

74 Podsumowanie

Opracowano warunki wytwarzania nowej generacji prekursorowych włókien PAN zawierających nanododatek montmorylonitu, posiadających wytrzymałość właściwą na poziomie 23,74 cN/tex. Otrzymane z takiego prekursora włókna węglowe przeznaczone będą do wytwarzania implantów wspierających i pobudzających proces odbudowy kości. Dalsze prace zespołu dotyczyć będą określenia wpływu parametrów formowania (wyciągu filerowego, rozciągu całkowitego oraz temperatury kąpieli zestalającej) na właściwości mechaniczne i strukturę porowatą otrzymanych włókien. Zostanie również oceniony wpływ działania ultradźwięków na zapobieganie aglomeracji nanododatku w roztworze przedzalniczym.

Podziękowania

Praca finansowana z grantu promotorskiego: 3T08E 03328.

Piśmiennictwo

- [1] S.Gogolewski, Int. J. Care Injured 2000,31, S-D28-32.
- [2] Rui A.Sousa, Rui L.Reis, Antonio M. Cunha, Michael J.Bevis, Composites Science and Technology 2003, 63, 389-402.
- [3] R.R.M.Bos, F.R.Rozema, G.Boering, A.J.Nijenhuis, A.J.Pennings, et al., Biomaterials 1991, 12, 33-38.
- [4] C.Morrison, R.Macnair, C.MacDonald, A.Wykman, I.Goldie, M.H.Grant, Biomaterials 1995,16, 987-992.
- [5] S.Błażewicz, J.Chłopek, A.Litak, C.Wajler, E.Staszko, Biomaterials 1997, 18, 437-439.
- [6] A.Śiósarczyk, M.Klisch, M.Błażewicz, J.Piekarczyk, L.Stobierski, A.Rapacz-Kmita, J. European Ceramic Society 2000, 20, 1379-1402.
- [7] G.Hehl, L.Kinzl, R.Reichel, Chirurg. 68, (1997), 1119.
- [8] A.C.Campbell, P.S.Rae, Ann. R. Coll. Surg. Engl. 77, (1995), 349.

eration make it possible to prepare fibers with a tenacity of 23.74 cN/tex being suitable for processing them into carbon fibers. The latter will be designed for making implants that can support and activate the process of bone reconstruction.

Further studies will concern the effect of fiber spinning parameters (as-spun draw out ratio, total draw ratio and the temperature of fiber solidification bath) on the mechanical properties and porous structure of the fibers as well as the effect of ultrasounds on the elimination of nanoadditive agglomeration in the spinning solution.

Acknowledgements

The study was financially supported by grant 3T08E 03328.

References

- [9] A.Górecki, W.Kuś, S.Błażewicz, A.Powroźnik, Chir. Narz. Ruchu Ortop. Pol. LV (2), (1990), 131.
- [10] S.P.Papkow, Chim. Włók. 4, (1981), 13.
- [11] T.Mikołajczyk, I.Krucińska, K.Kamecka-Jędrzejczak, Textile Res. J., 59, (1989), 557.
- [12] T.Mikołajczyk, I.Krucińska, Fibres&Textiles in Eastern Europe 3, (1995), 44.
- [13] T.Mikołajczyk, G.Janowska, et. al., Fibres&Textiles in Eastern Europe 1, (2004).
- [14] T.Mikołajczyk, M.Boguń, Fibres&Textiles in Eastern Europe Vol.13, (2005),28.
- [15] T.Mikołajczyk Zeszyty Naukowe PŁ nr 781, Rozprawy Naukowe Z 243, (1997).
- [16] T.Mikołajczyk, M.Boguń, A.Kowalczyk "Effect of fibre-spinning conditions on the properties of nanosilica-containing precursor PAN fibres", Fibres&Textiles in Eastern Europe - w druku.

