

MARIA ŁĄCZKA

KATEDRA SZKŁA I EMALII
AKADEMII GÓRNICZO-HUTNICZEJ W KRAKOWIE

Streszczenie

Biomateriały ceramiczne są stosowane w medycynie od około 40-tu lat w celu odbudowy i zastępowania chorych lub uszkodzonych kości w organizmie ludzkim. Bioceramikę dzieli się na: mikroporowatą, resorbowalną, prawie obojętną i bioaktywną. Wśród bioaktywnych materiałów szczególną pozycję zajmują bioszklą i szkło ceramika apatytowo-wollastonitowa. Wspólną cechą bioaktywnych szkła i szkło-ceramiki jest ich zdolność do modyfikacji powierzchni, polegająca na tworzeniu się warstwy aktywnego biologicznie hydroksyapatytu węglanowego (HCA), stanowiącego naturalne połączenie implantu z żywą tkanką kostną. Bioszklą i bioaktywna szkło-ceramika stosowane są w medycynie w formie litych implantów (zastępowanie kości) lub proszków (przyspieszenie odbudowy kości). W Katedrze Szklą i Emalii Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie otrzymano nową generację ceramicznych materiałów bioaktywnych, stosując do tego celu chemiczną metodę zol-żel. Materiały te charakteryzują się wyższą bioaktywnością, niż materiały, otrzymywane tradycyjną metodą topienia. Wytwarzane są one w formie proszków, granul, cienkich powłok oraz litych implantów.

Słowa kluczowe: bioceramika, materiały bioaktywne, bioszklą, szkło-ceramika.

Wstęp

Około 40-tu lat temu w sposób niekonwencjonalny rozszerzony został zakres stosowania materiałów ceramicznych. Ceramika wkroczyła mianowicie na stałe do medycyny, jako materiał służący do naprawy, rekonstrukcji i zastępowania chorych i uszkodzonych kości ludzkich. Materiały te określa się obecnie jako "bioceramikę" [1].

Istnieją różne kryteria podziału materiałów bioceramicznych. Jednym z takich kryteriów jest charakter teksturalno-fazowy tych materiałów. Stosując to kryterium, bioceramikę dzieli się na:

- materiały polikrystaliczne (Al_2O_3 , ZrO_2 , hydroksyapatyt (HA),
- materiały szkliste i szkło-ceramiczne (bioszklą, szkło-ceramika apatytowo-wollastonitowa A/W);
- kompozyty (HA-polietylen).

Każdy obcy materiał, wprowadzony do żywego organizmu, wywołuje w nim pewną odpowiedź tkankową i nie ma pod tym względem materiałów całkowicie obojętnych. Charakter takiej odpowiedzi przejawia się w różnych rodzajach powiązań pomiędzy tkanką macierzystą i implantem, warunkujących określony typ obszaru kontaktu implantu z żywą tkanką ("interface") [1]. Badania kliniczne wskazują, że większość uszkodzeń implantów pochodzi od tego obszaru i jego stabilność decyduje o przeżywalności implantu. Zatem osiągnięcie klinicznego sukcesu przy stosowaniu bioceramiki w medycynie uwarunkowane jest w pierwszym rzędzie utworzeniem stabilnego połączenia pomiędzy implantem i żywą tkanką macierzystą, a także - podobnym, jak w przypadku tkanki macierzystej, zachowaniem się implantu pod względem parametrów mechanicznych.

MARIA ŁĄCZKA

DEPARTMENT OF GLASS AND ENAMELS,
UNIVERSITY OF MINING AND METALLURGY IN CRACOW

Abstract

Ceramic biomaterials have been applied in medicine for nearly 40 years in reconstruction and replacement of the diseased or damaged human bones. Bioceramics is divided into microporous, resorbable, almost inert and bioactive materials. The bioactive materials, bioglasses and apatite-wollastonite glass-ceramics, take a special position in bioceramics. Common feature of all bioactive glasses and glass-ceramics is their ability to modify the material surface, which consists in the development of a biologically active layer of carbonate hydroxyapatite (HCA) playing a role of natural joint between the implant and the bone tissue. Bioglasses and bioactive glass ceramics are used in medicine in the form of monolithic implants (bone replacement) or powders (acceleration of bone reconstruction). At the Department of Glass and Enamels of the University of Mining and Metallurgy in Kraków a new generation of bioceramics has been obtained by the chemical sol-gel method. These materials demonstrate higher bioactivity than the traditional melted ones. They are produced in the form of powders, granules, coatings and monolithic implants.

Key words: bioceramics, bioactive materials, bioglasses, glass-ceramics.

Introduction

About 40 years ago the application range of ceramic materials was extended in a non-conventional way. Ceramics was namely introduced in medical practice for reconstruction and replacement of the diseased and damaged human bones. These materials are now referred to as "bioceramics" [1].

There exist various criteria of classifying the bioceramic materials. One of them is the texture-phase nature of these materials. According to this criterion, bioceramics can be divided into:

- polycrystalline materials (Al_2O_3 , ZrO_2 , hydroxyapatite HA);
- glass and glass-ceramic materials (bioglasses, apatite-wollastonite glass-ceramics A/W);
- composites (HA-polyethylene).

Foreign materials, introduced into a living organism, induce certain response of the host tissues and in this respect not any material can be regarded as completely inert. The character of response, manifested by various interactions between the implant and the host tissue, determines the type of interface [1]. Clinical examinations have shown that most failures of the implants originate from the biomaterial-tissue interface and that its stability is decisive for the implant survivability. Hence attaining clinical success of bioceramics in medicine is determined by the formation of stable bonds between the implant and the host tissue, as well as by similar behaviour of the implant and the natural tissue in terms of mechanical properties.

