

Agata Domańska<sup>1\*</sup>, Anna Boczkowska<sup>2</sup>, Zbigniew Jaegermann<sup>3</sup>, Krzysztof Biesiada<sup>4</sup>, Krzysztof J. Kurzydłowski<sup>5</sup>

<sup>1, 2, 4, 5</sup> Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, Poland

<sup>3</sup> Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych, Zakład Bioceramiki, ul. Postępu 9, 02-676 Warszawa, Poland

\* Corresponding author. E-mail: a.domanska@meil.pw.edu.pl

Otrzymano (Received) 19.02.2008

## KOMPOZYTY CERAMIKA KORUNDOWA-POLIMER BIORESORBOWALNY OTRZYMYWANE METODĄ INFILTRACJI

Przedstawiono wyniki badań nad kompozytami ceramika korundowa-polimer bioresorbowalny, otrzymywanymi w wyniku infiltracji porowatej ceramiki prepolimerem, który krystalizowano, a następnie poddawano reakcji wydłużania makrocząsteczek wodą. Tak otrzymane kompozyty cechują się ponad 6-krotnie wyższą wytrzymałością na ściskanie niż porowata ceramika, a także znacznie wyższą od kompozytów, w których pory ceramiki wypełnione są poliuretanem bioresorbowalnym uzyskanym powszechnie stosowaną metodą poliaddycji łańcuchów prepolimeru glikolem etylenowym. W celu oszacowania stopnia wypełnienia porów przeprowadzono obserwacje mikrostruktury kompozytów za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Zbadano także wytrzymałość na ściskanie porowatej ceramiki korundowej, poliuretanu na bazie poli( $\epsilon$ -kaprolaktono)diolu otrzymanego z krystalicznego prepolimeru wydłużanego wodą oraz kompozytów ceramika-polimer. Badania wykazały, że pory ceramiki są dobrze wypełnione poliuretanem, a wytworzone kompozyty cechują się bardzo dobrą wytrzymałością na naprężenia ściskające.

**Słowa kluczowe:** biokompozyt ceramika-polimer, infiltracja, wytrzymałość na ściskanie, polimer bioresorbowalny, krystaliczne prepolimery, porowata ceramika korundowa

## ALUMINA CERAMICS-BIORESORBABLE POLYMER COMPOSITES OBTAINED BY INFILTRATION METHOD

During the past two decades significant advances have been made in the development of materials for biomedical applications. Deragadable polymeric biomaterials are preferred candidates for developing therapeutic devices such as temporary prostheses, three-dimensional porous structures as scaffolds for tissue engineering and as controlled/sustained release drug delivery vehicles. The paper presents the results of studies on alumina ceramics-bioresorbable polymer composites. The idea of biocomposite is that the polymer degrades and in the empty space tissue will grow. The biocomposites were obtained by infiltration of porous ceramics with prepolymers, solidified in the final stage due to crystallization. The prepolymer was crystallized at various temperatures, and subsequently chain-extended with water. Such composites have higher compressive strength in comparison to porous ceramics itself (over 6x) and to composites obtained with the application of polyurethanes in which ethylene glycol was used as chain extender. Scanning electron microscopy (SEM) was used to investigate the composites microstructure and to determine whether or not the pores were fully filled with polymer. Compressive strength of porous alumina ceramics, of poly( $\epsilon$ -caprolactono)diol polyurethanes obtained from crystalline prepolymers extended by water and of the composites fabricated by infiltration method was tested. The results showed that pores of ceramics were fully filled with polyurethanes. The obtained alumina ceramics-bioresorbable polymer composites also exhibit higher resistance for compressive stresses. Researched composites give new perspectives for medical applications, because it assembles with biocompatible components and have higher compressive strength and fracture toughness in comparison with porous ceramic.

**Keywords:** ceramic-polymer biocomposites, infiltration, compressive strength, bioresorbable polymer, crystalline prepolymers, porous alumina ceramic

## WPROWADZENIE

Istotną rolę we współczesnej medycynie odgrywają syntetyczne materiały stosowane w chirurgii zarówno do regeneracji utraconych lub uszkodzonych tkanek, jak i do odbudowy zniszczonych narządów. Ze względu na wzrastające wymagania lekarzy i oczekiwania pacjen-

tów poszukiwane są nowe, lepsze rozwiązania zarówno materiałowe, jak i konstrukcyjne. Wierzymy, że jednym z nich może okazać się zastosowanie nowego kompozytu ceramiczno-polimerowego na elementy endoprotez stawowych.

