

WPŁYW DOMIESZKI WĘGLA SZKLISTEGO DO CEMENTU CHIRURGICZNEGO NA JEGO TRWAŁOŚĆ I ADAPTACJĘ W ORGANIZMIE

ALICJA BALIN*

POLITECHNIKA ŚLĄSKA,
WYDZIAŁ INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ,
KATEDRA BIOMECHATRONIKI,
UL. F. ROOSEVELTA 40, 41-800 ZABRZE
*E-MAIL: ALICJA.BALIN@POLSL.PL

Streszczenie

Praca koncentruje się na zagadnieniu modyfikacji cementu chirurgicznego na bazie PMMA cząstkami węgla szklistego w postaci proszku o granulacji 40-160 μm i udziale masowym od 1,6% do 3,1%, pierwotnie w celu obniżenia temperatury polimeryzacji, a następnie w celu zwiększenia trwałości cementu w środowisku organizmu i poprawy właściwości biologicznych granicy międzyfazowej cement-kość. Przeprowadzono badania procesu polimeryzacji cementu niemodyfikowanego oraz modyfikowanego węglem szklistym. Symulując obciążenia cementu podczas ruchu człowieka, a także oddziaływanie środowiska organizmu, przeprowadzono badania zmęczeniowe niskocyklowe próbek z cementu niemodyfikowanego i modyfikowanego w stanie wyjściowym, po moczeniu w roztworze Ringera i po naświetlaniu promieniami RTG w warunkach takich, jak w czasie prześwietlania pacjentów. Cement modyfikowany węglem szklistym implantowano do kości udowych zwierząt doświadczalnych (królików).

W warunkach obciążenia zmęczeniowego niskocyklowego cement na osnowie PMMA modyfikowany domieszką węgla szklistego wykazywał mniejszą prędkość cyklicznego pelzania w porównaniu do cementu bez domieszki. Cement modyfikowany węglem szklistym po starzeniu w środowisku roztworu Ringera oraz po naświetlaniu promieniami RTG zachował w większym stopniu swe właściwości lepkosprężyste, niż cement bez domieszki. Wynika z tego, że domieszka węgla szklistego ograniczyła postęp procesu starzenia cementu chirurgicznego. Wyniki badań mikroskopowych preparatów histologicznych pobranych z doświadczalnych królików, którym zaimplantowano zmodyfikowany węglem cement nie wykazały cech świadczących o zwiększonym nasileniu procesów patologicznych. Wykazano, że modyfikacja fizyczna cementu chirurgicznego poprzez zastosowanie domieszki węgla szklistego może obniżyć maksymalną temperaturę układu polimeryzującego.

Słowa kluczowe: cement chirurgiczny, węgiel szklisty, niskocyklowe zmęczenie, temperatura polimeryzacji

[Inżynieria Biomateriałów 131 (2015) 12-31]

THE EFFECT OF A GLASSY CARBON ADDITIVE TO SURGICAL CEMENT ON ITS DURABILITY AND ADAPTATION IN THE ORGANISM

ALICJA BALIN*

SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
FACULTY OF BIOMEDICAL ENGINEERING,
BIOMECHATRONICS DEPARTMENT,
UL. F. ROOSEVELTA 40, 41-800 ZABRZE, POLAND
*E-MAIL: ALICJA.BALIN@POLSL.PL

Abstract

This paper focuses on the issue of modification of PMMA-based surgical cement with glassy carbon in the form of powder with 40-160 μm granulation, in the amount of 1.6-3.1 w/w %, originally in order to lower the polymerization temperature, and then to increase the durability of cement in the organism environment and to improve biological properties of the cement-bone interphase boundary. Examinations were conducted of the polymerization of both unmodified and modified cement. Simulating a load of cement when the human gait, as well as the impact of the environment of the body, low cycle fatigue tests were carried, using the unmodified and modified cement samples in the initial state, aged in Ringer's solution and after irradiation with X-RAY. Cement doped with glassy carbon was implanted into femoral bone of experimental animals (rabbits).

Under low-cycle fatigue conditions the PMMA-based cement modified with a glassy carbon additive showed a lower cyclic creep rate compared to cement with no additive. After ageing in Ringer's solution and X-ray exposure the cement modified with glassy carbon retained its viscoelastic properties to a larger degree than the cement with no additive. Therefore, the glassy carbon additive limited the progress of the ageing process of surgical cement. The results of microscopic examinations of histological specimens extracted from laboratory rabbits implanted with cement modified with glassy carbon did not reveal any properties which would indicate increased intensity of pathological processes. A physical modification of bone cement by using a glassy carbon additive caused a decrease in the maximum temperature of polymerizing system.

Keywords: surgical cement; glassy carbon; low cycle fatigue; polymerization temperature

[Engineering of Biomaterials 131 (2015) 12-31]

Wprowadzenie

Analiza wyników badań laboratoryjnych i klinicznych w obszarze dotyczącym biomateriałów stosowanych w ortopedii pozwala stwierdzić, że cement kostny, będący kompozytem polimerowym, jest nadal podstawowym materiałem używanym do mocowania endoprotez stawów, szczególnie w przypadku pacjentów w podeszłym wieku. Producentami cementów kostnych są różne firmy, m.in. w Wielkiej Brytanii, Szwajcarii, Niemczech i USA [1,2]. Wytwarzanych jest wiele gatunków cementów, z których większość stanowią samopolimeryzujące masy akrylowe, formowane w czasie operacji z mieszaniny sproszkowanego polimeru i płynnego monomeru. Składnikiem polimerowym jest zazwyczaj polimetakrylan metylu (PMMA). Ciekłym składnikiem monomerowym jest najczęściej metakrylan metylu (MMA), a niekiedy jego mieszanina z innymi monomerami akrylowymi. Cement kostny, jako kompozyt polimerowy, zawiera w swoim składzie chemicznym dodatki spełniające określone funkcje w procesie polimeryzacji lub modyfikujące jego właściwości. Skład chemiczny cementów, rodzaj materiałów wyjściowych, sposób formowania i przebieg polimeryzacji, która zachodzi w łożu kostnym, decydują o ich właściwościach [1-8].

Cementom akrylowym stosowanym w ortopedii stawiane są wymagania takie, jak: sprężystość zbieżna ze sprężystością kości, wysoka wytrzymałość zmęczeniowa i odporność na pęknięcie, zdolność do tłumienia drgań, odporność na ścieranie, biotolerancja, które zapewnią spełnienie odpowiednich wymogów biofunkcjonalności implantu w organizmie człowieka. Stosowane w chirurgii kostnej cementy wymagań tych nie spełniają w dostatecznym stopniu. Obserwowaną patologiczną ruchomość w cementowanych w jamę szpikową trzpieni endoprotez wyjaśnia się niską wytrzymałością zmęczeniową cementu, jego małą odpornością na pęknięcie, dużą kruchością [9]. Na stykach układu: trzpień endoprotezy-cement-kość występują mikroruchy, w wyniku których powstają cząstki mikrowykruszonego cementu [10]. Tworzące się okruchy cementu mogą powodować osteolizę kości, a także zużycie panewek polietylenowych. Jeżeli powstałe na skutek wykruszenia się lub erozji cząstki cementu znajdują się pomiędzy powierzchniami ciernymi stawu, to może nastąpić jego drastyczne zużycie [10,11]. Cementy kostne wciąż jeszcze charakteryzują się niedostateczną zgodnością biologiczną, skłonnością do degradacji, a także wysoką temperaturą utwardzania, pod wpływem której następuje uszkodzenie termiczne tkanek. Polimeryzacja cementu zachodzi z kontrakcją objętości wynikającą z różnicy gęstości polimeru i monomeru. Wysoka temperatura utwardzania powoduje także tworzenie w masie pęcherzyków par monomeru oraz powiększenie objętości pęcherzyków powietrza uwięzionych w tej masie w trakcie mieszania składników. Czynniki te są przyczyną skurczu polimeryzacyjnego materiału (1-5%) oraz jego porowatości (1-10%). Skutkiem tego może być powstawanie obluzowań pomiędzy cementem i kością, zatem znaczne skrócenie okresu użytkowania protezy [3-12].

Kierunki poprawy właściwości użytkowych cementów chirurgicznych sprowadzają się do zmiany ich właściwości fizykochemicznych i mechanicznych poprzez ich fizyczną i chemiczną modyfikację [6-8,12-16]. W celu poprawy biotolerancji opracowywane są cementy ze zmniejszonym, niż w standardowych, udziałem procentowym monomeru metakrylanu metylu (MMA). Podejmowane są również próby jego zamiany na polimetakrylan etylu. Na przykład, tą drogą uzyskano niższą temperaturę wiązania nowego cementu Boneloc w porównaniu do temperatury wiązania cementu Palacos, ale kosztem obniżonych właściwości wytrzymałościowych [13].

Introduction

Based on an analysis of the results of laboratory and clinical studies in the area of biomaterials used in orthopaedics it can be stated that bone cement, which is a polymeric composite, remains the main material used to fix joint endoprostheses, especially in elderly patients. Bone cement is produced by various companies, among others from the United Kingdom, Switzerland, Germany and USA [1,2]. Numerous cement grades are produced, most of which are self-polymerizing acrylic masses formed during a surgery from a mixture of a powdered polymer and liquid monomer. The polymer ingredient is usually polymethyl methacrylate (PMMA). The liquid monomer constituent is usually methyl methacrylate (MMA) and sometimes its mixture with other acrylic monomers. Bone cement, as a polymer composite, contains in its chemical composition additives which perform specific functions in the polymerization process or which modify its properties. The properties of cements are determined by their chemical composition, types of base materials, the method of forming and the course of polymerization which takes place in the osseous bed [1-8].

Requirements to be met by acrylic cements applied in orthopaedics include: elasticity similar to bone elasticity, high fatigue strength, resistance to cracking, vibration damping capacity, abrasive resistance and biotolerance; they should ensure compliance with appropriate biofunctionality requirements set to an implant in the human organism. Cements applied in bone surgery do not meet these requirements to a sufficient degree. The observed pathological mobility of endoprosthesis stems cemented into the marrow cavity is explained by low fatigue strength of the cement, its low cracking resistance and high brittleness [9]. At the point of contact of the endoprosthesis stem – cement – bone system micromovements occur which lead to the formation of micro-spall cement particles [10], which in turn may cause bone osteolysis and wear of polyethylene acetabular cups. If cement particles formed due to spalling or erosion get between friction surfaces of a joint, its severe wear may occur [10,11]. Bone cements still feature insufficient biological compatibility, susceptibility to degradation and high curing temperature which causes thermal damage to tissues. Cement polymerization occurs along with volume contraction resulting from the difference between the density of the polymer and the monomer. High curing temperature also causes the formation of monomer vapours in the vesicle mass and an increase in the volume of the air vesicles trapped in that mass during the mixing of ingredients. These factors cause polymerization shrinkage of the material (1-5%) and its porosity (1-10%), which may lead to loosening the contact between the cement and the bone, thereby significantly shortening the life cycle of the prosthesis [3-12].

The directions of improvement of the functional properties of surgical cements come down to changes in their physicochemical and mechanical properties through a chemical and physical modification [6-8,12-16]. In order to improve biotolerance, cements are being developed with a decreased percentage fraction of the methyl methacrylate (MMA) monomer compared to standard ones. Attempts are also being made to replace it with poly(ethyl methacrylate). For example, a lower setting temperature of the new Boneloc cement, compared to the setting temperature of the Palacos cement, was obtained in this way, however at the expense of lower strength properties [13].

Na świecie i w kraju prowadzone są badania nad opracowaniem nowego cementu, nie będącego kompozytem polimerowym, jak np. cement fosforanowy [14], czy wapniowo-fosforanowy [15]. Cementy takie, ze względu na niskie właściwości wytrzymałościowe, mogą być jednak stosowane tylko do wzmocnienia kotwiczenia implantów lub uzupełniania ubytków kostnych. Najczęściej jednak podejmowane są próby poprawy właściwości wytrzymałościowych cementu akrylowego poprzez wprowadzanie do niego domieszek, takich jak: włókna węglowe, poliuretanowe, polietylenowe i aramidowe, stalowe i tytanowe lub proszek apatytowy i tworzywo szklano-ceramiczne (witroceram) [6,7,11,16,17]. Dodatek włókien węglowych do składu podstawowego cementu (PMMA) powodował przedłużenie czasu polimeryzacji do prawie godziny i dlatego cement taki nie znalazł zastosowania klinicznego [17].

W świetle prezentowanych w literaturze dotychczasowych osiągnięć należy stwierdzić, że wybór kierunków poprawy właściwości użytkowych kompozytów na bazie PMMA, stosowanych w charakterze cementu w chirurgii kostnej, nadal pozostaje problemem otwartym na różne rozwiązania. Biomateriałami o perspektywnym znaczeniu dla chirurgii są materiały węglowe. Świadczy o tym duża liczba publikacji odzwierciedlających kierunki prowadzonych badań poznawczych oraz obserwacji klinicznych tej grupy biomateriałów. Jak podaje literatura [3], dotychczasowe osiągnięcia inżynierii biomedycznej z zakresu zastosowania implantacyjnych materiałów węglowych w chirurgii rekonstrukcyjnej są pozytywne. Aktualne możliwości technologiczne pozwalają na modyfikowanie struktury materiałów węglowych, począwszy od krystalicznej (grafit) poprzez przejściowe (węgiel turbostratyczny) do struktury bezpieczniowej (węgiel szklisty) [3,4].

Węgiel szklisty jest otrzymywany z materiału organicznego na drodze pirolizy i karbonizacji do 1200°C (1473 K). Prekursorem może być żywica, pak, usieciowane polimery. Węgiel szklisty charakteryzuje się szklistym przełomem i daje się łatwo polerować. Przewodzi ciepło i prąd elektryczny, jest odporny na wysokie temperatury. Mimo, że jego budowa strukturalna różni się od typowej struktury substancji bezpostaciowych, szklistych, jednak niektóre jego cechy, takie jak kruchość czy brak porowatości otwartej, występowanie mikroporów zamkniętych, nieprzepuszczalność dla gazów są podobne jak dla substancji szklistych [4,18]. Węgiel szklisty charakteryzuje się doskonałą biogodnością. Porowata postać węgla szklistego pełni funkcję konstrukcji dla wrastania kości. Jego mechaniczne właściwości są odpowiednie dla pełnienia funkcji strukturalnego substytutu kości w obszarach, w których oddziałują naprężenia ściskające. Przeprowadzone w pracach [19,20] badania wrastania kości w pory implantu z węgla szklistego w organizmie doświadczalnych królików ujawniły już po 3 tygodniach nowo utworzoną kość w porach. Po 12 tygodniach ilość tkanki kostnej osiągnęła maksimum, kiedy to 45% objętości całkowitej porów zawierało w sobie tkankę kostną. Wrastanie kości do implantu węglowego wzrasta z czasem i jest najbardziej intensywne w obszarach kontaktu implantu z kością korową lub beleczkami kości gąbczastej. Jednocześnie zwiększa się gęstość kości. Niepomysłnych reakcji tkankowych nie zaobserwowano [19,20].

Biorąc pod uwagę wszystkie cechy węgla szklistego, korzystne dla organizmu i mechanizmu przenoszenia obciążeń z implantu do kości [21], w pracach [22,25-30] podjęto próbę zastosowania tego materiału do modyfikacji cementu chirurgicznego na bazie PMMA.

Research is conducted all around the world, including Poland, to develop a new type of cement which would not be a polymer composite, e.g. phosphate cement [14] or calcium-phosphate cement [15]. However, because of their low strength properties, such cements can be used only for strengthening the anchoring of implants or for filling bone defects. Yet, the most frequent attempts to improve the strength properties of acrylic cement involve the introduction of additives, such as: carbon, polyurethane, polyethylene, aramid, steel and titanium fibres or apatite powder and a glass-ceramic (vitroceramic) material [6,7,11,16,17]. A carbon fibre additive to the basic composition of cement (PMMA) caused the lengthening of the polymerization time to almost an hour and for this reason such cement has not found any clinical application [17].

In view of previous achievements presented in the literature, it should be noted that the selection of the directions of improvement of functional properties of PMMA-based composites used as cement in bone surgery is still a problem which is open to different solutions. At the same time, carbon biomaterials hold real promise for surgery. This is evidenced by a large number of publications which reflect the directions of cognitive research and clinical observations of this type of biomaterials. According to the literature [3], previous biomedical engineering achievements in the field of application of implantable carbon materials in reconstructive surgery are positive. The state-of-the-art technology enables modifying the structure of carbon materials, beginning from a crystalline structure (graphite), through a transitory structure (turbostratic carbon), and ending with an amorphous structure (glassy carbon) [3,4].

