

JAN CHŁOPEK

Akademia Górniczo-Hutnicza
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Biomateriałów
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
e-mail: chlopek@uci.agh.edu.pl

Wpływ naprężeń i środowiska biologicznego na trwałość implantów polimerowych

EFFECTS OF STRESS AND BIOLOGICAL ENVIRONMENT ON POLYMERIC IMPLANTS' DURABILITY

Summary — The results of investigations of durability of bioinert polysulfone (PSU) and its composites, containing either 15 % of short carbon fibers randomly oriented (PSU + CF MD) or 40 % of long fibers uniaxially oriented (PSU + CF 1D), were presented. The effects of a presence, orientation, length and volume part of carbon fibers on mechanical properties of the composites were determined (Table 2). The materials were subjected to creep testing in dry or *in vitro* (in Ringer fluid) conditions under variable stress (10—400 MPa) or without it (incubation). Then the changes of their mechanical properties were investigated (Table 3) and the observations of surface fractures by SEM method (Fig. 2) as well as measurements of interlayer shear strength (ILSS — Table 4) were done. The changes of the structures were determined on the basis of glass transition temperature (T_g) by means of DSC method. The long-term strength (σ_d — Table 6 and Fig. 5) and the values of permissible (maximum) load ($\sigma_{maks.}$ — Table 7 and Fig. 6) for the materials investigated, in relation to the assumed time of bone tissue fixation, were determined on the basis of creep tests at *in vitro* conditions. It has been found that PSU and its composites can work safely under long-term load in biological environment at the level of 30—40 % of initial strength during the period required for bone fixation. Introduction of carbon fibers to the polymer allow to subject the material to considerable loads but accelerates the process of its degradation in body fluids' environment.

Key words: polysulfone, composites, carbon fibers, implants, creep.

Poszukiwania implantów nowej generacji zmierzają w kierunku materiałów naśladujących budowę i właściwości naturalnych tkanek. Materiały te powinny wykazywać zdolność do regeneracji otaczających tkanek, natomiast w przypadku pełnienia funkcji zespalającej charakteryzować się zwiększoną trwałością w środowisku biologicznym [1—3]. Większości tych cech nie wykazują metale, a materiały ceramiczne i polimery wymagają modyfikacji ich nano- i mikrostruktury. W chirurgii kostnej odpowiednia regeneracja może być uzyskana głównie dzięki zastosowaniu bioaktywnych materiałów ceramicznych, m.in. bioszklą, ceramiki fosforanowej oraz układu szkło-ceramika [4, 5]. Inna metoda regeneracyjna zyskująca coraz większe znaczenie to, na przykład, inżynieria tkankowa wykorzystująca podłoża (wykonywane głównie z polimerów resorbowalnych) do hodowli komórek [6, 7]. W obu przytoczonych meto-

dach biomateriały powinny wykazywać ograniczoną, ale kontrolowaną trwałość, w której czas degradacji musi być dopasowany do czasu zrostu kostnego. Zasadniczy problem sprowadza się jednak do otrzymania materiałów biozgodnych oraz biostabilnych lub bioresorbowalnych o polepszonych właściwościach mechanicznych. Spełnienie funkcji biomechanicznej wymaga z jednej strony wzajemnego dopasowania wartości modułu Younga implantu i otaczającej tkanki w celu uzyskania prawidłowego rozkładu naprężeń, z drugiej zaś — przejęcia przez implant jak najwyższego poziomu naprężeń, odpowiedniego dla rodzaju zespolenia.

Obserwowane w ostatnich latach tendencje rozwoju biomateriałów wskazują na coraz większe znaczenie w implantologii materiałów kompozytowych — zarówno włóknistych, jak i ziarnistych [8]. Obie grupy kompozytów można zaliczyć do materiałów biomimetycznych,

a ich niewątpliwą zaletą jest możliwość regulowania właściwości mechanicznych oraz biologicznych. Materiały ceramiczne i czyste polimery stosowane w medycynie mają niezadowalające właściwości mechaniczne, zwłaszcza niekorzystny jest zespół właściwości mechanicznych takich jak: wytrzymałość, moduł Younga i odporność na pękanie [9, 10] (tabela 1).

T a b e l a 1. Moduł Younga (E) i wytrzymałość na rozciąganie (σ_M) wybranych tkanek, polimerów i materiałów ceramicznych [8–10]

T a b l e 1. Young modulus (E) and tensile strength (σ_M) of selected tissues, polymers and ceramic materials [8–10]

Materiał	Właściwość	
	E , GPa	σ_M , MPa
Kość zbita (w kierunku równoległym)	17,7	133
Kość zbita (w kierunku prostopadłym)	2,8	52
Kość gąbczasta	0,4	7,4
Szklivo	84,3	10
Chrząstka włóknista	0,16	10,4
Polietylen	0,88	35
Poli(tetrafluoroetylen)	0,5	27,5
Poli(metakrylan metylu)	2,55	59
Poli(tereftalan etylenu)	2,85	61
Polieteroeteroketon	8,3	139
Polisulfon	2,65	75
Polilaktyd	1,9	32,5
Poli(głokolid/L-laktyd)	1,5	21,4
Żywica epoksydowa	5,0	50
Hydroksyapatyt	95	50
Bioszkło	35	42
ZrO ₂	220	820
Al ₂ O ₃	380	300

Możliwość poprawy tych cech stwarzają materiały kompozytowe, w których fazy modyfikujące mogą zwiększać wytrzymałość na rozciąganie i odporność na pękanie z jednoczesnym zachowaniem wartości modułu Younga na poziomie wartości modułu tkanki kostnej. Modyfikatory takie mogą równocześnie zmieniać właściwości biologiczne, np. nadawać cechy bioaktywne, decydujące o adhezji na granicy faz implant/tkanka kostna. Wśród tego typu materiałów dominują kompozyty polimerowo-ceramiczne, w których faza ceramiczna może mieć uziarnienie od nano- do mikrometrów [11, 12].

