

## Uwagi końcowe

Z analizy zmian strukturalnych i umocnienia warstwy wierzchniej po różnych rodzajach cięcia wynika, że cięcie gilotyną powoduje występowanie silnego zgniotu zarówno w fazie sprężysto-plastycznego płynięcia jak i w fazie pęknięcia zalegającego na głębokości 18 mm. Na głębokości 1,7 mm wzrost mikrotwardości wyniósł 19%. Cięcie strumieniem wody z dodatkiem proszku ściernego powoduje bardzo małe zmiany strukturalne w obszarze cięcia, małe umocnienie warstwy wierzchniej ze wzrostem mikrotwardości o 0,2-0,3% i głębokością umocnienia około 4 mm. Umocnienie warstwy wierzchniej implantów powoduje istotne zmiany energii wewnętrznej materiału i tworzenie się różnicy potencjałów między różnymi strefami, co może powodować w obecności płynów ustrojowych wystąpienie mikroprądów, zarodkujących miejscowe stany zapalne. Wskazane jest stosowanie wycinania implantów metodą cięcia strumieniem wody wywołującej w warstwie wierzchniej niewielkie zmiany strukturalne i umocnienie materiału. Zmiany te zalegające na głębokość do 4 mm mogą być łatwo usunięte przez polerowanie elektrolityczne przed procesem pasywowania. Chropowatość przecinanych powierzchni jest niezadowalająca zarówno metodą cięcia gilotyną i wodą. Dalsze próby będą zmierzać do zoptymalizowania parametrów cięcia wodą, stosując mniejsze średnice dysz oraz proszek o mniejszej wielkości ziarna.

## Podziękowania

Praca finansowana przez KBN, grant No 23/PBZ-KBN-082/T08/2002

case of cutting with the guillotine shear and water jet. The further tests will head towards to optimization of the cutting parameters for the water jet. Both the smaller nozzle diameters and smaller size of the abrasive dust grains will be tested.

## Acknowledgements

Financial support by KBN, grant No 23/PBZ-KBN-082/T08/2002

## Piśmiennictwo

## References

- [1] Wójcik B., Jasiński J., Stodolnik B., Jeziorski L., Lubas M., Gaździk T.Sz.: System stabilizacji przeszczepu kostnego allogenicznego w protezoplastyce rekonstrukcyjnej i rewizyjnej panewek endoprotez stawu biodrowego, Inżynieria Biomateriałów, nr 28, 2003 r.
- [2] Gaździk T.Sz., Wójcik B., Niedzwidzki Ł., Dec J., Wymiana aseptycznie obłuzowanych panewek cementowych stawu biodrowego, Chir. Narz. Ruchu i Ortop. Pol., 2002 r. 67 (2).

# KOMPOZYTY CERAMICZNO-POLIMERO- WE NA BAZIE POROWA- TEGO HYDROKSYAPATYTU I MAKROMONOMERÓW LAKTYDOWO- WĘGLANOWYCH

Mikołaj Szafran, Ewa Bobryk, Marcin Bereza, Paweł Parzuchowski

POLITECHNIKA WARSZAWSKA, WYDZIAŁ CHEMICZNY,  
UL. NOAKOWSKIEGO 3, 00-664 WARSZAWA

## Streszczenie

W artykule przedstawiono wstępne wyniki badań nad otrzymaniem biozgodnego, porowatego materiału syntetycznego, o określonej orientacji porów w przestrzeni, umożliwiającej komórkom kostnym "zagnieżdżenie się" oraz tworzenie kości. Opracowano

# CERAMIC-POLYMER COMPOSITES BASED ON POROUS HYDROXYAPATITE AND LACTIDE-CARBONATE MACROMONOMERS

Mikołaj Szafran, Ewa Bobryk, Marcin Bereza, Paweł Parzuchowski

WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, FACULTY OF CHEMISTRY,  
UL. NOAKOWSKIEGO 3, 00-664 WARSAW, POLAND