RESORBOWALNE WŁÓKNA POLIMEROWE (PGLA) MODYFIKOWANE POWIERZCHNIOWO BIOSZKŁEM

BARBARA SZARANIEC*, KATARZYNA CHOLEWA-KOWALSKA**,
JAN CHŁOPEK*, STANISŁAW BŁAŻEWICZ*

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

* KATEDRA BIOMATERIAŁÓW,

**KATEDRA TECHNOLOGII SZKŁA I POWŁOK AMORFICZNYCH
[Inżynieria Biomateriałów, 47-53,(2005),74-77]

Wstęp

Implanty z polimerów resorbowalnych dzięki temu, iż degradują się in vivo do produktów nieszkodliwych dla organizmu i nie istnieje konieczność ich deimplantacji są coraz powszechniej stosowane w różnych obszarach medycyny. Szczególną popularnością cieszą się poliestry alifatyczne takie jak PLLA czy PGLA. Odpowiednio dobrane skład chemiczny oraz struktura pozwalają na zrównanie czasu resorpcji polimeru z czasem regeneracji zastępowania

BIOGLASS MODIFIED RESORBABLE POLYMER FIBRES (PGLA)

BARBARA SZARANIEC*, KATARZYNA CHOLEWA-KOWALSKA**,
JAN CHŁOPEK*, STANISŁAW BŁAŻEWICZ*

AGH-UST UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY,
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS,
AL. MICKIEWICZA 30, 30-684 KRAKÓW,

*DEPARTMENT OF BIOMATERIALS,

**DEPARTMENT OF GLASS TECHNOLOGY AND AMORPHOUS
COATINGS

[Engineering of Biomaterials, 47-53,(2005),74-77]

Introduction

Resorbable polymer implants find increasing use in various areas of medicine, as they have the ability to degrade in vivo into products harmless to the body, while there is no need for implant removal. Aliphatic polyesters such as PLLA and PGLA are particularly popular materials. Properly adjusted chemical and structural composition allows to balance polymer resorption time with time of regeneration of tissues being replaced [1]. However in many prospective

nych tkanek [1]. Jednak do wielu potencjalnych zastosowań medycznych właściwości mechaniczne polimerów takie jak: wytrzymałość czy podatność na pęcznienie nie są wystarczające [2]. Znaczną poprawę tych parametrów można uzyskać poprzez wprowadzenie fazy wzmacniającej w postaci włókien do polimeru resorbowalnego i otrzymanie polimerowych kompozytów włóknistych. Wybór włókien jakie można zastosować w implantach medycznych jest jednak ograniczony. Stosuje się między innymi włókna węglowe, które posiadają bardzo dobrą wytrzymałość i wysoką biogodność, ale po resorpcji osnowy polimerowej jeszcze przez długi czas pozostają w organizmie [3]. Optymalnym rozwiązaniem byłoby wzmacnianie polimerów resorbowalnych również włóknami ulegającymi resorpcji. Odpowiednio zaprojektowane kompozyty tego typu mogą posiadać budowę gradientową, zarówno pod względem struktury jak i właściwości. Szczególnie interesujące dla zastosowań medycznych mogą być kompozyty z gradientem porowatości, modułu Younga oraz szybkości resorpcji poszczególnych faz. Chcąc wytworzyć tego typu kompozyty napotyka się jednak na problem technologiczny związany z połączeniem włókien z osnową. Przy próbie otrzymywania kompozytu z roztworu włókna ulegają natychmiast rozpuczeniu (gdyż rozpuszczają się w takich samych rozpuszczalnikach jak osnowa), zaś w przypadku metod wytwarzania bazujących na masie stopionej takich jak wtrysk czy prasowanie topią się również włókna. Aby więc było możliwe wykorzystanie włókien resorbowalnych do wzmacniania polimerów resorbowalnych, konieczne jest zabezpieczenie ich powierzchni na czas procesu wytwarzania kompozytu. W tym celu możliwe jest zastosowanie selektywnych rozpuszczalników lub pośrednich warstw.

W niniejszej pracy przeprowadzono próby zabezpieczenia włókien PGLA przed działaniem rozpuszczalnika poprzez pokrywanie ich warstwami bioszkieł.

Materiały i metody

Badania przeprowadzono na włóknach (PGLA) wytworzonych w Katedrze Włókien Sztucznych na Wydziale Inżynierii i Marketingu Tekstyliów Politechniki Łódzkiej z kopolimeru glikolidu (17%) z L-laktydem (83%) otrzymanego w Centrum Chemii Polimerów PAN w Zabrze. Wyjściowe włókna PGLA pokrywano dwoma rodzajami bioszkieł (S2 i A2) z układu $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ o różnym składzie chemicznym, który przedstawiono w TABELI 1.

