



Redakční rada

Ing. Karel Balík, CSc.
Tel. +420 2 66009 212

RNDr. František Kolář
Ing. Jaroslava Svítlová
Ing. Zuzana Weishauptová, DrSc.

Adresa redakce

RNDr. František Kolář
Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i.
V Holešovičkách 41
182 09 Praha 8

tel.: +420 2 66009 343
fax.: +420 2 6880105
e-mail: kolar@irms.cas.cz

Spolupracovali

Ing. Tomáš Suchý
suchyt@irms.cas.cz

Obálka

Archív TS
PF Petr Ptáček

OBSAH

| | |
|--|----|
| Oddělení kompozitních a uhlíkových materiálů, kontakt | 3 |
| Monika Šupová – The effect of metal particles on phenol-formaldehyde char formation in friction composites | 4 |
| Sborník semináře Biomateriály a jejich povrchy | 26 |
| Informace o konferencích | 43 |
| Instrukce pro publikování v časopise Acta Geodynamica et Geomaterialia | 52 |

Česká společnost pro kompozitní a uhlíkové materiály

Záměry a cíle

podporovat kontakty mezi odborníky zabývajícími se kompozitními a uhlíkovými materiály
podporovat studenty
vytvořit osobní databázi odborníků
organizovat semináře a konference

Kontakt

Česká společnost pro kompozitní a uhlíkové materiály
ÚSMH AV ČR
V Holešovičkách 41
182 09 Praha 8
Česká republika

Ing. Karel Balík, CSc.
balik@irms.cas.cz
telefon: (+420)-2-66009212
fax: (+420)-2-6880105
www.irms.cas.cz

Czech Composite and Carbon Materials Society

Aims and Scope

to promote contacts between composite and carbon materials research specialist
to support students
to establish a personal database
to organise seminars and conferences

Seat of the Society

Czech Composite and Carbon Materials Society
ÚSMH AV ČR
V Holešovičkách 41
182 09 Praha 8
Česká republika

Ing. Karel Balík, CSc.
balik@irms.cas.cz
telefon: +420-2-66009212
fax: +420-2-6880105
www.irms.cas.cz

The effect of metal particles on phenol – formaldehyde char formation in friction composites

Monika Šupová

*Institute of Rock Structure and Mechanics, Czech Academy of the Sciences,
V Holešovičkách 41, 149 00, Prague, Czech Republic.
e – mail address: supova@irms.cas.cz*

Abstract

Influence of metal particles (Cu, Fe, CuZn) on the char formation of acid catalyzed (novolak) phenolic resin during curing and friction process in friction composites has been studied. It was found that copper and iron chips, in case of high metal concentrations, significantly support the degradation and char formation during curing and friction processes. Copper and iron can act as catalysts as it was proposed in model mechanisms. The key role in the phenolic resin degradation and char formation can be attributed to the elimination of formaldehyde, as an important curing agent. Brass (CuZn) does not influence the degradation and char formation regardless of concentration but during friction process the volatile ZnO was formed, consequently weakening of fiber/resin interface, releasing of brass chips and a high porosity on the friction surface was observed.

1. Introduction

Phenolic resins are used as matrix precursors in carbon/carbon composites because those are relatively easier to use to impregnate with fibers and therefore have high carbon yields [1, 2]. Phenol - formaldehyde resins are known for their high temperature resistance, high char yielding properties and with improved thermal and pyrolysis characteristics are desirable for application in composites for thermo – structural applications and could be better matrices in carbon/carbon composites [2]. In comparison to coal tar pitch, phenolic bonded structures possess higher strength and lower gas permeability. An important application area that offers commercial opportunity for carbon composites is in the automotive and related high performance engineering areas [3]. "Phenolic resin" is a term that describes the astonishingly wide variety of products resulting from the reaction of phenols with aldehydes. The aldehyde is almost exclusively formaldehyde, although small amounts of acetaldehyde and furfuraldehyde are also used. The resin used in friction material production can be a novolac-hexa or a resole-novolac blend. In some applications liquid resoles are used [4].

1.1. Phenol-formaldehyde polymerization

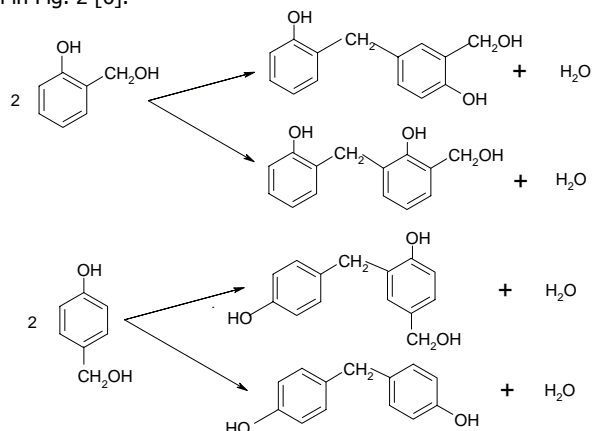
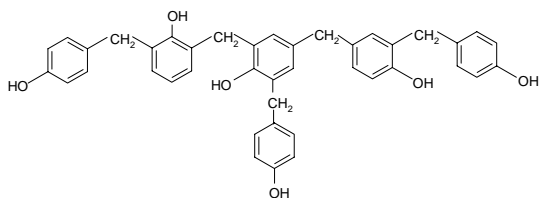
When aqueous formaldehyde - CH₂O (37 - 40 wt %) and pure phenol (C₆H₅ - OH) are mixed in roughly equal volumes, the solution has pH about 3.0 - 3.1. If allowed to stand, mixed, or if heated to boiling, no measurable reaction occurs within a period of days or weeks. A catalyst is needed to start the reaction. According to type of catalyst and ratio of formaldehyde to phenol, several generalized resin types may be grouped as indicated in Table 1 [5].

If a catalyzed mixture contains one or more than one mole of formaldehyde per mole of phenol it produces a thermosetting resin. When such a mixture is catalyzed with acid, it gives the uncontrollable acid setting resin. When alkaline catalyzed becomes manageable and it is the basis for the usual commercial "one-step" resin termed resol, because it is not necessary to add any reagents [5, 6].

Table 1. Resin type according to catalyst [5].

| Ratio of P/F | One mole phenol, one or more moles formaldehyde | One mole phenol, less than one mole formaldehyde |
|----------------------|---|--|
| Catalyst type | | |
| Alkaline | Controllable one-step resin | Highly ortho-substituted novolac |
| Acid | Uncontrollable setting resin | Controllable novolac |

If the reaction mixture contains less than one mole of formaldehyde per mole of phenol it has not enough crosslinking ingredient to be thermosetting and a thermoplastic resin results. When the catalyst is alkaline the initial product consists of a solution of one-step resin in phenol. Upon heating without the loss of phenol this can be converted to an ortho-substituted novolac. When the catalyst is acidic the product is thermoplastic but become thermosetting with the addition of a crosslinking agent and is called "two-step" resin. The methylolphenols obtained by reaction of phenol and formaldehyde can undergo self-condensation to form dinuclear and polynuclear phenols in which the phenolic nuclei are linked by methylene groups (Fig. 1) [4-7]. The average molecular weight (M_n) of a typical commercial novolac is about 600, which corresponds to about 6 phenolic nuclei per chain. The potentially reactive third positions in the nuclei of novolac are deactivated and thus the chains are essentially linear, although a small amount of branching occurs. A typical novolac chain is shown in Fig. 2 [6].

**Figure 1.** Self-condensation of methylolphenols with evolution of water [6].**Figure 2.** A typical novolac chain [6].

1.2. Curing process

A typical phenolic resin has an initial molecular weight ranging from 150 to perhaps 1500. For system of unsubstituted phenols, the final cross-link density is 150-300 atomic mass units per cross-link. In the other words, 25-75% of the ring-joining reactions occur during the cure phase [4].

Resols, which are produced under alkaline conditions, are generally neutralized or made slightly acid before cure is carried out. Network polymers are then obtained simply by heating. Two types of primary reactions of methylolphenols in acidic conditions have been established, namely those wherein a methylol group reacts with an *o*- or *p*- hydrogen atom to form a methylene bridge and those wherein two methylol groups react with one another to form an ether linkage. In the presence of water the polycondensation reaction has ionic character. As water evaporates the reaction mechanism changes. Molten resin (nonionic medium) is generalized. Under this condition the free-radical mechanism dominated. The network polymer obtained from a resol is composed principally of phenolic nuclei joined by methylene groups but there is the possibility of the other types of linkages. The nature and extend of other linkages depends on the character of the resol and the curing conditions [6]. Three stage of resol thermostetting reaction can be defined: initial stage A, in which the polymer is either liquid or dehydrated solid but soluble in simple organic solvents and fusible; second stage B, in which the resin is solid, insoluble but swelled by solvents and infusible but softened by heat; and a third stage C, in which the resin is infusible, insoluble, and not softened with heat or swollen with solvent; i.e., the phenolic resin (resole) is cured [5].

The conversion of novolacs into network polymer can be accomplished only after the addition of a cross-linking agent such as formaldehyde, paraform, hexamethylenetetramine (HEXA). HEXA contributes formaldehyde - residue type units as well as benzylamines [4]. The network polymer obtained from a hexamethylenetetramine cured novolac is composed of phenolic nuclei joined mainly by methylene groups with small numbers of various nitrogen-containing links. It is to be noted that the relative amounts of the various nitrogen-containing links are not intended to have any quantitative significance. Thus the network polymer obtained from the novolac hexamethylenetetramine reaction has a structure which is predominantly similar to that of the network polymer derived from a resol [4, 5].

Curing can be followed by post – curing process. Ko *et. al.* [1] have studied the effect of post – curing at 160°C, 230°C and 300°C. They investigated that post - curing can limit the weight loss and shrinkage, increase the condensation of the matrix during carbonization and consequently increase the carbon yield.

1.3. Thermal decomposition of phenol – formaldehyde polycondensates

The evolution of water and unreacted oligomers (2 to 10 monomer units) has been found at temperatures above 350°C (in an inert atmosphere); the initial temperature of these phenomena depends on the nature of the novolac and the pressure. The evolution of water has been attributed to condensation reactions involving either residual methylol or to a phenolic OH...OH condensation mechanism. Phenolic OH...OH condensation mechanism starting at about 300°C and yielding diphenyl ether linkages. At 500°C, carbonyl groups have been detected during resin degradation process, although degradation was taking place in an inert atmosphere, thus leading to the conclusion that an auto-oxidation process of the methylene bridges occurred. Water and •OH radicals may act as a source of oxygen.

The formation of $\bullet\text{OH}$ radicals in the degrading novolac was supported by the evolution of benzene [8, 9]. Hydroxy radicals would lead to the formation of oxidized terminal groups such as aldehydes and carboxylic acids, and to the evolution of CO_2 in accordance with equation shown in Fig. 3 [8].

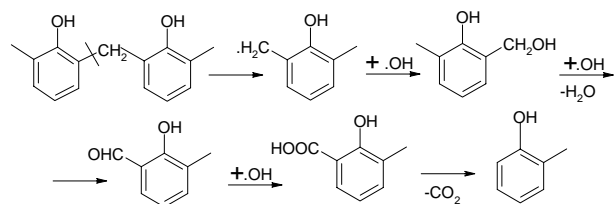


Figure 3. The formation of oxidized terminal groups (aldehyde, carboxylic acid) in presence of hydroxy radical [8].

Up to 500°C , however, the polymer network remains essentially unaffected, whereas above 500°C dramatic changes were noticed in the infrared (IR) spectra. The network collapsed with the formation of polyaromatic domains [8, 9]. In inert atmosphere the polymer goes through fragmentation and dehydration reactions and is subsequently oxidized by $\bullet\text{OH}$ radicals, carbonyls and carboxylic acids have been identified in the IR spectra.

When is phenol – formaldehyde resin decomposed in air, oxidation is caused by oxygen from the atmosphere and it usually starts at lower temperature (300°C) than when the resin was heated in an inert atmosphere (350°C) [8]. A number of changes detected by the IR analysis appear in resin sample spectra upon heating in air at 200°C . Intensity of absorption related to OH and CH bonds decreases, while absorption of IR radiation related to bonds C=O and COOH increases. The first new absorption band which appears in the resin spectrum during heating at 200°C is the carbonyl band at 1650 cm^{-1} corresponding to the presence of hydroxy-substituted benzophenone structure - primary oxidative degradation (Fig. 4) [8-10]. Peroxide intermediates (Fig. 4) [8, 10] were not detected in the infrared spectrum; however their existence was proved by chemical analysis [8, 10].

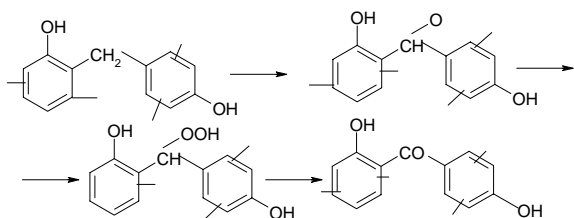


Figure 4. The formation of carbonyl group (dibenzophenone structure) – the primary oxidative degradation [8, 10].

Upon further oxidation a shoulder on the initial carbonyl band grows at a frequency of 1680 cm^{-1} . A consideration of the chemistry of this system led to the general deduction that only two further chemical processes which would lead to the further formation of carbonyl containing fragments were possible. One was the cleavage to acid fragments and the second was rearrangement to quinoid-type structures as demonstrated in Fig. 5 [10]. Carbonyl and methyl groups can be regarded as broken crosslink, and may well affect the

final properties of the carbonized resin by reducing the degrees of crosslinking and by decomposing more readily at high temperatures [11]. A third absorption band grows at 1720 cm^{-1} and it is accompanied by an additional broad band at $3100 - 3300\text{ cm}^{-1}$. These changes indicate that absorption intensity related to the phenolic hydroxyl band decreases and new band linked with acid hydroxyl appears. Therefore, the final stage of the secondary oxidative degradation was formulated and is shown in Fig. 5 [10].

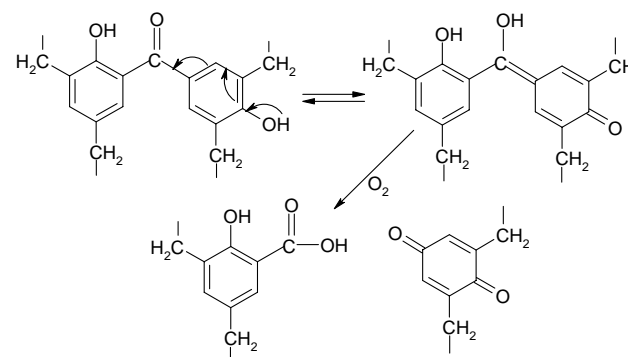


Figure 5. The formation of quinoid structure from dibenzophenone – the secondary oxidative degradation [10].

At high temperatures, thermal decomposition accelerates significantly. Volatile products formed during pyrolysis of the phenol – formaldehyde polymer indicated formation of carbon char accompanied by evolution of carbon monoxide and carbon dioxide. Water, paraformaldehyde, methane and aromatic products were also detected. Water and paraformaldehyde were among the major products formed up on heating the resin to 400°C . The formation of these products is consistent with the further condensation of methylol groups and the thermal rupture of these groups in a reversal of the condensation reaction to form the methylol linkage. The possible routes for the production of volatile products, two processes are in competition, namely, thermal bond rupture and oxidation [9, 10, 12, 13]. The formation of phenol, cresol, and other methyl – substituted species together with methane are produced at lower temperature in appreciable amounts, it is doubtful that they arise from nonoxidized, postcured resin. Most likely, these products are formed from dihydroxydiphenylmethane and slightly higher homologs entrapped in the cured resin system [10]. Formation of methane in increasing amounts occurs above 400°C , whereas the other species of a cresol and xylenol type are generally found in relatively constant amounts or even slightly decreasing as the temperature increases. Benzene, toluene and benzaldehyde are formed together with the loss of hydroxyl group from aromatic ring [10, 14]. The hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$) would represent a source of oxygen for further oxidation reactions and, also a source of water through hydrogen extraction from any available methylene linkage [8].

The main degradation route of phenol-formaldehyde polycondensates involves oxidation, regardless of whether the resin is exposed to elevated temperatures in air, argon, nitrogen, or vacuum [8-10].

1.4. Phenol - formaldehyde char formation and its character

The structure of cured phenol - formaldehyde resin matrix is primarily methylene bridged phenolic units. Through pyrolysis it is desired to eliminate all non-carbon species and produce a char of coalesced carbon rings. Studies of the pyrolysis of phenol - formaldehyde resin have been reported [8, 9, 12, 15-19] and three steps have been proposed.

In the first step (< 450°C) the carbonaceous material of the phenol - formaldehyde resin contains such structures as the diphenylether and methylene linkages [8, 12]. In this stage mainly H₂O evolves, arising from condensation reaction between phenolic groups. Although some changes occur, the polymer network remains essentially intact [15].

In the second step (450°C - 700°C), the benzene nuclei combine directly with one another as biphenyl, by the breaking of -CH₂- bridges and -O- bridges or the direct bonding of benzene nuclei with producing some unpaired electrons takes place. Mainly, in the 500°C - 560°C range, the drastic changes occur in that the network collapses [15]. A speculative model of a structure in this stage is given in Fig. 6 [12]. In this temperature range the structure of the carbonaceous products is too strong to permit free rotation and the temperature is too low to cause the rearrangement of the molecule [12, 14, 16]. Between 500°C - 800°C the destruction of crosslinks occurred, which leads to the formation of clusters of the aromatic units [16, 18]. The larger gas evolution (CH₄, CO, CO₂) and the greatest loss of weight occur. The reactions occurring in this stage are: cracking, dehydration, dehydrogenation [17].

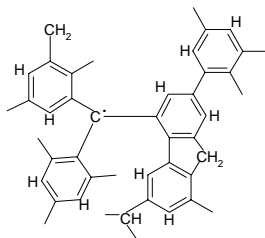
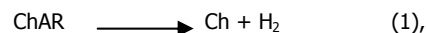


Figure 6. The speculative model of a structure in the second carbonaceous step [12].

