

Podobne zastosowania mogą też wykazywać folie wykonane ze skrobi modyfikowanej kwasem asparaginowym. Polimer o odmiennych właściwościach otrzymano dzięki zmianie środowiska reakcji chitozanu z kwasem asparaginowym. Powstał polimer o właściwościach hydrożelu, który w przyszłości może zostać wykorzystany do otrzymywania nowych, w pełni biodegradowalnych opatrunków hydrożelowych.

Podsumowanie

Zastosowanie promieniowania mikrofalowego umożliwiło całkowite wyeliminowanie ze środowiska reakcji toksycznego katalizatora H_3PO_4 , a tym samym otrzymanie polimerów o wysokiej czystości do zastosowań w inżynierii biomateriałów. Ponadto uzyskano znaczne skrócenie czasu prowadzonych syntez z kilkunastu godzin do ok. 1 godziny oraz wysoką wydajność reakcji.

Podziękowania

Badania finansowane były z grantu PB-3 T08E 029 29.

Very interesting results has shown modified film-forming chitosan applied in cell culture growth. Tests carried out in vitro confirmed possibility of modified chitosan application [7]. Similar applications for films of starch modified with aspartic acid are also possible. Because of the changing of chitosan and aspartic acid reaction medium, polymer with different properties was received. A hydrogel, which can be applied in the future as a new biodegradable dressing, was synthesised.

Summary

The use of microwave irradiation enables elimination of toxic catalyst H_3PO_4 from reaction medium and synthesis polymers of high-purity applicable in biomaterial engineering. Moreover great shortening of reaction time from several hours to ca. 1 hour and high yield was gained.

Acknowledgements

This researches were financed by the PB-3 T08E029 29 project.

Piśmiennictwo

- [1] J.Polaczek, J.Pielichowski, i inni, *Polimery*, 50, nr.11-12, 2005.
- [2] Huang Y.S., Cui F.Z, *Current Applied Physics* 5 (2005) 546–548.
- [3] J.Ortyl, J.Polaczek, J.Pielichowski, *Modern Polymeric Materials for Environmental Applications* vol.3, 155-159, 2008.
- [4] J.Pagacz, J.Polaczek, J.Pielichowski, *Modern Polymeric Materials for Environmental Applications* vol.3, 163-167, 2008.

References

- [5] J.Polaczek, M.Piątkowski, A.Bała, J.Pielichowski, *Modern Polymeric Materials for Environmental Applications* vol.3, 185-189, 2008.
- [6] J.Pielichowski, J.Polaczek, J.Pagacz, *Engineering of Biomaterials*, vol.10, 52-54, 2007.
- [7] T.Drewa, J.Adamowicz, A.Krawczyk, J.Polaczek, J.Pielichowski, J.Lysik, *Current Urology*, 1 (2007) 72-75.

BIOAKTYWNOŚĆ WARSTW TLENOAZOTOWANYCH NA STOPIE TYTANU Ti6Al4V

J.R. SOBIECKI¹, M. OSSOWSKI¹, J. SOB CZAK²,
A. ZAJĄ CZKOWSKA³, E. CZARNO WSKA³, T. WIERZCHOŃ¹

- ¹ POLITECHNIKA WARSZAWSKA,
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
02-507 WARSZAWA, UL. WOŁOSKA 141, POLSKA
² POLSKA AKADEMIA NAUK, INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ,
01-224 WARSZAWA, UL. KASPRZAKA 44/52, POLSKA
³ INSTYTUT „POMNIK” CENTRUM ZDROWIA DZIECKA,
04-730 WARSZAWA, AL. DZIECI POLSKICH 20, POLSKA

[*Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 86-89*]

Tytan i jego stopy należą do najbardziej perspektywicznych biomateriałów metalicznych m.in. z uwagi na najlepszą odporność na korozję, dobre właściwości mechaniczne przy niskiej gęstości oraz najniższy moduł sprężystości (dwukrotnie mniejszy niż stali austenitycznych oraz stopu CoCrMo), i biogodność. Badania tytanu i jego stopów w środowisku symulującym płyn ustrojowy wykazały, że na ich powierzchni tworzy się samorzutnie warstwa fosforanów wapnia. Jest ona wprawdzie stosunkowo cienka rzędu kilku nanometrów po kilkunastu dniach ekspozycji w płynie SBF [1,2], niemniej jednak wpływa ona korzystnie na wiązanie się implantu z kością. Mechanizm tworzenia się fosfora-

