

WSTĘPNE BADANIA NAD WYTWORZENIEM BIOZGODNEGO KOMPOZYTU WĘGLOWEGO

JANUSZ FIDELUS

KATEDRA CERAMIKI SPECJALNEJ
AKADEMII GÓRNICZO-HUTNICZEJ W KRAKOWIE

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki wstępnych badań dotyczących otrzymywania nowego rodzaju materiału węglowego w postaci kompozytu typu węgiel-węgiel z ciągłą powłoką węgla szkłopodobnego na powierzchni, przeznaczonego na implanty, szczególnie konstrukcyjne.

Zbadano wybrane właściwości fizyczne materiału jak i komponentów, szczególnie skupiając się na doborze parametrów procesu wytwarzania.

Stwierdzono, że włóknina poliakrylonitrylowa (PAN) jest dobrym materiałem na podłoże dla węgla szkłopodobnego.

Słowa kluczowe: kompozytowy biomateriał węglowy, węgiel szkłopodobny, implant węglowy.

Wprowadzenie

Węgiel szkłopodobny jako dostępny produkt handlowy pojawił się na początku lat sześćdziesiątych pod nazwami "Glassy Carbon" i "Vitreous Carbon" [1-4]. Nazwa "węgiel szklisty" lub węgiel szkłopodobny (nazwa obecna) wynika z faktu, że ma on wiele cech fizycznych szkła tzn. jest kruchy, ma mikroporowatość zamkniętą, jest nieprzepuszczalny dla gazów[5].

Wytwarza się go drogą karbonizacji i późniejszej obróbki termicznej materiałów organicznych charakteryzujących się silnymi wiązaniami poprzecznymi [6,7]. Proces technologiczny polega na bardzo powolnym ogrzewaniu substratu organicznego (żywice furfurylowe, fenolowe, fenolowo-formaldehydowe, rezole) w atmosferze obojętnej. Aby uzyskać produkt o wysokiej jakości z wysoką wytrzymałością i małą porowatością, w procesie karbonizacji temperatura musi wzrastać bardzo wolno. Jednak tak długi proces otrzymywania jest nieekonomiczny. Dąży się więc do zoptymalizowania czasu obróbki termicznej nie tracąc przy tym na jakości wyrobu [8]. Właściwości finalne wyrobu zależą od parametrów kinetycznych procesu karbonizacji, parametrów dyfuzyjnych złoża reakcji i jego geometrii [8]. Ten ostatni czynnik jest o tyle ważny, że istnieją pewne wymiary graniczne, powyżej których podczas karbonizacji powstają silne naprężenia cieplne, które prowadzą do pęknięcia wyrobu. Z tego względu krytycznym wymiarem jest grubość wyrobu (elementu), która nie może przekroczyć kilku milimetrów [5].

Materiał ten charakteryzuje się unikatowym zbiorem właściwości fizycznych i chemicznych, dzięki czemu znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach technicznych, a także

PRELIMINARY RESEARCH ON MANUFACTURE OF BIOCOMPATIBLE CARBON COMPOSITE

JANUSZ FIDELUS

UNIVERSITY OF MINING AND METALLURGY, FACULTY OF MATERIALS
ENGINEERING AND CERAMICS, CRACOW

Abstract

The paper presents preliminary results on manufacturing a new type of carbon - carbon composite coated with continuous glass - like carbon layer for constructional implants.

Selected physical properties of the material and components were tested in order to determine the manufacturing parameters.

The experiments showed that polyacrylonitrile -based carbon unwoven fabric (PAN) is appropriate substrate material for glass - like carbon.

Key words: carbon composite biomaterial, glass - like carbon, carbon implant.

Introduction

Glass-like carbon appeared as a commercially available product in the early sixties under the qualified names of "glassy carbon" and "vitreous carbon" [1-4]. The name "glassy carbon" or glass-like carbon (present name) is due to the similarity of its physical features to glass. It is brittle, has closed porosity, and its gas permeability is close to zero [5].

It is obtained by carbonization and further heat treatment of organic materials in which strong cross-linking bonds are present [6, 7]. The manufacturing process consists in very slow heating rate of organic substrate (furfuryl resins, phenolic resins, phenol-formaldehyde resins, resols) in inert atmosphere. In order to obtain a high quality product with high flexural strength and low porosity, the temperature must increase very slowly during carbonization. However, because of its long duration, such a manufacturing process is uneconomical. Therefore, every endeavour is made to optimize the time of thermal treatment, simultaneously ensuring that the quality of the product has been preserved [8]. The final property of the product depends on the kinetic parameters of the carbonization process, and the diffusion parameters of deposit and its geometry [8]. This last factor is so important because there exist certain limiting dimensions, above which, during carbonization, strong temperature stresses occur, which can lead to crack of the product. In this respect the critical dimension is the thickness of the product (element), which cannot exceed a few millimeters [5].

