

PERSPEKTYWY ZASTOSOWAŃ HYDROŻELI POLIMEROWYCH I ELASTOMERÓW TERMOPLA- STYCZNYCH JAKO MATERIAŁÓW CHRZĘSTNOPODOBNYCH

PAULINA ZDEBIAK, MIROŚLAWA EL FRAY

POLITECHNIKA SZCZECIŃSKA, INSTYTUT POLIMERÓW,
LABORATORIUM BIOMATERIAŁÓW I POLIMERÓW FUNKCJONALNYCH,
UL. PUŁASKIEGO 10, 70-322 SZCZECIN

Streszczenie

Ważnym problemem związanym z uszkodzeniami chrząstki stawowej jest jej rekonstrukcja. W pracy dokonano analizy problemów związanych z chrząstką stawową, jej budową, właściwościami oraz metodami rekonstrukcji. W pracy zostaną omówione materiały wykorzystywane w inżynierii tkankowej jako rusztowania dla regeneracji tkanki chrząstki. Jak dotąd jednak, idealne rusztowanie dla chrząstki nie zostało jeszcze zidentyfikowane. Dokonano przeglądu polimerowych materiałów hydrożelowych i elastomerowych rozwijanych i proponowanych jako materiały na sztuczną chrząstkę.

Słowa kluczowe: hydrożele, kopolimery multiblokowe, chrząstka

[Engineering of Biomaterials, 54-55,(2006),27-35]

Wprowadzenie

Degeneracja lub uszkodzenia stawów stanowią poważny problem medyczny. Szacuje się, że ok. 40 milionów Amerykanów cierpi z powodu chorób zwyrodnieniowych stawów lub urazów powypadkowych [1]. Obecnie jednym z najczęstszych sposobów terapii przy dolegliwościach odłamywania się chrząstek jest zastępowanie całych stawów. Inne metody leczenia ogniskowego uszkodzenia chrząstki obejmują zarówno usuwanie martwych tkanek, jak i transplantacje osteochondrycznych allograftów albo chondrocytów [1]. Alternatywnym podejściem, które potencjalnie może zredukować zachorowanie i czas wyzdrowienia jest artroskopowe zastępowanie uszkodzonej chrząstki syntetycznymi biomateriałami, które stymulują naturalne zachowanie tkanki [2]. Do najczęściej stosowanych biomateriałów należą hydrożele polimerowe, które należą do najszybciej rozwijających się materiałów polimerowych. Podobną dynamikę obserwuje się w odniesieniu do elastomerów termoplastycznych, a cechą łączącą te obydwie grupy materiałów jest ogromna różnorodność postaci i form oraz możliwość zmian właściwości fizykochemicznych w szerokich granicach (polimery te mogą być projektowane "na miarę").

Pojawienie się hydrożeli datowane jest na rok 1960, kiedy Wichterle i Lim [3] po raz pierwszy zaproponowali użycie sieci hydrofilowych z poli(2-hydroksyetylometakrylanu) (PHEMA) do otrzymania soczewek kontaktowych. Od tego czasu wzrosło zainteresowanie hydrożelami i ich wykorzystanie w zastosowaniach biomedycznych i farmaceutycznych stale rośnie [4].

Naturalne i syntetyczne hydrożele zatrzymują wodę w trójwymiarowej sieci łańcuchów polimerowych [2]. Ostatnie zainteresowania opracowaniem nowych syntetycznych hydrożeli i kompozytów hydrożelowych można przypisać ich

THE PERSPECTIVES OF POLYMERIC HYDROGELS AND THERMOPLASTIC ELASTOMERS AS CARTILAGE- LIKE MATERIALS

27
.....

PAULINA ZDEBIAK, MIROŚLAWA EL FRAY

POLITECHNIKA SZCZECIŃSKA, INSTYTUT POLIMERÓW,
LABORATORIUM BIOMATERIAŁÓW I POLIMERÓW FUNKCJONALNYCH,
UL. PUŁASKIEGO 10, 70-322 SZCZECIN

Abstract

The most important problems to injured articular cartilage is the tissue reconstruction. Detailed analysis of problem associated with articular cartilage, its structure, properties and methods of reconstruction were reviewed in this work. Specifically, different materials used in tissue engineering as scaffolds for cartilage regeneration were discussed. The ideal scaffold for cartilage has not yet been identified. Polymeric hydrogels and elastomer materials are particularly interesting materials for artificial cartilage and these were also reviewed.

Key words: hydrogels, multiblock copolymers, cartilage
[Engineering of Biomaterials, 54-55,(2006),27-35]

Introduction

Articular degeneracy or injury is an important medical problem. It is estimated, that 40 millions of Americans suffer for articular degenerative diseases or injuries [1]. The replacement of the whole joints is one of the most frequent therapeutic methods within the cartilage repair. Another treatment method of the local damage of cartilage includes also transplantation of osteochondral allografts or chondrocytes [1]. Alternative approach which can potentially reduce the illness and recovery time is an arthroscopic replacement of damaged cartilage by synthetic biomaterials which stimulate the natural behaviour of tissue [2].

The most frequently used biomaterials are polymeric hydrogels. They belong to the most quickly developing polymeric materials. Similar dynamics is observed with respect to thermoplastic elastomers. Great variety of possible shapes and forms as well as physical-chemical properties in a wide composition range is characteristic feature for both groups of materials (they can be "tailor-made").

Development of hydrogels is dated for 1960, when Wichterle and Lim [3] proposed for the first time the use of hydrophilic net of poly(2-hydroxyethyl-methacrylate) (PHEMA) for contact lenses. From that time, significant interest on hydrogels and their utilization in biomedical and pharmaceutical applications has been observed [4].

Natural and synthetic hydrogels entrap water in a three-dimensional polymer net [2]. The latest studies of new synthetic hydrogels and hydrogel composites have originated from the great interest on unique combination of properties such as permeability, biocompatibility, hydrophilicity and small friction coefficient [5]. In comparison to other synthetic biomaterials, hydrogels have relatively high water content, softness and plasticity, possess physical properties similar to living tissue. The low interfacial tension inflicts that they show the minimum tendency to adsorption of proteins from

unikalnej kombinacji takich właściwości jak przenikalność, biokompatybilność, hydrofilowość, oraz mały współczynnik tarcia [5]. W porównaniu do innych syntetycznych biomateriałów, hydrożele dzięki relatywnie wysokiej zawartości wody, miękkości i plastyczności, posiadają zbliżone do żywej tkanki właściwości fizyczne. Niskie napięcie międzyfazowe sprawia, iż wykazują one minimalną tendencję do adsorpcji protein z płynów fizjologicznych [6].

Biomateriały hydrożelowe znalazły szerokie biomedyczne zastosowanie np. do transportu leków, jako soczewki kontaktowe, implanty rogówkowe i składniki skóry, ścięgna, więzadła, chrząstki i kości [6].

Krytyczną barierą ograniczającą ich użycie do zastosowań gdzie przenoszone są obciążenia, takich jak zastępowanie zniszczonych tkanek chondrocytów, jest brak wystarczających właściwości mechanicznych powierzchni stawów (mała wytrzymałość) w narzuconych warunkach obciążeń [2,5,7]. Naturalne łącznie stawów są poddawane ścisłaniu i siłom ścinającym kilkakrotnie większym od wagi ciała przy milionach cykli odształceń w trakcie ich "życia".