4 Charakterystyka wybranych materiałów bioceramicznych i ich kliniczne zastosowania

Ze względu na charakter odpowiedzi tkankowej na obecność materiału, zastosowanego w charakterze implantu, bioceramikę podzielono na mikroporowatą, resorbowalną, prawie obojętną i bioaktywną [1,2]:

Ceramika mikroporowata

Biologiczne umocowanie tego typu materiałów w tkance żywej polega na przerastaniu materiału tkanką kostną poprzez jego strukturę porowatą na powierzchni lub wewnątrz implantu [3]. Żywa tkanka stabilizuje tym samym rozległy obszar kontaktu implantu z kością ("interface") wewnątrz por. W oparciu o kliniczne doświadczenia przyjmuje się, że aby proces przerastania implantu tkanką żywą był efektywny i korzystny dla tkanek, pory muszą mieć średnicę większą od 100-150 μm . Przykładem tego typu materiałów są porowate warstwy HA, nanoszone na implanty metalowe [4], a także - porowata ceramika, bazująca na syntetycznych fosforanach wapnia [5,6]. Warstwy HA, naniesione np. na implanty dentystyczne spełniają rolę cementów, umożliwiając biologiczne umocowanie implantów w macierzystej tkance żywej [3,7]. Porowata ceramika, bazująca na fosforanach wapnia, stosowana jest jako wypełnienia defektów kostnych, spełniając rolę stymulatora wzrostu tkanki kostnej [3,5,6]. Do ceramiki mikroporowatej zalicza się również, szeroko stosowane w chirurgii, implanty, wykonane z porowatego tlenku glinu Al_2O_3 [8,9,10,11].

Ceramika resorbowalna

Materiały resorbowalne ulegają w organizmie stopniowej degradacji i są zastępowane przez macierzystą tkankę żywą [1,2,3]. Główne problemy kliniczne przy stosowaniu tego typu materiałów w chirurgii spowodowane są trudnościami w utrzymaniu odpowiedniej wytrzymałości i stabilności obszaru kontaktu implantu z kością w czasie degradacji materiału i zastępowaniu go przez tkankę żywą; wiąże się to ze zbyt dużą szybkością resorpcji w porównaniu z szybkością regeneracji tkanki kostnej. Przykładem tego typu materiałów są fosforany wapnia, np. fosforan trójwapniowy (TCP); takie materiały z powodzeniem stosuje się przy uszkodzeniach kości szczękowych, kości głowy i w innych przypadkach, gdy tkanka kostna nie narażona jest na zbyt duże obciążenia mechaniczne.

Materiały prawie obojętne

Do tej grupy materiałów zalicza się przede wszystkim tlenek glinu ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) o wysokim stopniu zagęszczenia i wysokiej czystości [1,2,12]. Al_2O_3 był pierwszym materiałem ceramicznym o szerokim, klinicznym zastosowaniu. Implanty, wykonane z tego materiału, charakteryzują się przede wszystkim doskonałą odpornością na korozję, dobrą biozgodnością, niską ścieralnością, wysoką odpornością na zużycie i bardzo dobrymi parametrami wytrzymałościowymi [2,12].

Al_2O_3 jest stosowany od ponad 20-tu lat w chirurgii stawu biodrowego, a wykonywane z niego elementy, ze względu na minimalną ścieralność i szczególnie niski współczynnik zużycia, charakteryzują się długą przeżywalnością nawet bez użycia cementów kostnych. Inne kliniczne zastosowanie tlenku glinu to: protezy kolanowe, śruby kostne, rekonstrukcja kości szczękowych i twarzowych, substytuty drobnych kości ucha środkowego, implanty dentystyczne [1,2,3,12].

Obok tlenku glinu, w protetyce stosowany jest również tlenek cyrkonu ZrO_2 w formie tetragonalnej, stabilizowany magnezem lub itrem. Implanty cyrkonowe charakteryzują się niezwykle wysokimi parametrami wytrzymałościowymi a zainteresowanie medyczne związane jest z wykorzy-

Characteristics of selected bioceramic materials and their clinical application

According to the character of tissue response at the implant interface, bioceramics has been divided into microporous, resorbable, almost inert and bioactive materials [1,2].

Microporous ceramics

Biological fixation of this type of material in a living tissue is provided by penetration of the tissue into the pores on the surface or throughout the implant [3]. Thus the living tissue establishes the interface in the pores. Basing on clinical observations it is assumed that for the tissue to remain viable and healthy the pores must be greater than 100-150 μm in diameter. Examples of this type of materials are porous layers of HA deposited on metal implants [4] as well as porous ceramics based on synthetic calcium phosphates [5,6]. HA layers, deposited on dental implants, play a role of cements, enabling biological fixation of implants in the host tissue [3,7]. Porous ceramics, based on calcium phosphates, is used as a filling of bone defects, stimulating growth of the bone tissue [3,5,6]. Microporous ceramics comprises also implants made of porous aluminium oxide Al_2O_3 [8,9,10,11], widely used in surgery.

Resorbable materials

Resorbable materials undergo degradation in the organism, and are gradually replaced by a living tissue [1,2,3]. Main clinical problems occurring when the resorbable materials are applied in surgery are due to the difficulties in maintaining proper strength and stability of the interface during the period of degradation and replacement of the material by the natural host tissue. This is related to the fact that the rate of resorption of the material is much higher than the rate of bone tissue regeneration. An example of this type of materials is tricalcium phosphate (TCP), successfully used to replace the damaged bone tissue of a jaw and head and in other cases when the bone tissue is not heavily loaded.

Almost inert materials

This group of materials comprises, first of all, alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) characterised by high density and high purity [1,2,12]. Al_2O_3 was the first material to find wide clinical application. Implants made of this material demonstrate excellent corrosion resistance, low abrasive wear, high wear resistance, high strength and good biocompatibility [2,12]. Al_2O_3 has been used for over 20 years in orthopaedic surgery for hip prostheses because of its very low abrasion coefficient and minimum wear rate. Other clinical applications of alumina are: knee prostheses, bone-uniting screws, reconstruction of jaw and face bones, bone substitutes of the middle ear, dental implants [1,2,3,12].

