

# STRUKTURY POROWATE MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH NA NOŚNIKI ŻYWYCH KOMÓREK DO STOSOWANIA W INŻYNIERII TKANKOWEJ

ZBIGNIEW JAEGERMANN, JOANNA KARAŚ, SŁAWOMIR MICHAŁOWSKI

INSTYTUT SZKŁA I CERAMIKI, WARSZAWA

## Wstęp

Wartość porowatości, wielkość porów i ich struktura są istotnymi czynnikami, które mają wpływ na odżywianie przeszczepionych i odbudowujących się komórek. Szczególnie w przypadku wysoko unaczynionych organów niezbędne jest użycie nośnika o dużej porowatości i wysokim stosunku pola powierzchni do objętości [1]. W takim przypadku nośnik zapewnia odpowiednią przestrzeń do posiania i hodowli komórek, wytwarzania substancji międzykomórkowej i unaczynienia [2]. Aby osiągnąć wysokie pole powierzchni materiału na jednostkę objętości zaleca się użycie nośników o małych średnicach porów, pod warunkiem, że ich rozmiar jest większy od wielkości komórek w zawiesinie. W przypadku odbudowy kości wielkość porów w które najlepiej wrasta tkanka kostna zawiera się pomiędzy 200 a 400  $\mu\text{m}$  [3]. Również szybkość tworzenia się tkanki naczyniowej zależy od wielkości porów nośnika [4]. W odróżnieniu od tworzyw, w których udział porowatości zamkniętej jest znaczny, w nośnikach o otwartej porowatości wzrasta szybkość dyfuzji do i z wnętrza nośnika co ułatwia unaczynianie, a tym samym polepsza utlenianie, odżywianie i odprowadzanie zbędnych produktów przemiany materii [5].

W niniejszej pracy opisano metodę spieniania chemicznego i matrycy organicznej formowania porowatych tworzyw korundowych i kalcytowych, a także zamieszczono wyniki badań właściwości otrzymanych biomateriałów.

## Materiały i metody badań

Do badań użyto tworzywa korundowego o składzie chemicznym:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 97,0% wag.,  $\text{MgO}$  - 2,5% wag.,  $\text{CaO}$  - 0,5% wag., oraz tworzywa kalcytowego o składzie:  $\text{CaCO}_3$  - 99% wag. i  $\text{LiF}$  - 1% wag. Matryce organiczne stanowiły strukturalne gąbki poliuretanowe firmy Brösel o gęstościach: 30, 45 i 60 ppi.

Gęstość pozorną tworzyw oznaczano metodą geometryczną, porowatość całkowitą obliczono na podstawie gęstości pozornej i gęstości właściwej, a badania wytrzymałościowe przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej LR10K (Lloyd Instruments). Obserwacje struktur porowatych prowadzono przy pomocy mikroskopu stereoskopowego Stemi 2000-C (Carl Zeiss).

## Metody formowania

Zastosowana metoda spieniania chemicznego tworzywa korundowego polega na odlewaniu kształtek z masy zawierającej drobnziarnisty tlenek glinu, polimer oparty na politlenochlorku glinu, tlenek magnezu i węglan wapnia.

# POROUS STRUCTURES OF CERAMIC MATERIALS USED AS SCAFFOLDS FOR LIVING CELLS FOR APPLICATION IN TISSUE ENGINEERING

ZBIGNIEW JAEGERMANN, JOANNA KARAŚ, SŁAWOMIR MICHAŁOWSKI

INSTITUTE OF GLASS AND CERAMICS (ISC), WARSAW

## Introduction

Porosity value, the size and structure of the pores, are essential factors that influence the alimentionation of transplanted and regenerated cells. Especially in the case of highly vascularized organs it is necessary to use a highly porous scaffolds with a high proportion of the surface area to its volume [1]. In such case scaffolds provide sufficient space for cell seeding, growth, extracellular matrix production and vascularization [2]. In order to obtain a high rate of the material surface area per unit of volume it is recommended to use scaffolds with small sizes of the pores, as long as their diameters are greater than the sizes of the cells in the suspension. In the case of bone regeneration, there is an optimal pore size for maximum tissue ingrowth ranging from 200 to 400  $\mu\text{m}$  [3]. Also the rate of fibrovascular tissue growth depends on the size of the pores of the scaffold [4]. Differently than in the case of porous structures, in which the proportion of closed porosity is significant, in scaffolds with open porosity the speed of diffusion into and out of the inside parts of the scaffold increases, which facilitates vascularization, thus improving oxygen and nutrient supply and waste removal [5].

