

## Piśmiennictwo

- [1] Titanium in Cardiac and Cardiovascular Applications – Chriktion Olin – Tytanium in Medicine – D.M.Brunette, P.Tengvall, M.Textor, P.Thomsen, Heidelberg, 2001
- [2] Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych T.Wierzchoń, E.Czarnowska, D.Krupa, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2004, Warszawa

## References

- [3] Titanium in Medicine D.M.Brunette, P.Tengvall, M.Textor, P.Thomsen, Springer, 2001 Metallurgy and technological properties of Titanium and Titanium Alloys H.Freese, M.Volas, J.Wood, USA
- [4] Biomedical Applications of Titanium and its Alloys C.Elias, J.Lima, R.Valiev, M.Meyers Biological Materials Science, 2008

## OPRACOWANIE TECHNOLOGII WYTWARZANIA MODYFIKOWANYCH HYDROKSYAPATYTEM WŁÓKNIN WĘGLOWYCH PRZEZNACZONYCH NA PODŁOŻA DLA INŻYNIERII TKANKOWEJ

IZABELLA RAJZER\*, JOANNA GRZYBOWSKA-PIETRAS,  
SYLWIA MORCINEK, JAROSŁAW JANICKI

ATH AKADEMIA TECHNICZNO-HUMANISTYCZNA,  
WYDZIAŁ NAUK O MATERIAŁACH I ŚRODOWISKU, INSTYTUT INŻYNIERII  
TEKSTYLÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH.  
UL. WILLOWA 2, 43-309 BIELSKO-BIAŁA, POLSKA  
\*MAILTO: IRAJZER@ATH.BIELSKO.PL

[*Inżynieria Biomateriałów, 89-91, (2009), 143-145*]

### Wstęp

Włókna węglowe są obiecującym materiałem, do regeneracji ubytków tkanki kostnej. Niestety pomimo wysokiej biogodności nie posiadają one aktywności biologicznej prowadzącej do stymulującego działania na komórki kostne. Z wcześniejszych badań przeprowadzonych nad modyfikacją włókien węglowych hydroksyapatytem wynika, że wprowadzenie hydroksyapatytu do włókien (zarówno w dyspersji nano- jak i mikrometrycznej) pozwoliło na nadanie im cech bioaktywnych [1]. Inkubacja włókien w sztucznym osoczu wykazała, że na powierzchni włókien węglowych modyfikowanych hydroksyapatytem tworzą się cząstki fosforanu wapnia [2]. Materiały, które w warunkach in vitro pokrywają się warstwą apatyty są dobrymi kandydatami do wytworzenia implantów, które po wprowadzeniu do żywego organizmu utworzą bezpośrednie wiązanie chemiczne z tkanką kostną. Również wyniki przeprowadzonych badań komórkowych świadczą o tym, że modyfikacja włókien fosforanem wapnia sprzyja proliferacji komórek kostnych, a przeprowadzone badania in vivo potwierdziły ich biogodność z tkankami [3-4].

Kontynuacją wcześniej przeprowadzonych badań są prace związane z zastosowaniem włókien modyfikowanych hydroksyapatytem do wytworzenia porowatych włóknistych podłoża dla potrzeb leczenia ubytków tkanek. Włókna węglowe modyfikowane hydroksyapatytem w formie trójwymiarowych układów stanowią perspektywiczny materiał do wytwarzania biomimetycznych implantów przeznaczonych do regeneracji tkanki kostnej.

## DEVELOPMENT OF FABRICATION TECHNOLOGY OF CARBON NONWOVEN FABRICS MODIFIED WITH HYDROXYAPATITE, AS SCAFFOLD FOR TISSUE ENGINEERING

IZABELLA RAJZER\*, JOANNA GRZYBOWSKA-PIETRAS,  
SYLWIA MORCINEK, JAROSŁAW JANICKI

ATH UNIVERSITY OF BIELSKO-BIALA, FACULTY OF MATERIALS AND  
ENVIRONMENTAL SCIENCES, INSTITUTE OF TEXTILE ENGINEERING  
AND POLYMER SCIENCE. DEPARTMENT OF POLYMER MATERIALS.  
2 WILLOWA STREET, 43-309 BIELSKO-BIALA, POLAND,  
\*MAILTO: IRAJZER@ATH.BIELSKO.PL

[*Engineering of Biomaterials, 89-91, (2009), 143-145*]