In the third step (700°C - 1000°C), the dominant product is H₂ and results from the splitting of hydrogen atoms directly bonded to benzene nuclei [9]. The loss of weight is very slow. The size of aromatic nuclei increases suddenly by the partial rearrangement accompanying the strong three-dimensional bonding among them [12, 14]. Condensation reactions of the aromatic rings happen to form polycyclic aromatic system [17]. This temperature range complete elimination of oxygen and hydrogen and IR spectrum does not exhibit any residual structure in the range of 2000 - 500 cm⁻¹ and does not differ appreciable from the strong continuum absorption exhibited by other high temperature carbons [15]. Trick and coworkers [9] have proposed the change in the ring structure as reaction 1 [9].



where Ch is a final char with coalesced rings and ChAR is char with direct aromatic - aromatic link. A schematic presentation of the carbonization mechanism of phenol-formaldehyde resin was suggested by Yamashita et al. [16] (Fig. 7).

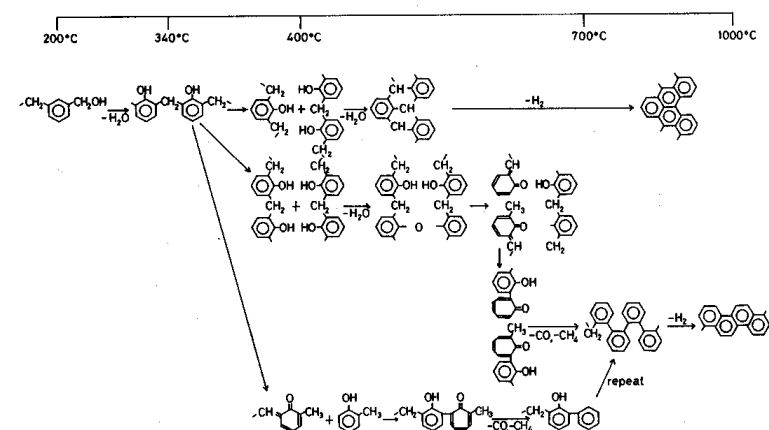


Figure 7. Schematic carbonization mechanism of phenol-formaldehyde resin [16].

When PF is pyrolyzed in an inert atmosphere to temperatures above 300°C, the resins form a glassy, isotropic carbon which does not graphitize, even when heated to 3000°C [1]. Carbons obtained by pyrolysis of phenolic resins in an inert atmosphere are characterized by their high purity, good mechanical properties, and in some cases, by having a high surface area and a well developed porosity [17]. Both properties make it interesting as a model carbon for gasification reactions [20] and as catalysts support [21, 22]. The carbon contains a significant amount of surface groups, that give a neutral character in aqueous suspension and that during a thermal treatment (in He or in 5% of H₂) undergo a series of surface reactions [17]. The yield of the carbonization is close to 50 wt % [17, 23]. Martinez et al. [17] found, that the char obtained has an apparent density 0.885 cm³ g⁻¹ and a mean particle size of 0.5 mm (very close to that of the starting phenolic resin).

The study on the morphology and structure of PF char shows that it is composed of globular aggregations (observed by SEM, STM and neutron diffraction). Those aggregations are constituted by the stacking of planes with a great number of defects. These layers have an important graphitic order that extends to a minimum size of 14 Å. The spaces that remain between the globular aggregations form the pores of the carbon [17]. Gupta *et al.* [19] have confirmed the existence of graphitic structure in the PF char by finding that char showed a conducting nature, which suggests the existence of this structure. Most of the macroporosity develops in the curing stage, at temperatures below 200°C. At HTT (Heat Treatment Temperature) between 450°C and 800°C, destruction of crosslinks leads to clustering of aromatic units in bulk. These clusters enclose regions of lower electron density - pores - that are highly concentrated in bulk. A char produced up to near 700°C contains polyaromatic systems which still have short - range order and relatively small domain size [15]. As HTT is raised from 450°C, there is an increase in pore size; simultaneously, many small pores coalesce to give comparatively few larger pores that are randomly distributed in the bulk. Higher heating rates give a more random distribution of smaller pores in the bulk. Porosity development and distribution can be influenced by several factors. Lenghaus *et al.* [11] compared the curing and carbonization behavior of two resole type resins with a molar formaldehyde to phenol (FP) ratio of 1.2 and 1.8. They found that after carbonization to 1000°C resole with FP = 1.2 had a narrower micropore structure and size distribution than the FP = 1.8 material.

The carbonization atmospheres were found (Kim *et. al.* [24]) to have a remarkable influence on the porosity development and structural changes of the resulting carbon spheres. Above 800°C, the thermal degradation behavior of phenol - formaldehyde showed a drastic contrast between under CO₂ and N₂ atmospheres: decomposition occurred very rapidly under CO₂ whereas little degradation occurred under N₂ atmosphere. Carbon dioxide is an effective gasification agent, being particularly active above 800°C. So this drastic degradation was considered due to the gasification of carbons by CO₂. In comparison with a N₂ and CO₂ atmosphere resulted in more surface pits, higher surface area and a higher micropore volume of the carbon spheres. In addition, under a CO₂ atmosphere, a larger carbon layer, higher contents of reactive edge carbon atoms in the carbon layers and more oxygen containing surface functional groups were facilitated. The surface area and total pore volume were 760 m²/g, 0.369 cm³/g under CO₂ and 570 m²/g, 0.275 cm³/g under N₂ atmosphere treatment. Horikawa *et. al.* [25] have synthesized a phenol - formaldehyde resin with addition of organic species (ethylene glycol, 1,6-hexanediol and polyethylene glycol) having straight chain formulas as the base material and carbonized (temperature was changed within the range 600°C – 900°C) the base material to obtain the carbonized phenol - formaldehyde resin (PF) with a controlled pore size distribution. Variation of the length of the added organic substances caused differences in the pore sizes; when the length of the added substances was short, the pore size of PF gradually decreased with increasing carbonization temperature and conversely, the long chain of substances meant the increasing of the PF pore size with increasing carbonization temperature. Addition of short molecular length created cross – linked bridges, which caused rather small variance of the average pore size. Addition of long molecular length caused large interaction with PF and created mesopore structure exhibiting surface area of about 500 m²/g.

Commercial novolac- and resole- type phenol - formaldehyde resins were blended with a coal – tar pitch at a 1:1 weight ratio under conditions permitting the synthesis of homogenous carbon materials by Machnikowski *et. al.* [26]. The chars from both, cured and noncured novolacs gave typically microporous carbons with high surface area ~ 1500 m²/g and narrow micropores. The activation of resole – derived char was overwhelmed by the catalytic gasification due to sodium, iron, potassium and nickel particles derived from the resin synthesis step. The catalytic effect resulted in a strongly increased gasification rate and less developed porosity ~ 900 m²/g. Bimodal porous system (mesopores and narrow micropores with average width 1 nm) was characteristic for the resole – derived activated carbons. The activation carbons from novolac containing blends were microporous material with reduced surface area ~ 300 - 400 m²/g and wider micropore size distribution compared to resin – derived carbons. Suppressing of mesoporosity with little reduction in the surface area was characteristic of the activated carbon from the pitch/resole blend. In general, for any of the heating rates studied, carbonization is complete at an HTT of ≈ 900°C [19].

2. Aim of work

Owing to the fact that usual brake lining composites consist of numerous components, an interaction between phenolic resin, as bonding agent, and other parts of composite system can be expected. The attention in this paper will be given to influence of three metals (Cu, Fe, CuZn) on the char formation of novolac phenol – formaldehyde resin during the curing and friction processes. These three metals are dominantly used worldwide for brake lining formulations. This paper is related to earlier published article [27] about metals influence on stability and degradation process of PF resin.

3. Experimental

Two step phenolic resin HRJ - 652 (Schenectady International) with 7 - 9 wt.% of hexamethylenetetramine and metal chips of Cu, Fe and CuZn (34.8 at.% of Zn) from Global Material Technologies were used for samples preparation. The contents of metal particles were chosen according to appearance in the real composites for friction application. The formulation of investigated samples is given in Table 2. Samples were prepared by following procedures: 1) mixing for 15 minutes, 2) hot pressing at 170°C for 30 minutes, 3) curing in furnace at 170°C for 5 hours in air atmosphere in accordance with supplier. Samples for TGA, and FTIR were cut by from the cured pellets and ground in the ball mill. For FTIR analysis, the 10 μm thick surface layers of the samples subjected to friction test were cut by micro knife.

Samples H, I, J, K, L, M (Table 2) were subjected to the friction assessment and screening test (Link Engineering, Detroit, MI). Composite sample was rubbed against the cast iron disc with constant friction force 77.4 N, constant sliding speed 25 km/h and durations of friction tests were 90 minutes. Light microscopy (LM) observations of friction surfaces were performed using Nikon FX35 microscope. Images from the light microscopy observations were recorded using CCD camera Sony DXC-151A attached to the microscope and Optimas®6.1 image analysis software. XRD analysis of friction surfaces were performed by INEL CPS 120 with position sensitive detector PSD 120. CuKα radiation (λ=1.54056 Å), Ge monochromator, Si standard for calibration of detector were used. The duration of analysis was 2000 seconds at applied current 15 mA and voltage 25 kV.

Table 2. The compositions of investigated resin and resin (PF)/metal samples.

| Sample notation | Metal content [vol.%] | |
|--------------------------|------------------------|----|
| A | PF - noncured | - |
| B | PF - cured | - |
| C | PF+Cu - cured | 5 |
| D | PF+Cu - cured | 25 |
| E | PF+CuZn - cured | 5 |
| F | PF+CuZn - cured | 25 |
| G | PF+Fe - cured | 20 |
| For friction test | | |
| H | PF-cured | - |
| I | PF+Cu-cured | 5 |
| J | PF+Cu-cured | 25 |
| K | PF+CuZn-cured | 5 |
| L | PF+CuZn-cured | 25 |
| M | PF+Fe-cured | 20 |
| For TGA | | |
| O | PF-cured | - |
| P | PF+Cu-cured | 5 |
| Q | PF+Cu-cured | 25 |
| R | PF+Fe-cured | 20 |

The thermogravimetric analysis (TGA) experiments were carried out with samples O, P, Q, R (Table 2) on a CAHN TG-171 analyzer with flow control MKS type 247 Device at a heating rate of 5°C/min over the temperature range from room temperature to 500°C. Argon with flow 100 cm³/min as purge gas (in weight system) and air with flow 90 cm³/min as working

gas were used. Mass of the analyzed samples was 200 – 390 mg. Brass containing samples E and F were not analyzed by TGA owing to sublimation of ZnO and subsequent condensation on the part of weight and furnace system. It is necessary to note that in samples P, Q and R, the formation of metal oxides accompanied the resin degradation, made calculation of weight loss during TGA more complicated. Oxidic layers were observed by SEM Philips XL 30, Energy Dispersive Fluorescence Microanalyzer EDAX-ZAF. The contents of metal oxides in metal chips of sample P and Q were analyzed by XRD glass capillary tube method. For analysis of Fe containing sample (R) MoK α radiation ($\lambda=0.79495$ Å) was used. Using the crystallographic data for Cu, Fe and their oxides, the diffraction patterns for mixtures of metals and oxides in different concentrations were calculated [28]. Calculated and observed XRD patterns were compared by X-ray quantitative phase analysis (XQPA) program [29] and vol.% of oxides were determined. FTIR spectra of samples A to R (Table 2) were recorded by spectrometer Avatar 320 NICOLET with KBr pellet method. A sample homogenization process was performed in a mortar. The samples were pressed to the pellet form by press NICOLET with pressure 527 MPa.

4. Results and discussion

Fig. 8 shows the TG profiles of the novolacs sample O, Q, R under air flow. Weight loss at the sample O appears in two steps. The first weight loss of about 5 % occurs till 170°C and corresponds to the polycondensation reaction. Then, the sample does not lose weight till 320°C. This stabilization can be explained by the formation of new structures stable until the temperature is high enough to collapse this polymer structure [8]. The second weight loss at 340°C is caused by oxidative resin degradation. The corresponding weight loss till 500°C is 22%. The thermal behavior of samples Q and R differs from the sample O. The first weight loss owing to oxidic layers formation is not evident. The oxidic layer on copper chip in sample Q observed by SEM, as an example, can be seen in Fig. 9. The final weight loss occurs at lower temperatures (270°C for sample Q and 300°C for sample R) when compared to sample O (320°C). Using XRD analysis, hematite Fe₂O₃ (sample R), cuprite Cu₂O (samples P and Q) and tenorite CuO (sample Q) were identified - see Table 3. According to Table 3, the greatest weight loss (40.25 %) demonstrate sample Q (PF+25 vol.% Cu). Sample R (PF+20 vol.% Fe) presents weight loss slightly lower (39.17 %). It follows that copper and iron significantly influence the mass loss of phenol - formaldehyde resin. The mass losses of brass containing samples are not known and it is impossible to compare these with copper and iron containing samples. Percentages of mass loss represented a degradable part of resin exposed to 500°C that in real friction composites corresponds to friction layer.

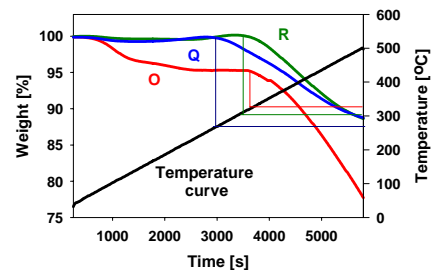


Figure 8. TG measurement of samples O (PF - cured), Q (PF+25 vol.% Cu) and R (PF+20 vol.% Fe).

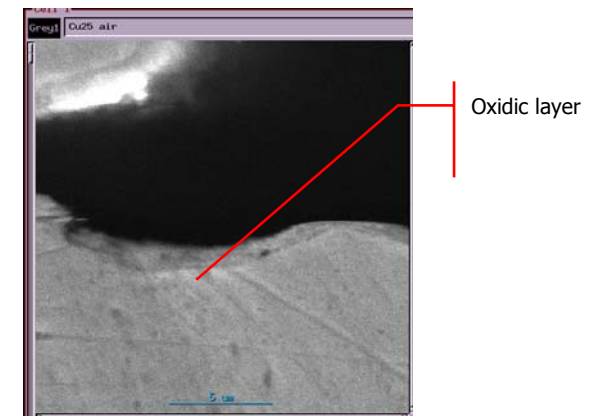


Figure 9. Oxidic layer Cu₂O and CuO on copper chip observed by SEM (sample Q - PF+25 vol.% Cu).

Table 3. The summary results of oxides (vol.%) and weight loss of resin after TGA.

| SAMPLES | Identified oxides | Vol. % of oxides determined by XRD | Weight loss of resin [%] |
|---------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------|
| O | - | - | 21.88 |
| P | Cu ₂ O | 6.5 | 28.09 |
| Q | Cu ₂ O CuO | 23.0 2.0 | 40.25 |
| R | Fe ₂ O ₃ | 45.0 | 39.17 |

According to XRD data (Fig. 10, Table 4) the friction surface of sample J (PF+25 vol.% Cu) consists of mixture of oxidized copper (Cu₂O, CuO), copper, poor crystalline carbon material (residues of resin char*) and graphite like structure was identified too. Oposite this, tenorite (CuO) was not identified in sample I (PF+5 vol.% Cu) - see Table 4. Tenorite may be easily reduced by carbon, which is always on the friction surface. Volume of produced CuO in sample I, owing to low copper concentration, is probably insufficient for XRD identification. Three main resources of carbon may contribute to friction layer formulation. First two have an origin in brake lining sample and represent graphite and charred phenolic resin. Third resource can be graphite from cast iron disc. Graphite like structure was identified only in copper containing samples I and J – see Table 4. This fact can be probably connected with influence of Cu on graphite like structure formation and it is not probably related to resource from cast iron disc. Those structures can be constituted by the stacking of planes with a great number of defects. These layers have an important graphitic order that extends to a size of few Å, as it was observed by [17, 19]. But generally, PF resin does not graphitize, even when heated to 3000°C [1]. Degree of resin degradation of the sample M - PF+20 vol.% Fe (Fig. 11) is not so high when compared to the sample J. Friction process occurred predominantly on the iron chips covered by iron oxide (Fe₂O₃) and poor crystalline carbon material (residues of resin char*) (Fig. 11).

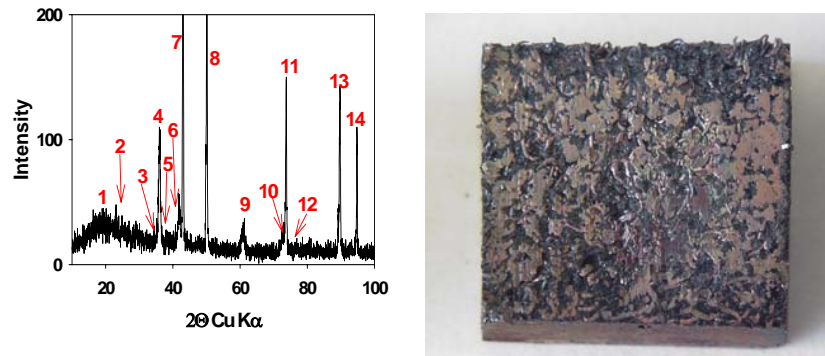


Figure 10. XRD pattern and LM image of sample J (PF+25 vol.% Cu) after friction test. Numbers of diffraction lines and corresponding mineral phases are given in Table 4.

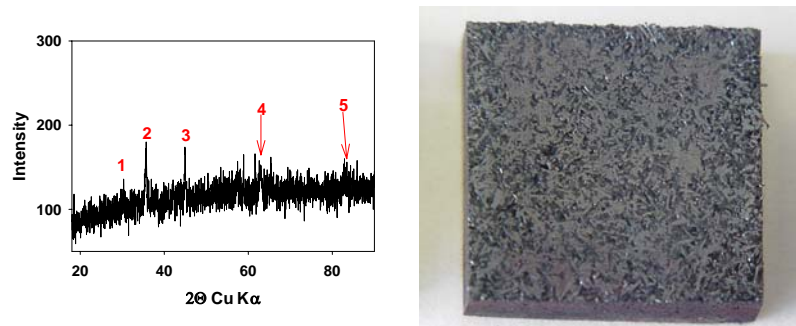


Figure 11. XRD pattern and LM image of sample M (PF+20 vol.% Fe) after friction test. Numbers of diffraction lines and corresponding mineral phases are given in Table 4.