Thanks to its unique physical and chemical properties, the material finds wide application in a great deal of technical and medical areas [9, 10]. Glass-like carbon does not provoke an inflammatory response in adjacent tissues - no

w medycynie [9,10]. Węgiel szkłopodobny nie powoduje reakcji zapalnych w przylegających tkankach - nie obserwuje się reakcji typu "ciało obce". Badania ogólnoustrojowe, toksykologiczne i kancerogenne wskazują na brak ogólnoustrojowej odpowiedzi w głównych organach, tkankach, krwi oraz moczu [10]. Jest materiałem bioinertnym (nie absorbuje płynów z organizmu) do którego przylega żywa tkanka zwierzęca. Powyższe właściwości umożliwiają zastosowanie go na medyczne materiały implantacyjne [9,10]. W literaturze znanych jest wiele przykładów badań in vivo węgla szkłopodobnego, które potwierdzają jego wysoką biozgodność. Badania Williams'a i in. potwierdziły biozgodność implantu z węglem szkłopodobnym wszczepionego w środek ucha szczura. Implant został szybko otoczony włóknistą torebką tkankową łączącą go z sąsiednią tkanką. Po dwunastu tygodniach zaobserwowano wzmocnienie połączenia pomiędzy kością, która zaczęła przerastać powierzchnię implantu i tworzyć silną więź z otaczającą go warstwą [11]. Lauslahti oraz współautorzy [12] we wstępnych testach implantacji na szczurach donosi, że mikroporowaty węgiel szkłopodobny wykazuje dobrą biozgodność i jest również trwały oraz odpowiedni do zastosowań jako twardy, biokompatybilny implant.

W 1985 roku Taravainen i współautorzy [13] w badaniach in vivo na królikach potwierdzili dobre przerastanie mikroporowatego implantowanego węgla szkłopodobnego tkanką kostną, która osiągnęła maksymalny przerost już w dwanaście tygodni. Węgiel szkłopodobny znalazł zastosowanie również w okulistyce jako implant wszczepiony w gniazdo twardówki [14].

Z uwagi na wysoką biozgodność (hemozgodność), twardość oraz odporność na degradację biologiczną i mechaniczną węgiel szkłopodobny znalazł zastosowanie w kardiologii na zastawki serca [9,10], natomiast w stomatologii stosowany jest jako implant dentystyczny (wypełnienia, korzenie zębów itp.) [9, 15; 16].

Doskonała biozgodność, sterylność i obojętność chemiczna tego materiału predysponuje go również do zastosowań na urządzenia biomedyczne [10].

Z powodu niekorzystnych parametrów mechanicznych węgla szkłopodobnego, nie jest w pełni wykorzystany aspekt, iż materiał ten jest biologicznie obojętny oraz nietoksyczny, a w konsekwencji bardzo dobrze tolerowany przez organizm ludzki. Przykładem tego może być np. zastosowanie węgla szkłopodobnego jako wszczepu śródkostnego, który niestety łatwo ulega złamaniom, nawet w czasie ostrożnie przeprowadzonego zabiegu [17]. Badania nad biozgodnością kompozytów węgiel - węgiel prowadził More i współautorzy [18]. Dotyczyły one erozji implantów powierzchniowo oznaczonych promieniotwórczym pierwiastkiem węgla ^{14}C , wszczepionych szczurom. Zmiany radioaktywności w próbkach implantów udowodniły erozję. Autoradiogramy całego zwierzęcia, jak również histoautoradiogramy (badania patologiczne tkanek w kontakcie z implantem) ujawniły obecność węgla w pewnej odległości od implantu. Jednakże największe zerodowane cząstki były powstrzymane przez błonę włóknistą otaczającą implant. Pomimo, iż biozgodność kompozytów węgiel - węgiel została potwierdzona przez powyższe badania, nadal jednak istnieje wiele kontrowersji dotyczących stosowania tych materiałów oraz materiałów wytwarzanych z włókien węglowych [19].

W pracy podjęto próbę pełnego wykorzystania właściwości węgla szkłopodobnego, poprzez naniesienie go w formie powłoki na podłoże wykonane z kompozytu C/C. Zależą zastosowania podłoża w postaci kompozytu C/C byłaby możliwość uzyskania implantu o dowolnych wymiarach oraz korzystnych właściwościach mechanicznych, natomiast

"foreign-body" reactions have been observed. Systematic, toxicologic, and carcinogenic studies indicate no response in the major organs, tissues, blood or urine [10]. It is a bioinert material (does not absorb fluids from the organism) which the live animal tissue adjoins.

The above-mentioned properties enable its application in medical implantation materials [9, 10]. Scientific literature has known a great deal of examples of in vivo examinations of glass-like carbon which confirm its high biocompatibility. The research done by Williams and co-workers has confirmed biocompatibility of a glass-like carbon implant implanted in a rat's middle ear. The implant was quickly covered with a fibrous capsule resulting in some bonding to the surrounding tissue. After 12 weeks, further development of this bond has been observed, and the bone began to grow onto the implant surface and strengthened its bonding to the adjoining bone lamelle [11]. In preliminary animal implantation tests on rats, Lauslahti and co-workers [12] have announced that microporous glassy carbon shows good biocompatibility, is stable and suitable for a hard biocompatible implant.

In 1985 Taravainen and co-authors [13] confirmed good growth of bone onto porous glassy carbon implant which had reached a maximum as soon as in 12 weeks. Glassy carbon can be also used as an implant in the scleral socket [14].

