al_2O_3$ , hydroksyapatytu i bioaktywne [5]. Jednak ich możliwości konstrukcyjne są ograniczone z uwagi na małą odporność na pęknięcie (kruchłość). Tworzywa metaliczne, najczęściej stosowane w endoprotezach charakteryzują się bardzo dobrą wytrzymałością, wykazują jednak zbyt wysoki moduł Younga, co jest przyczyną wystąpienia niekorzystnego efektu przeszywniania. Także ich biogodność jest ograniczona ze względu na procesy korozyjne w organizmie żywym [6]. W przypadku polimerów wyróżnić można dwie grupy implantów; resorbowalne polimery głównie na bazie polilaktydów oraz polimery inerte takie jak: polietylen, żywice epoksydowe, polisulfony [7]. Dla konstrukcji trzpieni endoprotez przydatnymi wydają się być żywice epoksydowe i polisulfony ale po wzmocnieniu włóknami węglowymi. Same polimery charakteryzują się zbyt niskimi właściwościami mechanicznymi. Polimery te przy spełnieniu określonych warunków otrzymywania charakteryzują się dobrą biogodnością, przy czym należy brać pod uwagę możliwy proces depolimeryzacji, który może nastąpić w środowisku biologicznym. Są to jednak procesy długotrwałe, które w przypadku endoprotezoplastyki zwierząt nie powinny mieć istotnego znaczenia. Rozwiązaniem mogą być tutaj pokrycia przeciwdziałające procesom degradacji.

Celem przedstawionej pracy było opracowanie trzpieni endoprotezy stawu biodrowego psa spełniającego wymogi biogodności i biomechaniczne. Wykorzystano do tego materiały kompozytowe na bazie inertnych polimerów wzmocnianych włóknami węglowymi oraz określono geometrię trzpieni na podstawie budowy anatomicznej stawu biodrowego psa.

## Przeprowadzone badania

Kompozytowe trzpienie endoprotezy stawu biodrowego psa wykonano z dwóch typów materiału kompozytowego o podstawie organicznej. Jedną stanowiła żywica epoksydowa

hibit high strength but a too high Young's modulus, which causes undesirable effect of stiffness. Also, their biocompatibility is limited because of possible corrosion processes in the living organism [6]. In the case of polymeric materials there are two groups of implants: resorbable polymers mainly based on polylactides and inert polymers such as polyethylene, epoxy resins or polysulphones [7]. In the construction of endoprosthesis stems suitable are carbon-fibre-reinforced epoxy resins and polysulphones. Polymers alone have poor mechanical properties. By proper manufacturing technology it is possible to obtain materials with good biocompatibility but secondary reactions, such as depolymerisation, in the biological environment should be very carefully considered. These are usually long-term processes, and of minor importance in the case of endoprosthesis in animals. Degradation might be prevented by application of suitable coatings.

The purpose of this work was to develop a dog's hip joint endoprosthesis stem with good biocompatibility and biomechanical characteristics. The investigated materials were composites of inert polymers reinforced with carbon fibres. The geometry of stem was established on the basis of known anatomic structure of dog's hip joint.

## Experimental

The dog's hip joint endoprosthesis stems were made of two types of organic matrix composites. One was epoxy resin Epidian 5 with hardening agent Z-1 the other was polysulphone. Both polymers were reinforced with medium-module carbon fibres. The characteristics of starting materials are given in TABLE 1.

The composite endoprosthesis stems were prepared as shown in FIGS.1 and 2. The dimensions were taken from the natural hip joint of a dog, rotweiller breed. The same procedure was used to obtain samples for mechanical testing and in vivo testing. Hydroxyapatite layers were electrophoretically deposited on the surface of composite

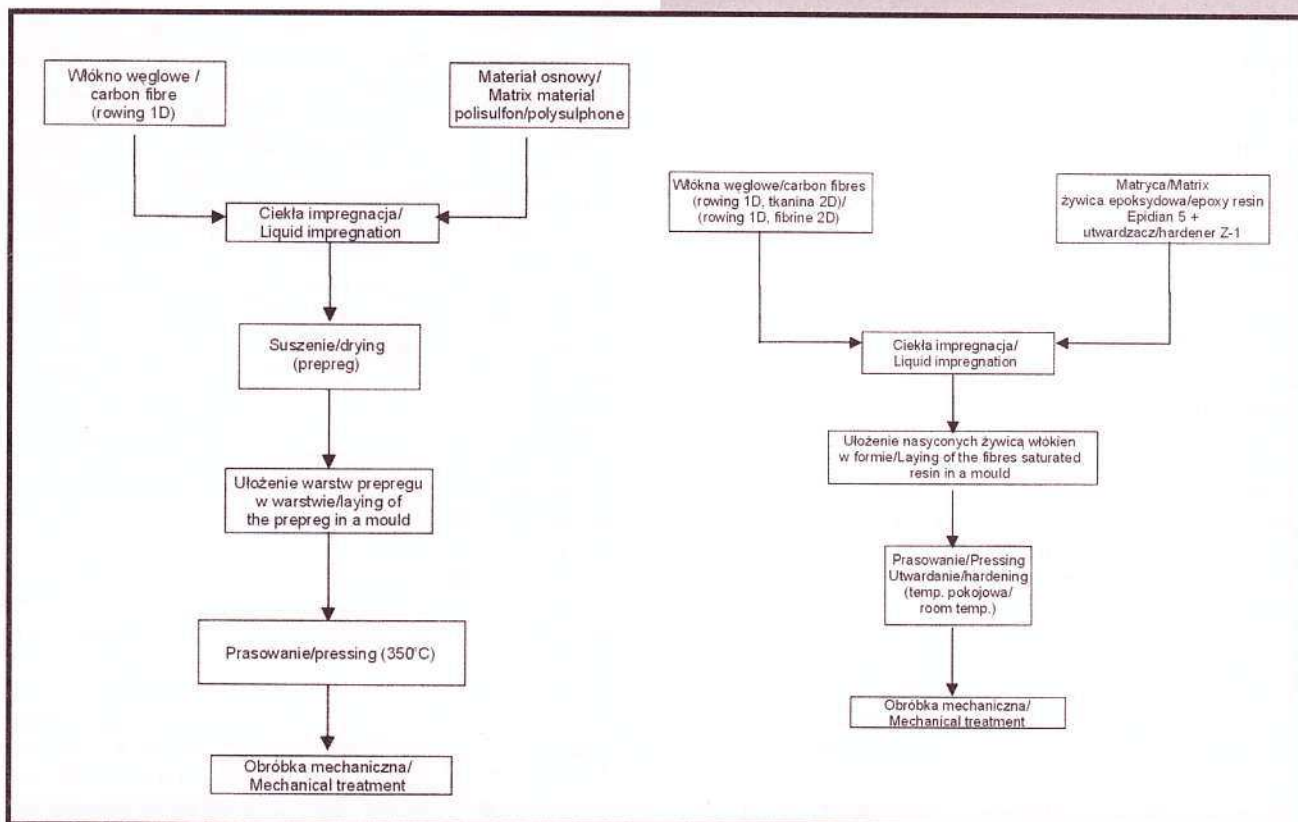
Materiał / Material	Producent / Producer	Właściwości / Properties	
Włókna węglowe Carbon fibres "T-300"	Torayca	Wytrzymałość na rozciąganie / Tensile strength Moduł Younga / Young modulus:	[GPa] 3 [GPa] 200
Żywica epoksydowa Epoxy resin "Epidian-5"	„Organika Sarzyna” Nowa Sarzyna,	Średnia masa cząsteczkowa / Medium molecular mass Lepkość w 25 °C / Viscosity at 25°C Gęstość w 20 °C / Density at 20°C Liczba epoksydowa / Epoxy number	590 max. 3·10 <sup>3</sup> 1,17 0,49÷ 0,52
Polisulfon Polysulphone	Aldrich Chemical Company, Inc. USA	Gęstość / Density Masa cząsteczkowa / Molecular mass Temperatura zeszklenia / Glassy temperature Napięcie niszczące / Failure stress	[g/cm <sup>3</sup> ] 1,24 26000 [°C] 190 [MPa] 70
Hydroksyapatyt Hydroxyapatite	Chema- Elektromet Co. Rzeszów	Rozmiar ziaren / Grain size	[µm] ≤ 0,5

