

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNYCH RESORBOWALNYCH BIOMATERIAŁÓW NA BAZIE POLILAKTYDU

WOJCIECH KARALUS¹, BARBARA SZARANIEC^{2*}, KAROL GRYN², JAN CHŁOPEK², JAN R. DĄBROWSKI¹, MAREK JAŁBRZYKOWSKI¹, EWA SZYMANIUK¹

¹ POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY, KATEDRA INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I BIOMEDYCZNEJ, UL. WIEJSKA 45C, 15-351 BIAŁYSTOK

² AGH AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI, KATEDRA BIOMATERIAŁÓW, AL. A. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW

*E-MAIL: SZARAN@AGH.EDU.PL

Streszczenie

Celem pracy było przeprowadzenie badań tribologicznych i ocena zużycia biokompozytów polimerowych. Do badań przygotowano trzy rodzaje kompozytów z polilaktydu modyfikowanego dodatkami w postaci: włókien węglowych, fosforanu trójwapnia oraz hydroksyapatytu. Ich zachowanie w warunkach tarcia porównywano z próbkami referencyjnymi (PLA). Badania tribologiczne realizowano w warunkach tarcia suchego oraz w obecności smaru – soli fizjologicznej (roztwór wodny 0,9% NaCl).

Na podstawie badań stwierdzono, że wprowadzenie modyfikatorów ceramicznych do osnowy polilaktydowej poprawiło charakterystyki tribologiczne, zaś dodatek włókien węglowych wpłynął najkorzystniej na obniżenie współczynnika tarcia (μ). Stwierdzono istotny wpływ środka smarnego. O ile w obecności smaru wartości μ dla wszystkich badanych materiałów obniżyły się, to zużycie - wyznaczone na podstawie zmian masy - zmniejszyło się tylko dla czystego polilaktydu oraz polilaktydu modyfikowanego włóknem węglowym. W przypadku kompozytów z fosforanem trójwapniowym i hydroksyapatytem zarejestrowano intensyfikację zużycia.

Uzupełnieniem przeprowadzonych badań były obserwacje powierzchni testowanych próbek przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM). Niezależnie od warunków (ze smarem czy też bez) najmniejszą odpornością na zużycie tarcia cechował się czysty polilaktid. Kompozyty z dodatkami ceramicznymi wykazywały wyraźne ślady zużycia, zaś obserwacje powierzchni kompozytów wzmacnianych włóknami węglowymi ujawniły, że zewnętrzne warstwy poddawane oddziaływaniu tarcia narażone są na fragmentację włókien węglowych. Zjawisko to może mieć niekorzystny wpływ na możliwość aplikacji takich materiałów w warunkach pracy, w których są narażone na ścieranie.

Słowa kluczowe: trybologia, kompozyty degradable, polilaktid, hydroksyapatyt, włókna węglowe, fosforan trójwapnia

[Inżynieria Biomateriałów 132 (2015) 24-30]

TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF RESORBABLE POLYLACTIDE-BASED BIOMATERIALS

WOJCIECH KARALUS¹, BARBARA SZARANIEC^{2*}, KAROL GRYN², JAN CHŁOPEK², JAN R. DĄBROWSKI¹, MAREK JAŁBRZYKOWSKI¹, EWA SZYMANIUK¹

¹ BIAŁYSTOK UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING, DEPARTMENT OF MATERIALS AND BIOMEDICAL ENGINEERING, UL. WIEJSKA 45C, 15-351 BIAŁYSTOK, POLAND

² AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, FACULTY OF MATERIAL SCIENCE AND CERAMICS, DEPARTMENT OF BIOMATERIALS, AL. A. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW, POLAND

*E-MAIL: SZARAN@AGH.EDU.PL

Abstract

The objective of this study was the observation and evaluation of tribological characteristics and behavior of biocomposites with polymer matrix under different friction conditions. Three types of polylactide composites were considered: with addition of carbon fibers (CF), tricalcium phosphate (TCP) and hydroxyapatite (HAP). As a reference pure polylactide (PLA) samples were prepared. Tribological tests were conducted under dry friction conditions and in the presence of a lubricant – physiological saline (0.9% NaCl aqueous solution).

The results clearly show that introduction of ceramic modifiers to the polylactide matrix enhanced tribological resistance of the composite and carbon fibers addition reduced the value of friction coefficient (μ). It was observed that when the lubricant was present lower values of μ were recorded for all composites but when the wear process was analyzed it was revealed that the loss of mass was reduced only for pure PLA and PLA modified with carbon fibers. For ceramic modified composites the wear processes were more intense.

Scanning electron microscopy was used for surface observations of tested samples. Regardless of friction conditions (with or without lubricant) pure polylactide samples, as the softest, wear the most. When surface of composites with ceramic additives were analyzed the biggest grooves and hollows were observed. Samples with CF exposed to friction conditions reveal inclination to fibers fragmentation, thus application of such composites in kinematic joints in biomedical devices is limited.

