

- [1] Moszner N., Salz U.: New developments of polymeric dental composites. *Prog. Polym. Sci.*, 26, 2001, 535-576.
- [2] Atai M., Nekoomanesh M., Hashemi S. A., Amani S.: Physical and mechanical properties of an experimental dental composite based on a new polymer. *Dental Materials*, 20, 2004, 663-668.
- [3] Asmussen E., Peutzfeldt A.: Influence of UEDMA, Bis-GMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater*, 14, 1998, 51-56.
- [4] Halvorson R., H., Erickson R.L., Davidson C.L.: The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite. *Dental Materials*, 19, 2003, 327-333.
- [5] Hajji L., Santerre P.: Effect of filler content on the profile of released biodegradation products in micro-filled Bis-GMA/TEGDMA dental composite resins. *Biomaterials*, 20, 1999, 1897-1908.
- [6] Debnath S., Ranade R., Wunder S.L., McCool J., Boberick K., Baran G.: Interface effects on mechanical properties of particle-reinforced composites. *Dental Materials*, 20, 2004, 677-686.
- [7] Park C., Robertson R.E.: Mechanical properties of resin composites with filler particles aligned by an electric field. *Dent Mater*, 14, 1998, 385-393.
- [8] St-Georges A.J., Swift J.E., Thompson J.Y., Heymann H.O.: Irradiance effects on the mechanical properties of universal hybrid and flowable hybrid resin composites. *Dental Materials*, 19, 2003, 406-413.

- [9] Skrtic D., Antonucci J.M., Eanes E.D., Eidelman N.: Dental composites based on hybrid and surface-modified amorphous calcium phosphates. *Biomaterials*, 25, 2004, 1141-1150.
- [10] Tagtekin D.A., Yarikoglu F.C., Bozkurt F.O., Kologlu B., Sur H.: Selected characteristics of an Ormocer and a conventional Hybrid resin composite. *Dental Materials*, 20, 2004, 487-497.
- [11] Skrtic D., Antonucci J.M.: Effect of bifunctional comonomers on mechanical strength and water sorption of amorphous calcium phosphate and silanized glass-filled Bis-GMA-based composites. *Biomaterials*, 24, 2003, 2881-2888.
- [12] Musanje L., Ferracane J.L.: Effects of resin formulation and nanofiller surface treatment on the properties of experimental hybrid resin composite. *Biomaterials*, 25, 2002, 4065-4071.
- [13] Luo J., Seghi R., Lannutti J.: Effect of silane coupling agents on the wear resistance of polymer-nanoporous silice gel dental composites. *Materials Science & Engineering C5*, 1997, 15-22.
- [14] Wang W., DiBenedetto A.T., Goldberg A.J.: Abrasive wear testing of dental restorative materials. *Wear*, 219, 1998, 213-219.
- [15] Condon J.R., Ferracane J.L.: Evaluation of composite wear with a new multi-mode oral wear simulator. *Dent Mater*, 12, 1996, 218-226.

WPŁYW PROCESU PEŁ- ZANIA W WARUNKACH IN VITRO NA CZAS ŻYCIA POLI(LAKTYDO-KO- GLIKOLIDU) I JEGO KOMPOZYTÓW

JAN CHŁOPEK*, PATRYCJA ROSÓŁ*, WACŁAW KRZANOWSKI**,
KATARZYNA MIGACZ*

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

**KATEDRA APARATURY PRZEMYSŁOWEJ, INSTYTUT APARATURY
PRZEMYSŁOWEJ I ENERGETYKI, WYDZIAŁ MECHANICZNY, POLITECH-
NIKA KRAKOWSKA,

AL. JANA PAWŁA II 37, 31 - 864 KRAKÓW

[*Inżynieria Biomateriałów*, 38-43, (2004), 175-178]