Kompozyty ceramika-polimer otrzymywane są w procesie infiltracji porowatej ceramiki reaktywną mieszką substratów, z których wytwarza się polimer [1]. W wyniku infiltracji powstają kompozyty o strukturze perkolacji faz, które charakteryzują się znacznie większą odpornością na kruche pękanie i wyższą wytrzymałością na ściskanie niż porowata ceramika [2]. Materiały te cechują się także możliwością pochłaniania znacznej energii przy uderzeniu [3] oraz niską gęstością, a stosując do ich otrzymywania komponenty biologiczne, można wytwarzać materiały do zastosowań medycznych.

Idea naszych kompozytów polega na wypełnieniu porowatej ceramiki polimerem o właściwościach bioresorbowalnych, który po wszczępieniu będzie stopniowo zastępowany wrastającą tkanką kostną. Taki materiał może znaleźć zastosowanie jako element endoprotezy, który odpowiedzialny będzie za jej mocne i stabilne połączenie z tkanką w miejscu wszczępienia.

W medycynie stosowanych jest wiele materiałów ceramicznych [4, 5]: ceramika korundowa  $Al_2O_3$ , hydroksyapatyt, dwuortofosforan(V) trójwapnia (TPC), ceramika cyrkonowa, a także bioszkła, gips, aragonit. W ortopedii stosuje się m.in. ceramiczne materiały korundowe zarówno w postaci bezporowatego spieku, jak i tworzywa porowatego, gdyż wykazują one doskonałe właściwości wytrzymałościowe i bardzo dobrą zgodność biologiczną z kością. Bioceramika korundowa jest biomateriałem inertnym, cechującym się najmniejszą reaktywnością i największą odpornością chemiczną ze wszystkich materiałów wszczępianych, stosowanych w medycynie [4]. Zastosowanie biomateriału porowatego jako implantu umożliwi mechaniczne połączenie go z tkanką żywą przez wrośnięcie jej w pory materiału [5].

Wśród licznych polimerów resorbowalnych [6] szczególne zainteresowanie budzi poli( $\epsilon$ -kaprolakton). Uważany jest za tkankowo zgodny [7], ulegający biodegradacji [8, 9] i nietoksyczny [10]. Wyróżnia się szczególnymi właściwościami użytkowymi [11], takimi jak: bardzo dobra elastyczność, duża udamność w niskich temperaturach, bardzo dobra kompatybilność z wieloma polimerami, w tym również z pigmentami, dobra przetwarzalność, duża stabilność na działanie światła i wody. Polimer ten cechuje się temperaturą zeszklenia  $T_g = -60^\circ C$  [7] oraz niską temperaturą topnienia fazy krystalicznej  $55\div 60^\circ C$  [12], dużym ciężarem cząsteczkowym, małą lepkością w stanie stopionym oraz wykazuje dobrą adhezję do metali i innych materiałów [11].

Niniejsza praca dotyczy kompozytów bioceramika korundowa-polimer resorbowalny. Porowata bioceramika korundowa została wytworzona w Instytucie Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie. Polimer na bazie poli( $\epsilon$ -kaprolaktono)diolu (PCL) otrzymano z krystalicznych prepo-

limerów wydłużanych wodą, metodą opracowaną na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej [13]. W pracy [14] przedstawiono wstępne wyniki wytwarzania poliuretanów powyższą metodą w porównaniu do metody poliaddycji łańcuchów prepolymeru z glikolem etylenowym. Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowanie do wytwarzania kompozytów polimeru otrzymanego z krystalicznych prepolymerów wydłużanych wodą pozwala osiągnąć znacznie wyższe wytrzymałości kompozytu na ściskanie niż z użyciem polimeru wydłużanego glikolem. Ponadto infiltracja porów ceramiki prepolymerem bez dodatku środka wydłużającego pozwala na praktycznie nieograniczony czas infiltracji przy małej lepkości prepolymeru.

## MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

W badaniach użyto następujących materiałów (tabele 1 i 2):

- bioresorbowalnych polimerów otrzymanych z krystalicznych prepolymerów wydłużanych wodą z następujących substratów:
  - poli( $\epsilon$ -kaprolaktono)diolu (PCL) o masie cząsteczkowej  $M_n = 2000$  firmy Sigma-Aldrich Sp. z o.o.,
  - 4,4'-diizocyjanianu dicykloheksylometanu ( $H_{12}$ MDI) firmy Sigma-Aldrich Sp. z o.o.,
  - dilaurynianu dibutylocyny (DD) firmy Sigma-Aldrich Sp. z o.o.,
  - wody destylowanej,
- porowatej bioceramiki korundowej w postaci dwóch rodzajów pianek korundowych: typu A (porowatość całkowita  $81\div 84\%$ , średnia wielkość porów ok.  $130 \mu m$ ) i typu C (porowatość całkowita  $86\div 90\%$ , średnia wielkość porów ok.  $350 \mu m$ ) w kształcie walców o średnicy  $\phi \approx 12 \text{ mm}$  i wysokości  $h \approx 15 \text{ mm}$ ,
- kompozytów ceramika korundowa-polimer bioresorbowalny w kształcie walców o wymiarach  $\phi \approx 12 \text{ mm}$  i  $h \approx 15 \text{ mm}$ ,

Wytwarzany polimer cechował się stosunkiem molowym substratów  $H_{12}$ MDI/PCL równym 2,0. Syntezy wykonano z zastosowaniem metody prepolymerowej. Wydłużanie łańcuchów prepolymerowych prowadzono metodą polikondensacji, wykorzystując jako środek wydłużający wodę [13]. Ponieważ w wyniku reakcji polikondensacji grup izocyjanianowych z wodą powstaje jako produkt uboczny  $CO_2$ , to, aby ograniczyć jego zdolność do tworzenia pęcherzy w masie poliuretanu, reakcję polikondensacji prowadzono nie z ciekłym, ale z krystalicznym prepolymerem. Krystalizację prepolymeru prowadzono w trzech różnych temperaturach ( $7$ ,  $22$  oraz  $30^\circ C$ ) przez 3 dni. Wydłużanie łańcuchów prepolymerów prowadzono w temperaturze pokojowej przez okres 2 tygodni.

TABELA 1. **Badane próbki ceramiczne**  
TABLE 1. **Investigated ceramic samples**

Oznaczenie próbki	Porowatość %	Średnia wielkość porów $\mu\text{m}$
A	81÷84	130
C	86÷90	350

TABELA 2. **Badane próbki kompozytowe**  
TABLE 2. **Investigated composite samples**

Oznaczenie próbki	Rodzaj ceramiki	Temperatura krystalizacji prepolimeru, °C
A+2/PCL/wTk7	A	7
A+2/PCL/wTk22	A	22
A+2/PCL/wTk30	A	30
C+2/PCL/wTk7	C	7
C+2/PCL/wTk22	C	22
C+2/PCL/wTk30	C	30

Kompozyty ceramika korundowa-polimer bioresorbowalny otrzymano w wyniku infiltracji kształtek ceramicznych ciekłym prepolimerem, który już po wprowadzeniu w pory ceramiki poddany był krystalizacji, a następnie reakcji wydłużania z wodą. Infiltracja prowadzona była w temperaturze 100°C.