W przypadku kompozytów włóknistych zasadniczy problem sprowadza się do znalezienia biogodnych włókien o dobrej adhezji do osnów polimerowych. Do wzmocnienia kompozytów wykorzystuje się włókna węglowe, ceramiczne z bioaktywnych materiałów lub organiczne oraz węglowe modyfikowane bioaktywnymi materiałami ceramicznymi [13–15]. Stosowanie osnów resorbowalnych z takimi włóknami prowadzi do powstania implantów wielofunkcyjnych, w których po spełnieniu funkcji biomechanicznej (zespoleń), faza włóknista po procesie resorpcji, może pełnić rolę ruszto-

wania dla wzrastającej tkanki kostnej. Kompozyty te mogą również pełnić dodatkową funkcję nośnika leków [16].

Inny problem pojawia się w przypadku kompozytów biostabilnych. Wprowadzenie do osnowy polimerowej cząstek lub włókien modyfikatora może zmienić mechanizm oddziaływania ze środowiskiem biologicznym, a tym samym wpływać na długotrwałą pracę tego typu implantów. Trudność stanowi tu określenie warunków w jakich tego typu kompozyty mogą funkcjonować, a dokładnie dotyczy to poziomu i rodzaju naprężeń (stałe, zmienne) oraz wpływu wodnego środowiska biologicznego.

Badanie trwałości implantów w środowisku zbliżonym do naturalnego w warunkach rzeczywistych naprężeń jest jednym z najważniejszych testów decydujących o przydatności materiałów na implanty o przedłużonym czasie działania. Takie wymagania stawiane są niektórym implantom stosowanym jako elementy zespalające oraz endoprotezom. Podstawowym problemem jest wartość przenoszonych naprężeń, dopuszczalne odkształcenie oraz niezmienność właściwości mechanicznych w warunkach długotrwałego działania naprężeń w środowisku płynów ustrojowych.

Celem tej pracy było określenie właściwości mechanicznych oraz trwałości kompozytów z polisulfonu (PSU) modyfikowanego krótkimi i długimi włóknami węglowymi. Ocenę przeprowadzono na podstawie prób pelzania w warunkach różnego poziomu naprężeń na sucho i w obecności płynów ustrojowych.

Do badań wybrano polisulfon ze względu na jego bioinertność oraz dużą stabilność termiczną i chemiczną. Jest on polimerem amorficznym o właściwościach zbliżonych do właściwości metali lekkich, a jego szkielet o budowie aromatycznej zapewnia wysoką temperaturę zeszklenia [17, 18].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Badano próbki w kształcie wiosełek wykonanych z czystego PSU produkcji Aldrich Chemical Company, Inc., USA (C₂₇H₂₆O₆S, $M = 26\ 000$, $T_g = 190\ ^\circ\text{C}$, $d = 1,27\ \text{g/cm}^3$) oraz jego kompozytów zawierających 15 % włókien węglowych krótkich, przypadkowo zorientowanych (PSU + CF MD) lub 40 % włókien węglowych długich (ciągłych) zorientowanych jednokierunkowo (PSU + CF 1D). Stosowano średniomodulowe włókna węglowe „FT 300B Torayca” ($d = 1,76\ \text{g/cm}^3$, $\sigma_M = 3530\ \text{MPa}$, $E = 230\ \text{GPa}$).

Otrzymywanie kompozytów

W przypadku czystego PSU i kompozytu PSU + CF MD zastosowano metodę wtryskiwania w temperaturze 340 °C [19].

Kompozyty jednokierunkowe z włóknem ciągłym (PSU + CF 1D) uzyskiwano za pomocą prasowania laminatów otrzymanych metodą ciekłej impregnacji włókien [20].

Metody badań

Przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej „Zwick 1435” określano wytrzymałość na rozciąganie (σ_M) i moduł Younga (E) wg normy DIN 53455.

Wytrzymałość na międzywarstwowe ścinanie (*Interlaminar Shear Strength — ILSS*) badano w próbie trójpunktowego zginania w warunkach $l:d = 5$, gdzie l — odległość między podporami, d — grubość próbki.

Mikrofotografie wykonywano za pomocą mikroskopu skaningowego „Jeol JSM-5400”.

W badaniach metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) zastosowano aparat „Netzsch DSC 200”. Pomiar w zakresie temperatury 0—250 °C prowadzono z szybkością ogrzewania 10 K/min w atmosferze argonu.

Do symulacji środowiska biologicznego w badaniach *in vitro* oraz inkubacji (czyli badań *in vitro* bez obciążeń) użyto płynu Ringera (Baxter Terpol Sp. z o.o.) o następującym składzie: chlorek sodu — 8,60 g/dm³, chlorek potasu — 0,30 g/dm³, chlorek wapnia — 0,48 g/dm³.

Pełzanie obserwowano w ciągu 48 h w temp. 37 °C na sucho i w warunkach *in vitro* wg normy PN-83/C-89041 stosując naprężenia 10—400 MPa.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zdolność do przenoszenia naprężeń w przypadku materiałów kompozytowych ściśle zależy od mikrostruktury materiału, przede wszystkim od rodzaju, udziału objętościowego i sposobu rozmieszczenia fazy modyfikującej. Jak wynika z tabeli 2, wprowadzenie włókien węglowych, w zależności od ich udziału objętościowego i orientacji, może zmieniać wartość σ_M materiału nawet o kilkaset procent. Podobne zależności obserwuje się w odniesieniu do modułu Younga.