Predominant part of the sample L (PF+25 vol.% CuZn) surface (Fig. 12) is covered by resin which contrasts with the surfaces of the samples J and M. Brass fiber is easily removed from phenolic resin matrix, which contrast to Fe and Cu fibers. Copper and iron form multi layer oxides detectable by LM and XRD methods. As easily seen from the comparison of Figs. 10, 11, the Fe and Cu fiber remained anchored in the phenolic matrix and friction process dominantly occurred on deformed metals. In contrast, the CuZn fibers were released from the matrix and a high porosity was observed on the friction surface of the samples K and L (Fig. 12). The wear rate of brass containing sample L (Table 5) was extremely high (34.05 %) if compared to other ones. This behaviour can be related to formation of ZnO and degradation of fiber/resin interface. According to XRD data the surfaces of samples K and L are consisted of brass α -CuZn, poor crystalline carbon material (residues of resin char*) and oxides (Cu_2O , ZnO) – see Fig. 12, Table 4. Absence of Zn is attributed to preferred oxidation of Zn as already discussed in relation to loosening of CuZn chips from the brake lining matrix. Excessive oxidation of CuZn occurs at temperatures $\sim 300^\circ\text{C}$ and decomposition of brass results from formation of volatile ZnO.

Table 4. Phase identification of samples submitted to the friction test (* = residues of resin char).

| # of diffraction line | SAMPLE | | | | |
|-----------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------------------|
| | I | J | K | L | M |
| | Phase/hkl | | | | |
| 1 | resin* | resin* | resin* | resin* | resin* $\text{Fe}_2\text{O}_3/104$ |
| 2 | graphite like structure | graphite like structure | ZnO/101 | ZnO/002 | $\text{Fe}_2\text{O}_3/110$ |
| 3 | $\text{Cu}_2\text{O}/111$ | $\text{CuO}/-111$ | α -CuZn/111 | ZnO/101 | Fe/110 |
| 4 | $\text{Cu}_2\text{O}/200$ | $\text{Cu}_2\text{O}/111$ | α -CuZn/200 | $\text{Cu}_2\text{O}/111$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3/214$ |
| 5 | $\text{Cu}/111$ | $\text{CuO}/200$ | α -CuZn/220 | α -CuZn/111 | Fe/211 |
| 6 | $\text{Cu}/200$ | $\text{Cu}_2\text{O}/200$ | α -CuZn/311 | α -CuZn/200 | - |
| 7 | $\text{Cu}_2\text{O}/220$ | $\text{Cu}/111$ | α -CuZn/222 | $\text{Cu}_2\text{O}/220$ | - |
| 8 | $\text{Cu}/220$ | $\text{Cu}/200$ | - | α -CuZn/220 | - |
| 9 | $\text{Cu}/311$ | $\text{Cu}_2\text{O}/220$ | - | $\text{Cu}_2\text{O}/311$ | - |
| 10 | $\text{Cu}/222$ | $\text{CuO}/220$ | - | α -CuZn/311 | - |
| 11 | - | $\text{Cu}/220$ | - | α -CuZn/222 | - |
| 12 | - | $\text{Cu}_2\text{O}/311$ | - | - | - |
| 13 | - | $\text{Cu}/311$ | - | - | - |
| 14 | - | $\text{Cu}/222$ | - | - | - |

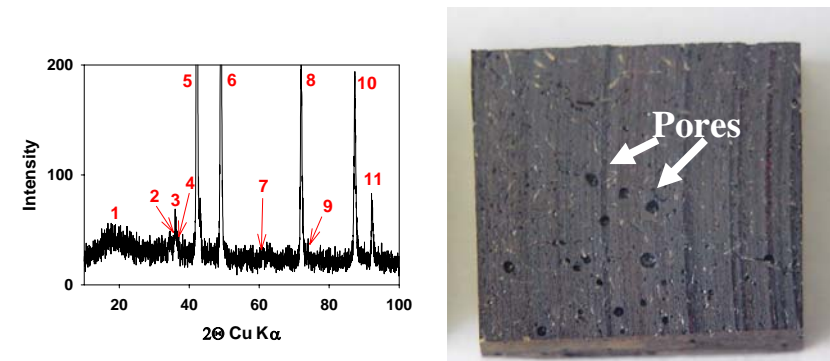


Figure 12. XRD pattern and LM image of sample L (PF+25 vol.% CuZn) after friction test. Numbers of diffraction lines and corresponding mineral phases are given in Table 4.

Table 5. The wear results of samples submitted to friction tests (CV – coefficient of variance).

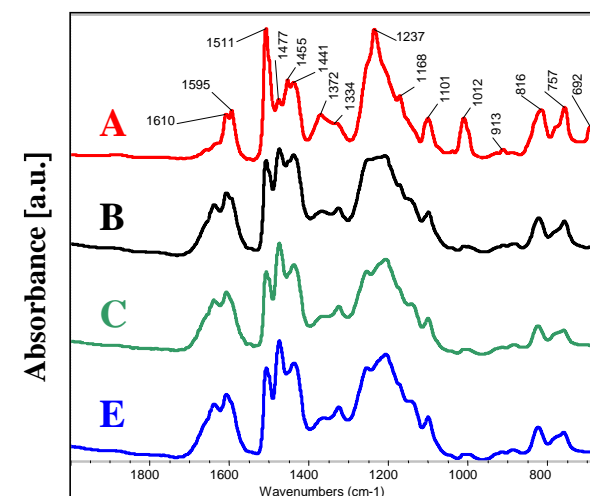
| Friction test # | 1 | 2 | Average (CV) [%] |
|-----------------|----------|-------|------------------|
| Sample | wear [%] | | [%] |
| H | 4.15 | 4.07 | 4.11 (0.07) |
| I | 7.15 | 8.73 | 7.94 (1.40) |
| J | 13.24 | 17.34 | 15.29 (3.63) |
| K | 7.39 | 6.68 | 7.04 (0.63) |
| L | 32.41 | 35.69 | 34.05 (2.91) |
| M | 15.82 | 12.76 | 14.29 (2.71) |

The interpretation of identified bands of IR spectra is summarized in Table 6. The main changes in IR spectra in the range 1800 – 700 cm^{-1} occurs. In spectrum B – PF-cured (Figs. 13, 14), the two new absorptions increase. First, 1650 cm^{-1} (Fig. 14) as a weak shoulder on the 1600 cm^{-1} doublet and can be ascribed to carbonyl groups (benzophenones) produced through oxidation reaction. Owing to condensation reaction, ethers are formed and evidence of this is found in the growing band at 1252 cm^{-1} (Figs. 13, 14) that is absent in spectrum A. In cured samples (B, C, E) the OH stretching band at 1237 cm^{-1} shifts towards higher wave numbers and 1372 cm^{-1} OH band decreases in intensity (Fig. 13) because due to condensation processes and crosslinking, the number of OH groups decreases [8]. The relative intensities of two peaks 1610 and 1595 cm^{-1} (doublet aromatic ring stretching) at A (1595 > 1610 cm^{-1}) and at B (1595 < 1610 cm^{-1}) – see Fig. 13, are reversed due to changes in the ring substitution, probably because of crosslinking [8]. For the same reason the growing bands 1476 and 885 cm^{-1} (Fig. 14) belonged to tetra and other higher substitutions can be found. Peaks of 1510, 1101 and 816 cm^{-1} (1,2,4 - trisubstituted ring) decrease (Figs. 13, 14). Trisubstituted ring is changed to tetrasubstituted ring during curing process. The peak at 1168 cm^{-1} corresponded to 2 and/or 4 - substituted ring decreases too (Fig. 13). Peaks 1012 and 1334 cm^{-1} (Fig. 13) belonged to CH_3 group attached to the aromatic ring decrease but after curing process band 1334 cm^{-1} remains as 1327 cm^{-1} (Fig. 14), that is still significant on account of decrease of neighbouring OH group band at 1371 cm^{-1} [8]. Band 1440 cm^{-1} belonged to methylene group is significant (Fig. 14) because of methylene links formation. Peak 692 cm^{-1} , belonged to monosubstituted ring, presents only in spectrum A, (Fig. 13), because of higher substituted ring formation in curing process. IR spectra C, E and F are similar to spectrum B (Figs. 13, 14), only bands 1475 cm^{-1} (tetrasubstituted ring) and 1250 cm^{-1} (ether) are more significant (Figs. 13, 14). The spectrum D – PF+25 vol.% Cu (Fig. 14) is different. Peak 1632 cm^{-1} (Fig. 14) is residue of peaks 1650 cm^{-1} (benzophenone) and 1610, 1595 cm^{-1} (doublet arom. ring). The residues of peaks belonged to the trisubstituted and tetrasubstituted benzene ring are represented by band 1474 cm^{-1} . The last visible band 1213 cm^{-1} in Fig. 14, incorporates the residues of bands corresponding to ether and trisubstituted benzene ring. In this spectrum the characteristic absorptions belonged to the aromatic system remained only. Spectrum G – PF+20 vol.% Fe (Fig. 14) behaves in a similar fashion with absorptions of all bands slightly stronger compared to spectrum D. Spectra I (PF+5 vol.% Cu) and K (PF+5 vol.% CuZn) have similar character as spectrum H (PF-cured). The regions of 1510 – 1400 cm^{-1} and 1255 – 1100 cm^{-1} grow in complexity as can be seen at spectra M (PF+20 vol.% Fe), J (PF+25 vol.% Cu) in Fig. 15 or at O (PF-cured), P (PF+5 vol.% Cu) in Fig. 16 and showing that main structure of the polymer is still there but changing towards a polyaromatic structure. This can be seen by observing the 1600 cm^{-1} band that was originally a sharp doublet but becomes a broad band covering a range of ca 100 cm^{-1} , typical for polyaromatic system [8]. However, a new absorption appears in this case as a shoulder at 1683 cm^{-1} (Figs. 15, 16)

due to quinoid structure. Evidence of oxidation is given by the new weak absorption growing at 1710 - 1740 cm^{-1} due to carboxylic acid as can be seen in spectra M, J (Fig. 15) and O, P, R (Fig. 16).

Table 6. Infrared bands and assignments for the HRJ-652 resin (br.=broad; w.=weak; m.=medium; s.=strong).

| Band position [cm^{-1}] | Assignment | References |
|------------------------------------|---|------------|
| 1720 - 1740 | carboxylic group | 10 |
| 1650 | benzophenone | 8 |
| 1610 | ring stretching (1,2,4) | 8 |
| 1595 | ring stretching | 8 |
| 1510 | semicircle ring stretching (1,2,4) | 8 |
| 1476 | tetra substituted ring | 8, 9 |
| 1455 | semicircle ring stretching (1,2,4) | 8 |
| 1440 | aliphatic CH_2 scissor bending | 8 |
| 1371 | OH, stretching CH_3 | 8 |
| 1334 | CH_3 attached to the aromatic ring | 8 |
| 1250 | ether | 8 |
| 1236 | OH, CO stretching | 8 |
| 1171 | 2-and/or 4-substituted ring | 8 |
| 1101 | in plane ring deformation (1,2,4) | 8 |
| 1012 | CH_3 attached to the aromatic ring | 8, 30 |
| 912 | aliphatic CH_2 wagging | 8 |
| 881 | tetra substituted (1,2,4,6) ring | 8, 31 |
| 816 | out of plane ring deformation (1,2,4) | 8 |
| 756 | out of plane ring deformation (1,2,6) | 8 |
| 691 | mono substituted benzene ring | 8 |

**Figure 13.** FTIR spectra of samples A (PF-noncured), B (PF-cured), C (PF+5 vol.% Cu) and E (PF+5 vol.% CuZn) after curing process.

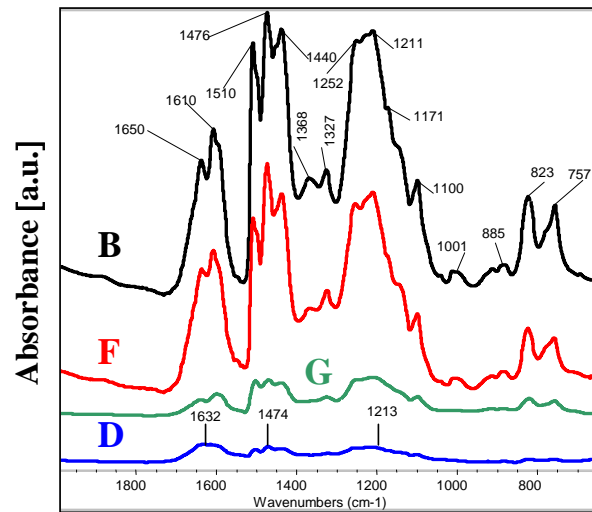


Figure 14. FTIR spectra of samples B (PF-cured), D (PF+25 vol.% Cu), F (PF+25 vol.% CuZn) and G (PF+20 vol.% Fe) after curing process.

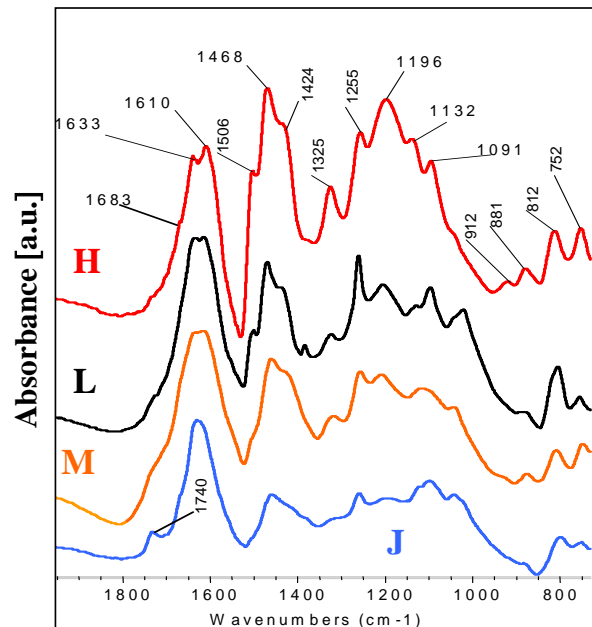


Figure 15. FTIR spectra of samples H (PF-cured), J (PF+25 vol.% Cu), L (PF+25 vol.% CuZn) and M (PF+20 vol.% Fe) after friction test.

The most significant changes in spectra D (PF+25 vol.% Cu), G (PF+20 vol.% Fe) – after curing process, J (PF+25 vol.% Cu), M (PF+20 vol.% Fe) – after friction process, Q (PF+25 vol.% Cu) and R (PF+20 vol.% Fe) – after TGA appeared, as it is evident from Figs. 14, 15, 16. These results can be connected with influence of copper and iron on degradation and char formation of phenol - formaldehyde resin. Although samples during the curing process were exposed to 170°C, the resin (samples D and G) seemed to be exposed to a higher temperature than 170°C. The resin degradation during friction process seems not to be as extensive when compared to TGA in spite of higher temperature on the friction surface (300 - 900°C [32]). The thickness of the friction layer can vary and the bulk resin with a lower degree of degradation can be removed into sample for FTIR analysis and furthermore, part of resin char can be removed as wear during friction process. Brass (CuZn) did not influence the degradation regardless of concentration.

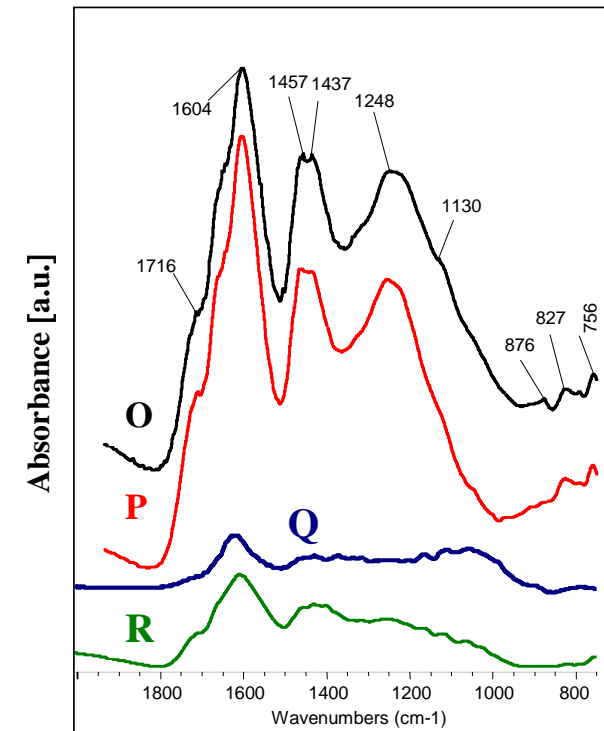


Figure 16. FTIR spectra of samples O (PF-cured), P (PF+5 vol.% Cu), Q (PF+25 vol.% Cu) and R (PF+20 vol.% Fe) after TGA analysis.

It follows that copper and iron, in case of higher metal concentrations, can act as catalysts. Therefore some possible model mechanisms for metal and metal oxides catalysis were proposed and will be presented in following chapter.

5. Model mechanisms for metal and metal oxides catalysis

Formaldehyde can be considered as the key component in phenol – formaldehyde resin degradation process. It can be oxidized in presence of metals or their ions. Formaldehyde represents a mobile phase, it can move to the metal/phenolic resin interface where the catalytic processes take place. Formaldehyde can be generated by HEXA decomposition during crosslinking process or from breakdown of dibenzyl ethers linkage above 150°C [6]. Oxidation of formaldehyde in presence of copper or iron, results in formation of carbon oxide (CO) and liberation of hydrogen radicals (Fig. 17) [33].