Another material used in prosthetics is the tetragonal form of magnesium- or yttrium-stabilised zirconia, ZrO_2 . The zirconia implants demonstrate exceptionally high strength parameters and are used as various joint prostheses [1,2].

Ceramic bioactive materials

Bioactive materials take the intermediate position between the bioinert and resorbable ceramics. They induce specific tissue response, which results in the formation of a bonding interface between the implant and the natural host tissue. This phenomenon was first discovered in 1969 by L.L.Hench at the University of Florida [13], and next it found application in the production of various types of bioactive materials with a wide range of bonding rates and thickness

staniem ich jako protez różnych połączeń stawowych [1,2].

Ceramiczne materiały bioaktywne

Materiały bioaktywne zajmują pośrednie miejsce pomiędzy ceramiką bioobojętą i resorbowalną. Dają one specyficzną odpowiedź w obszarze kontaktu z tkanką kostną, polegającą na tworzeniu wiązania pomiędzy implantem i tkanką żywą. Zjawisko to zostało po raz pierwszy odkryte w 1969 roku przez L.L.Henchę w Uniwersytecie na Florydzie [13] i wykorzystano je później przy wytwarzaniu różnego rodzaju materiałów bioaktywnych o zmieniających się w szerokim zakresie szybkościach wiązania z kością oraz grubościach wiążącego obszaru pomiędzy implantem i tkanką kostną.

Do bioaktywnych materiałów ceramicznych, dostępnych aktualnie na rynku światowym do użytku klinicznego, zalicza się:

- bioaktywne szkło 45S5, o składzie chemicznym (% wag.): $24,5\text{Na}_2\text{O}$, $24,5\text{CaO}$, 45SiO_2 , $6\text{P}_2\text{O}_5$ [13], jak również inne bioszklá (45S5.4F, 45B15S5; 52S4.6; 55S4.3) o zmodyfikowanych składach chemicznych [13,14,15,16,17];
- bioaktywną szkło-ceramikę apatytowo-wollastonitową (A/W) [18,19,20,21];
- gęsty, syntetyczny hydroksyapatyt HA [22,23,23];
- bioaktywne kompozyty [25,26,27,28,29,30], np. HA+ polietylen.

Wszystkie, w/w materiały tworzą wiązanie z przylegającą tkanką kostną, jednakże czas, potrzebny na utworzenie takiego wiązania, wytrzymałość wiązania, mechanizm wiązania oraz szerokość strefy wiążącej znacznie różnią się dla poszczególnych materiałów z wymienionych grup [1,2]. Należy zaznaczyć ponadto, że nawet stosunkowo małe zmiany w składzie biomateriału mogą spowodować, że materiał z bioaktywnego stanie się bioobojętny lub resorbowalny.

Wśród bioaktywnej ceramiki znaczącą pozycję zajmują bioszklá i szkło-ceramika apatytowo-wollastonitowa, które to materiały zdolne są do wytworzenia bardzo wytrzymałego mechanicznie wiązania z tkanką kostną. Niektóre bioszklá są zdolne tworzyć wiązanie również z tkanką miękką [1,2].

Wspólną, charakterystyczną cechą bioaktywnych szkieł i bioaktywnej szkło-ceramiki jest zależna od czasu, kinetyczna modyfikacja powierzchni, która zachodzi po wszczepieniu implantu. Polega ona na tym, że na powierzchni implantu tworzy się warstwa biologicznie aktywnego hydroksyapatytu węglanowego HCA, stanowiącego połączenie implantu z tkanką żywą w obszarze ich wzajemnego kontaktu [1,2,31,32,33]. Faza HCA, która tworzy się na powierzchni bioaktywnego implantu, jest chemicznie i strukturalnie równoważna z mineralną substancją kości. Ta równoważność odpowiedzialna jest właśnie za wiążący charakter obszaru kontaktu implant-kość. Materiały bioaktywne rozwijają przylegającą do tanki kostnej warstwę ("interface"), zdolną wytrzymać znaczne mechaniczne obciążenia. Wytrzymałość adhezyjna w obszarze kontaktowym jest co najmniej równa lub większa od sił spójności materiału implantu, czy tkanki kostnej. Uszkodzenie w tych przypadkach pochodzi zatem zazwyczaj albo od kości, albo od implantu, ale nie od strefy kontaktowej pomiędzy tymi materiałami.

Z dotychczasowych badań, prowadzonych w warunkach *in vitro* i *in vivo* wynika, że proces wiązania bioaktywnych szkieł i szkło-ceramiki z kością jest bardzo skomplikowany, nie do końca jeszcze wyjaśniony i obejmuje 12 etapów [1,2,31,32,33]. Pierwszych pięć etapów, to głównie procesy chemiczne, polegające na:

- wymianie jonów alkalicznych, obecnych w powierzchniowej warstwie implantu, na jony wodorowe, pochodzące z płynów ustrojowych;
- rozpuszczanie więzby krzemianowej;
- polimeryzacja żelu krzemionkowego;

of the interfacial bonding layers.

Among the bioactive materials commercially available for clinical use the following ones can be mentioned:

- bioactive glass 45S5 with the chemical composition (wt%): $24,5\text{Na}_2\text{O}$; $24,5\text{CaO}$; 45SiO_2 ; $6\text{P}_2\text{O}_5$ [13] as well as other bioglasses (45S5.4F; 45B15S5; 52S4.6; 55S4.3) with modified chemical compositions [13,14,15,16,17];
- apatite-wollastonite (A/W) bioactive glass-ceramics [18,19,20,21];
- dense, synthetic hydroxyapatite(HA) [22,23,24];
- bioactive composites [25,26,27,28,29,30], e.g. mixture of HA and polyethylene.