Keywords: tribology, degradable composites, polylactide, hydroxyapatite, carbon fibers, tricalcium phosphate

[Engineering of Biomaterials 132 (2015) 24-30]

Wprowadzenie

Polimery w medycynie są stosowane od ponad 50 lat. Początkowo wytwarzano z nich produkty jednorazowego użytku lub nieskomplikowane implanty. Z biegiem lat coraz bardziej doceniano zalety tworzyw polimerowych m.in. takie jak: niska gęstość, niski moduł Younga (nie występuje efekt przeszywnienia), łatwość formowania czy przeświecalność dla promieniowania rentgenowskiego, co wpłynęło na ich znacznie szersze zastosowanie. Obecnie polimery wykorzystywane są w każdej specjalności medycznej m.in. do produktów implantów zespalających (płytki, śruby, nici), elementów sztucznych narządów, trójwymiarowych podłoży (skafoldów) dla inżynierii tkankowej czy nośników substancji farmakologicznie czynnych [1].

Na szczególną uwagę zasługują termoplastyczne biomateriały polimerowe ulegające biodegradacji takie jak np. polilaktyd i jego kopolimery [2,3]. Stanowią one alternatywę dla biostabilnych polimerów i kompozytów wzmacnianych włóknami sztucznymi [4]. Prostota i efektywność formowania wyrobów z termoplastów, a w przypadku implantów brak konieczności przeprowadzania reoperacji (w celu ich usunięcia) sprawiają, że pojawiają się istotne przesłanki ekonomiczne uzasadniające prowadzone badania w tym obszarze. Badania te koncentrują się na modyfikacji polimerów resorbowlanych, w celu poprawy ich właściwości fizykochemicznych, mechanicznych i biologicznych, a tym samym na polepszeniu ich biofunkcjonalności [5-7]. Odpowiednio dobrany skład takich kompozytów umożliwia uzyskanie pożądanych właściwości oraz synchronizację czasu resorpcji i regeneracji tkanek [4,8].

Prowadzone są intensywne badania kompozytów na bazie PLA z nanowypełniaczami węglowymi [9,10]. Charakteryzują się one dobrymi właściwościami mechanicznymi i biogodnością, ale są relatywnie drogie [9]. W nielicznych pracach przedstawia się wyniki badań tribologicznych tego typu biomateriałów [11]. Wydaje się przy tym, że brak wystarczających danych dotyczących charakterystyk tribologicznych znacznie ogranicza ich walory poznawcze i aplikacyjne, zwłaszcza w odniesieniu do procesów degradacji w środowisku tkankowym.

Materiały i metody

Przygotowanie próbek

Badaniom tribologicznym poddano próbki polilaktydu - PLA (Ingeo 3051D, Nature Works, USA) oraz trzy rodzaje kompozytów na bazie polilaktydu z dodatkami takimi jak: włókno węglowe krótkie - CF (FT 300B, Torayca); hydroksyapatyt - HAP, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (nGimat, USA) oraz fosforan trójwapienia - TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Sigma-Aldrich). We wszystkich materiałach kompozytowych wprowadzono 10% mas. dodatku. Wielkość cząstek TCP wynosiła poniżej 20 μm , zaś cząstek HAP poniżej 200 nm. Włókna węglowe miały średnicę ok. 7 μm .

Próbki polimerowe i kompozytowe otrzymywano metodą wtrysku przy użyciu pionowej wtryskarki ślimakowej Multiplas V4-S-15N. Granulat polimerowy wraz z dodatkami suszono przez 6 godzin w temperaturze 50°C. Tak przygotowaną mieszkankę zasypywano do wtryskarki, gdzie po podgrzaniu do temp. ok. 160°C homogenizowano ruchem obrotowym ślimaka. Uplastycznioną i zhomogenizowaną masę wytłaczano w postaci filamentu, który następnie cięto. W ten sposób otrzymywano granulaty kompozytowe, które po ponownym zasypaniu do pojemnika wtryskarki uplastyczniano (160-170°C) i wtryskiwano do formy. Na RYS. 1 przedstawiono obrazy mikroskopowe wykonane na skaningowym mikroskopie elektronowym (JEOL JSM 5400) ilustrujące mikrostrukturę otrzymanych kompozytów.

Introduction

Polymers have been used in medicine for over 50 years. Firstly, they were used to manufacture disposable (single-use) products or simple implants. Over the years, the advantages of polymers were appreciated more and more, including e.g.: low density, low Young's modulus (similar to a human bone, thus stress-shielding effect is not observed), high formability, and radiolucency, what resulted in their wider application. Polymers are currently used almost in all fields of medicine e.g.: production of orthopaedic implants (plates, screws, threads), components of artificial organs, three-dimensional scaffolds for tissue engineering, or carriers of pharmacologically active substances [1].

Biodegradable thermoplastic polymer biomaterials, such as polylactide and its copolymers, are particularly deserving an attention [2,3]. They are alternative materials to biostable polymers and composites reinforced with synthetic fibers [4]. The simplicity and effectiveness of forming of thermoplastic products contributes in the variety of use of this type of polymers in medical applications, particularly for implants fabrication. Another advantage of biodegradable implants: no re-operation for implant removal is needed, therefore the total cost of medical treatment is reduced. These studies are focused on modification of resorbable polymers to improve their physiochemical, mechanical, and biological properties (biodegradation, interactions with the organism), and thus, enhancing their biofunctionality [5-7]. An appropriately selected composition of such composites makes it possible to obtain the desired properties and to synchronize the time of resorption with tissue regeneration [4,8].

