

PREPARATYKA WARSTW KOMPOZYTOWYCH HYDROKSYAPATYT-ŻELATYNA METODĄ ZOL - ŻEL

STOCH A., DŁUGOŃ E., JASTRZĘBSKI W., ADAMCZYK A.

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI,
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA,
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW,
ANNA.STOCH@POCZTA.ONET.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 47-53,(2005),53-54]

Kości i zęby są nanokompozytami fazy mineralnej i protein. Fazę mineralną stanowią przeważnie apatyty takie jak hydroksyapatyt $\text{Ca}_{10}[\text{PO}_4]_6[\text{OH}]_2$ (HAP), fluoroapatyt i apatyt węglanowy [1]. Przyjmuje się, że osadzanie się hydroksyapatytu poprzedza wytworzenie się matrycy kolagenowej co oznacza, że matryca ta stanowi rusztowanie dla fazy mineralnej [2,3]. Pewne grupy badawcze próbowały wytworzyć syntetyczną kość poprzez reakcję współstrącania nanokryształów HAP w rozpuszczonym kolagenie [4,5]. Wyśiłki te zostały uwieńczone częściowym sukcesem ponieważ pojawił się poważny problem praktyczny z uzyskaniem handlowego kolagenu typu I taniego i o powtarzalnych właściwościach, co uniemożliwiało kontrolę całej procedury. Dlatego też w prezentowanej pracy zastąpiono kolagen typu I żelatyną roślinną (agar-agar) $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n]$ o strukturze polisacharydu. Handlowa żelatyna jest dobrze rozpuszczalna w wodzie i posiada dobrze zdefiniowane właściwości fizyczne i chemiczne [6].

Hydroksyapatyt jest używany często do pokrywania implantów medycznych z tytanu w celu lepszego umocowania a co za tym idzie - wzrostu czasu użytkowania implantu. Celem prezentowanej pracy jest uzyskanie na podłożach metalowych kompozytowej powłoki hydroksyapatytowej z dodatkiem żelatyny przy wykorzystaniu nieskomplikowanej metody zol-żel i niedrogich odczynników. Metoda zol-żel posiada szereg pozytywnych: mikrostrukturę powłok można kształtować przez dobór parametrów chemicznych lub dobór warunków procedury zol-żel. Ponadto, można uzyskiwać cienkie filmy o grubości poniżej mikrona. Jako prekursorów wapnia i fosforu do sporządzenia zolu użyto czterowodnego azotanu wapniowego i trójwodnego fosforanu amonowego [7,8]. Stosunek zawartości wapnia do fosforu w zolu wyniósł od 1.67 do 2.5. Reakcje przeprowadzono w temperaturze pokojowej w środowisku wodnym przy pH od 6.0 do 7.8. Zol HAP-GELATIN przygotowywano przez zmieszanie roztworu azotanu wapniowego (0.164 Mol/dcm^3) z dodatkiem żelatyny i fosforanu amonowego (0.098 Mol/dcm^3). Wartość pH ustalano przez dodatek amoniaku. Uzyskany zol mieszało na mieszadle magnetycznym przez 2 godziny.

Płytki tytanowe lub ze stopu tytanowego odtłuszczone i wytrawione zanurzano w zolu HAP-GELATIN a następnie wynurzano ze stałą prędkością (20cm/min). Grubość wytwarzanej warstwy regulowano stosując wielokrotne wynurzenie. Po nałożeniu, świeżą powłokę ostrożnie suszono i wygrzewano w argonie w temperaturze 460-750°C. Wygrzewanie usuwa wodę, zagęszcza warstwę i poprawia jej adhezję do podłoża.

Skład fazowy powłok badano metodą fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni (FTIR) i metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Badania FTIR prowadzono na spektrometrze Biorad FTS60v z przystawką Harricka Seagull. Analizę dy-

SOL-GEL PREPARATION OF HYDROXYAPATITE - GELATIN COMPOSITE LAYERS

53
.....