The present paper describes a method of chemical foaming and organic matrix formation of porous alumina and calcite materials, and also includes the results of testing the properties of the obtained biomaterials.

## Materials and testing methods

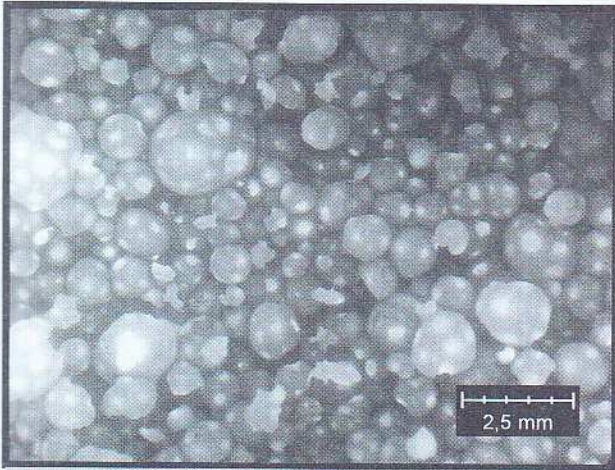
Alumina material used for the research had the following chemical composition:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 97.0 wt%,  $\text{MgO}$  - 2.5 wt%,  $\text{CaO}$  - 0.5 wt%; and the calcite material was composed as follows:  $\text{CaCO}_3$  - 99 wt% and  $\text{LiF}$  - 1 wt%. The organic matrices consisted of structural polyurethane sponges supplied by the firm Brösel with the following densities: 30, 45 and 60 ppi, as well as ones supplied by the firm Hygan with the density of 90 ppi.

The apparent density of the materials was determined by the geometrical method, total porosity was calculated on the basis of apparent density and specific density, and resistance tests were conducted on a resistance testing machine LR10K (Lloyd Instruments). Observation of the porous structures was conducted using a stereoscopic microscope Stemi 2000-C (Carl Zeiss).

## Forming methods

The applied method of chemical foaming from alumina material consists of casting profiles from compound mate-

Kwaśny roztwór polimeru neutralizowany tlenkiem magnezu i węglanem wapnia przechodzi w żel sklejający ziarna tlenku glinu. Jednoczesny proces rozkładu węglanu wapnia powoduje spienienie tężącej gęstwy korundowej [6]. Drugą obok spieniania chemicznego zastosowaną metodą otrzymywania struktury porowatej jest odwzorowanie tekstury matrycy, którą są poliuretanowe gąbki strukturalne. W stosunku do spieniania chemicznego, metoda odwzorowania tekstury ma szereg istotnych zalet. Między innymi użycie gąbek o określonej gęstości umożliwia otrzymanie materiałów o precyzyjnie przewidzianym udziale objętościowym porów i ich wielkości, a także jednorodnym rozkładzie porowatości. Możliwe jest również wyeliminowanie konieczności stosowania pewnych składników tworzywa pełniących w metodzie chemicznej istotną rolę w procesie jego spieniania. Metoda odwzorowania tekstury z użyciem matrycy organicznej polega na nasączeniu gąbki poliuretanowej gęstwą ceramiczną, odpowiednim jej wyciśnięciu, a następnie wysuszeniu i spieczeniu. W procesie wypalania gąbka poliuretanowa ulega spaleniowi pozostawiając spieczony szkielet ceramiczny.



**RYS. 1. Porowata struktura tworzywa korundowego spienianego chemicznie.**  
**FIG. 1. Porous structure of chemically foamed alumina material.**

