

Podsumowanie

Wykonanie dobrej protezy bez dobrego materiału podstawowego jest niemożliwe. Przez dobry materiał należy rozumieć przede wszystkim materiał nieszkodliwy, trwały w środowisku jamy ustnej, łatwy w obróbce, niezbyt drogi, estetyczny i wytrzymały na działanie sił nacisku powstających przy żuciu. Z doświadczeń klinicznych wynika, że stosowane obecnie tworzywo akrylowe ma niewystarczającą wytrzymałość mechaniczną i dlatego niezbędne są badania nad poprawą tej wytrzymałości. Obecnie prowadzimy z Instytutem Polimerów Politechniki Szczecińskiej prace nad ulepszeniem tworzywa akrylowego nanocząsteczkami. Ten nanokompozyt akrylowy miałby znacznie większą wytrzymałość mechaniczną niż tradycyjne.

na etapach klinicznych i laboratoryjnych przy wykonywaniu uzupełnień stałych i ruchomych. *Stomat. Współczesna*, 1997, 1, 53-55.

- [6] Galasińska-Landsbergerowa J.: *Protetyka Stomatologiczna*. PZWL, Warszawa, 1977, 237-241.
- [7] Hargreaves A. S.: The prevalence of fractured dentures. *Br. Dent. J.*, 1969, 126, 451.
- [8] Hupfauf L.: *Protetyka Stomatologiczna. Protezy częściowe*. Urban&Partner, Wrocław 1997, 298-302.
- [9] Karasiński A.: protezy całkowite. Dział Wydawnictw Śl. AM, Katowice 2000, 157-159.
- [10] Kulikowski A., Paszyńska H.: Zagadnienie pęknięcia protez ruchomych w świetle ostatnich badań klinicznych. *Czas. Stomat.*, 1961, 14, 467-475.
- [11] Maślanka T., Płonka B.: Zastosowanie szyn nagryzowych z tworzywa Erkodur w leczeniu pacjentów z paradontopatią. *Prot. Stom.* 1985, 2, 82.
- [12] Paseniewicz W.: Tworzywa sztuczne w protetyce stomatologicznej. *Stomatologia Kliniczna T. IX*, 1987.
- [13] Spiechowicz E.: Współczesne postępowanie laboratoryjne w praktyce stomatologicznej. PZWL, Warszawa 1974, 347-354.
- [14] Tsuchiya H., Hoshino Y., Tajima K., Takagi N.: Leaching and cytotoxicity of formaldehyde and methyl methacrylate from acrylic resin denture base materials. *J. Prosthet. Dent.*, 1994, 71, 618-624.

BIOSZKŁO POCHODZENIA ŻELOWEGO JAKO SKŁADNIK KOMPOZYTÓW ZE STOPAMI METALI

MARIA ŁĄCZKA*, KATARZYNA CHOLEWA-KOWALSKA*
JAN R. DĄBROWSKI**, ZBIGNIEW OKSIUTA**

*AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA W KRAKOWIE,
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI,
KATEDRA TECHNOLOGII SZKŁA I POWŁOK AMORFICZNYCH
**POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA,
WYDZIAŁ MECHANICZNY, KATEDRA MATERIAŁOZNAWSTWA

Bioszklą i bioaktywną szkło-ceramika stanowią przedmiot dużego zainteresowania w medycynie i stomatologii. Jest to związane m.in. z możliwościami szerokiej modyfikacji ich składu chemicznego, struktury i tekstury, a także parametrów mechanicznych i właściwości bioaktywnych. Ponadto, dzięki zastosowaniu do syntezy tych materiałów metody chemicznej zol-żel, możliwe jest otrzymanie bioaktywnej szkło-ceramiki w różnej postaci, takiej jak: proszki i granule, cienkie warstwy na bioinertnych podłożach, porowate i gęste spieki [1-3]. Materiały te mają zdolność łączenia się z tkanką kostną w sposób trwały i stabilny, a ponadto są zdolne stymulować tkankę kostną do szybszej regeneracji (materiały osteoindukcyjne). Osteoindukcyjność przypisuje się coraz częściej materiałom ceramicznym pochodzenia żelowego, określanym jako nowa generacja materiałów bioaktywnych [4-5]. Fakt ten uzasadniał wybór bioszkieł otrzymywanych metodą zol-żel jako składnika kompozytów ze stopami metali. Spodziewano się że kompozyty metal-bioszklą będą lepiej zamocowywać się w tkance kostnej wykazując korzystniejsze parametry mechaniczne. Do badań wybrano bioszklą S76 o następującym składzie chemicznym (% wagowe):