Tabela 2. Właściwości mechaniczne wyjściowych materiałów
T a b e l e 2. Mechanical properties of initial materials

Materiał	$\sigma_M^*)$, MPa	$\Delta\sigma_M$, MPa	E , GPa	ΔE , GPa
PSU	73,1	2,6	2,25	0,66
PSU + CF 15 % MD	95,4	3,7	6,38	0,96
PSU + 40 % CF 1D	582,5	38,9	55,46	8,99

^{*)} Δ — błąd pomiaru (\pm).

Kompozyty mogą osiągać wytrzymałość zbliżoną do wytrzymałości niektórych implantacyjnych stopów metalicznych w połączeniu ze znacznie zmniejszoną wartością E . Dużą wytrzymałość i małe wartości E osiągają tylko materiały kompozytowe i to one mogą być wyko-

rzystane w projektowaniu implantów spełniających funkcje biomechaniczne. Jednak uzyskanie korzystnych właściwości mechanicznych nie jest wystarczającym kryterium doboru materiału na tego rodzaju implanty. Niemniej ważna jest stabilność tych właściwości w środowisku biologicznym, w warunkach działania naprężeń, a także charakter wpływu implantu na otaczającą tkankę.

Przedstawione na rys. 1 rodziny krzywych pełzania mają typowy przebieg, charakterystyczny dla procesu pełzania polimerów. Przebieg krzywych pełzania zależy od poziomu naprężeń. Wszystkie krzywe są nachylone pod większym kątem i krótsze w warunkach większych naprężeń, pod wpływem których prędkość odkształcania w stanie ustalonym jest większa. W przypadku czystego PSU w badanym przedziale czasu bezpieczny poziom naprężeń (bez zniszczenia) na sucho wynosi 30—35 MPa, natomiast w warunkach *in vitro* maleje do 20—25 MPa. Spadek odporności na pełzanie tego polimeru w środowisku płynów fizjologicznych może wiązać się z dyfuzją cząsteczek cieczy pomiędzy łańcuchy polimeru. Cząsteczki te mogą z jednej strony działać jako środek uplastyczniający, z drugiej — jako czynnik wywołujący korozję naprężeniową, przyspieszając proces niszczenia materiału [21]. Oba te zjawiska powodują pogorszenie właściwości mechanicznych. Po wprowadzeniu włókien węglowych wyraźnie wzrasta wartość bezpiecznych naprężeń i zmniejsza się wartość odkształcenia.

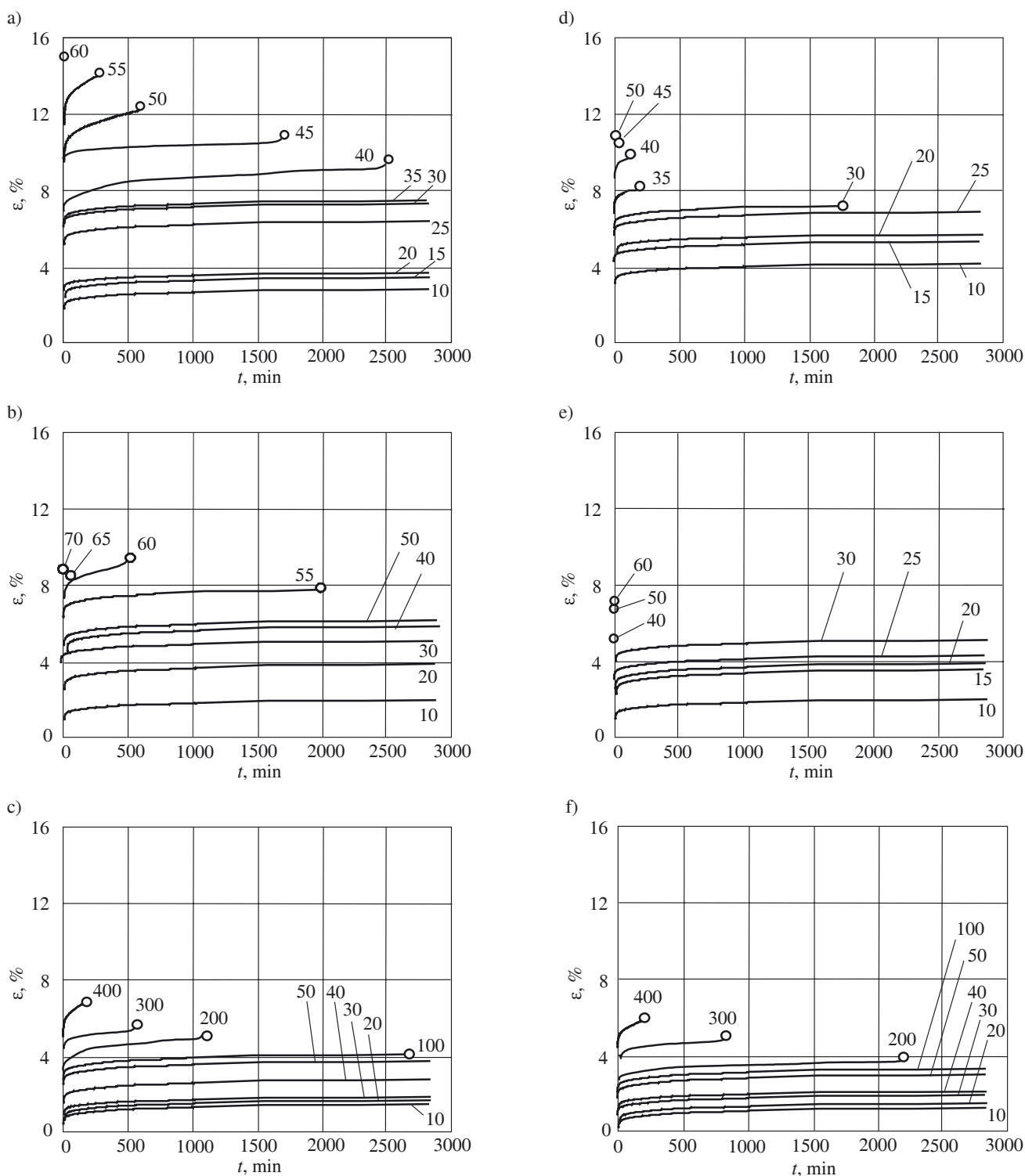
Badania po procesie inkubacji w płynie ustrojowym oraz po pełzaniu na sucho i w warunkach *in vitro* wykazały zmniejszenie wytrzymałości zarówno czystego PSU, jak i kompozytów (porównanie tabeli 3 i tabeli 2). Efekt ten jest silniejszy w przypadku kompozytów, co wiąże się z występowaniem granicy rozdziału faz włókno/osnowa i łatwiejszą penetracją płynów ustrojowych w głąb materiału. Potwierdzają to wyniki badań wytrzymałości na międzywarstwowe ścinanie (*ILSS*) kompozytów 1D (tabela 4) oraz obserwacje mikroskopowe przełomów powierzchni (rys. 2).

