

krzywą magnesowania otrzymaną dla proszku magnetytu dodawanego do włókien. Pozwala to sądzić, że proszek ten nie ulega przemianom chemicznym na etapie wytwarzania włókien polimerowych. Dzięki temu na podstawie wartości nasycenia namagnesowania dla tego materiału można ocenić zawartość proszku magnetytu we włóknach. Rozbieżności zmierzonej zawartości nanododatku we włóknach w porównaniu do ilości wprowadzonej do roztworu przędzalniczego może sugerować jego częściowe usuwanie w procesie formowania włókien. W TABELI 1 zestawiono otrzymane wyniki. Właściwości mechaniczne włókien PAN oraz włókien F1 i F2 zostały przedstawione w TABELI 2. Jak wynika z TABELI większa koncentracja nanododatku magnetytu powoduje obniżenie wytrzymałości mechanicznej włókien natomiast nieznacznie wpływa na moduł Younga i odkształcenie włókien przy zerwaniu.

Wnioski

1. Włókna z większą ilością nanododatku (10% w roztworze przędzalniczym-F2)) wykazywały spadek wytrzymałości mechanicznej.
2. Ilość zastosowanego nanododatku ma niewielki wpływ na moduł Younga i odkształcenie włókien podczas zerwania.
3. Właściwości magnetyczne zastosowanego tlenku żelaza nie uległy zmianie podczas formowania włókien i mogą one stanowić w dalszych badaniach prekursor do otrzymywania włókien węglowych modyfikowanych nanocząsteczkami magnetytu.

Podziękowania

Praca była realizowana w ramach projektu badawczego finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (projekt nr: 3T08D0328)

Piśmiennictwo

- [1] Tartaj P., Gonzales-Correno T., Sereba C.J., *Adv Mater* 2001; 13; 1620-4
 [2] Harisinghani MG., Jhaveri KS., Weissleder r., Schima W. Saini S., Hahn PF., Mueller R., *Clin Radial* 2001; 56; 714-24
 [3] Earls JP., Bluemke DA., *MRI Clin North Am* 1999; 7(2); 255-73

curve of the magnetite powder added. Thus, it may be assume, that the powder does not undergo disintegration in the process of polymer fibres' spinning. On the basis of magnetization saturation for this material the content of magnetite powder in the fibres can be assessed. Differences between the amount of nanomagnetite in fibres in comparison to the amount of magnetite added into the spinning solution suggest on the washing away during in the spinning process. TABLE 1 presents the results obtained.

Mechanical properties of PAN as well as F1 and F2 fibres are presented in TABLE 2. It can be observed that addition of magnetite results in decrease of mechanical properties of the fibres.

Conclusion

1. The fibres with higher concentration of nanoparticles (10%weight in spinning solution-F2), exhibited a decrease of mechanical strength in comparison with pure carbon fibres.
2. The influence of nanoparticles addition on Young's modulus and elongation break values were not observed.
3. Magnetic properties of applied ferrite oxide did not alter during fibres spinning and may be applied in the future as a precursor for production of carbon fibres modified by magnetic nanoparticles.

Acknowledgements

This work was financed by the Polish Ministry of Science and Higher Education, project no: 3T08D03428.

References

- [4] S. Goodwin, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 194 (1999) 132
 [5] Lübke, C. Alexiou, C. Bergemann, *J. Surg. Res.* 95 (2001) 200
 [6] MagForce Nanotechnologies database: www.magforce.de

ŁADUNEK POWIERZCHNIOWY INDUKOWANY NA BIOAKTYWNYCH KOMPOZYTACH

S.SZARSKA, S.NIEMCZYK

INSTYTUT FIZYKI,
 POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
 50-370 WROCŁAW, WYB. WYSPIANSKIEGO 27,
 EMAIL: STANISLAWA.SZARSKA@PWR.WROC.PL

[*Inżynieria Biomateriałów, 58-60,(2006),248-250*]

Wstęp

W ostatnich latach burzliwie rozwija się technologia materiałów kompozytowych, zawierających w swoim składzie bioaktywną osnowę. Wykorzystanie szkielek pozwoliło na wytworzenie implantów aktywnych powierzchniowo, co oznacza, że materiał ten wchodząc w reakcje biochemiczne w środowisku fizjologicznym, tworzy bezpośrednie wiązanie z żywą tkanką kostną. Rozpuszczanie się jonów wapnia z bioszkielek, jak rów-

SURFACE CHARGE INDUCED ON BIOACTIVE COMPOSITE

S.SZARSKA, S.NIEMCZYK

INSTITUTE OF PHYSICS
 WROCLAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
 50-370 WROCLAW, WYB. WYSPIANSKIEGO 27,
 EMAIL: STANISLAWA.SZARSKA@PWR.WROC.PL