## Wyniki badań

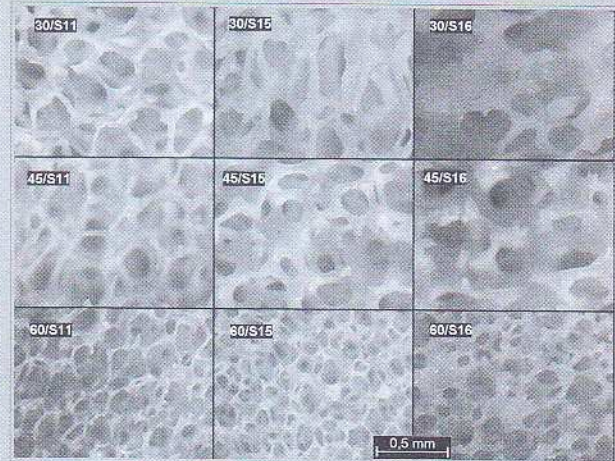
W ramach prac doświadczalnych wykonano spieniane chemicznie porowate tworzywo korundowe, oraz korundowe i kalcytowe pianki bioceramiczne.

Porowate tworzywo korundowe charakteryzuje się porowatością otwartą około 60-70%, a jego struktura porowata jest analogiczna do struktury mineralnej kości gąbczastej. Pory mają kształt sferyczny o wielkości 300-2500  $\mu\text{m}$  i są połączone kanałami o średniej średnicy ok. 150  $\mu\text{m}$  (RYS. 1). W zależności od wielkości porowatości wytrzymałość mechaniczna na ściskanie tworzywa wynosi 20-30MPa.

W zależności od rodzaju użytej gąbki poliuretanowej, właściwości masy lejącej i zastosowanej techniki wyciskania nadmiaru gęstwy uzyskano pianki korundowe o gęstości pozornej od 0,5 do 0,95  $\text{g/cm}^3$ , porowatości całkowitej od 68 do 92 % i wytrzymałości mechanicznej na ściskanie od 3,2 do 9,5 MPa. Przykładowe struktury porowate przedstawiono na RYSUNKU 2.

Wstępne próby otrzymywania pianek kalcytowych metodą matrycy organicznej, pozwoliły uzyskać materiał poro-

rial containing fine-grained aluminium oxide, polymer based on aluminium polyoxochloride, magnesium oxide and calcium carbonate. The acid polymer solution neutralised by magnesium oxide and calcium carbonate turns into a gel, which glues together the grains of aluminium oxide. The simultaneous process of decomposition of calcium carbonate causes the foaming of the solidifying alumina slurry [6]. The second applied method of obtaining the porous structure, apart from chemical foaming, is the mapping of the matrix texture consisting of the polyurethane structural sponges. Compared with the chemical foaming approach, the texture mapping method presents a number of significant advantages. Among other things, the use of sponges with a specified density enables to obtain materials with precisely anticipated volumetric proportion of pores and their size, as well as the uniform distribution of porosity. It is also possible to eliminate the necessity of applying certain components of the material, which in the case of the chemical method play a significant role in the process of its foaming. The texture mapping method using an organic matrix consists of soaking a polyurethane sponge with ceramic slurry, its appropriate extrusion, and subsequently drying and sintering. In the process of firing the polyurethane sponge is burnt out leaving the sintered ceramic scaffold.



**RYS. 2. Porowate struktury pianek korundowych.**  
**FIG. 2. Porous structures of alumina foams.**

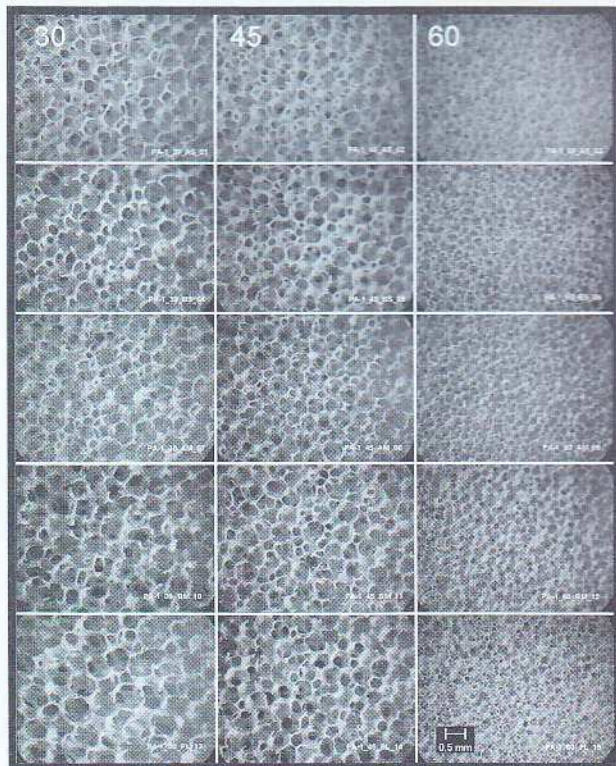
## Research results

As part of the experimental research work chemically foamed porous alumina material was produced, as well as alumina and calcite bioceramic foams.

