BI MATERIAŁÓW

ENGINEERING OF BIOMATERIALS CZASOPISMO POLSKIEGO STOWARZYSZENIA BIOMATERIAŁÓW

Numer 10 Rok III ISSN 1429-7248

CZERWIEC 2000

WYDAWCA:

Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów w Krakowie

KOMITET REDAKCYJNY:

Redaktor naczelny Stanisław Błażewicz Sekretarz redakcji, Skład komputerowy Augustyn Powroźnik Redaktorzy Elżbieta Godlewska Cezary Wajler

RADA NAUKOWA:

Jan Ryszard Dabrowski Politechnika Białostocka Monika Gierzyńska-Dolna Politechnika Częstochowska Andrzej Górecki Akademia Medyczna Warszawa Wojciech Maria Kuś Akademia Medyczna Warszawa Jan Marciniak Politechnika Śląska Stanisław Mazurkiewicz Politechnika Krakowska **Roman Pampuch** Akademia Górniczo-Hutnicza Bogna Pogorzelska-Stronczak Śląska Akademia Medyczna

ADRES REDAKCJI:

Akademia Górniczo-Hutnicza al. Mickiewicza 30/A-3 30-059 Kraków



BI MATERIAŁÓW

3

8

18

23

SPIS TREŚCI

POLIMEROWO- WĘGLOWY KOMPOZYT DLA STEROWANEJ REGENERACJI TKANEK

Elżbieta Pamuła, Marta Błażewicz, Maria Chomyszyn-Gajewska

CONTENTS

POLYMER-CARBON COMPOSITE FOR GUIDED REGENERATION OF TISSUES

Elżbieta Pamuła, Marta Błażewicz, Maria Chomyszyn-Gajewska

KOMPOZYTOWE TRZPIENIE DLA ENDOPROTEZ STAWU BIODROWEGO PSA

CHŁOPEK J., DEGÓRSKA B., STOCH A., KMIECIŃSKI W., BROŻEK A., KMITA G.

WĘGLOWO-POLIMEROWY WARSTWOWY KOMPOZYT DLA KRTANIOWO-TCHAWICZNEJ REKONSTRUKCJI -DONIESIENIE WSTĘPNE

S. Błażewicz, E. Pamuła, I. Bielecki, I. Pilch, T. Gierek, M. Maliński

BIOMIMETYCZNY WZROST FOSFORANÓW NA ZMODYFIKOWANEJ POWIERZCHNI BIOKOMPOZYTU WĘGLOWEGO

A. Stoch, A. Brożek, J. Stoch, W. Jastrzębski, E. Długoń, M. Sitko COMPOSITE STEMS FOR DOG'S HIP JOINT ENDOPROSTHESIS

Chłopek J., Degórska B., Stoch A., Kmieciński W., Brożek A., Kmita G.

LAYERED CARBON-POLYMER COMPOSITE FOR LARYNGOTRACHEAL RECONSTRUCTION-PRELIMINARY REPORT

S. Błażewicz, E. Pamuła, I. Bielecki, I. Pilch, T. Gierek, M. Maliński

BIOMIMETIC GROWTH OF PHOSPHATES ON MODIFIED BIOCARBON SURFACE

23

18

3

8

A. Stoch, A. Brożek, J. Stoch, W. Jastrzębski, E. Długoń, M. Sitko

Wydanie dofinansowane przez Komitet Badań Naukowych Edition financed by State Committee for Scientific Research

POLIMEROWO-WĘGLOWY KOMPOZYT DLA STEROWANEJ REGENERACJI TKANEK

Elżbieta Pamuła*, Marta Błażewicz*, Maria Chomyszyn-Gajewska**

* Wydział Inżynierii Materialowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie ** Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

Streszczenie

Leczenie chorób przyzębia techniką kontrolowanej regeneracji tkanek wymaga od implantu, aby pełnił rolę membrany odizolowującej komórki tkanki łącznej i nabłonka dziąsła od miejsca gojenia i umożliwiał komórkom ozebnej repopulacje i utworzenie cementu korzeniowego z wbudowanymi włóknami kolagenowymi. W stomatologii obserwuje się coraz większe zainteresowanie implantami membranowymi do leczenia chorób przyzębia. Znanych jest wiele materiałów organicznych resorbowalnych i nieresorbowalnych, z których wytwarza się implanty dla sterowanej rekonstrukcji tkanek. W pracy przedstawiono próbe otrzymania trójfazowego implantu będącego połączeniem dwóch biozgodnych składników a mianowicie: włókniny węglowej i poli-L-laktydu. Zewnętrzną część implantu stanowi błona polimerowa będąca barierą dla niepożądanych komórek nabłonka zaś wewnętrzna część zbudowana jest z włókien węglowych stymulujacych proces regeneracji tkanki kostnej. Implant polimerowo-węglowy został poddany badaniom przy zastosowaniu metod: FTIR, SEM i DSC co pozwoliło na charakterystykę jego budowy chemicznej i morfologii, natomiast inkubacja próbek w sztucznym płynie ustrojowym dostarczyła danych o trwałości implantu w warunkach in vitro.