Właściwości hydrożeli są określane przez rodzaj monomerów w kompozycie, gęstość usieciowania i warunki polimeryzacji [8]. Próbuje się udoskonalić właściwości hydrożeli nadających się do zastosowań biomedycznych jako materiały przenoszące obciążenia, wprowadzono materiały kompozytowe, stosując jako dodatki gumę czy szkło, użyto związki sieciujące takie jak aldehyd glutarowy oraz procedurę zamrażania - topnienia w celu zainicjowania częściowej krystalizacji [9].

Natomiast wciąż wzrastające zainteresowanie, począwszy od lat 60-tych, elastomerami termoplastycznymi (TPE) związane jest z tym, że charakteryzują się one dobrymi właściwościami mechanicznymi oraz możliwością wielokrotnego, łatwego i ekonomicznego przetworstwa [8]. Elastomery termoplastyczne stosunkowo niedawno wyodrębniły się jako nowa grupa polimerów konstrukcyjnych, a ocena ich właściwości jest przedmiotem intensywnych badań wielu zespołów naukowych na świecie [8].

Elastomery termoplastyczne posiadają właściwości gumy [8,9], ale materiały te mogą być przetwarzane tradycyjną techniką, jaką stosuje się do tworzyw termoplastycznych. Ich przetworstwo można prowadzić metodą prasowania lub wytłaczania w temperaturach wyższych od temperatury zeszklenia lub temperatury topnienia krystalicznych domen segmentów sztywnych, co stwarza możliwość wielokrotnego przetworstwa elastomerów termoplastycznych [8]. Przez dobór odpowiedniego rodzaju surowców i ich stosunków ilościowych, można otrzymać wyroby o różnej twardości i elastyczności, bez potrzeby stosowania dodatku plastyfikatorów [9].

Wiele wyrobów produkowanych dotychczas z gumy można z powodzeniem wytwarzać z TPE ze względu na proste przetworstwo i recykling odpadów bez zmian właściwości materiału [8,9]. Rozwój m.in. sprzętu medycznego spowodował, że TPE o specyficznych właściwościach są materiałami coraz bardziej poszukiwanymi przez konstruktorów jak i odbiorców (pacjentów) [8]. Jest to grupa polimerów, która znalazła szereg zastosowań praktycznych, z medycznymi włącznie np.: polimery do rekonstrukcji tkanek miękkich czy systemy kontrolowanego uwalniania leków [9].

Budowa i właściwości chrząstki.

Powierzchnie stawowe są to idealnie gładkie zakończenia kości pokryte chrząstką stawową, będącą rodzajem amortyzatora w stawie [10]. Chrząstka stawowa jest zwartą tkanką łączną, równocześnie sztywną i elastyczną, która

physiological liquids [6].

Hydrogel biomaterials found wide biomedical applications as drug carriers, contact lenses, corneal implants and components of skin, tendon, ligament, cartilage and bone [6]. The critical barrier which restricted their application as materials for load transfer in tissue replacement is the lack of sufficient mechanical properties of joint surfaces (small stiffness) during physiological loading [2,5,7]. The natural joints are subjected to loads several times larger from the body weight at million cycles of deformations in their "life".

Hydrogel properties are determined by monomers composition, the cross-linking density and polymerization conditions [8]. Trying to improve hydrogel properties resulting as useful materials for load transfer, such additives as glutaraldehyde are added as cross-linking agents and procedure of freezing/thawing process for initiating the partial crystallization is used [9].

Increasing from the 60-ies, an interest on thermoplastic elastomers (TPE) is arising from their good mechanical properties and possibility of multiple, easy and economic processing [8]. Thermoplastic elastomers are categorized as new group of engineering polymers, and evaluation of their properties is an object of intensive investigations of many groups worldwide [8].

Thermoplastic elastomers possess properties of rubber-like materials (rubber-like elasticity) [8,9], but they can be processed by traditional processing techniques as thermoplastics. Their processing can be carried out in temperatures higher than glass temperature or melting-point, which creates the possibility of multiple processing of thermoplastic elastomers [8]. By selection of suitable monomers and their concentration, various products of different hardness and elasticity, without the need of usage of addition plasticizers can be prepared [9].

Many goods produced traditionally from rubber can be successfully produced from TPE with regard to simple processing and recycling of wastes without change in the material properties [8,9]. Development of medical equipment resulted in great demand for TPEs of specific properties coming out from designers and customers (patients) [9]. It is the group of polymers which already has found many practical applications in medicine including e.g.: polymers for soft tissues reconstruction or drug delivery systems [9].

Structure and propriety of cartilage

The articular surfaces are ideally smooth bone finishing coated with articular cartilage, being a kind of damper in joint [10]. Articular cartilage is compact connective tissue, simultaneously stiff and elastic, without nerves [10,11]. It is feed by diffusion of nutritious substances from the blood-vessels of perichondrium surrounding the cartilage. It shows the small intensity of metabolism.

Articular cartilage behaviour is determined by physical properties of tissue [10]. Physico-chemically, articular cartilage behaves as stiff biological hydrogel [12]. The behavior of articular cartilage is determined by physical properties of the tissue. Cartilage is a biphasic material consisting of a solid phase (about 15% - 32%) and a fluid phase (about 68% - 85%). The solid phase is mainly composed of collagen and proteoglycans. Collagen fibrils are responsible for the tensile and shear stiffness of cartilage. Proteoglycans are responsible for biomechanical properties of cartilage in compression. The fluid phase is mainly composed of water. Exudation of the fluid and the movements of the water through cartilage are dominant mechanisms controlling the compressibility of the tissue. The general proprieties of cartilage were shown in TABLE 1.

Cecha Property	Wartość Value
Grubość Thickness	0,5 – 7,1 mm
Uwodnienie kompozytu Water content	do 80%
Wytrzymałość na ściskanie Compression strength	0,1 – 2,0 MPa
Współczynnik Poissona Poisson coefficient	0,2
Przepuszczalność Permeability	$5,0 \times 10^{-15} \text{ m}^4/\text{Ns}$
Wytrzymałość na rozciąganie Tensile strength	14 – 25 MPa
Wytrzymałość na sztywność poprzeczną Transverse Stiffness	6 – 130 MPa

TABELA 1. Właściwości chrząstki.
TABLE 1. Properties of cartilage.

nie posiada naczyń i zakończeń nerwowych [10,11]. Odżywiana jest drogą dyfuzji substancji odżywczych z naczyń krwionośnych chrzęstnej otaczającej chrząstkę. Wykazuje małą intensywność przemiany materii.

Zachowanie się chrząstki stawowej determinowane jest przez fizyczne właściwości tkanki [10]. Fizykochemicznie, chrząstka stawowa zachowuje się jak sztywny biologiczny hydrożel [12]. Matryca chrząstki jest zbudowana z włókien kolagenowych (50 - 60% ciężaru w stanie suchym tkanki), proteoglikanów (30 - 50% ciężaru w stanie suchym tkanki) oraz białka kolagenowego i glikoproteidów [10]. Chrząstka jest dwufazowym materiałem składającym się z fazy stałej (około 15 - 32%) i fazy płynnej (około 68 - 85%). Faza stała jest przeważnie kompozytem kolagenu i proteoglikanów. Włókna kolagenowe są odpowiedzialne za rozciąganie i ścinanie sztywnej chrząstki. Proteoglikany są odpowiedzialne za właściwości biomechaniczne chrząstki przy ściskaniu. Faza płynna stanowi przede wszystkim wodę i dominują tu mechanizmy kontrolne ściśliwości tkanki [10]. Ogólne właściwości chrząstki zestawiono w TABELI 1.