Aby ograniczyć ryzyko zaburzenia struktury i składu włókien, bioszkieła nanoszono stosując niskotemperaturową metodą zol-żel. Roztwory wyjściowe otrzymywano z następujących substratów: tetraetoksyortosilan $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) (Merck, Germany), fosforan trietylu $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (TEP) (Merck), azotan wapnia $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (POCh, Poland), etanol - jako rozpuszczalnik, kwas solny HCl - jako środek katalizujący, oraz woda destylowana [4].

Cienką warstwę nanoszono poprzez zanurzenie włókien w wyjściowych roztworach, a następnie ich suszenie - początkowo w temperaturze otoczenia, później w temperaturze 60°C. Część włókien pokrywano jednokrotnie, a część

rodzaj szkła/ glass type	SiO_2 [%mol]	CaO [%mol]	P_2O_5 [%mol]
S2	80	16	4
A2	40	54	6

TABELA 1 Skład bioszkieł stosowanych do pokrywania włókien PGLA.
TABLE 1 Composition of bioglass used for PGLA fibre coating.

medicinal applications mechanical properties of polymers such as strength and creep compliance do not meet the requirements [2]. Significant improvement of these parameters can be achieved by introduction of reinforcing phase in form of fibres into the resorbable polymer, and thus obtaining polymer matrix-fibre composites. The choice of fibres applicable in medical implants is relatively limited. Carbon fibres can be used, among others, as they present very good strength and high biocompatibility, however after the matrix resorption they remain within the body for a long period of time [3]. Reinforcement of resorbable polymers using resorbable fibres would be the optimal solution. Properly designed composites of this kind can have gradient-type structure and properties, respectively. Composites with gradients of porosity, Young modulus, and resorption rate would be of particular interest in medical applications. The attempt to fabricate such a composite would have to deal with technological problem related to joining fibres with the matrix. When trying to manufacture such composite from solution, fibres may become dissolved instantly, as they dissolve in identical solvents as the matrix material. In the case of moulding methods based on molten mass, such as pressing or injection, fibres can also melt. Therefore in order to make the use of resorbable fibres feasible for purpose of resorbable polymer reinforcement, their surface protection is necessary during the time of composite fabrication. To this aim, the use of selective solvents or intermediate layers seems feasible.

In this work the attempts have been made to protect the PGLA fibers by coating them with use of bioglass.

Materials and methods

The studies were carried out on fibres (PGLA) manufactured at Department of Man-Made Fibers, Faculty of Textile Engineering and Marketing of Technical University in Lodz made of glycol (17%) co-polymer with L-lactide (83%) obtained in the Centre of Polymer Chemistry in Zabrze, Poland. The initial PGLA fibres were coated with two types of bioglasses (S1 and A2) based on the system $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ with different chemical compositions, shown in TABLE 1.

In order to avoid the risk of disturbance of fibre structure and composition, the coatings of bioglasses were deposited using the low-temperature sol-gel method. Initial solutions were based on the following components: tetraetoksyortosilic acid $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) (Merck, Germany), triethyl phosphate $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (TEP) (Merck), calcium nitrate $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (POCh, Poland), ethanol - as solvent, HCl as catalytic agent, and distilled water [4].

Thin coatings were deposited by fibres immersion in initial solutions, followed by drying - initially at ambient temperature, and later at 60°C. Part of fibres was coated with single layer and another part with double layer. Four types of fibres were obtained this way:

PGLAA2x1-PGLA fibres coated with single layer of A2 bioglass

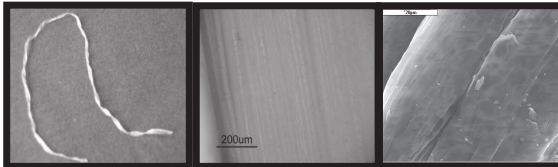
PGLAA2x2-PGLA fibres coated with double layer of A2 bioglass

PGLAS2x1-PGLA fibres coated with single layer of S2 bioglass

PGLAS2x2-PGLA fibres coated with single layer of S2 bioglass

The PGLA fibres with unmodified surfaces constituted the reference sample (FIG.1).

Polymer matrix composites were fabricated from the same co-polymer of glycolide (17%) with L-lactide (83%) reinforced with previously obtained fibres. The 10% PGLA solution in



RYS.1. Wyjściowe włókna PGLA (mikroskop optyczny, SEM).
FIG.1. The initial PGLA fibres (optical microscope, SEM).

dwukrotnie.

