

# ANALIZA STRUKTURY CHEMICZNEJ HYDROKSY-APATYTU WZBOGACONEGO JONAMI $Mn^{2+}$ WYGRZEWANEGO W WYSOKIEJ TEMPERATURZE

JOANNA KOLMAS, MATEUSZ JABŁOŃSKI, ANNA ŚLÓSARCZYK,  
WACLAW KOŁODZIEJSKI

<sup>1</sup>WARSZAWSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY,  
WYDZIAŁ FARMACEUTYCZNY,  
KATEDRA I ZAKŁAD CHEMII NIEORGANICZNEJ I ANALITYCZNEJ,  
UL. BANACHA 1, 02-097 WARSZAWA, POLSKA

<sup>2</sup>AGH AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA,  
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI,  
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW, POLSKA

## Streszczenie

Syntetyczne hydroksyapataty (HAs), ze względu na wysoką biokompatybilność z ludzkimi tkankami zminalizowanymi, są szeroko stosowane jako biomateriały w ortopedii oraz stomatologii. Struktura hydroksyapatytu  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  pozwala na szereg jonowych podstawień, które mogą zachodzić zarówno w pozycji kationów wapnia jak i ortofosforanów oraz strukturalnych grup hydroksylowych. Wprowadzenie dodatkowych jonów do struktury hydroksyapatytu może wpływać na jego właściwości biologiczne i fizykochemiczne.

Mangan jest śladowym pierwiastkiem wchodząącym w skład biologicznego apatytu (mineralnego składnika kości oraz zębów). Odgrywa on kluczową rolę w powstawaniu matrycy organicznej. Dodatkowo indukuje integryny, grupę receptorów umożliwiających adhezję komórek. Ostatnio przeprowadzone badania potwierdziły, że hydroksyapatyt wzboagony jonami manganu  $Mn^{2+}$  wykazuje łatwiejszą osteointegrację niż czysty hydroksyapatyt, dlatego też może być z powodzeniem stosowany jako pokrycie implantów metalicznych.

W powyższej pracy wykorzystano standardową metodę mokrą do syntezy hydroksyapatytów zawierających niewielkie ilości jonów  $Mn^{2+}$ . Otrzymane próbki wygrzewano następnie w dwóch różnych temperaturach: 800 oraz 1250°C.

Główym celem tej pracy było zbadanie wpływu procesu termicznego na strukturę chemiczną hydroksyapatytu wzboagonego jonami manganowymi. Do badań fizykochemicznych wykorzystano: proszkową dyfraktometrię rentgenowską (PXRD), mikroskopię elektronową (SEM oraz TEM), spektroskopię w podczerwieni (FT-IR) oraz spektroskopię magnetyczną rezonansu jądrowego w ciele stałym (ssNMR).

Wprowadzenie jonów  $Mn^{2+}$  do struktury hydroksyapatytu zostało potwierdzone dzięki zastosowaniu metod PXRD oraz ssNMR. Wykazano także, że obecność manganu ułatwia termiczny rozkład hydroksyapatytu do oksyhydroksyapatytu. Próbki wygrzewane w wyższej temperaturze (1250°) okazały się niehomogeniczne. Zawierały, oprócz fazy hydroksyapatytu, dodatkowe fazy krystaliczne: oksyhydroksyapatyt, oksyapatyt, dziewięciotlenek dwufosforu i czterowapnia (TTCP) oraz  $\alpha$ -ortofosforan wapnia ( $\alpha$ TCP). Użyte metody fizykochemiczne pozwoliły stwierdzić, że w próbkach kalcynowanych (wygrzewanych w temperaturze 800°C) jony manganowe zajmują przede wszystkim pozycje wapnia Ca(I) w komórce elementarnej hydroksyapatytu. Podczas wygrzewania w wyższej temperaturze dochodzi do częściowego przemieszczenia jonów manganu w pozycje Ca(II).