Glassy carbon is obtained from an organic material through pyrolysis and carbonization to 1200°C (1473 K). Resin, pitch or cross-linked polymers can be the precursors here. Glassy carbon is characterized by a vitreous fracture and is easy to polish. It conducts heat and electricity and is resistant to high temperatures. Although its structure is different than the typical structure of amorphous and vitreous substances, some of its properties, such as brittleness or the lack of open porosity, the presence of closed micropores and gas impermeability, are similar to those of vitreous substances [4,18]. Glassy carbon is characterized by excellent biocompliance. A porous form of glassy carbon functions as a frame for bones to grow into. Its mechanical properties are appropriate for glassy carbon to act as a structural substitute of the bone in regions where compressive stresses occur. The studies focused on bone growing into pores of a glassy carbon implant in laboratory rabbits, described in papers [19,20], revealed a newly formed bone in the pores as early as 3 weeks later. After 12 weeks the amount of the bone tissue reached a maximum: 45% of the total volume of pores contained osseous tissue. The growing of bone into a carbon implant increases over time and it is at its most intense in the areas of contact with the cortical bone or trabeculae of the spongy bone. Simultaneously, the density of the bone increases. No unfavourable tissue reactions were observed [19,20].

Taking into account all characteristics of glassy carbon, advantageous to both the organism and the mechanism of load transmission from an implant to the bone [21], an attempt was undertaken in papers [22,25-30] to use this material for the modification of PMMA-based surgical cement.

Głównym problemem związanym z konstrukcją endoprotezy jest mechanizm przenoszenia obciążenia w połączeniu stawowym. Po implantacji endoprotezy ulega zmianie przestrzenny układ obciążeń. W związku z tym odmienny od naturalnego jest rozkład naprężeń w kości udowej oraz miednicy. Przyczyną powstawania niekorzystnego dla kości rozkładu naprężeń w komponentach sztucznego stawu, w przypadku cementowej endoprotezoplastyki, są właściwości metalu i cementu kostnego. Metal, z którego wykonuje się m.in. trzpienie endoprotezy do kotwiczenia przy użyciu cementu, nie dopasowuje się do biologiczno-sprężystych właściwości kości, gdyż charakteryzuje się zbyt wysokim modułem sprężystości. Duże znaczenie przy przenoszeniu obciążeń z trzpienia endoprotezy do kości mają właściwości sprężyste cementu. Moduł Younga cementu kostnego jest kilkakrotnie niższy niż moduł kości korowej. Cement kostny jest zatem najsłabszym ogniwem w układzie biomechanicznym: endoproteza-cement-kość. Po utwardzeniu cement kostny z polimetakrylanu metylu jest twardym, kruchym materiałem, skłonny do pęknięcia pod wpływem oddziaływania naprężeń rozciągających, co ma miejsce szczególnie w proksymalnym obszarze układu kość-proteza [7,8,21,24].

Na trwałość sztucznego stawu biodrowego, zwłaszcza w przypadku cementowego kotwiczenia komponentów endoprotezy, mają znaczny wpływ procesy reologiczne, a szczególnie pełzanie i relaksacja. Cement chirurgiczny, jako kompozycja polimerowa, w modelowym ujęciu jest klasycznym przykładem ciała lepkosprężystego. Również kość można traktować jako materiał lepkosprężysty. Właściwości fizykochemiczne i mechaniczne takich materiałów zmieniają się w czasie. W związku z właściwościami reologicznymi więzów z materiałów kotwiczących endoprotezę w kanale kości udowej zagadnienie oceny trwałości sztucznego stawu biodrowego jest złożone. Należy również zaznaczyć, że rozpiętość skali różnic i zasięgu występowania zjawisk niszczenia połączenia biomechanicznego w porównaniu ze zjawiskami dekohezji w materiałach technicznych jest tak znaczna, iż adaptacja do tej oceny metod badań z obszaru mechaniki materiałów obliuguje do szczególnie wnikliwej analizy i interpretacji ich wyników.

Spośród wielu cech cementu chirurgicznego, wpływających na trwałość cementowej endoprotezoplastyki, najbardziej istotne dla klinicznej weryfikacji protezy są te cechy, które uzależnione są wprost od oddziaływania cyklicznych obciążeń zarówno w krótkim, jak i długim okresie. W ciągu doby u typowego pacjenta ze sztucznym stawem biodrowym występują bowiem okresy aktywności ruchowej oraz okresy odpoczynku. Wiążą się one odpowiednio ze zmieniającymi się charakterystykami obciążenia stawu, a w nim cementu jako jednego z jego komponentów. Zjawisko niszczenia cementu podczas ruchu człowieka odbywa się pod działaniem cyklicznych zmian obciążeń o dużych wartościach, a więc można je z dużym prawdopodobieństwem określić jako zmęczenie w zakresie małej liczby cykli. Mając to na względzie, do oceny zachowania się cementu w sztucznym stawie biodrowym, zastosowano metodę badań zmęczenia niskocyklowego [7,8,11,16,22,25-30]. Cement akrylowy, stosowany do kotwiczenia endoprotez całkowitych biodra, pelza w warunkach dynamicznego i statycznego obciążenia. W wyniku tego następuje osiadanie trzpienia endoprotezy oraz zmniejszenie składowych naprężeń w cemencie. To osiadanie protezy jest uzależnione również od tarcia na granicy międzyfazowej, a więc w dużym stopniu od chropowatości protezy i struktury cementu [23,24].

Niniejsza praca koncentruje się na zagadnieniu modyfikacji cementu chirurgicznego na bazie PMMA cząstkami węgla szklonego, pierwotnie w celu obniżenia temperatury polimeryzacji, a następnie w celu zwiększenia trwałości cementu w środowisku organizmu i poprawy właściwości biologicznych granicy międzyfazowej cement-kość.

The main problem connected with the structure of the endoprosthesis is the load transmission mechanism in a joint. After implantation of an endoprosthesis the spatial distribution of load changes. Because of this, the distribution of stresses in the femoral bone and pelvis is different than the natural one. In the case of endoprosthesoplasty which uses cement, the reason for the occurrence of stress distribution in the components of an artificial joint, adverse to the bone, is caused by the properties of the bone cement and metal. The metal used, among others, for the production of endoprosthesis stems to be anchored by means of cement does not match the biological and elastic properties of bones because it is characterized by too high elasticity modulus. Elastic properties of cement play an important role in load transmission from the endoprosthesis stem to the bone. Young's modulus for bone cement is a few times lower than that of the cortical bone. Therefore, bone cement is the weakest link in the endoprosthesis-cement-bone biomechanical system. After curing bone cement made of polymethyl methacrylate is a hard and brittle material, susceptible to cracking under tensile stresses, which occur mainly in the proximal area of the bone-prosthesis system [7,8,21,24].

Durability of the artificial hip joint, especially in the case of cement anchoring of endoprosthesis components, depends to a large extent on rheological processes, in particular creep and relaxation. Surgical cement, being a polymer composition, in a model approach represents a classic example of a viscoelastic body. The bone can be also be considered a viscoelastic material. The physicochemical and mechanical properties of such materials change over time. In connection with the rheological properties of bonds made of materials which anchor the endoprosthesis in the femoral bone channel, the problem of the artificial hip joint's durability evaluation is complex. It should also be emphasized that the spread of the scale of differences and the occurrence range of the destruction phenomena of the biomechanical bonding, when compared to decohesion phenomena in technical materials, is so large that the adaptation of methods applicable in the field of material mechanics to such evaluation obliges the researchers to conduct a particularly thorough analysis and interpretation of their results.

Among many properties of surgical cement which influence the durability of endoprosthesoplasty, the most important ones for clinical verification of the prosthesis are those which directly depend on the cyclic load imposed, both in a short- and a long-term period. This is because in a 24-hour period, there are periods of both physical activity and rest in a typical patient with an artificial hip joint. They are connected with variable characteristics of load imposed on a joint and cement inside it, the latter being one of the components of the joint. The phenomenon of cement degradation during a person's movement takes place under the action of cyclic changes of high loads. Therefore, they can be defined with high probability as fatigue in the range of a small number of cycles. Bearing this in mind, cement behaviour in an artificial hip joint was evaluated by applying the low-cycle fatigue testing method [7,8,11,16,22,25-30]. Acrylic cement used for anchoring complete hip endoprostheses creeps under dynamic and static load conditions. As a result the endoprosthesis stem settles and constituents of stress in cement decrease. This setting of a prosthesis also depends on friction at an interphase boundary and thus, to a large degree, on the prosthesis porosity and cement structure [23,24].

This paper focuses on the issue of modification of PMMA-based surgical cement with glassy carbon particles, originally in order to lower the polymerization temperature, and then to increase the durability of cement in the organism environment and to improve biological properties of the cement-bone interphase boundary.

Badania prowadzono na cementach kostnych o nazwach fabrycznych Palacos R, Palamed, a następnie Biomet Plus, przeznaczonych do kotwiczenia endoprotez stawów w kości. Składy chemiczne tych cementów nie różniły się zasadniczo – zawierały komponenty przedstawione w TABELI 1.

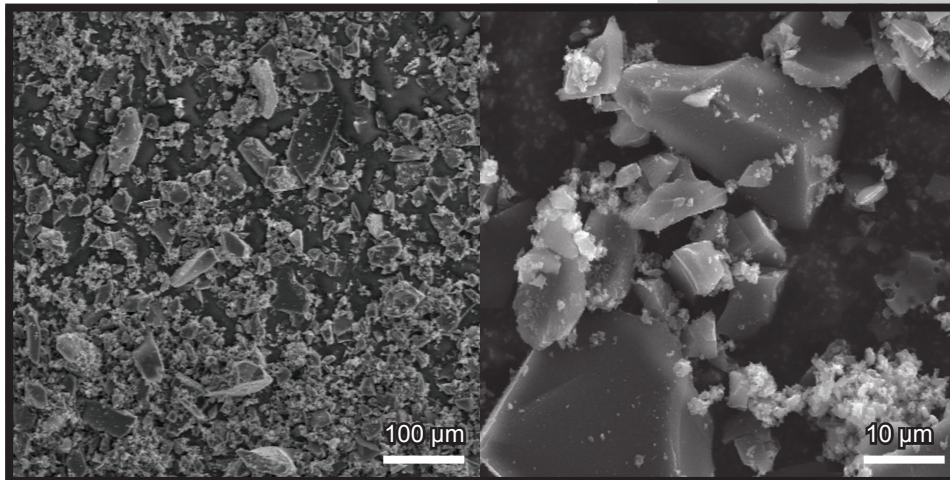
The research was conducted on bone cements with the manufacturers' names Palacos R and Palamed and then on Biomet Plus, intended for anchoring joint endoprostheses into bones. The chemical composition of these cements did not differ significantly. They contained components listed in TABLE 1.

TABLE 1. Skład chemiczny cementu stosowanego do badań.
TABLE 1. The chemical composition of the cement used for research.

Nazwa cementu Cement name	Producent Manufacturer	Skład chemiczny The chemical composition	
		Proszek Powder	Płyn Liquid
Biomet Plus	Biomet Orthopaedics Switzerland GmbH	poly(methyl methacrylate) - 38.3 g zirconium dioxide - 5.3 g benzoyl peroxide - 0.4 g	methyl methacrylate - 18.4 g N,N-dimethyl-p-toluidine - 0.4 g chlorophyllin VIII, hydroquinone

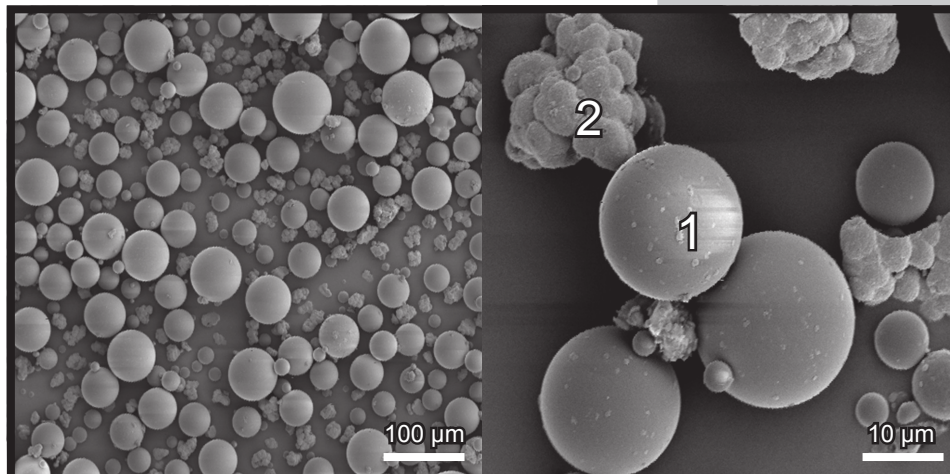
Cement domieszkowano węglem szklistym w postaci proszku o granulacji 40-160 μm . Węgiel szklisty otrzymano metodą karbonizacji żywicy fenolowo-formaldehydowej F-110 w temperaturze 1100°C (1373 K), przy zachowaniu ściśle określonych warunków przyrostu temperatury. W celu uzyskania węgla szklistego użyto żywicy w postaci rozkałkowanej. Po procesie karbonizacji kawałki te podlegały mieleniu w młynie udarowo-nożowym do postaci proszkowej (RYS. 1). Wielkość cząstek węgla szklistego dobrano tak, aby była ona porównywalna z wielkością ziarna proszku polimerowego cementu kostnego (RYS. 1 i 2).

Glassy carbon in the form of powder with 40-160 μm granulation was added to cement. Glassy carbon was obtained via carbonization of the F-110 phenol-formaldehyde resin at a temperature of 1100°C (1373 K) while maintaining strictly defined temperature growth conditions. The glassy carbon was obtained from resin which had been divided into pieces. After carbonisation these pieces were ground to powder in an impact-blade mill (FIG. 1). The size of glass carbon particles was selected so that it was comparable to the size of the grain of the bone cement polymer powder (FIGs. 1 and 2).



RYS. 1. Zdjęcia węgla szklistego w postaci proszku przy powiększeniu 100x i 1000x [25,26].

FIG. 1. Scanning electron microscopy photographs of the glassy carbon powder with magnification 100x and 1000x [25,26].



RYS. 2. Zdjęcia proszku polimerowego PMMA cementu kostnego przy powiększeniu 100x i 1000x: cząstka proszku PMMA (1), cząstka dwutlenku cyrkonu (2) [25,26].

FIG. 2. Scanning electron microscopy photographs of polymethacrylate bone cements with magnification 100x and 1000x: polymer bead (1), zirconium dioxide (2) [25,26].

Z cementów kostnych niemodyfikowanych oraz modyfikowanych węglem szklistym przygotowano próbki do badań mechanicznych. Proszek węgla szklistego mieszano najpierw z proszkiem polimerowym cementu, a następnie proszek z płynem monomerowym. Węgiel szklisty stosowano do modyfikacji cementu po uprzednim wysuszeniu go w temperaturze 70°C (343 K) przez okres 24 godzin.

Cement kostny modyfikowano węglem szklistym w ilości 1 g oraz 2 g na opakowanie 40 g proszku, co odpowiada 1,6% mas. oraz 3,1% mas.

Aby sprawdzić, w jaki sposób oddziałuje środowisko organizmu oraz kontrolne prześwietlenia (RTG) pacjentów na charakterystyki mechaniczne, przeprowadzono dodatkowo badania na próbkach, które poddawane były następującym procesom:

1. Starzeniu w roztworze Ringera o temperaturze organizmu (37°C) przez okres 10 tygodni;
2. Naświetlaniu promieniami rentgenowskimi w warunkach odpowiadających prześwietlaniu pacjentów po protezoplastyce całkowitej biodra. Próbkę poddawano jednocześnie ekspozycji na promieniowanie RTG 5-krotnie w odstępach 1-dniowych (łącznie 20 ekspozycji na każdą próbkę) z odległości 1 m. Zastosowano dawki: 10 razy 75 kV / 25 mAs oraz 10 razy 77 kV / 32 mAs. Pomiędzy naświetlanymi próbkami a lampą RTG umieszczona była warstwa wody o grubości 3 cm w woreczku foliowym, imitująca pochłanianie promieni RTG przez tkanki człowieka.

Uzyskane wyniki badań miały stanowić podstawę do oceny trwałości w środowisku organizmu polimerowych cementów z uwzględnieniem ich modyfikacji węglem szklistym oraz do oceny możliwości zastosowania modyfikowanych cementów w ortopedii.