TABELA 1. Charakterystyka materiałów wyjściowych.  
TABLE 1. Characteristics of starting materials.

wa Epidian 5 z utwardzaczem Z-1, drugą była żywica polisulfonowa. Do wzmocniania polimerów stosowano włókna węglowe średniomodulowe. Charakterystykę tych materiałów przedstawia TABELA 1. Kompozytowe trzpienie endoprotez wg wymiarów zebranych z naturalnego stawu biodrowego psa rasy rotweiller otrzymywano wg sposobów przedstawionych na RYS. 1 i 2. Tą samą techniką otrzymano próbki do badań mechanicznych oraz do badań in vivo. Na kompozytowe trzpienie nanoszono warstwy z hydroksyapatytu metodą elektroforetyczną [8, 9]. Elektroforezę przeprowadzano z alkoholowej zawiesiny proszku hydroksyapatytowego o rozdrobnieniu poniżej 0,5 µm w wannie o elektrodach wyprofilowanych odpowiednio do kształtu po-

stems [8, 9]. The electrophoresis was conducted in an alcoholic suspension of a hydroxyapatite powder, grain size of 0,5 µm. The electrodes were adjusted to the shape of elements to be coated. Ethanol was used as a dispersing agent because its dielectric constant guaranteed sufficient stability of the suspension. The coatings obtained on endoprosthesis stems were not uniform; nevertheless they were to facilitate calcium phosphate nucleation and growth in the process of implant uniting with the surrounding tissues. Examined was static strength of the stems and rigidity of endoprostheses made of different materials. The push-out method was used to determine the shear strength of the bone-implant connection after three months from im-





RYS. 1. Schemat otrzymywania trzpieni kompozytowych włókno węglowe - polisulfon.

FIG. 1. Manufacturing of endoprosthesis stems from the carbon-fibre-polysulphone composite.

RYS. 2. Schemat otrzymywania trzpieni kompozytowych włókno węglowe - żywica epoksydowa.

FIG. 2. Fig.2 Manufacturing of endoprosthesis stems from the carbon-fibre-epoxy resin composite.

krywanych trzpieni. Jako fazę rozpraszającą wybrano alkohol etylowy z uwagi na stałą dielektryczną gwarantującą sporządzenie wystarczająco trwałej zawiesiny. Otrzymane na profilach trzpieni endoprotez warstwy nie tworzyły jednorodnych powłok, jednak miały stanowić centra nukleacji osadu fosforanów wapnia podczas zrastania się implantu z otoczeniem biologicznym.

Badano statyczną wytrzymałość trzpieni oraz sztywność endoprotez wykonanych z różnych materiałów. Metodą push-out określano wytrzymałość na ścinanie złącza kość - implant po 3 miesiącach od implantacji w kość udową królika. Charakter tego złącza badano na mikroskopie skaningowym i metodą EDS. Przy pomocy badań tensometrycznych badano przemieszczenia na długości trzpienia endoprotezy.

## Omówienie i analiza wyników

Opracowanie konstrukcji trzpienia endoprotezy stawu biodrowego psa wymaga znajomości zewnętrznych cech morfologicznych kości udowej, biomechaniki biodra, lokomocji, zmian związanych z wiekiem. Określenie charakterystycznych cech opisujących anatomię stawu biodrowego psa i mechanizmu jego funkcjonowania stanowi podstawę do projektowania geometrii trzpienia endoprotezy jak i projektowania wymogów materiałowych. Badania prowadzone między innymi przez Summę [10] wskazały na zasadnicze różnice w budowie kości udowej psa i człowieka. Dotyczy to zarówno kątów przodopochylenia, szyjkowo-trzonowego jak i znormalizowanej odległości od środka głowy kości udowej do bocznej krawędzi krętarza większego. Istotne dla założeń projektowych jest to, że u psów nie obserwuje się zmiany tych wielkości z wiekiem, jak to ma miej-

plantation in the femoral bone of a rabbit. The connection was analysed by SEM and EDS. Tensometric measurements were used to evaluate displacements of the endoprosthesis stem.