## Summary

The introductory results of studies on the obtaining of a biocompatible, porous synthetic material of defined orientation of pores in space, permitting the bone cells to infest and form bones, are presented. A ce-

kompozyt ceramiczno-polimerowy, w którym fazę ceramiczną stanowi porowaty spiek z hydroksyapatytu a fazę polimerową (biodegradowalną) wypełniającą w różnym stopniu pory makromonomer laktydowo-węglanowy. Taki skład kompozytu pozwolił pogodzić dużą porowatość materiału z wymaganą wytrzymałością mechaniczną oraz spełnić warunek biogodności.

**Słowa kluczowe:** bioceramika, kompozyty ceramiczno-polimerowe, ceramika hydroksyapatytowa, polimery laktydowo-węglanowe,  
[Inżynieria Biomateriałów, 38-43, (2004), 150-154]

## Wprowadzenie

Uzyskanie odpowiedniego biomateriału, który pełniłby rolę implantu kostnego, a jednocześnie spełniałby wymogi medyczne oraz zapewniał sukces kliniczny, jest tematem wielu prac badawczych [1]. Materiałem najbardziej zbliżonym pod względem chemicznym do części nieorganicznej tkanki kostnej jest hydroksyapatyt, który otrzymywany drogą syntezy chemicznej, stanowi surowiec wyjściowy w procesie otrzymywania ceramiki porowatej. Odpowiednio zaprojektowane ceramiczne tworzywa porowate są jednocześnie materiałem morfologicznie zbliżonym do struktury gąbczastej kości, a dzięki optymalnie dobranej porowatości i wielkości porów umożliwiają wrastanie tkanki kostnej oraz trwalsze jej połączenie z kością. Ceramika porowata, w szczególności z hydroksyapatytu, charakteryzuje się jednak niską odpornością na kruche pękanie, co w przypadku materiałów przeznaczonych do pełnienia funkcji mechanicznych staje się istotnym problemem. Wytwarzanie materiałów ceramicznych w postaci kompozytów, czyli kombinacji dwu i więcej dobranych faz, pozwala poprawić te niekorzystne właściwości [2, 3, 4]. Wprowadzenie w pory ceramicznego tworzywa porowatego odpowiednio dobranego polimeru organicznego prowadzi do uzyskania nowych charakterystyk wytrzymałościowych kompozytu. Zastosowanie biodegradowalnego polimeru umożliwia natomiast stopniowe wrastanie tkanki kostnej w pory kompozytu poprzez jednoczesną degradację polimeru, co prowadzić może do jego całkowitego zastąpienia przez żywą tkankę.

Powyżej wymienione założenia zrealizowano przez wytworzenie ceramiki z hydroksyapatytu o założonej porowatości i wielkości porów metodą osadzania ceramicznej masy lejnej na podłożu polimerowym (polimeric sponge method) i spiekaniu w optymalnych warunkach, a następnie polimeryzacji in situ w porach takiego tworzywa makromonomerów laktydowo-węglanowych [5, 6].

## Materiały i metody badań

Do badań nad otrzymaniem ceramiki porowatej zastosowano dwa rodzaje proszków: hydroksyapatyt  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  prod. Aldrich o powierzchni właściwej  $62,95 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET) i fosforan trójwapniowy  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$  prod. Aldrich o powierzchni właściwej  $63,75 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET). Proszki te zestawiono w stosunku wagowym 1:3. Jako podłoże polimerowe wybrano gąbki poliuretanowe prod. Eurofoam Polska Sp. z o.o. o wielkości porów: 440-520  $\mu\text{m}$  (S 31048) i 520-720  $\mu\text{m}$  (S 31062), z których wycinano kształtki, a następnie pokrywano je tworzywem fosforanowym metodą osadzania z odpowiednio zestawionej ceramicznej masy lejnej. Próbkki były suszone i wypalane w temperaturze  $1300^\circ\text{C}$  przez 1h w piecu oporowym typu Carbolite z programowaną szybkością wzrostu temperatury: do  $700^\circ\text{C} - 1^\circ\text{C}/\text{min}$ , do  $1300^\circ\text{C} - 5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Po oznaczeniu skurczliwości liniowej i

