BADANIA POWIERZCHNI KOMPOZYTÓW WĘGLOWYCH POKRYTYCH HYDROKSYAPATYTEM PO IMPLANTACJI

GRZEGORZ BAJOR*, MARTA BŁAŻEWICZ**, JANUSZ BOHOSIEWICZ*, JAN CHŁOPEK**, ANNA STOCH**

* II KATEDRA I KLINIKA CHIRURGII DZIECIĘCEJ ŚLĄSKIEJ AKADEMII MEDYCZNEJ W BYTOMIU
** WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI AKADEMII GÓRNICZO-HUTNICZEJ W KRAKOWIE

Słowa kluczowe: *Kompozytowe biomateriały węglowe, hydroksyapatyt, badania doświadczalne*

Wprowadzenie

Rozwój cywilizacji ma bezpośredni wpływ na wzrost liczby urazów obejmujących układ kostno-stawowy tak u dorosłych jak i u dzieci. Jednak, w przeciwieństwie do dorosłych , tylko około 10-15% złamań u dzieci wymaga zabiegu operacyjnego [1,2]. Do zespalania odłamów kostnych stosuje się u dzieci różne elementy stabilizujące, najczęściej wykonane jednak z metali i ich stopów [3-5]. Ujemną stroną tych materiałów jest występowanie metalozy czyli odczynu osteolitycznego wokół materiału zespalającego, jak również zjawiska tzw. przesztywniania kości oraz konieczność usuwania materiału zespalającego po wygojeniu złamania [6,7]. Ograniczenia te stwarzają konieczność poszukiwania nowych materiałów. Do grupy takich materiałów można zaliczyć kompozyty węglowe oraz niektóre tworzywa ceramiczne, w tym hydroksyapatyt [8,9].

Celem pracy była ocena przydatności dla celów medycznych trzech rodzajów tworzyw kompozytowych wzmacnianych włóknami węglowymi pokrywanych hydroksyapatytem. Oba typy tworzyw spełniają wymogi biozgodności; kompozyty odpowiedzialne są za dobre właściwości mechaniczne natomiast rolą hydroksyapatytu jest stworzenie właściwej więzi kość-implant [10,11].

Materiały i metodyka

Sposób otrzymywania i charakterystyka próbek kompozytowych

Przedmiotem badań były implanty węglowe wykonane z kompozytów wzmacnianych włóknami węglowymi. Jeden typ stanowiły kompozyty węgiel-węgiel otrzymane metodą ciekłej impregnacji włókien węglowych żywicą fenolowo-formaldehydową i ich obróbki termicznej w temperaturze 1000°C. Otrzymane w ten sposób kompozyty dosycano żywicą fenolowo-formaldehydową i ponownie zwęglano. W celu zmiany stanu powierzchni kompozytu i poprawy jego właściwości mechanicznych pokrywano go pirowęglem, otrzymanym drogą pirolizy metanu w temperaturze 950°C. Trzecią grupę próbek

POST- IMPLANTATION EXAMINATION OF CARBON COMPOSITES COATED WITH HYDROXYAPATITE

GRZEGORZ BAJOR*, MARTA BŁAŻEWICZ**, JANUSZ BOHOSIEWICZ*, JAN CHŁOPEK**, ANNA STOCH**

* II DEPARTMENT OF PAEDIATRIC SURRGERY, SILESIAN MEDICAL ACADEMY IN BYTOM
** DEPARTMETN OF SPECIAL CERAMICS UNIVERSITY OF MINING AND METALLURGY IN CRACOW

Key words: *carbon composite biomaterials, hydroxyapatite*

Introduction

Civilisation progress brings about continually increasing number of injuries of the osteoarticular system both in adults and children. However, unlike these of adults, only 10-15% of fractures of children require surgical treatment [1,2]. Different stabilising elements are used for bone fragments uniting in the case of children. Most often them are made of metals and alloys [3-5]. A typical drawback of these materials is the occurrence of metallosis, i.e. of an osteolytic reaction around the uniting element as well as bone stiffening and necessity of removing the uniting material after bone healing [6,7]. Therefore new materials are continually searched for. Among the investigated ones are carbon composites and ceramics, such as hydroxyapatite [8,9].

The purpose of this work was to assess the usefulness of three different composite materials with carbon fibre reinforcement and hydroxyapatite coating for medical applications. Both materials are biocompatible, the composites ensure good mechanical properties whereas hydroxyapatite enables the formation of good bone-implant bonds [10,11].

Materials and methods

Manufacturing and properties of composite materials

Investigated were carbon implants made of composites reinforced with carbon fibres. One group of the carbon-carbon composites was prepared by impregnation of carbon fibres with a liquid phenol-formaldehyde resin, followed by heat treatment at 1000°C. Thus received composites were reimpregnated with the resin and subsequently carbonised. In order to modify the surface and to improve mechanical properties, some of the samples, the second group, were coated with pyrocarbon obtained by pyrolysis of methane at 950°C. The third group of samples was constituted by carbon fibre - epoxy resin

stanowiły kompozyty włókno węglowe - żywica epoksydowa. Kompozyt ten charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi, co między innymi ułatwia obróbkę mechaniczną i umożliwia otrzymywanie implantów o złożonych kształtach. Właściwości tych kompozytów przedstawiono w Tabeli 1.

composites. These composites are characteristic by very good mechanical properties which facilitates mechanical working and manufacturing of implants with complex shapes. Properties of the investigated materials are collected in Table 1.