CaO - 15,0; P₂O₅ - 9,0; SiO₂ - 76,0. Bioszklą otrzymano

GEL-DERIVED BIOGLASS AS A COMPONENT OF COMPOSITES WITH METAL ALLOYS

MARIA ŁĄCZKA*, KATARZYNA CHOLEWA-KOWALSKA*
JAN R. DĄBROWSKI**, ZBIGNIEW OKSIUTA**

*UNIVERSITY OF MINING AND METALLURGY,
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS,
DEPARTMENT OF GLASS TECHNOLOGY AND AMORPHOUS
COATINGS,
**POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA,
WYDZIAŁ MECHANICZNY, KATEDRA MATERIAŁOZNAWSTWA

Bioglasses and bioactive glass-ceramics are the object of great interest in medicine and dentistry. It is connected, among others, with the possibility of wide modification of their chemical composition, structure and texture, as well as mechanical parameters and bioactive properties. Moreover, due to the application of the chemical sol-gel method in the preparation of these materials, it is possible to obtain bioactive glass-ceramics in various forms, such as powders and granules, thin layers on bioinert substrates, porous and dense sinters [1-3]. These materials are characterized by the ability to create permanent and stable bond with bone tissue, and can stimulate the bone tissue to faster regeneration (osteoinductive materials). Osteoinductivity is more and more frequently attributed to ceramic materials obtained by sol-gel method, defined as a new generation of bioactive materials (4-5). This fact justified the choice of gel-derived bioglasses as a component of composites with metal alloys. It was expected that the metal-bioglass composites would be better fixed in the bone tissue, showing more advantageous mechanical parameters.

For the examinations there has been selected the bioglass S76 of the following chemical composition (wt%)

metodą zol-żel stosując następujące materiały wyjściowe: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; maksymalna temperatura procesu syntezy zol-żel wynosiła 800°C . W wyniku syntezy otrzymano amorficzny materiał w postaci nieregularnych ziaren z którego po rozdrobnieniu wydzielono frakcję ziarnową 0,2-0,8 mm.

Dla otrzymanego, w postaci proszku o frakcji ziarnowej 0,2-0,8 mm, biozszka S76 przeprowadzono następujące badania, stosując jako materiał kontrolny topione biozszko o składzie chemicznym odpowiadającym szklu Hencha 45S5 (G):

- Badania stopnia rozwinięcia powierzchni metodą BET
- Testy w symulowanym osoczku (SBF):
 - określenie rozpuszczalności Ca, pochodzącego z biomateriału i zmian pH roztworu SBF;
 - określenie zmian występujących na powierzchni biozszka po kontakcie z SBF (SEM, EDAX, FTIR)

Symbol próbki Sample	S76	G (control)
Powierzchnia właściwa Surface area [BET, m^2/g]	364,40±4,65	4,31 ± 0,40

TABELA 1. Stopień rozwinięcia powierzchni badanych biozszkieł.

TABLE 1. Degree of surface development of the examined glasses.

Wyniki tych badań przedstawiały się następująco:

Wyniki badań zmian zachodzących na powierzchni biozszka S76 i materiału kontrolnego G po kontakcie z symulowanym osoczkiem SBF w czasie od 1 do 14 dni.