Metodyka i wyniki badań

Badania procesu polimeryzacji cementów kostnych niemodyfikowanych i modyfikowanych

Wyniki obliczeń teoretycznych zmiennych w czasie rozkładów temperatury w warunkach procesu polimeryzacji oraz wyniki wcześniejszych eksperymentalnych badań zrealizowanych na modelach laboratoryjnych sztucznego stawu biodrowego pozwalają wnioskować, że poprzez modyfikację cementu węglem szklistym jest możliwe obniżenie maksymalnej temperatury układu polimeryzującego, jak i zmniejszenie skurczu [7, 11, 16]. Dodatek węgla szklistego w postaci proszku do cementu na bazie PMMA zwiększa współczynnik przewodnictwa cieplnego utworzonego kompozytu. Współczynnik ten dla węgla szklistego mieści się w przedziale 188-220 W/mK, podczas gdy jego wartość dla PMMA jest równa 0,19 W/mK. Cząstki węgla szklistego odbierają część ciepła podczas polimeryzacji MMA. Domieszka takiego materiału może ponadto hamować kurczenie się masy cementu w procesie polimeryzacji. Współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej dla węgla szklistego wynosi bowiem $(1,5-3,0) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ i jest mniejszy niż dla PMMA, dla którego wynosi $60 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [31, 32].

Przeprowadzono badania procesu polimeryzacji cementu kostnego w stanie niemodyfikowanym i po modyfikacji węglem szklistym w ilości 1,6% mas. Badania realizowano dwiema metodami. Pierwsza metoda polegała na pomiarze temperatury polimeryzacji w zależności od czasu w warunkach objętych normą ISO 5833 [33]. Polimeryzujący cement znajdował się w zamkniętej formie wykonanej z wysokocząsteczkowego polietylenu (UHMWPE) o wewnętrznych wymiarach: średnicy 60 mm i wysokości 6 mm. Temperaturę polimeryzacji mierzono za pomocą termopary typu K (NiCr–NiAl).

Samples for mechanical tests were prepared from non-modified cements and from those modified with glassy carbon. Glassy carbon powder was mixed first with the cement polymer powder and then the powder was mixed with the monomer fluid. Glassy carbon was used to modify cement which had been dried at a temperature of 70°C (343 K) for 24 hours.

Bone cement was modified with 1 g and 2 g of glassy carbon per a 40 g package of powder, which corresponds to 1.6% w/w, and 3.1% w/w.

In order to check how the environment of the organism and patients' check-up X-rays affect mechanical characteristics, additional tests were performed on specimens which underwent the following processes:

1. Ageing in Ringer's solution at human body temperature (37°C) for a period of 10 weeks.
2. Exposure to X-rays in conditions corresponding to patients' X-rays after total hip arthroplasty. Samples were also exposed to X-ray radiation five times, at 1-day intervals (a total of 20 exposures for each specimen) from a distance of 1 m. The following doses were applied: 10 times 75 kV / 25 mAs and 10 times 77 kV / 32 mAs. Between the exposed specimens and an X-ray tube there was a 3 cm layer of water in a plastic bag which imitated the absorption of X-rays by human tissues.

The obtained test results were to be the basis for the evaluation of durability of polymer cements in the organism, taking into account their modification with glassy carbon, and for the assessment of the possibility of applying modified cements in orthopaedics.

Research methodology and results

Examination of the polymerization process of modified and non-modified bone cements

The results of theoretical calculations of temperature distributions variable over time in the polymerization process conditions and the results of earlier experimental examinations of laboratory models of an artificial hip joint lead to a conclusion that it is possible to reduce shrinkage and the maximum temperature of a polymerizable system by modifying cement with glassy carbon [7, 11, 16]. A powdered glassy carbon addition to a PMMA-based cement enhances the thermal conductivity coefficient of the composite produced. This coefficient ranges from 188 to 220 W/mK for glassy carbon, while its value for PMMA is 0.19 W/mK. Glassy carbon particles receive some heat during MMA polymerization. An addition of such material can also hinder the shrinkage of the cement bulk in the polymerization process. This is because the linear thermal expansion coefficient for glassy carbon is $(1.5-3.0) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, which is lower than for PMMA ($60 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [31, 32].

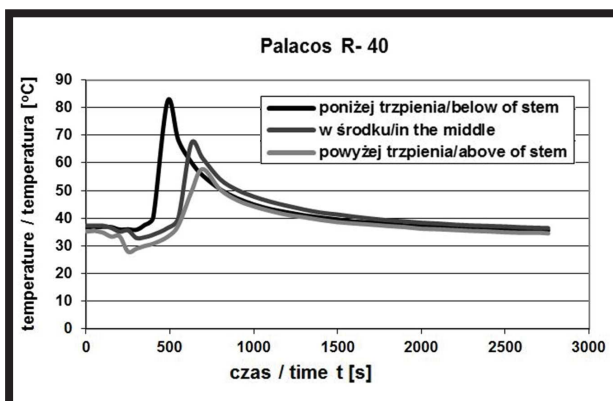
Examinations were conducted of the polymerization of both unmodified cement and cement which had been modified with glassy carbon in the amount of 1.6 w/w %. The examinations were carried out using two methods. The first method consisted in the measurement of the polymerization temperature as a function of time under conditions included in the ISO 5833 standard [33]. Polymerizable cement was placed in a closed mould made of high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) with the following internal dimensions: 60 mm diameter and a height of 6 mm. The polymerization temperature was measured with a K type thermocouple (NiCr – NiAl).

Termoparę o średnicy 0,5 mm wprowadzano przez otwór znajdujący się w dnie formy do wnętrza formy na wysokość 3 mm. Badania temperatury polimeryzacji w formie przeprowadzono w temperaturze pokojowej 23°C (293 K). Aby zamodelować wpływ środowiska organizmu na proces polimeryzacji cementu przeprowadzono także badania polimeryzacji tych samych cementów w probówkach zanurzonych w wodzie podgrzanej do temperatury 37°C (310 K). Probówki miały średnicę 10 mm, termoparę umieszczano w środku masy cementowej. Kształt i objętość masy cementowej w probówce była zbliżona do masy cementu poniżej końca trzpienia endoprotezy w kości udowej.

Do rejestracji wyników zastosowano komputer z oprogramowaniem Catman 3.1 wraz ze wzmacniaczem pomiarowym. Wyznaczono zależność temperatury polimeryzacji od czasu [25,26].

W celu przeprowadzenia badań procesu polimeryzacji cementu chirurgicznego w warunkach symulujących warunki jego implantacji do organizmu, zbudowano model laboratoryjny sztucznego stawu biodrowego z oryginalną endoprotezą. Model kości udowej z odpowiednim kanałem do wklejenia endoprotezy wykonano z żywicy poliestrowej ESTROMAL 14LM-01. Przy zapewnieniu wszystkich parametrów techniki kotwiczenia endoprotezy w kości, jak w czasie przeprowadzania operacji, do kanału modelu kości implantowano endoprotezę Wellera, przy zastosowaniu cementu chirurgicznego Palacos R.

W modelu kości nawiercano wcześniej wiertłem o średnicy 1 mm 3 otwory, w które wprowadzano termopary typu K (NiCr-NiAl) o średnicy drutu 0,25 mm. Termopary usytuowane były tak, że pozwalały rejestrować temperaturę polimeryzującego cementu na granicy styku z „kością” w okolicy górnej części trzpienia endoprotezy, środka trzpienia oraz na dole, poniżej końca trzpienia. Jako materiał modelujący kość zastosowano żywicę, gdyż żywica charakteryzuje się właściwościami cieplnymi zbliżonymi do odpowiednich właściwości kości. Współczynnik przewodności cieplnej λ dla żywicy poliestrowej wynosi $0,2 \pm 0,4$ W/(m K) a λ kości waha się w granicach $0,26 \pm 0,60$ W/(m K). Ciepło właściwe żywicy poliestrowej wynoszące $c = 1200 \pm 2400$ J/(kg K) jest porównywalne z ciepłem właściwym kości, dla której jest równe $c = 1260 \pm 2370$ J/(kg K). Żywica posiada również gęstość zbliżoną do gęstości kości: gęstość ρ żywicy waha się w granicach 1100 ± 1400 kg/m³, a gęstość ρ kości – w granicach 1000 ± 2900 kg/m³ [31,34,35]. Wykresy uzyskanych wartości temperatury polimeryzacji cementów w zależności od czasu przedstawiono na RYS. 3 i 4.



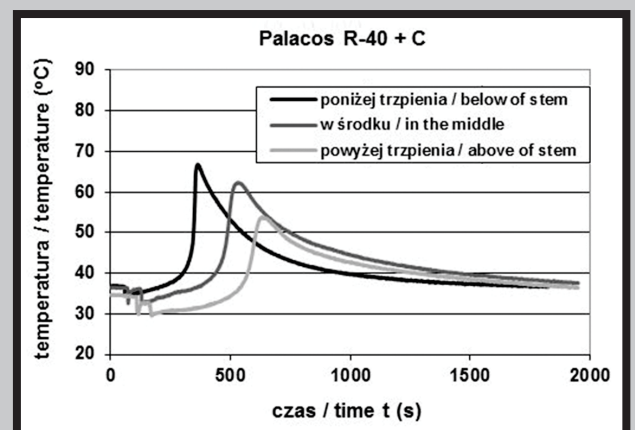
RYS. 3. Zmiana temperatury polimeryzacji w czasie dla cementu Palacos R [34,35].
FIG. 3. Change of polymerization temperature in course of time for Palacos R cement [34,35].

A thermocouple with a 0.5 mm diameter was inserted into the mould to a height of 3 mm through an opening in its bottom. Polymerization temperature in the mould was examined at room temperature (23°C). In order to model the influence of the organism's environment on the cement polymerization process, examinations were conducted of the polymerization of the same cements in test tubes submerged in water heated to a temperature of 37°C (310 K). The diameter of test tubes was 10 mm and a thermocouple was placed in the middle of the cement bulk. The shape and volume of the cement bulk in a test tube was similar to that of the cement bulk below the end of the endoprosthesis stem in the femoral bone.

A computer with the Catman 3.1 software and an instrumentation amplifier was used to record the results. The dependence of the polymerization temperature on time was determined [25,26].

A laboratory model of an artificial hip joint with an original endoprosthesis was built in order to examine the surgical cement polymerization in conditions simulating its implantation in an organism. A model of the femoral bone with a suitable channel for gluing in an endoprosthesis was made of the ESTROMAL 14LM-01 polyester resin. With all parameters of the technique of anchoring an endoprosthesis in a bone ensured, as if during a surgery, Weller endoprosthesis was implanted in the channel of the bone model using the Palacos R surgical cement.

Three holes with a 1 mm diameter were previously bored in the bone model, into which K type thermocouples (NiCr-NiAl) with 0.25 mm diameter wires were inserted. Thermocouples were located in a way that made it possible to record polymerizable cement temperature at the boundary of contact with "the bone" in the area of the upper part of the endoprosthesis stem, its middle and at the bottom, below the stem end. Resin was used as the bone modelling material because its thermal properties are similar to those of the bone. Thermal conductivity coefficient λ for polyester resin is 0.2 ± 0.4 W/(m K) and λ of the bone varies between 0.26 and 0.60 W/(m K). The specific heat of polyester resin, $c = 1200 \pm 2400$ J/(kg K), is comparable to the bone's specific heat, i.e. $c = 1260 \pm 2370$ J/(kg K). The resin density is also similar to the bone density: density ρ of the resin varies in the range of 1100 ± 1400 kg/m³, and bone density ρ in the range of 1000 ± 2900 kg/m³ [31,34,35]. Diagrams of the obtained cement polymerization temperature values as a function of time are shown in FIGS 3 and 4.



RYS. 4. Zmiana temperatury polimeryzacji w czasie dla cementu Palacos R modyfikowanego węglem szklanym [34,35].
FIG. 4. Change of polymerization temperature in course of time for Palacos R cement with a glassy carbon addition [34,35].

Na podstawie wyników wszystkich przeprowadzonych badań zależności temperatury polimeryzacji cementu od czasu stwierdzono, iż po domieszkowaniu cementu kostnego węglem szklonym maksymalna temperatura polimeryzacji uległa obniżeniu. Równocześnie zaobserwowano przesunięcie w stronę mniejszego czasu krzywych polimeryzacji dla cementu modyfikowanego węglem szklonym w stosunku do cementu niemodyfikowanego (RYS. 3 i 4). Oznacza to skrócenie czasu utwardzania się cementu po zastosowaniu domieszki węgla szklanego.

Zmniejszenie czasu utwardzania się cementu modyfikowanego oznacza konieczność zwiększenia szybkości wprowadzania tego cementu do kanału kości udowej podczas przeprowadzania zabiegu implantacji stawu biodrowego.

Ocena trwałości cementu chirurgicznego na podstawie wyników badań zmęczeniowych niskocyklowych

Zjawisko niszczenia cementu podczas ruchu człowieka odbywa się pod wpływem cyklicznych zmian obciążeń o dużych wartościach, a więc można je z dużym prawdopodobieństwem określić jako zmęczenie w zakresie małej liczby cykli. W materiałach lepkosprężystych zaleca się wywoływanie obciążenia w postaci zadanego odkształcenia (obciążenie kinematyczne). Mając to na uwadze, w realizowanych badaniach zmęczeniowych niskocyklowych ustalono sposób obciążania próbek z cementu chirurgicznego, polegający na sterowaniu przemieszczeniem, a w późniejszych badaniach – odkształceniem. Taki sposób realizacji badań zmęczeniowych pozwolił na zamodelowanie zjawiska cyklicznej relaksacji, charakterystycznej dla kompozytów polimerowych, do których należy badany cement chirurgiczny. Skłonność do cyklicznej relaksacji podczas obciążania cementu chirurgicznego oraz jego powrotu do stanu początkowego po odciążeniu ma duże znaczenie dla biofunkcyjności sztucznego stawu biodrowego. Po okresie odpoczynku cement może być bowiem ponownie obciążany siłami o wartościach jak na początku całego procesu. Te cechy cementu sprawiają, że u pacjenta po okresie aktywności ruchowej, podczas której cement zrełaksował, w okresie odpoczynku następuje „regeneracja” materiału [7,30].

Podstawowym zjawiskiem reologicznym w cemencie, który jest materiałem lepkosprężystym, jest wzrost odkształceń w warunkach pełzania. Odkształcenia kumulujące się podczas okresu aktywności pacjenta mają tendencję do powrotu do stanu wyjściowego podczas okresu odpoczynku. Zjawisko to powtarza się, dopóki w cemencie nie wystąpią zmiany uniemożliwiające funkcjonowanie implantu. Odkształceniu cementu, spowodowanemu pełzaniem, towarzyszy osiadanie trzpienia endoprotezy, a generowanie naprężeń promieniowych i obwodowych w otaczającej kości korowej wywołuje remodeling kości. To z kolei może spowodować większe pełzanie cementu i osiadanie trzpienia protezy. Dla praktyki klinicznej bardzo ważne jest oszacowanie wartości odkształcenia cementu i osiadania protezy w czasie eksploatacji. Całkowita bowiem wielkość osiadania protezy w cemencie po wielu latach jej użytkowania ma wpływ na trwałość cementowej endoprotezoplastyki [36].

Zjawisko cyklicznego pełzania cementu zamodelowano, prowadząc badania zmęczeniowe niskocyklowe przy sterowaniu obciążeniem.

Badania zmęczeniowe niskocyklowe prowadzono na maszynie serwohydraulicznej MTS-810. Maszyna wyposażona jest w system cyfrowego sterowania Test STAR II. W celu zapewnienia dokładnego zbierania wartości siły i odkształcenia badania realizowane były przy wykorzystaniu programu TestWARE SX. Zmianę obciążenia zamodelowano cyklem trójkątnym o częstotliwości 0,25 Hz (RYS. 5).

Based on the results of the conducted examinations of the dependence of the cement polymerization temperature on time, it was concluded that after glassy carbon had been added to bone cement, the maximum polymerization temperature decreased. A shift in the direction of the shorter time of polymerization curves for cement modified with glassy carbon, compared to non-modified cement, was also observed (FIG. 3 and FIG. 4). This means that the cement curing time shortens after adding glassy carbon.

Shortening of the modified cement curing time means that it is necessary to increase the speed at which this cement is inserted into the femoral bone channel during implantation of a hip joint.

Assessment of the durability of surgical cement based on the results of low-cycle fatigue tests

The phenomenon of cement degradation during a person's movement takes place under the action of cyclic changes of high loads. Therefore, they can be defined with high probability as fatigue in the range of a small number of cycles. It is recommended for viscoelastic materials to induce load in the form of a predefined strain (kinematic load). With this in mind, in the performed low-cycle fatigue tests, a method was established of loading surgical cement specimens which consists in dislocation control and, in further tests, in deformation control. Such a method of carrying out fatigue tests enabled the modelling of the cyclic relaxation phenomenon, characteristic of polymer composites which include the investigated surgical cement. Tendency to cyclic relaxation during loading of surgical cement and its return to the initial state after unloading is very important for the biofunctionality of an artificial hip joint. This is because after a period of rest forces with the same values in the beginning of the entire process can be reapplied to cement. These cement properties cause material "regeneration" during rest after a period of patient's physical activity, during which cement relaxed [7,30].