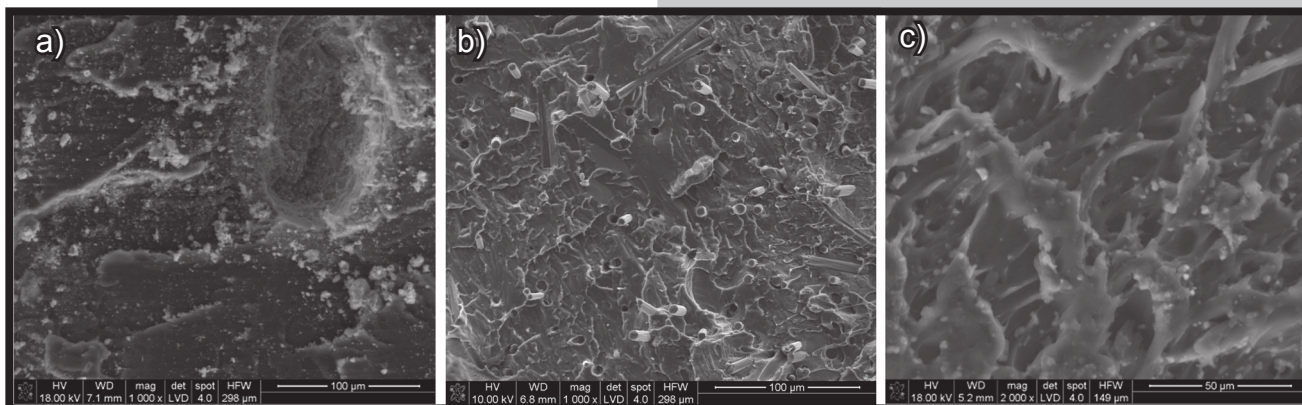
Intensive studies are being conducted on composites based on PLA modified with carbon nanofillers [9,10]. They are characterized by good mechanical properties and biocompatibility but such materials are relatively expensive [9]. The results of tribological tests conducted on this type of biomaterials are presented in a few papers only [11]. It seems that the lack of sufficient data, concerning tribological characteristics, limits both the capability of widening the knowledge about these materials and their potential applications, particularly connected with degradation process in a tissue environment.

Materials and methods

Samples preparation

Polylactide (PLA) samples (Ingeo 3051D, Nature Works, USA) and three types of polylactide-based composites with additives such as: short carbon fibers - CF (FT 300B, Torayca); hydroxyapatite - HAP, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (nGimat, USA), and tricalcium phosphate - TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Sigma-Aldrich), were subjected to tests. 10wt% of modifier was added in all cases of composite materials. The size of TCP particles was below 20 μm , and the size of HAP particles was below 200 nm. Carbon fibers had a diameter of approx. 7 μm .

Polymer and composite samples were obtained by the injection method using a screw injection molding machine (Multiplas V4-S-15N). Polymer granulate and additives were dried for 6 h at 50°C and then homogenized in the injection molding machine. Green material was extruded, shredded and grinded. Obtained composite granulates were put in the injection molding machine again, heated up and injected into a mold at 160-170°C. Microstructures of the obtained composites are shown in scanning electron microscope images (JEOL JSM 5400) (FIG. 1).

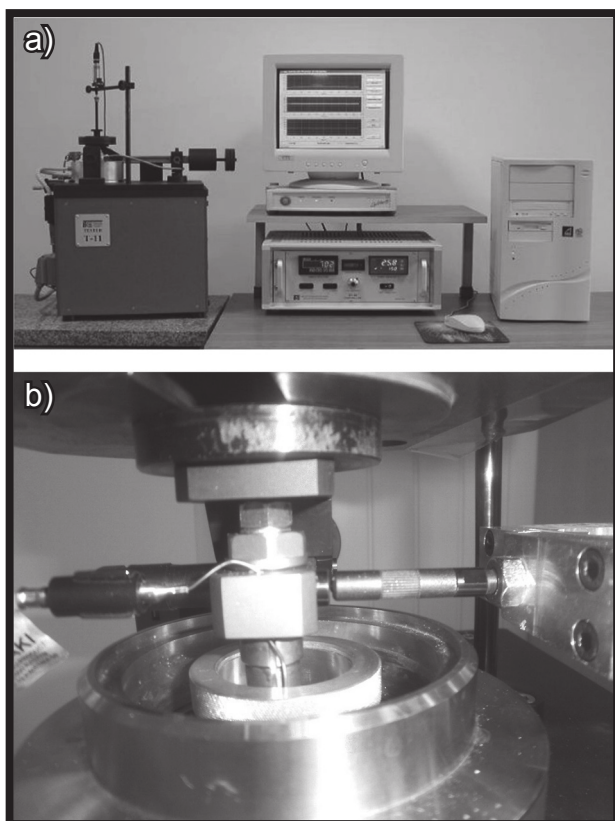


RYS. 1. Obrazy SEM przełamów kompozytów o osnowie z polilaktydu modyfikowanego: a) hydroksypatytem (HAP), b) włóknem węglowym (CF), c) fosforanem trójwapnia (TCP).

FIG. 1. SEM images of fractures of composites with a polylactide matrix modified with: a) hydroxyapatite (HAP), b) carbon fiber (CF), c) tricalcium phosphate (TCP).