Słowa kluczowe: sterowana regeneracja tkanek, polimery resorbowalne, włókna węglowe, kompozyty, badania in vitro, granica rozdziału

Wprowadzenie

Choroby tkanek przyzębia stanowią obecnie poważny problem leczniczy i podobnie jak próchnica ze względu na częstość występowania są zaliczane do chorób społecznych [1]. Współczesna medycyna w coraz większym stopniu poszukuje nowych form materiałów, które ułatwiłyby właściwy przebieg procesów regeneracji ubytków kostnych przyzębia. Od wielu lat w paradentologii rekonstrukcyjnej stosuje się przeszczepy kostne (zarówno autogenne jak i allogenne), preparaty kostne bądź hydroksyapatyt [2]. Jednakże każdy z tych materiałów posiada pewne wady. W przypadku przeszczepów autogennych istnieje konieczność pobrania zdrowego fragmentu kości, co powoduje dyskomfort pacjenta i niesie dodatkowe ryzyko zakażenia. Wypełnianie ubytków kostnych hydroksyapatytem jakkolwiek spłyca kieszonki zębowe i zmniejsza ruchomości zębów, jednak powoduje wrastanie nabłonka dziąsła do kieszonek i wytworzenie, tzw. długiego przyczepu łącznotkankowego [2, 3].

POLYMER-CARBON COMPOSITE FOR GUIDED TISSUE REGENERATION

Elżbieta Pamuła*, Marta Błażewicz*, Maria Chomyszyn-Gajewska**

*Faculty of Materials Science and Ceramics, University of Mining & Metallurgy, Kraków, Poland **Collegium Medicum, Jagiellonian University, Kraków, Poland

Abstract

In the treatment of parodontopathy by guided tissue regeneration, it is required that the implant should play a role of a membrane that separates the connective tissue and gingival epithelium from the healing site. It should also permit repopulation of the periodontium cells along with formation of tooth root cement with the collagen fibres. In stomatology the interest in membrane implants for the treatment of parodontopathy continually increases. There are many resorbable and non-resorbable organic materials used as implants in guided tissue reconstruction. This work is an attempt to develop a three-phase implant being a combination of two biocompatible components, i.e. carbon felt and poly-L-lactide. The outer part of the implant is built of a polymeric membrane, a barrier for undesirable gingival epithelium cells, while the inner part consists of carbon fibres that stimulate the process of bone tissue regeneration. The polymer-carbon implant was examined using FTIR, SEM, and DSC, to characterise its chemistry and morphology, while incubation of samples in simulated body fluid provided the data on their stability in the in vitro conditions.

Key words: guided tissue regeneration, resorbable polymers, carbon fibres, in vitro studies, interface

Introduction

.............

Parodontopathies provide serious therapeutic problems nowadays and along with dental caries are ranked among social diseases, due to the high occurrence rate [1]. Contemporary medicine continually searches for new materials, which would facilitate proper regeneration of bone defects in parodontium. For many years reconstructive parodontology has used bone grafts, both autogenic and allogenic, bone preparations or hydroxyapatite [2]. However, all of those materials have some disadvantages. In the case of using autogenic grafts it is necessary to collect a sound bone fragment from the patient, which obviously causes discomfort and may be a reason of infection. Filling bone defects with hydroxyapatite makes the gingival pocket shallow and decreases mobility of teeth but promotes growth of gingivial epithelium into the pocket and thereby formation of long connective-tissue attachment [2, 3].