Rodzaj kompozytu Composite type	Wytrzymałość na zginanie Bending strength [MPa]	Gęstość Density [g/cm^3]	Porowatość otwarta Open porosity [%]
C-C 1D, dosycany żywicą f-f C-C 1D, reimpregnated with f-f resin	180	1.38	10.4
C-C 1D, dosycany żywicą f-f i pirowęglem C-C 1D, reimpregnated with f-f resin and coated with pyrocarbon	270	1.42	5.8
C- żywica epoksydowa, 1D C- epoxy resin, 1D	600	1.47	2.6

1D - kompozyt wzmacniany jednokierunkowo, f-f - żywica fenolowo-formaldehydowa
1D - composite reinforced in one direction, f-f - phenol-formaldehyde resin

TABELA 1. Właściwości próbek kompozytowych stosowanych w badaniach doświadczalnych.
TABLE 1. Properties of composite materials used in this work.

Elektroforetyczne nanoszenie powłok hydroksyapatytowych na próbki kompozytów węglowych

Korzystny wpływ aktywnej biologicznie powłoki hydroksyapatytowej na lepsze zrastanie się implantu metalicznego z żywą kością jest w obfitej literaturze naukowej niekwestionowany [12-14]. Węgiel wykazuje dobrą biozgodność i jest zdolny do jednorodnego łączenia się z kością. Jednakże wymagania biomechaniczne stawiane węglowi dla jego zastosowania w chirurgii szczękowej i ortopedycznej doprowadziły do rozwoju nowej generacji kompozytów węglowych, łączących wysoką wytrzymałość mechaniczną z dobrą zwięzłością, niskim modułem sprężystości i znakomitymi parametrami zmęczeniowymi. Kompozyty takie w procesie ich wytwarzania poddawane są obróbce wysokotemperaturowej a to sprawia, że w środowisku biologicznym zachowują się jak materiał obojętny, nie wiążący się z otaczającą tkanką. Dlatego pokrycie powierzchni kompozytu węglowego hydroksyapatytem metodą elektroforezy, związane z jego elektroinfiltracją w powierzchniową warstwę węgla, może kompozytom węglowym nadać znaczną aktywność biologiczną. Pozwala to uzyskać materiał kompozytowy, łączący w sobie cechy wytrzymałościowe materiału podłoża z aktywnością biologiczną hydroksyapatytu.

Biomateriały węglowe, charakteryzujące się porowatością i przewodzące prąd elektryczny bardzo dobrze nadają się do elektroforetycznego nanoszenia hydroksyapatytu. Hydroksyapatyt , nawet nie tworzący jednolitej warstwy, zakotwiczony obszarach przypowierzchniowych, może spełniać rolę zarodków krystalicznych dla przyśpieszonego wydzielania się fosforanów wapniowych w procesie zrastania implantu węglowego z żywą tkanką. Główną zaletą metody elektroforetycznej jest to, że skład fazowy i struktura hydroksyapatytu w warstwie elektroforetycznej są takie same jak w zawiesinie wyjściowej. Ilość hydroksyapatytu osadzonego na powierzchni kompozytu węglowego można regulować czasem trwania elektroforezy lub

Deposition of hydroxyapatite coatings on carbon-carbon composite samples by electrophoresis

The advantageous effect of a biologically active hydroxyapatite coating on better uniting of metallic implants with bones is unquestionable in the light of rich scientific literature of the subject [12-14]. Carbon shows good biocompatibility and can form bonds with the bone tissue. However, the biomechanical properties required in maxillofacial and orthopaedic surgery have lead to the development of new generation of carbon composites capable of combining high mechanical strength with good compactness, low elastic modulus and excellent fatigue characteristics. Manufacturing of these composites involves high-temperature treatment as a result of which in the biological environment they are neutral and incapable of forming bonds with the surrounding tissue. Therefore electrophoretic deposition of hydroxyapatite, consisting in its electroinfiltration in the surface layer of carbon composite may provide the desired biological activity. Consequently, the obtained material would combine the mechanical properties of carbon substrate and the biological activity of hydroxyapatite coating.

The carbon biomaterials, characteristic by porosity and good electrical conductivity, are suitable substrates for the electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings. Even if hydroxyapatite does not form a continuous layer but is anchored in the near surface zones of the implant it can provide nucleation centres for calcium phosphate crystallites in the process of carbon implant uniting with the natural tissue.

The most important advantage of the electrophoretic method is that the phase composition and structure of hydroxyapatite in the obtained layer are the same as in the starting suspension. The amount of hydroxyapatite deposited on the surface of carbon composite can be controlled by electrophoresis duration and electrical parameters. The suspension used for electrophoretic deposition is a colloidal system and it should be stable during the process. In this work, hydroxyapatite was dispersed

parametrami elektrycznymi procesu. Zawiesina do elektroforetycznego nanoszenia jest układem koloidalnym i trzeba aby była stabilna w czasie. W niniejszej pracy zastosowano zawiesinę hydroksyapatytu w alkoholu etylowym. Pozwala to uniknąć współwydzielania się w powłoce produktów gazowych, jak to bywa w przypadku elektroforezy w środowisku wodnym.

