

## PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH BIODEGRADOWALNYCH KOMPOZYTÓW PODWÓJNYCH I POTRÓJNYCH NA OSNOWIE PCL

KAROLINA KORZEB, JOANNA IDASZEK\*, WOJCIECH ŚWIĘSZKOWSKI

POLITECHNIKA WARSZAWSKA,  
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,  
WOŁOSKA 141; 02-507 WARSZAWA, POLSKA  
\*MAILTO: WOJCIECH.SWIESZKOWSKI@INMAT.PW.EDU.PL

### Streszczenie

Celem poniższych badań było porównanie właściwości mechanicznych włókien kompozytów polimero-ceramicznych na osnowie polikaprolaktonu (PCL) jako potencjalnego materiału do wytworzenia ruszto- wań do regeneracji ubytków tkanki kostnej w organi- zmie człowieka. Jako napełniacz wykorzystano mikro- cząstki trójfosforanu wapnia (TCP). Wytworzono również kompozyt potrójny zawierający dodatkowo kopolimer kwasu mlekowego i glikolowego (PLGA). Przeprowadzono próbę rozciągania oraz obserwację na skaningowym mikroskopie elektronowym. Wpro- wadzenie mikrocząstek TCP do osnowy PCL tylko w małym stopniu poprawiło właściwości mechanicz- ne kompozytów. Dopiero dodatek PLGA spowodował znaczny wzrost sztywności oraz podwyższenie grani- cy plastyczności.

**Słowa kluczowe:** PCL, PLGA, trójfosforan wapnia (TCP), metoda szybkiego prototypowania, właściwości mechaniczne.

[Inżynieria Biomateriałów, 116-117, (2012), 66-68]

### Wprowadzenie

Inżynieria tkankowa to alternatywa dla tradycyjnych te- rapii leczenia ubytków tkanek. Wykorzystuje się w niej ma- teriały biodegradowalne. Materiały te nie mogą wywoływać stanów zapalnych w organizmie, powinny być możliwe do przetworzenia w sposób powtarzalny oraz posiadać wła- ściwości mechaniczne dopasowane do danej aplikacji [1]. PCL to biogodny oraz biodegradowalny poliester alifatyczny [2], który spełnia większość z wyżej wymienionych wy- magań. PCL dzięki niskiej temperaturze topnienia (~60°C) oraz wysokiej stabilności termicznej jest dodatkowo bardzo łatwy do przetwarzania. Polimer ten, ze względu na swo- ją hydrofobowość oraz wysoką krystaliczność, wolno ulega degradacji. Wprowadzenie do osnowy PCL cząstek bioak- tywnego napełniacza powoduje zmianę profilu degradacji, właściwości mechanicznych oraz biogodności osnowy [3]. Stężenie napełniacza jest jednak ograniczone ze względu na wzrost kruchości kompozytów polimerowych przy jego wyższych stężeniach. Dlatego, w celu polepszenia właści- wości mechanicznych PCL, podjęto próbę wytworzenia kom- pozytu potrójnego zawierającego dodatkowo frakcję poli- meru o lepszych od PCL właściwościach mechanicznych.

Jako zbrojenie kompozytów w prezentowanych bada- niach wykorzystano bioaktywny trójfosforan wapnia (TCP). Kompozyt potrójny zawierał dodatkowo poli(D,L-laktyd-ko- glikolid), PLGA.

Celem niniejszej pracy było wytworzenie metodą szybkie- go prototypowania włókien kompozytowych na osnowie PCL

## COMPARISON OF MECHANICAL PROPERTIES OF BIODEGRADABLE PCL-BASED BINARY AND TERNARY COMPOSITES

KAROLINA KORZEB, JOANNA IDASZEK\*, WOJCIECH ŚWIĘSZKOWSKI

WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
FACULTY OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING;  
141 WOŁOSKA STREET; 02-507 WARSAW, POLAND  
\*MAILTO: WOJCIECH.SWIESZKOWSKI@INMAT.PW.EDU.PL

### Abstract

The aim of present study was to compare the me- chanical properties of binary and ternary composite fibers fabricated by means of combined solvent casting and fused deposition modeling techniques. The tested composites were composed of polycaprolactone (PCL) matrix and tricalcium (TCP) micro-particles (binary composite) and additionally poly(D,L-lactide-co-glycolide), PLGA, (ternary composite). TCP and PLGA were used as a reinforcement of the composi- tes. Tensile test was conducted in order to determine the effect of TCP and PLGA on mechanical properties of the composites. Introduction to TCP particles had slight effect of the Young's modulus. However, addition of TCP and PLGA to PCL matrix significantly improved the mechanical properties of the ternary composite.

