

ZMIANY WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH KOMPOZYTÓW WĘGLOWO-FOSFORANOWYCH W WARUNKACH IN VITRO

BARBARA SZARANIEC, JAN CHŁOPEK, MARTA BŁAŻEWICZ

KATEDRA CERAMIKI SPECJALNEJ,
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA W KRAKOWIE

Wstęp

Kompozyty węglowo-fosforanowe (C-C-HAP) mogą stanowić nową grupę materiałów łączących bioaktywność fosforanów wapnia (HAP, TCP) z odpowiednimi właściwościami mechanicznymi kompozytów węgiel-węgiel zbliżonymi do tych, jakie posiada kość [1,2]. Materiały takie mimo zachodzących w środowisku organizmu żywego reakcji biochemicznych i biofizycznych powinny przez dłuższy czas zachować wysoką trwałość mechaniczną.

W pracy przeanalizowano wyniki badań in vitro wpływu środowiska naturalnego na właściwości mechaniczne kompozytów węglowo-fosforanowych o różnych mikrostrukturach w celu wybrania najodpowiedniejszego materiału na implanty kostne.

Materiały

Kompozyty otrzymywano dwoma metodami:

- 1) wprowadzając hydroksyapatyt **objętościowo** we wstępnym etapie otrzymywania
- 2) dosycając **powierzchniowo** hydroksyapatytem gotowe kompozyty węgiel-węgiel

Wyniki i dyskusja

Metoda otrzymywania kompozytów ma znaczący wpływ na ich mikrostrukturę, a tym samym również na ich właściwości mechaniczne. W kompozytach, do których HAP wprowadzono objętościowo, fosforany wapnia lokują się w całej objętości między włóknami (RYS.1a) i działają jak wtrącenia stanowiące miejsca inicjacji pęknięć podnosząc kruchość kompozytów. W przypadku powierzchniowego wprowadzania HAP skupiska ziaren fosforanowych w osnowie węglowej wypełniają jedynie pory otwarte kompozytów (RYS.1b), co nie pogarsza znacząco ich właściwości mechanicznych [3].

Między innymi badania na międzywarstwowe ścinanie (ILSS) potwierdzają, że kompozyty węglowo-fosforanowe, do których HAP wprowadzono objętościowo mają mniejszą wytrzymałość na ścinanie niż kompozyty dosycane, co jest związane właśnie z niekorzystnym rozmieszczeniem ziaren fosforanowych.

Kompozyty otrzymane obiema metodami termostatowano w płynie izotonicznym oraz sztucznym osoczu (płynie SBF) w temperaturze $37\pm 1^\circ\text{C}$. Po upływie 2, 4 i 6 tygodni wyznaczano ich wytrzymałość na zginanie, moduł Younga oraz prace zniszczenia korzystając z maszyny wytrzymałościowej Zwick 1435.

Badania w płynie SBF pokazują, że kompozyty 1D do-

VARIATIONS OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON-PHOSPHATE COMPOSITES TESTED „IN VITRO”

BARBARA SZARANIEC, JAN CHŁOPEK, MARTA BŁAŻEWICZ

SPECIAL CERAMICS DEPARTMENT,
UNIVERSITY OF MINING AND METALLURGY, KRAKÓW

Introduction

Carbon-phosphate composites (C-C-HAP) may constitute a new group of materials that combine bioactivity of calcium phosphates (HAP, TCP) and mechanical properties of carbon-carbon composites comparable to those of natural bone tissue [1,2]. Such materials, in spite of biochemical and biophysical reactions taking place in the living organism, should preserve high mechanical stability for extended time intervals.

This paper discusses the results of in vitro tests carried out in order to assess the influence of natural environment on the mechanical properties of the carbon-phosphate composites with different microstructure. The aim of investigations was to select the material suitable for bone implants.

