

# WŁÓKNA WĘGLOWE MODYFIKOWANE HYDROKSYAPATYTEM

I. PIEKARCZYK-RAJZER, M. BŁAŻEWICZ,

AGH, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI,  
KATEDRA BIOMATERIAŁÓW, KRAKÓW

[Inżynieria Biomateriałów, 47-53,(2005),63-65]

## Wprowadzenie

Włókniste materiały węglowe stanowią obiecujący materiał do regeneracji ubytków tkanek [1-6]. Implanty te są materiałami biogodnymi, jednak nie posiadają aktywności biologicznej prowadzącej do stymulującego działania na komórki kostne. W kontakcie z tkanką kostną, pokrywają się otoczką z tkanki łącznej, która po pewnym okresie od wszczęcia ulega mineralizacji. Sprawia to, że proces odbudowy kości w obecności włókien węglowych przebiega długo, co w znacznym stopniu ogranicza stosowanie tego implantu do leczenia ubytków tkanki kostnej [1]. W celu poprawy własności biologicznych włókna węglowe poddawać można różnym modyfikacjom chemicznym i strukturalnym. Oprócz pokrywania włókien powłokami lub warstwami możliwa jest również modyfikacja ich składu chemicznego na poziomie prekursora [7-9].

Celem pracy było otrzymanie bioaktywnych włókien węglowych z prekursora poliakrylonitrylowego (PAN) modyfikowanego hydroksyapatytem. Włókna poddano badaniom *in vitro* w płynach ustrojowych (SBF) i wykazano że na ich powierzchni krystalizuje fosforan wapnia.

## Materiały i metody

Prekursorem włókien węglowych były włókna poliakrylonitrylowe, opracowane przez KWS WliiMT Politechniki Łódzkiej. Włókna modyfikowano na poziomie prekursora nano-hydroksyapatytem wytworzonym w KCS, AGH Kraków [10]. Stabilizację prekursora zawierającego cząstki hydroksyapatytu prowadzono wieloetapowo w zakresie temperatur 150-280°C w atmosferze utleniającej. Następnie włókna karbonizowano w temperaturze 1000°C przez 15 min (50C/min). Mikrostrukturę włókien węglowych i skład chemiczny scharakteryzowano przy użyciu mikroskopu skaningowego Jeol, JSM-5400 z przystawką EDS do analizy chemicznej w mikroobszarach (Link ISIS seria 300). Test bioaktywności przeprowadzono w sztucznym osoczu (SBF) o pH 7,4 w temperaturze 37°C. Skład jonowy płynu podano w TABELI 1. Włókna polimerowe i węglowe modyfikowane nanocząstkami hydroksyapatytu inkubowano w 50ml płynu SBF w zamkniętych polietylenowych pojemnikach przez 14 dni. Po inkuba-

| JONY<br>[mM]        | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Cl <sup>-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|---------------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|
| SBF                 | 142.0           | 5.0            | 1.5              | 2.5              | 148.8           | 4.2                           | 1.0                            |
| Naturalne<br>osocze | 142.0           | 5.0            | 1.5              | 2.5              | 103.0           | 27.0                          | 1.0                            |

TABELA 1. Skład płynu SBF i naturalnego osocza.  
TABLE 1. Ion concentration of SBF and human blood plasma.

# CARBON FIBRES MODIFIED WITH HYDROXYAPATITE

63  
.....

I. PIEKARCZYK - RAJZER, M. BŁAŻEWICZ

AGH-UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY,  
DEPARTMENT OF BIOMATERIALS, FACULTY OF MATERIALS SCIENCE  
AND CERAMICS, KRAKÓW, POLAND

[Engineering of Biomaterials, 47-53,(2005),63-65]

## Introduction

Carbon fibres are promising materials for regeneration of bone tissue defects [1-6]. Such implants are biocompatible, however they lack the biological activity leading to stimulating interaction with bone cells. In direct contact with bone tissue, they become coated with connective tissue, which undergoes mineralization after some time past implantation. This is a reason for long duration of the process of bone restoration, which to a large extent limits the applicability of such implant in treatment of bone tissue defects [1]. In order to improve their biological properties, carbon fibres can be subjected to various chemical and structural modifications. Other than coating their surfaces with films and layers, it is also possible to modify their chemical composition at the precursor level [7-9].

The aim of this work was the preparation of bioactive carbon fibres on the basis of polyacrylonitrile (PAN) modified using hydroxyapatite. Carbon fibres were subjected to *in vitro* tests in physiological fluids (SBF), and it was shown that calcium phosphate crystallizes on their surfaces.

