

Politechnika  
Łódzka

Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów

## **Karolina Turlakiewicz**

„Opracowanie nieresorbowalnych, syntetycznych implantów siatkowych wykorzystywanych w operacyjnych metodach leczenia nietrzymania moczu u kobiet oraz przyczynowego lub zapobiegawczego występowania przepuklin okołostomijnych”

Rozprawa doktorska  
w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa  
wykonana pod kierunkiem

promotora:

**dra hab. Michała Puchalskiego, prof. uczelni**

promotora pomocniczego:

**dra hab. inż. Witolda Sujki**

ŁÓDŹ 2023



## **Podziękowania**

*Pragnę serdecznie podziękować promotorowi dr hab. Michałowi Puchalskiemu, prof. uczelni za okazaną cierpliwość i życzliwość, a także za wiele cennych uwag merytorycznych w całym okresie trwania studiów doktoranckich i nieocenioną pomoc w trakcie pisania niniejszej rozprawy doktorskiej.*

*Pragnę również podziękować promotorowi pomocniczemu dr hab. inż. Witoldowi Sujce za wsparcie, wiarę w moją osobę oraz udostępnienie zaplecza badawczego.*

*Dziękuję wszystkim pracownikom, koleżankom i kolegom z Instytutu Materiałoznawstwa Tekstyliów i Kompozytów Polimerowych za miłą atmosferę pracy oraz okazaną pomoc w prowadzonych pracach badawczych.*

*Na koniec pragnę podziękować moim Najbliższym. Narzeczonemu Mateuszowi, Rodzinie i Przyjaciółom za bezgraniczną wiarę w moją osobę, nieustające wsparcie i pomocną dłoń w momentach zwątpienia.*

*Szpecially dziękuję Rodzicom, dzięki którym miałam możliwość kształcić się i zdobywać cenną wiedzę, którzy nieustannie mnie mobilizowali i wspierali przez cały okres edukacji.*



Realizacja rozprawy doktorskiej była współfinansowana przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach Programu „Doktorat Wdrożeniowy” edycja III realizowanego w Interdyscyplinarnej Szkole Doktorskiej Politechniki Łódzkiej.



Ministerstwo  
Edukacji i Nauki

**DOKTORATY**  
**WDROŻENIOWE**

Realizacja rozprawy doktorskiej była współfinansowana także przez Unię Europejską w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój (POWER).





## SPIS TREŚCI

<b>Wykaz używanych skrótów.....</b>	<b>11</b>
<b>Streszczenie.....</b>	<b>13</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>15</b>
<b>1. Wstęp teoretyczny .....</b>	<b>17</b>
1.1. Implanty siatkowe w chirurgii .....	17
1.1.1. Rola implantów siatkowych w leczeniu przepuklin okołostomijnych .....	19
1.1.1.1. Wprowadzenie .....	19
1.1.1.2. Przepuklina okołostomijna .....	19
1.1.1.3. Leczenie.....	20
1.1.1.3.1. Dostęp operacyjny.....	21
1.1.1.3.2. Ułożenie implantu .....	21
1.1.1.3.3. Technika operacyjna .....	23
1.1.1.4. Implanty siatkowe.....	25
1.1.1.4.1. Właściwości implantów siatkowych.....	26
1.1.1.4.2. Implanty siatkowe dostępne na rynku.....	27
1.1.1.4.2.1. Syntetyczne implanty siatkowe – I generacji.....	27
1.1.1.4.2.2. Kompozytowe implanty siatkowe – II generacji.....	29
1.1.1.4.2.3. Biologiczne implanty siatkowe – III generacji .....	30
1.1.1.5. Profilaktyczne wszczepienie siatki.....	31
1.1.2. Rola implantów siatkowych w leczeniu wysiłkowego nietrzymania moczu u kobiet .....	32
1.1.2.1. Wprowadzenie .....	32
1.1.2.2. Rodzaje nietrzymania moczu.....	32
1.1.2.3. Leczenie WNM u kobiet.....	33
1.1.2.4. Taśmy urologiczne .....	37
1.2. Polipropylen.....	39
1.2.1. Wprowadzenie .....	39
1.2.2. Struktura krystaliczna polipropylenu izotaktycznego.....	41
1.2.3. Degradacja termiczna polipropylenu .....	41
1.3. Dytlenek tytanu (TiO <sub>2</sub> ) .....	43
1.3.1. Wprowadzenie .....	43
1.3.2. Struktura krystaliczna TiO <sub>2</sub> .....	44
1.3.3. Biokompatybilność TiO <sub>2</sub> .....	46
1.3.4. Cienkie warstwy TiO <sub>2</sub> w zastosowaniach biomedycznych .....	47
1.4. Technika osadzania cienkich warstw atomowych (ALD) .....	49
1.4.1. Wprowadzenie .....	49

1.4.2.	Podstawy procesu ALD .....	50
1.4.2.1.	Okno procesu .....	50
1.4.2.2.	Mechanizm procesu ALD.....	51
1.4.3.	Zalety i wady procesu ALD .....	55
1.4.4.	Budowa reaktora pracującego w środowisku przepływu gazu .....	57
1.4.5.	Nanoszenie cienkich warstw atomowych na podłoża polipropylenowe.....	58
1.4.6.	ALD TiO <sub>2</sub> w zastosowaniach biomedycznych .....	61
<b>2.</b>	<b>Cel i tezy pracy .....</b>	<b>62</b>
<b>3.</b>	<b>Metodyka badawcza .....</b>	<b>64</b>
3.1.	Wprowadzenie .....	64
3.2.	Szerokokątowa dyfraktometria rentgenowska – WAXD .....	64
3.3.	Spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera – FTIR.....	67
3.4.	Skaningowa kalorymetria różnicowa – DSC .....	70
3.5.	Skaningowa mikroskopia elektronowa – SEM.....	74
3.6.	Spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii – EDS.....	76
3.7.	Mikroskopia sił atomowych – AFM .....	78
<b>4.</b>	<b>Część doświadczalna .....</b>	<b>83</b>
4.1.	Rola stabilizacji termicznej w opracowaniu implantów z polipropylenu.....	83
4.1.1.	Wprowadzenie .....	83
4.1.2.	Siatka chirurgiczna do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych... .....	84
4.1.2.1.	Charakterystyka stabilizowanego materiału.....	84
4.1.2.2.	Parametry procesu stabilizacji .....	87
4.1.2.3.	Wyniki badań.....	88
4.1.2.3.1.	Ocena organoleptyczna .....	88
4.1.2.3.2.	Ocena strukturalna metodą WAXD .....	89
4.1.2.3.3.	Ocena strukturalna metodą FTIR .....	91
4.1.2.3.4.	Ocena właściwości termicznych metodą DSC .....	92
4.1.2.3.5.	Ocena właściwości mechanicznych .....	93
4.1.2.4.	Podsumowanie.....	96
4.1.3.	Taśma urologiczna typu mini sling.....	97
4.1.3.1.	Charakterystyka stabilizowanego materiału.....	97
4.1.3.2.	Parametry procesu stabilizacji .....	98
4.1.3.3.	Wyniki badań.....	98
4.1.3.3.1.	Ocena właściwości fizycznych.....	98
4.1.3.3.2.	Ocena strukturalna metodą WAXD .....	100
4.1.3.3.3.	Ocena strukturalna metodą FTIR .....	102



4.1.3.3.4.	Ocena właściwości termicznych metodą DSC.....	102
4.1.3.3.5.	Ocena właściwości mechanicznych .....	103
4.1.3.4.	Podsumowanie.....	105
4.2.	Funkcjonalizacja powierzchni implantów polipropylenowych metodą ALD z wykorzystaniem TiO <sub>2</sub> .....	107
4.2.1.	Wprowadzenie .....	107
4.2.2.	Modyfikowany materiał.....	107
4.2.3.	Parametry procesu ALD .....	107
4.2.4.	Ocena wpływu warunków termicznych procesu ALD na strukturę polipropylenu i osadzoną warstwę TiO <sub>2</sub> .....	109
4.2.4.1.	Wprowadzenie .....	109
4.2.4.2.	Wyniki badań.....	109
4.2.4.2.1.	Ocena budowy morfologicznej i elementarnego składu chemicznego powierzchni metodą SEM-EDS .....	109
4.2.4.2.2.	Ocena zmian strukturalnych metodą WAXD.....	112
4.2.4.2.3.	Ocena zmian strukturalnych metodą FTIR .....	114
4.2.4.2.4.	Ocena właściwości termicznych metodą DSC.....	116
4.2.4.2.5.	Ocena właściwości mechanicznych. ....	117
4.2.4.3.	Podsumowanie.....	119
4.2.5.	Analiza wzrostu warstw TiO <sub>2</sub> w zależności od ilości cykli przy stałej temperaturze procesu ALD .....	121
4.2.5.1.	Wprowadzenie .....	121
4.2.5.2.	Wyniki badań.....	121
4.2.5.2.1.	Ocena budowy morfologicznej i elementarnego składu chemicznego powierzchni metodą SEM-EDS .....	121
4.2.5.2.2.	Ocena topografii powierzchni metodą AFM.....	125
4.2.5.2.3.	Ocena strukturalna metodą FTIR .....	128
4.2.5.3.	Podsumowanie.....	129
4.2.6.	Modyfikacja polipropylenowych dzianin dla wybranych parametrów procesu ALD .....	131
4.2.6.1.	Wprowadzenie .....	131
4.2.6.2.	Wyniki badań.....	132
4.2.6.2.1.	Ocena budowy morfologicznej i elementarnego składu chemicznego powierzchni metodą SEM – EDS .....	132
4.2.6.2.2.	Sorpcja wilgoci.....	134
4.2.6.2.3.	Ocena odpowiedzi biologicznej .....	135
4.2.6.2.3.1.	Wprowadzenie.....	135
4.2.6.2.3.2.	Hodowla komórkowa .....	136
4.2.6.2.3.3.	Metodyka testu XTT .....	136

4.2.6.2.3.4. Wyniki badań .....	137
4.2.6.2.4. Podsumowanie .....	138
<b>5. Wnioski .....</b>	<b>140</b>
<b>6. Dorobek naukowy .....</b>	<b>142</b>
6.1. Publikacje.....	142
6.2. Zgłoszenia patentowe.....	142
6.3. Nagrody w konkursach .....	143
<b>7. Literatura.....</b>	<b>145</b>
<b>8. Spis rysunków.....</b>	<b>169</b>
<b>9. Spis tabel.....</b>	<b>172</b>

## Wykaz używanych skrótów

WNM – wysiłkowe nietrzymanie moczu  
TVT - *Transvaginal tension-free tape*, implantacja taśmy podcewkowej metodą załonową  
BHC - *Bielanski Hospital Classification*, Klasyfikacja Szpitala Bielańskiego  
EHS - *European Hernia Society*, Europejskie Towarzystwo Przepuklinowe  
NFZ – Narodowy Fundusz Zdrowia  
IPOM - *intraperitoneal onlay mesh reinforcement*, wewnątrztrzewnowe ułożenie sitaki przepuklinowej  
ePTFE – ekspandowany politetrafluoroetylen  
PP – polipropylen  
PTFE – politetrafluoroetylen  
PET – politereftalan etylenu  
PGA – poliglikolid  
PGLA - poliglaktyna 910, czyli kopolimer poliglikolidu i polilaktydu w stosunku 9:1  
TiO<sub>2</sub> – tlenek tytanu IV, ditlenek tytanu  
PVDF – poli fluorek winylidenu  
NTM – nietrzymanie moczu  
WHO - *World Health Organization*, Światowa Organizacja Zdrowia  
ICS - *International Continence Society*, Międzynarodowe Towarzystwo Kontynencji  
NNM – nagłace nietrzymanie moczu  
MNM – mieszane nietrzymanie moczu  
EAU - *European Association of Urology*, Europejskie Stowarzyszenie Urologii  
MUS - *mid-urethral sling*, taśmy podcewkowe  
TOT - *transobturator tape*, implantacja taśmy podcewkowej przez otwory zasłonięte  
SIMS - *single incision mini sling*, implantacja taśmy podcewkowej typu mini sling metodą pojedynczego nacięcia  
POP - *pelvic organ prolapse*, wypadanie narządów miednicy  
a-PP – polipropylen ataktyczny  
i-PP – polipropylen izotaktyczny  
s-PP – polipropylen syndiotaktyczny  
PVD - *Physical Vapour Deposition*, fizyczne osadzanie z fazy gazowej  
CVD - *Chemical Vapour Deposition*, chemiczne osadzanie z fazy gazowej  
MOCVD - *Metallorganic Chemical Vapour Deposition*, chemiczne osadzanie z fazy gazowej z wykorzystaniem związków metaloorganicznych  
PECVD – *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*, chemiczne osadzanie z fazy gazowej wspomagane plazmą  
ALD - *Atomic Layer Deposition*, osadzanie cienkich warstw atomowych  
ALE - *Atomic Layer Epitaxy*, epitaksja warstw atomowych  
TFEL display - *thin film electroluminescent display*, cienkowarstwowe elektroluminescencyjne płaskie wyświetlacze  
PEALD – *Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition*, osadzanie cienkich warstw atomowych wspomagane plazmą  
TiCl<sub>4</sub> – czterochlorek tytanu  
H<sub>2</sub>O – woda  
HCl - chlorowódór  
Cl - chlor  
O<sub>2</sub> - tlen  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – nadtlenek wodoru

O<sub>3</sub> – ozon  
RBS - spektrometria wstecznego rozpraszania Rutherforda  
RMS - średniokwadratowe odchylenie profilu chropowatości  
Si - krzem  
Ge - german  
Cu - miedź  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – tlenek glinu  
PMMA - polimetakrylanu metylu  
Ti(OiPr)<sub>4</sub> - tetraizopropanolan tytanu  
TDMAT - Tetrakistytan, dimetyloamid tytanu (IV)  
WAXD - *Wide-angle X-ray diffraction*, szerokokątowa dyfraktometria rentgenowska  
FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera  
DSC - *Differential Scanning Calorimetry*, DSC, skaningowa kalorymetria różnicowa  
SEM - *Scanning Electron Microscopy*, skaningowa mikroskopia elektronowa  
EDX - *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego  
AFM - *Atomic Force Microscope*, Mikroskopia Sił Atomowych  
IR – *infrared*, promieniowanie podczerwone  
ATR – FTIR - *Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera z wykorzystaniem metody odbiciowej  
hf-DSC - *heat flux differentia scanning calorimetry*, skaningowa kalorymetria różnicowa z przepływem ciepła  
pc-DSC - *power compensation differential scanning calorimetry*, skaningowa kalorymetria różnicowa z kompensacją mocy  
CM - Contact Mode, tryb kontaktowy  
NCM - Non-Contact Mode, tryb bezkontaktowy  
TM - Tapping Mode, tryb przerywanego kontaktu

## Streszczenie

Wprowadzenie w drugiej połowie XX w. na rynek implantów siatkowych stanowiło przełom zarówno w leczeniu przepuklin jak i wysiłkowego nietrzymania moczu u kobiet, i wynikało z niedużej efektywności operacji klasycznych. Najczęściej stosowanym materiałem do wytwarzania implantów siatkowych, ze względu na potwierdzoną biokompatybilność jest monofilamentowa przędza polipropylenowa. Uzyskanie pożądaných właściwości fizycznych implantu dzianinowego przekładających się na skuteczność operacji uzależnione jest w dużej mierze od parametrów prowadzonej stabilizacji termicznej i stanowi wyzwanie techniczno-technologiczne dla nowych typów implantów siatkowych. Mimo wielu lat badań i doświadczeń implanty polipropylenowe nie spełniają wszystkich kryteriów idealnego materiału protezującego, ze względu m.in. na ryzyko odrzucenia wyrobu, ekstruzji, infekcji, zaburzeń gojenia się rany, niekontrolowanej adhezji i wystąpienia odczynów alergicznych. W celu ograniczenia występowania zdarzeń niepożądanych oraz zwiększenia biokompatybilności implantowanego materiału, jednym z rozwiązań jest zastosowanie funkcjonalizacji powierzchni. Technologia osadzania warstw atomowych (ALD) stwarza nowe możliwości uzyskania biokompatybilnych i jednorodnych warstw tlenków metali przejściowych, co stwarza możliwości modyfikacji właściwości powierzchni polipropylenowych implantów chirurgicznych na przykład poprzez osadzanie ditlenku tytanu.

Zaprezentowane w niniejszej rozprawie doktorskiej badania koncentrowały się na wykorzystaniu procesu stabilizacji termicznej oraz techniki ALD w celu opracowania nieresorbowalnych syntetycznych implantów siatkowych wykorzystywanych w operacyjnych metodach leczenia nietrzymania moczu u kobiet oraz przyczynowego lub zapobiegawczego występowania przepuklin okołostomijnych.

Do analizy morfologii powierzchni i składu chemicznego osadzonych warstw ditlenku tytanu wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową, mikroskopię sił atomowych oraz spektroskopię rentgenowską z dyspersją energii. Oceny zmian w strukturze tworzywa implantów siatkowych tj. polipropylenu dokonano za pomocą szerokokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej oraz spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera. Właściwości termiczne polipropylenu scharakteryzowano za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej. Efekty zmian strukturalnych oceniano za pomocą testów wytrzymałościowych. Dodatkowo zbadano zmiany właściwości powierzchniowych

wyjściowego podłoża polipropylenowego pod wpływem wykonanej modyfikacji ALD z wykorzystaniem ditlenku tytanu oraz przeprowadzono ocenę odpowiedzi biologicznej.

Uzyskane wyniki pozwoliły na opracowanie implantów siatkowych o wymaganych właściwościach fizycznych oraz mechanicznych, a także na wyznaczenie parametrów procesu ALD, przy których możliwa jest ich powierzchniową funkcjonalizacja prowadząca do otrzymania jednorodnej, konformalnej warstwy ditlenku tytanu nie prowadząc przy tym do zmian w strukturze nadcząsteczkowej polipropylenu.

Wytworzone implanty odznaczają się właściwościami hydrofilowymi oraz biokompatybilnością, co jest kluczowe z racji ich przyszłego zastosowania.

## Abstract

The introduction of mesh implants to the market in the second half of the 20th century was a breakthrough in the treatment of both hernias and stress urinary incontinence in women, and resulted from the ineffectiveness of conventional surgery. The most commonly used material for mesh implants, due to its proven biocompatibility, is monofilament polypropylene yarn. Obtaining the required physical properties of a knitted implant that result in the effectiveness of the operation depends mainly on the parameters of the thermal stabilization carried out and constitutes a technical and technological challenge for new types of mesh implants. Despite years of research and experience, polypropylene implants do not meet all the criteria for an ideal prosthetic material, due to the risk of rejection, extrusion, infection, wound healing disorders, uncontrolled adhesion and allergic reactions. To reduce the occurrence of adverse events and increase the biocompatibility of the implanted material, one solution is to use surface functionalization. Atomic layer deposition (ALD) technology provides new opportunities to obtain biocompatible and homogeneous layers with using metal oxides. This creates opportunities to modify the surface properties of polypropylene surgical implants, for example, by depositing titanium dioxide.

The research presented in this dissertation focused on the use of the thermal stabilization process and the ALD technique to develop non-resorbable synthetic mesh implants for use in surgical treatments for female urinary incontinence and causal or preventive occurrence of parastomal hernia.

Scanning electron microscopy, atomic force microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy were used to analyze the surface morphology and chemical composition of the deposited titanium dioxide layers. Changes in the structure of the material of mesh implants, i.e., polypropylene, were evaluated using wide-angle X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy. Thermal properties of polypropylene were characterized by differential scanning calorimetry. The effects of structural changes were evaluated using strength tests. In addition, the changes in the surface properties of polypropylene caused by ALD modification with TiO<sub>2</sub> were evaluated and the biological response was assessed.

With the obtained results, it was possible to develop mesh implants with the required physical and mechanical properties, as well as to determine the parameters of the ALD

process at which it is possible to form a homogeneous, conformal layer of titanium dioxide without leading to changes in the supramolecular structure of polypropylene.

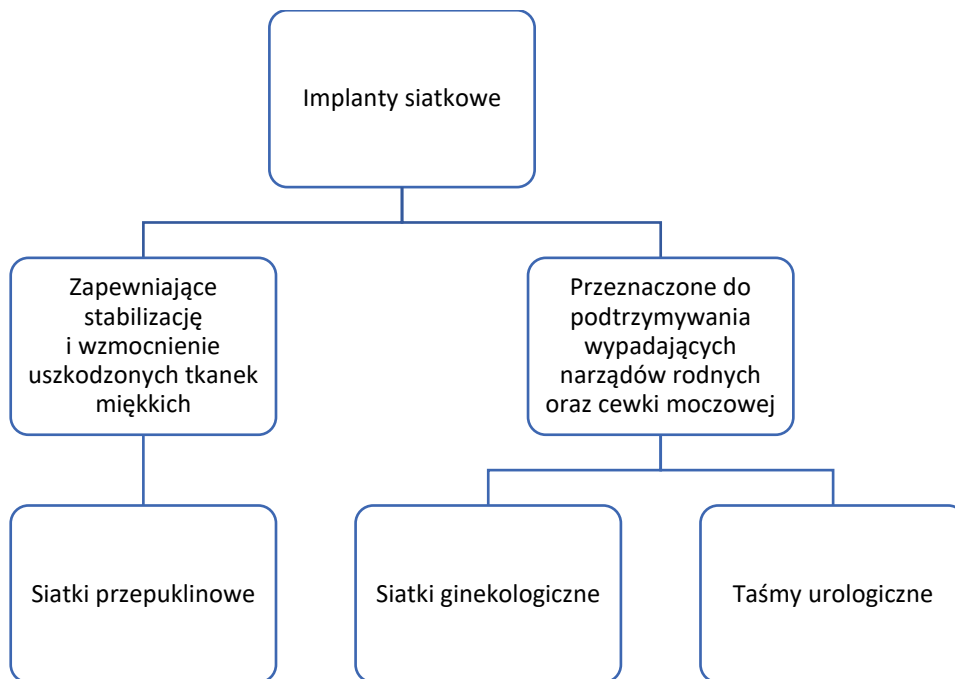
The manufactured implants are characterized by hydrophilic properties and biocompatibility, which is crucial because of their future use.



# 1. Wstęp teoretyczny

## 1.1. Implanty siatkowe w chirurgii

Implanty siatkowe to sterylne dziane wyroby włókiennicze przeznaczone do długotrwałego wszczepienia podczas zabiegów otwartych i laparoskopowych. Na rynku dostępny jest szeroki wachlarz implantów siatkowych, które można podzielić na dwie grupy (Rysunek 1).



Rysunek 1 Schemat przedstawiający podział implantów siatkowych w chirurgii, ze względu na pełnioną funkcję.

Pierwszą grupę stanowią implanty siatkowe związane z naprawą tkanek miękkich. W tym przypadku implant siatkowy służy do mechanicznego wzmocnienia osłabionego obszaru, jednocześnie zapewniając długoterminową stabilizację poprzez działanie jako rusztowanie dla wzrostu nowej tkanki. Przykładem wyrobu pełniącym taką funkcję są siatki przepuklinowe. Wprowadzenie siatek przepuklinowych w drugiej połowie XX w. zrewolucjonizowało sposoby zaopatrzenia przepuklin i całkowicie zmieniło rokowanie po takich zabiegach. Początkowo wszczepienie implantu było połączone z klasyczną rekonstrukcją z zastosowaniem tkanek natywnych pacjenta. Dopiero po wykonaniu operacji w sposób „napięciowy” syntetyczny materiał został umieszczony pomiędzy strukturami jamy brzusznej stanowiąc dodatkowe wzmocnienie. Pierwszy zabieg wykonany w ten sposób z wykorzystaniem siatki polipropylenowej został przeprowadzony przez Francis Usher w 1958 roku [1].

Przełomem w światowej hernioplastyce było opracowanie „beznapięciowej” techniki operacyjnej z wykorzystaniem jedynie syntetycznego implantu, bez uprzedniej rekonstrukcji z użyciem tkanek własnych. Dokonał tego chirurg amerykańskiego pochodzenia Irving Lester Lichtenstein w 1984 roku [1]. Technika do tej pory rekomendowana jest przez światowe organizacje herniologiczne jako metoda pierwszego wyboru w leczeniu przepuklin pachwinowych. Oprócz przepuklin pachwinowych innymi rodzajami przepuklin brzusznych są także m.in.: przepukliny udowe, pępkowe i okołopępkowe, w bliźnie pooperacyjnej, w kresie białej w nadbrzuszu, a także przepukliny okołostomijne, które pojawiają się wokół miejsca wyłonionej stomii.

Drugą grupę stanowią zarówno implanty przeznaczone do podtrzymywania narządów rodnych, czyli siatki ginekologiczne oraz taśmy urologiczne stanowiące podtrzymanie dla cewki moczowej. Z punktu widzenia użyteczności rozprawy doktorskiej omówione zostały taśmy urologiczne. Pionierem w leczeniu wysiłkowego nietrzymania moczu (WNM) był Howard Kelly, który przeprowadził jedną z pierwszych operacji uroginekologicznych poprzez założenie szwów materacowych poniżej szyi pęcherza. Przełomem było jednak przedstawienie obowiązującej do dziś teorii integralnej w 1990 r przez Petera Petrosa i Ulfa Ulmstena. Zgodnie z tą teorią uszkodzenia struktur więzadłowych i powięziowych są przyczyną zaburzeń funkcjonowania narządów miednicy mniejszej. W 1997 r. Ulmsten przeprowadził pierwszą operację „długoterminowej” implantacji taśmy podcewkowej metodą załonową (*ang. Transvaginal tension-free tape, TVT*). Metoda TVT do tej pory jest szeroko stosowaną metodą leczenia WNM u kobiet odznaczająca się długoterminową skutecznością ponad 90% [2] [3].

Temat rozprawy doktorskiej związany jest z dwoma implantami siatkowymi. Pierwszym z nich jest siatka przeznaczona do przyczynowego lub zapobiegawczego leczenia przepuklin okołostomijnych pełniąca funkcję mechanicznego wzmocnienia uszkodzonych tkanek miękkich. Drugi to taśma urologiczna typu mini sling przeznaczona do podtrzymania cewki moczowej u pacjentek ze zdiagnozowanym WNM. W kolejnych podrozdziałach przedstawione zostały zagadnienia związane z rolą obu implantów we współczesnej medycynie.

### 1.1.1. Rola implantów siatkowych w leczeniu przepuklin okołostomijnych

#### 1.1.1.1. Wprowadzenie

Przepukliny są jedną z najczęstszych chorób leczonych drogą chirurgiczną. Występują zarówno u kobiet jak i u mężczyzn niezależnie od wieku. Formowanie się przepukliny jest efektem oddziaływania ciśnienia wewnątrzbrzusznego, które jest większe niż wytrzymałość tkanek łącznych [4]. Typowa przepuklina składa się z wrót, worka przepuklinowego oraz jego zawartości, czyli np. pętli jelitowej bądź fragmentu sieci większej<sup>1</sup>.

Pojawieniu się przepuklin sprzyjają czynniki, które osłabiają powieź poprzeczną lub zwiększają na nią napór, zaburzenia w metabolizmie kolagenu oraz wady i ubytki w strukturach anatomicznych [5].

Dodatkowo wyróżnić możemy schorzenia, które sprzyjają rozwojowi przepuklin, takie jak: przerost gruczołu krokowego, niedożywienie, zaparcia cukrzyca, hipoproteinemia, czy wcześniej przebyte zabiegi chirurgiczne, osłabiające wytrzymałość tkanki łącznej [6].

#### 1.1.1.2. Przepuklina okołostomijna

Stomia jest to chirurgicznie wytworzone połączenie pomiędzy światłem narządu, a powierzchnią ciała, czyli skórą. W zależności od tego, jakiego narządu dotyczy zabieg, możemy mówić o: kolostomii – przetoka jelita grubego, ileostomii – przetoka jelita cienkiego, urostomii – przetoka dróg moczowych [7].

Najczęstszym późnym (pojawiającym się w czasie odległym, o kilka miesięcy lub nawet lat od zabiegu) powikłaniem stomii jest przepuklina okołostomijna występująca u około 50 % pacjentów z wyłonioną stomią [8] [9]. Szacuje się, że jest to praktycznie nieuchronna komplikacja, a częstość występowania przepukliny jest ściśle związana z okresem obserwacji po wykonaniu zabiegu wyłonienia stomii [10]. Według Petera Carne i współpracowników częstość występowania przepukliny okołostomijnej ocenia się różnie, zależnie od rodzaju stomii: przy pętlowej ileostomii przepuklina występuje w ok. 0 - 6,2 %

---

<sup>1</sup> Sieć większa, (z łac. omentum majus) to dwie warstwy błony otrzewnej, które są połączone ze sobą i zawieszane na krzywiźnie większej żołądka, tworząc swego rodzaju "fartuch", który okrywa przednią część pętli jelitowych. Ta struktura często sięga aż do spojenia łonowego i na poziom więzadeł pachwinowych. W niektórych przypadkach, może stanowić zawartość worka przepuklinowego [227].

przypadków, przy pętlowej kolostomii – w ok. 0 - 30,8 %, przy końcowej ileostomii – w ok. 1,8 - 28,3 %, przy końcowej kolostomii – w 4 - 48,1 % [11].

Istnieje kilka klasyfikacji przepuklin okołostomijnych, jednak dotychczas największe zastosowanie kliniczne znalazła klasyfikacja stworzona przez zespół kierowany przez prof. nadzw. dr hab. n. med. Marka Szczepkowskiego, nazwana Klasyfikacją Szpitala Bielańskiego (*ang. Bielanski Hospital Classification, BHC*) (Tabela 1) [12]. W oparciu o tę klasyfikację stworzono następnie klasyfikację Europejskiego Towarzystwa Przepuklinowego (*ang. European Hernia Society, EHS*).

Z etymologicznego punktu widzenia przepuklina okołostomijna powinna być traktowana jako specjalny przypadek przepukliny pooperacyjnej wynikającej z problemów z syntezą kolagenu [13] [14].

Tabela 1 Klasyfikacja Szpitala Bielańskiego [12].

#### KLASYFIKACJA BHC

<b>TYP I</b>	Izolowana mała przepuklina okołostomijna
<b>TYP II</b>	Przepuklina okołostomijna z współistniejącą przepukliną w bliźnie po cięciu pośrodkowym (bez istotnych deformacji brzucha)
<b>TYP III</b>	Izolowana duża przepuklina okołostomijna (deformacja przedniej ściany brzucha)
<b>TYP IV</b>	Duża przepuklina okołostomijna z współistniejącą przepukliną w bliźnie po cięciu pośrodkowym (istotne deformacje brzucha)

#### 1.1.1.3. Leczenie

W Polsce obecnie według szacunków Narodowego Funduszu Zdrowia (NFZ) żyje ok. 40 000 pacjentów ze stomią. Każdego roku wykonuje się w Polsce ok. 7 000 operacji z wykonaniem stomii, a co najmniej 2 000 spośród nich każdego roku będzie miało przepuklinę okołostomijną kwalifikującą się do naprawy operacyjnej [15].

Naprawa z wykorzystaniem siatek (*ang. mesh graft*) jest obecnie standardowym postępowaniem w leczeniu przepuklin okołostomijnych. Do niedawna rekomendowane proste zeszywanie ubytku w powięzi i translokacja stomii, obecnie zostało prawie całkowicie wycofane ze względu na wysoki procent nawrotów przepuklin (33-76 %) [16] oraz towarzyszące zabiegowi występowanie miejscowego zakażenia na poziomie 12 % [17]–[19].

Sposób zaopatrzenia przepukliny jest zależny od rozległości uszkodzenia elementów powięziowo-mięśniowych ściany brzucha, obecności ognisk zakażenia, możliwości zastosowania odpowiednich materiałów protetycznych, stanu chorego, a także upodobań i kwalifikacji lekarza [20].

Zastosowanie syntetycznej siatki polimerowej znacznie zmniejszyło częstość nawrotów przepuklin okołostomijnych, jednak wskaźnik lokalnych komplikacji jest nadal godny uwagi i waha się od 7 do 18 % [19].

#### 1.1.1.3.1. Dostęp operacyjny

Operacja z dostępu otwartego jak i laparoskopowego jest możliwa do przeprowadzenia w przypadku wszystkich typów przepuklin. Decyzja podejmowana jest na podstawie preferencji chirurga oraz historii medycznej i komfortu pacjenta. Zabieg laparoskopowy wiąże się z mniejszym bólem, krótszym czasem hospitalizacji oraz niewielkim prawdopodobieństwem wystąpienia komplikacji śródoperacyjnych, z drugiej strony wymaga znieczulenia ogólnego. Z techniki laparoskopowej nie skorzystają również osoby posiadające masywne zrosty wewnątrztrzewnowe, przebyte w przeszłości procesy zapalne jamy brzusznej, czy też radioterapie. Jeżeli chodzi o operację otwartą to zabieg jest łatwiejszy do wykonania oraz możliwy do przeprowadzenia w znieczuleniu miejscowym, odznacza się natomiast dłuższym czasem hospitalizacji i większą ilością powikłań [21].

Badania ankietowe przeprowadzone przez Wissama Halabiego i współpracowników na próbie 2167 pacjentów wykazały, że tylko 10,4 % z nich przeszło operację przepukliny okołostomijnej z zastosowaniem dostępu laparoskopowego [22]. W konkluzji autorów badań uznano, że może być to związane z dużą ilością występujących zrostów w przypadku przepuklin stomijnych lub jasnych dowodów klinicznych określających postępowanie w przypadku leczenia tego typu przepuklin.

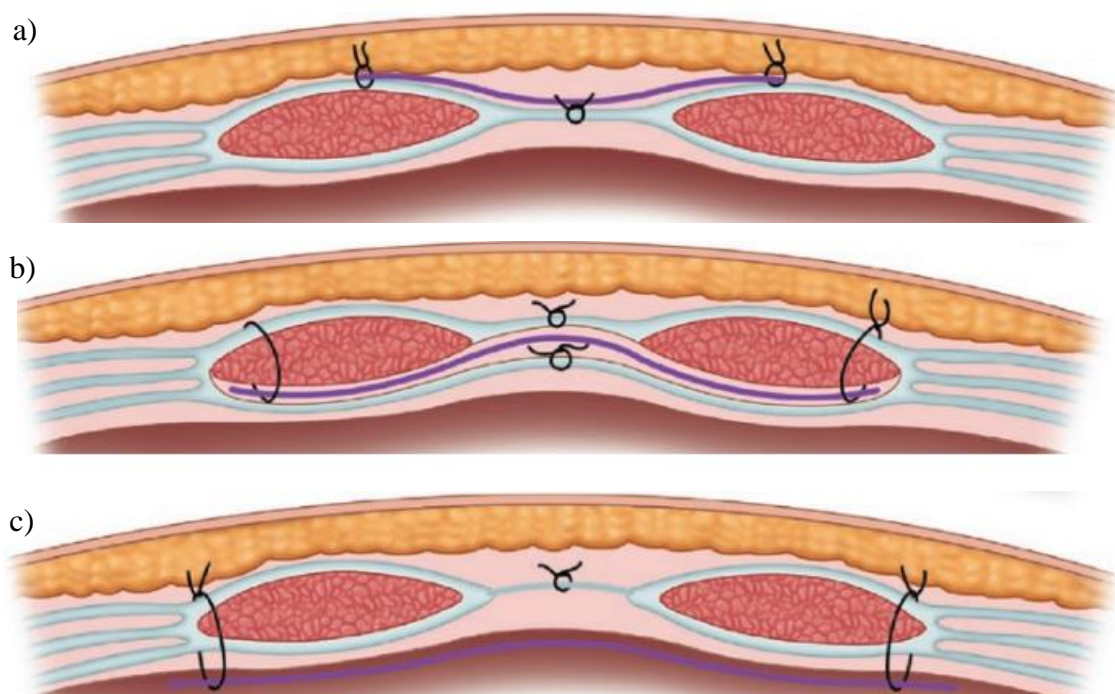
#### 1.1.1.3.2. Ułożenie implantu

Obiecujące wyniki stosowania implantów siatkowych w przypadku innych typów przepuklin [23]–[26] zachęciły do implantacji wszczepów również w celu leczenia przepuklin okołostomijnych.

Przeprowadzone badania na temat różnych metod ułożenia siatki (Rysunek 2):

- na powięzi w pozycji onlay,
- w warstwie przedotrzewnowej w pozycji sublay,
- wewnątrzotrzewnowo w pozycji IPOM (ang. *intrapertoneal onlay mesh reinforcement, IPOM*),

podczas operacji przepuklin okołostomijnych potwierdziły zminimalizowanie wystąpienia powikłań śródoperacyjnych i pooperacyjnych po implantacji wyrobu siatkowego w porównaniu z konwencjonalną naprawą z zastosowaniem szwów [27] [28].



Rysunek 2 Ułożenie implantu w strukturach anatomicznych w pozycji: a) onlay, b) sublay, c) IPOM [29].

Najprostszą metodą z użyciem wszczepu syntetycznego jest ułożenie protezy na powięzi w pozycji onlay. Zabieg ten polega na wypreparowaniu worka przepuklinowego wraz z zawartością, jego odprowadzeniu lub redukcji po wcześniejszym otwarciu. Następnie, po zeszcyciu wrót przepuklinowych na powięzi umieszcza się odpowiednio dobrany rozmiar siatki [20]. Teoretyczną zaletą tej techniki jest to, że pacjenci nie muszą przechodzić rozległego preparowania ściany brzucha, aby utworzyć płaszczyzny, w których można umieścić siatkę, co wiąże się z szybszym powrotem do zdrowia. Wadą jest to, że ciśnienie w jamie brzusznej może wypierać siatkę, co zwiększa ryzyko nawrotów, zgłaszane nawet

do 18,6 % [19]. Inną znaną wadą metody onlay jest zwiększone ryzyko infekcji, ponieważ wszczepiony implant znajduje się w pobliżu zanieczyszczonego otworu stomii.

Metodą alternatywną jest technika sublay, polegająca na umieszczeniu siatki w warstwie przedotrzewnowej, mocowanej za pomocą pojedynczych niewchłaniających szwów. Metoda sublay odznacza się mniejszym ryzykiem zakażenia i większą stabilizacją siatki przez ciśnienie wewnątrzbrzuszne [20]. Podczas gdy naprawa sublay chroni siatkę przed interakcją z narządami jamy brzusznej, pozycja wewnątrzotrzewnowa stwarza zwiększone ryzyko erozji jelit i tworzenia zrostów. Podczas naprawy IPOM należy zachować ostrożność, aby zmaksymalizować przyleganie tkanki między siatką a ścianą jamy brzucha, co zminimalizuje powstanie seromy.

Birgitta Hansson i współpracownicy dokonali systematycznego przeglądu technik chirurgicznych stosowanych w naprawie przepukliny okołostomijnej, obejmującego łącznie 35 nierandomizowanych (nielosowych) badań klinicznych, w którym stwierdzili, że najwyższy wskaźnik nawrotów ma technika onlay, a najniższy IPOM [19].

#### 1.1.1.3.3. Technika operacyjna

W przypadku przepukliny okołostomijnej zastosowana technika chirurgiczna ma kluczowy wpływ na ilość wystąpienia nawrotów [19].

Wśród technik stosowanych w naprawie przepuklin parastomalnych z użyciem siatki polimerowej najczęściej w literaturze przedstawia się technikę Paula Sugarbakera lub zmodyfikowaną technikę Sugarbakera z dostępu laparoskopowego, technikę key-hole oraz technikę kanapkową (*ang. Sandwich*).

W zmodyfikowanej technice Sugarbakera po wytworzeniu odmy otrzewnowej przygotowuje się zrosty wewnątrzotrzewnowe oraz wrota przepukliny. Po wypreparowaniu zrostów jelito przemieszcza się do bocznego brzegu wrót przepukliny tak, aby powstał tunel pomiędzy otrzewną ścienną a siatką. Po wprowadzeniu siatki do jamy otrzewnej, przykrywa się wrota przepukliny z zapasem co najmniej 6 - 7 cm we wszystkich wymiarach lub jeżeli zachodzi taka potrzeba także wszystkie przepukliny współistniejące. Siatkę mocuje się do otrzewnej ściennej przy użyciu takerów lub szwów w odstępach co 3 - 4 cm [30].

Z dostępu otwartego, a także laparoskopowego wykonuje się również operację key-hole, czyli tzw. dziurki od klucza. W tej technice wykorzystuje się okrągłą lub owalną siatkę przeciętą od strony przyśrodkowej z wytworzonym otworem na przeprowadzenie stomii



i umieszcza się ją wewnątrzotrzewnowo. Po zamocowaniu siatkę zeszywa się, co prowadzi do jej zamknięcia wokół jelita stomijnego [31] [32].

Trzecią techniką jest technika kanapkowa, która stanowi połączenie technik Sugarbakera i key-hole. Wykorzystuje się w niej dwie siatki, które umieszcza się wewnątrzotrzewnowo – jedną w technice key-hole i drugą płaską, która ma za zadanie utworzyć tunel dla pętli jelitowej. Siatka płaska tworzy płaszczyznę i swoim przyśrodkowym brzegiem pokrywa ranę pośrodkową po laparotomii, można więc równolegle zaopatrzyć przepuklinę w bliżnie pooperacyjnej.

Odsetek nawrotów w przypadku techniki Sugarbakera wynosi 11,6 %, techniki key-hole 34,6 % [31], natomiast w przypadku techniki kanapkowej 2,1 % [33].

Najnowsze przeprowadzone badania opisują doświadczenia z wykorzystaniem dedykowanej syntetycznej siatki kompozytowej o strukturze 3D (Dynamesh – IPST) do profilaktyki i naprawy przepuklin parastomalnych. Implant wszczepiany jest w ułożeniu IPOM. Podczas zabiegu pętla jelitowa jest przeciągnięta przez centralny lejek o średnicy 2 - 3 cm. Lejek jest zorientowany w stronę jamy brzusznej i musi ściśle przylegać wokół jelita, tak aby zapobiec wypadaniu stomii, jak również nawrotom przepukliny. Siatka mocowana jest za pomocą takerów bądź szwów chirurgicznych [27].

Celem badania przeprowadzonego przez Gernota Kohlera i współpracowników była ocena wystąpienia komplikacji pooperacyjnych oraz możliwości powstania przepukliny okołostomijnej u pacjentów poddanych zabiegowi wyłonienia stomii, z jednoczesnym profilaktycznym, umieszczeniem siatki przepuklinowej 3D [34]. Przepuklina okołostomijna rozwinęła się u trzech pacjentów (3,75 %). Nie odnotowano wystąpienia powikłań związanych z siatką. U 7 pacjentów wystąpiły komplikacje związane z wyłonioną stomią (infekcje (3 os.), seroma (2 os.), zwężenie (1 os.) i cofanie stomii (1 os.)). W opinii autorów profilaktyczna implantacja specjalnie dobranego implantu siatkowego o strukturze 3D w technice IPOM podczas zabiegów utworzenia stomii jest bezpieczna, wydajna i stosunkowo łatwa do wykonania. W przeciwieństwie do płaskich siatek, w siatkach z kominem obszary graniczne samej stomii można dobrze zabezpieczyć przed narządami wewnętrznymi. Jednocześnie pionowa część w kształcie lejka zapewnia ochronę przed wypadaniem stomii.

Kolejne badanie również wykonane przez Gernota Kohlera i współpracowników miało na celu porównanie metod leczenia przepukliny okołostomijnej skupiając się na



powstałych komplikacjach oraz liczbie nawrotów [35]. Przeprowadzona analiza obejmowała 135 pacjentów. Zastosowano 8 różnych technik operacyjnych. Operacje przeprowadzone z dostępu laparoskopowego stanowiły 46,7 %. W 44 przypadkach nastąpił nawrót przepukliny (32,6 %) natomiast u 24 pacjentów (17,8 %) wystąpiły powikłania okołoperacyjne, z których 12 osób poddano reoperacji (Tabela 2).

Tabela 2 Zestawienie komplikacji w zależności od zastosowanej techniki [35].

<b>Technika operacyjna</b>	<b>Wystąpienie komplikacji (reoperacje)</b>	<b>Nawrót przepukliny (reoperacje)</b>	<b>Ilość przeprowadzonych zabiegów</b>
<b>Napięciowa</b>	4 (3)	10 (6)	25
<b>Onlay</b>	5 (4)	12 (6)	22
<b>Sublay</b>	3 (1)	9 (8)	20
<b>Laparoskopowo metodą key - hole</b>	4 (2)	10 (6)	22
<b>Laparoskopowo metodą Sugarbaker'a</b>	1 (1)	2 (2)	4
<b>Laparoskopowo metodą kanapkową</b>	4 (1)	1 (0)	21
<b>Laparoskopowo z zastosowaniem implantu 3D</b>	2 (0)	0	16
<b>Laparotomia z zastosowaniem implantu 3D</b>	1 (0)	0	5

#### 1.1.1.4. Implanty siatkowe

Oprócz różnorodności technik operacyjnych stosowanych w leczeniu przepuklin okołostomijnych, obecnie dostępny jest także szereg materiałów przeznaczonych do uzupełniania ubytków powięziowo-mięśniowych powłok brzusznych. W naprawie przepuklin brzusznych stosowane są protezy charakteryzujące się trwałością i łatwością w użyciu. Budowa wyrobów siatkowych stosowanych w operacyjnym leczeniu przepuklin okołostomijnych powinna pozwolić na bezpieczną implantację wewnątrztrzewnową, przy zastosowaniu metod otwartych oraz laparoskopowych [20].

Bez względu na rodzaj zastosowanego materiału, powinien on spełniać szereg podstawowych parametrów, które wpływają na reakcję immunologiczną organizmu na wszczepiony implant, a także zapewniają zmniejszenie zwłóknienia [36] [37].

#### 1.1.1.4.1. Właściwości implantów siatkowych

Głównym parametrem odpowiedzialnym za prawidłowy przerost tkanką natywną jest porowatość. Mikroporowate, multiflamentowe siatki należą do wyrobów objętych większym ryzykiem wystąpienia infekcji, ponieważ makrofagi i neutrofile są niezdolne do przeniknięcia przez małe pory (średnia wielkość porów  $< 10 \mu\text{m}$ ). To pozwala bakteriom, których wielkość nie przekracza  $1 \mu\text{m}$ , przetrwać bez przeszkód wewnątrz porów siatki.

Do siatek o niskim ryzyku infekcji należą te, o oczkach większych niż  $75 \mu\text{m}$  (wykonane z monofilamentu) [38], co umożliwia przenikanie makrofagów, fibroblastów, naczyń krwionośnych i kolagenu. Wykazano, że siatki makroporowate pozytywnie wpływają na efekt waskularyzacji [26], a także zmniejszają ryzyko wystąpienia infekcji [39]. Co więcej, siatki chirurgiczne z większymi porami pozwalają na szybszy przerost tkanek miękkich, a także są bardziej elastyczne z uwagi na brak formowania się tzw. „zrostów/pomostów ziarninowych” (*ang. granuloma bridging*) [26] [36] [40]. Wspomniane efekty obrazują proces, w którym indywidualne ziarniniaki zlewają się ze sobą i pokrywają całą siatkę. W rezultacie, prowadzi to do usztywnienia implantu i zmniejszenia jego elastyczności. Zjawisko to zachodzi w siatkach z małymi porami, mniejszymi niż  $800 \mu\text{m}$  [36].

Wielkość porów dzianiny oraz rodzaj i średnica wykorzystanej do jej produkcji przędzy przekładają się na końcową masę powierzchniową gotowej siatki. Ze względu na masę powierzchniową siatki można podzielić na: ciężkie - o masie powierzchniowej powyżej  $140 \text{ g/m}^2$ , standardowe – o masie powierzchniowej w zakresie  $140 - 70 \text{ g/m}^2$ , lekkie o masie powierzchniowej w zakresie  $70 - 35 \text{ g/m}^2$  oraz ultralekkie o masie poniżej  $35 \text{ g/m}^2$  [41]–[43]

Ciężkie siatki chirurgiczne zbudowane są z mono lub multiflamentów o większej masie liniowej, posiadają niewielkie oczka i dużą wytrzymałość na rozerwanie. Z kolei ultralekkie siatki chirurgiczne skonstruowane są z cieńszych filamentów i posiadają duże oczka ( $> 1 \text{ mm}$ ). Siatki te wywołują mniejszą reakcję na obecność ciała obcego i są bardziej elastyczne [44]. Pomimo niższych parametrów wytrzymałościowych, ultralekkie siatki są zdolne wytrzymać ciśnienia powyżej maksymalnego ciśnienia wewnątrzbrzusznego, u zdrowych dorosłych generowanego podczas kaszlu i skakania, wynoszącego  $170 \text{ mmHg}$  ( $22,7 \text{ kPa}$ ). Co więcej przyjmuje się, że lekkie, makroporowate siatki powodując obniżenie

ilości tworzącej się tkanki bliznowatej wykazują mniejszy stopień skurczu [40]. Wykurczanie się siatki spowodowane jest zmniejszeniem tkanki bliznowatej formowanej wokół niej. Tkanka bliznowata kurczy się do ok. 60 % początkowej powierzchni rany. Ze względu na występujący skurcz zaleca się stosowanie przynajmniej 5 cm zakładki wokół wady [45].

Warto nadmienić, iż ściana jamy brzusznej wykazuje dwa razy większą elastyczność w kierunku wzdłużnym niż poprzecznym [41] [46]. Większość projektowanych wyrobów również posiada anizotropowe właściwości, istnieje więc realna potrzeba opisywania na opakowaniach właściwości wytrzymałościowych siatek w dwóch kierunkach lub uwzględniając najmniejszą wartość wytrzymałości.

Wraz z rozpoczęciem przez środowisko medyczne wewnątrzotrzewnowego umiejscowienia siatki chirurgicznej pojawiły się obawy związane z adhezją tego wyrobu. Wpływ na adhezję implantu do jelita determinowany jest przez strukturę i powierzchnię włókien oraz wielkość porów. Siatki o dużej masie powierzchniowej wywołują intensywne procesy fibrotyczne powodujące silne przyleganie do ściany jamy brzusznej [47].

Z drugiej strony, mikroporowate siatki wytworzone z ekspandowanego politetrafluoroetyleny (ePTFE) nie pozwalają na przerost tkanki, w związku z czym ryzyko adhezji jest mniejsze – siatka nie jest w stanie przyrosnąć do ściany jamy brzusznej [48].

Przedstawione przykłady pokazują trudności związane z wytworzeniem siatki chirurgicznej, która posiadałaby jednocześnie własności adhezyjne oraz antyadhezyjne. Stąd producenci siatek chirurgicznych podjęli próby zaprojektowania kompozytowego wyrobu umożliwiającego przyrastanie siatki do jamy brzusznej przy jednoczesnym braku powstawania zrostów po stronie otrzewnej.

#### 1.1.1.4.2. Implanty siatkowe dostępne na rynku

##### 1.1.1.4.2.1. Syntetyczne implanty siatkowe – I generacji

Implanty zaliczane do pierwszej generacji można podzielić na trzy kategorie: [49]

- Siatki makroporowate;
- Siatki mikroporowate;
- Siatki makroporowate ze składnikami multiflamentowymi oraz mikroporowatymi.

Do grupy siatek syntetycznych I generacji zaliczamy zarówno implanty nieresorbowalne oraz resorbowalne.

Nieresorbowalne syntetyczne siatki chirurgiczne używane są w celu długotrwałego wzmocnienia uszkodzonych tkanek w wyniku powstałej przepukliny. Implanty siatkowe występują w dwóch różnych strukturach: dzianej oraz tkanej. Przeprowadzone badania [36] [50]–[52] wykazały, że polipropylen (PP) jest najczęściej wykorzystywanym materiałem niewchłaniałym stosowanym na implanty siatkowe. Oprócz PP stosowanymi materiałami są także m.in. ePTFE, politetrafluoroetylen (PTFE), politereftalan etylenu (PET), poliglikolid (PGA) , czy też poliglaktyna 910 czyli kopolimer poliglikolidu i polilaktydu w stosunku 9:1 (PGLA) (Tabela 3) [53] [54]. Stosowanie nieresorbowalnych implantów siatkowych posiada wiele potwierdzonych klinicznie zalet oraz wad. Z jednej strony ze względu na większe wartości wytrzymałości od naturalnej tkanki powodują zmniejszenie elastyczności, wystąpienie reakcji immunologicznych organizmu oraz przewlekłego bólu. Z drugiej strony ich przystępna cena oraz dobre przerastanie tkanką natywną przemawia za ich ogólnościowym stosowaniem [55].

Syntetyczne siatki resorbowalne w przeciwieństwie do siatek nieresorbowalnych zaprojektowane są w celu minimalizacji występującego stanu zapalnego oraz ilości wszczepianego obcego materiału. Ze względu na postępującą degradację, stabilność mechaniczna jest tracona zbyt wcześnie, co prowadzi do możliwych nawrotów przepukliny [38].

Tabela 3 Zestawienie wybranych komercyjnie dostępnych siatek I generacji.

Produkt	Wytwórca	Material	Filament	Masa	Resorbowalna	Wielkość
				powierzchniowa (g/m <sup>2</sup> )		porów (mm)
Vicryl	Ethicon	PGLA	Multifilament	56	Tak	0,4
Sefil	B-Baun	PGA	Multifilament	56	Tak	0,75
Goretex	Gore	e-PTFE	Multifilament	-*	Nie	0,003
Optomesh	Tricomed	PP	Monofilament	60-85	Nie	>1
Parietene	Covidien	PP	Monofilament	80-100	Nie	0,8
Prolene	Ethicon	PP	Monofilament	80-100	Nie	0,8
3D Max	BARD	PP	Monofilament	80-100	Nie	0,8
Premilene	B-Braun	PP	Monofilament	80-100	Nie	0,8
Polysoft	BARD	PP	Multifilament	80-100	Nie	0,8
Optomesh Ultralight	Tricomed	PP	Monofilament	24-35	Nie	>1
Prolene Light	Covidien	PP	Monofilament	36-48	Nie	1,0-3,6
Optilene	B-Baun	PP	Monofilament	36-48	Nie	1,0-3,6
Mersilene	Ethicon	PP	Monofilament	40	Nie	1,0-2,0

\*brak danych

#### 1.1.1.4.2.2. Kompozytowe implanty siatkowe – II generacji

Druga generacja siatek obejmuje implanty wytworzone z co najmniej dwóch syntetycznych materiałów (Tabela 4). Poczynione ulepszenia mają na celu redukcję powikłań takich jak nawroty przepuklin, zakażenia, powstające zrosty oraz adhezję. Główną zaletą siatek kompozytowych jest ich możliwość stosowania dootrzewnowo. Strona siatki mająca kontakt z otrzewną jest zazwyczaj gładka, mikroporowata, aby zapobiec przywieraniu do jelit, podczas gdy strona skierowana do tkanki łącznej jest szorstka o dużych porach, co pozytywnie wpływa na przerastanie tkanki [56].