Jako materiał wyjściowy do sporządzania zawiesin stosowano hydroksyapatyt wytworzony w oparciu o patent A. Ślósarczyk w firmie Chema-Elektromet w Rzeszowie. Charakterystykę strukturalną hydroksyapatytu przeprowadzono przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej i spektroskopii w podczerwieni. Hydroksyapatyt wstępnie rozdrabniano do uziarnienia poniżej 0,5 mm i za pomocą mieszadła ultradźwiękowego rozpraszano w alkoholu etylowym. Alkohol etylowy jest rozpuszczalnikiem polarnym i posiada wystarczająco wysoką stałą dielektryczną: 24.55 co pozwala na uzyskanie zadawalająco trwałej zawiesiny. Potencjał elektrokinetyczny cząstek hydroksyapatytu w zawiesinie mieścił się w granicach 25-30mV. Cząstki hydroksyapatytu w alkoholowej zawiesinie ładowały się dodatnio a zatem pokrywaną próbkę kompozytu węglowego podwieszano w wannie elektroforetycznej jako katodę.

Kompozyty węglowe miały kształt grota o średnicy 0,4 cm i długości 4 cm. Wymagało to skonstruowania specjalnego uchwytu zapewniającego podłączenie tego typu implantu jako katody w układzie elektroforetycznym. Anodę stanowił współśrodkowo ustawiony walec metalowy. Wannę wykonano ze szkła organicznego i dostosowano wielkością do próbek kompozytów węglowych. Przeznaczone do badań próbki kompozytu węglowego wstępnie oczyszczano przez przepłukiwanie w alkoholu etylowym, suszono, ważono.

Ilość osadzonego hydroksyapatytu regulowano czasem trwania elektroforezy. Próbkę kompozytu po wyjęciu z wanny elektroforetycznej suszono na powietrzu a następnie ważono, foliowano i przekazywano do badań medycznych.

W Tabeli 2 przedstawiono rodzaje stosowanych w badaniach implantów.

in ethanol due to which evolution of gaseous products was prevented, unlike in the case of aqueous solutions. The starting material, hydroxyapatite, was prepared according to the patent specification by A. Ślósarczyk in Chema-Electromet Co. in Rzeszów (Poland). The hydroxyapatite product was analysed by X-ray diffraction and IR spectroscopy. It was disintegrated to the grain size < 0.5 mm and dispersed in ethanol by means of ultrasonic stirrer. Ethanol is a polar solvent with the dielectric constant of 24.55 which enables preparation of a sufficiently stable suspension. The electrokinetic potential of the dispersed hydroxyapatite was in the range of 25-30 mV. The dispersed material was positively charged and therefore the carbon composite sample to be coated was negatively charged in the electrolytic tank, i.e. it worked as a cathode. The composite samples had the shape of arrow head with a diameter of 0.4 cm and length of 4 cm. Therefore special holder was required to ensure connection of the implant cathode with the electrophoretic system. The anode was in the form of concentric metallic cylinder. The electrolytic tank was made of an organic glass and its size was adjusted to those of carbon composite samples. The samples were washed in ethanol, dried and weighed. The amount of hydroxyapatite deposited was controlled by electrophoresis duration. The composite sample after removal from the electrolytic tank was dried in air, weighed, encapsulated in foil and transferred for medical experiments. Table 2 shows different types of implants used for experiments on animals.

Experiments on animals

The experiments were carried out on rabbits. The bone fragments were united by means of elements made of composite materials. Twenty-nine mixed breed rabbits from Central Animal Farm of the Silesian Medical Academy in Katowice were used. The animals were operated in aseptic conditions. They were anaesthetised by dropwise infusion of ketamine diluted in 0.9% solution of NaCl. The femoral bone was approached from the interfascial spaces. The periosteum was cut axially and

KOMPOZYT C-C C-C COMPOSITE	ELEKTROFORETYCZNE NANOSZENIE HYDROKSYAPATYTU	IMPLANT C-C-HAP C-C-HAP IMPLANT
KOMPOZYT C-C + PIROWĘGIEL C-C COMPOSITE + PYROCARBON	ELECTROPHORETIC DEPOSITION OF HAP	IMPLANT C-C_{PYC}-HAP C-C_{PYC}-HAP IMPLANT
KOMPOZYT C-ŻYWICA EPOKSYDOWA C-EPOXY RESIN COMPOSITE		IMPLANT C-EPOXY-HAP C-EPOXY-HAP IMPLANT

