

# WPŁYW WARUNKÓW IN VITRO NA STAN GRANIC MIĘDZYFAZOWYCH KOMPOZYTÓW WŁÓKNISTYCH STOSOWANYCH NA IMPLANTY

PATRYCJA ROSÓL, JAN CHŁOPEK

KATEDRA BIOMATERIAŁÓW  
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI,  
AKADEMIA GÓRNICZO - HUTNICZA,  
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW.

## Streszczenie

*W pracy przedstawiono wpływ warunków sztucznego środowiska biologicznego na trwałość implantów kompozytowych, o osnowie z polisulfonu wzmocnionego włóknami węglowymi długimi, ułożonymi w jednym kierunku. Trwałość materiałów określono poprzez badania pełzania na sucho i w warunkach in vitro. Pod wpływem tych ostatnich zaobserwowano 40% spadek trwałości w stosunku do kompozytu poddanego obciążeniom na sucho. Przyczyną była zmiana stanu granic międzyfazowych włókno - osnowa. Zachodzące efekty wyjaśniono przy pomocy badań wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe (ILSS) oraz analizy obrazów SEM.*

## Wstęp

Materiały kompozytowe o osnowach polimerowych są szeroko stosowane w medycynie. Wytwarzane z nich implanty posiadają właściwości mechaniczne zbliżone do naturalnych tkanek, wykazują korzystne zachowanie biologiczne, ponadto mogą przyjmować urozmaicone formy [1, 2, 3]. Ponieważ implanty kompozytowe w organizmie żywym są poddane działaniu zarówno środowiska biologicznego, jak i podwyższonych naprężeń, długoczasowe obciążenia mogą poważnie redukować ich właściwości mechaniczne. Dodatkowo, natura samych polimerów sprawia, że wytrzymałość takich materiałów spada wraz z upływem czasu [4, 5, 6]. Znaczne pogorszenie właściwości mechanicznych, a zwłaszcza w warunkach in vitro zaobserwowano w przypadku kompozytów włóknistych. Niekorzystne zmiany spowodowane obecnością płynów ustrojowych były związane z ich penetracją do wnętrza materiału i osłabieniem więzi na granicy faz włókno - osnowa [7]. Podobne efekty opisano w innych pracach [8, 9], w których zaobserwowano spadek właściwości kompozytów włóknistych, szczególnie wyraźny w warunkach in vitro. Zjawisko to zachodziło przede wszystkim w przypadku kompozytów charakteryzujących się słabą adhezją włókien do osnowy.

W pracy przedstawiono wyniki statycznych badań zmęczenia (pełzanie) w obecności sztucznego środowiska

# THE EFFECTS OF IN VITRO CONDITIONS ON THE INTERFACES IN FIBRE COMPOSITES USED AS IMPLANTS

PATRYCJA ROSÓL, JAN CHŁOPEK

INSTITUTE OF MATERIALS ENGINEERING AND CERAMICS  
AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY  
CRACOW, POLAND

## Abstract

*This work presents the results of investigation of the effects of simulated biological environment on the durability of composite implants made of polisulfone matrix and unidirectionally oriented continuous fibres. Durability was investigated by examining dry and "in vitro" creep properties. The latter conditions lead to 40% decrease of durability as compared to dry loading conditions. The reason was found to be the alteration within the fibre/matrix interphase. The observed effects were explained with use of interlaminar shear strength tests (ILSS) as well as by performing the SEM analysis of the areas of interest.*

## Introduction

Polymer matrix composites are widely applied in medicine. Implants made of these materials have mechanical properties similar to natural tissues, show good biological compatibility, and also can be formed into various shapes [1, 2, 3].

Seen the fact that such composite implants are subject to both biological environments and increased stresses within the real body, extended loads may seriously deteriorate their mechanical properties. In addition, it is the nature of these matrix polymers that their strength decreases with time [4, 5, 6]. Significant deterioration of composites' mechanical properties was observed in the case of fibre composites, in particular for in vitro conditions.