W warunkach pełzania na sucho widoczne są głównie spekania osnowy polimerowej w wyniku tworzenia na powierzchni sieci drobnych pęknięć bez zmiany wartości *ILSS* i wyraźnych efektów delaminacji. Obecność płynów

Tabela 3. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie materiałów po inkubacji w ciągu 48 h, a także po pełzaniu na sucho i w warunkach *in vitro* (48 h, naprężenie — 10 MPa)

T a b l e 3. Changes of tensile strength of the materials after incubation for 48 h and after creep in dry and *in vitro* conditions (48 h, stress — 10 MPa)

Materiał	Inkubacja		Pełzanie na sucho		Pełzanie <i>in vitro</i>	
	σ_M MPa	$\Delta\sigma_M$ MPa	σ_M MPa	$\Delta\sigma_M$ MPa	σ_M MPa	$\Delta\sigma_M$ MPa
PSU	64,7	3,9	58,2	6,5	53,2	6,2
PSU + CF MD	89,3	4,6	82,4	5,1	75,3	7,6
PSU + CF 1D	539,9	31,8	424,0	56,4	379,6	47,1



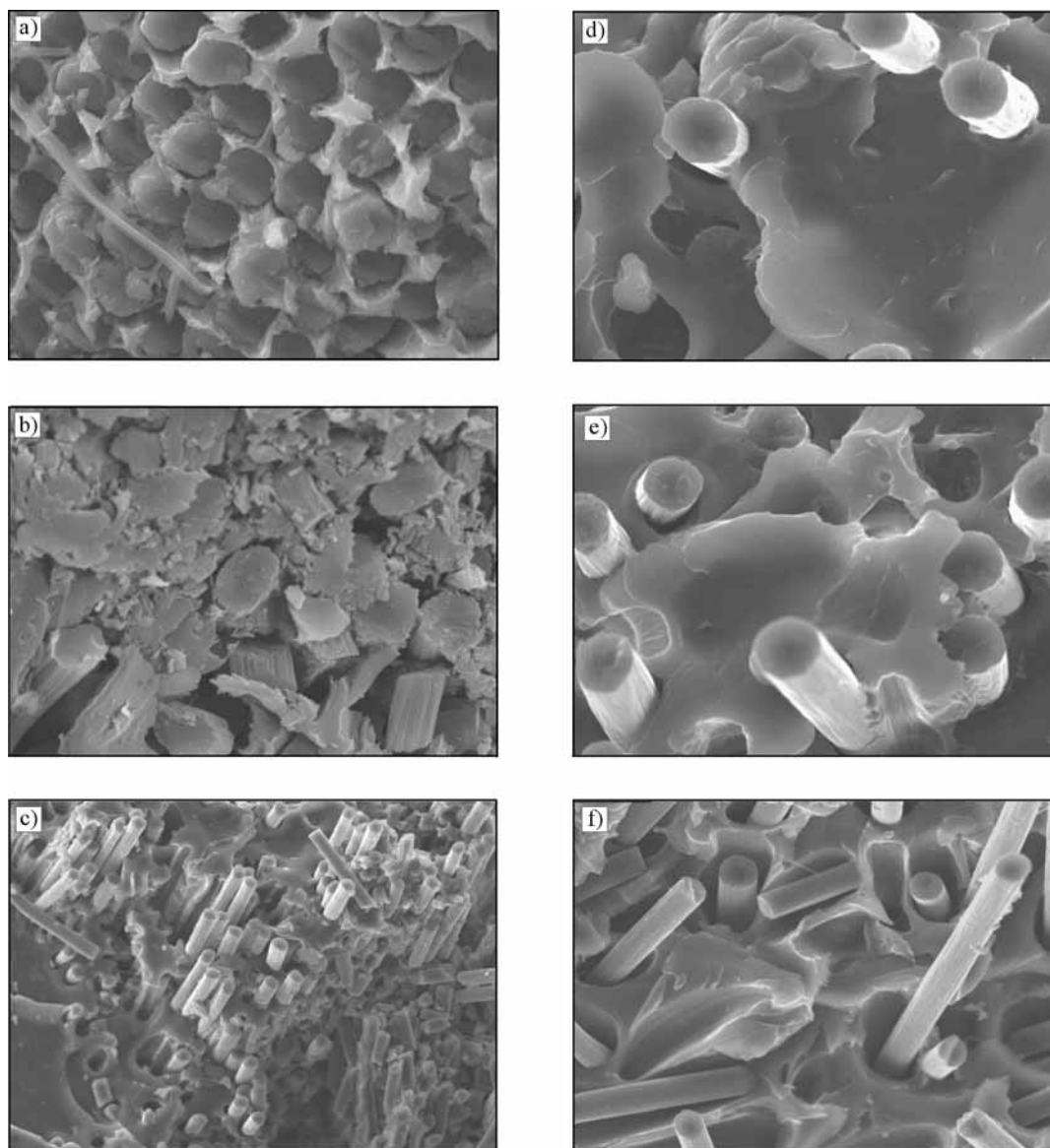
Rys. 1. Rodziny krzywych pełzania [zależność: wydłużenie względne (ϵ) — czas (t)] materiałów badanych na sucho (a—c) oraz *in vitro* (d—f); symbol "o" oznacza zerwanie. Wykresy: a) i d) — PSU; b) i e) — PSU + CF MD; c) i f) — PSU + CF 1D. Liczby podane na krzywych oznaczają naprężenie (w MPa) w danej próbce