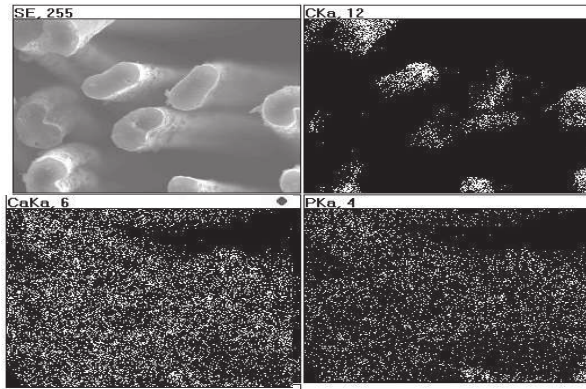
## Materials and methods

The polyacrylonitrile fibres developed by KWS, WliiMT of Łódź Polytechnic were the precursor for carbon fibres examined in this study. Fibres were modified at the precursor stage with use of hydroxyapatite made at the KCS, AGH Kraków [10].

The stabilization of precursor containing hydroxyapatite particles was carried out in a multi-stage way in oxidizing atmosphere, within the temperature range of 150-280°C. Fibres were then carbonized at the temperature 1000°C during 15 min (50C/min). The microstructure of carbon fibres and their chemical composition were characterized with use of scanning electron microscope Jeol, model JSM-5400, with EDS attachment for chemical microanalysis (Link ISIS series 300). The bioactivity tests were performed using artificial plasma (SBF) of pH 7.4, at the temperature of 37°C. Ionic composition of the fluid can be seen in TABLE I. Both polymer and carbon fibres modified with hydroxyapatite nanoparticles were incubated during 14 days in 50 ml of SBF fluid, in closed polyethylene containers. After incubation samples were washed with distilled water and dried in room temperature. The state of material's surface morphology before and after incubation in artificial plasma (SBF) was observed using scanning electron microscopy. Concentrations of calcium and phosphorus ions in SBF fluid were determined using the ICP method.

## Results and discussion

Microscopic images presenting the microstructures of carbon fibres modified with hydroxyapatite, together with maps of distribution of such elements as calcium, carbon



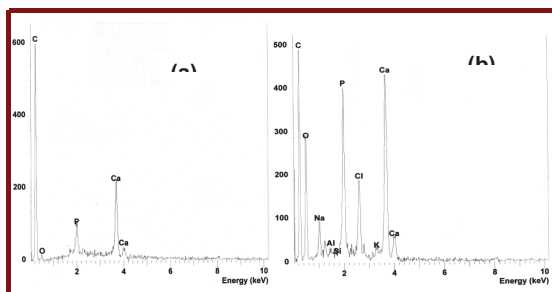
**RYS. 1. Obraz mikroskopowy (SEM) włókien węglowych, modyfikowanych nanocząstkami hydroksyapatytu. Rozkład pierwiastków Ca, P na powierzchni włókien węglowych.**  
**FIG. 1. Microscope image (SEM) of carbon fibers with HAp. Note the presence of Ca, P on the surface of carbon fibers.**

bacji próbki płukano wodą destylowaną i suszono w temperaturze pokojowej. Wykorzystując skaningową mikroskopię elektronową oceniono stan powierzchni materiału przed i po inkubacji w sztucznym osoczu (SBF). Stężenie jonów wapnia i fosforu w płynie SBF, po usunięciu próbek oznaczono metoda ICP.

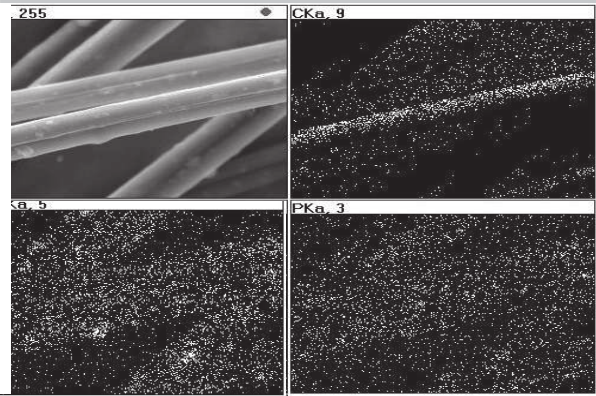
## Wyniki badań i dyskusja

Obrazy mikroskopowe przedstawiające mikrostrukturę włókien węglowych, modyfikowanych hydroksyapatytem połączone z mapami rozkładu pierwiastków takich jak węgiel, wapń i fosfor przedstawiono na RYS.1. Zarówno na powierzchni jak i we wnętrzu włókien obecne są cząsteczki (aglomeraty nanocząstek) fosforanu wapnia. Morfologie powierzchni włókien przed i po 14 dniach inkubacji w płynie SBF przedstawiono na RYS.2. Przed inkubacją w SBF włókna węglowe charakteryzowały się gładką powierzchnią (RYS.2a) i niewielką zawartością wapnia i fosforu (RYS.3a). Podczas inkubacji w sztucznym osoczu zaobserwowano wydzielenia apatytowe na powierzchni włókien już po kilku dniach. RYS.2b-d przedstawiają morfologie włókien po 14 dniu inkubacji w płynie SBF.