Due to its high biocompatibility (hemocompatibility), hardness, and resistance to biological and mechanical degradation glass-like carbon has been applied in cardio-surgery for the purpose of heart valves design [9, 10], whereas in stomatology it has been used for dental implants (fillings, prongs) [9, 15, 16].

Perfect biocompatibility, sterility and chemical inertness of this material makes it a good choice for biomedical devices [10].

However, because of low mechanical parameters of glass-like carbon, the aspects of biological inertness and atoxicity, and, in consequence, very good tolerability by the human organism, are not fully exploited. A good example is the application of glass-like carbon as an intra-osseous implant, which, unfortunately, is easily breakable, even during a carefully conducted operation [17]. More and co-workers have investigated biocompatibility of carbon-carbon composites [18]. The investigation dealt with erosion of carbon-carbon composite materials superficially doped with ^{14}C carbon, implanted in rats. The samples implanted presented changes in their measured radioactivity, which proved erosion. Autoradiographies of the whole animal as well as histoautoradiographies of the related sections (pathological studies of peri-implanted tissues) revealed the presence of carbon at some distance from the implant. However, the largest of the eroded particles were retained in the fibrous capsule surrounding the implant. Although the biocompatibility of carbon-carbon composites has been confirmed in experimental work the use of these materials and those made of carbon fibres arouses much controversy [19].

This study attempted to fully exploit glass-like carbon properties by depositing it as a coating on the surface of carbon-carbon composites. The advantage arising from the application of carbon-carbon composites (carbon matrix) would rely upon the possibility of using the implant of any dimensions and favourable mechanical properties, whereas depositing a glass-like carbon coating on it would considerably improve the biocompatibility, and eliminate spalling of carbon particles from the carbon matrix.

Moreover, obtaining this material could open new prospects of application wherever the use of glass-like carbon

naniesienie powłoki z węgla szkłopodobnego znacznie poprawiłoby biogodność oraz przyczyniłoby się do wyeliminowania wykruszania się drobin węgla z podłoża. Ponadto uzyskanie takiego implantu otworzyłoby nowe możliwości zastosowania go wszędzie tam, gdzie nie jest możliwe zastosowanie węgla szkłopodobnego ze względu na ograniczenia technologiczne (grubość poniżej 5mm). Kompozyt taki (materiał w całości węglowy) charakteryzowałby się również przepuszczalnością dla promieni X, porównywalną do przepuszczalności tkanki miękkiej. Właściwość ta pozwala śledzić proces gojenia na całym obszarze, również pod implantem [20, 21].

Materiały i metody

Materiały

Próbki kompozytowe wytwarzano drogą łączenia różnych form włókien węglowych (elementy wzmacniające) z osnową polimerową w postaci żywicy fenolowo-formaldehadowej. Jako elementy wzmacniające wykorzystano w pierwszej fazie badań zarówno włókna w postaci tkanin, rovingu (jednokierunkowa wiązka włókien) jak i włókniny (krótkie, ciągle włókno o przypadkowej przestrzennej orientacji). Po wstępnej selekcji, do dalszych badań wykorzystywano jedynie włókna w postaci włókniny. Żywice fenolowo-formaldehadową (F-F) łączono zarówno z włókniną tzw. wstępnie stabilizowaną (temperatura 240°C, powietrze, 3 godziny) jak i z włókniną poddaną karbonizacji. Po nasyceniu roztworem żywicy F-F w alkoholu etylowym włóknin, formowano kompozyty w kształcie prostopadłościanów o wymiarach mm, a następnie prowadzono proces utwardzania (160°C, 30min., ciśnienie 0,8 - 30kPa). Po procesie utwardzania próbki kompozytowe poddawano procesowi karbonizacji, w atmosferze czystego argonu. Temperatura karbonizacji wynosiła 1000°C. Celem przeprowadzenia zaplanowanych badań wykonano również próbki "czystego" węgla szkłopodobnego [22] w postaci prostopadłościennych płytek o wymiarach 1+3x30x70 mm oraz próbki kompozytu bez warstwy.

Metody

Określenie zmian masy oraz zmian wymiarów liniowych otrzymywanych próbek kompozytowych i ich składników

Badania zmian masy dla kompozytów węglowych oraz ich składników przeprowadzono na urządzeniu DTA firmy MOM (Węgry). Próbki ogrzewano ze stałą szybkością 100°C/h w atmosferze ochronnej czystego argonu (przepływ 15 cm³/h).

Badania skurczliwości liniowej materiałów w trakcie karbonizacji przeprowadzono za pomocą specjalnie skonstruowanego stanowiska pomiarowego przedstawionego na RYS.1. Próbki zamocowane pomiędzy dwiema płytkami grafitowymi umieszczono w reaktorze kwarcowym. Układ ogrzewano ze stałą szybkością do temperatury 1000°C. Skurczliwość próbek mierzono poprzez bezpośredni odczyt położenia odpowiedniego wskaźnika (fragment włókna węglowego) za pomocą katetometru.

