

Na podstawie analizy wyników badań tarcowych można stwierdzić, że wpływ zastosowanych dodatków na właściwości tribologiczne spieków jest zróżnicowany. Najlepsze wyniki uzyskano dla kompozytu z 5% dodatkiem HAP: 3-krotne obniżenie współczynników tarcia w porównaniu z materiałem niemodyfikowanym. Wzrost udziału objętościowego HAP spowodował pogorszenie warunków tarcia. W przypadku 10% zawartości HAP współczynniki tarcia są porównywalne z materiałem niemodyfikowanym, dla kompozytu z 15% zawartością HAP - są jeszcze wyższe. Wyniki te potwierdziły badania wielkości zużycia materiału i analiza śladów tarcia. Na próbce z 5% dodatkiem HAP nie zaobserwowano mierzalnego zużycia, ślad tarcia był wygładzony, produkty zużycia zapełniały pory spieku. W przypadku większej zawartości modyfikatora zużycie było większe w porównaniu z materiałem niemodyfikowanym, na powierzchniach tarcia widoczne były ślady zużycia adhezyjnego i zmęczeniowego.

Zastosowanie BN jako modyfikatora nie wpłynęło korzystnie na właściwości tribologiczne materiału kompozytowego. Wartości współczynników tarcia i zużycia były porównywalne z uzyskanymi dla spieku bez dodatków. Również obserwacje powierzchni próbek nie wskazywały na jakościowe zmiany warunków tarcia, prowadzące do obniżenia oporów ruchu.

Wnioski

Metalurgia proszków oferuje interesujące rozwiązania technologiczne w zakresie otrzymywania nowych materiałów implantacyjnych. Kontrolowana porowatość oraz możliwość konstruowania praktycznie dowolnych tworzyw kompozytowych, stanowią podstawowe atuty tej techniki wytwarzania, ważne również w kontekście wymogów biofunkcjonalności, stawianych implantom dokostnym.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że spośród badanych materiałów najlepsze właściwości wykazuje spiek z 5% dodatkiem hydroksyapatytu, zapewniając dobrą zagęszczalność materiału oraz znaczącą poprawę właściwości tribologicznych w porównaniu z materiałem niemodyfikowanym.

Dalsze badania powinny być przeprowadzone dla proszków materiałów implantacyjnych celem określenia optymalnego składu i parametrów technologicznych.

Podziękowania

Praca wykonana w ramach projektu badawczego Nr PZ/WM/1/03.

controlled porosity and the possibility of constructing practically any new composite materials determine the basic advantages of this manufacturing technique, also important in the context of biofunctionality demands put to bone implants.

On the ground of obtained results it can be declared that the sintered alloy with 5% addition of hydroxyapatite has the best properties among materials researched, which ensures good material condensation as well as significant improvement of tribological properties in comparison with non-modified material

Further research should be conducted for the powders of implant materials in order to evaluate the optimal tribological composition and parameters.

Acknowledgements

The work was a part of research project PZ/WM/1/03 from the Bialystok Technical University.

Piśmiennictwo

References

- [1] Baazi T., Knystautas E.J., Fiset M.: Tribomechanical properties of ion-implantation-synthesized BN films and their dependence on Ti-6Al-4V substrate hardness, *Surface and Coatings Technology*, vol. 72, Issue 1-2, (1995), pp. 120-127.
- [2] Cautier H., Hayakawa T., Naert I., Van Der W J.P.C.M., Wolke J.G.C., Jansen J.A.: Animal study on the bone behaviour of Ca-P-coated implants: Influence of implant location, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol.8, no 9, (1997), pp. 531-536.
- [3] Dąbrowski J.R., Dudarew A., Sajewicz E., Popko J.: Symulator tarcia w stawie biodrowym człowieka, III Sympozjum "Mechanika w Medycynie", Rzeszów 1996, s. 241-244.
- [4] Dąbrowski J.R., Oksiuta Z.: Porowaty materiał implantacyjny z proszku stopu typu Vitalium, *Inżynieria Materiałowa 2000*, nr 4, s. 174-179.
- [5] Faran E., Gotman I., Gutmanas E.Y.: Coating of BN via state reaction with Ti powder, *Material Letters* vol. 43, Issue 4 (2000), pp. 192-196.
- [6] Grądzka-Dahlke M.: The modification of tribological properties of an implant alloys by thin wear-resistant coatings, *Acta Mechanica Slovaca*, R.6, nr 2 (2002), s. 239-244.