The adverse alterations caused by the presence of body fluids were found to occur due to their penetration into the material, and weakening the fibre-matrix interphase bonds [7]. Similar effects were described in other works [8, 9], where deterioration of properties of fibre composites has been observed, in particular in the case of in vitro conditions. These phenomena occurred mostly in composites showing weak adhesion of fibres to the matrices.

This work presents the results of statistical treatment of creep tests of polisulfone matrix composites reinforced with continuous carbon fibres in the presence of simulated biological environment. The assessment of mechanical variations within the interfaces was performed using the examination of interlayer shear resistance by the method of short beam, combined with the detailed SEM examination.

ska biologicznego, dla kompozytów o osnowie z polisulfonu wzmocnionych ciągłymi włóknami węglowymi. Dla mechanicznej oceny zmiany stanu granic międzyfazowych tych kompozytów przeprowadzono badania umownej wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe metodą krótkiej belki i obserwacje za pomocą mikroskopu skaningowego.

## Materiały i metody

Badania przeprowadzono na próbkach o kształcie wiosełek, wykonanych z kompozytu 1D ( ułożenie jednokierunkowe) o osnowie z czystego polisulfonu (PSU) - produkcji Aldrich Chemical Company, Inc.USA,  $C_{27}H_{26}O_6S$   $M = 26.000$ ,  $T_g = 190^\circ C$ ,  $d = 1.24$   $[g/cm^3]$ ; wzmocnionego 40% włókien węglowych długich (PSU/CF 1D) - średniomodulowe włókna węglowe FT 300B, Torayca,  $d = 1.76$   $[g/cm^3]$ ,  $\sigma_r = 3530$  [MPa],  $E = 230$  [GPa]. Kompozyty wykonano metodą ciekłej impregnacji i obróbki mechanicznej.

Do symulacji środowiska biologicznego użyto płynu Ringera produkcji Baxter Terpol Sp. z o.o. o następującym składzie: chlorek sodu -  $8.60$   $[g/dm^3]$ ; chlorek potasu  $0.30$   $[g/dm^3]$ ; chlorek wapnia -  $0.48$   $[g/dm^3]$ .

Pomiary właściwości mechanicznych przeprowadzono za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Zwick 1435. Pełzanie obserwowano przez okres 48 godzin wg normy PN-83/C-89041. Badania umownej wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe metodą krótkiej belki przeprowadzono zgonie z normą PN-EN ISO 14130. Zmiany zachodzące na granicy faz obserwowano przy pomocy mikroskopu skaningowego Jeol JSM-5400.

## Omówienie wyników

Dla określenia trwałości implantów, przeprowadzono badania pełzania w czasie 48 godzin na sucho i w warunkach *in vitro*. W wyniku działania na materiały zróżnicowanych naprężeń mechanicznych, otrzymano tzw.: rodziny krzywych pełzania. Analiza ich pozwoliła przewidzieć zachowanie kompozytów w warunkach zbliżonych do naturalnych (podanie długotrwałemu działaniu naprężeń mechanicznych i agresywnego środowiska płynów ustrojowych). Na RYS. 1. pokazano rodziny krzywych pełzania dla badanych materiałów. Próbkki poddane pełzaniu w warunkach *in vitro* szybciej ulegają zniszczeniu. Oprócz tego warunki sztucznego

## Materials and methods

The experiments described in this study were performed on "paddle-shaped" samples, made of 1D (unidirectional) composite, with the matrix prepared of pure polysulfone (PSU - Aldrich Chemical Company, USA),  $C_{27}H_{26}O_6S$   $M = 26.000$ ,  $T_g = 190^\circ C$ ,  $d = 1.24$   $[g/cm^3]$ , reinforced with 40% continuous carbon fibres (PSU/CF 1D) - medium modulus carbon fibres FT300B, Torayca,  $d = 1.76$   $[g/cm^3]$ ,  $\sigma_r = 3530$  [MPa],  $E = 230$  [GPa].

Composites were manufactured by liquid impregnation and subsequent machining.