## Results and discussion

Construction of the dog's hip joint endoprosthesis stem requires knowledge of the femoral bone morphology, hip biomechanics, locomotion, and changes due to the age. Detailed knowledge of hip joint anatomic structure and the mechanism of motion is indispensable in designing the endoprosthesis stem geometry and in materials selection. The investigations by Summer [10] showed significant differences in the anatomic structure of dog's and human femoral bone. This refers both to neck-shaft anteversion angles and normalised distance from the centre of the femoral bone head to the lateral edge of the greater trochanter. It is important in designing to know that unlike in human body these distances do not change with time in dogs. When a dog uses two or three legs for walking the hip is loaded with 1.5-1.7 body mass. In human body this factor amounts to 2.4-5. The centre of mass in dog is situated in the spine at about 40% distance from the arms to the pelvis. As a result the forelegs bear loads twice as big as the hindlegs. The former are thus used mainly for slowing-down while the latter - for running. The values of instantaneous bending moment across the proximal body of femoral bone are influenced by many factors related to the lay-out of the hip joint elements and in many cases these are characteristic for each animal. Consequently the best approach in the implantology of a hip joint is to adjust individually the endoprosthesis geometry to the femoral bone. This procedure should in-



scu u człowieka. Podczas dwu- i trójnożnego sposobu chodu, biodro psa poddane jest obciążeniu wynoszącym 1.5, 1.7 krotności masy ciała. U człowieka ten wskaźnik wynosi 2.4, 5 krotności masy ciała. Masa ciała psa działa w punkcie znajdującym się na kręgosłupie w ok. 40% odległości od ramion do miednicy. W wyniku tego kończyny przednie psa przenoszą obciążenie dwukrotnie większe niż kończyny tylne. Pierwsze służą zatem głównie do hamowania, tylne są siłą napędową ruchu. Na wartości chwilowych, zależnych od chodu, momentów zginających w poprzek proksymalnego trzonu kości udowej wpływa wiele czynników związanych z położeniem elementów stawu biodrowego i w wielu przypadkach są to cechy osobnicze zwierzęcia. Powoduje to, że najlepszym rozwiązaniem w implantologii stawu biodrowego powinno być indywidualne dopasowanie geometrii endoprotezy do kości udowej, zapewniające zbliżone do fizjologicznego funkcjonowanie stawu biodrowego. Uzyskanie takiego efektu wymaga jednak również dopasowania materiałowego. Powinno ono uwzględnić dopasowanie sprężystości trzpienia do kości, oraz dopasowanie gęstości i wytrzymałości, jak i uwzględnienie warunków fizyko-chemicznych na granicy faz kość - implant.

Tego typu wymogów nie spełniają powszechnie stosowane w medycynie materiały konwencjonalne. Szczególnie trudny jest do realizacji wymóg dobrej wytrzymałości i niskiej sprężystości. Takie możliwości posiadają materiały kompozytowe wzmacniane włóknami. Jest to wynikiem odpowiedniego doboru architektury przestrzennej kompozytu oraz rodzaju i ilości wprowadzonych włókien wzmacniających. Ważnym parametrem dla końcowych właściwości kompozytu jest adhezja na granicy faz włókno-osnowa. Odpowiada ona za przeniesienie naprężeń z osnowy do bardziej wytrzymałych włókien oraz za sposób pęknięcia materiału kompozytowego.

Na podstawie oceny biogodności oraz zachowania się w środowisku biologicznym na trzpienie endoprotezy wytypowano trzy typy materiałów kompozytowych obejmujących kompozyt węgiel-węgiel, włókno węglowe - polisulfon oraz kompozyt włókno węglowe - żywica epoksydowa [11, 12]. Kompozyty te poddano badaniom mechanicznym, których wyniki przedstawiono w TABELI 2.

Porównanie wytrzymałości kompozytów z wytrzymało-

sure proper functioning of the hip joint. Satisfactory results are also dependent on adequate selection of materials. Especially elastic properties of endoprosthesis and bone should be taken into account then density and strength and physico-chemical interactions at the bone-implant interface.

The above requirements are not possible to fulfil by conventional materials commonly used in medicine. A particularly troublesome requirement is that concerning high strength and low elasticity. However fibre-reinforced composites are promising in this respect. It is possible to control "architecture" of the composite material, by selecting matrix type as well as type and volume fraction of fibres. A crucial parameter for final properties of the composite is adhesion at the fibre-matrix interface because it is responsible for load transfer from the matrix to the reinforcing fibres and for the cracking mode of the composite.

Taking into account biocompatibility and behaviour in biological medium we have selected three types of composite materials: carbon-carbon, carbon fibre-polysulphone and carbon fibre-epoxy resin, for the construction of endoprosthesis stems [11, 12]. These composites were subjected to mechanical testing. The results are given in TABLE 2.

Comparison of the composite and bone strengths indicates that all the investigated materials satisfy the strength criterion. This concerns however static conditions. For proper performance of the hip joint endoprosthesis the fatigue strength is of major importance. Prostheses made of carbon-carbon composites have the lowest resistance to cyclic loading as stated in hip-joint simulator tests [11]. Moreover, in the living organism these materials partially decompose. These facts actually limit the use of carbon-carbon composites as structural materials for the endoprosthesis stems.

In further studies the efforts were concentrated on manufacturing endoprosthesis stems from polymeric composites, testing their static strength and cracking mode. The obtained results were used to modify the orientation of fibres in the composite endoprosthesis stem. Schematic view of experimental set-up for testing the static strength of endoprosthesis is presented in FIG. 3.

TABLE 3. lists the values of breaking forces for the com-

Rodzaj kompozytu Composite type	C-C	C-PSU	C-Epoxy	C-Epoxy-HAP	kość
Gęstość / Density [g/cm <sup>3</sup> ]	1.4	1.5	1.4	1.45	1.15
Wytrzymałość na zginanie Bending strength [MPa]	370	480	950	840	80
Moduł Younga Young's modulus [GPa]	75	40	60	62	20

[1] 1D- kompozyt wzmacniany jednokierunkowo. Udział objętościowy włókien w tych kompozytach wynosił 50%.  
[2] 1D-composite reinforced in one direction. Volume fraction of fibres in each composite was 50%.

TABELA 2. Właściwości mechaniczne kompozytów 1D wzmacnianych włóknami węglowymi.  
TABLE 2. Mechanical properties of 1D composites reinforced with carbon fibres.

ścią kości zbitej wskazuje, że każdy z kompozytów spełnia kryterium wytrzymałościowe. Dotyczy to jednak tylko wytrzymałości statycznej. W funkcjonowaniu protezy stawu biodrowego bardzo istotna jest również wytrzymałość zmęczeniowa. Protezy wykonane z kompozytów węgiel - węgiel charakteryzują się najmniejszą odpornością na działanie obciążeń cyklicznych, co wykazały badania na symulatorze stawu biodrowego [11]. Ponadto w organizmie żywym wykazują częściową degradację. Omówione tu czynniki

posite stems, FIGS. 4 and 5 present the stress-strain curves for the tested materials.