BIOACTIVITY OF OXYNITRIDED LAYERS PRODUCED ON THE Ti6Al4V TITANIUM ALLOY

J.R. SOBIECKI¹, M. OSSOWSKI¹, J. SOB CZAK²,
A. ZAJĄ CZKOWSKA³, E. CZARNO WSKA³, T. WIERZCHOŃ¹

- ¹ WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING
141, WOŁOSKA STR., 02-507 WARSZAW, POLAND
² PAS, INSTITUTE OF PHYSICAL CHEMISTRY
44/52, KASPRZAKA STR., 01-224 WARSZAW, POLAND
³ THE CHILDREN'S MEMORIAL HEALTH INSTITUTE
20, DZIECI POLSKICH AV., 04-730 WARSZAWA, POLAND

[*Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 86-89*]

Titanium and its alloys belong to the group of the most prospective metallic biomaterials, which is due to their best corrosion resistance, advantageous mechanical properties combined with low density, the lowest Young modulus (half of the moduli of austenitic steels and the CoCrMo alloy), and good biocompatibility. It has appeared that when titanium and its alloys are immersed in a simulated body fluid (SBF) environment, calcium phosphate layer forms spontaneously on their surface. Even though the layer is relatively thin (after several days of an exposure in SBF its thickness is of the order of a few nanometers) [1,2], it promotes the formation of a good bond between the implant and the bone. The for-

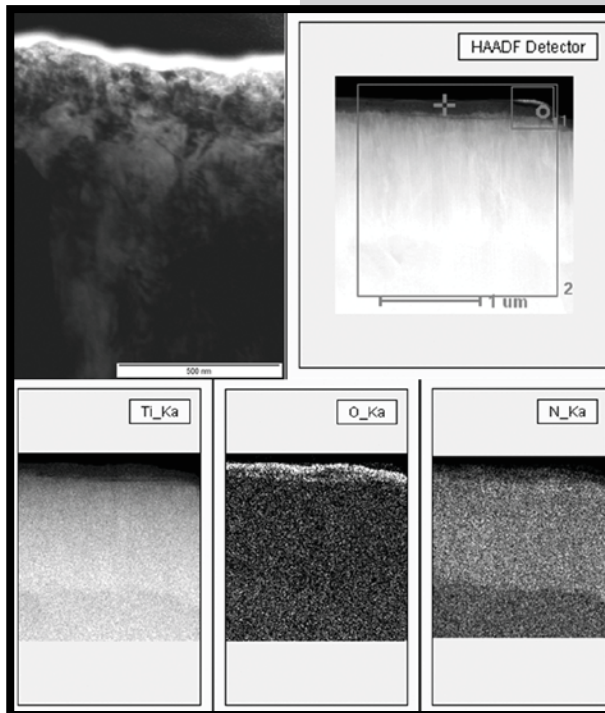
nów wapnia uwarunkowany jest obecnością na powierzchni tytanu i jego stopów cienkiej warstwy tlenków – TiO_2 [1,3]. Proces ten można przyspieszyć poprzez modyfikację warstwy wierzchniej metodami inżynierii powierzchni tj. utleniania anodowego, implantacji jonów wapnia, fosforu, sodu [1,4]. Jednak procesy te nie w pełni eliminują zjawisko przechodzenia składników stopu do otaczających tkanek (metalozja) oraz nie zapewniają znaczącego wzrostu odporności na ścieranie tytanu i jego stopów, co np. zapewnia proces azotowania jarzeniowego [5]. Stąd też perspektywiczną obróbką tytanu i jego stopów w aspekcie zastosowania na długoterminowe implanty kostne może być proces tlenoazotowania jarzeniowego umożliwiający wytwarzanie warstw o charakterze dyfuzyjnym typu $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti}(\text{N})$ (RYS. 1) przy czym morfologia, grubość, mikrostruktura, topografia powierzchniowej warstwy tlenku tytanu TiO_2 charakteryzującej się biogodnością i aktywnością biologiczną w płynie SBF może być kształtowane parametrami technologicznymi procesu tlenoazotowania [6].