ramic-polymer composite has been developed, in which a porous ceramics of hydroxyapatite is the ceramic phase and a lactide-carbonate macromonomer is the polymer (biodegradable) phase filling to a various degree the pores. Such a composite composition permitted to reconcile the high porosity of the material with the required mechanical strength and fulfill the biocompatibility condition.

[Engineering of Biomaterials, 38-43, (2004), 150-154]

## Introduction

The obtaining of a suitable material which would act as a bone implant and at the same time would fulfill the medical requirements and assure clinical success, is the subject of many research works [1]. Hydroxyapatite is a material most resembling, from the chemical point of view, the inorganic part of bone tissue. It is obtained by chemical synthesis and it is a starting material in the process of obtaining porous ceramics. The appropriately designed ceramic porous materials are simultaneously a material resembling the spongy structure of bones, and due to the optimal selection of porosity and pore size, they permit the ingrowing of the bone tissue and more permanent connection with the bone. However, porous ceramics, and especially of hydroxyapatite, is characterized by low resistance to brittle fracture, which in the case of materials intended to fulfill mechanical functions, becomes an important problem. The production of porous ceramics in the form of composites, i.e. combination of two or more selected phases, permits to improve these unfavorable properties [2, 3, 4]. The introduction of an appropriately selected organic polymer into the pores of the porous ceramic material leads to the obtaining of new strength characteristics of the composite. The use of a biodegradable polymer permits, however, gradual ingrowing of the bone tissue into the composite pores by simultaneous degradation of the polymer, which may lead to its complete replacement by a live tissue.

The above mentioned assumptions were realized by the formation of a hydroxyapatite ceramics of defined porosity and pore size by depositing ceramic casting slips on a polymer support (polymeric sponge method) and sintering under optimal conditions, and then polymerization in situ of lactide-carbonate macromonomers in the pores of such a material [5, 6].

## Materials and methods of studies

Two types of powders were applied for the studies on the obtaining of porous ceramics: hydroxyapatite  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  (Aldrich) of specific surface  $62.95 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET) and tricalcium phosphate (Aldrich) of specific surface  $63.75 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET). These powders were applied at a 1:3 ratio. Polyurethane sponges (Eurofoam Poland Ltd) of pore size 440-520  $\mu\text{m}$  (S 31048) and 520-720  $\mu\text{m}$  (S 31062) were used as the polymer base, of which profiles were cut out and then covered with the phosphate material by deposition of the appropriately prepared casting slip. The samples were dried and sintered at  $1300^\circ\text{C}$  for 1h in a Carbolite resistance furnace with a controlled temperature increase: up to  $700^\circ\text{C} - 1^\circ\text{C}/\text{min}$ , to  $1300^\circ\text{C} - 5^\circ\text{C}/\text{min}$ . After determination of the linear shrinkage and total porosity, a lactide-carbonate macromonomer of 15% concentration (first pore filling) and 35% (second pore filling) was introduced while maintaining  $65^\circ\text{C}$  and in a nitrogen atmosphere. After polymerization of the macromonomer in the ceramic material pores, the degree of pore filling and total porosity of the

porowatości całkowitej do próbek wprowadzony został makromonomer laktydowo-węglanowy o stężeniu 15% (pierwsze wypełnienie porów) i 35% (drugie wypełnienie porów), przy zachowaniu temperatury 65°C i w środowiska azotu. Po polimeryzacji makromonomeru w porach tworzywa ceramicznego oznaczono stopień wypełnienia porów oraz porowatość całkowitą uzyskanego kompozytu. Dla wybranych próbek kompozytowych zbadano charakterystykę obciążenie - odkształcenie w próbie ściskania przeprowadzonej w maszynie wytrzymałościowej INSTRON. Badania mikrostrukturalne przeprowadzono w mikroskopie skannującym typem Leo 1530.