**Keywords:** PCL, PLGA, tricalcium phosphate(TCP), rapid prototyping, mechanical properties.

[Engineering of Biomaterials, 116-117, (2012), 66-68]

### Introduction

Tissue engineering (TE) is an alternative to traditional therapies for treatment of tissue defects. The biodegradable polymers used for TE applications should not induce any permanent inflammation, be processable on a repetitive ba- sis, and exhibit mechanical properties suitable for a targeted application [1]. PCL is a biocompatible and biodegradable aliphatic polyester [2], which meets most of the above mentioned requirements. PCL, due to its low melting point (~60°C) and high thermal stability is also very easy to proc- ess. This polymer, because of its hydrophobicity and high crystallinity, undergoes very slow degradation. Introduction of bioactive filler, for example tricalcium phosphate (TCP), to the PCL matrix changes the degradation profile of the polymer, its mechanical properties and biocompatibility of the matrix [3]. The concentration of the filler is, however, limited due to embrittlement of the material. Therefore we decided to introduce a third phase to the binary composite: a polymer with better than PCL mechanical properties.

The goal of this study was to produce binary (PCL-TCP) and ternary (PCL-PLGA-TCP) composite fibers by means of fused deposition modeling (FDM) technique and examine their tensile properties.

### Materials and methods

The following materials were used: PCL (PCL, Sigma- Aldrich, UK), PLGA (RESOMER® RG 504 H, Boehringer-In- gelheim, Germany), TCP (nanoXIM-TCP201, FLUIDINOVA, Portugal). The composites were prepared by solvent casting

oraz zbadanie właściwości mechanicznych wytworzonych materiałów.

## Materiały i metody

Do wytworzenia kompozytów użyto PCL (PCL, Sigma-Aldrich, Wielka Brytania), PLGA (RESOMER® RG 504 H, Boehringer-Ingelheim, Niemcy), oraz mikro- cząstek TCP (nanoXIM-TCP201, FLUIDINOVA, Portugalia). Kompozyty polimerowo-ceramiczne przygotowano metodą odlewania z roztworu. Do wytworzenia włókien użyto techniki FDM (Fused Deposition Modeling), która polega na przyrostowym formowaniu, np. rusztowania, uplastycznionym polimerem. Włókna wydrukowano przy pomocy urządzenia Bioscaffolder (SYSENG, Niemcy).

Wytworzono włókna o kompozycji i parametrach procesu podanych w TABELI 1.

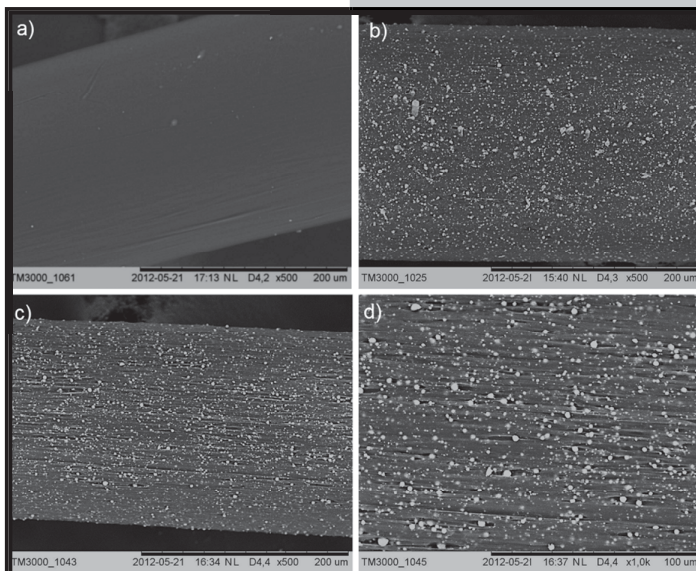
Następnie przeprowadzono statyczną próbę rozciągania włókien na maszynie wytrzymałościowej Tytron 250 (MTS, USA). Próbki rozciągano z szybkością  $V=15\text{mm/min}$ .