Fig. 1. Families of creep curves [dependence: relative elongation (ϵ) — time (t)] of dry (a—c) or *in vitro* (d—f) tested materials. Symbol "o" means the break. Graphs: a) and d) — PSU; b) and e) — PSU + CF MD; c) and f) — PSU + CF 1D. Numbers given on lines denote stress (in MPa) at particular test

T a b e l a 4. Wyniki badań ILSS kompozytów PSU + CF 1D przed i po inkubacji w płynie Ringera

T a b l e 4. ILSS results of PSU + CF 1D composites before and after incubation in Ringer fluid

	ILSS, MPa	Δ ILSS, MPa
Próbka wyjściowa	46,9	5,2
Próbka wyjściowa po inkubacji w ciągu:		
48 godzin	46,9	7,2
3 tygodni	43,4	9,4
4 miesięcy	40,8	7,8
Po pełzaniu na sucho (48 h, $\sigma = 10$ MPa)	45,6	9,2
Po pełzaniu <i>in vitro</i> (48 h, $\sigma = 10$ MPa)	38,5	10,6



Rys. 2. Obrazy SEM przelomów kompozytów PSU + CF 1D (a—c) i PSU + CF MD (d—f); a) i d) — materiał wyjściowy, powiększenie 2000×; b) i e) — po pełzaniu na sucho w ciągu 48 h i pod naprężeniem 10 MPa, powiększenie 2000×; c) i f) — po pełzaniu *in vitro* w ciągu 48 h i pod naprężeniem 10 MPa, powiększenie odpowiednio 500× i 1000×

Fig. 2. SEM images of fractures of the composites PSU + CF 1D (a—c) and PSU + CF MD (d—f); a) and d) — initial material, magnification 2000 times; b) and e) — after dry creep for 48 h under stress 10 MPa, magnification 2000 times; c) and f) — after *in vitro* creep for 48 h under stress 10 MPa, magnification 500 and 1000 times, respectively

ustrojowych ogranicza adhezję na granicy faz włókno/osnowa i prowadzi do efektu „pull out” (czyli wyciągnięcia włókien z osnowy polimerowej) podczas niszczenia kompozytu. Podobny efekt obserwowano w odniesieniu do kompozytów poddawanych obciążeniom cyklicznym w warunkach *in vitro* [22]. Prawdopodobnie adhezja na granicy faz włókno/osnowa jest głównym czynnikiem decydującym z jednej strony o właściwościach mechanicznych, z drugiej zaś — o sposobie oddziaływania ze środowiskiem płynów ustrojowych.

Długotrwałe działanie obciążeń w warunkach wodnego środowiska biologicznego, a także sposób przetworstwa może wpływać na strukturę i niektóre właściwości samego polimeru. Jednym z parametrów opisują-

cych te zmiany może być temperatura zeszklenia (T_g). Analiza DSC wyjściowych próbek PSU wykazała występowanie przejścia szklistego w temp. ok. 185 °C. Przejście szkliste (przejście frakcji amorficznej polimeru ze stanu szklistego do elastycznego) jest przemianą fazową drugiego rzędu; zależy ono od wielkości obszarów amorficznych w polimerze i występujących w nich naprężeń [23].

W przypadku wyjściowych próbek PSU (granulat, folia i kształtki po wtryskiwaniu) zaobserwowano wpływ procesów przetworstwa na T_g . Wartości temperatury zeszklenia oraz Δc_p próbek granulatu i folii mieszczą się w podobnych zakresach. Natomiast w przypadku próbki PSU po wtryskiwaniu obserwuje

się podwyższenie T_g i zmniejszenie wartości Δc_p (tabela 5). Może to świadczyć o tym, że w warunkach przetworstwa metodą wtryskiwania istnieją bardziej sprzyjające warunki krystalizacji polimeru.

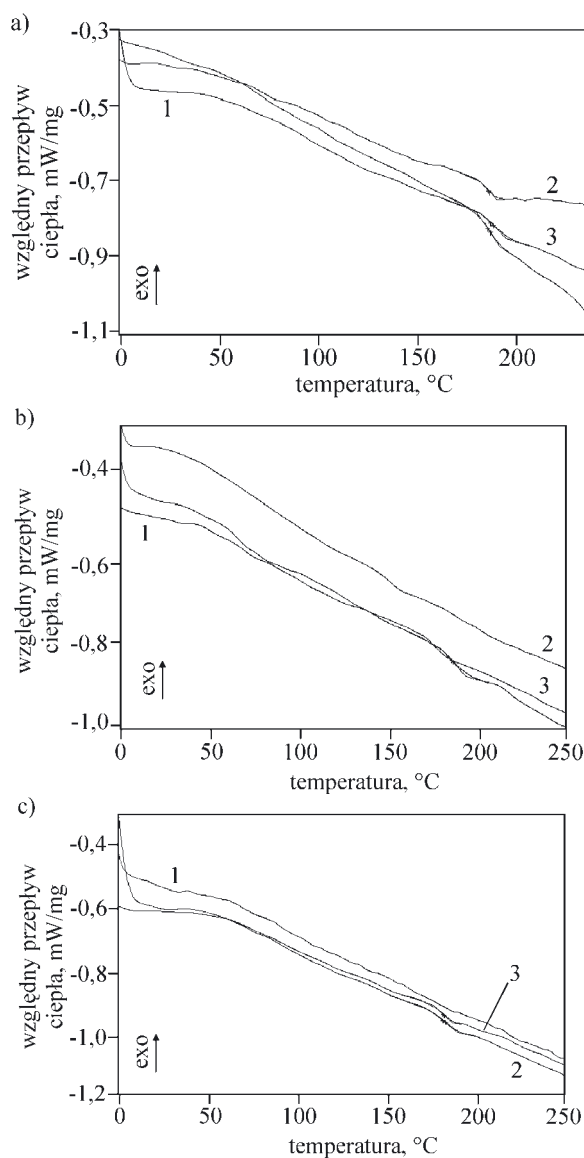
T a b e l a 5. Zmiana charakterystyki termicznej badanych materiałów pod wpływem pełzania na sucho i w warunkach *in vitro*
T a b l e 5. Change in thermal characteristics of materials investigated under the influence of creep in dry and *in vitro* conditions