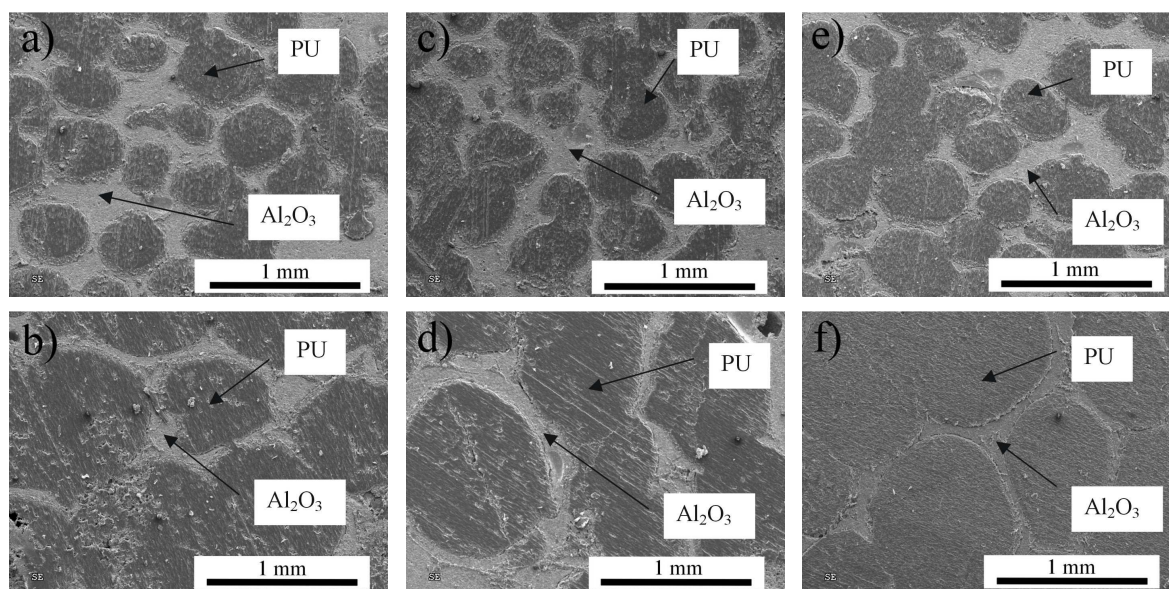
Badanie wytrzymałości na ściskanie ceramiki, polimerów i kompozytów ceramika-polimer wykonano za pomocą maszyny wytrzymałościowej MTS Q/Test 10 przy szybkości przesuwu belki 0,5 mm/min, co daje początkową szybkość odkształcenia  $\dot{\epsilon} = 0,56 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Mikrostrukturę kompozytów ceramika-polimer obserwowano z użyciem elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) Hitachi S-3500N. Próbki do obserwacji mikroskopowych cięto na tarczy diamentowej piłą ISOMET firmy Buehler. Tak przygotowane przekroje napyłano cienką warstwą złota.

## WYNIKI BADAŃ

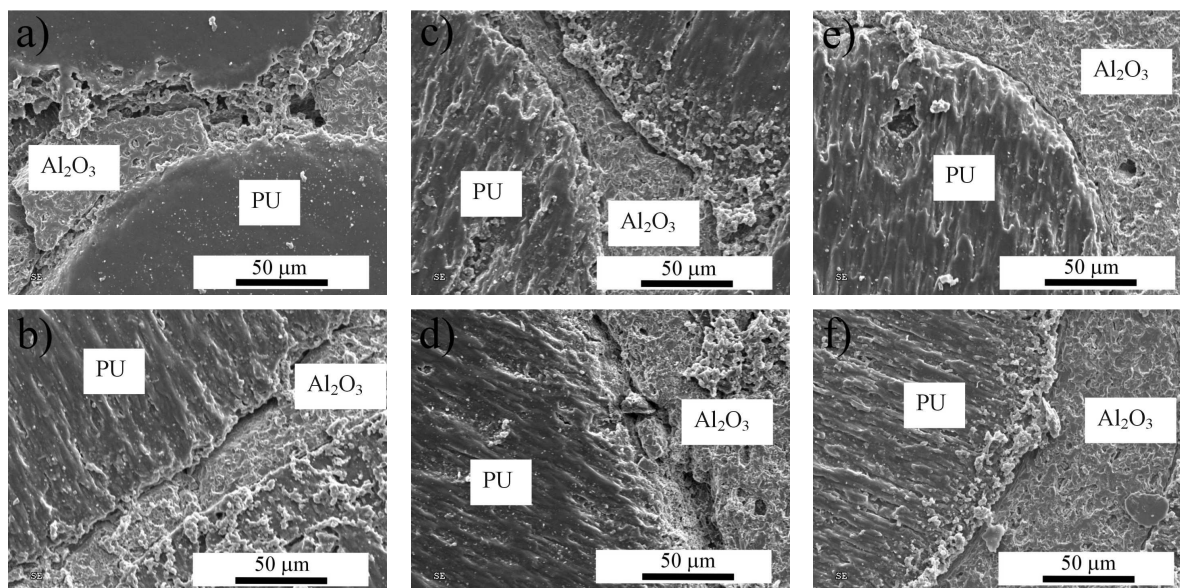
Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono przykładowe zdjęcia mikrostruktury kompozytu ceramika korundowa-polimer bioresorbowalny w zależności od zastosowanej ceramiki i użytego polimeru. Ceramika typu C (rys. 1b, d, f) charakteryzuje się znacznie większymi porami niż ceramika typu A (rys. 1a, c, e). Jednak w każdym przypadku pory są dobrze wypełnione polimerem niezależnie od temperatury krystalizacji.