Materials

The composites were produced in two ways:

- 1) by adding hydroxyapatite in volume at the initial technological stage;
- 2) by surface impregnation of ready carbon-carbon composites with hydroxyapatite

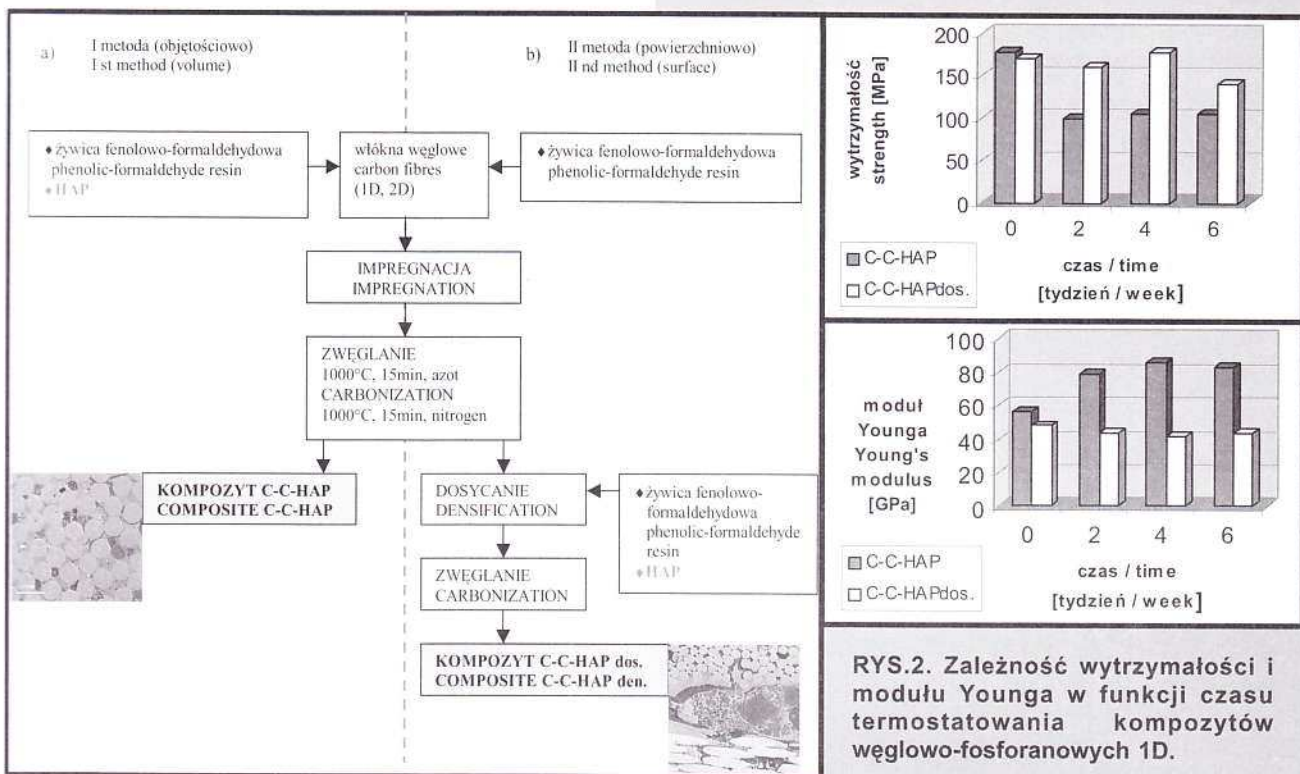
Results and discussion

Manufacturing method significantly influences the microstructure of composite materials and their mechanical properties. In the case of composites with bulk addition of HAP, the hydroxyapatite grains are dispersed between the carbon fibres (FIG. 1a) and act as crack initiation sites, thereby increasing brittleness of the materials. In the case of surface impregnation with HAP, the agglomerates of phosphate grains in the carbon matrix fill the open pores of composites (FIG. 1b), which essentially does not deteriorate the mechanical properties [3].

The interlayer shear tests (ILSS) indicate that the carbon-phosphate composites with HAP added in volume exhibit worse shear strength than the impregnated ones which is directly related to the unfavourable layout of phosphate dispersions.

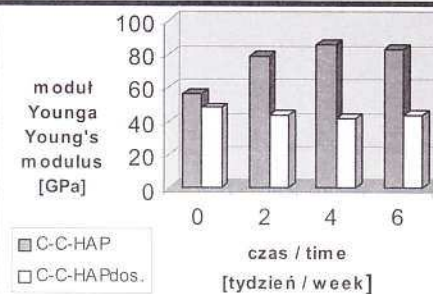
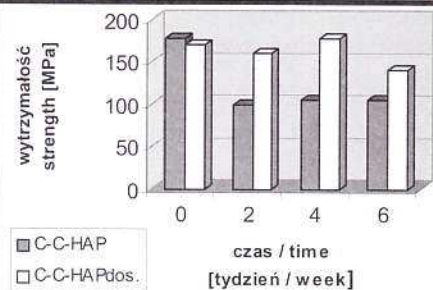
The composites obtained according to both mentioned methods were incubated in isotonic solution and in a simulated body fluid (SBF) at a temperature of $37\pm 1^\circ\text{C}$. After time intervals of 2, 4 and 6 weeks they were subjected to mechanical tests, using a Zwick 1435 device, in order to determine bending strength, Young's modulus and failure work.