Tabela 2

Table 2

Badania doświadczalne na zwierzętach

Badania doświadczalne prowadzono na królikach, którym zespalano odłamy kostne przy pomocy grotów wykonanych z materiałów kompozytowych. Użyto 29 królików rasy mieszanej, pochodzących z hodowli Centralnej Zwierzętarni Śląskiej Akademii Medycznej w Katowicach. Zwierzęta operowano w warunkach jałowej sali operacyjnej. Znieczulenie przeprowadzono poprzez wlew kroplowy ketaminy rozcieńczonej w 0,9 % roztworze NaCl. Do kości udowej docierano poprzez przestrzenie międzypowięziowe. Nacinano okostną w osi kości a samą kość udową przecinano poprzecznie w połowie jej długości. Z jamy szpikowej usuwano szpik kostny a w światło kanału szpikowego wprowadzano grot kompozytowy o średnicy 0,4 cm i długości 4 cm, tak aby jego końce mogły się zaklinować w części gąbczastej

the femoral bone was cut transversally in mid-length. The marrow was removed from the marrow cavity and the composite implant, 0.4 cm in diameter and 4 cm long, was inserted in such way that its ends could be wedged in the spongy matter of the upper and lower metaphysis. Next, both parts of the bone were put together along the implant. The periosteum and muscles were brought closer to cover the bone cutting Sutures were used for connecting the subcutaneous tissue and the skin. The postoperative wound was disinfected and covered with an aseptic dressing. The operated limb was immobilised in a plaster jacket for two weeks. In all groups, after the lethal anaesthesia, the post-mortem examination was performed in order to check the operated area. The removed composite elements were subjected to physical and chemical analyses at the Department of Special Ceramics (University of Mining and Metallurgy).

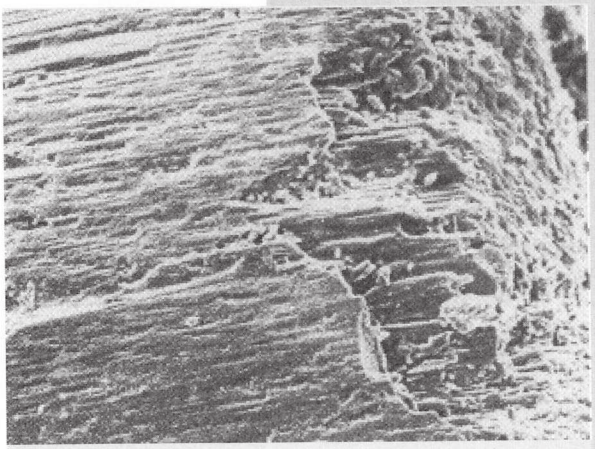
przynasady górnej i dolnej uda. Następnie dokonywano zbliżenia na grocie obydwu końców przeciętej kości. Okostną wraz z grupami mięśniowymi zbliżano do siebie, pokrywając w ten sposób miejsce przecięcia kości. Zakładano szwy zbliżające tkankę podskórną i szwy pojedyńcze na skórę. Ranę pooperacyjną ponownie odkażano i pokrywano jałowym opatrunkiem. Operowaną kończynę umieszczano w opatrunku gipsowym typu gorset biodrowy na okres 2 tygodni. We wszystkich grupach po uśpieniu letalnym przeprowadzono sekcję oraz oględziny operowanych okolic. Usunięte elementy kompozytowe poddano fizykochemicznej ocenie w Katedrze Ceramiki Specjalnej AGH.

Badania fizykochemiczne implantów wyodrębnionych z tkanki kostnej

Przedmiotem badań była powierzchnia boczna środkowej części implantu oraz przekroje poprzeczne końcowych części implantu po usunięciu ich z tkanki kostnej po upływie 5 miesięcy. Poszczególne próbki płukano suszono a następnie napylano złotem i przekazywano do badań przy użyciu mikroskopu elektronowego Model 5400, JEOL i mikrosondy rentgenowskiej Model AN 10000, LINK. Pozostałe implanty wykonane z trzech rodzajów kompozytów przekazano do badań w podczerwieni. Preparaty do podczerwieni sporządzano z warstwy powierzchniowej próbek. Widma w podczerwieni wykonano metodą transmisyjną, stosując aparat FTS-60 Digilab.

Wyniki i dyskusja

Z badań mikroskopowych, bocznych powierzchni implantów wydobytych z tkanki kostnej wynika, że największe zmiany obserwuje się na powierzchni implantów typu C-C-HAP. Powierzchnia tych materiałów po 5 miesiącach przebywania w tkance kostnej staje się nierówna i porowata. Efekt ten jest spowodowany wyjściowym stanem powierzchni materiału kompozytowego. Jego duża porowatość otwarta (tabela 1) i tym samym duże rozwinięcie powierzchni sprzyja penetracji płynów ustrojowych co ułatwia proces degradacji materiału. Tego typu zmian będących wynikiem biodegradacji implantów nie obserwuje się w przypadku dwóch pozostałych próbek. Obrazy mikroskopowe próbek typu C-C_{PYC}-HAP oraz C-EPOXY-HAP wskazują, że pomimo pięciomiesięcznego przebywania w tkance kostnej, powierzchnia tych implantów jest nadal gładka i brak dowodów, które wskazywać by mogły na zmiany mikrostruktury powstające w wyniku biodegradacji (Rys. 1,2). W badaniach mikroskopowych przekrojów poprzecznych implantów, na ich obwodzie obserwuje się miejsca przylegające szczelnie do warstwy kości oraz obszary, w których kość nie przylega do implantu. Oprócz tego na niektórych zdjęciach mikroskopowych obecne są pośrednie połączenia implantu z tkanką kostną poprzezwarstwę, która prawdopodobnie powstaje na



RYS.1. Mikrofotografia SEM. Powierzchnia C-CPYC-HAP po 5 miesiącach od implantacji.

FIG.1. SEM micrograph. Surface of C-CPYC-HAP 5 months after implantation.