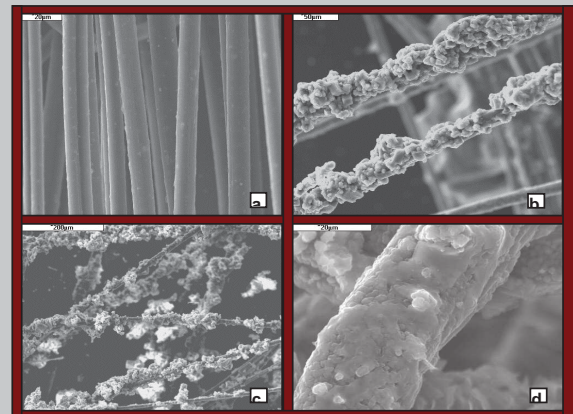
RYS.3 przedstawia zmiany stężenia jonów wapnia i fosforu w płynie SBF, w czasie inkubacji materiałów węglowych. Widoczny jest powolny wzrost stężenia jonów wapnia i fosforu w obydwu próbkach. W przeciwieństwie do wzrostu stężenia



**RYS. 3. Wykres EDS powierzchni włókien węglowych modyfikowanych nanohydroksyapatytem przed (a) i po (b) inkubacji w SBF.**  
**FIG. 3. The EDS spectra of fibers surface modified with Hap nanoparticles before (a) and after (b) immersion in SBF.**

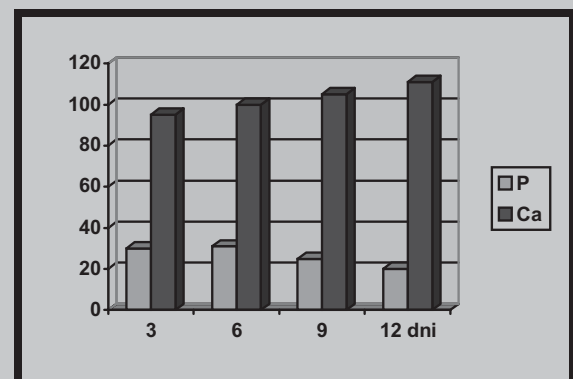


and phosphor, are shown in FIG.1. Particles (nanoparticle agglomerates) of calcium phosphate are present both at fibre surface and its interior. Carbon fibre surface morphologies, before and after 14 days incubation in SBF fluid, are shown in FIG.2. Before incubation in SBF, carbon fibres were characterized by smooth surfaces (Fig.2a) and small Ca and P contents (FIG3.a). During incubation in artificial plasma, apatite secretions on fibre surfaces were already observed after a few days. FIGs.2b-d show fibres



**RYS. 2. Obraz mikroskopowy (SEM) włókien węglowych modyfikowanych nanocząstkami hydroksyapatytu przed (a) i po inkubacji (b, c, d) w SBF.**

**FIG. 2. Microscope image (SEM) of carbon fibers with HAp nanoparticles before (a) and after (b, c, d) immersion in SBF.**



**RYS. 4. Zależność stężenia jonów wapnia i fosforu w SBF, od czasu inkubacji włókien węglowych.**  
**FIG. 4. Changes of Ca and P concentrations (mg/l) of the SBF solution after soaking the carbon fibers for various period.**

jonów Ca, stężenie jonów P ulega stopniowemu zmniejszaniu przez cały okres trwania inkubacji.

## Wnioski

Przeprowadzone badania wykazują, że modyfikacja składu fazowego włókien węglowych, na poziomie organicznego prekursora, stanowić może przydatną metodę prowadzącą do nadawania włóknom węglowym właściwości bioaktywnych.

## Podziękowania

Badania finansowane przez Ministra Nauki Informatyzacji w ramach grantu KBN nr: 3T08D 01927.

## Piśmiennictwo

- [1] S. Błażewicz, I. Piekarczyk, E. Staszko, T. Mikołajczyk Chemically and physically functionalized carbon composites - a prospective material for tissue treatment, Carbon 2004, Providence, Rhode Island, USA, 11-16 July, 2004.
- [2] M. Błażewicz, Carbon Materials in the treatment of soft and hard tissue injuries European Cells and Materials Vol.2. 2001, 21-29.
- [3] I. Piekarczyk, E. Menaszek, L. Zamorska Porowate włókna węglowe dla celów medycznych Inżynieria Biomateriałów, nr 30-33 (2003) str. 78-82.
- [4] U.K. Debnath, J.A. Fairclough, R.L. Williams Long-term local effects of carbon fibre in the knee The Knee 11 (2004) 259-264.
- [5] E. Pamuła, B. Konieczna, M. Błażewicz Badania nad opracowaniem biomateriału kompozytowego do rekonstrukcji krętni Polimery w medycynie 2001, T. XXXI, Nr 1-2.
- [6] M. Błażewicz Implanty węglowe wytworzone z włókien poliakrylonitrylowych w leczeniu tkanek miękkich Polimery w medycynie 2001, T. XXXI, Nr 1-2.