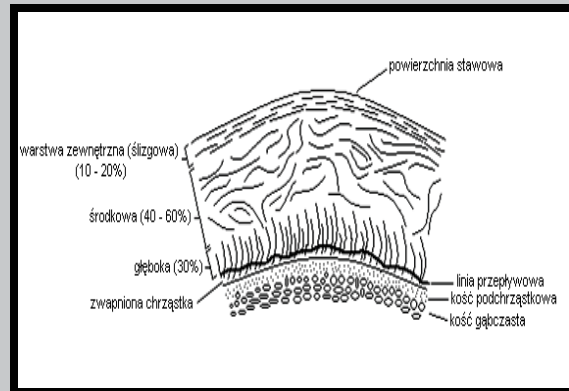
Kiedy chrząstka jest ściskana, woda jest z niej wyciskana, grubość chrząstki zmniejsza się i płyn przecieka na zewnątrz matrycy. Woda wyciskana jest tak długo, aż zostanie osiągnięta równowaga naprężenia. Kiedy obciążenie usuwa się, woda jest wciągana z powrotem do chrząstki.

Z innego punktu widzenia chrząstka stawowa jest strukturalnie niejednorodną i wielowarstwową tkanką z włóknami wzmacniającymi strukturę kompozytu. Ten kompozyt zbudowany jest z trzech warstw: powierzchniowej, środkowej i głębokiej. W każdej z trzech warstw włókna kolagenowe mają inną orientację [10], co przedstawia RYS. 1.

Przyczyny i sposoby rekonstrukcji chrząstki

Gdy możliwości przenoszenia obciążeń przez chrząstkę zostają przekroczone dochodzi do jej uszkodzenia i zwyrodnienia [10]. Wady stawowe chrząstki są głównym problemem w chirurgii ortopedycznej, ponieważ uszkodzona chrząstka ma ograniczoną zdolność do samoregeneracji z powodu nieobecności unaczynienia i zakończeń nerwowych w tkance [13,14]. Konsekwencje tych uszkodzeń mają ogromne znaczenie społeczne i ekonomiczne [15].

Operacyjna interwencja zależy od objawów u pacjenta, wieku, poziomu aktywności, wielkości uszkodzenia i obejmuje ona od klasycznego artroskopowego usunięcia martwych komórek z uszkodzonej tkanki do najbardziej pożądanego biologicznego podejścia procedury autologicznej transplantacji komórki [15].



RYS. 1. Budowa wewnętrzna chrząstki stawowej.
FIG. 1. Internal structure of articular cartilage.

When cartilage is compressed, the water moves aside, cartilage thickness decreases, and fluid leaks out of the matrix. Water is moving until stress equilibrium is obtained. When loading is removed, water is drawn back into the cartilage.

From another point of view, articular cartilage is structurally inhomogeneous and a multilayered tissue with a fiber-reinforced composite structure. This composite is composed of three structural zones: superficial, middle and deep. In each of these zones the collagen fibrils are oriented differently (FIG. 1).

Cartilage reconstruction

When the possibility of the load transfer by cartilage becomes crossed over, the severe injury and degeneracy can occur [10]. Defected articular cartilage is a main problem in orthopaedic surgery because injured cartilage has limited ability to self-aggregation because of absence of vascularization and peripheral nerves in the tissue [13,14]. Consequences of these damages are huge in term of social and economic impact [15].

Surgical intervention depends from patient symptoms, the age, the activity level, the size of damage and comprise classical arthroscopic removal of dead cells from damaged tissue as well as the most desirable biological approach of procedure utilizing the autologous transplantation of cells [15].

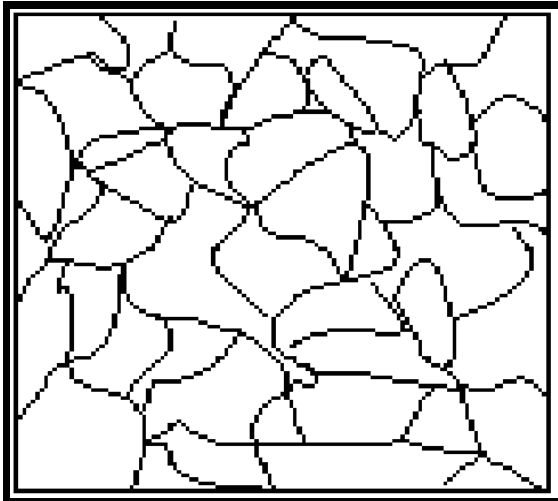
Traditional therapies to repair damaged cartilage include alloplastic and allogenic implants and more recently autologous chondrocyte transplantation. The former therapies are limited by donor tissue availability and donor site morbidity, while the latter therapy requires surgical removal of healthy cartilage and is limited by the size of the defect. As an alternative to these current therapies, efforts in tissue engineering of cartilage have led to the development of biocompatible, biodegradable scaffolds onto which cells are seeded.

Polymer materials in cartilage reconstruction

Polymer hydrogels

The polymer hydrogels are interesting materials in cartilage reconstruction. These substances consist of solid and liquid phase. Hydrophilic polymer is a solid phase, embedded in a liquid phase containing water molecules. Hydrogels are hydrophilic, three-dimensional nets which absorb large amount of water (it can even make up 95% mass) or bio-

Tradycyjne leczenie, mające na celu naprawienie uszkodzonej chrząstki obejmuje techniki alloplastyki i obcego pochodzenia implanty oraz bardziej pożądaną autologiczną transplantację chondrocytów. Ten pierwszy sposób leczenia ograniczony jest dostępnością tkanki dawcy i zachorowalnością miejsca dawcy, natomiast druga terapia wymaga chirurgicznego usunięcia zdrowej chrząstki i jest ograniczona wielkością uszkodzenia. Alternatywą dla wyżej wymienionych metod leczenia jest dążenie do rozwoju biokompatybilnych, biodegradowujących rusztozań, na których namnaża się komórki [13].



RYS. 2. Sieć hydrożelowa.
FIG. 2. Hydrogel network.

Materiały polimerowe w rekonstrukcji chrząstki

Hydrożele polimerowe

Interesującymi materiałami do zastosowań w rekonstrukcji chrząstki są hydrożele polimerowe. Substancje te składają się z fazy stałej i płynnej. Faza stała, którą są polimery hydrofilowe, stanowi rusztowanie dla fazy płynnej, którą są cząsteczki wody. Hydrożele są hydrofilnymi, trójwymiarowymi sieciami, które wchłaniają duże ilości wody (może nawet stanowić 95% masy) lub biologicznych płynów (RYS.2). Jest to cecha porównująca je do biologicznych tkanek żywych [16]. Zdolność wchłaniania płynów, bez trwałej utraty kształtu i właściwości mechanicznych, jest bardzo istotną cechą hydrożeli spotykaną również w wielu organach naturalnych takich jak np.: mięśnie, ścięgna, chrząstki, jelita. Sorpcja wody przez hydrożele spowodowana jest ich hydratacją. Brak rozpuszczalności hydrożelu wynika najczęściej z istnienia wiązań kowalencyjnych pomiędzy poszczególnymi makrocząsteczkami (hydrożele chemiczne), choć mogą to być również wiązania wodorowe lub oddziaływania elektrostatyczne (hydrożele fizyczne, pseudożele). Ponieważ woda i polimer wzajemnie się przenikają, nie można w spęcznianych hydrożelach wyróżnić fazy zdyspergowanej, w takim sensie, jak ma to miejsce w przypadku zawiesin czy emulsji [17].