## Wyniki

W TABLICY 1 zestawiono średnie wartości właściwości porowatych kształtek z tworzywa fosforanowego oraz kompozytów fosforanowo-polimerowych. Z danych tych wynika, że można uzyskać kompozyt o dużej porowatości powyżej 50%, niezbędnej ze względu na przyszłe zastosowania, która może być regulowana ilością polimeru wypełniającego pory. RYSUNEK 1 ilustruje zmianę charakterystyki wytrzymałościowej opracowanego kompozytu w porównaniu do typowego przebiegu zniszczenia tworzywa porowatego nie wypełnionego częściowo polimerem. Przy ok. 30% stopniu wypełnienia porów (krzywa C) obserwowany jest nieznaczny wzrost wytrzymałości w porównaniu do próbki bez polimeru, ale próbka nie ulega zniszczeniu nawet przy 15% jej odkształceniu, podczas gdy ok. 3-4% odkształcenie próbki z porowatego tworzywa fosforanowego zakończyło się jej katastroficznym zniszczeniem (krzywa A). Natomiast dwukrotny wzrost wytrzymałości widoczny jest dla próbek kompozytowych, w których polimer wypełnia 50% objętości porów (krzywa B). Takie zachowanie pod obciążeniem otrzymanych próbek kompozytowych rozszerza możliwości aplikacyjne kruchych tworzyw ceramicznych o znacznej porowatości.

Wielkość porów gąbki poliuretanowej Pore size of polyurethane sponge	Ceramiczne tworzywo porowate Ceramic porous material			Kompozyt Composite	
	Skurczliwość liniowa Linear shrinkage	Gęstość pozorna, Apparent density	Porowatość całkowita Total porosity	Porowatość całkowita Total porosity	Stopień wypełnienia porów Degree of pore filling
µm	%	g/cm <sup>3</sup>	%	%	%
440-520	25,0	1,06	75,9	52,1	31,3
520-720	24,5	1,11	77,6	38,6	49,4
				50,1	35,5

**TABELA 1. Właściwości fizyczne próbek z tworzywa fosforanowego i kompozytów ceramiczno-polimerowych.**

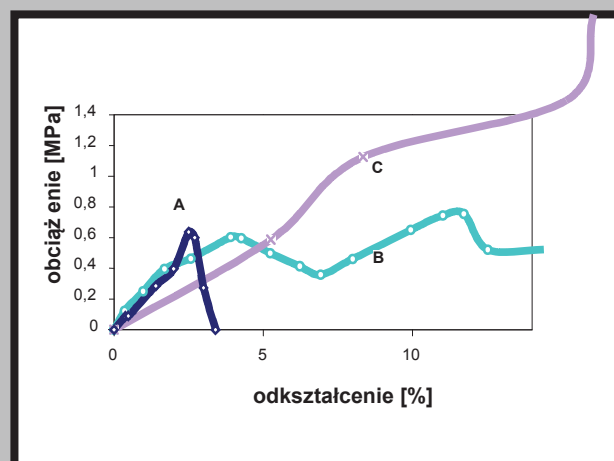
**TABLE 1. Physical properties of samples from the phosphate material and ceramic-polymer composites.**

RYSUNEK 2 przedstawia mikrostrukturę próbek z tworzywa fosforanowego przed i po wypełnieniu porów polimerem laktydowo-węglanowym. Na RYS. 2A widoczny jest szkielet z ceramiki fosforanowej z licznymi spękaniami, które zostają 'zaleczone' fazą polimerową jak widać na RYS.2B i C, co tłumaczy wzrost wytrzymałości próbek. Na RYS.2B i C widać, że zgodnie z założeniem pory w tworzywie porowatym zostały tylko częściowo wypełnione polimerem.

obtained composite were determined. For selected composite samples the loading - strain characteristics was determined in compression tests on an INSTRON strength apparatus. Microstructure studies were performed with a Leo 1530 scanning microscope.