STOCH A., DŁUGOŃ E., JASTRZĘBSKI W., ADAMCZYK A.

FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS,
AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY,
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW, POLAND,
E-MAIL: ANNA.STOCH@POCZTA.ONET.PL

[Engineering of Biomaterials, 47-53,(2005),53-54]

Bones and teeth are both nanocomposites of minerals and proteins. The minerals are mostly apatites such as hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}[\text{PO}_4]_6[\text{OH}]_2$ (HAP), fluoroapatite and carbonate-apatite [1]. It is well established that the formation of a collagen matrix precedes the deposition of hydroxyapatite what means that this matrix forms and provides a template for the mineral phase [2,3]. Some groups have tried to develop synthetic bone, which was prepared by the reaction of co-precipitation of HAP nanocrystals in soluble collagen [4,5]. These efforts have met partial success and the biggest practical problem with Collagen - type I is its high cost and the poor definition of commercial sources of this material which makes it difficult to follow up on well-controlled processing. Therefore in the present study Collagen-I type was replaced by the agar-agar (natural gelatin) $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n]$ precursor. Commercially available gelatin materials show a good water solubility and well defined physical and chemical properties [6].

Hydroxyapatite is frequently used as a coat in titanium medical implants to improve tissue fixation and thus increase the lifetime of the implant. The aim of this work is to obtain the gelatin-containing hydroxyapatite nanocomposite coating on metal substrates using sol-gel route with simple procedures and inexpensive chemicals. Sol-gel method has several advantages: the microstructure of coatings can be modified by changing its chemistry or processing conditions. Additionally, sub-micron thin films can be obtained.

The sol precursor was prepared from calcium nitrate tetrahydrate and triammonium phosphate trihydrate as the calcium and phosphorous sources, respectively [7,8]. The calcium and phosphorous were set to maintain the ratio 1,67 - 2,5. Their reaction was performed at room temperatures in aqueous solutions at pH from 6.0 to 7.8. The HAP-GELATIN sol was prepared by mixing a calcium nitrate water solution (0.164 Mol/dcm^3) with addition of gelatin and ammonium phosphate solution (0.098 Mol/dcm^3). The pH was adjusted with ammonia solution. Resulting colloidal sol was then mixed during 2h with magnetic stirrer.

Titanium or titanium alloy plates, degreased and etched, were dipped in the HAP-GELATIN sol and withdrawn with the constant speed. Thickness of the final deposit was controlled by multiple dipping. After the deposition was completed, the coats "as deposited" were carefully dried and annealed in argon at 460-750°C. The heating removed water, densified the layer and improved its adhesion towards the substrate.

The phase composition of coatings was analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and by XRD analysis. FTIR analysis was performed on Biorad FTS60V spectrometer with Harrick Seagull attachment. XRD analysis was performed using X-ray diffractometer X'Pert produced by Philips, with Cu K α radiation.

Morphology of HAP - GELATIN layers and chemical analysis was performed with scanning electron microscopy

fraktograficzną wykonano na dyfraktometrze X'Pert produkcji Philipsa z użyciem promieniowania Cu Ka. Morfologię warstw HAP-GELATIN i ich skład chemiczny badano przy użyciu mikroskopu skaningowego Philips XL 30 z mikro-analizatorem rentgenowskim Link ISIS-EDX.

Wnioski

Stwierdzono, że skład chemiczny i struktura warstw HAP zależy w istotny sposób od pH zolu i od obróbki cieplnej. Najkorzystniejsze wartości pH to zakres 6.5-7.8. Faza apatytowa może się tworzyć nawet w temperaturach tak niskich jak 4600C jednak aby osiągnąć lepsze przekształcenie HAP i wyższy stopień zagęszczenia warstwy konieczne jest wygrzewanie w wyższych temperaturach.

Żelatyna odgrywa pozytywną rolę przy sporządzaniu zolu HAP-GELATIN dla otrzymywania powłok. Żelatyna powoduje wzrost trwałości zolu podczas formowania się amorficznych nanocząstek hydroksyapatytu w wodnym roztworze soli wapnia i magnezu.