Hydrożele są hydrofilowymi sieciami polimerowymi mogącymi zaabsorbować wodę w ilości tysiąckrotnie przewyższającej ich suchą masę. Mogą być stabilne chemicznie, ale także biodegradować oraz rozpadać się. Mogą one także przybierać rozmaite fizyczne formy tj.: uformowane sta-

logical liquids (FIG. 2). This feature is comparing hydrogels to biological alive tissues [16]. Absorption ability of liquid, meringues of durable loss of shape and mechanical propriety is the very essential feature of hydrogels occurring also in many natural organs such as e. g.: muscles, tendon, ligament, intestine. In hydrogels, sorption of water is due by their hydration. The lack of dissolubility of hydrogel results more often from the existence of covalent bonds between individual macromolecules (chemical hydrogels), though they can be also hydrogen bonds or electrostatic interactions (physical hydrogels, pseudogel). Because water and polymer forms interpenetrating network, it is not possible to distinguish dispersed phase, in that sense as in suspensions or emulsions [17].

Hydrogels are hydrophilic polymer nets liable to absorb water in amount multiplied by thousands as compared to dry mass. They can be chemically stable, but also biodegradable as well as breaking up. They can also form various physical shapes i.e.: formed solid shapes (contact lenses), matrices from compressed powder (tablets or oral capsules), microbeads (bioadhesion carriers), backings (for implants or tablet capsules), membranes ("path" for drug transportation), capsule for liquids (heating- or cooling-sensitive gels) [18].

Poly(vinyl alcohol) PVA

One of the hydrogels is poly(vinyl alcohol) (PVA). PVA is a synthetic resin produced by polymerisation of vinyl acetate followed by hydrolysis of the poly(vinyl acetate) polymer. The degree of polymerisation determines the molecular weight and viscosity in solution. The degree of hydrolysis reflects the extent of conversion of the poly(vinyl acetate) to the poly(vinyl alcohol) [19].

PVA hydrogel possesses a three dimensional open cell structure. The material will withstand the action of dilute acids, strong alkalis and solution of common detergents [19], but excellent solubility in water. Although PVA-hydrogel has the above advantages, its strength is rather low. The mechanical properties of PVA-hydrogel can be improved from PVA solution by the procedure of repeated freezing-thawing and form so-called cryogels.

PVA cryogel can be prepared by the process of repeated freezing-thawing and dehydration in vacuum, and its elastic modulus is close to that of natural cartilage. PVA cryogel have low elastic modulus, good biocompatibility, excellent transparency. PVA molecules exist as a continuous phase and water molecules are dispersed in the continuous phase.

They possess high compatibility to blood. They are investigated for applications as artificial cartilage as well as special intervertebral discs. They make possible the diffusion and exchange of internal liquids, they are supportive and resistant to stresses. They can be used for patients with spine defects and pain discomfort [20].

Poly(ethylene glycol) - hydrogel

Poly(ethylene glycol)(PEG) is characterized by low molecular weight compared to poly(ethylene oxide)(PEO). PEG is used as hydrophilic copolymers component. Poly(ethylene glycol) is widely used in many biomedical applications because of its set of outstanding physico-chemical and biological properties such as hydrophilicity, lack of toxicity, antigenicity and immunogenicity [21].

High molecular weight poly(ethylene oxide) possesses a long history in biomedical uses [18]. It is non-toxic, water-soluble polymer, widely and mainly used in pharmaceutical industry. PEO hydrogel found use as dressings and drug delivery systems. The copolymers of ethylene oxide and propylene oxide can be used as injectable matrices for chondrocytes transplantation [21].

łe kształty (soczewki kontaktowe), matryce ze sprasowanego proszku (tabletki lub kapsułki doustne), mikrocząstki (bioadhezyjne nośniki), pokrycia (na implanty lub powłoki na kapsułki i tabletki), membrany ("ścieżka", przez którą następuje transport leków), kapsułki dla płynów (zele wrażliwe na podgrzewanie lub chłodzenie) [18].

Poli(alkohol winylowy) PVA

Jednym z przedstawicieli hydrożeli jest poli(alkohol winylowy) (PVA) otrzymywany w wyniku hydrolizy poli(octanu winylu). Właściwości fizyczne i chemiczne poli(alkoholu winylowego) zależą w znacznym stopniu od struktury wyjściowego poli(octanu winylu) oraz stopnia i warunków hydrolizy [19].

Hydrozele PVA posiadają trójwymiarową otwartą strukturę cząsteczkową. Są odporne na działanie rozcieńczonych kwasów, mocnych zasad i roztworów powszechnych detergentów [19], doskonale zaś rozpuszczają się w wodzie. Sieciowane chemicznie (głównie aldehydem glutarowym) nie są zbyt wytrzymałe. Jedną z metod poprawy właściwości mechanicznych PVA jest ich sieciowanie fizyczne i tworzenie tzw. kriożeli (cryogels).

Kriozele z PVA przygotowuje się przez wielokrotne powtarzanie procesu zamrażania - topnienia i dehydratację w próżni. Moduł elastyczności tak przygotowanych materiałów jest bliski wartości naturalnej chrząstki. Kriozele PVA mają niski moduł elastyczności, dobrą zgodność biologiczną, doskonałą przezroczystość. W hydrożelach z PVA, cząsteczki polimerowe stanowią fazę ciągłą, a cząsteczki wody są w niej rozproszone [7].

Posiadają wysoką kompatybilność do krwi. Stosowane są w badaniach nad rozwojem sztucznych chrząstek oraz jako specjalne dyski międzykręgowe. Umożliwiają one dyfuzję i wymianę płynów wewnątrzustrojowych, są odporne na obciążenia, dobrze podtrzymują ciężar. Stosowane są u pacjentów z wadami kręgosłupa i dolegliwościami bólowymi [20].

Hydrozele na bazie poli(glikolu etylenowego) PEG

Poli(glikol etylenowy)(PEG) charakteryzuje się niższym ciężarem cząsteczkowym w porównaniu do poli(tlenku etylenu) (PEO). PEG tworzy kopolimery, w których ma charakter hydrofilowy. Jest szeroko stosowany w wielu biomedycznych aplikacjach z powodu jego stałych, wyróżniających się fizyko-chemicznych i biologicznych właściwości takich jak hydrofilowość, brak toksyczności, antygeniczność i immunogeniczność [21].

Poli(tlenek etylenu) o wysokich ciężarach cząsteczkowych posiada już dość długą historię w zastosowaniach biomedycznych [18]. Jest nietoksycznym, rozpuszczalnym w wodzie polimerem szeroko stosowanym głównie w przemyśle farmaceutycznym. Hydrożelowy PEO znalazł zastosowanie jako opatrunki i systemy dozowania leków. Kopolimery tlenku etylenu i tlenku propylenu, mogą być stosowane jako wstrzykiwalne matryce w transplantacji chondrocytów [21].

Kopolimery poli(tlenku etylenu) i poli(tlenku propylenu)

Pluronic i Poloksamer są to nazwy handlowe trójblokowych kopolimerów typu ABA zbudowanych z poli(tlenku etylenu) (PEO) oraz poli(tlenku propylenu) (PPO) o wysokich ciężarach cząsteczkowych. Są to materiały, których interakcja z wodą może być kontrolowana przez ich skład oraz temperaturę [22].

Wodne roztwory tych kopolimerów wykazują interesujący fenomen agregacji pod wpływem temperatury, jako rezultat hydrofobowej natury bloków PPO. Przy niskiej temperaturze i stężeniu kopolimery blokowe na bazie PEO i PPO występują w roztworze w postaci rozpuszczonych monomerów. Mogą one jednak pod wpływem zwiększonej temperatury i ich stężenia organizować się w micelle zbudowa-

Copolymers of poly(ethylene oxide) and poly(propylene oxide)

Pluronic and Poloksamer are trade names of three block copolymers of ABA type. They are composed of poly(ethylene oxide)(PEG) and poly(propylene oxide)(PPO) of high molecular weight. The pluronics-water interaction can be controlled by their composition and temperature [22].