Wstęp

Postęp cywilizacyjny i związane z nim wydłużenie średniego czasu życia człowieka powoduje, że implanty muszą charakteryzować się podwyższoną trwałością w środowisku biologicznym. Dodatkowo powinny spełniać funkcję regenerującą dla otaczających tkanek, do których konieczne jest dopasowanie ich budowy i właściwości. Odtworzenie tych struktur możliwe jest przez materiały kompozytowe. Szczególnie atrakcyjne ze względu na możliwość konstrukcji materiałów o zróżnicowanej budowie i właściwościach są kompozyty o osnowach polimerowych. Ich zróżnicowanie wynika zarówno z rodzaju osnowy, gdzie można stosować polimery biostabilne i resorbowalne, jak i rodzaju oraz sposobu rozmieszczenia faz modyfikujących. Dodatki w postaci włókien lub cząstek mogą wpływać na właściwo-

THE EFFECT OF 'IN VITRO' CREEP ON LIFETIME OF POLY(LACTIDO-CO- GLYCOLIDE) AND ITS COMPOSITES

JAN CHŁOPEK*, PATRYCJA ROSÓŁ*, WACŁAW KRZANOWSKI**,
KATARZYNA MIGACZ*

*DEPARTMENT OF BIOMATERIALS,
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS,
AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY,
AL. MICKIEWICZA 30, 30 - 059 KRAKÓW

**INSTITUTE OF INDUSTRIAL APPARATUS AND POWER ENGINEERING,
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING,
CRACOW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
AL. JANA PAWŁA II 37, 31 - 864 KRAKÓW

[*Engineering of Biomaterials*, 38-43, (2004), 175-178]

Introduction

The progress of civilization and related to it extension of average human lifetime requires that medical implants have to show increased durability in biological environment. Additionally, they should fulfill regenerating function for surrounding tissues, with which they have to be compatible in terms of structures and properties. Reconstruction of such structures is feasible using composite materials. Seen the possibility of formation of materials with variable structures and properties, composites with polymer matrices are particularly attractive in these applications. Their variety results not only from the nature of matrices, where both biostable and biosorbable polymers can be applied, but also from the types and ways of spatial distribution of modifying phases. The additives in form of fibres or particles can affect both mechanical properties of implants and their biological be-

ści mechaniczne implantów, a także ich zachowanie biologiczne. Ponadto istnieje możliwość otrzymania implantów o właściwościach mechanicznych zmieniających się w sposób kontrolowany w czasie [1, 2, 3].

Większość danych cytowanych w literaturze dotyczy głównie właściwości mechanicznych określonych w próbach statycznych [4, 5]. Nie daje to pełnego obrazu zachowania implantu w warunkach rzeczywistych, gdzie poddane są one jednoczesnemu działaniu naprężeń mechanicznych i agresywnego środowiska płynów ustrojowych. Jest to szczególnie istotne w przypadku kompozytów polimerowych, które dość znacznie zmieniają swoje właściwości na skutek występowania m.in. zjawiska pęcznienia. Ponadto płyny ustrojowe mogą ingerować w głąb materiałów kompozytowych zmieniając stan granic międzyfazowych, co ma swoje odzwierciedlenie w pogorszeniu ich właściwości mechanicznych [6, 7].

Celem pracy była analiza właściwości mechanicznych bioresorbowalnego kopolimeru poli(laktydo-ko-glikolidu) (PLGA) oraz jego kompozytów z włóknami węglowymi (PLGA/CF) oraz cząstkami nano-hydroksyapatytu (PLGA/HA). Materiały poddano stałym obciążeniom mechanicznym (pęcznieniu) w sztucznym środowisku biologicznym, a na podstawie uzyskanych wyników obliczono ich czasy życia.

Materiały i metody

Badania przeprowadzono na kształtkach w formie wiosełek otrzymanych metodą wtrysku w temperaturze 345°C wykonanych z PLGA (PLA:PGA - 84:16, Mn=92 000), wytworzonego w Centrum Chemii Polimerów PAN w Zabrzu [8]. Do wytworzenia kompozytów o 15% zawartości napelniaczy użyto: włókien węglowych krótkich FT 300 Torayca ($d=1.76 \text{ g/cm}^3$, $s_r=3530 \text{ MPa}$, $E=230 \text{ GPa}$) oraz cząstek hydroksyapatytu $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ pochodzenia naturalnego (z kości wieprzowej) o nanocząstkach ($d=3.16 \text{ g/cm}^3$, $S_w=71.4 \text{ m}^3/\text{g}$) [9]. Do symulacji środowiska biologicznego użyto płynu Ringera produkcji Baxter Terpol Sp. z o.o. o następującym składzie: NaCl - 8.60 g/dm^3 ; KCl - 0.30 g/dm^3 ; CaCl_2 - 0.48 g/dm^3 .