Testy tribologiczne

Dla wytworzonych materiałów przeprowadzono badania właściwości tribologicznych. Testy tribologiczne zostały zrealizowane przy użyciu testera typu trzpień-tarcza (pin-on-disc) - RYS. 2. W skład pary tribologicznej wchodził trzpień wykonany z polilaktydu bądź kompozytu na jego bazie, o średnicy $d = 3$ mm. Przeciwpróbkę stanowiła tarcza z implantacyjnego stopu kobaltowego CoCrMo, o średnicy $d = 25,4$ mm. Schemat węzła tarcia przedstawiono na RYS. 3, zaś dane materiałowe węzła tarcia w testach tribologicznych zamieszczono w TABELI 1.

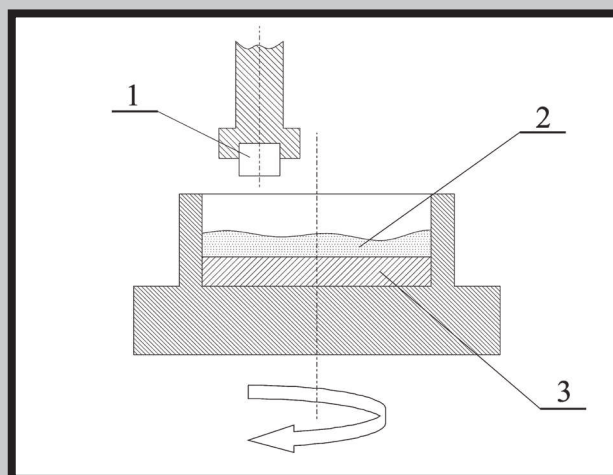


RYS. 2. Stanowisko badawcze: a) widok ogólny, b) węzeł tarcia.

FIG. 2. A view of laboratory stand: a) general, b) friction node.

Tribological test

For tribological tests a pin-on-disc tester was used (FIG. 2). A schematic diagram of the friction pair is presented in FIG. 3. The tribological pair includes a pin (1) (diameter, $d = 3$ mm) made of polylactide or a polylactide-based composite (TABLE 1) and the disc (3) (diameter, $d = 25.4$ mm) made of a CoCrMo cobalt implant alloy.



RYS. 3. Schemat węzła tarcia: 1 – trzpień, 2 – środek smarny, 3 – tarcza.

FIG. 3. Schematic diagram of friction pair: 1 – pin, 2 – lubricant, 3 – disc.

TABELA 1. Materiały tarcia wykorzystane w badaniach tribologicznych.

TABLE 1. Friction materials used for tribological tests.

Węzeł tarcia Friction pair	Materiały Materials
trzcienie pin	A - PLA B - PLA + CF C - PLA + HAP D - PLA + TCP
środek smarny lubricant	roztwór fizjologiczny 0,9% NaCl 0.9 % NaCl physiological saline
tarcza disc	stop kobaltowy CoCrMo, chropowatość powierzchni $R_a = 0,4 \mu\text{m}$ CoCrMo alloy, surface roughness $R_a = 0.4 \mu\text{m}$

Na podstawie badań wstępnych oraz analizy danych literaturowych przyjęto następujące parametry badań tribologicznych: prędkość tarcia $v = 0,1$ m/s, promień tarcia $r = 8$ mm, prędkość obrotowa przeciwpróbki $n = 120$ obr/min; naciski jednostkowe $p = 1,0; 5,5; 10$ MPa, czas tarcia: $\tau = 10; 35; 60$ min, objętość środka smarnego $V = 4$ cm³. Badania zostały oparte o plan kompletny 3², każdy parametr został powtórzony trzykrotnie. Testy tribologiczne realizowano w warunkach tarcia suchego i w obecności smaru – roztworu fizjologicznego (0,9% NaCl).

Wyniki badań tribologicznych poddano obróbce statystycznej za pomocą pakietu STATISTICA. Za pomocą mikroskopu optycznego OLYMPUS BX – 51 oceniono topografię powierzchni próbek.