Siatki kompozytowe głównie składają się z PP rdzenia pokrytego innym syntetycznym bądź naturalnym materiałem. Do materiałów stosowanych na nieadhezyjne powłoki należą m.in. TiO<sub>2</sub> [57], chitozan [58], PGA [59], celuloza [60], kolagen [61]. Innym podejściem do wytwarzania kompozytowych siatek jest łączenie ze sobą filamentów o różnych właściwościach takich jak PP, e-PTFE [62] czy polifluorek winylidenu (PVDF) [63] [64].

Doświadczenia w stosowaniu siatki kompozytowej zarówno do naprawy, jak i profilaktyki przepuklin parastomalnych wykazują minimalne ryzyko infekcji, a także małe ryzyko wystąpienia powikłań [65].

Tabela 4 Zestawienie wybranych komercyjnie dostępnych siatek II generacji.

Produkt	Wytwórca	Material	Filament	Masa powierzchniowa (g/m <sup>2</sup> )	Resorbowalna	Wielkość porów
Ultrapro	Ethicon	PP/PGC-25	Monofilament	28	Częściowo (<140 dni)	>3
Vypro, Vypro II	Ethicon	PP/PGLA	Multifilament	25 i 30	Częściowo (42 dni)	>3
Composix EX Dulex	Bard Davol	PP/e-PTFE	Monofilament	-*	Nie	0,8
Proceed	Ethicon	PP/celuloza	Monofilament	45	Częściowo	-*
TiMesh						
TiMesh Extralight	PFM	PP/ TiO <sub>2</sub>	Monofilament	16 i 35	Nie	>1
DynaMesh						
- IPST	FEG	PP/PVDF	Monofilament	60	Nie	1-2
DynaMesh - IPOM	Textiltechnik					

\*brak danych

#### 1.1.1.4.2.3. Biologiczne implanty siatkowe – III generacji

Siatki biologiczne zostały wprowadzone w latach dziewięćdziesiątych XX wieku. Do ich produkcji wykorzystywane są komórki pochodzące z tkanek ludzkich (przeszczep allogeniczny) lub zwierzęcych (przeszczep ksenogeniczny). Skóra właściwa jest najczęściej używaną tkanką ze względu na możliwość wytworzenia większego rozmiaru siatki, ale dostępne są również protezy z komórkami pochodzącymi z błony śluzowej jelita i osierdzia. Wszystkie siatki biologiczne zasadniczo zapewniają zewnątrzkomórkowe rusztowanie niezbędne do odbudowy zdrowej tkanki, umożliwiając masowy transport poprzez wrastanie nowych naczyń krwionośnych i infiltrację natywnych komórek, w tym fibroblastów i miocytów, co ostatecznie skutkuje odkładaniem się nowej macierzy zewnątrzkomórkowej [66].

W porównaniu do siatek syntetycznych, siatki biologiczne są bardziej biokompatybilne i wywołują mniejszą reakcję zapalną organizmu, ale wiążą się z większą liczbą nawrotów przepuklin ze względu na ich niższą wytrzymałość mechaniczną w porównaniu z siatkami syntetycznymi (Tabela 5) [67].

Tabela 5 Zestawienie komercyjnie dostępnych siatek biologicznych.

Produkt	Wytwórca	Materiał	Usieciowanie	Wytrzymałość (MPa)
CollaMend	Bard Davol	Ksenogeniczna bezkomórkowa macierz skórna	Tak	11
Permacol	Covidien	Ksenogeniczna bezkomórkowa macierz skórna	Tak	39
Strattice	LifeCell	Ksenogeniczna bezkomórkowa macierz skórna	Nie	18
XenMatrix	Bard Davol	Ksenogeniczna bezkomórkowa macierz skórna	Nie	14
AlloMax	Bard Davol	Allogeniczna bezkomórkowa macierz skórna	Nie	8
Flex HD	Covidien	Allogeniczna bezkomórkowa macierz skórna	Nie	18

\*brak danych

#### 1.1.1.5. Profilaktyczne wszczepienie siatki

Według wytycznych Europejskiego Towarzystwa Przepuklinowego zapobieganie przepuklinom parastomalnym u pacjentów poddanych zabiegowi wyłonienia końcowej kolostomii za pomocą profilaktycznego wszczepienia implantu siatkowego daje satysfakcjonujące rezultaty [68].

Profilaktyczne zastosowanie implantu siatkowego przy zabiegu wyłaniania stałej stomii zmniejsza ryzyko wystąpienia przepukliny okołostomijnej o 75 %. Co więcej komplikacje występują tylko w pojedynczych przypadkach, zatem można stwierdzić, że wszczepianie siatki przy tego rodzaju zabiegach może stać się stosowaną rutyną [69].

Analiza przeprowadzona przez Shuanhu Wang i współpracowników miała na celu ocenę skuteczności profilaktycznego wszczepienia siatki podczas wyłaniania końcowej kolostomii. Wyniki wykazały, że w przypadku esicy kolostomii końcowej, profilaktyczne umieszczenie siatki zmniejszyło częstość występowania przepukliny okołostomijnej, a co za tym idzie reoperacji z nimi związanych. Nie odnotowano znaczących różnic w zakresie komplikacji związanych ze stomią. Stosowane techniki operacyjne sublay oraz IPOM uznaje się jako bezpieczne i wykonalne zmniejszające prawdopodobieństwo wystąpienia przepukliny okołostomijnej [70].

## 1.1.2. Rola implantów siatkowych w leczeniu wysiłkowego nietrzymania moczu u kobiet

### 1.1.2.1. Wprowadzenie

Nietrzymanie moczu (NTM) u kobiet jest częstym problemem zdrowotnym, który poważnie wpływa na jakość życia. Zgodnie z badaniami przeprowadzonymi w krajach rozwiniętych i rozwijających się około 200 mln kobiet cierpi na NTM. Problem z nietrzymaniem moczu dotyka ok. 10-25 % kobiet po 30 roku życia, natomiast po 50 roku życia liczba ta wzrasta do 33 % [71]. Inkontynencja istotnie wpływa na obniżenie jakości funkcjonowania kobiet w sferze socjalnej, emocjonalnej, zawodowej i seksualnej. Problem NTM ogranicza uprawianie aktywności fizycznej, podróżowanie, a nawet możliwość uczestniczenia w życiu kulturalnym. Wyniki te potwierdzają stosowność nazywania NTM chorobą społeczną.

### 1.1.2.2. Rodzaje nietrzymania moczu

Zgodnie z wytycznymi Światowej Organizacji Zdrowia (*ang. World Health Organization, WHO*) i Międzynarodowego Towarzystwa Kontynencji (*ang. International Continence Society, ICS*) można wyróżnić trzy główne typy NTM [72]:

- Wysiłkowe nietrzymanie moczu (WNM) - niekontrolowany wyciek moczu z pęcherza podczas wysiłku, a także podczas kaszlu lub kichania.
- Nagłace nietrzymanie moczu (NNM) – wyciek moczu poprzedzony uczuciem parcia naglącego.
- Mieszane nietrzymanie moczu (MNM) – wyciek moczu związany zarówno z wysiłkiem, kaszlem, kichaniem, a także parciem nagłym.

Zarówno WNM, jak i NNM wynikają ze zwiotczenia pochwy, które może wynikać z defektów ściany pochwy lub zaburzenia funkcji więzadeł, mięśni i tkanki łącznej odpowiedzialnych za podtrzymanie pochwy [73].

Różne formy nietrzymania moczu stanowią istotny problem w diagnostyce różnicowej. Szczegółowa diagnostyka jest wymagana w celu obiektywnego ustalenia rodzaju i stopnia zaburzenia. Współpraca ginekologa i urologa składa się na prawidłowo przeprowadzony proces diagnostyczny [74].



Wiek i poród pochwy odgrywają również znaczącą rolę w rozwoju wszystkich form nietrzymania moczu [75] [76]. Cięża doprowadzić do obniżenia mięśni dna miednicy, co w efekcie doprowadza do ich osłabienia i pogorszenia pełnionej funkcji, a co za tym idzie rozwinięcia się u pacjentki WNM [77] [78]. Inne istotne czynniki sprzyjające wystąpieniu WNM to: otyłość, palenie tytoniu, cukrzyca, czynniki genetyczne oraz menopauza [79] [80].

#### 1.1.2.3. Leczenie WNM u kobiet

W Polsce, zgodnie z danymi Narodowego Funduszu Zdrowia, całkowita liczba operacji nietrzymania moczu wykonanych w latach 2018-2020 wyniosła 19 413, a udział operacji z użyciem taśmy stanowił 46,1 % [81].

Na podstawie wytycznych Europejskiego Stowarzyszenia Urologii (*ang. European Association of Urology, EAU*) przy leczeniu łagodnych stanów chorobowych zastosowanie znajduje leczenie zachowawcze, takie jak fizjoterapia i terapia behawioralna oraz leczenie farmakologiczne [71][82]. W farmakoterapii preparaty stosowane są miejscowo lub ogólnie, a zaliczyć do nich można m.in. leki antymuskarynowe i adrenergiczne, duloksetyna, estrogeny, desmopresyna [83].

W przypadkach, gdy leczenie profilaktyczne zawodzi, w ostatnim czasie opracowano kilka małoinwazyjnych procedur chirurgicznych leczenia WNM: kolposuspensja sposobem Burcha [84], taśmy podcewkowe (*ang. mid-urethral sling, MUS*) [85] oraz iniekcje okołocewkowe [86] [87].

Zabiegi z wszczepieniem syntetycznej taśmy podcewkowej stanowią „złoty środek” w leczeniu WNM u kobiet, a co za tym idzie są najczęściej stosowanymi metodami chirurgicznego leczenia WNM u kobiet w Europie [83] [88], odznaczając się wysokim wskaźnikiem skuteczności na poziomie ponad 80 % [89]–[91]. Zadaniem wszczepionej taśmy jest zapewnienie wsparcia cewki moczowej, niezbędne do zapobiegnięcia wycieku moczu.

Taśmy podcewkowe można podzielić na 3 generacje ze względu na technikę operacyjną:

- Generacja I została opisana przez Ulfa Ulmstena i współpracowników w 1997 roku jako procedura wszczepienia taśmy załonowej (TVT) [92]. Taśma podczas zabiegu wprowadzana jest przez nacięcie w ścianie pochwy, po czym końcówki taśmy wyprowadzane są na zewnątrz w dwóch punktach nad spojeniem łonowym.

- Generacja II opisana przez Emmanuela Delorme w 2001 roku polega na wszczepieniu taśmy przez otwory zasłonię (ang. *transobturator tape, TOT*) [93]. W porównaniu do TVT, taśma przebiega bardziej poziomo.
- Do generacji III zaliczane są taśmy określane jako mini-slingi (ang. *single incision mini sling, SIMS*) wprowadzone na rynek w 2006 roku. Podczas zabiegu wykonuje się niewielkie nacięcie przedniej ściany pochwy tworząc kanał tkankowy w kierunku otworów zasłonowych. Następnie w powstałym kanale, umieszczana jest taśma, a jej końce zaczepiane są w powięzi mięśnia zasłonowego. Taśma tworzy pewnego rodzaju hamak, podtrzymujący cewkę moczową. Metoda pojedynczego nacięcia (SIMS) pozwala na uzyskanie porównywalnych wyników do pozostałych metod operacyjnych z użyciem taśm podcewkowych (TVT i TOT) przy znacznie zmniejszonej częstotliwości występowania działań niepożądanych i powikłań [94].

Przykłady komercyjnie dostępnych implantów stosowanych w metodach TVT, TOT oraz SIMS zestawiono w Tabelach 6 i 7.

Tabela 6 Zestawienie komercyjnie dostępnych taśm urologicznych typu TVT i TOT

<b>Produkt</b>	<b>Wytwórca</b>	<b>Metoda implantacji</b>	<b>Materiał</b>	<b>Długość</b>
Gynecare TVT	Gynecare/Ethicon, USA	TVT	PP Monofilament	45 cm
Desara Sling System	Caldera Medical	TVT/TOT	PP Monofilament	45 cm
Retro ARC	AMS, USA	TVT	PP Monofilament	50 cm
Dallop NM, Dallop NM ULTRALIHT	Tricomed, Polska	TVT, TOT	PP Monofilament	30 cm 45 cm
Advantage FIT	Boston Scientific, USA	TVT	PP Monofilament	-
TiLOOP	PFM Medical, Niemcy	TVT/TOT	PP/TiO <sub>2</sub>	50 cm
Cyrene	ABISS	TVT/TOT	PP Monofilament	50 cm
DynaMesh - SIS	FEG Textiltechnik mbH, Niemcy	TVT/TOT	PVDF	50 cm

Tabela 7 Zestawienie komercyjnie dostępnych taśm urologicznych typu SIMS [94].

<b>Produkt</b>	<b>Wytwórca</b>	<b>Material</b>	<b>Długość</b>	<b>Rodzaj mocowania</b>
DynaMesh® minor	FEG Textiltechnik mbH, Niemcy	PVDF Monofilament	6 cm	Powierzchnia adhezyjna taśmy
TFS®-System	TFS Surgical, Australia	PP Monofilament	zmienna	Kotwice
Solyx®	Boston Scientific, USA	PP Monofilament	9 cm	Ramiona z wieloma wypustkami
Minitape®	Gyneldas, UK	PP Monofilament	14 cm	Kotwice
Contasure Needleless®	Neomedic Int., Hiszpania	PP Monofilament	11,4 cm	Adhezyjny system kieszeni
TVT-secur®	Gynecare/Ethicon, USA	PP Monofilament	8 cm	Kotwice
MiniArc- Precise®	AMS, USA	PP Monofilament	8,5 cm	Kotwice
Ajust®	C. R. Bard Inc., USA	PP Monofilament	6,5 cm	Kotwice
Ophira®	Promedon, Argentyna	PP Monofilament	3,8 cm	Ramiona z wieloma wypustkami

Przedstawione powyżej metody z użyciem taśm urologicznych umożliwiają odtworzenie fizjologicznego kąta pęcherzowo-cewkowego z odsetkiem komplikacji na poziomie niższym niż 5 % [95]. Do komplikacji towarzyszącym zabiegom MUS zaliczyć można: zatrzymanie moczu, problemy z oddawaniem moczu, infekcje, perforacje pęcherza moczowego, parcia naglące de novo, krwawienie śródoperacyjne, krwiaki, ból w pachwinie, wykurcz implantu lub erozje taśmy [96]–[99].

Istotnym parametrem wpływającym na wynik zabiegu jest doświadczenie chirurga. „Krzywa uczenia” dla zabiegów TVT oraz TOT wynosi 15 zabiegów [100], natomiast liczba potrzebna do opanowania techniki SIMS nie została jeszcze jednoznacznie określona w literaturze. Jednakże, według badań Jordi Sabadell i współpracowników przewiduje się, że biegłość w procedurze SIMS wiąże się z wykonaniem więcej niż 10 operacji [101].

Pomimo kontrowersji w branży medycznej dotyczących wszczepiania siatek ginekologicznych w leczeniu wypadania narządów miednicy (*ang. pelvic organ prolapse, POP*), prawie wszystkie międzynarodowe towarzystwa związane z uroginekologią wydały oświadczenia popierające stosowanie MUS jako metody pierwszego wyboru w leczeniu WNM [95].

#### 1.1.2.4. Taśmy urologiczne

Syntetyczne taśmy podcewkowe dostępne na rynku można podzielić na 4 grupy ze względu na rozmiar porów: [73]

- Typ 1 – makroporowate, monofilamentowe (średnia wielkość porów  $>75\mu\text{m}$ );
- Typ 2 – mikroporowate (średnia wielkość porów  $<10\mu\text{m}$ );
- Typ 3 – struktura implantu złożona z porów makro i mikro, multifilamentowe;
- Typ 4 – struktura implantu o wielkości porów mniejszej niż  $1\mu\text{m}$ .

Wielkość porów wpływa na reakcję zapalną i wynikające z niej tworzenie się tkanki łącznej w obrębie implantu siatki, a także na reorganizację materiałów takich jak kolagen w strukturze siatki. Siatki makroporowate z łatwością pozwalają makrofagom, leukocytom, fibroblastom, naczyniom krwionośnym i kolagenowi na infiltrację wewnątrz porów. W ten sposób siatki makroporowate sprzyjają przerostowi tkanki, co skutkuje biokompatybilnością i niskim ryzykiem infekcji [95].

Polipropylenowe siatki typu 1 są zalecanym i najszerzej stosowanym syntetycznym, typem taśm urologicznych w obecnej praktyce klinicznej [97]. Charakteryzują się wysoką biokompatybilnością i małą skłonnością do infekcji. Różnice w ich skuteczności i występujących komplikacjach są prawdopodobnie spowodowane kilkoma czynnikami, do których zaliczamy: splot, materiał, właściwości biomechaniczne oraz biokompatybilność histologiczną [95].

Pomimo wieloletnich badań i doświadczeń, stosowane implanty urologiczne nie spełniają wszystkich parametrów idealnego materiału protezującego, jak wytrzymałość na odkształcenia mechaniczne, brak wykurczu, biokompatybilność, nie uleganie biodegradacji, stąd producenci wyrobów medycznych wprowadzają na rynek coraz to nowe implanty dążąc do opracowania wyrobów odznaczających się lepszymi właściwościami [102].

Badanie przeprowadzone przez Anne-Claude Fahrni i współpracowników miało na celu ocenę długoterminowej satysfakcji, odsetka wyleczeń i bezpieczeństwa taśmy tytanizowanej TiLOOP® Tape w porównaniu z taśmą polipropylenową w leczeniu wysiłkowego nietrzymania moczu. Wykazano, że taśmy tytanizowane charakteryzowały się lepszym czasem rekonwalescencji, poprawą funkcji seksualnych i zmniejszonym odsetkiem reoperacji [103].

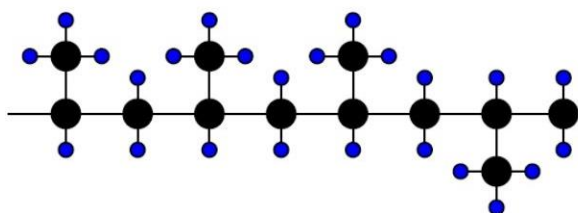
Na podstawie ostatnich doniesień w literaturze widać, że alternatywę dla wyrobów polipropylenowych mogą stanowić również taśmy wykonane z PVDF. Podczas rocznego okresu obserwacji udowodniono wysoką skuteczność leczenia WNM z zastosowaniem taśm PVDF, które związane są mniejszą ilością wystąpienia zdarzeń niepożądanych związanych z siatką takich jak parcia nagłące de novo czy ból w stosunku do implantów PP [104].

## 1.2. Polipropylen

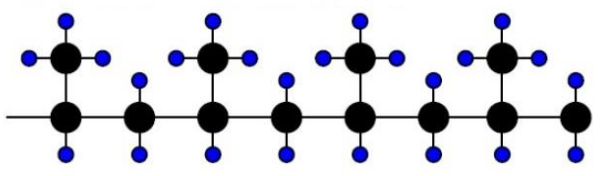
### 1.2.1. Wprowadzenie

Polipropylen jest polimerem semikrystalicznym, termoplastycznym należącym do grupy poliolefin otrzymywanym w wyniku reakcji polimeryzacji propylenu. W trakcie procesu polimeryzacji propylenu, nowa cząsteczka propylenu może zostać dodana do łańcucha w miejscu węgla C-1 lub węgla C-2. Ten typ przyłączenia nazywany jest odpowiednio „przyłączeniem pierwotnym” (1,2) lub „przyłączeniem wtórnym” (2,1). Ze względu na różnice w właściwościach elektronowych i przestrzennych, przyłączenie pierwotne jest bardziej korzystne energetycznie [105].

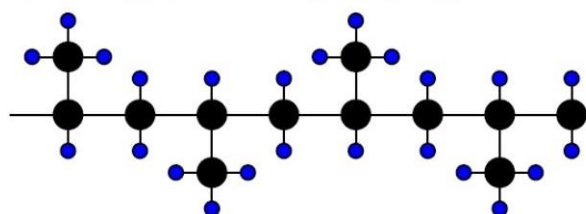
Polipropylen to polimer, w którym w grupie merowej występuje grupa metylowa  $\text{CH}_3$ . Z powodu tego faktu na trzeciorzędowym atomie węgla łańcucha głównego występuje centrum stereoizomerii, co oznacza, że grupy metylowe przyłączone do tego atomu węgla mogą znajdować się w różnych położeniach. W zależności od konfiguracji wokół asymetrycznego atomu węgla, łańcuch polipropylenu może występować w postaci ataktycznej (a-PP) lub taktycznej. Polipropylen ataktyczny cechuje się brakiem regularności w rozmieszczeniu grup metylowych, podczas gdy polipropylen taktyczny o regularnym rozmieszczeniu grup metylowych może występować jako polimer izotaktyczny (i-PP) lub syndiotaktyczny (s-PP) (Rysunek 3). W przypadku polimeru izotaktycznego konfiguracja na wszystkich asymetrycznych atomach węgla jest identyczna, a dla polimeru syndiotaktycznego konfiguracja na kolejnych atomach węgla zmienia się na przeciwną [105].



Polipropylen ataktyczny



Polipropylen izotaktyczny



Polipropylen syndiotaktyczny

Rysunek 3 Schemat budowy łańcucha polipropylenu.

Charakterystyka właściwości polipropylenu zależy od kilku czynników, w tym masy cząsteczkowej, stopnia polidispersyjności, taktyczności, krystaliczności oraz metody syntezy. Z punktu widzenia zastosowań medycznych najbardziej pożądana jest odmiana izotaktyczna ze względu na łatwość przetwarzania i sterylizacji, wytrzymałość mechaniczną, odporność na działanie czynników chemicznych oraz biokompatybilność i brak toksyczności [106]. Jest to lekki polimer o gęstości  $0,90 \text{ g/cm}^3$  i wytrzymałości na rozciąganie  $30 \text{ MPa}$  [107]. Moduł sprężystości i-PP mieści się w zakresie od  $1,4 \text{ GPa}$  do  $1,5 \text{ GPa}$  [108], a temperatura topnienia doskonałego i-PP wynosi  $171 \text{ }^\circ\text{C}$  [106]. W zastosowaniach medycznych i-PP jest stosowany do produkcji takich produktów jak: końcówki strzykawek, igły, kaniule, opakowania na leki, cewniki, sprzęt laboratoryjny, implanty, protezy, szwy, a także w wyposażeniu do transfuzji krwi [109].

Polipropylen izotaktyczny wytwarzany jest w procesie Zieglera-Natty, który przebiega w fazie gazowej i wykorzystuje specjalne katalizatory metaloorganiczne zawieszane na podłożach. W czasie procesu polimeryzacji stosowane są nasycone alkany, takie jak heksan czy n-heptan, jako rozpuszczalniki. W efekcie powstaje i-PP, który jest wytrącany z roztworu, natomiast a-PP pozostaje w roztworze [105].



### 1.2.2. Struktura krystaliczna polipropylenu izotaktycznego

Struktura krystaliczna i-PP, zależy od historii termicznej i parametrów przetwórstwa. Może on krystalizować w następujących odmianach polimorficznych:  $\alpha$  (jednoskośnej),  $\beta$  (heksagonalnej),  $\gamma$  (trójskośnej) lub tworzyć fazę mezomorficzną (smektyczną) w zależności od warunków krystalizacji [110]. W każdej z tych form łańcuchy polipropylenowe tworzą konformacje helikoidalne, ale o różnym układzie. Ze względu na większą transparentność, wyższy moduł sprężystości i większą wytrzymałość na rozciąganie w porównaniu z pozostałymi odmianami krystalicznymi, najszerzej stosowana jest odmiana  $\alpha$ . Wymiary elementarnej jednoskośnej komórki jednostkowej odmiany  $\alpha$  i-PP zostały po raz pierwszy opisane przez P. Corradiniego i Giulio Natta i wynoszą  $a=0,665$ ,  $b=2,096$ ,  $c=0,650$ ,  $\beta=99^\circ 20'$  [111].

Odmiana  $\beta$  polipropylenu jest uzyskiwana poprzez krystalizację w określonych warunkach. W badaniach przeprowadzonych przez A. Turnera-Jonesa i współpracowników uzyskano struktury sferolityczne w odmianie  $\beta$  w temperaturze 100-120°C przy zastosowaniu czynników nukleujących [112]. Zgodnie z nowym modelem struktury  $\beta$  zaproponowanym przez Stefano Valdo Meile i Bernarda Lotza w latach 90-tych XX wieku, wymiary komórki elementarnej heksagonalnej odmiany  $\beta$  wynoszą  $a = b = 1,103$  nm i  $c = 0,649$  nm [113] [114].

Odmiana  $\gamma$  powstaje w wyniku działania wysokiego ciśnienia, obecności defektów łańcuchowych i ograniczonych długości sekwencji izotaktycznych lub podczas krystalizacji polipropylenu o małej masie cząsteczkowej [115] [116]. Wymiary komórki elementarnej dla odmiany trójskośnej  $\gamma$  i-PP zaproponowane przez Sergio Brucknera i Stefano Valdo Meille'a wynoszą  $a = 0,854$  nm,  $b = 0,993$  nm oraz  $c = 4,241$  nm [117].

W procesie produkcyjnym mezofaza uważana jest za strukturę przejściową, tworzącą się przed pełnym uporządkowaniem trójwymiarowym. Mezofaza i-PP może powstać w przypadku, gdy krystalizacja zachodzi w niewłaściwych warunkach temperaturowych lub zbyt szybko [118].

### 1.2.3. Degradacja termiczna polipropylenu

Zmiany właściwości polimeru spowodowane reakcjami chemicznymi, fizycznymi lub biologicznymi skutkującymi rozerwaniem wiązań i następującymi po tym przemianami chemicznymi są klasyfikowane jako degradacja polimeru. Degradacja odzwierciedla

zmiany właściwości materiału, takie jak właściwości mechaniczne, optyczne lub elektryczne. W zależności od charakteru czynników powodujących, degradacje polimerów zostały one sklasyfikowane jako degradacja fotoutleniająca, degradacja termiczna, mechaniczna, chemiczna, hydrolityczna, fotodegradacja oraz biodegradacja [119].

W przypadku niniejszej rozprawy doktorskiej opisana została degradacja termiczna, która może zachodzić w polipropylenie podczas zbyt wysokiej temperatury prowadzenia procesu stabilizacji termicznej lub osadzania cienkich warstw atomowych  $\text{TiO}_2$ .

Degradacja termiczna polega na zmianie właściwości polimerów w wyniku podwyższonej temperatury, bez wpływu czynników chemicznych. Podczas tego procesu polimer może utracić swoją pożądaną funkcjonalność. Pod wpływem oddziaływania ciepła, czyli w procesach prowadzonych w podwyższonej temperaturze polimery mogą ulec degradacji termicznej poprzez zmiany w wiązaniach łańcucha głównego, atomów podstawnikowych oraz łańcuchów bocznych. W przypadku liniowego polimeru jakim jest polipropylen, proces degradacji termicznej zachodzi głównie poprzez rozerwanie wiązań w łańcuchu głównym, co prowadzi do skrócenia łańcucha cząsteczkowego i obniżenia masy molowej. Rozpad łańcucha głównego może prowadzić do powstawania wolnych rodników i jest zazwyczaj losowy, zachodzący w miejscach o słabych wiązaniach wynikających z nieprawidłowej struktury polimeru. Ponadto, struktura końcowa łańcuchów może stanowić punkty zapalne dla procesu degradacji termicznej. Fragmenty polimerów tworzone przez rozpad łańcucha głównego mogą ulec depolimeryzacji w trakcie reakcji łańcuchowej, której szybkość zależy od struktury polimeru oraz temperatury [120].

Stabilność polimerów, czyli ich odporność na degradację, zależy od siły wiązań między atomami w cząsteczkach. Rodzaj i energia tych wiązań wpływają na sposób i szybkość procesu degradacji [120].

Temperatura prowadzonego procesu ma również wpływ na zjawisko krystalizacji zachodzące w i-PP oraz zachodzące zmiany w strukturze nadcząsteczkowej. Krystalizacja polipropylenu jest procesem, w którym regularne struktury krystaliczne powstają w temperaturze pomiędzy jego temperaturą zeszklenia a temperaturą mięknięcia [121]. W trakcie krystalizacji cząsteczki polimeru ulegają uporządkowaniu, tworząc krystaliczne struktury, które charakteryzują się wyższą gęstością i większą sztywnością niż struktura amorficzna. Wzrost temperatury sprzyja krystalizacji, ponieważ zwiększa ruchliwość cząsteczek polimeru, co ułatwia ich uporządkowanie w regularne struktury krystaliczne.

Wyższa temperatura powoduje większą energię kinetyczną cząsteczek polimeru, co sprzyja ich przemieszczaniu się i łatwiejszemu związaniu w regularne struktury krystaliczne [122]. Jednakże nadmierna temperatura prowadzonego procesu może prowadzić do nieodwracalnych zmian w strukturze polimeru, czyli jego degradacji i utraty pożądanych właściwości. Oprócz temperatury wpływ na rodzaj struktury krystalicznej polipropylenu ma wiele innych czynników, takich jak prędkość chłodzenia, ciśnienie, siły ścinające zawartość czynników krystalizujących czy też obecność domieszek. Zrozumienie tych czynników pozwala na kontrolowanie procesu krystalizacji i uzyskanie pożądanych właściwości polipropylenu [110] [123].

### 1.3. Dytlenek tytanu ( $\text{TiO}_2$ )

#### 1.3.1. Wprowadzenie

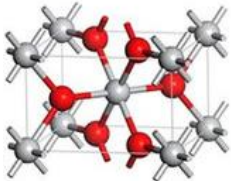
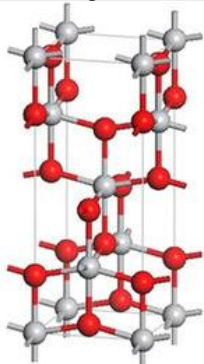
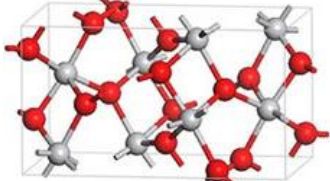
Tlenek tytanu IV ( $\text{TiO}_2$ ) został odkryty w 1791 r. w Kornwalii przez duchownego i mineraloga Wiliama Gregora [124]. Cząsteczka  $\text{TiO}_2$  złożona jest z atomu tytanu oraz dwóch atomów tlenu. Czysty  $\text{TiO}_2$  to bezwonne ciało stałe o zabarwieniu bezbarwnym lub białym, ale ma również tendencję do występowania w innych kolorach (żółty, czerwony, brązowy, czarny, itp.) ze względu na obecność zanieczyszczeń (np. żelazo, niob, chrom, tantal i wanad). W przyrodzie  $\text{TiO}_2$  występuje jako trzy minerały: anataz, rutil, i rzadziej brukit a także jako składnik ilmenitu ( $\text{FeTiO}_3$ ), perowskitu ( $\text{CaTiO}_3$ ) i tytanitu ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) [125]. Na skalę przemysłową  $\text{TiO}_2$  produkowany jest z rud tytanu bądź ilmenitu.  $\text{TiO}_2$  jest nietoksycznym, biokompatybilnym i niedrogim materiałem o bardzo wysokiej stałej dielektrycznej oraz stabilności chemicznej i mechanicznej [125] [126].

Ze względu na zmodyfikowane właściwości materiałowe i reaktywność chemiczną przy małych rozmiarach, nanokrystaliczny tytan (nano- $\text{TiO}_2$ ) znajduje zastosowanie w wielu rozwijających się dziedzinach, w tym w pozyskiwaniu energii słonecznej, generowaniu wodoru z wody poprzez reakcje fotochemiczne oraz w zastosowaniach biomedycznych. O właściwościach i funkcjach modyfikowanych materiałów decydują struktury nano- $\text{TiO}_2$ , na które wpływa wiele czynników zewnętrznych, przede wszystkim temperatura, ciśnienie i otaczające środowisko. Ponieważ  $\text{TiO}_2$  może występować w kilku fazach krystalicznych, stabilność fazowa nano- $\text{TiO}_2$  w różnych warunkach jest kluczowa dla jego zastosowań [127].

### 1.3.2. Struktura krystaliczna $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$  ma trzy główne odmiany polimorficzne występujące w przyrodzie, do których zaliczamy anataz i rutil o strukturze tetragonalnej oraz brukit o strukturze romboedrycznej (Tabela 8). Struktura  $\text{TiO}_2$  jest utworzona przez łańcuchy zniekształconych oktaedrów  $\text{TiO}_6$ , gdzie każdy jon  $\text{Ti}^{4+}$  otoczony jest przez 6 jonów tlenu  $\text{O}^{2-}$ . Struktury anatazu i rutilu odznaczają się najprostszą i najlepiej poznaną budową. W obu tych formach krystalicznych długości wiązań tytan-tlen są podobne, jednak kąty pomiędzy wiązaniami O-Ti-O w rutilu są bardziej zniekształcone, co przekłada się na różne ułożenie oktaedrów. W formie anatazu najbliższe oktaedry posiadają wspólną krawędź, natomiast w przypadku formy rutilu sąsiadujące oktaedry połączone są jednym narożnikiem. W brukicie punktem zaczepienia są zarówno róg jak i krawędź [128]–[130].

Tabela 8 Parametry krystalograficzne dla: rutyłu, anatazu i brukitu.

	<b>Rutyl</b> tetragonalna	<b>Anataz</b> tetragonalna	<b>Brukite</b> ortorombowa	ref.
<b>Struktura krystaliczna</b>				[131]
<b>Parametry komórki elementarnej [Å]</b>	a=b=4,594 c=2,959 $\alpha = \beta = \gamma = 90$	a=b=3,785 c=9,514 $\alpha = \beta = \gamma = 90$	a = 9.184 b = 5.447 c = 5.145 $\alpha = \beta = \gamma = 90$	[125]
<b>Grupa przestrzenna</b>	P4 <sub>2</sub> /mnm	I4 <sub>1</sub> /amd	Pbca	[125]
<b>Liczba jonów w komórce elementarnej</b>	2	4	8	[125]
<b>Długość wiązania Ti-O [Å]</b>	1,949 1,980	1,937 1,965	1,87 – 2,04	[132]
<b>Kąt wiązania O-Ti-O [°]</b>	81,2 90,0	77,7 92,6	77,0-105,0	[132]
<b>Gęstość [g/cm<sup>3</sup>]</b>	4,248	3,895	4,123	[125]
<b>Twardość [skala Mohsa]</b>	6-6,5	5,5-6	5,5-6	[133]
<b>Przerwa energetyczna [eV]</b>	3,05	3,26	4,17	[133]

Każda z opisanych form krystalicznych TiO<sub>2</sub> wykazuje inne właściwości fizyczne. Rutyl jest najbardziej stabilną fazą w warunkach otoczenia, podczas gdy anataz i brukite są metastabilne we wszystkich temperaturach i przekształcają się w rutyl, przy podgrzewaniu [133]. Przejścia temperaturowe pomiędzy poszczególnymi fazami są następujące [130]: brukite – rutyl: 500-600°C; anataz – rutyl: 850°C.

### 1.3.3. Biokompatybilność TiO<sub>2</sub>

Ditlenek tytanu wykazuje wysoką stabilność chemiczną, nietoksyczność i odpowiednią przerwę energetyczną, stąd jest szeroko stosowany jako biomateriał<sup>2</sup> [125]. Czysty TiO<sub>2</sub> jest półprzewodnikiem typu n o przerwie energetycznej w zakresie od 3,0 eV (rutyl) do 3,2 eV (anataz), odpowiadającej absorpcji światła ok. 387 nm [134]. Odpowiednia przerwa energetyczna oraz zdolności do separacji ładunków przekładają się na szybką odpowiedź w kierunku wykrywania związków biologicznych i dobrą aktywność przeciwdrobnoustrojową [135]. Forma anatazu odgrywa główną rolę w aktywności antybakteryjnej, podczas gdy forma rutyłu pomaga w modyfikacji powierzchni implantów kostnych. Porowata struktura TiO<sub>2</sub> w formie rutyłu sprawia, że jest on nośnikiem leków, a jego związki z materiałami upkonwersyjnymi sprzyjają wykorzystaniu go jako fotodynamicznego środka terapeutycznego [135].

Jedną z kluczowych właściwości TiO<sub>2</sub> z punktu widzenia powierzchniowej funkcjonalizacji implantów siatkowych jest jego hydrofilowość. W wyniku modyfikacji powierzchni materiałów z wykorzystaniem TiO<sub>2</sub> powstaje powierzchnia hydrofilowa, co przekłada się na lepszą biotolerancję implantów po wszczepieniu - im mniejsza reakcja zapalna, tym lepiej organizm będzie tolerował implant [136] [137].

Mechanizm reakcji zapalnej związany jest z aktywacją układu odpornościowego, gdy wykrywa ciała obce. Hydrofilowe białka, takie jak albuminy, przybierają „nienaturalne” kształty, gdy wiążą się z powierzchniami hydrofobowymi. Ta zmiana kształtu aktywuje komórki układu odpornościowego, np. makrofagi i limfocyty B, które uruchamiają odpowiedź zapalną, co wiąże się z powstaniem tkanki bliznowatej. Natomiast jeżeli białka o charakterze hydrofilowym wiążą się z powierzchniami hydrofilowymi następuje jedynie niewielka zmiana w ich kształcie. Komórki układu odpornościowego są aktywowane w znacznie mniejszym stopniu, a odpowiedź zapalna nie jest tak wyraźna. Przeprowadzone badanie *in vivo* wykazało, że poziom białek markerowych komórek zapalnych (makrofagów i limfocytów B) jest najniższy po wszczepieniu siatek pokrytych TiO<sub>2</sub> [136].

Z powstałym po wszczepieniu stanem zapalnym związane jest również zjawisko bliznowacenia, które przekłada się na wykurcz implantu. Silniejsza reakcja organizmu na

---

<sup>2</sup> „Biomateriał to każda substancja inna niż lek albo kombinacja substancji naturalnych lub syntetycznych, która może być użyta w dowolnym okresie, a której zadaniem jest uzupełnienie lub zastąpienie tkanek narządu, albo jego części lub spełnienie ich funkcji” [228].

ciało obce powoduje powstanie grubszej blizny. Przeprowadzone badania wykazały [57] [138] [139], że w przypadku siatek pokrytych  $\text{TiO}_2$  układ odpornościowy otrzymuje słabszy sygnał do wywołania reakcji zapalnej, przez co tworzenie się tkanki bliznowatej oraz wykurcz implantu są mniej wyraźne w porównaniu z siatkami niemodyfikowanymi, a otaczająca tkanka jest lepiej zintegrowana z siatką. Polepszona charakterystyka wrastania implantu zmniejsza uczucie ciała obcego.

W przeciwieństwie do powierzchni polipropylenowych, fibroblasty na powierzchniach tytanizowanych wykazują większą aktywność i odznaczają się szybszym rozmnażaniem, zapewniając lepszy przerost implantu tkanką łączną pacjenta [140].

#### 1.3.4. Cienkie warstwy $\text{TiO}_2$ w zastosowaniach biomedycznych

Tlenek tytanu ze względu na swoją biokompatybilność jest powszechnie stosowany w medycynie w postaci cienkich warstw. Powłoki  $\text{TiO}_2$  służą jako warstwy aktywne dla biosensorów [141] oraz warstwy ochronne, które zapobiegają biokorozji implantów medycznych [142] [143]. Ponadto warstwy  $\text{TiO}_2$  wykazują działanie bakteriobójcze [144] oraz odznaczają się hydrofilowymi właściwościami [145], co przekłada się na zwiększoną biotolerancję implantu przez organizm ludzki po wszczepieniu. Natomiast, nanocząstki  $\text{TiO}_2$  znajdują swoje zastosowanie w przechowywaniu i uwalnianiu leków w nanoskali (*ang. drug delivery system*) [146]. W literaturze także pojawiają się doniesienia, że krystaliczne formy  $\text{TiO}_2$  mogą znacznie przyspieszyć osteointegrację implantów kostnych [147].

Ze względu na szeroki potencjał aplikacyjny nanostruktur  $\text{TiO}_2$ , rozwój i optymalizacja metod i technik otrzymywania powłok tlenku tytanu o wysokiej konformalności, jednorodności, grubości i czystości są przedmiotem szczególnego zainteresowania naukowców. Powłoki  $\text{TiO}_2$  mogą być otrzymywane przy użyciu różnych technik, które są oparte na procesach fizycznych lub chemicznych.

Do metod fizycznych (*ang. Physical Vapour Deposition, PVD*), gdzie naniesienie warstwy na podłożu następuje za pomocą zjawisk fizycznych należą m.in. [148]:

- Rozpylanie (*ang. sputtering*), które związane jest z nanoszeniem zjonizowanych par metali powstałych w wyniku bombardowania elektrody (targetu) wytworzonej z metalu gazem obojętnym zwykle argonem [149].

- Naparowanie (*ang. evaporation*), które związane jest z osadzaniem niejonizowanych par metali, faz lub związków na podłożu, powstałych poprzez termiczne odparowanie ze źródła [150].
- Napylenie (*ang. ion plating*) polegające na nanoszeniu na podłożu par metali, bądź związków chemicznych uzyskanych podczas odparowania temperaturowego, jednakże wytworzone pary są bardziej zjonizowane niż w przypadku naparowania [151].

Natomiast do metod chemicznych (*ang. Chemical Vapour Deposition, CVD*) opartych na dysocjacji chemicznej gazów lub par zaliczamy:

- MOCVD (*ang. Metallorganic Chemical Vapour Deposition*) – technika wykorzystuje podczas procesu związki metaloorganiczne i warstwa powstaje w wyniku zjawisk chemicznych [152].
- PECVD (*ang. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) – technika oparta na chemicznym nanoszeniu materiału w środowisku plazmy, wspomagającej efektywność reakcji [153].

W ostatnim czasie jedną z najbardziej efektywnych i obiecujących metod otrzymywania cienkich warstw tlenkowych w tym  $\text{TiO}_2$  jest technika osadzania cienkich warstw atomowych (*ang. Atomic Layer Deposition, ALD*), którą zalicza się do metod chemicznych. Technika ALD znajduje szerokie zastosowanie w aplikacjach biomedycznych, dzięki możliwości osadzania kompatybilnych materiałów, dostosowaniu reaktywności chemicznej oraz prowadzenia procesu w niskich temperaturach, co jest niezwykle istotne z punktu widzenia biomateriałowych substratów (podłoży) termoplastycznych lub termoreaktywnych [154].



## 1.4. Technika osadzania cienkich warstw atomowych (ALD)

### 1.4.1. Wprowadzenie

Atomic Layer Deposition jest techniką wytwarzania cienkich warstw atomowych dla szerokiego zakresu zastosowań. Technika została opracowana i wprowadzona pod angielską nazwą Atomic Layer Epitaxy (ALE) w późnych latach 70-tych przez Tuomo Suntola i współpracowników w Finlandii. Motywacją do opracowania ALD była chęć wytwarzania cienkowarstwowych elektroluminescencyjnych płaskich wyświetlaczy (*ang. thin film electroluminescent display, TFEL display*) [155].

ALD jest odmianą techniki chemicznego osadzania z fazy gazowej, w której gazowe reagenty (prekursory) są wprowadzane do komory reakcyjnej w celu utworzenia pożądanego materiału poprzez chemiczne reakcje powierzchniowe. Charakterystyczną cechą ALD jest to, że prekursor jest wprowadzany do komory pojedynczo w sposób pulsacyjny i oddzielany przez przedmuchiwanie gazem obojętnym w celu uniknięcia reakcji w fazie gazowej, co mogłoby prowadzić do utworzenia niepożądanego składnika reakcji. Następujące po sobie, samoograniczające się reakcje powierzchniowe reagentów umożliwiają kontrolowany wzrost pożądanego materiału. W klasycznej metodzie CVD, prekursor jest wprowadzany do komory reakcyjnej jednocześnie, co może powodować reakcje poza podłożem. [156].

Samoograniczenie oznacza, że cząsteczki prekursorów i współreagentów reagują z miejscami na powierzchni i/lub powierzchniowymi grupami chemicznymi tak długo, jak są one obecne lub dostępne, dlatego też reakcje powierzchniowe w końcu nasycają się i zatrzymują. Efekt nasycenia możliwy jest poprzez zastosowanie prekursorów o dużej reaktywności. Cząsteczki prekursorów i współreagentów nie reagują ani ze sobą, ani z tworzonymi przez siebie grupami powierzchniowymi. W etapach oczyszczania i/lub pompowania, gazowe produkty reakcji, które mogą powstawać podczas reakcji powierzchniowych, jak również wszelkie nadwyżki cząsteczek prekursora lub współreagenta, są usuwane z reaktora ALD. Unikalny samoograniczający się mechanizm wzrostu powoduje doskonałą konformalność i jednorodność grubości warstwy nawet na skomplikowanych strukturach 3D [157].

Istnieją różne warianty procesu ALD, wśród których termiczne ALD oraz proces ALD wspomagany plazmą (PEALD) należą do najczęściej stosowanych. Termiczne ALD

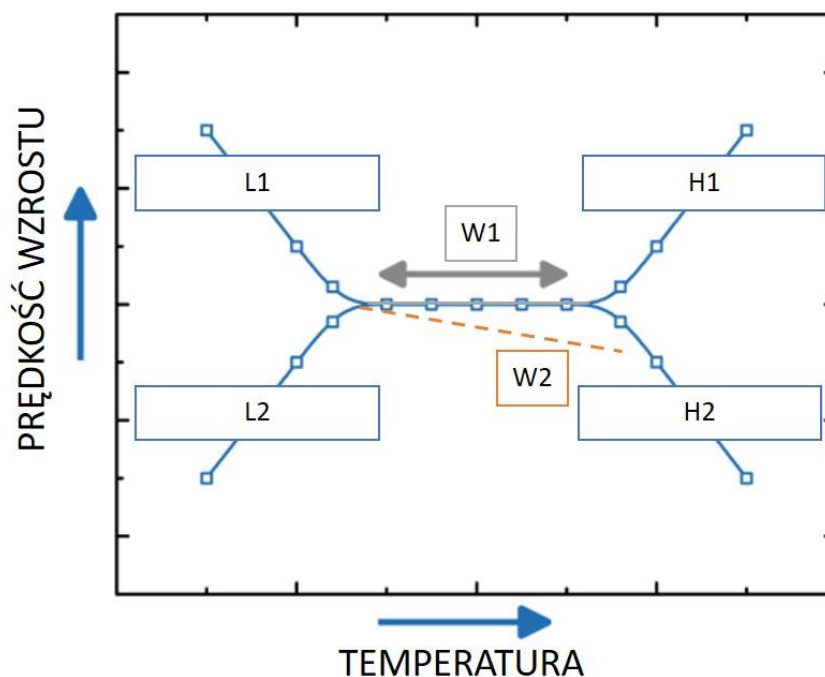
obejmuje proces reakcji powierzchniowej, co umożliwia konformalną i dokładną kontrolę grubości. Proces termiczny ALD mieści się zazwyczaj w zakresie od 150 do 350 °C i jest uważany za stosunkowo wysokotemperaturowy proces ograniczający jego zastosowanie. W celu rozwiązania tego ograniczenia opracowano PEALD [158].

#### 1.4.2. Podstawy procesu ALD

##### 1.4.2.1. Okno procesu

W celu uzyskania nasyconego wzrostu na podłożu konieczne jest prowadzenie procesu w odpowiednim zakresie temperatur. Zakres temperatur, w których wzrost jest nasycony, zależy od konkretnego procesu ALD i jest określany jako „okno temperaturowe ALD”. Temperatury spoza tego okna generalnie powodują słabe tempo wzrostu ze względu na efekty takie jak (Rysunek 4) [157] [159]:

- **L1** - Nadmierna kondensacja reagenta na powierzchni substratu prowadzi do malejącego tempa wzrostu na cykl przy rosnącej temperaturze (niższej niż zakres okna temperaturowego).
- **L2** - Rosnące tempo wzrostu wraz ze wzrostem temperatury (temperatura niższa niż okno wzrostu) spowodowane jest małą reaktywnością prekursorów.
- **W1**- Okno wzrostu oznacza zakres temperatur, w którym możliwe jest utworzenie pełnej monowarstwy podczas cyklu – niepożądane efekty nie występują.
- **W2** – Okno wzrostu, podczas którego powstaje niepełna monowarstwa – typ procesu charakterystyczny przy nanoszeniu warstw amorficznych i polikrystalicznych. Zachodzą procesy związane z rekonstrukcją powierzchni.
- **H1** - Dla temperatur wyższych od okna wzrostu, rosnące tempo wzrostu przy rosnącej temperaturze spowodowane jest odkładaniem na powierzchni substratu produktów reakcji lub ligandów, które nie zostały usunięte przez gaz obojętny.
- **H2** Jeżeli pojawia się tendencja malejącego wzrostu przy rosnącej temperaturze (dla temperatur wyższych od okna temperaturowego) przyczyną może być zachodząca desorpcja osadzonej monowarstwy lub też dysocjacja ligandów niezbędnych do aktywacji powierzchni dla drugiego prekursora.



Rysunek 4 Zależność tempa wzrostu warstwy od temperatury w procesie ALD.

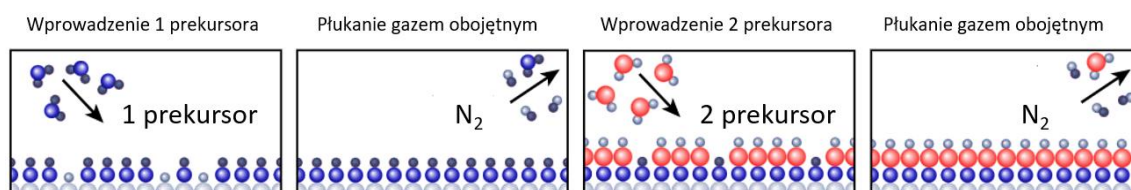
#### 1.4.2.2. Mechanizm procesu ALD

W procesie ALD cienkie warstwy osadzone są na podłożach w cyklach, w których powierzchnia jest wystawiona na działanie wprowadzanych do komory reagentów. Efektem reakcji powierzchniowych podczas jednego cyklu (przy spełnieniu warunków nasycenia) jest uzyskanie jednej monowarstwy na powierzchni substratu. Powstała monowarstwa może być „pełna” (powstaje przy zbliżonej gęstości nowej płaszczyzny do gęstości atomów próbki objętościowej) lub „niepełna” (przyczyną może być np. duży rozmiar cząsteczek reagenta lub zachodząca rekonstrukcja podłoża). Zwykle szybkość wzrostu jest wolniejsza na początku, w okresie zarodkowania i potrzeba pewnej liczby cykli, zanim zostanie osiągnięta liniowa korelacja między grubością warstwy, a liczbą cykli ALD [156].

Schemat pojedynczego cyklu ALD przedstawiono na Rysunku 5 i składa się on z następujących etapów [157]:

- Impuls pierwszego gazowego prekursora i jego chemisorpcja na podłożu – pierwszy pół cykl.
- Oczyszczenie gazem obojętnym w celu usunięcia nadmiaru prekursora i powstałych produktów ubocznych reakcji.

- Impuls drugiego prekursora gazowego i jego reakcja powierzchniowa z adsorbatem utworzonym przez pierwszy prekursor – drugi pół cykl.
- Oczyszczanie gazem obojętnym w celu usunięcia nadmiaru prekursora i powstałych produktów ubocznych reakcji.



Rysunek 5 Schemat pojedynczego cyklu w procesie ALD na podstawie [157].

W wyniku zastosowania techniki ALD możliwe jest otrzymanie warstw:

- Pojedynczego pierwiastka
- Związku dwuskładnikowego
- Związku wieloskładnikowego

Z punktu widzenia tematyki niniejszej rozprawy doktorskiej omówiony zostanie przypadek otrzymywania związków dwuskładnikowych.

Podczas osadzania związków dwuskładnikowych w zależności od zastosowanego rodzaju prekursorów reakcje zachodzące na powierzchni substratu mogą być reakcjami syntezy (prekursorami są pierwiastki chemiczne) lub reakcjami wymiany zarówno pojedynczej jak i podwójnej (prekursorami są związki chemiczne).

Reakcje addytywne (syntezy) oparte są na wykorzystaniu pierwiastków A i B w celu uzyskania związku AB. Otrzymanie warstwy w tym modzie jest możliwe dla prekursorów posiadających odpowiednią prężność pary nasyconej dla temperatury prowadzonego procesu [155]. Reakcja addytywna przebiega zgodnie z poniższymi równaniami [160]:



gdzie:

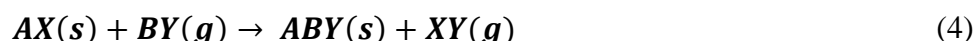
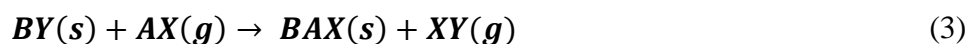
A-pierwiastek atomu z grupy I, II, III

B-pierwiastek atomu z grupy V, VI, VII

s – faza stała

g – faza gazowa

Wykorzystanie związków chemicznych jako prekursorów zwiększa aplikacyjność procesu ALD w uzyskaniu materiałów, gdzie ciśnienia par pierwiastków są za niskie dla osadzania w trybie reakcji syntezy. Przebieg reakcji podwójnej wymiany przebiega zgodnie z następującym schematem [160]:



gdzie:

A-pierwiastek atomu z grupy I, II, III

B-pierwiastek atomu z grupy V, VI, VII

AX, BY – prekursory

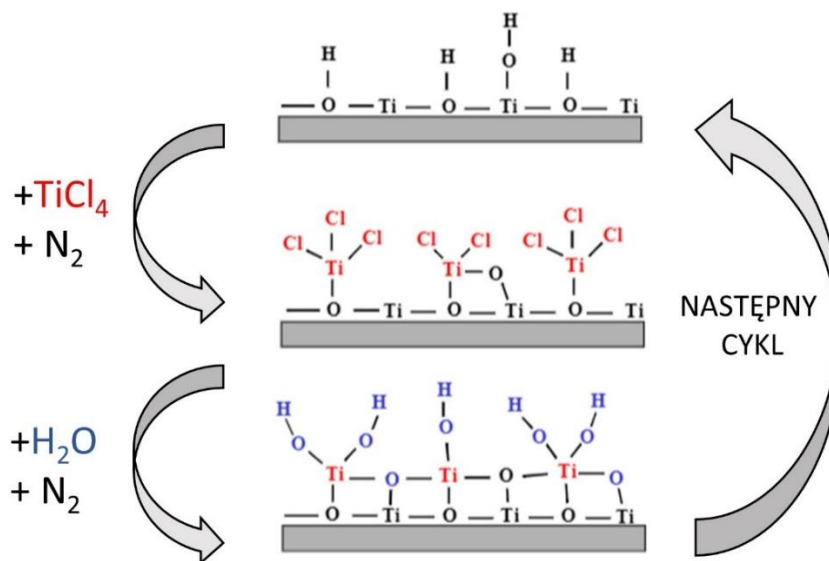
X, Y – ligandy

s – faza stała

g – faza gazowa

Kiedy zastosowane prekursory oraz ligandy znajdujące się na powierzchni substratu pozostają stabilne podczas reakcji powierzchniowych w trakcie danego cyklu, reakcje wymiany odgrywają kluczową rolę w nasyceniu powierzchni. Jeżeli podczas reakcji zachodzi termiczna dysocjacja prekursorów lub uwolnienie ligandów z powierzchni substratu proces staje się bardziej podatny na temperaturę, tempo i dawkę pulsów reagentów oraz gazu obojętnego wykorzystanych podczas nanoszenia powłoki [160].