Mean value of the breaking force for the endoprosthesis stems made of carbon fibre - epoxy resin composite is three times higher than in the case of carbon fibre - polysulphone composite. This high value allows for a remarkable safety margin in load transfer capacity after implantation of the endoprosthesis even under the conditions of extreme overloading (running, jumping). In mechanical testing the stems



Rodzaj kompozytu Composite type	Srednia wartość siły niszczącej Mean value of breaking force [N]
C-Epoxy	3194 ± 27
C-PSU I	910 ± 32
C-PSU II	2773 ± 35

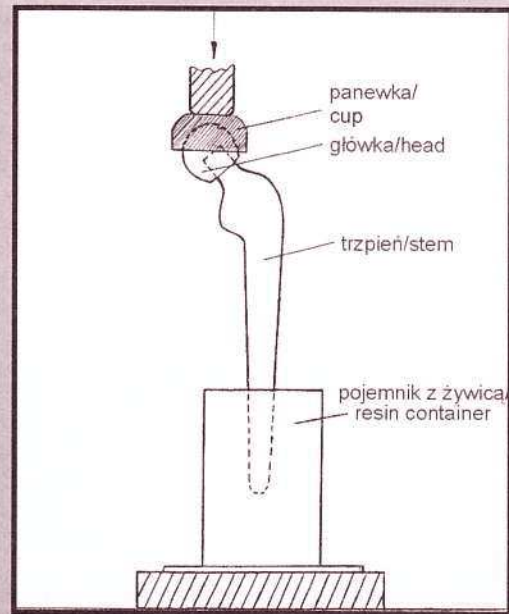
TABELA 3. Wartości sił niszczących kompozytowe trzpienie endoprotez.

TABLE 3. Failure forces for the composite endoprosthesis stems.

ograniczają wykorzystanie tych kompozytów w konstrukcji trzpieni endoprotez.

W dalszych badaniach skoncentrowano się na otrzymaniu trzpieni protez z kompozytów polimerowych. Określono ich wytrzymałość statyczną oraz sposób pęknięcia. Na podstawie tych wyników modyfikowano orientacje włókien w kompozytowych trzpieniach endoprotez. Schemat stanowiska do badania statycznej wytrzymałości endoprotezy przedstawia RYS. 3.

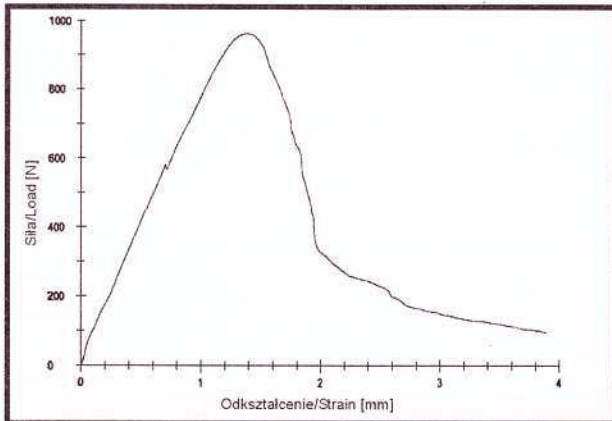
W TABELI 3 podano wartości sił niszczących kompozytowe trzpienie oraz na RYS. 4 i 5 przebieg zależności siła-odkształcenie dla badanych trzpieni.



RYS. 3. Schemat stanowiska do badania statycznej wytrzymałości endoprotezy.

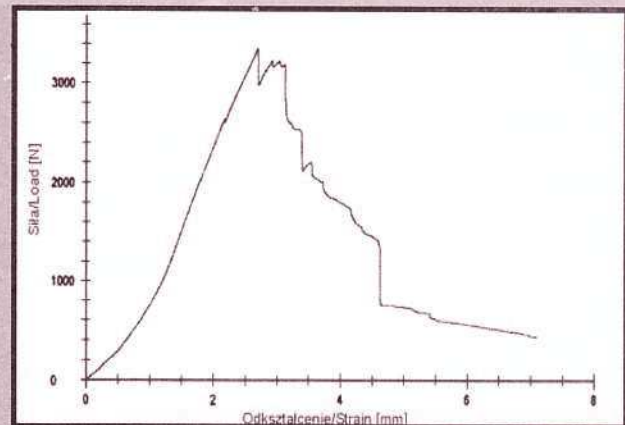
FIG. 3. Scheme of a laboratory set-up for testing static strength of endoprosthesis.

were found to crack in the area slightly beneath the collar (FIG. 6). As follows from the stress-strain curve (FIG. 5) the cracking process is complex and involves many partial ef-



RYS. 4. Przebieg zależności siła-odkształcenie dla trzpieni włókno węglowe - polisulfon.

FIG. 4. Stress-strain curve for the endoprosthesis stem made of carbon fibre - polysulphone composite.

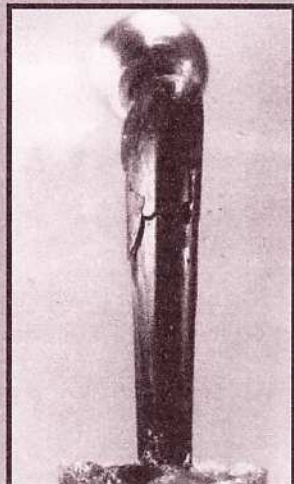


RYS. 5. Przebieg zależności siła-odkształcenie dla trzpieni włókno węglowe - żywica epoksydowa.

FIG. 5. Stress-strain curve for the endoprosthesis stem made of carbon fibre - epoxy resin composite.

RYS. 6. Sposób pęknięcia trzpieni typu włókno węglowe - żywica epoksydowa.

FIG. 6. Fracture mode of the stems made of carbon fibre - epoxy resin composite.



RYS. 7. Sposób pęknięcia trzpieni typu włókno węglowe - polisulfon.

FIG. 7. Fracture mode of the stems made of carbon fibre - polysulphone composite.





Średnia wartość siły niszczącej dla trzpieni wykonanych z kompozytu włókno węglowe - żywica epoksydowa jest ponad trzykrotnie wyższa niż w przypadku kompozytu włókno węglowe - polisulfon.

Tak wysoka jej wartość pozwala zachować znaczny margines bezpieczeństwa w odniesieniu do możliwości przenoszenia naprężeń po zaimplantowaniu endoprotezy, nawet w warunkach ekstremalnych przeciążeń (bieg, skok). Podczas próby wytrzymałościowej obserwuje się pękanie trzpienia w obszarze nieco poniżej kołnierza (RYS. 6).