Physical and chemical analysis of implants separated from the bone tissue

The analysis was made from the lateral surface of the middle part and cross-sections of the end parts of implants removed from the bone tissue after five months. The samples were rinsed and dried, then covered with a thin film of gold (by vapour deposition) and examined under the scanning electron microscope Model 5400 JEOL and microanalyzer EDS, Model AN 10000, LINK. The remaining implants made of three different composites were subjected to IR analysis. The specimens for IR spectroscopy were prepared from the surface layers. Transmission spectra were obtained by means of a FTS-60 Digilab equipment.

Results and discussion

Microscopic examination of the lateral surfaces of implants removed from the bone tissue indicates that the most significant changes occurred in the case of C-C-HAP composites. After a five month exposure to the bone tissue environment the surface of these implants becomes rough and porous. This is related to the initial condition of the composite surface. The significant open porosity (Table 1) and big specific surface favour penetration of body fluids and facilitate degradation of the material. Changes due to biodegradation of the implant have not been observed in the case of two other types of samples. Microphotographs of the C-C_{PYC}-HAP and C-EPOXY-HAP implants show that in spite of the five month exposure to the bone tissue environment the surface of these implants remains smooth and there is no evidence of microstructural changes due to biodegradation (Figs. 1,2). Microscopic examination of implant cross-sections along the circumference reveals some regions with very good bone-implant adherence and other regions where the bone is separated from the implant. Moreover some micrographs show regions in which the implant is indirectly bonded with the bone tissue by means of an intermediate layer, most probably formed on the implant surface during the exposure to the tissue environment (Figs. 3,4). In the case of samples C-C-HAP and C-EPOXY-HAP there are not many places where the bone tissue and the implant are bonded directly. Between these regions the two components are separated. The layer of bone tissue is observed exclusively in the case of samples coated with pyrocarbon (C-C_{PYC}-HAP) and it is present along the whole circumference of the implant (Fig. 5).

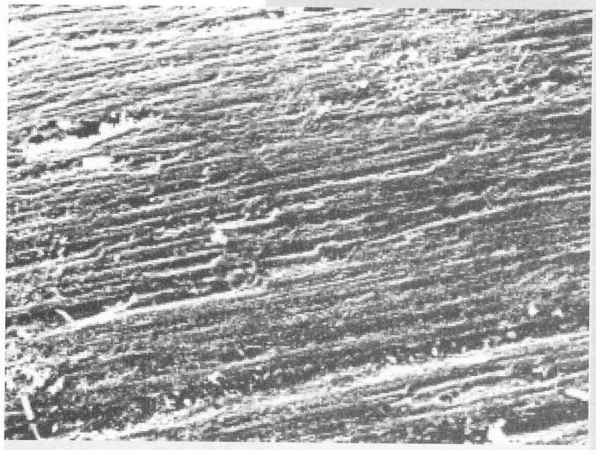
The electron probe microanalysis taken from the surface of the implant indicates distinct variation of chemical composition in different samples. The C-C-HAP and C-EPOXY-HAP samples removed from the bone tissue contain different concentrations of calcium in addition to carbon and oxygen (Fig. 6,7). The analysis taken from the interface C-C_{PYC}-HAP / bone indicates the presence of carbon, oxygen, carbon and phosphorus. (Fig. 8).

From the IR analysis of the specimens prepared from the surface layer of the implants it follows that the

powierzchni implantu w wyniku przebywania w tkance kostnej (Rys. 3,4). Nieliczne obszary wskazujące na bezpośrednie połączenie pomiędzy tkanką kostną a implantem obserwuje się w przypadku próbek typu C-C-HAP i C-EPOXY-HAP. Miejsca przylegania kości do implantu rozdzielone są obszarami, w których nie występują połączenia implantu i tkanki, natomiast istnienie warstwy pośredniej pomiędzy kością a implantem obserwuje się jedynie w przypadku próbek pokrytych pirowęglem, /C-C_{PYC}-HAP/. Warstwa ta obserwowana jest na całym obwodzie implantu (Rys 5).

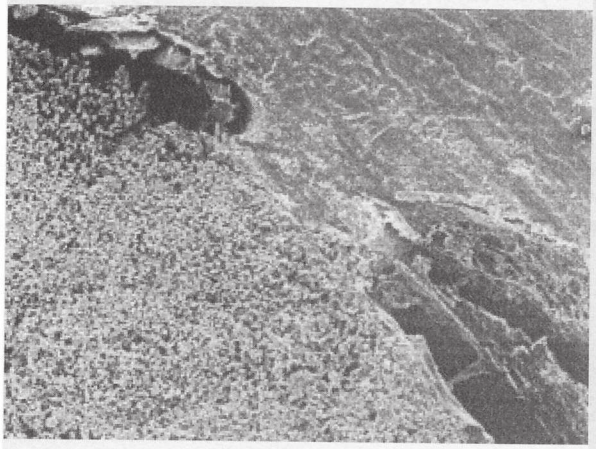
Badania przy użyciu mikrosondy rentgenowskiej wykonane na powierzchni implantów wskazują na wyraźne różnice składu pierwiastkowego w poszczególnych próbkach. W próbkach C-C-HAP oraz C-EPOXY-HAP po usunięciu ich z tkanki kostnej, oprócz węgla i tlenu występuje wapń, którego ilość w obu próbkach jest różna (Rys.6,7). Analiza składu elementarnego warstwy obecnej na granicy implant C-C_{PYC}-HAP - kość wskazuje, że zawiera ona oprócz węgla, tlenu i wapnia również fosfor (Rys. 8).