Przykładem reakcji podwójnej wymiany jest proces ALD osadzania  $TiO_2$  z użyciem  $TiCl_4$  oraz  $H_2O$  jako prekursorów przedstawiony na Rysunku 6.  $TiCl_4$  jest jednym z halogenków tytanu szeroko stosowany w procesach ALD nanoszenia  $TiO_2$  jako donor tytanu względu na jego dobrą lotność, wysoką reaktywność i stabilność termiczną. Z drugiej strony przy stosowaniu halogenków trzeba liczyć się z korozyjnym charakterem produktów ubocznych reakcji, a także pozostałościami halogenków co może stanowić problem w niektórych zastosowaniach [161]. Jako drugi reagent będący donorem tlenu najczęściej w reakcjach z halogenkami stosowana jest woda, jednak zdarza się również stosowanie  $O_2$  – plazma [162],  $H_2O_2$  [163] oraz  $O_3$  [164].



Rysunek 6 Schemat pojedynczego cyklu w procesie ALD osadzania TiO<sub>2</sub> na podstawie [155].

Proces TiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O jest jednym z najczęściej badanych reakcji ALD prowadzących do uzyskania TiO<sub>2</sub>. Pierwsze prace z użyciem tych prekursorów zostały przeprowadzone przez Mikko Ritala i współpracowników w zakresie temperatur wzrostu 150 - 600 °C [165]. Szybkość wzrostu w funkcji temperatury była stosunkowo stała na szkle Corning 1733 z wartościami 0.35 - 0.45 Å/cykl w całym zakresie temperatur. Nieco większą szybkość wzrostu zaobserwowano na szkle sodowo-wapiennym w temperaturze 350 - 500 °C. Oprócz idealnego mechanizmu wzrostu opartego na reakcjach pomiędzy zaadsorbowanymi hydroksylami i parami TiCl<sub>4</sub> oraz zaadsorbowanymi gatunkami TiCl<sub>4-n</sub> i parami H<sub>2</sub>O, wystąpiła dehydroksylacja i adsorpcja HCl na powierzchni substratu. Chlor w ilości 2 % at. został wykryty przez spektrometrię wstecznego rozpraszania Rutherforda (*ang. Rutherford back-scattering spectrometry, RBS*) w warstwie osadzonej w 150 °C, natomiast przy temperaturze wzrostu 500°C ilość chloru była poniżej granicy wykrywalności.

Kolejne badania na szeroką skalę z wykorzystaniem TiCl<sub>4</sub> i wody jako prekursorów przeprowadzone zostały przez Jaan Aarik i współpracowników [166]–[168]. Warstwy nanoszone poniżej 165 °C wykazywały strukturę amorficzną podczas gdy te osadzone w 165 - 350 °C zawierały formę krystaliczną anatazu [166]. W wyższych temperaturach z zakresu 350 - 500 °C dominującą fazą był rutil. Temperatury wymagane do wzrostu krystalicznych warstw w ALD są niższe niż w typowych procesach CVD. Ta zdolność do wzrostu krystalicznych warstw w stosunkowo niskich temperaturach w procesie ALD

została wyjaśniona przez dyfuzję powierzchniową i fakt, że wzrost warstw występuje tylko przez reakcje powierzchniowe [166]. Stwierdzono również, że struktura krystaliczna może być w dużej mierze regulowana tylko przez zmianę dawki dozowanych prekursorów [167].

Temperatura wzrostu może mieć również istotny wpływ na chropowatość powierzchni osadzonych warstw. Wraz z krystalizacją wykazano wzrost chropowatości powierzchni [169]. Badania przeprowadzone przez Jeffrey King i współpracowników wykazały wzrost chropowatości wraz ze wzrostem temperatury prowadzonego procesu ( $RMS^3 = 0,2$  nm w  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $RMS = 2,1$  nm w  $300\text{ }^\circ\text{C}$  i  $RMS = 9,6$  nm w  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) [170].

Proces depozycji, wzrostu i właściwości warstwy w procesie nanoszenia  $\text{TiO}_2$  przy użyciu  $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ , przy różnych temperaturach wzrostu, materiałach podłoża i geometrii reaktora są w dalszym ciągu podstawą badań wielu grup naukowych [158] [171]–[173].

#### 1.4.3. Zalety i wady procesu ALD

Do zalet techniki ALD zaliczyć można [156] [174]:

- **Konformalność i jednorodność powierzchni:** Samoograniczający tryb wzrostu ALD prowadzi do dobrego pokrycia geometrycznie złożonych elementów oraz struktur ze wszystkich stron, tak długo jak dawka prekursora jest wystraszająco duża, aby nasycić wszystkie dostępne miejsca na powierzchni.
- **Precyzyjną kontrolę grubości:** Prosta kontrola grubości uzyskuje się przez zmianę liczby cykli osadzania. Pojedyncza warstwa odznacza się grubością w zakresie  $1\text{--}2\text{ \AA}$ , co umożliwia uzyskanie warstw o grubości poniżej nanometra, a także grubszych warstw powyżej  $1\text{ }\mu\text{m}$  lub nawet więcej. Właściwości strukturalne i chemiczne warstwy mogą być łatwo kontrolowane w skali atomowej.
- **Możliwość otrzymania gęstych i jednorodnych warstw:** Warstwy osadzane za pomocą ALD są zazwyczaj gęste, ciągłe, jednorodne i wolne od defektów i tzw. „pinholi”. Czasami, w przypadku ultracienkich warstw, można wykryć wady, zwykle spowodowane problemami z nukleacją z powodu braku reaktywnych miejsc na powierzchni wyjściowej.

---

<sup>3</sup> Średniokwadratowe odchylenie profilu chropowatości (ang. root mean square, RMS), najczęściej wyznaczany w mikroskopii sił atomowych wskaźnik opisujący chropowatość powierzchni w nanoskali.

- **Kontrolę składu, osadzanie wielowarstwowe i domieszkowanie:** Podobnie jak w przypadku grubości, również skład może być łatwo kontrolowany. ALD umożliwia nakładanie nie tylko pojedynczych warstw materiału, ale także warstw domieszkowanych, mieszanych i nanolaminatów.
- **Powtarzalność i skalowalność procesu:** Samoograniczający się mechanizm wzrostu zapewnia dobrą odtwarzalność i proste skalowanie procesów. Eksperyment prowadzony w skali laboratoryjnej może być łatwo przeskalowany na reaktor używany do produkcji na masową skalę.
- **Niski budżet termiczny:** Dla wielu zastosowań poszukiwana jest niska temperatura osadzania. Temperatury wzrostu w procesach ALD mogą być znacznie niższe niż w procesach CVD, ze względu na użycie bardzo reaktywnych prekursorów. Typowa temperatura reakcji w procesie ALD jest poniżej 350°C. Ma to kluczowe znaczenie przy powlekanii polimerów, które mogą ulegać degradacji termicznej nawet poniżej 100°C.

Pomimo wielu zalet i użyteczności technika ALD posiada także wady zaprezentowane poniżej [155] [156]:

- **Czas procesu:** Najważniejszym czynnikiem ograniczającym ALD jest czas procesu. Impulsy prekursora i oczyszczanie pomiędzy nimi wpływa na wydłużenie procesu, w związku z czym proces ALD trwa dłużej w porównaniu z CVD. Typowe szybkości osadzania w procesach ALD mieszczą się w zakresie 40-130 nm/h. Na szybkość wzrostu w procesie ALD ma wpływ zarówno chemia procesu, jak i konfiguracja reaktora. Jednakże, wykorzystując dobre możliwości obróbki dużych powierzchni podczas procesu ALD, niska szybkość wzrostu może być skutecznie zrekompensowana, zapewniając wysoką wydajność.
- **Ograniczony wybór materiałów:** Innym ograniczeniem często rozważanym w ALD jest dobór materiałów, które mogą być efektywnie wykorzystywane podczas procesu. Kilka technologicznie interesujących materiałów, takich jak Si, Ge, Cu, wieloskładnikowe nadprzewodniki tlenkowe oraz wiele metali przejściowych, nie ma do tej pory opracowanego skutecznego i produkcyjnego procesu. Jednak wraz postępowaniem i prowadzonymi badaniami oraz dzięki zastosowaniu plazmowego ALD (PEALD) lista dostępnych procesów będzie ulegać systematycznemu rozszerzeniu.



- **Zanieczyszczenia:** Zanieczyszczenia pochodzące z cząsteczek prekursorów zawsze są w pewnym stopniu włączane do warstw ALD, co jest charakterystyczne dla chemicznych technik osadzania. Rzeczywiste stężenia pozostałości są w dużym stopniu zależne od procesu, a ich znaczenie zależy od zastosowania. Dobrze przeprowadzone procesy ALD skutkują zawartością zanieczyszczeń poniżej granic wykrywalności większości narzędzi do analizy powierzchni, tj. w zakresie 0,1 % at., jednakże warstwy mogą wykazywać dość dobre właściwości materiałowe nawet przy kilku % at.

#### 1.4.4. Budowa reaktora pracującego w środowisku przepływu gazu

Z jednej strony, kluczową kwestią w skutecznym zastosowaniu ALD jest ciągły rozwój chemii prekursorów. Z drugiej strony, technologia ALD jest również silnie uzależniona od konstrukcji reaktora. Reaktory ALD wykorzystywane na skalę przemysłową są typu przepływowego z zaworami na gaz obojętny. Reaktory te zostały zaprojektowane tak, aby zminimalizować czasy impulsów i przedmuchiów oraz zmaksymalizować wydajność wykorzystania prekursora [155]. W tego typu reaktorach ciśnienie jest utrzymywane w zakresie 1-10 Torr, a ciągły przepływ gazu obojętnego, azotu lub argonu, jest używany do transportu prekursorów i oczyszczania komory z produktów ubocznych reakcji [156].

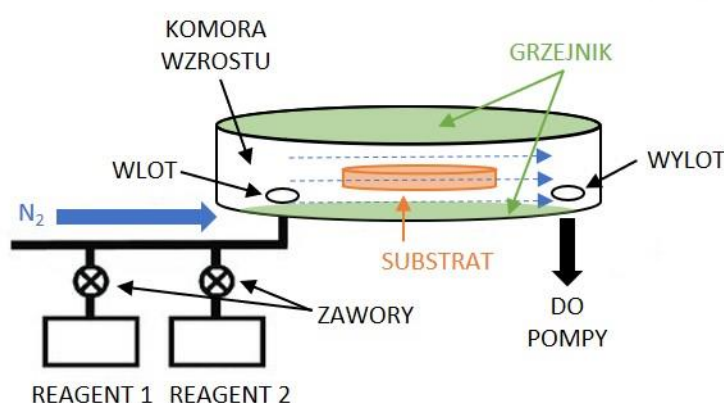
Reaktor przepływowy jest w zasadzie piecem, przez który przepływają gazy. Ciągłe podgrzewanie kanałów doprowadzających oraz ścianek komory reakcyjnej (*ang. hot wall system*) zapewnia brak występowania kondensacji prekursorów co jest kluczowe dla prawidłowego zajścia reakcji, zwłaszcza w przypadku osadzania tlenków, gdzie najczęściej stosowanym reagentem będącym donorem tlenu jest woda [155]. W badaniach opisanych w niniejszej rozprawie doktorskiej do osadzania  $\text{TiO}_2$  wykorzystano reaktor pracujący w środowisku przepływu gazu typu „przemieszczającej się fali” (*ang. traveling wave*).

W przypadku takich reaktorów, cząsteczki prekursorów i substratów ulegają wielokrotnym zderzeniom, co oznacza, że w przypadku braku reakcji między nimi, cząsteczki reagentów będą odbijać się od nagranych ścianek komory, a następnie powrócą na powierzchnię substratu, aby się z nią połączyć. W wyniku utrzymywania wysokiej temperatury wokół substratu, proces ten jest bardzo wydajny i przyspiesza nasycenie reakcji powierzchniowych.

Do podstawowych elementów reaktora ALD zaliczamy:

- Źródła reagentów
- Źródło gazu nośnego
- Komorę wzrostu
- Zawory do kontroli przepływu i sekwencyjności
- Pompę próżniową
- System do kontroli parametrów procesu

Na Rysunku 7 przedstawiono schemat budowy reaktora ALD pracującego w środowisku przepływu gazu typu „przemieszczającej się fali”. Proces osadzania warstwy odbywa się w komorze wzrostu (komorze reakcyjnej), do której w sposób naprzemienny wprowadzane są prekursorzy. Początkowo prekursorzy mogą mieć fazę gazową, ciekłą bądź stałą. W przypadku fazy ciekłej i gazowej konieczne jest optymalna temperatura w celu przejścia prekursora do fazy gazowej o odpowiedniej prężności pary nasyconej.



Rysunek 7 Schemat budowy reaktora ALD typu przepływowego.

#### 1.4.5. Nanoszenie cienkich warstw atomowych na podłoża polipropylenowe

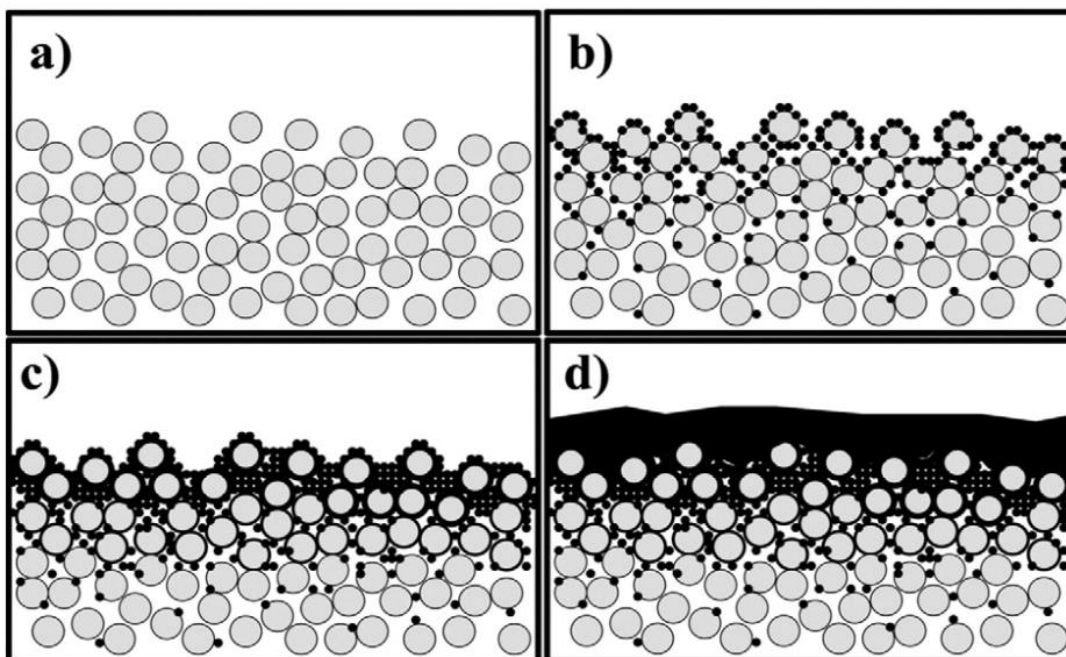
Materiały nieorganiczne, takie jak metale czy ceramika, charakteryzują się ciasno upakowaną strukturą atomów, co zapewnia im wysoką gęstość. Ponadto, często posiadają one grupy funkcyjne na swojej powierzchni, które mogą ulegać reakcjom chemicznym podczas osadzania warstw. Dzięki temu, warstwy nałożone na powierzchnię takich materiałów są bardziej trwałe i wykazują lepszą adhezję, a jednocześnie nie ma ryzyka dyfuzji cząsteczek do wnętrza materiału [175].

W porównaniu z powierzchniami nieorganicznych ciał stałych takich jak np. płytki krzemowe, powierzchnie materiałów polimerowych mają kilka charakterystycznych cech, które czynią je mniej podatnymi na osadzanie metodą ALD. Po pierwsze, wiele materiałów polimerowych nie posiada powierzchniowych grup funkcyjnych, w wyniku czego można zaobserwować różny charakter wzrostu ALD na materiałach polimerowych. W takich przypadkach, dyfuzja cząsteczek zwykle występuje w połączeniu z reakcją powierzchnia-powierzchnia. Pierwsze kilka cykli wzrostu ALD może skutkować różnymi rodzajami wiązań chemicznych na powierzchni polimeru, w porównaniu z tym samym procesem ALD na powierzchni np. płytki krzemowej. Po drugie, pomiędzy łańcuchami polimerowymi występują liczne przestrzenie międzywęzłowe, o różnych rozmiarach. Materiały polimerowe odznaczają się porowatą strukturą wewnętrzną, co prowadzi do wnikania prekursora podczas procesu ALD w głąb objętości polimeru. Prowadzi to do bardzo różnych końcowych wyników reakcji takich jak inna morfologia i chropowatość powierzchni w porównaniu z modyfikacją materiałów nieorganicznych. Nawet struktura wewnętrzna polimeru może ulec modyfikacji. Co więcej, polimery posiadają również inne grupy funkcyjne w szkielecie lub jako łańcuchy boczne, takie jak grupy amidowe, karboksylowe, hydroksylowe oraz ich kombinacje, co przekłada się na końcowe produkty reakcji [175].

Mechanizmy reakcji chemicznych w procesach depozycji warstw metodą ALD na podłoża polimerowe można podzielić na dwie kategorie dotyczące:

1. polimerów posiadających powierzchniowe grupy reaktywne, w tym grupy hydroksylowe,
2. polimerów pozbawionych lub nieposiadających powierzchniowych grup hydroksylowych.

W przypadku polipropylenu oraz innych polimerów, u których brakuje powierzchniowych grup hydroksylowych, które mogłyby zainicjować ogólny wzrost ALD o charakterze samoograniczającym, można zaobserwować zjawisko przenikania cząsteczek prekursora do podpowierzchni oraz objętości polimeru. Badania przeprowadzone przez Stevena Georga i współpracowników [176] skupiały się na określeniu mechanizmu procesu ALD nanoszenia  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na bazie TMA/ $\text{H}_2\text{O}$  na różne polimery w tym m.in. polipropylen, polietylen czy polistyren. Na Rysunku 8 zaprezentowano zaproponowany mechanizm reakcji.



Rysunek 8 Mechanizm osadzania  $Al_2O_3$  metodą ALD na folii polimerowej pokazujący (a) przekrój poprzeczny łańcuchów polimerowych na powierzchni folii polimerowej, (b) klastry nukleacyjne  $Al_2O_3$  powstałe w wyniku reakcji  $H_2O$  z TMA uwięzione w pobliżu powierzchni, (c) koalescencja klastrów  $Al_2O_3$  i zamknięcie przestrzeni międzyłańcuchami polimeru (d) w wyniku ciągłego dozowania prekursorów tworzy się ciągła warstwa  $Al_2O_3$  na powierzchni polimeru [176].

Zarodkowanie i wzrost na tworzywach polimerowych, może zależeć również od zastosowanych prekursorów. Elina Färm i współpracownicy [177] badali nanoszenie cienkich warstw  $TiO_2$  oraz  $Al_2O_3$  na podłoże poli(metakrylanu metylu) (PMMA) wykorzystując różnego rodzaju prekursorzy. W zależności od prekursorów i temperatury osadzania, niektóre procesy ALD powodowały nukleację i wzrost warstw na PMMA, podczas gdy niektóre nie. Kolejna praca wykonana przez Ashwini Sinha i współpracowników [178] skupiła się na procesie ALD nanoszenia  $TiO_2$  prowadzonym w temperaturze  $160^\circ C$  z zastosowaniem dwóch prekursorów będących donorem tytanu:  $TiCl_4$  i  $Ti(OiPr)_4$ .  $TiCl_4$  jako prekursor metalu doprowadził do pewnej nukleacji  $TiO_2$  na powierzchni PMMA, podczas gdy  $Ti(OiPr)_4$  nie. Przypisano to zdolności silnego akceptora elektronów  $TiCl_4$  do koordynacji z wiązaniami karbonyłowymi PMMA [178].

W celu dostosowania powierzchni polimeru do samoograniczonego wzrostu ALD stosowana jest m.in. modyfikacja plazmowa. Proces modyfikacji plazmowej polega na wprowadzeniu grup funkcyjnych na powierzchnię polimeru, co umożliwia zainicjowanie wzrostu ALD jak w przypadku materiałów nieorganicznych [179].

#### 1.4.6. ALD TiO<sub>2</sub> w zastosowaniach biomedycznych

Jak już wspomniano we wcześniejszym rozdziale poniższej rozprawy doktorskiej (1.3. *Ditlenek tytanu*), zastosowanie TiO<sub>2</sub> w różnych gałęziach medycyny związane jest z jego właściwościami.

Badania przeprowadzone przez Su Huang i współpracowników [180] opierały się na wykorzystaniu TiO<sub>2</sub> osadzanego w niskotemperaturowym procesie ALD (65°C) przy użyciu TDMAT i ozonu jako prekursorów do modyfikacji powierzchni PMMA, który jest szeroko stosowanym materiałem w protetyce. Wyniki wykazały, że poprzez naniesienie powłoki poprawiła się zwilżalność powierzchni oraz odporność na zużycie materiału wyjściowego – PMMA, przy jednoczesnym zachowaniu jego właściwości zginania. Ponadto, odnotowano znaczny spadek liczby żywych komórek *Candida albicans*<sup>4</sup> na próbkach PMMA pokrytych ALD TiO<sub>2</sub> w porównaniu z niepowlekanym PMMA.

Kolejna praca odnosi się do nanoszenia TiO<sub>2</sub> metodą ALD na implanty tytanowe wykorzystywane w stomatologii oraz ortopedii w celu poprawy zwilżalności powierzchni. Luting Liu i współpracownicy [181] przeprowadzili badania, w których funkcjonalizacja odbywała się poprzez nanoszenie TiO<sub>2</sub> przy użyciu TDMAT i wody. Zgodnie z zaprezentowanymi wynikami, naniesiona warstwa skutecznie hamowała rozwój bakterii gram-dodatnich (*Staphylococcus aureus*), gram-ujemnych (*Escherichia coli*) i opornych na antybiotyki (MRSA), wykazując jednocześnie pożądane funkcje komórkowe promując przyleganie osteoblastów.

Arghya Bishal i współpracownicy [182], zbadali *in vitro* bioaktywność cienkich warstw TiO<sub>2</sub> naniesionych na membrany kolagenowe stanowiące rusztowanie do regeneracji kości. Membrany powleczone TiO<sub>2</sub> odznaczały się wyższą bioaktywnością zapewniając lepszą proliferację osteoblastów oraz ułatwiały zarodkowanie fosforanu wapnia w porównaniu z niepowleczonym kolagenem.

Osadzanie warstw atomowych zostało wykorzystane do naniesienia TiO<sub>2</sub> na powierzchnię sproszkowanego kwasu askorbinowego w celu zwiększenia jego stabilności. Przeprowadzone testy stabilności witaminy C, przed i po pokryciu przez TiO<sub>2</sub>, wykazały,

---

<sup>4</sup> Gatunek grzybów stanowiący florę fizjologiczną przewodu pokarmowego, wywołuje zakażenia oportunistyczne u chorych z obniżoną odpornością [229].

że powlekanie witaminy C przez  $\text{TiO}_2$  może spowolnić jej degradację/utlenianie w obecności światła i wilgoci, zapewniając możliwość dłuższego przechowywania [183].

## 2. Cel i tezy pracy

Głównym celem badań opisanych w niniejszej rozprawie doktorskiej było opracowanie nieresorbowalnych, syntetycznych implantów siatkowych wykorzystywanych w operacyjnych metodach leczenia nietrzymania moczu u kobiet oraz przyczynowego lub zapobiegawczego występowania przepuklin okołostomijnych, wykonanych z polipropylenu, podstawowego tworzywa polimerowego stosowanego w implantologii.

Szczególną uwagę poświęcono procesowi stabilizacji termicznej wyrobów z PP, który umożliwi wytworzenie implantów siatkowych odznaczających się wymaganymi właściwościami przekładającymi się na umożliwienie pełnienia funkcji wzmacniającej uszkodzonych tkanek miękkich (siatka do przepukliny okołostomijnej) oraz podtrzymania cewki moczowej (taśma urologiczna typu mini sling).

Przewiduje się, że technika ALD, która jest jedną z najbardziej efektywnych i najnowszych metod chemicznego osadzania z fazy gazowej, stanowi aplikacyjne zastosowanie w modyfikacji polipropylenowych materiałów przeznaczonych na implanty chirurgiczne, ze względu na możliwość osadzania biozgodnych i funkcjonalnych cienkich warstw (m.in. z  $\text{TiO}_2$ ) oraz prowadzenie procesu w niskich temperaturach, nie prowadzących do degradacji termicznej modyfikowanego podłoża.

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury zostały przyjęte następujące tezy pracy:

1. Wytworzenie wyrobów dzianinowych z polipropylenu takich jak taśmy i siatki chirurgiczne, odznaczających się stabilnością zadanego kształtu oraz docelowymi właściwościami fizycznymi wymaga zastosowania procesu stabilizacji termicznej w warunkach niepowodujących przemian strukturalnych i polikrystalicznych tworzywa wyrobu.
2. Technika ALD pozwala na uzyskanie hydrofilowych i biokompatybilnych jednorodnych oraz konformalnych warstw  $\text{TiO}_2$  na podłożu polipropylenowym, przy śladowych ilościach zanieczyszczeń pochodzących z prekursorów, nie prowadząc przy tym do zmian w strukturze nadcząsteczkowej modyfikowanego

podłoża mogących powodować niepożądane pogorszenie właściwości fizycznych polimeru.

Udowodnienie założonych tez pracy oraz realizacja głównego celu rozprawy doktorskiej związana była z realizacją celów szczegółowych zestawionych poniżej:

1. Opracowanie z wykorzystaniem procesu stabilizacji termicznej implantu o strukturze przestrzennej dostosowanego do implantacji w celu przyczynowego lub zapobiegawczego leczenia przepuklin okołostomijnych.
2. Opracowanie z wykorzystaniem procesu stabilizacji termicznej implantu typu mini sling wykorzystywanego w operacyjnym leczeniu nietrzymania moczu u kobiet.
3. Wyznaczenie optymalnych warunków modyfikacji wyrobów polipropylenowych z wykorzystaniem technologii ALD, gdzie założeniem było otrzymanie konformalnej i jednorodnej warstwy  $\text{TiO}_2$  na powierzchni substratu. Wymagane jest spełnienie:
  - a) Temperatura prowadzonej modyfikacji nie może powodować przemian strukturalnych w tym degradacji termicznej polipropylenu.
  - b) Pozostałość zanieczyszczeń pochodzących z prekursora będącego donorem tytanu powinna stanowić śladowe ilości na poziomie granic wykrywalności.
4. Charakteryzacja właściwości powierzchni poddanej modyfikacji, jej budowy morfologicznej i chemicznej, wraz z przeprowadzeniem oceny biologicznej.



### 3. Metodyka badawcza

#### 3.1. Wprowadzenie

Do analizy jakości warstw TiO<sub>2</sub> oraz zmian w strukturze tworzywa implantów siatkowych tj. polipropylenu wykorzystano poniższe techniki badawcze:

- Szerokokątową dyfraktometrię rentgenowską (*ang. Wide-angle X-ray diffraction, WAXD*);
- Spektroskopię w podczerwieni z transformatą Fouriera (*ang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR*);
- Skaningową kalorymetrię różnicową (*ang. Differential Scanning Calorimetry, DSC*);
- Skaningową mikroskopię elektronową (*ang. Scanning Electron Microscopy, SEM*).
- Spektroskopię dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (*ang. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS, EDX*);
- Mikroskopię sił atomowych (*ang. Atomic Force Microscope, AFM*).

#### 3.2. Szerokokątowa dyfraktometria rentgenowska – WAXD

Historia szerokokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej jest ściśle związana z odkryciem w 1895 r. promieni X przez Wilhelma Konrada Röntgena [184]. Promienie X to promieniowanie elektromagnetyczne o dużej energii i krótkiej długości fali rzędu pojedynczych nanometrów. Nowe odkrycie w dziedzinie promieniowania elektromagnetycznego umożliwiło Maxowi von Laue w 1912 roku sformułowanie postulatu, że sieć krystaliczna może działać jako siatka dyfrakcyjna dla promieni rentgenowskich. Jest to możliwe, ponieważ promieniowanie rentgenowskie jest falą elektromagnetyczną o długościach fal porównywalnych z odległościami między węzłami sieci krystalicznej. Najważniejsze prace potwierdzające to założenie są autorstwa angielskiego fizyka Williama Henrego Bragga oraz jego syna Williama Lawrence'a Bragga, którzy na początku XX wieku badali zjawisko dyfrakcji naświetlając monochromatyczną wiązką promieniowania X kryształy NaCl [185]. Na podstawie swoich obserwacji sformułowali prawo zgodnie którym zjawisko dyfrakcji i wzmocnienie fali nastąpi dla kąta padania fali  $\theta$ , jeżeli spełnione zostanie poniższe równanie (Rysunek 9):



$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (5)$$

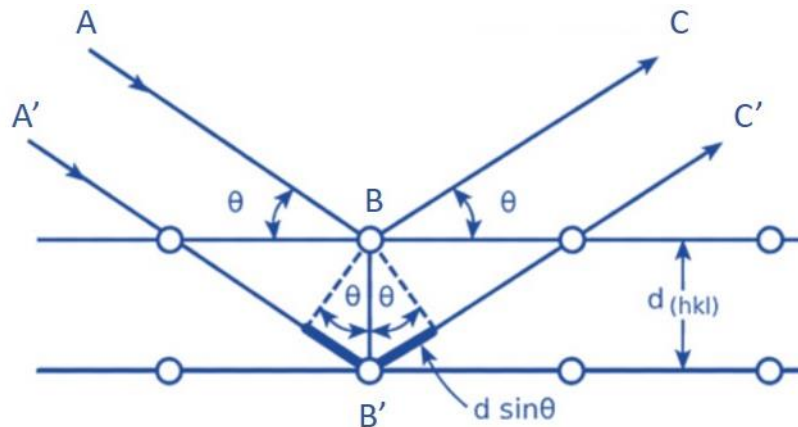
gdzie:

$d_{hkl}$  – odległość między płaszczyznami, na których zachodzi dyfrakcja

$\theta$  – kąt odbłyску

$n$  – rząd odbicia

$\lambda$  – długość fali padającego promieniowania



Rysunek 9 Schematyczne przedstawienie prawa Braggów. Rozproszone promienie X wykazują interferencję konstruktywną, gdy odległość między ścieżkami ABC i A'B'C' różni się o całkowitą liczbę długości fali ( $\lambda$ ).

Dyfraktometria rentgenowska jest wszechstronną techniką analizy właściwości materiałów, głównie proszków i próbek ciał stałych opierającą się o istotę zjawiska dyfrakcji opisanego przez prawo Braggów. Podczas badania promieniowanie X ulega dyfrakcji na sieci krystalicznej badanego materiału. Uzyskany dyfraktogram umożliwia określenie struktury sieci krystalograficznej materiału wraz z wyznaczaniem parametrów komórki elementarnej. Zasada działania dyfraktometru rentgenowskiego polega na pomiarze intensywności promieniowania rentgenowskiego ugiętego na próbce w funkcji kąta. Pomiarów dokonuje się dla kątów  $2\theta$ , co jest związane z geometrią dyfraktometru pracującego w układzie Bragg-Brentano [186]. Otrzymany dyfraktogram zazwyczaj składa się z kilku pików powstałych w wyniku ugięcia na odpowiednich płaszczyznach krystalograficznych. Liczba i położenie pików zależą od długości fali promieniowania rentgenowskiego, układu krystalicznego materiału i parametrów sieciowych. Natomiast intensywność związana jest z atomami zawartymi w komórce elementarnej i ich określonymi pozycjami [185] [187].

Za pomocą techniki WAXD możliwe jest przeprowadzenie analizy jakościowej i ilościowej czystych materiałów lub występujących w postaci mieszanin. Dyfraktogramy rentgenowskie są „odciskami palców” (*ang. fingerprint*) struktur krystalicznych i dlatego porównanie otrzymanego widma z dyfraktogramami wzorcowymi uzyskanymi drogą badań doświadczalnych lub obliczeń teoretycznych pozwala na identyfikację krystalograficzną analizowanej próbki. Najpopularniejsze bazy danych z dyfraktogramami wzorcowymi to ASTM (American Society for Testing and Materials), ICDS (International Center for Diffraction Standards), JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) oraz ICDD (International Center for Diffraction Data).

Technika WAXD znajduje również zastosowanie w ocenie struktury nadcząsteczkowej polimerów pod względem zawartości fazy krystalicznej. W badaniu tym wykorzystuje się fakt, że promieniowanie X ulega dyfrakcji na uporządkowanych fragmentach makrocząsteczki (obszary krystaliczne), zaś na obszarach amorficznych ulega rozproszeniu tworząc na dyfraktogramie tło w formie halo amorficznego.

Jedną z metod wykorzystywanych do określenia stopnia krystaliczności tworzyw pomiarowych została opracowana przez A. Hindeleh i D. Johnsona [188]. Metoda ta bazuje na dopasowaniu krzywych teoretycznych do otrzymanych dyfraktogramów, wykorzystując dodawanie pików, które odpowiadają ugięciu promieniowania X na obszarach krystalicznych oraz amorficznego tła. Analiza opiera się na opisaniu pików przez modele matematyczne z zastosowaniem krzywych Gaussa, Lorentza oraz logarytmo-normalnych. Stopień krystaliczności w tej metodzie wyznacza się korzystając z poniższego wzoru:

$$x_k = \frac{A_k}{A_k + A_a} \quad (6)$$

gdzie:

$x_k$  – stopień krystaliczności

$A_k$  – pole powierzchni pod krzywą krystaliczną

$A_a$  – pole powierzchni pod krzywą amorficzną

Dodatkowo analiza numeryczna widm dyfrakcyjnych pozwala oszacować rozmiar obszarów krystalicznych w kierunku prostopadłym do płaszczyzny hkl zgodnie ze wzorem Scherrera [188] [189]:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (7)$$

gdzie:

$L_{hkl}$  – średnia wielkość obszarów krystalicznych w kierunku prostopadłym do płaszczyzn sieciowych hkl.

$K$  – stała Scherrera (dla polimerów = 0,9).

$\lambda$  – długość fali promieniowania rentgenowskiego.

$B$  – szerokość połówkowa piku dyfrakcyjnego dla płaszczyzn hkl.

$\theta$  – kąt odbłyску dla płaszczyzn hkl

Zmiany struktury nadcząsteczkowej polipropylenu po procesach stabilizacji oraz depozycji cienkich warstw  $\text{TiO}_2$ , a także powstałą warstwę  $\text{TiO}_2$  scharakteryzowano za pomocą dyfraktometru X'Pert PRO (PANalytical, Holandia) ze źródłem  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm), napięciem przyspieszającym 40 kV i prądem anodowym 30 mA. Jako detektor zastosowano licznik półprzewodnikowy X'Celector. Widma dyfrakcyjne dla sproszkowanych próbek rejestrowano w zakresie  $2\theta$   $5^\circ$ -  $60^\circ$  z wielkością kroku  $0,015^\circ$ . Stopień krystaliczności, oraz zawartość mezofazy w tworzywie siatek, oszacowano za pomocą oprogramowania WAXSFIT w oparciu o metodę Hindeleha - Johnsona [188].

### 3.3. Spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera – FTIR

Spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni jest metodą badawczą służącą do analizy struktury związków chemicznych na podstawie otrzymanej, w wyniku oddziaływania fali elektromagnetycznej z próbką, zależności wartości natężenia fali w funkcji liczby falowej. Zakres liczby falowej promieniowania podczerwonego (*ang. infrared, IR*) wykorzystany w badaniach spektroskopowych mieści się w zakresie  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . Pierwsze badania wykonywane za pomocą spektroskopu datuje się na lata 40 XX w. Przełom jednak stanowiło zastosowanie transformaty Fouriera do celów analitycznych otrzymanych natężeń fali w latach 50 XX w (*ang. Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR*), co zdecydowanie skróciło czas prowadzonego pomiaru [190].

Zasada pomiaru polega na oddziaływaniu kwantów promieniowania z zakresu podczerwieni z cząsteczkami badanego materiału. W wyniku zachodzącej interakcji część promieniowania podczerwonego zostaje zaabsorbowana przez określone grupy chemiczne i może być wyrażona jako funkcja energii. Pochłonięte zostaną jedynie fotony z wiązki promieniowania podczerwonego spełniające poniższą zależność [191]:

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (8)$$

gdzie:

$\Delta E$  – różnica energii pomiędzy poziomami energetycznymi

$h$  – stała Plancka

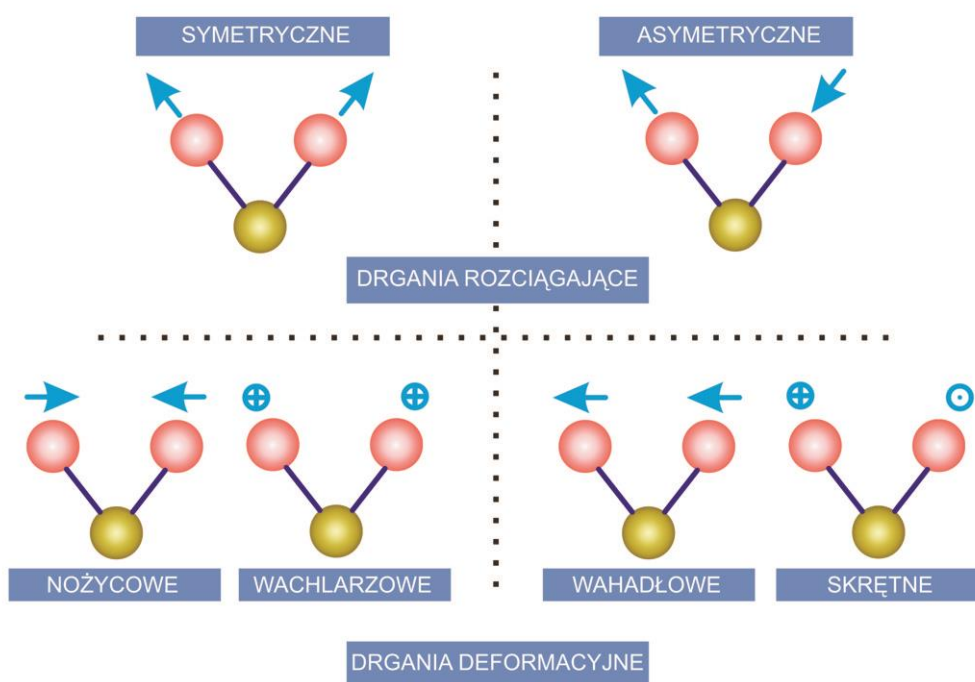
$c$  – prędkość światła

$\nu$  – częstość drgań fali

Absorpcja promieniowania podczerwonego powoduje przemiany zarówno w energii rotacyjnej, jak i oscylacyjnej cząsteczek. W przypadku substancji stałych i cieczy, to wzbudzenia oscylacyjne mają największy wpływ na charakter widm. Ich energia jest zazwyczaj wyższa niż energia wzbudzeń rotacyjnych. Rotacje cząsteczek w ciałach stałych i cieczach są ograniczone przez silne oddziaływania międzycząsteczkowe, przez co wzbudzenia rotacyjne prowadzą głównie do poszerzenia pasm absorpcyjnych. Dlatego widma substancji stałych i cieczy są nazywane widmami oscylacyjnymi [192].

Wśród drgań oscylacyjnych zachodzących w cząsteczce można wyróżnić (Rysunek 10) [192]:

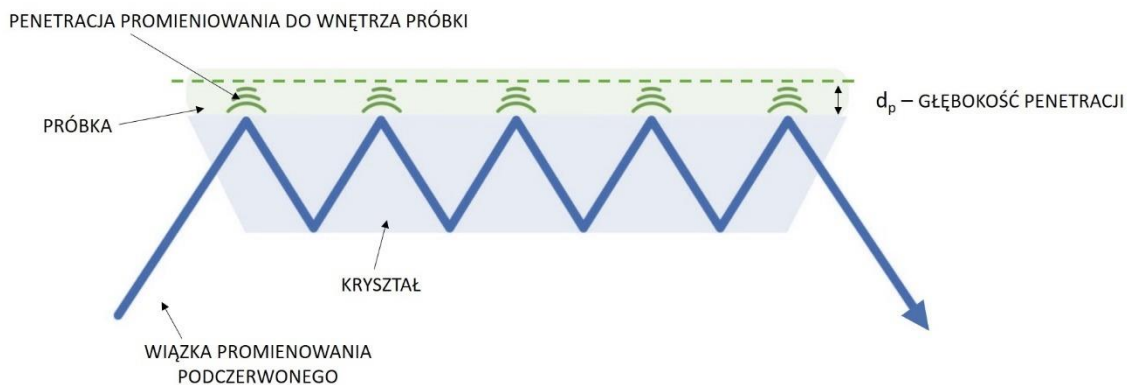
- Drgania rozciągające - występują w wyniku zmiany długości wiązań chemicznych w cząsteczkach. Pasma drgań rozciągających widoczne są przy wyższych wartościach liczby falowej.
- Drgania deformacyjne – są związane ze zmianą kąta pomiędzy wiązaniami atomów. Pasma drgań deformacyjnych widoczne są przy niższych wartościach liczby falowej.



Rysunek 10 Rodzaje drgań oscylacyjnych.

Rezultatem pochłoniętych kwantów promieniowania podczerwonego jest powstanie pasma absorpcyjnego na spektrogramie. Ilość, lokalizacja oraz rodzaj powstałych pasm absorpcyjnych są uzależnione od budowy chemicznej badanego materiału [190]. Technika FTIR podobnie jak opisana WAXD pozwala na identyfikację materiałów w oparciu o widma wzorcowe, a do najpopularniejszych baz danych możemy zaliczyć bazę Hummela.

Podczas pomiaru wiązka promieniowania podczerwonego może przechodzić przez próbkę, zostać częściowo lub całkowicie odbita w zależności od zastosowanej metody spektrofotometrycznej. Na potrzeby badań poniżej rozprawy doktorskiej wykorzystano metodę odbiciową (*ang. Attenuated Total Reflectance, ATR*). W metodzie ATR - FTIR promieniowanie podczerwone pada na powierzchnię kryształu o wysokim wskaźniku refrakcji i ulega wielokrotnemu odbiciu na granicy faz próbka-kryształ jednocześnie wnikając w głąb warstwy powierzchniowej badanego materiału (Rysunek 11). Poprzez pomiar intensywności promieniowania odbitego od powierzchni kryształu uzyskuje się spektrogram charakterystyczny dla próbki [191].



Rysunek 11 Schemat przebiegu promieni IR przy wielokrotnym odbiciu (ATR).

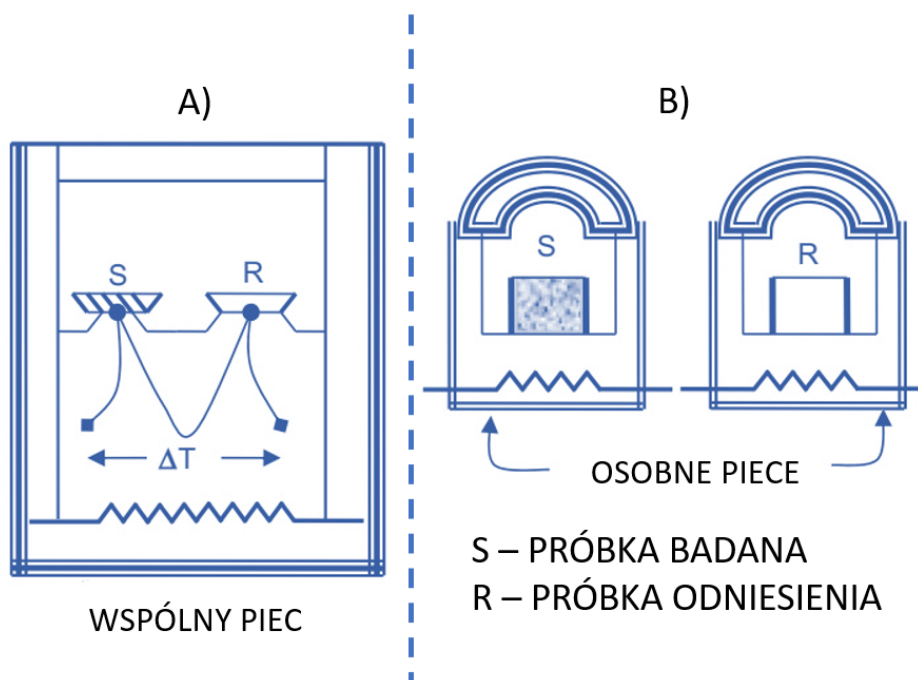
Technika ATR - FTIR jest z powodzeniem stosowana do oceny naniesionych cienkich warstw na podłoża polimerowe [193]–[196].

W niniejszej pracy technika badawcza ATR - FTIR została wykorzystana do oceny zmian strukturalnych PP zachodzących na poziomie cząsteczkowym i nadcząsteczkowym oraz scharakteryzowania powstałej warstwy w wyniku modyfikacji ALD. Pomiar przeprowadzono za pomocą spektrofotometru z transformatą Fouriera (FTIR, Nicolet 6700, Thermo Scientific, USA) w trybie ATR z kryształem diamentu (kąt padania  $45^\circ$ ). Pozostałe parametry użyte podczas badań to: rozdzielczość licznik falowej  $4\text{ cm}^{-1}$ , zakres skanowania  $4000 - 600\text{ cm}^{-1}$  oraz 32 skany dla każdego widma IR.

### 3.4. Skaningowa kalorymetria różnicowa – DSC

Skaningowa kalorymetria różnicowa to obecnie popularna technika w ocenie właściwości termicznych materiałów inżynierskich, a także metoda badawcza w ocenie przejść fazowych w materiałach polikrystalicznych. Początki techniki DSC wiążą się z eksperymentem przeprowadzonym w 1887 r. przez Henrego Louis Le Chatelier [197], w którym zademonstrował zapis krzywej grzania na płytce fotograficznej próbki gliny z użyciem kalorymetru i umieszczonej w pobliżu próbki termopary. Przełomem było zwiększenie czułości i znaczenia takich pomiarów dzięki dwóm przeciwnie połączonym termoparom różnicowym czego dokonał William Roberts-Austen w 1899 roku [198]. Wykorzystując swój nowatorski pomysł, był w stanie określić ilościowo różnicę temperatur pomiędzy próbką a materiałem odniesienia. Po raz pierwszy projekty wynalazku obecnej skaningowej kalorymetrii różnicowej z przepływem ciepła (*ang. heat flux differentia scanning calorimetry, hf-DSC*) oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej z kompensacją mocy (*ang. power compensation differential scanning calorimetry, pc-*

DSC) zostały odpowiednio przedstawione przez S.L. Boersma [199] oraz E.S. Watsona i współpracowników [200]. Obie techniki różnią się od siebie metodą wykorzystywaną do wyznaczenia efektów cieplnych, co przekłada się na różnice w konstrukcji obu urządzeń (Rysunek 12). W poniższej rozprawie doktorskiej wykorzystana została hf-DSC, dlatego w dalszej części opisany zostanie ten typ skaningowego kalorymetru różnicowego.



Rysunek 12 Schemat budowy urządzenia a) hf-DSC, b) pc-DSC.

Zasada pomiaru metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej polega na określeniu różnicy w przepływie strumieni cieplnych ( $\Delta\Phi_{SR}$ ) pomiędzy piecem, a substancja badaną ( $\Phi_S$ ) oraz pomiędzy piecem, a substancja odniesienia ( $\Phi_R$ ), występującej pod wpływem narzuconego tym próbkom działania temperatury [201] [202].

$$\Delta\Phi_{SR} = -\Phi_S - \Phi_R \quad (9)$$

gdzie:

$\Delta\Phi_{SR}$  – różnica w przepływie strumieni cieplnych.

$\Phi_S$  – strumień cieplny pomiędzy piecem a badana próbką.

$\Phi_R$  – strumień cieplny pomiędzy piecem a próbką referencyjną.

W skaningowych kalorymetrach różnicowych typu przepływowego badana próbka (S) oraz próbka referencyjna (R) umieszczone są symetrycznie w jednakowych tyglach pomiarowych w tym samym piecu. Temperatura w środku pieca regulowana jest niezależnie od zmian właściwości próbek podczas trwającego pomiaru. Najczęściej próbkę

odniesienia stanowi puste naczynko pomiarowe wykonane z tego samego materiału oraz o takiej samej pojemności jak tygiel badanej próbki. Podczas pomiaru mierzona jest różnica temperatury między próbką badaną, a naczynkiem referencyjnym [201] [202]:

$$\Delta T_{SR} = T_S - T_R \quad (10)$$

gdzie:

$\Delta T_{SR}$  – różnica temperatur między badaną próbką, a tygłem odniesienia.

$T_S$  – temperatura próbki badanej.

$T_R$  – temperatura tygla odniesienia.

Podczas ogrzewania pieca kalorymetru, układ jest symetryczny cieplnie, co oznacza, że do obu próbek (S i R) płynie taki sam strumień ciepła - różnica temperatur w nich wynosi zero. Gdy w badanej próbce zachodzi przemiana termiczna następuje zakłócenie stanu równowagi termodynamicznej, co implikuje powstanie asymetrii cieplnej układu spowodowanej różnicą pojemności cieplnej próbki S i R. W takim przypadku mamy do czynienia z różnicą temperatury,  $\Delta T_{SR} \neq 0$ , która jest proporcjonalna do różnicy strumieni cieplnych do próbki i do próbki referencyjnej. Wtedy różnica strumieni cieplnych może być określona zgodnie ze wzorem[201] [202]:

$$\Delta \Phi_{SR} = - k' \cdot \Delta T_{SR} \quad (11)$$

gdzie:

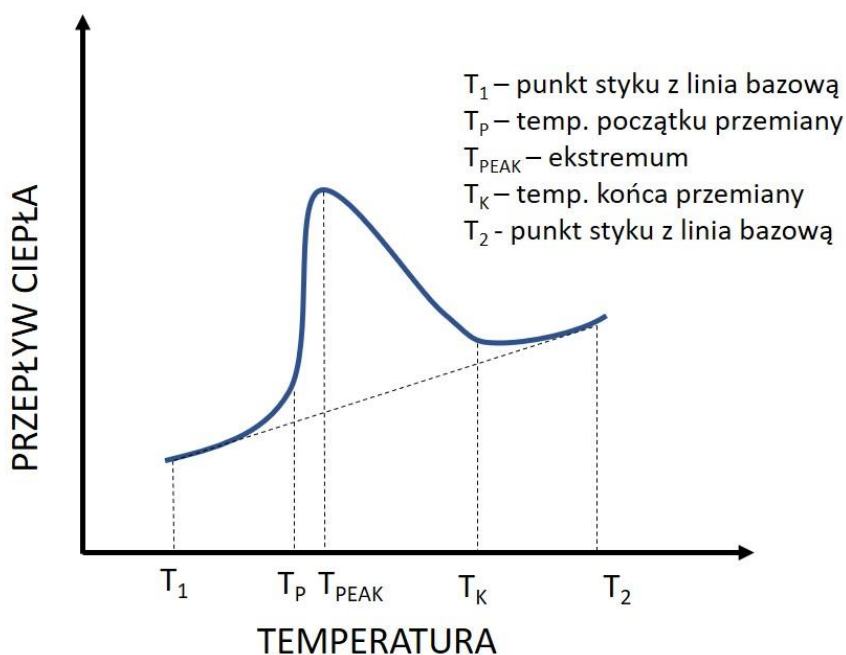
$\Delta \Phi_{SR}$  – różnica w przepływie strumieni cieplnych.

$k'$  – stała proporcjonalności w funkcji temperatury o charakterze odwrotności oporu cieplnego. Możliwa do wyznaczenia doświadczalnie.

$\Delta T_{SR}$  – różnica temperatur między badaną próbką, a tygłem odniesienia.

W większości przypadków wynik eksperymentu DSC otrzymuje się w postaci wykresu zależności strumienia ciepła od temperatury lub czasu. Wykres ten nazywany jest termogramem DSC. Gdy w badanej próbce zachodzi przemiana fazowa, na krzywej DSC rejestrowana jest anomalia (Rysunek 13).





Rysunek 13 Przykładowa anomalia na krzywej DSC.

Typowy termogram DSC może być wykorzystany do określenia entalpii przemian. Tabela 9 przedstawia różne termicznie aktywowane zjawiska i/lub przejścia fazowe, które mogą być wykryte w technice DSC poprzez pojawienie się piku egzotermicznego lub endotermicznego [203].

Tabela 9 Zestawienie zjawisk termicznych/przejęć fazowych możliwych do analizy podczas pomiaru DSC.

	Pik egzotermiczny	Pik endotermiczny
<b>Krystalizacja</b>	✓	x
<b>Topnienie</b>	x	✓
<b>Parowanie</b>	x	✓
<b>Sublimacja</b>	x	✓
<b>Adsorpcja</b>	✓	x
<b>Desorpcja</b>	x	✓
<b>Zeszklenie</b>	x	✓
<b>Rozkład termiczny</b>	✓	✓
<b>Reakcja ciało stałe – ciało stałe</b>	✓	✓
<b>Reakcja ciało stałe – ciecz</b>	✓	✓
<b>Reakcja ciało stałe – gaz</b>	✓	✓
<b>Utwardzenie</b>	✓	x
<b>Polimeryzacja</b>	✓	x
<b>Reakcje katalityczne</b>	✓	x

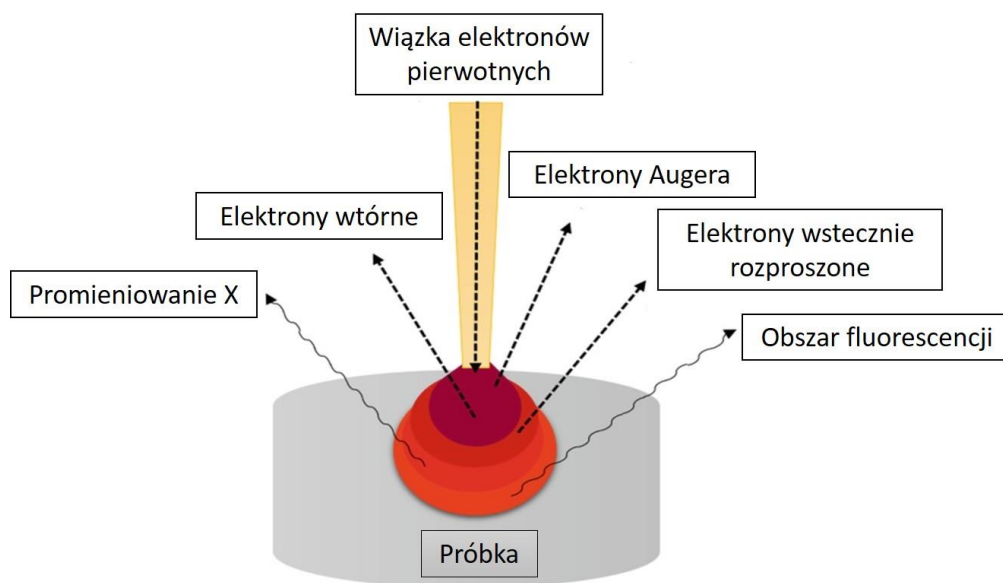
Właściwości termiczne polipropylenu poddanego stabilizacji termicznej oraz modyfikacji ALD scharakteryzowano za pomocą urządzenia DSC Q2000 (TA Instruments, UK). Pomiary przeprowadzono w atmosferze azotu dla reżimu temperaturowego 0 °C - 200°C, z prędkością ogrzewania/chłodzenia 10 °C/min, w oparciu o normę PN-EN ISO 11357-1:2016-11.