Water solutions of these copolymers show the interesting phenomenon of aggregation upon temperature change, as result of hydrophobic nature of PPO blocks. At low temperature and concentration, block copolymers based on PEO and PPO forms solutions of dissolved monomers. However, under increased temperature and concentration they can get organized in micells composed from copolymeric blocks.

The solutions of copolymers possess very good thermogelation and bioadhesion proprieties and are potentially good materials for use in medical and dental applications, e.g: as adhesive lining, or injectable drug carriers for mucous membrane surface [22].

The gelation time and their properties can depend from molecular weight, functional groups and degree of cross-linking during their synthesis. The kinetics of gelation can be controlled by monomers concentration, monomer type, concentration and type of initiator, pH and temperature. Some forms are hard and significantly swelled water and stable by longer time [22].

The three block copolymers PEO-PPO-PEO are widely used in different fields of industry such as: biotechnology or pharmaceutical industry due to their unique superficial proprieties, low toxicity and minimum immunological host response [23].

Bioresorbable polymers

The tissue engineering methods are based mainly on cells and growth factors manipulation as well as usage of different substrata being scaffold for new tissue formation or these methods are used for grafting of remodeled tissue [11].

Tissue cartilage can also be produced using tissue engineering approach, but ideal scaffold for cartilage has not been identified yet. Such scaffolds can be produced from biodegradable elastomeric polyurethanes, which were evidenced as materials of high cell and tissue compatibility [16]. The biodegradable porous polyurethane scaffolds are characterized by high stimulation of seeded cells, their growth and biosynthetic activity of joint chondrocytes and the maintenance the varied phenotypes. This is due to profitable mechanical proprieties, durability, elasticity, and the controlled surface hydrophobicity of polyurethane scaffolds. In addition, the biodegradable polyurethane shows the relatively low in vitro degradation rate, which follows the low rate of changes within chondral tissue [16]. Current research shows [16] that three-dimensional scaffolds prepared from linear, biodegradable polyurethanes can be used as chondrocytes carrier, however this is not an ideal scaffold.

The most frequently used biodegradable and resorbable synthetic polymers are poly(glycolic acid) (PGA), poly(lactic acid) (PLLA), their copolymers, such as poly(D,L-lactic-co-glycolic acid) (PLGA), and naturally derived biodegradable polymers such as collagen. Mechanical proprieties of these polymers, such as their compression properties are similar to normal beef cartilage. PLLA is more water-repellent than PGA and this material is less crystalline as well as more slowly degrades. However, similarly to cartilage which is glassy, it is characterized by high crystallinity [16].

Hyaluronic acid (hyaluronan, HA) was immobilized onto the surface of macroporous biodegradable poly(D,L-lactic-co-glycolic acid) [PLGA] scaffolds to enhance the attach-

ne z bloków kopolimerowych.

Roztwory kopolimerów posiadają bardzo dobre właściwości termożelujące i bioadhezyjne i są potencjalnie dobrymi materiałami w zastosowaniach medycznych i dentystrycznych, np.: jako tkanka adhezyjna, czy wstrzykiwany nośnik leków do powierzchni śluzówki [22].

Czas żelowania i właściwości żeli mogą zależeć od ciężaru cząsteczkowego, grup funkcyjnych i stopnia usieciowania podczas ich syntezy. Kinetyka żelowania może być kontrolowana przez stężenie monomerów, typy monomerów, koncentrację i typy inicjatorów, pH i temperaturę. Niektóre formy są twarde i silnie spęcznione w obecności wody oraz stabilne przez dłuższy czas [22].

Trójblokowe kopolimery PEO-PPO-PEO są szeroko stosowane w różnych dziedzinach przemysłu takich jak np. biotechnologiczny czy farmaceutyczny z powodu ich unikalnych właściwości powierzchniowych, niskiej toksyczności i minimalnej odpowiedzi immunologicznej organizmu [22].

Polimery bioresorbowalne

Metody inżynierii tkankowej opierają się głównie na manipulacji komórkami, czynnikami wzrostowymi oraz podłożami będącymi rusztowaniem dla nowopowstającej tkanki lub sposobem na ich wszczepienie w miejsce odtwarzanej tkanki [11].

Tkanka chrzęstna może być również otrzymywana przy zastosowaniu technik inżynierii tkankowej, ale idealne rusztowanie dla chrząstki nie zostało jeszcze zidentyfikowane. Potencjalnie, takie rusztowania można produkować z biodegradowalnych elastomerowych poliuretanów, których kompatybilność z różnymi tkankami i komórkami szeroko udokumentowano [16]. Biodegradowane porowate rusztowania poliuretanowe charakteryzują się wysoką stymulacją osadzania się komórek na podłożu, ich wzrostu i biosyntetycznej aktywności stawowych chondrocytów i utrzymaniem różnorodnych fenotypów. Jest to spowodowane korzystnymi właściwościami mechanicznymi, trwałością, elastycznością, i skontrolowaną hydrofobowością powierzchni poliuretanowego rusztowania. W dodatku, biodegradowalny poliuretan wykazuje stosunkowo niskie tempo degradacji in vitro, które może być zgodne z niskim tempem zmian tkanki chrzęstnej [16].

Obecne badania dowodzą, że trójwymiarowe, porowate rusztowania przygotowane z liniowych, biodegradowalnych poliuretanów mogą mieć zastosowanie jako nośnik w chrząstkowej inżynierii tkankowej, chociaż nie jest to idealne rusztowanie [16].

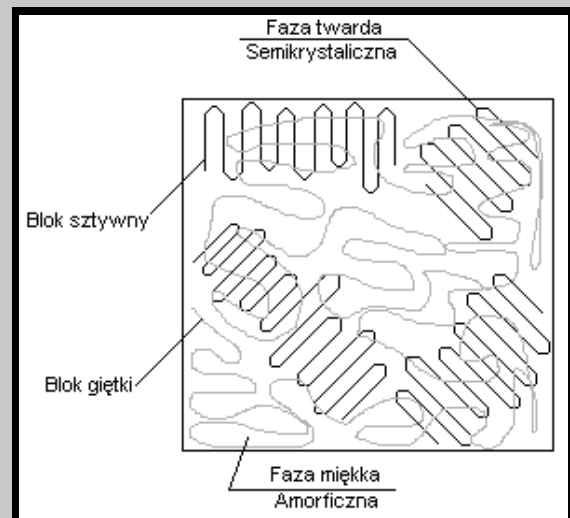
Wiele aktualnych badań skupia się na współdziałaniu chondrocytów z biodegradowającymi i resorbowanymi polimerami, takimi jak poli(kwas glikolowy) (PGA), poli(L-kwas mlekowy) (PLLA) i ich kopolimery, np. poli(D,L-kwas mlekowy-co-kwas glikolowy) (PLGA). Mechaniczne właściwości tych polimerów, takie jak zdolność do ściskania są podobne do normalnej wołowej chrząstki. PLLA jest bardziej hydrofobowy niż PGA i materiał ten jest mniej krystaliczny oraz wolniej degraduje. Jednak podobnie do chrząstki, która jest szklista, charakteryzuje się wysoką krystalicznością [23].

Z doniesień literaturowych wynika, że kwas hialuronowy (HA) może być immobilizowany na powierzchni makroporów rusztowania PLGA. Unieruchomienie HA stwarza nie tylko optymalne środowisko dla wzrostu chondrocytów, ale też zapobiega odróżnicowaniu chondrocytów [24].