W ten sposób otrzymano cztery rodzaje włókien :
 PGLA A2 x1-włókna PGLA pokryte jednokrotnie bioszkiem A2
 PGLA A2 x2- włókna PGLA pokryte dwukrotnie bioszkiem A2
 PGLAS2 x1-włókna PGLA pokryte jednokrotnie bioszkiem S2
 PGLAS2x2-włókna PGLA pokryte dwukrotnie bioszkiem S2
 Próbkę odniesienia stanowiły włókna PGLA wyjściowe niemodyfikowane (RYS.1).

Wykonano również kompozyty o osnowie polimerowej z tego samego kopolimeru glikolidu (17%) z L-laktydem (83%) wzmacniane otrzymanymi uprzednio włóknami. Włókna zalewano 10% roztworem PGLA rozpuszczonego w chlorku metylenu. Otrzymano cztery rodzaje kompozytów PGLA - modyfikowane włókno PGLA (PGLA-PGLAA2x1, PGLA-PGLAA2x2, PGLA-PGLAS2x1, PGLA-PGLAS2x2) w postaci cienkich błonek. Eksperyment ten pozwolił na praktyczne sprawdzenie skuteczności działania warstw bioszku, które miały stanowić zabezpieczenie resorbowalnych włókien przed ich rozpuszczeniem.

W celu oceny trwałości naniesionej warstwy bioszku badane włókna inkubowano w wodzie destylowanej w temp. 37°C przez miesiąc i rejestrowano zmiany przewodnictwa elektrycznego wody oraz obserwowano zmiany zachodzące na powierzchni włókien.

Wszystkie włókna i kompozyty poddano obserwacjom mikroskopowym (mikroskopia optyczna i elektronowa) oraz zbadano ich skład chemiczny przy pomocy mikroanalizy rentgenowskiej.

Wyniki

Obserwacje mikroskopowe wykazały zróżnicowanie naniesionych warstw. Bioszko A2 penetrowało pomiędzy włókna i pokrywało je równomiernie (RYS.2a), podczas gdy bioszko S2 tworzyło grubszą i spękaną warstwę na powierzchni całej wiązki włókien (RYS.2b).

Na podstawie badań przeprowadzonych w wodzie destylowanej można stwierdzić, że trwałość naniesionych warstw bioszku jest niewielka. Ulegają one szybkiemu rozpuszczeniu, o czym mogą świadczyć gwałtowny wzrost przewodnictwa elektrycznego wody (RYS.3) oraz przeprowadzone obserwacje mikroskopowe. RYS.4 przedstawia fotografie powierzchni badanych włókien po inkubacji w wodzie. W żadnym przypadku nie jest już widoczna powierzchniowa warstwa bioszku.

Wszystkie naniesione powłoki bioszku okazały się skuteczną barierą ochronną dla rozpuszczalnika (chlorku metylenu) (RYS.5). O ile przy próbie zalania niemodyfikowanych włókien PGLA roztworem PGLA już nawet opary chlorku metylenu rozpuszczają je błyskawicznie, o tyle w przypadku włókien modyfikowanych bioszkiem nie zaobserwowano zmian w ich mikrostrukturze, o czym mogą świadczyć mikrofotografie kompozytów (RYS.6). Po zalaniu włókien

methylene chloride was poured on fibres. This way four types of PGLA composites-modified PGLA fibres (PGLA-PGLA A2x1, PGLA-PGLAA2x2, PGLA-PGLAS2x1, PGLA-PGLA S2x2) in form of thin films were prepared. This experiment enabled to prove the efficiency of bioglass layers protecting resorbable fibres from dissolution.

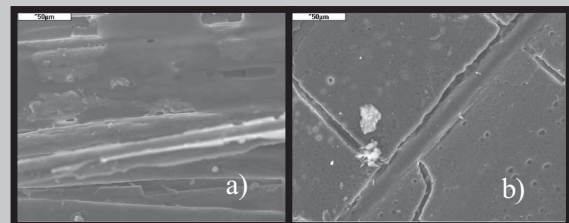
In order to estimate the stability of deposited bioglass layers, the fibres were incubated in distilled water at 37°C for one month while the variations of electrical conductivity have been registered as well as the changes on fibre surfaces. All fibres and composites were subjected to microscopic observations (optical and scanning) and their compositions have been examined by X-ray microanalysis.