Wyniki i dyskusja

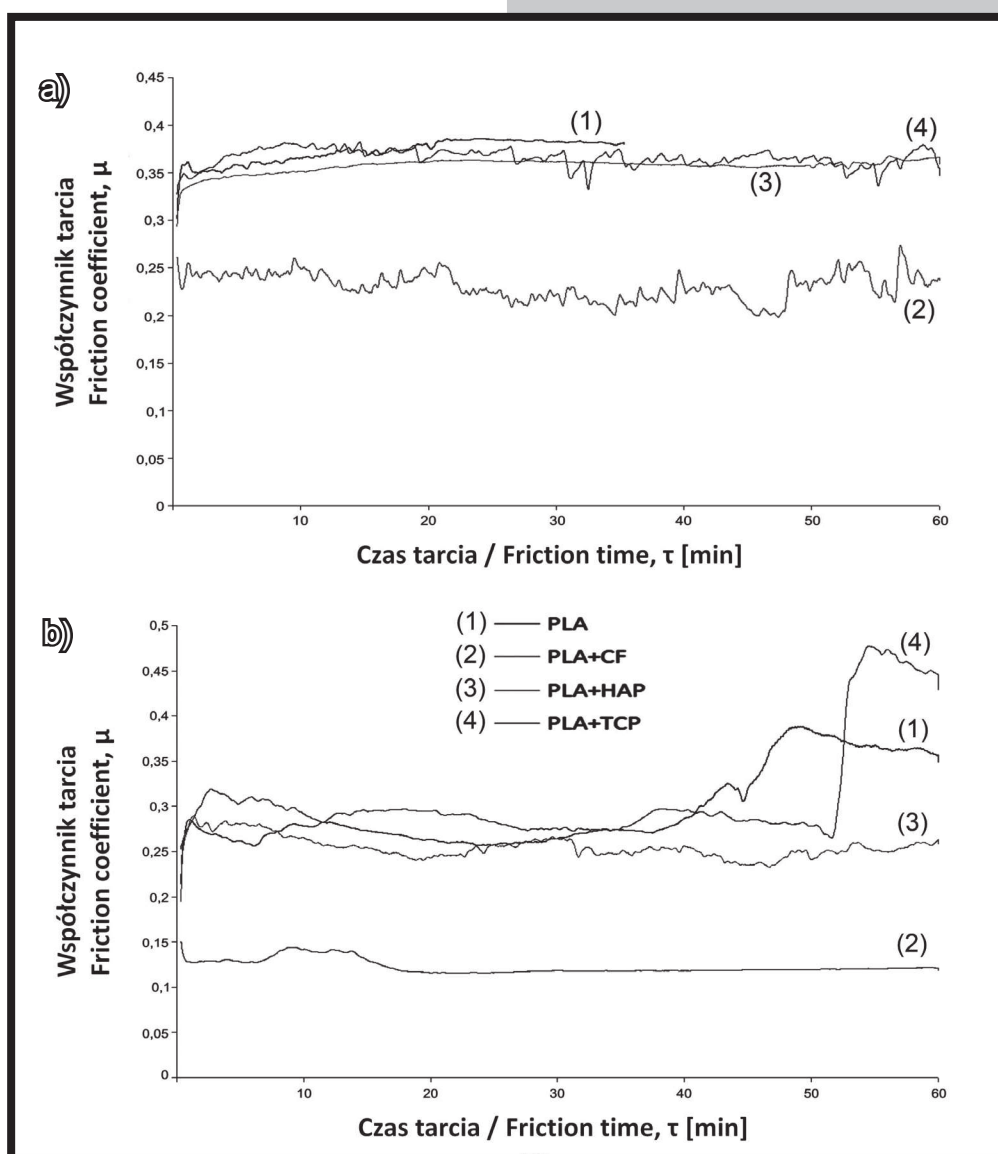
Przykładowe zależności zmiany współczynnika tarcia w funkcji czasu, przy naciskach rzędu 10 MPa, przedstawione zostały na RYS. 4.

Based on preliminary research and analysis of data from the literature, the following parameters of tribological tests were accepted: friction velocity $v = 0.1$ m/s; friction radius $r = 8$ mm; countersample (disc) rotational velocity $n = 120$ rev/min; unit pressures $p = 1.0; 5.5; 10$ MPa, time of friction in a single test: $\tau = 10; 35; 60$ min; lubricant volume $V = 4$ cm³. The tests according to the complete plan 3² were performed, and each combination of parameters was repeated three times. Tribological tests were conducted under conditions of dry friction and in the presence of lubricant - physiological saline (0.9% NaCl).

The results of tribological tests were subjected to statistical processing using STATISTICA software. The surface topography of samples was assessed using an OLYMPUS BX - 51 optical microscope.

Results and Discussion

Selected results of the conducted research are shown below. Examples of friction coefficient changes as a function of time for $p = 10$ MPa are presented in diagrams (FIG. 4).