The porous alumina material is characterised by open porosity of approximately 60-70%, and its porous structure is analogous to the mineral structure of cancellous bone. The pores have spherical shape of 300-2500  $\mu\text{m}$  in size and are linked by ducts with average diameter of approximately 150  $\mu\text{m}$  (FIG. 1). Depending on porosity size the mechanical compression strength of the material amounts to 20-30 MPa.

Depending on the kind of polyurethane sponge used, on the properties of the casting slip and the applied technique of extrusion of the surplus slurry, alumina foams were obtained with apparent densities ranging from 0.5 to 0.95  $\text{g/cm}^3$ , total porosity from 68 to 92 % and mechanical compression strength of 3.2 to 9.5 MPa. Examples of such porous structures are presented in FIGURE 2.

Preliminary attempts to obtain calcite foams by the or-



RYS. 3. Porowate struktury pianek kalcytowych.  
FIG. 3. Porous structures of calcite foams.

waty o porowatościach od 65 do 90% i wytrzymałościach nieprzekraczających 2,5 MPa, których przykładowe struktury porowate zamieszczono na RYSUNKU 3.

## Podsumowanie

Metoda spieniania chemicznego pozwala na uzyskanie materiału o wystarczającej porowatości i wielkości porów oraz o dużej wytrzymałości mechanicznej, jednakże niewielkie średnice kanałów łączących pory mogą utrudniać odżywianie i rozmnażanie się hodowanych komórek.

Metodą matrycy organicznej uzyskuje się strukturę porowatą o większej porowatości, innej strukturze przestrzennej i o wyraźnie niższej wytrzymałości mechanicznej. Poprzez dobór różnych rodzajów gąbek poliuretanowych oraz odpowiednich technik nasączenia masami lejnymi można otrzymać tą metodą pianki ceramiczne o różnych wartościach porowatości, wielkości porów i zróżnicowanej strukturze porowatej.

## Podziękowania

Prace finansowane przez KBN w ramach projektu badawczego zamawianego Nr 05/PBZ-KBN-082/2002/06.

ganic matrix method resulted in obtaining porous material with porosity ranging from 65 to 90% and compression strength not exceeding 2.5 MPa; examples of such porous structures are presented in FIGURE 3.

## Summary

The chemical foaming method enables to obtain material with sufficient porosity and size of the pores, as well as high mechanical compression strength, but the small diameters of the ducts linking the pores may inhibit the alimentation and reproduction of the cell cultures.

The organic matrix method results in obtaining a porous structure with greater porosity, a different spatial structure and distinctly lower mechanical compression strength. By appropriately selecting different kinds of polyurethane sponges and applying appropriate techniques of soaking with casting slips, it is possible to obtain by that method ceramic foams with different values of porosity, pore sizes and diverse porous structures.

## Acknowledgements

*This work was supported by the State Committee of Scientific Research (grant No. 05/PBZ-KBN-082/2002/06.*

## Piśmiennictwo

## References

- [1] M. Verte, P. Christel, F. Chabot, J. Leray w: *Macromolecular Biomaterials*, pod red. G.W. Hastings, P. Ducheyne CRC Press Inc, Boca Raton, 1984, 119.
- [2] M. Vert, S. Li, H. Garreau, *J. Control. Res.* 16, 1991, 15.
- [3] I. Engelberg, J. Kohn, *Biomaterials*, 12(3), 1991, 292.
- [4] A.G. Mikos, G. Sarakins, S.M. Leite, J.P. Vacanti, R. Langer, *Biomaterials*, 14, 1993, 323.
- [5] A.G. Mikos, Y. Bao, L.G. Cima, D.E. Ingber, J.P. Vacanti, R. Langer, *J. Biomed. Mater. Res.* 27, 1993, 183.
- [6] J. Bieniek, G. Rosiek, Z. Święcki, Sposób otrzymywania porowatego ceramicznego materiału ortopedycznego - Patent Nr 107161.