The main rheological phenomenon in cement (which is a viscoelastic material) is an increase in deformations in creep conditions. Deformations accumulating during the patient's activity tend to return to the initial state during a rest period. This phenomenon is repeated until cement changes in a way which makes functioning of the implant impossible. Cement deformation caused by creep is accompanied by the subsidence of the endoprosthesis stem, while the generation of radial and circumferential stresses in the surrounding cortical bone causes bone remodelling. This in turn may cause more intense cement creep and the subsiding of the prosthesis stem. The estimation of the value of cement deformation and prosthesis subsiding during operation is very important for the clinical practice. This is because the total extent of prosthesis subsidence in cement after many years in use affects the durability of the endoprosthesis [36].

The phenomenon of cyclic creep of cement was modelled by performing low-cycle fatigue tests with load control.

Low-cycle fatigue tests were conducted on an MTS-810 servo-hydraulic machine. The machine is equipped with a digital control system, Test STAR II. In order to ensure precise measurements of values of force and deformation, the tests were carried out using the TestWARE SX software. A change in load was modelled with a triangular cycle with a frequency of 0.25 Hz (FIG. 5). An extensometer with a 25 mm base was used in the tests. Cyclic loading of specimens in the range of action of tensile stresses was adopted for the tests. The action of tensile stresses in bone cement usually causes cement cracking in the proximal area of the bone-stem system [7,21]. The following maximum tensile stress values were assumed: 17 MPa, which corresponds to approximately 50% of tensile strength, and 26 MPa, which corresponds to c. 80% of bone cement tensile strength [7,25,26].

Do badań wykorzystano ekstensometr o bazie 25 mm. W badaniach przyjęto cykliczne obciążanie próbek w zakresie działania naprężeń rozciągających. Działanie naprężeń rozciągających w cemencie kostnym powoduje najczęściej pęknięcie cementu w obszarze proksymalnym układu kość-trzpień [7,21]. Przyjęto wartości maksymalnych naprężeń rozciągających 17 MPa, co stanowi ok. 50% wytrzymałości na rozciąganie oraz 26 MPa, co stanowi ok. 80% wytrzymałości na rozciąganie cementu kostnego [7,25,26].

Na podstawie przeprowadzonych badań zmęczeniowych wykonano wykresy w układzie naprężenie-odkształcenie dla różnej liczby cykli. Miały one kształt pętli histerezy, co tłumaczy się naturą lepkosprężystego zachowania się cementu kostnego. Zaobserwowano zjawisko przemieszczania się pętli histerezy oraz zmniejszanie się ich kąta pochylenia wraz ze wzrostem liczby cykli. Zjawisko pochylenia pętli histerezy opisuje się zmianą dynamicznego modułu sprężystości wraz ze wzrostem liczby cykli. Wartości dynamicznego modułu sprężystości wyznaczono na podstawie siecznych przeprowadzonych przez pętle histerezy.

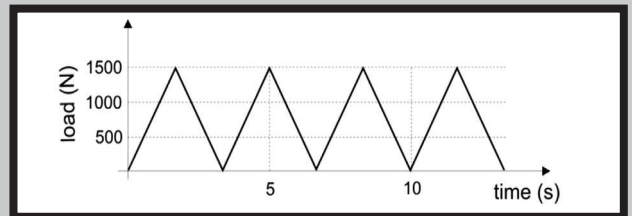
Badania zmęczeniowe niskocyklowe cementu w stanie wyjściowym

Zjawisko przemieszczania się pętli histerezy zaobserwowano zarówno dla cementu kostnego niemodyfikowanego, jak i cementu po modyfikacji węglem szklistym. Tłumaczy się to występowaniem w tym materiale zjawiska cyklicznego pełzania. Stwierdzono, iż domieszka węgla szklistego ogranicza skłonność cementu do cyklicznego pełzania (RYS. 6, 7, 8, 9). Zostało to potwierdzone krzywymi cyklicznego pełzania uzyskanymi z wartości granicznych odkształceń cementu dla pętli histerezy przy wzrastającej liczbie cykli, a więc wzrastającym czasie t (RYS. 9). Z krzywych tych wynika, iż prędkość pełzania dla cementu po modyfikacji węglem szklistym uległa zmniejszeniu z $\dot{\epsilon} = 6 \cdot 10^{-8}$ 1/s do $\dot{\epsilon} = 4 \cdot 10^{-8}$ 1/s. Wartości dynamicznego modułu sprężystości wyznaczone dla cementu Biomet Plus domieszkowanego węglem szklistym podlegały mniejszym zmianom wraz z liczbą cykli, niż dla cementu niemodyfikowanego i przyjmowały wyższe wartości [16,22,25,26].

Badania zmęczeniowe niskocyklowe cementu starzonego w roztworze Ringera

Badania zmęczeniowe niskocyklowe przeprowadzono także na próbkach z cementu kostnego niemodyfikowanego i modyfikowanego węglem szklistym o udziale 1,6% mas., po starzeniu w roztworze Ringera o temperaturze 37°C przez okres 10 tygodni. Środowisko to miało odzwierciedlać warunki panujące w organizmie człowieka, a więc zarówno obecność płynów ustrojowych, jak i temperatury organizmu. Badania zmęczeniowe niskocyklowe przeprowadzono przy takich samych parametrach jak dla próbek w stanie wyjściowym - przy naprężeniu rozciągającym $\sigma_{\max} = 17$ MPa oraz $\sigma_{\max} = 26$ MPa.

Wszystkie materiały po moczeniu w roztworze Ringera, poddane obciążeniom zmęczeniowym zachowały cechy lepkosprężyste. Krzywe uzyskane z badań zmęczeniowych niskocyklowych w układzie naprężenie-odkształcenie miały kształt pętli histerezy. Zaobserwowano także zjawisko przemieszczania się pętli histerezy oraz zmniejszanie się kąta pochylenia wraz ze wzrostem liczby cykli. Cement kostny Biomet Plus domieszkowany węglem szklistym (1,6% mas.) po moczeniu w roztworze Ringera wykazuje wyższą wartość dynamicznego modułu sprężystości w porównaniu z cementem bez domieszki (RYS. 10). Cement modyfikowany po moczeniu w roztworze Ringera zachował zdolność do pełzania porównywalną do cementu w stanie wyjściowym (RYS. 11). Świadczy o tym, że domieszka węgla szklistego w cemencie kostnym ograniczyła postęp procesu starzenia.



RYS. 5. Trójkątny cykl obciążeń w badaniach zmęczeniowych.

FIG. 5. Triangle shaped cycle of load in fatigue tests.

Diagrams in the stress-deformation system were made based on the performed fatigue tests for a various number of cycles. They had a shape of a hysteresis loop, which is explained by the nature of the viscoelastic behaviour of bone cement. A phenomenon of the dislocation of hysteresis loops and a decrease in their inclination angle along with an increase in the number of cycles were observed. The phenomenon of inclination of a hysteresis loop is described with a change of the dynamic elasticity modulus along with an increase in the number of cycles. Values of the dynamic elasticity modulus were determined based on secants plotted by hysteresis loops.

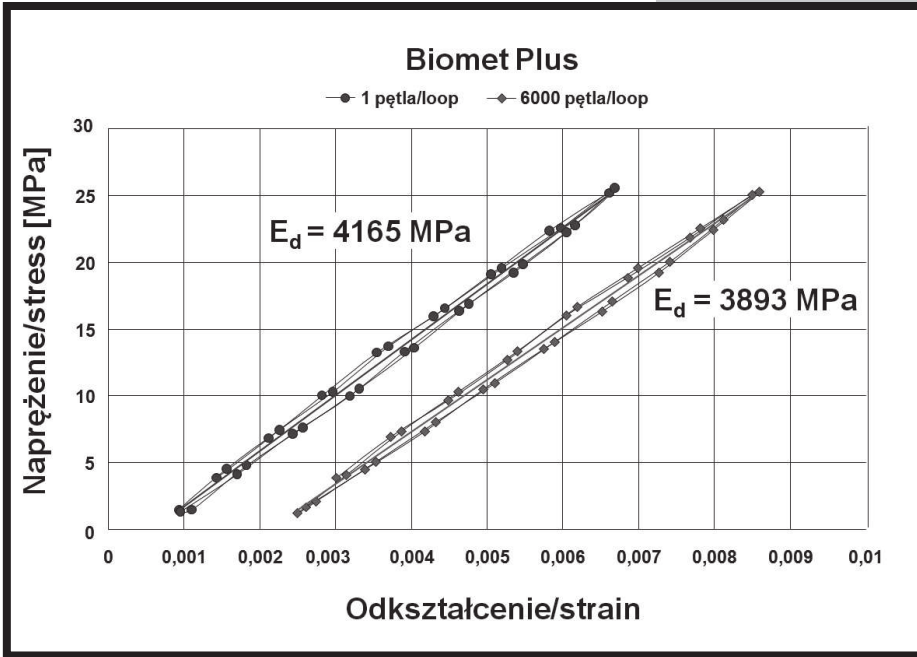
Low-cycle fatigue tests of cement in the initial state

The phenomenon of dislocation of a hysteresis loop was observed both for non-modified bone cement and for cement modified with glassy carbon. This is explained by the occurrence of the cyclic creep phenomenon in this material. It was concluded that the addition of glassy carbon limits the tendency of cement to cyclic creep (FIGs. 6, 7, 8 and 9). This was confirmed by cyclic creep curves obtained from boundary values of cement deformation for a hysteresis loop with a rising number of cycles and thus increasing time t (FIG. 9). According to these curves the creep rate for cement modified with glassy carbon decreased from $\dot{\epsilon} = 6 \cdot 10^{-8}$ 1/s to $\dot{\epsilon} = 4 \cdot 10^{-8}$ 1/s. Values of the dynamic modulus of elasticity determined for the Biomet Plus cement with a glassy carbon additive were subjected to smaller changes along with the number of cycles than for non-modified cement and assumed higher values [16,22,25,26].

Low-cycle fatigue tests of cement aged in Ringer's solution

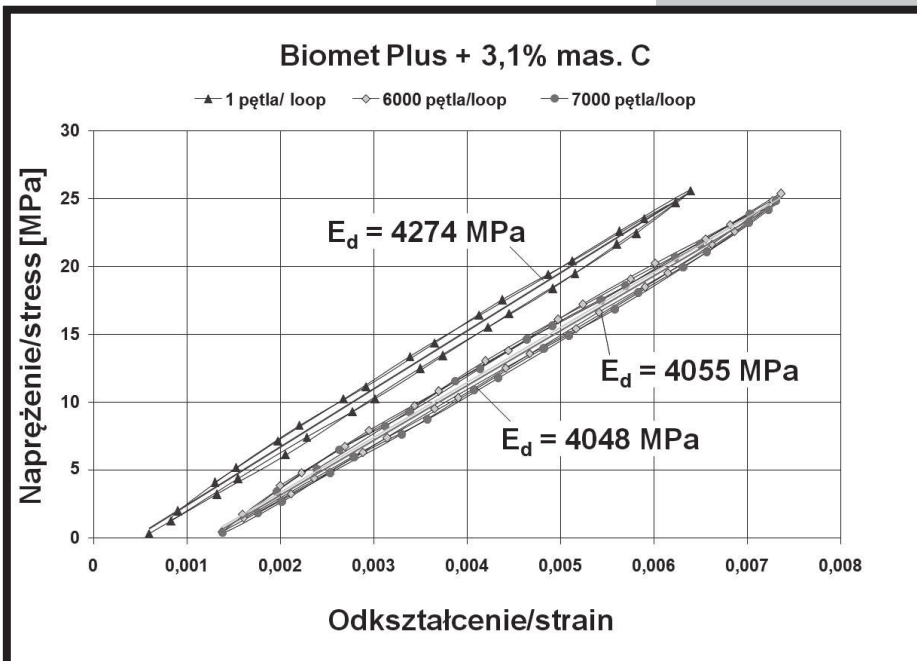
Low-cycle fatigue tests were also carried out on specimens of non-modified bone cement and cement modified with glassy carbon with a 1.6% w/w fraction after ageing for 10 weeks in Ringer's solution at a temperature of 37°C. This environment was supposed to reflect the conditions present in the human organism, i.e. the organism's temperature and the presence of body fluids. Low-cycle fatigue tests were performed with the same parameters as for specimens in the initial state: at tensile stress $\sigma_{\max} = 17$ MPa and $\sigma_{\max} = 26$ MPa.

All materials soaked in Ringer's solution and subjected to fatigue stresses retained viscoelastic properties. Curves obtained from low-cycle fatigue tests in the stress-deformation system had a shape of a hysteresis loop. A phenomenon of the hysteresis loop dislocation and a decrease in the inclination angle along with an increase in cycle number were also observed. After soaking in Ringer's solution the Biomet Plus bone cement doped with glassy carbon (1.6% w/w) demonstrates a higher value of the dynamic elasticity modulus than non-doped cement (FIG. 10). Modified cement soaked in Ringer's solution retained the susceptibility to creep comparable to that of cement in the initial state (FIG. 11). This indicates that a glassy carbon additive in bone cement limited the progress of the ageing process.



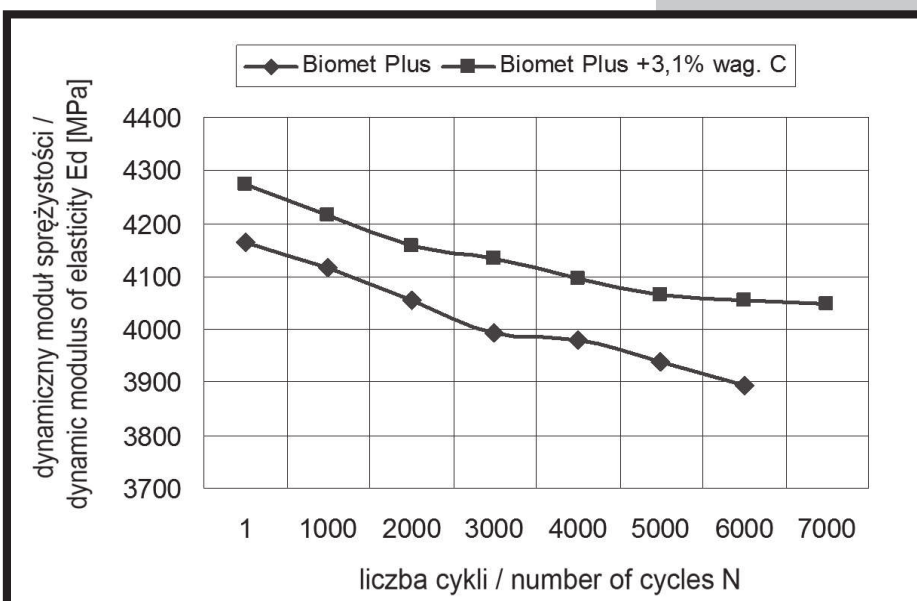
RYS. 6. Przykładowe pętle histerezy po różnej liczbie cykli zarejestrowane podczas badań zmęczeniowych niskocyklowych próbek z cementu Biomet Plus przy naprężeniu $\sigma_{max} = 26$ MPa [25,26].

FIG. 6. Hysteresis loops after a different number of cycles with the dynamic modulus values E_d , for Biomet Plus cement; $\sigma_{max} = 26$ MPa [25,26].



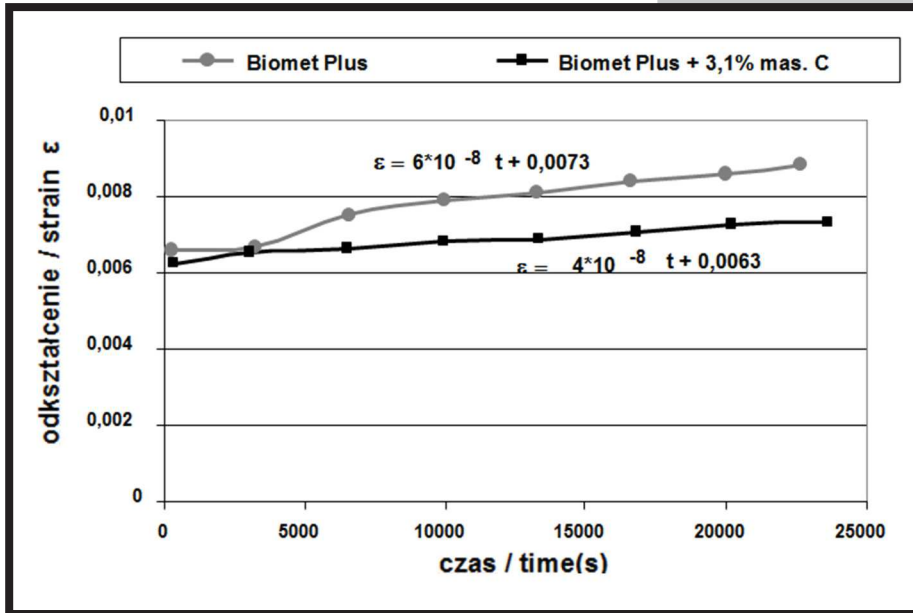
RYS. 7. Przykładowe pętle histerezy po różnej liczbie cykli zarejestrowane podczas badań zmęczeniowych niskocyklowych próbek z cementu Biomet Plus modyfikowanego węglem szklстым (3,1% wag.) przy naprężeniu $\sigma_{max} = 26$ MPa [25,26].