At present in the treatment of parodontopathy there is an increasing interest in the membrane techniques for guided tissue regeneration (GTR). The membranes are used to separate the cells of connective tissue and gingivial epithelium from the bone defect in order to create suitable conditions for bone tissue reconstruction. The most commonly used material is polytetrafluoroethylene (PTFE) referred to as Gore-Tex [4]. This material satisfactorily plays a role of a

POLIMEROWO-WĘGLOWY KOMPOZYT DLA STEROWANEJ REGENERACJI TKANEK

Elżbieta Pamuła*, Marta Błażewicz*, Maria Chomyszyn-Gajewska**

* Wydział Inżynierii Materialowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie ** Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

Streszczenie

Leczenie chorób przyzębia techniką kontrolowanej regeneracji tkanek wymaga od implantu, aby pełnił rolę membrany odizolowującej komórki tkanki łącznej i nabłonka dziąsła od miejsca gojenia i umożliwiał komórkom ozebnej repopulacje i utworzenie cementu korzeniowego z wbudowanymi włóknami kolagenowymi. W stomatologii obserwuje się coraz większe zainteresowanie implantami membranowymi do leczenia chorób przyzębia. Znanych jest wiele materiałów organicznych resorbowalnych i nieresorbowalnych, z których wytwarza się implanty dla sterowanej rekonstrukcji tkanek. W pracy przedstawiono próbe otrzymania trójfazowego implantu będącego połączeniem dwóch biozgodnych składników a mianowicie: włókniny węglowej i poli-L-laktydu. Zewnętrzną część implantu stanowi błona polimerowa będąca barierą dla niepożądanych komórek nabłonka zaś wewnętrzna część zbudowana jest z włókien węglowych stymulujacych proces regeneracji tkanki kostnej. Implant polimerowo-węglowy został poddany badaniom przy zastosowaniu metod: FTIR, SEM i DSC co pozwoliło na charakterystykę jego budowy chemicznej i morfologii, natomiast inkubacja próbek w sztucznym płynie ustrojowym dostarczyła danych o trwałości implantu w warunkach in vitro.

Słowa kluczowe: sterowana regeneracja tkanek, polimery resorbowalne, włókna węglowe, kompozyty, badania in vitro, granica rozdziału

Wprowadzenie

Choroby tkanek przyzębia stanowią obecnie poważny problem leczniczy i podobnie jak próchnica ze względu na częstość występowania są zaliczane do chorób społecznych [1]. Współczesna medycyna w coraz większym stopniu poszukuje nowych form materiałów, które ułatwiłyby właściwy przebieg procesów regeneracji ubytków kostnych przyzębia. Od wielu lat w paradentologii rekonstrukcyjnej stosuje się przeszczepy kostne (zarówno autogenne jak i allogenne), preparaty kostne bądź hydroksyapatyt [2]. Jednakże każdy z tych materiałów posiada pewne wady. W przypadku przeszczepów autogennych istnieje konieczność pobrania zdrowego fragmentu kości, co powoduje dyskomfort pacjenta i niesie dodatkowe ryzyko zakażenia. Wypełnianie ubytków kostnych hydroksyapatytem jakkolwiek spłyca kieszonki zębowe i zmniejsza ruchomości zębów, jednak powoduje wrastanie nabłonka dziąsła do kieszonek i wytworzenie, tzw. długiego przyczepu łącznotkankowego [2, 3].

POLYMER-CARBON COMPOSITE FOR GUIDED •• TISSUE REGENERATION

Elżbieta Pamuła*, Marta Błażewicz*, Maria Chomyszyn-Gajewska**

*Faculty of Materials Science and Ceramics, University of Mining & Metallurgy, Kraków, Poland **Collegium Medicum, Jagiellonian University, Kraków, Poland

Abstract

In the treatment of parodontopathy by guided tissue regeneration, it is required that the implant should play a role of a membrane that separates the connective tissue and gingival epithelium from the healing site. It should also permit repopulation of the periodontium cells along with formation of tooth root cement with the collagen fibres. In stomatology the interest in membrane implants for the treatment of parodontopathy continually increases. There are many resorbable and non-resorbable organic materials used as implants in guided tissue reconstruction. This work is an attempt to develop a three-phase implant being a combination of two biocompatible components, i.e. carbon felt and poly-L-lactide. The outer part of the implant is built of a polymeric membrane, a barrier for undesirable gingival epithelium cells, while the inner part consists of carbon fibres that stimulate the process of bone tissue regeneration. The polymer-carbon implant was examined using FTIR, SEM, and DSC, to characterise its chemistry and morphology, while incubation of samples in simulated body fluid provided the data on their stability in the in vitro conditions.

Key words: guided tissue regeneration, resorbable polymers, carbon fibres, in vitro studies, interface

Introduction

.