Results

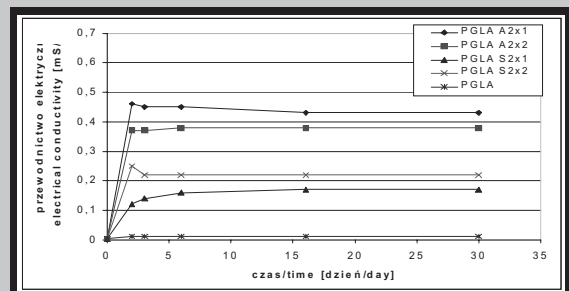
Microscopic observations revealed the differences in deposited layers. Bioglass A2 penetrated amongst the fibres and coated them uniformly (FIG.2a), whereas the S2 bioglass formed thicker but cracked layer on the surface of the whole bundle of fibres (FIG.2b).

It has been concluded based on experiments performed in distilled water that durability of deposited bioglass layers is limited. They are fast dissolved, which is proved by strong increase of electrical conductivity of water (FIG.3) and microscopic observations. FIG.4 shows photographs of surfaces of observed fibres after incubation in water. The layer of bioglass can not be seen in any of the examined cases. All deposited bioglass layers appeared to be the efficient protective barrier for the solvent (methylene chloride) (FIG.5). With the attempt of pouring the PGLA solution onto the PGLA fibres, it turned out that methylene chloride vapours alone dissolve these fibres almost instantaneously. In the case of bioglass modified fibres no microstructural changes were observed in contact with the solvent, which can be proved by composite microphotographs (FIG.6).

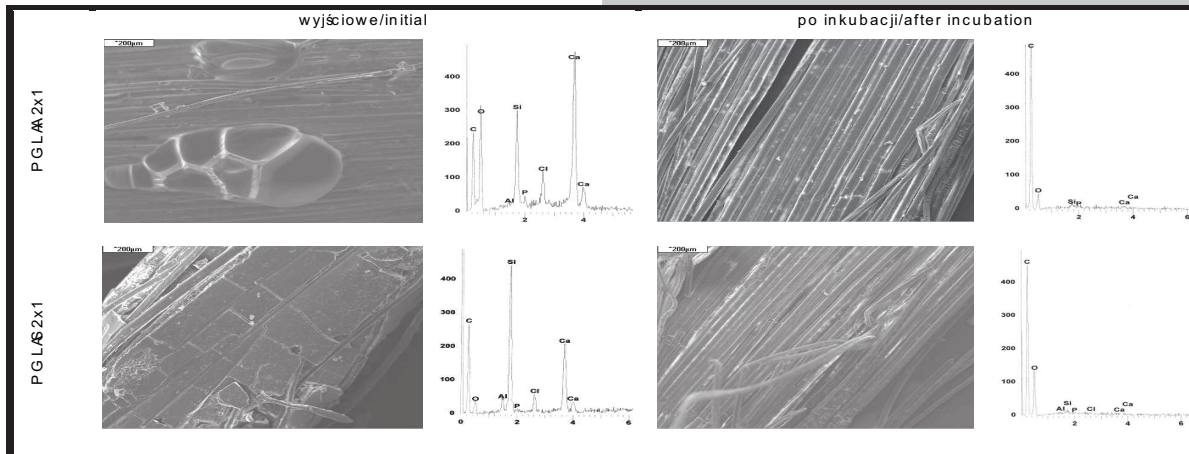
After pouring the solvent only on these fibres it can be noticed that layers of A2 bioglass protect them better than bioglass S2 layers. In the samples with S2 bioglass after some 10 minutes fibres start to separate and do not form coherent strand. However in both cases even after an hour



RYS. 2. Mikrofotografie SEM a) włókno PGLA A2x1, b) włókno PGLA S2x1 (pow. 500x).
FIG. 2. The SEM microphotographs a) PGLA fibre+A2x1, b) PGLA fibre+S2x1 (mag. 500x).