FIG. 7. Hysteresis loops after a different number of cycles with the dynamic modulus values E_d , for Biomet Plus cement with a glassy carbon addition (3.1% mas.); $\sigma_{max} = 26$ MPa [25,26].



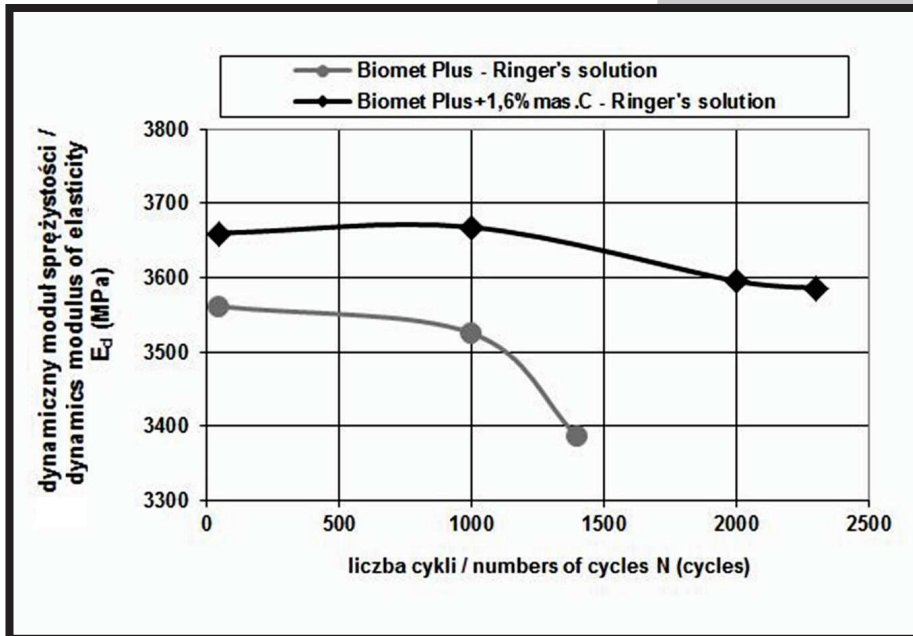
RYS. 8. Zmiany dynamicznego modułu sprężystości w zależności od liczby cykli dla cementu Biomet Plus i Biomet Plus po modyfikacji węglem szklстым (3,1% mas.) [25,26].

FIG. 8. The dynamic modulus of elasticity E_d changing with a growing number of cycles N for the Biomet Plus cement and Biomet Plus cement with glassy carbon addition (3.1% mas.) [25,26].



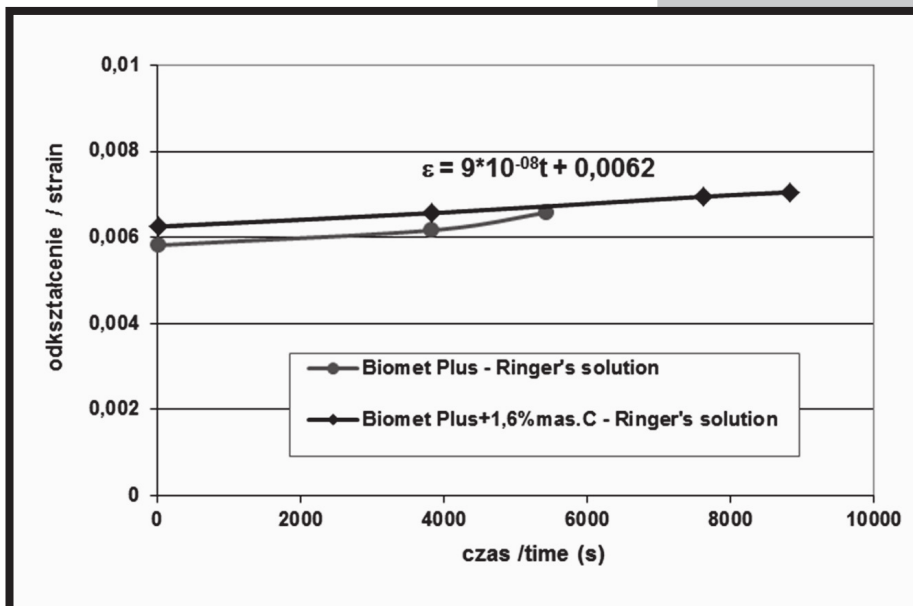
RYS. 9. Krzywe cyklicznego pełzania cementu chirurgicznego Biomet Plus i Biomet Plus po modyfikacji węglem szklistym; $\sigma_{\max} = 26$ MPa [25, 26,37].

FIG. 9. Diagrams of cyclic creep of surgical cement Biomet Plus and Biomet Plus with glassy carbon; $\sigma_{\max} = 26$ MPa [25,26,37].



RYS. 10. Zmiany dynamicznego modułu sprężystości w zależności od liczby cykli dla cementu Biomet Plus i Biomet Plus modyfikowanego węglem szklistym (1,6% mas.) po starzeniu w roztworze Ringera o temp. 37°C; $\sigma_{\max} = 17$ MPa [25,26].

FIG. 10. The dynamic modulus of elasticity E_d changing with a growing number of cycles N for the Biomet cement and Biomet cement with glassy carbon addition (1.6% mas.) after ageing in Ringer's solution at 37°C; $\sigma_{\max} = 17$ MPa [25,26].



RYS. 11. Krzywe cyklicznego pełzania cementu chirurgicznego Biomet Plus i Biomet Plus modyfikowanego węglem szklistym po starzeniu w roztworze Ringera o temperaturze 37°C; $\sigma_{\max} = 26$ MPa [25,26].

FIG. 11. Diagrams of cyclic creep of surgical cement Biomet Plus and Biomet Plus with glassy carbon after ageing in Ringer's solution at 37°C; $\sigma_{\max} = 26$ MPa [25,26].

Badania zmęczeniowe niskocyklowe cementu po naświetlaniu promieniami RTG

Badania zmęczeniowe niskocyklowe przeprowadzono również na próbkach z cementu kostnego w stanie niemodyfikowanym i po modyfikacji węglem szklistym o udziale 1,6% mas. naświetlanych promieniami RTG. Środowisko to miało odzwierciedlać warunki, w jakich cement kostny służący do mocowania endoprotez poddawany jest naświetlaniu w czasie przeprowadzania kontrolnych badań rentgenowskich pacjentów. Badania zmęczeniowe przeprowadzono przy takich samych parametrach jak dla próbek w stanie wyjściowym i po starzeniu w roztworze Ringera. Cement kostny po naświetlaniu promieniowaniem rentgenowskim zachował charakter materiału lepkosprężystego. Krzywe uzyskane z badań zmęczeniowych niskocyklowych w układzie naprężenie-odkształcenie również miały kształt pętli histerezy. Zaobserwowano także zjawisko przemieszczania się pętli histerezy oraz zmniejszanie się kąta pochylenia wraz ze wzrostem liczby cykli. Promieniowanie RTG ograniczyło wyraźnie zdolność odkształcania się materiału w porównaniu ze środowiskiem mokrym, w którym cement kostny jest bardziej podatny na pełzanie.

Cement kostny niemodyfikowany po naświetlaniu promieniowaniem RTG wykazuje wyższą wartość dynamicznego modułu sprężystości w porównaniu z cementem modyfikowanym (RYS. 12). Promieniowanie RTG spowodowało, że cement kostny niemodyfikowany stał się kruchy. Monomer wydzielający się podczas rozpadu łańcucha polimerowego cementu kostnego po wpływie działania promieni RTG prawdopodobnie zdążył wyparować, nie dając efektu uplastycznienia.

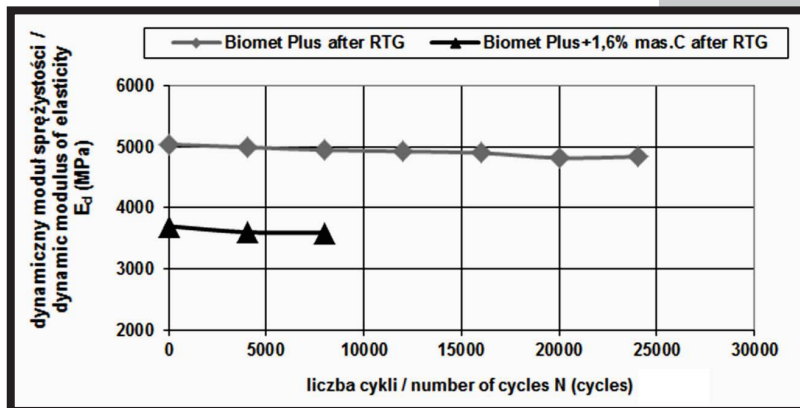
Na podstawie krzywych cyklicznego pełzania, skonstruowanych dla badanych cementów (RYS. 13) można stwierdzić, iż cement Biomet Plus domieszkowany węglem szklistym zachował lepsze właściwości lepkosprężyste po promieniowaniu RTG, niż cement bez domieszki. Wynika stąd, że domieszka w postaci węgla szklistego ograniczyła postęp procesu starzenia pod wpływem promieniowania RTG.

Low-cycle fatigue tests of cement exposed to X-rays

Low-cycle fatigue tests were also carried out on specimens of non-modified bone cement and cement modified with glassy carbon with a 1.6% w/w fraction and exposed to X-rays. This environment was supposed to reflect the conditions of exposure of bone cement used for fixing endoprostheses to X-rays during check-up examinations of patients. Fatigue tests were performed with the same parameters as in the case of specimens in the initial state and after ageing in Ringer's solution. Bone cement exposed to X-rays retained its character as a viscoelastic material. Curves obtained from low-cycle fatigue tests in the stress-deformation system also had a shape of a hysteresis loop. A phenomenon of the hysteresis loop dislocation and a decrease in the inclination angle along with an increase in the number of cycles were also observed. X-ray radiation significantly reduced the material's deformability compared to a wet environment in which bone cement is more susceptible to creep.

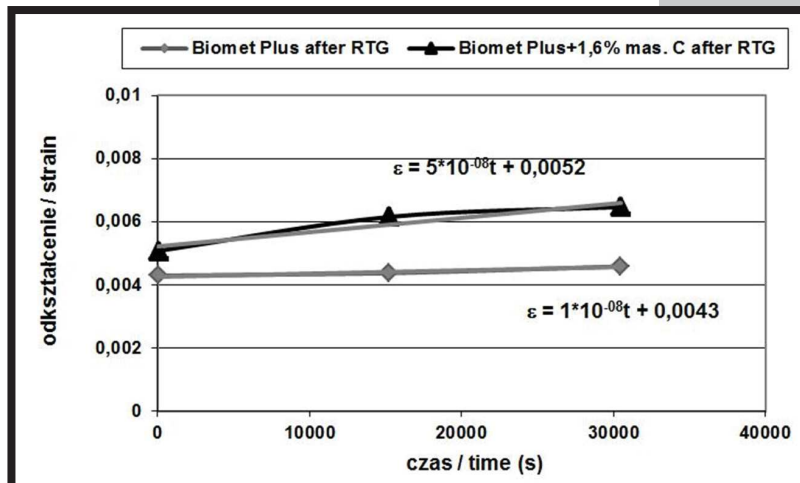
Non-modified bone cement exposed to X-rays demonstrates a higher value of the dynamic elasticity modulus than modified cement (FIG. 12). X-ray radiation caused non-modified bone cement to become brittle. Monomer released during the decomposition of the polymer chain of bone cement under the influence of X-rays probably evaporated without a plasticization effect.

Based on cyclic creep curves constructed for the examined cements (FIG. 13) it can be concluded that the Biomet Plus cement doped with glassy carbon retained better viscoelastic properties after exposure to X-rays than non-doped cement. It follows that a glassy carbon additive limited the progress of the ageing process under the influence of X-ray radiation.



RYS. 12. Zmiany dynamicznego modułu sprężystości w zależności od liczby cykli dla cementu Biomet Plus i Biomet Plus modyfikowanego węglem szklistym (1,6% mas.) po promieniowaniu RTG; $\sigma_{\max} = 17$ MPa [25,26].

FIG. 12. The dynamic modulus of elasticity E_d changing with a growing number of cycles N for the Biomet Plus cement and Biomet Plus cement with glassy carbon addition (1.6% mas.) after X-RAY radiation; $\sigma_{\max} = 17$ MPa [25,26].



RYS. 13. Krzywe cyklicznego pełzania cementu chirurgicznego Biomet Plus i Biomet Plus domieszkowanego węglem szklistym (1,6% mas.) po promieniowaniu RTG; $\sigma_{\max} = 17$ MPa [25,26].

FIG. 13. Diagrams of cyclic creep of surgical cement Biomet Plus and Biomet Plus with glassy carbon addition (1.6% mas.) after X-RAY radiation; $\sigma_{\max} = 17$ MPa [25,26].

Zastosowanie modelu reologicznego do oceny zjawiska cyklicznego pełzania w cemencie chirurgicznym

Zjawisko cyklicznego pełzania cementu kostnego, jakie zaobserwowano podczas badań zmęczeniowych niskocyklowych, opisano matematycznie, wykorzystując model reologiczny standardowy. Obliczenia przeprowadzono przy wykorzystaniu programu matematycznego „Mathcad 14”. Zagadnienie to jest kontynuacją zagadnienia, realizowanego wcześniej w pracy [7].

Ogólne równanie opisujące model standardowy ma postać [38]:

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 / E_I + \sum_{i=1}^n \{ (\sigma_0 / E_i) [1 - \exp(-t / \nu_i)] \} + \sigma_0 t / \eta \quad (1)$$

Przy założeniu, że $n = 1$ równanie (1) przyjmuje postać:

$$\varepsilon(t) = \sigma_0(t) / E_I + (\sigma_0(t) / E_d(t)) \{1 - \exp[-t E_1(t) / \eta]\} + \sigma_0(t) t / \eta \quad (2)$$

gdzie:

σ_0 - naprężenie,

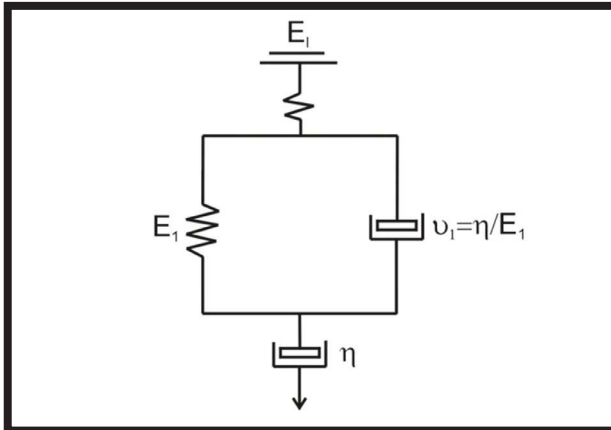
E_i, E_1 - moduły sprężystości podłużnej,

η - współczynnik lepkości,

t - czas,

$\nu_1 = \eta / E_1$

Równaniu (2) odpowiada model mechaniczny przedstawiony na RYS. 14.



RYS. 14. Model standardowy dla liczby elementów $n = 1$ [38].

FIG. 14. Standard model for number of elements $n = 1$ [38].

Aby zbudować model matematyczny zjawiska cyklicznego pełzania, we wzorze (2) wprowadzono odpowiednie wielkości naprężeń i modułu zależne od czasu. W miejsce σ_0 wprowadzono więc następujące równanie, modelujące cykl naprężeń:

$$\sigma_0(t) = A \sigma_a \{1,55 + \arcsin[\sin(\omega(t + 3))]\} \quad (3)$$

gdzie:

$\sigma_a = 12,9$ MPa - amplituda naprężenia dla próbek o średnicy $d = 9$ mm i przyjętej sile $F_{\max} = 1640$ N ($F_{\min} = 0$), naprężenie $\Delta\sigma = 25,8$ MPa, a więc $\sigma_a = \Delta\sigma/2 = 12,9$ MPa,

$\omega = 0,5\pi$ (1/s) - wartość, jaką przyjęto w badaniach zmęczeniowych niskocyklowych,

t (s) - czas,

$A = 0,641$ - stała dopasowująca wartości $\Delta\sigma$ do założonej wartości $\Delta\sigma = 25,8$ MPa.