Opisano również charakterystykę materiałów, w których zastosowano mikrosfery PLGA. Charakterystyki chrzęstnopodobnej tkanki na bazie układu mikrosfery PLGA-chondrocyt in vitro wykazują właściwości bardzo zbliżone do naturalnej tkanki i mogą znaleźć zastosowanie w inżynierii

ment, proliferation, and differentiation of chondrocytes for cartilage tissue engineering [24].

Application of PLGA microspheres was also described. The characteristics of cartilage-like tissue being a result of PLG-microspheres-chondrocyte arrangement showed to be very similar in vitro to properties of natural tissue and they can find applications in tissue engineering for different types of tissues [25].



RYS. 3. Schemat budowy fazowej kopolimeru blokowego o właściwościach elastotermoplastycznych.

FIG. 3. The schematic structure of block copolymer with properties of thermoplastic elastomer.

Thermoplastic elastomers

Thermoplastic elastomers (TPE) are an interesting group of materials with unique properties. This name defines the polymers of specific properties being a consequence of the lack of miscibility between segments constituting hard phase and soft phase. The hard phase is responsible for good material properties like high mechanical strength and influences the processing conditions. The soft phase is responsible for elasticity and ability to large strains characteristic for elastomers [9].

The elastic properties and simultaneously thermoplastic character of TPE result from their molecular and submolecular structure, including morphology [26]. Due to the possibility of control the hard and soft phase concentration on the synthesis stage, it is possible to produce TPE changing in their properties from hard thermoplastics to rubber-like materials [9].

The characteristic feature of TPE copolymers is the ability of hard blocks to create the so-called "physical crosslinks" being a result of different intermolecular interactions [27, 28]. The scheme of phase structure of block copolymer with crystallizing hard segments is presented in FIG.3. The three block copolymers have linear or star (radial) structure. As the component of elastothermoplastic systems, grafted copolymers can be used. Multiblock copolymers can have linear or random structure.

Depending from the chemical nature of blocks, two amorphous phases, amorphous phase and crystalline (semicrystalline) or amorphous and pseudocrystalline phases can be present [29]. Hard blocks are crystallisable (PBT) or glassy (PS). Soft blocks impart to polymer an elastic character and are often amorphous [30].

tkankowej do innych typów tkanek [25].

Elastomery termoplastyczne

Interesującą grupą materiałów o ciekawych właściwościach są elastomery termoplastyczne (TPE). Nazwą tą określa się polimery o specyficznych właściwościach wynikających z braku współmieszalności pomiędzy segmentami budującymi fazę sztywną i fazę giętką. Faza sztywna nadaje materiałowi dużą wytrzymałość mechaniczną i wpływa na jego warunki przetwórcze, faza giętka natomiast wpływa na elastyczność i zdolność do dużych odkształceń względnych charakterystycznych dla elastomerów [9].

Właściwości elastyczne i jednocześnie termoplastyczne TPE wynikają z ich budowy molekularnej i specyficznej struktury nadmolekularnej, w tym morfologicznej [26]. Dzięki możliwościom regulacji udziału fazy sztywnej i giętkiej na etapie syntezy, polimery TPE można otrzymywać o właściwościach od sztywnych termoplastów do materiałów kauzuko-podobnych [9].

Charakterystyczną cechą budowy kopolimerów jest zdolność do tworzenia przez bloki sztywne, w wyniku różnego rodzaju oddziaływań międzycząsteczkowych, tzw. "fizycznych węzłów sieci" [27, 28]. Schemat budowy fazowej kopolimeru blokowego o zdolnościach do krystalizacji segmentów sztywnych przedstawia na RYS. 3. Kopolimery triblokowe mają budowę liniową lub gwiazdzistą (radialną). Jako składniki układów elastotermoplastycznych stosowane są często kopolimery szczepione. Kopolimery multiblokowe mogą mieć również budowę liniową lub rozgałęzioną.

W zależności od chemicznej natury bloków, w strukturze elastomerów blokowych mogą występować dwie fazy amorficzne, faza amorficzna i krystaliczna (semikrystaliczna) lub amorficzna i pseudokrystaliczna [29]. Bloki sztywne są zdolne do krystalizacji (PBT) lub są szkliste (PS). Natomiast bloki giętkie nadają polimerowi charakter elastyczny i są często bezpostaciowe (amorficzne) [30].

Jako segmenty giętkie, najczęściej stosuje się alifatyczne: polieter, poliester, poliwęglany, oligomery dimeryzowanych kwasów tłuszczowych, poliolefiny i polioleny. Segmentami twardymi są najczęściej bloki aromatycznych poliestrów (PBT), polistyrenowe (PS), poliuretanowe (PU), poliamidowe (PA), itp. [30, 31].

Medyczne poliuretany

Zastosowanie materiałów polimerowych do rekonstrukcji i zastępowania tkanek miękkich przyciąga znaczną uwagę spowodowaną szeroką rozpiętością zmian struktury i budowy w polimerach takich jak poli(tetrafluoroetylen), multiblokowe poliuretany lub poli(siloksany). Syntetyczne polimery stanowią najobszerniejszą i najbardziej zróżnicowaną klasę dostępnych biomateriałów. Wiele czynników przemawia za stosowaniem ich w medycynie.

Najstarszymi opisanymi przedstawicielami TPE są multiblokowe poliuretany, które znalazły szereg zastosowań w medycynie. Otrzymuje się je w wyniku prostej reakcji poliaddycji. Są materiałami o doskonałej zgodności do tkanek i krwi. Charakteryzują się dobrą elastycznością, trwałością i wytrzymałością zmęczeniową. Nadają się na implanty, które mogą przebywać w ciele przez kilka lat [9].

Multiblokowe poli(alifatyczno/aromatyczne-estry) (PED)

Kopolimery PED są elastomerami termoplastycznymi, w których skład wchodzi segment sztywny zbudowany z PBT oraz segment giętki tworzony przez dimeryzowany kwas tłuszczowy (DFA), jakim jest kwas dilinoleinowy [8]. Segmenty te są ułożone naprzemiennie tak jak ilustruje to RYS. 4.

Poliestry te są "fizycznie usieciowane" i mogą być projektowane "na miarę" dzięki możliwości zmiany zawartości segmentów giętkich i sztywnych (od 26 do 74 % wag.) pro-

The most often used components of soft segments are aliphatic: polyethers, polyesters, polycarbonates, oligomers of dimerized fatty acids, polyolefines and polydienes. The most often used components of hard segments are aromatic polyesters (PBT), polystyrene (PS), polyurethane (PU), polyamide (PA), etc. [30, 31].

Medical polyurethanes

The use of polymeric materials for soft tissues reconstruction and repair attracts considerable attention because of wide range of structure and properties within such polymers as poly(tetrafluoroethylene), multiblock polyurethanes or poly(siloxanes). Synthetic polymers constitute the most extensive and diverse class of accessible biomaterials. Many factors are arguing for their usage in medicine.

The most well described representatives of TPE are multiblock polyurethanes, which already found wide medical applications. Polyurethane TPEs are prepared by polyaddition reaction. They are materials of perfect compatibility to tissues and blood. They are characterized by good elasticity, durability and endurance fatigue. They are suitable for implants which can be stable in body for several years [9].