Parodontopathies provide serious therapeutic problems nowadays and along with dental caries are ranked among social diseases, due to the high occurrence rate [1]. Contemporary medicine continually searches for new materials, which would facilitate proper regeneration of bone defects in parodontium. For many years reconstructive parodontology has used bone grafts, both autogenic and allogenic, bone preparations or hydroxyapatite [2]. However, all of those materials have some disadvantages. In the case of using autogenic grafts it is necessary to collect a sound bone fragment from the patient, which obviously causes discomfort and may be a reason of infection. Filling bone defects with hydroxyapatite makes the gingival pocket shallow and decreases mobility of teeth but promotes growth of gingivial epithelium into the pocket and thereby formation of long connective-tissue attachment [2, 3].

At present in the treatment of parodontopathy there is an increasing interest in the membrane techniques for guided tissue regeneration (GTR). The membranes are used to separate the cells of connective tissue and gingivial epithelium from the bone defect in order to create suitable conditions for bone tissue reconstruction. The most commonly used material is polytetrafluoroethylene (PTFE) referred to as Gore-Tex [4]. This material satisfactorily plays a role of a

Aktualnie w zabiegach związanych z leczeniem chorób przyzebia coraz wieksze zainteresowanie lekarzy budza techniki membranowe, w których wykorzystuje sie materiały w postaci odpowiedniej błony, czyli materiały dla sterowanej regeneracji tkanek - tzw. techniki GTR. Materiały te mają za zadanie odizolowanie komórek tkanki łącznej i nabłonka dziąsła od miejsca ubytku w celu stworzenia odpowiednich warunków dla odtwarzania się tkanki kostnej. Obecnie najszerzej stosowanym materiałem na membrany dla techniki GTR jest politetrafluotoetylen (PTFE) o nazwie handlowej Goretex [4]. Materiał ten dobrze spełnia swoje zadanie, jednakże ponieważ jest on nieresorbowalny, wymaga powtórnej operacji w celu usunięcia go z operowanego miejsca. Ponowna interwencja chirurgiczna jest uciążliwa dla pacjenta i często powoduje uszkodzenie i zainfekowanie nowoutworzonej niedojrzałej tkanki kostnej. Druga grupe materiałów implantacyjnych stanowia materiały resorbowalne, pozwalające na jednostopniowy zabieg chirurgiczny. Membrany takie wykonywane są z kolagenu, celulozy [5], poli-L-laktydu [6] i kompozycji poli-L-laktydu z poli-D.L-laktydem [7].

Celem niniejszej pracy było opracowanie i zbadanie właściwości nowego materiału przeznaczonego dla techniki GTR, który ulegałby biodegradacji dzięki czemu nie byłaby konieczna powtórna operacja chirurgiczna. Dodatkowym celem było aby materiał ten jednocześnie wpływał stymulująco na odbudowę tkanki kostnej.

Opracowany materiał jest kompozycją składającą się z włókniny węglowej i resorbowalnego polimeru - poli-L-laktydu o następującym wzorze chemicznym:

Poli-L-laktyd należy do grupy polimerów resorbowalnych



(poliestrów alifatycznych), który po implantacji najpierw rozpada się na kwas mlekowy w wyniku reakcji hydrolizy. W dalszych etapach jest on eliminowany z organizmu w postaci dwutlenku węgla i wody poprzez cykl Krebsa [8]. Włóknina węglowa jest natomiast materiałem biozgodnym, ulegającym powolnej degradacji i jak wykazały badania wszczepienia jej w ubytki kostne żuchwy, posiadającym właściwość przyspieszania procesów regeneracji tkanki kostnej [9].

Materiały i metody

Materiały

Włókninę węglową otrzymano drogą obróbki termicznej włókniny poliakrylonitrylowej, najpierw w atmosferze powietrza (proces stabilizacji) a następnie w atmosferze czystego argonu do temperatury około 1000°C (proces zwęglania). Poli-L-latyd został zakupiony w firmie FLUKA (nr katalogowy 81273).

