

## WPŁYW DODATKÓW MODYFIKUJĄCYCH NA WŁAŚCIWOŚCI POLI(LAKTYDO-KO-GLIKOLIDU) W WARUNKACH IN VITRO

PATRYCJA ROSÓL\*, JAN CHŁOPEK\*, KINGA PIELICHOWSKA\*\*, JAN PIELICHOWSKI\*\*, DANUTA MULICA\*

\*AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA,  
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI,  
KATEDRA BIOMATERIAŁÓW,  
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW, POLSKA

\*\*POLITECHNIKA KRAKOWSKA,  
WYDZIAŁ INŻYNIERII I TECHNOLOGII CHEMICZNEJ,  
SAMODZIELNA KATEDRA CHEMII I TECHNOLOGII TWORZYW  
SZTUCZNYCH, UL. WARSZAWSKA 24, 31 - 155 KRAKÓW

### Streszczenie

W przedstawionej pracy badano wpływ dodatków modyfikujących na właściwości termiczne oraz mechaniczne kopolimeru laktydu z glikolidem w warunkach *in vitro*. Jako fazy modyfikujące zastosowano włókna węglowe krótkie, nanocząstki hydroksyapatytu pochodzenia naturalnego (z kości zwierzęcych) oraz bioszko. Badania mechaniczne przeprowadzono dla materiałów wyjściowych oraz po 4 i 8 tygodniach inkubacji. Dodatkowo dla oceny postępu degradacji badanych materiałów w warunkach *in vitro* przeprowadzono obserwacje ich powierzchni za pomocą mikroskopu skaningowego.

Jak zaobserwowano, dodatek włókien węglowych najbardziej ze wszystkich modyfikujących faz powiększył wytrzymałość PGLA w stosunku do wytrzymałości wyjściowej. Jednocześnie obserwowano wcześniejszą degradację kompozytu z włóknem węglowym w porównaniu do czystego polimeru i duże osłabienie właściwości mechanicznych w warunkach *in vitro*. Zastosowanie jako fazy modyfikującej bioszko i hydroksyapatytu również poprawiło właściwości mechaniczne czystego PGLA. Ponadto właściwości mechaniczne kompozytu PGLA/Bioszko były najbardziej stabilne w warunkach *in vitro* w porównaniu do innych materiałów, a obecność bioaktywnych cząstek wywierała korzystny wpływ na zachowanie biologiczne kompozytu PGLA/HA, co potwierdziły obserwacje SEM próbek inkubowanych w sztucznym środowisku biologicznym.

**Słowa kluczowe:** polimery resorbowalne, kompozyty, warunki *in vitro*, implanty, badania DSC  
[Inżynieria Biomateriałów, 47-53,(2005),88-92]

### Wstęp

Złożona budowa ludzkiego ciała, niejednorodność właściwości mechanicznych tkanek, a także obronne reakcje organizmu na wszczepione materiały powodują konieczność ciągłego udoskonalania implantów. Najkorzystniejsze wydaje się podpatrywanie natury i wytwarzanie materiałów naśladujących zarówno budowę chemiczną jak i strukturę naturalnych tkanek. Grupą materiałów, która wykazuje duże podobieństwo do tkanki kostnej są kompozyty polimerowe modyfikowane fazą ceramiczną [1-3]. W zależności od rodzaju, ilości i sposobu rozmieszczenia tych faz w osnowie, można otrzymać materiały o różnorodnych właściwościach

## THE EFFECT OF MODIFYING PHASES ON PROPERTIES OF POLI(LACTIDO-CO-GLYCOLIDE) AT IN VITRO CONDITIONS

PATRYCJA ROSÓL\*, JAN CHŁOPEK\*, KINGA PIELICHOWSKA\*\*, JAN PIELICHOWSKI\*\*, DANUTA MULICA\*

\*AGH-UST, UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY,  
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS,  
DEPARTMENT OF BIOMATERIALS,  
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW, POLAND

\*\*CRACOW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY,  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY AND POLYMER TECHNOLOGY,  
WARSZAWSKA ST. 24, 31-155 KRAKÓW, POLAND

### Abstract

In this work the effects of modifying phases on thermal and mechanical properties of lactide and glycolide co-polymer have been examined under 'in vitro' conditions. Short carbon fibres, hydroxyapatite nano-particles of natural origin (animal bones) and bioglass, have been used as modifying phases. Mechanical properties' tests were carried out on initial materials after 4 and 8 weeks of incubation. Additionally, in order to evaluate the progress of degradation of examined materials under 'in vitro' conditions, observations of their surfaces using the SEM were performed.