KOMPOZYTY POLISULFON / KRÓTKIE WŁÓKNO WĘGLOWE - BADANIA KOMÓRKOWE

BOŻENA KONIECZNA*, BARBARA CZAJKOWSKA**

*AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA,
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI,
KATEDRA BIOMATERIAŁÓW, KRAKÓW

**UNIwersytet Jagielloński,
KATEDRA IMMUNOLOGII COLLEGIUM MEDICUM, KRAKÓW

POLYSULFONE / SHORT CARBON FIBRES COMPOSITES - CELLULAR INTERACTION STUDIES

BOŻENA KONIECZNA*, BARBARA CZAJKOWSKA**

*AGH - UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, FACULTY OF
MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS,
DEPARTMENT OF BIOMATERIALS, KRAKOW, POLAND

** JAGIELLONIAN UNIVERSITY COLLEGIUM MEDICUM, DEPARTMENT
OF IMMUNOLOGY, KRAKOW, POLAND

Przedstawiona praca dotyczy badań biouzgodności polisulfonu oraz jego kompozytów z krótkimi włóknami węglowymi różniącymi się obecnością powierzchniowych aktywnych grup funkcyjnych. Wytworzone próbki kompozytowe kontaktowano z komórkami ludzkich fibroblastów i osteoblastów. Wykonano oznaczenia żywotności komórek metodą MTT oraz stężenia produkowanego kolagenu Typ I testem ELISA. Przeprowadzone badania wykazały różnicę odpowiedzi komórkowej w zależności od rodzaju badanego materiału.

Słowa kluczowe: polisulfon, włókna węglowe, kompozyty

Wprowadzenie

Problemy zdrowotne związane z różnymi typami dysfunkcji oraz urazami towarzyszą pacjentom w każdym wieku. Dotyczą one zarówno uszkodzeń tkanek skóry, organów wewnętrznych, jak i narządów ruchu. We wszystkich przypadkach, gdy następuje ingerencja chirurga, do leczenia wykorzystywane są środki medyczne. Szczególne miejsce wśród nich zajmują biomateriały, których podstawowym komponentem są różnego typu polimery.

Do bardziej znanych i wielokrotnie badanych polimerów należy polisulfon. Posiada on wiele korzystnych cech, jak odporność na utlenianie i hydrolizę, odporność na działanie środowiska nieorganicznych roztworów kwasów, zasad i soli oraz wykazuje stabilność swojej masy cząsteczkowej [1]. Jego zaletą jest także inertność, dzięki której stosowany jest do produkcji butelek medycznych, aparatów oddechowych, a także elementów dializatorów, w tym membran do dializy [2, 3, 4]. Polisulfon dzięki swojej potwierdzonej biouzgodności i korzystnym oddziaływaniu w środowisku żywego organizmu, w połączeniu z włóknami węglowymi, których korzystny wpływ na żywy organizm był wielokrotnie opisywany w literaturze [5, 6], wykorzystywany jest do wytwarzania materiałów kompozytowych stosowanych w płytkach, śrubach, protezach stawów oraz implantach kości [1, 7, 8, 9]. W projektowaniu takich materiałów dąży się w większości przypadków do uzyskania wysokich wartości wytrzymałości i modułu Younga. Jednakże wykorzystanie znanych polimerów, jakim jest polisulfon i wprowadzenie włókien węglowych różniących się typem i postacią, pozwala także na otrzymanie materiałów charakteryzujących się modułem Younga, wytrzymałością, a przede wszystkim odkształceniem zbliżonym do tkanek. Jest to szczególnie ważne w zastępowaniu tkanek miękkich i chrzęstnych, ale także i kostnych. Inną istotną cechą materiałów kompozytowych jest zmiana mikrostruktury oraz stanu powierzchni wynikająca z umieszczenia w polimerowej osnowie włókien węglowych różniących się ilością i charakterem grup powierzchniowych. Zespół wszystkich cech jakimi charakteryzują się polimerowe materiały kompozytowe wpływa także na ich właściwości biologiczne.

Celem pracy były badania biouzgodności w warunkach *in vitro* polisulfonu oraz jego dwóch kompozytów z krótkimi włóknami węglowymi.