## Results

In TABLE 1 are presented the average values of the properties of porous samples made of the phosphate material and phosphate-polymer composites. From these data it appears that it is possible to obtain a composite of high porosity, over 50%, necessary due to future applications, which can be controlled by the amount of the polymer filling the pores. FIGURE 1 shows the changes in the strength characteristics of the developed composite in comparison to a typical destruction course of a porous ceramic material without the polymer in the pores. At about 30% of pore filling (curve C) a slight increase in strength is observed in comparison with the sample without the polymer, but the sample does not undergo destruction even at 15% of its strain, while at 3-4% strain of the sample from porous phosphate material ended in catastrophic destruction (curve A). However, a two fold increase in strength is visible for composite samples in which the polymer fills 50% of the pore



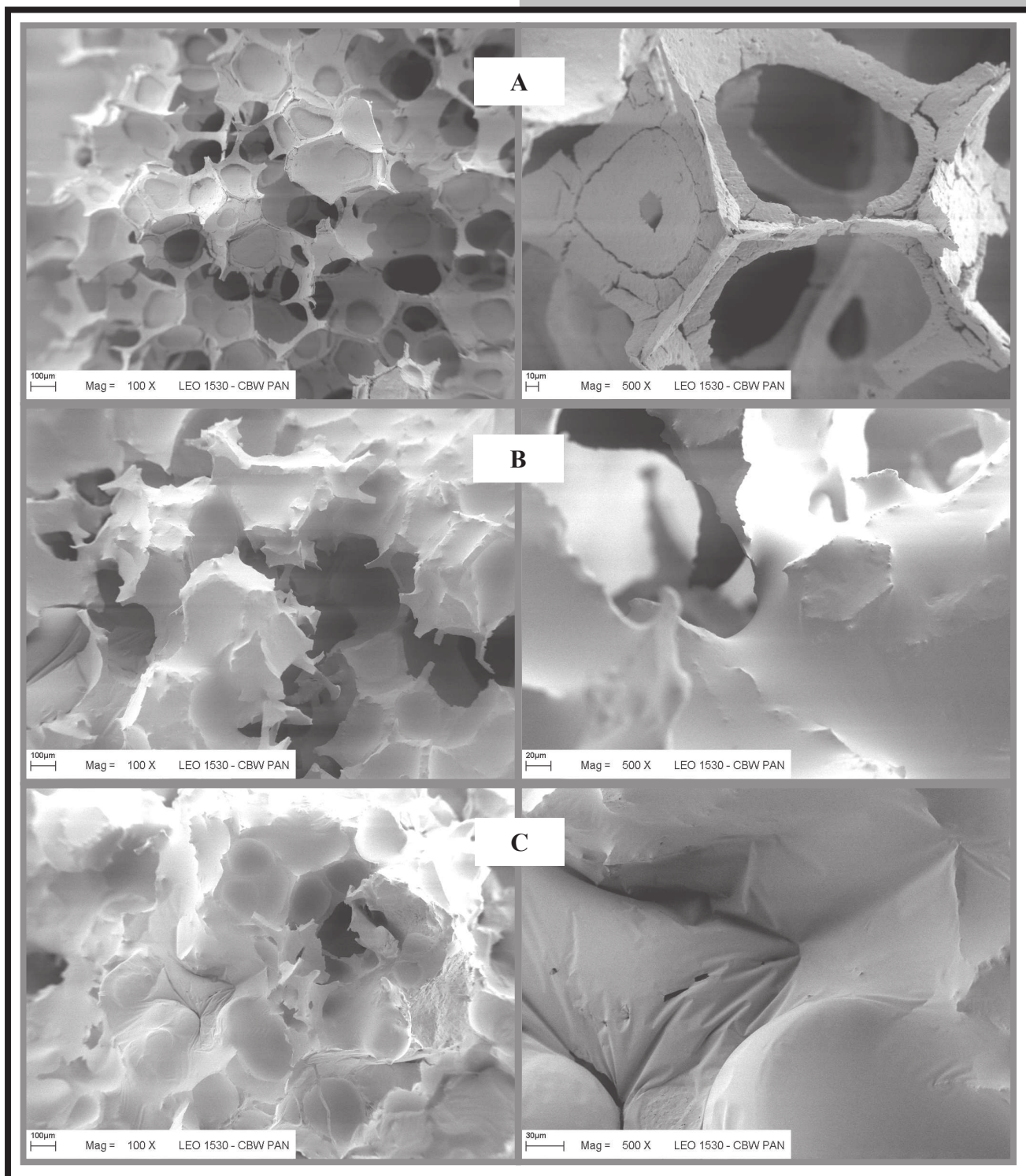
**RYS. 1. Charakterystyki obciążenie-odkształcenie w próbie ściskania kształtek: A-porowate tworzywo fosforanowe (P=70%); B-kompozyt ceramika-polimer (stopień wypełnienia porów - 30%); C-kompozyt ceramika-polimer (stopień wypełnienia porów - 50%).**