Badaniom poddano próbki składników kompozytu węgiel-węgiel jak również sam kompozyt węglowy. Wyznaczony błąd pomiaru opracowanej metody wynosi ±0,01mm. Badania mikrostruktury powierzchni próbek wykonano na skaningowym mikroskopie elektronowym JSM-5400 firmy JOEL (Japonia).

is not possible because of technological limitations (thickness below 5 mm). Such a composite (material entirely based on carbon) would be also characterized by X-ray permeability comparable to tissue permeability. This feature allows to observe the healing process throughout the whole area, also under the implant [20, 21].

Materials and methods

Materials

The carbon samples were obtained by connecting different forms of carbon fibers (reinforcement elements) with a polymer warp made of phenol-formaldehyde resin. In the first phase of investigation both fibers in the form of woven fabrics, roving (unidirectional fibers bundle) and the unwoven fabrics (short, continuous fiber at random three-dimensional orientation) were used as the reinforcement elements. After preliminary selection, only the unwoven fiber was used in further examination. The phenol-formaldehyde resin (F-F) was connected to both a preliminarily stabilized unwoven fabric (temperature 240°C, air, 3 hours), and a carbonized unwoven fabric. After wet impregnation of unwoven fabrics with F-F diluted with alcohol, composites in the shape of rectangular prisms were formed, with dimensions 10x30x70 mm, and subsequently cured (160°C, 30 min., under pressure from 0,8 to 30 kPa). Carbonization was performed in flowing argon up to 1000°C. For the purpose of the planned research "pure" glass-like carbon rectangular prism shallows with dimensions 1-3 x 30 x 70, and composites without layer were made [22].

Methods

Determination of mass losses and linear shrinkage of obtained samples and their components.

Studies of mass losses for carbon composites and their components were carried out on the DTA made by the MOM company (Hungary). The samples were cured with a heating rate 100°C/h in flowing argon (flow 15 cm³/h).

Studies of linear shrinkage of materials during carbonization were carried out by means of a specially designed apparatus (FIG.1). The specimens, stuck between two graphite shallows, were placed into a quartz reactor. The system was cured to 1000°C with a constant heating rate. The specimens' shrinkage was measured by a direct readout of the position of an appropriate indicator (carbon fiber fragment) with a cathetometer.

Both the samples of carbon-carbon components, and the carbon composite itself were examined. The measuring error of the applied method is ± 0,01mm.

Studies of surface microstructure of the samples were examined by means of scanning electron microscope JSM - 5400 made by JOEL (Japan).

Results and discussion

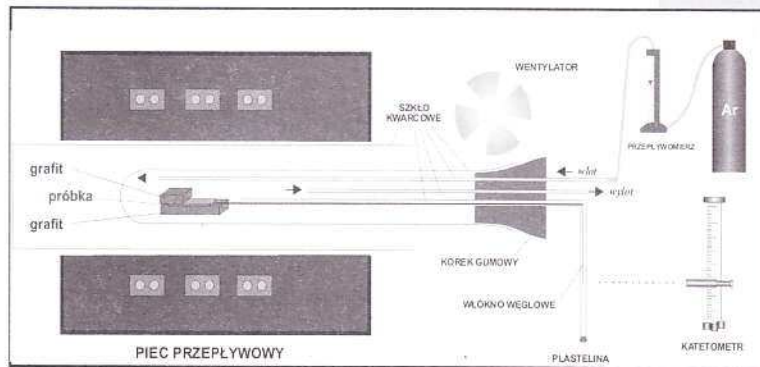
Definition of mass losses and linear shrinkage of obtained samples and their components.

Studies of mass losses during carbonization of various substrates (unwoven fabric PAN, stabilized unwoven fabric, phenol-formaldehyde resin) have shown near similar run of TG for phenol-formaldehyde resin and stabilized unwoven fabric (FIG.2). Such a behaviour of both components of the composite may suggest that their structural rebuilding in the composite is advantageous from the perspective of the created temperature stresses, and in effect

Określenie zmian masy oraz zmian wymiarów liniowych otrzymywanych próbek kompozytowych i ich składników

Badania zmian masy w trakcie karbonizacji różnych substratów służących do wytwarzania kompozytów (włókna PAN, włókna stabilizowana, żywica F-F) wykazały, że zbliżone przebiegi TG mają żywica F-F oraz włókna poddana wstępnej stabilizacji (RYS.2). Takie zachowanie się obu składników kompozytu może sugerować, że ich przebudowa strukturalna w kompozycie jest korzystna z punktu widzenia tworzących się naprężeń cieplnych, i w efekcie nie prowadzi do powstawania defektów i pęknięć w warstwie.

Na RYS.3 przedstawiono zmiany skurczu liniowego trzech rodzajów próbek towarzyszące procesowi karbonizacji. Pokazane krzywe odpowiadają następującym próbkom: żywica F-F (1), kompozyt utworzony z żywicy F-F i włókna stabilizowanej (2) oraz sama włókna stabilizowana (3). Na podstawie tych badań można stwierdzić, że największy skurcz liniowy (15%) towarzyszy żywicy F-F, a najmniejszy ma włókna PAN po stabilizacji. Odpowiednia zależność skurczu od temperatury kompozytu wytworzonego z włókna i żywicy F-F, zgodnie z oczekiwaniem odpowiada wartości pośredniej.



