

# BIOCERAMIKA Z PREKURSORÓW POLIMEROWYCH JAKO SUBSTYTUT TKANKI KOSTNEJ

TERESA GUMUŁA, JOANNA PODPORSKA, MARTA BŁAŻEWICZ

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA,  
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI,  
KATEDRA BIOMATERIAŁÓW,  
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW, POLSKA  
TGUMULA@UCI.AGH.EDU.PL

## Streszczenie

Celem pracy było opracowanie metody wytwarzania bioaktywnego materiału implantacyjnego przeznaczonego dla chirurgii kostnej. Bioceramiczne tworzywo otrzymano drogą obróbki termicznej prekursora krzemooorganicznego, zawierającego aktywne dodatki.

Skład fazowy materiału ceramicznego badano za pomocą spektroskopii w podczerwieni (FTIR) oraz dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Mikrostrukturę otrzymanego materiału analizowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) połączonej z mikroanalizą rentgenowską (EDS). Przeprowadzono test bioaktywności w warunkach "in vitro" poprzez przetrzymywanie materiałów ceramicznych w SBF-ie.

Badania wykazały, że obróbka termiczna prekursora krzemooorganicznego zawierającego aktywne wypełniacze prowadzi do otrzymania tworzywa ceramicznego zawierającego wollastonit, charakteryzującego się bioaktywnością w warunkach "in vitro".

[Inżynieria Biomateriałów, 47-53,(2005),85-87]

## Wstęp

Wiele materiałów jest obecnie badanych w kierunku wykorzystania jako substytut tkanki kostnej. Ważną grupę materiałową stanowi tzw. powierzchniowo aktywna lub bioaktywna ceramika, do której zalicza się gęsty, syntetyczny hydroksyapatyt, bioszkła, tworzywa szkło-kryształiczne jak również kompozyty na bazie tych materiałów [1-4].

Bioaktywne apatytowo-wollastonitowe tworzywa szkło-kryształiczne bazują na układzie  $\text{CaO-SiO}_2$ . Klasyczne materiały tego typu wytwarza się drogą topienia mieszanki odpowiednich surowców chemicznych i mineralnych, a następnie prowadzi się kontrolowaną krystalizację szkła. Temperatury topienia w tej metodzie wynoszą zwykle ok.  $1500^\circ\text{C}$  [1-4]. Głównymi wadami tej metody są wieloetapowość procesu otrzymywania gotowych wyrobów (topienie, mielenie produktów, formowanie, spiekanie) oraz wysokie temperatury otrzymywania wyrobów.

Obok klasycznej metody topienia rozwinęła się chemiczna metoda otrzymywania materiałów zawierających wollastonit, mianowicie metoda zol-żel. W metodzie tej podstawowe składniki szkła wprowadza się w postaci organicznych związków odpowiednich pierwiastków [3,5]. W porównaniu do klasycznej metody topienia, w metodzie zol-żel temperatury obróbki termicznej nie przekraczają  $1200^\circ\text{C}$ , jednakże jest to metoda kosztowna, mało wydajna i nie pozwala na otrzymywanie wyrobów o skomplikowanych kształtach. Nowym i bardzo obiecującym sposobem, który może prowadzić do otrzymania ceramiki wollastonitowej, jest kontrolowana obróbka termiczna polimerów krzemooorganicznych zawierających odpowiednio dobrane aktywne wypełniacze

# BIOCERAMICS OBTAINED FROM POLYMER PRECURSORS AS A BONE TISSUE SUBSTITUTE

85

TERESA GUMUŁA, JOANNA PODPORSKA, MARTA BŁAŻEWICZ

AGH-UST, UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY,  
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS,  
DEPARTMENT OF BIOMATERIALS,  
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW, POLAND  
TGUMULA@UCI.AGH.EDU.PL

## Abstract

The aim of this work was to elaborate the preparation method of bioactive implant material for bone surgery applications. The bioceramic material was obtained by thermal treatment of active fillers-containing organosilicon precursor.

The phase composition of ceramic material was analysed by means of infrared spectroscopy (FTIR) and XRD analysis (XRD). The microstructure of the obtained material was studied by scanning electron microscopy (SEM) with EDS point analysis. The bioactivity test in "in vitro" conditions was determined by immersing of ceramic samples in SBF.

It was found that thermal treatment of active fillers-containing organosilicon precursor leads to formation of wollastonite-containing ceramic material. The ceramic material demonstrates bioactivity in "in vitro" conditions.