All the above-mentioned materials, form bonding interfaces between the implant and the host tissue. However, time needed to form the bond, its strength and bonding mechanism as well as thickness of the bonding zone vary considerably for different materials from the mentioned groups [1,2]. It should be also noted that even relatively small changes in chemical composition may change the bioactive material into resorbable or bioinert one.

Among bioactive ceramics a marked position is taken by bioglasses and A/W glass-ceramics; these materials are capable of forming a strong bond with the bone tissue. Certain bioglasses can also form bonds with the soft tissue [1,2].

A common and characteristic feature of bioactive glasses and A/W glass-ceramics is the time-dependent, kinetic modification of their surface after implantation. It consists in the formation of a biologically active layer of carbonate hydroxyapatite (HCA) on the implant surface, playing a role of a bond between the implant and the bone tissue [1,2,31,32,33]. The HCA phase, formed on the surface of the bioactive implant is chemically and structurally equivalent to the mineral substance of the bone. This equivalence is responsible for the quality of the bonding interface. The bioactive materials develop an interface layer adherent to the bone tissue and capable of carrying substantial mechanical loads. Mechanical strength of the interface layer is often equal to or greater than the cohesive strength of the implant material or the bone tissue. Hence, failures are usually initiated in the bone or in the implant, but not in the interface zone.

From earlier studies, both under *in vitro* and *in vivo* conditions, it follows that bonding of the bone tissue to bioactive glasses and glass-ceramics is complex and not enough recognised. It involves 12 reaction stages [1,2,31,32,33]. The first five stages comprise mainly chemical processes, such as:

- exchange of the alkaline ions, present in the surface layer of implant, into hydrogen ions from the body fluids;
- dissolution of silicate framework and formation of silica gel;
- polymerisation of silica gel;
- chemisorption of ions from body fluid;
- crystallisation of HCA layer.

Further stages comprise biochemical adsorption of the respective proteins and synchronised occurrence of cellular events, the result of which is quick formation of a new bone. It is concluded that bioactivity is encountered only within certain compositional limits and specific ratios in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ system being the base system for bioglasses and bioactive glass-ceramics [1].

Bioactive glasses and glass-ceramics have now been applied for more than 10 years in clinical practice and have been given commercial names (TABLE 1). Among the bioglasses the most widely used is glass 45S5 in the form of compact implants as well as powders and granules.

Bioglasses in the form of compact implants are used [1,2]:

- in the surgery of the middle ear to replace small bones damaged as a result of chronic infections; survivability of these bioactive implants in this case is definitely higher than

- chemisorpcja jonów z płynów ustrojowych;
- krystalizacja warstwy HCA.

Dalsze etapy, to biochemiczna adsorpcja odpowiednich białek i zsynchronizowane występowanie zdarzeń komórkowych, których wynikiem jest szybkie formowanie nowej kości. Stwierdzono, że bioaktywność występuje tylko przy pewnych, określonych zawartościach i wzajemnych stosunkach tlenków w układzie $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, który to układ stanowi bazę wszystkich bioszkieł i bioaktywnej szkło-ceramiki [1]

Bioaktywne szkła i szkło-ceramika już od kilkunastu lat są w użytkowaniu klinicznym w świecie i posiadają na rynku swoje nazwy handlowe (TABELA 1). Spośród bioszkieł, najszersze zastosowanie znalazło szkło 45S5, które z powodzeniem używane jest zarówno w postaci litych implantów, jak i proszków i granul.

that of bioinert materials;

- in dentistry, as implants in the form of cones with various dimensions, to replace the tooth roots after tooth extraction; these implants enable to preserve proper shape of the jawbone after tooth extraction and before placing the prostheses.

In addition to compact implants, bioglasses have found wide application in the form of powders and granules in the treatment of periodontal disease as well as in the cases where bone grafts are needed to fill the defects or to augment natural repair processes in bones. Such materials can be used in jawbone surgery as well as in orthopaedic applications (repair of hip, knee and spine bones) [1,2]. These applications are based on the hypothesis that the bioglasses stimulate proliferation of the bone tissue by activating the genetically controlled process, which leads to the for-

Właściwości Property	Bioszka Bioglasses		Szkło-ceramika Glass-ceramics			
	45S5	S45PZ	Ceravital	Carbonate A/W	Implant L1	Bioverit
Skład/Composition [wt%]:						
Na ₂ O	24,5	24,0	5-10	0	4,6	3-8
K ₂ O	0	0	0,5-3,0	0	0,2	3-8
MgO	0	0	2,5-5,0	4,6	2,8	2-21
CaO	24,5	22,0	30-35	44,7	31,9	10-34
Al ₂ O ₃	0	0	0	0	0	8-15
SiO ₂	45,0	45,0	40-50	34,0	44,3	19-54
P ₂ O ₅	6,0	7,0	10-50	16,2	11,2	2-10
CaF ₂	0	0		0,5	5,0	3-23
B ₂ O ₃	0	2,0				
Skład fazowy Phases*:	Szkło Glass	Szkło Szkło Glass Glass	Apatyt/Apatite β-wollastonite Szkło/Glass	Apatyt/Apatite β-wollastonite Szkło/Glass	Apatyt/Apatite Phlogopite Szkło/Glass	Apatyt/Apatite Szkło/Glass
- Gęstość/Density [g/cm ³]	2,65			3,07		2,8
- Twardość Vickers'a Vickers hardness	458			680		500
- Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength [MPa]			500	1080		500
- Wytrzymałość na zginanie Bending strength [Mpa]				215	160	100-160
- Moduł Young'a Young's modulus [GPa]	35		100-150	218		70-88

TABELA 1. Składy i właściwości mechaniczne niektórych bioszkieł i szkło-ceramiki stosowanych klinicznie [1].
TABLE 1. Compositions and mechanical properties of some bioactive glasses and glass-ceramics used clinically [1].