Wykres zamodelowanego za pomocą równania (3) cyklu naprężeń przedstawiono na RYS. 15.

Use of the rheological model in the evaluation of the cyclic creep phenomenon in surgical cement

The phenomenon of the cyclic creep of bone cement was observed during low-cycle fatigue tests and described mathematically by using the standard rheological model. Calculations were carried out using the "Mathcad 14" mathematical programme. This is the continuation of the issue discussed earlier in the paper [7].

The general equation describing the standard model looks like follows [38]:

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 / E_I + \sum_{i=1}^n \{ (\sigma_0 / E_i) [1 - \exp(-t / \nu_i)] \} + \sigma_0 t / \eta \quad (1)$$

Assuming that $n = 1$, equation (1) adopts the following form:

$$\varepsilon(t) = \sigma_0(t) / E_I + (\sigma_0(t) / E_d(t)) \{1 - \exp[-t E_1(t) / \eta]\} + \sigma_0(t) t / \eta \quad (2)$$

where:

σ_0 - stress,

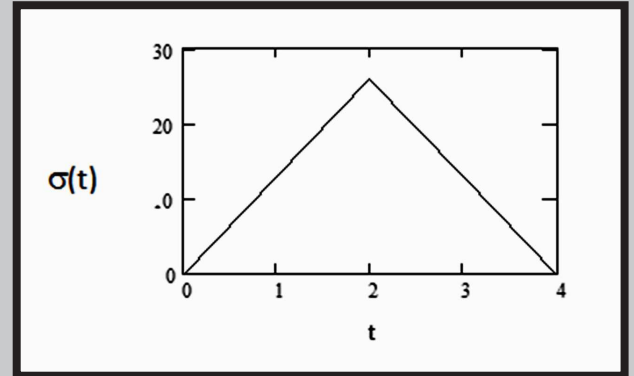
E_i, E_1 - elastic modulus,

η - viscosity coefficient,

t - time,

$\nu_1 = \eta / E_1$

The mechanical model shown in FIG. 14 corresponds to equation (2).



RYS. 15. Model cyklu naprężeń w badaniach zmęczeniowych cementu chirurgicznego według równania (3) [7,25,26].

FIG. 15. Model of stress cycle at fatigue tests for surgical cement according to equation (3) [7,25,26].

In order to build the mathematical model of the cyclic creep phenomenon suitable time-dependent values of stresses and the modulus were introduced in formula (2). Therefore, the following equation, which models the stress cycle, was inserted instead of σ_0 .

$$\sigma_0(t) = A \sigma_a \{1,55 + \arcsin[\sin(\omega(t + 3))]\} \quad (3)$$

where:

$\sigma_a = 12,9$ MPa - stress amplitude for a specimen with diameter $d = 9$ mm and adopted force $F_{\max} = 1640$ N ($F_{\min} = 0$), stress $\Delta\sigma = 25,8$ MPa, thus $\sigma_a = \Delta\sigma/2 = 12,9$ MPa,

$\omega = 0,5\pi$ (1/s) - value adopted in low-cycle fatigue tests,

t (s) - time,

$A = 0,641$ - constant adjusting values $\Delta\sigma$ to adopted value $\Delta\sigma = 25,8$ MPa.

Diagram modelled using equation (3) of the stress cycle is shown in FIG. 15.

W równaniu (2) przyjęto za E_1 dynamiczny moduł sprężystości $E_d(t)$. Równanie modelujące zjawisko cyklicznego pełzania cementu kostnego przyjmuje postać (4) [7]:

$$\varepsilon(t) = \sigma_0(t) / E_1 + (\sigma_0(t) / E_d(t)) \{1 - \exp[-t E_1(t) / \eta]\} + \sigma_0(t) t / \eta \quad (4)$$

W równaniu (4) przyjęto za E_1 dane E_d dla pierwszego cyklu obciążenia. Dla cementu Biomet Plus przyjęto $E_1 = 4165$ MPa, a dla cementu Biomet Plus modyfikowanego węglem szklistym $E_1 = 4502$ MPa. Za $E_d(t)$ przyjęto funkcję $E_d(t)$ zgodnie z RYS. 16. Dla cementu, jak dla polimeru w stanie stałym, przyjęto $\eta = 10^{10}$ MPa·s.

Uzyskane według równania (4) zależności $\varepsilon = f(t)$ dla przedziału czasu t do 200 000 s przedstawiono na RYS. 17. Wykresy te obrazują zjawisko cyklicznego pełzania cementu chirurgicznego niemodyfikowanego oraz modyfikowanego węglem szklistym.

Opracowany model matematyczny zjawiska cyklicznego pełzania w cemencie dobrze opisuje wyniki badań zmęczenia w przedziale czasu t do $4 \cdot 10^5$ s [7], odpowiadającemu zakresowi badań zmęczenia niskocyklowych. W przypadku dużych wartości t wykorzystywane zależności tracą sens fizyczny.

Na podstawie wyników obliczeń stwierdzono korzystny wpływ domieszki węgla szklistego na zjawisko pełzania w cemencie. Węgiel szklisty zmniejsza przyrost odkształceń w czasie, ograniczając pełzanie materiału. Z medycznego punktu widzenia oczekuje się zatem zwiększenia trwałości mocowania endoprotezy stawu biodrowego, gdyż mniejsze odkształcenia cementu w procesie pełzania wiążą się z mniejszym osiadaniem trzpienia.

In equation (2) E_1 was adopted as dynamic elasticity modulus $E_d(t)$. The equation (4) models the cyclic bone cement creep phenomenon [7]:

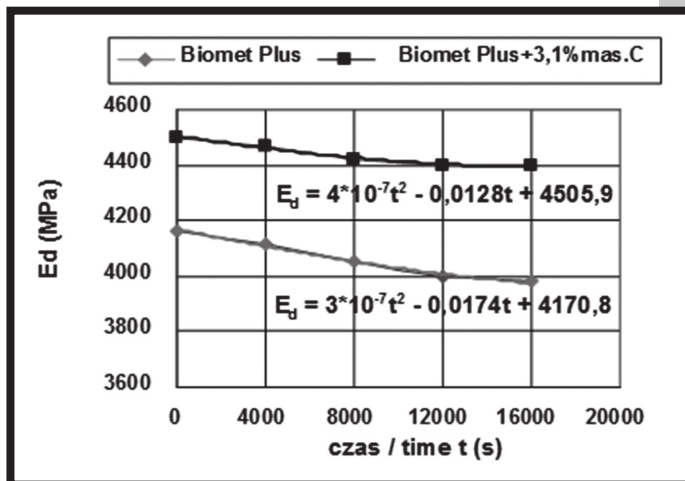
$$\varepsilon(t) = \sigma_0(t) / E_1 + (\sigma_0(t) / E_d(t)) \{1 - \exp[-t E_1(t) / \eta]\} + \sigma_0(t) t / \eta \quad (4)$$

In equation (4) E_d data for the first stress cycle was adopted as E_1 . $E_1 = 4165$ MPa was adopted for the Biomet Plus cement, and $E_1 = 4502$ MPa for Biomet Plus modified with glassy carbon. In accordance with FIG. 16, function $E_d(t)$ was adopted as $E_d(t)$; $\eta = 10^{10}$ MPa·s was adopted for cement, just like for solid polymer.

Dependences $\varepsilon = f(t)$ for time interval t up to 200,000 s, obtained in accordance with equation (4), are shown in FIG. 17. These diagrams illustrate the phenomenon of the cyclic creep of non-modified surgical cement and cement modified with glassy carbon.

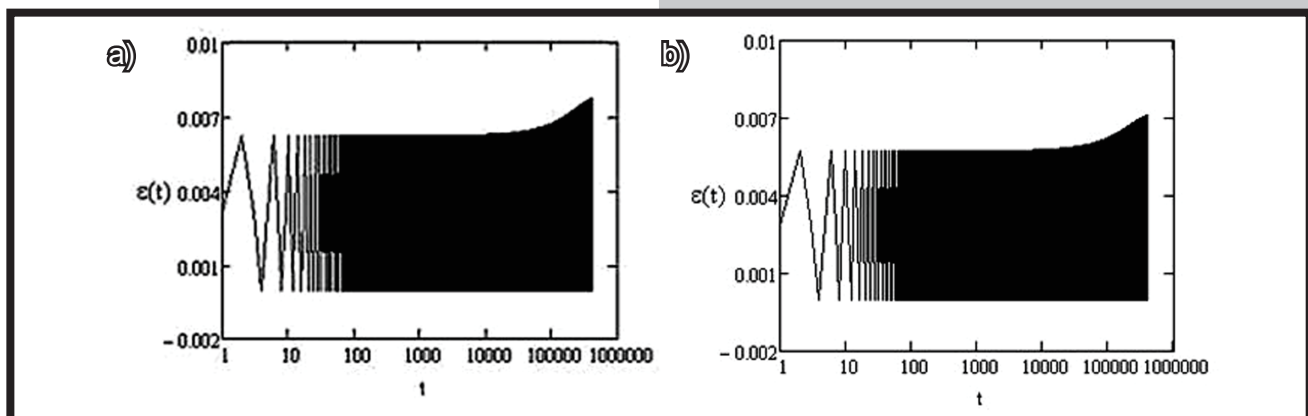
The developed mathematical model of the cyclic creep phenomenon in cement describes well the results of fatigue tests in time interval t to $4 \cdot 10^5$ s [7], which corresponds to the scope of low-cycle fatigue tests. In the case of high t values the applied dependences lose their physical meaning.

The advantageous influence of the glassy carbon additive on creep in cement was found based on calculation results. Glassy carbon decreases deformation growth over time by limiting material creep. Therefore, improvement of durability of the hip joint endoprosthesis fixation is expected from the medical point of view, for smaller deformations of cement during the creep process mean reduced subsidence of the endoprosthesis stem.



RYS. 16. Zależność dynamicznego modułu sprężystości od czasu dla cementu Biomet Plus i Biomet Plus modyfikowanego węglem szklistym (3,1% wag.) [25,26].

FIG. 16. The dynamic modulus of elasticity E_d relative to time for the Biomet Plus cement and Biomet Plus cement with glassy carbon addition (3.1% w/w) [25,26].



RYS. 17. Wykresy cyklicznego pełzania cementu chirurgicznego Biomet Plus niemodyfikowanego (a) i modyfikowanego węglem szklistym (b) dla modelu standardowego według równania (4) [25,26,37].

FIG. 17. Diagrams of cycle creep of surgical cement Biomet Plus (a) and Biomet Plus with glassy carbon addition (b) for standard model according to equation (4) [25,26,37].

Badania reakcji organizmu na wszczyepy implantowane do kości udowych królików, wykonane z cementu chirurgicznego modyfikowanego węglem szklistym

Przydatność opracowanych kompozytów polimerowych na bazie cementu chirurgicznego do zastosowania w ortopedii podlegała weryfikacji „in vivo”. Przeprowadzono badania reakcji organizmu na wszczyepy z cementu zmodyfikowanego węglem szklistym.

Na badania eksperymentalne uzyskano zezwolenie Lokalnej Komisji Etycznej ds. Doświadczeń na Zwierzętach. Badania realizowano na 15 królikach rasy „biały nowozelandzki” w pomieszczeniach hodowlanych oraz bloku operacyjnym Centrum Medycyny Doświadczalnej Śląskiego Uniwersytetu Medycznego w Katowicach.

Implantowano cement czysty oraz z domieszką węgla szklistego do kości udowych królików. Implant miał średnicę 3 mm i długość, a zarazem głębokość wprowadzenia 8 mm.

Badana populacja zwierząt (15 sztuk) została podzielona na trzy równoliczne grupy, takie jak:

I - Grupa kontrolna 5 sztuk – implantacja cementu nie modyfikowanego – czas obserwacji 6 miesięcy,

II - Grupa doświadczalna 5 sztuk – implantacja cementu modyfikowanego – czas obserwacji 3 miesiące,

III - Grupa doświadczalna 5 sztuk – implantacja cementu modyfikowanego – czas obserwacji 6 miesięcy.

Po zakończeniu obserwacji doświadczalnych zwierzęta poddano eutanazji i w warunkach badania sekcyjnego pobrano materiał (kość udowa) do dalszych badań laboratoryjnych (mikroskopia skaningowa i badania histopatologiczne). Po zakończeniu badań szczątki zwierzęce przekazano do specjalistycznej firmy celem utylizacji.

Opis zmian biologicznych na podstawie badania histopatologicznego badanych tkanek

Badanie zmian histopatologicznych tkanek pobranych od zwierząt doświadczalnych (RYS. 18) przeprowadzono w Pracowni Badań Mikroskopowych „DIAGNO-MED” w Siemianowicach Śląskich. Badania histopatologiczne wykonano, wykorzystując tkanki wszystkich badanych królików według identycznej procedury laboratoryjnej.

Pobrane fragmenty tkankowe utrwalono w sposób standardowy w zbuforowanym 10% roztworze formaliny. Wycinki pobierano z miejsca wszczepienia cementu. W pierwszej kolejności wycięto tkanki miękkie z okolicy miejsca wszczepu. Elementy kostne przecięto piłką włosową w połowie długości wszczepu, pozostawiając połowę wszczepu do dalszych badań. Pobrane fragmenty kostne poddano procesowi odwapnienia w preparacie Decalcifier II firmy Surgipeth (EDTA + Hydrochloric acid). Proces odwapnienia trwał 48 do 72 godzin. Po odwapnieniu preparaty kostne i tkanki miękkie poddano dalszej obróbce w mikroprocesorze tkankowym ASP300 firmy Leica. Po obróbce pobrane tkanki zatopiono w bloczki parafinowe. Następnie skrojono je na mikrotomie rotacyjnym firmy Leica. Wykonane preparaty barwiono hematoksyliną i eozyną w sposób standardowy i po nakryciu poddano ocenie w mikroskopie świetlnym. Opis preparatów histologicznych przeprowadzono, dzieląc je na dwie grupy: tkanki miękkie i tkankę kostną (RYS. 19-22) [26].

Examination of the reactions of the rabbit's organism to implants made of surgical cement modified with glassy carbon implanted into the femoral bone

The usefulness of the developed polymer composites based on surgical cement to be used in orthopaedics was verified “in vivo”. Reactions of organisms to implants made of cement modified with glassy carbon were examined.

Experimental tests were permitted by the Local Ethics Commission for Experiments on Animals. Tests were carried out on 15 New Zealand white rabbits in animal rooms and the operating theatre of the Experimental Medicine Centre of the Medical University of Silesia in Katowice.

Pure cement and cement doped with glassy carbon were implanted into femoral bones of rabbits. An implant had a 3 mm diameter, while its length, and at the same time the insertion depth, was 8 mm.

The examined animal population (15 specimens) was divided into the following three equinumerous groups:

I – Control group (5 specimens) – non-modified cement implantation – observation time: 6 months;

II – Experimental group (5 specimens) – modified cement implantation – observation time: 3 months;

III – Experimental group (5 specimens) – modified cement implantation – observation time: 6 months;

After the experimental observations had been completed, the animals were euthanized and the material (femoral bone) was extracted during autopsy for further laboratory examinations (scanning microscopy and histopathological examinations). Once the examinations had been finished, the animal remains were transferred to a specialist company for disposal.

Description of biological changes based on the histopathological examination of the investigated tissues

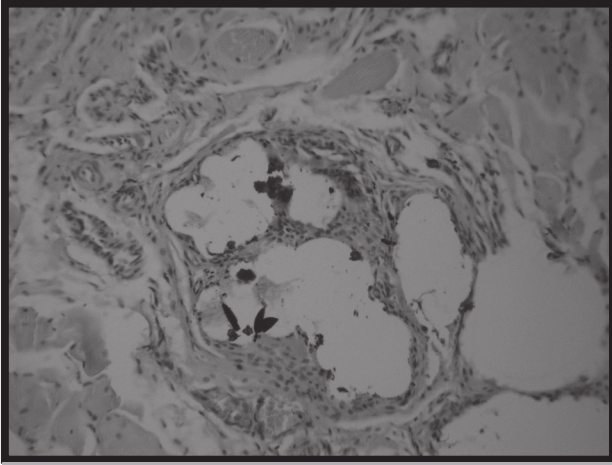
The examination of histopathological changes in tissues extracted from laboratory animals (FIG. 18) was performed at Microscopic Examination Laboratory “DIAGNO-MED” in Siemianowice Śląskie. The histopathological examinations were performed on tissues of all the examined rabbits using the same laboratory procedure.