It has been noted that the addition of carbon fibres is the most efficient from all modifying phases in terms of PGLA strength increase, as compared to initial strength. At the same time, faster degradation of carbon fibre composite has been observed compared to pure polymer, and significant decrease of mechanical properties under 'in vitro' conditions. The use of bioglass and hydroxyapatite as modifying phases improved mechanical properties of pure PGLA. Mechanical properties of PGLA/bioglass composite were the most stable under 'in vitro' conditions, as compared to other materials. The presence of bioactive particles showed beneficial effect on biological behaviour of PGLA/HA composite, what was confirmed by SEM observations of samples incubated in artificial biological environment.

**Key words:** resorbable polymers, composites, *in vitro* conditions, implants, DSC studies  
[Engineering of Biomaterials, 47-53,(2005),88-92]

### Introduction

The complexity of human body, ununiform mechanical properties of various tissues, as well as defensive reactions of the body to implanted materials, cause the necessity of continuous work on implants improvement. Copying the nature and fabrication of materials simulating both chemical composition and the structure of natural tissues seems to be the most beneficial approach. Polymer composites modified with ceramic phases are the group of materials which show substantial similarity to bone tissue [1-3]. Depending on type, quantity and spatial distribution of these phases in the matrix, materials with different mechanical and biological properties can be obtained. Composites made

mechanicznych i biologicznych. Szczególnie interesujące wydają się kompozyty z polimerów bioresorbowalnych [4-6]. Ich zaletą jest możliwość uniknięcia powtórnej operacji w celu usunięcia implantu. Ponadto zastosowanie takich kompozytów prowadzi do powstania implantów wielofunkcyjnych, w których po spełnieniu funkcji biomechanicznej, po procesie resorpcji, faza wzmacniająca może pełnić rolę rusztowania dla wzrostu tkanki kostnej.

W przedstawionej pracy badano wpływ dodatków modyfikujących na właściwości termiczne oraz mechaniczne kopolimeru laktydu z glikolidem w warunkach *in vitro*. Jako fazy modyfikujące zastosowano włókna węglowe krótkie, nanocząstki hydroksyapatytu pochodzenia naturalnego (z kości zwierzęcych) oraz bioszkoło. Badania mechaniczne przeprowadzono dla materiałów wyjściowych oraz po 4 i 8 tygodniach inkubacji. Dodatkowo dla oceny postępu degradacji PLGA w warunkach *in vitro* i wpływu na jej wielkość faz modyfikujących przeprowadzono obserwacje powierzchni próbek za pomocą mikroskopu skaningowego.

## Materiały i metody

Badania przeprowadzono na kształtkach w formie wiosełek otrzymanych metodą wtrysku w temperaturze 175°C wykonanych z poli(laktydo-ko-glikolidu) (PGLA), PLA:PGA - 84:16, Mn=92000, wytworzonego w Centrum Chemii Polimerów PAN w Zabrze [7]. Do modyfikacji PGLA użyto:

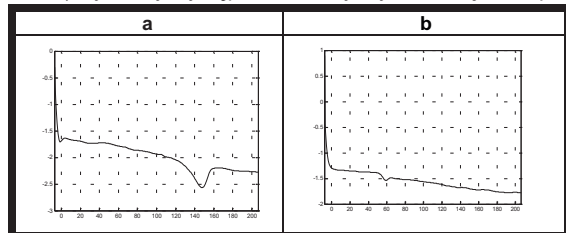
a) włókien węglowych krótkich FT 300 Torayca,  $d=1.76 \text{ g/cm}^3$ ,  $\sigma_r=3530 \text{ MPa}$ ,  $E=230 \text{ GPa}$ ; 2. nanocząstek hydroksyapatytu  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (HA) pochodzenia naturalnego (z kości wieprzowej) w ilości 10% mas.,  $d=3.16 \text{ g/cm}^3$ ,  $S_w=71.4 \text{ m}^2/\text{g}$ , otrzymanego w Katedrze Ceramiki Specjalnej AGH w Krakowie [8]; 3. bioszkoła o symbolu S2 o składzie chemicznym: 80%mol.  $\text{SiO}_2$ , 16%mol  $\text{CaO}$ ., 4%mol  $\text{P}_2\text{O}_5$  otrzymanego metodą zol-żel w Katedrze Technologii Szkła i Powłok Amorficznych AGH w Krakowie;  $d=2,4037 \text{ g/cm}^3$ ,  $S_w=297,9663 \text{ m}^2/\text{g}$  [9].