Badania przeprowadzone z zastosowaniem 3-ech metod badawczych (SEM/EDAX, FTIR, XRD) wykazały, że w wyniku kontaktu z SBF powierzchnia biomateriałów pokrywa się kulistymi formami zidentyfikowanymi jako hydroksyapatyt węglanowy. Proces ten na proszkach S2 zachodził szybciej niż na materiale kontrolnym G co wskazuje na wyższą bioaktywność biozszka pochodzenia żelowego w porównaniu ze szkłem topionym.

Biozszko S76 o frakcji ziarnowej 0,2-0,8 mm zastosowano jako składnik kompozytów z proszkiem metalicznym Co-Cr-Mo. Do badań przygotowano następujące próbki:

- próbka o symbolu M.: proszek Co-Cr-Mo po wyżarzeniu w H_2 w 1000°C przez 1 godzinę;
- próbka o symbolu S1: proszek Co-Cr-Mo + 6% proszku biozszka S76; prasowanie przy 600MPa, spiekanie swobodne w Ar w 1250°C przez 1 godzinę, chłodzenie z piecem do 500°C ;
- próbka o symbolu S2: proszek Co+Cr+Mo + 6% proszku biozszka S76; doprasowanie przy 600 MPa, spiekanie swobodne w Ar w 1250°C przez 1 godzinę, szybkie chłodzenie w strumieniu gazu w zimnej strefie pieca.

Dla otrzymanych spieków przeprowadzono obserwacje w mikroskopie scanningowym SEM, analizę w mikroobszarach EDAX oraz rentgenograficzną analizę dyfrakcyjną XRD. Wyniki tych badań były następujące:

- Badania morfologii spieków (SEM) i analiza EDAX w wybranych punktach powierzchni spieku :
 - Próbka S1: W preparacie widoczne były ziarna biozszka w postaci wtrąceń w matrycy (FOT.1); z analizy EDAX wynika, że nie są to wyizolowane ziarna o składzie pierwiastkowym, odpowiadającym ściśle biozszkowi. Analiza wykazała (RYS.1), że niezależnie od miejsca wtrącenia w którym wykonano oznaczenie, obok składników biozszka (Si, Ca, P) znajdują się również składniki proszku metalicznego (Co, Cr, Mo), przy czym proporcje składników biozszka i metali

$\text{CaO}-15,0$; $\text{P}_2\text{O}_5-9,0$; $\text{SiO}_2-76,0$. Bioglass was obtained by the sol-gel method using the following starting materials: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; the maximal temperature of the sol-gel process was 800°C . As a result of the synthesis an amorphous material was obtained in the form of irregular grains, from which the grain fraction 0,2-0,8 mm was separated.

The obtained bioglass S76 in the form of grains of the fraction 0,2-0,8 mm was subjected to the following examinations (as the control material Hench bioglass 45S5 (G) produced by melting was used):

- Examination of the surface development degree by BET method;
- Tests in simulated body fluid (SBF)
 - determination of the solubility of calcium Ca, derived from bioglass, and pH changes of SBF;
 - determination of changes occurring on the bioglass surface after contact with SBF (SEM, EDAX, FTIR)

Rodzaj biozszka Kind of bioglass	Stężenie Ca (mM) Concentration Ca (mM)	pH SBF
S76	5,01±0,43	7,6
G (control)	13,11 ±0,52	7,8

TABELA 2. Wyniki pomiarów koncentracji Ca w SBF oraz pH SBF po 14-dniowym kontakcie z badanymi biozszkami.

TABLE 2. Results of measurements of Ca concentration in SBF and pH of SBF after 14 days long contact with the examined bioglasses.