### Introduction

Carbon fibers are promising material for regeneration of bone tissue defects. However even though they are biocompatible, they do not have the sufficient biological activity enabling the stimulation of bone tissue cells. Earlier research regarding modification of carbon fibers with hydroxyapatite indicated that addition of hydroxyapatite (both nano- and microsize) to precursor fibres can enhance their bioactivity [1]. Incubation of fibers in artificial plasma, produced apatite secretions on surface of modified carbon fibers [2]. Materials which in the in vitro conditions covers with an apatite layer are good candidates to produce implants and when implanted into living body leads to the formation of chemical bonds with bone tissue. The results of the cellular study confirmed that the modification of fibers with calcium phosphate enhanced proliferation of bone tissue cells and also results of in vivo study claimed their biocompatibility [3-4]. Continuation of earlier research is focused on application of carbon fibers (which were modified with hydroxyapatite) to produce three dimensional, porous scaffold for tissue defects treatment. Carbon fibers in the form of three dimensional fabrics may be perspective material for production of biomimetic implants for bone tissue regeneration.

### Materials and methods

Polyacrylonitrile fibers (PAN) modified with hydroxyapatite were prepared at the Technical University of Lodz (Poland) using PAN-terpolymer from Zoltek of the following composi-

Włókna poliakrylonitrylowe (PAN) modyfikowane hydroksyapatytem wytworzono w Politechnice Łódzkiej, stosując termpolimer PAN (firmy Zoltek) o składzie: 93-94% wagowych merów akrylonitrylu, 5-6% wagowych merów akrylanu metylu i 1% wagowych merów alilosulfonianu sodowego. W badaniach wykorzystano hydroksyapatyt  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$  pochodzenia zwierzęcego wytworzony w Katedrze Ceramiki Specjalnej, Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Dodatek proszku do roztworu przędzalniczego wynosił 3%. Przedmiotem badań był również niemodyfikowany prekursor z PAN.

Z odcinkowych włókien PAN zawierających dodatek hydroksyapatytu jak również z włókien PAN niemodyfikowanych, uformowano runo o masie powierzchniowej około  $120g/m^2$  (systemem mechanicznym) przy wykorzystaniu zgrzeblarki laboratoryjnej 3KA firmy Befama. Włókna w runach łączono techniką jednostronnego igłowania, w wyniku którego uzyskano dwa rodzaje włókien: (1) włókninę modyfikowaną hydroksyapatytem oraz (2) włókninę niemodyfikowaną. W celu uzyskania włókien o różnych parametrach fizykochemicznych, zróżnicowanej grubości, a tym samym odmiennej przestrzennej orientacji włókien, otrzymane włókniny po warstwowaniu poddano ponownie procesowi igłowania o zmiennej liczbie przeigłowań ( $lp/cm^2$ ). W rezultacie otrzymano: (3) włókninę modyfikowaną hydroksyapatytem o  $90 lp/cm^2$ , (4) włókninę modyfikowaną hydroksyapatytem o  $180 lp/cm^2$  oraz (5) włókninę niemodyfikowaną PAN o  $200 lp/cm^2$ .

Wykonano badania dotyczące: wyznaczenia masy powierzchniowej (PN-EN 29073-1:1994), grubości (PN-EN 29073-2:1994), przepuszczalności powietrza (PN-EN ISO 9237:1998), rozkładu frakcyjnego porów w materiale. Przeprowadzono badania mikroskopowe przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (Jeol, JSM-5500).

Włókniny PAN oraz włókniny zbudowane z włókien modyfikowanych hydroksyapatytem poddano badaniom DSC (aparatus 5100 firmy TA Instruments) w celu określenia wpływu wzrostu temperatury na proces utleniania włókien. Badania przeprowadzono przy szybkości ogrzewania  $10^\circ C/min$  w atmosferze gazu obojętnego (azot, przy przepływie gazu  $40ml/min$ ). Włókniny poddano następnie procesom utleniania i karbonizacji.

## Wyniki i dyskusja

Mikrostrukturę otrzymanych włókien poliakrylonitrylowych wytworzonych z włókien modyfikowanych hydroksyapatytem przedstawiono na RYSUNKU 1. Podstawowe parametry charakteryzujące wytworzone włókniny zebrano w TABELI 1. Analiza uzyskanych wyników badań pozwala stwierdzić,