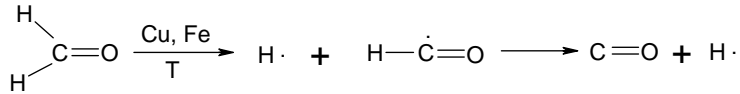


Figure 17. Oxidation of formaldehyde in presence of copper and iron as catalysts [33].

Releasing hydrogen radicals may participate in several other reactions. As an example can be a reaction between hydrogen radical and methylene group (site with a high reactivity to radicals owing to the high electron density caused by conjugation with two aromatic nuclei) accompanied by molecular hydrogen releasing and it is shown in Fig. 18. Consequently, 2,2'-methylenebisphenol radical can react with water and formed hydroxyl on the methylene bridge. The newly formed hydrogen radical can react with another methylene group (Fig. 18). Hydroxyl on methylene bridge than can undergo to another oxidation and benzophenone type structure can be formed.

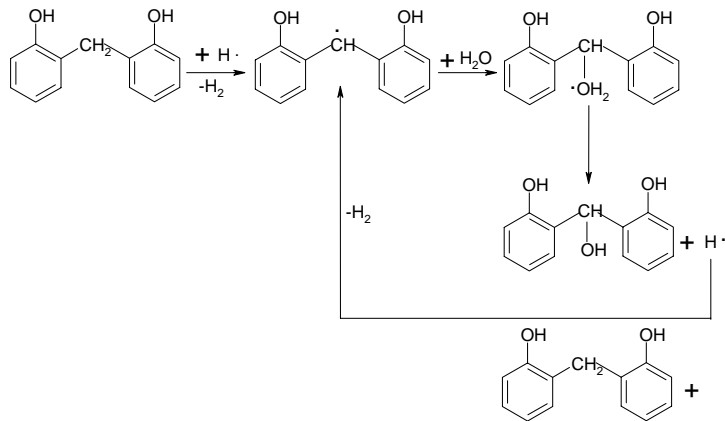


Figure 18. Possible participation of hydrogen radical on phenol – formaldehyde resin degradation and char formation.

Catalytic activity of copper and iron can be also attributed to the presence of Cu^{2+} and Fe^{3+} ions in the surface layers. During the curing process these ions are present on the metal surfaces in form of very thin and probably random oxidic layers. They can serve as catalytically active centres. In the case of thermogravimetric analysis as well as friction process, oxidic layers are easily formed. The presence of Fe^{3+} ions in form of Fe_2O_3 (hematite) at normal conditions can be considered [34]. Surface of copper is covered by Cu_2O (cuprite) at normal conditions, while tenorite (CuO) is formed at 250°C [34]. Since the

copper chips, used for manufacturing of friction composites, are usually obtained from machine shop swarf, they are exposed to elevated temperatures and therefore, the occurrence of CuO (tenorite) can be expected. Evidence of oxidic layers on the metal chips after curing process was given using FTIR analysis (in oxide form), as it is evident from enlarged details of infrared spectra (Fig. 19). FTIR was the only potential method (owing to a very low oxides concentrations and a high sensitivity of this method) for identification of oxide layers after curing process. Absorptions of the metal oxides are visible in the range from 500 – 750 cm^{-1} [35]. Another frequencies (wavenumbers) corresponding to metal oxides are difficult to detect because they are “hidden” behind the resin bands and moreover, their main bands, suitable for identification, occur in far infrared (FIR) region.

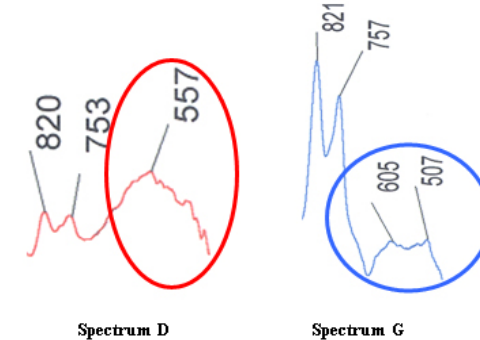


Figure 19. Detailed views on areas of infrared spectra, belonged to the samples D (PF+25 vol.% Cu) and G (PF+20 vol.% Fe), demonstrating the bands of metal oxides [35] (in color circles).

Formaldehyde can be oxidized using the oxide surface too and proceeds in two steps through formic acid. As a result, the carbon dioxide and water are formed. An example of formaldehyde oxidation on the tenorite (CuO) surface is given in Fig. 20. An analogous formaldehyde oxidation can progress using hematite (Fe_2O_3) as a catalyst. Oxygen from surface layer reacts with organic molecule submitting to oxidation and release as a part of organic molecule. Surface ions of metal are than uncovered and can be coordinatively saturated with oxygen from ambient atmosphere (in case of friction process or thermogravimetry), or with oxygen penetrating to the polymer structure, as can be supposed during crosslinking process.

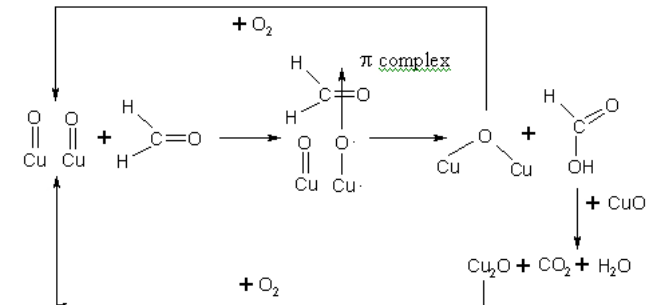


Figure 20. Oxidation of formaldehyde using tenorite (CuO) as a catalyst.

Oxidation of methylol group as a part of phenol - formaldehyde molecule can be suggested according to Fig. 21. As a catalytic active centre can serve the surface defects. Oxidation of organic compounds using oxidic catalysts can proceed with alternate reduction and oxidation of catalyst surface. The first step is the dissociative adsorption of alcohol with formation of surface alcoxid [36, 37]. The O-M bond causes weakness of C-H bond belonging to the carbon bearing original hydroxyl group. As a result, molecular hydrogen is released and aldehyde is formed.

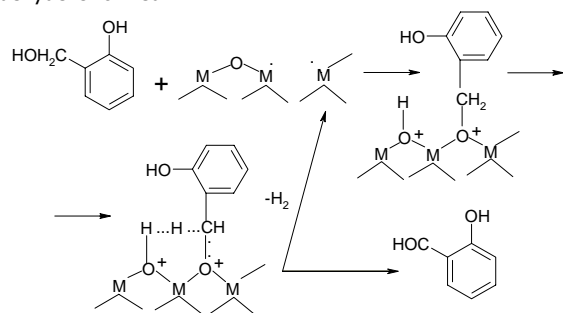


Figure 21. Oxidation of methylol group using metal (M) oxide as a catalyst.

The catalytic inactivity of brass can be attributed to the presence of zinc in copper lattice. With addition of zinc to copper lattice, the concentration of electrons in primary alloy increases [38] than the copper ions Cu^{2+} in surface layers are reduced to catalytically inactive copper form. Wear rates of brass containing samples were extremely high if compared to other ones. Owing to formation of ZnO and consequent weakening of fiber/resin interface, the CuZn fibers were debonded and released from the matrix and a high porosity was observed by light microscopy on the friction surface, as can be easily seen in Fig. 12.

6. Conclusions

Metals (Cu and Fe), in case of high metal concentrations, significantly support degradation and char formation of phenol - formaldehyde novolac resin at curing and friction processes. They may act as catalysts. Metals and their oxides can catalyze the degradation process of phenol - formaldehyde novolac resin in several ways, as it was proposed in model mechanisms.

The key role in the phenol - formaldehyde resin degradation process can be attributed to the elimination of formaldehyde caused by metal as well as metal oxide catalysis. Consequently, phenol - formaldehyde resin has a less degree of crosslinking, than the oxygen can better penetrate into the polymer and supports the formation of oxidic structures and resin is prone to further degradation. Subsequently, the PF char is more easily formed. Oxidation of formaldehyde in presence of metals, results to the formation of hydrogen radicals, whose may participate in several other reactions. Metal oxides catalyze the oxidation of functional groups of PF resin such as alcoholic or aldehydic groups.

Brass (CuZn) does not influence the degradation regardless of concentration and its catalytic inactivity can be attributed to the presence of zinc in copper lattice. The high wear rate is owing to formation of volatile ZnO, weakening of fiber/resin interface and consequent releasing of brass chips from composite surface.

Acknowledgement

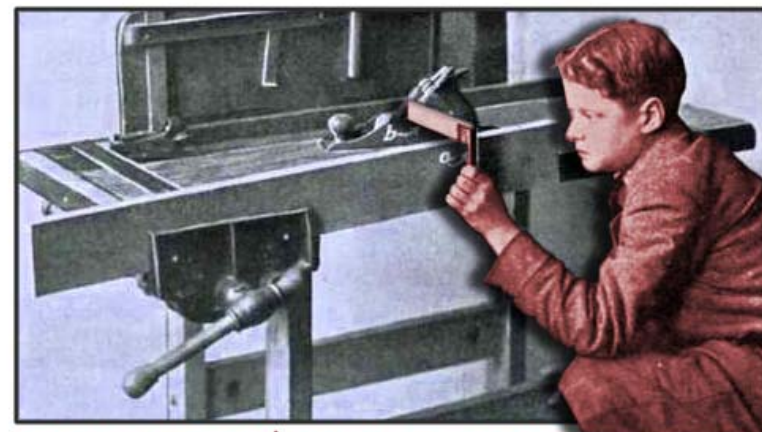
Author would like to thank the Centrum for Advanced and Friction Studies (Southern Illinois University, Carbondale, USA) for support and cooperation. I would like to thank also Prof. Peter Filip for his advises and support in SEM analysis, Dr. Lenka Vaculíková for her support in FTIR analysis and Dr. Gražyna Simha Martynková for her support in XRD analysis.

7. References

- [1] T. H. Ko and T. S. Ma, *Polymer Composites*, Vol. 19, No. 4, 456 – 462 (1998).
- [2] C. P. Reghunadhan Nair, R. L. Bindu and K. N. Ninan, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 73, 251 – 257 (2001).
- [3] A. Knopp, L. A. Pilato, *Phenolic Resin, Chemistry, Applications and Performance*, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [4] *Encyclopedia of polymer science and engineering, Peroxy Compounds to Polyesters*, Vol. 11, 1988.
- [5] *Encyclopedia of polymers, Phenol-formaldehyde resin*, NY, 1970.
- [6] K. J. Saunders, *Organic Polymer Chemistry*, Chapman and Hall, London, 1973.
- [7] K. Bourlier, *Feature Article*, Vol. 68, No. 853 (1996).
- [8] L. Costa, L. Rossi di Montelera, G. Camino, E. D. Weil and E. M. Pearle, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 56, 23-35 (1997).
- [9] K. A. Trick and T. E. Saliba, *Carbon*, Vol. 33, No. 11, 1509-1515 (1995).
- [10] R. T. Conley and R. A. Guadiana, *Thermal Stability of Polymers*, Volume 1, NY, 1970.
- [11] K. Lenghaus, G.G. Qiao, D.H. Salomon, *Polymer* Vol. 42, 3355 – 3362 (2001).
- [12] K. Ouchi and H. Honda, *Fuel*, Vol. 38, 429-443 (1959).
- [13] K. A. Trick, T. E. Saliba and S. S. Sandha, *Carbon*, Vol. 35, No. 3, 393-401 (1997).
- [14] P. M. J. Wolfs, D. W. van Krevelen and H. I. Waterman, *Fuel*, Vol. 39, 25-38 (1960).
- [15] C. Morterra and M. J. D. Low, *Carbon*, Vol. 23, No. 5, 525-530 (1985).
- [16] Y. Yamashita and K. Ouchi, *Carbon*, Vol. 19, 89-94 (1981).
- [17] M. C. Roman-Martinez, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martinez de Lecea and F. Atamy, *Carbon*, Vol. 34, No. 6, 719-727 (1996).
- [18] T. Ida, K. Akada, T. Okura, M. Miyake and M. Nomura, *Carbon*, Vol. 30, p. 165, (1992).
- [19] A. Gupta and I.R. Harrison, *Carbon*, Vol. 32, No. 5, 953-960 (1994).
- [20] F. Kapteijn, R. Meijer, and D. Cazorla Amoros, *Carbon*, Vol. 32, p. 1223, (1994).
- [21] M. C. Roman Martinez, D. Cazorla Amoros, A. Linares Solano and C. Salinas Martinez de Lecea, *Carbon*, Vol. 31, p. 895, (1993).
- [22] M.C. Roman Martinez, D. Cazorla Amoros and M. Anpo, *Carbon*, Vol. 33, p. 3, (1994).
- [23] K. Miura, J. Hayashi and K. Hashimoto, *Carbon*, Vol. 30, 946-947 (1992).
- [24] M. I. Kim, C. H. Yun, Y. J. Kim, C. R. Park and M. Inagaki, *Carbon* Vol. 40, 2003 – 2012 (2002).
- [25] T. Horikawa, K. Ogawa, K. Mizuno, J. Hayashi and K. Muroyama, *Carbon*, Vol. 41, 465 – 472 (2003).
- [26] J. Machnikowski, P. Rutkowski and M. A. Diez, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Vol. 76, 80 – 87 (2006).
- [27] M. Křístková, Z. Weiss, P. Filip and R. Peter, *Polymer degradation and stability*, 84, 49-60 (2004).
- [28] L. Smrček and Z. Weiss, *J. Appl. Cryst.*, Vol.26, 140-141 (1993).
- [29] Z. Weiss, J. Krajčiček, L. Smrček and Fiala, *J. Appl. Cryst.*, Vol.16, 493-497 (1983).
- [30] T. Holopainen, L. Alvila, J. Rainio and T. T. Pakkanen, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 69, 2175-2185 (1998).

- [31] L. B. Manfredi, O. de la Osa, N. Galego Fernandez and A. Vazquez, *Polymer*, Vol. 40, 3867-3875 (1999).
- [32] M. Křístková, Z. Weiss and P. Filip, *J. Appl. Clay Science*, Vol. 25, 229-236 (2004).
- [33] J. Kuthan, *Organic chemistry II.*, VŠCHT, Prague, 1988 (in Czech).
- [34] R. Bartoniček, *Corrosion and anticorrosion protection of metals*, Academia, Prague, 1966 (in Czech).
- [35] H. Moenke, *Atlas of mineral spectra*, AKADEMIA VERLAG, Berlin, 1962 (in German).
- [36] J. Koubek, M. Kraus and P. Schneider, *Technical catalysis I.*, VŠCHT, Prague, 1990 (in Czech).
- [37] Y. Shinohara, H. Satozono, T. Nakajima, S. Suzuki and S. Mishima, *Journal of chemical software*, Vol. 4, No. 2, p. 41, (1997).
- [38] N.N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of elements II.*, Informatorium, Prague, 1993 (in Czech).

Ve dnech 11.-13. září 2008 pořádala Česká společnost pro kompozitní a uhlíkové materiály ve spolupráci s Ústavem materiálového inženýrství, FS ČVUT v Praze, seminář zaměřený na kompozity jako biomateriály, jejich povrchové úpravy a souvislostmi jejich fyzikálních a chemických vlastností s konkrétními aplikačními možnostmi.



BIOMATERIÁLY A JEJICH POVRCHY

Herbertov, Horní Mlýn, 11.-13.9.2008



BIOMATERIÁLY A JEJICH POVRCHY

Herbertov, Horní Mlýn, 11. - 13.9.2008

L. Bačáková

Funkce umělého materiálu v moderních tkáňových náhradách a tkáňovém inženýrství

Fyziologický ústav AVČR, Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4 – Krč, lucy@biomed.cas.cz

Umělé materiály se stále více dostávají do popředí v transplantační a regenerativní medicíně, zejména jako nosiče buněk pro konstrukci bioarteficiálních tkáňových náhrad moderními přístupy tkáňového inženýrství. Pro tyto aplikace je nutné, aby biomateriál nové generace nebyl pouze pasivně tolerován okolní tkání, ale choval se jako biomimetický a bioaktivní, tj. navozoval a reguloval specifické reakce buněk. Tyto reakce, mezi něž spadá především adhesní, růstová a diferenciační aktivita buněk a jejich specializovaná funkce, lze významně ovlivnit fyzikálně-chemickými vlastnostmi materiálu, například jeho smáčivostí, drsností a přítomností specifických chemických funkčních skupin či biomolekul, jako jsou ligandy pro adhesní receptory buněk. Důležitou roli hraje i stupeň elasticity či tuhosti materiálu.

V průběhu více než desetileté spolupráce naší laboratoře s celou řadou tuzemských i zahraničních fyzikálních a chemických institucí se naše studie interakce buňka-materiál týkaly rozmanitých experimentálních i klinicky užívaných materiálů, jako jsou trvanlivé i degradovatelné syntetické polymery, kovy, keramika, různé formy uhlíku a materiály kompozitní. Tyto materiály byly upravovány celou řadou technik, jako je ozáření ionty, ultrafialovým světlem, plasmatickým výbojem, broušením, leštěním, soustružením, elektroerozí, nanášením různých organických i anorganických vrstev, zvláště vrstev nanostrukturovaných (např. nanovláken fibrinu a extracelulární matrix, uhlíkových nanočástic, jako jsou fullereny, nanotuby či nanodiamanty, nebo nanokompozitních vrstev C:H a kovů). Významnou úpravou, která z umělých materiálů činila analogy přirozené extracelulární matrix, byla funkcionalizace materiálů ligandy pro integrinové adhesní receptory buněk (např. GRGDSG). Modifikované materiály byly osazovány obvykle cévními endotelovými, cévními hladkými svalovými a kostními buňkami s cílem buď inovovat stávající klinicky užívané cévní či kostní náhrady či vytvořit vlastní bioarteficiální analogy cévní stěny, kosti či srdeční chlopně, přičemž jsme využívali klasické statické kultivace buněk či kultivace buněk v průtokových a rotačních dynamických kultivačních systémech.