Material	Metoda przetworstwa ^{*)}	T_g °C	Δc_p J/(g · K)
PSU granulaty wyjściowy		181,5	0,42
PSU folia ^{*)}		180,4	0,41
PSU	W	185,3	0,32
PSU po pełzaniu na sucho	W	188,0	0,25
PSU po pełzaniu <i>in vitro</i>	W	185,5	0,25
PSU + CF MD	W	185,1	0,26
PSU + CF MD po pełzaniu na sucho	W	nie widoczne	nie widoczne
PSU + CF MD po pełzaniu <i>in vitro</i>	W	nie widoczne	nie widoczne
PSU + CF 1D	P	nie widoczne	nie widoczne
PSU + CF 1D po pełzaniu na sucho	P	180,0	0,23
PSU + CF 1D po pełzaniu <i>in vitro</i>	P	180,1	0,27

^{*)} Folia otrzymana po rozpuszczeniu granulatu wyjściowego PSU w CH_2Cl_2 i odparowaniu rozpuszczalnika.

^{**) W — wtryskiwanie, P — prasowanie.}

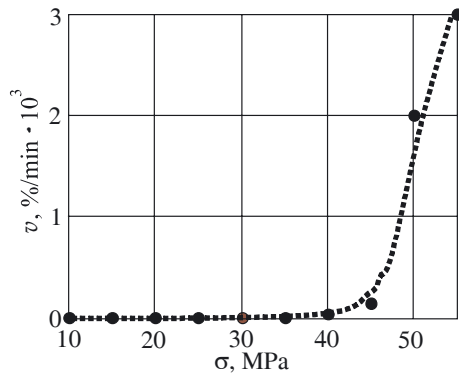
W przypadku próbek PSU po pełzaniu na sucho (rys. 3a, krzywa 2) i *in vitro* (rys. 3a, krzywa 3) nie obserwuje się wyraźnego wpływu procesu pełzania na T_g w porównaniu z wyjściowym PSU (zbliżone wartości T_g i Δc_p w tabeli 5). W przypadku próbek kompozytowych trudno jest interpretować otrzymane wyniki ze względu na możliwą obecność resztek rozpuszczalnika w kompozycie (PSU + CF 1D), obecność czynnika spęczniającego (środowisko wodne), preparację na powierzchni włókien, a także naprężenia pochodzące z prób pełzania. W odniesieniu do PSU + CF 1D (rys. 3b) obserwuje się przejście szkliste jedynie przed pełzaniem, natomiast przejście szkliste nie jest widoczne w przypadku próbki po pełzaniu (*in vitro* i na sucho, odpowiednio krzywe 3 i 2 oraz dane z tabeli 5). Z kolei próbki PSU + CF 1D (rys. 3c) nie wykazują przejścia szklistego przed pełzaniem (krzywa 1), a po pełzaniu przejście szkliste jest widoczne zarówno po pełzaniu na sucho (krzywa 2), jak i *in vitro* (krzywa 3) (podobnie jak poprzednio, wartości T_g i Δc_p są zbliżone). Opisane zmiany trudno jest jednoznacznie zinterpretować — wymagają one dalszych, szczegółowych badań z wykorzystaniem m.in. metod dyfrakcji rentgenowskiej. Wskazują jednak, że zarówno proces przetworstwa, jak i warunki biomechaniczne panujące w środowisku biologicznym mogą mieć wpływ na właściwości polimeru i jego kompozytów.



Rys. 3. Krzywe DSC PSU (a), PSU + CF MD (b) i PSU + CF 1D (c); 1 — próbka wyjściowa, 2 — po pełzaniu na sucho, 3 — po pełzaniu *in vitro*

Fig. 3. DSC curves of PSU (a), PSU + CF MD (b) and PSU + CF 1D (c). 1 — initial sample, 2 — after dry creep, 3 — after *in vitro* creep

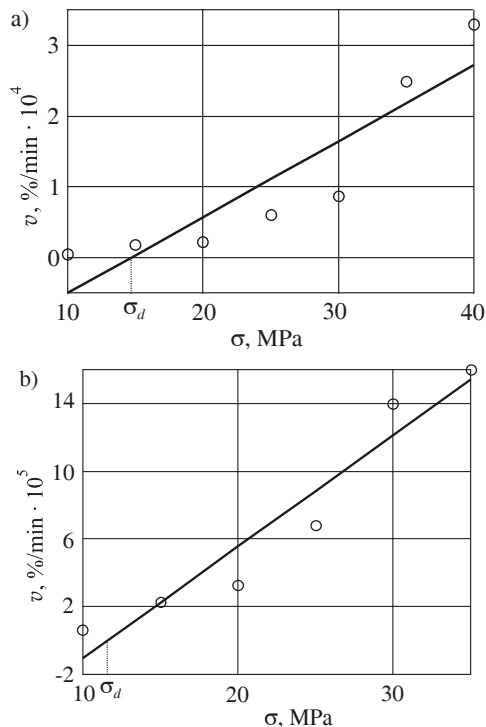
Zróznicowane zachowanie się czystego polimeru i kompozytów z włóknami węglowymi w próbie pełzania stwarza konieczność oszacowania tzw. czasu życia w określonych warunkach naprężeń oraz wytrzymałości długotrwałej (σ_d), czyli wartości naprężenia, pod wpływem którego materiał nie ulegnie jeszcze zniszczeniu w umownie przyjętym przedziale czasu. Obie te wielkości można wyznaczyć na podstawie rodziny krzywych pełzania (por. rys. 1). Do wyznaczenia wytrzymałości długotrwałej można wykorzystać zależność naprężenia od prędkości odkształcania w stanie ustalonym (rys. 4). Punkty doświadczalne leżące poniżej pewnej wartości naprężenia aproksymowano linią prostą. Pod uwagę wzięto punkty doświadczalne, dla których współczyn-