Bioszka w postaci litych implantów stosowane są [1,2]:

- w chirurgii ucha środkowego, uszkodzonego w wyniku chronicznych infekcji, w celu zastępowania drobnych kości; przeżywalność takich bioaktywnych implantów jest w tym przypadku zdecydowanie wyższa, niż dla materiałów bioobojętnych;

- w dentystyce, jako implanty w formie stożków o różnych rozmiarach, wszczepianych w miejsce korzeni zębów po ekstrakcji zębów; implanty takie pozwalają zachować odpowiedni kształt szczęki pacjenta po ekstrakcji zębów przed założeniem protez.

Obok litych implantów, bioszka znalazły szerokie zastosowanie w formie proszków i granul w leczeniu chorób przyzębia (paradentozia), a także przy przeszczepach kości, jako wypełnienia kostnych ubytków w ortopedii kości biodrowych, kolanowych, w chirurgii kręgosłupa [1,2]. Ten charakter zastosowań oparty jest na hipotezie, że bioszka stymulują proliferację tkanki kostnej poprzez aktywizację genetycznie kontrolowanego procesu, który prowadzi do wytworzenia czynników wzrostu [1].

mation of the growth factors [1].

Another important group of bioactive ceramics, beside bioglasses, are glass-crystalline materials, referred to as apatite-wollastonite (A/W) ceramics. In these materials, beside the glass phase, crystalline phases: apatite and wollastonite are present, imparting better mechanical properties in comparison with the bioglass alone. The A/W bioactive glass-ceramics has been successfully applied in the repair of spine since 1983 [1,2].

Therapeutic applications

Some glasses in the form of microspheres, about 25 μm in diameter, are used in the treatment of cancer, especially the cancer of liver [34]. These are the yttrium-aluminium-silicate glasses of high chemical resistance, applied as carriers of a radioactive isotope Y⁹⁰. The radioactive glass microspheres injected into the affected organ enable much more effective irradiation of the sick tissue than it is possible by external irradiation. Local dosage that can be safely applied is at the level of 15x10³ rads, i.e. about 5 times higher than in the case of external irradiation. Such glasses

Drugą, obok bioszkieł, ważną grupą bioaktywnych materiałów ceramicznych są materiały szkło-krystaliczne, tzw. ceramika apatytowo-wollastonitowa A/W. W materiałach tych, obok fazy szklistej, obecne są fazy krystaliczne: apatyt i wollastonit, nadające materiałom wyższe, w stosunku do bioszkieł, parametry wytrzymałościowe.

Bioaktywna szkło-ceramika A/W z powodzeniem stosowana jest w chirurgii kręgosłupa od 1983 roku [1].