The Ringer Fluid (made by Baxter Terpol Ltd) was used to simulate the biological environment. Its composition was the following: sodium chloride -  $8.60$   $[g/dm^3]$ ; potassium chloride  $0.30$   $[g/dm^3]$ ; calcium chloride -  $0.48$   $[g/dm^3]$ .

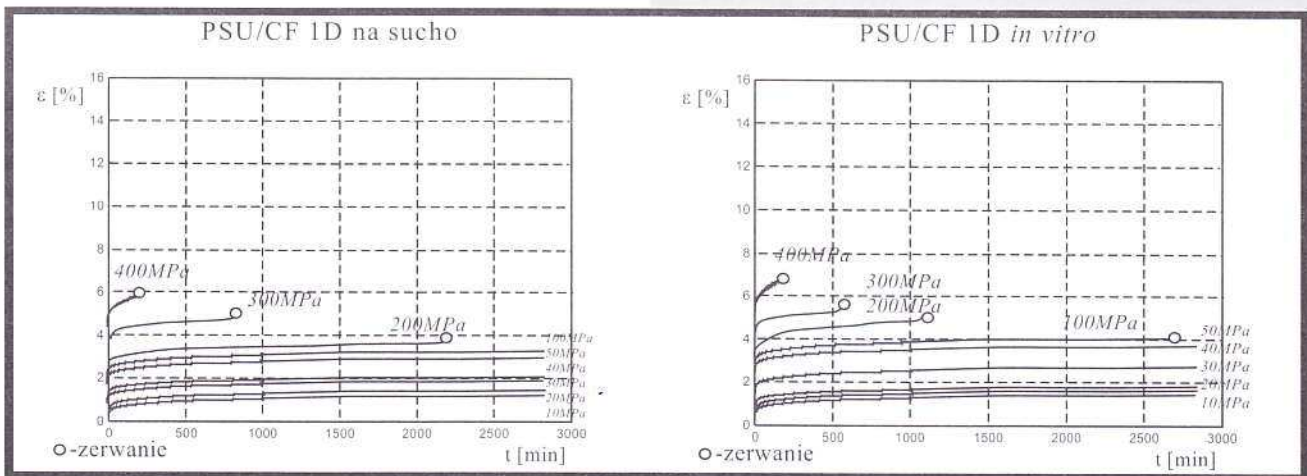
Mechanical properties of finished composites were examined with use of universal ZWICK 1435 machine. Creep properties were monitored for 48 hours, according to Polish Standard PN-83/C-89041. The examination of interlayer shear strength was performed applying the "short beam" technique, according to Polish Standard PN-EN ISO 14130. The interphase alterations were observed with use of scanning electron microscope Jeol JSM-5400.

## Results and discussion

The implants' durability examination was performed by comparison of the results of 48 hours creep tests in dry and *in vitro* environments. The so called creep curves were obtained as the result of loading samples with various mechanical stresses. Their analyses allowed to predict the behaviour of the examined composites under the conditions close to natural (i.e. extended action of mechanical stresses aided by aggressive environment of body fluids). FIG.1 shows the creep curves for the examined bio-composites.

It can be noted that all samples subject to creep under *in vitro* conditions generally fail earlier. In addition, the simulated biological environment causes larger initial strains in the examined materials.

The relationship between the loads applied and the corresponding times to failure (durability plots) can be expressed by the equation:  $\sigma = C_0 \cdot C \times \ln t$  where:  $C_0$ ,  $C$  - empirically established constants [10].



RYS. 1. Krzywe pełzania dla kompozytu PSU/CF 1D przy różnym poziomie naprężeń na sucho i w warunkach *in vitro*.

FIG. 1. Creep curves for PSU/CF 1D composite at various stress levels under dry and *in vitro* conditions.

środowiska biologicznego powodują wzrost wartości odkształceń początkowych.