The tests in SBF indicate that that the 1D composites, enriched in HAP on the surface, have stable mechanical



RYS.1. Schemat otrzymywania kompozytów C-C-HAP oraz ich obrazy mikroskopowe.

FIG.1. Flow sheet for the manufacturing of C-C-HAP composites and their microscopic pictures.



RYS.2. Zależność wytrzymałości i modułu Younga w funkcji czasu termostatowania kompozytów węglowo-fosforanowych 1D.

FIG.2. Dependence of strength and Young's modulus on incubation time for the 1D carbon-phosphate composites.

sycane powierzchniowo mają stabilne właściwości mechaniczne. Przez okres 6 tygodni nie zmieniła się ich wytrzymałość i moduł Younga, a jedynie praca zniszczenia wzrosła, co jest zjawiskiem korzystnym. Dla kompozytów, gdzie HAP wprowadzono objętościowo praca zniszczenia nie ulegała zmianie, ale zaobserwowano niepożądaną spadkiem wytrzymałości i wzrost modułu Younga (RYS.2).

Zachowanie kompozytów o strukturze 2D jest analogiczne, jednak obserwowane zmiany są mniejsze.

Różnice w zachowaniu materiałów w środowisku płynu SBF są widoczne na mikrofotografiach (RYS.3.). Po 6 tygodniach termostatowania powierzchnię kompozytu C-C-HAP dosycanego pokrywa

spójna warstwa „kalafiorów” apatytowych. Na powierzchni kompozytu, do którego HAP wprowadzano objętościowo obserwuje się również narosła apatytowe, nie tworzą one jednak litej warstwy. Może to być spowodowane większą porowatością tych kompozytów i w konsekwencji łatwiejszą penetracją płynu do wnętrza próbki, co z kolei prowadzi do tworzenia wydzielań fosforanów wapnia nie na powierzchni a wewnątrz próbki.

Badania w płynie izotonicznym nie pokazują większych różnic między kompozytami. W obu przypadkach nie zachodzą zmiany wytrzymałości, modułu Younga czy pracy zniszczenia. Obserwuje się również mniej liczne wydziela-

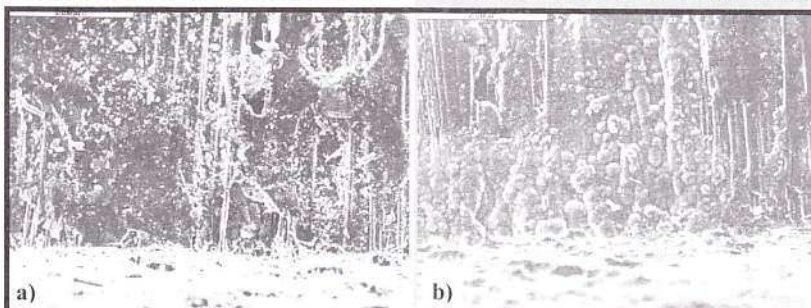
properties. During the 6 weeks period their strength and Young's modulus practically remained at the same level, only the failure work increased, which is considered as an advantageous feature. For the composites with volume addition of HAP, the failure work did not change with time

but their strength unfavourably decreased and Young's modulus increased (FIG.2). The behaviour of 2D composites is analogous, however the observed changes are smaller.

The differences in the behaviour of materials in SBF are visible on the microphotographs in FIG.3. After the 6 weeks incubation, the surface of the impregnated C-C-HAP composite is covered with a compact layer of

apatite cauliflowers. In contrast, the apatite outgrowths on the surface of composite with bulk addition of HAP do not form a compact layer. This may be caused by greater porosity of the composite and by easier penetration of the fluid into the sample. Consequently, the growth of calcium phosphate precipitates may take place inside the sample and not on the surface.