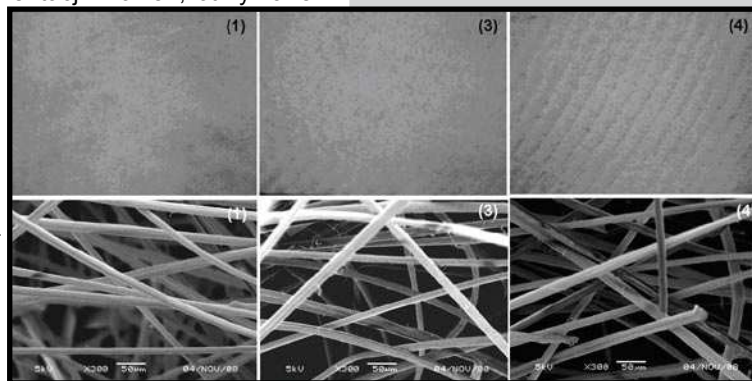
tion: 93-94% of weight meres of acrylonitrile, 5-6% of weight meres of methyl acrylate and about 1% of weight meres of alilosulphoniane. Hydroksyapatite  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ , produced by the Department of Advanced Ceramics at the University of Science and Technology in Cracow (Poland) was used in the study. Addition of HAp powder to the spinning solution was 3%. As reference, unmodified PAN fibers was used. Fibrous web (of basis weight approx.  $120g/m^2$ ) was prepared from PAN cut fibers (modified with HAp and not modified) by mechanical processing using laboratory carding machine 3KA of Befama company. Fibers were bonded using needle punching, as a result two types of nonwoven fabrics were obtained: (1) HAp modified fabrics and (2) unmodified fabrics. To obtain fibers with determine physico-chemical properties, different thicknesses and three dimensional structures, nonwoven fabrics after bedding were subjected again to mechanical needling, with different needle punching density ( $lp/cm^2$ ). As a result three types of nonwoven fabrics were obtained: (3) HAp modified nonwoven fabrics ( $90 lp/cm^2$ ), (4) HAp modified nonwoven fabrics ( $180 lp/cm^2$ ) and (5) unmodified nonwoven fabric ( $200 lp/cm^2$ ).

Following parameters were measured: basis weight (PN-EN 29073-1:1994), thickness (PN-EN 29073-2:1994), air permeability (PN-EN ISO 9237:1998), pore size distribution. Microscopic study were done using scanning electron microscopy (Jeol, JSM-5500).

PAN nonwoven fabrics as well as fabrics composed of fibers modified with hydroksyapatite were subjected to DSC analysis (5100 TA Instruments), to determine the influence of the temperature on stabilization process. Analysis was done at following conditions: heating rate  $10^\circ C/min$ , nitrogen gas flow ( $40ml/min$ ). Nonwoven fabrics were then stabilized and carbonized.

## Results and discussions

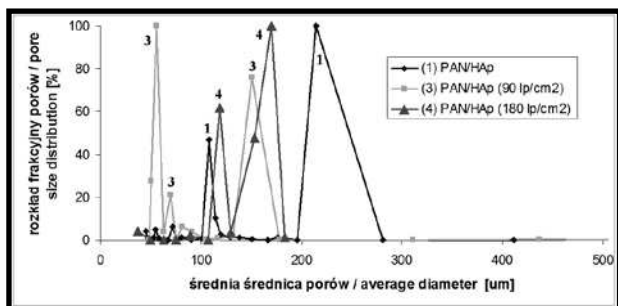
Microstructure of obtained nonwoven fabrics composed of fibers modified with hydroksyapatite is presented in FIGURE 1. Basic parameters which characterize obtained nonwoven fabrics are listed in TABLE 1. Analysis of obtained results indicated that decrease of pore size diameter strongly depend on basis weight



**RYS.1. Mikrostruktura włókien poliakrylonitrylowych modyfikowanych hydroksyapatytem**  
**FIG.1. Microstructure of nonwoven PAN fabrics modified with hydroksyapatite.**

	Włóknina / Fabrics 1 (PAN/HAp)	Włóknina / Fabrics 2 (PAN)	Włóknina / Fabrics 3 (PAN/HAp)	Włóknina / Fabrics 4 (PAN/HAp)	Włóknina / Fabrics 5 (PAN)
Masa powierzchniowa Basis weight [g/m <sup>2</sup> ]	126,0	81,5	123,4	165,0	215,2
Grubość Thickness [mm]	2,2	3,38	3,7	4,35	4,35
Gęstość pozorna Apparent density [kg/m <sup>3</sup> ]	57,3	24,1	33,4	37,9	49,5
Przepuszczalność powietrza/ Air permeability [dm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /s]	1317,3	1333,8	832,5	425,3	500,1

**TABELA 1. Zestawienie parametrów charakteryzujących otrzymane włókniny.**  
**TABLE 1. Listed parameters of obtained nonwoven fabrics.**



**RYS.2. Zestawienie rozkładów frakcyjnych porów dla włókien modyfikowanych hydroksyapatytem. FIG.2. Pore size distribution for modified nonwoven fabrics.**

iz na spadek średnicy włókien wpływ ma zarówno masa powierzchniowa jak i liczba przegłowań na  $\text{cm}^2$  (RYS.2). Potwierdzają to wyniki oznaczenia przepuszczalności powietrza.