Na rysunku 2 pokazano granice połączenia ceramiki z polimerem, w których widać pęknięcia. W przypadku gdy reakcję krystalizacji prowadzono w temperaturze 7°C, na granicach widoczne są wyraźne rozwarstwienia, co jest spowodowane dużym skurczem prepolimeru w trakcie krystalizacji w tej temperaturze. Z wcześniejszych badań wiadomo [15], że polimer otrzymywany z prepolimeru krystalizowanego w 7°C cechuje się największą wartością entalpii topnienia ( $\Delta H$ ), co sugeruje, że materiał zawiera więcej fazy krystalicznej. Tworzenie krystalitów wiąże się z porządkowaniem struktury, co wywołuje zmianę objętości w materiale (skurcz).



Rys. 1. Mikrostruktura kompozytów ceramika-polimer: a) A+2/PCL/wTk7; b) C+2/PCL/wTk7; c) A+2/PCL/wTk22; d) C+2/PCL/wTk22; e) A+2/PCL/wTk30; f) C+2/PCL/wTk30 (pow. 50x), zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego

Fig. 1. SEM images of the microstructure of the ceramic-polymer composites: a) A+2/PCL/wTk7; b) C+2/PCL/wTk7; c) A+2/PCL/wTk22; d) C+2/PCL/wTk22; e) A+2/PCL/wTk30; f) C+2/PCL/wTk30 (magn. 50x)

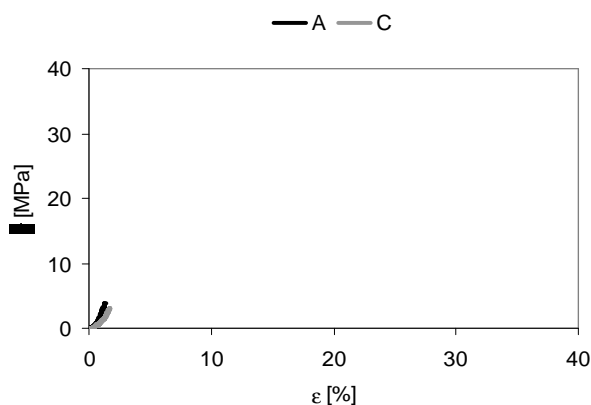


Rys. 2. Mikrostruktura kompozytów ceramika-polimer: a) A+2/PCL/wTk7; b) C+2/PCL/wTk7; c) A+2/PCL/wTk22; d) C+2/PCL/wTk22; e) A+2/PCL/wTk30; f) C+2/PCL/wTk30 (pow. 600x), zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego

Fig. 2. SEM images of the microstructure of the composites ceramic-polymer: a) A+2/PCL/wTk7; b) C+2/PCL/wTk7; c) A+2/PCL/wTk22; d) C+2/PCL/wTk22; e) A+2/PCL/wTk30; f) C+2/PCL/wTk30 (magn. 600x)