Do symulacji środowiska biologicznego użyto płynu Ringera produkcji Baxter Terpol Sp. z o.o. o następującym składzie [g/dm<sup>3</sup>]: NaCl-8.60; KCl-0.30;  $\text{CaCl}_2$ -0.48.

Badanie DSC przeprowadzono za pomocą aparatu Netzsch DSC 200. Pomiar w zakresie temperatur 0-200°C były prowadzone przy szybkości ogrzewania 10K/min. Odbływały się one w atmosferze argonu. Pomiar właściwości mechanicznych przeprowadzono za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Zwick 1435. Zmiany zachodzące na powierzchni próbek inkubowanych w symulowanym środowisku biologicznym po okresie 4 i 8 tygodni obserwowano przy pomocy mikroskopu skaningowego Jeol JSM-5400 z mikroanalizatorem rentgenowskim LINK ISIS Seria 300.

## Omówienie wyników

Wyniki badań DSC dla wyjściowego poli(laktydo-ko-glikolidu) wykazały występowanie fazy krystalicznej o tempe-



RYS. 1. Analizy DSC dla: kompozytu PGLA:

a - próbka wyjściowa, b - po wtrysku.

FIG. 1. The DSC analyses for PGLA composite:

a - initial sample, b - after injection.

of biosorbable polymers seem to be particularly interesting [4-6]. The opportunity to avoid repeated surgery in order to remove the implant is their major advantage. Additionally, the application of such composites leads to formation of multifunctional implants, in which after fulfilling the mechanical function and after the process of resorption, the reinforcing phase may play a role of scaffolding helping the growth of bone tissue.

In the present study the effects of modifying agents on thermal and mechanical properties of lactide-glycol co-polymer under *in vitro* conditions have been examined. Short carbon fibres, nano-particles of natural origine (animal bone) hydroxyapatite, as well as bioglass. Mechanical properties were examined on initial materials and after 4 and 8 weeks of incubation. Additionally, the SEM observations of sample surfaces were performed in order to evaluate the PLGA degradation progress under *in vitro* conditions and the effects of modifying phases on its extent.

## Materials and methods

The experiments were carried out on paddle-shaped samples obtained by injection at the temperature of 175°C from poly(lactide-co-glycolide), shortly PGLA. The PLA/PGA ratio was 84:16, and the Mn=92000. Materials were prepared at the Centre for Polymer Chemistry in Zabrze, Poland [7]. The PGLA was modified with use of:

a) short carbon fibres FT 300 Torayca,  $d=1.76 \text{ g/cm}^3$ ,  $\sigma_r=3530 \text{ MPa}$ ,  $E=230 \text{ GPa}$ ;

b) hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (shortly HA) nano-particles of natural origin (pig bone), in the amount of 10 mass%,  $d=3.16 \text{ g/cm}^3$ ,  $S_w=71.4 \text{ m}^2/\text{g}$ , prepared by the Chair of Special Ceramics, AGH Krakow, Poland [8];

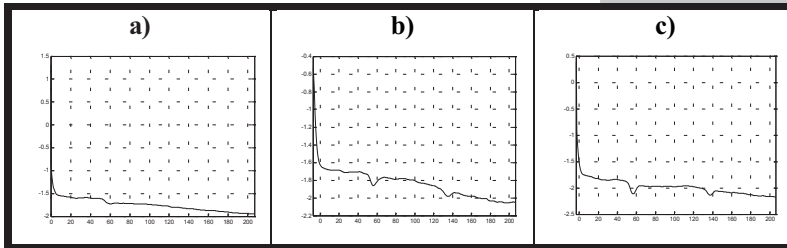
c) bioglass S2 (comp. 80%mol.  $\text{SiO}_2$ , 16%mol  $\text{CaO}$ ., 4%mol  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) made by sol-gel technique at the Chair of Glass Technology and Amorphous Coatings, AGH Krakow, Poland,  $d=2,4037 \text{ g/cm}^3$ ,  $S_w=297,9663 \text{ m}^2/\text{g}$  [9].