Pomiary właściwości mechanicznych przeprowadzono za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Zwick 1435. Pęcznienie w warunkach in vitro badano wg normy PN-83/C-89041.

Omówienie wyników

TABELA 1 zawiera wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie oraz wartości modułów Younga dla czystego PLGA i jego kompozytów. Z porównania tych wartości wynika, że wprowadzenie włókien węglowych powoduje około 30% wzrost wytrzymałości na rozciąganie w stosunku do czystego poli(laktydo-ko-glikolidu). Obecność cząstek hydroksyapatytu obniża tę wartość o około 50%, co wynika z kruchej natury takich kompozytów. Natomiast w przypadku modułów Younga oba dodatki powodują wzrost sztywności.

Próby pęcznienia przeprowadzono w warunkach in vitro przy różnym poziomie stałych naprężeń działających na badane materiały. Dla poziomu stanowiącego 60% wytrzymałości wyznaczonej w próbie rozciągania (sr60%) zanotowano czasy zniszczenia materiałów. Jak wynika z tabeli 2 najbardziej odpornym na pęcznienie materiałem jest kompozyt wzmocniony włóknem węglowym krótkim, ulegający zniszczeniu po upływie najdłuższego czasu pęcznienia.

Próby dla innych wybranych poziomów obciążeń (2.5 MPa, 5 MPa i 7.5 MPa) wykonano bez doprowadzenia do zniszczenia.

Additionally, there are possibilities of manufacturing of implants with mechanical properties varying in a controlled way with time [1, 2, 3].

The majority of data cited in the literature relates mostly to mechanical properties defined in static tests [4, 5]. This does not give the full picture of implant's behaviour in real conditions, where they are subjected to simultaneous action of mechanical stresses and aggressive environment of body fluids. This is particularly important in the case of polymer composites, which can change their properties substantially due to, among others, creep phenomena. Additionally, physiological fluids may penetrate inside the composite materials affecting the state of interphases, which results in deterioration of mechanical properties [6, 7].

The aim of the present work is the analysis of mechanical properties of biosorbable co-polymer of poly(lactido-co-glycolide) - PLGA, and its composites with carbon fibres (PLGA/CF) and nano-particles of hydroxyapatite (PLGA/HA). Materials were subjected to constant mechanical stresses (creep) in an artificial biological environment. Their lifetimes were calculated on the basis of obtained results.

Materials and methods

The experiments were carried out on paddle-shaped samples received by injection at the temperature of 345°C, and made of PLGA (PLA:PGA - 84:16, Mn=92 000), manufactured at the Centre for Polymer Chemistry PAN in Zabrze, Poland [8]. Composites with 15% content of the following dispersed phases have been used: short carbon fibres FT 300 Torayca ($d=1.76 \text{ g/cm}^3$, $s_r=3530 \text{ MPa}$, $E=230 \text{ GPa}$), and hydroxyapatite particles $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ of natural origin (pig's bone) with nanoparticles ($d=3.16 \text{ g/cm}^3$, $S_w=71.4 \text{ m}^3/\text{g}$) [9]. The Ringer fluid made by Baxter Terpol Sp. z o.o. with following composition: NaCl - 8.60 g/dm^3 ; KCl - 0.30 g/dm^3 ; CaCl_2 - 0.48 g/dm^3 was used for simulation of biological environment.

Mechanical properties were measured using universal testing machine Zwick 1435. The "in vitro" creep behaviour was examined according to standard PN-83/C-89041.

Results and discussion

Material Material	σ_r [MPa]	E [GPa]
PLGA	51.4±3.6	3.4±0.2
PLGA/CF	88.7±6.2	4.2±0.3
PLGA/HA	24.9±1.7	6.5±0.3

TABELA 1. Wytrzymałość na rozciąganie oraz moduły Younga badanych materiałów.
TABLE 1. Tensile strengths and Young's module of the examined materials.