Materiały i metody

W badaniach zastosowano polisulfon (PSU) o wzorze ogólnym przedstawionym na RYS. 1. (Polisulfon, Aldrich Chemical Company Inc., Mw 26 000, nr kat. 37,429-6) rozpuszczony w chlorku metylenu (POCH S.A., Gliwice, kat.

Abstract

The work deals with polysulfone biocompatibility investigation and its composites with short carbon fibres differ with surface active functional groups. The human fibroblast and osteoblasts cells were contacted with surfaces of composite samples. An MTT assay and Type I collagen concentration (ELISA) tests were carried out. Differences in cell response depending on the type of investigated materials have been presented.

Keywords: polysulfone, carbon fibres, composites

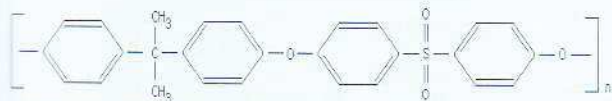
Introduction

Healthcare problems related to various tissue damages, internal organ dysfunction and walking problems attend patients of all ages. In all cases, when surgical assistance is necessary, different medical aids are used to cure. Most of these are polymer-based materials intending a special group of biomaterials. One of the most well-known and widely investigated polymer is polysulfone, which possesses many favourable properties, like resistance to oxidation, hydrolysis, molecular weight changes as well as excellent stability in aqueous inorganic acids, alkalies and saline solutions. Further outstanding property is its inertness in living body, enabling its use as in medical bottles, respiratory sets and dialysis membranes [2, 3 and 4]. Due to confirmed biocompatibility and good living body interaction of polysulfone, its fastening with carbon fibres, which advantageous influence on living body were presented in literature data [5, 6], polysulfone composite materials have been used as plates, screws, joint replacements and bone implants [1, 7, 8, 9]. Designing of such biomaterials is mostly oriented towards obtaining of high-strength materials possessing Young's modulus, though it is not the only goal. However, using of well-known polymers as well as polysulfone, and placing carbon fibres differ with type and form, makes it possible to obtain implantable materials with controlled Young's modulus, strength and most of deformability fitted to surrounding tissue. This is important not only in curing soft and cartilage tissue but also on bone implants. The other important property of composite materials make its possible to microstructure change and surface properties modify due to place carbon fibres in polymer matrix differ with amount and kind of surface functional groups. The feature of polymer composite materials influence on their biological properties.

The aim of this work was to investigate the polysulfone biocompatibility and its two composites with short carbon fibres.

Materials and methods

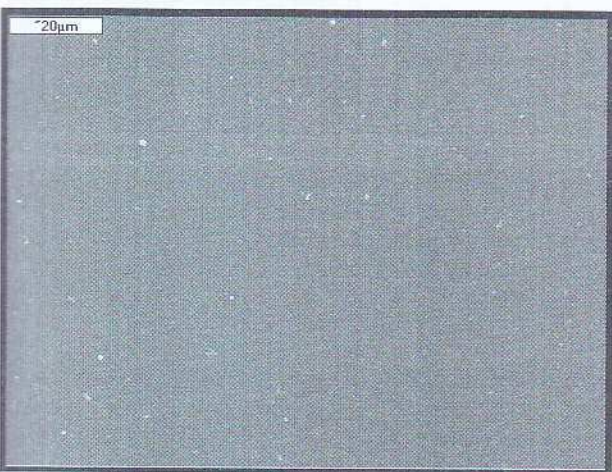
Polysulfone (PSU, Aldrich Chemical Company Inc., USA, Mw 26 000, cat. no. 37,429-6) solution in dichloromethane (POCH S.A., Gliwice, Poland, cat. no. 62841014) has been used in experiments. Structural formula of PSU is shown in FIG. 1. Two types of carbon fibres, namely: FT-300 (no sizing, Soficar, France) and carbon fibres manufactured in AGH-UST, Department of Biomaterials (PAN carbonized at 1250°C, oxidized for 1 h in concentrated nitric acid), differing with surface active functional groups have been used in experiments. Composite samples with 4 wt. % of ground carbon fibres in polysulfone have been obtained using the PSU solution. Solvent evaporation from Petri's dishes (freely and in vacuum) has been done. Two kinds of composite



RYS. 1. Wzór strukturalny PSU.
FIG. 1. Structural formula of PSU.

nr 62841014).