Kompozyt poli-L-laktyd / włóknina węglowa otrzymano w następujący sposób: z 4% roztworu poli-L-laktydu w chlorku metylenu otrzymano błonki polimerowe, które potem łączono z włókniną węglową w warunkach obciążeń ściskających w celu otrzymania formy laminatu o grubości około 1 mm. Następnie uzyskane kompozyty suszono w warunkach podciśnienia 0.08 MPa w temperaturze 40°C przez 15 godzin w celu usunięcia rozpuszczalnika i utrwalenia kształtu uzyskanego materiału. Potem kompozyty wypłukano w czystym alkoholu etylowym, wysuszono w temperaturze 50°C i zapakowano w podwójną folię polietylenową. Na koniec próbki kompozytów zostały wyjałowione wiązką elektronów o mocy 13 MeV przy dawce 25 kGy w Stacji Sterylizacji membrane but it is non-resorbable and must be removed in another operation. This causes discomfort of the patient and often results in damaging or infecting of the newly formed immature bone tissue. The second group of implant materials is that of resorbable ones which enable one-stage surgical treatment. The membranes are made of collagen, cellulose [5], poly-L-lactide [6] and a mixture of poly-Llactide with poly-D,L-lactide [7].

The purpose of this work was to develop a new biodegradable material for the GTR technique and to examine its properties. Additionally it was attempted to receive a material that would stimulate bone tissue reconstruction.

The investigated material consisted of carbon felt and resorbable polymer poly-L-lactide having the following formula

Poly-L-lactide belongs to aliphatic polyesters, which after implantation decompose due to hydrolysis yielding lactic acid and subsequently are eliminated from the organism in

the form of carbon dioxide and water - products of the Krebs cycle [8]. Carbon felt on the other hand is a biocompatible material, which undergoes slow degradation and as shown in previous investigations its implantation in mandibular bone defects accelerates the processes of bone tissue regeneration [9].

Materials and methods

Materials

Carbon felt was prepared by thermal treatment of polyacrylonitrile felt first in air (stabilisation) and then in pure argon at 1000°C (carbonisation). Poly-L-lactide was purchased from FLUKA (cat. no. 81273).

The carbon/poly-L-lactide composite was obtained in the following way: polymeric membranes obtained from a 4% solution of poly-L-lactide in methylene chloride were combined with the carbon felt under pressure to yield laminates about 1 mm thick. These were dried at a pressure of 0.08 MPa and temperature of 40°C for 15 h in order to remove the solvent and to stabilise the shape. Subsequently the composite samples were rinsed in pure ethanol, dried at 50 °C and wrapped in double polyethylene sheeting. Finally the samples were sterilised by irradiation with electron beams, energy of 13 MeV, dose 25 kGy in the Irradiation Sterilisation Centre in Warsaw (Institute of Nuclear Chemistry and Technology).

For comparative studies the samples of composite components, i.e. carbon felt and poly-L-lactide membranes were subjected to analogous sterilisation procedure.

Methods

The chemical composition of carbon felt was analysed using Perkin-Elmer Elemental Analyser CNH, determined were also the content of acidic and basic functional groups as well as fibre diameters.

Molecular mass of poly-L-lactide was determined by viscosimetric method. Melting point and crystallisation degree were examined by means of differential scanning calorimetry (DSC) Perkin-Elmer heat flux calorimeter at a heating rate of 10°C/min in the temperature range 50-225°C.

The structure of composite samples was observed under scanning electron microscope (SEM), JEOL JSM 5400, magnification 100. The composite, as well as both of its Radiacyjnej w Warszawie (Instytut Chemii i Techniki Jądrowej).

W celu wykonania badań porównawczych przygotowano też próbki poszczególnych składników kompozytu a mianowicie włókniny węglowej i błonek poli-L-laktydowych, które poddano takiej samej procedurze wyjaławiania jak kompozyty poli-L-laktyd / włóknina węglowa.

Metody

W celu scharakteryzowania budowy włókniny węglowej wykonano analizę elementarną za pomocą urządzenia Elemental Analyser CNH firmy Perkin-Elmer, wyznaczono zawartość grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym a także przeprowadzono pomiary średnicy włókien elementarnych.

Masę cząsteczkową poli-L-laktydu wyznaczono metodą wiskozymetryczną. Badania za pomocą skaningowej kolorymetrii różnicowej przeprowadzono za pomocą urządzenia DSC Perkin Elmer typu przepływowego (heat-flux) stosując szybkość ogrzewania 10°C/min w zakresie temperatur 50-225°C. Badania te miały na celu wyznaczenie temperatury topnienia polimeru i jego stopnia krystaliczności.

Budowę uzyskanego kompozytu poli-L-laktyd / włóknina węglowa oceniono za pomocą mikroskopu skaningowego SEM (JEOL JSM 5400) przy powiększeniu 100 razy.

Przeprowadzono też analizę uzyskanego kompozytu a także poszczególnych jego składników (włókniny węglowej i poli-L-laktydu) w zakresie średniej podczerwieni za pomocą aparatu z transformacją Fouriera FTS Digilab 60, firmy BioRad.