The extracted tissue fragments were preserved in a standard way in a 10% formalin buffered solution. The segments were extracted from the cement implantation area. Soft tissues from the vicinity of the implant area were excised first. Bone elements were cut through with a fretsaw in the middle of the implant length; a half of the implant was left for further tests. The extracted bone fragments were subjected

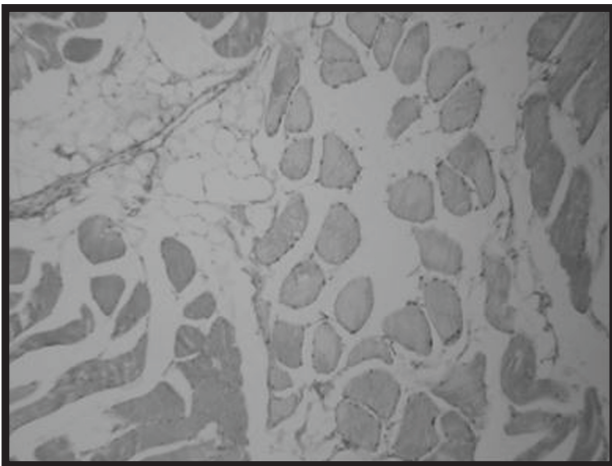
to decalcification in the Decalcifier II preparation produced by the Surgipeth company (EDTA + Hydrochloric acid). The process lasted from 48 to 72 hours. After decalcification, the bone preparations and soft tissues underwent further processing in a Leica tissue processor, ASP300. After processing the extracted tissues were submerged in paraffin blocks and next, cut on a rotary microtome produced by Leica. The obtained preparations were dyed with haematoxylin and eosin in a standard manner and were evaluated, after covering, in a light microscope. Histological preparations were described by dividing them into two groups: soft tissues and bones tissue (FIGs. 19-22) [26].



RYS. 18. Kość udowa królika z wszczepionym cementem modyfikowanym węglem szklistym [26].
FIG. 18. The rabbit femur with implanted cement modified with glassy carbon [26].

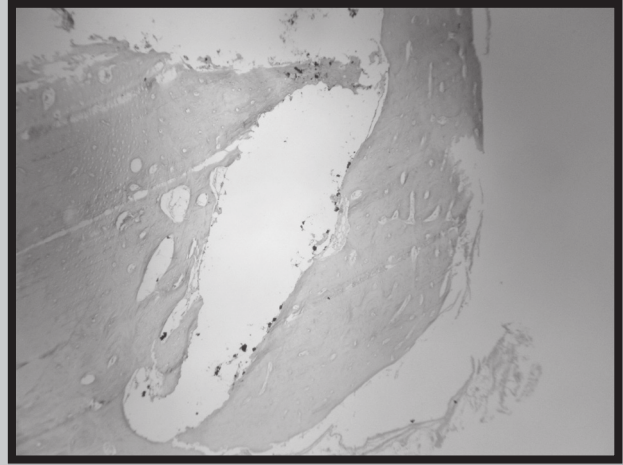


RYS. 19. Fragmenty mięśni oraz młodej tkanki łącznej bez wyraźnego nacieku zapalnego (włóknienie). Drobne skupiska cementu otoczone są drobnymi pasmami tkanki łącznej bez odczynu zapalnego. Ponadto w tkance łącznej widoczne są drobne ogniska włóknienia. Implantacja cementu modyfikowanego, okres obserwacji 3 miesiące [26].
FIG. 19. Portions of the muscle and young connective tissue without apparent inflammatory reaction (fibrosis). Small clumps of cement surrounded by small bands of connective tissue without inflammatory reaction. In addition, the connective tissue visible are a minor outbreak of fibrosis. Implantation of cement modified, observation period 3 months [26].

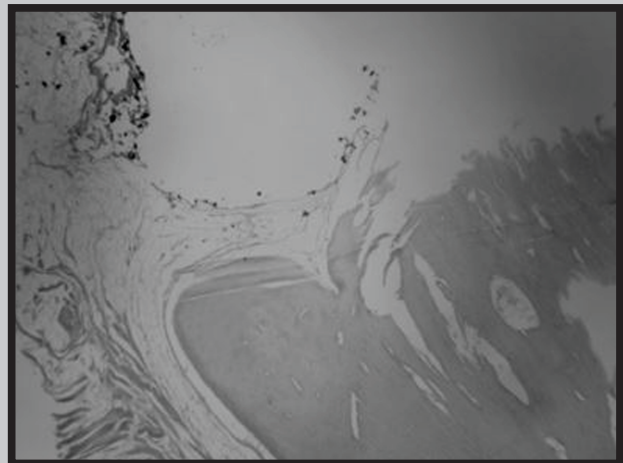


RYS. 21. Fragment mięśni i tkanki łącznej bez zmian mikroskopowych. Implantacja cementu modyfikowanego, okres obserwacji 6 miesięcy [26].
FIG. 21. A piece of muscle and connective tissue microscopic unchanged. Implantation of cement modified, observation period 6 months [26].

Ze względu na podobieństwo struktury kostnej do tkanki kostnej organizmu człowieka do eksperymentu użyto kości udowe królików (rasy biały nowozelandzki). Pomimo różnic, takich jak wielkość makroskopowa, inny rodzaj unaczynienia, szybszy metabolizm, zgodnie z literaturą zmiany struktury i funkcji kości królika pod wpływem różnych czynników można z pewnym przybliżeniem interpolować na warunki zachodzące w organizmie człowieka [39].



RYS. 20. Fragment kości i szpiku z widocznymi bezpostaciowymi fragmentami "cementu" (wrażenie jakby kość otoczyła cement). Implantacja cementu modyfikowanego, okres obserwacji 3 miesiące [26].
FIG. 20. A piece of bone and bone marrow with fragments of cement (feeling as if a surround of bone cement). Implantation of cement modified, observation period 3 months [26].



RYS. 22. Fragmenty kości zbitej z drobnymi ogniskami barwnika (cementu) na brzegach jednego z wycinków bez wyraźnych zmian mikroskopowych. Implantacja cementu modyfikowanego, okres obserwacji 6 miesięcy [26].
FIG. 22. Bone fragments packed with minor outbreaks of dye (cement) on the banks of one of the slices without clear microscopic changes. Implantation of cement modified, observation period 6 months [26].

Femoral bones of New Zealand white rabbits were used in the experiment because of the similarity of their structure to human bone tissue. In spite of differences, such as the macroscopic size, different vascularisation type and faster metabolism, according to the literature changes in the rabbit bone structure and functions under the influence of various factors can be, with certain approximation, interpolated into conditions in human organisms [39].

Szczególnie ważnym, odkrytym i opisanym w 1950 roku przez szwedzkiego badacza prof. Brånemarka [40], jest zjawisko osteointegracji, definiowane jako strukturalne i funkcjonalne połączenie pomiędzy żywą tkanką kostną a powierzchnią implantu. Zastosowanie dodatku węgla szklanego celem modyfikacji właściwości mechanicznych cementu chirurgicznego jest ważnym kierunkiem badań nad poprawieniem jego funkcji, w tym osteointegracji. Opisane w piśmiennictwie badania nad zastosowaniem materiałów węglowych kończyły się wynikami potwierdzającymi pozytywny wpływ na poprawienie jego właściwości. Stosowane dodatki węglowe (węgiel szklany, włókna węglowe) poprawiają osteointegrację użytych wszczepów [20,41,42]. Reakcje tkankowe na wszczepy zawierające węgiel szklany nawet po roku od ich implantacji do tkanki kostnej królika, w ocenie pod mikroskopem świetlnym, były znikome [43]. Świadczy to o tym, że materiał ten może być składnikiem wszczepów, których zadaniem jest długotrwałe pełnienie funkcji w organizmie. Zastosowanie węgla szklanego jako wszczepu do tkanek miękkich (oczodołu) także nie wywołuje miejscowej reakcji tkankowej w badaniu histopatologicznym próbek zwierzęcych, ale co ważne, nie wpływa na parametry krwi [44].

Właściwości węgla szklanego okazały się na tyle przydatne, że wykorzystuje się go do pokrywania powierzchni najnowszych wszczepów dentystycznych – Trabecular Metal- Dental Implants, które imitują strukturę i właściwości kości gąbczastej [42].

Wyniki badań mikroskopowych preparatów histopatologicznych przeprowadzonych w mikroskopie świetlnym nie wykazały cech świadczących o zwiększonym nasileniu procesów patologicznych (niewielkie odczyny zapalne opisywane są także w literaturze [20]). Zarówno w preparatach tkanek miękkich, jak i w tkance kostnej obu grup badanych oraz grupy kontrolnej zaobserwowano podobne obrazy histologiczne. Różnice dotyczyły jedynie występowania barwnika pochodzącego z implantowanego węgla szklanego w grupach I i III. W każdej z badanych grup (doświadczalnych i kontrolnej) stwierdzono występowanie tkanki kostnej ze zwiększoną ilością i pogrubieniem beleczek kostnych, charakterystycznych dla procesów gojenia się.

Badania mikroskopowe preparatów tkanki kostnej z wszczepionym cementem modyfikowanym węglem szklanym

Z pobranych kości udowych królików wycięto próbki kości z cementem do badań mikroskopowych. Próbki suszono, a następnie napyłano złotem.

Badania prowadzono przy pomocy mikroskopu elektronowego skaningowego HITACHI S-4200 (z emisją polową), stosując napięcie przyspieszające 15 kV.

Dokonywano obserwacji obrazów preparatów na granicy kość-cement po 3 oraz po 6 miesiącach od implantacji modyfikowanego węgłem szklanym cementu do organizmu królika.

Wykorzystując system EDS (spektroskopii promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii) firmy Noran (System Six), zbadano rozmieszczenie pierwiastków C, P, Ca na powierzchni przekrojów preparatów [26].

Obrazy mikroskopowe powierzchni granicy międzyfazowej pomiędzy kością a cementem modyfikowanym węglem szklanym po 3 i 6 miesiącach od implantacji modyfikowanego cementu wykazały przemieszczanie się cząstek węgla do kości lub wrastanie tkanki kostnej do porów węgla (szeroka strefa granicy międzyfazowej), co pokazano na RYS. 23-25 [26,45].

Świadczy to o korzystnym oddziaływaniu domieszki węgla w cemencie na jego właściwości biologiczne.

The osseointegration phenomenon, which was discovered and described in 1950 by a Swedish researcher, professor Brånemark [40], is particularly important. It is defined as a structural and functional connection between a live bone tissue and the surface of an implant. The use of a glassy carbon additive in order to modify mechanical properties of surgical cement is an important direction of research into the improvement of its functions, including osseointegration. Research into the application of carbon materials which are described in the literature ended in results confirming the positive improvement of its properties. Carbon additives used (glassy carbon, carbon fibres) enhance osseointegration of applied implants [20,41,42]. Tissue reactions to implants which contain glassy carbon even after a year from their implantation into the rabbit bone tissue were minor when evaluated under a light microscope [43]. This shows that this material may be used as a component of implants intended for long-term functioning in an organism. The use of glassy carbon as an implant in soft tissues (the eye socket) does not cause a local tissue reaction in a histopathological examination of animal specimens either, but, importantly, it does not affect blood parameters [44].

Glassy carbon properties proved to be so useful that it is used to cover surfaces of the newest dental implants (Trabecular Metal-Dental Implants), which imitate the structure and properties of the spongy bone [42].

The results of microscopic examinations of histopathological preparations on a light microscope did not reveal any properties that indicate an increased severity of pathological processes (minor inflammatory reactions are also described in the literature [20]). Similar histological images were observed in soft tissue preparations and in the bone tissue of both the examined groups and the control group. The only differences concerned the presence of a dye from the implanted glassy carbon in groups I and III. The presence of bone tissue with an increased quantity and thickening of bone trabeculae, which are characteristic for wound healing processes, was found in each of the examined groups (the control and experimental ones).

Microscopic examination of bone tissue specimens with implemented cement modified with glassy carbon

Specimens of bone with cement were excised for microscopic examination from the extracted rabbit femoral bones. The specimens were dried and sputtered with gold.

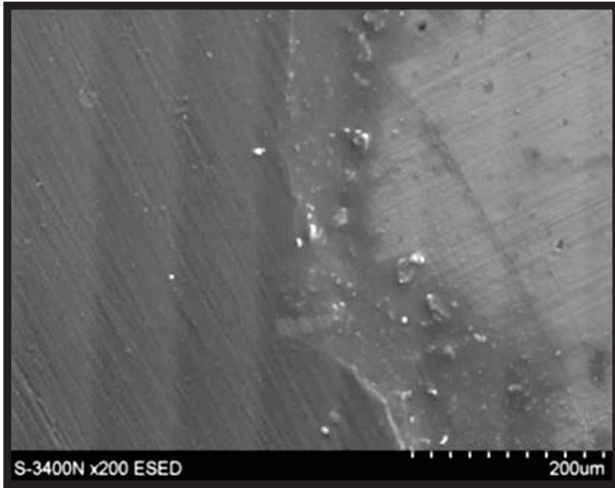
The examination was performed on a HITACHI S-4200 scanning electron microscope (with field emission) using an accelerating voltage of 15 kV.

Images of the specimens were observed on the bone-cement boundary after 3 and 6 months from implantation of cement modified with glassy carbon into the rabbit organism.

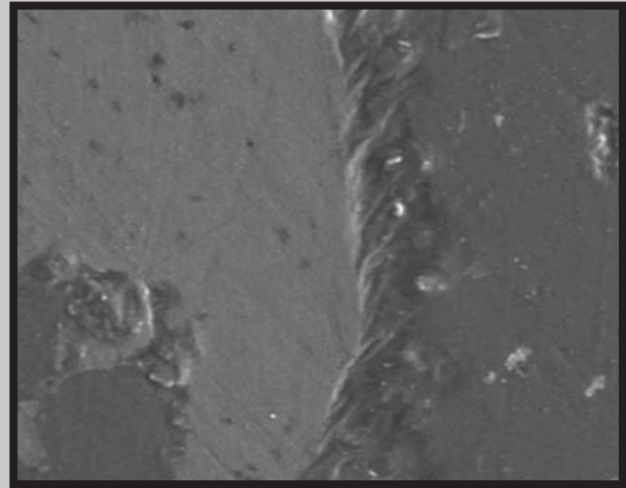
The arrangement of C, P and Ca elements on the surface of specimen sections was examined using a Noran EDS (energy-dispersive X-ray spectroscopy) System Six [26].

Microscopic images of the surface of the interphase boundary between the bone and cement modified with glassy carbon after 3 and 6 months from the implantation of the modified cement indicated a movement of carbon particles into the bone or a growth of the bone tissue into carbon pores (a broad interphase boundary area), as shown in FIGs. 23-25 [26,45].

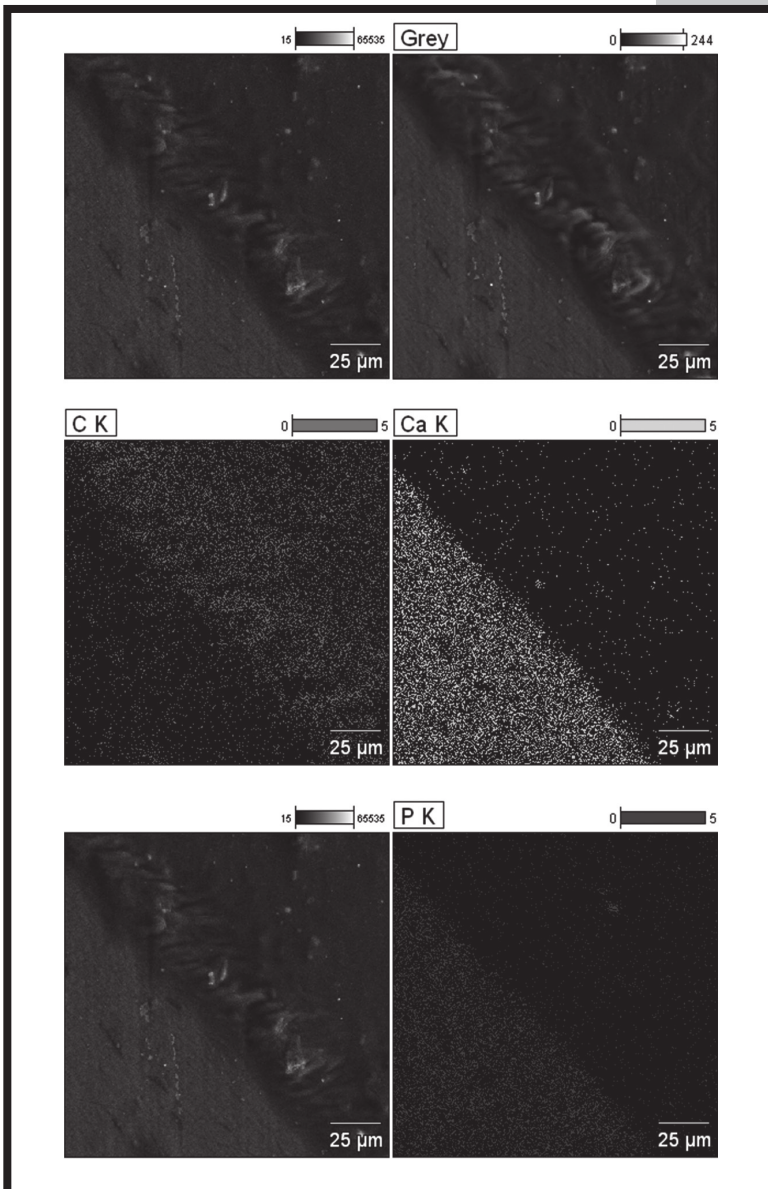
This testifies to the advantageous influence of a carbon additive in cement on its biological properties.