Celem prezentowanych badań było określenie aktywności biologicznej stopu Ti6Al4V bez i z warstwą tlenoazotowaną typu $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti}(\text{N})$ poprzez badania składu chemicznego tworzącej się powłoki fosforanów po 14 dniach ekspozycji w płynie SBF [7].

W TABELI 1 przedstawiono skład chemiczny badanych powierzchni (6 nm grubości), a na RYS. 2 i 3 przykładowe widma XPS dla fosforu i tlenu.

Z rozwiązania widm i wyznaczenia energii wiązań określono składniki wytworzonych warstw. Stwierdzono, że w przypadku stopu tytanu Ti6Al4V wapń występuje jedynie w postaci kationów Ca^{2+} w połączeniu z tlenem o energii wiązania 348,69 eV. Fosfor natomiast występuje w postaci fosforanów o energii wiązania 134,33 eV.

W przypadku warstw $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti}(\text{N})$ nastąpił wzrost zawartości wapnia do wartości 1,62% at., którego widmo jest analogiczne jak w przypadku stopu tytanu, a więc występuje w postaci jonów Ca^{2+} powiązanych z tlenem o energii wiązania 347,73 eV. Zaobserwowano także wzrost zawartości fosforu do wartości 2,67%at. Widmo fosforu jest również analogiczne jak dla stopu tytanu. Fosfor jest także związany z tlenem o energii wiązania 133,71 eV. Na podstawie wyznaczonych energii wiązań składników warstwy można wnioskować, że tworzy się faza fosforanu $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \times 5\text{H}_2\text{O}$.



RYS. 1. Mikrostruktura warstwy $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti}(\text{N})$ na stopie tytanu Ti6Al4V oraz rozkład pierwiastków w strefie wierzchniej warstwy o strukturze nanokrystalicznej.

FIG. 1. Microstructure of the $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti}(\text{N})$ layer formed on the Ti6Al4V titanium alloy, and the distribution of the elements present in the nanocrystalline surface layer.

TABELA 1. Skład chemiczny powierzchni Ti6Al4V oraz warstwy $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti}(\text{N})$ po ekspozycji w SBF (14 dni).

TABLE 1. Chemical composition of the Ti6Al4V surface and of the $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti}(\text{N})$ layer after an exposure in SBF (14 days).

Materiał Material	Zawartość Contents [% at.]					
	Ca	P	O	N	C	Na
Ti6Al4V	0,43	0,47	22,63	5,59	58,59	2,6
$\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti}(\text{N})$	1,62	2,67	46,51	3,39	19,21	1,34

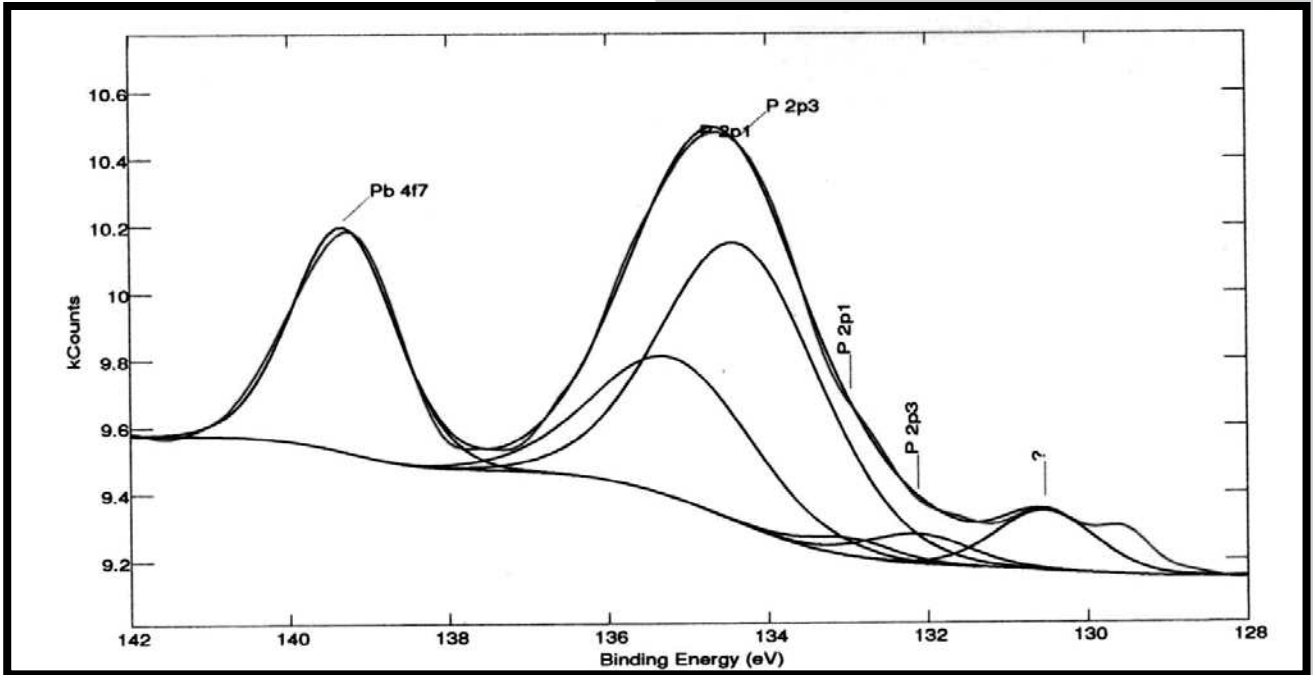
The components of the surface layers were identified by deconvoluting the XPS spectra and calculating the binding energy of the layers. It has been found that, in the Ti6Al4V titanium alloy, calcium only occurs in the form of the Ca^{2+} cations (binding energy of 348.69 eV) bound with oxygen, whereas phosphorus occurs in the form of phosphates with a binding energy of 134.33 eV.