Ozáření syntetických polymerů ionty, UV světlem či plasmou vedlo k vytvoření chemických funkčních skupin s obsahem kyslíku, zvýšilo smáčivost materiálu a upravilo tak adsorpci molekul extracelulární matrix zprostředkujících adhesi buněk v tom smyslu, že se zvýšila dosažitelnost specifických aminokyselinových sekvencí v těchto molekulách pro adhesní receptory buněk, např. integriny. Podobný účinek měly i nanostrukturované povrchy, neboť jejich architektura se podobá geometrické konformaci molekul v přirozené extracelulární matrix. Zajímavý byl vztah stupně adheze buněk k jejich následné proliferaci. Jestliže buňky adherovaly ve vysokém počátečním počtu a velkou adhesní plochou, dříve zahajovaly diferenciační program, který se u cévních hladkých svalových buněk projevoval zvýšenou koncentrací kontraktilních proteinů alfaaktinu, SM1 a SM2 myosinu a jejich organizováním uspořádáním do vláken. Vyzrávající endotelové buňky zvyšovaly koncentraci von Willebrandova faktoru a jeho uspořádání do Weibel-Paladeho tělísek. Osteogenní diferenciace kostních buněk se projevovala především zvýšením koncentrace osteokalcinu a osteopontinu, tj. glykoproteinů schopných vázat vápník. Řízená depozice fibrinu a molekul extracelulární matrix urychlovala vývoj souvislé vrstvy zralých endotelových buněk na



BIOMATERIÁLY A JEJICH POVRCHY

Herbertov, Horní Mlýn, 11. - 13.9.2008

vnitřním povrchu klinicky užívaných polyetylenotereftalátových cévních náhrad. Navázání adhesního oligopeptidu GRGDSG, ligandu pro integrinové receptory buněk, na polylaktidový nosič prostřednictvím polyethylenoxidových řetězců navodilo adhesi, syntézu DNA a proliferaci cévních hladkých svalových buněk nejen v klasickém kultivačním médiu doplněném sérem, ale i v médiu bezsérovém. Jako perspektivní pro inženýrství cévní, chlopně i kostní tkáně se ukázalo i využití nanovláken z přirozených i syntetických degradovatelných i stabilních polymerů, jakož i keramické nanočástice.

M. Kopeček¹, L. Bačáková¹, J. Strnad², J. Protivínský², M. Nesládek, V. Lisá¹

Lidské kostní buňky v kulturách na titanových nosičích s povrchovými úpravami vyvíjenými pro nové dentální implantáty

¹Fyziologický ústav AVČR, Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4 – Krč

²LASAK, s.r.o. Papírenská 25, 16000 Praha 6

³CEA-LIST, Centre d'Etudes Saclay, Bat. 451, p.84, 91191 Gif Sur Yvette, France

V tomto sdělení budou prezentovány výsledky adheze, růstu a imunofluorescenční vizualizace některých adhesních a cytoskeletálních molekul a markerů osteogenní diferenciace u lidských kostních buněk linie MG 63 v kulturách na následujících skupinách materiálů:

„Ti-M“: Ti-Grade 4 (podle ISO 5832-2), obrobený na soustruhu za chlazení. Jedná se o povrch používaný pro výrobu implantátů před 30 lety.

„Ti-AE“: Vzorek Ti-M navíc pískovaný (čistý Al₂O₃, tlak 4 bary) a leptaný v kyselině za účelem zdrsnění na úrovni mikrometrů. Tento vzorek představuje standard dnešní doby. Hydrofobní kyselinou vytvořený mikrorelief v kombinaci s makroskopickou drsností vytvořenou pískováním dává dobrou schopnost osteointegrace a je používán na většině moderních dentálních implantátů.

„Ti-AAE“: Vzorek Ti-AE navíc leptaný v alkalickém prostředí. nově vyvíjená modifikace, která se od Ti-AE odlišuje více hydrofilním charakterem, vyšším měrným povrchem a porozitou.

Dále budou prezentovány výsledky adheze, růstu a maturace buněk MG 63 na vrstvách nanokrystalického diamantu dopovaného bórem a diskutováno potenciální využití těchto vrstev v stomatologické implantologii.



BIOMATERIÁLY A JEJICH POVRCHY

Herbertov, Horní Mlýn, 11. - 13.9.2008

J. Paul^{1,2}, L. Bačáková², V. Starý¹, L. Cvrček³, S. Daniš⁴

Struktura a mechanické vlastnosti biokompatibilní vrstvy ZrN na různých typech podložek

¹Ústav materiálového inženýrství, Fakulta strojní, České vysoké učení technické v Praze, Karlovo nám. 13, 121 35 Praha 2

²Oddělení růstu a diferenciaci buněčných populací, Fyziologický ústav, Akademie věd České republiky, Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4 – Krč

³HVM Plasma, Na Hutmance 2, 158 00 Praha 5

⁴Katedra fyziky kondenzovaných látek, Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2

Nitrid zirkonu je považován za slibný materiál pro zpevňování povrchů nejrůznějších materiálů, speciálně těch, navržených pro trvalé tkáňové operace. V předcházející práci jsme studovali biologickou odezvu na ZrN povlaku. Ze získaných výsledků vyplývá, že ZrN může být považován za vhodný materiál pro povrchové modifikace kostních implantátů, který zlepšuje jejich mechanické vlastnosti a integraci do okolní tkáně. V této studii bylo připraveno několik kombinací vrstva/podložka, studovali jsme strukturu ZrN povlaků metodou rtg. difrakce (XRD) a jejich mechanické vlastnosti (tvrdost, Youngův modul a přilnavost). ZrN povlaky byly připraveny různými metodami (elektrický oblouk a magnetron) na různých podložkách (neobroušený a broušený 2D kompozit uhlík-uhlík, leštěný titan a Cr superslitina). Mezi povlaky připravených výše uvedenými metodami a na různých substrátech byly nalezeny rozdíly jak struktury ZrN povlaků, tak i jejich mechanických vlastností. Nakonec je diskutován možný důvod těchto rozdílů.

K. Balík

Kompozity jako biomateriály

Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i., Oddělení kompozitních a uhlíkových materiálů, V Holešovičkách 41, 18209 Praha 8, balik@irms.cas.cz

Kompozitní materiály jsou všude kolem nás aniž si to často uvědomujeme. Jejich příprava je stará jako lidstvo samo. V medicíně jsou obecně testovány tři druhy kompozitů: vláknové, částicové a jejich kombinace.

Vláknové kompozity

Jsou ověřovány jako spojovací a náhradní prvky prvků kostí. Je využívána jejich nízká hmotnost a naopak vysoká mechanická pevnost a relativně nízký modul pružnosti. Hodnoty mechanických vlastností je možno díky orientaci výztuže „nasměrovat“ a připravit „na míru“.

Kompozity uhlík-polymer. Byly připraveny na bázi uhlíkových vláken nebo tkanin a epoxidové pryskyřice. Vykazovaly uspokojivé mechanické vlastnosti, ale po delší expozici v organismu docházelo k degradaci polymeru na monomer, který vykazoval biotoxicitu.

Kompozity uhlík-uhlík. Vývoj těchto materiálů začal v polovině sedmdesátých let. Kompozity na bázi uhlíkových tkanin uložených v uhlíkové matici měly ohybovou pevnost až 250 MPa



BIOMATERIÁLY A JEJICH POVRCHY

Herbertov, Horní Mlýn, 11. - 13.9.2008

(lidská kost 150 MPa) s poměrně vysokým modulem pružnosti 80 GPa (kortikální kost 15-20 GPa). Materiály vykazovaly bionutralitu, při pokryvu hydrogelem (poly-HEMA) dokonce bioaktivitu. Jejich nevýhodou byla však složitá příprava a tedy vysoká cena a uvolňování částic uhlíku v organismu.

Kompozity sklo-polymer. Připraveny na bázi levných skelných tkanin z E a R-skla a polysiloxanové matrice. Jejich mechanické vlastnosti byly prakticky shodné s mechanickými vlastnostmi lidské kosti, příprava jednoduchá. Po přidávku mikro částic hydroxyapatitu do matrice podporovaly vrůstání kostní tkáně. Nevýhodou byla možnost uvolňování skelných vláken.

Částicové kompozity

Budou ověřovány jako výplňový kostní materiál. Diskontinuální výztuž je tvořena buď částicemi, často isometrickými nebo krátkými vlákny; v poslední době nanočásticemi a nanovláknem.

Kompozity hydroxyapatit-kolagen. V ÚSMH jsou studovány přípravy částicových kompozitů na bázi nanočástic hydroxyapatitu a nanovláken kolagenu uložených v kolagenové matici či želatinové matici. Cílem výzkumu je připravit materiál vykazující bioaktivitu, biodegradovatelnost bez vysokých požadavků na mechanické vlastnosti.

T. Suchý¹, K. Balík¹, Z. Sucharda¹, L. Bačáková², M. Sochor³, M. Šlouf⁴

Vliv nano/mikro HA/TCP aditiv na mechanické vlastnosti kompozitu na bázi polyamidové výztuže a polysiloxanové matrice

¹Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i., Oddělení kompozitních a uhlíkových materiálů, V Holešovičkách 41, 18209 Praha 8, suchyt@irms.cas.cz

²Fyziologický ústav AVČR, Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4 – Krč

³Laboratoř biomechaniky, FS ČVUT v Praze, Technická 4, Praha 6

⁴Ústav makromolekulární chemie, AV ČR, v.v.i., Heyrovského náměstí 2, Praha 6

Byly navrženy kompozitní materiály na bázi arylamidové tkaniny a polysiloxanové matrice pro aplikace v kostní chirurgii. Do matrice kompozitních vzorků byl pro zvýšení bioaktivity přidán nano/mikro hydroxyapatit a fosforečnan vápenatý v množství 2, 5, 10, 15, 20 a 25%obj. Byl ověřován vliv aditiv na mechanické vlastnosti a současně byly pomocí obrazové analýzy studovány změny ve vnitřní struktuře kompozitů. Ukazuje se, že nano příměsi mají na mechanické vlastnosti, oproti mikro částicím, příznivější vliv. Jako optimální se z hlediska konečné aplikace ve formě náhrad tvrdých tkání jeví obsah nano aditiv 10-15%obj., při jejichž přidání dochází jednak k optimalizaci tuhosti kompozitu, tak ke zvýšení ohybové pevnosti, a to bez změn ve vnitřní struktuře kompozitu.



BIOMATERIÁLY A JEJICH POVRCHY

Herbertov, Horní Mlýn, 11. - 13.9.2008

J. Salačová

Tkaninový kompozit sklo/polysiloxan – studium struktury pro rekonstrukci a modelování

Technická univerzita v Liberci, jana.salacova@tul.cz

Příspěvek pojednává o možnostech výzkumu kompozitního materiálu o složení sklo/polysiloxan. Výztuží je tkanina vyrobená z e-skla, matricí je polysiloxanová pryskyřice. Výzkum probíhá v několika na sebe navazujících oblastech - od výroby kompozitní destičky, přes studium vnitřní struktury až po modelování výsledných vlastností a vizualizaci (rekonstrukci) vnitřní struktury. Jedná se o samotnou výrobu kompozitních vzorků ve tvaru laminátu ve vysokotlakém autoklávu s možností volby materiálového složení, vytvoření příčných řezů, úpravu povrchu řezů leštěním pro mikroskopické snímání, postupné odbrušování povrchu a opětovné leštění, mikroskopické automatizované snímání, zpracování rastrového obrazu do vektorového za účelem získání obrysů strukturních prvků, rekonstrukci vnitřní struktury vizualizací a víceúrovňové modelování výsledných vlastností kompozitu.

M. Šupová

Problém disperze hydroxyapatitu v polymerních maticích

Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i., Oddělení kompozitních a uhlíkových materiálů, V Holešovičkách 41, 18209 Praha 8, supova@irms.cas.cz

Tento příspěvek je spíše literární rešerší, která se zabývá přípravou nanokompozitů obsahujících částice hydroxyapatitu (nejvíce používaného biokeramického materiálu) v polymerních maticích, s kvalitou je ekvivalentní reálné kosti. Zvláštní důraz je kladen na problém disperze, t.j. přípravu kompozitu s neagregovanými částicemi. Ačkoli homogenní disperze částic hraje klíčovou roli převážně v mechanických vlastnostech, kompozit s homogenně dispergovanými částicemi hydroxyapatitu poskytuje také lepší prostředí pro adhezi a proliferaci kostních buněk.

K vyřešení tohoto problému je možné využít kromě zdokonalení mechanických aspektů přípravy, také metody modifikace povrchu hydroxyapatitu nebo tzv. biomimetický proces. Především posledně zmíněný proces, který využívá strategie nalezené v přírodě a imituje biologické mechanismy se jeví jako vhodný nástroj pro přípravu biokompozitů s rýsy reálné kostní tkáně, jak z hlediska složení jednotlivých komponent, tak z hlediska hierarchického uspořádání.



BIOMATERIÁLY A JEJICH POVRCHY

Herbertov, Horní Mlýn, 11. - 13.9.2008

J. Nebesářová, M. Vancová, J. Vaněček

Současné možnosti vysokorozlišovací kryo-elektronové mikroskopie při analýze povrchů biologických materiálů

Laboratoř elektronové mikroskopie, Biologické centrum AV ČR, v.v.i. - Parazitologický ústav, Branišovská 31, 37005 České Budějovice, nebe@paru.cas.cz

Skenovací elektronová mikroskopie je ideálním nástrojem pro sledování povrchové morfologie studovaných preparátů především díky své velké hloubce ostroty ve srovnání s optickou mikroskopií. V současné době mikroskopy vybavené autoemisní tryskou jako zdrojem primárních elektronů přináší i velký nárůst rozlišovací schopnosti a to dokonce i při velmi nízkých hodnotách urychlovacího napětí v řádu jednotek kV. Pro biologické materiály se tak otvírá cesta pozorovat je ve zmrazeném stavu, tedy co nejbližší nativnímu stavu, bez výrazného radiačního poškození a při vysokém rozlišení na rozdíl od environmentálního skenovacího elektronového mikroskopu. Jak ukázala naše studie na spermiích jesetera sibiřského klasické chemické metody přípravy biologických preparátů, které zahrnují fixaci glutaraldehydem a oxidem osmičlým, dehydrataci acetonu řadou a sušení metodou kritického bodu, vedou ke zmenšení objemu vzorku až o 30%.

E. Brynda

Interakce biologického prostředí s umělými povrchy

Ústav makromolekulární chemie, AV ČR, v.v.i., Heyrovského náměstí 2, Praha 6

Interakce se vždy zúčastní slané vodné tekutiny obsahující rozpuštěné proteiny (krev, lymfa, oční komorová voda, mozkomíšní mok, media pro kultivaci buněk), které jsou více či méně obsažené v každém biologickém prostředí. Proteiny jsou makromolekuly obsahující polypeptidové řetězce jejichž hlavní řetězec, páteř polymeru, tvořený peptidickými vazbami –CO-NH- nese v postranních řetězcích aminokyselinové zbytky. Díky různým typům fyzikálních interakcí (elektrostatické mezi ionty, vodíkové vazby, Van der Waalsovy, hydrofobní) zprostředkovaných aminokyselinovými zbytky mohou proteiny interagovat mezi sebou, s jinými biologickými molekulami a umělými materiály. Bílkoviny se adsorbují na všechny umělé povrchy s výjimkou hydrogelů připravených z vodorozpustných makromolekul (minimalizace hydrofobní interakce), které nenesou žádný elektrický náboj (minimalizace elektrostatické interakce), jako jsou elektroneutrální polysacharidy. K adsorpci primární proteinové vrstvy dochází bezprostředně na začátku kontaktu umělého povrchu s biologickým prostředím. Všechny další procesy, jako jsou následné interakce s dalšími aktivními proteiny a buňkami, se pak odehrávají na nějaké adsorbované proteinové vrstvě, která je těmito procesy průběžně modifikována.

Kontakt s krví. Krev je tvořena krevní plasmou, ve které jsou suspendovány krevní buňky (červené krvinky, bílé krvinky, krevní destičky). Bezprostředně po kontaktu krve s cizím povrchem (povrch odlišný od neporušeného endotelia stěny cévy) dochází k adsorpci plasmatických bílkovin a adhezi, aktivaci a agregaci krevních destiček. Současně je aktivována kaskáda molekulárních reakcí mezi vzájemně se aktivujícími koagulačními faktory, na jejímž konci se u povrchu tvoří síť fibrinových vláken. Při poškození cévy vzniká



BIOMATERIÁLY A JEJICH POVRCHY

Herbertov, Horní Mlýn, 11. - 13.9.2008

tímto mechanismem krevní zátka (trombus), která zastaví krvácení. Při chirurgických zákrocích je nežádoucí koagulace krve potlačována podáváním antikoagulantů. Povrchy implantovaných umělých materiálů by měly koagulaci aktivovat co nejméně.

Interakce umělých povrchů s buňkami a tkáněmi. Většina savčích buněk přežívá a proliferuje pouze jsou-li ukotveny k nějakému substrátu. V organismu tomuto účelu slouží mezibuněčná hmota obsahující adhesivní bílkoviny (fibronectin, laminin a různé typy kolagenu,) ke kterým jsou buňky uchyceny prostřednictvím vazby svých transmembránových glykoproteinů (integrinů). Při poranění slouží jako dočasný substrát pro uchycení buněk opravujících poškozenou tkáň fibrinová síť vytvořená koagulací krve. Specifické interakce povrchu substrátu s integriny neslouží pouze k pasivnímu ukotvení buněk ale dávají buňkám signály ovlivňující jejich další chování.