### 3.5. Skaningowa mikroskopia elektronowa – SEM

Pierwszy mikroskop elektronowy został skonstruowany przez Ernest'a Ruska oraz Maksa Knolla w roku 1933 [204]. Powstawanie obrazu było związane z rejestracją na ekranie fotoluminescencyjnym lub kliszy, obrazu strumienia elektronów, który uległ transmisji przez badaną próbkę. Ten typ mikroskopu ze względu na zasadę pomiaru nazwano transmisyjnym mikroskopem elektronowym (*ang. Transmission Electron Microscope, TEM*). Opracowana technika pozwalała jedynie na badanie cienkich próbek (< 300 nm), ze względu na zachodzące zjawisko absorpcji elektronów przez badany materiał.

Ograniczenia te zostały zniesione w 1942 roku w Stanach Zjednoczonych, w związku z konstrukcją nowego typu mikroskopu elektronowego przez Jamesa Hillera, Roberta Snydera i Władimira Zworykina [205], wykorzystującego do obrazowania powierzchni materiałów zjawisko emisji elektronów z powierzchni próbki w wyniku oddziaływania z pierwotną wiązką elektronów.

Zasada działania skaningowego mikroskopu elektronowego polega na pomiarze emisji elektronów z powierzchni próbki w wyniku punktowego oddziaływania z przemieszczającą się (skanującą) wiązką elektronów. Oddziaływanie wiązki elektronów z powierzchnią próbki na różnym poziomie penetracji powoduje emisję elektronów o różnych energiach, jak również promieniowania elektromagnetycznego (głównie promieniowania rentgenowskiego) (Rysunek 14).



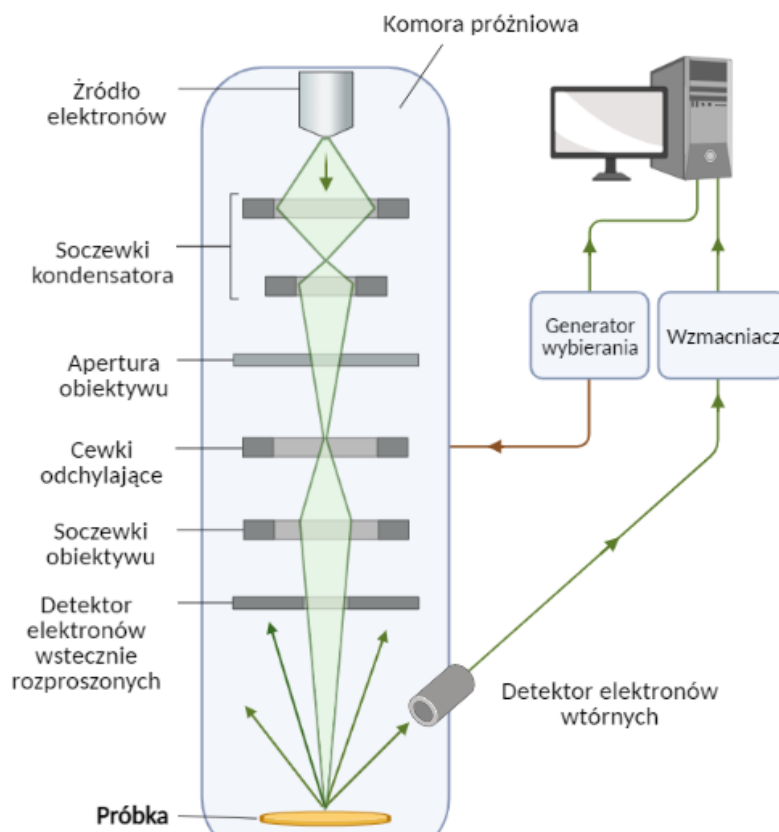
Rysunek 14 Oddziaływanie wiązki elektronów z próbką oraz sygnał emitowany z próbki.

Elektrony, które uległy emisji z próbki, a także promieniowanie elektromagnetyczne są wychwytywane za pomocą odpowiednich detektorów i po synchronizacji z ruchem wiązki elektronów pierwotnych pozwalają uzyskać obraz badanego preparatu. Skaningowe mikroskopy elektronowe do uzyskania obrazu powierzchni próbek wykorzystują detekcję [206]:

- Elektronów wtórnych (*ang. Secondary Electrons, SE*).
- Elektronów wstecznie rozproszonych (*ang. Backscattered Electrons, BSE*).

Mikroskop SEM, którego schemat budowy przedstawiono na Rysunku 15 składa się z:

- Systemu wysokiej próżni stosowanego w celu wyeliminowania oddziaływań pomiędzy elektronami, a cząsteczkami powietrza.
- Działa elektronowego odpowiedzialnego za generowanie wiązki elektronów.
- Systemu elektro - optycznego składającego się z układu soczewek elektromagnetycznych służącego do ogniskowania wiązki pierwotnej na powierzchni próbki, a także cewek odpowiedzialnych za skanowanie próbki.
- Elektronicznego układu sterującego połączonego z komputerem.



Rysunek 15 Schemat budowy SEM.

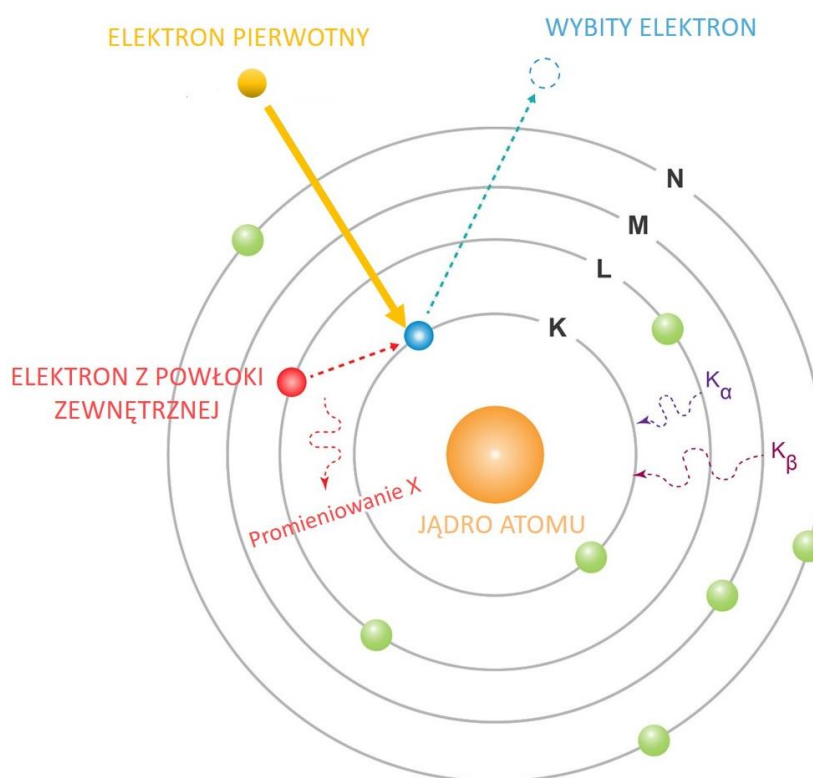
Obecnie SEM jest podstawowym narzędziem pomiarowo-badawczym wykorzystywanym w celu oceny stanu powierzchni i jej morfologii. Ze względu na rozwinięte możliwości preparatyki mikroskopy elektronowe pozwalają na badanie materiałów zarówno przewodzących jak i nieprzewodzących. Skaningowe mikroskopy elektronowe wykorzystywane są powszechnie m. in. w biologii, medycynie, nauce o materiałach, fizyce, a także chemii.

### 3.6. Spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii – EDS

W przypadku, gdy mikroskop SEM wyposażony jest dodatkowo w detektor promieniowania X, możliwe jest także uzyskanie informacji na temat elementarnego składu chemicznego w warstwie wierzchniej badanej próbki, co powszechnie określane jest mikroanalizą rentgenowską.

Pierwsze wzmianki o mikroanalizie rentgenowskiej pojawiły się w 1949 roku, kiedy to jej podstawy opracował Riamond Castaing [207]. Pomiar z wykorzystaniem mikroanalizy rentgenowskiej polega na analizie promieniowania charakterystycznego, które jest emitowane przez atomy badanego materiału.

Charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie powstaje w procesie, w którym elektrony są wybijane z (wewnętrznych) powłok elektronowych atomu, w wyniku oddziaływania wiązki elektronów pierwotnych. Konsekwencją jest przejście atomu w stan wzbudzony. Następnie, „pusty” orbital elektronowy zostaje wypełniony przez elektron z zewnętrznych powłok. Dochodzi do uwolnienia energii poprzez emisję promieniowania charakterystycznego X (Rysunek 16).



Rysunek 16 Schemat powstawania charakterystycznego promieniowania X.

Detekcja promieniowania X wymaga specjalnych detektorów i za względu na sposób rejestracji widm, analizy rentgenowskie mogą być wykonywane na dwa różne sposoby [208]:

- Wykorzystując zjawisko dyspersji długości fali (*ang. Wavelength Dispersive X-ray Detectors, WDX*) – jest to pierwotna metoda analizy pierwiastków poprzez emisję promieniowania rentgenowskiego wywołaną elektronami. Ta stosunkowo czasochłonna metoda jest stosowana, gdy wymagana jest wysoka rozdzielczość spektralna (5 - 20 eV) lub gdy trzeba wykryć stężenie pierwiastków poniżej 0,1 % masy.

- Wykorzystując zjawisko dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (*ang. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS, EDX*). Technika ta umożliwia uzyskanie widm znacznie szybciej (analiza wszystkich pierwiastków w tym samym czasie), w porównaniu z WDX. Czułość metody jest niższa, a w zależności od liczby atomowej pierwiastka, stężenie badanego elementu musi wynosić co najmniej 0,1 do 1 % wag. Obecnie większość aparatów wyposażona jest w detektory EDS, które umożliwiają identyfikację pierwiastków, ilościową analizę rentgenowską oraz mapowanie EDS i mapowanie EDS w oszczędnych ramach czasowych.

Połączenie techniki SEM z detektorem EDS umożliwia dodatkowo rejestrację map promieniowania charakterystycznego poprzez uzyskanie charakterystycznych widm rentgenowskich w różnych miejscach w sposób linia po linii (zasada „rastra”). Należy wspomnieć, że punktowa rozdzielczość map rentgenowskich jest znacznie niższa niż zdjęć SEM, ponieważ sygnały rentgenowskie wydostają się z dużo głębszych obszarów oddziaływania [208].

Na potrzeby poniższej pracy badania morfologiczne i analizę elementarnego składu chemicznego przeprowadzono przy użyciu systemu Nova NanoSEM 230 firmy FEI (Holandia) z mikroanalizatorem rentgenowskim EDS (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy) (EDAX, UK). Pomiarów prowadzono przy ciśnieniu w komorze analitycznej 0,6 Pa (tzw. tryb low-vacuum) i energii wiązki elektronów z zakresu 10-15 keV w zależności od potrzeb badawczych. Widma EDS otrzymano dla obszaru o powierzchni 3000  $\mu\text{m}^2$ . Analizę ilościową uzyskano metodą korekcji ZAF, a wyniki były średnimi z 10 pomiarów zarejestrowanych w różnych rejonach próbek.

### 3.7. Mikroskopia sił atomowych – AFM

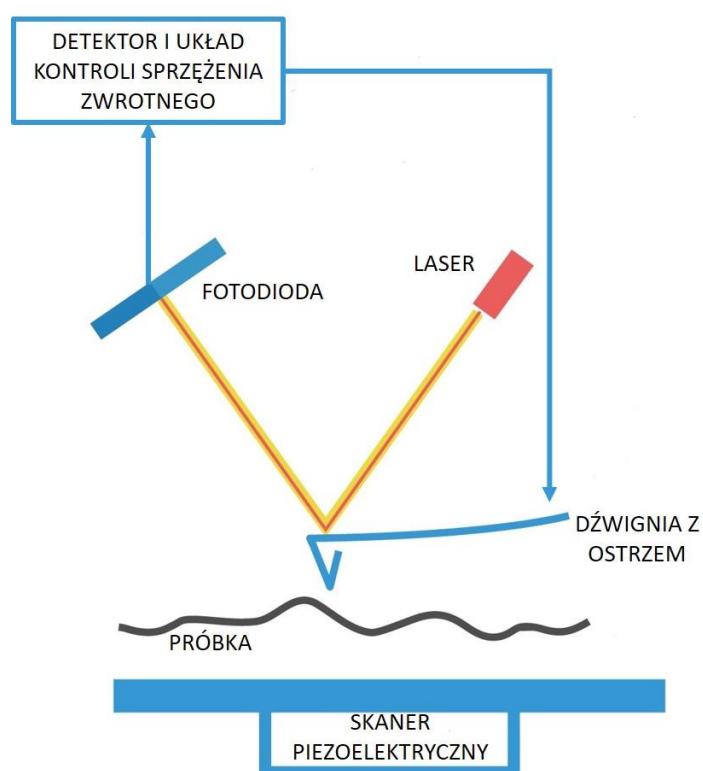
Mikroskop sił atomowych (*ang. AFM – Atomic Force Microscope*), należy do grupy skaningowych mikroskopów próbnikowych (*ang. SPM – Scanning Probe Microscopy*). Pierwszy mikroskop AFM skonstruowali w 1986 r. w Szwajcarii Gerd Binnig, Calvin Quate oraz Christoph Gerber [209]. AFM pozwala na otrzymywanie obrazów topograficznych 2D i 3D zarówno materiałów przewodzących jak i nieprzewodzących.

Technika mikroskopii atomowej opiera się na oddziaływaniach bliskozasięgowych (<0,5 nm) pomiędzy ostrzem próbniaka (*ang. tip*), a atomami próbki, szczególnie na siłach

van der Waals. Bazując na zasięgu oddziaływania sił van der Waalsa rzędu pojedynczych nanometrów ( $10^{-9}$  m) AFM służy przede wszystkim do obrazowania zmian topograficznych w skali nanometrowej.

W celu detekcji sił van der Waalsa pomiędzy ostrzem próbnika a próbką stosuje się układ laser-fotodiody. Promień lasera oświetla sprężystą dźwigienkę (*ang. cantilever*), na końcu której zamocowane jest ostrze. Dźwigienka odbija promień lasera, który trafia do zwykle czterosegmentowego fotodetektora. Zmiany położenia dźwigienki (ugięcie, skręcenie) odzwierciedlają wielkość oddziaływań międzyatomowych, co jest rejestrowane jako zmiany położenia plamki lasera na fotodiodzie. W trakcie pomiaru ostrze przesuwają się po próbce linia po linii, dzięki piezoceramicznym elementom umożliwiającym precyzyjny ruch z dokładnością do ułamka nanometrów. Ruch w kierunku osi z jest dodatkowo kontrolowany przez układ sprzężenia zwrotnego połączony z fotodiodą co umożliwia płynny ruch ostrza w kierunku osi z bez niepożądanego kontaktu z powierzchnią próbki. Sygnał związany z ruchem ostrza po powierzchni badanego materiału jest komputerowo przetwarzany na obraz topografii powierzchni badanego materiału w trzech płaszczyznach x, y, z [210] [211].

Schemat działania mikroskopu AFM przedstawia Rysunek 17.

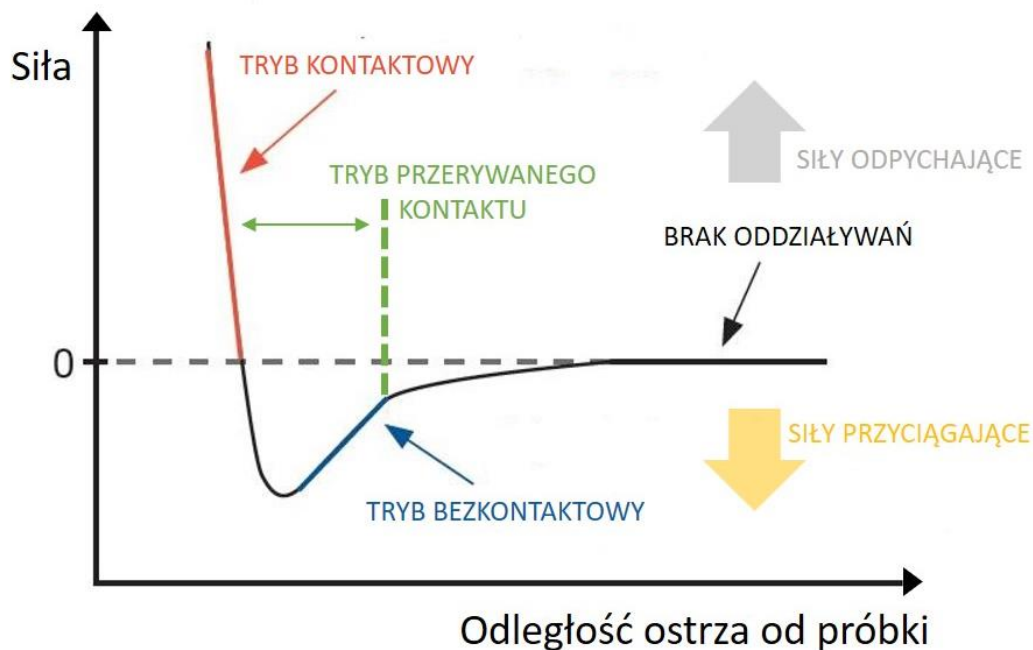


Rysunek 17 Schemat działania mikroskopu AFM.

Obraz topografii powierzchni próbki może być rejestrowany przy pomocy AFM w oparciu o trzy podstawowe tryby pracy [210] (Rysunek 18):

- Tryb kontaktowy (*ang. Contact Mode, CM*) – w tym trybie ostrze pozostaje w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią badanej próbki (odległość pomiędzy atomami ostrza i próbki 1 - 2 Å). Wychylenie dźwigienki w kierunku przeciwnym do próbki następuje w wyniku sił odpychających proporcjonalnie do zmian topografii badanej próbki. W trybie CM możliwe jest dokładne odwzorowanie powierzchni, jednak w przypadku materiałów miękkich, np. polimerów istnieje ryzyko uszkodzenia próbki.
- Tryb bezkontaktowy (*ang. Non-Contact Mode, nCM*) - mikroskop pracuje w zakresie przyciągania dalekiego zasięgu sił van der Waalsa. Oddalenie ostrza pomiarowego w stosunku do próbki wynosi 1 - 10 nm. Z uwagi na obecność sił przyciągania, ramię dźwigienki wygięte jest w kierunku próbki. Metoda służy głównie do badań próbek „delikatnych” i odkształcalnych. Jednak trzeba pamiętać, że zanieczyszczenia zaabsorbowane na powierzchni próbki (np. zaadsorbowanej wody) mogą wprowadzać artefakty. W tym trybie beleczka jest wprowadzana w oscylację odpowiadającą częstości rezonansowej. W wyniku sił wywieranych na dźwigienkę zmianie ulega częstotliwość i okres drgań, które przekładają się na wytworzenie obrazu topograficznego.
- Tryb przerywanego kontaktu (*ang. Tapping Mode, TM*) – zbliżony jest do trybu bezkontaktowego, ponieważ dźwigienkę także wprowadza się w drgania o częstości rezonansowej, z tą różnicą, że ostrze może mieć kontakt z badaną powierzchnią. Tryb bazuje zarówno na oddziaływaniach daleko i krótko zasięgowych. Badanie powierzchni w trybie TM umożliwia badanie miękkich materiałów bez ich uszkodzenia poprzez eliminację sił tarcia i adhezji.





Rysunek 18 Zależność sił oddziaływania w funkcji odległości między atomami.

AFM jest przydatnym narzędziem w obrazowaniu oraz charakteryzacji chropowatości badanych powierzchni zarówno w mikro jak i nanoskali. Chropowatość powierzchni jest opisywana przez parametr średniego kwadratowego odchylenia profilu chropowatości (*ang. Root-mean Square Roughness, RMS*) określony wzorem [211]:

$$RMS = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{j=1}^N Z_j^2} \quad (12)$$

gdzie:

$Z_j$  – odchylenie wysokości punktów powierzchni od poziomu średniego;

$N$  – liczba punktów.

Parametr RMS umożliwia ilościową charakteryzację powierzchni i porównanie ją z innymi, zgodnie z założeniem, że im większa wartość RMS to tym bardziej chropowata powierzchnia. Wartość RMS jest wyrażana w nanometrach.

Kolejnymi wskaźnikami możliwymi do wyznaczenia za pomocą AFM opisującymi w sposób ilościowy geometryczną strukturę powierzchniową są: skośność ( $R_{sk}$ ) oraz kurtoza ( $R_{ku}$ ). Oba wskaźniki w odróżnieniu od RMS są wartościami bezwymiarowymi.

Skośność jest miarą asymetrii rozkładu, określającą nachylenie powierzchni. Wartości zbliżone do zera oznaczają, że powierzchnia próbki jest jednorodna i symetryczna

w stosunku do powierzchni odniesienia. Wartości dodatnie świadczą o przewadze wzniesień w profilu, natomiast jeżeli wskaźnik przyjmie wartości ujemne oznacza to, że na powierzchni próbki przeważają wgłębienia. Skośność wyraża się następującym wzorem:

$$R_{sk} = \frac{1}{(RMS)^3} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N Z_j^3 \quad (13)$$

gdzie:

RMS – średnie kwadratowe odchylenie profilu chropowatości;

Z<sub>j</sub> - odchylenie wysokości punktów powierzchni od poziomu średniego;

N – liczba punktów.

Kurtoza (*k*) to parametr charakteryzujący kształt wzniesień i wgłębień otrzymanej topografii powierzchni (współczynnik spłaszczenia). Kurtoza przyjmuje wartość 3 dla rozkładu normalnego odznaczającego się jednorodnością. Jeżeli wskaźnik przyjmuje wartości > 3 to kształt otrzymanych wzniesień i zagłębień będzie ostry, natomiast dla wartości < 3 kształt rozkładu chropowatości będzie płaski. Kurtoza wyrażana jest w formie poniższego wzoru:

$$R_{ku} = \frac{1}{(RMS)^4} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N Z_j^4 \quad (14)$$

gdzie:

RMS – średnie kwadratowe odchylenie profilu chropowatości;

Z<sub>j</sub> - odchylenie wysokości punktów powierzchni od poziomu średniego;

N – liczba punktów.

Ocenę topografii powierzchni badanych próbek przeprowadzono za pomocą mikroskopu sił atomowych MultiView 1000 firmy Nanonics (Izrael) w trybie TM z użyciem ostrza krzemowego pokrytego stopem chromu i złota firmy SuperSensor™ (Izrael). Promień krzywizny wykorzystanego ostrza posiadał wartość 10 nm, a jego częstotliwość rezonansowa wynosiła 47,42 kHz. Skanowanie próbek odbywało się przy użyciu obszaru skanowania 10 x 10 μm<sup>2</sup>. Otrzymane obrazy topografii powierzchni przetworzono i poddano analizie za pomocą programu WSxM v5.0 Develop 10.2, w celu wyznaczenia parametrów opisujących chropowatość powierzchni.

## 4. Część doświadczalna

### 4.1. Rola stabilizacji termicznej w opracowaniu implantów z polipropylenu

#### 4.1.1. Wprowadzenie

Stabilizacja termiczna jest procesem obróbki cieplnej, który wykorzystuje się w końcowym etapie produkcji włókien i wyrobów włókienniczych. Cel stabilizacji termicznej oraz jej warunki prowadzenia zależą od rodzaju obrabianego materiału i stadium procesu produkcyjnego. W przypadku ostatecznej postaci tekstyliów, takich jak tkaniny, dzianiny czy włókniny, stabilizacja termiczna ma na celu ustabilizowanie wymiarów i kształtu wyrobu, minimalizację skurczu materiału oraz poprawę estetyki poprzez relaksację naprężeń wewnątrz tworzywa włókienniczego. Efektywność stabilizacji termicznej zależy przede wszystkim od:

- Temperatury w jakiej prowadzony jest proces;
- Czasu trwania procesu;
- Dynamicznego stanu obrabianego elementu (stabilizacja w stanie luźnym bądź naprężonym);
- Rodzaju zastosowanego medium grzewczego (medium suche lub medium spęczniające włókno).

Ponadto, na efekt końcowy stabilizacji wpływa także, prędkość ogrzewania. Istotnym czynnikiem przy wyborze temperatury stabilizacji jest spełnienie odpowiednich warunków, a mianowicie temperatura stabilizacji powinna być z zakresu od temperatury zeszklenia do temperatury topnienia [121].

Z temperaturą stabilizacji związane są jej następujące warianty [121]:

- Temperatura krytyczna stabilizacji – minimalna temperatura, przy której zauważalne są trwałe efekty związane z procesem stabilizacji termicznej.
- Temperatura optymalna stabilizacji – oznacza wartość, przy której uzyskuje się optymalne właściwości mechaniczne dla przyszłego zastosowania.
- Temperatura efektywna stabilizacji – następuje przy niej najbardziej intensywna przemiana strukturalna wewnątrz włókna związana z rozpoczęciem stapiania krystalicznych obszarów materiału.

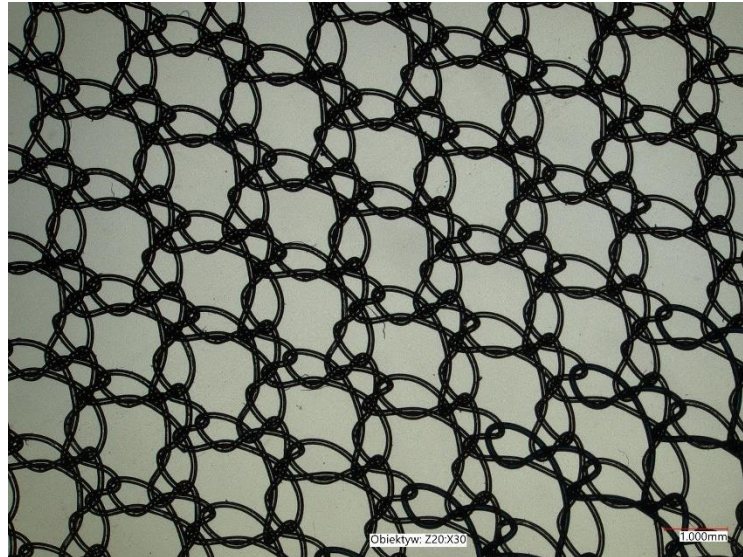
W przypadku niniejszej rozprawy doktorskiej stabilizacja termiczna posłużyła do wytworzenia implantów siatkowych o założonym kształcie i wymaganych właściwościach mechanicznych.

#### 4.1.2. Siatka chirurgiczna do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych

##### 4.1.2.1. Charakterystyka stabilizowanego materiału

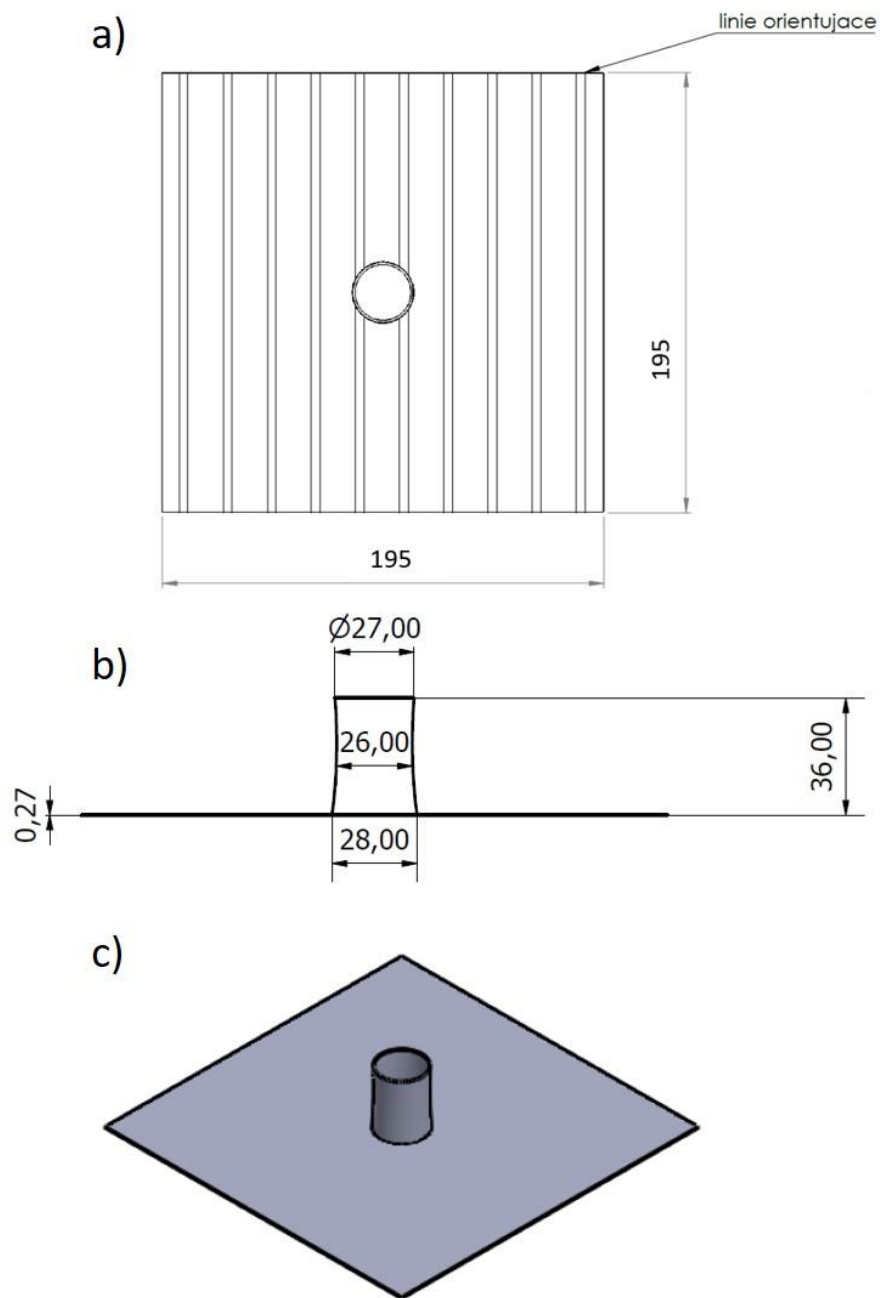
Dzianina wykorzystywana do produkcji nieresorbowalnego implantu siatkowego przeznaczanego do przyczynowego i zapobiegawczego leczenia przepuklin okołostomijnych wykonana jest z transparentnej oraz niebieskiej, jednowłókienkowej (monofilamentowej) przędzy polipropylenowej o grubości włókna 0,10 mm, 72 dtex (producentem surowca jest firma Monosuisse). Surowiec transparentny otrzymywany jest w 100 % z homopolimeru polipropylenowego, natomiast niebieski wykonany jest w 99,5 % z homopolimeru polipropylenowego z dodatkiem 0,5% pigmentu. Wykorzystanie niebieskiej przędzy w wyrobie wiąże się z wprowadzeniem do struktury dzianej niebieskich linii orientujących zwiększających widoczność wyrobu gotowego w polu operacyjnym oraz ułatwiających identyfikację kierunku w przypadku konieczności poprawy napięcia.

Parametry procesu snucia i dziania związane z wytworzeniem dzianiny na siatki przepuklinowe okołostomijne stanowią „know – how” firmy Tricomed S.A., dlatego nie jest możliwe przedstawienie dokładnych parametrów technologicznych w niniejszej rozprawie doktorskiej. Na Rysunku 19 zaprezentowano splot dzianiny niestabilizowanej przeznaczonej do produkcji siatek chirurgicznych do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych.



*Rysunek 19 Splot dzianiny przeznaczonej do produkcji siatek chirurgicznych do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych*

W przypadku tego implantu celem stabilizacji termicznej jest wytworzenie wyrobu o trójwymiarowej strukturze z centralnie położonym otworem i „kominem” rozszerzającym się ku górze, w którym podczas operacji umieszczane jest jelito pacjenta. Podstawę siatki przepuklinowej stanowić będzie kwadrat o wymiarze 195 mm x 195 mm (Rysunek 20). Wynikiem stabilizacji termicznej powinno być zapewnienie stabilności kształtu przy zachowaniu odpowiedniej wytrzymałości materiału.



Rysunek 20 Schematyczne przedstawienie kształtu siatki chirurgicznej do operacyjnego leczenia przepuklin okołosromijnych a) rzut z góry, b) rzut z boku, c) rzut 3D. Wszystkie wymiary przedstawiono w mm.

Do uzyskania założonego kształtu siatki posłużyła specjalnie zaprojektowana forma przeznaczona do stabilizacji termicznej wykonana ze stali kwasoodpornej przedstawiona na Rysunku 21.



Rysunek 21 Forma do stabilizacji termicznej siatki chirurgicznej do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych.

#### 4.1.2.2. Parametry procesu stabilizacji

Dzianinę przed procesem stabilizacji poddano obróbce oczyszczającej w autoklawie w pojemniku wypełnionym uzdatnioną wodą w temperaturze 121°C przez godzinę, w celu usunięcia drobnoustrojów.

Optymalizację procesu stabilizacji dzianiny przeznaczonej do wytworzenia siatki chirurgicznej do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych w stanie naprężonym prowadzono w środowisku gorącego powietrza w suszarce Memmert UF110 w zakresie temperatur 130 °C – 170 °C. Pozostałe parametry stabilizacji były stałe dla wszystkich prób i zostały wyznaczone na podstawie wcześniejszych prób eksperymentalnych. Łączny czas stabilizacji wraz z uwzględnieniem normowania się temperatury wynosił 12 min. Podczas umieszczania formy w suszarce, przyjęty dopuszczalny maksymalny spadek temperatury wynosił 20 °C. Parametry suszarki związane z wentylacją oraz dostępem powietrza z zewnątrz wynosiły kolejno 60 % i 40 %. Przed umieszczeniem dzianiny, forma wygrzewana jest przez 30 min w wybranej temperaturze, zgodnie z prowadzoną stabilizacją.

Następnie dzianina naciągana jest na górną część wygrzanej formy, w taki sposób, aby niebieskie linie orientujące nabite zostały na igły, natomiast ilość linii orientujących pomiędzy igłami powinna wynosić 10 – w ten sposób kontrolowane jest stałe naprężenie dzianiny podczas termicznej stabilizacji, co przekłada się na finalne właściwości mechaniczne siatki. Po nabiciu dzianiny na igły, górna część formy nakładana jest na dolną płytkę delikatnie dociskając tworząc tym samym komin. Cała konstrukcja dodatkowo złączona jest ze sobą za pomocą czterech nakrętek. Tak przygotowana forma umieszczana

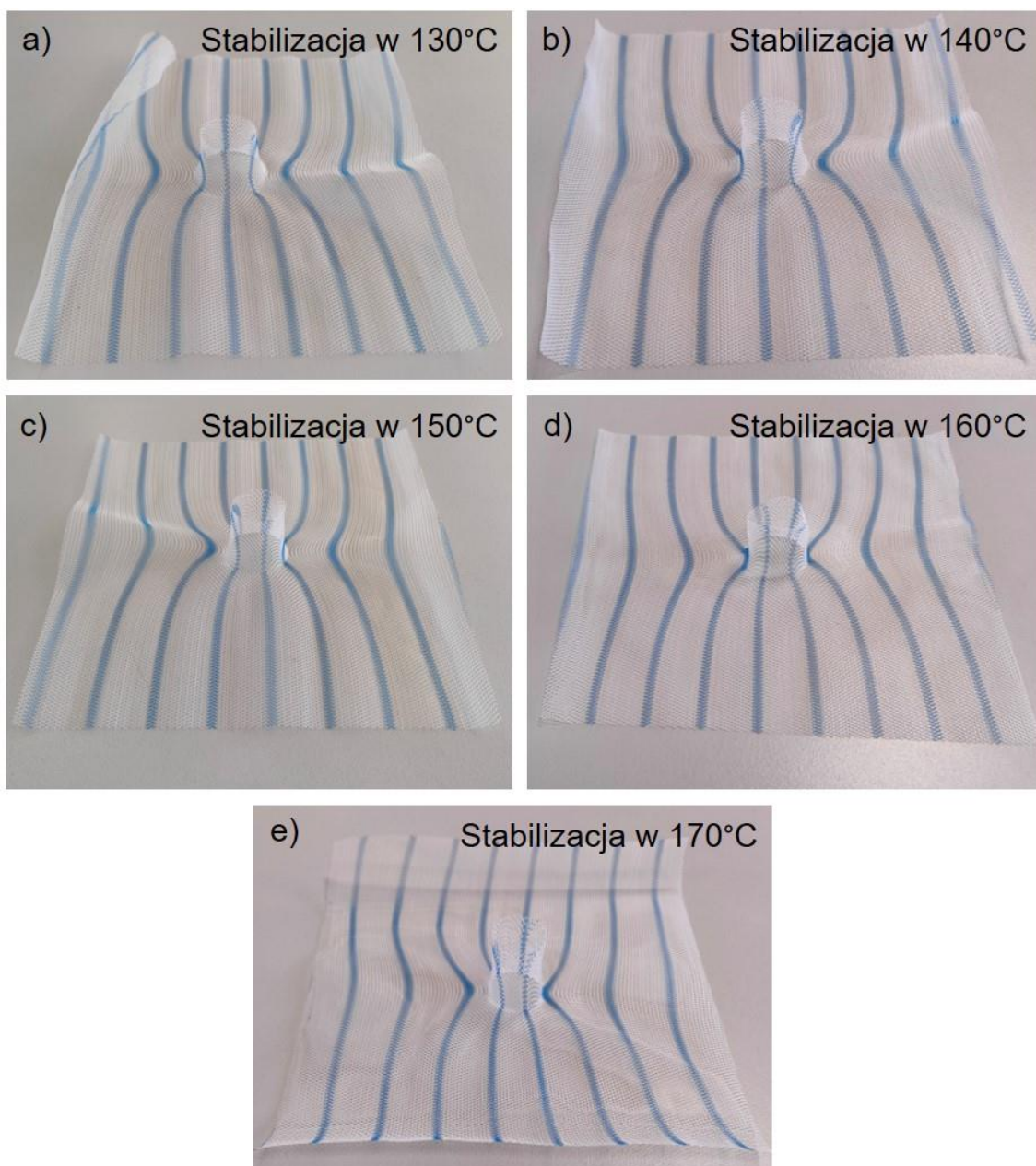
jest w suszarce. Po zadany czasie stabilizacji forma wyjmowana jest z suszarki, a siatka niezwłocznie zdejmowana z formy.

#### 4.1.2.3. Wyniki badań

##### 4.1.2.3.1. Ocena organoleptyczna

Celem przeprowadzonej stabilizacji termicznej dzianiny było utworzenie implantu odznaczającego się strukturą przestrzenną przy zachowaniu stabilności kształtu. Na Rysunku 22 przedstawiono zdjęcia siatek chirurgicznych do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych po stabilizacji w wybranych temperaturach. Na podstawie oceny organoleptycznej stwierdzono, że w zakresie temperatur 130°C - 150°C prowadzonego procesu, dzianina nie utrzymuje zadanego kształtu. Widoczne jest zwijanie się dzianiny w kierunku wzdłużnym oraz pofalowania podstawy implantu, co może świadczyć o zbyt niskiej temperaturze procesu, w której nie zaszło w tworzywie włókienniczym wystarczającej relaksacji naprężeń. Z drugiej strony przy najwyższej wybranej temperaturze stabilizacji - 170°C, dzianina wykazuje tendencję do zwijania się w kierunku poprzecznym. Bazując na otrzymanych wynikach stabilność kształtu udało się uzyskać w temperaturze procesu 160°C. Siatka nie ulega zwijaniu, a całość podstawy przylega do podłoża – nie są obecne pofalowania. Dalsze przeprowadzone technikami analitycznymi badania miały na celu ocenę struktury nadcząsteczkowej polipropylenu oraz właściwości mechanicznych tak by zweryfikować czy temperatura 160°C, może zostać uznana jako temperatura optymalna procesu stabilizacji w procesie wytwarzania siatek chirurgicznych do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych.



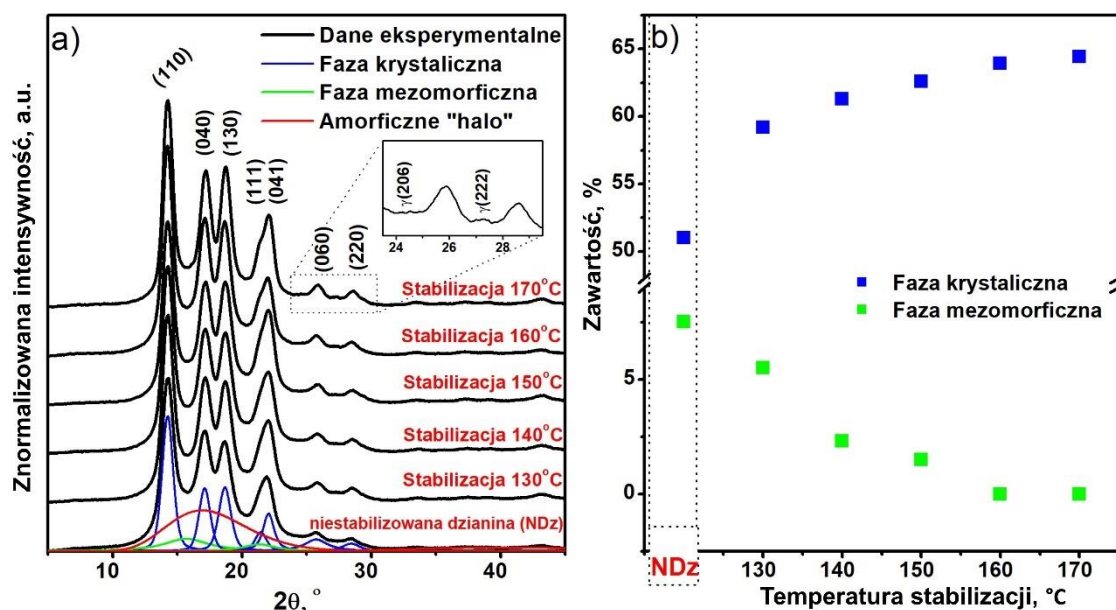


*Rysunek 22 Dżianina do wytwarzania siatek chirurgicznych do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych stabilizowana w wybranych temperaturach.*

#### 4.1.2.3.2. Ocena strukturalna metodą WAXD

Technika WAXD została wykorzystana do oceny zmian w strukturze nadcząsteczkowej polipropylenu podczas prowadzonego procesu stabilizacji termicznej. Otrzymane dyfraktogramy dla dzianiny niestabilizowanej oraz poddanej termicznej obróbce w zakresie temperatur 130 °C – 170 °C zestawiono na Rysunku 23. Dla wszystkich dyfraktogramów widoczne były piki dyfrakcyjne przy  $2\theta = 13.9^\circ$ ,  $16.8^\circ$ ,  $18.4^\circ$ ,  $20.9^\circ$  i  $21.7^\circ$  odpowiadające płaszczyznom (110), (040), (130), (111) i (041) polimorficznej odmiany

$\alpha$  PP [111] [212]. Wraz ze wzrostem temperatury stabilizacji, zmianie ulegał kształt oraz intensywność poszczególnych pików, co świadczy o zachodzącym zjawisku krystalizacji w polipropylenie. Ponadto, dla temperatur stabilizacji powyżej 150 °C zaobserwowano dodatkowe nieznaczne piki nie pochodzące od formy  $\alpha$  około  $2\theta$  24,5° i 27,5°. Zgodnie z danymi literaturowymi dodatkowe refleksy dyfrakcyjne mogą świadczyć o utworzeniu się śladowej ilości odmiany  $\gamma$  w polipropylenie [213].



Rysunek 23 Wyniki WAXD: a) dyfraktogramy uzyskane dla dzianiny przeznaczonej do wytwarzania siatek chirurgicznych do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych dla wybranych temperatur stabilizacji, b) ilościowe analizy strukturalne w funkcji temperatury prowadzonej stabilizacji termicznej.

Przeprowadzono także ocenę zawartości fazy krystalicznej i mezomorficznej w strukturze polimeru wykorzystując do tego metodę opracowaną przez A. Hindeleh i D. Johnsona [188]. Podczas analizy krzywe teoretyczne opisane przez modele matematyczne krzywych Gaussa, Lorentza oraz logarytmo-normalnych dopasowano do otrzymanych dyfraktogramów za pomocą oprogramowania WAXSFIT.

Zawartość fazy krystalicznej oraz mezomorficznej w tworzywie stabilizowanych dzianin wyznaczono na podstawie poniższej modyfikacji równania (6) przedstawionego w podrozdziale 3.2.:

$$\chi_k = \frac{A_k \text{ lub } M}{A_A + A_k + A_M} 100\% \quad (15)$$

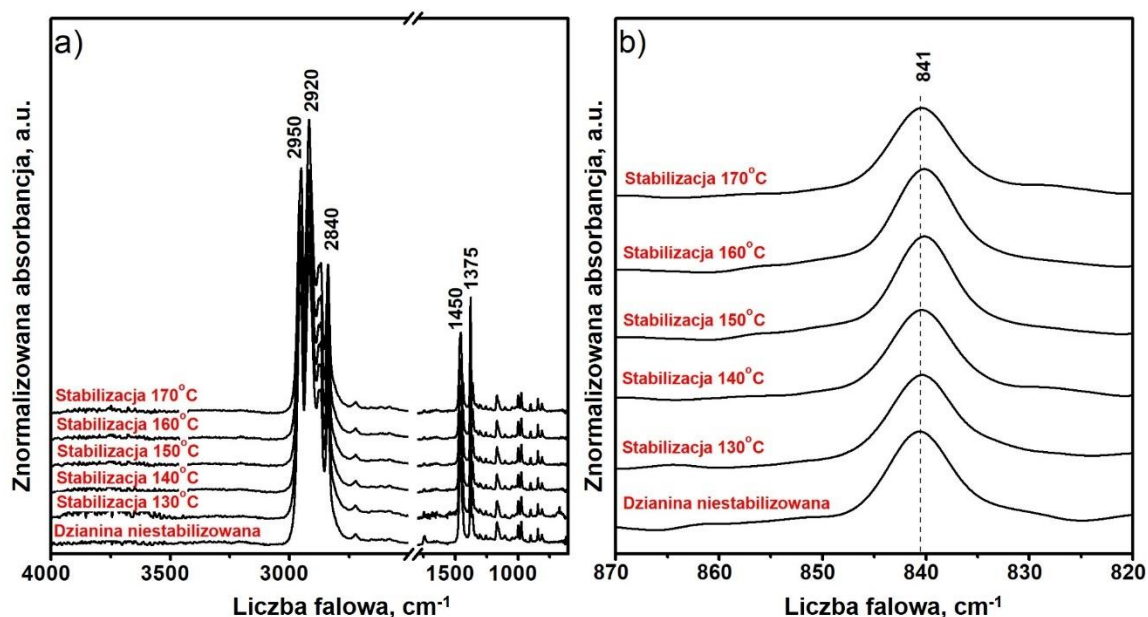
gdzie oprócz całkowitych pól dla pików krystalicznych ( $A_k$ ) i amorficznych ( $A_A$ ) uwzględniono obecność fazy przejściowej mezomorficznej ( $A_m$ ).

Rysunek 23b przedstawia wyznaczoną zawartość poszczególnych faz w strukturze PP w zależności od wybranej temperatury stabilizacji. Niestabilizowana dzianina polipropylenowa wykazywała zawartość fazy krystalicznej oraz mezomorficznej odpowiednio na poziomie 51 % oraz 7,5 %. Przy najniższej temperaturze stabilizacji 130 °C stopień krystaliczności wzrósł do poziomu 59,2 % przy zmniejszeniu obecności fazy mezomorficznej w polipropylenie do 5,5 %. Dla temperatury stabilizacji 160 °C i wyższej zauważalny jest całkowity zanik fazy mezomorficznej przy niewielkim wzroście zawartości fazy krystalicznej z 63,9 % przy 160 °C do 64,4 % dla 170 °C. Zmiany te mogą pozornie wydawać się nieznaczne, ale w kontekście badań mechanicznych wyniki te mogą stanowić ważne wskazówki do interpretacji obserwowanych zmian.

#### 4.1.2.3.3. Ocena strukturalna metodą FTIR

Technika badawcza FTIR także została wykorzystana do określenia zmian strukturalnych PP pod wpływem termicznej stabilizacji. Na Rysunku 24 przedstawione zostały uzyskane widma FTIR dla dzianin poddanych stabilizacji w zakresie temperatur 130°C – 170°C oraz widmo dla niestabilizowanej dzianiny polipropylenowej. Analizując zaprezentowane na Rysunku 24a widma FTIR dla wszystkich widm widoczne są pasma odpowiadające ze drgania rozciągające C-H, przy liczbie falowej  $\sim 2950\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 2840\text{ cm}^{-1}$  oraz drgania zginające C-H przy liczbie falowej ok.  $1460\text{ cm}^{-1}$  i  $1380\text{ cm}^{-1}$ . Zaobserwowane zmiany w kształcie i intensywności widm były nieznaczne pomiędzy badanymi próbkami. Wyniki te wskazują na brak znaczących zmian na poziomie cząsteczkowym w tym degradacji termicznej.

Dodatkowo, za pomocą spektroskopii FTIR przeprowadzono analizę uprządkowania struktury nadcząsteczkowej PP i wystąpienie ewentualnych zmian konformacji łańcuchów polimerowych. W wyniku analizy (Rysunek 24b) zaobserwowano pik liczbie falowej  $841\text{ cm}^{-1}$ . Pasma to potwierdza wyniki analizy WAXD, wskazujące na obecność odmiany  $\alpha$  polipropylenu, natomiast brak innych pasm w tym zakresie liczby falowej wyklucza dodatkowe zmiany konformacji łańcucha [214]. Podsumowując w procesie stabilizacji termicznej nie odnotowano zmian w strukturze cząsteczkowej polipropylenu w tym konformacji w postaci zmian izotaktycznego uporządkowania do syndio- lub ataktycznego.



Rysunek 24 Widma FTIR dzianiny do wytwarzania siatek chirurgicznych do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych przed i po procesie stabilizacji prowadzonego w wybranych temperaturach, zarejestrowane w zakresach liczby falowej 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  (a) i 870-820  $\text{cm}^{-1}$  (b).

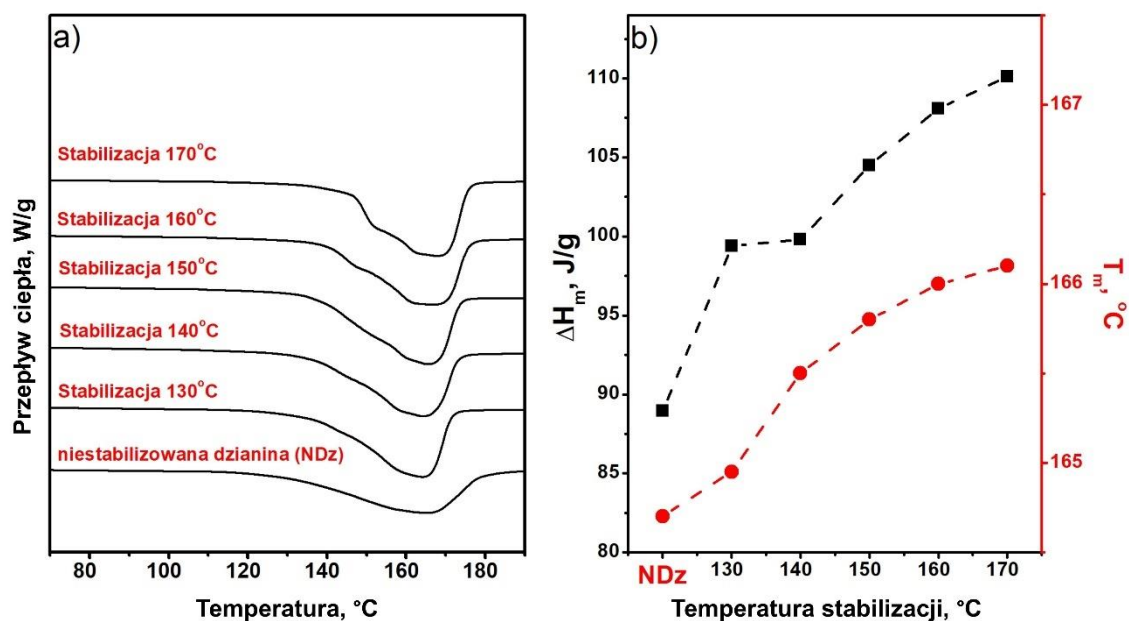
#### 4.1.2.3.4. Ocena właściwości termicznych metodą DSC

Kolejna część badań obejmowała analizę wpływu prowadzonego procesu stabilizacji termicznej w wybranych temperaturach, na właściwości termiczne polimeru, którą przeprowadzono za pomocą techniki DSC. Na Rysunku 25a przedstawiono termogramy DSC otrzymane dla dzianiny przed i po procesie stabilizacji w wybranych temperaturach. Na podstawie kształtu uzyskanych pików endotermicznych możliwe jest stwierdzenie, że struktura krystaliczna polipropylenu posiada krystality różnej wielkości. Przemiana ta zwłaszcza przy dzianinie niestabilizowanej zachodzi w szerokim zakresie temperatur, co ulega zmianie, pik ten staje się węższy wraz ze wzrostem temperatury procesu. Obserwacja ta świadczy o porządkowaniu się struktury tworzywa siatek, co wiąże się z wynikami badań metodą WAXD, gdzie również obserwowano zmianę kształtu pików na dyfraktogramach. Ponadto, dla dzianin stabilizowanych powyżej 140 °C, na termogramie pojawia się dodatkowy pik endotermiczny dla temperatury około 145 °C, co zgodnie z danymi literaturowymi potwierdza obserwacje metodą WAXD o tworzeniu się w strukturze tworzywa siatek krystalitów odmiany  $\gamma$  [213].