[Engineering of Biomaterials, 128-129, (2014), 10-11]

# STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THERMALLY PROCESSED HYDROXYAPATITE ENRICHED IN $Mn^{2+}$ IONS

JOANNA KOLMAS, MATEUSZ JABŁOŃSKI, ANNA ŚLÓSARCZYK,  
WACLAW KOŁODZIEJSKI

<sup>1</sup>MEDICAL UNIVERSITY OF WARSAW, FACULTY OF PHARMACY,  
DEPARTMENT OF INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY,  
1 BANACHA STR., 02-097 WARSAW, POLAND

<sup>1</sup>AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY,  
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS,  
30 MICKIEWICZ AVE, 30-059 CRACOW, POLAND

## Abstract

Synthetic hydroxyapatites (HAs), due to their high compatibility with human mineralized tissues are widely used in implant materials for orthopaedic and dental applications. Hydroxyapatite structure  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  is tolerant to several ionic substitutions. They can occur in HA for calcium cations, for orthophosphates and structural hydroxyl ions. The incorporation of additional ions into the apatite crystals may change their biological or physicochemical properties.

Manganese appears in biological apatite (bone and teeth) and plays a key role in the development of organic matrix. It also induces integrins, receptors mediating cellular interactions with extracellular matrix and cell surface ligands. Manganese-doped HA exhibits better osseointegration than pure HA, thus it may be used as a coating of metallic implants.

In this paper, hydroxyapatites enriched in small amounts of manganese ions  $Mn^{2+}$  were synthesized by standard wet method. The obtained samples were heated at two different temperatures: 800 and 1250°C. The main aim of this study was to determine the influence of thermal processing of hydroxyapatite enriched in  $Mn^{2+}$  ions on its chemical structure. For profound physicochemical studies powder X-ray diffractometry (PXRD), electron microscopy (SEM and TEM), infrared spectroscopy (FT-IR) and solid-state nuclear magnetic resonance (ssNMR) were applied.

The incorporation of manganese ions was confirmed using PXRD and ssNMR methods. It was found that the presence of manganese facilitates hydroxyapatite dehydration and decomposition to oxyhydroxyapatite. The samples heated at 1250°C are not homogenous and contain, apart from hydroxyapatite other crystalline phases: oxyhydroxyapatite, oxyapatite, tetracalcium phosphate (TTCP) and  $\alpha$ -tricalcium phosphate ( $\alpha$ TCP). In the calcined sample (heated at 800°C), manganese ions preferentially occupy the Ca(I) position in the hydroxyapatite crystallographic unit cell. During heat treatment at the higher temperature, some  $Mn^{2+}$  ions move to the Ca(II) position.

[Engineering of Biomaterials, 128-129 (2014), 10-11]

## Podziękowania

J.K. dziękuje Fundacji na rzecz Nauki Polskiej za wsparcie badań w ramach programu POMOST, współfinansowanego przez Unię Europejską (Fundusz Rozwoju Regionalnego).

Badania TEM zostały wykonane w Laboratorium Mikroskopii Elektronowej, w Instytucie Biologii Doświadczalnej im. M. Nenckiego. Do badań wykorzystano aparaturę zainstalowaną w ramach projektu współfinansowanego przez Unię Europejską (Fundusze Strukturalne): Centrum Zaawansowanych Technologii – wyposażenie Laboratorium Obrazowania Biologicznego i Medycznego.

## OCENA TRWAŁOŚCI WŁÓKNIEN PRZEZNACZONYCH NA PODŁOŻA DLA INŻYNIERII TKANKOWEJ W PŁYNACH FIZJOLOGICZNYCH

IZABELLA RAJZER<sup>1\*</sup>, RYSZARD KWIATKOWSKI<sup>2</sup>

ATH AKADEMIA TECHNICZNO-HUMANISTYCZNA W BIELSKU-BIAŁEJ,  
UL. WILLOWA 2, 43-309 BIELSKO-BIAŁA, POLSKA:

<sup>1</sup>WYDZIAŁ BUDOWY MASZYN I INFORMATYKI, KATEDRA PODSTAW  
BUDOWY MASZYN, ZAKŁAD INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

<sup>2</sup> WYDZIAŁ NAUK O MATERIAŁACH I ŚRODOWISKU,  
INSTYTUT INŻYNIERII TEKSTYLIÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH.