Wykorzystano dwa rodzaje włókien węglowych: FT-300 (bez preparacji, Soficar, Francja) oraz włókna węglowe otrzymane w Katedrze Biomateriałów AGH (PAN zwęglany w temperaturze 1250°C, godzinna obróbka w stężonym kwasie azotowym) różniące się obecnością powierzchniowych aktywnych grup funkcyjnych. Mielone włókna węglowe w ilości 4% wagowych łączono z roztworem polimeru. Odparowanie rozpuszczalnika (swobodne i próżniowe) następowało na szalce Petriego. Dalszym badaniom poddano próbki materiałów kompozytowych oznaczonych jako KF (z włóknami FT-300) oraz KAGH (z włóknami AGH). Próbką odniesienia był czysty polisulfon (PSU). Badania powierzchni wykonano za pomocą mikroskopu elektronowego SEM. Krażki wycięte z otrzymanych materiałów poddano badaniom komórkowym. Materiały kontaktowano z komórkami ludzkiej linii fibroblastycznej HS-5 oraz linii osteoblastycznej hFOB 1.19. Przeprowadzono oznaczenie żywotności metodą MTT obu typów komórek oraz stężenia kolagenu typ I testem ELISA po czasie 7 dni.



RYS. 2. Mikrofotografia SEM, powierzchnia PSU, pow. 1000 x.
FIG. 2. SEM micrograph, surface of PSU, 1000 x.

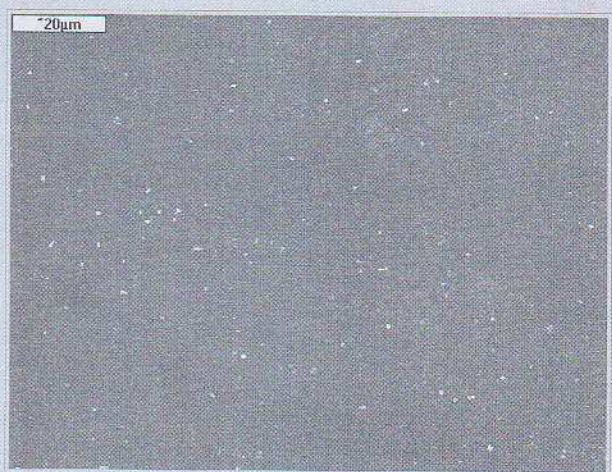
Wyniki i dyskusja

Mikrofotografie SEM powierzchni polimeru oraz kompozytów przedstawiono na RYSUNKACH 2, 3 oraz 4. Wyniki badań biologicznych in vitro przedstawiono na RYS. 5 i 6.

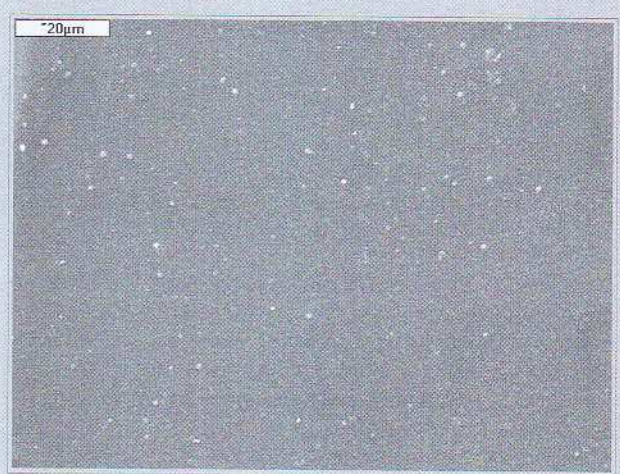
Wykresy przedstawiają procentową ilość przeżywających komórek i wyprodukowanego przez nie kolagenu, przyjmując 100% dla komórek kontroli. Dopuszczalny błąd pomiaru wynosi 5%.

Badane powierzchnie polisulfonu oraz dwóch jego kompozytów z krótkim włóknem węglowym nie różnią się od siebie. Pomiędzy materiałami brak jest istotnych różnic w obrazach mikrostruktury. Natomiast wyniki badań biologicznych wskazują na różnice w odpowiedzi komórkowej, a tym samym na inną biogodność z różnymi komórkami. Przeżywalności fibroblastów jak i osteoblastów różnią się, w za-

samples based on carbon fibres and polysulfone, namely: KF (with FT-300 fibres) and KAGH (with AGH fibres) have been obtained. The pure cast polysulfone has been used as the reference sample. Surface investigations have been done by scanning electron microscope. Cell tests of manufactured composite samples in the shape of disc have been investigated. MTT assays were carried out in the presence of hFOB-1.19-line human osteoblasts and HS-5-line human fibroblasts. The level of collagen produced after 7 days by both types of cells by ELISA test has been determined.