Jak wynika z przebiegu zależności siła-odkształcenie (RYS. 5) proces pęknięcia ma charakter złożony, któremu towarzyszy wiele cząstkowych procesów związanych z pochłanianiem nagromadzonej energii sprężystej. Dominują tu mechanizmy związane z tworzeniem nowych powierzchni rozdziału, rozszczepianiem ostrych krawędzi szczelin i zmiany kierunku rozprzestrzeniających się mikroszczelin. Nie obserwuje się efektu wyciągania włókien (pull out) co może świadczyć o dobrej adhezji włókien węglowych do żywicy epoksydowej. Wyraźnie niższa wartość siły niszczącej trzpienia z kompozytu C-PSU, choć także na możliwym do przyjęcia poziomie, wynika z odmiennej techniki otrzymywania. Stosowana tutaj technika przygotowywania jednokierunkowych laminatów - prepregów powoduje, że włókna w trzpieniu zachowują równoległą orientację do dłuższej osi trzpienia. W pobliżu kołnierza trzpienia, gdzie występuje zakrzywienie powierzchni, włókna nie są ułożone zgodnie z kierunkiem działania naprężeń. Zniszczenie trzpienia, jak wynika z RYS. 7 ma miejsce na powierzchni granicznej trzpień - kołnierz. Następuje ono w wyniku przekroczenia wytrzymałości materiału na ścinanie a jedynym obserwowanym mechanizmem pęknięcia jest odrywanie włókien od osnowy. Poprawy wytrzymałości trzpienia z tego kompozytu można spodziewać się wraz ze zmianą orientacji włókien w pobliżu kołnierza endoprotezy jak i ze zwiększeniem przyczepności włókien do tej osnowy.

Uzyskane wyniki badań wytrzymałościowych trzpieni z kompozytów węglowo - polimerowych świadczą o bezpiecznej pracy tych materiałów w warunkach obciążeń przenoszonych przez staw biodrowy psa. Spełnia to tylko jeden z wymogów biomechanicznych. O wiele istotniejszym wydaje się być rozkład naprężeń, jaki powstaje w wyniku implantacji.

Zależy on głównie od relacji modułów Younga kości i materiału implantowanego oraz od siły więzi na granicy faz kość - implant. Zastosowanie zbyt sztywnego materiału implantacyjnego powoduje, że większość obciążeń przenosi implant, czego efektem jest powstanie w pobliżu implantu tkanki kostnej odwapnionej o cechach kości osteoporotycznej. Makroskopowym przejawem tego procesu jest często obserwowane obluźnianie endoprotezy. Silna więź na granicy kość - implant niezbędna jest do przekazywania naprężeń pomiędzy kością i implantem. W TABELI 4 zestawiono wyniki badań sztywności trzpieni kompozytowych i metalowych. Sztywność tę określano jako siłę potrzebną do przemieszczenia głowy endoprotezy o 1mm.

Porównanie to wskazuje, że trzpienie endoprotez z kompozytów polimerowych są ok. 10-krotnie mniej sztywne niż metalowe. Jest to jeden z głównych argumentów przemawiających na korzyść materiałów kompozytowych w endoprotezoplastyce.

Próbą dalszego dopasowania właściwości implantu do tkanki kostnej jest możliwość zmiany właściwości sprężystych na długości trzpienia. Trzpień styka się zarówno z kością zbitą jak i gąbczastą, które wykazują zasadnicze różnice w swojej budowie i właściwościach. Ponadto na długości trzpienia występuje zróżnicowany stan naprężeń, wynikający między innymi z kształtu samego trzpienia.

Przeprowadzono badania tensometryczne trzpienia z kompozytu C-Epoxy i dla porównania dla trzpienia metalo-

facts connected with absorption of the accumulated elastic strain energy. The dominating mechanisms are related to the formation of new separation zones, splitting of sharp edges of fissures, and varying propagation paths of microfissures. No effects of fibre pull-out are observed which may indicate good adhesion of carbon fibres to the epoxy-resin matrix. The distinctly lower although still acceptable value of breaking force in the case of C-PSU composite results from a different manufacturing technique. Preparation of unidirectional laminates, prepregs, implies that fibres are orientated parallel to the longer axis of the stem. Near the collar where the surface is curved, the fibres are no more parallel to the applied stresses. As can be seen in FIG. 7, failure of the stem occurs near the stem-collar boundary when the stresses exceed shear strength. The only observed cracking mechanism is fibre separation from the matrix. An improvement in strength might be expected in the case of different orientation of fibres near the endoprosthesis collar and better adhesion of fibres to the matrix.

The obtained results of mechanical testing indicate that the endoprosthesis stems made of carbon fibre-polymer composites can safely operate under the loading conditions typical of dog's hip joint. This is however only one of the postulated biomechanical requirements. A much more important requirement is that concerning stress distribution after the implantation. This one depends mainly on the magnitude of Young's modulus of the bone and implanted material and on the bond strength at the bone-implant interface. When an implant is too rigid it transfers the majority of load which results in decalcification of the neighbouring bone tissue (osteoporotic features). Macroscopic evidence of this process is endoprosthesis loosening. Strong bond at the bone-implant interface is necessary for load transfer between the bone and implant. In TABLE 4 given are the data on rigidity of endoprosthesis stems made of composites and metal. Rigidity was determined as the force necessary to displace the endoprosthesis stem by 1 mm.

Material trzpienia Stem material	Siła obciążająca Load [N]	Przemieszczenie Displacement [mm]
C-Epoxy	750	1
C-PSU	820	1
C-C	3300	1
Metal	7800	1

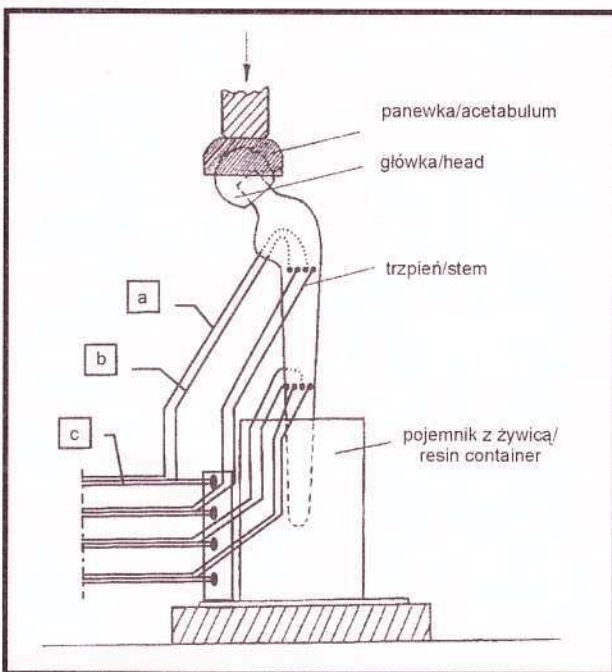
TABELA 4. Porównanie sztywności trzpieni kompozytowych i metalowych.