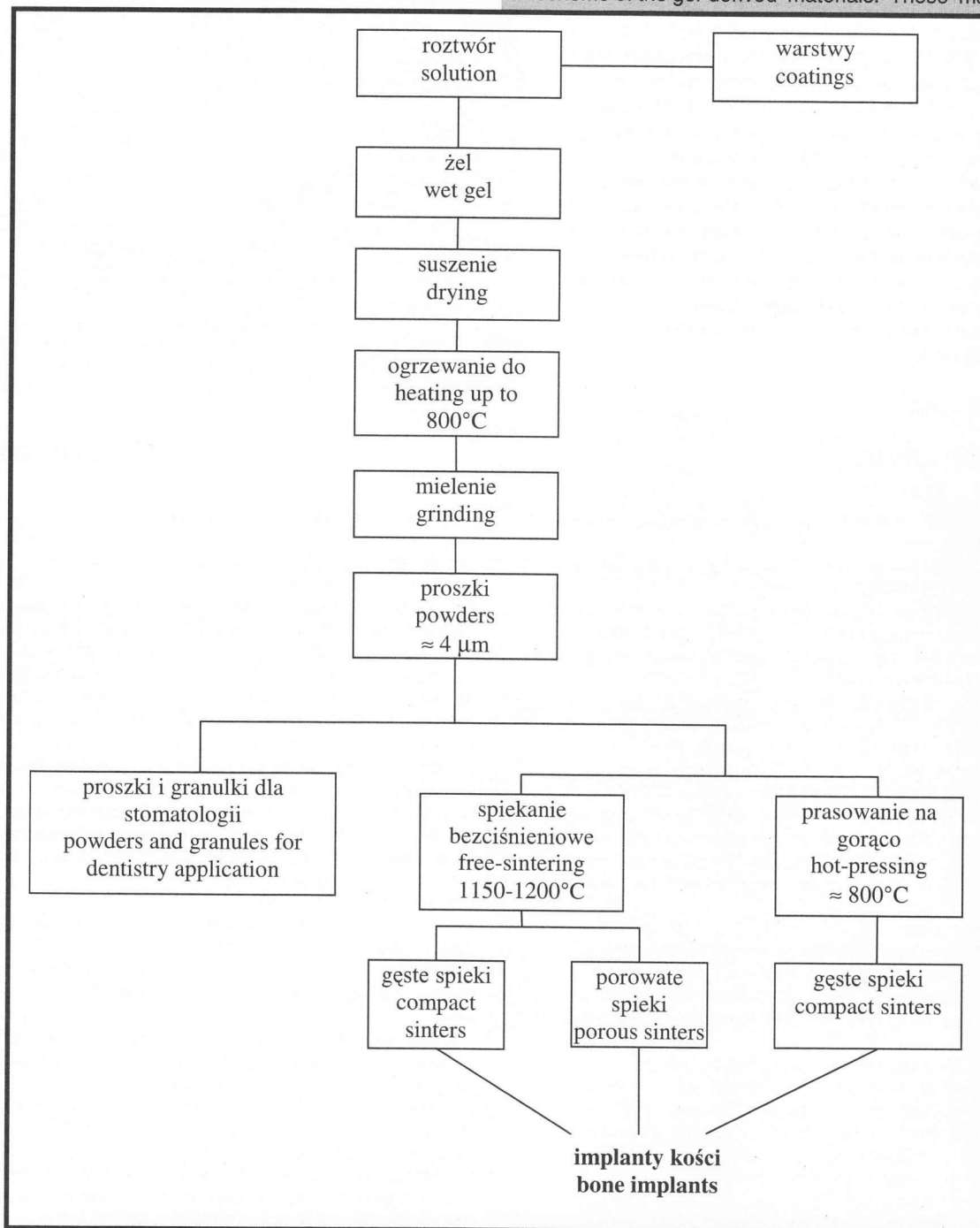
Zastosowania terapeutyczne

Szkła o odpowiednim składzie, w postaci mikro-kulek o średnicy około 25 μm , stosowane są także w leczeniu chorób nowotworowych, szczególnie - raka wątroby [34]. Są to szkła itrowo-glinowo-krzemianowe o wysokiej chemicznej odporności, będące nośnikiem radioaktywnego izotopu itru Y^{90} . Takie radio-aktywne, szklane mikro-kulki, wszczepione do zaatakowanego przez nowotwór miejsca wewnątrz organizmu, pozwalają znacznie efektywniej naświetlić chora tkankę, niżby to miało miejsce przy radioterapii ogólnej.

(YAS) have been already used for more than 5 years in the clinical treatment of more than 100 patients.

New generation of glass-ceramic bioactive materials

The investigations on bioactive materials with bioactivity higher than that of bioactive glass-ceramics produced by conventional melting and controlled crystallisation have been carried out at the Department of Glass and Enamel of the University of Mining and Metallurgy in Krakow for several years now. These are amorphous materials from the $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ system, as well as glass-ceramics with hydroxyapatite and wollastonite as crystalline phases [35,36,37,38,39,40]. They are obtained by the chemical sol-gel method using organic and inorganic compounds of calcium, phosphorus and silicon, soluble in alcohol, as the starting materials. The maximum temperature of synthesis is 800-1200°C, i.e. about 300-500°C lower than in the case of conventional methods. Figure 1 shows the preparation scheme of the gel-derived materials. These materials are



RYS. 1. Schemat otrzymywania bioaktywnej szkło-ceramiki pochodzenia żelowego.
 FIG. 1. Scheme of manufacturing the gel-derived bioactive glass-ceramics.

Możliwe jest w tym przypadku lokalne dawkowanie promieniowania na poziomie 15×10^9 radów, czyli około 5-krotnie wyższe, niż przy tolerowanym przez organizm naświetlaniu zewnętrznym. Szkła takie są w klinicznym użyciu w świecie od 5-ciu lat.

Nowa generacja szkło-ceramicznych materiałów bioaktywnych

W Katedrze Szkła i Emalii Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie od kilku lat prowadzone są prace nad otrzymaniem ceramicznych materiałów bioaktywnych o wyższej bioaktywności niż w przypadku bioaktywnej szkło-ceramik, wytwarzanej konwencjonalną metodą topienia i kierowanej krystalizacji. Są to materiały z podstawowego układu tlenkowego $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, szkliste i szkło-krystaliczne z hydroksyapatytem i wollastonitem, jako fazami krystalicznymi [35,36,37,38,39,40]. Wytwarza się je chemiczną metodą syntezy zol-żel, stosując, jako materiały wyjściowe, organiczne i nieorganiczne związki wapnia, fosforu i krzemu, rozpuszczalne w alkoholach. Maksymalne temperatury syntezy tych materiałów wynoszą 800-1200°C, są więc o około 300-500 stopni niższe niż w przypadku metody konwencjonalnej. Schemat otrzymywania materiałów pochodzenia żelowego przedstawia RYS. 1. Materiały te otrzymuje się w postaci proszków, granulek, warstw i gęstych spieków. Obszerne badania w warunkach in vitro [37,38,39], jak również wstępne badania in vivo wskazują na bardzo dobrą biogodność tych materiałów. Materiały bioaktywne, pochodzenia żelowego, mogą znaleźć zastosowanie medyczne zarówno jako materiał stymulujący i przyspieszający naturalny wzrost tkanki kostnej, jak i zastępujący tkankę kostną. Stąd prognozowane ich zastosowanie w leczeniu chorób przyzębia (paradentoz), chirurgii szczękowej, ortopedii.

obtained in the form of powders, granules, coatings and dense sinters. Extensive investigations under in vitro conditions [37,38,39], as well as preliminary in vivo examinations have revealed very good biocompatibility of these materials. The bioactive gel-derived materials may find medical applications both as materials stimulating and accelerating natural growth of the bone tissue as well as materials capable of replacing it, e.g. in the treatment of periodontal disease, in maxillofacial and orthopaedic surgery.