Z analizy w podczerwieni preparatów wykonanych z warstwy powierzchniowej implantów wynika, że ilość i rodzaj faz obecnych na ich powierzchniach, po usunięciu z tkanki kostnej jest różna. W widmach wykonanych z powierzchni próbki C-C-HAP i C-EPOXY-HAP obecne są pasma absorpcyjne pochodzące zarówno od macierzy organicznej (pasma absorpcyjne charakterystyczne dla białka) jak i fosforanów wapnia. Natomiast widmo otrzymane z powierzchniowej warstwy próbki C-C_{PYC}-HAP zbliżone jest swoim obrazem do widma kości (Rys. 9). Przedstawione w pracy wyniki wskazują, że mechanizm oddziaływania wszystkich trzech implantów z tkanką kostną jest różny. Analiza zjawisk przebiegających na poziomie molekularnym pomiędzy tkanką kostną a implantem wskazuje na ich złożony charakter, na który wpływ mają właściwości warstw powierzchniowych implantów. Jak wynika z naszych wcześniejszych badań (dane niepublikowane) obecność naniesionych warstw hydroksyapatytu



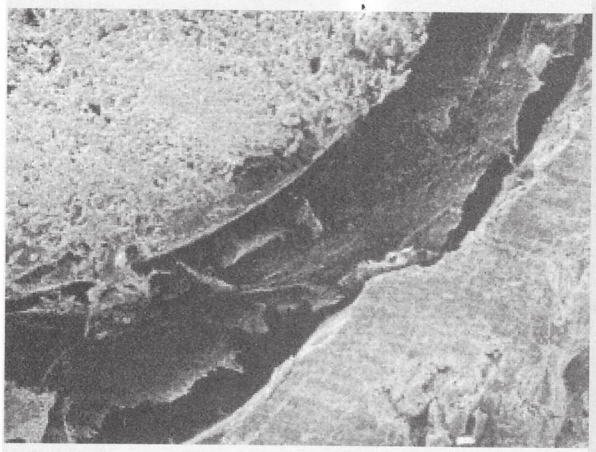
RYS.2. Mikrofotografia SEM. Powierzchnia C-EPOXY-HAP po 5 miesiącach od implantacji.

FIG.2. SEM micrograph. Surface of C-EPOXY-HAP - 5 months after implantation.



RYS.3. Mikrofotografia SEM. Przekrój poprzeczny przez implant C-C-HAP po 5 miesiącach od implantacji.

FIG.3. SEM micrograph of the cross-section of C-C-HAP implant 5 months after implantation.



RYS.4. Mikrofotografia SEM. Przekrój poprzeczny przez implant C-EPOXY-HAP po 5 miesiącach od implantacji.

FIG.4. SEM micrograph of the cross-section of C-EPOXY-HAP implant 5 months after implantation.

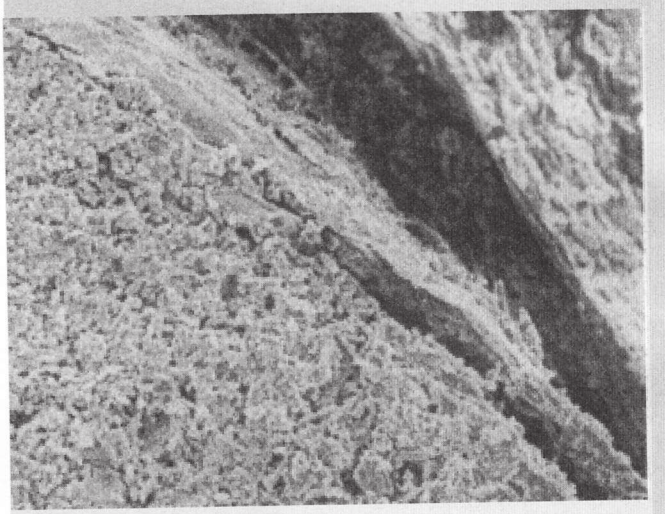
amount and type of phases present on the surface of implants after their removal from the bone tissue can differ a significant degree. The spectra taken from the C-C-HAP and C-EPOXY-HAP samples indicate the presence of absorption bands characteristic of organic matrix (protein) and calcium phosphates. On the other hand the spectrum obtained from the surface layer of the C-C_{PYC}-HAP sample resembles that of the bone. The results presented in this work indicate that the mechanisms of bone-implant interaction are different for the three investigated implant types (Fig.9). The processes taking place on the molecular level between the bone tissue and the implant are complex and depend on the properties of implant surface. As follows from earlier studies (unpublished results) the presence of hydroxyapatite layers on the surface of implants is observed merely during the first few weeks after the operation. These layers are in contact with the living organism immediately after the implantation. Then the layer is removed from the implant surface. Comparative examination of carbon implants with and without hydroxyapatite coatings shows that hydroxyapatite is not effective in stimulating the development of the connective tissue but it favourably stimulates growth of the bone tissue. It seems that despite different resistance to biodegradation of the carbon and carbon - epoxy im-plants, the processes occurring in the living organism around these implants are similar. However the processes accompanying implantation of the pyrocarbon-coated composite are different. On the surfaces of carbon and carbon-epoxy implants there are significant amounts of soft tissue and relatively small amounts of bone tissue.