Na podstawie przeprowadzonej analizy otrzymanych termogramów wyznaczono maksymalną temperaturę topnienia oraz entalpię topnienia dla poszczególnych próbek, których wartości rosną wraz ze wzrostem temperatury stabilizacji, co świadczy



o zachodzących zmianach właściwości termicznych polimeru pod wpływem temperatury prowadzonego procesu i porządkowaniu się struktury krystalicznej (Rysunek 25b).



Rysunek 25 Wyniki DSC: a) termogramy zebrane przed i po stabilizacji dzianiny w wybranych temperaturach, b) otrzymane wartości entalpi oraz temperatury topnienia dla próbek przed i po procesie stabilizacji w wybranych temperaturach.

#### 4.1.2.3.5. Ocena właściwości mechanicznych

W przypadku siatkowych implantów przepuklinowych wytrzymałość na zerwanie jest praktycznie najważniejszym parametrem, który trzeba wziąć pod uwagę podczas etapu projektowania. Zbyt niska wytrzymałość siatki, może doprowadzić do jej rozerwania, po wszczepieniu, w wyniku oddziaływania ciśnienia wewnątrzbrzuszego co wiąże się z reoperacją dla pacjenta.

Ocenę właściwości mechanicznych stabilizowanych próbek prowadzono na maszynie Instron 5511 (Instron, USA) zgodnie z normą PN – EN ISO 13934 – 1:2013.

Na Rysunkach 26a oraz 27a przedstawione zostały reprezentatywne krzywe siła – wydłużenie względne odpowiednio dla kierunku poprzecznego oraz kierunku wzdłużnego.

Średnia wartość wydłużenia względnego przy zerwaniu w kierunku poprzecznym dla siatki niepoddanej stabilizacji wynosiła 64 %. Dla wszystkich temperatur stabilizacji zanotowano wzrost wydłużenia w porównaniu z próbką niestabilizowaną, co może wynikać z relaksacji naprężeń w tworzywie włókna oraz zmian struktury nadcząsteczkowej. Najwyższą wartość

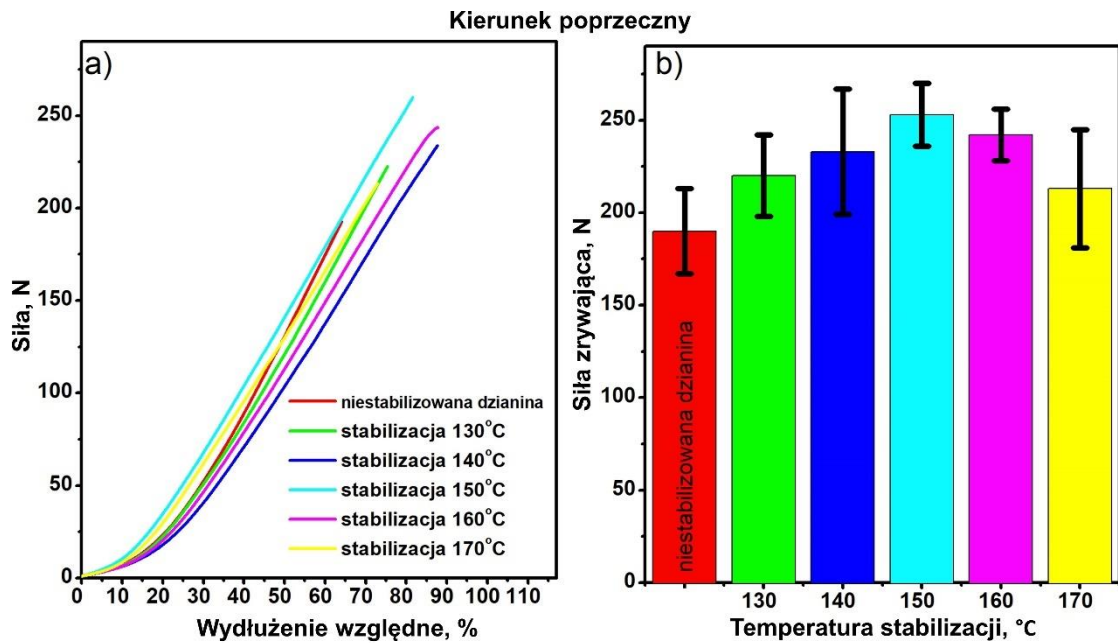
wydłużenia względnego siatek otrzymano dla temperatur stabilizacji 140 °C oraz 160 °C wynoszącą 87 %. Dla 150 °C dzianina cechowała się średnim wydłużeniem na poziomie 82 %, natomiast najniższe wartości otrzymano dla próbek stabilizowanych w 130 °C oraz 170 °C, które wynosiły kolejno 75 % oraz 72 %.

W przypadku kierunku wzdłużnego również zauważalna jest tendencja wzrostowa wydłużenia względnego wraz ze wzrostem temperatury stabilizacji w zakresie temperatur 130 °C – 160 °C w porównaniu z dzianiną niestabilizowaną. Średnia wartość wydłużenia względnego przy zerwaniu dla siatki w kierunku wzdłużnym niepoddanej modyfikacji wynosiła 120 %. Dla próbek stabilizowanych w tym zakresie temperatur wartości wydłużenia względnego wynosiły kolejno zaczynając od najniższej temperatury: 124 %, 126,5 %, 134 %, 137 %. Dla siatki stabilizowanej w 170 °C zanotowano spadek wydłużenia do wartości 128 %.

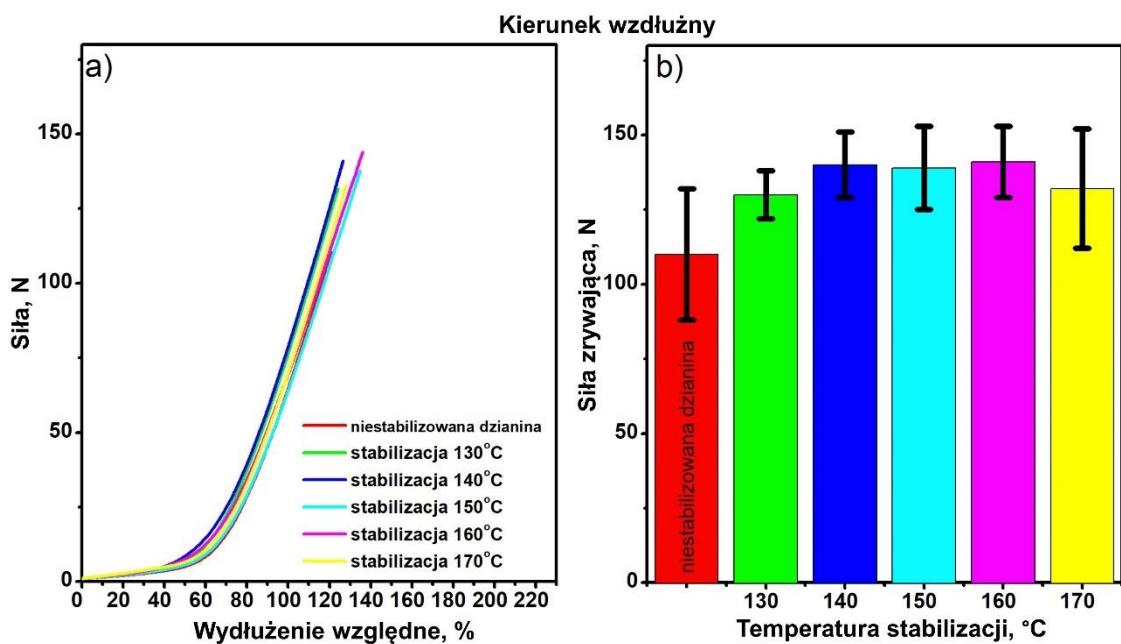
Wyniki wytrzymałości na zerwanie poszczególnych siatek zestawiono na Rysunkach 26b – dla kierunku poprzecznego oraz 27b – dla kierunku wzdłużnego.

Na podstawie otrzymanych wyników najlepszą wytrzymałością na zerwanie w kierunku poprzecznym odznaczają się próbki poddane procesowi stabilizacji w zakresie temperatur 140 °C, 150 °C i 160 °C, dla których otrzymane wartości stanowią kolejno 233 N, 253 N oraz 242 N, w porównaniu z próbką niestabilizowaną dla której wytrzymałość na zerwanie wyniosła 190 N. Dla temperatury stabilizacji wynoszącej 170 °C odnotowano znaczny spadek wytrzymałości w kierunku poprzecznym do 213 N.

Analogicznie najwyższe wartości wytrzymałości na zerwanie w kierunku wzdłużnym uzyskano dla temperatur stabilizacji 140 °C – 140 N, 150 °C – 139 N oraz 160 °C – 141 N w porównaniu z siatką niestabilizowaną 110 N. Dla najniższej wybranej temperatury stabilizacji, czyli 130 °C wartość wytrzymałości na zerwanie wyniosła 131 N, natomiast dla najwyższej 170 °C wartość ta stanowiła 132 N.



Rysunek 26 Właściwości mechaniczne: a) krzywe siła-wydłużenie względne, b) wartości siły zrywającej w kierunku poprzecznym uzyskane dla dzianiny do wytwarzania siatek chirurgicznych do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych niestabilizowanej oraz stabilizowanej w wybranych temperaturach.



Rysunek 27 Właściwości mechaniczne: a) krzywe siła-wydłużenie względne, b) wartości siły zrywającej w kierunku wzdłużnym uzyskane dla dzianiny do wytwarzania siatek chirurgicznych do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych niestabilizowanej oraz stabilizowanej w wybranych temperaturach.

#### 4.1.2.4. Podsumowanie

Celem prowadzonej stabilizacji termicznej dzianiny przeznaczonej do wytwarzania siatek chirurgicznych do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych było wyznaczenie temperatury prowadzonego procesu termicznego, przy której implant odznacza się stabilnością kształtu przy zachowaniu wymaganej wytrzymałości mechanicznej.

Wystabilizowane dzianiny poddano ocenie organoleptycznej oraz pomiarom właściwości mechanicznych, a także badaniom mającym na celu określenie zmian w strukturze nadcząsteczkowej i cząsteczkowej polipropylenu pod wpływem prowadzonej obróbki termicznej.

Na podstawie przeprowadzonej oceny organoleptycznej temperatura, przy której siatka zachowywała stabilność kształtu wynosiła 160 °C. W strukturze dzianiny nie były widoczne pofalowania, a podstawa implantu w całości przylegała do podłoża.

Wyniki WAXD potwierdziły, że polipropylen ulegał krystalizacji podczas prowadzonego procesu termicznej stabilizacji. Wraz ze wzrostem temperatury procesu stabilizacji, zanotowano wzrostową tendencję zawartości fazy krystalicznej w polimerze oraz postępujący zanik fazy mezomorficznej. Dla temperatury stabilizacji 160 °C i wyższej mezofaza była niewidoczna w dyfraktogramach WAXD, natomiast zawartość fazy krystalicznej uległa niewielkiemu wzrostowi. Ponadto, dla temperatur stabilizacji powyżej 150 °C przedstawione wyniki świadczą o utworzeniu się śladowej ilości odmiany  $\gamma$  w polipropyle. Wywołana pod wpływem temperatury krystalizacja i zachodzące uporządkowanie strukturalne polipropylenu zawierającego odmiany  $\alpha$  i  $\gamma$  zostały również potwierdzone przez badania DSC.

Przeprowadzona analiza FTIR wskazuje na brak znaczących zmian na poziomie cząsteczkowym w tworzywie polimerowym, w tym degradacji termicznej.

Uzyskane właściwości mechaniczne dla stabilizowanych dzianin były tożsame z zachodzącymi zmianami w strukturze polipropylenu. Dla temperatury procesu 160 °C, w której stabilizowana dzianina zachowuje stabilność kształtu, uzyskana wytrzymałość na zerwanie odznacza się wysokimi wartościami.



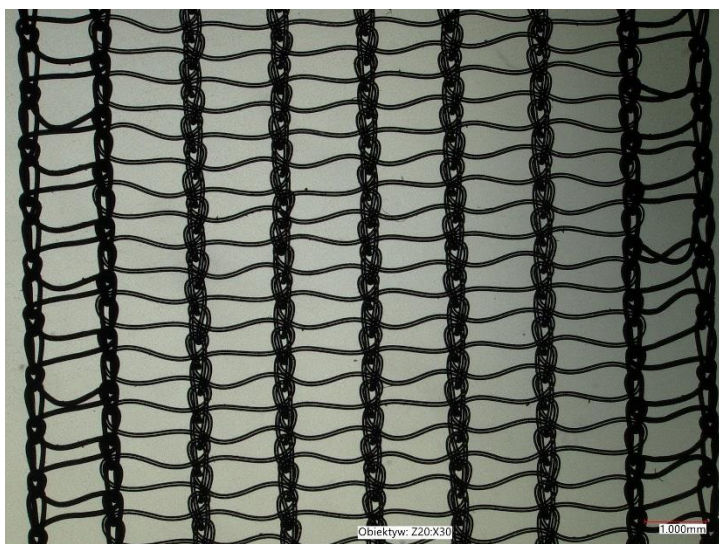
Podsumowując, na podstawie przeprowadzonego eksperymentu temperatura, przy której dzianina zachowuje stabilność kształtu oraz korzystne właściwości mechaniczne wynosi 160 °C.

#### 4.1.3. Taśma urologiczna typu mini sling

##### 4.1.3.1. Charakterystyka stabilizowanego materiału

Taśma urologiczna typu mini sling przeznaczona jest do stosowania podczas zabiegów chirurgicznych leczenia wysiłkowego nietrzymania moczu u kobiet metodą SIMS, zapewniając podwieszenie cewki moczowej w sposób „beznapięciowy”. Zaprojektowany prototyp implantu składa się z taśmy zakończonej obustronnie kotwiczkami służącymi do mocowania implantu w tkance. Działina przeznaczona do wykonania części taśmowej implantu wytworzona została z jednowłókienkowej (monofilamentowej) przędzy polipropylenowej, o grubości włókna 0,08 mm, 46 dtex (producentem surowca jest firma Monosuisse). Surowiec transparentny otrzymywany jest w 100 % z homopolimeru polipropylenowego, natomiast niebieski wykonany jest w 99,5 % z homopolimeru polipropylenowego z dodatkiem 0,5% pigmentu. Tak jak w przypadku poprzedniego implantu siatkowego, również tutaj wykorzystanie niebieskiej przędzy w wyrobie wiąże się z wyposażeniem dzianiny w niebieskie linie orientujące zwiększające widoczność wyrobu gotowego w polu operacyjnym oraz ułatwiające identyfikację kierunku w przypadku konieczności poprawy napięcia.

Parametry technologiczne wytwarzania dzianiny wykorzystywanej do produkcji taśm urologicznych typu mini – sling również stanowią „know – how” firmy Tricomed i nie mogą zostać dokładnie opisane w niniejszej pracy. Splot dzianiny przedstawia Rysunek 28.



Rysunek 28 Splot dzianiny przeznaczonej do produkcji taśm urologicznych typu mini sling.

#### 4.1.3.2. Parametry procesu stabilizacji

Dzianinę przed procesem stabilizacji poddano obróbce oczyszczającej w autoklawie w pojemniku wypełnionym uzdatnioną wodą w temperaturze 121°C przez godzinę., w celu usunięcia drobnoustrojów.

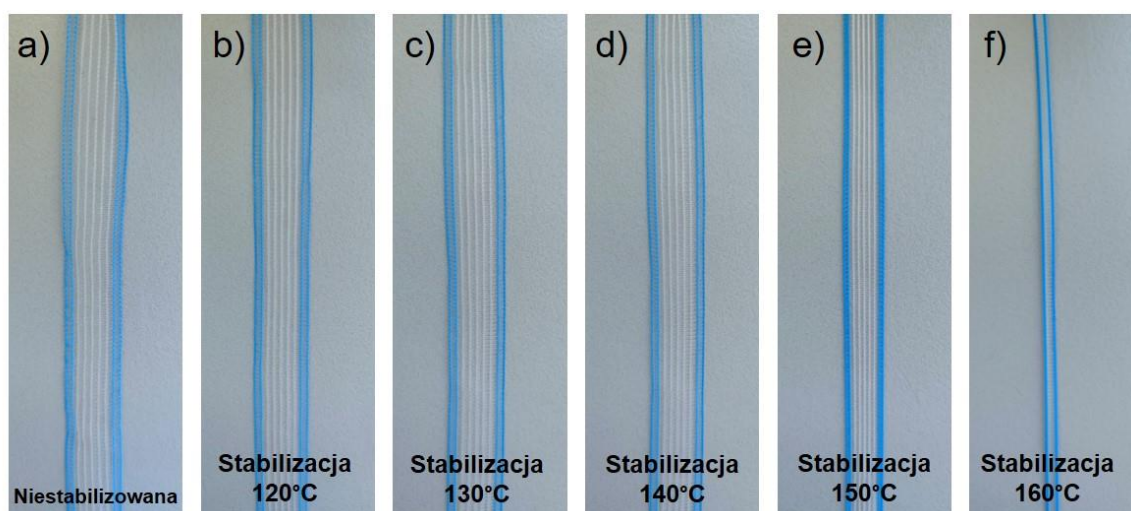
Część dzianinowa wyrobu poddawana jest termicznej stabilizacji w stanie naprężonym w celu uzyskania założonych parametrów fizycznych tj. szerokość taśmy z zakresu 1,0 - 1,2 cm przy zachowaniu odpowiedniej ścisłości oraz stabilność kształtu i mechanicznych dla wyjściowej taśmy. Dobór optymalnej temperatury procesu stabilizacji prowadzono w sposób doświadczalny w zakresie temperatur 120 °C – 160 °C. Czas stabilizacji był stały i wynosił 2 min. Taśmę dzianą o długości 100 cm stabilizowano w wybranych warunkach termicznych rozpiętą na przystosowanej do procesu ramce z naciągami 8 cm w urządzeniu grzewczym firmy BENZ (ERNS-BENZ EBZ TKE 15M800). Naciąg wysokości 8 % miał za zadanie intensyfikację efektu relaksacji naprężeni wewnątrz tworzywa dzianiny, co jest znanym procesem stosowanym w produkcji wyrobów włókienniczych z włókien syntetycznych.

#### 4.1.3.3. Wyniki badań

##### 4.1.3.3.1. Ocena właściwości fizycznych

Taśmy dziane niepoddane procesowi stabilizacji termicznej są podatne na skręcanie się wynikające z naprężeń wewnętrznych struktury. W przypadku badanych taśm typu mini sling prowadzony proces stabilizacji termicznej miał na celu doprowadzenie do otrzymania

taśmy o założonej optymalnej szerokości z zakresu 1,0 – 1,2 cm, utrzymującej zadany kształt przy zachowaniu odpowiedniej wielkości porów. Wielkość porów jest istotna z punktu widzenia aplikacyjności wyrobu umożliwiającego przerost tkanką natywną po wszczepieniu. Na Rysunku 29 przedstawiono zdjęcia taśm poddanych obróbce termicznej w wybranych temperaturach. Wyraźnie widać, że dla temperatury procesu powyżej 140°C wyrób traci swój kształt i ulega skurczowi w kierunku poprzecznym. Natomiast w temperaturach niższych skurcz poprzeczny jest niedostateczny, a wyrób jest podatny na zwijanie się, do stabilizacji w temperaturze 130 °C. Szczegółowe zmiany budowy morfologicznej struktury dzianiny zamieszczono w Tabeli 10, gdzie zaprezentowano wyniki pomiaru szerokości wyrobu zgodnie z normą PN – EN 1773:2000 oraz ścisłości dzianiny na podstawie normy PN – EN 14971:2007.



Rysunek 29 Dzianina do wytwarzania taśm urologicznych typu mini sling stabilizowana w wybranych temperaturach.

Tabela 10 Właściwości fizyczne dzianiny do wytwarzania taśm urologicznych typu mini sling stabilizowanej w wybranych temperaturach.

<b>Temperatura stabilizacji</b>	<b>Szerokość [cm]</b>	<b>Liczba kolumnienek [1/cm]</b>	<b>Liczba rzędów [1/cm]</b>
Niestabilizowana	1,4	5	22
120°C	1,4	6	22
130°C	1,3	6	22
140°C	1,1	7	22
150°C	0,8	13	22
160°C	0,4	30	22

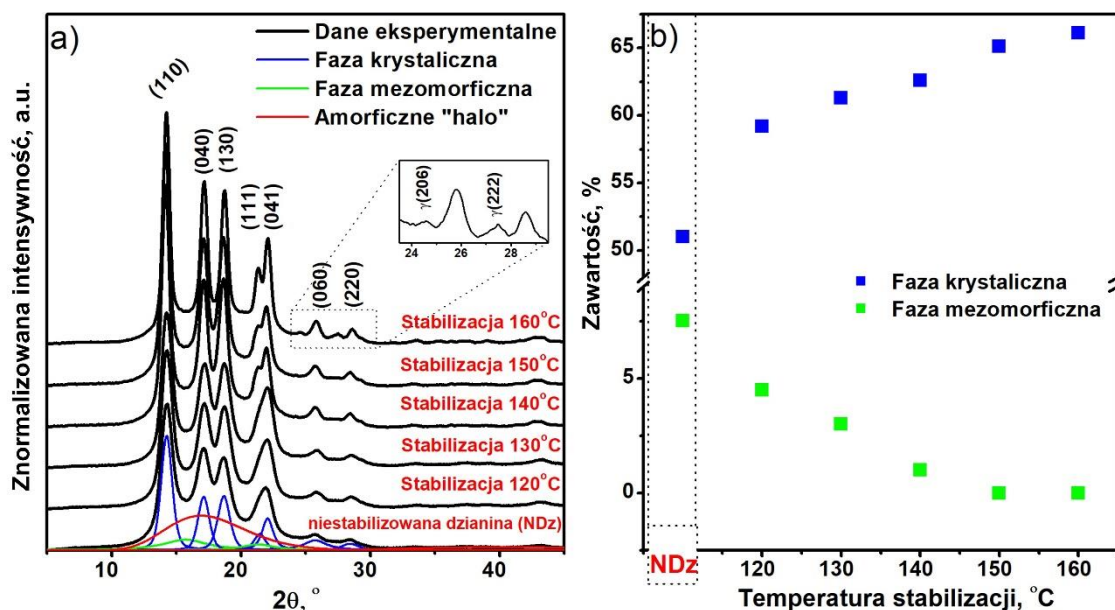
Odnosząc się do założeń projektowych, stabilną strukturę oraz wymaganą szerokość taśmy udało się uzyskać przy temperaturze stabilizacji wynoszącej 140 °C. Otrzymana przy tej temperaturze ścisłość gwarantuje średnią wielkość porów 0,8 mm, co zapewni odpowiednią integrację implantu z tkanką łączną.

#### 4.1.3.3.2. Ocena strukturalna metodą WAXD

Analogicznie jak w przypadku dzianiny przeznaczonej do wytwarzania siatek chirurgicznych do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych, również w przypadku dzianiny do produkcji taśm urologicznych typu mini sling zachodzące zmiany w strukturze materiału pod wpływem temperatury oceniono za pomocą szerokokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej.

Otrzymane wyniki badania WAXD dla dzianiny stabilizowanej w zakresie temperatur 120 °C – 160 °C zestawiono na Rysunku 30. Wszystkie dyfraktogramy odznaczają się widocznymi pikami dyfrakcyjnymi przy  $2\theta = 13.9^\circ$ ,  $16.8^\circ$ ,  $18.4^\circ$ ,  $20.9^\circ$  i  $21.7^\circ$  odpowiadające płaszczyznom (110), (040), (130), (111) i (041) polimorficznej odmiany  $\alpha$  PP [111] [212]. Zmiana kształtu oraz intensywności pików świadczą o wzroście uporządkowania makrocząstek polipropylenu wraz ze wzrostem temperatury stabilizacji. Wśród tych zmian warto zauważyć wyraźne wyodrębnienie się pików przy  $2\theta = 20.9^\circ$  i  $21.7^\circ$  odpowiadających płaszczyznom (111) i (041) dla temperatur 140 °C - 160 °C.

Natomiast dla materiału po obróbce termicznej prowadzonej w temperaturze 170 °C na dyfraktogramie widoczne są piki przy kącie  $2\theta = 24,5$  i  $27,5^\circ$  świadczące o transformacji polikrystalicznej  $\alpha \rightarrow \gamma$  [213].



Rysunek 30 Wyniki WAXD: a) dyfraktogramy uzyskane dla dzianiny przeznaczony do wytwarzania taśm urologicznych typu mini sling dla wybranych temperatur stabilizacji, b) ilościowe analizy strukturalne w funkcji temperatury prowadzonej stabilizacji termicznej.

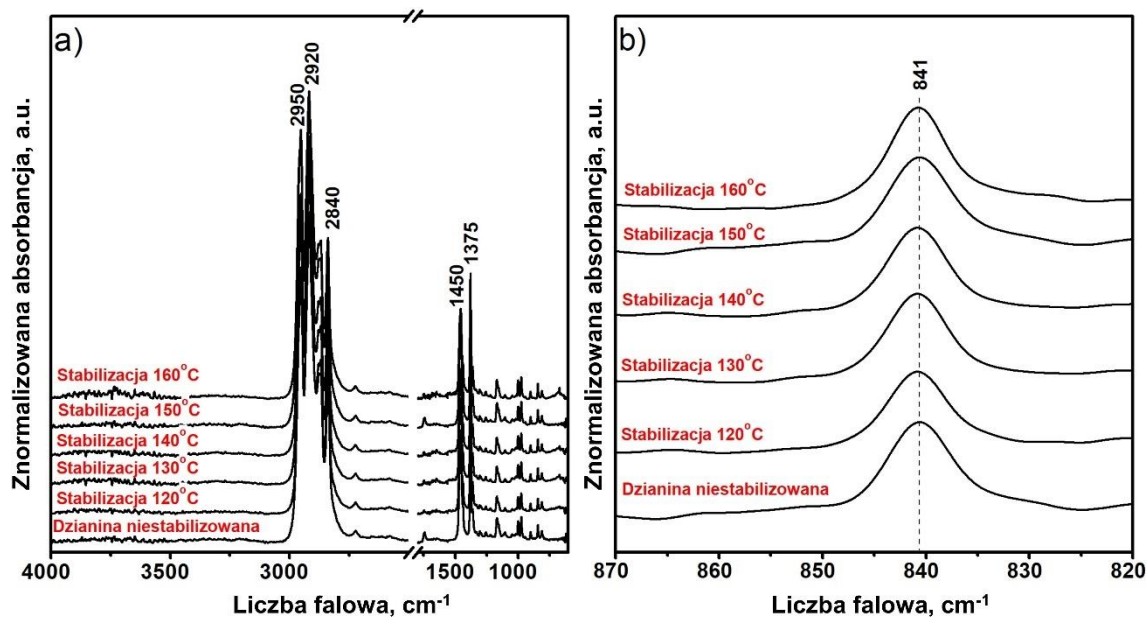
Zawartość fazy krystalicznej oraz mezomorficznej stabilizowanych dzianin przeznaczonych do produkcji taśm urologicznych typu mini sling wyznaczono zgodnie ze wzorem (15), a otrzymane wyniki zestawiono na Rysunku 30b.

Dzianina nie poddana procesowi stabilizacji wykazywała zawartość fazy krystalicznej oraz mezomorficznej odpowiednio na poziomie 51,7 % oraz 7,2 %. Dla temperatury stabilizacji prowadzonej w 120 °C zawartość fazy krystalicznej wzrosła do 59,2 % przy zmniejszeniu procentowego udziału mezofazy do poziomu 4,5 %. Następnie wraz ze wzrostem temperatury prowadzonego procesu zauważalny był ciągły stopniowy wzrost krystalizacji polimeru przy jednoczesnym zanikaniu fazy mezomorficznej. Dla procesów prowadzonych powyżej 140 °C zawartość fazy krystalicznej wzrosła powyżej 65 %, natomiast mezofaza była nieobecna. Zmiany strukturalne, zwłaszcza powyżej temperatury 140 °C mogą wyjaśniać obserwowane zmiany wymiarów i kształtu taśm dzianych, gdzie w wyniku silnej krystalizacji wzrostu uporządkowania materiał uległ deformacji w procesie stabilizacji, biorąc pod uwagę jednoczesny zanik mezofazy.



#### 4.1.3.3.3. Ocena strukturalna metodą FTIR

Analogicznie do wyników dla stabilizowanej dzianiny przeznaczonej do wytwarzania siatek okołostomijnych, tak samo w przypadku dzianiny dla taśm urologicznych nie zaobserwowano istotnych zmian pomiędzy zarejestrowanymi widmami FTIR dla wybranych temperatur stabilizacji (Rysunek 31). Analiza wyników FTIR jest tożsama z tą opisaną w podrozdziale 4.1.2.3.3.



Rysunek 31 Widma FTIR dzianiny do wytwarzania taśm urologicznych typu mini sling przed i po procesie stabilizacji prowadzonego w wybranych temperaturach, zarejestrowane w zakresach długości fali 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  (a) i 870-820  $\text{cm}^{-1}$  (b).

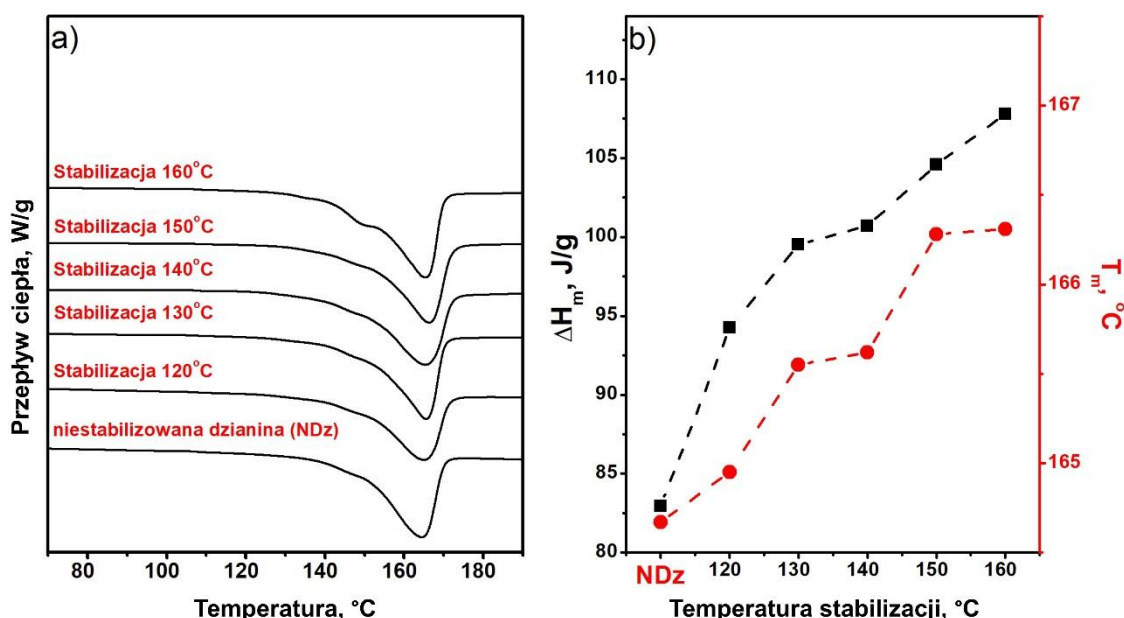
#### 4.1.3.3.4. Ocena właściwości termicznych metodą DSC

Zmiany w strukturze polimeru zachodzące podczas procesu stabilizacji termicznej taśmy mini sling zbadano również przy użyciu techniki DSC. Otrzymane termogramy dla dzianiny przeznaczonej do wytwarzania taśm urologicznych są powiązane z wynikami WAXD i potwierdzają zmiany termiczne w polipropylenie związane z zachodzącą krystalizacją.

Rysunek 32a przedstawia otrzymane termogramy dla dzianiny niestabilizowanej oraz poddanej stabilizacji w zakresie temperatur 120 °C – 160 °C. Analizując zestawione wyniki można stwierdzić, że prowadzony proces stabilizacji termicznej doprowadził do ujednoczenia struktury krystalicznej tworzywa polimerowego wraz ze wzrostem temperatury stabilizacji co obserwujemy w postaci zwężenia piku topnienia. Co więcej, dla

dzianiny stabilizowanej w 160 °C, na termogramie topnienia pojawia się dodatkowy pik endotermiczny dla temperatury około 145 °C, co może świadczyć o zmianach zachodzących w strukturze krystalicznej polipropylenu przedstawionymi podczas analizy WAXD. Czyli tworzenia się odmiany krystalicznej  $\gamma$ .

Na Rysunku 32b przedstawiono zależność wartości entalpii oraz temperatury topnienia od temperatury stabilizacji. Wzrost temperatury oraz entalpii topnienia wraz ze wzrostem temperatury prowadzonego procesu stabilizacji termicznej świadczą o postępującej krystalizacji zachodzącej w tworzywie taśmy dzianej. Wartość temperatury topnienia dla dzianiny niestabilizowanej wynosiła 164,7 °C przy entalpii 82,9 J/g, w porównaniu z dzianiną stabilizowaną w 160 °C, dla której zanotowano wartość maksimum topnienia 166,3 °C przy entalpii 107,8 J/g.



Rysunek 32 Wyniki DSC: a) termogramy zebrane przed i po stabilizacji dzianiny w wybranych temperaturach, b) otrzymane wartości entalpii oraz temperatury topnienia dla próbek przed i po procesie stabilizacji w wybranych temperaturach.

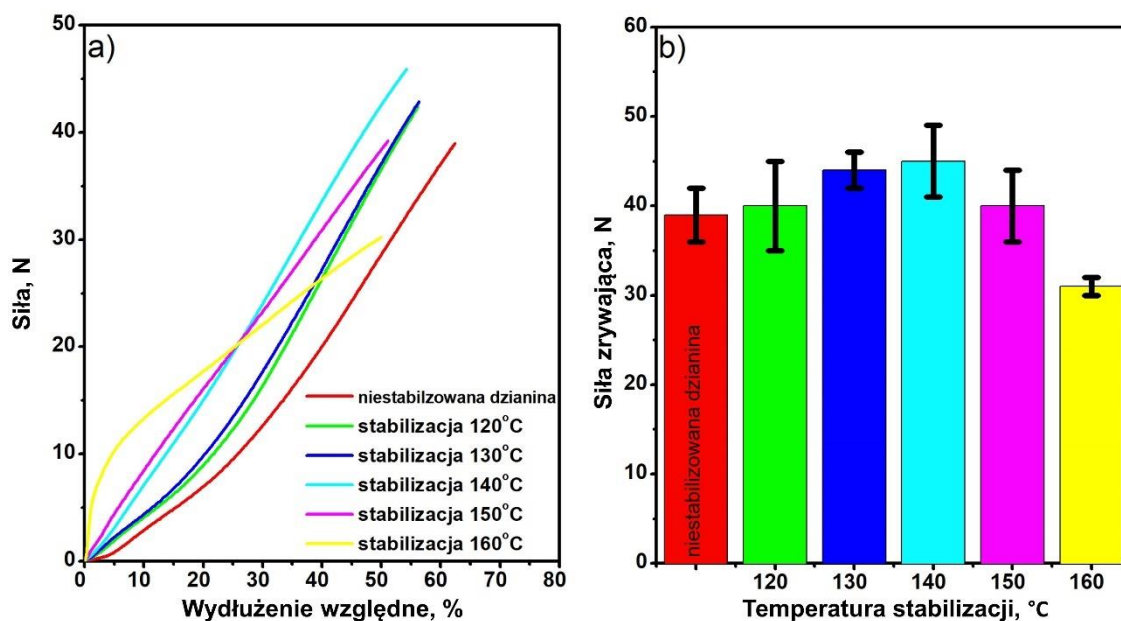
#### 4.1.3.3.5. Ocena właściwości mechanicznych

Ostatnim ocenianym parametrem była wytrzymałość mechaniczna taśm poddanych stabilizacji. Jest to jeden z kluczowych parametrów, aby implant mógł spełnić swoją funkcję, czyli zapewnić wsparcie cewki moczowej, niezbędne do zapobiegnięcia wycieku moczu. Badania przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej Instron 5511 (Instron, USA) na podstawie normy PN – EN ISO 13934 – 1:2013.

Rysunek 33a przedstawia przykładowe krzywe siła – wydłużenie względne uzyskane dla taśmy niestabilizowanej oraz dla taśm stabilizowanych w zakresie temperatur 120 – 160 °C. Średnia wartość wydłużenia względnego przy zerwaniu dla taśmy niepoddanej modyfikacji wynosiła 62 %. Dla próbek stabilizowanych w temperaturach 120 °C – 130 °C wartość wydłużenia względnego wynosiła 56 %. Wraz ze wzrostem temperatury stabilizacji wydłużenie malało wynosząc 54 % przy 140 °C oraz 51 % dla temperatury 150 °C. Najmniejszą wartość wydłużenia względnego przy zerwaniu zanotowano przy najwyższej temperaturze stabilizacji (170 °C) – 30%. Warto zwrócić uwagę, że wartości znacznie odbiegają od wyników prezentowanych w podrozdziale 4.1.2.3.5. Różnice te wynikają z prowadzenie procesu stabilizacji. Siatki przeznaczone do zaopatrywania przepuklin okołostomijnych były stabilizowane w specjalnej formie pod naprężeniem, nie mniej naprężenie to nie było tak znaczące jak w przypadku taśmy urologicznej, gdzie naciąg wynosił 8 % długości początkowej. Różnice te również odnotowano w badaniach strukturalnych WAXD m in. w wartościach stopnia krystaliczności.

Wyniki wytrzymałości na zerwanie poszczególnych taśm zestawiono na Rysunku 33b. W przypadku procesu stabilizacji prowadzonego w temperaturach 120 °C – 140 °C zauważono wzrost wartości wytrzymałości na zerwanie odpowiednio do wartości 40 N, 44 N i 45 N w porównaniu z dzianiną niestabilizowaną (39 N). Najniższą wartością siły zrywającej odznacza się próbka stabilizowana w temperaturze 160 °C, której wartość wynosi 30 N.





Rysunek 33 Właściwości mechaniczne: a) krzywe siła-wydłużenie względne, b) wartości siły zrywającej uzyskane dla dzianiny do wytwarzania taśm urologicznych typu mini sling niestabilizowanej oraz stabilizowanej w wybranych temperaturach.

#### 4.1.3.4. Podsumowanie

Stabilizacja termiczna dzianiny wykorzystywanej do produkcji taśm urologicznych typu mini sling miała doprowadzić do uzyskania wyrobu o wymaganych właściwościach fizycznych oraz mechanicznych.

Na podstawie przeprowadzonej oceny organoleptycznej oraz właściwości fizycznych wymagana szerokość taśmy przy zachowaniu odpowiedniej wielkości porów oraz stabilności kształtu została uzyskana przy stabilizacji prowadzonej w temperaturze 140 °C.

Na podstawie przeprowadzonej analizy WAXD można stwierdzić, że wraz ze wzrostem temperatury stabilizacji następuje wzrost uporządkowania makrocząstek polipropylenu oraz zawartości fazy krystalicznej. Zmiany w morfologii powierzchni stabilizowanych taśm, zwłaszcza powyżej temperatury 140 °C, gdzie widoczna była silna deformacja materiału, mogą wynikać z silnej krystalizacji, wzrostu uporządkowania oraz zaniku mezofazy w strukturze polipropylenu. Ponadto, dla temperatury procesu termicznego prowadzonego w 170 °C zaobserwowano zachodzącą transformację polikrystaliczną odmiany  $\alpha \rightarrow \gamma$ .

Analogicznie jak w przypadku dzianiny przeznaczonej do wytwarzania siatek okołostomijnych, tak również dla stabilizowanych taśm analiza FTIR nie wykazała

znaczących zmian na poziomie cząsteczkowym w tworzywie polimerowym, w tym degradacji termicznej.

Uzyskane właściwości mechaniczne stabilizowanych taśm polipropylenowych były wynikiem zmian strukturalnych w polipropylenie jakie zaobserwowano w badaniach metodami: WAXD, FTIR i DSC. Wraz ze wzrostem temperatury przetwarzania powyżej 140 °C, zaobserwowano spadek wytrzymałości właściwej, co było związane z zanikiem fazy mezomorficznej i dodatkowym uporządkowaniem strukturalnym formy  $\gamma$ .

Na podstawie otrzymanych wyników optymalną temperaturę stabilizacji, w celu uzyskania taśm urologicznych odznaczających się wymaganymi właściwościami stanowi 140 °C.

## 4.2. Funkcjonalizacja powierzchni implantów polipropylenowych metodą ALD z wykorzystaniem $\text{TiO}_2$

### 4.2.1. Wprowadzenie

Celem prowadzonych prac było wyznaczenie parametrów procesu osadzania  $\text{TiO}_2$  metodą ALD na polipropylenowych dzianych implantach, które przyczynią się do otrzymania jednorodnej i konformalnej warstwy wolnej od defektów typu „pinhole” bez znaczącego pogorszenia właściwości mechanicznych polipropylenu. Ponadto, bazując na właściwościach  $\text{TiO}_2$  otrzymana warstwa powinna wykazywać właściwości hydrofilowe oraz lepszą biokompatybilność w porównaniu z niemodyfikowanym implantem PP.

Optymalizację procesu ALD podzielono na następujące eksperymenty:

1. Ocenę wpływu warunków termicznych procesu ALD na strukturę polipropylenu i osadzoną warstwę  $\text{TiO}_2$ .
2. Analizę wzrostu warstw  $\text{TiO}_2$  w zależności od ilości cykli przy stałej temperaturze procesu ALD.

### 4.2.2. Modyfikowany materiał

Optymalizacja parametrów procesu ALD była prowadzona z użyciem wzorcowego elementu jakim był monofilament polipropylenowy o średnicy 0,08 mm i masie liniowej 46 dtex (Typ: ZS215, Monosuisse AG, Szwajcaria) wytworzony z homopolimeru polipropylenowego. Ten typ monofilamentu polipropylenowego został wykorzystany do wytworzenia dzianiny wchodzącej w skład implantu taśmy urologicznej typu mini sling. Wybór wzorcowego elementu do prac związanych z doborem kluczowych parametrów ALD wiązał się z minimalizacją wpływu struktury geometrycznej podłoża na właściwości nanoszonych warstw.

### 4.2.3. Parametry procesu ALD

Do osadzania warstw  $\text{TiO}_2$  wykorzystano urządzenie Thermal Atomic Layer Deposition System R-200 Standard firmy Picosun (Kuopio, Finlandia). Jako prekursor będący donorem tytanu zastosowano  $\text{TiCl}_4$  (Aldrich), natomiast jako źródło tlenu w procesie posłużyła woda destylowana ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Podczas procesu uzyskanie warstwy  $\text{TiO}_2$  było możliwe poprzez zachodzącą reakcję podwójnej wymiany zgodnie z poniższym wzorem:



Gazem nośnym prekursorów był azot (N<sub>2</sub>) o wysokiej czystości (Linde Gas AS; czystość 99,999%). Służył on także do przepłukiwania komory po każdym cyklu. Czas stabilizacji termicznej przed rozpoczęciem procesu został określony na podstawie wcześniejszych, niepublikowanych eksperymentów prowadzonych w IMTiKP PŁ<sup>5</sup> i wynosił 120 min. Stałe parametry procesu ALD dla obu eksperymentów zestawiono w Tabeli 11.

*Tabela 11 Stałe parametry procesu ALD.*

<b>TiCl<sub>4</sub></b>	Czas pulsu	100 ms
	Czas oczyszczania	10 s
	Przepływ N <sub>2</sub>	120 sccm
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Czas pulsu	100 ms
	Czas oczyszczania	14 s
	Przepływ N <sub>2</sub>	150 sccm
<b>Ciśnienie panujące w komorze wzrostu</b>	9 hPa	

<sup>5</sup> IMTiKP PŁ – Instytut Materiałoznawstwa Tekstyliów i Kompozytów Polimerowych Politechniki Łódzkiej

#### 4.2.4. Ocena wpływu warunków termicznych procesu ALD na strukturę polipropylenu i osadzoną warstwę $\text{TiO}_2$

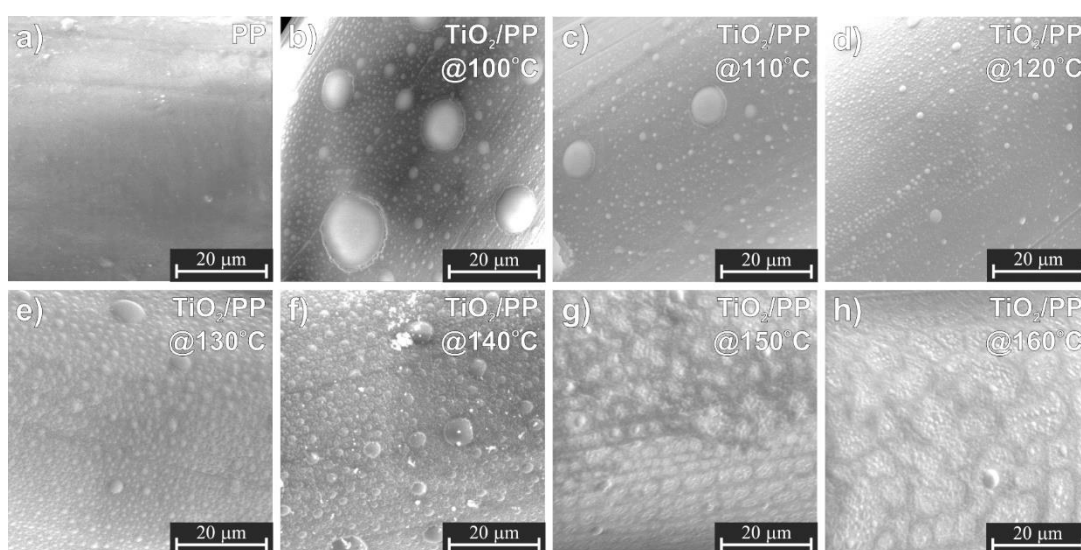
##### 4.2.4.1. Wprowadzenie

Z przeprowadzonego przeglądu literatury wynika, że kluczowym parametrem procesu ALD jest temperatura w jakiej jest on prowadzony. W celu zapewnienia nasyczonego wzrostu warstw parametr ten musi mieścić się w danym zakresie (tzw. „oknie temperaturowym ALD”) zależnym od procesu. Wykonany pierwszy eksperyment miał na celu określenie optymalnej temperatury do naniesienia warstwy  $\text{TiO}_2$  na podłoże polimerowe, nie prowadząc do jego degradacji. Podczas badań oceniano wpływ temperatury na strukturę polipropylenu oraz jakość wytworzonych warstw  $\text{TiO}_2$ . Proces osadzania warstw prowadzono w zakresie temperatur  $100\text{ }^\circ\text{C} - 160\text{ }^\circ\text{C}$ . W przypadku tego eksperymentu liczba cykli była stała i wynosiła 200.

##### 4.2.4.2. Wyniki badań

###### 4.2.4.2.1. Ocena budowy morfologicznej i elementarnego składu chemicznego powierzchni metodą SEM-EDS

Badanie SEM posłużyło do oceny warstw  $\text{TiO}_2$  osadzonych na monofilamencie PP, ze szczególnym uwzględnieniem zmian morfologicznych. Rysunek 34 przedstawia powierzchnie materiału niepoddanego modyfikacji oraz zarejestrowane po osadzeniu warstw  $\text{TiO}_2$  w różnych temperaturach. Zdjęcia wykonano w powiększeniu  $\times 5000$ .



Rysunek 34 Zdjęcia SEM powierzchni monofilamentu PP po procesie ALD  $\text{TiO}_2$  prowadzonego w wybranych temperaturach.

Otrzymane zdjęcia SEM pozwalają sformułować wniosek, że ditlenek tytanu został osadzony na powierzchni PP w postaci niejednorodnej warstwy sferoidalnych cząstek, co sugeruje amorficzną strukturę  $\text{TiO}_2$ . W teorii technika ALD przewiduje osadzanie ciągłych warstw, ale w praktyce w przypadku podłoży polimerowych na początku powstają lokalne nukleacje, przekształcające się w aglomeraty, następnie ziarna, finalnie powodując utworzenie się ciągłej warstwy [215].

W innych badaniach dostępnych w literaturze opisujących wzrost powłoki  $\text{TiO}_2$  [216], podobnie jak w przedstawionym eksperymencie, przy założonych 200 cyklach w zakresie temperatur 100-160 °C prowadzonego procesu nie udało się wytworzyć typowej dla techniki ALD ciągłej warstwy na podłożu polimerowym.

Analiza otrzymanych obrazów SEM, pozwala zauważyć różnice pomiędzy próbkami i wskazuje na wpływ temperatury procesu na morfologię powierzchni. Niemodyfikowana powierzchnia monofilamentu PP była gładka z lokalnymi defektami, natomiast wraz ze wzrostem temperatury prowadzonego procesu utworzone sferoidalne cząstki stawały się jednorodne co do wielkości. Dla temperatur procesu do 110 °C (Rysunek 34b i 34c), struktury  $\text{TiO}_2$  tworzyły zarówno obiekty o rozmiarach mikrometrowych jak również skupiska cząstek o średnicy przekraczającej 50  $\mu\text{m}$ . Natomiast w przypadku wyższych temperatur procesu powyżej 140 °C (Rysunek 34g i 34h) mikrometrowej wielkości sferolity ulegały agregacji tworząc wyspy, które mogą być podstawą utworzenia ciągłej warstwy. Ponadto, analizowana powierzchnia włókna może zawierać również artefakty będące efektem degradacji termicznej. Wraz ze wzrostem temperatury prowadzonego procesu może mieć miejsce zjawisko dyfuzji deponowanego  $\text{TiO}_2$  do objętości polipropylenowego monofilamentu, co również może przekładać się na obserwowane zmiany w budowie morfologicznej powierzchni.

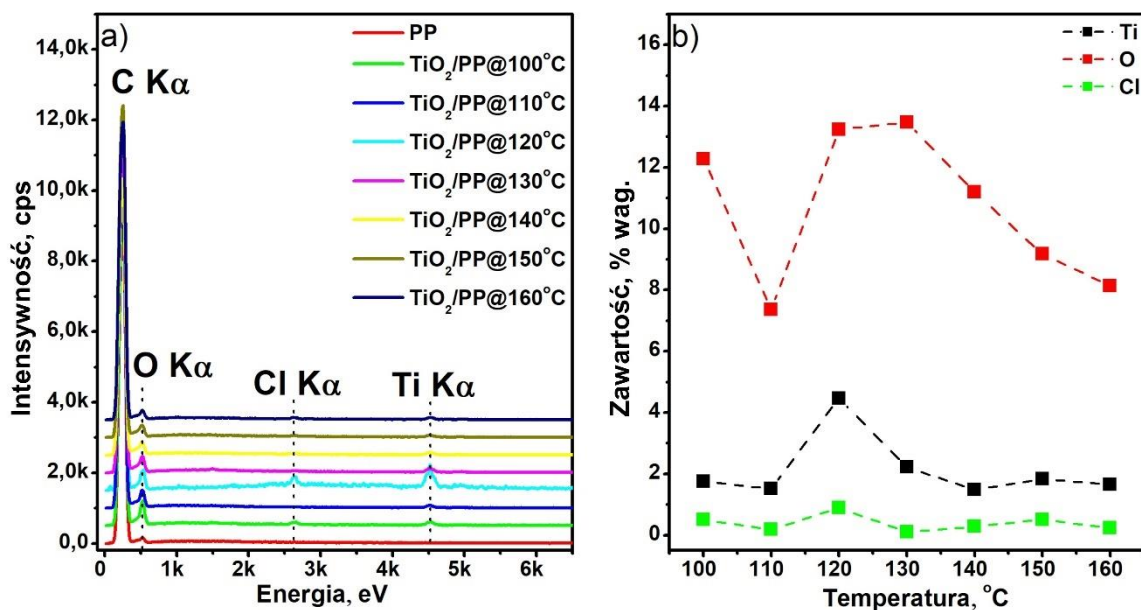
Do określenia elementarnego składu chemicznego naniesionych warstw  $\text{TiO}_2$  wykorzystano spektroskopię rentgenowską z dyspersją energii. Na Rysunku 35a przedstawiono widma promieniowania rentgenowskiego zarejestrowane dla monofilamentów PP przed i po osadzeniu warstw  $\text{TiO}_2$  w wybranych temperaturach procesu. Widma zostały zebrane z obszarów podobnych do tych przedstawionych na Rysunku 34.

Widmo EDS dla niemodyfikowanego PP zawierało tylko jeden intensywny pik odpowiadający linii  $\text{C K}\alpha$  o energii około 283,8 eV [217]. W przypadku modyfikowanego

monofilamentu polipropylenowego uzyskane widma rentgenowskie zawierają także dodatkowe linie promieniowania charakterystycznego, takie jak O K $\alpha$ , Cl K $\alpha$  i Ti K $\alpha$ , o energiach odpowiednio około 532,0 eV, 2422,4 eV i 4966,4 eV [36]. Obecność Ti i O wskazuje na osadzoną warstwę TiO<sub>2</sub>, natomiast chlor może być pozostałością nieprzereagowanego prekursora TiCl<sub>4</sub>, który posłużył jako donator tytanu podczas procesu lub także produktu ubocznego reakcji - HCl. Z analizy danych literaturowych wynika, że pozostałości chloru są obecne w procesach ALD z użyciem TiCl<sub>4</sub> jako prekursora [218], a także w przypadku metody CVD [219], co jest związane z mechanizmem obu procesów.

Na Rysunku 35b przedstawiono wyniki analiz ilościowych wykonanych z zastosowaniem procedury ZAF. Największy procent wagowy tytanu, 4,5 % wag. (1,3 % at) zaobserwowano po osadzeniu w 120 °C, w przypadku pozostałych temperatur wynosił on około 2 % wag. (0,6 % at). Najmniejszą zawartość zanieczyszczeń pochodzących z prekursora TiCl<sub>4</sub> udało się osiągnąć dla temperatury 130 °C - intensywność pików Cl K $\alpha$  była na poziomie tła (równa 0 % wag.), przy zawartości tytanu nieco powyżej 2 % wag., oraz tlenu na poziomie 13,2 % wag. (11,1 % at). Otrzymane wyniki pozwoliły na sformułowanie wniosku, że zawartość pierwiastków osadzonej warstwy zależy od warunków termicznych prowadzonego procesu. Na podstawie analizy EDS oraz mikroskopii SEM optymalna temperatura prowadzenia procesu to 120 °C.