Podziękowanie

Autorzy wyrażają wdzięczność Ministrowi Nauki i Informatyzacji za finansowanie tej pracy. Projekt PBZ-KBN-082-T08/2002

Piśmiennictwo

- [1] R. Z. Legeros and J.P. Legeros, "An Introduction to Bioceramics", edited by L.L.Chen and J. Wilson, World Scientific, Singapore 1995, p. 139.
 [2] G.H. Nancollas, "Biological Mineralization and Demineralization", Ed. Springer Verlag, Heidelberg, 1982.
 [3] D.J. Hulkins, Ed. Verlag Chemie, Weinheim, 1984.
 [4] M. Kikuchi, Y. Suetsugu, J. Tanaka, S. Ito, S. Ichinose, K. Shiniyama, Y. Hiraoka, Y. Mandai, S. Nakatani, Bioceramics, 12 (1999) 393-396.

Philips XL 30 with X-Ray microanalyser Link ISIS - EDX.

Conclusions

It was found that chemical composition and structure of HAP layers strongly depend on pH of sol solutions and final thermal treatments. Most favorable pH is in the 6.5-7.8 region. Apatite phase can be formed at temperatures as low as 460°C but much higher temperatures are necessary to achieve better crystallization of HAP and higher density of the layer.

Gelatin plays a positive role during preparation of HAP-GELATIN sol for coating. It enhances the sol stability during the formation of amorphous, nanosized particles of hydroxyapatite from $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ solutions.

Acknowledgement

The financial support the Minister of Science and Information Society Technologies, as a research project No 3 T08D 019 28 project PBZ-KBN-082-T08/2002 is gratefully acknowledged.

References

- [5] M.C.Chang, T. Ikoma, M. Kukuchi, J. Tanaka, J. Mater. Sci. Mat. Med. 13 (2002) 993-997.
 [6] A.G. Word, A. Courts, "The science and technology of gelatin", London, Academic Press 1977.
 [7] C.M.Lopatin, V.B. Pizziconi, Alford, J. Mater. Sci. Mater. Med. 12 (2001) 767-773.
 [8] A. Stoch, W. Jastrzębski, E. Długoń, W. Lejda, B. Trybalska, G. J. Stoch, A. Adamczyk, J. Mol. Struct. 744-747 (2005) 633-640.

BADANIA POWŁOK FOSFORANO- WO-KRZEMIANOWYCH NA POD- DŁOŻU METALICZNYM METODĄ SPEKTROSKOPII W POD- CZERWIENI ORAZ METODAMI RENTGENOWSKIMI

M.ROKITA, M.HANDKE, A.BROŻEK, A.ADAMCZYK,
W. JASTRZĘBSKI

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA W KRAKOWIE
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW

[Inżynieria Biomateriałów, 47-53,(2005),54-57]

Wstęp

Modyfikacja powierzchni, stosowanych jako implanty kości, materiałów metalicznych wydaje się być efektywnym sposobem poprawy jakości połączenia implant-kość. Korzystnymi sposobami nakładania powłok na implanty są

IR SPECTROSCOPY AND XRD STUDIES OF PHOSPHO-SILICATE LAYERS ON THE METAL BASE

M.ROKITA, M.HANDKE, A.BROŻEK, A.ADAMCZYK,
W. JASTRZĘBSKI

FACULTY OF MATERIAL SCIENCE AND CERAMICS
AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW

[Engineering of Biomaterials, 47-53,(2005),54-57]

Introduction

Metal materials such as stainless steel or titanium and its alloys are commonly used as the bone implants. The modification of metal materials surface seems to be the effective method of improvement of implant - bone joint quality. The methods which do not require the high temperature treatment of the covered implant (for example sol-gel, electrophoresis or biomimetic method) are one of the most advantageous way of layers setting [1]. The layer improve