Piśmiennictwo

- [1] Hench L.L.: Bioceramics, A Clinical Success, Amer. Ceram. Soc. Bull., (July 1998), 67-74.
- [2] Hench L.L.: Bioceramics: From Concept to Clinic, J. Amer. Ceram. Soc., 74 (7) (1991) 1487-510.
- [3] Hulbert S.F., Bokros J.C., Hench L.L., Wilson J., Heimke G.: Ceramics in Clinical Applications: Past, Present and Future pp 189-250 in High Tech. Ceramics. Edited by P.Vincenze Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1987.
- [4] Ducheyne P., Hench L.L., Kagan A., Martens M., Burssens A., Mulier J.C.: The Effect of Hydroxyapatite Impregnation of Skeletal Bonding of Porous Coated Implants. J. Biomed. Mat. Res. 14, (1980) 225.
- [5] K. de Groot: Effect of Porosity and Physical-Chemical Properties on the Stability Resorption and Strength of Calcium Phosphate Ceramics, Biomaterials: Material Characteristics Versus in Vivo Behaviour, vol. 523. Edited by P.Ducheyne and J.Lemons. Annals of New York Academy Science, New York, 1988.
- [6] K. de Groot, Klein C.P.A.T., Wolke J.G.C., J. de Blicke-Hogervorst.: Chemistry of Calcium Phosphate Bioceramics, pp. 3-15 in Handbook of Bioactive Ceramics. vol.II. Calcium Phosphate and Hydroxylapatite Ceramics. Edited by T.Yamamuro, L.L.Hench and J.Wilson. CRC Press, Boca Raton, Fl. 1990.
- [7] Christel P., Meunier A., Dorlot J.M., Crolet J.M., Witvolet J., Sedel L, Boutin P.M.: Biomechanical Compatibility and Design of Ceramic Implant for Orthopedic Surgery. p.234 in: Bioceramics: Materials Characteristics in Vivo Behaviour. vol.523. Edited by P.Ducheyne and J.Lemons. Annals of New York Academy Sciences. New York. 1988.
- [8] Hulbert S.F., Klawitter J.J.: Application of Porous Ceramics for the Attachment of Load-Bearing Internal Orthopedic Applications Biomed. Mater. Symp. 2 (1972) 161-229.
- [9] Hulbert S.F., Morrison S.J., Klawitter J.J.: Tissue Reaction to Three Ceramics of Porous and Non-Porous Structure. J.Biomed. Mater. Res. 6 (1972) 347-74.

References

- [10] Hulbert S.F, Cooke F.W., Klawitter J.J., Leonard R.B., Sauer B.W., Moyle D.D., Skinner H.B.: Attachment of Prostheses to the Musculo-Skeletal System by Tissue Ingrowth and Mechanical Interlocking. Biomed. Mater. Symp., 4 (1973) 1-23.
- [11] Hulbert S.F., Matthews J.R., Klawitter J.J., Sauer B.W., Leonard R.B.: Effect of Stress on Tissue Ingrowth into Porous Aluminium Oxide, Biomed. Mater. Symp. 5 (1974) 85-97.
- [12] Boutin P.M.: A View of 15-Years Results Using the Alumina-Alumina Hip Joint Protheses, p. 297 in Ceramics in Clinical Applications. Edited by P.Vicenzi. Elsevier. New York, 1987.
- [13] Hench L.L., Splinter R.J., Alien W.C., Greenlee T.K., Jr: Bonding Mechanism at the Interface of Ceramic Prosthetic Materials. J. Biomed. Mater. Res. 2 [1] (1972) 117-41.
- [14] Hench L.L., Spliman D.B., Nolletti D.E.: Fluoride Bioglasses, pp. 99-104 in Biological and Biomechanical Performance of Biomaterials. Edited by P.Christel, A.Mounier, J.C.Lee. Elsevier. Amsterdam. Netherlands. 1986.
- [15] Hench L.L., Paschall H.A., Allen W.C., Piotrowski G.: Interfacial Behaviour of Ceramic Implants, Natl. Bur. Stand. Spec. Publ. 415, (1975) 19-35.
- [16] Hench L.L., Paschall H.A.: Histo-Chemical Responses at the Biomaterials Interface, J. Biomed. Mater. Res., 5 [1] (1974) 49-64.
- [17] Andersson O.H., Karlsson K.H., Kangasniemi K., Yti-Urpo A.: Models for Physical Properties and Bioactivity of Phosphate Opal Glasses. Glastechn. Ber. 61 (1988) 300-305.
- [18] Kokubo T., Ito, Sakka S., Yamamuro T.: Formation of a High-Strength Bioactive Glass-Ceramics in the System $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$. J. Mater. Sci. 21 (1986) 536.
- [19] Hohland W., Vogel W., Naumann K., Gummel J.: Interface Reaction Between Machinable Bioactive Glass-Ceramics and Bone. J.Biomed. Mat. Res. 19 (1985) 303.
- [20] Gross U, Kinne R., Schmitz H.J., Strunz V.: The Response of Bone to Surface Active Glass/Glass-Ceramics, CRC Crit.Rev.Biocompat. 4, (1988) 2.

[21] Vogel W., Hohland W., Naumann K., Vogel J., Carl G., Gotz W., Wange P.: Glass-Ceramics for Medicine and Dentistry, p.353 in Handbook of Bioactive Ceramics, Vol. I, Bioactive Glasses and Glass-Ceramics. Edited by T.Nakamura, L.L.Hench and J.Wilson. CRC Press, Boca Raton, Fl. 1990.

[22] Aoki H.: Science and Medical Application of Hydroxyapatite. JAAS, Tokyo, 1991.

[23] K. de Groot: Clinical Application of Calcium-Phosphate Bioamaterials - Review. Ceramics International. 19 (1993) 363.

[24] Ślósarczyk A.: Hydroxyapatite Bioaceramics, Papers of the Commission on Ceramic Science Polish, Academy of Science, Ceramics 51, Kraków, 1997.

[25] Doyle C.: Bioactive Composites in Orthopedic. pp. 195-208 in Handbook of Bioactive Ceramics, Vol. II Calcium Phosphate and Hydroxylapatite Ceramics. Edited by T.Yamamuro, L.L.Hench and J.Wilson. CRC Press, Boca Raton. Fl. 1990.

[26] Ducheyne P., McGucken J.F., Jr.: Composite Bioactive Ceramic-Metal Materials, 185-86 in Handbook of Bioactive Ceramics. Vol. II, Calcium Phosphate and Hydroxylapatite Ceramics. Edited by T.Yamamuro, L.L.Hench and J.Wilson. CRC Press. Boca Raton Fl. 1990.

[27] Soltez U.: Ceramics in Composites; Review and Current Status. pp. 137-56 in Bioceramics: Materials Characteristics vs in Vivo Behaviour, Vol.523. Edited by P.Ducheyne and J.E.Lemons. Annals of New York Academy of Science. New York. 1988.