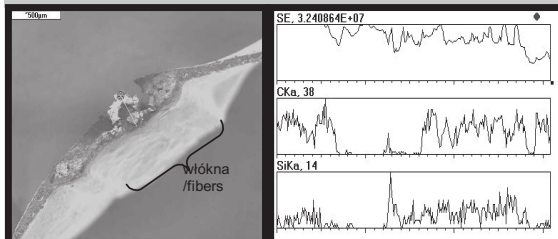


RYS. 3. Przewodnictwo elektryczne wody.
FIG. 3. Electrical conductivity of water.



RYS. 4. Mikrofotografie SEM włókien PGLA modyfikowanych bioszklą A2 i S2 wyjściowych i po tygodniowej inkubacji w wodzie destylowanej (pow.100x) oraz analiza EDS.

FIG. 4. SEM microphotographs and EDS analyses of PGLA fibres modified with bioglass A2 and S2: initial and after 1 week incubation in distilled water (mag.100x).



RYS. 5. Fotografia SEM kompozytu PGLA-włókno PGLA S2x1 (pow.50x) oraz analiza EDS wzdłuż linii przekroju.

FIG. 5. The SEM photograph of PGLA-PGLA fibre composite S2x1 (mag.50x) together with EDS analysis along the cross-section line.

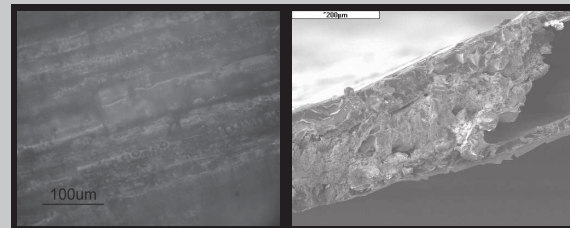
samym rozpuszczalnikiem widoczne jest, iż warstwy z bioszklą A2 chronią je nieco lepiej niż z bioszklą S2. W próbkach z bioszklą S2 po ok. 10 minutach włókna zaczynają się rozdzielać i przestają tworzyć spójną wiązkę. Jednak w obu przypadkach jeszcze po godzinie włókna nie ulegają rozpuszczeniu i są nadal widoczne. Nie zaobserwowano natomiast różnicy między zachowaniem się włókien pokrywanych bioszklą jedno- i dwukrotnie.

Wnioski

1. Powierzchniowa modyfikacja włókien PGLA bioszklą pozwala na ich skuteczne zabezpieczenie przed rozpuszczalnikiem.
2. Warstwy z bioszklą o dużej zawartości krzemionki S2 są spękane i w nieco mniejszym stopniu chronią włókno niż warstwy A2.
3. Zastosowanie pośrednich warstw z bioszklą stwarza możliwość uzyskiwania resorbowlanych kompozytów włókniastych (PGLA-PGLA).

Podziękowania

Praca finansowana przez Ministra Nauki i Informatyzacji w ramach projektu PBZ-KBN-100/T08/2003.



RYS. 6. Fotografie kompozytów PGLA-włókno PGLA a)S2, b)A2 (mikroskop optyczny, SEM).

FIG. 6. Photographs of PGLA-fibre PGLA composites: a)S2, b)A2 (optical microscope, SEM).

the fibres are not dissolved and are still visible. There was no difference in behaviour of fibres coated with one and two layers.

Conclusions

1. Surface modification of PGLA fibres with use of bioglass enables for their efficient protection against solvent.
2. Layers of high-silica bioglass S2 are cracked and protect fibre to a lesser extent than layers of A2 bioglass.
3. Application of intermediate bioglass layers creates the opportunity to obtain resorbable fibre composites (PGLA-PGLA).

Acknowledgements

This work was supported by the Minister of Science and Information Society Technologies Project PBZ-KBN-100/T08/2003

Piśmiennictwo

- [1] B.L. Seal, T.C. Otero, A. Panitch: Polymeric biomaterials for tissue and organ regeneration. *Materials Science and Engineering* 34 (2001), 147-230.
- [2] J. Chłopek, G. Kmita: Non-metallic composite materials for bone surgery, *Engineering Transaction*, vol. 2, 3 (2003), 307 - 323.
- [3] U.K. Debnath, J.A. Fairclough, R.L. Williams: Long-term local effects of carbon fibre in the knee. *The Knee* vol. 11 (2004), 259-264.
- [4] R. Sindut, M. Łączka, K. Cholewa-Kowalska, J. Najman: Bio-active glass coating, *Materials Science-Poland*, Vol. 23, No. 1 (2005).