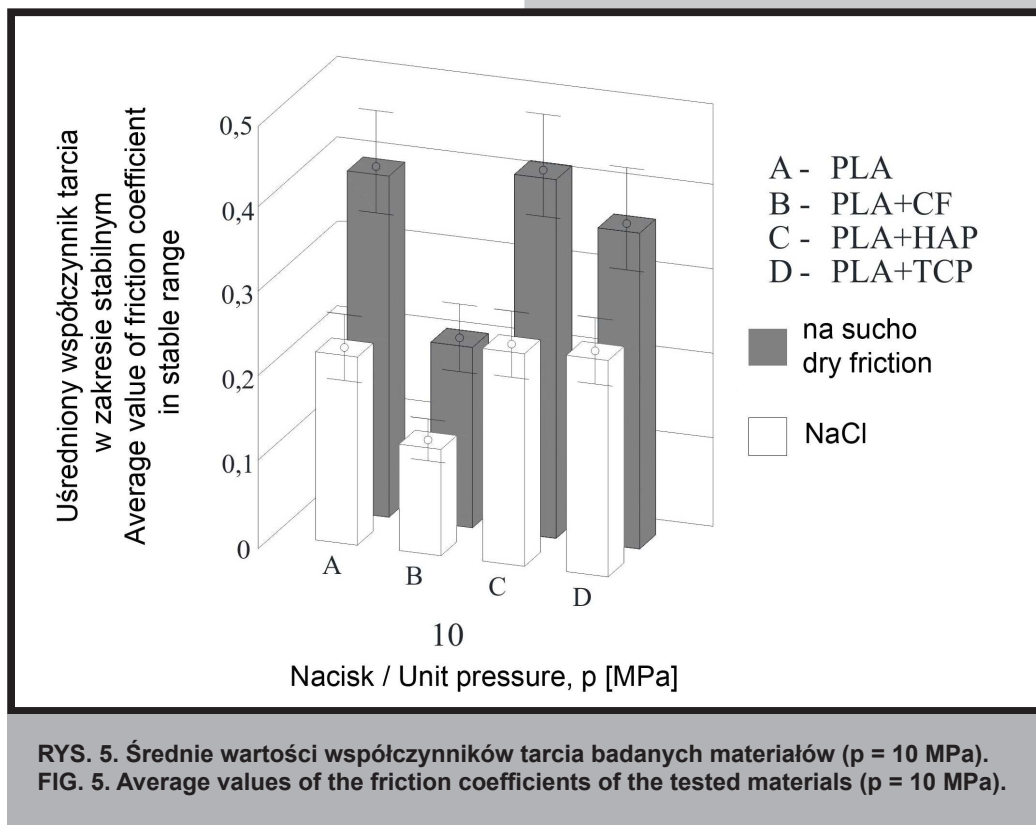


RYS. 4. Zmiany współczynnika tarcia w funkcji czasu dla różnych kompozytów ($p = 10$ MPa): a) tarcie suche, b) w środowisku NaCl.

FIG. 4. Friction coefficient change as a function of time for different composites ($p = 10$ MPa): a) dry friction, b) NaCl environment.

Zamieszczone wyniki świadczą o znaczącym zróżnicowaniu właściwości tarciovych badanych materiałów. Najmniejszymi oporami ruchu charakteryzował się kompozyt z napelniaczem węglowym. Widoczny jest też korzystny wpływ środowiska smarnego na przebieg tarcia badanych materiałów. Opory ruchu dla wszystkich materiałów uległy obniżeniu w obecności roztworu NaCl. Podobne tendencje zmian współczynnika tarcia były obserwowane również w testach przy innych (mniejszych) obciążeniach. Egzemplifikacją tych tendencji są wyniki uśrednionych wartości współczynników tarcia, obliczonych dla obszarów tarcia ustabilizowanego, przedstawione na RYS. 5.

The presented results indicate variation of the friction properties of the studied materials. The composite with carbon filler was characterized by the least resistance to a motion. There was observed a favorable influence of the lubricant environment on the course of friction of the studied materials. The resistances to a motion of all materials were reduced in the presence of the NaCl solution. Similar tendencies of friction coefficient changes were also observed in tests with different (lower) pressures. The results of averaged friction coefficient values, calculated for stabilized friction areas and presented in FIG. 5, exemplify these tendencies.



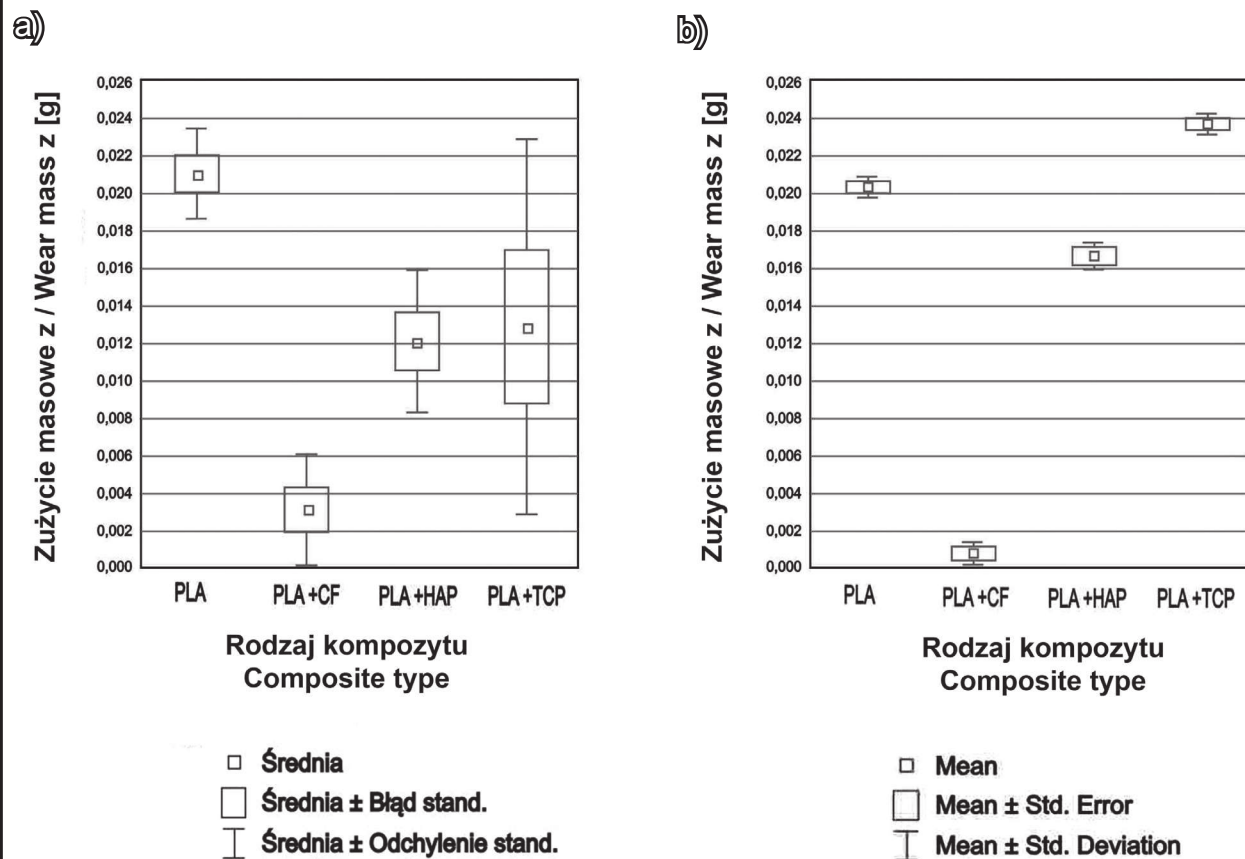
RYS. 5. Średnie wartości współczynników tarcia badanych materiałów (p = 10 MPa).
FIG. 5. Average values of the friction coefficients of the tested materials (p = 10 MPa).