TABLE 4. Rigidity of composite and metallic endoprosthesis stems.

Comparison of these data indicates that the endoprosthesis stems made of polymeric composites are ten times less rigid than the metallic ones. This is one of the main arguments for the use of composite materials in endoprotezoplastyce.

Further attempt to match the properties of an implant with those of bone tissue is to diversify elastic properties along the stem axis. The stem contacts both compact and spongy bone, which differ in structure and properties. Moreover, along the stem axis, different stresses operate, depend-





**RYS. 8. Schemat tensometrycznego układu pomiarowego: a) przewód czynny; b) przewód masowy; c) przewód kompensacyjny.**

**FIG. 8. Scheme of a laboratory set-up for tensometric studies: a) active lead; b) earth lead; c) compensating lead.**

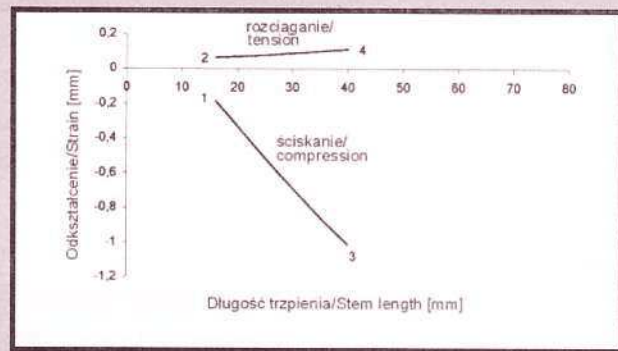
wego. Schemat układu pomiarowego przedstawia RYS. 8. Tensometry przyklejone były do trzpienia w odcinku proksymalnym i dystalnym.

Wielkość odkształceń zarejestrowana w poszczególnych punktach pomiarowych dla trzpienia kompozytowego przedstawiono na RYS. 9.

Większe odkształcenia obserwuje się w części proksymalnej trzpienia. Wiąże się to z samą budową trzpienia, która w tym miejscu złożona jest z kompozytu 1D i 2D (RYS. 10). Sprawia to, że w tym miejscu materiał ma niższy moduł Younga niż w części dystalnej, zbudowanej wyłącznie z kompozytu 1D, a więc o większym module Younga.

Mimo, że część dystalna jest strefą największego wyętwienia materiału, trzpień kompozytowy pękają w części proksymalnej. Takie zachowanie trzpienia kompozytowego stanowi istotną informację do dalszej jego optymalizacji. Sprzyja temu niejednorodna struktura materiału kompozytowego. Pozwala ona różnicować właściwości sprężyste na długości trzpienia poprzez zmianę udziału i orientacji włókien węglowych w kompozycie. Wyniki badań tensometrycznych wskazują na konieczność podwyższenia modułu Younga w części proksymalnej i obniżeniu w części dystalnej. Takich możliwości nie posiadają trzpień metalowe. Jednorodność ich budowy zapewnia stałość właściwości na długości trzpienia i powoduje, że pękają w miejscach największego wyętwienia, a więc w części dystalnej.

Bardzo ważnym czynnikiem, niejednokrotnie decydującym o powodzeniu całego zabiegu operacyjnego protezowania stawu biodrowego jest właściwa fiksacja trzpienia do kości udowej. Może ona mieć charakter mechaniczny, polegający na zastosowaniu metody press-fit z wykorzystaniem cementów kostnych lub może być bezcementowa. W tej drugiej wykorzystuje się najczęściej porowate warstwy ceramiczne lub metaliczne naniesione na metalowy trzpień, zdolne do przerastania tkanką kostną. Warstwy ceramiczne zbudowane głównie z bioszkieł i hydroksyapatytu wskazują dodatkowo cechy materiału bioaktywnego [13]. Umoż-



**RYS. 9. Wielkości odkształceń zarejestrowane w poszczególnych punktach pomiarowych badanego trzpienia kompozytowego.**

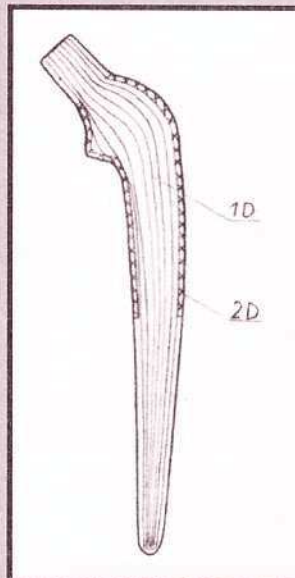
**FIG. 9. Strains recorded at different points of the composite endoprosthesis stem.**

ing among other factors on stem shape. Tensometric studies were performed for the stems made of C-Epoxy composite and of metal. Schematic view of the experimental set-up is shown in FIG. 8. Tensometers were fixed to the stem at a proximal and a distal segment.

Magnitude of strains recorded at different points of the composite stem is shown in FIG. 9.

Bigger strains are observed in the proximal segment of the stem, which is related to stem structure. In this segment the stem is built of 1D and 2D composite (FIG. 10) and therefore Young's modulus is lower than in the distal segment built exclusively of 1D composite.

Despite the fact that distal segment is exposed to maximum load, the composite stems crack in the proximal segments. Such behaviour of composite stems is a valuable information for further improvements. The heterogeneous structure of the material enables diversification of its elastic properties along the stem axis by varying the volume fraction and orientation of carbon fibres. The results of tensometric studies indicate that it is necessary to raise Young's modulus in the proximal segment and to lower it in



**RYS. 10. Budowa trzpienia endoprotezy stawu biodrowego.**

**FIG. 10. Structure of composite stem for hip joint endoprosthesis.**

the distal segment. Such requirements are not possible to fulfil with metallic stems. Owing to their homogeneous structure the properties are stable along the stem axis and failure occurs in the area of maximum loading, i.e. in the distal segment.