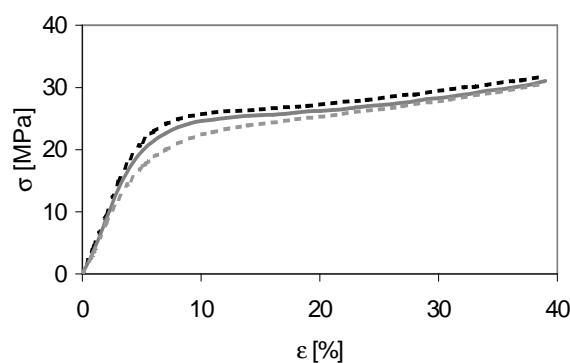
Porównanie wytrzymałości na ściskanie ceramiki korundowej o różnej wielkości porów przedstawiono na rysunku 3. Wyraźnie widać, że w przypadku ceramiki typu C, która cechuje się większą porowatością oraz wielkością porów, wytrzymałość na ściskanie jest niższa (ok. 3 MPa) niż dla ceramiki typu A (ok. 4 MPa).

Krzywe  $\sigma$ - $\epsilon$  dla polimerów otrzymywanych z krystalicznych prepolimerów (rys. 4) są bardzo zbliżone do siebie (w granicach błęd pomiaru) niezależnie od zastosowanej temperatury krystalizacji prepolimeru. Deformacja polimeru pod wpływem sił ściskających występuje w trzech obszarach: liniowy-sprężysty, po którym następuje *plateau* z prawie stałym naprężeniem aż do obszaru, w którym naprężenie drastycznie wzrasta. Podobne rezultaty uzyskał zespół Kweona [16], pracujący nad biodegradowalnym polikaprolaktonem do zastosowań na rusztowania pod hodowlę tkanek. Jednakże ich wyniki wytrzymałości na ściskanie są zdecydowanie niższe od uzyskanych przez nasz zespół.



Rys. 3. Porównanie zależności  $\sigma(\epsilon)$  dla ceramiki typu A i C  
Fig. 3. Stress-strain curve of  $\sigma(\epsilon)$  for ceramics type A and C

- - - 2/PCL/wTk7 — 2/PCL/wTk22 - - - 2/PCL/wTk30

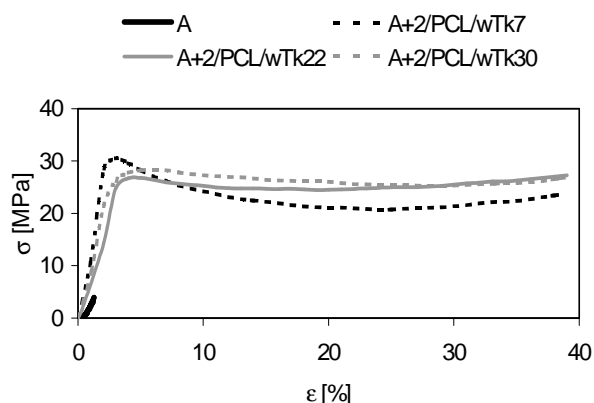


Rys. 4. Prównanie zależności  $\sigma(\epsilon)$  dla polimerów 2/PCL/wTk7, 2/PCL/wTk22 i 2/PCL/wTk30

Fig. 4. Stress-strain curve of  $\sigma(\epsilon)$  for polymer 2/PCL/wTk7, 2/PCL/wTk22 i 2/PCL/wTk30

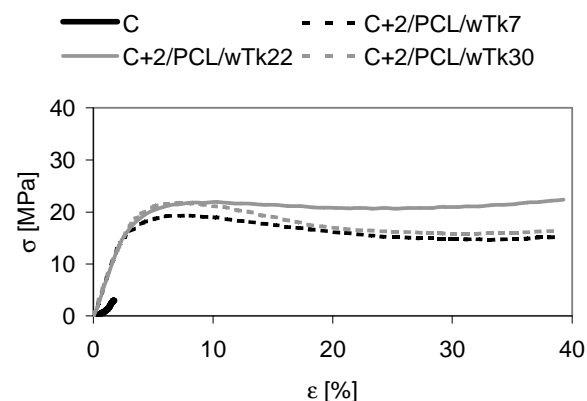
Wytrzymałość na ściskanie ceramiki typu A i C w porównaniu do kompozytów otrzymanych na ich podstawie przy użyciu poliuretanu wytwarzanego z prepolimeru krystalizowanego w różnych temperaturach, a następnie wydłużanego wodą przedstawiono odpowiednio na rysunkach 5 i 6.