TABLE 1 shows the results of examination of tensile strengths and Young module for pure PLGA and its composites. The comparison of these values indicates that introduction of carbon fibres increases the tensile strength about 30% as compared to pure poly(lactido-co-glycolide). The presence of hydroxyapatite decreases this value about 50%, which results from brittle nature of such composites. Both additives cause the increase of stiffness, thus Young module of the materials.

The creep tests were performed "in vitro" at different values of constant stresses. For the stress level correspond-

czenia materiałów, a na podstawie otrzymanych wyników określono ich czasy życia. W tym celu wykorzystano dość szeroko stosowaną w praktyce funkcję pełzania MacLeoda, która dobrze oddaje zachowanie kompozytów polimerowych pod działaniem stałego naprężenia. Jest ona opisana równaniem:

$$\epsilon_t = \epsilon_0 (t/b)^m$$

gdzie: ϵ_t oznacza odkształcenie po czasie t , [%];
 ϵ_0 - odkształcenie natychmiastowe, krótkotrwałe, [%];
 t - czas, [s];
 b, m - stałe, charakteryzujące tworzywo [10].

Próbka Sample	ϵ_0 [%]	m, b [s]	Współczynnik korelacji correlation factor
$\sigma = 2.5 \text{ MPa}$			
PLGA	2.41	0.0702; 75.1932	0.9610
PLGA /CF	2.23	0.0551; 31.5414	0.9987
PLGA /HA	1.72	0.0992; 23.8942	0.9490
$\sigma = 5.0 \text{ MPa}$			
PLGA	2.61	0.0662; 37.0878	0.9544
PLGA /CF	2.50	0.0535; 48.9974	0.9825
PLGA /HA	2.01	0.1509; 162.5399	0.9313
$\sigma = 7.5 \text{ MPa}$			
PLGA	3.16	0.0675; 99.0690	0.9550
PLGA /CF	2.94	0.0458; 41.1857	0.9920
PLGA /HA	2.76	0.0902; 137.5949	0.8281

TABELA 3. Wielkości odkształceń początkowych oraz wyznaczone współczynniki m i b równania MacLeoda dla krzywych pełzania przy naprężeniach 2.5 MPa, 5 MPa i 7.5 MPa.
TABLE 3. Values of initial strains and calculated coefficients m and b of MacLeod equation for creep curves at stress levels 2.5 MPa, 5 MPa and 7.5 MPa.

Obliczone współczynniki m i b zawarto w TABELI 3. Korzystając z równania MacLeoda przeprowadzono analizę czasu życia dla badanych materiałów. W przypadku rozciągania kości korowej odkształcenie niszczące zawiera się w przedziale 0.7 - 5 % [11]. Z przedziału wybrano odkształcenie maksymalne 5% i dla tej wielkości obliczono czas, po którym materiały je osiągną. Otrzymane wyniki przedstawiono w TABELI 4.

Wnioski

Przeprowadzenie prób pełzania w warunkach in vitro umożliwia określenie czasu życia badanych materiałów, a porównując otrzymane wielkości można ocenić ich przydatność do zastosowań medycznych. Najdłuższe wartości czasów życia otrzymano dla kompozytów wzmocniony włóknem węglowym krótkim i wydają się one najlepszym materiałem z punktu widzenia przenoszenia obciążeń w długim okresie czasu. Obserwuje się też wpływ poziomu obciążeń na długość czasów życia - dla wyższych obciążeń są one krótsze.

Ponieważ poli(laktydo-ko-glikolid) jest materiałem bioresorbującym i trudno przewidzieć na podstawie krótkich testów jego zachowanie w dłuższym okresie czasu konieczne jest przeprowadzenie długotrwałych prób pełzania.

Material Material	$\sigma_{r60\%}$ [MPa]	t [min]
PLGA	30	9.8±2.2
PLGA/CF	50	23.1±6.3
PLGA/HA	15	3.8±1.3

TABELA 2 Czas zerwania materiałów poddanych próbie pełzania w warunkach in vitro.