Multiblock poly(aliphatic/aromatic-esters)(PED)

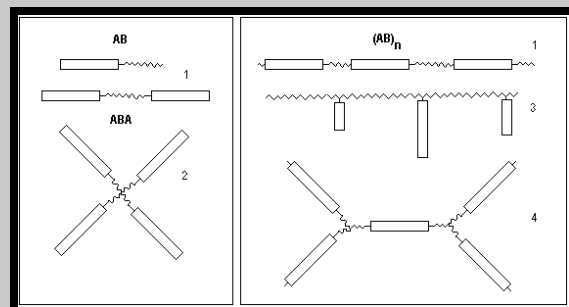
PED copolymers are thermoplastic elastomers composed from hard segments of PBT and soft segment created by dimerized fatty acid DFA, namely dilinoleic acid [8]. These segments are randomly arranged as shown in FIG.4.

These polyesters are "physically crosslinked" and they can be "tailor-made" within the wide compositional range (from 26% to 74 wt % of hard segments) leading to materials from semi-hard plastics to rubber-like materials (74 wt % of soft segment).

In the solid state, PED copolymers are composed of two phases: crystalline and amorphous. Hard segments constitute a (semi)crystalline phase. Soft segments are exclusively amorphous areas responsible for elastic properties.

Poly(aliphatic/aromatic-esters) are synthesised in two-stage process of transesterification and polycondensation from the melt [8, 9, 32].

PED belong to thermoplastic polyester elastomers of good thermal resistance because of the use of DFA and they are hydrophobic. The newest investigations show that they are biocompatible to living tissues, and appropriately modified they also show bioactivity [9].



RYS. 4. Schemat budowy kopolimerów di-(AB), tri-(ABA) i multiblokowych (AB)_n;

1 - makrocząsteczki liniowe, 2 - gwiazdziste, 3 - szczepione i 4 - rozgałęzione

FIG. 4. Schematic structure of di-(AB), tri-(ABA) and multiblock (AB)_n copolymers

1 - linear, 2 - star-shape, 3 - grafted, 4 - branched macromolecules.

wadząc do otrzymywania materiałów od półsztywnych do kauczuko-podobnych (74% wag. segmentu giętkiego).

W stanie stałym kopolimery PED zbudowane są z dwu faz: krystalicznej i amorficznej. Segmenty sztywne są zbudowane przede wszystkim z fazy semikrystalicznej. Giętkie segmenty są wyłącznie obszarami amorficznymi odpowiedzialnymi za właściwości elastyczne.

Poli(alifatyczno/aromatyczne - estry) otrzymuje się na drodze dwuetapowego procesu transestryfikacji i polikondensacji w fazie stopionej [8, 9, 32].

PED należą do termoplastycznych elastomerów poliestrowych o wysokiej odporności termicznej dzięki zastosowaniu DFA i są hydrofobowe. Najnowsze badania wykazały, że są to materiały biogodne z żywymi tkankami, a odpowiednio modyfikowane wykazują również bioaktywność [9].

Podsumowanie

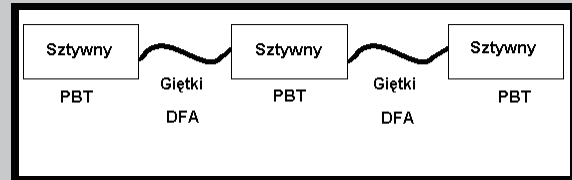
Stosowane obecnie metody rekonstrukcji tkanek, oparte głównie na przeszczepianiu dojrzałych komórek w procesie rekonstrukcji chrząstki stawowej, wymagające stosowania odróżnicowania i następnie ponownego różnicowania komórek, wiążą się z wieloma ograniczeniami i nie zapewniają zawsze idealnej odbudowy naturalnej tkanki.

Mechaniczne właściwości hydrożeli są generalnie słabe. W kilku pracach porównywano hydrożele do tkanek biologicznych i określano parametry krytyczne dla modyfikacji właściwości mechanicznych. Ciekawą grupą materiałów wykorzystywaną w biomedycznych zastosowaniach są elastomery. Ich zaletą jest możliwość projektowania właściwości już na etapie syntezy.

Jak dotąd nie znaleziono materiału, który mógłby w pełni zastąpić chrząstkę stawową. Problem stanowi również przyczepność tych materiałów. Przyczepność materiału do kości i tkanek chrząstki będzie przełomową kwestią i daleko idące badania odkrywające architektoniczny efekt modyfikacji powierzchni na adhezję komórek i integrację z żywą tkanką mogą się stać przełomowe. Naturalna tkanka chrzęstna jest trójwarstwowa dlatego kolejne badania powinny iść w kierunku utworzenia sztucznej chrząstki o takiej budowie.

Piśmiennictwo

- [1] Buckwalter J. A., Lohmander S. Current review: operative treatment of osteoarthritis. *J Bone Joint Surg*; 74 - A 9 (1994) 1405 - 18.
- [2] Corkhill P. H., Trevett A. S., Tighe B. J. The potential of hydrogels as synthetic articular cartilage. *Proc. Inst. Mech. Engrs* 204 (1990) 147 - 55.
- [3] Gupta P., Vermani K., Garg S., Hydrogels: from controlled release to pH - responsive drug delivery. *DDT* 10 (2002) 569 - 578
- [4] Hoffman A. S. Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*; 43 (2002) 3 - 12.
- [5] Stammen J. A., Williams S., Ku D. N., Guldberg R. E. Mechanical properties of a novel PVA hydrogel in shear and unconfined compression. *Biomaterials* 22 (2001) 799 - 806.
- [6] Pluta J., Karolewicz B. Hydrożele: właściwości i zastosowanie w technologii postaci leku. *Charakterystyka hydrożeli. Polimery w medycynie* 2 (2004) 3 - 16
- [7] Zheng - Qin G., Jin - Mei X., Xiang - Hong Z. The development of artificial articular cartilage - PVA - hydrogel. *Biomed. Mater. Engng* 8 (1998) 75 - 81.
- [8] El Fray M. Wpływ budowy segmentów giętkich na wybrane właściwości segmentowych kopolimerów blokowych, *Praca Doktorska, Szczecin* (1996)
- [9] El Fray M. Nanostructured elastomeric biomaterials for soft tissue reconstruction. *Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa* (2003) 1-144
- [10] Mow V. C., Ratcliffe A. Structure and function of articular cartilage and meniscus. In Mow V. C., Hayes W. C., eds. *Basic orthopaedic biomechanics*. Philadelphia: Lippincott-Raven, (1997) 113-177



RYS. 5. Schemat budowy kopolimerów PED.

FIG. 5. Schematic structure of PED copolymers.

Conclusions

Currently used tissues reconstruction methods, utilizing mainly the surgery of mature cells in process of cartilage reconstruction, demanding the usage of dedifferentiation and then renewed differentiation of cells, can meet many limitations and does not assure the always ideal reconstruction of natural tissue.

The mechanical properties of hydrogels are generally weak. Their properties were compared to biological tissues and critical parameters for modification of mechanical properties were defined. Thermoplastic elastomers are interesting group of materials used in biomedical application. The possibility to "tailor-made" their properties at the synthesis stage is their great advantage.

Material which could fully replace damaged cartilage was not found so far. Another problem is associated with material's adhesion to bone and cartilage. It is believed that investigation of the architecture of modified surface at cell adhesion and integration with living tissue will play an important role. The natural chondral tissue is composed of three layers therefore the future investigations should go into direction of layered composites.