Vytváření funkčních rozhraní mezi umělými povrchy a biologickým prostředím. Tkáňové inženýrství využívá pro opravu poškozených tkání a orgánů umělé podpůrné skelety (scaffolds) sloužící k uchycení buněk a řízení jejich růstu. Jelikož buňky interagují pouze s povrchem syntetického skeletu, je výhodné použít materiál s vhodnými vlastnostmi (netoxický, biodegradabilní, a pod.), ze kterého lze vyrobit skelet vyhovující dané aplikaci svým tvarem, morfologií (vláknitá struktura, porézní houba) a mechanickými vlastnostmi odpovídajícími opravované tkáni, a následně modifikovat jeho povrch, tak aby bylo dosaženo optimálního růstu vybrané tkáně. Mezi perspektivní strategie patří pokrytí umělého povrchu a semisyntetickými hybridními makromolekulárními strukturami obsahujícími motivy biologicky aktivních biopolymerů nebo jejich strukturální analogy nebo organizovanými soubory biologických makromolekul (proteiny a polysacharidy) zajišťujícími specifické interakce s buňkami a tkáněmi. Povrchy kovů bývají nejprve modifikovány činidly obsahujícími skupinu reagující s kovem např. thiolová chemie pro reakci se zlatem a stříbrem nebo silanová chemie pro reakci s oxidy na povrchu kovů např. titanu (US Patent 6635269 - Immobilizing mediator molecules via anchor molecules on metallic implant materials containing oxide layer) a skupinu tvořící kovalentní vazbu s biologicky aktivními prvky (aldehyd, karboxyl, amino).

F. Hnilica, J. Veselý

Nové typy titanových slitin pro medicínské aplikace

UJP Praha, Nad Kamínkou 1345, 156 00 Praha-Zbraslav

Titanové slitiny jsou používány k nahrazení poškozených tvrdých tkání, jako naoř. Umělých kyčelních a koleních kloubů, zubních implantátů atp. Doposud používané slitiny, především nejrozšířenější slitina Ti-6Al-4V, se vyznačuje některými nedostatky, zejména co se týká přítomnosti cytotoxického vanadu a hliníku, který je spojován s řadou neurologických nemocí. V posledních letech jsou hledány a zkoumány nové slitiny, které tyto nedostatky odstraňují.



BIOMATERIÁLY A JEJICH POVRCHY

Herbertov, Horní Mlýn, 11. - 13.9.2008

M. Lodererová, J. Rybníček, J. Steidl, J. Horník

Mechanické vlastnosti a biokompatibilita funkčně vrstvených materiálů

ČVUT v Praze, Fakulta strojní, Technická 4, 166 07 Praha 6

Příspěvek se zabývá hodnocením mechanických vlastností a biokompatibility funkčně vrstvených materiálů. Jedná se o inovativní přístup v oboru materiálů využitelný pro bioimplantáty. S rozvíjející se aplikací biomateriálů vzrůstají i požadavky na jejich vlastnosti a hledají se nové přístupy. Právě použití více materiálů s různými vlastnostmi v rámci jednoho výrobku umožňuje např. možnost vyhnout se technologickým spojům a s tím spojených negativních dopadů na funkčnost celku. Struktura funkčně vrstveného materiálu se napříč výrobkem mění a s ním i sledované vlastnosti.

D. Hrušková

Biomateriály pro výrobu kostních náhrad

Ústav mechaniky, biomechaniky a mechatroniky Fakulty strojní-ČVUT Praha, Ústav struktury a mechaniky hornin AVČR, v.v.i. Praha

Příspěvek je věnován novým kompozitním materiálům, které by mohli být v budoucnu použity pro výrobu kostních náhrad.

Tyto nové materiály musí být samozřejmě biokompatibilní a na rozdíl od v současnosti běžně používaných materiálů nejsou bioinertní, ale bioaktivní a biodegradabilní. Bioaktivita je velice úzce spjata s biodegradací. Předpokládá se, že použitý materiál bude bioaktivní již sám o sobě, což znamená, že bude podporovat růst kosti prakticky ihned po implantaci, kdežto biodegradace-tedy rozklad samotného implantátu by měl v ideálním případě nastoupit až 5-8 týden po implantaci. Jelikož použité komponenty, ze kterých se tyto kompozity skládají jsou tělu vlastní, produkty rozkladu mohou být tělem využity k výstavbě nové kosti během vlastní primární (potažmo i sekundární) osifikace, popřípadě vyloučeny jako běžné metabolity. Zmíněnými materiály pro výrobu těchto kompozitů jsou želatina a kolagen-jako zástupci organické části a fosforečnan vápenatý s hydroxyapatitem doplující anorganickou část kosti. Kombinací těchto čtyř základních surovin, jejich poměrů, rozdílných velikostí částic, mísením v různých prostředích a za různých podmínek nám vznikne celá škála částicových kompozitních materiálů, které mohou být použity samostatně, nebo jako matrice vláknových kompozitů. Kompozity vyrobené ze želatiny, kde byl jako plnivo použit nanoprášek hydroxyapatitu mají ve vysušeném stavu vyhovující mechanické vlastnosti (jsou dostatečně tvrdé i houževnaté) a jsou dostatečně porézní. Totéž platí i pro kolagenové kompozity, potažmo pro kombinované kolagen-želatinové materiály. Příspěvek se zabývá výrobou, použitými postupy, materiály, zpracováním samotných kompozitů a problémy spojenými s chováním biokompozitů za různých podmínek.



BIOMATERIÁLY A JEJICH POVRCHY

Herbertov, Horní Mlýn, 11. - 13.9.2008

A. Šimůnek

Zubní implantologie: biomateriály a jejich vhojování

Stomatologická klinika LFUK a FN v Hradci Králové

Zubní implantologie se stala běžnou součástí stomatologické péče. Implantáty lze nahradit jeden zub, skupinu zubů, stejně jako celé zubní oblouky. Z lékařského hlediska se však nejedná o jednoduchou problematiku. Implantát je vystaven působení značných žvýkacích sil, kromě toho je svým jedním koncem ukotven ve sterilní čelistní kosti, zatímco opačným koncem promínuje do septického prostředí dutiny ústní.

Zubní implantáty se až na malé výjimky vyrábějí z titanu. Vhojují se oseointegrací, při které kost přiroste těsně k povrchu implantátu. To má za následek v principu neomezenou životnost implantátu a nemožnost odstranit jej z kosti podobně jako zub, pomocí zubních extrakčních kleští.

Významným faktorem ovlivňujícím chování implantátu v organismu je jeho povrch. Nitrokostní část implantátu má povrch texturovaný, tedy drsný, aby docházelo ke snadnějšímu a rychlejšímu vhojování. Takové povrchy se vyrábějí pomocí pískování, plazmového sprejování, anodické oxidace nebo leptání minerálními kyselinami. Některé implantáty mají titanový povrch ošetřený zásadou nebo fluoridovým preparátem, čímž se stávají chemicky aktivní.

Jedním ze špičkových titanových chemicky modifikovaných povrchů implantátů je povrch Bio (Lasak s.r.o., Praha) české provenience. Vyrábí se působením kyseliny a poté zásady na pískovaný titan. Experimentálně u něj byly prokázány prvky bioaktivity.

V některých případech se zubní implantáty povlakuji tenkou vrstvou bioaktivního materiálu, obvykle hydroxyapatitu. Vazba tohoto typu implantátu ke kosti by měla být nejen fyzikální, ale i chemická (biointegrace). Tím je zajištěna vysoká schopnost vhojování, ale z dlouhodobého hlediska je biokeramická vrstva považována za rizikový faktor, a proto se od těchto typů implantátů pomalu ustupuje.

L. Franta

Testování opotřebení kloubních náhrad

Laboratoř biomechaniky, FS ČVUT v Praze, Technická 4, Praha 6

Významným instrumentem předpovídajícím otěrové chování nových konstrukcí endoprotéz a materiálových dvojic může být simulace „in vitro“. V technické praxi není možné dosáhnout shodných dynamických podmínek „in vivo“, které jsou v kloubu po implantaci. Kinematika a dynamika zatěžovací síly musí simulovat skutečné pohyby pacientů. Simulace při podmínkách rozdílných od podmínek „in vivo“ může přinášet chybné informace o otěrovém chování. Významnými parametry z pohledu realistické simulace je proměnlivé zatížení, rozsah pohybu smýkání a odvalování, experimentální teplota a množství lubrikantu. Simulace za podmínek neodpovídajících „in vivo“ může přinášet chybné vypovídající výsledky. Zajímavým přínosem z tohoto pohledu může být aplikace výsledků nových klinických studií zabývajících se průběhy zatěžování a pohybů. Standardní testovací zařízení simulují především normální relativně pomalou chůzi. Kupříkladu normální chůze



BIOMATERIÁLY A JEJICH POVRCHY

Herbertov, Horní Mlýn, 11. - 13.9.2008

představuje pouze malou část z denních aktivit pacientů. Poblíkové práce popisují, že chůze tvoří přibližně 10% z denní pohybové aktivity člověka. Z experimentálních výsledků můžeme určit pohyby při níž dochází k největšímu zatěžování kloubních komponent. Mezi nejvíce nepříznivé patří jogging, chůze z a do schodů, chůze po nakloněné rovině, normální chůze a další aktivity. Při chůzi po schodech se uvádí maximum zatěžovací síly od 5,4 do 6,2 BW (Body Weight). Při normální chůzi činilo toto maximum 3,1 BW. V porovnání normální chůze a chůze po nakloněné rovině je výsledná maximální zatěžovací síla rovněž větší při chůzi po nakloněné rovině než u chůze po rovině. Měření silových účinků na kloubní komponenty provedlo množství autorů. Výsledky vykazují značný rozptyl naměřených hodnot. To je způsobeno zejména relativně nízkým počtem vzorků (pacientů), rozdílnými podmínkami při experimentech a dále například různými způsoby měření a vyhodnocování výsledných zatížení. Z měření různých autorů jsou patrné určité trendy a charakteristické průběhy zatěžovacích křivek.

E. Třesoňková, Š. Popelka, L. Machová, V. Proks, F. Rypáček

Biomimetické modifikace polyaktidových povrchů: depozice funkcionalizovaných amfifilních blokových kopolymerů

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6

Biodegradabilní polymery na bázi polyesterů, jako např. polyaktid (PLA), jsou důležitými materiály v oblasti tkáňového inženýrství. Jedním z podstatných faktorů, které ovlivňují chování buněk v kontaktu s polymerem, je specifická distribuce bioaktivních molekul podporujících buněčnou adhezi na povrchu biomateriálu. Takovými molekulami mohou být peptidové sekvence odvozené ze struktury proteinu mezibuněčné hmoty (např. sekvence –RGDS– fibronektinu). V naší laboratoři jsou pro přípravu funkcionalizovaných biomimetických povrchů biomateriálů na bázi PLA používány amfifilní blokové kopolymeru poly(laktid)u (PLA) a poly(ethylenoxid)u (PEO), které na konci PEO bloku obsahují výše zmiňované peptidové sekvence, přičemž se předpokládá jejich vliv na migraci, růst a diferenciaci buněk.

Představa o topografii povrchů, zvláště pak o distribuci adhezních skupin (RGDS) na površích, které je možné získat depozicí amfifilních kopolymerů na povrch biomateriálu, případně jejich samoorganizací („selforganization“) na rozhraní biomateriál/voda, je získávána pomocí modelové studie. V ní používáme analogické blokové kopolymeru, které jsou, namísto RGDS peptidových sekvencí na konci PEO bloku, funkcionalizovány biotinem (PLA-*b*-PEO-biotin).

Modelové povrchy jsou připravovány rotačním nanášením PLA-*b*-PEO-biotin kopolymeru ve směsích s neutrálním kopolymerem s methoxy skupinou na konci PEO bloku, PLA-*b*-PEO-OMe, na podložku, která je tvořena homogenním filmem poly(L-laktid)u na silanizovaném anorganickém substrátu.

S využitím specifických interakcí biotinu s bílkovinou avidinem byla sledována přístupnost funkčních skupin na povrchu. Povrchově vázaný avidin (protein, 66kDa) byl vizualizován pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM) v „tapping modu“. Za účelem vizualizace



BIOMATERIÁLY A JEJICH POVRCHY

Herbertov, Horní Mlýn, 11. - 13.9.2008

individuálních funkčních skupin bylo využito objemnějších značek (avidin vázaný na nanočástice, velikost cca 40nm) a jejich vizualizace pomocí „tapping modu“ a „akustického modu“ mikroskopu atomárních sil (AFAM).

Byla potvrzena role kopolymeru PLA-*b*-PEO-OMe, jako neutrálního pozadí funkčních skupin, při odstínění nespecifické adsorpci proteinů na polymerní povrch.

Získané výsledky prokázaly dostupnost biotinových skupin, jako modelu adhesních peptidových struktur, na površích tvořených vrstvou blokového kopolymeru pro interakci s avidinem, reprezentujícím v tomto modelu receptorový protein buněčné membrány.

Použitím objemnějších značek, jako jsou avidinem modifikované mikrokuličky, umožňuje AFM detekci povrchové topografie individuálních funkčních skupin, přičemž je předpokládána analogická distribuce i –RGDS- peptidových sekvencí.

Využití biotinu jako reprezentativní skupiny ve funkčních PLA-*b*-PEO kopolymerech a značení avidinem v kombinaci s AFM představuje praktickou metodu pro studie topografie povrchů funkcionalizovaných materiálů.

V rámci této studie je sledován i vliv distribuce biomimetických skupina na takto funkcionalizovaných površích na adhezi a diferenciaci buněk.

V. Starý¹, L. Bačáková², I. Kunka¹, Z. Tolde¹

Vliv drsnosti povrchu na biokompatibilitu

¹Ústav materiálového inženýrství, Fakulta strojní, ČVUT v Praze

²Fyziologický ústav AV ČR, Praha-Krč

Definice pojmů: Povrchová vrstva vzniká modifikací základního materiálu; povlak vzniká nanesením jiného materiálu na podložku - povrchové vrstvy i povlaky mají obvykle tloušťku desítek nanometrů až jednotek milimetrů. Povrch je rozhraní mezi materiálem a prostředím, v krajním případě jediná povrchová vrstva atomů (je to teoretický pojem). Povrch z inženýrského hlediska můžeme charakterizovat především drsností a dále např. jeho tvrdostí, modulem pružnosti (což se už netýká pouze povrchu,) a dalšími fyzikálně-chemickými charakteristikami. Důležité pro biokompatibilitu je však to, jak "vidí" povrch buňky. Drsnost povrchu, nebo v širším smyslu jeho morfologie, má na adhezi, růst a množení (proliferaci) a specializaci (diferenciaci) buněk velmi významný vliv. Tento vliv je jasně prokázán, jeho vysvětlení není však zatím zcela jasné.

Drsnost povrchu můžeme definovat jako funkci $z = f(x,y)$, kde x,y jsou souřadnice bodů na průmětu povrchu, z je vertikální souřadnice. Tato funkce je spojitá, její záznam je výšková mapa (2D profil) nebo liniový profil (označuje se 1D). K určení těchto charakteristik se používá několika základních metod, což je měření odrazu světla, přesněji jeho úhlového rozdělení, měření profilu povrchu pomocí dotykových nebo bezdotykových měřičů drsnosti a mikroskopické metody, umožňující bezdotykové měření pomocí tzv. konfokálního mikroskopu nebo metody užívající stereo metodu.



BIOMATERIÁLY A JEJICH POVRCHY

Herbertov, Horní Mlýn, 11. - 13.9.2008

1. Přehled metod měření drsnosti, jejich charakteristika a získaný popis povrchu

- 1D a 2D parametry drsnosti; parametry např. Ra, Rq, Rv, Rp, Rpm, Rt, Rz, Rsk, Rku), frekvenční (např. Sm, S, HSC, Pc) a smíšené (např. Δq, Lq, L0, Lr) a odpovídající 2D,
- Abbotova křivka,
- Autokorelační funkce profilu povrchu a autokorelační délka,
- Parametr ORDER který je definován tak, že pro různě drsné povrchy je ORDER=0 pro náhodné rozdělení výšek, ORDER=100 pro perfektní periodický profil.
- Fraktalová analýza.

2. Měření drsnosti

Kontaktní profilometry: poloměr hrotu $\sim 2 \mu\text{m}$, vzdálenost měřených bodů (l_{min}) = $\sim 2 \mu\text{m}$, základní délka (cut-off) (l_{max}) = $\sim 0.8 \text{ mm}$;

Bezkontaktní profilometry: bezkontaktní optické zařízení využívající projekce a detekce laserového svazku odráženého mikroreflektory - digitální kamera registruje interferenční proužky, které se vyhodnocují; délkové rozlišení (krok svazku) $10 \mu\text{m}$, min $0.8 \mu\text{m}$, výškové rozlišení= 1.2 nm , měřená plocha $12 \times 10 \text{ mm}$, tj. cut-off (l_{max}) = 2 mm

Konfokální mikroskopy: délkové rozlišení (průměr svazku) $0.5 \mu\text{m}$, min. $0.12 \mu\text{m}$, výškové rozlišení = 10 nm , měřená plocha pro objektiv $10 \times$: $1.28 \times 0.96 \text{ mm}$, tj. cut-off (l_{max}) = 0.25 mm

Stereo - SEM: podélné rozlišení SEM $\sim 10 \text{ nm}$, při digitálním snímání 1 pixel, tzn. že hodnota závisí na zvětšení a velikosti matice (v našem případě zvětšení $1000 \times$ a matici 1024×1024 to je $\sim 0.12 \mu\text{m}$), výškové rozlišení – při náklonu $\beta \pm 10^\circ$ je $0.12 / (2 \sin \beta)$, tj. $0.34 \mu\text{m}$.

SPM - Scanning Probe Microscopy: AFM - Atomic Force Microscopy (Mikroskopie atomových sil); podélné rozlišení (poloměr hrotu) $\sim 20 \text{ nm}$, výškové rozlišení = 0.1 nm , měřená plocha např. $5 \times 5 \mu\text{m}$, tj. cut-off (l_{max}) = $1 \mu\text{m}$

3. Jak závisí biokompatibilita na drsnosti?

Buňky na uhlíkatých materiálech: podložka - C-C kompozit, vrstva - pyrolytický uhlík, Ti-C:H, DLC, doktorská práce ing. M. Doučkové (spolupráce FgÚ AV ČR a UMI FS ČVUT)

Buňky na Ti a jeho slitinách (Ti6Al4V), K. Anselme, M. Biggerelle- definice parametru ORDER, adhesní síly a doby oddělení buněk.