Zaletą ceramiki porowatej infiltrowanej polimerem jest przede wszystkim zdecydowanie wyższa jej wytrzymałość na ściskanie niż samej ceramiki porowatej oraz to, że materiał nie ulega całkowitemu zniszczeniu pod wpływem naprężeń ściskających. Potwierdzają to także uzyskane wyniki badań, w których wytrzymałość kompozytów jest ponad 6-krotnie większa niż użytej do ich wytwarzania ceramiki, niezależnie od wielkości porów i porowatości materiału.



Rys. 5. Porównanie zależności  $\sigma(\epsilon)$  dla ceramiki typu A z kompozytami otrzymanymi przez jej infiltrację A+2/PCL/wTk7, A+2/PCL/wTk22 i A+2/PCL/wTk30

Fig. 5. Stress-strain curve of  $\sigma(\epsilon)$  for polymer ceramics type A with composites obtained across her infiltration A+2/PCL/wTk7, A+2/PCL/wTk22 i A+2/PCL/wTk30



Rys. 6. Porównanie zależności  $\sigma(\epsilon)$  dla ceramiki typu C z kompozytami otrzymanymi przez jej infiltrację C+2/PCL/wTk7, C+2/PCL/wTk22 i C+2/PCL/wTk30

Fig. 6 Stress-strain curve of  $\sigma(\epsilon)$  for polymer ceramics type C with composites obtained across her infiltration C+2/PCL/wTk7, C+2/PCL/wTk22 i C+2/PCL/wTk30

Krzywe  $\sigma-\epsilon$  otrzymane w wyniku ściskania badanych kompozytów mają podobny przebieg i cechuje je na początku wyraźny prostoliniowy odcinek, po którym materiał osiąga maksimum, po czym siła zaczyna spadać do pewnego momenty aż się ustabilizuje i zaczyna znowu powoli wzrastać. W pierwszym etapie za przenoszenie naprężeń ściskających odpowiada ceramika, zaś po przekroczeniu maksimum ceramika pęka, a naprężenia przenoszone są przez poliuretan. Kompozyty na osnowie z ceramiki o większej porowatości i wielkości porów (typu C) cechują się niższą wytrzymałością na ściskanie, a charakterystyczne maksimum wytrzymałości jest bardziej zaokrąglone i występuje przy wyższych wartościach odkształcenia niż w kompozytach na osnowie ceramiki typu A. Natomiast nie obserwuje się wyraźnego wpływu temperatury krystalizacji prepolimeru, z którego otrzymywano poliuretan na wytrzymałość kompozytu ceramika-polimer. Uzyskane na wykresie różnice wynikają prawdopodobnie z rozrzutów właściwości samej ceramiki, zaś wytrzymałość na ściskanie

użytych poliuretanów jest taka sama niezależnie od zastosowanej temperatury krystalizacji prepolimeru (rys. 4).

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzone badania dowiodły, że wytworzyć można kompozyty na bazie porowatej ceramiki korundowej wypełnionej polimerem otrzymanym z krystalicznych prepolimerów wydłużanych wodą.

Na podstawie obserwacji mikrostruktury można stwierdzić, że w kompozytach tych pory ceramiki są dobrze wypełnione polimerem w całej objętości. Jedynie przy większych powiększeniach, dla polimeru wytworzonego z prepolimeru krystalizowanego w 7°C, można zaobserwować niewielkie rozwarstwienia na granicy ceramika-polimer, spowodowane skurczem materiału polimerowego podczas krystalizacji. Nie zaobserwowano natomiast wpływu słabego połączenia komponentów na wytrzymałość na ściskanie kompozytu, gdyż w każdym z badanych materiałów kompozytowych wytrzymałości są podobne. Nie zaobserwowano również pęcherzy gazowych CO<sub>2</sub> w masie samego poliuretanu.