RYS.1. Schemat stanowiska do badań skurczliwości liniowej
FIG.1. Scheme of system for examination of linear shrinkage

Z zależności tych można również wysunąć wniosek, że występujące różnice przebiegów krzywych (1) i (2) mogą być przyczyną niedopasowania fizycznego warstwy węgla szkłopodobnego (prekursorem jest tutaj żywica F-F) i podłoża kompozytowego reprezentowanego krzywą 2. Obie te krzywe posłużyły do wyznaczenia odpowiednich liniowych współczynników dylatacyjnych dla przeprowadzonej analizy ilościowej dotyczącej określenia wielkości naprężeń cieplnych.

Podobne wnioski do przedstawionych powyżej można wyciągnąć z badań ubytków masy kompozytu i jego składników. Odpowiednie krzywe przedstawione są na RYS.4. Na uwagę zasługuje fakt, że zmiany masy polimeru S (próbka odpowiada kompozytowi wytworzonymu z żywicy F-F i włókna) jak i czystego polimeru są praktycznie takie same (krzywe 1, 3 pokrywają się), natomiast włókna PAN wykazuje większe straty masy w porównaniu z nimi.

Analiza mikrostrukturalna dotyczyła powierzchni powłok powstających na różnego rodzaju typach kompozytów. Wstępne badania mikroskopowe kompozytów 1D i 2D wykazały obecność dużych spękań w powłoce (RYS. 5). Wyniki tych badań wskazują, że kompozyty 1D i 2D mają różne parametry fizyczne i mechaniczne w porównaniu do węgla szkłopodobnego i ich pokrywanie warstwą takiego

nie prowadzi do defektów i layer checking. FIG.3 shows the linear shrinkage during carbonization of three types of samples. The shown curves represent the following specimens: F-F resin (1), a composite made of F-F resin and stabilized unwoven fabric (2), and the stabilized unwoven fabric itself (3).

On the basis of this examination it can be certified that the maximum linear shrinkage (15 %) is observed for the phenol-formaldehyde resin while the minimum is observed for stabilized unwoven fabric. The curve for organic composite has intermediate values.

The conclusion which can be drawn from these linear dependencies is that the difference between curves (1) and (2) can be the reason for physical mismatches of glass-like carbon layer (the F-F as a precursor) and composite background represented by curve (2). Both curves have contributed to determine the linear coefficients of thermal expansion in the quantitative analysis carried out to determine thermal stresses.

Studies of mass losses for the composite and its components lead us to similar conclusions. FIG.4 illustrates relevant curves. Noteworthy is the fact that both mass losses of the polymer S (F-F and stabilized unwoven fabric) as well as the resin F-F (hardened F-F) are the same (curves 1 and 3 overlap), whereas PAN fibers reveal comparatively larger mass losses.

The micro-structural analysis concerned the glass-like carbon coating on the surface of various type of C/C composites. Preliminary microscopic studies of 1D and 2D composites showed big cracks in the coating (FIG. 5). Results of these investigations showed that 1D and 2D composites have different physical and mechanical parameters in comparison to glass-like carbon and hence it is practically impossible to avoid cracks while covering them with a coating made of such carbon. Therefore, in the further part of the work investigations on an isotropic composite / glass-like carbon system were conducted. FIG. 6 and 7 present surface microstructure of two different coatings of glassy carbon that differ in manner of preparation, with the same unwoven PAN fabrics as a substrate.

Cracked coating of glassy carbon and denuded, broken carbon fibers were observed in the case of unwoven fabric carbonized in temperature 1000°C in flowing argon (FIG.6).

In the case of unwoven fabric stabilized in 240°C, no cracks were observed in flowing air under magnification 200x. The cracks are observed only under magnification 1000x - FIG.7.

In order to eliminate even small cracks various technological steps were taken as a consequence of earlier experimental studies. In order to reduce internal stresses during thermal treatment of an organic composite (polymer S), the heating rate within the range of the greatest mass losses was reduced.

Another step consisted in the selection of appropriate quantity ratio of the phenol-formaldehyde resin in the initial generation stage. A considerable decrease in porosity was observed while increasing this ratio. It is probably connected with lesser shrinkage caused by lesser mass losses during carbonization, and also with lesser quantity of evaporated alcohol during the curing process.

Finally, the substrate was prepared in such a way (stabilization of unwoven PAN fabric) as to obtain a near-coat change of dimensions during the heat treatment. In this way the thermal stresses and cracks were eliminated.

węgla bez powstawania spękań jest praktycznie niemożliwe. W związku z tym w dalszej części pracy prowadzono badania nad układem kompozyt izotropowy / węgiel szkłopodobny.

RYSUNKI 6 i 7 przedstawiają mikrostrukturę powierzchni dwóch różnych warstw węgla szkłopodobnego przy zastosowaniu jako podłoża tych samych włókien PAN, różniących się sposobem przygotowania.

W przypadku włókniny karbonizowanej w 1000°C w atmosferze argonu (RYS.6) zaobserwowano spękaną warstwę węgla szkłopodobnego oraz wystające, połamane włókna węglowe.

W przypadku zastosowania podłoża z włókniny stabilizowanej w 240°C, w atmosferze powietrza, nie zaobserwowano spękań przy powiększeniu 200x. Spękania są widoczne dopiero przy dużym powiększeniu obrazu (10000x) - rys.7.