A very important factor, often decisive for the successful implantation of the hip joint endoprosthesis is correct fixation of the stem to the femoral bone. This may be done



liwia to powstanie naturalnej więzi pomiędzy kością i implantem. W przypadku materiałów kompozytowych istnieje jeszcze inna możliwość, pozwalająca otrzymać wytrzymały trzpień z porowatą powierzchnią. Taki efekt obserwuje się dla kompozytów węgiel - węgiel, zbudowanych z układu warstw o różnej orientacji włókien węglowych. Powierzchnię części proksymalnej trzpienia stanowią warstwy o trójkierunkowej orientacji włókien węglowych połączone porowatą osnową węglową. Takie możliwości ograniczone są w przypadku kompozytów polimerowych, które charakteryzują się bardzo niską porowatością. Jednym z rozwiązań wydaje się być nanoszenie na powierzchnię trzpienia polimerowego ceramicznych, bioaktywnych warstw. W prowadzonych przez nas badaniach *in vivo* określono wpływ naniesionej elektroforetycznie warstwy z hydroksyapatytu na połączenie kość - implant. W TABELI 5 przedstawiono wartości wytrzymałości na ścinanie granicy kość - implant.

Wyniki testu push-out wykazały, że wprowadzenie warstwy z hydroksyapatytu znacznie podwyższyło wytrzymałość na ścinanie granicy kość - implant. Jak wynika z obserwacji na mikroskopie skaningowym implant na całym swoim obwodzie tworzy bezpośredni kontakt z tkanką kostną. Z widma charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego wzdłuż linii na przekroju poprzecznym kość - implant wynika, że pierwiastki kościotwórcze: wapń i fosfor znajdują się na granicy faz oraz częściowo w powierzchniowych warstwach implantu (RYS. 11).

Takiego efektu nie obserwuje się w kompozytach bez

mechanically according to the press-fit technique using bone cements or without any cement at all. In the latter case porous ceramic or metallic layers deposited on metallic stem are mostly used in order to facilitate penetration by growing bone tissue. The ceramic layers, mainly built of bioglasses and hydroxyapatite, have the properties of bioactive materials [13], which promote the formation of natural bonds between the bone and the implant. In the case of composite materials another possibility of manufacturing strong

endoprosthesis stem with a porous surface can be envisaged. Such effect is observed in carbon-carbon composites, built of layers with different orientation of carbon fibres. The proximal segment of the stem is composed of layers with a three-directional orientation of carbon fibres laid in a porous carbon matrix. Polymeric composite cannot offer this possibility because their porosity is very low. It seems however, that bioactive ceramic layers might be deposited on the surface of polymeric stems. In the performed *in vivo* tests examined was the effect of electrophoretically deposited hydroxyapatite layer on the bone-implant bond. Table 4 presents

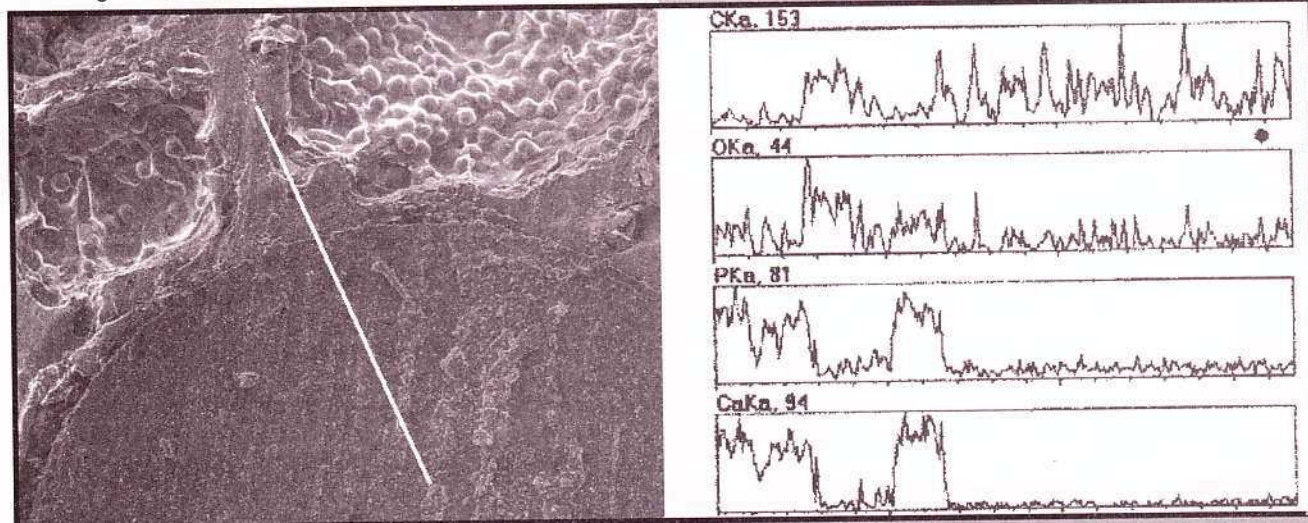
the values of shear strength at the bone-implant interface.

Results of the push-out test indicate that the hydroxyapatite layer significantly improves shear strength at the bone-implant interface. According to SEM examination, on the whole circumference, there is a direct contact of the implant with the bone tissue. The EDS spectra taken along the line shown in FIG. 11 demonstrate that the bone-forming elements, like calcium and phosphorus are situated at the bone-implant interface and partly in the surface layer of

Rodzaj kompozytu Composite type	Średnia wytrzymałość granicy Average shear strength [MPa]
C-PSU	5.0 ± 2
C-Epoxy	4.2 ± 1.5
C-Epoxy-HAP	7.3 ± 2

TABELA 5. Wytrzymałość na ścinanie granicy kość - implant oznaczona metoda push-out.

TABLE 5. Shear strength of bone-implant interface in the push-out method.