Badania wytrzymałości na ściskanie wykazały, że wprowadzenie w pory ceramiki korundowej poliuretanu otrzymanego z krystalicznych prepolimerów wydłużanych wodą znacznie zwiększa wartość wytrzymałości kompozytu na ściskanie nawet ponad 6-krotnie w stosunku do porowatej ceramiki. Na wytrzymałość kompozytu ma wpływ porowatość i wielkość porów osnowy ceramicznej. Wraz ze zwiększaniem się porowatości i wielkości porów wypełnionych polimerem kompozyty przenoszą mniejsze naprężenia ściskające.

Kompozyty ceramika korundowa-polimer bioresorbowalny (otrzymywany z krystalicznych prepolimerów wydłużanych wodą) daje nowe perspektywy na zastosowanie go w medycynie. Przede wszystkim wynika to z zastosowania jako komponentów do jego wytwarzania materiałów tolerowanych przez organizm, a także zdecydowanie wyższej wytrzymałości na naprężenia ściskające i odporności na kruche pękanie w porównaniu do samej ceramiki porowatej.

## Podziękowania

Praca finansowana w ramach projektu badawczego MNiSzW nr 3 T08D 03129.

## LITERATURA

- [1] Szafran M., Boczkowska A., Konopka K., Kurzydłowski K., Rokicki G., Batorski K., Kompozyt ceramiczno-polimerowy i sposób wytwarzania kompozytu ceramiczno-polimerowego, Zgłoszenie patentowe nr P.353130, 2002.
- [2] Boczkowska A., Konopka K., Schmidt J., Kurzydłowski K.J., Badanie wpływu budowy elastomeru i adhezji na wytrzymałość na ściskanie kompozytów ceramika-polimer, Kompozyty (Composites) 2004, 9, 41.

- [3] Konopka K., Boczkowska A., Batorski K., Szafran M., Kurzydłowski K.J., Microstructure and properties of novel ceramic-polymer composites, *Materials Letters* 2004, 58, 3857.
- [4] Jaegermann Z., Ślósarczyk A., Gęsta i porowata bioceramika korundowa w zastosowaniach medycznych, Kraków 2007.
- [5] Szymański A., Biomineralizacja i biomateriały, Warszawa 1991.
- [6] Nałęcz M., Biocybernetyka i inżynieria biomedyczna 2000, 4, Warszawa 2003.
- [7] Rynek Chemiczny 2004, 7-8.
- [8] Grosvenor M.P., Staniforth J.N., The effect of molecular weight on the rheological and tensile properties of poly( $\epsilon$ -caprolactone), *International Journal of Pharmaceutics* 1996, 135, 103.
- [9] Shimao M., Biodegradation of plastics, *Current Opinion in Biotechnology* 2001, 12, 242.
- [10] Olkowski R.M., Filipczak K., Ulański P., Lewandowska-Szumieł M., Wpływ modyfikacji powierzchni poli( $\epsilon$ -kaprolaktonu) na adhezję osteoblastów w hodowli, *Inżynieria Biomateriałów* 2005, 47-53, 175.
- [11] Szlezyngier W., Tworzywa sztuczne, T. 3, Rzeszów 1999.
- [12] Filipczak K., Woźniak M., Olah L., Ulański P., Rosiak J.M., Olkowski R.M., Lewandowska-Szumieł M., Radiacyjna sterylizacja poli( $\epsilon$ -kaprolaktonu) (I), *Inżynieria Biomateriałów* 2005, 47-53, 110.
- [13] Gruin I. i in., Know-how nr WP/20/93 z 26.03.93, Politechnika Warszawska, 1993.
- [14] Jaegermann Z., Boczkowska A., Paszewska A., Michałowski S., Ceramiczno-polimerowy materiał gradientowy do zastosowań w endoprotezoplastyce stawów - doniesienie wstępne, *Ceramika/Ceramics* 2008, 101, 41.
- [15] Domańska A., Boczkowska A., Bioresorbable polymers used for infiltration of alumina ceramics (w przygotowaniu).
- [16] Kweon H.Y., Yoo M.K., Park I. K., Kim T.H., Lee H. C., Lee H.-S., Oh J.-S., Akaike T., Cho C.-S., A novel degradable polycaprolactone networks for tissue engineering, *Biomaterials* 2003, 24, 801.