Obecność chloru na powierzchni modyfikowanych próbek stwarza ryzyko trudności aplikacyjnych dla materiałów implantacyjnych, zgodnie z jego toksycznymi właściwościami. Cel zaradczy stanowiło zaplanowanie drugiego eksperymentu bazującego na analizie wzrostu warstw TiO<sub>2</sub> w zależności od ilości cykli, co powinno zainicjować nasycony wzrost warstw.

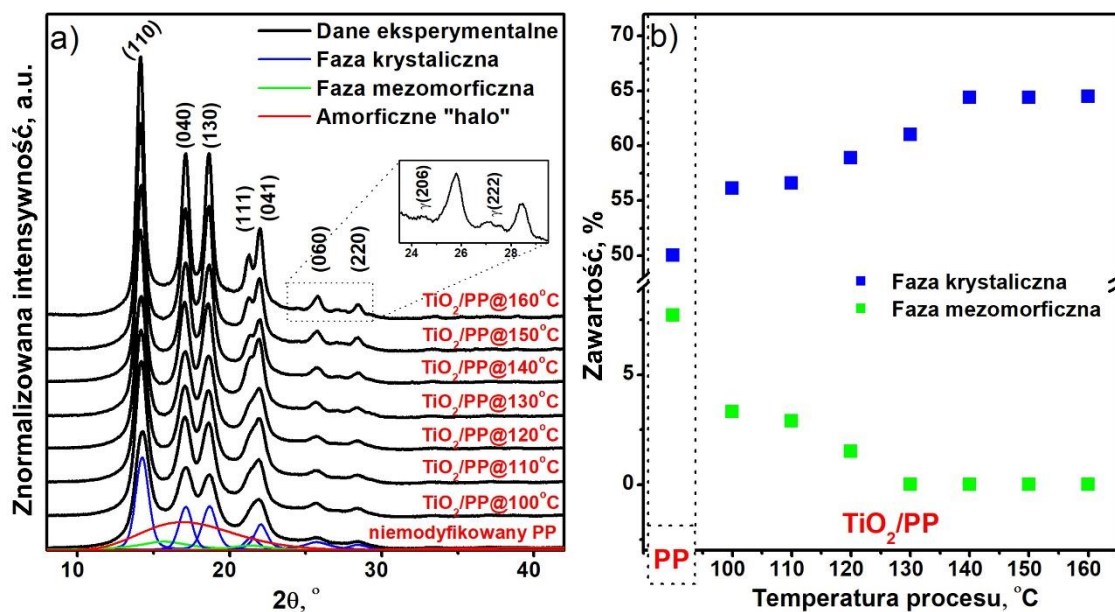


Rysunek 35 Wyniki EDS: a) widma charakterystyczne uzyskane dla monofilamentów PP przed i po osadzeniu  $\text{TiO}_2$ , b) analiza ilościowa w funkcji temperatury prowadzonego procesu ALD.

#### 4.2.4.2.2. Ocena zmian strukturalnych metodą WAXD

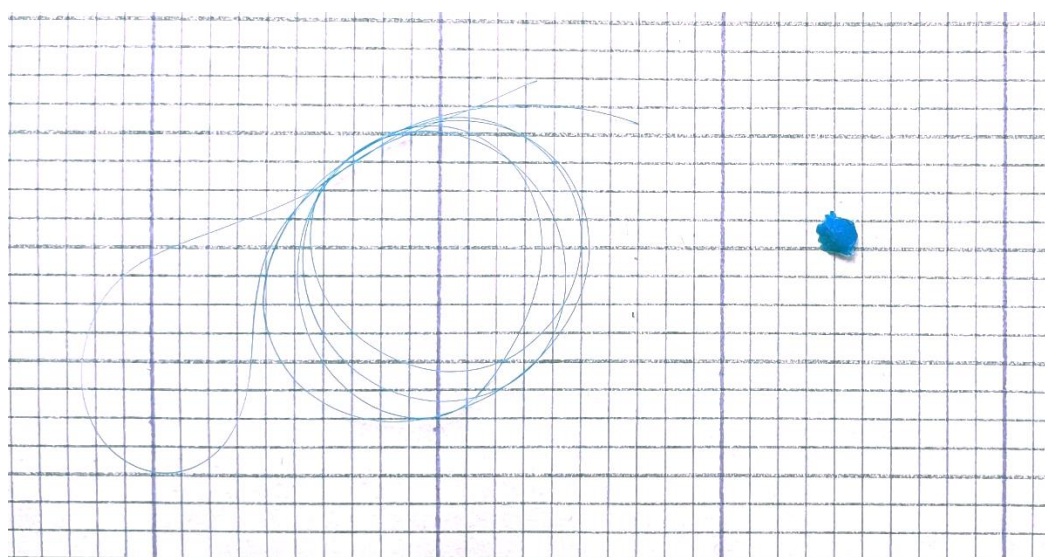
Za pomocą szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej zbadano zmiany struktury nadcząsteczkowej zachodzące w PP po nanoszeniu warstw techniką ALD w funkcji temperatury procesu. Dyfraktogramy rentgenowskie uzyskane dla monofilamentów PP przed i po osadzeniu  $\text{TiO}_2$  przedstawiono na Rysunku 36. Dla wszystkich dyfraktogramów widoczne były piki dyfrakcyjne przy  $2\theta = 13.9^\circ$ ,  $16.8^\circ$ ,  $18.4^\circ$ ,  $20.9^\circ$  i  $21.7^\circ$  odpowiadające płaszczyznom (110), (040), (130), (111) i (041) polimorficznej odmiany  $\alpha$  PP [111] [212]. Dodatkowo zaobserwowano piki dla odmiany  $\alpha$  PP przy  $2\theta = 25.4^\circ$  i  $28.4^\circ$  dla płaszczyzn (060) i (220) [220]. Kształt uzyskanych dyfraktogramów zmieniał się wraz ze wzrostem temperatury prowadzonego procesu ALD. Intensywności pików wzrosły, a szerokości w połowie maksimum zmalały, co potwierdziło, że warunki termiczne podczas nanoszenia warstw  $\text{TiO}_2$  sprzyjały wzrostowi uprządkowania się makrocząsteczek PP. W trakcie badań odnotowano także, że termiczna krystalizacja doprowadziła do nadcząsteczkowych zmian strukturalnych i utworzyła niewielką ilość krystalicznej odmiany  $\gamma$ , które zaobserwowano jako dodatkowe piki dyfrakcyjne przy kątach  $2\theta$   $24.5^\circ$  oraz  $27.5^\circ$  [213]. Dodatkowo, analizując otrzymane wyniki WAXD, nie stwierdzono obecności pików  $\text{TiO}_2$  charakterystycznych dla fazy krystalicznej anatazu. Na tej podstawie można przyjąć, że powstałe na powierzchni modyfikowanego polipropylenowego monofilamentu sferulityczne cząstki  $\text{TiO}_2$  widoczne na zdjęciach SEM mają charakter amorficzny.



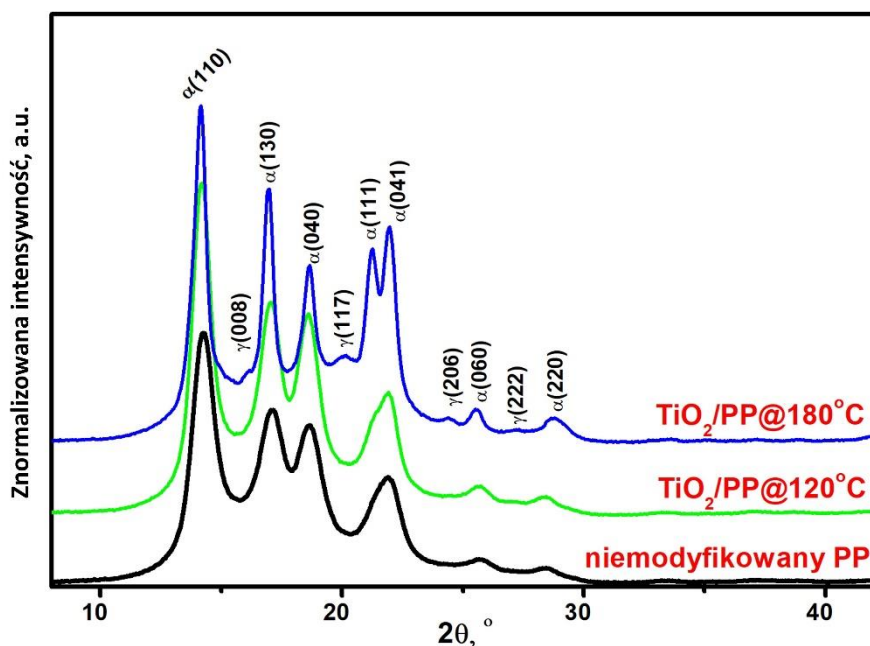


Rysunek 36 Wyniki WAXD: a) dyfraktogramy uzyskane dla monofilamentów PP przed i po osadzeniu  $\text{TiO}_2$ , b) ilościowe analizy strukturalne w funkcji temperatury prowadzonego procesu ALD.

W celu potwierdzenia obecności odmiany  $\alpha$  i  $\gamma$  w modyfikowanym materiale, dodatkowo przeprowadzono proces osadzania warstwy  $\text{TiO}_2$  w temperaturze  $180^\circ\text{C}$ . W wyniku prowadzonego procesu materiał uległ drastycznej fizycznej transformacji (Rysunek 37), ale badania WAXD potwierdziły powstanie odmiany  $\gamma$  polipropylenu (Rysunek 38).



Rysunek 37 Monofilament polipropylenowy po modyfikacji prowadzonej w temperaturze  $120^\circ\text{C}$  (lewa strona) i  $180^\circ\text{C}$  (prawa strona).



Rysunek 38 Wyniki WAXD dla niemodyfikowanego PP oraz po procesie ALD prowadzonym w temperaturze 120°C i 180°C.

Przeprowadzono także ocenę zawartości fazy krystalicznej i mezomorficznej w strukturze polimeru wykorzystując do tego metodę opracowaną przez A. Hindeleh i D. Johnsona [188]. Zawartość fazy krystalicznej oraz mezomorficznej modyfikowanych materiałów wyznaczono na podstawie wzoru (15).

Na Rysunku 36b przedstawiono zawartość poszczególnych faz w strukturze modyfikowanego PP w funkcji temperatury prowadzonego procesu ALD. Monofilament polipropylenowy nie poddany modyfikacji wykazywały stopień krystaliczności na poziomie 50% i zawartość fazy mezomorficznej około 8 %. Zgodnie z oczekiwaniami, podczas procesu termicznego ALD polipropylen ulegał krystalizacji. Dla procesu prowadzonego w 100 °C zaobserwowano wzrost stopnia krystaliczności do 57 %, przy zmniejszeniu zawartości fazy mezomorficznej do 3,5 %. W przypadku nanoszenia warstw TiO<sub>2</sub> w temperaturze 140 °C krystaliczność materiału wzrosła do 65 %, natomiast mezofaza uległa całkowitemu zanikowi. W wyższych temperaturach krystaliczność nie uległa zmianie, faza mezomorficzna była nieobecna, a dalsze przemiany zachodziły w postaci transformacji polikrystalicznej  $\alpha \rightarrow \gamma$

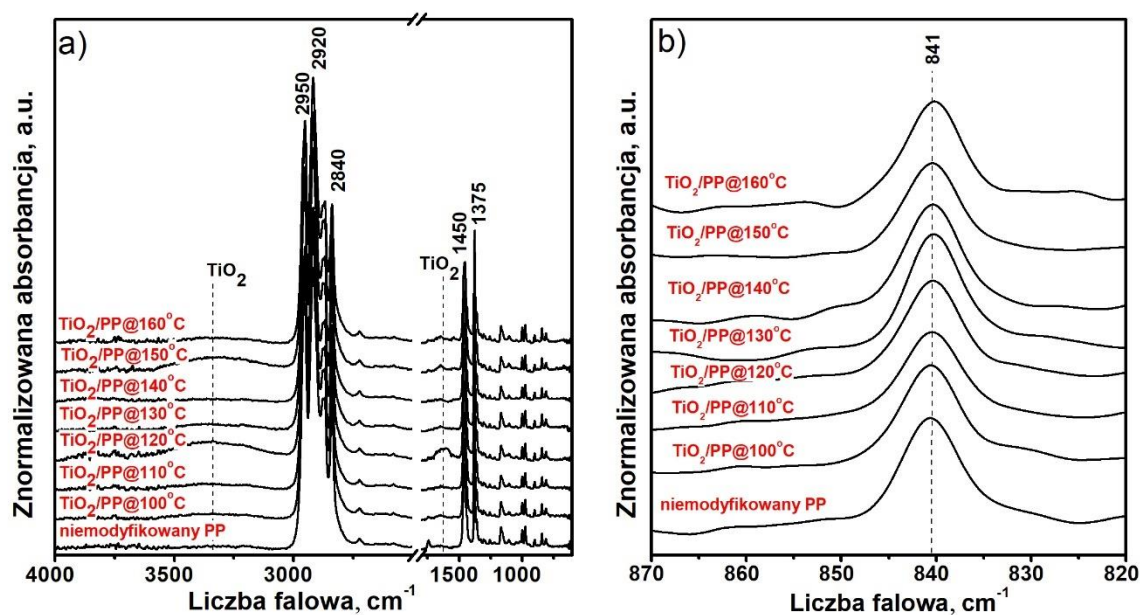
#### 4.2.4.2.3. Ocena zmian strukturalnych metodą FTIR

Do określenia zmian strukturalnych zachodzących w PP podczas procesów ALD posłużyła także spektroskopia FTIR. Na Rysunku 39 zestawiono widma FTIR uzyskane

dla badanych materiałów. W przypadku wszystkich widm najintensywniejsze pasma odpowiadające za drgania rozciągające C-H były widoczne przy tych samych liczbach falowych ( $\sim 2950\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 2840\text{ cm}^{-1}$ ). Różnice w kształtach pasm i względnych intensywnościach pomiędzy uzyskanymi widmami były nieznaczne. Dodatkowo, wyraźnie widoczne były również piki odpowiadające za drgania zginające C-H przy liczbie falowej ok.  $1460\text{ cm}^{-1}$  i  $1380\text{ cm}^{-1}$ , również bez istotnych zmian kształtu i intensywności wynikających z procesu osadzania warstw  $\text{TiO}_2$ .

Różnice w widmach FTIR pomiędzy próbkami dotyczyły zwiększonych intensywności dla pików absorpcyjnych przy liczbie falowej ok.  $3360\text{ cm}^{-1}$  i  $1615\text{ cm}^{-1}$ , które zgodnie z obecnym stanem wiedzy świadczą o depozycji  $\text{TiO}_2$  i ponadto mogą sugerować zmianę właściwości powierzchni PP z hydrofobowej na hydrofilową [221] [222]. Zaobserwowane zmiany w widmach FTIR są tożsame z przeprowadzoną analizą EDS, która potwierdziła wysoką zawartość  $\text{TiO}_2$  w procesie ALD prowadzonym w temperaturze  $120\text{ }^\circ\text{C}$ .

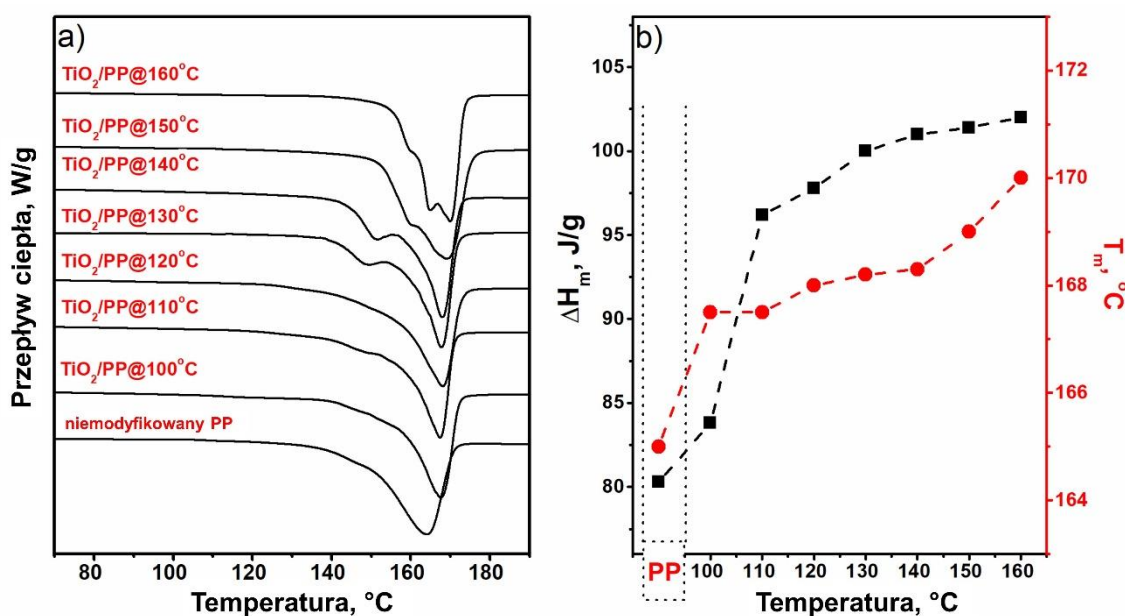
Dodatkowo, za pomocą spektroskopii FTIR przeanalizowano nadcząsteczkowe uporządkowanie PP oraz ewentualne konformacje łańcuchów polimerowych. Na Rysunku 39b widoczny jest pik przy liczbie falowej  $841\text{ cm}^{-1}$ , którego położenie i kształt wskazują na obecność odmiany  $\alpha$  polipropylenu, co również potwierdziło się w wynikach WAXD. Natomiast, brak dodatkowych pasm absorpcyjnych w zakresie  $870 - 820\text{ cm}^{-1}$  świadczy o braku zmian konformacji łańcucha izotaktycznego PP. [214].



Rysunek 39 Widma FTIR PP przed i po osadzeniu  $\text{TiO}_2$  w wybranych temperaturach prowadzonego procesu ALD, zarejestrowane w zakresach długości fali  $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  (a) i  $870\text{-}820\text{ cm}^{-1}$  (b).

#### 4.2.4.2.4. Ocena właściwości termicznych metodą DSC

Kolejna część badań obejmowała analizę wpływu prowadzonego procesu ALD w wybranych temperaturach na właściwości termiczne polimeru, którą przeprowadzono za pomocą techniki DSC. Na Rysunku 40a przedstawiono termogramy DSC wykonane dla monofilamentów PP przed i po osadzeniu  $\text{TiO}_2$ .



Rysunek 40 Wyniki DSC: a) termogramy zebrane przed i po osadzeniu  $\text{TiO}_2$  w wybranych temperaturach prowadzonego procesu ALD, b) otrzymane wartości entalpi oraz temperatury topnienia dla próbek przed i po osadzeniu  $\text{TiO}_2$  w wybranych temperaturach prowadzonego procesu ALD.

Prowadzone procesy ALD wyraźnie wpłynęły na zmianę właściwości termicznych polimeru, co zaobserwowano głównie jako wzrost temperatury topnienia (Rysunek 40b). Ponadto, dla monofilamentów PP modyfikowanych w temperaturze powyżej 120 °C, termogram topnienia wykazał dodatkowy pik endotermiczny pojawiający się dla temperatury około 145 °C, który stał się bardziej widoczny w wyższych temperaturach dla próbek modyfikowanych powyżej 140 °C. Otrzymany termogram dla próbki poddanej nanoszeniu warstwy w 160°C zawierał trzy piki endotermiczne wokół temperatury topnienia. Uzyskane wyniki badań DSC wykazały, że w procesie ALD nanoszenia  $\text{TiO}_2$  na monofilament polipropylenowy w polimerze doszło do zmian w strukturze krystalicznej, które były zgodne z wynikami analizy WAXD potwierdzającej współistnienie odmiany  $\alpha$  i  $\gamma$ . Na Rysunku 40b widać, że entalpia topnienia zmieniała się w funkcji temperatury prowadzonego procesu ALD. Początkowo niemodyfikowany

monofilament PP były materiałem semikrystalicznym, który krystalizował podczas termicznych procesów nanoszenia warstwy TiO<sub>2</sub>, co było wyraźnie widoczne w wynikach DSC pokazujących wzrost entalpii topnienia. Otrzymane wyniki potwierdziły zachodzące zjawisko krystalizacji materiału polipropylenowego tożsame z analizą WAXD.

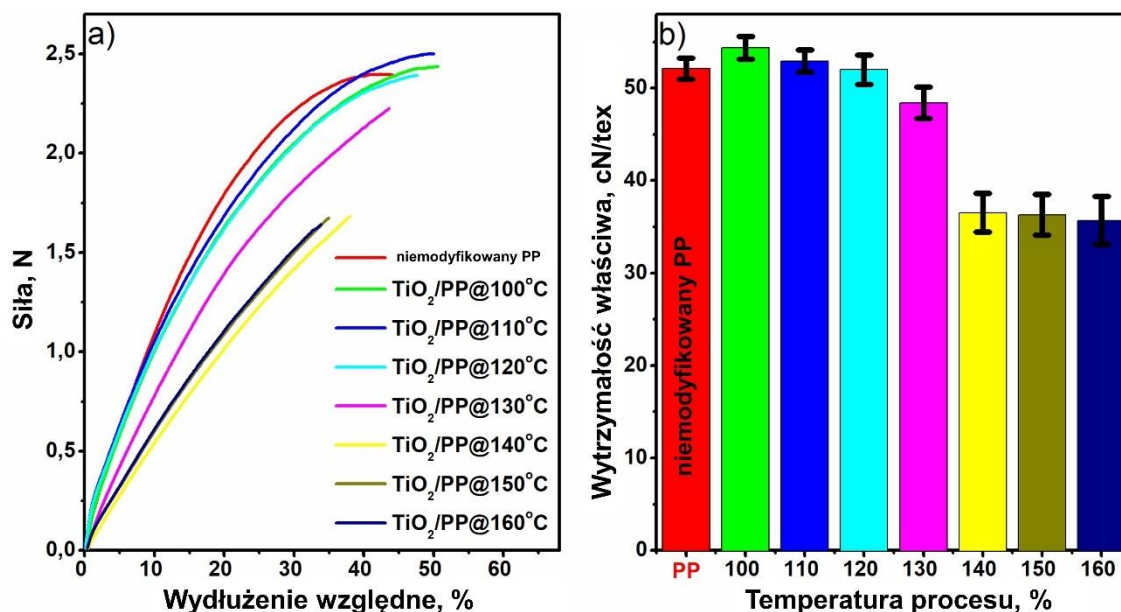
#### 4.2.4.2.5. Ocena właściwości mechanicznych.

Ostatnim etapem niniejszego eksperymentu była ocena wpływu temperatury prowadzonego procesu na właściwości mechaniczne modyfikowanego monofilamentu PP. Utrzymanie wysokich wartości wytrzymałości materiału jest kluczowe z punktu widzenia jego przyszłego zastosowania w obszarze implantów siatkowych modyfikowanych TiO<sub>2</sub>.

Do oceny parametrów mechanicznych monofilamentów PP przed i po osadzeniu TiO<sub>2</sub>, posłużyła maszyna wytrzymałościowa Instron 5511 (Instron, USA). Pomiary przeprowadzono zgodnie z normą PN EN ISO 5079:1999.

Na Rysunku 41a przedstawiono reprezentatywne krzywe siła – wydłużenie względne uzyskane podczas badań wytrzymałości na rozciąganie. Maksymalna wartość wydłużenia względnego przy zerwaniu dla niemodyfikowanego monofilamentu PP wynosiła 40 %, natomiast w przypadku próbek poddanych nanoszeniu warstwy TiO<sub>2</sub> w temperaturach z zakresu 100 °C – 120 °C, wydłużenie wzrosło do wartości bliskich 50 %. Wydłużenie względne przy zerwaniu znacząco zmalało wraz ze wzrostem temperatury procesu ALD i wynosiło około 30 % dla próbki poddanej modyfikacji w temperaturze 160 °C.





Rysunek 41 Właściwości mechaniczne: a) krzywe siła-wydłużenie względne, b) maksymalne wartości wytrzymałości właściwej uzyskane dla monofilamentów PP przed i po osadzeniu TiO<sub>2</sub> w wybranych temperaturach prowadzonego procesu ALD.

Temperatura w jakiej był prowadzony proces ALD miała kluczowy wpływ na wartość maksymalnej wartości wytrzymałości przy zerwaniu, co przedstawiono szczegółowo na Rysunku 41b. Warto zwrócić uwagę, że wartości wytrzymałości właściwej wykazały znaczny spadek dla temperatur procesu ALD powyżej 130 °C, gdzie minimalną wartość 35,6 cN/tex uzyskano dla monofilamentu modyfikowanego procesem prowadzonym w 160 °C. Z drugiej strony dla PP poddanego procesowi nanoszenia powłoki w temperaturach 100 °C i 110 °C zaobserwowano wzrost wyznaczonego parametru (powyżej 52 cN/tex), w stosunku do niemodyfikowanego monofilamentu (51 cN/tex).

Wszystkie obserwowane zmiany właściwości mechanicznych potwierdzają powyżej zestawione wyniki badań WAXD, FTIR i DSC. Monofilamenty PP przetwarzane w temperaturze poniżej 120 °C wykazywały zmiany nadcząsteczkowe, z których najbardziej widoczny był wzrost krystaliczności i zanikanie fazy mezomorficznej. W przypadku procesów modyfikacji prowadzonych powyżej temperatury 120 °C PP wykazywał strukturę nadcząsteczkową bez obecności fazy mezomorficznej, co skutkowało pogorszeniem się właściwości mechanicznych monofilamentu.

Obserwowane zmiany właściwości mechanicznych świadczą o tworzeniu się struktury krystalicznej oraz zachodzących zmianach w strukturze nadcząsteczkowej PP pod

wpływem termicznego procesu ALD, co jest typowym zjawiskiem dla materiałów termoplastycznych [223] [224]. Na podstawie uzyskanych wyników można dodatkowo przyjąć, że naniesiona warstwa  $\text{TiO}_2$  ze względu na swoją niejednorodność miała znikomy wpływ na wyniki badań mechanicznych.

#### 4.2.4.3. Podsumowanie

Głównym celem pierwszego eksperymentu z zakresu funkcjonalizacji implantów  $\text{TiO}_2$  była ocena wpływu temperatury prowadzonego procesu ALD na właściwości strukturalne i fizyczne monofilamentu polipropylenowego stosowanego do produkcji implantów siatkowych oraz budowę morfologiczną i elementarny skład chemiczny osadzonych warstw  $\text{TiO}_2$ .

Przeprowadzone kompleksowe badania technikami badawczymi: SEM, EDS, WAXD, FTIR, DSC oraz ocena właściwości mechanicznych umożliwiły określenie optymalnej temperatury osadzania  $\text{TiO}_2$  na podłoże polipropylenowe nie powodując jego degradacji termicznej.

Obrazy SEM badanego materiału wykazały, że przy zadanej ilości cykli (200) w żadnej z wybranych temperatur procesu ALD nie było możliwe wytworzenie ciągłej warstwy  $\text{TiO}_2$ . Osadzony ditlenek tytanu utworzył niejednorodną warstwę sferoidalnych cząstek, co sugeruje amorficzną strukturę  $\text{TiO}_2$ . Co więcej, wzrost temperatury procesu spowodował ujednolicenie wielkości powstałych sferolitów.

Zgodnie z przeprowadzoną analizą EDS, ilościowa zawartość poszczególnych pierwiastków była uzależniona od temperatury prowadzonego procesu, a maksymalną zawartość tytanu uzyskano w przypadku prowadzenia procesu w  $120\text{ }^\circ\text{C}$ .

Wyniki WAXD potwierdziły, że polimer krystalizował podczas termicznego procesu ALD. W zakresie temperatur procesu  $100\text{-}130\text{ }^\circ\text{C}$  zaobserwowano krystalizację polimeru wraz z zanikiem fazy mezomorficznej. W wyższych temperaturach faza krystaliczna pozostała na stałym poziomie, natomiast faza mezomorficzna była nieobecna, a dalsze przemiany zachodziły w postaci transformacji polikrystalicznej  $\alpha \rightarrow \gamma$ . Wywołana pod wpływem temperatury krystalizacja i zachodzące uporządkowanie strukturalne polipropylenu zawierającego fazy  $\alpha$  i  $\gamma$  zostały również potwierdzone przez badanie DSC.

Zmiany strukturalne PP wynikające z temperatury prowadzonego procesu ALD zostały także zbadane za pomocą spektroskopii FTIR. Widma dla badanych materiałów wskazują

na brak zmian strukturalnych na poziomie cząsteczkowym polipropylenu. Dodatkowo zaobserwowano pasma absorpcyjne pochodzące od  $\text{TiO}_2$ , których zmiany intensywności były zgodne z analizą EDS i potwierdziły wysoką zawartość  $\text{TiO}_2$  w temperaturze osadzania 120 °C.

Uzyskane właściwości mechaniczne monofilamentu PP były wynikiem zmian strukturalnych w polipropylenie jakie zaobserwowano w badaniach metodami: WAXD, FTIR i DSC. Wraz ze wzrostem temperatury przetwarzania powyżej 120 °C, zaobserwowano spadek wytrzymałości właściwej, co było związane z zanikiem fazy mezomorficznej i dodatkowym uporządkowaniem strukturalnym formy  $\gamma$ .

Podsumowując, technika ALD została z powodzeniem wykorzystana do funkcjonalizacji powierzchni termoreaktywnego polipropylenu. Na podstawie przeprowadzonego eksperymentu najkorzystniejszą temperaturą osadzania warstw  $\text{TiO}_2$  na monofilamencie polipropylenowym jest 120 °C. Konieczne są jednak dalsze badania w celu uzyskania ciągłej warstwy wolnej od defektów w wybranych warunkach procesu ALD. W tym celu przeprowadzono drugi eksperyment, podczas którego analizowano wzrost warstwy  $\text{TiO}_2$  w funkcji ilości cykli.



4.2.5. Analiza wzrostu warstw  $\text{TiO}_2$  w zależności od ilości cykli przy stałej temperaturze procesu ALD

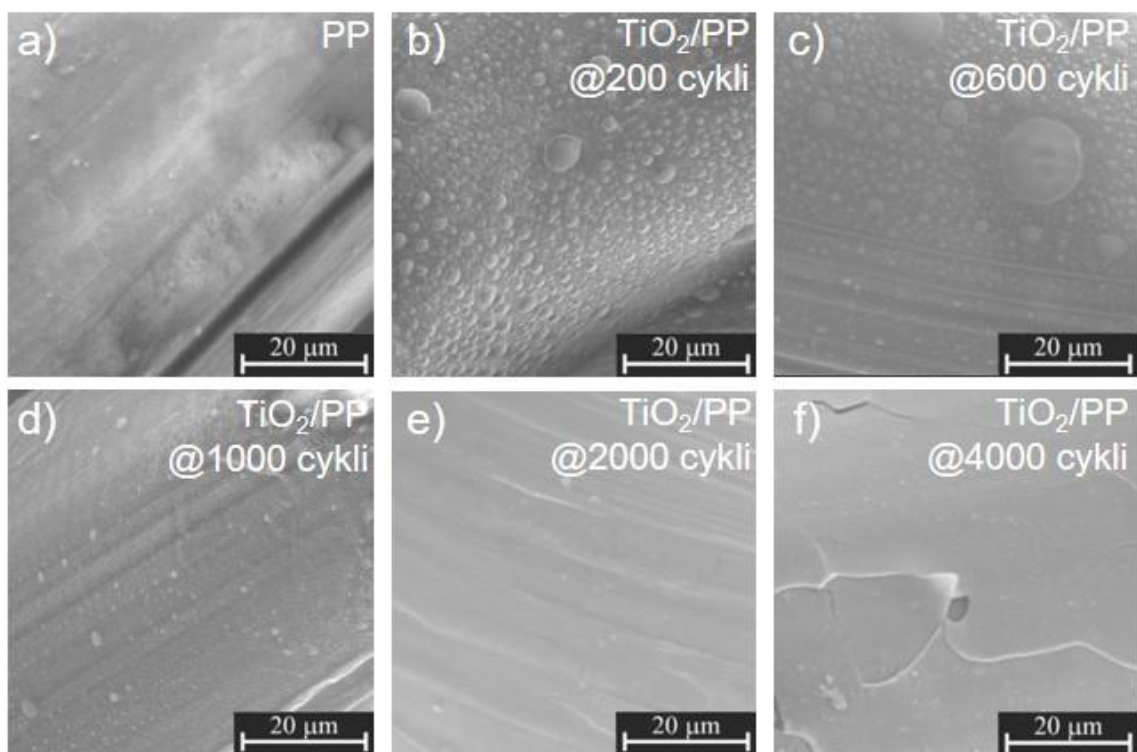
#### 4.2.5.1. Wprowadzenie

Drugi eksperyment polegał na ocenie właściwości otrzymanej warstwy  $\text{TiO}_2$ , w zależności od ilości cykli procesu ALD. Celem było określenie czy poprzez zwiększenie ilości cykli możliwe jest otrzymanie jednorodnej, konformalnej warstwy charakterystycznej dla procesu ALD prowadzonego w temperaturze  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . Warunki termiczne zostały określone na podstawie pierwszego eksperymentu, gdzie wykazano maksymalne ilości osadzonego tytanu przy jednoczesnym braku wyraźnego pogorszenia właściwości fizycznych polipropylenu. Zmiennym parametrem w przeprowadzonym eksperymencie była ilość cykli procesu ALD, która wynosiła: 200, 600, 1000, 2000 i 4000 cykli. Jeden cykl procesu ALD polegał na wprowadzeniu do komory reakcyjnej pierwszego prekursora ( $\text{TiCl}_4$ ), przepłukaniu komory azotem, wprowadzenie drugiego prekursora ( $\text{H}_2\text{O}$ ) i ponowne przepłukanie, co zgodnie z teorią procesu ALD powinno umożliwić osadzenie monowarstwy  $\text{TiO}_2$  na modyfikowanym podłożu.

#### 4.2.5.2. Wyniki badań

##### 4.2.5.2.1. Ocena budowy morfologicznej i elementarnego składu chemicznego powierzchni metodą SEM-EDS

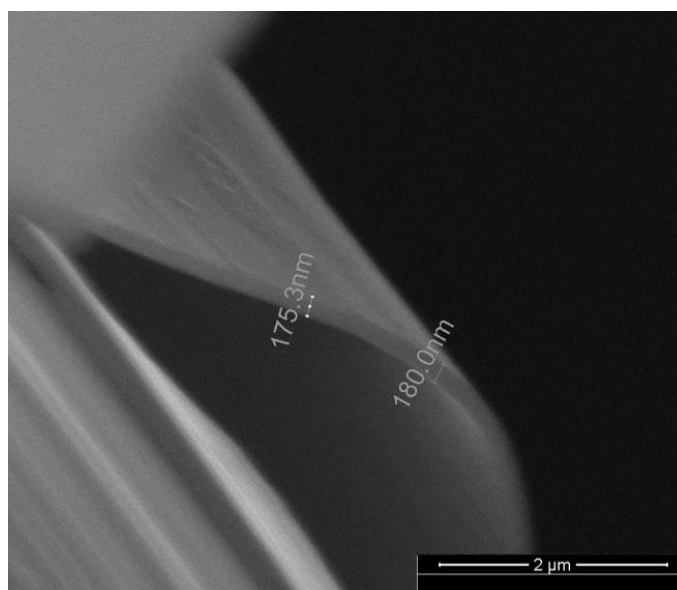
Obrazy SEM monofilamentu polipropylenowego po depozycji  $\text{TiO}_2$  przedstawiono na Rysunku 42. We wszystkich przypadkach proces osadzania metodą ALD prowadzono w temperaturze  $120^\circ\text{C}$ , podczas gdy ilość cykli zmieniała się i wynosiła 200 (Rysunek 42b), 600 (Rysunek 42c), 1000 (Rysunek 42d), 2000 (Rysunek 42e) oraz 4000 (Rysunek 42f). Dla porównania otrzymanego efektu modyfikacji powierzchni zamieszczono również obraz SEM dla monofilamentu niepoddanego modyfikacji ALD (Rysunek 42a). W przypadku zakresu ilości cykli 200-1000, uzyskana warstwa była niehomogeniczna, osadzony ditlenek tytanu utworzył na powierzchni sferoidalne cząstki, co jest typowe dla amorficznej formy  $\text{TiO}_2$  [225]. Ponadto, wraz ze zwiększeniem ilości cykli do 1000 zauważalne jest zmniejszenie i ujednoczenie wielkości powstałych sferoidalnych cząstek.



Rysunek 42 Zdjęcia SEM powierzchni monofilamentu PP po procesie ALD  $\text{TiO}_2$  prowadzonego dla wybranej ilości cykli.

Z drugiej strony, warstwa powstała przy ilości cykli wynoszącej 4000 jest ciągła z nieznaczną ilością cząstek sferoidalnych, ale charakteryzuje się licznymi pęknięciami. Pęknięcia te mogły powstać przy wyjmowaniu i przenoszeniu monofilamentu po procesie depozycji i są wynikiem zbyt grubej i sztywnej warstwy względem polipropylenowego podłoża. Grubość warstwy została oszacowana na podstawie jednego z pęknięć i wynosi  $\sim 180$  nm (Rysunek 43).

Warstwę odznaczającą się jednorodnością i konformalnością otrzymano dla procesu ALD prowadzonego w temperaturze  $120$  °C przy ilości cykli wynoszącej 2000. Na podstawie przeprowadzanej analizy morfologii powierzchni z zastosowaniem SEM otrzymana warstwa wolna jest otworów typu „pinhole” oraz nie posiada widocznych znaczących defektów w swojej strukturze. Ponadto, na badanej powierzchni przy zastosowanym powiększeniu  $\times 5000$  sferoidalne cząstki widoczne są sporadycznie.



Rysunek 43 Zdjęcie SEM przedstawiające pęknięcie naniesionej warstwy przy 4000 cyklach.

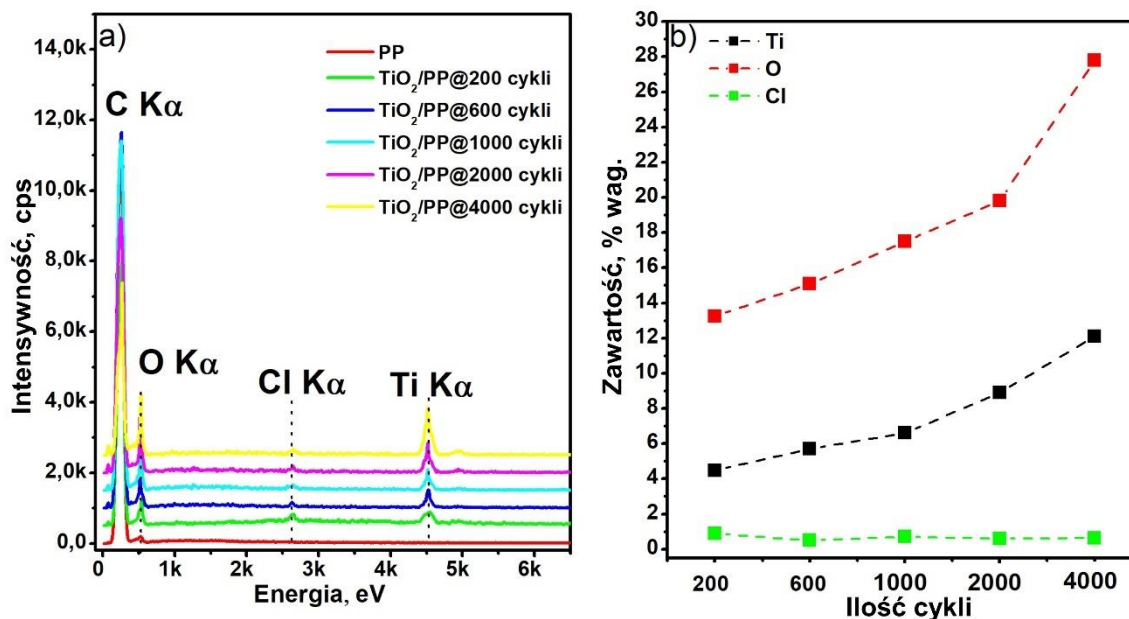
Elementarny skład chemiczny naniesionych warstw  $\text{TiO}_2$  określony został z wykorzystaniem mikroanalizy rentgenowskiej EDS. Rysunek 44a przedstawia widma rentgenowskie monofilamentów PP po procesie osadzania  $\text{TiO}_2$  przy wybranych ilościach warstw. Widma rentgenowskie pozyskano z obszarów podobnych do tych zaprezentowanych na zdjęciach SEM (Rysunek 42).

Materiał odniesienia stanowił niemodyfikowany monofilament PP, którego widmo zawierało jeden intensywny pik odpowiadający linii  $\text{C K}\alpha$  o energii około 283,8 eV [217]. Uzyskane widma dla monofilamentów poddanych osadzeniu  $\text{TiO}_2$  w procesie ALD posiadają dodatkowe wyraźne piki  $\text{O K}\alpha$  i  $\text{Ti K}\alpha$ , o energiach odpowiednio około 532,0 eV i 4966,4 eV [36], pochodzące od naniesionej warstwy  $\text{TiO}_2$ . Dodatkowo widoczna jest jeszcze jedna linia promieniowania  $\text{Cl K}\alpha$  o energii 2422,4 eV, która świadczy o śladowych ilościach chloru na powierzchni monofilamentu nawet po przeprowadzeniu 4000 cykli. Zgodnie z uzyskanymi danymi zwiększenie liczby cykli nie wyeliminuje całkowicie obecności chloru na powierzchni badanego materiału. Z przeprowadzonego przeglądu literatury wynika, że zanieczyszczenia pochodzące z wykorzystanych do procesu prekursorów zawsze są w pewnym stopniu włączane do warstw ALD, co jest charakterystyczne w przypadku procesów chemicznego osadzania z fazy gazowej. Przy idealnie dobranych parametrach procesu ALD zawartość zanieczyszczeń powinna znajdować się w granicach 0,1 % at [156] [174].

W celu oceny zawartości zanieczyszczeń w postaci chloru oraz jak wpływa liczba cykli na ilość pozostałych pierwiastków w powstałej warstwie przeprowadzono analizę ilościową, tak jak w przypadku pierwszego eksperymentu z wykorzystaniem procedury ZAF. Wraz ze wzrostem ilości cykli zauważalny jest wzrost zawartości zarówno tlenu jak i tytanu w osadzonej warstwie (Rysunek 44b). Dla ilości cykli wynoszącej 2000 przy której otrzymana została ciągła warstwa  $\text{TiO}_2$  bez widocznych pęknięć zawartość % wag tlenu i tytanu wynosiła kolejno 19,8 % wag. (16,9 % at) i 8,9 % wag. (2,5 % at), co przy uwzględnieniu dokładności pomiaru odzwierciedla proporcje 2:1. Zgodnie z oczekiwaniem przy zwiększeniu ilości cykli następuje pełne wysycenie się warstw i otrzymany materiał jest ditlenkiem tytanu.

Jeżeli chodzi o zawartość zanieczyszczeń w postaci chloru to dla ilości cykli 200, 600, 1000, 2000, 4000 wynosiła ona kolejno: 0,9 % wag. (0,4 % at), 0,5 % wag. (0,2 % at), 0,7 % wag. (0,3 % at), 0,6 % wag. (0,2 % at) i 0,6 % wag. (0,2 % at). Przeprowadzona analiza pozwala na stwierdzenie, że pomimo zwiększonej ilości cykli procesu ALD przekładającej się na większą zawartość % wag tytanu oraz tlenu w powstałej warstwie nie powoduje ona wzrostu obecności chloru.

Na podstawie przeprowadzonej analizy SEM i EDS dla tego eksperymentu można stwierdzić, że ilość cykli przy której możliwe jest uzyskanie ciągłej warstwy  $\text{TiO}_2$  na powierzchni monofilamentu PP z minimalną ilością zanieczyszczeń po procesowych w postaci chloru, wynosi 2000. W celu dokładnego oszacowania ilości, można wokół tej wartości prowadzić dodatkowe prace zmierzające do precyzyjnego określenia parametrów procesu ALD.



Rysunek 44 Wyniki EDS: a) widma charakterystyczne uzyskane dla monofilamentów PP przed i po osadzeniu  $\text{TiO}_2$ , b) analiza ilościowa w funkcji ilości cykli prowadzonego procesu ALD.

#### 4.2.5.2.2. Ocena topografii powierzchni metodą AFM

Kolejny etap eksperymentu stanowiło przeprowadzenie pomiarów z wykorzystaniem AFM w celu oceny ilościowej topografii powierzchni monofilamentów polipropylenowych przed i po przeprowadzonym procesie ALD osadzania  $\text{TiO}_2$ . Do badań wybrano reprezentatywne próbki, dla której powstała warstwa była niehomogeniczna, a osadzony ditlenek tytanu utworzył na powierzchni monofilamentu sferoidalne cząstki (1000 cykli) oraz dla porównania próbkę z otrzymaną ciągłą warstwą wolną od defektów (2000 cykli). Materiał odniesienia podczas badań stanowił niemodyfikowany monofilament PP. W celu uniknięcia błędów, wynikających z nachylenia powierzchni próbki, przed rozpoczęciem analizy chropowatości, otrzymane zdjęcia poddano procesowi spłaszczenia z zastosowaniem funkcji *flattening*, która usuwa nachylenie w każdej skanowanej linii poprzez aproksymację przebiegu funkcjami trzeciego stopnia, wykorzystując metodę najmniejszych kwadratów, a następnie odcina go od wartości w linii skanowania.

W Tabelach 12 - 14 zestawiono obrazy topograficzne 3D poddane obróbce numerycznej o obszarze skanowania  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  oraz wyniki ich numerycznej analizy dla badanych próbek. Dodatkowo zaprezentowano histogramy, które przedstawiają rozkład wartości w osi z, co odpowiada chropowatości powierzchni.

Tabela 12 Wyniki analizy numerycznej topografii powierzchni dla niemodyfikowanego monofilamentu.

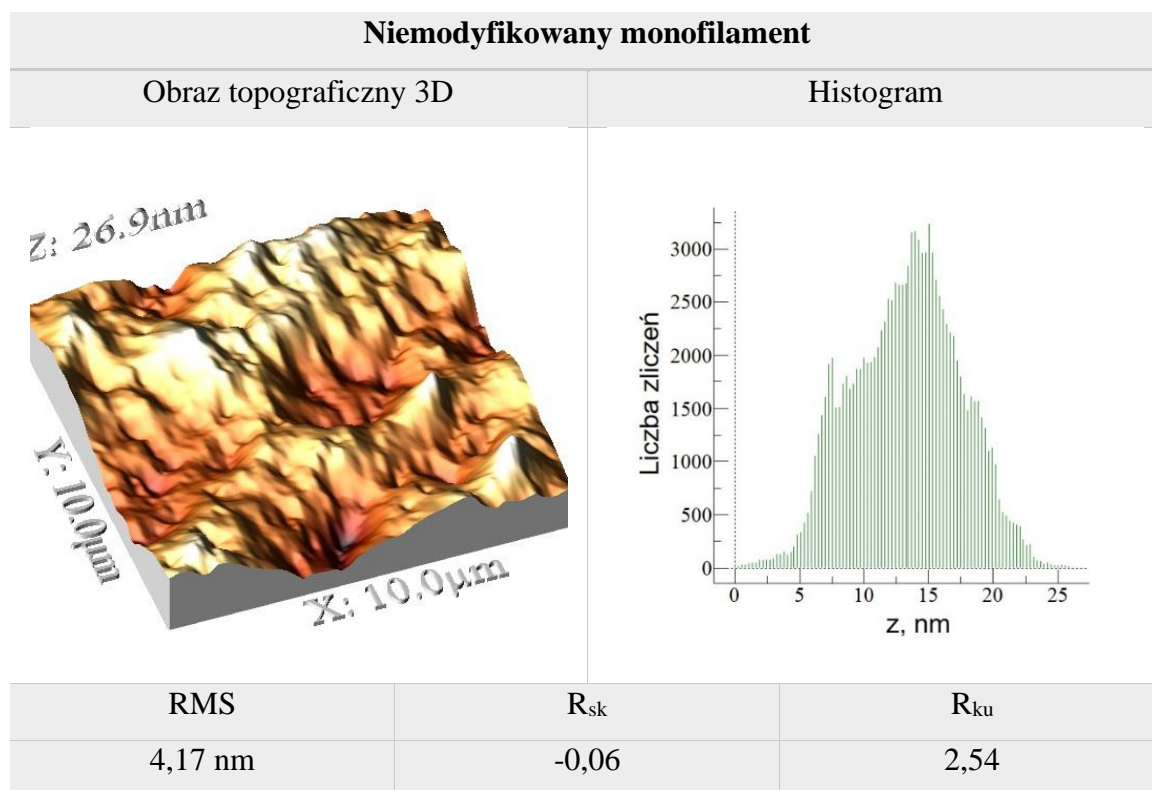


Tabela 13 Wyniki analizy numerycznej topografii powierzchni dla monofilamentu modyfikowanego z zastosowaniem 1000 cykli.

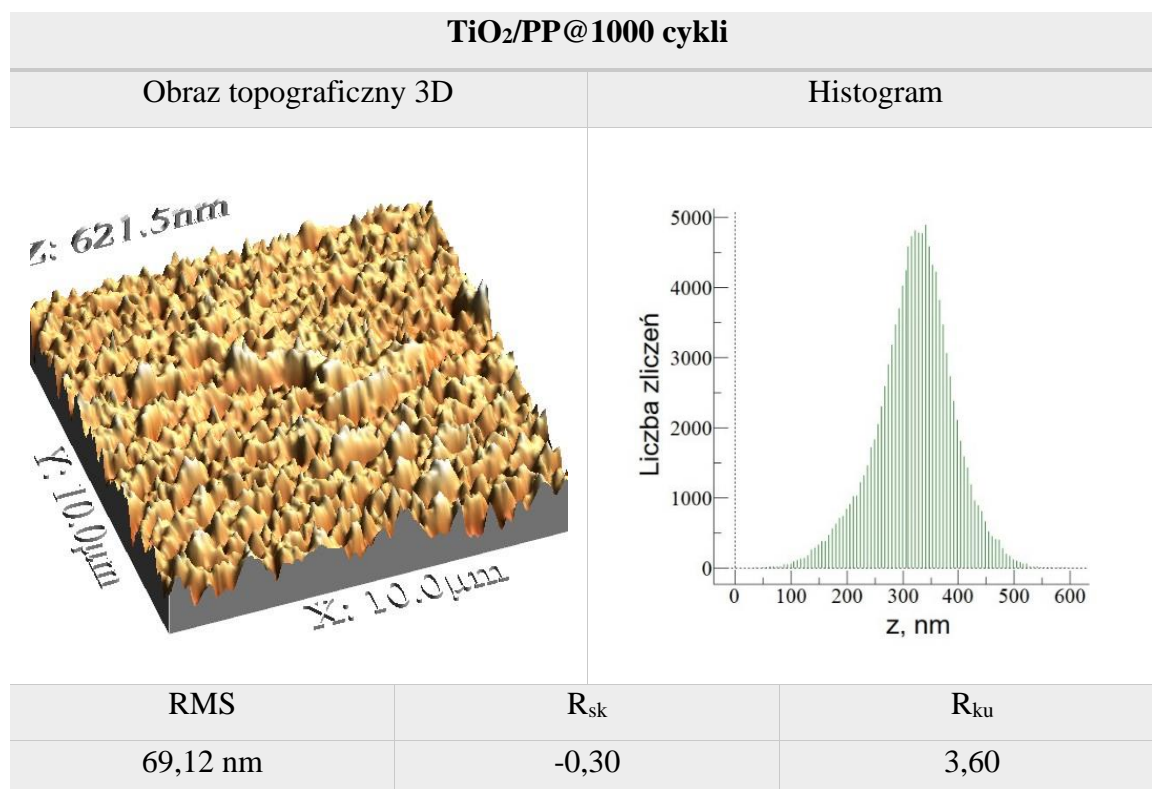
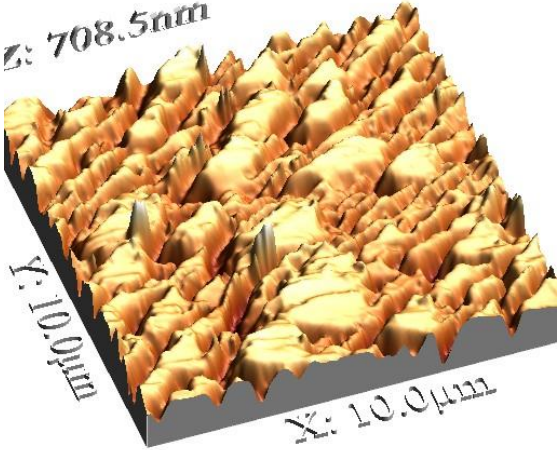
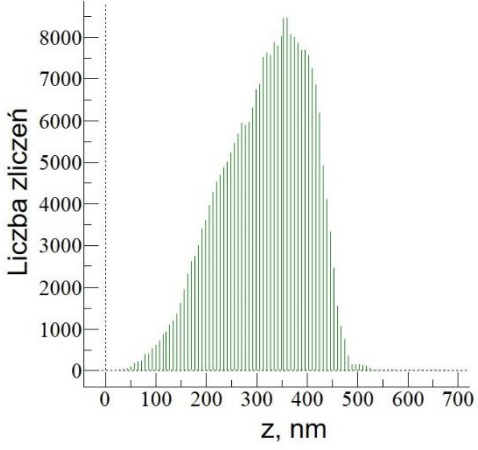




Tabela 14 Wyniki analizy numerycznej topografii powierzchni dla monofilamentu modyfikowanego z zastosowaniem 2000 cykli.

TiO <sub>2</sub> /PP@2000 cykli		
Obraz topograficzny 3D	Histogram	
		
RMS	R <sub>sk</sub>	R <sub>ku</sub>
87,11	-0,40	2,70

Średnie kwadratowe odchylenie profilu chropowatości wynosiło dla niemodyfikowanego monofilamentu oraz poddanego modyfikacji ALD przy zadanej ilości cykli 1000 i 2000 kolejno: 4,17 nm, 69,12 nm i 87,11 nm. Na podstawie otrzymanych wyników możliwe jest stwierdzenie, że niemodyfikowana powierzchnia monofilamentu była gładka, natomiast po przeprowadzonej modyfikacji nanoszenia ditlenku tytanu zaobserwowano znaczny wzrost w chropowatości powierzchni. Wraz ze zwiększeniem ilości cykli prowadzonego procesu ALD zauważalny był dalszy wzrost w chropowatości powierzchni, natomiast nie na tak wysokim poziomie, jak w przypadku porównania niemodyfikowanej powierzchni, z naniesioną warstwą TiO<sub>2</sub> przy ilości cykli wynoszącej 1000. Wskaźnik opisujący skośność ( $R_{sk}$ ) jest ujemny dla wszystkich próbek, co świadczy o przewadze wgłębień na badanych powierzchniach. Ostatnim parametrem wykorzystanym do scharakteryzowania topografii badanych próbek była kurtoza ( $R_{ku}$ ). W przypadku próbki niemodyfikowanej oraz przy 2000 cykli wartość była mniejsza od 3 co jest charakterystyczne dla płaskiego rozkładu chropowatości. Z drugiej strony dla monofilamentu poddanego modyfikacji z wykorzystaniem 1000 cykli

procesu wartość wzrosła do 3,6, co przekłada się na charakterystyczny ostry rozkład chropowatości, widoczny również na zamieszczonym histogramie.