RYS. 23. Obraz mikroskopowy powierzchni granicy międzyfazowej pomiędzy kością a cementem modyfikowanym węglem szklistym po 3 miesiącach od implantacji modyfikowanego cementu [26].
 FIG. 23. Scanning electron microscopy photographs of the boundary between bone and cement modified with glassy carbon after 3 months being in organism rabbit [26].



RYS. 24. Obraz mikroskopowy powierzchni granicy międzyfazowej pomiędzy kością a cementem modyfikowanym węglem szklistym po 6 miesiącach od implantacji modyfikowanego cementu [26].
 FIG. 24. Scanning electron microscopy photographs of the boundary between bone and cement modified with glassy carbon after 6 months being in organism rabbit [26].



RYS. 25. Rozmieszczenie pierwiastków C, P, Ca na powierzchni przekrojów preparatów kości z cementem modyfikowanym węglem szklistym po 6 miesiącach od implantacji modyfikowanego cementu [26].
 FIG. 25. The location of elements: C, P, Ca on the surface of the cross sections of bone with cement modified with glassy carbon after 6 months being in organism rabbit [26].

1. Do oceny trwałości cementu kostnego stosowanego do mocowania endoprotez stawów można wykorzystać metodę badań zmęczenia niskocyklowego ze względu na zmęczeniowy charakter oddziaływań w tym materiale podczas ruchu człowieka. W warunkach obciążenia zmęczeniowego niskocyklowego cement na osnowie PMMA modyfikowany domieszką węgla szklanego wykazywał mniejszą prędkość cyklicznego pełzania w porównaniu do cementu bez domieszki.

Z medycznego punktu widzenia oczekuje się zatem zwiększenia trwałości mocowania endoprotezy stawu biodrowego, gdyż mniejsze odkształcenia cementu w procesie pełzania wiążą się z mniejszym osiadaniami trzpienia protezy.

2. Cement modyfikowany węglem szklanym po starzeniu w środowisku roztworu Ringera oraz po naświetlaniu promieniami RTG zachował w większym stopniu swe właściwości lepkosprężyste niż cement bez domieszki. Zatem domieszka węgla szklanego ograniczyła postęp procesu starzenia cementu chirurgicznego.

3. Obrazy mikroskopowe powierzchni granicy międzyfazowej pomiędzy kością a cementem modyfikowanym węglem szklanym po 3 i 6 miesiącach od implantacji modyfikowanego cementu wykazały przemieszczanie się cząstek węgla do kości lub wrastanie tkanki kostnej do porów węgla (szeroka strefa granicy międzyfazowej). Świadczy to o korzystnym oddziaływaniu domieszki węgla w cemencie na jego właściwości biologiczne.

4. Wyniki badań mikroskopowych preparatów histologicznych pobranych z królików doświadczalnych, którym zaimplantowano zmodyfikowany węglem cement nie wykazały cech świadczących o nasileniu procesów patologicznych. Zarówno w preparatach tkanek miękkich, jak i w tkance kostnej obu grup badanych oraz grupy kontrolnej zaobserwowano podobne obrazy histologiczne. W każdej z badanych grup (doświadczalnych i kontrolnej) stwierdzono występowanie tkanki kostnej ze zwiększoną ilością i pogrubieniem beleczek kostnych, charakterystycznych dla procesów gojenia się.

5. Modyfikacja fizyczna cementu kostnego poprzez zastosowanie domieszki węgla szklanego powoduje obniżenie maksymalnej temperatury polimeryzacji. Domieszka węgla szklanego skraca jednak czas utwardzania się modyfikowanego cementu kostnego. Oznacza to konieczność zwiększenia szybkości wprowadzania cementu kostnego do kanału kości udowej podczas zabiegu implantacji stawu biodrowego.

Podziękowania

Badania były wykonane zgodnie z projektem badawczym finansowanym przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego Nr N N518 383837.

Conclusions

1. The low-cycle fatigue examination method can be applied to evaluate the durability of bone cement used for fixing joint endoprostheses because of the fatigue-like nature of the interactions in that material during a person's movement. Under low-cycle fatigue conditions the PMMA-based cement modified with a glassy carbon additive showed a lower cyclic creep rate compared to cement with no additive.

Therefore, enhanced durability of the hip joint endoprosthesis fixation is expected from the medical point of view, since smaller deformations of cement during the creep process mean reduced subsidence of the endoprosthesis stem.

2. After ageing in Ringer's solution and X-ray exposure the cement modified with glassy carbon retained its viscoelastic properties to a larger degree than the cement with no additive. Therefore, the glassy carbon additive limited the progress of the ageing process of surgical cement.

3. Microscopic images of the surface of the interphase boundary between the bone and the cement modified with glassy carbon after 3 and 6 months from the implantation of the modified cement indicated dislocation of carbon particles into the bone or a growth of the bone tissue into carbon pores (a broad interphase boundary area). This demonstrates the advantageous influence of a carbon additive in cement on its biological properties.

4. The results of microscopic examinations of histological specimens extracted from laboratory rabbits implanted with cement modified with glassy carbon did not reveal any properties which would indicate increased intensity of pathological processes. Similar histological images were observed in both the soft tissue preparations and in the bone tissue of the examined groups, as well as in the control group. The presence of bone tissue with an increased quantity and thickening of bone trabeculae, which are characteristic for wound healing processes, was found in each of the examined groups (the control and experimental ones).

5. A physical modification of bone cement by using a glassy carbon additive caused a decrease in the maximum polymerization temperature. However, a glassy carbon additive shortens the curing time of the modified bone cement. This means that it is necessary to increase the speed at which bone cement is inserted into the femoral bone channel during the hip joint implantation procedure.

Acknowledgements

Research was performed under the research project funded by the Minister of Science and Higher Education No N N518 383837.

- [1] Kühn K-D: Bone Cements. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 2000.
- [2] Walenkamp G.H.I.M., Murray D.W. (Eds.): Bone Cements and Cementing Technique. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, New York 2001.
- [3] Marciniak J.: Biomateriały. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013.
- [4] Błażewicz S., Chłopek J., Błażewicz M., Pamuła E.: Biomateriały węglowe i kompozytowe. W monografii: Biocybernetyka i inżynieria biomedyczna 2000 (red. Nałęcz M.), t. 4, Biomateriały (red. Błażewicz S.W., Stoch L.). Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa 2003, 331-423.
- [5] Polesiński Z., Karaś J.: Cementy kostne i stomatologiczne. W monografii: Biocybernetyka i inżynieria biomedyczna 2000 (red. Nałęcz M.), t. 4, Biomateriały (red. Błażewicz S.W., Stoch L.). Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa 2003, 179-209.
- [6] Łukaszczyk J.: Polimerowe i kompozytowe cementy kostne oraz materiały pokrewne. *Polimery* 2, 49 (2004) 79-88.
- [7] Balin A.: Materiałowo uwarunkowane procesy adaptacyjne i trwałość cementów stosowanych w chirurgii kostnej. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej Nr 1610, Hutnictwo z. 69, Gliwice* 2004.
- [8] Balin A., Toborek J.: Metody kształtowania i oceny właściwości użytkowych cementów chirurgicznych. *Inż. Mat.* 2 (2007) 83-90.
- [9] Graham J., Pruitt L., Ries M., Gundian N.: Fracture and Fatigue Properties of Acrylic Bone Cement. *The Journal of Arthroplasty* 15, 8 (2000) 1028-1035.
- [10] Gierżyńska-Dolna M.: Rola procesów tribologicznych w utracie stabilności endoprotez. *Annales Academiae Medicae Silesiensis, suppl.* 32 (2001) 75-80.
- [11] Balin A., Myalski J., Pucka G., Toborek J.: Wpływ domieszki materiału ceramicznego na właściwości fizykochemiczne cementu chirurgicznego. *Polimery* 51, 11-12 (2006) 852-858.
- [12] Knets I., Krilova V., Cimmins R., Berzina L., Vitins V.: Stiffness and strength of composite acrylic bone cements. *Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 20, 1-2 (2007) 135-138.
- [13] Thanner J., Freij-Larsson Ch., Karrholm J., Malchau H., Wesslen B.: Evaluation of Boneloc. Chemical and mechanical properties, and randomized clinical study of 30 total hip arthroplasties. *Acta Orthop. Scand.* 66, 3 (1995) 207-214.
- [14] Yamamoto H., Niwa S., Hori M., Hattori T., Sawai K., Aoki S., Hirano M., Takeuchi H.: Mechanical strength of calcium phosphate cement in vivo and in vitro. *Biomaterials* 19 (1998) 1587-1591.
- [15] Karas J., Pielka S., Paluch D., Ciotek L., Traczyk S.: Wpływ zastosowanych płynów do zarabiania proszku o składzie: α TCP-DCPD na właściwości fizyczne i biogodność otrzymanych cementów kostnych. *Engineering of Biomaterials* 58-60 (2006) 241-245.
- [16] Balin A.: Preliminary results of surgical cement modification with glassy carbon. *Physiotherapy* 16, 2 (2008) 63-69.
- [17] Von Grabowski M.T.W., Mittelmeier H.: Aktualne możliwości i perspektywy wykorzystania tworzywa węglowego w chirurgii urazowo-ortopedycznej z uwzględnieniem osteosyntezy trzonów kości długich. *Chir. Narz. Ruchu Ortop. Pol.* 59, 2 (1994) 34-39.
- [18] Fitzer E.: From polymers to polymeric carbon – a way to synthesize a large variety of new materials. *Pure & Appl. Chem.* 52, Pergamon Press Ltd. (1980). Printed in Great Britain, 1865-1882.
- [19] Tarvainen T., Päätiälä H., Tunturi T., Paronen I., Lauslahti K., Rokkanen P.: Bone growth into glassy carbon implants. A rabbit experiment. *Acta Orthop. Scand.* 56, 1 (1985) 63-66.
- [20] Tarvainen V.T., Tunturi T.O., Paronen I., Lauslahti K.R., Lehtinen E.T., Rokkanen P.U., Rautavuori J., Törmälä P., Päätiälä H.V.: Glassy carbon implant as a bone graft substitute: an experimental study on rabbits. *Clin. Mater.*, 17, 2 (1994) 93-98.
- [21] Campbell's Operative Orthopaedics, t. IV. Wyd. The C.V. Mosby Company. St. Louis Washington, D.C. Toronto 1987.
- [22] Balin A., Junak G.: Investigation of cyclic creep of surgical cements. *Archives of Materials Science and Engineering* 28, 5 (2007) 281-284.
- [23] Lu Z., Mc Kellop H.: Effects of cement creep on stem subsidence and stresses in the cement mantle of a total hip replacement. *Journal of Biomedical Materials Research* 34 (1997) 221-226.
- [24] Verdonschot N., Huiskes R.: Mechanical Effects of Stem Cement Interface Characteristics in Total Hip Replacement. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 329 (1996) 326-336.
- [25] Kolczyk E.: Trwałość cementu polimerowego do zastosowania w ortopedii. Praca doktorska (PhD Thesis). Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Katowice 2010.
- [26] Balin A.: Badania nad zwiększeniem trwałości kompozytowych biomateriałów przeznaczonych dla ortopedii. Sprawozdanie z realizacji projektu badawczego (Report on research project) N N518 383837, 2009-2012.
- [27] Balin A., Junak G., Sozańska M., Kolczyk E., Toborek J.: Wpływ domieszek na zachowanie się cementu chirurgicznego w warunkach obciążeń zmiennych. *Engineering of Biomaterials* 65-66 (2007) 8-10.
- [28] Kolczyk E., Balin A., Sobczyk K.: Wpływ domieszki węgla szklistego na właściwości użytkowe polimerowego cementu. Aktualne Problemy Biomechaniki, *Zeszyty Naukowe Katedry Mechaniki Stosowanej*, z. nr 4, Gliwice (2010) 107-112.
- [29] Kolczyk E., Balin A.: Zastosowanie modelu reologicznego do oceny wpływu domieszki węgla szklistego na cykliczne pełzanie cementu chirurgicznego. Aktualne Problemy Biomechaniki, *Zeszyty Naukowe Katedry Mechaniki Stosowanej Zakładu Mechaniki Ogólnej i Biomechaniki*, z. nr 3, Gliwice (2009) 99-104.
- [30] Balin A., Junak G.: Low-cycle fatigue of surgical cements, *Journal of Achievement in Materials and Manufacturing Engineering*, 20, 1-2 (2007) 211-214.
- [31] Ślężiona J.: Podstawy technologii kompozytów. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1998.
- [32] Rymuza Z.: Trybologia polimerów ślizgowych. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1986.
- [33] Norma ISO 5833: Implants for surgery – Acrylic resin cements 2002 (E).
- [34] Balin A.: Modelowe ujęcie wpływu warunków implantacji na kształtowanie właściwości kompozytów polimerowych stosowanych w ortopedii. Sprawozdanie z realizacji projektu badawczego (Report on research project) Nr 3 T08E 016 29, 2005-2008.
- [35] Balin A., Ziemia S., Plaza M., Myalski J., Toborek J.: Examination of heat flow in a model of the biomechanical prosthesis-cement-bone system. *Zeszyty Naukowe Katedry Mechaniki Stosowanej*, zeszyt nr 26, Biomechanika'06, Gliwice (2006) 29-34.
- [36] Verdonschot N., Huiskes R.: Subsidence of THA stems due to acrylic cement creep is extremely sensitive to interface friction. *J. Biomechanics*, vol. 29, 12 (1996) 1569-1575.
- [37] Balin A., Kolczyk E., Junak G.: The method of fatigue live estimation of the surgical cement. *Biomechanics 2010, Book of abstracts* (2010) 35-36.
- [38] Hyla I.: Wybrane zagadnienia z inżynierii materiałów kompozytowych. PWN, Warszawa 1978.
- [39] Pearce EL.: Metabolism in T cell activation and differentiation. *Curr Opin Immunol.* Jun; 22,3 (2010) 314-20. Epub 2010 Mar 29, 2010 Abstract.
- [40] Brånemark R., Brånemark P-I, Rydevik B., Myers R.R.: Osseointegration in skeletal reconstruction and rehabilitation: a review *Journal of Rehabilitation Research and Development* 38, 2 (2001) 175-181.
- [41] Kathy L. Elias, Rachel L. Price, Thomas J. Webster: Enhanced functions of osteoblasts on nanometerdiameter carbon fibers *Biomaterials* 23 (2002) 3279-3287.
- [42] Collins M., Bassett J., Hai Bo Wen, Gervais Ch., Lomicka M., Papanicolaou S.: Trabecular Metal™ Dental Implants: Overview of design and developmental research. 2011 Zimmer Dental Inc. 2096, Rev. 8/11 1-8.
- [43] Hobkirk J.A.: Tissue reactions to implanted vitreous carbon and high purity sintered alumina. *J Oral Rehabil.* 4,4 (1977) 355-68.
- [44] Kokot W., Iwaszkiewicz-Bilikiewicz B., Rozpłoch F., de Laval W.: Histopathological evaluation of orbital tissue encircling intraorbital implant made of glassy carbon and its influence on basic blood parameters in a rabbit. *Klin Oczna* 103, 2-3 (2001) 85-90.
- [45] Balin A., Myalski J., Junak G., Chrapoński J., Sobczyk K.: The durability and adaptation proces of surgical cement modified with glassy carbon. *Biomechanics 2012, Book of abstracts* (2012) 29-30.