4. Proč? - Upevnění buňky k povrchu

Adhesní receptory jsou spojeny do specifických **nano- nebo mikrodomén** na buněčné membráně, nazývané **fokální adhesní plaky** (focal adhesion sites, focal adhesions); zde receptory komunikují se strukturálními a signálními molekulami (talin, vinculin, fokální adhesní kináza), těmi jsou navázány přes aktin na cytoskelet.

Buňka se váže

- přímo k povrchu, slabá vazba
- k aminokyselinovým sekvencím vazebních proteinů, specifická a silná vazba.
- Další možnosti, jak může ovlivnit morfologie adhezi a růst buněk:
- Neohebné svazky mikrovláken mezi fokálním plakem na konci lamely a oblastí jádra vedou při ohybu ke zkracování lamely.



BIOMATERIÁLY A JEJICH POVRCHY

Herbertov, Horní Mlýn, 11. - 13.9.2008

- Fokální plaky mají eliptický tvar, takže upřednostňují směr rýh příp. hřebenů, což způsobí polarizaci cytoskeletu i buňky.
- Fokální plaky (délka ~ 10 μm) působí kontaktní vedení buněk; když jsou rýhy užší, fokální plaky jsou schopné připojení jen na hřebenech. Aby se do rýh vešly, musí se natočit a tím orientují i aktinová vlákna.
- Tvar povrchu (mikrotextura) silně ovlivňuje smáčivost - ta potom následně ovlivní uspořádání a konformaci ECM proteinů, které jsou adsorbovány na povrchu a na které se vážou buňky; vazba proteinů je pravděpodobně odlišná např. podél hran.
- Cytoskelet je dynamický systém a vnější síly jsou na něj přenášeny z fokálních plaků. Buňky se snaží dosáhnout stavu rovnováhy vnitřních i vnějších sil, optimální pro diferenciaci. Různé rozdělení sil na texturovaném povrchu vede k jejich optimálnímu tvaru i orientaci.

R. Havel¹, V. Starý¹, J. Kadlec², K. Jurek³, I. Gregora³, V. Vorlíček³, J. Fencí⁴

DLC vrstvy na biokompatibilních slitinách titanu

¹Ústav materiálového inž., Fakulta strojní, ČVUT v Praze, 121 35 Praha

²SVÚM a.s., 190 11 Praha 9 - Běchovice

³Fyzikální ústav AV, 162 00 Praha 6

⁴Beznoska s.r.o., 272 01 Kladno

Základními materiály pro výrobu implantátů tvrdých tkání jsou obvykle kovové slitiny s vhodnými mechanickými a korozními vlastnostmi. V současné době je velmi rozšířené užívání titanu a jeho slitin. Pro výrobu dřívku kyčelního kloubu se používá elektroeroze, technologický proces, kdy při elektrickém výboji ve směsi olejů dochází k úběru materiálu z povrchu. Toho je možné využít jednak k obrábění a jednak k dosažení vhodné drsnosti povrchu, což může principiálně zlepšit kontakt materiálu s živou tkání především z hlediska adheze. V této práci jsme studovali vrstvy (povlaky), které vznikají na povrchu Ti a jeho slitin během elektroeroze. V našich předchozích studiích jsme odhadli jejich tloušťku přibližně na 0.5 μm, a metodami ESCA, RBS a ERDA jsme zjistili, že ve vrstvách jsou přítomny C, O, Ti a H. Z měření současně vyplynulo, že jejich chemické složení závisí na hloubce a jejich tloušťka je nehomogenní. V této práci jsme určili tloušťku vrstvy i její nehomogenitu jednak přímou metodou z příčných řezů sledovaných v řádkovacím elektronovém mikroskopu a jednak výpočtem z intenzit emitovaného rtg. záření užitím metody elektronové mikrosondy (EPMA) a programu StrataGem pro určení tloušťky a složení vrstev (SAMX, Francie). Tím byla ověřena možnost nepřímého měření tloušťky a složení vrstvy metodou EPMA, která je pro určování tloušťky mnohem jednodušší než metoda příčných řezů.



BIOMATERIÁLY A JEJICH POVRCHY

Herbertov, Horní Mlýn, 11. - 13.9.2008

R. Sedláček

Možnosti akreditované Laboratoře mechanických zkoušek

Laboratoř biomechaniky, FS ČVUT v Praze, Technická 4, Praha 6

Laboratoř mechanických zkoušek (LMZ) je pracoviště umístěné na ČVUT v Praze, Fakultě strojní a je součástí Ústavu mechaniky, biomechaniky a mechatroniky. Laboratoř je vybavena špičkovým testovacím systémem MTS 858.2 Mini Bionix, který je specifický tím, že je schopen provozovat současně zatěžování osovými silami a momenty síly. U osově síly je rozsah systému 0 až 25 kN, u momentu síly 0 až 100 Nm. Jedná se o hydraulický plně počítačem řízený testovací systém s možností 24-hodinového provozu. Nedávno tento systém prošel celkovou modernizací a rozšířením. Nyní je zcela unikátně vybaven speciálním simulátorem, který umožňuje zatěžování s 8 stupni volnosti (3 posuvy + 5 rotací). Tento simulátor je ojedinělý v celé Evropě. Svoji konstrukcí je primárně určen k náročnému testování páteře. Úpravou konfigurace je však možno simulátor používat i k jiným experimentům.

Testovací systém je vybaven rozmanitým příslušenstvím umožňujícím realizaci různých experimentů. Pro měření velmi malých sil je systém vybaven speciálními velmi citlivými siloměry s měřicími rozsahy ± 50/100/250/500 N a ± 10 N. Pro hodnocení délkové roztažnosti laboratoř používá extenzometr s pracovními rozsahy ± 0,4/4 mm a speciální bioextenzometr určený pro měkké tkáně. Pro měření příčné deformace je laboratoř vybavena diametrálním extenzometrem s pracovním rozsahem ± 1mm pro vzorky o průměru 3,6 až 13 mm. K pozorování zkušebních položek je používán stereomikroskop NIKON SMZ 1500 umožňující kvalitní prozkoumání povrchů, lomových ploch i struktury testovaných vzorků. Pro záznam a zpracování obrazu je laboratoř vybavena digitální kamerou NIKON DN100 a vyhodnocovacím softwarem LUCIA NET. Digitální kameru lze také využít ve spojení se speciální mikrosondou VOLPI, s jejímž využitím lze provádět mikroskopické sledování a vyhodnocování šíření trhlin v materiálu při cyklickém zatěžování.

LMZ je zkušební laboratoř č. 1379 akreditovaná Českým institutem pro akreditaci, o.p.s. a splňuje požadavky mezinárodní normy ČSN EN ISO/IEC 17025. Pravidelný dozor nad dodržováním akreditačních kritérií prováděný akreditačním orgánem vede k neustálému rozvoji systému řízení kvality a zvyšování jakosti služeb. LMZ je jedinou laboratoří v České republice, která má akreditovány zkušební postupy pro mechanické testování a hodnocení keramických materiálů používaných pro výrobu chirurgických implantátů.

V rámci neakreditovaných zkoušek se v laboratoři provádí testování biomateriálů a implantátů, které jsou buď nově vyvíjeny a tudíž pro ně ještě nejsou stanoveny normy se zkušebními postupy, nebo pro ně byly normy nově vydány a probíhá jejich zapracování. Jako příklad lze uvést kompozitní materiály (testování mechanických vlastností) a UHMWPE (zkoušení ořetů) nebo meziobratlové rozpěrky, kyčelní náhrady, dentální implantáty, mitrální náhrady atd. Další skupinou zkoušek je testování biologických materiálů a stanovování jejich mechanických vlastností, např. tahové zkoušky oční rohovky nebo tepenné stěny, ohybové zkoušky osteoporotických krysích femurů, tlakové zkoušky chrupavky atd. Dále pak je prováděno testování materiálů při statickém i dynamickém zatěžování. Samostatnou skupinou je provádění kalibrací nově vyvíjených přístrojů a přípravků, sloužících například k snímání silových účinků nebo hodnocení vlastností materiálů.



BIOMATERIÁLY A JEJICH POVRCHY

Herbertov, Horní Mlýn, 11. - 13.9.2008

Laboratoř mechanických zkoušek je neustále modernizována a rozšiřována novým zařízením a měřidly, které zvyšují její uplatnění nejenom při spolupráci s ostatními institucemi ve výzkumné činnosti, ale i v komerční sféře. V případě zájmu lze akreditovat další zkušební postupy, které by rozšířily nabízené služby.

Z. Tolde¹, V. Starý¹, T. Suchý²

Porovnání měřících metod při hodnocení vysoké drsnosti povrchu

¹České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Karlovo náměstí 13, 121 35 Praha 2

²Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i., Oddělení kompozitních a uhlíkových materiálů, V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8

Cílem této prezentace je představit závěry měřících metod pro vyhodnocování drsnosti povrchu na vzorcích s velmi vysokou drsností. Byly srovnávány vzorky Ti a TiAlV (ISO 5832-2 a 5832-3) s titanovou vrstvou připravenou metodou plazmového nástřiku nebo připravené elektroerozí materiálu s případnou chemickou úpravou. Takto připravené vrstvy jsou nebo by v budoucnu měly být aplikovány v biomedicině.

Vyhodnocení probíhalo metodou dotykového měření (přístroj Talysurf 6 fy. Taylor-Hobson, UK) a metodou bezdotykového měření (přístroj MarSurf TS 50/4 - Mahr GmbH, Goettingen, Germany). V experimentu bylo použito 5 sérií vzorků po 14 kusech. Jednotlivé série se od sebe lišily použitou technologií výroby a předvýrobními operacemi. Na každém vzorku bylo provedeno měření drsnosti na třech náhodně vybraných liniích, u bezdotykové metody byla navíc zjišťována plošná povrchová drsnost. Tyto hodnoty byly následně statisticky vyhodnoceny.

V závěru budou prezentovány soubory naměřených hodnot a porovnání výsledků jednotlivých měřících metod. Dále pak zamyšlení nad důvodem naměřených odchylek s přihlédnutím k odlišnému materiálu, metodě úpravy povrchu a odlišnosti použitého zařízení.

M. Douděrová¹, L. Bačáková², V. Starý¹, P. Glogar³

Vliv povrchových vlastností uhlíkových materiálů na rozprostření buněk

¹Ústav mater. inženýrství, Fakulta strojní, ČVUT v Praze

²Fyziologický ústav Akademie věd České republiky, Praha

³Ústav struktury a mechaniky hornin, Akademie věd České republiky, Praha

Živočišné buňky velmi dobře snášejí uhlík i řadu materiálů na bázi uhlíku. Například kompozity vyztužené uhlíkovými vlákny a s uhlíkovou maticí jsou biokompatibilní a mohou mít při vhodné přípravě i mechanické vlastnosti, obdobné mechanickým vlastnostem tvrdých tkání. To z nich činí materiál vhodný pro implantáty v ortopedii a zubní chirurgii. Na biokompatibilitu materiálů mají významný vliv jejich povrchové vlastnosti, které se projevují na rozhraní živé tkáně a materiálu, tj. v přímém kontaktu buněk s povrchem materiálu.



BIOMATERIÁLY A JEJICH POVRCHY

Herbertov, Horní Mlýn, 11. - 13.9.2008

Biokompatibilitu je pro její exaktní posuzování při experimentech *in vitro* chápat jako soubor parametrů, hodnotících kvantitativně adhezi, proliferaci, diferenciaci a morfologii buněk, a dále schopnost buněk produkovat proteiny a enzymy podle své funkce v organismu

Z literatury a našeho předchozího studia vyplývá, že interakce buněk s povrchem materiálu je ovlivněna jednak morfologií povrchu materiálu (např. drsnost, porozita, atd.), jednak chemickým stavem povrchu (smáčivost, povrchová energie, přítomnost radikálů a různých chemických skupin na povrchu, atd.). Vhodnou změnou těchto vlastností je možné docílit zlepšení biokompatibility, např. zvýšení počtu adherentních buněk, jejich větší rozprostření atd. Jednou z perspektivních úprav chemického stavu povrchu je i vytvoření povlaku (tenké nebo tlusté vrstvy) z vhodného materiálu. Drsnost povrchu je pak možno upravovat broušením a leštěním.

V našem příspěvku se zaměřujeme na povrch kompozitu uhlík-uhlík s vrstvou amorfního uhlíku a-C:H, gradientní vrstvy Ti+C, příp. vrstvy pyrolitického grafitu (PyG). Vrstvy a-C:H byly připraveny na katedře makromolekulární fyziky MFF UK ve vysokofrekvenčním plasmatickém výboji v n-hexanu; tloušťka vrstev byla ~30 nm. Gradientní vrstvy Ti+C byly připraveny v HVM Plasma, a.s. metodou PECVD s využitím planárního magnetronu ve výboji v argonu, který byl postupně nahrazován C₂H₂. Vzniklá vrstva má tloušťku ~3 μm a gradientní složení s nanokrystalickou strukturou; povrch vrstvy má vysokou koncentraci volných vazeb. Na kompozitu uhlík-uhlík s různou drsností a připravenou tenkou vrstvou a-C:H nebo Ti+C byly pěstovány hladké svalové buňky krys a určena jejich plocha, která je jedním z parametrů, které omožňují hodnotit biokompatibilitu materiálu.

Závěrem děkujeme prof. H Biedermanovi, DrSc. a dr. P. Širokému, CSc. za přípravu vrstev.

R. Vrbová

Povrchová úprava dentálních implantátů

Výzkumný ústav stomatologický - 1. LF UK a VFN, Vinohradská 48, 120 21, Praha 2, RadkaVrbova@seznam.cz

Dentální implantáty jsou v moderním zubním lékařství často využívány k náhradám chybějících zubních tkání. Existuje mnoho typů dentálních implantátů, jejichž použití se řídí konkrétní klinickou situací. Důležitou roli při vhojování implantátů hraje jejich povrchová úprava. Cílem této práce je ověřit vliv nového bioaktivního povlaku na kvalitu spojení kost - implantát v rámci „in vivo“ experimentu. Povlak nanosený na titanovém povrchu je tvořen polymerním materiálem na bázi polysiloxanu s částicemi hydroxyapatitu.

The British Composites Society

A Division of the Institute of Materials, Minerals and Mining

International Conference for Manufacturing of Advanced Composites (ICMAC 2009)

18 - 19 March 2009, Belfast Waterfront, UK

Scope

Focussing on recognising and responding to the needs of industry, with respect to manufacturing of advanced composite materials, this event will showcase the world-leading composite manufacturing being developed in the UK and specifically Northern Ireland. The conference will offer a mix of keynote papers presented by internationally renowned experts and presentations chosen from a call for abstracts, all of which will cover a diverse range of industry sectors. Alongside the conference there will be an opportunity for international companies to exhibit as well as a designated area, sponsored by local RDAs, to promote the region's expertise in advanced composites manufacturing. The emphasis will be on industry and the event will be of benefit to individuals and companies in the UK and the international composites community.

Conference topics include:

- Processing technology
- Thermoset
- Thermoplastic
- Large-scale structures
- High volume
- Low cost
- Nano-additives
- Textile technology
- Process modelling
- Process monitoring, control and NDE
- Sustainability, environmental and natural composites
- Industrial applications and case studies

www.iom3.org/events/icmac



Society for the advancement
of Material and Process Engineering

SAMPE Europe 30th International Conference SAMPE EUROPE 30th. JUBILEE INTERNATIONAL CONFERENCE 2009

23 - 25 March 2009, Paris, France

The SAMPE Europe 30th. Jubilee International Conference is one of the foremost events in the Technical Conference calendar for advanced materials, processes and systems. Whilst

Polymer composites are a strong theme, the Conference shall focus also on a wide field of other materials, processes and technologies, including the strength of Composites to get them applied as very Innovative Materials for Smart Solutions in industrial segments such as Aerospace and Space, Energy Generation and Distribution, Marine, Deep Sea Exploration, Car & Truck, Civil Engineering, Defence, Transportation, Mining, New Process and New Materials, NDT and Repair.

IN COOPERATION WITH JEC COMPOSITE SHOW

SAMPE Europe enjoys a straight forward partnership co-operation with JEC Composites Show since 1997 for the benefit of the attendees of both events. Conference attendees of SAMPE Europe 30th. Jubilee Conference will get free access to the JEC Composite Show, who will be open one day after the start of the SAMPE Europe 30th Jubilee Conference. By this coordination, attendees from SAMPE Europe 30th. Jubilee Conference will have the opportunity to visit JEC Composite Show on the 3rd day of the after having attended 3 days Conference of SAMPE Europe. SAMPE Europe International Conference brings leading edge material and process technology alongside JEC Composite Show, the leading business forum for Composites in the World.

<http://www.sampe-europe.org/>

Composites 2009

2nd ECCOMAS Thematic Conference on the
Mechanical Response of Composites



Composites 2009 - 2nd ECCOMAS Thematic Conference on the Mechanical Response of Composites

1 - 3 April 2009, Imperial College, London

Scope:

Academics and researchers, developing modelling approaches for the mechanical response of advanced composites, as well as novel and emerging materials
Post-graduate students, whose research is focused on any of the topics of the conference

Engineers and practitioners, who can benefit from understanding or using state-of-the-art modelling techniques for structural design

The objectives of this Conference are:

- to identify the state-of-the-art in virtual testing
- to present the most recent structural models for composites, including 3D effects and damage propagation in static, dynamic and fatigue situations
- to identify novel approaches with high future potential in modelling the mechanical response of advanced composites
- to identify the new challenges for structural simulation posed by novel hybrid, multiscale and hierarchical composites
- to encourage discussion and to contribute to new developments in virtual testing

Conference Topics

The proposed thematic sessions are the following:

- Continuum Damage Mechanics
- Fracture Mechanics
- Micromechanics
- Multi-scale modelling
- Fatigue
- Delamination
- Meshless, partition of unity, XFEM, and novel numerical models
- Optimization
- Model identification
- Nanocomposites, hybrid composites and novel materials
- 2D and 3D Woven
- Virtual testing

www.imperial.ac.uk/aeronautics/composites2009
composites2009@imperial.ac.uk



DFC10 - Deformation and Fracture of Composites
 15 - 17 April 2009, Sheffield, UK

Focusing on research and developments in the area of deformation, damage and fracture phenomena in polymer based composite materials, the 10th Conference will enable selected industry representatives to share their issues. Offering a full and varied programme of oral and poster presentations along with the opportunity for invaluable networking, this forum offers you the chance to update and impart your knowledge and experience. A special session on Interfaces will be held to celebrate Prof Frank Jones 65th Birthday and his contributions to the subject.