[*Engineering of Biomaterials, 58-60,(2006),248-250*]

Introduction

In recent years, a distinct development in technology of composite materials containing the bioactive phase is observed. The application of bioglasses allows us to produce surface active implants. These materials react biochemically in physiological solution, creating bone bonding with the living tissue. Dissolving of calcium ion from bioglasses, as well as silica leaching from the glass surface, play an essential role in forming the bone-like hydroxyapatite layer on the

niez uwalnianie z powierzchni szkła krzemionki, odgrywają najbardziej istotną rolę w formowaniu podobnej do kości warstwy hydroksyapatytu na powierzchni implantu. W literaturze możemy znaleźć wiele informacji określających właściwości ceramicznych materiałów kompozytowych pod względem ich biodegradacji, biogodności czy wytrzymałości mechanicznej [1-3]. Stosunkowo mało jednak istnieje informacji mówiących o ładunku elektrycznym, który powstaje w warstwie powierzchniowej biokompozytu, na skutek oddziaływania z płynem tkankowym oraz pod wpływem deformacji [4].

Ładunek generowany na powierzchniach cząstek kompozytowych, rozproszonych w ośrodku elektrolitycznym, jakim niewątpliwie jest płyn fizjologiczny, powoduje przyciąganie z roztworów wodnych jonów o przeciwnym znaku. Powstaje w ten sposób charakterystyczna podwójna warstwa elektryczna, a konsekwencją jej jest występowanie potencjału elektrokinetycznego. Powstawanie i rodzaj ładunku elektrycznego w implantach odgrywa znaczącą rolę w procesie wzrastania i przebudowy tkanki kostnej [2].

Wzbudzona emisja elektronów jest jedną z metod badań zjawisk powierzchniowych, w której proces uwalniania elektronów na zewnątrz ciała jest wynikiem różnych oddziaływań powodujących stan wzbudzenia jego powierzchni. Jest to metoda bardzo czuła na różne defekty strukturalne [4].

Część doświadczalna i dyskusja wyników

Przedmiotem badań był kompozyt, którego osnowę stanowi bioszko otrzymane metodą zol-żel z układu $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ wytworzone w instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej o składzie zaproponowanym przez grupę Hencha $\text{SiO}_2\text{:CaO:P}_2\text{O}_5=58:33:9$ [% mol] [3,5]. Warstwy żelu zostały nałożone na szkło k9, a następnie domieszkowane cubitronem (submikrokryształiczny, syntetyczny korund), bądź KKW (bule alumina) lub tlenkiem srebra, albo włóknami węglowymi. Wysuszone kompozyty poddane zostały obróbce termicznej do 600 C i przetrzymane w tej temperaturze przez 1 godzinę.

W celu zbadania wartości potencjału ξ , bioaktywne materiały kompozytowe zostały rozdrobnione i zanurzone w rozcieńczonym płynie fizjologicznym, który jest doskonałym elektrolitem. Pomiary wykonano za pomocą urządzenia znajdującego się w Laboratorium Biofizyki Politechniki Wrocławskiej. Pomiary potencjału ξ , (TAB.1) wskazują na powstanie niewielkiego dodatniego ładunku na wszystkich rodzajach przebadanych kompozytów.

Przyczyną wytwarzania ładunków na powierzchni ziaren ceramicznych mogą być podstawienia izomorficzne w ich sieciach, co prowadzi do obecności jonów wymiennych. W zawiesinie wodnej jony wymienne (H_3O^+ , K^+ , Ca^{2+}) częściowo oddalają się od powierzchni ziaren, która przybiera wtedy ładunek ujemny. Ładunek zjawiający się na powierzchniach ziaren ceramicznych, rozproszonych w ośrodkach ciekłych, powoduje przyciąganie z roztworów wodnych jonów o przeciwnym znaku, które obniżają działanie pola elektrycznego w miarę oddalania od tych powierzchni. Powstaje charakterystyczna podwójna warstwa elektryczna, a konsekwencją jej jest występowanie potencjału elektrokinetycznego [6].

Pomiary optycznej stymulowanej emisji elektronów (OSEE) wykonano w próżni rzędu 10^{-4} Pa w temperaturze pokojowej. Elektrony były emitowane z powierzchni szkła pod wpływem światła ultrafioletowego (stymulacja) emitowanego przez lampę deuterową przy użyciu filtrów interferencyjnych z zakresu 225-325nm. elektrony były skupiane za pomocą soczewki elektrostatycznej i rejestrowane przez powielacz elektronowy.

Oddziaływanie chemiczne między roztworem fizjologicznym i bioszkiem prowadzi do lokalnej deformacji i powstawania mikropęknięć w rezultacie, czego następuje emisja ładunku.

implant surface. In the relevant literature we could find much information connected to the properties of ceramic composites materials such as biodegradation, biocompatibility and mechanical resistivity [1-3]. Relatively little information exists concerning the electric charge which is created on the biocomposite surface layer either by physiological solution or by mechanical deformation [4].