**FIG. 1. Load-strain characteristics in sample compression test: A-Porous phosphate material (P=70%); B-Ceramics-polymer composite (pore filling with polymer - 30%); C- Ceramics-polymer composite (pore filling with polymer - 50%).**

volume (curve B). Such a behavior under load of the composite samples obtained broadens the application possibilities of brittle ceramic materials of considerable porosity. FIGURE 2 shows the microstructure of samples from the phosphate material before and after filling the pores with a lactide-carbonate polymer. In FIGURE 2A a skeleton from a phosphate ceramics can be observed, with numerous cracks which become "healed" with the polymer phase, as is seen in FIGURES 2B and 2C, which explains the increase in the strength of samples. FIGURES 2B and 2C show that in agreement with the assumption the pores in the porous material were only partially filled with the polymer.

## Conclusions





**RYS. 2. Mikrostruktura próbek ceramiki fosforanowej: A-tworzywo porowate ; B-kompozyt ceramika-polimer (30% wypełnienie porów polimerem); C-kompozyt ceramika-polimer (50% wypełnienie porów polimerem).  
 FIG. 2. Microstructure of phosphate ceramics samples: A-porous material; B-ceramics-polymer composite (30% filling of pores with polymer); C-ceramics-polymer composite (50% filling of pores with polymer).**

## Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano kompozyt ceramiczno-polimerowy o osnowie z fosforanowego tworzywa porowatego, w którym pory częściowo są wypełnio-

As a result of the studies carried out, a ceramic-polymer composite with a phosphate porous material matrix in which the pores are partially filled with a lactide-carbonate polymer, was obtained. The applied method of depositing the phosphate material on a selected polyurethane support permits to realize the predicted (assumed) size in the composite form. The amount of the polymer phase introduced to the porous material pores may be controlled by the polymerization parameters, whereas by modification of

ne polimerem laktydowo-węglanowym. Zastosowana metoda osadzania tworzywa fosforanowego na wybranym podłożu poliuretanowym pozwala realizować założoną wielkość porów w kształtce kompozytowej. Ilość wprowadzonej do porów tworzywa porowatego fazy polimerowej może być kontrolowana parametrami procesu polimeryzacji, natomiast poprzez modyfikację składu chemicznego kopolimeru istnieje możliwość optymalizacji szybkości biodegradacji fazy polimerowej w kompozycie.