Zależność między zastosowanymi obciążeniami, a odpowiadającymi im czasami zniszczenia (wykresy trwałości)

$$\sigma = 740.2298 - 35.4404 \cdot \ln t$$

można przedstawić równaniem:  $\sigma = C_0 - C \cdot \ln t$  ( $C_0$ ,  $C$  - stałe

$$\sigma = 679.9205 - 37.1778 \cdot \ln t$$

wyznaczone empirycznie) [10]. Dla badanych próbek (PSU/CF 1D) otrzymano następujące zależności:

- na sucho -  $r^2 = 0,9442$

- w warunkach in vitro -  $r^2 = 0,9684$

Material Material	$\sigma_{max}$ [MPa] (czas gojenia - 3 tygodnie) (healing time - 3 weeks)	$\sigma_{max}$ [MPa] (czas gojenia - 4 miesiące) (healing time - 4 months)
PSU+CF 1D na sucho dry cond.	229.5	167.1
PSU+CF 1D in vitro	144.2	78.7

**TABELA 1. Wielkości dopuszczalnych obciążeń badanych materiałów dla założonych czasów leczenia.**

**TABELA 1. The values of acceptable maximum stresses for different assumed healing times.**

Analiza powyższych zależności umożliwiła znalezienie wielkości obciążeń pozwalających na bezpieczną pracę implantu ( bez zniszczenia ) dla odpowiednich czasów leczenia. Na przykład: zrośnięcie złamanego obojczyka trwa trzy tygodnie, a szyjki kości udowej cztery miesiące [11]. Wielkości największych obciążeń jakie można bezpiecznie stosować przez wymagany okres czasu w warunkach in vitro zawiera TABELA 1.

Mimo ponad 40% redukcji wartości bezpiecznych sił w warunkach in vitro, dopuszczalne naprężenia są wysokie. Oznacza to, że kompozyty włókniste o jednokierunkowej orientacji mogą niezawodnie pracować przy znacznych wartościach naprężeń i mogą znaleźć zastosowanie m.in. w ortopedii.

Dla oceny stanu granic włókno - osnowa kompozytów PSU/CF 1D, przeprowadzono badania wytrzymałości na międzywarstwowe ścinanie (ILSS). Badania wykonano dla materiału wyjściowego, po inkubacji w płynie Ringera oraz po pelzaniu. Na RYS. 2. pokazano przykładowy wykres niszczenia kompozytu oraz zdjęcie przedstawiające wygląd próbki po działaniu siły niszczącej. Dla większości przypadków zaobserwowano jednokrotne ścinanie, które stanowi dopuszczalny rodzaj uszkodzeń w badaniach ILSS.

Otrzymane wyniki zestawiono w tab. 2. Inkubowanie kompozytu w sztucznym środowisku biologicznym przez okres 48h nie powoduje żadnych niekorzystnych zmian stanu granic międzyfazowych. Po trzech tygodniach inkubacji zaobserwowano niewielkie zmiany w granicach błędu. Poddanie materiału pelzaniu na sucho przy naprężeniu 10 MPa przez okres 48h też nie spowodowało istotnej zmiany wytrzymałości na międzywarstwowe ścinanie. Natomiast w przypadku próbek kompozytowych poddanych pelzaniu w warunkach in vitro zaobserwowano około 20% spadek w porównaniu do próbki wyjściowej. Oznacza to, że sztuczne środowisko biologiczne jest odpowiedzialne za osłabienie