Na podstawie badań DSC (RYS.3) dobrano parametry procesu stabilizacji włókien. Dla wszystkich rodzajów włókien zastosowano identyczny tok utleniania, w sposób wieloetapowy w zakresie temperatur 150-300°C. Karbonizację prowadzono do temperatury 1000°C przy szybkości ogrzewania 5°C/min, w atmosferze ochronnej (argon). Włókniny przetrzymywano w maksymalnej temperaturze przez 15 minut.

## Wnioski

Opracowano technologię wytwarzania włókien węglowych na bazie włókien poliakrylonitrylowych modyfikowanych hydroksyapatytem. Otrzymano włókniny PAN różniące się mikrostrukturą, grubością, ułożeniem włókien a tym samym właściwościami. Przeznaczeniem włókien węglowych zbudowanych z włókien zawierających hydroksyapatyt jest zastosowanie ich jako materiału do wypełniania ubytków kostnych oraz jako podłoża dla potrzeb inżynierii tkankowej.

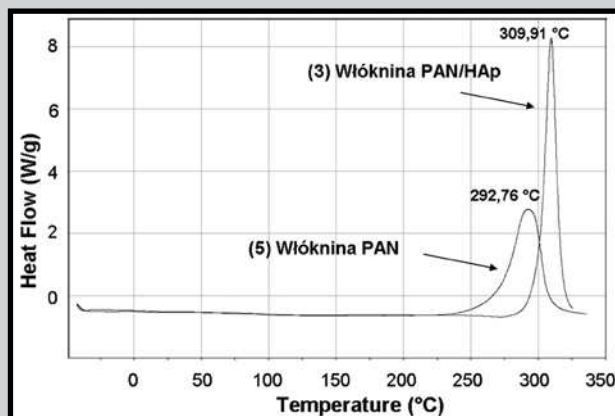
## Podziękowania

*Autorzy chcieliby złożyć najserdeczniejsze podziękowania Panu Dr M. Boguniowi (Politechnika Łódzka) za wytworzenie włókien prekursora.*

*Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007 - 2010 jako projekt badawczy POL-POSTDOK III NrPBZ/MNiSW/07/2006/53.*

## Piśmiennictwo

- [1] Rajzer I. Badania nad włóknistymi materiałami węglowymi przeznaczonymi na podłoża dla inżynierii tkankowej. Praca Doktorska, AGH 2006.
- [2] Rajzer I, Błażewicz M. Carbon Fibers Modified with Hydroxyapatite. *Engineering of Biomaterials* 2005; 47-53: 63-65.
- [3] Rajzer I, Błażewicz M, Menaszek E. In vitro and in vivo study of composites materials. *Ceramics, Cells and Tissues* eds. by A. Ravaglioli, A. Krajewski; ISTE-CNR Institute of Science and Technology for Ceramics. Italian National Research Council, 2006 p. 215-221.



**RYS.3. Zestawienie krzywych DSC dla włókien PAN niemodyfikowanych i modyfikowanych hydroksyapatytem. FIG.3. DSC curves of unmodified PAN fabrics and PAN fabrics modified with HAp respectively.**

as well as of needle punching density (FIG.2).

This results were confirmed by results obtained from air permeability measurement.

Parameters of stabilization process were evaluated on the basis of DSC results (FIG.3). All types of fabrics were stabilized in oxidizing atmosphere by multistage process (150-280°C). Carbonization took place at 1000°C, at a heating rate of 5°C/min, in neutral atmosphere (argon). Fabric were held in maximum temperature for 15 minutes.

## Conclusions

A method of nonwoven fabrics production technology on the basis of fibers modified with hydroxyapatite was developed in this work. The fabrics which differ in microstructure, thickness, fiber orientation and thereby properties were obtained. Nonwoven fabrics made from fibers which contained hydroxyapatite are destined as materials for bone defects regeneration as well as for tissue engineering scaffolds.

## Acknowledgments

*The authors would like to thank dr M. Boguń (Technical University of Lodz) for supporting the precursor fibers. This work was supported by the Minister of Science and Higher Education; project POL-POSTDOK III no. PBZ/MNiSW/07/2006/53 (2007-2010).*

## References

- [4] M. Błażewicz, I. Rajzer, E. Menaszek, K. Haberko. Polymer and carbon fibers with HAp nanopowder, properties and biocompatibility of degradation products. *European Cells and Materials* 2004; 7 (1): 47.
- [5] Mikołajczyk T, Boguń M, Błażewicz M, Piekarczyk I (Rajzer). Effect of spinning conditions on the structure and properties of PAN fibers containing nano-hydroxyapatite. *Journal Applied Polymer Science* 2006; 100: 2881-2888.
- [6] Haberko K, et al. Natural hydroxyapatite – its behaviour during heat treatment. *Journal of the European Ceramic Society* 2006; 26: 537-542