[Engineering of Biomaterials, 47-53,(2005),85-87]

## Introduction

A number of materials have been investigated as substitute parts of hard tissues like bones. An important group of these materials consists of the so-called surface reactive or bioactive ceramics, such as dense synthetic hydroxyapatite, bioglasses, glass-ceramics and composites basing on these materials [1-4].

Bioactive apatite/wollastonite glass-ceramics materials base on elementary  $\text{CaO-SiO}_2$  system. The typical method applied for producing wollastonite-containing materials is melting of the mixture of suitable raw chemicals followed by controlled crystallization of the glasses. The melting temperature in this method is usually about  $1500^\circ\text{C}$  [1-4]. The main drawbacks of this method are multistep preparation procedure (melting, grinding, forming and sintering) and relatively high processing temperatures.

The second way leading to obtaining wollastonite-containing materials is the chemical method called sol-gel. In this method glass components are introduced as organic compounds of suitable elements [3,5]. In comparison with melting method, the temperatures in sol-gel method do not exceed  $1200^\circ\text{C}$ . However, the sol-gel method is expensive, has low efficiency and do not allow to obtain complex shapes.

The new and very promising way that could be applied for obtaining wollastonite-containing ceramics is controlled heat treatment of silicon-containing polymer precursor with suitable ceramic active fillers. Heat treatment of such mixtures, depending from the type of polymer precursor, type of active fillers and final heat treatment temperature, leads to formation of wollastonite-containing ceramic material already

ceramiczne. Obróbka termiczna takiej mieszanki, w zależności od rodzaju prekursora polimerowego, rodzaju aktywnych wypełniaczy i temperatury obróbki termicznej, prowadzi do otrzymania materiału ceramicznego zawierającego wollastonit już w temperaturze 1000°C. Metoda ta jest stosunkowo tania, wydajna i pozwala na otrzymywanie wyrobów o skomplikowanych kształtach.

Celem pracy było opracowanie nowego sposobu otrzymywania materiału ceramicznego zawierającego wollastonit, który otrzymywano drogą obróbki termicznej polimeru polysiloksanowego zawierającego aktywne dodatki.

## Materiały i metody

Do otrzymania próbek wykorzystano żywicę polimetylofenylosiloksanową Lukosil 901 (Lucebni Zawody, Kolin, Republika Czeska) oraz aktywne dodatki (amorficzną krzemionkę, wodorotlenek wapnia).

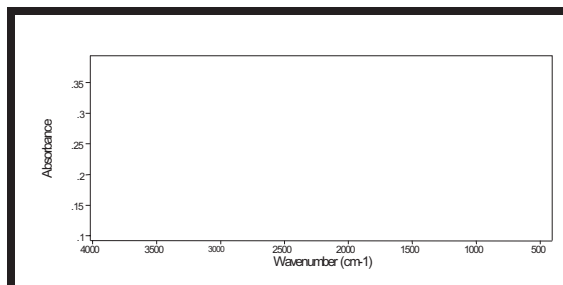
Sporządzano mieszanki żywicy i aktywnych dodatków, które sieciowano przez 6 dni w temperaturze 100-150°C. Następnie usieciowane próbki mielono. Z tak otrzymanych proszków formowano pastylki, które poddawano obróbce termicznej w temperaturze 1000°C ze średnią szybkością ogrzewania wynoszącą 0,7°C/min (24-godzinny całkowity czas ogrzewania).

Badania ceramicznych produktów obróbki termicznej prowadzono za pomocą spektroskopii w zakresie środkowej podczerwieni, mianowicie od 4000-400 cm<sup>-1</sup>, metodą absorpcyjną, przy użyciu spektrofotometru FTS - 60 V Bio Rad. Badania struktury otrzymanych próbek zostały wykonane za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego (K<sub>α</sub>, lampa Cu, filtr Ni). Badania mikrostruktury przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JMS-5400 firmy JEOL, współpracującego z mikroanalizatorem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) LINK AN 10000.

Bioaktywność próbek ceramicznych określano w warunkach "in vitro" poprzez przetrzymywanie materiałów ceramicznych w sztucznej osoczku (SBF) przez 4 tygodnie. Po tym okresie prowadzono obserwacje mikroskopowe i wykonywano mikroanalizę rentgenowską powierzchni próbek.