Podsumowując, w wyniku prowadzonego procesu ALD osadzania ditlenku tytanu zanotowano wzrost chropowatości powierzchni w stosunku do niemodyfikowanego podłoża polimerowego. Niehomogeniczna warstwa sferoidalnych cząstek powstała przy ilości cykli wynoszącej 1000 charakteryzowała się topografią powierzchni o ostrym rozkładzie chropowatości, z drugiej strony dla ciągłej warstwy bez widocznych defektów otrzymanej przy 2000 cykli zaobserwowano wypłaszczenie się powierzchni. Obie powierzchnie w swojej strukturze odznaczały się przewagą wgłębień.

#### 4.2.5.2.3. Ocena strukturalna metodą FTIR

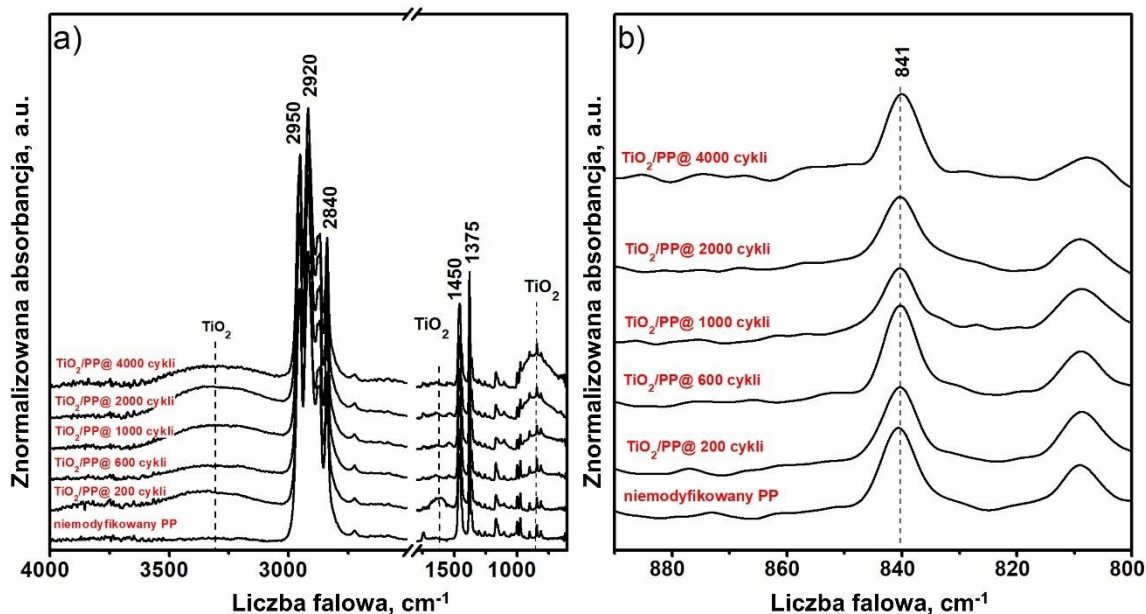
Wyniki badania FTIR dla modyfikowanych monofilamentów polipropylenowych zestawiono na Rysunku 45. Otrzymane widma nie wykazują istotnych różnic w intensywnościach i kształcie pików odpowiadających za drgania rozciągające i zginające C-H. Na tej podstawie można stwierdzić, że w wyniku prowadzonej modyfikacji ALD w strukturze polipropylenu nie zaszły zmiany na poziomie cząsteczkowym świadczące o degradacji termicznej tworzywa.

W wyniku prowadzonych modyfikacji zaobserwowano natomiast różnice pomiędzy widmami w intensywności dla pików absorpcyjnych przy liczbie falowej pomiędzy 3400 i 3200  $\text{cm}^{-1}$  oraz około 1615  $\text{cm}^{-1}$ , które są wywołane drganiami rozciągającymi, zarówno od zaadsorbowanej wody jak i od grup hydroksylowych (-OH) obecnych w osadzonej warstwie  $\text{TiO}_2$ . Wzrost intensywności pików przy liczbie falowej około 750  $\text{cm}^{-1}$  odpowiada drganiom wiązań Ti-O i Ti-O-Ti w ditlenku tytanu [221] [226].

Zaobserwowane zmiany w widmach FTIR są tożsame z przeprowadzoną analizą EDS, która potwierdziła wzrost zawartości  $\text{TiO}_2$  w procesie ALD wraz ze wzrostem ilości wykonanych cykli.

Na Rysunku 45b przedstawiono widma dla modyfikowanych próbek w zakresie liczby falowej 890  $\text{cm}^{-1}$  – 800  $\text{cm}^{-1}$ . Położenie i kształt widocznego pików potwierdzają obecność odmiany  $\alpha$  polipropylenu bez widocznej konformacji izotaktycznego łańcucha PP w przypadku wszystkich zastosowanych ilości cykli procesu ALD.





Rysunek 45 Widma FTIR PP przed i po osadzeniu  $\text{TiO}_2$  przy wybranej ilości cykli prowadzonego procesu ALD, zarejestrowane w zakresach długości fali 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  (a) i 890-800  $\text{cm}^{-1}$  (b).

#### 4.2.5.3. Podsumowanie

Celem drugiego eksperymentu związanego z funkcjonalizacją powierzchni implantów z wykorzystaniem  $\text{TiO}_2$  była ocena czy poprzez zwiększenie ilości cykli procesu możliwe jest otrzymanie jednorodnej, konformalnej warstwy charakterystycznej dla procesu ALD prowadzonego w temperaturze 120 °C na materiale referencyjnym jaki stanowił monofilament polipropylenowy.

Naniesione warstwy poddano ocenie pod względem morfologicznym oraz strukturalnym z wykorzystaniem technik badawczych SEM, EDS, AFM oraz FTIR, co pozwoliło na wyznaczenie optymalnej ilości cykli prowadzonego procesu ALD.

Obrazy SEM badanego materiału wykazały, że przy zadanej ilości cykli z zakresu 200 - 1000 nie było możliwe wytworzenie ciągłej warstwy  $\text{TiO}_2$ . Osadzony ditlenek tytanu utworzył niejednorodną warstwę sferoidalnych cząstek, co sugeruje amorficzną strukturę  $\text{TiO}_2$ . Ponadto, przy ilości cykli wynoszącej 1000 zaobserwowano ujednoczenie wielkości powstałych cząstek. Ciągłą powłokę udało się uzyskać dla ilości cykli wynoszącej 2000 i 4000. Jednak w przypadku największej zastosowanej ilości cykli wnoszącej 4000 powstała warstwa okazała się zbyt gruba i charakteryzuje się licznymi pęknięciami. Optymalną ilością cykli, w której udało się uzyskać jednorodną warstwę wolną od widocznych defektów okazało się 2000 cykli.

Przeprowadzona analiza EDS wykazała tendencję wzrostową zawartości tytanu i tlenu w naniesionej warstwie wraz ze zwiększoną ilością wykonanych cykli procesu ALD. Zgodnie z uzyskanymi wynikami zwiększenie liczby cykli nie wyeliminuje całkowicie obecności chloru na powierzchni badanego materiału. Jednak pomimo zwiększonej ilości cykli procesu ALD przekładającej się na większą zawartość % wag tytanu oraz tlenu w powstałej warstwie nie powoduje ona wzrostu obecności chloru. W przypadku 2000 cykli zawartość zanieczyszczeń w postaci chloru wynosiła 0,6 % wag. (0,2 % at), co na podstawie doniesień literaturowych jest normą i świadczy o dobrze dobranych parametrach prowadzonego procesu ALD.

Wykonane pomiary z wykorzystaniem AFM pozwoliły na scharakteryzowanie topografii otrzymanej warstwy TiO<sub>2</sub>. Wraz ze zwiększeniem ilości cykli prowadzonego procesu zauważono wzrost w chropowatości powierzchni. Warstwa niehomogeniczna z widocznymi sferoidalnymi cząstkami charakteryzowała się ostrym rozkładem chropowatości potwierdzającym wyspowy charakter warstwy. W przypadku warstwy osadzonej przy ilości cykli 2000, odznaczała się ona wypłaszczonym rozkładem, co było tożsame z analizą SEM i potwierdziło otrzymanie ciągłej warstwy TiO<sub>2</sub> na powierzchni monofilamentu.

Na podstawie otrzymanych wyników FTIR można stwierdzić, że w wyniku prowadzonej modyfikacji ALD w strukturze polipropylenu nie zaszły zmiany na poziomie cząsteczkowym świadczące o degradacji termicznej tworzywa. Natomiast zmiany w widmach FTIR świadczące o osadzeniu ditlenku tytanu były tożsame z przeprowadzoną analizą EDS i również potwierdzają wzrost zawartości TiO<sub>2</sub> w procesie ALD wraz ze wzrostem ilości wykonanych cykli.

Resumując, proces ALD prowadzony w temperaturze 120 °C oraz z ilością cykli wynoszącą 2000 umożliwił osadzenie jednorodnej, konformalnej warstwy TiO<sub>2</sub>, wolnej od widocznych defektów w postaci pęknięć oraz widocznych otworów na powierzchni monofilamentu polipropylenowego przy minimalnej zawartości zanieczyszczeń w postaci chloru ok. 0,6 % wag. (0,2 % at).

## 4.2.6. Modyfikacja polipropylenowych dzianin dla wybranych parametrów procesu ALD

### 4.2.6.1. Wprowadzenie

Zgodnie z założeniami niniejszej rozprawy doktorskiej, jednym z głównych celów prowadzonych badań była funkcjonalizacja powierzchni siatkowych implantów polipropylenowych, stosowanych w operacyjnym leczeniu WNM u kobiet oraz przyczynowego lub zapobiegawczego występowania przepuklin okołostomijnych, mająca na celu poprawę ich biokompatybilności poprzez depozycję na ich powierzchni warstwy  $\text{TiO}_2$ . Na podstawie powyższych dwóch eksperymentów udało się wyznaczyć optymalne parametry procesu ALD, dla których możliwe jest uzyskanie ciągłej warstwy  $\text{TiO}_2$  na powierzchni monofilamentu PP nie prowadząc przy tym do niekorzystnych zmian w strukturze polipropylenu. Bazując na otrzymanych wynikach, przeprowadzono kolejny eksperyment osadzania  $\text{TiO}_2$  z wykorzystaniem techniki ALD tym razem już na docelowym materiale badawczym jakim są polipropylenowe dzianiny przeznaczone do wytwarzania:

- Siatek chirurgicznych do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych (charakterystyka materiału opisana w podrozdziale 4.1.2.1.)
- Taśm urologicznych typu mini sling (charakterystyka materiału opisana w podrozdziale 4.1.3.1.).

Dzianiny zostały poddane modyfikacji nanoszenia  $\text{TiO}_2$  w procesie ALD zgodnie z parametrami zestawionymi w Tabeli 15.

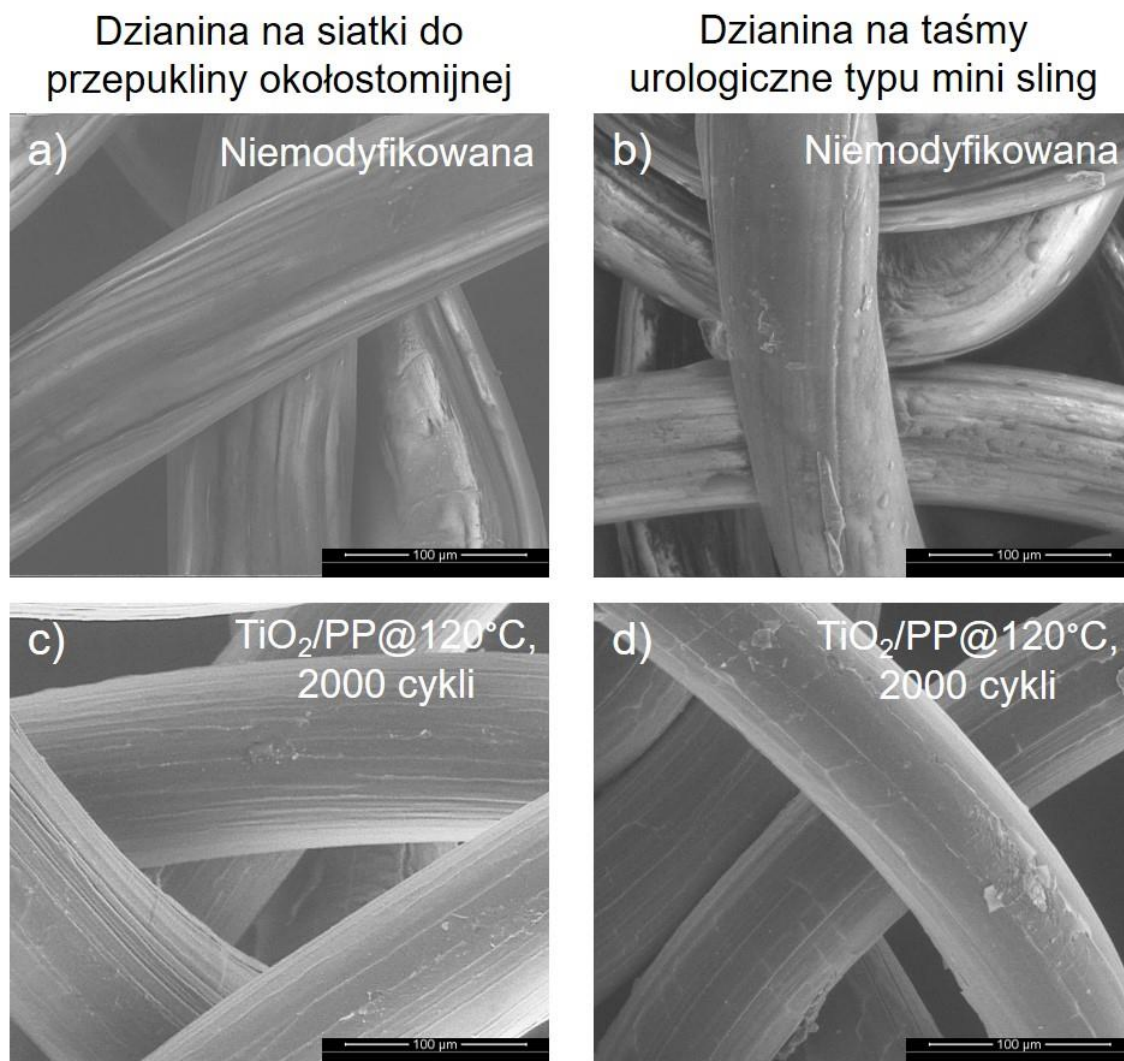
Tabela 15 Parametry procesu ALD.

<b>TiCl<sub>4</sub></b>	Czas pulsu	100 ms
	Czas oczyszczania	10 s
	Przepływ N <sub>2</sub>	120 sccm
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Czas pulsu	100 ms
	Czas oczyszczania	14 s
	Przepływ N <sub>2</sub>	150 sccm
<b>Ciśnienie panujące w komorze wzrostu</b>		9 hPa
<b>Czas stabilizacji</b>		2 h
<b>Temperatura procesu</b>		120 °C
<b>Ilość cykli</b>		2000

#### 4.2.6.2. Wyniki badań

##### 4.2.6.2.1. Ocena budowy morfologicznej i elementarnego składu chemicznego powierzchni metodą SEM – EDS

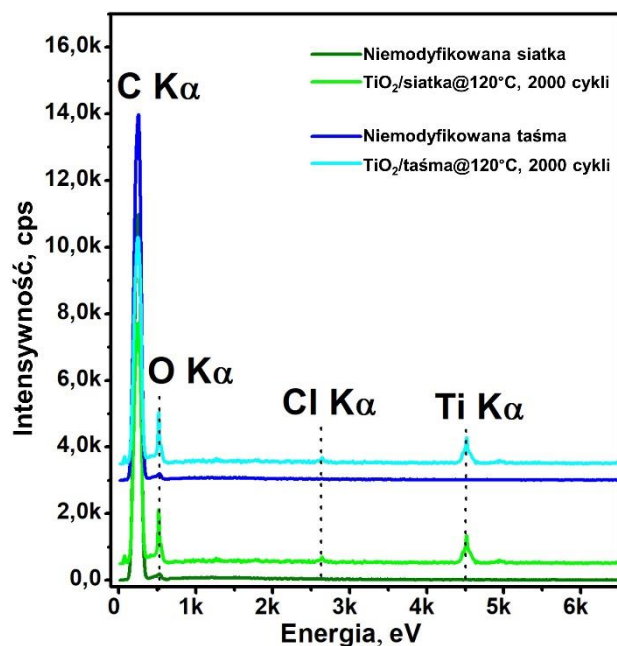
Na Rysunku 46 przedstawiono zdjęcia SEM dzianin stosowanych do wytwarzania siatek chirurgicznych do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych oraz taśm urologicznych typu mini sling przed i po przeprowadzonej modyfikacji nanoszenia TiO<sub>2</sub> w temperaturze 120°C oraz ilości cykli 2000. Zaprezentowane obrazy potwierdzają wyniki opisane w powyższych eksperymentach, że wybrane parametry stanowią odpowiednie warunki prowadzenia procesu ALD, przy których możliwe jest otrzymanie ciągłej powłoki, wolnej od defektów osadzanego ditlenku tytanu na polipropylenowym podłożu, jaki stanowi przędza monofilamentowa. Ponadto, zaobserwować można, że pomimo iż dzianiny odznaczają się bardziej skomplikowaną strukturą przestrzenną, niż pojedyncze włókna, osadzona warstwa jest jednorodna w każdym miejscu.



Rysunek 46 Zdjęcia SEM powierzchni dzianin PP przed i po procesie ALD  $\text{TiO}_2$ .

Na Rysunku 47 przedstawiono widma rentgenowskie dla dzianin przed i po procesie modyfikacji powierzchni poprzez osadzenie ditlenku tytanu techniką ALD w temperaturze  $120^\circ\text{C}$  i ilości cykli wynoszącej 2000.

Widma niemodyfikowanych dzianin odznaczały się jednym intensywnym pikiem odpowiadającym linii C  $K\alpha$  o energii około  $283,8\text{ eV}$  [217]. Natomiast w przypadku modyfikowanej powierzchni dzianin przeznaczonych do wytwarzania siatek okołostomijnych oraz taśm urologicznych typu mini sling pojawiły się dodatkowe pikie dla O  $K\alpha$  i Ti  $K\alpha$ , o energiach odpowiednio około  $532,0\text{ eV}$  i  $4966,4\text{ eV}$ , potwierdzające osadzenie się  $\text{TiO}_2$  na polipropylenowych podłożach [36]. Warto, zauważyć, że obecny jest także nieznaczny pik pochodzący od Cl  $K\alpha$  o energii  $2422,4\text{ eV}$ , który świadczy o śladowej jego zawartości w osadzonej warstwie.



Rysunek 47 Widma charakterystyczne EDS uzyskane dla dzianin przed i po osadzeniu TiO<sub>2</sub>.

#### 4.2.6.2.2. Sorpcja wilgoci

Materiały hydrofilowe wykazują tendencję do pochłaniania wilgoci z otoczenia. W przypadku ditlenku tytanu za zdolność do oddziaływania z wodą odpowiedzialne są grupy hydroksylowe (-OH) obecne na jego powierzchni, które nadają mu właściwości hydrofilowe. Z drugiej strony budowa polipropylenu przemawia za jego właściwościami hydrofobowymi.

Przeprowadzone badanie sorpcji wilgoci miało na celu określenie czy w wyniku przeprowadzonej modyfikacji ALD dzianin polipropylenowych poprzez depozycję TiO<sub>2</sub> hydrofobowa powierzchnia polipropylenu zmieniła swoje właściwości.

Sorpcyjność materiałów badano z wykorzystaniem metody eksykatorowej, zgodnie z poniższą metodyką:

- Dzianiny niemodyfikowane oraz modyfikowane z wykorzystaniem techniki ALD (120°C, 2000 cykli) docięto do zbliżonych wymiarów, tak aby ich masa wynosiła ~ 20 mg.
- Próbkę umieszczono w naczynkach wagowych o znanym ciężarze i poddano suszeniu w temperaturze 100 °C do momentu, aż nie zanotowano ubytków masy próbek w czasie.

- Wysuszone do stałej masy próbki umieszczono w eksykatorze o wilgotności względnej powietrza wynoszącej 100% i pozostawiono na okres 24h. Po zadanim czasie próbki poddano ważeniu w celu ustalenia ciężaru próbek. Otrzymane wyniki sorpcji wilgoci zestawiono w Tabeli 16.

*Tabela 16 Wyniki pomiaru sorpcji wilgoci dla dzianin niemodyfikowanych oraz poddanych modyfikacji z wykorzystaniem techniki ALD.*

<b>Ilość zaadsorbowanej wilgoci po 24 h [%]</b>	
<b>Niemodyfikowana siatka</b>	7,2
<b>Siatka z naniesioną warstwą TiO<sub>2</sub></b>	14,8
<b>Niemodyfikowana taśma</b>	6,5
<b>Taśma z naniesioną warstwą TiO<sub>2</sub></b>	13,7

Na podstawie otrzymanych wyników pomiaru sorpcji wilgoci z otoczenia możliwe jest wyciągnięcie wniosku, że modyfikacja powierzchni polipropylenowych dzianin wykorzystywanych do produkcji implantów siatkowych, wpłynęła na zmianę właściwości ich powierzchni z hydrofobowej na hydrofilową. Dzianiny z naniesioną warstwą TiO<sub>2</sub> odznaczały się dwukrotnie większą zdolnością do chłonięcia wody z otoczenia w porównaniu z próbkami niemodyfikowanymi. Za to zjawisko odpowiedzialne są grupy funkcyjne (hydroksylowe) obecne na powierzchni zdeponowanego ditlenku tytanu, które ze względu na swoją polarną budowę posiadają zdolność do oddziaływania z wodą i nadają materiałowi właściwości hydrofilowe.

#### 4.2.6.2.3. Ocena odpowiedzi biologicznej

##### 4.2.6.2.3.1. Wprowadzenie

Badanie odpowiedzi biologicznej obejmowało ocenę proliferacji i przeżywalności komórek eukariotycznych przy użyciu testu kolorymetrycznego opartego na redukcji soli tetrazolowych (test XTT), który wykorzystywany jest do wyznaczenia metabolizmu mitochondrialnego i aktywności łańcucha oddechowego komórek.

Podczas prowadzonego badania określono żywotność ludzkich komórek tkanki łącznej - fibroblastów (ATCC) w kontakcie z naniesioną powłoką TiO<sub>2</sub> na podłożu polipropylenowe oraz niemodyfikowanym podłożem polipropylenowym w postaci



implantów siatkowych. Kontrolę stanowiły komórki niestymulowane kontaktem z żadnym z ww. materiałów.

#### 4.2.6.2.3.2. Hodowla komórkowa

Jako materiał biologiczny do oceny biokompatybilności wytypowane zostały ludzkie komórki fibroblastów. Hodowlę komórkową prowadzono w standardowych warunkach, natomiast procedury prowadzone z zapewnieniem sterylności doprowadziły do optymalnego wzrostu komórek i wyeliminowania możliwych infekcji. Komórki umieszczono w specjalnych naczyniach hodowlanych umożliwiającym wymianę gazową i poddano inkubacji w temperaturze 37 °C i odpowiedniej wilgotności przy zawartości 5 % dwutlenku węgla (CO<sub>2</sub>). Jako medium do hodowli komórek wykorzystano DMEM/F-12 50/50 (CORNING). Podczas hodowli komórek konieczna była wymiana pożywki w trakcie pasażu komórek oraz prowadzenie regularnych kontroli, czy nie doszło do zakażenia.

Pasażowanie komórek (przeniesienie odpowiedniej liczby komórek z poprzedniej hodowli do naczynia z nowym medium) było konieczne, aby uniknąć nieprawidłowego wzrostu komórek jedna na drugiej, co mogłoby się przełożyć na utrudnienie w dostarczaniu składników odżywczych do komórek oraz tworzenie się toksycznych metabolitów. Pasażowanie wykonywano przy konfluencji wynoszącej 80 – 90 %.

W zależności od tempa wzrostu i namnażania się komórek, sporządzone zawiesiny mogły zawierać różną liczbę komórek. Liczbę komórek w danej zawieszynie określono za pomocą automatycznego licznika komórek EVE (NanoEntek, Korea). Na podstawie uzyskanych danych możliwe było obliczenie liczby komórek wykorzystanych do dalszych testów.

#### 4.2.6.2.3.3. Metodyka testu XTT

Do oceny żywotności komórek wykorzystano test kolorymetryczny XTT. Przed testem zarówno niemodyfikowane polipropylenowe dzianiny, jak i dzianiny poddane osadzaniu TiO<sub>2</sub> przeznaczone do wytwarzania siatek okołostomijnych oraz taśm urologicznych typu mini sling poddano sterylizacji tlenkiem etylenu (EO) (faza sterylizacji prowadzona przy stężeniu EO 620 ± 5 % g/m<sup>3</sup>, min. 180 min).

Punkty odniesienia dla otrzymanych wyników stanowiły dwie grupy kontrolne:

- Kontrola pozytywna (medium z komórkami + 5% roztwór dimetylosulfotlenku (DMSO));



- Kontrola negatywna (medium z komórkami).

Test XTT mający na celu określenie cytotoksyczności badanych materiałów prowadzono zgodnie z poniższą procedurą:

- Próbki umieszczono w sterylnych probówkach typu Eppendorf w proporcji 0,1 g badanego materiału na 1 ml medium przeznaczonego do hodowli komórek (medium DMEM/F-12);
- Przygotowanie ekstraktów - inkubacja przygotowanych próbek w temperaturze 37 °C przez 48h;
- Komórki wysiano na 96-dółkową płytkę testową (w każdej studzience umieszczono 100 µl zawiesiny o stężeniu 10<sup>5</sup> komórek/ml), którą następnie inkubowano w 37 °C przez 24 h (5 % CO<sub>2</sub>).
- Następnego dnia medium zastąpiono przygotowanymi ekstraktami i poddano inkubacji w 37 °C przez 24 h (5 % CO<sub>2</sub>).
- Do każdego dołka dodano 50 µl roztworu XTT (Biotium), następnie płytkę testową inkubowano przez kolejne 4 godziny (37 °C, 5 % CO<sub>2</sub>).
- Absorbancję mierzono przy długości fali 450 nm (referencja - 650 nm) przy użyciu czytnika mikropłytek (Victor X4 PerkinElmer Inc. Waltham, Massachusetts, Stany Zjednoczone).

Test przeprowadzono pięciokrotnie dla każdej badanej próbki, a żywotność komórek została obliczona w odniesieniu do kontroli negatywnej zgodnie z poniższym wzorem:

$$\text{Żywotność komórek} = \frac{A}{A_k} 100\% \quad (16)$$

gdzie:

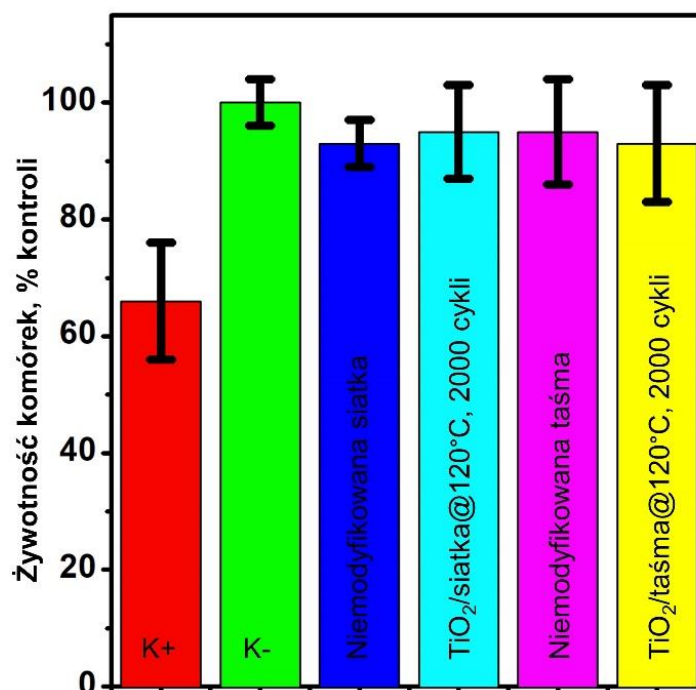
A – absorbancja dla badanej próbki

A<sub>k</sub> – absorbancja dla kontroli negatywnej

#### 4.2.6.2.3.4. Wyniki badań

Przeprowadzony test XTT wykazał przeżywalność fibroblastów na bardzo wysokim poziomie dla wszystkich badanych materiałów (Rysunek 48). Modyfikacja powierzchni polipropylenu nie miała znaczącego wpływu na żywotność komórek fibroblastów w kontakcie z badanymi powierzchniami. Ogólna zmiana aktywności mitochondriów

komórek tkanki łącznej w kontakcie z wytworzonymi warstwami  $\text{TiO}_2$  jest znikoma. Śladowa pozostałość zanieczyszczeń w postaci chloru w osadzonych warstwach pochodząca z prekursora będącego donorem tytanu podczas procesu ALD nie wpłynęła negatywnie na przeżywalność fibroblastów. Materiały nie wykazują działania cytotoksycznego.



Rysunek 48 Żywotność fibroblastów w kontakcie z badanymi materiałami (test XTT).

Podsumowując, zgodnie z normą ISO 10993-5:2009, biomateriał można uznać za biokompatybilny, jeśli żywotność komórek jest wyższa niż 70%. Nawiązując do wyników przedstawionych w niniejszej rozprawie doktorskiej, kryterium to zostało spełnione przez wszystkie badane próbki, zarówno niemodyfikowane, jak i te poddane funkcjonalizacji powierzchni z zastosowaniem  $\text{TiO}_2$ , ponieważ obserwowana żywotność komórek wynosiła powyżej 70%.

#### 4.2.6.2.4. Podsumowanie

Celem przeprowadzonego eksperymentu było zastosowanie wyznaczonych na podstawie wcześniej przedstawionych badań, optymalnych parametrów procesu ALD do modyfikacji powierzchni dzianin polipropylenowych, przeznaczonych do wytwarzania implantów siatkowych.

Otrzymane warstwy TiO<sub>2</sub> poddano ocenie morfologicznej z zastosowaniem technik badawczych SEM i EDS. Dodatkowo zbadano zmiany właściwości powierzchniowych pod wpływem wykonanej modyfikacji oraz przeprowadzono ocenę odpowiedzi biologicznej.

Obrazy SEM badanych dzianin potwierdziły, że dobrane parametry modyfikacji (120°C, 2000 cykli) umożliwiły otrzymanie ciągłej warstwy TiO<sub>2</sub> wolnej od defektów techniką ALD na polipropylenowych dzianinach o strukturze przestrzennej. Analiza EDS wykazała obecność TiO<sub>2</sub> na powierzchni modyfikowanych materiałów. Zanieczyszczenia w postaci chloru występowały w śladowych ilościach w osadzonej warstwie.

Przeprowadzone badanie sorpcji wilgoci pozwoliło na sformułowanie wniosku, że funkcjonalizacja powierzchni dzianin metodą ALD z wykorzystaniem ditlenku tytanu doprowadziła do zmiany właściwości powierzchni polipropylenowego podłoża z hydrofobowej na hydrofilową.

Na podstawie wykonanego testu XTT wykazano wysoką żywotność komórek fibroblastów zarówno na niemodyfikowanych polipropylenowych dzianinach, jak i z naniesioną warstwą TiO<sub>2</sub>. Otrzymane wyniki świadczą o biokompatybilności badanych materiałów i braku cytotoksyczności pomimo śladowych ilości chloru w osadzonej warstwie ditlenku tytanu.

## 5. Wnioski

Kluczowym aspektem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie nieresorbowalnych, syntetycznych implantów siatkowych wykorzystywanych w operacyjnych metodach leczenia nietrzymania moczu u kobiet oraz przyczynowego lub zapobiegawczego występowania przepuklin okołostomijnych. Przedstawione wyniki badań obejmujące analizę budowy morfologicznej, chemicznej oraz właściwości strukturalnych, termicznych, mechanicznych, powierzchniowych oraz biologicznych pozwoliły na sformułowanie poniższych wniosków:

1. Dobór optymalnych warunków procesu stabilizacji termicznej doprowadził do wytworzenia implantów siatkowych odznaczających się stabilnością kształtu oraz docelowymi właściwościami fizycznymi i mechanicznymi, nie powodując przy tym przemian strukturalnych i polikrystalicznych tworzywa wyrobu.
2. Wzrost temperatury procesu stabilizacji termicznej wiązał się, ze wzrostem zawartości fazy krystalicznej, a zbyt wysoka temperatura stabilizacji powodowała zanik fazy mezomorficznej oraz zachodzącą, w strukturze krystalicznej polipropylenu, transformację polikrystaliczną  $\alpha \rightarrow \gamma$ . Wykazane przemiany strukturalne przekładają się na praktyczny efekt spadku wytrzymałości wyrobu, a także transformacje kształtu.
3. Proces ALD prowadzony w temperaturze 120 °C oraz z ilością cykli wynoszącą 2000 umożliwił osadzenie jednorodnej, konformalnej warstwy TiO<sub>2</sub> na modyfikowanych implantach siatkowych wytworzonych z polipropylenu, nie powodując degradacji termicznej tworzywa wyrobów. Utworzona warstwa odznaczała się brakiem widocznych defektów oraz minimalną zawartością zanieczyszczeń w postaci chloru lub jego związków pochodzących z prekursora będącego donorem tytanu.
4. Osadzona warstwa ditlenku tytanu wykazywała właściwości hydrofilowe, co bazując na przeprowadzonym przeglądzie literatury przełoży się na lepszą biotolerancję implantu, a co za tym idzie mniejszą odpowiedź układu immunologicznego prowadzącą do niepożądanych komplikacji.

5. Przeprowadzona ocena biologiczna wykazała wysoką żywotność komórek fibroblastów zarówno dla niemodyfikowanych polipropylenowych dzianin, jak również z naniesioną warstwą  $\text{TiO}_2$ . Otrzymane wyniki świadczą o biokompatybilności badanych materiałów i braku cytotoksyczności pomimo śladowych ilości chloru w osadzonej warstwie ditlenku tytanu.

## 6. Dorobek naukowy

### 6.1. Publikacje

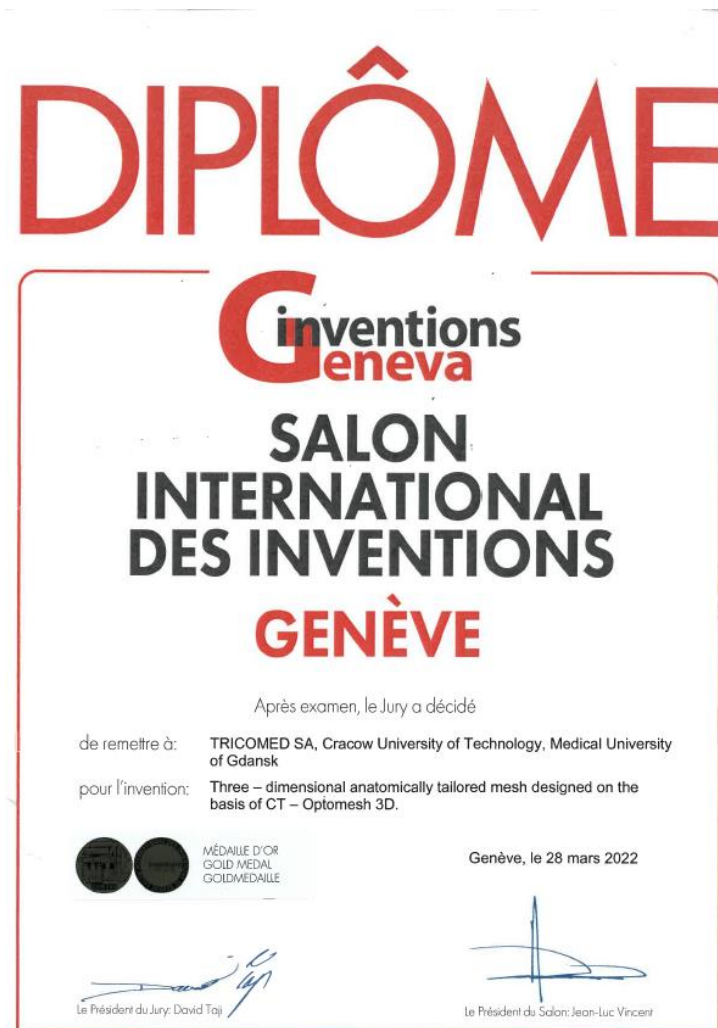
1. Turlakiewicz K., Sztajnowski S., Sujka W., Krucińska I., Szparaga G., Puchalski M., Investigation of PP monofilament structural changes with various conditions used for deposition of TiO<sub>2</sub> atomic layers by ALD technique. *Polymer Testing*. 2023; 124:108065. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108065>.
2. Chmaj-Wierzchowska K., Raba G., Dykczyński P., Wilczak M., Turlakiewicz K., Latańska I., Sujka W. Clinical Outcomes of Mid-Urethral Sling (MUS) Procedures for the Treatment of Female Urinary Incontinence: A Multicenter Study. *Journal of Clinical Medicine*. 2022; 11(22):6656. <https://doi.org/10.3390/jcm11226656>
3. Turlakiewicz K., Puchalski M., Krucińska I., Sujka W. The Role of Mesh Implants in Surgical Treatment of Parastomal Hernia. *Materials*. 2021; 14(5):1062. <https://doi.org/10.3390/ma14051062>

### 6.2. Zgłoszenia patentowe

1. Zgłoszenie patentowe nr TZMP 04 EP z dnia 08.09.2022r.  
„Verfahren zur Herstellung eines räumlichen chirurgischen Netzes”  
Witold Sujka, Krzysztof Karbowski, Karolina Wilgocka, Karolina Turlakiewicz,  
Ilona Latańska
2. Zgłoszenie patentowe nr P.438906 z dnia 08.09.2021r.  
„Sposób wytwarzania przestrzennej siatki chirurgicznej”  
Witold Sujka, Krzysztof Karbowski, Karolina Wilgocka, Karolina Turlakiewicz,  
Ilona Latańska

### 6.3. Nagrody w konkursach

1. Złoty medal za wynalazek: „Three – dimensional anatomically tailored mesh designed on the basis of CT – Optomesh 3D” wystawiany na International Exhibition of Inventions Geneva 2022. Wystawa organizowana przez International Exhibition of Inventions – Palexpo SA.



2. Złoty medal za wynalazek „Medisorb R Membrane, Medisorb R Powder, Medisorb R Ag – chitin copolyesters absorbable dressings” zaprezentowany na Seoul International Invention Fair 2019. Wystawa organizowana przez Korea Invention Promotion Association.





## 7. Literatura

- [1] A. L. Komorowski, *History of the Inguinal Hernia Repair*. InTech, 2014. doi: 10.5772/58533.
- [2] P. Szymanowski, A. Gierat, S. Hanna, and M. Jóźwik, “Choroby uroginekologiczne – poważny problem społeczny,” *Państwo i Społeczeństwo*, vol. XVII, no. 4, pp. 107–124, 2017.
- [3] A. Pawlaczyk, “Taśma syntetyczna w leczeniu wysiłkowego nietrzymania moczu u kobiet - od Kelly`ego do Ulmstena,” *Przegląd Urol.*, vol. 4, no. 104, 2017.
- [4] D. Sneak, “Abdominal Wall Reconstruction and Hernias,” in *Textbook of small animal surgery*, 2003, pp. 84(1) 449-470.
- [5] R. Bendavid, J. Abrahamson, M. E. Arregui, J. B. Flament, and E. H. Phillips, *Abdominal Wall Hernias*. New York, NY: Springer New York, 2001. doi: 10.1007/978-1-4419-8574-3.
- [6] R. G. Holzheimer and J. A. Mannick, *Surgical Treatment: Evidence-Based and Problem-Oriented*. Munich: W. Zuckschwerdt Verlag GmbH, 2001.
- [7] I. Lewandowska, J. Kowalik, Z. Kopański, A. Skura-Madziąła, and F. Furmanik, “Opieka nad pacjentem ze stomią jelitową,” *J. Public Heal. Nurs. Med. Rescue*, vol. 2, pp. 9–13, 2011.
- [8] J. Shabbir, B. N. Chaudhary, and R. Dawson, “A systematic review on the use of prophylactic mesh during primary stoma formation to prevent parastomal hernia formation,” *Color. Dis.*, vol. 14, no. 8, pp. 931–936, 2012, doi: 10.1111/j.1463-1318.2011.02835.x.
- [9] M.-T. Cheung, N.-H. Chia, and W. Chiu, “Surgical treatment of parastomal hernia complicating sigmoid colostomies,” *Dis. Colon Rectum*, vol. 44, no. 2, pp. 266–270, Feb. 2001, doi: 10.1007/BF02234303.
- [10] L. A. Israelsson, “Parastomal Hernias,” *Surg. Clin. North Am.*, vol. 88, no. 1, pp. 113–125, 2008, doi: 10.1016/j.suc.2007.10.003.
- [11] P. W. G. Carne, G. M. Robertson, and F. A. Frizelle, “Parastomal hernia,” *Br. J. Surg.*, vol. 90, no. 7, pp. 784–793, Jul. 2003, doi: 10.1002/bjs.4220.

- [12] M. Szczepkowski, “Przepuklina okołostomijna,” *Nasza Troska*, vol. 21, no. 2, pp. 8–9, 2006.
- [13] R. Kasperk, S. Willis, U. Klinge, and V. Schumpelick, “Update Narbenhernie Parastomale Hernie,” *Der Chir.*, vol. 73, no. 9, pp. 895–898, Sep. 2002, doi: 10.1007/s00104-002-0533-2.
- [14] U. Klinge, J. Conze, C. J. Krones, and V. Schumpelick, “Incisional hernia: Open techniques,” *World J. Surg.*, vol. 29, no. 8, pp. 1066–1072, 2005, doi: 10.1007/s00268-005-7970-2.
- [15] D. Bazaliński, B. Barańska, and E. Cipora, “Stomia jelitowa nie musi być przyczyną niepełnosprawności,” *Med. Rodz.*, pp. 58–63, 2006.
- [16] Krzysztof Bielecki, “Co nowego w chirurgii ogólnej?,” *Post N Med*, vol. 29, no. 3, pp. 144–153, 2016.
- [17] N. Rieger, J. Moore, P. Hewett, S. Lee, and J. Stephens, “Parastomal hernia repair,” *Color. Dis.*, vol. 6, no. 3, pp. 203–205, 2004, doi: 10.1111/j.1463-1318.2004.00587.x.
- [18] W. Riansuwan, T. L. Hull, M. M. Millan, and J. P. Hammel, “Surgery of recurrent parastomal hernia: Direct repair or relocation?,” *Color. Dis.*, vol. 12, no. 7, pp. 681–686, 2010, doi: 10.1111/j.1463-1318.2009.01868.x.
- [19] B. M. E. Hansson *et al.*, “Surgical Techniques for Parastomal Hernia Repair,” *Ann. Surg.*, vol. 255, no. 4, pp. 685–695, Apr. 2012, doi: 10.1097/SLA.0b013e31824b44b1.
- [20] D. Janczak, A. Litarski, M. Merenda, J. Rać, A. Wieraszko, and A. Litarski, “Zastosowanie siatek syntetycznych w leczeniu przepuklin brzusznych,” *Polim. Med.*, vol. 41, no. 3, 2011.
- [21] D. C. Chen and J. Morrison, “State of the art: open mesh-based inguinal hernia repair,” *Hernia*, vol. 23, no. 3, pp. 485–492, 2019, doi: 10.1007/s10029-019-01983-z.
- [22] W. J. Halabi *et al.*, “Laparoscopic versus open repair of parastomal hernias: an ACS-NSQIP analysis of short-term outcomes,” *Surg. Endosc.*, vol. 27, no. 11, pp. 4067–4072, Nov. 2013, doi: 10.1007/s00464-013-3062-9.

- [23] R. Bittner, C. G. Schmedt, B. J. Leibl, and J. Schwarz, “Early postoperative and one year results of a randomized controlled trial comparing the impact of extralight titanized polypropylene mesh and traditional heavyweight polypropylene mesh on pain and seroma production in laparoscopic hernia repair (TAPP),” *World J. Surg.*, vol. 35, no. 8, pp. 1791–1797, 2011, doi: 10.1007/s00268-011-1148-x.
- [24] S. Schopf, T. Von Ahnen, M. Von Ahnen, and H. Schardey, “Chronic pain after laparoscopic transabdominal preperitoneal hernia repair: A randomized comparison of light and Extralight titanized polypropylene mesh,” *World J. Surg.*, vol. 35, no. 2, pp. 302–310, 2011, doi: 10.1007/s00268-010-0850-4.
- [25] M. Rutegård, R. Gümüşçü, G. Stylianidis, P. Nordin, E. Nilsson, and M. M. Haapamäki, “Chronic pain, discomfort, quality of life and impact on sex life after open inguinal hernia mesh repair: an expertise-based randomized clinical trial comparing lightweight and heavyweight mesh,” *Hernia*, vol. 22, no. 3, pp. 411–418, 2018, doi: 10.1007/s10029-018-1734-z.
- [26] D. Weyhe *et al.*, “Improving outcomes in hernia repair by the use of light meshes - A comparison of different implant constructions based on a critical appraisal of the literature,” *World J. Surg.*, vol. 31, no. 1, pp. 234–244, 2007, doi: 10.1007/s00268-006-0123-4.
- [27] D. Berger, “Prevention of parastomal hernias by prophylactic use of a specially designed intraperitoneal onlay mesh (Dynamesh IPST®),” *Hernia*, vol. 12, no. 3, pp. 243–246, Jun. 2008, doi: 10.1007/s10029-007-0318-0.
- [28] K. W. Tam, P. L. Wei, L. J. Kuo, and C. H. Wu, “Systematic review of the use of a mesh to prevent parastomal hernia,” *World J. Surg.*, vol. 34, no. 11, pp. 2723–2729, 2010, doi: 10.1007/s00268-010-0739-2.
- [29] T. Kirat, F. Perez, G. Alemar, and E. Lo Menzo, “Tracheostomy,” in *Mental Conditioning to Perform Common Operations in General Surgery Training*, Cham: Springer International Publishing, 2020, pp. 141–144. doi: 10.1007/978-3-319-91164-9\_30.
- [30] A. Asif *et al.*, “Laparoscopic modified Sugarbaker technique results in superior recurrence rate,” *Surg. Endosc.*, vol. 26, no. 12, pp. 3430–3434, Dec. 2012, doi: 10.1007/s00464-012-2358-5.

- [31] B. M. E. Hansson, E. J. Van Nieuwenhoven, and R. P. Bleichrodt, "Promising new technique in the repair of parastomal hernia," *Surg. Endosc. Other Interv. Tech.*, vol. 17, no. 11, pp. 1789–1791, 2003, doi: 10.1007/s00464-002-9249-0.
- [32] T. C. van Sprundel and A. G. van der Hoop, "Modified technique for parastomal hernia repair in patients with intractable stoma-care problems," *Color. Dis.*, vol. 7, no. 5, pp. 445–449, 2005, doi: 10.1111/j.1463-1318.2005.00820.x.
- [33] D. Berger and M. Bientzle, "Polyvinylidene fluoride: a suitable mesh material for laparoscopic incisional and parastomal hernia repair!," *Hernia*, vol. 13, no. 2, pp. 167–172, Apr. 2009, doi: 10.1007/s10029-008-0435-4.
- [34] G. Köhler *et al.*, "Prevention of parastomal hernias with 3D funnel meshes in intraperitoneal onlay position by placement during initial stoma formation," *Hernia*, vol. 20, no. 1, pp. 151–159, Feb. 2016, doi: 10.1007/s10029-015-1380-7.
- [35] G. Köhler, F. Mayer, H. Wundsam, R. Schrittwieser, K. Emmanuel, and M. Lechner, "Changes in the Surgical Management of Parastomal Hernias Over 15 Years: Results of 135 Cases," *World J. Surg.*, vol. 39, no. 11, pp. 2795–2804, Nov. 2015, doi: 10.1007/s00268-015-3187-1.
- [36] C. Brown and J. Finch, "Which mesh for hernia repair?," *Ann. R. Coll. Surg. Engl.*, vol. 92, no. 4, pp. 272–278, May 2010, doi: 10.1308/003588410X12664192076296.
- [37] U. Klinge, B. Klosterhalfen, M. Müller, "Foreign Body Reaction to Meshes Used for the Repair of Abdominal Wall Hernias," *Eur. J. Surg.*, vol. 165, no. 7, pp. 665–673, Jul. 1999, doi: 10.1080/11024159950189726.
- [38] T. N. Robinson, J. H. Clarke, J. Schoen, and M. D. Walsh, "Major mesh-related complications following hernia repair: Events reported to the Food and Drug Administration," *Surg. Endosc. Other Interv. Tech.*, vol. 19, no. 12, pp. 1556–1560, 2005, doi: 10.1007/s00464-005-0120-y.
- [39] L. Zogbi, "The Use of Biomaterials to Treat Abdominal Hernias," in *Biomaterials Applications for Nanomedicine*, InTech, 2011. doi: 10.5772/24313.
- [40] B. Klosterhalfen, K. Junge, and U. Klinge, "The lightweight and large porous mesh concept for hernia repair," *Expert Rev. Med. Devices*, vol. 2, no. 1, pp. 103–117, Jan. 2005, doi: 10.1586/17434440.2.1.103.

- [41] S. Grundfest-Broniatowski, “What would surgeons like from materials scientists?,” *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology*, vol. 5, no. 4, pp. 299–319, Jul. 2013, doi: 10.1002/wnan.1220.
- [42] A. Coda, R. Lamberti, and S. Martorana, “Classification of prosthetics used in hernia repair based on weight and biomaterial,” *Hernia*, vol. 16, no. 1, pp. 9–20, Feb. 2012, doi: 10.1007/s10029-011-0868-z.
- [43] U. Klinge and B. Klosterhalfen, “Modified classification of surgical meshes for hernia repair based on the analyses of 1,000 explanted meshes,” *Hernia*, vol. 16, no. 3, pp. 251–258, 2012, doi: 10.1007/s10029-012-0913-6.
- [44] Y. Bilsel and I. Abci, “The search for ideal hernia repair; mesh materials and types,” *Int. J. Surg.*, vol. 10, no. 6, pp. 317–321, 2012, doi: 10.1016/j.ijssu.2012.05.002.
- [45] A. Moreno-Egea, Á. Campillo-Soto, and G. Morales-Cuenca, “Which should be the gold standard laparoscopic technique for handling Spigelian hernias?,” *Surg. Endosc.*, vol. 29, no. 4, pp. 856–862, Apr. 2015, doi: 10.1007/s00464-014-3738-9.
- [46] K. Junge, U. Klinge, A. Prescher, P. Giboni, M. Niewiera, and V. Schumpelick, “Elasticity of the anterior abdominal wall and impact for reparation of incisional hernias using mesh implants,” *Hernia*, vol. 5, no. 3, pp. 113–118, Sep. 2001, doi: 10.1007/s100290100019.
- [47] K. C. Turza and C. E. Butler, “Adhesions and Meshes,” *Plast. Reconstr. Surg.*, vol. 130, pp. 206–213, Nov. 2012, doi: 10.1097/PRS.0b013e3182638d48.
- [48] A. Shrivastava, A. Gupta, A. Gupta, and J. Shrivastava, “Erosion of small intestine with necrotising fasciitis of over lying abdominal wall after expanded polytetrafluoroethylene mesh implantation: A rare complication after laparoscopic incisional hernia repair,” *J. Minim. Access Surg.*, vol. 9, no. 3, pp. 138–140, 2013, doi: 10.4103/0972-9941.115381.
- [49] K. Baylón, P. Rodríguez-Camarillo, A. Elías-Zúñiga, J. A. Díaz-Elizondo, R. Gilkerson, and K. Lozano, “Past, present and future of surgical meshes: A review,” *Membranes (Basel)*, vol. 7, no. 3, pp. 1–23, 2017, doi: 10.3390/membranes7030047.
- [50] M. Á. García-Ureña *et al.*, “Differences in polypropylene shrinkage depending on

- mesh position in an experimental study,” *Am. J. Surg.*, vol. 193, no. 4, pp. 538–542, 2007, doi: 10.1016/j.amjsurg.2006.06.045.
- [51] W. S. Cobb, K. W. Kercher, and B. T. Heniford, “The Argument for Lightweight Polypropylene Mesh in Hernia Repair,” *Surg. Innov.*, vol. 12, no. 1, pp. 63–69, Mar. 2005, doi: 10.1177/155335060501200109.
- [52] M. Wahba, “Evaluation of lightweight polypropylene mesh in Stoppa preperitoneal repair of bilateral inguinal hernias,” *J. Am. Sci.*, vol. 10, no. 5, 2014.
- [53] S. Todros, P. G. Pavan, and A. N. Natali, “Synthetic surgical meshes used in abdominal wall surgery: Part I—materials and structural conformation,” *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 105, no. 3, pp. 689–699, 2017, doi: 10.1002/jbm.b.33586.
- [54] J. F. Fitzgerald and A. S. Kumar, “Biologic versus synthetic mesh reinforcement: What are the pros and cons?,” *Clin. Colon Rectal Surg.*, vol. 27, no. 4, pp. 140–148, 2014, doi: 10.1055/s-0034-1394155.
- [55] S. Kalaba, E. Gerhard, J. S. Winder, E. M. Pauli, R. S. Haluck, and J. Yang, “Design strategies and applications of biomaterials and devices for Hernia repair,” *Bioact. Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 2–17, 2016, doi: 10.1016/j.bioactmat.2016.05.002.
- [56] U. Aydemir Sezer *et al.*, “Polypropylene composite hernia mesh with anti-adhesion layer composed of polycaprolactone and oxidized regenerated cellulose,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 99, no. February, pp. 1141–1152, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.msec.2019.02.064.
- [57] H. Scheidbach, A. Tannapfel, U. Schmidt, H. Lippert, and F. Köckerling, “Influence of Titanium Coating on the Biocompatibility of a Heavyweight Polypropylene Mesh,” *Eur. Surg. Res.*, vol. 36, no. 5, pp. 313–317, 2004, doi: 10.1159/000079917.
- [58] A. Niekraszewicz, M. Kucharska, D. Wawro, M. H. Struszczyk, K. Kopias, and A. Rogaczewska, “Development of a Manufacturing Method for Surgical Meshes Modified by Chitosan,” *Fibres Text. East. Eur.*, no. 15, pp. 105–109, 2007.
- [59] J. A. Norton *et al.*, *Surgery 2nd ed.* New York: Springer, 2008.
- [60] B. Yelimlies *et al.*, “Carboxymethylcellulose coated on visceral face of polypropylene mesh prevents adhesion without impairing wound healing in

- incisional hernia model in rats,” *Hernia*, vol. 7, no. 3, pp. 130–133, Sep. 2003, doi: 10.1007/s10029-003-0125-1.
- [61] B. Lamber, J. V. M. Grossi, B. B. Manna, J. H. M. Montes, A. V. Bigolin, and L. T. Cavazzola, “May polyester with collagen coating mesh decrease the rate of intraperitoneal adhesions in incisional hernia repair?,” *Arq. Bras. Cir. Dig.*, vol. 26, no. 1, pp. 13–7, 2013, doi: 10.1590/s0102-67202013000100004.
- [62] R. H. Koehler *et al.*, “Minimal adhesions to ePTFE mesh after laparoscopic ventral incisional hernia repair: reoperative findings in 65 cases.,” *JSLS J. Soc. Laparoendosc. Surg.*, vol. 7, no. 4, pp. 335–40, 2003, [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14626400>
- [63] J. López-Borao, Z. Madrazo-González, E. Kreisler, and S. Biondo, “Prevention of parastomal hernia after abdominoperineal excision with a prophylactic three-dimensional funnel mesh,” *Color. Dis.*, vol. 21, no. 11, pp. 1326–1334, 2019, doi: 10.1111/codi.14738.
- [64] A. Verbo *et al.*, “Polyvinylidene Fluoride Mesh (PVDF, DynaMesh®-IPOM) in The Laparoscopic Treatment of Incisional Hernia: A Prospective Comparative Trial versus Gore® ePTFE DUALMESH® Plus.,” *Surg. Technol. Int.*, vol. 28, no. 28, pp. 147–51, Apr. 2016.
- [65] Z. Zhou, A. Bilkhu, and S. Anwar, “The use of a composite synthetic mesh in the vicinity of bowel - For repair and prophylaxis of parastomal hernias. Does it increase the risk of short term infective complications?,” *Int. J. Surg.*, vol. 45, pp. 67–71, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.ijssu.2017.07.077.
- [66] N. Smart, N. Bryan, J. Hunt, and I. Daniels, “Porcine dermis implants in soft-tissue reconstruction: current status,” *Biol. Targets Ther.*, vol. 8, p. 83, Mar. 2014, doi: 10.2147/BTT.S46469.
- [67] C. Wang See, T. Kim, and D. Zhu, “Hernia Mesh and Hernia Repair: A Review,” *Eng. Regen.*, vol. 1, no. April, pp. 19–33, 2020, doi: 10.1016/j.engreg.2020.05.002.
- [68] S. A. Antoniou *et al.*, “European Hernia Society guidelines on prevention and treatment of parastomal hernias,” *Hernia*, vol. 22, no. 1, pp. 183–198, Feb. 2018, doi: 10.1007/s10029-017-1697-5.