The tests in the isotonic solution do not reveal any significant differences between the composites. In both examined cases the variations of strength, Young's modulus or failure work are not observed. Also less numerous apatite precipitates are found on the surface which is connected



RYS.3. Obrazy SEM kompozytów węglowo-fosforanowych 1D po 6 tygodniach termostatowania w płynie SBF: a) HAP wprowadzany objętościowo, b) HAP wprowadzany powierzchniowo.

FIG.3. SEM images of the 1D carbon-phosphate composites after the 6 weeks incubation in SBF: a) with bulk addition of HAP, b) surface impregnated with HAP.

nia apatytowe na powierzchni, co związane jest zapewne z brakiem jonów fosforanowych w składzie płynu izotonicznego.

Wnioski

Analizując wyniki badań *in vitro* można stwierdzić, że korzystniejsze ze względu na stabilność parametrów mechanicznych jest rozmieszczenie hydroksyapatytu w warstwie przypowierzchniowej kompozytu niż w całej objętości. Kompozyty otrzymane metodą dosycania powierzchniowego stanowią również korzystniejsze podłoże dla wzrostu hydroksyapatytu.

Podziękowania

Praca finansowana przez Komitet Badań Naukowych (nr grantu 7 T08D 029 17)

with the absence of phosphate ions in the experimental liquid.

Conclusions

The results of the *in vitro* tests indicate that surface impregnation of C-C composites with HAP is more advantageous than its bulk addition because of stable mechanical properties. Also, the surface modified composites provide better conditions for the growth of a hydroxyapatite layer.

Acknowledgements

This work was supported by The State Committee for Scientific Research (Grant No. 7 T08D 029 17)

Piśmiennictwo

- [1] W. Cao, L.L. Hench: *Bioactive Materials Ceramics International*, 22, (1996), 493-507.
 [2] M. Błażewicz, A. Ślósarczyk, J. Chłopek, B. Szaraniec: *Carbon-phosphate composites for bone surgery. Tenth International Conference on Biomedical Engineering Singapore 2000*, edited by JCH GOH.

References

- [3] J.Chłopek, M. Błażewicz, B. Szaraniec: *Kompozyty bioaktywne. Acta of Bioengineering and Biomechanics*, vol.3, suppl.1, (2001), 39-46.

SYNTEZA I WŁASNOŚCI KOPOLIMERÓW BIODEGRADOWALNYCH (PGLA, PGCA, PLCA) OTRZYMANÝCH W OBECNOŚCI NOWEGO NISKOTOKSYCZNEGO INICJATORA CYRKONOWEGO

P. DOBRZYŃSKI, M. BERO, J. KASPERCZYK

CENTRUM CHEMII POLIMERÓW
PAN ZABRZE

Biokompatybilność, biodegradowalność i stosunkowo wysoka wytrzymałość mechaniczna poliglikolidu (PGA) i jego kopolimerów z laktydem (PGLA) jest powodem dość szerokiego stosowania tego typu materiałów w postaci degradable implantów chirurgicznych [1,2]. Kopolimery glikolidu z laktydem oraz laktydu z kaprolaktonem (PLCA) są również często wykorzystywane jako nośniki leków w procesach ich kontrolowanego uwalniania [3,4].

Wszystkie te materiały otrzymywane są obecnie w czasie reakcji inicjowanej przez związki cyny [5-6]. Fakt ten jest dość kontrowersyjny, ze względu iż usunięcie związków cyny z gotowego kopolimeru jest praktycznie niemożliwe. W rezultacie związki cyny przedostają się bezpo-

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF BIODEGRADABLE COPOLYMERS (PGLA, PGCA, PLCA) OBTAINED IN PRESENCE OF NEW LOW TOXIC INITIATORS CONTAINING ZIRCON

P. DOBRZYŃSKI, M. BERO., J. KASPERCZYK

CENTRE OF POLYMER CHEMISTRY,
POLISH ACADEMY OF SCIENCES, ZABRZE

Because of good biodegradability and relative high mechanical strength of polyglycolide and its copolymers, it is observing a constant increase of these materials application in daily clinical practice. They are used as the very good materials for biodegradable implants (screws, plates, or surgical nails) in bone surgery [1] and when treating the injury of some internal organs [2].

Copolymers of glycolide with lactide (PGLA), and of lactide with ϵ -caprolactone (PLCA) are also used in the processes of the controlled drug release, mainly in form of micro-spheres filled with drugs [3-4].

Mentioned copolymers are synthesized via ring opening. The process is carried out mainly in presence of initia-