## Podziękowania

Praca finansowana z grantu KBN No05/PBZ-KBN-082/T08/2002/06

## Piśmiennictwo

- [1] L.L. Hench, "Bioceramics", J.Am. Ceram. Soc., 81(7), (1998), 1705-1728.  
 [2] Chłopek J., "Kompozyty w medycynie", Kompozyty, 1(1), (2001), 50-54.  
 [3] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, Kam W. Leong, "Biomedical applications of polymer-composite materials: a review", Composites Science and Technology, 61, (2001), 1189-1224.  
 [4] M. Szafran, G. Rokicki, W. Lipiec, K. Konopna, K. Kurzydłowski,

the copolymer chemical composition it is possible to optimize the biodegradation rate of the polymer phase in the composition.

## Acknowledgements

This work was financially supported by research grant PBZ-KBN-082/T08/2002/06

## References

- "Porowata ceramika infiltrowana metalami i polimerami", Kompozyty, 2(5), (2002), 313-317.  
 [5] M. Szafran, W. Lipiec, "Kompozyty ceramika-poli(metakrylan metylu) o osnowie z ceramicznego tworzywa porowatego z tlenku glinu otrzymanego metodą osadzania ceramicznej masy leejnej na podłożu polimerowym", Kompozyty, 4(10), (2004), 216-220.  
 [6] M. Szafran, G. Rokicki, E. Bobryk, A. Lamenta, "Kompozyty ceramika-polimer o osnowie z ceramicznego tworzywa porowatego z gradientem porowatości", Kompozyty, 4(11), (2004), 231-236.

## WPŁYW NAŚWIETLANIA PROMIENIOWANIEM UV I DZIAŁANIA PLAZMY H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> NA WŁAŚCIWOŚCI POLISULFONU I POLIPROPYLENU

JOANNA KOWAL\*, BARBARA CZAJKOWSKA\*\*, EWA BULWAN\*

\*WYDZIAŁ CHEMII UJ, KRAKÓW,

\*\*COLLEGIUM MEDICUM UJ KRAKÓW

[Inżynieria Biomateriałów, 38-43,(2004),154-157]

## Wprowadzenie

Polisulfon jest materiałem często stosowanym do otrzymywania membran filtracyjnych (np. do hemodializy) oraz do produkcji różnego typu implantów [1, 2]. Hydrofobowy charakter powierzchni polisulfonu, wynikający z budowy chemicznej tego polimeru, jest przyczyną zanieczyszczenia membran substancjami białkowymi [3]. Zmniejszenie hydrofobowości powierzchni poprzez wprowadzenie ugrupowań polarnych powoduje, że proces adsorpcji białek ulega zahamowaniu. Izotaktyczny polipropylen jest wykorzystywany między innymi do produkcji siatek chirurgicznych. W pracy badano wpływ naświetlania polisulfonu i polipropylenu promieniowaniem UV (254 i 265 nm) oraz efekt działania plazmy H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Obserwowano zmiany zachodzące na powierzchniach polimerów.

## Materiały i metodyka

Materiały: polisulfon (Aldrich, Mn = 16000), monofilamen-

## THE EFFECT OF UV IRRADIATION AND H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> PLASMA TREATMENT ON THE PROPERTIES OF POLYSULFONE AND POLYPROPYLENE

JOANNA KOWAL\*, BARBARA CZAJKOWSKA\*\*, EWA BULWAN\*

\*FACULTY OF CHEMISTRY UJ, KRAKÓW,

\*\*COLLEGIUM MEDICUM UJ KRAKÓW,

[Engineering of Biomaterials, 38-43,(2004),154-157]

## Introduction

Polysulfone is frequently used as a material for filtration membranes (eg., for haemo dialysis) and medical implants of various types [1, 2]. The hydrophobic character of polysulfone surface, resulting from its chemical structure, is the reason of membrane fouling with proteins [3]. This effect can be diminished by making the surface more hydrophilic by the introduction of polar groups. Isotactic polypropylene is applied to the production of surgical mesh. In this paper the effect of the irradiation of polysulfone with the UV light absorbed by polysulfone and the effect of plasma H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment was studied. The changes of the polymer surface were monitored.

## Materials and methods

Materials: polysulfone (Aldrich, Mn = 16000), isotactic