Conference Themes

Contributions to the conference in the following areas are particularly welcome:

- Analytical, experimental and numerical modelling studies, failure criteria
- Reinforcements, interfaces, nanostructures
- Damage sensing and smart systems, NDE/SHM
- Fire and blast exposure of composite structures
- Fracture and Damage tolerance
- Impact and crashworthiness
- Fatigue behaviour of composite structures
- Energy dissipation characteristics and analysis
- Bio inspired materials and systems

<http://www.sheffield.ac.uk/materials/conferences/dfc10/index.html>

**Composites Manufacturing 2009**

29 April - 1 May 2009, San Deigo, California, USA

San Diego will be the site to showcase the latest technologies in the composite industry. This area has a vibrant and diverse advanced composite industry, with more than 100 composite manufacturers. The event will be a two-day conference and exhibit program with a pre-function day of facility tours, workshops and networking events. World leaders from aerospace, defense, wind energy, marine, research, outdoor recreation, engineering, commercial aviation and more will share their best practices in technology and processes.

<http://www.sme.org>

**Wood and Biofiber Plastic Composites**

11 - 13 May 2009, Wisconsin, USA

Since the first conference in 1991, the International Conference on Wood & Biofiber Plastic Composites has brought together international experts from the scientific, technical, and commercial communities to encourage the exchange and dissemination of information on the latest advances and future opportunities for these materials. Alternating years with its Canadian counterpart, this biennial spring conference has evolved into the largest of its kind.

We will continue this tradition at the 10th International Conference on May 11-12, 2009, where a two-track format of formal presentations will explore the nature, structure, performance, markets and issues concerning wood/natural fiber-plastic composites. An evening reception on May 11 will feature poster presentations and industrial exhibits by researchers and suppliers of materials, equipment, products, and technical services.

Cellulose Nanocomposites Symposium

Wednesday, May 13, 2009

In addition to the conference, a Cellulose Nanocomposites Symposium will be held on May 13, 2009. A select group of speakers will inform attendees on the latest research on these nanocomposites made from polymers and cellulose nanocrystals or nanofibrils. A mid-day poster session will provide an opportunity for networking about this new class of nano-materials.

Topics

We are inviting formal or poster presentations and commercial exhibits in the following areas:

- Processing
- Materials and Morphology
- Mechanical Performance
- Additives and Formulating

- Moisture and Durability
- Durability and Coatings
- Cellulose Nanocomposites

<http://www.forestprod.org/confcomposites09.html>



2nd International Conference on Self-Healing Materials 2009
28 June – 1 July 2009, Chicago, IL, USA

The scope of the Conference encompasses all classes of self-healing materials including polymers, ceramics, metals, and composites, while biomaterials and bio-inspiration serve as model systems that guide research in the emergent field of self-healing. A broad spectrum of industries are impacted and represented by the field including aerospace, automotive, transportation, microelectronics, architecture, electronics, and manufacturing.

Conference Themes

General Topics

- Self-Healing polymers, metals, ceramics and composites
- Microencapsulated systems
- Microvascular systems
- Bio-inspired materials and biological systems
- Self-Healing coatings and paints
- Self-Healing materials for infrastructure applications
- Damage evolution, modeling and characterization

Special Symposia

- Self-Healing Cementitious Materials
- Self-Healing Supramolecular Polymers
- Mechanochemically Active Polymers
- Thermally Activated/Thermoplastic Self-Healing
- Self-Healing Fibre-Reinforced Composite Materials
- Self-Healing Metallic Materials
- Self-Healing with Internal Liquid Healing Agents
- Numerical Analysis Tools for Self-Healing
- Experimental Techniques for Assessment of Self-Healing
- Concepts and Limitations in Self-Healing Materials

<https://conferences.beckman.uiuc.edu/ICSHM2009/index.aspx>



SMART 09: Smart Structures and Materials
13 - 15 July 2008, Portugal

The Faculty of Engineering of the University of Porto (FEUP), with the support of ECCOMAS, invites you to participate in the fourth edition of the international conference Smart Structures and Materials (SMART'09), that will be held at the Campus of FEUP, at the city of Porto, from July 13-15, 2009.

The Conference will bring together researchers from around the world representing several fields of study related to Smart Structures and Materials research. The expertise will span a broad range of disciplines including basic research on smart structures and materials, structural identification and health monitoring, micro-electromechanical systems, electrostructured fluids and smart machines, adaptive composites, piezoelectric microstructures, active control of structures and practically oriented application in aerospace, mechanical, civil engineering, biomedical engineering, etc.

<http://www.fe.up.pt/~smart09>

The British Composites Society

A Division of the Institute of Materials, Minerals and Mining

ICCM 17 - International Conference on Composite Materials
27 - 31 July 2009, Edinburgh

The next International Conference on Composite Materials will take place in Edinburgh from 27th-31st July 2009. This is expected to attract more than 600 delegates from all round the world and is an excellent venue to present the latest research and hear about other developments in the field.

This Conference will follow the pre-eminent tradition of the ICCM Conferences which are the world's leading Composites Conference series. Internationally renowned composite scientists, engineers and designers from all over the globe continue to attend the ICCM series to present their frontier research findings and to keep up to date with latest achievements and developments in this very fast moving and high technology based field.

<http://www.iccm17.org>

ADVANCED COMPOSITES IN CONSTRUCTION 2009

ACIC 09 – Advanced Composites in Construction
1 - 3 September 2009, Edinburgh

The 4th International Conference focusing on the application and further exploitation of advanced composites in construction will be held at the University of Edinburgh from the 1st to the 3rd September 2009. It will bring together practicing engineers, asset managers, researchers and representatives of regulatory bodies in order to promote an active exchange of scientific and technical information on the rapidly changing scene of advanced composites in construction.

AIMS

The aim of the conference is to encourage the presentation of new concepts, techniques and case studies, which will lead to greater exploitation of advanced polymer composite and FRP materials for the civil engineering infrastructure rehabilitation and renewal.

PROPOSED SESSION THEMES

- Strengthening of concrete and masonry structures
- Strengthening of metallic and timber structures
- Internal reinforcement and prestressing
- Wholly polymeric structures
- FRP Materials and systems
- Long term performance and durability
- Damage mechanics and failure criteria
- Analysis and design
- Inspection and monitoring

ABSTRACTS

We are now accepting abstracts for ACIC 09. These should be limited to 250 words and should include contact details of the corresponding author and affiliation of co-authors. Abstracts may be emailed to the conference organiser, Claire Whysall at: info@acic-conference.com, before Monday 3rd November 2008.

<http://www.acic-conference.com>
info@acic-conference.com



ICSAAM 2009

7 - 10 September 2009, Tarbes, France

The increased use of advanced materials in high performance structures such as power systems, electronic devices, medical appliances, aircrafts and vehicles, requires improved reliability, resistance to degradation, prediction of failure and life time under a wide variety of thermo-mechanical loading conditions. On the other hand, severe industrial and working environments impose the development of viable composites with advanced thermal

structural properties that become a key factor for industrial and technological progress. The purpose of the present conference is to provide a forum for engineers, researchers, specialists from universities and students, scientists and industrial experts, to present and discuss the current status of modern technology, experimental techniques, numerical analysis and present developments in the field of modern advanced materials.

ICSAM 2009 will comprise invited lectures by internationally distinguished researchers from European countries together with keynote lectures, contributed oral and poster presentations covering all aspects of advanced materials research and technology.

<http://www.enit.fr/ICSAAM2009>



COMATCOMP 2009

7 - 9 October 2009, San Sebastian, Spain

The Conference will count with plenary lectures, oral contributions and sessions of presentations and discussion of posters, grouped in next topics:

Conference Topics

- Polymer-matrix composites
- Advanced composites in industrial applications
- Metallic-matrix composites
- Other matrix composites
- Biocomposites for specific applications
- Nanocomposites
- Manufacturing
- Modelling
- Mechanical and physical behaviour

<http://www.comatcomp.com>



Compotec 2009

21 - 23 October 2009, Marina di Carrara, Italy

Compotec 2009 is the second edition of the international Italian exhibition on composites materials. Last edition has been a success due not only to the 120 exhibitors in an area of ten thousand square metres but also to the level and quality of the visitors (3370) from the industry who saw the exhibition and attended the conferences that Universities and Research Institutes organised during Compotec. The presence of many foreigners exhibitors, 25% of the total, and visitors (7%) shows that Compotec has all that is required to be the reference point for the composites industry which has met for the first time in Carrara.

<http://www.compotec.it>



International Composite and Lightweight Materials and Technology Expo & Conference
24 - 27 November 2009, Milan, Italy

COMPOMAT LIGHTWEIGHT is the first Italian exhibition entirely dedicated to composites and lightweight materials and technology. For the first time in Italy, all the sectors represented and involved in these industry will gather at an international fair which will see the participation of the most important global companies committed to this promising technology which focuses on innovation, research and specialized industry to create multiple applications.

COMPOMAT LIGHTWEIGHT will be held in the futuristic new Milan Fairground, and is aimed at becoming the reference point in the international market to all companies who look to southern Europe and the Mediterranean as a consolidated or potential market in which to develop their business.

The combination of **COMPOMAT LIGHTWEIGHT** with two big trade shows, **CHEM-MED** and **HTE-Hi-Tech.Expo**, will bring together hundreds of exhibitors and dozens of thousands of international visitors.

<http://www.compomat.eu>

Acta Geodynamica et Geomaterialia je multidisciplinární časopis s náplní:

- Vybrané aspekty geodynamiky
- Paliva, uhlíkové materiály a úpravnictví

Základní informace naleznete na internetové adrese: <http://www.irsm.cas.cz>

Každá řada časopisu **Acta Geodynamica et Geomaterialia** vychází 4 krát ročně. Cena jednoho výtisku je 100Kč + poštovné.

Bankovní spojení: Česká národní banka, Praha 1, Na Příkopě 28, 115 03, č. účtu 635-081/0710, Variabilní symbol 468888

Adresa redakce: J. Netrestová
ÚSMH AV ČR, v.v.i.
V Holešovičkách 41
182 09 Prague 8, Czech Republic
E-mail: irsm@irsm.cas.cz
Tel. +420-2-660 09 318

INSTRUKCE PRO ČESKÉ AUTORY

Časopis **Acta Geodynamica et Geomaterialia** přijímá původní příspěvky splňující podmínky výše zmíněných disciplin. Rukopis zašlete e-mailem, resp. 3.5" disketě, ZIP nebo CD-ROM (MS Word libovolné verze), příp. spolu s dalšími soubory (obrázky, tabulky apod.). Dále je třeba dodat vytištěný příspěvek, ve třech vyhotoveních. Redakční rada rozhodne o přijetí příspěvku na základě recenze dvou oponentů. První autor obdrží jeden výtisk **Acta Geodynamica et Geomaterialia** a 20 reprintů svých článků zdarma.

Článek musí obsahovat:

Název, celá jména autorů s adresami, včetně telefonních čísel, faxu, příp. e-mailu, abstrakt, klíčová slova, vlastní sdělení (vše v angličtině).

Dále může obsahovat:

Tabulky max. velikosti 24x16 cm a min. velikosti písma 9 b., v textu nebo na zvláštních stránkách. Tabulky musí být psány jako skutečné tabulky – ve sloupcích, nikoli jako text v řádcích. Záhloví všech tabulek musí být na zvláštní stránce. Ilustrace: Přijímají se černobílé fotografie, kresby a mapy v dobré kvalitě (min. 600 dpi). Grafy se přijímají černobílé, velikosti bodů, tloušťka čar a popisy os musí být dostatečně velké kvůli možnému zmenšení. U všech grafů v článku je třeba dodržet stejný styl popisu. Ilustrace mohou být umístěny v textu nebo v samostatných souborech. Přípustné formáty těchto souborů jsou (*.doc, *.xls, *.ppt, *.bmp, *.pcx, *.tif, *.jpg, *.gif). Ilustrace jsou číslovány v pořadí tak, jak je o nich referováno. Popis nesmí být umístěn přímo v obrázku, soupis všech popisů musí být na samostatné stránce. U popisu obrázku je třeba uvést jeho požadovanou velikost v textu. Redakce přijímá rovněž barevné ilustrace (min. 1200 dpi, max. velikost vytištěného obrázku je 24x16 cm). Barevné ilustrace jsou tištěny jednostranně a umístěny na konci článku jako příloha. Náklady na tisk těchto barevných příloh hradí autor. (2000 Kč za stranu). Proměnné, konstanty aj. symboly v matematických rovnicích a odkazy na ně v textu je třeba psát výhradně v editorech rovnic MS Equation Editor nebo MathType. Všechny použité symboly musí být vysvětleny v textu nebo v seznamu symbolů.

Odkazy na literaturu v textu musí být ve formě (**autor, rok**), např., (Balík, 2001), (Rudajev et al., 2002). Soupis všech odkazů v abecedním pořadí musí být na samotné stránce ve tvaru:

Příjmení, iniciály prvního autora, (příjmení a iniciály dalších autorů, kromě posledního) **and** (příjmení a iniciály posledního autora): **rok, název článku, název časopisu, číslo, stránky od-do**

Např. Mierzejewski, M., Korzak, F. and Kaczalek, M.: 2002, Geodynamic research of recent movements in the Karkonosze Mts, Acta Montana ser.A., 15(126), 56-78

Příspěvek musí být zaslán v konečné verzi. V autorském náhledu je možno opravovat pouze překlepy, jiné zásahy do textu jsou nepřipustné.

Od roku 2007 je časopis Acta Geodynamica et Geomaterialia indexován (Thomson Institute for Scientific Information) pro pokrytí v citačním rejstříku SCIE.

Acta Geodynamica et Geomaterialia is a multidisciplinary journal concerned with:

- Selected aspects of the geodynamics
- Fuel, carbon and mineral processing

Topical information on internet address: <http://www.irsm.cas.cz>

Acta Geodynamica et Geomaterialia issues periodically 4 times per annum.

Aim: The main purpose of **Acta Geodynamica et Geomaterialia** enables a possibility to publish the results of scientific works and contribute to information exchange among scientists, engineers and others professionals.

Issues, price list: **Acta Geodynamica et Geomaterialia** appears about three times annually for each series. The price of one issue is 15 EUR plus carriage charges. Back issues can be obtaining on request.

Bank connection: Czech National Bank, Prague 1, Na Příkopě street 28, 115 03, account no. 635-081/0710 Variable Symbol 468888

Subscription office: J. Netrestová
IRSM AS CR, v.v.i.
V Holešovičkách 41
182 09 Prague 8, Czech Republic
E-mail: irsm@irsm.cas.cz
Tel. +420-2-660 09 318

INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

Submissions: **Acta Geodynamica et Geomaterialia** accepts original papers in English concerning all aspects of mentioned disciplines. Authors should submit three hard copies of their contribution and identical text file in MS Word (any version) and in case of need other files (figures, tables etc.) by e-mail, on 3.5" floppy disc, ZIP or CD-ROM. The Editorial Board on the basis of reviews of at least two referees makes the decision upon their publication. Author first named will receive one volume of **Acta Geodynamica et Geomaterialia** and twenty reprints free of charge.

The manuscript must contain:

Title, full names of all authors, their affiliations and addresses including phone number, fax number and e-mail address, abstract, keywords and main body of paper (all in English).

It can be included:

Tables at max. size 24x16 cm and min. font size 9 pt, in text or on separate pages. Tables must be written really as tables (in columns), not as text (in rows). Captions of all tables must be on separate page. Figures: Black and white photographs, drawing or maps in good quality (min. 600 dpi) are acceptable. Charts and diagrams must be in black and white, description of axes must be at sufficient size in due to possibility of reducing. Figures may be placed in text or as separate files. Only permitted formats of these files are (*.doc, *.xls, *.ppt, *.bmp, *.pcx, *.tif, *.jpg, *.gif). Figures are to be referred as Fig. *Arabic numeral* and should be numbered consecutively, according to their sequence in the text. Caption must not be in placed in the figure area. List of captions of all figures must be on the separate page. Required size of the pictures in the text must be denoted at the list of captions. Color illustrations are tolerable (min. 1200 dpi), but at author's expense 75 EUR per 1 page A4). These pages, (pressed on one side) will be placed on end of the paper as appendix. Variables, constants and other symbols in mathematical functions and also in the text are accepted written exclusively at MS Equation Editor or MS MathType. All used symbols must be explained in text or in the List of symbols.

References quoted in the text must be in form (**author, year**), e.g., (Balik, 2001), (Rudajev et al., 2002). All references should be listed together at the end of the paper in alphabetic order as:

First name, signatures of surnames, (names of other authors except last) and (First name, signatures of surnames of last author): year, title, journal, number, pages
e.g. Mierzejewski, M., Korzak, F. and Kaczalek, M.: 2002, Geodynamic research of recent movements in the Karkonosze Mts, *Acta Montana ser.A.*, 15(126), 56-78

Paper must be supplied as final version. At press-proof it is possible to correct only typing errors, other changes of text are not acceptable.

Since 2007 *Acta Geodynamica et Geomaterialia* has been selected by Thomson Institute for Scientific Information for coverage in the Science Citation Index Expanded (SCIE). At the time the journal is indexed.