W celu wyeliminowania nawet niewielkich spękań podjęto różnorodne zabiegi technologiczne będące konsekwencją wcześniejszych badań eksperymentalnych. Aby zredukować naprężenia wewnętrzne powstające podczas obróbki cieplnej kompozytu organicznego (polimer S), obniżono szybkości grzania w zakresach odpowiadających największym zmianom masy. Innym zabiegiem było dobranie odpowiedniego udziału żywicy F-F w alkoholu na wstępnym etapie jego wytwarzania. Obserwowano wyraźne zmniejszenie się porowatości przy zwiększaniu powyższego stosunku. Wiąże się to prawdopodobnie z mniejszym skurczem spowodowanym mniejszymi ubytkami masy w procesie karbonizacji, a także z mniejszą ilością odparowanego alkoholu podczas utwardzania.

Wreszcie w taki sposób przygotowywano podłoże (stabilizacja włókniny poliakrylonitrylowej), aby w trakcie obróbki cieplnej uzyskać zbliżone zmiany wymiarów do zmian wymiarów powłoki, co pozwoliłoby na zminimalizowanie naprężeń cieplnych i wyeliminowanie spękań.

W konsekwencji opracowano metodę umożliwiającą wytwarzanie kompozytów dowolnych rozmiarów typu węgiel-węgiel z ciągłą powłoką węgla szkłopodobnego na powierzchni [23, 24]. Przykładowe zdjęcie takiego kompozytu przedstawiono na rys. 8.

Wnioski

1. Połączenie typowych kompozytów typu 1D, 2D z węglem szkłopodobnym, powoduje powstanie znacznych naprężeń cieplnych w warstwie.
2. Obniżenie naprężeń cieplnych w warstwie, jest możliwe poprzez zastosowanie jako podłoża węglowego kompozytu izotropowego.
3. Badania doświadczalne wykazały, iż włóknina węglowa z poliakrylonitrylu jest dobrym materiałem na podłoże dla węgla szkłopodobnego.
4. Przeprowadzone badania wykazały największy skurcz liniowy oraz straty masy komponentów, jak i kompozytu organicznego z nich utworzonego w zakresie temperatur 450 - 750°C, dlatego też celowym wydaje się obniżenie prędkości ogrzewania w tym zakresie.
5. Możliwe jest wytworzenie dowolnych rozmiarów kompozytu węglowego z powłoką z węgla szkłopodobnego.
6. Materiał wymaga przeprowadzenia dalszych badań w warunkach in vitro, in vivo celem jego pełnej przydatności biologicznej.
7. Badania powinny zmierzać w kierunku otrzymania materiału z podłożem z kompozytów typu 1D, 2D, co sprzyjałoby poprawieniu właściwości mechanicznych.

In consequence, a method of production of glass-like carbon of any size, coated with carbon-carbon composite, was developed [23, 24]. FIG.8 shows an example of such a composite.

Conclusions

1. Formation of glass-like carbon in the form of layer on carbon-carbon substrate is accompanied by internal stresses resulting from thermal effects within the components during heating.
2. Reduction of thermal stresses in the layer is possible by selecting isotropic composite as a substrate.
3. The experiments have shown that polyacrylonitrile carbon unwoven fabric is an appropriate substrate material for glass-like carbon.
4. The experiments have shown the highest linear shrinkage and mass losses of the organic composite and its components in the range of 450 - 750°C, and therefore it seems reasonable to minimize heating rate in this range.
5. It is possible to produce a glass-like carbon coating of any size on the surface of C/C composite.
6. The material needs further "in vitro" and "in vivo" studies for determining its full biological utility.
7. The experiments ought to tend towards obtaining a material with 1D and 2D composites as a substrate, which would improve the mechanical properties.

Acknowledgements

This study was supported in part by the Polish State Committee for Scientific Research, grant No. 7T08A01517.

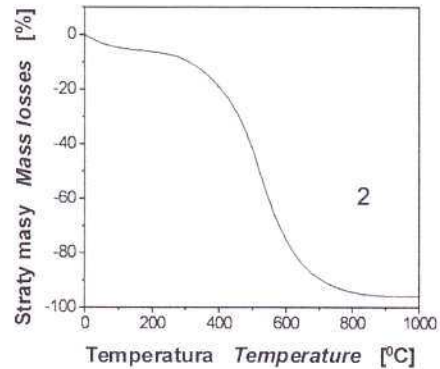
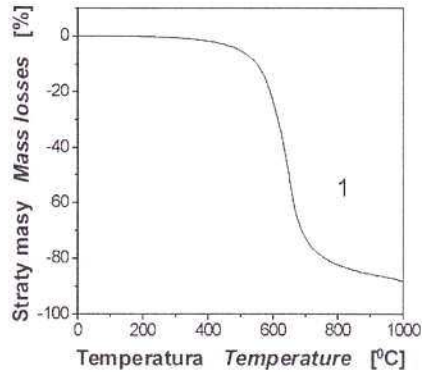
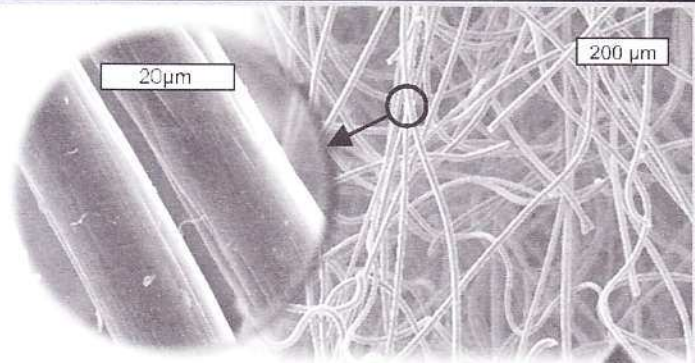
Piśmiennictwo