The results of these examination were as follows:

Results of the examinations of changes occurring on the surface of S76 bioglass and the control material after contact with simulated body fluid SBF during the period from 1 to 14 days

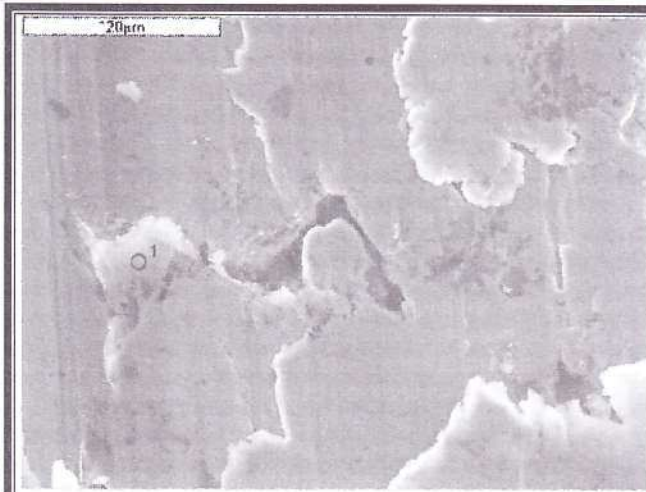
The examinations carried out using three research methods (SEM/EDAX, FTIR, XRD) have shown that as a result of contact with SBF the surface of biomaterials is covered with spherical forms identified as carbonate hydroxyapatite. The process on S2 bioglass was faster than on the control material G, which indicates higher bioactivity of gel-derived bioglass in comparison with melted one.

Bioglass S76 in the form of 0,2-0,8 mm grains was used as a component of composites with the metallic powder Co-Cr-Mo. The following samples were prepared for examinations:

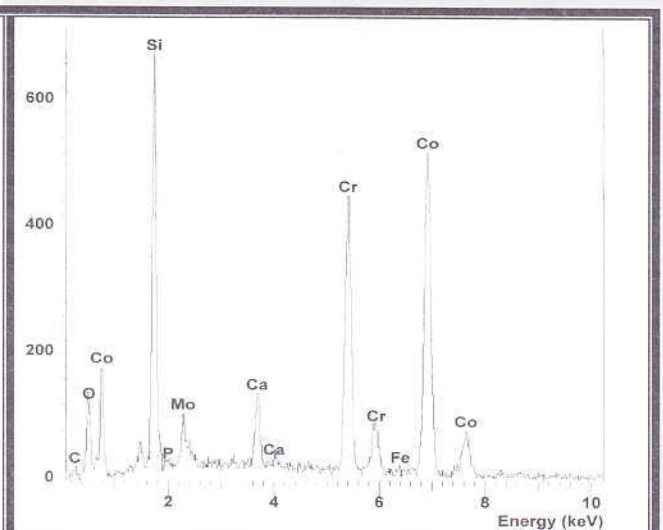
- sample M: Co-Cr-Mo powder after treatment in H_2 at 1000°C for 1 hr;
- sample S1: Co-Cr-Mo powder + 6% of S76 bioglass; pressing at 600 MPa; free sintering in Ar at 1250°C for 1 hr; cooling with furnace up to 500°C ;
- sample S2: Co-Cr-Mo powder + 6% S76 bioglass; additional pressing at 600 MPa; free sintering in Ar at 1250°C for 1 hr; fast cooling in the stream of gas in the cool zone of the furnace.

The obtained sinters were subjected to observation in scanning microscope (SEM), analysis in micro areas (EDAX), and X-ray diffraction analysis (XRD). The results of these examinations were as follows:

- Examinations of the morphology of the sinters (SEM) and EDAX analysis of at selected points of the sinter surface:
 - Sample S1: In the preparation there were visible bioglass grains as inclusions in the matrix (PHOTO 1). From EDAX analysis it follows that there are not isolated grains of chemical composition corresponding closely to bioglass composition. The analysis has shown (FIG. 1) that independently



FOT.1. Mikrostruktura spieku S1



RYS.1. Analiza EDX w punkcie 1 (FOT.1.)