For simulation of biological environment the Ringer fluid was used, made by Baxter Terpol Sp z o.o., of the following composition [g/dm<sup>3</sup>]: NaCl-8.60; KCl-0.30;  $\text{CaCl}_2$ -0.48. The DSC tests were performed in argon atmosphere using Netzsch DSC 200 apparatus within the temperature range 0-200°C and with heating speed 10K/min. Mechanical properties were examined using universal testing machine Zwick 1435. Surface changes of samples incubated in the simulated biological environment after 4 and 8 weeks were observed using Jeol JSM 5400, equipped with X-ray microanalyser LINK ISIS series 300.

## Result and discussion

The results of DSC tests for basic poly(lactido-co-glycol) showed the presence of crystalline phase with melting temperature of 147.8°C and fusion heat of 52.8 J/g. The glass transition was not observed (FIG.1a) within the examined temperature range. However, the DSC results for the sample of the same polymer after injection show the loss of crystalline phase; the peak characteristic for melting crystalline areas within the temperature range 120-150°C is missing. Glass transition was observed at the temperature of 54°C, accompanied by endothermic peak resulting from enthalpy relaxation occurring during storage of amorphous material at the temperature slightly below the vitrification range (FIG.1b).

For PGLA sample with bioglass addition, the glass transition temperature was observed only at the temperature of 55°C (FIG.2a), which confirms its amorphous structure. On the other hand in PGLA samples with carbon fibre (FIG.2b)



Material / Material	$\sigma_z$ [MPa]	E [GPa]
PLGA	22.0±5.3	4.1±0.5
PLGA/HA	31.2±1.3	4.2±0.6
PLGA / Biosztko (PLGA / Bioglass)	37.3±3.5	4.3±0.2
PLGA/CF	70.6±9.2	14.1±0.6

**TABELA 1 Wytrzymałość na zginanie oraz moduły Younga badanych materiałów.**  
**TABLE 1. Bending strengths and Young moduli of the examined materials.**

raturze topnienia 147.8°C, a ciepło topnienia badanej próbki wyniosło 52.8 J/g. W badanym obszarze temperatur nie zaobserwowano przejścia szklistego (RYS.1a). Natomiast wyniki badań DSC dla próbki tego samego polimeru po wtrysku wskazują na zanik fazy krystalicznej - brak jest piku pochodzącego od topnienia obszarów krystalicznych w zakresie temperatur 120-150°C. Zaobserwowano również przejście szkliste w temperaturze 54°C z towarzyszącym mu pikiem endotermicznym, będącym wynikiem relaksacji entalpii zachodzącej w czasie przechowywania materiału amorficznego w temperaturze nieco niższej od temperatury rejonu zeszklenia (RYS. 1b).

Dla próbki PGLA z dodatkiem biosztkła zaobserwowano jedynie przejście szkliste w temperaturze 55°C (RYS.2a), co świadczy o jego amorficznej budowie. Natomiast dla próbek PGLA z dodatkiem włókna węglowego (RYS.2b) i hydroksyapatytu (RYS.2c) zaobserwowano niewielkie piki pochodzące od topnienia obszarów krystalicznych w temperaturach odpowiednio 135°C i 137°C, jednak wyznaczone ciepła topnienia świadczą o małej zawartości fazy krystalicznej w badanych próbkach. Można zatem wnioskować, że włókna węglowe i hydroksyapatyt pełnią w tych układach rolę nukleantów krystalizacji. Dla obu próbek zaobserwowano jednocześnie przejście szkliste w zakresie temperatur zbliżonym próbek czystego PGLA po wtrysku i PGLA z dodatkiem biosztkła z wyraźnie widocznym endotermicznym pikiem będącym wynikiem relaksacji entalpii.