RYS. 3. Mikrofotografia SEM, powierzchnia kompozytu KF, pow. 1000 x.
FIG. 3. SEM micrograph, surface of KF composite, 1000 x.

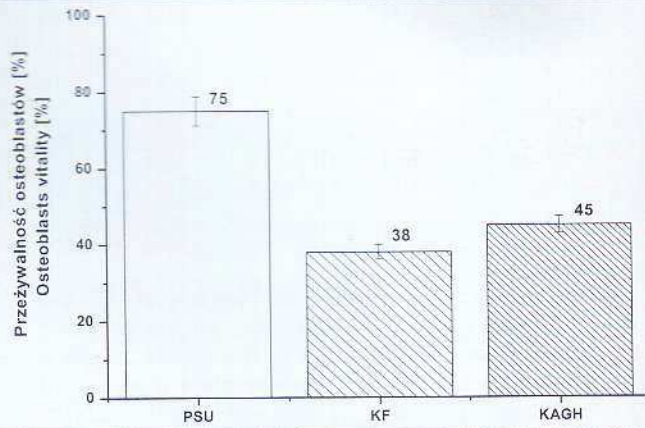
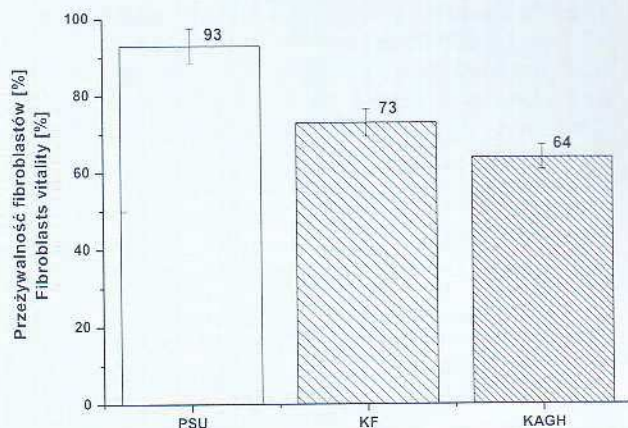


RYS. 4. Mikrofotografia SEM, powierzchnia kompozytu KAGH, pow. 1000 x.
FIG. 4. SEM micrograph, surface of KAGH composite, 1000 x.

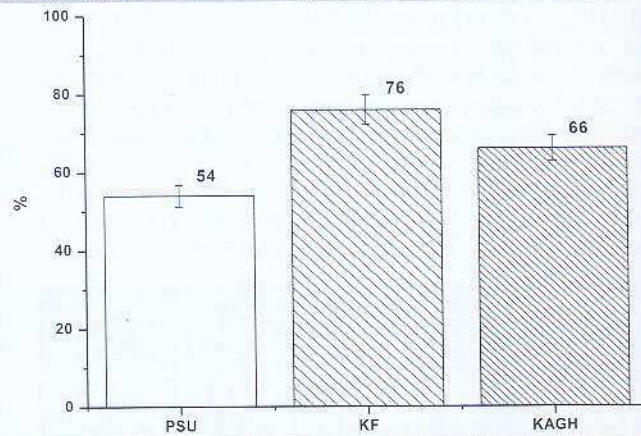
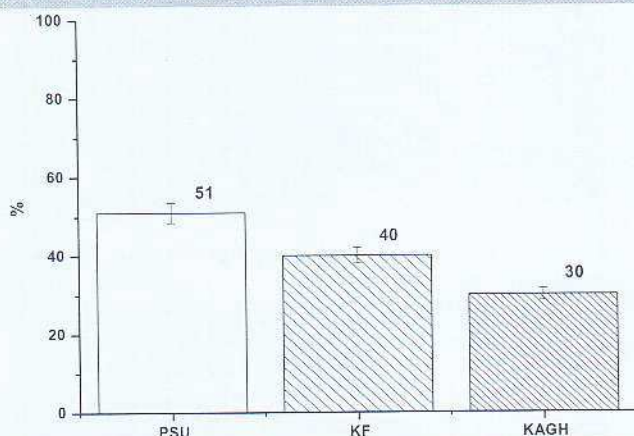
Results and discussion

SEM micrographs of polymer and composite surfaces are shown in FIGURES 2, 3 and 4. Results of in vitro studies are presented in FIG. 5 and 6. Bars represent percentage values of cells vitality and level of collagen produced by these cells, assuming 100% for control cells surviving. Acceptable test error is 5%.