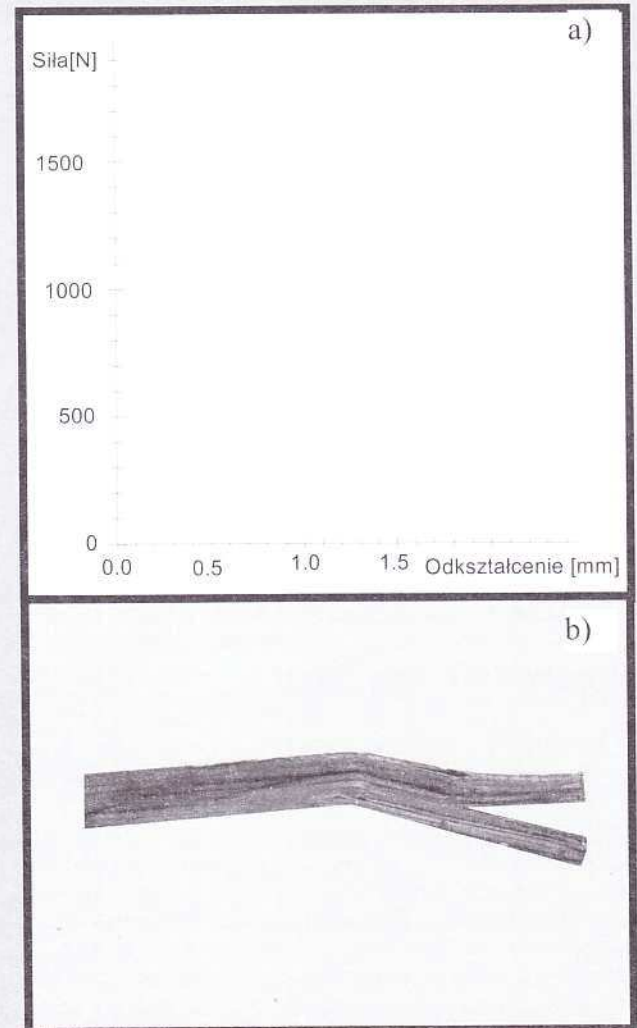
In the case of the examined samples of PSU/CF 1D composites, the following relationships were obtained:

$$\sigma = 740.2298 - 35.4404 \cdot \ln t$$

- dry conditions -  $r^2 = 0.9442$

$$\sigma = 679.9205 - 37.1778 \cdot \ln t$$

- in vitro conditions -  $r^2 = 0.9684$



**RYS. 2. a) Przykładowa krzywa dla badania ILSS b) Wygląd próbki po działaniu siły niszczącej.**

**FIG. 2. a) Typical deformation curve for ILSS test; b) View of the sample after failure.**

The analysis of these relationships enabled the determination of stress level allowing for safe application of the implant (avoiding failure) for predetermined healing periods. For instance: complete adhesion of broken clavicle takes about three weeks, while the adhesion of thigh bone neck lasts about four months [11]. The values of maximum loads which can be safely applied during the required healing period under in vitro conditions are given in TABLE 1.

Despite over 40% reduction of the safe stress level under in vitro conditions, the acceptable stresses are still relatively high. This means that unidirectional fibre composites may be considered dependable and work at relatively high acceptable stress levels, therefore may find good application, among others, in orthopedic surgery.

The interlayer shear strength tests (ILSS) were performed in order to determine the state of "fibre - matrix interface" in

	ILSS [MPa]	n	s
Próbka wyjściowa Sample of base material	46.9	30	5.28
Po inkubacji 48 godzin After 48 hrs incubation	46.9	30	7.27
Po inkubacji 3 tygodnie After 3 weeks incubation	43.44	30	9.47
Po pełzaniu na sucho After dry creep (48h, $\sigma=10\text{MPa}$ )	45.55	3	1.28
Po pełzaniu in vitro After <i>in vitro</i> creep (48h, $\sigma=10\text{MPa}$ )	38.51	3	0.67

**TABELA 2. Wyniki badań ILSS dla kompozytów PSU/CF 1D przed i po inkubacji w warunkach symulujących ludzki organizm (n - ilość próbek, s - odchylenie standardowe).**