[28] Bonfield W.: Hydroxyapatite-Reinforced Polyethylene as an Analogous Materials for Bone Replacement, pp.173-77 in Bioceramics: Materials Characteristics vs in Vivo Behaviour, Vol. 523. Edited by P.Ducheyne and J.E.Lemons. Annals of New York Academy of Sciences, New York, 1988.

[29] Tencer A.F., Woodard R.L., Swenson J., Brown K.L.: Mechanical and Bone Ingrowth Properties of a Polymer-Coated, Porous, Synthetic, Coralline Hydroxyapatite Bone-Graft Materials, p. 153 in Bioceramics: Materials Characteristics vs in Vivo Behaviour, Vol.523. Edited by P.Ducheyne and J.E.Lemons. Annals of New York Academy of Sciences. New

[30] Kasuga T., Nakajima N., Uno T., Yoshida M.: Bioactive Glass-Ceramic Composite Toughened by Tetragonal Zirconia. pp. 137-42 in Handbook of Bioactive Ceramics. Vol. I, Bioceramic Glasses and Glass Composites. Edited by T.Yamamuro, L.L.Hench and J.Wilson. CRC Press, Boca Raton. Fl. 1990.

[31] Kokubo T.: Surface Chemistry of Bioactive Glass-Ceramics. J. Non-Cryst. Solids, 120 (1990) 138-51.

[32] Andersson O.H., Karlsson K.H.: On the Bioactivity of Silicate Glasses. J. Non-Cryst. Solids. 129 (1991) 145-51.

[33] Kokubo T.: Bonding Mechanism of Bioactive Glass-Ceramic A-W to Living Bone. pp.41-50 in Handbook of Bioactive Ceramics, Vol.I. Bioactive Glasses and Glass-Ceramics. Edited by T.Yamamuro, L.L.Hench and J.Wilson, CRC Press, Boca Raton, Fl. 1990.

[34] Day D.: private communication, 1991 (in references of L.L.Hench: Bioceramics: From Concept to Clinic. J.Amer.Ceram Soc. 74 [7] (1991) 1487-510).

[35] Łączka M., Cholewa K., Mozgawa W.: Glass-Crystalline Materials of CaO-P₂O₅-SiO₂ System Obtained by the Sol-Gel Method. J. Mater. Sci. Lett. 14 (1995) 1417-1420.

[36] Łączka M., Cholewa K., Łączka-Osyczka A.: Gel-derived Powders of CaO-P₂O₅-SiO₂ System as a Starting Material to Production of Bioactive Ceramics. J. All. Comp., 248 (1997) 42-51.

[37] Turyna B., Milc J., Łączka A., Cholewa K., Łączka M.: Biocompatibility of Glass-Crystalline Materials Obtained by the Sol-Gel Method: Effect on Macrophage Function, Biomaterials, 17 (1996) 1379-1386.

[38] Łączka-Osyczka A., Turyna B., Dubin A., Łączka M.: Comparison of Biocompatibility of Gel-Derived Bioactive Ceramics in Macrophage Culture Conditions, Biomaterials, 18, (1997) 1243-1250.

[39] Łączka-Osyczka A., Łączka M., Kasugai S., Ohya K.: Behavior of Bone Marrow Cells on Three Different Coatings of Gel-Derived Bioactive Glass-Ceramics at Early Stages of Cell Differentiation, J. Biomed. Mater. Res. 42, (1998) 433-442.

[40] Łączka M., Cholewa K.: Surface Phenomena of Gel-Derived Glasses and Glass-Ceramic Materials of the CaO-P₂O₅-SiO₂ System, Chem. Papers, 51(6a) (1997) 348-356.

WPŁYW CHEMICZNEJ BUDOWY POWIERZCHNI WŁÓKNINY WĘGLOWEJ NA JEJ WŁAŚCIWOŚCI BIOLOGICZNE

TADEUSZ CIEŚLIK*, ZBIGNIEW SZCZUREK**, DANIEL SABAT**, MARTA BŁAŻEWICZ***, ANDRZEJ GABRIEL**, MARIA SZCZUREK-KATAŃSKA**

* I KATEDRA I KLINIKA CHIRURGII SZCZĘKOWO-TWARZOWEJ ŚLĄSKIEJ AKADEMII MEDYCZNEJ W ZABRZU

** I KATEDRA I ZAKŁAD PATOMORFOLOGII ŚLĄSKIEJ AKADEMII MEDYCZNEJ W ZABRZU

***KATEDRA CERAMIKI SPECJALNEJ AKADEMII GÓRNICZO-HUTNICZEJ W KRAKOWIE

Streszczenie

Autorzy wykonali badania doświadczalne na królikach z użyciem włókien węglowych różniących się chemiczną budową powierzchni. Stwierdzili, że proces odnowy kości był najbardziej aktywny w przypadku użycia włókniny pokrytej warstwą pirowęgla (grupa III). Natomiast spowolnienie procesów odnowy

INFLUENCE OF CHEMICAL STRUCTURE OF CARBON CLOTH SURFACE ON ITS BIOLOGIC PROPERTIES

TADEUSZ CIEŚLIK*, ZBIGNIEW SZCZUREK**, DANIEL SABAT**, MARTA BŁAŻEWICZ***, ANDRZEJ GABRIEL**, MARIA SZCZUREK-KATAŃSKA**

*I DEPARTMENT OF MAXILLOFACIAL SURGERY SILESIA ACADEMY OF MEDICINE IN ZABRZE

** I DEPARTMENT OF PATHOMORFOLOGY SILESIA ACADEMY OF MEDICINE IN ZABRZE

***DEPARTMENT OF SPECIAL CERAMICS UNIVERSITY OF MINING AND METALLURGY IN CRACOW

Abstract

The authors examined rabbits with implanted carbon fibres having different surface properties. Bone reconstruction process was the most active in the case of carbon cloth coated with pyrocarbon (group III). Slowing-down of bone reconstruction process was connected with the presence of functional groups of acidic character on the surface of carbon cloth.