The charge generated on the surface of the composite particles dispersed in the electrolytic solution, causes the ions of the opposite sign to be attracted from the water solution. This process results in the formation of an electric double layer in the glass-solution system, thus the electrokinetic (ζ) potential is created. The layer formation and the type of the electrical charge in implants plays significant role in the generation and remodeling of a bone tissue [2].

One of the most sensitive methods of examining the surface properties is excited electron emission method. Low energy electrons are emitted from the surface layer due to different interactions causing surface excitation. The method is very sensitive to different surface defects [4].

Experimental results and discussion

The objects of investigations were composites, whose active phase was a bioglass obtained by sol-gel method for the $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ system, prepared in the Institute of Physics at Wrocław University of Technology. The following oxide composition, proposed by Hench group, was applied: $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2 = 58:33:9$ [% mol] [3, 5]. The gel layer was coated on k9 glass substrate and then doped by cubitron (submicrocrystalline, synthetic corundum), or KKW (bubble alumina) or silver oxide or carbon fiber. The composites were dried at ambient conditions and then heated up to 600 °C and were kept at this temperature for 1 h.

For investigation of ζ potential, the bioactive composite materials were powdered and soaked in dilute of physiological solution, which is the perfect electrolyte. Measurements were performed using the experimental setup made in the Biophysics Laboratory of Physics Institute at Wrocław University of Technology. The results of ζ potential measurement (TAB.1) point at the rising of small positive charge on the whole type of obtained composites.

The reason for creation of charges on the surface of ceramic grain could be the isomorphic substitution in their structure, which leads to the presence of exchange ions. In the water suspension the exchange ions (H_3O^+ , K^+ , Ca^{2+}) partly run away from the grain surface, which results in the creation of a negative charge on it. The charge which appears on the ceramic grain surfaces, causes the attraction of the ions of opposite sign from the water solution. This causes the lowering of the electric field with the distance from these surfaces. Characteristic double layer is formed and in consequence the electrokinetic potential appears [6].

The optical stimulated electron emission (OSEE) measurements were performed at pressure of 10^{-4} Pa in the room temperature. The electrons were emitted from the glass surface as a result of the ultraviolet light stimulation, by deuterium lamp, using the interference filters of the 225-325 nm range. The electrons were focused with an electrostatic lens and registered with the electron multiplier.

The chemical reaction between physiological solution (SBF) and bioglass leads to the local deformations and the formation of the microcracks which, in turn, causes the emission of charge. The area under the OSEE curve, representing the change of electron emission intensity versus time, is proportional to the surface charge collected on the sample. At the same time this value is proportional to the number of the stresses on the glass surface. In FIG.1a the decay curve of excited electron emission from bioglass doped by carbon fiber

Pole pod krzywą obrazującą zmiany natężenia emisji elektronów w czasie jest proporcjonalne do ładunku powierzchniowego zgromadzonego na próbce. Jednocześnie wielkość ta jest proporcjonalna do ilości naprężeń na powierzchni szkła. Na RYS. 1a przedstawiono krzywą zaniku wzbudzonej emisji elektronów z bioszklą zbrojoną włóknem węglowym. Przedstawiony na RYS.1, dla modyfikowanego bioszklą przebieg emisji elektronów ma charakter zanikający i stanowi sumę zaników natężenia emisji elektronów z różnych poziomów pułapkowych.

Analiza zależności ładunku od energii fotonów wskazuje, na maksymalną wartość ładunku przy energii fotonów światła stymulującego wynoszącej 4,5eV. Wartość ta jest zbliżona do energii wiązania Ca-O, równej 4,45 eV.

Analizując rozkład krzywych eksperymentalnych bioaktywnego szkła oraz kompozytów bioaktywnych zbrojonych KKW, Cubitronem oraz tlenkiem srebra (rys.1b) na pojedyncze krzywe zaniku można wnioskować, że w tych próbkach pobudzonych falą elektromagnetyczną o długości 225 nm zostały uwolnione elektrony z dwóch