Investigated surfaces of polysulfone and its two composites with short carbon fibres are not differ from each other. The important differences between samples are not visible



RYS. 5. Przeżywalność fibroblastów i osteoblastów w kontakcie z badanymi materiałami.
FIG. 5. Vitality of fibroblasts and osteoblasts on the surfaces of investigated materials.



RYS. 6. Poziom kolagenu (%) wydzielonego przez fibroblasty i osteoblasty hodowane na powierzchni badanych materiałów w odniesieniu do ilości wyprodukowanej przez komórki kontroli.
FIG. 6. The level of the collagen (%), produced by fibroblasts and osteoblasts on the investigated materials surfaces normalized relevant to the level of control.

leżności od rodzaju materiału. Wyższa przeżywalność komórek obserwowana jest w kontakcie z fibroblastami, jednakże poziom wyprodukowanego przez nie kolagenu jest dużo niższy niż dla osteoblastów. Wyniki te wskazują na selektywne oddziaływanie materiałów kompozytowych z komórkami osteoblastów.

Przeprowadzone badania pokazują, że pomimo braku istotnych różnic w obrazach powierzchni, istnieją czynniki, które wpływają na charakter odpowiedzi komórkowej. Jednym

z nich jest wprowadzenie włókien węglowych do biogodnego polimeru. Zastosowanie mikroskopii elektronowej SEM nie pozwoliło na wytłumaczenie różnic biogodności badanych materiałów. Jednakże badania powinny być kontynuowane na poziomie struktury materiałów przy wykorzystaniu zaawansowanych metod analizujących stan powierzchni.

Podziękowania

Praca finansowana z grantu nr PBZ/KBN/082/T08/2002.

in the SEM micrographs. However, results of biological investigation exhibit differences in cell response. It means that materials have not the same biocompatibility after interaction with different cells. Vitality of fibroblasts and osteoblasts differ with type of materials. Higher vitality is observed after interaction with fibroblasts, but the level of collagen produced by these cells is lower, in comparison with osteoblasts. Results presented in the work indicate selective influence of composite materials on osteoblasts cells.

The studies have shown lack of significant differences in microstructure, however factors, which influence on sort of cell response exist. One of them is addition of carbon fibres to biocompatible polymer. Using of electron microscope technique not provide to explanation differences in biocompatibility of investigated materials. However, research should be continued on the level of materials structure by means of advanced methods of surface analyses.

Acknowledgements

The work was supported by KBN grant No PBZ/KBN/082/T08/2002.

Piśmiennictwo

- [1] Min Wang, "Developing bioactive composite materials for tissue replacement", *Biomaterials*, Volume: 24, (2003), pp. 2133-2151.
- [2] Nishimura T., "Polymer materials for blood purification", Tsuruta T., Hyashi T., Kataoka K., Ishihara K., Kimura Y., (Ed.) *Biomedical application of polymeric materials*, (1993), pp. 191-218 CRC Press, Boca Raton, FL.
- [3] Zhao C.S., Liu T., Lu Z.P., Chen L.P., Huang J., "Evaluation of polyethersulfone hollow fiber plasma separator by animal experiments", *Artif Organs*, Volume: 25, (2001), pp. 60-63.
- [4] Changsheng Zhao, Xiangdong Liu, Motoyoshi Nomizu, Norio Nishi, "Blood compatible aspects of DNA-modified polysulfone membrane-protein adsorption and platelet adhesion", *Biomaterials*, Volume: 24, (2003), pp. 3747-3755.
- [5] Pampuch R., Błażewicz S., Chłopek J., Powroźnik A., Wajler

References

- C., Pamuła E., "Włókniste i kompozytowe materiały węglowe", *Inżynieria Materiałowa*, Volume 5, (1993), pp. 116-118.
- [6] Błażewicz M., *Węgiel jako biomateriał*, Prace komisji Ceramicznej PAN, Ceramika 63, 2001.
- [7] Teoh S.H., Tang Z.G., Hastings G.W., "Thermoplastic polymers in biomedical applications - structures, properties and processing", Black J., Hastings G., (Ed.) *Handbook of biomaterial properties*, (1998), Chapman & Hall, London.
- [8] Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E., editors "Biomaterials science: an introduction to materials in medicine", San Diego: Academic Press, 1996.
- [9] Ramakrishna S., Mayer J., Wintermantel E., Kam W. Leong, "Biomedical applications of polymer-composite materials: a review", *Composites Science and Technology*, Volume: 61, (2001), pp. 1189-1224.