Próbki włókniny węglowej, błonek poli-L-laktydowych i kompozytów o masie 150 mg inkubowano w 50 ml płynu Ringera i 50 ml wody destylowanej w temperaturze 37°C. Badania stabilności w symulowanym środowisku biologicznym prowadzono przez okres 10 tygodni mierząc wartość pH płynu fizjologicznego i przewodnictwo wody destylowanej wraz z zanurzonymi analizowanymi próbkami.

Wyniki i dyskusja

Włóknina węglowa z prekursora poliakrylonitrylowego składa się z włókien węglowych o średnicy $14\pm1 \mu m$ o następującym składzie pierwiastkowym: węgiel - 91 % wag, azot - 7.3 % wag, wodór - 0,20 % wag. Pozostałość w ilości około 1.5 % wag stanowi tlen obecny głównie na powierzchni włókien węglowych w postaci tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym. Stężenie grup funkcyjnych kwasowych i zasadowych wyznaczone metodą Bohema [10] wynosi odpowiednio 3,5·10⁻⁵ [g·jon/g] i 2,0·10⁻⁴ [g·jon/g].

Badania wiskozymetryczne wykazały, że masa cząsteczkowa poli-L-laktydu równa się 22 000, zaś lepkość istotna 0.75 dl/g. Analiza termiczna wykazała, że poli-L-laktyd topi się w temperaturze 185,7°C w wyniku czego wydziela się ciepło ΔH_m =36,4 J/g. Biorąc pod uwagę dane literaturowe [11], iż ciepło topnienia krystalicznego poli-L-laktydu jest równe ΔH_m =93,1 J/g można stwierdzić, że stopień krystaliczności analizowanego poli-L-laktydu wynosi χ = 39%, czyli polimer ten jest semikrystaliczny. Powyższe wyniki i dane literaturowe wskazują, że polimer o takiej charakterystyce powinien spełniać wymagania techniki GTR, czyli m.in. powinien być biostabilny (nie ulegać bioresorpcji) przez okres co najmniej kilku pierwszych tygodni po implantacji [12].

RYS. 1 przedstawia mikroskopowy obraz przekroju przez kompozyt poli-L-laktyd / włóknina węglowa przeznaczony dla techniki GTR. W obrazie tym można zauważyć trzy fazy: (1) litą błonkę poli-L-laktydową, (2) włókninę węglową spenetrowaną przez polimer i (3) włókninę węglową. Pierwsza faza jest przeznaczona do kontaktu z dziąsłem ma za zacomponents (carbon felt and poly-L-lactide), was analysed by means of FTIR spectroscopy, Biorad FTS Digilab 60. Samples of carbon felt, poly-L-lactide membranes and composites, 150 mg in weight, were incubated in 50-ml of Ringer's solution and 50 ml of distilled water at 37°C. Stability tests in this simulated biological environment were continued for 10 weeks. Measured were pH of the physiological solution and electrical conductivity of distilled water with the immersed samples.

Results and discussion

Carbon felt from the polyacrylonitrile precursor consists of carbon fibres with the diameters $14\pm1 \mu m$ and chemical composition in wt %: carbon - 91, nitrogen - 7.3, hydrogen - 0.20, balance of about 1.5 wt% being oxygen present mainly on fibre surfaces in the form of acidic and basic functional groups. Concentration of acidic and basic functional groups, determined according to Bohem's method [10], amounts to $3.5 \cdot 10^{-5}$ [eq/g] and $2.0 \cdot 10^{-4}$ [eq/g].

Viscosimetric measurements have shown that the molecular mass of poly-L-lactide equals 22 000, while intrinsic viscosity 0.75 dl/g. It has been found on the basis of thermal analysis that poly-L-lactide melts at 185.7°C, and that the entalphy of melting is ΔH_m =36.4 J/g. According to ref. [11] the entalphy of melting of crystalline poly-L-lactide is ΔH_m = 93.1 J/g. It can be stated therefore that the degree of crystallisation, χ , of the analysed poly-L-lactide is χ =39%, which means that this material is semicrystalline. The obtained results and data reported in the literature indicate that the investigated polymeric material should satisfy the requirements of the GTR method, in particular it should be bio-



RYS.1. Obraz kompozytu poli-L-laktyd / włóknina węglowa (SEM 100x).

FIG.1. Image of the carbon felt / poly-L-lactide composite (SEM100x).

stable (not susceptible to bioresorption) at least during the first few weeks after being implanted [12].