Po testach tarciovych oceniano zużycie masowe próbek (trzpieni) badanych materiałów. Przykładowe wyniki tych badań zostały zamieszczone na RYS. 6. Podobnie jak w przypadku badań tarcia, również zużycie materiałów było zróżnicowane i zależne od warunków tarcia. Podobnie jak w wyżej omawianych przypadkach, najmniejsze zużycie obserwowano dla kompozytów z napelniaczem węglowym. Znamienny jest przy tym wpływ środowiska smarnego na procesy zużyciowe: obecność smaru powodowała wzrost zużycia kompozytów z hydroksyapatytem i fosforanem trójwapnia. Jest to spowodowane negatywnym wpływem środowiska wodnego na stabilność takich materiałów w wyniku procesów rozpuszczania i/lub uwalniania fazy nieorganicznej.

Cennym uzupełnieniem testów tribologicznych są wyniki obserwacji powierzchni tarcia badanych materiałów. Należy podkreślić generalnie niską odporność polilaktydu na zużycie tribologiczne. W tym kontekście wpływ dodatku węglowego na znaczące obniżenie zużycia takich materiałów jest bardzo korzystnym efektem. Równocześnie jednak, dla tego kompozytu zaobserwowano wyraźne procesy destrukcji powierzchni tarcia, co zilustrowano na RYS. 7. Wydaje się, że obecność włókien węglowych korzystnie wpływa na opory ruchu i obniżenie zużycia. Jednakże niska stabilność takich kompozytów może ograniczać możliwości ich aplikacji w warunkach tarcia.

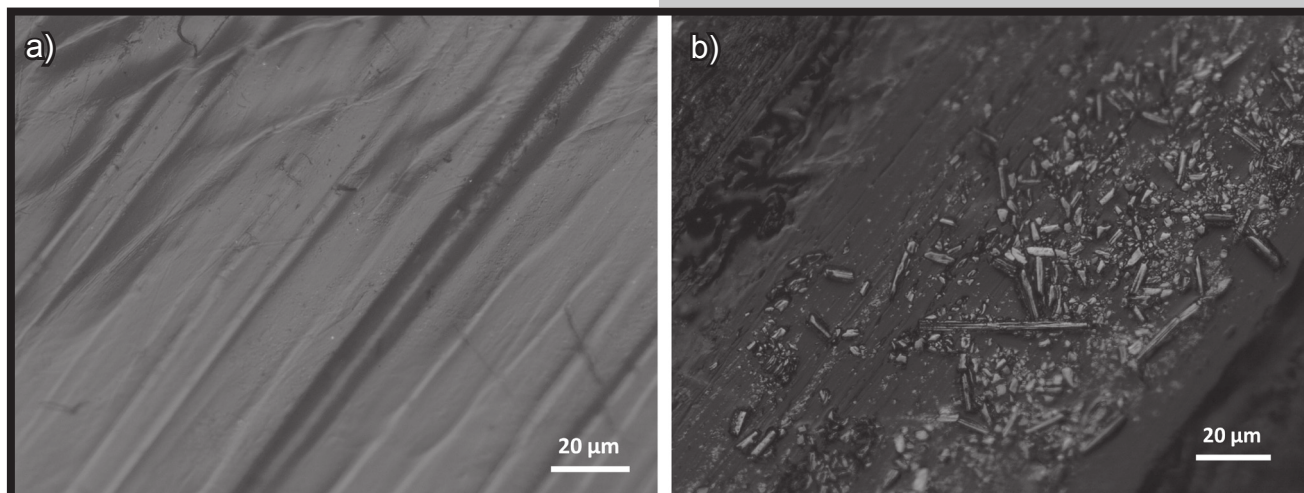
After friction tests were finished, the wear of samples (pins) of the studied materials was evaluated. The results of these tests are shown in FIG. 6. It was observed that the wear of materials varied, similarly to the friction tests, and it was correlated with friction condition. The lowest wear values were observed for the composites with carbon filler (sample C). A big impact of the lubricant environment on wear processes was observed. A wear of composites with hydroxyapatite and tricalcium phosphate (samples C and D) was much higher in the presence of lubricant than in dry friction conditions. This is the result of the negative influence of an aqueous environment on the stability of such materials, due to processes of dissolution and/or release of the inorganic phase.

Poly lactide, as a material, has rather low tribological resistance. Introduction of carbon additives into the polylactide matrix increases this parameter (has a favorable impact on resistance to a motion and wear reduction). However, analysis of the friction surfaces of studied materials revealed clear processes of destruction of the friction surface, as illustrated in FIG. 7. Thus, the poor stability of such composites may limit their possible application.



RYS. 6. Zużycie masowe badanych materiałów: a) tarcie suche, b) w środowisku NaCl ($p = 10$ MPa, czas tarcia $\tau = 60$ min).