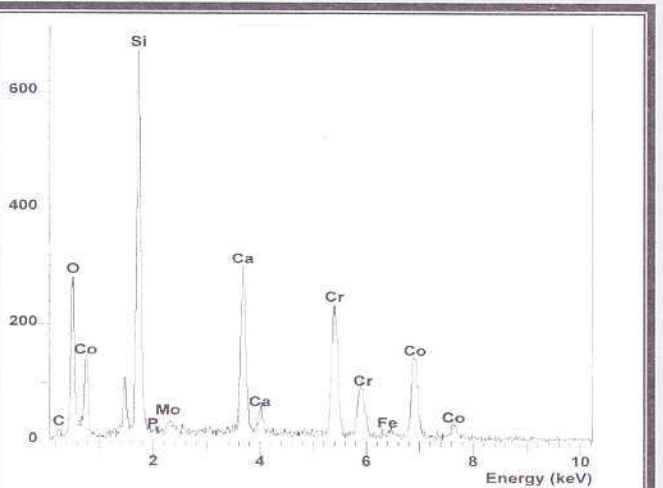
są różne zależnie od miejsca badania (w obszarach wewnątrz ziaren dominują składniki bioszklá, w obszarach zewnętrznych - udział pierwiastków metalicznych jest znacznie większy).

- Próbká S2: otrzymane wyniki były podobne jak w przypadku preparatu S1 (FOT. 2; RYS. 2). Z przeprowadzonych badań SEM/EDAX wynika zatem, że bioszkló wchodzi w reakcję z proszkiem metalicznym, a efektem przereagowania jest spiek o zmiennym składzie zawierający, obok

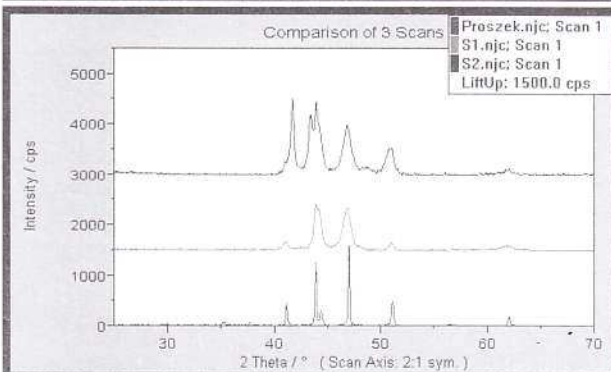
of the place of inclusion at which the test was made, besides the bioglass components (Si, Ca, P) the components of the metallic powder (Co, Cr, Mo) are also present, and the proportions of the bioglass and metals components differ depending on the examined place (in areas inside the grains the bioglass components dominate, in the other areas - the proportion of the metallic component is much higher)



FOT.2. Mikrostruktura spieku S2



RYS.2. Analiza EDX w punkcie 1 (FOT.2.)



RYS. 3 Dyfraktogramy proszku Co-Cr-Mo oraz spieków S1 i S2 (Co-Cr-Mo+bioszkló).

FIG. 3. Diffraction pattern of metal powder Co-Cr-Mo and S1, S2 sinters (Co-Cr-Mo+ bioglass).

- Sample S2: The obtained results were similar to those of the sample S2 (PHOTO 2; FIG. 2).

From the conducted SEM/EDAX examinations it follows that bioglass react with the metallic powder, and the effect of reaction is a sinter of varying composition, containing metallic components besides the bioglass components.

• XRD examinations

From a comparison of the diffractograms of Co-Cr-Mo powder and the sinters of this powder with S76 bioglass (FIG.3) it follows that in the case of sinters there occurred a distinct extension of the effects deriving from the particular elements, which is an indication of the formation of solid solution containing probably also the bioglass components.

Acknowledgements

This investigations are financial supported by the Polish State Committee for Scientific Research project No: 7 T08D 03021.

składników bioszklę, pierwiastki metaliczne.

• Badania XRD

Z porównania dyfraktogramów proszku Co-Cr-Mo i spieków tego proszku z bioszklę (RYS. 3) wynika, że w przypadku spieków następuje wyraźne poszerzenie efektów pochodzących od poszczególnych pierwiastków; wskazuje to na tworzenie się stałych roztworów w skład których mogą przypuszczalnie wchodzić również składniki bioszklę.

Podziękowania

Badania finansowane przez KBN. Projekt Nr 7 T08D 03021.