TABLE 2. Time to failure of the materials subjected to "in vitro" creep tests.

ing to 60% of tensile strength ($\sigma_{r60\%}$) the times to failure were noted. As it can be seen from Table 2, the most creep resistant material is the composite reinforced with short carbon fibre, which fails after the longest creep time measured.

The tests at other chosen stress levels (2.5 MPa, 5 MPa i 7.5 MPa) were carried out without leading to failure of materials, and on the basis of obtained results their life-times have been predicted. The widely used MacLeod creep function was applied to this end. It reports well the behaviour of polymer composites under constant stress. It is described by the equation

$$\epsilon_t = \epsilon_0 (t/b)^m$$

where: ϵ_t is the strain after time [%];

ϵ_0 - instantaneous strain [%];

t - time, [s];

b, m - coefficients characteristic of the material [10].

Calculated coefficients m and b are collected in TABLE 3. The lifetime prediction analysis of the examined materials was carried out using MacLeod function. In the case of tensile test of core-bone the fracture strain is contained within the range of 0.7 - 5 % [11]. The maximum strain of 5% was taken from this range and for this value the time was calculated after which the materials will reach such strain. Obtained results are shown in TABLE 4.

Próbka Sample	t dla $\epsilon = 5\%$ $\sigma = 2.5 \text{ MPa}$	t dla $\epsilon = 5\%$ $\sigma = 5.0 \text{ MPa}$	t dla $\epsilon = 5\%$ $\sigma = 7.5 \text{ MPa}$
PLGA	28 dni	189 godzin	24 godziny
PLGA /CF	844 dni	186 dni	51 dni
PLGA /HA	13 dni	35 godzin	14 godzin

TABELA 4. Czasy życia obliczone z równania MacLeoda dla odkształcenia $\epsilon = 5\%$.

TABLE 4. Lifetimes calculated using MacLeod equation for strain $\epsilon = 5\%$.

Results

Performing "in vitro" creep tests allows for determination of the lifetime of examined materials. Comparing of obtained results allows for determination of their suitability for medical applications. The longest lifetime values were obtained for composites reinforced with short carbon fibre, which seem to be the most suitable material from the point of load bearing capacity within the long period of time. The effects of stress levels on lifetimes also can be observed -these times are shorter for higher stresses.

Since poly(lactido-co-glycolide) is a bioresorbable material, and it is difficult to predict its long term behaviour on the basis of short-term tests, the long-term creep tests seem to be necessary.

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego: PBZ-KBN-082/T08/2002, finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

Piśmiennictwo

- [1] J. Chłopek, G. Kmita: Non-metallic composite materials for bone surgery, *Engineering Transaction*, vol. 2, 3 (2003), 307-323.
 [2] Ramakrishna S., Mayer J., Wintermantel E., Kam W. Leong: Biomedical applications of polymer - composite materials: a review, *Comp. Scien. And Techn.* 61(2001), s. 1189-1224.
 [3] P. Rosół, J. Chłopek: Trwałość implantów polimerowo - ceramicznych, *Ceramika/Ceramics*, vol. 80, 2003, s. 211-216.
 [4] M.S. Abu Bakar, P. Cheang, K.A. Khor: Mechanical properties of injection molded hydroxyapatite - polyetheretherketone biocomposites, *Comp. Scien. And Techn.*, 63 (2003), s. 421-425.
 [5] Deng M., Shalaby S.W., Properties of self-reinforced ultra-high-molecular-weight polyethylene composites, *Biomaterials*, 18 (1997), s. 645-655.
 [6] P. Rosół, J. Chłopek: Wpływ warunków in vitro na stan granic międzyfazowych kompozytów włóknistych stosowanych na implanty, *Inżynieria Biomateriałów*, nr 28, Rok VI, 2003, s. 26-30.