## Wyniki badań

RYS.1 przedstawia widmo FTIR dla badanej próbki ceramicznej. Widmo FTIR próbki ceramicznej zawiera pasma związane z drganiami wiązań Si-O-Si w zakresie liczb falowych 1200-1000 cm<sup>-1</sup> (drżania rozciągające asymetryczne), 850-600 cm<sup>-1</sup> (drżania rozciągające symetryczne) oraz przy około 500 cm<sup>-1</sup> (drżania zginające). W widmie widoczne są pasma pochodzące od drgań charakterystycznych



RYS. 1. Widmo FTIR dla próbki z 1000°C.  
FIG. 1. FTIR spectrum of sample obtained at 1000°C.

at about 1000°C. This is a relatively inexpensive and efficient method and enables to obtain complex shapes.

The aim of this work was to elaborate preparation method of wollastonite-containing ceramic material by heat treatment of active fillers-containing polysiloxane polymer.

## Materials and methods

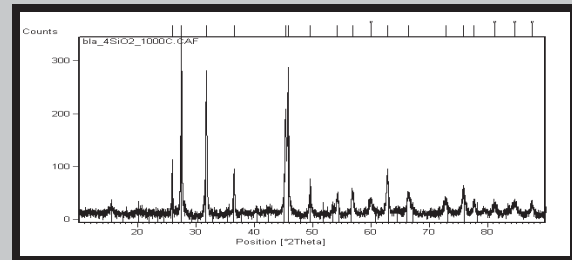
Lukosil 901 polymethylphenylsiloxane resin (Lucebni Zawody, Kolin, Czech Republic) and active fillers (amorphous silica and calcium hydroxide) were used. The resin and active fillers were mixed and cured during the time of 6 days in the range from 100 to 150°C. The cured samples were ground. Then, from as received powders pellets were formed and heat treated at 1000°C in an inert atmosphere at the mean heating rate of 0,7°C/min (total time of heating - 24 hour).

The study on heat treatment product was led by means of infrared absorption spectroscopy in the range from 4000 to 400 cm<sup>-1</sup> on FTS-60 V Bio Rad spectrometer. The structure of ceramic samples was carried out on XRD diffractometer (Cu K<sub>α</sub> radiation, Ni-filtered). Microstructure of the materials was examined by scanning electron microscopy JEOL 5400 with LINK AN 10000 point microanalyzer of X-ray radiation.

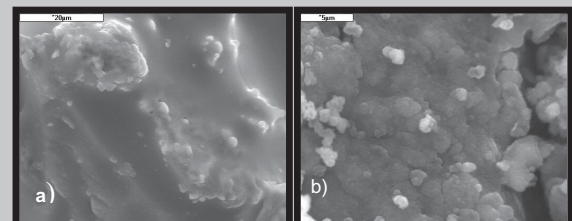
In order to study in vitro bioactivity the ceramic sample was soaked in simulated body fluid (SBF) during the time of 4 weeks. After this period of time the surface of the ceramic samples was studied by SEM and EDS analysis.

## Results

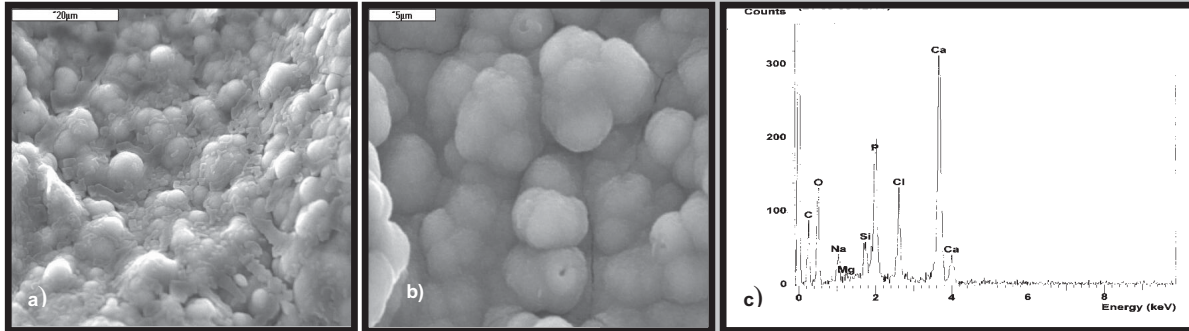
FIG.1 show FTIR spectrum of ceramic sample. FTIR spectrum of the sample show bands originating from Si-O-Si bonds: 1200-1000 cm<sup>-1</sup> (asymmetric stretching vibrations), 850-600 cm<sup>-1</sup> (symmetric stretching vibrations) and about 500 cm<sup>-1</sup> (bending vibrations). Also, it can be seen bands associated with the presence of α- cristoballite (1210 cm<sup>-1</sup>, 797 cm<sup>-1</sup>) and α-wollastonite (432 cm<sup>-1</sup>, 563 cm<sup>-1</sup>, 716 cm<sup>-1</sup>, 923



RYS. 2. Dyfraktogram próbki ceramicznej.  
FIG. 2. XRD pattern of ceramic sample.