References

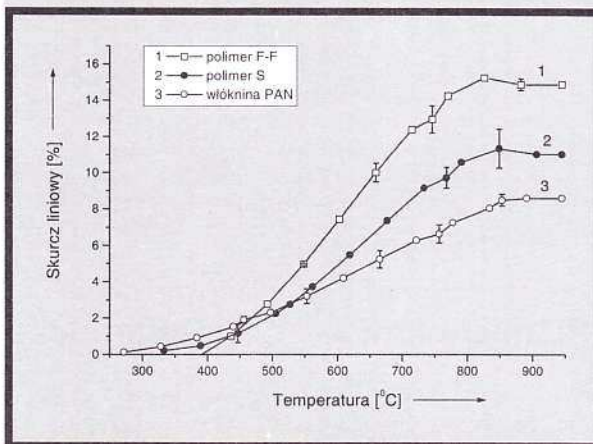
- [1] Yamada S., Sato H.: Nature 193, 261 (1962); J. Chem. Soc. Jap., Section Ind. Chem., 65, (1962)1139.
- [2] Yamada S., Sato H., Ishi T., Carbon 2, (1964), 253.
- [3] Patent belgijski nr 612406.
- [4] Patent belgijski nr 620381.
- [5] Le Carbone-Lorraine: Carbon vitreux. Applications de laboratoires et industrielles - dane prospektowe.
- [6] Fitzer E., Shäefer W., and Yamada S.: The formation of glass-like carbon by pyrolysis of polyfurfuryl alcohol and phenolic resin, Carbon 7, (1969), 643.
- [7] Yamada S., Sato H., and Ishii T.: Eigenschaften und Verwendung von glasartigem kohlenstoff, Carbon 2, (1964), 253.
- [8] Kolar F., Fott P., Balik K.: Modelling the preparation conditions of glassy carbon, Acta Montana ser. B, Nr 3 (91), (1994), 5-22.
- [9] Jenkins G.M., Kawamura K.: Polymeric Carbons-Carbon Fibre, Glass and Char, (Cambridge University Press, Cambridge, 1976).
- [10] Bokros J. C.: Carbon biomedical devices, Carbon, 15, (1977), 355-371.
- [11] Williams K. R., Blayney A. W.: An optical and electron microscopy study of materials implanted in the rat middle ear. I Carbon, Biomaterials, 7(4), (1986), pp. 283-6.

Stabilizowana włóknina
z poliakrylonitrylu (PAN)

Stabilized unwoven
fabric (PAN)

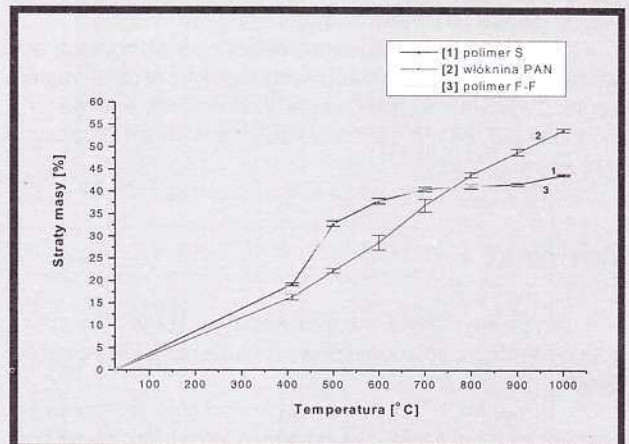


RYS. 2. Straty masy w funkcji temperatury: 1-żywica FF 2-włóknina stabilizowana
FIG. 2. Mass losses in function of temperature: 1-FF resin 2-stabilized unwoven fabric



RYS. 3. Wpływ obróbki termicznej na wielkość skurczu dla polimeru S i poszczególnych substratów organicznych (szybkość ogrzewania 180°C/h)

FIG. 3. Influence of the heat treatment temperature on shrinkage for polymer S and organic components (with a heating rate of 180°C/h)



RYS. 4. Straty masy polimeru S i składników organicznych podczas obróbki termicznej prowadzonej w atmosferze argonu (szybkość ogrzewania 100°C/h)

FIG. 4. Mass losses of polymer S and organic components during heating in an argon atmosphere (with a heating rate of 100°C/h)

Podziękowania

Praca częściowo finansowana przez Komitet Badań Naukowych (grant nr 7 T08A01517)

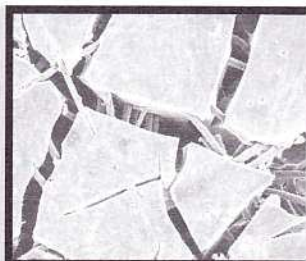
[12] Lauslahti K, Patiala H, Rokkanen P, Tarwainen T, Rautavuori J, Tormala P.: Interaction of mikroporous glassy carbon and living tissue, *Ann Biomed Eng.*; 11 (5), (1983), pp. 495-8.