TABELA 1 zawiera wyniki badań wytrzymałości na zginanie oraz wartości modułów Younga dla czystego PLGA i jego kompozytów. Wszystkie fazy modyfikujące spowodowały wzrost wartości wytrzymałości na zginanie. Dodatek włókien węglowych charakteryzujących się doskonałymi właściwościami mechanicznymi zwiększył wartość wytrzymałości aż o 200% w stosunku do wytrzymałości wyjściowej czystego polimeru. W przypadku biosztkła zaobserwowano 70% wzrost, a dodatek hydroksyapatytu spowodował 40% wzrost wartości wytrzymałości na zginanie. W innych pracach także zauważono poprawę właściwości mechanicznych po dodaniu nanocząstek do matrycy polimerowej [10]. W przypadku modułów Younga największy wzrost wartości zaobserwowano również przypadku kompozytu PLGA/CF, natomiast pozostałe dodatki nie spowodowały istotnych zmian.

Czysty PLGA i próbki kompozytowe inkubowano w płynie Ringera o temperaturze 37°C przez okres 4 i 8 tygodni. Po tym okresie czasu badano zmianę ich właściwości mechanicznych oraz przeprowadzono obserwację powierzchni próbek za pomocą mikroskopu skaningowego. Jak wynika

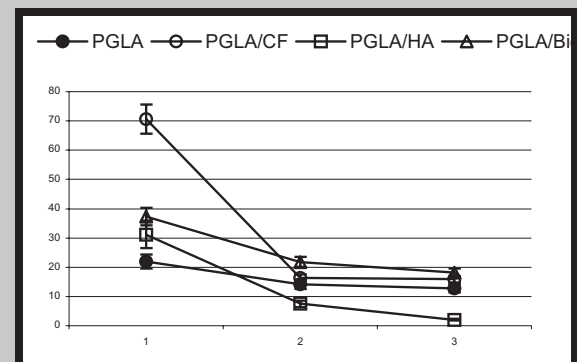
**RYS. 2. Analizy DSC dla kompozytów: a - PGLA/Biosztko, b - PGLA/CF, c - PGLA/HA.**

**FIG. 2. The DSC analyses for composites: a - PGLA/bioglass, b - PGLA/CF, c - PGLA/HA.**

and hydroxyapatite (FIG.2c) additions, small peaks were observed from melting of crystalline areas at the temperatures 135°C i 137°C, respectively. The values of fusion heats determined confirm small amounts of crystalline phases within the examined samples. It may be suggested therefore, that carbon fibres and hydroxyapatite particles perform a function of crystallization nuclei in these systems. For both samples the glass transition was observed similarly within the temperature range close to samples of pure PGLA after injection and PGLA with bioglass addition with visible endothermic peak resulting from entalpy relaxation. TABLE 1 shows the results of bending strength tests and the values of Young moduli for pure PLGA and its composites. The presence of all modifying phases caused the increase of bending strength. The addition of carbon fibres, characterised by excellent mechanical properties, increased the value of bending strength by 200%, compared to initial strength of pure polymer. In the case of bioglass 70% increase was observed, while the addition of hydroxyapatite gave 40% increase of bending strength. Other published works also indicate improvement of mechanical properties after addition of nanoparticles to polymer matrix [10]. In the cases of Young moduli, the largest increase was also observed for PLGA/CF composite, while other additions did not introduce significant changes.

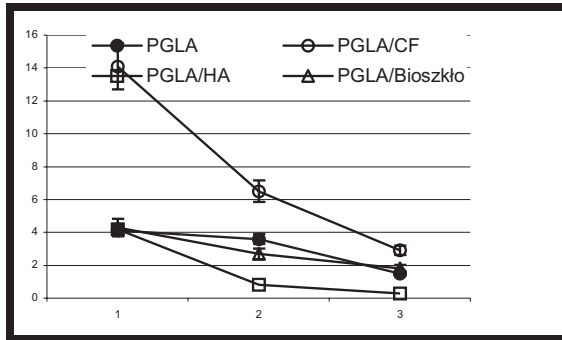
Pure PLGA and composite samples were incubated in Ringer fluid at the temperature of 37°C during 4 and 8 weeks. After these periods changes of their mechanical properties were examined, as well as observations of samples surfaces were performed using the scanning electron microscope. As the results shown in FIG.3 indicate, the decrease of bending strength can be noticed, and the most significant changes occurred in composites PLGA/CF and PLGA/HA.