References

- [11] Mercier N. R., Costantino H. R., Tracy M. A., Bonassar L. J. Poly(lactide - co - glycolide) microspheres as a moldable scaffold for cartilage tissue engineering *Biomaterials* 26 (2005) 1945 - 52.
- [12] Miyata S., Furukawa K. S., Ushida T., Nitta Y., Tateishi T. Static and dynamic mechanical properties of extracellular matrix synthesized by cultured chondrocytes. *Materials Science and Engineering* 24 (2004) 425 - 29.
- [13] Broom N. D., Oloyede A. The importance of physicochemical swelling in cartilage illustrated with a model hydrogel system. *Biomaterials* 19 (1998) 1179 - 88.
- [14] Bryant S. J., Anseth K. S. The effects of scaffold thickness on tissue engineered cartilage in photocrosslinked poly(ethylene oxide) hydrogels. *Biomaterials* 22 (2001) 619 - 626.
- [15] Sato T., Chen G., Ushida T., Ishii T., Ochiai N., Tateishi T. Tissue - engineered cartilage by in vivo culturing of chondrocytes in PLGA - collagen hybrid sponge. *Materials Science and Engineering* 17 (2001) 83 - 89.
- [16] Grad S., Kupsik L., Gorna K., Gogolewski S., Alini M. The use of biodegradable polyurethane scaffolds for cartilage tissue engineering: Potential and limitations. *Biomaterials* 24(2003) 5163 - 71
- [17] Rosiak J. M., Czechowska-Biskup R., Filipczak K., Henke A., Kadłubowski S., Kozicki M., Ulański P. Radiacyjna inżynieria biomedyczna. 47 (2004) Z. 1
- [18] Savas H., Guven O. Gelation, swelling and water vapor permeability behavior of radiation synthesized poly(ethylene oxide) hydrogels. *Radiation Physics and Chemistry* 64 (2002) 35 - 40.

- [20] Hassan C. M., Ward J. H., Peppas N. A.: Modeling of crystal dissolution of poly(vinyl alcohol) gels produced by freezing/thawing processes. *Polymer* 41 (2000) 6729 - 29
- [21] Mincheva R., Manolova N., Sabov R., Kjurkchiev G., Rashkov I. Hydrogels from chitosan crosslinked with poly(ethylene glycol) diacid as bone regeneration materials. *e-Polymers* 058 (2004)
- [22] Krakovský, Ilavský M., Posil H., Pletli J. Structure of pluronics - based networks. Department of Macromolecular Physics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, V Holešovičkách 2, 180 00 Praha 8, Czech Republic
- [23] Sato T., Chen G., Ushida T., Ishii T., Ochiai N., Tateishi T., Tanaka J.: Evaluation of PLLA - collagen hybrid sponge as scaffold for cartilage tissue engineering. *Materials Science and Engineering* 24 (2004) 365 - 372
- [24] Yoo H. S., Lee E. A., Yoon J. J., Park T. G. Hyaluronic acid modified biodegradable scaffolds for cartilage tissue engineering *Biomaterials* 26 (2005) 1925 - 33.
- [25] Mercier N. R., Costantino H. R., Tracy M. A., Bonassar L. J. Poly(lactide - co - glycolide) microspheres as a moldable scaffold for cartilage tissue engineering *Biomaterials* 26 (2005) 1945 - 52.

- [26] Słonecki J. *Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej* 479 (1992) 9 - 15
- [27] Pietkiewicz D. Synteza i właściwości ciekłokrystalicznych elastomerów eterowo- estrowych, *Praca Doktorska, Szczecin* 1999
- [28] Roślaniec Z., Pękala S. *Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej* 443 (1991) 17, 51
- [29] Roślaniec Z. *Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej* 503 (1993) 39-47
- [30] El Fray M., Słonecki J., Broza G. Melt-crystallized segmented aromatic-aliphatic copoly-(ester-ester)s based on poly(butylene-terephthale) and a dimerized fatty acid *Polimery* 42 (1) (1997) 35-39
- [31] Szymczak A. Synteza i właściwości jonomerowych elastomerów eterowo- estrowych; *Praca Doktorska, Szczecin* 1999
- [32] Prowans P., El Fray M., Słonecki J. Biocompatibility studies of new multiblock poly(ester - ester)s composed of poly(butylene terephthalate) and dimerized fatty acid. *Biomaterials* 23 (2002) 2973-2978

OCENA PARAMETRÓW KINEMATYCZNYCH CHODU I EFEKTÓW FIZJOTERAPII PACJENTA PO REKONSTRUKCJI ZERWANEGO ŚCIĘGNA ACHILLESA NIĆMI WĘGLOWYMI NA PODSTAWIE TRÓJWYMIAROWEJ ANALIZY RUCHU

W. CHWAŁA*, T. RUCHLEWICZ*, E. STASZKÓW**,
R. WALASZEK***, S. BŁĄŻEWICZ****

*ZAKŁAD BIOMECHANIKI

AWF, KRAKÓW

**SZPITAL IM. G. NARUTOWICZA, KRAKÓW

***ZAKŁAD ODNOWY BIOLOGICZNEJ

AWF, KRAKÓW

****AGH, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI

KRAKÓW

E-MAIL: BLAZEW@UCI.AGH.EDU.PL

Streszczenie

Mimo stosowania wielu materiałów pochodzenia naturalnego i syntetycznego w rekonstrukcji ścięgna, żaden ze sposobów leczenia nie prowadzi do pełnego odtworzenia jego funkcji. Celem badania była ocena wybranych parametrów lokomocyjnych i efektów fizjoterapeutycznych pacjenta po rekonstrukcji uszkodzonego ścięgna Achillesa za pomocą nici węglowych. Pacjent po rekonstrukcji zerwanego ścięgna Achillesa nićmi węglowymi. Przeprowadzono analizę trójwymiarową stosując system Vicon 250. Badania zostały wykonane bezpośrednio po usunięciu opatrunku gipsowego i w okresie po intensywnej fizjoterapii. Analizowano zmiany kątowe głównych stawów kończyn dolnych. Parametry normalizowano względem pojedynczego cyklu krokowego i odnoszono do fizjologicznych parametrów fizjologicznego chodu osób zdrowych. Obserwowano znaczącą dysfunkcję układu kostno-mięśniowego w okresie bezpośrednio po usunięciu opatrunku i wyraźną poprawę lokomocji po in-

ASSESSMENT OF KINEMATICS PARAMETERS OF LOCOMOTION AND PHYSIOTHERAPIC EFFECTS IN SUBJECT AFTER RECONSTRUCTION OF RUPTURED ACHILLES TENDON WITH CARBON SUTURES BASED ON THREE DIMENSIONAL-MOTION ANALYSIS

W. CHWAŁA*, T. RUCHLEWICZ*, E. STASZKÓW**,
R. WALASZEK***, S. BŁĄŻEWICZ****

*BIOMECHANICS DEPARTMENT, ACADEMY OF PHYSICAL EDUCATION, CRACOW, POLAND

**G. NARUTOWICZ MUNICIPAL HOSPITAL, CRACOW, POLAND

***DEPARTMENT OF BIOLOGICAL RENOVATION, ACADEMY OF PHYSICAL EDUCATION, CRACOW, POLAND

****AGH-UST, FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS CRACOW, POLAND

E-MAIL: BLAZEW@UCI.AGH.EDU.PL

Abstract

Despite the variety of natural and synthetic materials used in tendon reconstruction, no treatment restores its functions to normal conditions. The purpose of this study was to assess selected locomotion parameters and physiotherapy effects of patient following reconstruction of injured Achilles tendon with carbon prosthesis. A patient after reconstruction of ruptured Achilles tendon with the use of carbon - based surgical sutures. The three-dimensional analysis was carried out in a patient using Vicon 250 system. Examinations were performed directly after removing a plaster dressing and later after a period of intensive physiotherapy. Angular changes of main lower limbs joints were analyzed. All this was normalised per gait cycle and showed at the background of physiological gait parameters in healthy people. Significant dysfunction of musculoskeletal system was observed in a