\* E-MAIL: IRAJZER@ATH.BIELSKO.PL

## Streszczenie

Bardzo dużą rolę w procesie degradacji implantów odgrywa środowisko płynów fizjologicznych, których wpływ zależy od właściwości fizycznych i chemicznych materiału polimerowego oraz od jego reaktywności. W niniejszej pracy oceniono wpływ płynu PBS na trwałość kompozytowych włókien polikaprolakton / hydroksyapatyt w warunkach *in vitro*. Stopień degradacji włókien określano na podstawie zmian pH medium, stężenia jonów sodu i potasu w płynie po inkubacji próbek oraz zmian masy próbek podczas inkubacji. Ocenę zmian zachodzących we włóknach pod wpływem płynu PBS przeprowadzono wykorzystując skaningową mikroskopię elektronową (SEM) oraz rentgenowską analizę strukturalną (WAXD). Badania degradacji włókien przeprowadzone podczas inkubacji próbek w płynach fizjologicznych wykazały, że wytworzone włókna kompozytowe charakteryzują się stabilnością w środowisku płynów ustrojowych przez długi okres czasu. Niewielkie zmiany na powierzchni włókien, zaobserwowane po 10 miesiącach inkubacji, w płynie fizjologicznym, wskazują na rozpoczęcie procesu degradacji, stąd też można przypuszczać, że czas całkowitej biodegradacji włókien może być skorelowany z czasem potrzebnym do kompletnego odtworzenia tkanki.

**Słowa kluczowe:** włókna bioaktywne, podłożo, Inżynieria Tkankowa, degradacja, polikaprolakton [Inżynieria Biomateriałów, 128-129, (2014), 11-15]

## Acknowledgements

J.K. thanks the Foundation for Polish Science for supporting her with the Parent-Bridge Programme that was co-financed by the EU European Regional Development Fund.

The TEM studies were performed in the Laboratory of Electron Microscopy, Nencki Institute of Experimental Biology, Warsaw, Poland. We used equipment installed within the project sponsored by the EU Structural Funds: Centre of Advanced Technology BIM – Equipment purchased for the Laboratory of Biological and Medical Imaging containing selenite ions. The toxicity of the obtained materials were also studied.

## ASSESSMENT OF THE STABILITY OF PCL-FIBRES INTENDED FOR USE AS SCAFFOLDS FOR TISSUE ENGINEERING IN PHYSIOLOGICAL FLUIDS

IZABELLA RAJZER<sup>1\*</sup>, RYSZARD KWIATKOWSKI<sup>2</sup>

ATH UNIVERSITY OF BIELSKO-BIALA,  
1 WILLOW STREET, 43-309 BIELSKO-BIALA, POLAND:

<sup>1</sup>FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING AND COMPUTER SCIENCE, DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING FUNDAMENTALS, DIVISION OF MATERIALS SCIENCE.

<sup>2</sup>FACULTY OF MATERIALS AND ENVIRONMENTAL SCIENCES.  
INSTITUTE OF TEXTILE ENGINEERING AND POLYMER MATERIALS.

\* E-MAIL: IRAJZER@ATH.BIELSKO.PL

## Abstract

Very important role in the process of implant degradation is played by the physiological fluid environment, the impact of which depends on the physical and chemical properties of the polymers and on its reactivity. This study evaluates the effect of PBS on the stability of composite polycaprolactone/hydroxyapatite fibres *in vitro*. The degree of degradation of the fibres was determined by the changes in pH of the fluid, the concentration of sodium and potassium ions in the fluid after incubation of the sample, and the changes in the weights of samples during incubation. Assessment of the changes in the fibres under the influence of PBS was carried out using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray structural analysis (WAXD). The study of the degradation of fibres carried out during the incubation of samples in physiological fluids showed that the composite fibres produced are stable in the environment of physiological fluids over a long period of time. Minor changes on the surface of the fibres, observed after 10 months of incubation, in a body fluid, indicate the start of a process of degradation, hence it can be assumed that the time of total biodegradation of the fibres may be correlated with the time needed for a complete restoration of tissue.

**Keywords:** Bioactive fibres, scaffold, tissue engineering, degradation, polycaprolactone [Engineering of Biomaterials, 128-129, (2014), 11-15]