The effect of the presence of carbon fibres on premature degradation of PGLA/CF composite were also noted in previous works [11]. Additionally, the attenuation of mechani-

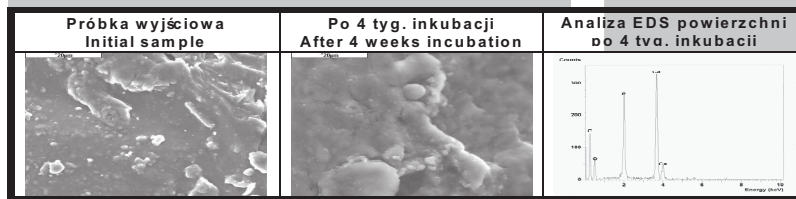


**RYS. 3. Zmiana wartości wytrzymałości na zginanie dla badanych próbek: 1 - wyjściowych, 2 - po 4 tygodniach inkubacji, 3 - po 8 tygodniach inkubacji.**

**FIG. 3. Changes of bending strength values of the examined samples: 1 -initial, 2 - after 4 weeks incubation, 3 -after 8 weeks incubation.**



**RYS. 4. Zmiana wartości modułu Younga dla badanych próbek: 1 - wyjściowych, 2 - po 4 tygodniach inkubacji, 3 - po 8 tygodniach inkubacji.**  
**FIG. 4. Changes of Young moduli for examined samples: 1 -initial, 2 - after 4 weeks incubation, 3 - after 8 weeks incubation.**



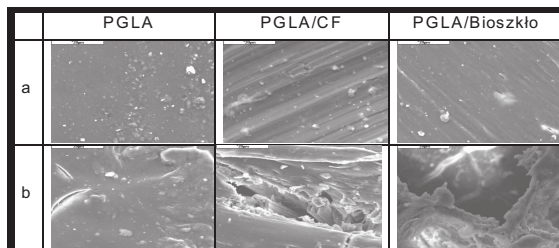
**RYS. 5. Obrazy SEM powierzchni kompozytu PGLA/HA i analiza EDS powierzchni po 4 tygodniach inkubacji.**  
**FIG. 5. SEM surface images of PGLA/HA composite and EDS surface analysis after 4 weeks.**

z RYS.3 dla wszystkich badanych materiałów zaobserwowano spadek wartości wytrzymałości na zginanie przy czym bardzo duże zmiany otrzymano dla kompozytu PLGA/CF oraz PGLA/HA.

Wpływ obecności włókien węglowych na wcześniejszą degradację kompozytu PGLA/CF stwierdzono też we wcześniejszych pracach [11]. Dodatkowo za osłabienie właściwości mechanicznych mogą być odpowiedzialne reakcje zachodzące na granicach międzyfazowych włókna (cząstki) - osnowa polimerowa. Podobne efekty zaobserwowano dla kompozytów z polimerów biostabilnych [12]. Najbardziej stabilne właściwości otrzymano dla czystego polimeru oraz próbek modyfikowanych bioszkiełem.

Podobne wnioski można wysnuć na podstawie obserwacji zmiany modułów Younga (RYS.4). Największe zmiany zaobserwowano również w przypadku kompozytu PLGA/CF i PGLA/HA, a najbardziej stabilne właściwości wykazywały próbki z czystego PGLA i modyfikowane bioszkiełem.

Pomimo redukcji właściwości mechanicznych pod wpływem inkubacji w warunkach in vitro kompozyty PGLA/HA wykazują korzystne zachowanie biologiczne. Potwierdzają to obserwacje powierzchni próbek inkubowanych w sztucznym środowisku biologicznym (RYS.5).



**RYS. 6. Obrazy SEM powierzchni: a - próbki wyjściowe; b - po inkubacji w warunkach in vitro przez 4 tygodnie.**  
**FIG. 6. SEM surface images: a -initial samples; b - after incubation under in vitro conditions during 4 weeks.**

cal properties may appear due to reactions at the fibres (particles) - polymer matrix interfaces. Similar effects were observed in composites made of biostable polymers [12]. The most stable properties were obtained for pure polymer and samples modified with bioglass. Similar conclusions could have been drawn based on observations of Young moduli (Fig.4). The most important changes were observed in the case of PLGA/CF and PGLA/HA composites, whereas the most stable properties were shown by samples of pure PLGA and those modified with bioglass.