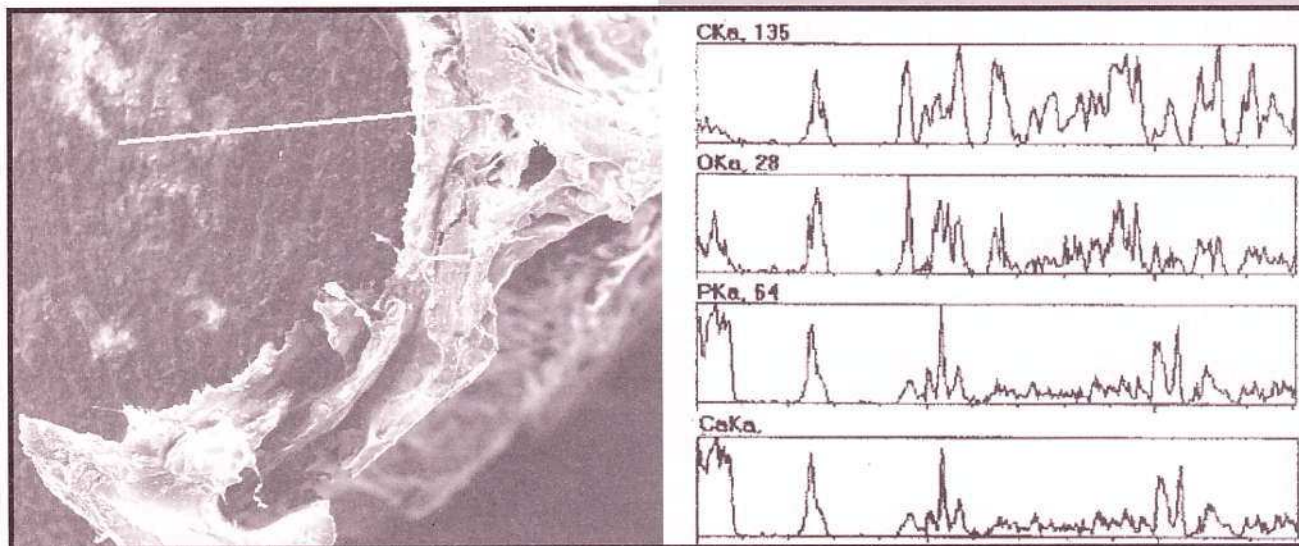
RYS. 11. Obraz skaningowy kompozytu włókno węglowe-żywica epoksydowa i mikroanaliza rentgenowska (wzdłuż zaznaczonej linii na obrazie).

FIG. 11. Digital SEM micrograph and digital X-ray microanalyses (along the marked line on the picture) of the carbon fibre - epoxy resin composite.

warstwy z hydroksyapatytu. Jak wynika z RYS. 11 i 12 w rozkładzie liniowym wapnia i fosforu występuje ostra granica na styku implant - kość. Wyjaśnienie korzystnego wpływu nanoszonego elektroforetycznie hydroksyapatytu na złącze kość - implant wymaga oceny cech morfologicznych i gęstości kości tworzącej się wokół implantu. Wydaje się,

the implant. This effect is not observed in the case of composites without the hydroxyapatite layer. As follows from FIGS. 11 and 12 on the concentration profiles along the marked line there is a sharp boundary at the implant-bone interface. Explanation of the advantageous effect of the electrophoretically deposited hydroxyapatite on the bone-





RYS. 12. Obraz skaningowy kompozytu włókno węglowe-żywica epoksydowa pokrytego hydroksyapatytem i mikroanaliza rentgenowska (wzdłuż zaznaczonej linii na obrazie).

FIG. 12. Digital SEM micrograph and digital X-ray microanalyses (along the marked line on the picture) of the carbon fibre - epoxy resin composite coated with hydroxyapatite.

że wprowadzone w warstwie cząstki hydroksyapatytu nie tylko są źródłem pierwiastków kościotwórczych, ale także powinny sprzyjać krystalizacji, a więc i mineralizacji tkanki kostnej.

## Wnioski

Uzyskane wyniki wskazują na możliwość wykorzystania kompozytów polimerowych wzmocnianych włóknami węglowymi w konstrukcji trzpieni endoprotez stawu biodrowego psa. Spełniają one kryteria wytrzymałościowe, zapewniają korzystny rozkład naprężeń drogą dopasowania właściwości sprężystych trzpienia i kości. Poprzez naniesienie hydroksyapatytu metodą elektroforezy na trzpienie endoprotez stawu biodrowego psa stworzone zostały warunki dla wytworzenia się naturalnego złącza pomiędzy kością a implantem.

## Piśmiennictwo

[1] Balin A.: Mechaniczne i Materiałowe uwarunkowania stabilności i trwałości endoprotezy stawu biodrowego - stadium zagadnienia, Inżynieria materiałowa (Engineering of Biomaterials), 1, (1997)  
 [2] Kubacki J., Gaździk T.: Endoprotezoplastyka biodra - wybrane zagadnienia, Inżynieria Biomateriałów (Engineering of Biomaterials), 2, (1998)  
 [3] Gatti A.M., Zaffe D.: Bioactive glasses and chemical bond, Biomaterials - Hard and tissue repair and replacement, N-H, 1992  
 [4] Osborn J.F.: The reaction of bone tissue to hydroxyapatite ceramics coatings, Biomaterials - Hard and tissue repair and replacement, N-H, 1992  
 [5] Łączka M.: Materiały ceramiczne w medycynie, Inżynieria Biomateriałów (Engineering of Biomaterials), 4, (1998).  
 [6] Kramer K.-H.: Implants for surgery - A survey on metallic materials, Materials for Medical Engineering, Euromat-vol.2, eds. H. Stalforth, P. Revell, Wiley-VCH, Germany 2000

implant bond calls for evaluation of morphological features and density of bone tissue growing around the implant. It seems that the hydroxyapatite layers not only are a source of bone-forming elements but also favour crystallisation and thereby mineralisation of the bone tissue.

## Conclusions

The obtained results indicate that carbon-fibre-reinforced polymeric composites can be used in manufacturing the stems for dog's hip joint endoprosthesis. They satisfy the strength criteria, enable advantageous distribution of stresses by matching the elastic properties of the stem with those of the bone. Electrophoretically deposited hydroxyapatite layers on the surface of endoprosthesis stems promote the formation of a natural bond between the implant and the bone.

## References

[7] Buddy D. Rutner, Biomedical applications of synthetic polymers, Comprehensive polymer science, vol. 7, Perg. Press 1989  
 [8] Stoch A., Błażewicz S.: Suppl. to Polish Journal of Medical Physics and Engineering, 1, 1, (1995), 65  
 [9] Bajor G., Błażewicz M., Bohosiewicz J., Chłopek J., Stoch A.: Inżynieria Biomateriałów, Engineering of Biomaterials, 3, (1998)  
 [10] Kuo T.Y., Skedros J.G., Bloebaum R.D.: Comparison of human, primate, and canine femora: Implications for biomaterials testing in total hip replacement, J. Biomed. Mater. Res., 40, 3, (1998).  
 [11] Chłopek J.: Kompozyty węgiel - węgiel. Otrzymywanie i zastosowanie w medycynie., Ceramika 52, Polski Biuletyn Ceramiczny nr 14, Kraków 1997  
 [12] Chłopek J.: New materials for orthopaedic screws, Acta Montana, B, 10 (115), (2000), 1-11.  
 [13] Cao W., Hench L.L.: Bioactive materials, Cer.Intern., 22 (1996), 493-507