[13] Taravainen T, Patiala H, Tunturi T, Poronen I, Lauslahti K, Rokkanen P", *Acta Orthop Scand Feb*; 56 (1), (1985), pp. 63-6.

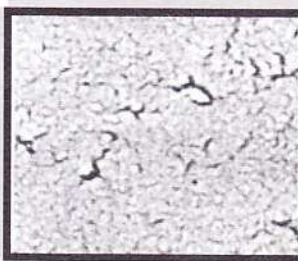
[14] Kokot W, Lipowski P.: Glassy-carbon intrascleral implant in the ultrasonographic image", *Klin Oczna*; 99(2), (1997), pp. 133-4.



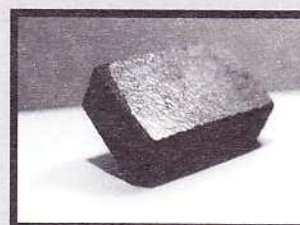
RYS.5. Kompozyt węgiel-węgiel typu 2D z powłoką węgla szkłopodobnego na powierzchni
FIG.5. Carbon - carbon composite of 2D type coated with glass - like carbon layer



RYS.6. Kompozyt węgiel-węgiel z warstwą węgla szkłopodobnego na powierzchni (SEM, 200x)
FIG.6. Carbon - carbon composite coated with glass - like carbon layer (SEM, 200x)



RYS.7. Kompozyt węgiel-węgiel z warstwą węgla szkłopodobnego na powierzchni (SEM, 10000x)
FIG.7. Carbon - carbon composite coated with glass - like carbon layer (SEM, 10000x)



RYS. 8. Kompozyt C/C z powłoką węgla szkłopodobnego [24]
FIG. 8. The glass - like carbon coating on C/C composite [24]

- [15] D. E. Grenoble, R. Voss.: Oral Implant, 6(4), (1977). 509.
 [16] D. E. Grenoble.: Oral Implant, (1), 44, (1974).
 [17] Kuś H.: Biomateriały T. 4, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa (1990).
 [18] More N, Barthe X, Rouais F, Riwel J, Trinquescoste M, Marchant A. "Biocompatibility of carbon - carbon materials: in vivo study of their erosion using 14 carbon labelled samples" Biomaterials Jul; 9(4), (1988), pp. 328-34.
 [19] Denny H. R., Goodship A. E.: Replacement of the Anterior Cruciate Ligament with Carbon Fibre in dog., J. Small Anim. Pract., (1980), 21, 179-

- [20] Świątkowski J., Chmielewski W., Górecki A., Kuś W.M., Błażewicz S., Powroźnik A.: Inż. Mat., 5,(1993), 150.
 [21] Kuś W.M., Górecki A., Świątkowski J.: Mat. Konf. "Nowe materiały i technologie dla medycyny", Częstochowa-Kokotek, (1995), 45.
 [22] Zgłoszenie patentowe: P- 346 251.
 [23] Zgłoszenie patentowe: P-337 136.
 [24] Fidelus J.: "Badania nad otrzymywaniem powłok z węgla szkłopodobnego na powierzchni kompozytów węgiel-węgiel", Praca doktorska, AGH, Kraków, 2001.

PROBLEMATYKA REKONSTRUKCJI DUŻYCH UBYTKÓW TCHAWICY MATERIAŁAMI ALLOPLASTYCZNYMI

WOJCIECH ŚCIERSKI*, GRZEGORZ NAMYSŁOWSKI*,
 MARTA BŁAŻEWICZ**, JAN PILCH***

* KATEDRA I KLINIKA LARYNGOLOGII
 ŚLĄSKIEJ AKADEMII MEDYCZNEJ W ZABRZU
 ** WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI,
 AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW
 *** ZAKŁAD ANATOMII PRAWIDŁOWEJ,
 AKADEMIA WYCHOWANIA FIZYCZNEGO, KATOWICE

Streszczenie

Do chwili obecnej nie wynaleziono odpowiedniego materiału alloplastycznego, którego zastosowanie w chirurgii rekonstrukcyjnej dużych segmentowych

RECONSTRUCTION PROBLEMS OF LARGE TRACHEAL DEFECTS USING ALLOPLASTIC MATERIALS

WOJCIECH ŚCIERSKI*, GRZEGORZ NAMYSŁOWSKI*,
 MARTA BŁAŻEWICZ**, JAN PILCH***

* ENT DEPARTMENT
 SILESIA MEDICAL UNIVERSITY, ZABRZE, POLAND
 ** FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS,
 UNIVERSITY OF MINING AND METALLURGY, KRAKOW, POLAND
 *** CHAIR OF REGULAR ANATOMY,
 SCHOOL OF PHYSICAL EDUCATION, KATOWICE, POLAND

Abstract

There is no appropriate alloplastic material developed to date, the use of which in reconstructive surgery of large segment trachea defects would bring