In the $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti}(\text{N})$ layers, the calcium content increased to 1.62at.%. The calcium spectrum is analogous to that obtained for the Ti6Al4V titanium alloy which indicates that here calcium also occurs in the form of Ca^{2+} (binding energy of 347.73 eV) and is bound with oxygen. We also observed the increase of the phosphorus concentration to a value of 2.67at.%. The spectrum of phosphorus is also analogous to that obtained for the titanium alloy, but phosphorus is bound with oxygen of a binding energy of 133.71 eV. Based on the calculated values of the binding energies, we can suppose that the phosphate formed is $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \times 5\text{H}_2\text{O}$.

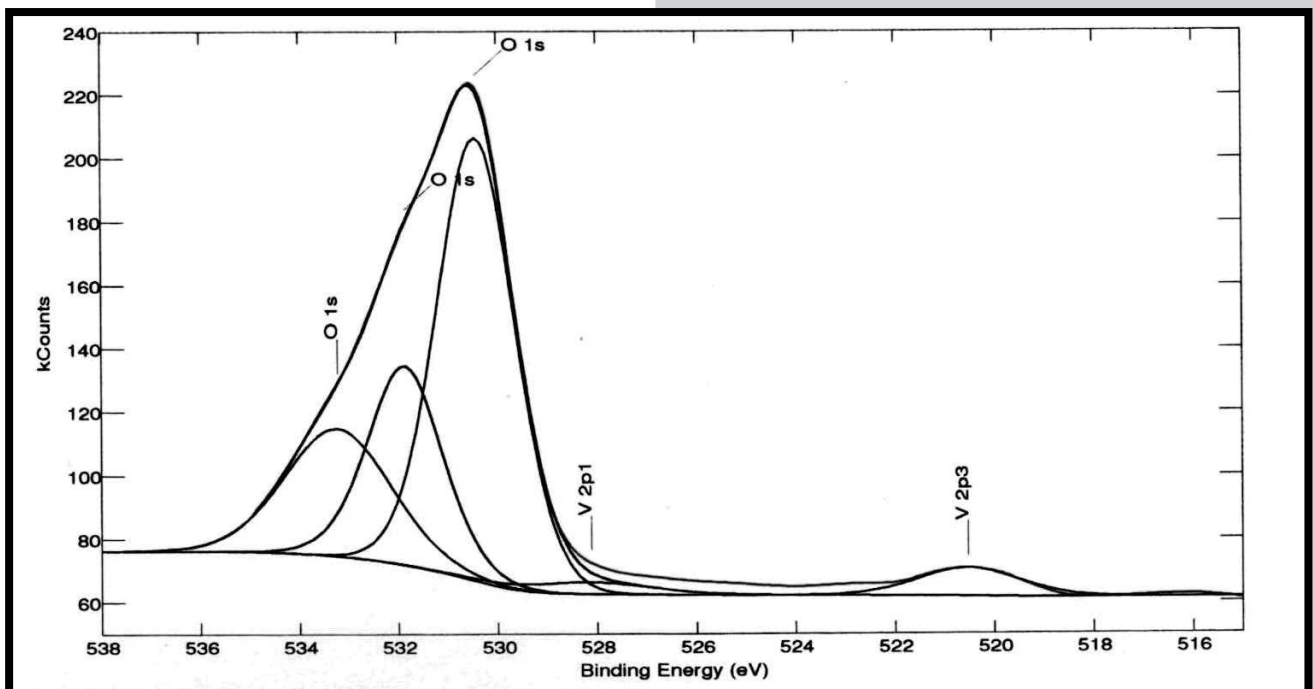
mation of calcium phosphates depends on the presence of a thin TiO_2 oxide layer on the titanium surface [1,3]. This process can be accelerated by modifying the titanium surface layer using surface engineering methods, such as anodic oxidation and the implantation of calcium, phosphorus or sodium ions [1,4]. These processes do not however fully eliminate the penetration of the alloy constituents into the surrounding tissues (metalosis), nor do they increase appreciably the frictional wear resistance of titanium and its alloys, the latter effect being achievable by e.g. glow discharge assisted nitriding [5]. Therefore, the oxynitriding process seems to be a suitable prospective treatment for long-term bone implants, since it yields diffusion layers of the $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti}(\text{N})$ type (FIG. 1) with the possibility of controlling the morphology, microstructure, and the surface topography of the TiO_2 layer (which is biocompatible and bioactive in SBF) by modifying the technological parameters of the process [6].