na powierzchni implantów obserwowana jest jedynie w pierwszych tygodniach po implantacji. Stanowi ona obszar,z którym kontaktuje się żywy organizm bezpośrednio po wszczepieniu, następnie warstwa ta zostaje całkowicie usunięta z powierzchni implantów. Porównawcze badania implantów węglowych pokrytych i niepokrytych hydroksyapatytem wskazują, że obecność hydroksyapatytu na powierzchni implantu obniża zdolność powierzchni węglowej do stymulacji wzrostu tkanki łącznej natomiast wpływa stymulująco na komórki tkanki kostnej. Choć odporność na biodegradację implantu węglowego i węglowo-epoksydowego jest różna to procesy przebiegające w żywym organizmie w obecności tych implantów mają zbliżony przebieg. Inny jest natomiast przebieg procesów towarzyszących wszczepieniu implantu pokrytego warstwą pirowęgla. Z uzyskanych danych wynika, że na powierzchni implantów węglowego i węglowo-epoksydowego obserwuje się znaczne ilości tkanki miękkiej i stosunkowo niską zawartość tkanki kostnej. Można zatem przypuszczać, że mate-riały te, pozbawione pokrycia hydroksyapatytowego (w wyniku reakcji przebiegającej w pierwszych tygodniach po wszczepieniu), posiadają zdolność stymulowania komórek w kierunku tworzenia tkanki miękkiej. Natomiast próbki pokryte pirowęglem stanowią materiał, który wyraźnie pobudza komórki tkanki kostnej co w efekcie prowadzi do otoczenia implantu warstwą młodej kości.

W podsumowaniu można stwierdzić, że z grupy badanych przez nas implantów najbardziej przydatnym z punktu widzenia ortopedii powinien być implant C-C_{PYC}-HAP, który zaliczyć można do tworzyw stymulująco działających na tworzenie się tkanki kostnej.

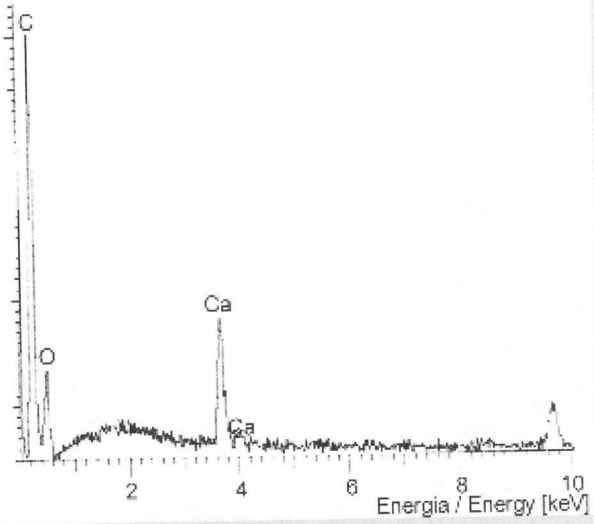
It can be expected therefore that these materials without the hydroxyapatite coating are capable of stimulating growth of the soft tissue. On the other hand the samples coated with pyrocarbon seem to stimulate the development of bone tissue which leads to overgrowing of the implant with a new bone.

The results obtained in this work indicate that among the investigated implant materials the best one from the point of view of orthopaedic surgery should be C-CPYC-HAP which stimulates the development of bone tissue.



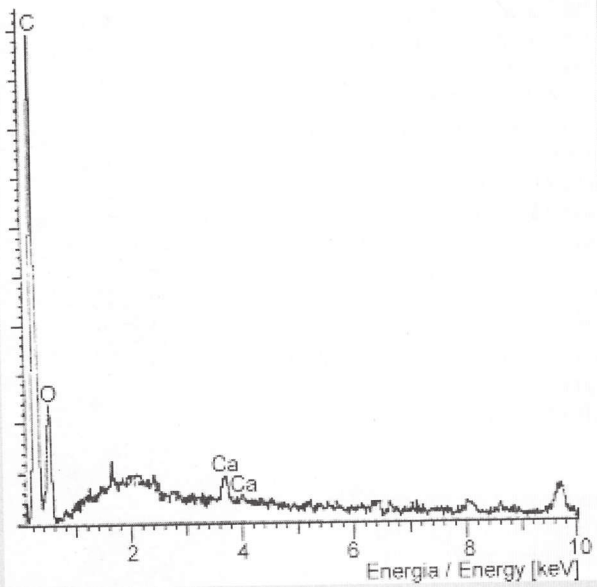
RYS.5. Mikrofotografia SEM. Przekrój poprze- czny przez implant C-C_{PYC}-HAP po 5 miesiącach od implantacji.

FIG.5. SEM micrograph of the cross-section of C-C_{PYC}-HAP implant 5 months after implantation.



RYS.6. Mikroanaliza rentgenowska powierzchni implantu C-C-HAP po 5 miesiącach od implantacji.

FIG.6. EDS analysis of the C-C-HAP implant surface 5 months after implantation.