Rys. 4. Zależność prędkości odkształcania (v) w stanie ustalonym od zastosowanych obciążeń (σ) na przykładzie czystego PSU

Fig. 4. Dependence of deformation velocity at stationary state on the load applied for initial PSU

nik korelacji z wyznaczoną prostą przekraczał wartość $r^2 = 0,9$. Z wyznaczonych równań prostych obliczono σ_d zakładając, że gdy prędkość pełzania zmierza do zera ($v \rightarrow 0$), to, teoretycznie biorąc, nie zachodzi proces pełzania. Otrzymane równania i granice wytrzymałości długotrwałych badanych materiałów zawiera tabela 6. Przykład graficznej postaci równania w odniesieniu do PSU przedstawia rys. 5.



Rys. 5. Graficzna postać równania zależności prędkości odkształcania w stanie ustalonym od przyłożonego obciążenia próbki PSU wyjściowej (a) i po pełzaniu w warunkach *in vitro* (b)

Fig. 5. Graphical form of equation of dependence of deformation velocity at stationary state on the load applied for initial PSU sample (a) and after *in vitro* creep (b)

Tabela 6. Współczynniki równania zależności prędkości odkształcania w stanie ustalonym od przyłożonego obciążenia (postać ogólna: $v = a \cdot \sigma - b$)^{*)} i współczynniki korelacji (r^2) oraz wytrzymałość długotrwała (σ_d) próbek wyjściowych po pełzaniu w warunkach *in vitro*

Tabela 6. Coefficients of an equation describing dependence of deformation velocity at stationary state on the load applied (general form: $v = a \cdot \sigma - b$)^{*)}, correlation coefficient (r^2) and long-term strength (σ_d) of the initial samples and after *in vitro* creep

Materiał	Współczynnik równania		r^2	σ_d MPa
	a	b		
PSU	$0,0107 \cdot 10^{-3}$	$0,1574 \cdot 10^{-3}$	0,9079	14,6
PSU <i>in vitro</i>	$0,0659 \cdot 10^{-4}$	$0,7665 \cdot 10^{-4}$	0,9608	11,6
PSU + CF MD	$0,0128 \cdot 10^{-3}$	$0,2141 \cdot 10^{-3}$	0,9328	16,7
PSU + CF MD <i>in vitro</i>	$0,0116 \cdot 10^{-3}$	$0,1439 \cdot 10^{-3}$	0,9175	12,5
PSU + CF 1D	$0,1000 \cdot 10^{-3}$	$0,1200 \cdot 10^{-2}$	0,9463	23,6
PSU + CF 1D <i>in vitro</i>	$0,0367 \cdot 10^{-3}$	$0,7360 \cdot 10^{-3}$	0,9667	20,0

^{*)} Stałe a i b wyznaczano doświadczalnie.

Do opisu badań procesu zniszczenia przyjmuje się uproszczony liniowy związek między naprężeniem niszczącym (σ_z) a logarytmem czasu zniszczenia materiału ($\ln t$):

$$\sigma_z = C_0 - C \cdot \ln t \quad (1)$$

gdzie: C_0, C — stałe wyznaczone empirycznie.

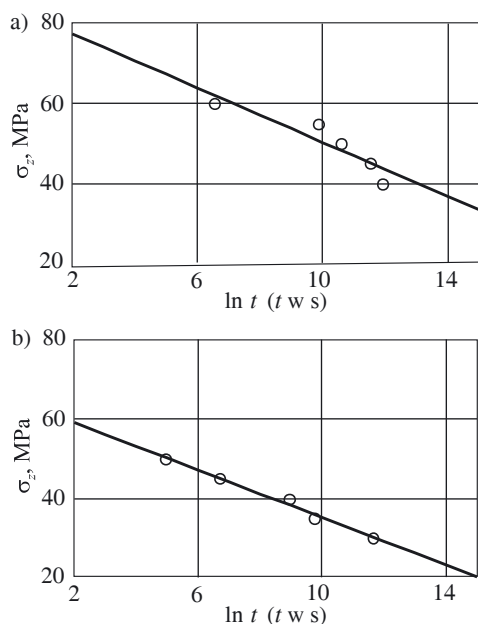
Mimo istniejących zastrzeżeń, uzyskane w ten sposób wyniki teoretyczne znajdują zastosowanie praktyczne [24]. Równania odpowiadające poszczególnym próbkom przedstawia tabela 7, a przykład jego graficznej postaci zawiera rys. 6.