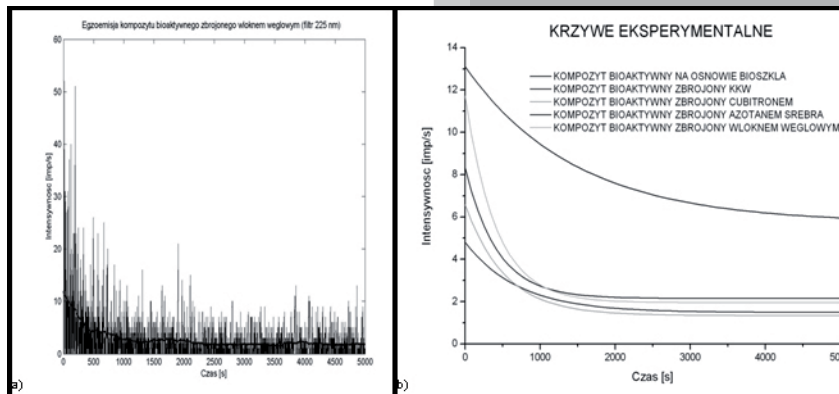
poziomów pułapkowych. Natomiast rozkład krzywej eksperymentalnej bioaktywnego kompozytu zbrojonego włóknem węglowym (RYS.1a) świadczy, iż w próbce tej, elektrony zostały uwolnione z trzech poziomów pułapkowych.

Z przeprowadzonych badań egzoemisji wynika, że wartość natężenia początkowego emisji I_0 zależy od rodzaju badanego materiału kompozytowego. $I_{01} = 2,0011$ (bioszklę); $I_{01} = 0,4392$ (KKW); $I_{01} = 0,3953$ (cubitron); $I_{01} = 0,7778$ (tlenek srebra); $I_{01} = 0,6535$ (włókno węglowe).

Zarówno w bioszklach jak i biokompozytach powstają na powierzchni nierównowagowe warstwy zawierające bądź żel krzemionkowy bądź obszar zawierający HA. Występują, więc w nich zarówno procesy dyfuzyjne jak i relaksacyjne. W próbkach szkła poddanego wymianie jonowej występuje polaryzacja ładunku przestrzennego na granicy faz o różnej zdolności przewodzenia prądu.

Próbki kompozytowe/Composite sample	Wartość potencjału ξ Value of ξ potential [mV]	
	Ścianka przednia	Ścianka tylna
Composite doped by KKW	3,32	3,40
Composite doped by Cubitron	2,55	2,61
Composite doped by silver oxide Ag_2O	4,21	4,31

TABELA 1.
TABLE 1.



RYS.1. Krzywe zaniku exoemisji elektronów a) Sygnał emisyjny bioaktywnego kompozytu zbrojonego włóknem węglowym b) Krzywe zaniku wzbudzonej emisji elektronów bioaktywnych kompozytów.

FIG.1. Emission signal from bioactive composite doped by carbon fiber b) Decay curve of exoelectron emission from bioactive composite.

is presented.

For the modified bioglass, the electron emission has a decaying character and the curve is the sum of the decay of electron emission intensity from different trap levels.

The charge emission on photon energy dependence show the maximum at the maximum of the photon energy of 4,5 eV. This value is close to band energy Ca-O, equal 4,45 eV.

The decomposition of the decay experimental curves of bioactive glass and composites doped by KKW, cubitron and silver oxide (FIG.1b) leads to the conclusion that in these samples, excited by 225 nm electromagnetic wave, the electrons are emitted from two trap levels.

However, the decay experimental curve for bioactive composite doped by carbon fiber (FIG.1a) indicates that in this sample, the electrons were emitted from three trap levels. From experiments described above one can conclude that the value of initial intensity I_0 depends on the type of composite material: $I_{01}=2,0011$ (bioglass); $I_{01}=0,4392$ (KKW); $I_{01}=0,3953$ (cubitron); $I_{01}=0,7778$ (silver oxide); $I_{01}=0,6535$ (carbon fiber).

Both in the bioglasses and in the biocomposites the disequilibrium layers are formed, which contain either the silica gel or hydroxyapatite (in some areas). In these layers the diffusion as well as the relaxation processes take place. In the glass samples treated by the ion-exchange process, because of different current conductivity of phase borders, the polarization of space charge on the border occurs.

Piśmiennictwo

References

- [1] Hench, L.L., Jones, J.J., (2005) Biomaterials, artificial organs and tissue engineering, CRC, Woodhead Publishing limited, Cambridge
- [2] Święcki Z., Rosiek G., Wala D., Biokompozyty, Prace Naukowe Instytutu Budownictwa Politechniki Wrocławskiej, 75, 187-196, 1999
- [3] Pereira, M.M., Clark, A.E., Hench, L.L., (1994), J.Biomed.Mater. Res., 28, 693-698
- [4] Szarska S., Kawaguchi Y., Acta of Bioengineering and Biomechanics, 6,1,213-217, 2004
- [5] Łączka M., Jaegarmann Z., Cholewa K., Ciołek L., Szkło i ceramika, 47, 14-19, 1996
- [6] Zbomirska-Wnukiewicz B., Nieorganiczne nośniki o modyfikowanej powierzchni do immobilizacji drobnoustrojów, Dyser.doktorska, Politechnika Wroclawska, 2003