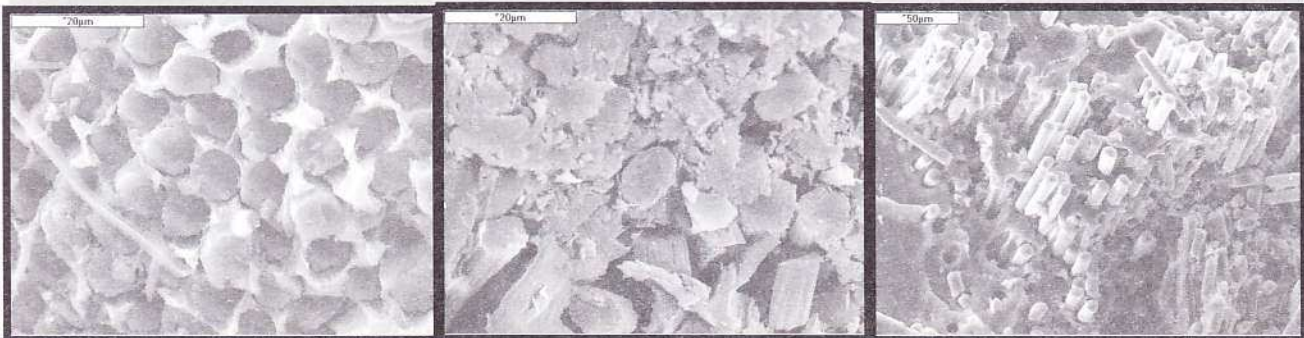
**TABLE 2. ILSS test results for PSU/CF 1D composites before and after incubation of conditions simulating human body chemical environment (n - number of samples, s - std. deviation).**

PSU/CF 1D. The experiments were conducted on the base material, after incubation in Ringer fluid, and after creep tests. FIG. 2 shows typical deformation curve of the examined composite, and FIG. 2 shows the sample after failure. In most of the examined cases the one-time shear occurred, which is an acceptable type of failure in ILSS tests.

The results of experiments described in this study are shown in Table 2. Incubation of tested composite materials in the artificial biological environment for duration of 48 hours is not conducive to unfavorable alterations of composite interfaces. Three weeks after the onset of incubation small alterations were observed, however still within the experimental measurement error. Dry conditions creep tests under the imposed stress level of 10 MPa during 48 hours did not significantly affect the interlayer shear strength. On the other hand, composites subjected to creep tests under the *in vitro* conditions showed a 20% ILSS decrease in comparison with the base material. These results indicate that artificial biological environment is responsible for deterioration of mechanical properties of the examined composites.

Photomicrographs 3a, b and c below confirm the appearance of adverse alterations in 1D polymer composites during creep processes under *in vitro* conditions.

FIG. 3a shows uniform distribution of fibres within matrix material of the base composite, while in the sample sub-



**RYS. 3. Obrazy SEM przełamów kompozytu PSU/CF 1D: a) Materiał wyjściowy (pow.2000x); b) Po pełzaniu na sucho przez okres 48h,  $s = 10\text{MPa}$  (pow. 2000x); c). Po pełzaniu in vitro przez okres 48h,  $s = 10\text{MPa}$  (pow. 500x).  
FIG. 3. SEM micrographs of fracture surfaces of PSU/CF composites: a). base material (magn. 2000x); b) after dry creep for 48 hours at  $s = 10\text{MPa}$  (magn. 2000x); c) after creep in vitro for 48 hours,  $s = 10\text{MPa}$  (magn. 500x).**

właściwości mechanicznych badanych kompozytów.

Występowanie niekorzystnych zmian zachodzących pod wpływem pełzania w warunkach *in vitro*, w kompozytach polimerowych 1D potwierdzają mikrofotografie (RYS. 3). Dla materiału wyjściowego (RYS. 3a) zaobserwowano równomierne ułożenie włókien w osnowie, natomiast dla kompozytu, który był poddany pełzaniu w warunkach *in vitro* (RYS. 3c) zauważono efekt wyciągania włókien (pull out). Widoczna słaba przyczepność włókien do matrycy polimerowej może być przyczyną znacznego spadku wytrzymałości na rozciąganie, w wyniku oddziaływania sztucznego środowiska biologicznego. W przypadku kompozytów poddanych pełzaniu na sucho (RYS. 3b) zmiany stanu granic nie są tak drastyczne i nie obserwuje się efektu wyciągania włókien.