REAKCJA TKANEK MIĘKKICH NA PRODUKTY DEGRADACJI BIOMATERIAŁÓW WĘGLOWYCH - BADANIA HISTOCHEMICZNE

ELŻBIETA MENASZEK*, LUCYNA ZAMORSKA*, MARIA ŻOLNIEREK*, MARTA BŁAŻEWICZ**

*ZAKŁAD CYTOBIOLOGII I HISTOCHEMII, COLLEGIUM MEDICUM, UNIwersYTET Jagielloński, KRAKÓW

** KATEDRA BIOMATERIAŁÓW, AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW

Streszczenie

Procesy regeneracji tkanek miękkich w obecności implantów biomateriałów węglowych trzech typów badano przy użyciu metod histochemicznych. Biomateriały w postaci proszku, wszczepione do tkanki mięśniowej szczura nie powodowały upośledzenia czynności komórek wyrażających się aktywnością enzymów głównego szlaku metabolicznego oraz procesów regeneracji tkanek.

Wstęp

Celem pracy było zbadanie wpływu obecności produktów degradacji materiałów węglowych na przebieg procesów regeneracji tkanek miękkich.

Materiały węglowe używane są w medycynie już od wielu lat. Liczne prace potwierdzają ich wysoką biokompatybilność oraz stymulujące działanie na tkankę kostną, mięśniową i łączną. W badaniach wiele uwagi poświęcono biologicznym efektom zarówno struktury, jak i składu chemicznego użytych materiałów węglowych [1-2].

W niniejszych badaniach użyto kompozytów węglowych

Piśmiennictwo

References ...23...

- [1] Mackenzie J.D. Unusual non-crystalline solids from gels in 2004. *J. Non-Cryst. Sol.* 73 (1985) 631-637.
- [2] Li R., Clark A.E., Hench L.L.: Effect of structure and surface area on bioactive powders made by sol-gel process. In *Chemical Processing of Advanced Materials*. L.L. Hench, J.K. West (eds), New York, 1992, 627-633.
- [3] Pereira M.M., Clark A.E., Hench L.L.: Calcium phosphate formation on sol-gel derived bioactive glasses in vitro. *J. Biomed. Mater. Res.*, 18 (1994) 693-698.
- [4] Hench L.L.: Bioactive materials: The potential for tissue regeneration, Founders Award, Society for biomaterials 24th Annual Meeting, San Diego, CA, April 22-26, 1998, 512-518.
- [5] Niedzielski K., Łączka M., Cholewa-Kowalska K., Synder M.: Gel-derived bioceramics as substitute of bone; in vivo examinations. *SICOT/SIROT Annual Internationale Conference*, Paris, August 29 - September 1, 2001. Reference.

SOFT TISSUE RESPONSE TO DEGRADATION PRODUCTS OF CARBON BIOMATERIALS - A HISTOCHEMICAL STUDY

ELŻBIETA MENASZEK*, LUCYNA ZAMORSKA*, MARIA ŻOLNIEREK*, MARTA BŁAŻEWICZ**

*DEPARTMENT OF CYTOBIOLOGY AND HISTOCHEMISTRY, COLLEGIUM MEDICUM, JAGIELLONIAN UNIVERSITY, CRACOW, POLAND

**DEPARTMENT OF BIOMATERIALS, AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, CRACOW, POLAND

Abstract

The regeneration processes of soft tissues in the presence of carbon biomaterials implants of three types were investigated using histochemical methods. Biomaterials in the form of powder, implanted into the rat muscle did not cause a disadvantage of cells functions expressed by the activity of main enzymes of metabolic pathway and by the tissue regeneration processes.

Intoduction

The aim of the study was to investigate the regeneration process of soft tissues in the presence of small particles released from implanted carbon biomaterials.

Carbon which is useful as medical device has been used in medicine for many years. Numerous studies have confirmed the high biocompatibility of carbon materials and their stimulative effect on bone, muscle and connective tissues. Many investigations were carried out on biological effects of the structure and chemical composition of carbon biomaterials [1-2].

Materials used in our research were carbon composites: the basic material carbon-carbon (C-C) and materials