FIG.1 presents a cross-section of the carbon felt /poly-L-lactide composite to be used in the GTR technique. Three regions can be easily distinguished in the picture. These are poly-L-lactide membrane (1), carbon felt penetrated by the polymer (2) and carbon felt (3). The first layer is aimed to contact the gingiva, prevent penetration of the connective tissue and crevicular epithelium to the site of bone healing and reconstruction. The second layer ensures proper mechanical properties (tensile strength, bending strength and fatigue strength) and easy handling in surgical treatment. The third layer is intended to contact the bone defect

danie zapobiegać przenikaniu tkanki łącznej i nabłonka dziąsła do miejsca gojenia i odbudowy kości. Druga faza nadaje kompozytowi odpowiednie właściwości mechanicz-

ne (wytrzymałość na rozciąganie, wytrzymałość na zginanie, wytrzymałość zmęczeniową) i zapewnia odpowiednią poręczność chirurgiczną przy zabiegu. Trzecia faza kompozytu przeznaczona jest do kontaktu z defektem kostnym i ma za zadanie działać stymulująco na regenerację tkanki kostnej.

Na RYS. 2 pokazano widma w podczerwieni kompozytu poli-L-laktyd / włóknina węglowa a także poszczególnych składników użytych do jego wytworzenia: poli-L-laktydu i włókniny węglowej. Widmo włókniny węglowej (RYS. 2c) posiada bardzo słabe pasma absorpcyjne: w zakresie 3300-3600 cm⁻¹ od ugrupowań OH rozc, w położeniu 1580 cm⁻¹ od drgań C=C rozc i w zakresie 1000-1200 cm⁻¹ od drgań C-O rozciągających i C-O-H rozciągających. Widmo to jest zdominowane przez tło wznoszące się w kierunku wy-ższych liczb falowych związane z absorpcją promieniowania podczerwonego przez elektrony z wiązań typu π w strukturze węgla [13].

Widmo poli-L-laktydu (RYS. 2b) w zakresie 1050-1250 cm⁻¹ zawiera pasma od drgań rozciągających grup C-O i C-O-C a w położeniu 1760 cm⁻¹ pasmo od drgań C=O rozciągających grup CH (2996 cm⁻¹) i CH₃ asymetrycznych i symetrycznych (2945, 2904 cm⁻¹) a także zaznaczają się pasma od drgań grup CH₂ asymetrycznych i symetrycznych (2925, 2880 cm⁻¹). Ponadto występują też silne pasma od drgań grup O-H: rozciągających w zakresie 3200-3600 cm⁻¹ i zginających 1456 cm⁻¹ [14].

Widmo kompozytu (RYS. 2a) różni się znacznie od widma poli-L-laktydu. W widmie kompozytu na uwagę zasługuje niższa intensywności pasm pochodzących od grup C-O, C=O, CH i CH₃, a także wzrost intensywności pasm pochodzących do drgań grup CH₂ Powyższe zmiany w widmie wykazują, że polimer silnie oddziaływuje z powierzchnią włókien węglowych na której występują grupy funkcyjne o charakterze kwasowym i zasadowym. Reakcja zachodząca na granicy rozdziału włókno węglowe / polimer może przyśpieszać proces degradacji polimeru w kompozycie w środowisku biologicznym.

W celu określenia czy reakcja zachodząca na granicy rozdziału włókno węglowe / polimer wpływa na proces biodegradacji kompozytu przeprowadzono badania trwałości kompozytu i jego poszczególnych składników w symulowanym środowisku biologicznym. RYS. 3 i 4 przedstawiają odpowiednio zależność pH płynu fizjologicznego Ringera i przewodnictwa wody destylowanej wraz z zanurzonymi próbkami kompozytu poli-L-laktyd / włóknina węglowa, poliand to stimulate bone tissue regeneration.

FIG. 2 shows the IR spectrum of the carbon felt/poly-L-lactide composite along with those of its components: poly-Llactide and carbon felt. The spectrum for carbon felt (FIG.2c) has very weak absorption bands in the wavenumber range 3300-3600 cm⁻¹ related to OH stretching vibrations, at 1580 cm⁻¹ - C=C stretching vibrations, at 1000-1200 cm⁻¹ - C-O and C-O-H stretching vibrations. The whole spectrum is dominated by background, which increases with the wavenumber, and results from the absorption of infrared radiation by electrons from the π -type bonds in carbon felt structure [13].