The aim of the study was to compare the biological activity of the Ti6Al4V alloy bare and covered with an oxynitrided layer of the $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti}(\text{N})$ type. The measure of the bioactivity was taken to be the formation of a phosphate coating on the surface after 14 days of exposure in an SBF [7].

TABLE 1 gives the chemical compositions of the surface of the samples (to a depth of 6 nm), and FIGs. 2 and 3 show examples of the XPS spectra obtained for phosphorus and oxygen.



RYS. 2. Widmo XPS dla fosforu (stop tytanu zanurzony przez 14 dni w SBF).
 FIG. 2. XPS spectrum obtained for phosphorus (titanium alloy exposed in SBF for 14 days).



RYS. 3. Widmo XPS dla tlenu (warstwa $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti(N)}$ po zanurzeniu w SBF przez 14 dni).
 FIG. 3. XPS spectrum obtained for oxygen ($\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti(N)}$) layer after exposure in SBF for 14 days).

Analizując widmo tlenu przedstawione na RYS. 2 można stwierdzić, że występują w nim trzy składowe: sygnały od grup węglanowych CO_3^{2-} o energii wiązania 532,49 (około 21%). Obecne są także aniony tlenkowe O^{2-} (około 24%). Reszta tlenu pochodzi z grup wodorotlenowych OH.

Występuje także znaczny spadek zawartości węgla do 19,21%at., który stanowi zanieczyszczenie powierzchni z uwagi na znaczący wzrost ilości tlenu od wartości 22,63% dla stopu tytanu do wartości 46,51% dla warstwy $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti(N)}$ po ekspozycji w SBF.

The spectrum of oxygen shown in FIG. 2 contains the three components: signals from the CO_3^{2-} carbonate groups with a binding energy of 532.49 (about 21%), the O^{2-} oxide anions (about 24%), and the rest of oxygen which comes from OH hydroxide groups.

After an exposure in SBF, the concentration of carbon (which occurs as a surface contaminant) also greatly decreases, namely to 19.21at.%. This decrease is due to the considerable increase of the oxygen content from 22.63% in the titanium alloy to 46.51% in the $\text{TiO}_2+\text{TiN}+\text{Ti}_2\text{N}+\alpha\text{Ti(N)}$ layer.

Z przeprowadzonych badań wynika, że wytworzona warstwa tlenoazotowania typu $TiO_2+TiN+Ti_2N+\alpha Ti(N)$ charakteryzuje się aktywnością biologiczną, umożliwiając powstawanie powierzchniowej warstewki fosforanów wapnia, co z uwagi na eliminację zjawiska metalozy i wzrost odporności na zużycie przez tarcie (warstwa $TiN+Ti_2N+\alpha Ti(N)$) [5] może mieć duże znaczenie aplikacyjne w przypadku zastosowania procesu tlenoazotowania jarzeniowego w obróbce implantów kostnych.