BADANIA ZMĘCZENIOWE KOMPOZYTÓW WĘGIEL-WĘGIEL MODYFIKOWANYCH HYDROKSYAPATYTEM

SZARANIEC BARBARA, CHŁOPEK JAN, PIEKARCZYK JAN

AGH, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI
 KATEDRA BIOMATERIAŁÓW
 AL. MICKIEWICZA 30; 30-059 KRAKÓW, POLSKA

[*Inżynieria Biomateriałów*, 38-43, (2004), 178-180]

Wstęp

Kompozyty węgiel-węgiel modyfikowane powierzchniowo hydroksyapatytem stanowią obiecujący materiał do zastosowań w chirurgii kostnej. Mogą być one przykładem materiałów biomimetycznych, które swoją strukturą i składem chemicznym próbują naśladować naturę. I tak w rezultacie właściwości mechaniczne i biologiczne kompozytów o dwukierunkowym ułożeniu włókien są zbliżone do tych, jakie posiada tkanka kostna. Odznaczają się one stosunkowo wysoką wytrzymałością, niską sprężystością i wysoką odpornością na pęknięcie. Dzięki obecności fazy bioaktywnej, jaką jest hydroksyapatyt tworzą z kością mocne, bezpośrednie wiązanie zaś włóknista budowa stwarza możliwość przerastania materiału tkanką i tworzenia dodatkowo złącza biologicznego [1,2]. Ze względu na to, że umieszczony w tkance kostnej implant może być poddawany cyklicznym naprężeniom, istotne jest określenie również jego wytrzymałości zmęczeniowej.

Materiały i metody

Kompozyty węgiel-węgiel o dwukierunkowym ułożeniu włó-

Acknowledgements

This work was carried out as part of research project: PBZ-KBN-082/T08/2002, financed by the Committee for Scientific Research (KBN).

References

- [7] Suwanprateeb J., Tanner K.E., Turner S., Bonfield W.: Influence of Ringer's solution on creep resistance of hydroxyapatite reinforced polyethylene composites, *J. Mater. Sci., Mater. in Med.* 8, (1997), 469-472.
 [8] Dobrzyński P., Kasperczyk J., Bero M., Nowe możliwości syntezy i zastosowania w medycynie biodegradowalnych kopolimerów glikolidu nie zawierających cyny, *Inż. Biomateriałów*, (2002) Rok V, nr 23-25, 2 -29.
 [9] Haberko K., Bućko M., Haberko M., Mozgawa W., Pyda A., Zarębski J., Hydroksyapatyt naturalny - preparatyka, właściwości, *Inż. Biomateriałów*, (2003) Rok VI, nr 30-33, 32-38.
 [10] MacLeod A.A., Design of plastic Structures for Complex Static Stress Systems, *Industrial and Engineering Chemistry*, (1955), 47, s.1319-1323.
 [11] Nahum A.M., Melvin J. Ed., The Biomechanics of Trauma, Norwalk 1985.

FATIGUE TESTS OF CARBON-CARBON COMPOSITES MODIFIED WITH HYDROXYAPATITE

SZARANIEC BARBARA, CHŁOPEK JAN, PIEKARCZYK JAN

AGH-UST, FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS
 DEPARTMENT OF BIOMATERIALS
 AL.MICKIEWICZA 30; 30-050 CRACOW, POLAND

[*Engineering of Biomaterials*, 38-43, (2004), 178-180]

Introduction

Carbon-carbon composites with surfaces modified with hydroxyapatite are the promising material for applications in bone surgery. They belong to biomimetic group of materials, the structure and chemical composition of which attempt to copy the nature. As a result, the mechanical and biological properties of composites with bi-directional fibre array are close to those contained in bone tissue. They are characterized by relatively high mechanical strength, low elasticity and high fracture toughness. Due to the presence of such bioactive phase as hydroxyapatite, they form direct and strong bond with the bone, while their fibrous structure allows for interbedding of the material with the tissue, and thus formation of additional biological bonding [1,2]. Seen the fact that the implant placed in the bone tissue can be subjected to cyclic stresses, it is also important to define its fatigue properties.

Materials and methods

Carbon-carbon composites with two-directional fiber array (2D) were obtained with use of pre-preg method. Carbon fiber woven fabric T-300 by Torayca was the reinforcing phase, and phenol-formaldehyde resin was the matrix