- [69] A. J. Cross, P. L. Buchwald, F. A. Frizelle, and T. W. Eglinton, “Meta-analysis of prophylactic mesh to prevent parastomal hernia,” *Br. J. Surg.*, vol. 104, no. 3, pp. 179–186, 2017, doi: 10.1002/bjs.10402.
- [70] S. Wang, W. Wang, B. Zhu, G. Song, and C. Jiang, “Efficacy of Prophylactic Mesh in End-Colostomy Construction: A Systematic Review and Meta-analysis of Randomized Controlled Trials,” *World J. Surg.*, vol. 40, no. 10, pp. 2528–2536, 2016, doi: 10.1007/s00268-016-3576-0.
- [71] D. Purc and A. Rasała, “Metody leczenia nietrzymania moczu,” *Eur. J. Med. Technol.*, vol. 3, no. 8, pp. 29–38, 2015, [Online]. Available: [www.medical-technologies.eu](http://www.medical-technologies.eu)
- [72] P. Abrams, L. Cardozo, A. Wagg, and A. Wein, *INCONTINENCE 6th Edition*. Tokyo, 2016.
- [73] P. Gmerek and T. Stachowski, “Powikłania operacji wysiłkowego nietrzymania moczu z użyciem taśmy,” *Przegląd Urol.*, vol. 2, no. 54, 2009.
- [74] R. Łowicki and M. Sosnowski, “Wpływ wczesnej diagnostyki urodynamicznej na wyniki leczenia nietrzymania moczu u kobiet,” *Prz. Menopauzalny*, vol. 12, no. 4, pp. 184–189, 2008.
- [75] L. Stothers and B. Friedman, “Risk Factors for the Development of Stress Urinary Incontinence in Women,” *Curr. Urol. Rep.*, vol. 12, no. 5, pp. 363–369, Oct. 2011, doi: 10.1007/s11934-011-0215-z.
- [76] L. Zhu, J. Lang, C. Liu, S. Han, J. Huang, and X. Li, “The epidemiological study of women with urinary incontinence and risk factors for stress urinary incontinence in China,” *Menopause*, vol. 16, no. 4, pp. 831–836, Jul. 2009, doi: 10.1097/gme.0b013e3181967b5d.
- [77] B. Sangsawang, “Risk factors for the development of stress urinary incontinence during pregnancy in primigravidae: a review of the literature,” *Eur. J. Obstet. Gynecol. Reprod. Biol.*, vol. 178, pp. 27–34, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.ejogrb.2014.04.010.
- [78] A. Hijaz, Z. Sadeghi, L. Byrne, J. C. T. Hou, and F. Daneshgari, “Advanced maternal age as a risk factor for stress urinary incontinence: a review of the literature,” *Int.*



- Urogynecol. J.*, vol. 23, no. 4, pp. 395–401, Apr. 2012, doi: 10.1007/s00192-011-1562-5.
- [79] A. Fuselier, J. Hanberry, J. Margaret Lovin, and A. Gomelsky, “Obesity and Stress Urinary Incontinence: Impact on Pathophysiology and Treatment,” *Curr. Urol. Rep.*, vol. 19, no. 1, p. 10, Jan. 2018, doi: 10.1007/s11934-018-0762-7.
- [80] J. Brož, M. Hronová, and L. Brunerová, “Metabolic syndrome and diabetes mellitus in women with and without stress urinary incontinence,” *Int. Urogynecol. J.*, vol. 30, no. 5, pp. 847–847, May 2019, doi: 10.1007/s00192-019-03930-z.
- [81] “<https://prog.nfz.gov.pl/app-jgp/Start.aspx>.”
- [82] P. Abrams *et al.*, “6th International Consultation on Incontinence. Recommendations of the International Scientific Committee: EVALUATION AND TREATMENT OF URINARY INCONTINENCE, PELVIC ORGAN PROLAPSE AND FAECAL INCONTINENCE,” *Neurourol. Urodyn.*, vol. 37, no. 7, pp. 2271–2272, Sep. 2018, doi: 10.1002/nau.23551.
- [83] T. Niezgoda, “Klasyfikacja nietrzymania moczu i sposoby leczenia,” *Przegląd Urol.*, vol. 5, no. September, pp. 87–93, 2015.
- [84] D. Prezioso *et al.*, “Stress urinary incontinence: long-term results of laparoscopic Burch colposuspension,” *BMC Surg.*, vol. 13, no. S2, p. 2, Oct. 2013, doi: 10.1186/1471-2482-13-S2-S38.
- [85] A. Nambiar, J. D. Cody, S. T. Jeffery, and P. Aluko, “Single-incision sling operations for urinary incontinence in women,” *Cochrane Database Syst. Rev.*, vol. 2017, no. 7, pp. 1–121, Jul. 2017, doi: 10.1002/14651858.CD008709.pub3.
- [86] L. Pivazyan, G. Kasyan, B. Grigoryan, and D. Pushkar, “Effectiveness and safety of bulking agents versus surgical methods in women with stress urinary incontinence: a systematic review and meta-analysis,” *Int. Urogynecol. J.*, vol. 33, no. 4, pp. 777–787, Apr. 2022, doi: 10.1007/s00192-021-04937-1.
- [87] G. Capobianco *et al.*, “Efficacy and effectiveness of bulking agents in the treatment of stress and mixed urinary incontinence: A systematic review and meta-analysis,” *Maturitas*, vol. 133, no. December 2019, pp. 13–31, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.maturitas.2019.12.007.

- [88] W. Gibson and A. Wagg, "Are older women more likely to receive surgical treatment for stress urinary incontinence since the introduction of the mid-urethral sling? An examination of Hospital Episode Statistics data," *BJOG An Int. J. Obstet. Gynaecol.*, vol. 123, no. 8, pp. 1386–1392, Jul. 2016, doi: 10.1111/1471-0528.13338.
- [89] A. L. G. Pascom *et al.*, "Randomized controlled trial comparing single-incision mini-sling and transobturator midurethral sling for the treatment of stress urinary incontinence: 3-year follow-up results," *Neurourol. Urodyn.*, vol. 37, no. 7, pp. 2184–2190, Sep. 2018, doi: 10.1002/nau.23546.
- [90] U. Leone Roberti Maggiore, E. Finazzi Agrò, M. Soligo, V. Li Marzi, A. Digesu, and M. Serati, "Long-term outcomes of TOT and TVT procedures for the treatment of female stress urinary incontinence: a systematic review and meta-analysis," *Int. Urogynecol. J.*, vol. 28, no. 8, pp. 1119–1130, Aug. 2017, doi: 10.1007/s00192-017-3275-x.
- [91] B. S. Wadie and A. S. Elhefnawy, "TVT versus TOT, 2-year prospective randomized study," *World J. Urol.*, vol. 31, no. 3, pp. 645–649, Jun. 2013, doi: 10.1007/s00345-012-0956-4.
- [92] U. Ulmsten *et al.*, "A multicenter study of tension-free vaginal tape (TVT) for surgical treatment of stress urinary incontinence," *Int. Urogynecol. J.*, vol. 9, no. 4, pp. 210–213, 1998, doi: 10.1007/BF01901606.
- [93] E. Delorme, "Transobturator urethral suspension: mini-invasive procedure in the treatment of stress urinary incontinence in women," *Prog. Urol.*, vol. 11, no. 6, pp. 1306–13, Dec. 2001.
- [94] G. Naumann, S. Albrich, C. Skala, R. Laterza, and H. Kölbl, "Single-Incision Slings (SIS) - a New Option for the Surgical Treatment of Female Stress Urinary Incontinence," *Geburtshilfe Frauenheilkd.*, vol. 72, no. 02, pp. 125–131, Feb. 2012, doi: 10.1055/s-0031-1298275.
- [95] A. J. Wein, "Re: Mid-Urethral Sling Operations for Stress Urinary Incontinence in Women," *J. Urol.*, vol. 196, no. 3, pp. 847–848, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.juro.2016.06.074.

- [96] A. Mostafa, C. P. Lim, L. Hopper, P. Madhuvrata, and M. Abdel-Fattah, "Single-Incision Mini-Slings Versus Standard Midurethral Slings in Surgical Management of Female Stress Urinary Incontinence: An Updated Systematic Review and Meta-analysis of Effectiveness and Complications," *Eur. Urol.*, vol. 65, no. 2, pp. 402–427, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.eururo.2013.08.032.
- [97] K. Chmaj-Wierzchowska *et al.*, "Clinical Outcomes of Mid-Urethral Sling (MUS) Procedures for the Treatment of Female Urinary Incontinence: A Multicenter Study," *J. Clin. Med.*, vol. 11, no. 22, p. 6656, Nov. 2022, doi: 10.3390/jcm11226656.
- [98] J. Duckett and A. Baranowski, "Pain after suburethral sling insertion for urinary stress incontinence," *Int. Urogynecol. J.*, vol. 24, no. 2, pp. 195–201, Feb. 2013, doi: 10.1007/s00192-012-1863-3.
- [99] L. L. Giusto, P. M. Zahner, and H. B. Goldman, "Management of the Exposed or Perforated Midurethral Sling," *Urol. Clin. North Am.*, vol. 46, no. 1, pp. 31–40, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.ucl.2018.08.003.
- [100] H. Ito *et al.*, "Efficacy of tension-free vaginal tape compared with transobturator tape in the treatment of stress urinary incontinence in women: analysis of learning curve, perioperative changes of voiding function," *BMC Urol.*, vol. 11, no. 1, p. 13, Dec. 2011, doi: 10.1186/1471-2490-11-13.
- [101] J. Sabadell, M. Palau-Gené, E. Huguet, A. Montero-Armengol, S. Salicrú, and J. L. Poza, "Multicentre randomized trial of the Ajust™ single-incision sling compared to the Align™ transobturator tape sling," *Int. Urogynecol. J.*, vol. 28, no. 7, pp. 1041–1047, Jul. 2017, doi: 10.1007/s00192-016-3221-3.
- [102] B. Włodzimierz, "Przyszłość syntetycznych implantów w leczeniu operacyjnym zaburzeń statyki dna miednicy," *Ginekol. po dyplomie*, vol. 05, 2018.
- [103] A.-C. Fahrni, C. Betschart, J. B. de la Jolinière, J.-B. Dubuisson, A. Feki, and A. L. Major, "A new titanium-covered transobturator tape for surgical treatment of stress urinary incontinence," *Int. Urogynecol. J.*, vol. 33, no. 4, pp. 911–918, Apr. 2022, doi: 10.1007/s00192-021-04976-8.
- [104] J. Sabadell *et al.*, "Polypropylene and polyvinylidene fluoride transobturator slings

- for the treatment of female stress urinary incontinence: 1-Year outcomes from a multicentre randomized trial,” *Neurourol. Urodyn.*, vol. 40, no. 1, pp. 475–482, 2021, doi: 10.1002/nau.24586.
- [105] J. Broda, *Struktura barwionych włókien polipropylenowych*. Bielsko-Biała: Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku Białej, 2003.
- [106] H. A. Maddah, “Polypropylene as a Promising Plastic: A Review,” *Am. J. Polym. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–11, 2016, doi: 10.5923/j.ajps.20160601.01.
- [107] G. Wypych, “Handbook of Polymers,” *Polymers (Basel)*, vol. 5, no. 1, pp. 225–233, Feb. 2013, doi: 10.3390/polym5010225.
- [108] R. Glüge, H. Altenbach, I. Kolesov, N. Mahmood, M. Beiner, and R. Androsch, “On the effective elastic properties of isotactic polypropylene,” *Polymer (Guildf)*, vol. 160, pp. 291–302, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.polymer.2018.10.061.
- [109] M. Asaduzzaman Chowdhury, J. Luis Rivera Armenta, M. Muzibur Rahman, A. Asiri, and Inamuddin, Eds., *Composite Materials*. IntechOpen, 2021. doi: 10.5772/intechopen.87676.
- [110] H. Kaczmarek, B. Krolkowski, E. Klimiec, and D. Bajer, “Characteristics of the structure of materials designed for the manufacture of piezoelectric composites based on polypropylene,” *Polimery*, vol. 62, no. 7/8, pp. 539–547, Jul. 2017, doi: 10.14314/polimery.2017.539.
- [111] G. Natta P. Giordani, “Crystal structure of isotactic PP,” *Nuovo Cimento Supply*, vol. 15. p. 40, 1960.
- [112] A. Turner-Jones, J. M. Aizlewood, and D. R. Beckett, “Crystalline forms of isotactic polypropylene,” *Die Makromol. Chemie*, vol. 75, p. 134, 1964.
- [113] S. V. Meille, D. R. Ferro, S. Brueckner, A. J. Lovinger, and F. J. Padden, “Structure of beta Isotactic Polypropylene: A Long-Standing Structural Puzzle,” *Macromolecules*, vol. 27, no. 9, pp. 2615–2622, Apr. 1994, doi: 10.1021/ma00087a034.
- [114] B. Lotz, S. Knopp, and D. Dorset, “An original crystal structure of polymers with ternary helices,” *C.R.Acad. Sci.Paris*, vol. 319, no. 2, pp. 187–192, 1994.

- [115] R. Thomann, C. Wang, J. Kressler, and R. Mulhaupt, "On the  $\gamma$ -Phase of Isotactic Polypropylene," *Macromolecules*, vol. 29, pp. 8425–8434, 1996.
- [116] D. W. van der Meer, *Structure-Property Relationships in Isotactic Polypropylene*. Enschede: Twente University Press, 2003.
- [117] S. Bruckner and S. V. Meille, "Non-parallel chains in crystalline  $\gamma$ -isotactic polypropylene," *Nature*, vol. 340, pp. 455–457, 1989.
- [118] D. Mileva, R. Androsch, E. Zhuravlev, C. Schick, and B. Wunderlich, "Homogeneous nucleation and mesophase formation in glassy isotactic polypropylene," *Polymer (Guildf.)*, vol. 53, no. 2, pp. 277–282, 2012, doi: 10.1016/j.polymer.2011.11.064.
- [119] B. Singh and N. Sharma, "Mechanistic implications of plastic degradation," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 3, pp. 561–584, 2008, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008.
- [120] M. Rojek, "Metodologia badań diagnostycznych warstwowych materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej," *OPEN ACCESS Libr.*, vol. 2, pp. 11–31, 2011.
- [121] G. W. Urbańczyk, *Fizyka włókna*. Łódź: Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, 2002.
- [122] T. Konishi, K. Nishida, and T. Kanaya, "Crystallization of isotactic polypropylene from prequenched mesomorphic phase," *Macromolecules*, vol. 39, no. 23, pp. 8035–8040, 2006, doi: 10.1021/ma060191b.
- [123] Y. Spoerer, R. Boldt, R. Androsch, and I. Kuehnert, "Pressure- and Temperature-Dependent Crystallization Kinetics of Isotactic Polypropylene under Process Relevant Conditions," *Crystals*, vol. 11, no. 9, p. 1138, Sep. 2021, doi: 10.3390/cryst11091138.
- [124] A. Russell, "The Rev. William Gregor (1761-1817), discoverer of titanium.," *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.*, vol. 30, no. 229, pp. 617–624, Jun. 1955, doi: 10.1180/minmag.1955.030.229.01.
- [125] A. M. Samoylov and V. N. Popov, *Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) and Its Applications*. Elsevier, 2021. doi: 10.1016/B978-0-12-819960-2.00024-9.

- [126] K. Kosmala and R. Szymańska, “Nanocząstki tlenku tytanu (IV). Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie,” *Kosm. Probl. Nauk Biol.*, vol. 65, no. 2, pp. 235–245, 2016.
- [127] H. Zhang and J. F. Banfield, “Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9613–9644, 2014, doi: 10.1021/cr500072j.
- [128] R. Zallen and M. P. Moret, “The optical absorption edge of brookite TiO<sub>2</sub>,” *Solid State Commun.*, vol. 137, no. 3, pp. 154–157, 2006, doi: 10.1016/j.ssc.2005.10.024.
- [129] A. Labouriau and W. L. Earl, “Titanium solid-state NMR in anatase, brookite and rutile,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 270, no. 3–4, pp. 278–284, 1997, doi: 10.1016/S0009-2614(97)00374-6.
- [130] L. A. Dobrzański, M. M. Szindler, M. Szindler, K. Lukaszewicz, A. Drygała, and M. Prokopiuk Vel Prokopowicz, “Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powder prepared by sol-gel method for dye-sensitized solar cells,” *Arch. Metall. Mater.*, vol. 61, no. 2A, pp. 833–836, 2016, doi: 10.1515/amm-2016-0140.
- [131] E. Baranowska-Wójcik, D. Sz wajgier, P. Oleszczuk, and A. Winiarska-Mieczan, “Effects of Titanium Dioxide Nanoparticles Exposure on Human Health—a Review,” *Biol. Trace Elem. Res.*, vol. 193, no. 1, pp. 118–129, 2020, doi: 10.1007/s12011-019-01706-6.
- [132] S. Di Mo and W. Y. Ching, “Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite,” *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 19, pp. 13023–13032, 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.51.13023.
- [133] L. E. Oi, M. Y. Choo, H. V. Lee, H. C. Ong, S. B. A. Hamid, and J. C. Juan, “Recent advances of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) for green organic synthesis,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 110, pp. 108741–108754, 2016, doi: 10.1039/c6ra22894a.
- [134] C. Dette *et al.*, “TiO<sub>2</sub> anatase with a bandgap in the visible region,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 11, pp. 6533–6538, 2014, doi: 10.1021/nl503131s.
- [135] N. Kumar, N. S. Chauhan, A. Mittal, and S. Sharma, “TiO<sub>2</sub> and its composites as promising biomaterials: a review,” *BioMetals*, vol. 31, no. 2, pp. 147–159, 2018, doi: 10.1007/s10534-018-0078-6.

- [136] H. Scheidbach, C. Tamme, A. Tannapfel, H. Lippert, and F. Köckerling, “In vivo studies comparing the biocompatibility of various polypropylene meshes and their handling properties during endoscopic total extraperitoneal (TEP) patchplasty: An experimental study in pigs,” *Surg. Endosc. Other Interv. Tech.*, vol. 18, no. 2, pp. 211–220, 2004, doi: 10.1007/s00464-003-8113-1.
- [137] R. Horstmann, M. Hellwig, C. Classen, S. Röttgermann, and D. Palmes, “Impact of polypropylene amount on functional outcome and quality of life after inguinal hernia repair by the TAPP procedure using pure, mixed, and titanium-coated meshes,” *World J. Surg.*, vol. 30, no. 9, pp. 1742–1749, 2006, doi: 10.1007/s00268-005-0242-3.
- [138] L.-M. Zhu, “Mesh implants: An overview of crucial mesh parameters,” *World J. Gastrointest. Surg.*, vol. 7, no. 10, p. 226, 2015, doi: 10.4240/wjgs.v7.i10.226.
- [139] A. J. Wood, M. J. Cozad, D. A. Grant, A. M. Ostdiek, S. L. Bachman, and S. A. Grant, “Materials characterization and histological analysis of explanted polypropylene, PTFE, and PET hernia meshes from an individual patient,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 24, no. 4, pp. 1113–1122, 2013, doi: 10.1007/s10856-013-4872-y.
- [140] K. Lehle and S. Lohn, “Verbesserung des Langzeitverhaltens von Implantaten und anderen Biomaterialien auf Kunststoffbasis durch plasmaaktivierte Gasphasenabscheidung (PACVD),” *Abschlussbericht Forschungsverbund “Biomaterialien (FORBIOMAT II),”* pp. 149–173, 2002.
- [141] M. Smietana *et al.*, “Label-free sensitivity of long-period gratings enhanced by atomic layer deposited TiO<sub>2</sub> nano-overlays,” *Opt. Express*, vol. 23, no. 7, p. 8441, 2015, doi: 10.1364/oe.23.008441.
- [142] J. M. Wu, *Nanostructured TiO<sub>2</sub> layers on Ti for bone bonding*. 2020. doi: 10.1016/B978-0-08-102999-2.00003-X.
- [143] F. Bilo *et al.*, “Atomic layer deposition to prevent metal transfer from implants: An X-ray fluorescence study,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 359, pp. 215–220, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.09.248.
- [144] R. S. Pessoa *et al.*, “TiO<sub>2</sub> coatings via atomic layer deposition on polyurethane and

- polydimethylsiloxane substrates: Properties and effects on *C. albicans* growth and inactivation process,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 422, pp. 73–84, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.05.254.
- [145] M. Mansoorianfar, M. Tavoosi, R. Mozafarinia, A. Ghasemi, and A. Doostmohammadi, “Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays on Ti6Al4V surface for enhancement of cell treatment,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 321, pp. 409–415, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.05.016.
- [146] M. Mansoorianfar *et al.*, “Scalable fabrication of tunable titanium nanotubes via sonoelectrochemical process for biomedical applications,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 64, no. July 2019, p. 104783, 2020, doi: 10.1016/j.ultsonch.2019.104783.
- [147] I. P. Grigal, A. M. Markeev, S. A. Gudkova, A. G. Chernikova, A. S. Mityaev, and A. P. Alekhin, “Correlation between bioactivity and structural properties of titanium dioxide coatings grown by atomic layer deposition,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 8, pp. 3415–3419, 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.11.082.
- [148] L.A. Dobrzański, “Procesy nanoszenia powłok z fazy gazowej.” pp. 55–80, 2008.
- [149] F. López-Huerta *et al.*, “Biocompatibility and surface properties of TiO<sub>2</sub> thin films deposited by DC magnetron sputtering,” *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 6, pp. 4105–4117, 2014, doi: 10.3390/ma7064105.
- [150] P. Löbl, M. Huppertz, and D. Mergel, “Nucleation and growth in TiO<sub>2</sub> films prepared by sputtering and evaporation,” *Thin Solid Films*, vol. 251, no. 1, pp. 72–79, Oct. 1994, doi: 10.1016/0040-6090(94)90843-5.
- [151] C. J. Chung *et al.*, “Multifunctional arc ion plated TiO<sub>2</sub> photocatalytic coatings with improved wear and corrosion protection,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 12, pp. 1689–1693, 2009, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.01.005.
- [152] V. G. Bessergenev, I. V. Khmelinskii, R. J. F. Pereira, V. V. Krisuk, A. E. Turgambaeva, and I. K. Igumenov, “Preparation of TiO<sub>2</sub> films by CVD method and its electrical, structural and optical properties,” *Vacuum*, vol. 64, no. 3–4, pp. 275–279, 2002, doi: 10.1016/S0042-207X(01)00318-9.
- [153] J. Kowalski, A. Sobczyk-Guzenda, H. Szymanowski, and M. Gazicki-Lipman, “Optical properties and morphology of PECVD deposited titanium dioxide films,”



- J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, vol. 37, no. 2, pp. 298–303, 2009.
- [154] O. Graniel, M. Weber, S. Balme, P. Miele, and M. Bechelany, “Atomic layer deposition for biosensing applications,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 122, no. July, pp. 147–159, 2018, doi: 10.1016/j.bios.2018.09.038.
- [155] M. Ritala and M. Leskelä, “Atomic layer deposition,” in *Handbook of Thin Film Materials Volume 1: Deposition and Processing of Thin Films*, vol. 1, H. S. Nalwa, Ed. Academic Press, 2002, pp. 103–159.
- [156] M. Leskelä, J. Niinistö, and M. Ritala, “Atomic Layer Deposition,” in *Comprehensive Materials Processing*, vol. 4, Elsevier, 2014, pp. 101–123. doi: 10.1016/B978-0-08-096532-1.00401-5.
- [157] H. C. M. Knoop, S. E. Potts, A. A. Bol, and W. M. M. Kessels, “Atomic Layer Deposition,” in *Handbook of Crystal Growth*, Second Edi., Elsevier, 2015, pp. 1101–1134. doi: 10.1016/B978-0-444-63304-0.00027-5.
- [158] J. A. Oke and T.-C. Jen, “Atomic layer deposition and other thin film deposition techniques: from principles to film properties,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 21, pp. 2481–2514, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.jmrt.2022.10.064.
- [159] R. W. Johnson, A. Hultqvist, and S. F. Bent, “A brief review of atomic layer deposition: From fundamentals to applications,” *Mater. Today*, vol. 17, no. 5, pp. 236–246, 2014, doi: 10.1016/j.mattod.2014.04.026.
- [160] T. SUNTOLA, “Handbook of Crystal Growth, Part 3b Growth Mechanisms and Dynamics,” D. T. J. Hurle, Ed. Amsterdam, Lausanne, New York: Elsevier, 1994, pp. 605–633.
- [161] V. Pore, *Atomic Layer Deposition and Photocatalytic Properties of Titanium Dioxide Thin Films*, no. May. Helsinki, 2010.
- [162] N. G. Kubala, P. C. Rowlette, and C. A. Wolden, “Plasma-enhanced atomic layer deposition of anatase TiO<sub>2</sub> Using TiCl<sub>4</sub>,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 37, pp. 16307–16310, 2009, doi: 10.1021/jp907266c.
- [163] K. Kukli *et al.*, “Atomic layer deposition of titanium oxide from TiI<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,” *Chem. Vap. Depos.*, vol. 6, no. 6, pp. 303–310, 2000, doi: 10.1002/1521-3862(200011)6:6<303::AID-CVDE303>3.0.CO;2-J.

- [164] L. Aarik, T. Arroval, R. Rammula, H. Mändar, V. Sammelseg, and J. Aarik, "Atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> from TiCl<sub>4</sub> and O<sub>3</sub>," *Thin Solid Films*, vol. 542, pp. 100–107, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.tsf.2013.06.074.
- [165] M. Ritala, M. Leskelä, E. Nykänen, P. Soininen, and L. Niinistö, *Growth of titanium dioxide thin films by atomic layer epitaxy. Thin Solid Films*. Elsevier Science Inc., 1993.
- [166] J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, and V. Sammelseg, "Morphology and structure of TiO<sub>2</sub> thin films grown by atomic layer deposition," *J. Cryst. Growth*, vol. 148, no. 3, pp. 268–275, 1995, doi: 10.1016/0022-0248(94)00874-4.
- [167] J. Aarik, A. Aidla, V. Sammelseg, and T. Uustare, "Effect of growth conditions on formation of TiO<sub>2</sub>-II thin films in atomic layer deposition process," *J. Cryst. Growth*, vol. 181, no. 3, pp. 259–264, 1997, doi: 10.1016/S0022-0248(97)00279-0.
- [168] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, T. Uustare, M. Schuisky, and A. Hårsta, "Atomic layer growth of epitaxial TiO<sub>2</sub> thin films from TiCl<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates," *J. Cryst. Growth*, vol. 242, no. 1–2, pp. 189–198, 2002, doi: 10.1016/S0022-0248(02)01426-4.
- [169] J. Lu, J. W. Elam, and P. C. Stair, "Atomic layer deposition—Sequential self-limiting surface reactions for advanced catalyst 'bottom-up' synthesis," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 71, no. 2, pp. 410–472, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.surfrep.2016.03.003.
- [170] J. S. King, E. Graugnard, and C. J. Summers, "TiO<sub>2</sub> Inverse Opals Fabricated Using Low-Temperature Atomic Layer Deposition," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 8, pp. 1010–1013, Apr. 2005, doi: 10.1002/adma.200400648.
- [171] D. R. G. Mitchell, G. Triani, and Z. Zhang, "Hydrothermal crystallization of amorphous titania films deposited using low temperature atomic layer deposition," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 23, pp. 8414–8423, 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2008.04.052.
- [172] J. Leem *et al.*, "Role of HCl in atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> thin films from titanium tetrachloride and water," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 35, no. 4, pp. 1195–1201, 2014, doi: 10.5012/bkcs.2014.35.4.1195.
- [173] L. Wachnicki, S. Gieraltowska, B. S. Witkowski, M. Godlewski, and E. Guziewicz,

- “Growth and characterization of Ti-based films obtained from two selected precursors: H<sub>2</sub>O, TiCl<sub>4</sub>, Ti(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub> or Al<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> by the ALD method,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 148, no. May, p. 106792, 2022, doi: 10.1016/j.mssp.2022.106792.
- [174] P. O. Oviroh, R. Akbarzadeh, D. Pan, R. A. M. Coetzee, and T.-C. Jen, “New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 20, no. 1, pp. 465–496, Dec. 2019, doi: 10.1080/14686996.2019.1599694.
- [175] H. C. Guo, E. Ye, Z. Li, M. Y. Han, and X. J. Loh, “Recent progress of atomic layer deposition on polymeric materials,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 70, pp. 1182–1191, 2017, doi: 10.1016/j.msec.2016.01.093.
- [176] S. M. George, “Atomic layer deposition: An overview,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 1, pp. 111–131, 2010, doi: 10.1021/cr900056b.
- [177] E. Färm, M. Kemell, M. Ritala, and M. Leskelä, “Selective-Area Atomic Layer Deposition Using Poly(methyl methacrylate) Films as Mask Layers,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 40, pp. 15791–15795, Oct. 2008, doi: 10.1021/jp803872s.
- [178] A. Sinha, D. W. Hess, and C. L. Henderson, “Area selective atomic layer deposition of titanium dioxide: Effect of precursor chemistry,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 24, no. 6, p. 2523, 2006, doi: 10.1116/1.2359728.
- [179] J.-P. Booth, M. Mozetič, A. Nikiforov, and C. Oehr, “Foundations of plasma surface functionalization of polymers for industrial and biological applications,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 31, no. 10, p. 103001, Oct. 2022, doi: 10.1088/1361-6595/ac70f9.
- [180] G. Darwish *et al.*, “Improving Polymethyl Methacrylate Resin Using a Novel Titanium Dioxide Coating,” *J. Prosthodont.*, vol. 28, no. 9, pp. 1011–1017, 2019, doi: 10.1111/jopr.13032.
- [181] L. Liu, R. Bhatia, and T. J. Webster, “Atomic layer deposition of nano-TiO<sub>2</sub> thin films with enhanced biocompatibility and antimicrobial activity for orthopedic implants,” *Int. J. Nanomedicine*, vol. 12, pp. 8711–8723, 2017, doi:

10.2147/IJN.S148065.

- [182] A. K. Bishal, C. Sukotjo, J. R. Jokisaari, R. F. Klie, and C. G. Takoudis, “Enhanced Bioactivity of Collagen Fiber Functionalized with Room Temperature Atomic Layer Deposited Titania,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 40, pp. 34443–34454, 2018, doi: 10.1021/acsami.8b05857.
- [183] M. J. Haghshenas-Lari, N. Mostoufi, and R. Sotudeh-Gharebagh, “Medicinal stability of vitamin C coated with TiO<sub>2</sub> by ALD,” *Part. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 6, pp. 727–733, 2018, doi: 10.1080/02726351.2017.1296521.
- [184] M. Van Meerssche and J. Feneau-Dupont, *Krystalografia i chemia strukturalna*. Warszawa: PWN, 1984.
- [185] J. Epp, *X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization*. Elsevier Ltd, 2016. doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3.
- [186] B. Mallick, “X-ray diffraction analysis of polymeric solid using Bragg-Brentano geometry,” *Int. J. Appl. Glas. Sci. Mater. Chem. Phys.*, vol. 1, no. 3, pp. 265–270, 2015.
- [187] G. W. Urbańczyk, *Mikrostruktura włókna – Badanie struktury krystalicznej i budowy morfologicznej*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1988.
- [188] M. Rabiej and S. Rabiej, *Analiza rentgenowskich krzywych dyfrakcyjnych za pomocą programu komputerowego WAXSFIT*. Bielsko-Biała: Wydawnictwo Akademii TechnicznoHumanistycznej w Bielsku-Białej, 2006.
- [189] A. Chauhan and P. Chauhan, “Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology,” *J. Anal. Bioanal. Tech.*, vol. 5, no. 6, 2014, doi: 10.4172/2155-9872.1000212.
- [190] A. Zofka, D. Maliszewska, M. Maliszewski, and J. Boratyński, “Application of FTIR ATR method to examine the polymer content in the modified bitumen and to assess susceptibility of bitumen to ageing,” *Roads Bridg. - Drogi i Mosty*, vol. 14, no. 3, pp. 163–174, 2015, doi: 10.7409/rabdim.015.011.
- [191] S. Sztajnowski, *Metoda Spektroskopii Absorpcyjnej w Podczerwieni W Badaniach Budowy Polimerowych Materiałów Włókienniczych*. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, 2016.

- [192] P. Larkin, *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Elsevier, 2017.
- [193] T. O. Kääriäinen, S. Lehti, M. L. Kääriäinen, and D. C. Cameron, “Surface modification of polymers by plasma-assisted atomic layer deposition,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. SUPPL. 2, pp. S475–S479, 2011, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.03.094.
- [194] R. L. Kovács *et al.*, “Surface characterization of plasma-modified low density polyethylene by attenuated total reflectance fourier-transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy combined with chemometrics,” *Polym. Test.*, vol. 96, no. February, 2021, doi: 10.1016/j.polymertesting.2021.107080.
- [195] P. Sutandar, D. J. Ahn, and E. I. Franses, “FTIR ATR Analysis for Microstructure and Water Uptake in Poly(methyl methacrylate) Spin Cast and Langmuir-Blodgett Thin Films,” *Macromolecules*, vol. 27, pp. 7316–7328, 1994.
- [196] G. Laroche, J. Fitremann, and N. Gherardi, “FTIR-ATR spectroscopy in thin film studies: The importance of sampling depth and deposition substrate,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 273, pp. 632–637, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.02.095.
- [197] H. L. Le Chatelier, “Study of clays,” *C.R. Acad. Sci.*, vol. 104, pp. 1443–1446, 1887.
- [198] W. C. Roberts-Austen, “Report 5,” *Proc. Inst. Mech. Eng.*, pp. 35–102, 1899.
- [199] S. L. Boersma, “A Theory of Differential Thermal Analysis and New Methods of Measurement and Interpretation,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 8, pp. 281–284, 1955, doi: 10.1111/j.1151-2916.1955.tb14945.x.
- [200] E. S. Watson, M. J. O’Neill, J. Justin, and N. Brenner, “A Differential Scanning Calorimeter for Quantitative Differential Thermal Analysis,” *Anal. Chem.*, vol. 36, no. 7, pp. 1233–1238, 1964, doi: 10.1021/ac60213a019.
- [201] T. Kozłowski, *Zastosowanie różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC, MDSC i QI-MDSC w badaniach układów woda-il*. Warszawa: PWN, 2022.
- [202] M. Szumera, “Charakterystyka wybranych metod termicznych (cz.1),” *Tech. i Metod.*, no. 6, pp. 28–34, 2017.
- [203] N. Mehta, “Characterization techniques for the study of thermally activated phase

- transitions and determination of thermophysical/kinetic properties,” in *Advanced Analytic and Control Techniques for Thermal Systems with Heat Exchangers*, Elsevier, 2020, pp. 149–166. doi: 10.1016/B978-0-12-819422-5.00005-0.
- [204] E. Ruska and M. Knoll, “The magnetic concentrating coil for fast electron beams,” *Z. Techn. Phys.*, vol. 12, pp. 389–400, 1931.
- [205] V. A. Zworykin, J. Hillier, and R. L. Snyder, “A scanning electron microscope (abstr.),” *Proc. Inst. Radio. Engrs.*, vol. 30, no. 255, 1942.
- [206] A. Barbacki, Ed., *Mikroskopia elektronowa*, III. Poznań: Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2007.
- [207] F. Grillon and J. Philibert, “The Legacy of Raimond Castaing,” *Microchim. Acta*, vol. 138, no. 3–4, pp. 99–104, May 2002, doi: 10.1007/s006040200016.
- [208] S. Henning and R. Adhikari, *Scanning Electron Microscopy, ESEM, and X-ray Microanalysis*. Elsevier Inc., 2017. doi: 10.1016/B978-0-323-46141-2.00001-8.
- [209] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, “Atomic Force Microscope,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, Mar. 1986, doi: 10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [210] R. Howland, L. Benatar tŁ, M. Woźniak, and J. A. Kozubowski, *STM / AFM mikroskopy ze skanującą sondą elementy teorii i praktyki*. Warszawa, 2002.
- [211] H. Kaczmarek, R. Czajka, M. Nowicki, and D. Ołdak, “Polymer studies using atomic force microscopy (AFM). Part I. Principles of AFM and its application in polymer morphology investigations,” *Polimery*, vol. 47, no. 11–12, pp. 775–783, 2002.
- [212] S. Brückner, S. V. Meille, V. Petraccone, and B. Pirozzi, “Polymorphism in isotactic polypropylene,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 16, no. 2–3, pp. 361–404, Jan. 1991, doi: 10.1016/0079-6700(91)90023-E.
- [213] J. Broda, M. Baczek, J. Fabia, and R. Fryczkowski, “Supramolecular structure of polypropylene fibers formed with addition of functionalized graphene oxide,” *Text. Res. J.*, vol. 90, no. 19–20, pp. 2322–2335, Oct. 2020, doi: 10.1177/0040517520919752.
- [214] C. Qian, Y. Zhao, Z. Wang, L. Liu, and D. Wang, “Probing the difference of crystalline modifications and structural disorder of isotactic polypropylene via high-

- resolution FTIR spectroscopy,” *Polymer (Guildf)*., vol. 224, no. April, p. 123722, 2021, doi: 10.1016/j.polymer.2021.123722.
- [215] G. Song and D. Q. Tan, “Atomic Layer Deposition for Polypropylene Film Engineering—A Review,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 305, no. 6, Jun. 2020, doi: 10.1002/mame.202000127.
- [216] W.-J. Lee and M.-H. Hon, “Space-Limited Crystal Growth Mechanism of TiO<sub>2</sub> Films by Atomic Layer Deposition,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 15, pp. 6917–6921, Apr. 2010, doi: 10.1021/jp911210q.
- [217] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th ed. Boca Raton, FL: CRC Press.
- [218] O. Kéri *et al.*, “Photocatalytic Crystalline and Amorphous TiO<sub>2</sub> Nanotubes Prepared by Electrospinning and Atomic Layer Deposition,” *Molecules*, vol. 26, no. 19, p. 5917, Sep. 2021, doi: 10.3390/molecules26195917.
- [219] H. Szymanowski, A. Sobczyk, M. Gazicki-Lipman, W. Jakubowski, and L. Klimek, “Plasma enhanced CVD deposition of titanium oxide for biomedical applications,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 1-4 SPEC. ISS., pp. 1036–1040, 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.01.092.
- [220] M. Rabiej and S. Rabiej, “Analysis of synchrotron WAXD curves of semicrystalline polymers by means of the OptiFit computer program,” *Fibres Text. East. Eur.*, vol. 13, no. 5, pp. 75–78, 2005.
- [221] M. M. El-Desoky, I. Morad, M. H. Wasfy, and A. F. Mansour, “Synthesis, structural and electrical properties of PVA/TiO<sub>2</sub> nanocomposite films with different TiO<sub>2</sub> phases prepared by sol–gel technique,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 20, pp. 17574–17584, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-04313-7.
- [222] T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shymanovska, J. Baran, and H. Ratajczak, “IR-analysis of H-bonded H<sub>2</sub>O on the pure TiO<sub>2</sub> surface,” *J. Mol. Struct.*, vol. 700, no. 1–3, pp. 175–181, 2004, doi: 10.1016/j.molstruc.2003.12.057.
- [223] P. Geng *et al.*, “Effect of Thermal Processing and Heat Treatment Condition on 3D Printing PPS Properties,” *Polymers (Basel)*., vol. 10, no. 8, p. 875, Aug. 2018, doi: 10.3390/polym10080875.

- [224] J. Broda, C. Ślusarczyk, and A. Włochowicz, "Influence of Heat-Stabilization on Supermolecular Structure of Colored PP Fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 73, pp. 477–488, 1998.
- [225] X. S. Zhou, Y. H. Lin, B. Li, L. J. Li, J. P. Zhou, and C. W. Nan, "Processing and characterization of TiO<sub>2</sub> film prepared on glass via pulsed laser deposition," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 3, pp. 558–562, 2006, doi: 10.1088/0022-3727/39/3/021.
- [226] B. Gradzik, M. El Fray, and E. Wiśniewska, "Badania modyfikacji nanocząstek TiO<sub>2</sub> i SiO<sub>2</sub> do zastosowań w nanokompozytach polimerowych," *Chemik*, vol. 65, no. 7, pp. 621–623, 2011.
- [227] W. F. Ganong, *Review of Medical Physiology*, 22nd ed. New York: McGraw-Hill Medical, 2005.
- [228] A. Merolli and T. J. Joyce, *Biomaterials in hand surgery*. 2009. doi: 10.1007/978-88-470-1195-3.
- [229] F. L. Mayer, D. Wilson, and B. Hube, "Candida albicans pathogenicity mechanisms," *Virulence*, vol. 4, no. 2, pp. 119–128, 2013, doi: 10.4161/viru.22913.



## 8. Spis rysunków

Rysunek 1 Schemat przedstawiający podział implantów siatkowych w chirurgii, ze względu na pełnioną funkcję. ....	17
Rysunek 2 Ułożenie implantu w strukturach anatomicznych w pozycji: a) onlay, b) sublay, c) IPOM [29]. ....	22
Rysunek 3 Schemat budowy łańcucha polipropylenu. ....	40
Rysunek 4 Zależność tempa wzrostu warstwy od temperatury w procesie ALD. ....	51
Rysunek 5 Schemat pojedynczego cyklu w procesie ALD na podstawie [157]. ....	52
Rysunek 6 Schemat pojedynczego cyklu w procesie ALD osadzania $\text{TiO}_2$ na podstawie [155]. ....	54
Rysunek 7 Schemat budowy reaktora ALD typu przepływowego. ....	58
Rysunek 8 Mechanizm osadzania $\text{Al}_2\text{O}_3$ metodą ALD na folii polimerowej pokazujący (a) przekrój poprzeczny łańcuchów polimerowych na powierzchni folii polimerowej, (b) klastry nukleacyjne $\text{Al}_2\text{O}_3$ powstałe w wyniku reakcji $\text{H}_2\text{O}$ z TMA uwięzione w pobliżu powierzchni, (c) koalescencja klastrów $\text{Al}_2\text{O}_3$ i zamknięcie przestrzeni między łańcuchami polimeru (d) w wyniku ciągłego dozowania prekursorów tworzy się ciągła warstwa $\text{Al}_2\text{O}_3$ na powierzchni polimeru [176]. ....	60
Rysunek 9 Schematyczne przedstawienie prawa Braggów. Rozproszone promienie X wykazują interferencję konstruktywną, gdy odległość między ścieżkami ABC i A'B'C' różni się o całkowitą liczbę długości fali ( $\lambda$ ). ....	65
Rysunek 10 Rodzaje drgań oscylacyjnych. ....	69
Rysunek 11 Schemat przebiegu promieni IR przy wielokrotnym odbiciu (ATR). ....	70
Rysunek 12 Schemat budowy urządzenia a) hf-DSC, b) pc-DSC. ....	71
Rysunek 13 Przykładowa anomalia na krzywej DSC. ....	73
Rysunek 14 Oddziaływanie wiązki elektronów z próbką oraz sygnał emitowany z próbki. ....	75
Rysunek 15 Schemat budowy SEM. ....	76
Rysunek 16 Schemat powstawania charakterystycznego promieniowania X. ....	77
Rysunek 17 Schemat działania mikroskopu AFM. ....	79
Rysunek 18 Zależność sił oddziaływania w funkcji odległości między atomami. ....	81
Rysunek 19 Splot dzianiny przeznaczony do produkcji siatek chirurgicznych do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych. ....	85

Rysunek 20 Schematyczne przedstawienie kształtu siatki chirurgicznej do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych a) rzut z góry, b) rzut z boku, c) rzut 3D. Wszystkie wymiary przedstawiono w mm. ....	86
Rysunek 21 Forma do stabilizacji termicznej siatki chirurgicznej do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych.....	87
Rysunek 22 Działina do wytwarzania siatek chirurgicznych do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych stabilizowana w wybranych temperaturach. ....	89
Rysunek 23 Wyniki WAXD: a) dyfraktogramy uzyskane dla działiny przeznaczonej do wytwarzania siatek chirurgicznych do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych dla wybranych temperatur stabilizacji, b) ilościowe analizy strukturalne w funkcji temperatury prowadzonej stabilizacji termicznej. ....	90
Rysunek 24 Widma FTIR działiny do wytwarzania siatek chirurgicznych do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych przed i po procesie stabilizacji prowadzonego w wybranych temperaturach, zarejestrowane w zakresach liczby falowej 4000-600 cm <sup>-1</sup> (a) i 870-820 cm <sup>-1</sup> (b). ....	92
Rysunek 25 Wyniki DSC: a) termogramy zebrane przed i po stabilizacji działiny w wybranych temperaturach, b) otrzymane wartości entalpi oraz temperatury topnienia dla próbek przed i po procesie stabilizacji w wybranych temperaturach. ....	93
Rysunek 26 Właściwości mechaniczne: a) krzywe siła-wydłużenie względne, b) wartości siły zrywającej w kierunku poprzecznym uzyskane dla działiny do wytwarzania siatek chirurgicznych do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych niestabilizowanej oraz stabilizowanej w wybranych temperaturach. ....	95
Rysunek 27 Właściwości mechaniczne: a) krzywe siła-wydłużenie względne, b) wartości siły zrywającej w kierunku wzdłużnym uzyskane dla działiny do wytwarzania siatek chirurgicznych do operacyjnego leczenia przepuklin okołostomijnych niestabilizowanej oraz stabilizowanej w wybranych temperaturach. ....	95
Rysunek 28 Splot działiny przeznaczonej do produkcji taśm urologicznych typu mini sling. ....	98
Rysunek 29 Działina do wytwarzania taśm urologicznych typu mini sling stabilizowana w wybranych temperaturach. ....	99
Rysunek 30 Wyniki WAXD: a) dyfraktogramy uzyskane dla działiny przeznaczonej do wytwarzania taśm urologicznych typu mini sling dla wybranych temperatur stabilizacji, b) ilościowe analizy strukturalne w funkcji temperatury prowadzonej stabilizacji termicznej. ....	101

Rysunek 31 Widma FTIR dzianiny do wytwarzania taśm urologicznych typu mini sling przed i po procesie stabilizacji prowadzonego w wybranych temperaturach, zarejestrowane w zakresach długości fali 4000-600 $\text{cm}^{-1}$ (a) i 870-820 $\text{cm}^{-1}$ (b). .....	102
Rysunek 32 Wyniki DSC: a) termogramy zebrane przed i po stabilizacji dzianiny w wybranych temperaturach, b) otrzymane wartości entalpi oraz temperatury topnienia dla próbek przed i po procesie stabilizacji w wybranych temperaturach. ....	103
Rysunek 33 Właściwości mechaniczne: a) krzywe siła-wydłużenie względne, b) wartości siły zrywającej uzyskane dla dzianiny do wytwarzania taśm urologicznych typu mini sling niestabilizowanej oraz stabilizowanej w wybranych temperaturach. ....	105
Rysunek 34 Zdjęcia SEM powierzchni monofilamentu PP po procesie ALD $\text{TiO}_2$ prowadzonego w wybranych temperaturach. ....	109
Rysunek 35 Wyniki EDS: a) widma charakterystyczne uzyskane dla monofilamentów PP przed i po osadzeniu $\text{TiO}_2$ , b) analiza ilościowa w funkcji temperatury prowadzonego procesu ALD. ....	112
Rysunek 36 Wyniki WAXD: a) dyfraktogramy uzyskane dla monofilamentów PP przed i po osadzeniu $\text{TiO}_2$ , b) ilościowe analizy strukturalne w funkcji temperatury prowadzonego procesu ALD. ....	113
Rysunek 37 Monofilament polipropylenowy po modyfikacji prowadzonej w temperaturze 120°C (lewa strona) i 180°C (prawa strona). ....	113
Rysunek 38 Wyniki WAXD dla niemodyfikowanego PP oraz po procesie ALD prowadzonym w temperaturze 120°C i 180°C. ....	114
Rysunek 39 Widma FTIR PP przed i po osadzeniu $\text{TiO}_2$ w wybranych temperaturach prowadzonego procesu ALD, zarejestrowane w zakresach długości fali 4000-600 $\text{cm}^{-1}$ (a) i 870-820 $\text{cm}^{-1}$ (b). ....	115
Rysunek 40 Wyniki DSC: a) termogramy zebrane przed i po osadzeniu $\text{TiO}_2$ w wybranych temperaturach prowadzonego procesu ALD, b) otrzymane wartości entalpi oraz temperatury topnienia dla próbek przed i po osadzeniu $\text{TiO}_2$ w wybranych temperaturach prowadzonego procesu ALD. ....	116
Rysunek 41 Właściwości mechaniczne: a) krzywe siła-wydłużenie względne, b) maksymalne wartości wytrzymałości właściwej uzyskane dla monofilamentów PP przed i po osadzeniu $\text{TiO}_2$ w wybranych temperaturach prowadzonego procesu ALD. ....	118
Rysunek 42 Zdjęcia SEM powierzchni monofilamentu PP po procesie ALD $\text{TiO}_2$ prowadzonego dla wybranej ilości cykli. ....	122

Rysunek 43 Zdjęcie SEM przedstawiające pęknięcie naniesionej warstwy przy 4000 cykli. .....	123
Rysunek 44 Wyniki EDS: a) widma charakterystyczne uzyskane dla monofilamentów PP przed i po osadzeniu TiO <sub>2</sub> , b) analiza ilościowa w funkcji ilości cykli prowadzonego procesu ALD. ....	125
Rysunek 45 Widma FTIR PP przed i po osadzeniu TiO <sub>2</sub> przy wybranej ilości cykli prowadzonego procesu ALD, zarejestrowane w zakresach długości fali 4000-600 cm <sup>-1</sup> (a) i 890-800 cm <sup>-1</sup> (b). ....	129
Rysunek 46 Zdjęcia SEM powierzchni dzianin PP przed i po procesie ALD TiO <sub>2</sub> . ....	133
Rysunek 47 Widma charakterystyczne EDS uzyskane dla dzianin przed i po osadzeniu TiO <sub>2</sub> . ....	134
Rysunek 48 Żywotność fibroblastów w kontakcie z badanymi materiałami (test XTT). ....	138

## 9. Spis tabel

Tabela 1 Klasyfikacja Szpitala Bielańskiego [12]. ....	20
Tabela 2 Zestawienie komplikacji w zależności od zastosowanej techniki [35]. ....	25
Tabela 3 Zestawienie wybranych komercyjnie dostępnych siatek I generacji. ....	29
Tabela 4 Zestawienie wybranych komercyjnie dostępnych siatek II generacji. ....	30
Tabela 5 Zestawienie komercyjnie dostępnych siatek biologicznych. ....	31
Tabela 6 Zestawienie komercyjnie dostępnych taśm urologicznych typu TVT i TOT. ....	35
Tabela 7 Zestawienie komercyjnie dostępnych taśm urologicznych typu SIMS [94]. ....	36
Tabela 8 Parametry krystalograficzne dla: rutyłu, anatazu i brukitu. ....	45
Tabela 9 Zestawienie zjawisk termicznych/przejęć fazowych możliwych do analizy podczas pomiaru DSC. ....	73
Tabela 10 Właściwości fizyczne dzianiny do wytwarzania taśm urologicznych typu mini sling stabilizowanej w wybranych temperaturach. ....	99
Tabela 11 Stałe parametry procesu ALD. ....	108
Tabela 12 Wyniki analizy numerycznej topografii powierzchni dla niemodyfikowanego monofilamentu. ....	126
Tabela 13 Wyniki analizy numerycznej topografii powierzchni dla monofilamentu modyfikowanego z zastosowaniem 1000 cykli. ....	126

Tabela 14 Wyniki analizy numerycznej topografii powierzchni dla monofilamentu modyfikowanego z zastosowaniem 2000 cykli. ....	127
Tabela 15 Parametry procesu ALD.....	132
Tabela 16 Wyniki pomiaru sorpcji wilgoci dla dzianin niemodyfikowanych oraz poddanych modyfikacji z wykorzystaniem techniki ALD. ....	135