Podziękowania

Badania zrealizowano w ramach projektu badawczego MNiSzW. Nr 0584/T02/2007/32.

The results obtained in the present experiments show that the oxynitrided layer of the $TiO_2+TiN+Ti_2N+\alpha Ti(N)$ type is biologically active since it contributes to the formation of a calcium phosphate surface film, an effect which added to the advantages of the $TiN+Ti_2N+\alpha Ti(N)$ layer [5] such as the elimination of metalosis and the increased frictional resistance, may be significant from the point of view of the use of glow discharge assisted oxynitriding for modifying the surface of bone implants.

Acknowledgements

The experiments were realized within the framework of the research project No 0584/T02/2007/32 granted by the Ministry of Higher Schools and Education.

Piśmiennictwo

- [1] T.Wierzchoń, E.Czarnowska, D.Krupa, Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej 2004 r.
 [2] T.Hanawa, M.Ote, Characterization of surface film formed on titanium alloy in electrolyte using XPS, Appl. Surf. Sci. 55, (1992), 269.
 [3] T.Hanawa, In vivo metallic biomaterials and surface modification, Mater. Sci. Eng. A267, (1999), 260.
 [4] D.Krupa, J.Baszkiewicz, J.Kozubowski et al. Effect of phosphorus – ion implantation on corrosion resistance and biocompatibility of titanium, Biomateriale 23, (2002), 3329.

References

- [5] E.Czarnowska, A.Sowińska, et.al. Response of human osteoblasts-like cell and fibroblasts to titanium alloy nitrided under glow discharge conditions, Material Science Forum 475-479, (2005), 2414.
 [6] J.R.Sobiecki, T.Wierzchoń "Glow discharge assisted oxynitriding of the binary $Ti_6Al_2Cr_2Mo$ titanium alloy" Vacuum, 79 (2005), 203.
 [7] T.Kokubo, H.Takadami, How useful SBF in predicting in vivo bone bioactivity, Biomaterials 27, (2006), 2907.2008.
 [6] J.Pielichowski, J.Polaczek, J.Pagacz, Engineering of Biomaterials, vol.10, 52-54, 2007.

WNOSKOWANIE ROZMYTE DO OKREŚLENIA WŁASNOŚCI MECHANICZNYCH KOMPOZYTÓW Z HYDROKSYAPATYTU POCHODZENIA NATURALNEGO ORAZ TLENKU CYNKU

SYLWIA SOBIESZCZYK*

POLITECHNIKA GDAŃSKA,
 WYDZIAŁ MECHANICZNY
 80-952 GDAŃSK, UL. NARUTOWICZA 11/12

* E-MAIL: SSOBIESZ@PG.GDA.PL

Streszczenie

Opracowano metodę wnioskowania rozmytego do określenia własności mechanicznych kompozytów utworzonych z hydroksyapatytu pochodzenia naturalnego oraz ZnO. Zaproponowana w pracy metoda wykazała możliwość skutecznego określenia wartości naprężeń ściskających, mikrotwardości Vickers'a oraz zagęszczenie kompozytu po obróbce cieplnej w różnych temperaturach. Zaprojektowano i przeprowadzono symulację działania sterownika rozmytego (FLC) za pomocą oprogramowania Matlab.

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 89-91]

USING FUZZY REASONING APPROACH TO MECHANICAL PROPERTIES DETERMINATION OF BOVINE HYDROXYAPATITE AND ZnO COMPOSITES

SYLWIA SOBIESZCZYK*

GDAŃSK UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
 FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING,
 11/12, NARUTOWICZA STR., 80-952 GDAŃSK,

* E-MAIL: SSOBIESZ@PG.GDA.PL

Abstract

Mechanical properties of bovine hydroxyapatite (BHA) and ZnO composites have been determined by using fuzzy reasoning approach. A proposed method showed the possibility of estimation the value of compression strength, Vickers microhardness, and densification after sintering the composites at different temperatures. A fuzzy logic controller (FLC) was utilized using Matlab Software.

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 89-91]