Tabela 7. Współczynniki równania (1) i współczynniki korelacji (r^2) oraz maksymalne obciążenia ($\sigma_{maks.}$) w ciągu założonego czasu leczenia w przypadku próbek wyjściowych i po pełzaniu w warunkach *in vitro*

Tabela 7. Coefficients of the equation (1), correlation coefficient and maximum strength ($\sigma_{maks.}$) during assumed therapy time for the initial samples and after *in vitro* creep

Materiał	Współczynnik równania (1)		r^2	$\sigma_{maks.}$, MPa	
	C_0	C		po 3 tygodniach	po 4 miesiącach
PSU	84,2152	3,3942	0,9168	35,3	29,3
PSU <i>in vitro</i>	65,0955	2,9924	0,9924	22,0	16,7
PSU + CF MD	80,5480	3,7702	0,9788	26,2	19,6
PSU + CF 1D	740,2298	35,4404	0,9442	229,5	167,1
PSU + CF 1D <i>in vitro</i>	679,9205	37,1778	0,9684	144,2	78,7

Analiza powyższych zależności umożliwiła znalezienie wartości obciążeń pozwalających na bezpieczną pracę implantu (bez zniszczenia) w odpowiednim czasie leczenia; np. zrośnięcie złamanego obojczyka trwa trzy tygodnie, a szyjki kości udowej cztery miesiące [25]. War-



Rys. 6. Graficzna postać równania (1) próbki PSU wyjściowej (a) i po pełzaniu w warunkach *in vitro* (b)
 Fig. 6. Graphical form of equation (1) for initial PSU sample (a) and after *in vitro* creep (b)

tości największych obciążeń, jakie można bezpiecznie stosować w ciągu wymaganego okresu czasu w warunkach *in vitro* zawiera tabela 7. W przypadku kompozytów PSU + CF MD nie określono w warunkach *in vitro* tej właściwości ze względu na fakt, że próbki nie ulegały niszczeniu w badanym przedziale czasowym (do $\ln t = 14$).

PODSUMOWANIE

Analiza przedstawionych danych wskazuje, że w warunkach długotrwałych obciążeń działających w środowisku biologicznym PSU i jego kompozyty mogą pracować bezpiecznie jako implanty na poziomie 30–40 % wyjściowej wytrzymałości w czasie odpowiadającym czasowi zrostu kostnego.

Rolę implantu biostabilnego pełnią kompozyty wytrzymujące naprężenia ok. 20 MPa, a więc 3–4 % wytrzymałości wyjściowej. W przypadku czystego polisulfonu wartość ta wynosi ok. 15 % wytrzymałości wyjściowej. Takie wartości wytrzymałości potwierdzają, że w przypadku implantów polimerowych pracujących w środowisku biologicznym pod wpływem zwiększonych naprężeń można mówić o biostabilności tylko w odniesieniu do określonych warunków biomechanicznych. Trwałość tych materiałów w istotny sposób zależy również od rodzaju wprowadzonych faz modyfikujących

(tu włókien), które mogą zmieniać nie tylko właściwości mechaniczne implantów, ale także mechanizm ich oddziaływania ze środowiskiem biologicznym. W przypadku polimerów resorbowalnych może mieć to wpływ na czas degradacji, który powinien być dopasowany do czasu pełnienia przez ten polimer funkcji zastępującej lub zespalającej. Omówione badania pozwalają na stwierdzenie, że przydatność polimerów i ich kompozytów w chirurgii kostnej, gdzie pełnią one funkcję biomechaniczną, wymaga każdorazowo oceny ich trwałości w środowisku biologicznym w określonych warunkach naprężeń.

LITERATURA

1. Hench L. L.: *Biomaterials* 1998, **19**, 1419.
2. Pampuch R.: *Inż. Biomater.* 2000, **9**, 3.
3. Elias K. L., Price R. L., Webster T. J.: *Biomaterials* 2002, **23**, 3279.
4. Cao W., Hench L. L.: *Ceramics Int.* 1996, **22**, 493.
5. Wang M.: *Biomaterials* 2003, **24**, 2133.
6. Lam C. X. F., Mo X. M., Teoh S. H., Huttmacher D. W.: *Mater. Sci. Eng.* 2002, **C 20**, 49.
7. Huttmacher D. W.: *Biomaterials* 2001, **21**, 2529.
8. Evans S. L., Gregson P. J.: *Biomaterials* 1998, **19**, 1330.
9. Ramakrishna S.: *Comp. Sci. Techn.* 2001, **61**, 1189.
10. Chłopek J., Kmita G.: *Eng. T.* 2003, **51**, vol. 2, 3, 307.
11. Doyle C., Tanner E. T., Bonfield W.: *Biomaterials* 1991, **12**, 841.
12. Chłopek J.: *Ceram., Pol. Biul. Ceram.* 2003, **80**, 203.
13. Suchanek W.: *Biomaterials* 1996, **17**, 1715.
14. Wang A.: *Tribology Int.* 1998, **31**, 661.
15. Majola A.: *J. Mat. Sci. Mat. Med.* 1992, **3**, 43.
16. Gopferich A.: *Biomaterials* 1997, **18**, 397.
17. Wang M., Yue C. Y., Chua B.: *J. Mat. Sci. Mat. Med.* 2001, **12**, 821.
18. Teoh S. H., Tang Z. G., Hastings W.: w „Handbook of Biomaterial Properties” (red. Black J., Hastings G.), Chapman and Hall, Londyn 1998.
19. Rosół P., Chłopek J.: *Kompozyty* 2003, **7**, 291.
20. Rosół P., Chłopek J.: *Inż. Biomater.* 2003, **28**, 26.
21. Suwanprateeb J., Tanner K. E., Turner S., Bonfield W.: *J. Mat. Sci. Mat. Med.* 1997, **8**, 469.
22. Latour R. A., Black J.: *J. Biomed. Mat. Res.* 1993, **27**, 1281.
23. Deng M., Shalaby S. W.: *Biomaterials* 1997, **18**, 645.
24. Wilczyński A. P.: „Mechanika polimerów w praktyce konstrukcyjnej”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1984.
25. Gruca A.: „Chirurgia ortopedyczna”, tom II, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa 1966, str. 166.

Otrzymano 8 IV 2004 r.