Despite the deterioration of mechanical properties after incubation under in vitro conditions, the PGLA/HA composites still showed the advantageous biological behaviour. This was confirmed by observations of surfaces of samples incubated in artificial biological environment (FIG.5). Microscopic observations of PGLA/HA composite after 4 weeks incubation revealed surfaces with hydroxyapatite particles appearing due to polymer degradation. The areas were also found where HA secretions were observed on composite substrate. It confirmed that this material after

fulfilling its mechanical function and after the matrix resorption process may constitute the substrate for bone tissue growth. In the case of pure PGLA the degradation of the material was observed in form of cracks and roughnesses appearing at the surface (FIG.6).

In PGLA/CF composites fibres were disengaging from implant surface after incubation, while before they were covered by polymeric resin. The effect of uncovering the modifying phase from sample interior after incubation was also observed in the case of bioglass particles.

### Conclusions

The addition of carbon fibres significantly increases the PGLA strength compared to its initial strength. However the degradation of composite containing carbon fibres commences earlier than in the case of pure polymer, and the in vitro conditions lead to significant deterioration of its mechanical properties.

The use of bioglass as modifying phase also improves mechanical properties of pure PGLA. Additionally, mechanical properties of PGLA/bioglass composite are the most stable under in vitro conditions in comparison with other composites examined in this work.

In the case of PGLA/HA composite the presence of bioactive particles affects the process of apatite growth on composite surface under in vitro conditions, which allows to form chemical bond between the implant and the bone tissue. After the matrix material degradation the presence of bioactive particles facilitates also the regeneration of diseased tissue.

### Acknowledgement

*This work has been realized as part of research project: PBZ-KBN-082/T08/2002, financed by the Minister of Science and Information Society Technologies.*

Na powierzchni kompozytu PGLA/HA po 4 tygodniach inkubacji zaobserwowano odsłaniające się na skutek degradacji polimeru powierzchnie z cząstkami hydroksyapatytu. Znalezione też obszary, w których widoczne były wydzielone HA na podłożu kompozytowym, co potwierdza, że materiał ten po spełnieniu funkcji mechanicznych i po procesie resorpcji osnowy może stanowić podłoże dla wzrostu tkanki kostnej.

W przypadku czystego PGLA, po inkubacji zaobserwowano degradację materiału w postaci pęknięć i nierówności widocznych na powierzchni (RYS.6).

Dla kompozytów PGLA/CF po inkubacji widoczne były uwalniające się włókna z powierzchni implantu, które wcześniej zasłaniała żywica polimerowa. Efekt odkrywania modyfikującej fazy z wnętrza próbki po inkubacji zaobserwowano również w przypadku bioszklą.

## Wnioski

Dodatek włókien węglowych znacznie zwiększa wartość wytrzymałości na zginanie i modułu Younga PGLA w stosunku do wytrzymałości wyjściowej. Jednocześnie degradacja kompozytu z włóknem węglowym rozpoczyna się wcześniej niż w przypadku czystego polimeru, a warunki in vitro powodują znaczne osłabienie jego właściwości mechanicznych.

Zastosowanie jako fazy modyfikującej bioszklą również poprawia właściwości mechaniczne czystego PGLA. Ponadto właściwości mechaniczne kompozytu PGLA/Bioszklą są najbardziej stabilne w warunkach in vitro w porównaniu do innych badanych kompozytów.

W przypadku kompozytów PGLA/HA obecność bioaktywnych cząstek wpływa na proces narastania apatytu w warunkach in vitro na powierzchni kompozytu, co umożliwia po implantacji powstanie chemicznego złącza implant - tkanka kostna, a po degradacji osnowy ułatwia proces regeneracji chorej tkanki.

## Podziękowania

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego: PBZ-KBN-082/T08/2002, finansowanego przez Ministra Nauki i Informatyzacji.