Dodatkowo przeprowadzono obserwację mikroskopową na skaningowym mikroskopie elektronowych TM 3000 (Hitachi, Japonia). Zdjęcia wykonywano przy napięciu 15keV oraz przy różnych powiększeniach.

## Wyniki i dyskusja

Wyniki obserwacji mikroskopowych wytworzonych materiałów zamieszczono na zdjęciach SEM (RYS. 1).

W przypadku czystego PCL (RYS.1a) obserwowano gładką, jednolitą powierzchnię włókna. Dla kompozytów zbrojonych mikrocząstkami TCP (RYS.1b+1d) obserwowano równomierne rozłożenie cząstek w osnowie. Nie zauważono skupisk aglomeratów. Wytworzone materiały posiadały powtarzalne wymiary. Na podstawie wykresów rozciągania (krzywe naprężenie-odkształcenie) wyznaczono moduł Younga (RYS. 2) oraz granicę plastyczności (RYS.3) wytworzonych kompozytów. Czysty PCL użyto jako materiał referencyjny. Analizując wpływ napelnacza na moduł Younga (RYS. 2) wytworzonych materiałów stwierdzono nieznaczne zwiększenie sztywności kompozytu PCL-TCP w porównaniu do czystego PCL. Natomiast w przypadku dodania do osnowy 20% wag. PLGA zauważono znaczny wzrost sztywności kompozytu do wartości 417 MPa. Granica plastyczności (RYS. 3) dla materiału referencyjnego wynosiła 12 MPa. W przypadku dodania do PCL 10% cząstek TCP zaobserwowano niewielki wzrost granicy plastyczności do 13MPa. Wzrost był prawdopodobnie spowodowany obecnością twardych cząstek napelnacza. W przypadku kompozytów w osnowie z PLGA dostrzeżono wzrost granicy plastyczności do 16 MPa. Powyższe wyniki wykazują, że kompozyty z cząst-



**RYS. 1.** Obrazy SEM wytworzonych materiałów: a) PCL (x500), b) PCL-TCP (x500), c) PCL-PLGA-TCP (x500), d) PCL-PLGA-TCP (x1000).

**FIG. 1.** SEM micrographs of the prepared materials: a) PCL (x500), b) PCL-TCP (x500), c) PCL-PLGA-TCP (x500), d) PCL-PLGA-TCP (x1000).

**TABELA 1.** Skład wytworzonych materiałów oraz temperatura procesu.

**TABLE 1.** Composition of the prepared materials and temperature of the FDM process.

Nazwa / Name	PCL [wag.% / wt%]	PLGA [wag.% / wt%]	Mikro-TCP [wag.% / wt%]	Temp. procesu / Temp. of the process [°C]
PCL	100	-	-	100
PCL-TCP	90	-	10	100
PCL-PLGA-TCP	70	20	10	105

technique. A Fused Deposition Modeling device (Bioscaffolder; SYSENG, Germany) was used to fabricate fibers. The FDM is an extrusion-based process, which enables fabrication of porous three-dimensional structures layer by layer. The composition of produced fibers and temperature of fabrication process are given in TABLE 1.

Static tensile test of the fibers was carried out using a mechanical testing machine Tytron 250 (MTS, USA) at a cross-head speed of 15mm/min. The Young's modulus was determined as the slope of the linear range of stress-strain curve. The yield strength was calculated as a stress at 1% strain.

In addition, a scanning electron microscope (TM 3000; Hitachi, Japan) observation were carried out in order to observe surface morphology of the fibers. The images were taken at acceleration voltage of 15 keV and at various magnifications.

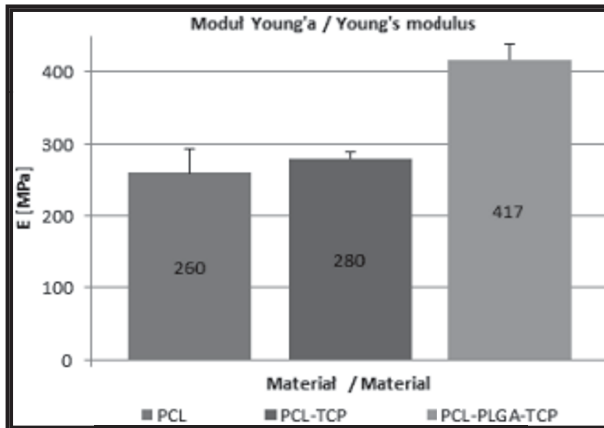
## Results and discussions

The results of microscopic observations are presented on FIG. 1.