RYS. 3. Mikrofotografie próbki zawierającej wollastonit; a) (SEM, 2000x), b) (SEM, 5000x).  
FIG. 3. Micrographs of wollastonite-containing sample; a) (SEM, 2000x), b) (SEM, 5000x).



**RYS. 4.** Mikrofotografie uzyskane za pomocą SEM próbki zawierającej wolastonit - próbka po przetrzymywaniu w SBF-ie; a - powiększenie 2000x, b) powiększenie 5000x, c) EDS.  
**FIG. 4.** SEM micrographs of wollastonite-containing sample after incubation in SBF; a) magnification 2000x, b) magnification 5000x, c) EDS analysis.

dla  $\alpha$ -krystalobalitu ( $1210\text{ cm}^{-1}$ ,  $797\text{ cm}^{-1}$ ) oraz dla  $\alpha$ -wolastonitu ( $432\text{ cm}^{-1}$ ,  $563\text{ cm}^{-1}$ ,  $716\text{ cm}^{-1}$ ,  $923\text{ cm}^{-1}$ ,  $939\text{ cm}^{-1}$ ,  $988\text{ cm}^{-1}$ ,  $1072\text{ cm}^{-1}$ ,  $1079\text{ cm}^{-1}$ ).

RYS.2 przedstawia dyfraktogram próbki obrabianej cieplnie w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$ . Analiza rentgenowska wykazała, że ceramiczny produkt obróbki termicznej krzemooorganicznego prekursora z aktywnymi wypełniaczami zawiera wolastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ). Rozmiar krystalitów wolastonitu, obliczony z dyfraktogramu na podstawie równania Scherera, wynosi ok. 55 nm.

RYS.3 i 4 przedstawiają mikrofotografie oraz analizę EDS próbek przed i po teście bioaktywności. Z porównania obrazów mikroskopowych wynika, że na próbce przetrzymywanej w SBF-ie wyraźnie widoczne są "kałafiorowate" wytrącenia - na powierzchni ceramicznej próbki wykrystalizował fosforan wapnia.

## Podsumowanie

Uzyskane wyniki wskazują, że obróbka termiczna prekursora polisiloksanowego zawierającego aktywne dodatki stanowić może alternatywną metodę otrzymywania bioaktywnych, wolastonitowych materiałów.

## Podziękowania

Praca finansowana przez Akademię Górniczo-Hutniczą - badania statutowe nr. 11.11.160.116.

$\text{cm}^{-1}$ ,  $939\text{ cm}^{-1}$ ,  $988\text{ cm}^{-1}$ ,  $1072\text{ cm}^{-1}$ ,  $1079\text{ cm}^{-1}$ ).

FIG. 2 show diffraction pattern of the sample heat treated at  $1000^\circ\text{C}$ . XRD analysis reveals that heat treatment product of the active fillers-containing organosilicon precursor contains wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ). The crystallite size of wollastonite, calculated from diffraction peak using the Scherrer formula, is about 55 nm.

FIGs.3 and 4 show microphotographs and EDS analysis of the samples before and after the bioactivity test. As it results from the comparison of the micrographs, onto the sample after incubation in SBF the so-called "cauliflowers" morphology can be clearly observed - onto the surface of ceramic samples calcium phosphate precipitates.

## Summary

The results presented in this work indicate that heat treatment of active fillers-containing polysiloxane precursor offers the alternative method for receiving of bioactive wollastonite material.

## Acknowledgements

This work was supported by The AGH-University of Science and Technology - statute investigations No. 11.11.160.116.

## Piśmiennictwo

## References

- [1] Hench L.L. Bioactive materials: The potential for tissue regeneration, J Biomed Mater Research 41, 1998, 511-518.
- [2] Kokubo T., A/W glass-ceramic: processing and properties, in: L.L. Hench, J. Wilson (Eds.), An Introduction to Bioceramics, World Scientific, Singapore, 1993, 75-88.
- [3] Błażewicz S., Stoch L., Biomateriały, Tom VI edycji Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna 2000, Warszawa 2003.
- [4] Hench L. L., Ethridge E., Biomaterials. An interfacial approach, Academic Press, New York, 1975.
- [5] Li P., Kokubo T., Nakanishi K., Soga N., de Grot K., Induction and morphology of hydroxyapatite, precipitated from metastable simulated body fluids, on sol-gel prepared silica, Biomaterials 14, 1993, 963-968.