RYS.7. Mikroanaliza rentgenowska powierzchni implantu C-EPOXY-HAP po 5 miesiącach od implantacji.

FIG.7. EDS analysis of the C-EPOXY-HAP implant surface 5 months after implantation.

RYS.8. Mikroanaliza powierzchni implantu C-C_{PYC}-HAP po 5 miesiącach od implantacji.

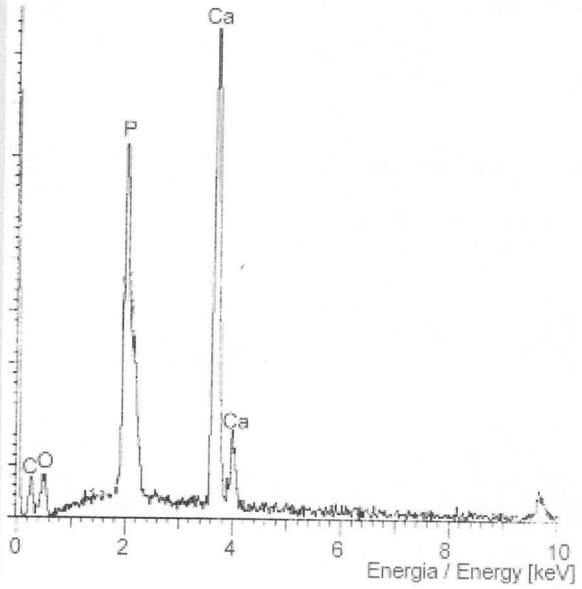
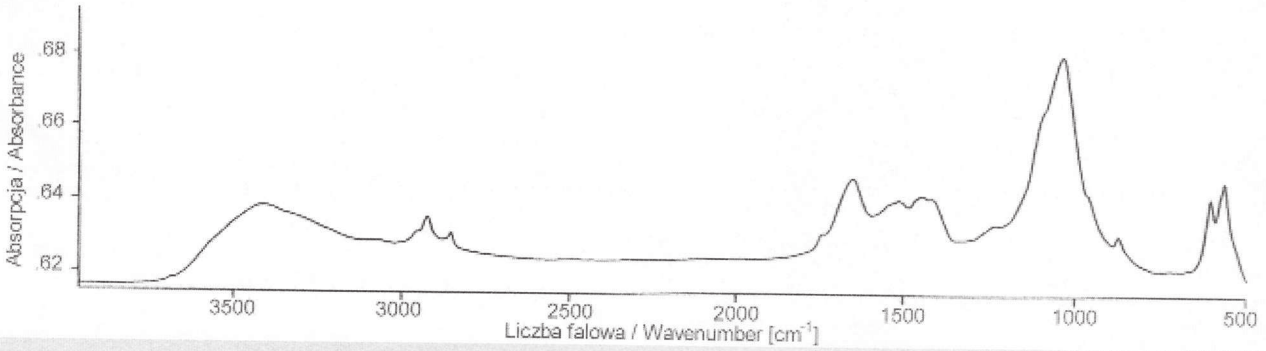


FIG.8. EDS analysis of the C-C_{PYC}-HAP implant surface 5 months after implantation.



RYS.9. Widmo w podczerwieni warstwy usuniętej z powierzchni implantu C-C_{PYC}-HAP po 5 miesiącach od implantacji.

FIG.9. FTIR spectrum of the C-C_{PYC}-HAP implant surface 5 months after implantation.

Piśmiennictwo

[1]. Grażyński J. Jankowski A., Krzyżański Z.: Aktualne poglądy na fizjologię gojenia złamania kości. Probl.Chir.Dziec.,22, (1995), 153.
[2]. Aro H., Eerola E., Ano A.J.: Osteolysis after rigid fixation. The possible role of periosteal neural mechanoreceptors in bone remodelling. Clin.Orthop.Rel.Res., 166, (1982), 292.
[3]. Weber B.G., Brunner Ch., Freuler F.: Treatment of fractures in children dnd adolescents. Springer Verlag, Berlin,Heidelberg, New York, 1980.
[4]. Urazy wieku dziecięcego. Materiały II i III Sympozjum Sekcji Dziecięcej Chirurgii Urazowej PTChDz, PZWL, Warszawa, 1976.
[5]. Bruckner H.: Fracturen und luxationen. VEB Verlag Volk und Gesundeheit, Berlin, 1981.

References

[6]. IV Konferencja "Biomateriały węglowe", Rytro 1993, Inż. Mat., 5, XIV (1993), 76.
[7]. Borejko M., Dziak A.: Badania ortopedyczne w ortopedii. PZWL, Warszawa, 1979.
[8]. Biomateriały węglowe pod redakcją Kusia W.M., Karniowice, 1994.
[9]. Ślósarczyk A.: Biomateriały hydroksyapatytowe, Ceramika 51, Kraków, 1997.
[10]. Stoch A., Brożek A.: Proc.of 3rd Euro-Ceramics, V.3, 1993), 73
[11]. Chłopek J.: Kompozyty węgiel-węgiel. Otrzymywanie i zastosowanie w medycynie, Ceramika 52, Kraków, 1997.
[12]. Hench L.L., J.Am.Ceram.Soc., 74, (1991), 1487.
[13]. Ducheyne P., Cuckler J., Clin.Ortop., 276, (1992), 102.