ZMIANA TWARDOŚCI POLIETYLENU W IMPLANTOWANYCH PANEWKACH ENDOPROTEZ STAWU BIODROWEGO

JANUSZ OTFINOWSKI*, JOANNA KOWAL**, ANNA ŻMIHORSKA-GODFRYD***

*KLINIKA REHABILITACJI,
COLLEGIUM MEDICUM UNIwersYTETU JagIELLOŃskiego.
**ZAKŁAD CHEMII FIZYCZNEJ I ELEKTROCHEMII
WYDZIAŁU CHEMII UNIwersYTETU JagIELLOŃskiego.
***ZAKŁAD TECHNOLOGII TWORZYW SZTUCZNYCH,
WYDZIAŁ CHEMICZNY, POLITECHNIKA RZESZOWSKA, RZESZÓW

Streszczenie

Autorzy przedstawili w pracy wyniki badania twardości próbek polietylenu pochodzącego z panewek endoprotez stawu biodrowego, usuniętych od chorych podczas operacji rewizyjnych, wykonanych po różnie długich okresach implantacji. Stwierdzono wyraźny spadek twardości materiału po jego implantacji do organizmu. Nie stwierdzono natomiast prostej zależności pomiędzy stopniem utraty twardości a czasem eksploatacji endoprotezy.

Stosowane w chirurgii ortopedycznej biomateriały musi cechować wyjątkowo duża wytrzymałość mechaniczna. Dotyczy to zwłaszcza materiałów używanych do produkcji endoprotez stawów, które poddawane są w trakcie ich eksploatacji dużym obciążeniami zarówno statycznym, jak i dynamicznym. Powszechnie stosowanym materiałem implantacyjnym w chirurgii ortopedycznej jest polietylen stanowiący integralną składową większości stosowanych protez stawów. Z licznych już publikacji wiadomo, że materiał ten podlega w trakcie eksploatacji w organizmie znacznym zmianom fizykochemicznym dotyczącym jego struktury krystalicznej, jak również składu chemicznego [1, 3, 4, 5].

Powstaje pytanie, czy obserwowanym zmianom składu i struktury implantowanego polietylenu towarzyszą także zmiany jego własności mechanicznych. Aby odpowiedzieć

CHANGING HARDNESS OF POLYETHYLENE IN ACETABULAR CUPS OF HIP JOINT PROSTHESES

JANUSZ OTFINOWSKI*, JOANNA KOWAL**, ANNA ŻMIHORSKA-GODFRYD***

*KLINIKA REHABILITACJI,
COLLEGIUM MEDICUM UNIwersYTETU JagIELLOŃskiego.
**ZAKŁAD CHEMII FIZYCZNEJ I ELEKTROCHEMII
WYDZIAŁU CHEMII UNIwersYTETU JagIELLOŃskiego.
***ZAKŁAD TECHNOLOGII TWORZYW SZTUCZNYCH,
WYDZIAŁ CHEMICZNY, POLITECHNIKA RZESZOWSKA, RZESZÓW

Abstract

The authors presented results of hardness tests on polyethylene samples taken from the acetabular cups of hip prostheses. The polyethylene cups were removed from patients at the time of hip revision surgery performed after different periods of prostheses exploitation. The results showed significant decrease of hardness of implanted polyethylene in comparison with new one but there was no direct dependence between the level of decrease and duration of prosthesis implantation.

Biomaterials used in orthopaedic surgery must be characterized by exceptionally high mechanical strength. This is particularly crucial for materials used to produce joint endoprostheses, which are exposed to high static and dynamic load during the period of use. A commonly used implantation material in orthopaedic surgery is polyethylene, being an integral constituent of most joint prostheses. Many publications have demonstrated that, being implanted in the human organism, this material is exposed to significant physical and chemical changes both in its crystalline structure and chemical composition [1, 3, 4, 5].

A question arises whether the observed changes in the implanted polyethylene composition and structure are also accompanied by changes in its mechanical properties. In