FIG. 6. Wear of the studied materials: a) dry friction, b) with NaCl solution ($p = 10$ MPa, friction time $\tau = 60$ min).



RYS. 7. Ślad tarcia na próbce (trzcina): a) czysty PLA, b) PLA + CF.

FIG. 7. Traces of friction on the sample (pin); a) pure PLA, b) PLA + CF.

Należy podkreślić generalnie bardzo niską odporność polilaktidu na zużycie tribologiczne. Wyniki badań wskazują na znaczący wpływ napelniaczy na właściwości tribologiczne badanych kompozytów. Najlepszymi charakterystykami tribologicznymi charakteryzował się kompozyt z napelnia-czem węglowym. Najniższe zużycie masowe próbek obserwowano podczas tarcia suchego, jak również w obecności smaru – roztworu wodnego soli kuchennej. Znaczący wzrost zużycia zaobserwowano w przypadku próbek z napelnia-czami fosforanowymi (TCP, HAP) w obecności smaru. Może to być spowodowane rozpuszczalnością napelniaczy, co tym samym może intensyfikować procesy zużycia warstw wierzchnich badanych kompozytów. Wyraźnie widoczna jest też większa stabilność procesów tarcia i zużycia w warunkach smarowania. Obserwacje mikroskopowe śladów tarcia wskazują na podatność takich materiałów na niszczenie warstw wierzchnich podczas tarcia. Fragmentacja twardych włókien węglowych w kompozytach z napelnia-czem CF (RYS. 7b) może prowadzić do niekorzystnych zjawisk zużycia wtórnego. Może to mieć negatywny wpływ w przypadku aplikacji tego typu materiałów, zwłaszcza w połączeniach kinematycznych konstrukcji biomedycznych.

Podziękowania

Praca została przygotowana przy wsparciu w ramach grantu NCBiR N R15 0117 10.

Conclusions

The generally very low resistance of polylactide to tribological wear should be emphasized. Test results indicate a significant impact of fillers on the tribological properties of the studied composites. The composite with carbon filler was characterized by the best tribological characteristics. The lowest wear of sample B (PLA+CF) has been observed during dry friction conditions as well as in the presence of the lubricant. A significant increase of wear of samples with phosphorus fillers (TCP, HAP) has been noticed in the presence of the lubricant. It may be caused by the solubility of fillers and also it can intensify wear processes of examined composites at the same time. A greater stability of the friction processes as well as the wear in the presence of lubrication is clearly visible. However, microscopic observations of friction traces indicate the susceptibility of such materials to the destruction of surface layers during friction. The fragmentation of hard carbon fibres in the composites with CF fillers (FIG. 7b) may lead to disadvantageous phenomenon of secondary wear. This may have an unfavorable impact on the possibilities of application of these materials, particularly in the kinematic joints in biomedical devices.

Acknowledgements

This paper has been prepared with support within the framework of grant NCBiR N R15 0117 10.

Pismienictwo

- [1] Błażewicz S., Stoch L., Biomateriały. Tom 4. Warszawa Akademia Oficyna Wydawnicza EXIT 2003.
- [2] Chłopek J., Morawska-Chochół A., Szaraniec B.: The influence of the environment on the degradation of polylactides and their composites. J. Achiev. Mat. Manufac. Eng. 43(1) (2010) 72-79.
- [3] Middleton C.J., Tipton A.J.: Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. Biomaterials 21 (2000) 2335-2346.
- [4] Nair L.S., Laurencin C.T.: Biodegradable polymers as biomaterials. Prog. Polym. Sci. 32 (2007) 762-794.
- [5] Bourmaud A., Pimbert S.: Investigations on mechanical properties of poly(-propylene) and poly(lactic acid) reinforced by miscanthus fibers. Composites Part A, 39 (2008) 1444-1454.
- [6] Hongyan Han, Xiaodong Wang, Dezhen Wu: Preparation, crystallization behaviors, and mechanical properties of biodegradable composites based on poly(L-lactic acid) and recycled carbon fiber. Composites. Part A, 43 (2012) 1947-1958.
- [7] Szaraniec B.: Durability of Biodegradable Internal Fixation Plates. Materials Science Forum 730 (2012) 15-19.

References

- [8] Rahul M., Rasala B., Amol V., Janorkar C., Douglas E., Hirt L.: Poly(lactic acid) modifications. Progress in Polymer Science 35 (2010) 338-356.
- [9] Karbushev V.V., Konstantinov I.I., Parsamyan I.L., Kulichikhin V.G., Popov V.A., George T.F.: Preparation of polymer-nanodiamond composites with improved properties. Adv Mater. Res. 59 (2008) 5-12.
- [10] Mochalin V.N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y.: The properties and applications of nanodiamonds. Nat. Nano 7 (2012) 11-23.
- [11] Orozco V., Brostow W., Chonkaew W., Lopez B.: Preparation and Characterization of Poly(Lactic Acid)-g-Maleic Anhydride Starch Blends. Macromolecular Symp. 277 (2009) 69-80.
- [12] Kennedy F.E., Lu Y., Bakier I.: Contact temperatures and their influence on wear during pin-on-disk tribotesting. Tribology International 82 (2015) 534-542.
- [13] Andrysewicz E., Mystkowska J., Dąbrowski J.R., Olchowik R.: Influence of self-made saliva substitutes on tribological characteristics of human enamel. Acta Bioeng Biomech. 16(2) (2014) 67-74.