## Wnioski

Kompozyty polimerowe z ciągłymi włóknami węglowymi, ułożonymi jednokierunkowo, wydają się najbardziej atrakcyjne dla zastosowań w chirurgii kostnej. Jednakże warunki *in vitro* powodują znaczne osłabienie ich właściwości mechanicznych. Może to być spowodowane słabą adhezją

jected to *in vitro* creep (FIG. 3c) the effects of fibre pull-out can be easily observed. The obviously weak adhesion of fibres to polymer matrix may be the reason for significant decrease of tensile strength of these composites, probably due to the effects of artificial biological environment. It is worthwhile noting that in composites subjected to dry creep, the interface alterations are not so drastically visible and the fibre pull-out effects can not be observed.

## Conclusions

Polymer composites with unidirectionally laid continuous fibres seem to be an attractive material for applications in orthopedic surgery, however *in vitro* conditions significantly deteriorate their mechanical properties. This effect may appear due to weak adhesion of fibres to polymer matrix. The investigation of fibre-matrix interfaces shows that delamination of 1D composites takes place in the presence of body fluids, which is confirmed by SEM observations. Future research will concentrate on elimination of adverse alterations within interfaces by surface modification of carbon fibres applied.

włókien do osnowy polimerowej. Przeprowadzone badania stanu granic włókno - osnowa pokazują, że w warunkach płynów ustrojowych następuje delaminacja kompozytów 1D. Potwierdzają to obrazy SEM. Dalsze prace badawcze będą zmierzać m.in. w kierunku wyeliminowania niekorzystnych zmian zachodzących na granicach między fazami, poprzez modyfikację powierzchni włókien węglowych.

## Podziękowania

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego: PBZ-KBN-082/T08/2002, finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

## Piśmiennictwo

- [1] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, Kam W. Leong: Biomedical applications of polymer - composite materials: a review, *Comp. Scien. And Techn.* 61 (2001), s. 1189-1224.
- [2] S.L. Evans, P.J. Gregson: Composite technology in load - bearing orthopaedic implants, *Biomaterials* 19 (1998), s. 1330-1342
- [3] J. Chłopek: Kompozyty w medycynie, *Kompozyty*, nr 1, (2001), s. 50-54.
- [4] B. Szaraniec, J. Chłopek, M. Błażewicz: Zmiany właściwości mechanicznych kompozytów węglowo - fosforanowych w warunkach in vitro, *Inż. Biomat.* Nr 17,18,19 (2001), s. 70-72.
- [5] J. Chłopek, M. Błażewicz, B. Szaraniec: Wpływ sztucznego środowiska biologicznego na właściwości mechaniczne kompozytów węglowo-fosforanowych, *Kompozyty*, 2 (2002) 4, s. 163-166.
- [6] G. Kmita, J. Chłopek: Ocena trwałości kompozytowych śrub polimerowych poddanych stałym obciążeniom w warunkach in vitro, *Inż. Biomat.* Nr 17, 18, 19 (2001), s. 67-69.

## Acknowledgements

*This work was realized within the scope of research project PBZ-KBN-082/T08/2002, financed by the Committee of Scientific Research (KBN).*

## References

- [7] G. Kmita: Ocena biomechaniczna kompozytowych śrub do zespalania kości, *Rozprawa doktorska*, AGH, Kraków 2003.
- [8] R.A. Latour, J. Black: Development of FRP composite structural biomaterials: Fatigue strength of the fiber/matrix interfacial bond in simulated in vivo environments, *Journal of Biomed. Mat. Res.*, 27 (1993), s. 1281-1291.
- [9] L.M.Wenz, K.Merritt, S.A.Brown, A.Moet: In vitro biocompatibility of polyetheretherketone and polysulfone composites, *Journal of Mat. Res.*, vol. 24, (1990), s. 207-215.
- [10] Wilczyński A.P.: *Mechanika polimerów w praktyce konstrukcyjnej*, Warszawa 1984.
- [11] Gruca A.: *Chirurgia ortopedyczna, Tom II*, Warszawa, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, 1966, s. 166.