## ZAKŁÓCENIA OBRAZU W BADANIACH TOMOGRAFII KOMPUTEROWEJ (TK) I TOMOGRAFII REZONANSU MAGNETYCZNEGO (MR)

JAN ŚWIĄTKOWSKI\*, EWA JARKIEWICZ-KOCHMAN\*,  
EWA PACHOLEC\*, GRZEGORZ BENKE\*, MAREK GOŁĘBIOWSKI\*,  
STANISŁAW BŁAŻEWICZ\*\*, ARTUR WOJCIECHOWSKI\*,  
JERZY GOŹDZIK\*

\*AKADEMIA MEDYCZNA W WARSZAWIE  
I ZAKŁAD RADIOLOGII KLINICZNEJ,  
KATEDRA I KLINIKA ORTOPEDII I TRAUMATOLOGII NARZĄDU RUCHU  
\*\*KATEDRA BIOMATERIAŁÓW AGH W KRAKOWIE

## Streszczenie

W miarę rozwoju technik operacyjnych, w obrazowaniu diagnostycznym spotykamy coraz częściej wprowadzone biomateriały zbudowane z metalu lub produktów kompozytowych. Są to protezy naczyniowe, stenty, spirale odszczepialne, klipsy naczyniowe, szwy metalowe, protezy stawów, materiały służące

morphologies after 14 days incubation in SBF liquid. FIG.4. shows the variations of calcium and phosphor ions concentrations in SBF liquid during carbon materials incubation. Slow increase of calcium concentration in both samples can be observed. Opposite to Ca ion, the P ion concentration decreases gradually during the entire period of incubation.

## Conclusions

Performed experiments indicate that modification of carbon fibre phase composition at the precursor stage may become a useful method leading to attribution of bioactive properties to carbon fibres.

## Acknowledgements

This study was financial supported by the Minister of Science and Information Society Technologies (project No: 3T08D 01927).

## References

- [7] I. Piekarczyk, E. Menaszek Bioactive Carbon Fibers, 1st Student's Scientific Conference of Biomechanics BIO-MECH-YOUNG, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Seria: Konferencje, nr 4 (2004) str. 77-78
- [8] T. Mikołajczyk, M. Boguń, I. Piekarczyk, M. Błażewicz, D. Wołowska-Czapnik Wpływ nanododatku SiO<sub>2</sub> na właściwości prekursorowych włókien PAN i uzyskanych z nich włókien węglowych Inżynieria Biomateriałów, nr 38-42 (2004) str. 224-228
- [9] M. Błażewicz, I. Piekarczyk, E. Menaszek, K. Haberko Polymer and carbon fibers with HAp nanopowder; properties and biocompatibility of degradation products ECM V The Cell Biomaterial Reaction, Davos, Switzerland, June 28 - 30th, 2004.
- [10] K. Haberko, M. Bucko, M. Haberko, W. Mozgawa, A. Pyda, J. Zarębski, Natural Hydroxyapatite-preparation, properties, Engineering of Biomaterials, 2003, 30-33.

## IMAGE INTERFERENCE IN THE COMPUTED TOMOGRAPHY AND THE NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE EXAMINATIONS

JAN ŚWIĄTKOWSKI\*, EWA JARKIEWICZ-KOCHMAN\*,  
EWA PACHOLEC\*, GRZEGORZ BENKE\*, MAREK GOŁĘBIOWSKI\*,  
STANISŁAW BŁAŻEWICZ\*\*, ARTUR WOJCIECHOWSKI\*,  
JERZY GOŹDZIK\*

\*MEDICAL UNIVERSITY OF WARSAW,  
THE 1ST DEPARTMENT OF CLINICAL RADIOLOGY,  
DEPARTMENT OF ORTHOPAEDICS AND TRAUMATOLOGY OF  
LOCOMOTOR SYSTEM

\*\*CHAIR OF BIOMATERIALS UNIVERSITY OF MINING AND  
METALLURGY, CRACOW

## Abstract

With the widespread use of modern operational techniques in clinical diagnostic imaging we often encounter the problem of metal and composite build biomaterials such as vascular prosthesis, stents, vascular clips, metal sutures, joint prosthesis and materials used in osteosynthesis. All those materials can