## ZASTOSOWANIE KOMPOZYTÓW CERAMIKA - POLIMER O OSNOWIE Z CERAMICZNEGO TWORZYWA POROWATEGO Z FOSFORANÓW WAPNIOWYCH W INŻYNIERII TKANKOWEJ

M.SZAFRAN\*, E.BOBRYK\*, R.RZESZUTEK\*,  
A.CHRÓŚCICKA\*\*, M.LEWANDOWSKA-SZUMIEŁ\*\*

\*POLITECHNIKA WARSZAWSKA, WYDZIAŁ CHEMICZNY

\*\*AKADEMIA MEDYCZNA W WARSZAWIE,  
ZAKŁAD BIOFIZYKI I FIZJOLOGII CZŁOWIEKA

## Streszczenie

W artykule przedstawione zostały wyniki badań nad otrzymaniem materiału kompozytowego ceramiczno - polimerowego o osnowie z ceramicznego tworzywa

## Piśmiennictwo

## References

- [1] Ramakrishna S., Mayer J., Wintermantel E., Kam W.Leong: Bio-medical applications of polymer - composite materials: a review, *Comp. Scien. And Techn.* 61(2001), s.1189-1224
- [2] Mano J.F., Sousa R.A., Boesel L.F., Neves N.M., Reis R.L., Bioinert, biodegradable and injectable polymeric matrix composites for hard tissue replacement: state of the art and recent developments, *Composites Science and Technology* 64 (2004) 789-817.
- [3] Chłopek J., *Kompozyty w medycynie, Kompozyty*, nr 1, (2001), s.50-541.
- [4] Ignjatovic N., Uskokovic D., Synthesis and application of hydroxyapatite/poly(lactide) composite biomaterial, *Applied Surface Science* 238 (2004) 314-319.
- [5] Shikunami Y., Okuno M., Bioresorbable devices made of forged composites of hydroxyapatite (HA) particles and poly L-lactide (PLLA). Practical properties of miniscrews and miniplates, *Biomaterials* 22 (2001) 3197-3211.
- [6] Dauner M., Caramaro M., Missirlis Y., Panagiopoulou E., Resorbable continuous - fibre reinforced polymers for osteosynthesis, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 9, (1998) 173 - 179.
- [7] Dobrzyński P., Kasperczyk J., Bero M., Nowe możliwości syntezy i zastosowania w medycynie biodegradowalnych kopolimerów glikolidu nie zawierających cyny, *Inż. Biomateriałów*, (2002) Rok V, nr 23-25, 27-29.
- [8] Haberko K., Bućko M., Haberko M., Mozgawa W., Pyda A., Zarębski J., Hydroksyapatyt naturalny - preparatyka, właściwości, *Inż. Biomateriałów*, (2003) Rok VI, nr 30-33, 32-38.
- [9] Łączka M., Cholewa - Kowalska K., Niedzielski K., Biomateriały żelowe w ortopedii - badania in vivo, *Inż. Biomateriałów Rok IV*, nr 17 - 19 (2001) 16-18.
- [10] Nazhat S.N., Joseph R., Wang M., Smith R., Tanner K.E., Bonfield W. Dynamic mechanical characterisation of hydroxyapatite reinforced polyethylene: effect of particle size. *J Mater Sci Mater in Med* 11 (2000) 621-8.
- [11] Chłopek J., Morawska A., Umańska L., Paluszkiwicz C., Badanie procesu degradacji kompozytów z polimerów resorbowalnych w warunkach in vitro, *Inżynieria Biomateriałów, Rok VII*, nr 38 - 42 (2004) 132-136.
- [12] Rosół P., Chłopek J., Wpływ warunków in vitro na stan granic międzyfazowych kompozytów włóknistych stosowanych na implanty, *Inżynieria Biomateriałów*, nr 28, Rok VI (2003) 26-30.

## APPLICATION OF POLYMER-CERAMIC COMPOSITES BASED ON A CALCIUM PHOSPHATE POROUS CERAMIC MATERIAL IN TISSUE ENGINEERING

M.SZAFRAN\*, E.BOBRYK\*, R.RZESZUTEK\*,  
A.CHRÓŚCICKA\*\*, M.LEWANDOWSKA-SZUMIEŁ\*\*

\*WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, FACULTY OF CHEMISTRY

\*\*MEDICAL UNIVERSITY OF WARSAW, DEPARTMENT OF HUMAN BIOPHYSICS AND PHYSIOLOGY,

## Abstract

The paper presents the results of studies on obtaining polymer-ceramic composites based on a porous ceramic material. In the composite developed the ceramic phase consists of a porous ceramic sinter