In the case of pure PCL (FIG. 1a) a smooth, uniform surface of the fiber was observed. Composites reinforced with microparticles (FIG. 1b-1c) showed uniform distribution of particles in the matrix. The resulting composite fibers had repeatable geometry.

The results of tensile test are presented in FIG. 2 (Young's modulus) and in FIG. 3 (yield strength).

Neat PCL was used as reference material. Addition of TCP increased only a slightly stiffness of the binary composite, if compared to PCL. However, in case of addition of 20 wt% of PLGA a significant increase of the stiffness was observed ( $E=417\text{ MPa}$ ). The yield strength (FIG. 3) for the reference material was 12 MPa. Addition of 10% TCP particles resulted in a small increase of yield strength to 13MPa. The increase was probably due to the presence of hard particles of the filler. In case of the ternary composite presence of PLGA in the PCL matrix increased yield strength



RYS. 2. Wartości modułu Younga dla badanych kompozytów.  
FIG. 2. The values of Young's Modulus of the tested composites.

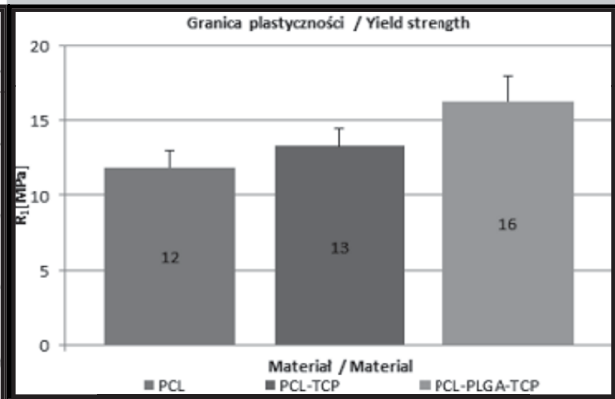
kami TCP i obecnością w osnowie PLGA mają właściwości mechaniczne zbliżone do kości bełczkowej [4].

## Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że dodatek mikrocząstek TCP oraz PLGA znacząco zwiększyły sztywność i granicę plastyczności badanych materiałów. Proces wytwarzania kompozytów o osnowie PCL metodą szybkiego prototypowania jest powtarzalny i może być stosowany jako metoda produkcji rusztowań do zastosowań w inżynierii tkankowej.

## Podziękowania

Praca została zrealizowana w ramach projektu „Bioimplanty dla potrzeb leczenia ubytków tkanki kostnej u chorych onkologicznych” finansowanego z Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka (Nr projektu POIG.01.01.02-00-022/09).



RYS. 3. Wartości granicy plastyczności dla badanych kompozytów.  
FIG. 3. The values of yield strength of the tested composites.

up to 16 MPa. These results show that composites reinforced with TCP particles and PLGA inclusions present in PCL exhibit mechanical properties similar to trabecular bone [4].

## Conclusions

Based on presented results it can be concluded that addition of TCP microparticles and PLGA to the PCL matrix significantly increased the stiffness and yield strength of the PCL. The fabrication process of the PCL-based composites by means of combined solvent casting and rapid prototyping method is repeatable and can be used as a method for fabrication of scaffolds for tissue engineering applications.

## Acknowledgments

This work was supported by the European Regional Development Fund within the Innovative Economy Operational Programme in the frame of project BIO-IMPLANT (Grant No. POIG.01.01.02-00-022/09).

## Piśmiennictwo

- [1] Lakshmi S. Nair, Cato T, Laurencin: Biodegradable polymers as biomaterials, Prog. Polym. Sci. 32, 2007, (762-789).
- [2] Woodruff M. A., Hutmacher D. W.: The return of a forgotten polymer – Polycaprolactone in the 21st century, Prog. Polym. Sci. 35, 2010, (1217-1256).

## References

- [3] red. Nałęcz M.: Biocybernetyka i inżynieria biomedyczna, Tom 4: Biomateriały, Wyd. EXIT, Warszawa 2003.
- [4] S. A. Goldstein: The mechanical properties of trabecular bone dependence on anatomic location and function, J. Biomechanics, Vol. 20, No 11 12, pp.1055-1061; 1987.