The poly-L-lactide IR spectrum in the range 1050-1250 cm⁻¹ is related to stretching vibrations of C-O and C-O-C groups whereas at 1760 cm⁻¹ there is a band corresponding to C=O stretching vibrations. Other bands correspond to stretching vibrations of CH groups (2996 cm⁻¹) and CH₃ groups, asymmetric and symmetric (2945, 2904 cm⁻¹), as well as of CH₂ groups, asymmetric and symmetric (2925, 2880 cm⁻¹). Moreover, there are strong bands related to the vibrations of O-H groups: stretching ones at 3200-3600 cm⁻¹ and bending ones at 1456 cm⁻¹ [14].

The IR spectrum of the composite (FIG. 2a) significantly differs from that of ploy-L-lactide. Attention should be paid to lower intensities of bands related to C-O, C=O, CH and CH₃ groups and higher intensity of bands coming from CH₂ groups. The above changes indicate that the polymer strongly interacts with the surface of carbon fibres having acidic and basic functional groups. The reaction, taking place at the carbon fibre/polymer interface, may accelerate degradation of the composite in biological environments.

In order to answer the question whether the reaction at the carbon fibre/polymer interface affects biodegradation of the composite, stability tests were performed for the composite and its components in a simulated biological environment. FIGS. 3 and 4 present the pH variations of Ringer's physiological solution and electrical conductivity of water with the immersed samples of carbon felt/poly-L-lactide composite, poly-L-lactide alone and carbon felt alone as a function of incubation time. It has been concluded that carbon felt causes slight pH increase of Ringer's solution (FIG. 3c), which is due to the chemistry of carbon fibre surface, i.e. greater number of basic functional groups compared to the acidic ones. Incubation of poly-L-lactide membranes does not change the pH value of Ringer's solution to any significant degree during the first 7 weeks (FIG. 3b) or the electrical conductivity of distilled water (FIG. 4b), which indicates good stability of the investigated polymer. Small decrease of pH and increase of conductivity are observed only after 8 weeks of incubation.



RYS. 2. Widma FTIR kompozytu poli-L-laktyd / włóknina węglowa (a), błonki poli-L-laktydowej (b) i włókniny węglowej (c).

FIG. 2. FTIR spectra of the carbon felt /poly-L-lactide composite (a), poly-L-lactide membrane (b), and carbon felt (c).

MATERIALOW



RYS. 3. Zależność pH płynu Ringera od czasu inkubacji kompozytu poli-L-laktyd / włóknina węglowa (a) błonki poli-L-laktydowej (b) i włókniny węglowej (c).

FIG. 3 Dependence of pH of Ringer's solution on incubation time for the carbon felt/poly-L-lactide composite (a), poly-L-lactide membrane (b) and carbon felt (c).

L-laktyd i włóknina węglowa od czasu inkubacji. Powyższe badania wskazują, że włóknina węglowa powoduje lekki wzrost pH płynu Ringera (RYS. 3c), co jest spowodowane chemiczną budową powierzchni włókien węglowych, tzn. przewagą grup funkcyjnych o charakterze zasadowym nad grupami kwasowymi.

Inkubacja błonek poli-L-laktydowych nie zmienia pH płynu Ringera przez okres pierwszych 7 tygodni (RYS. 3b) i nie wpływa też na przewodnictwo wody destylowanej (RYS. 4b), co świadczy znacznej trwałości badanego polimeru. Niewielki spadek pH i wzrost przewodnictwa jest widoczny dopiero po 8 tygodniach inkubacji.

Przetrzymywanie próbek kompozytowych w płynie Ringera (RYS. 3a) powoduje nagły spadek pH do wartości poniżej 5 po pierwszym tygodniu inkubacji. Spadek pH spowodowany jest reakcją hydrolizy w wyniku której rozrywane są łańcuchy poliestrowe w polimerze i wydzielany jest kwas mlekowy. Badania przewodnictwa wody destylowanej z próbkami kompozytu (RYS. 4a) potwierdzają obserwacje pH płynu Ringera. Silny wzrost przewodnictwa po pierwszym tygodniu inkubacji jest wynikiem wydzielania się jonów - nośników pradu z badanego materiału. Jednakże w następnych tygodniach wartość pH zaczyna wzrastać, czemu towarzyszy spadek przewodnictwa. Powyższe zjawiska mogą być wynikiem zobojętnienia się wydzielonego kwasu mlekowego przez zasadowe grupy funkcyjne z powierzchni włókniny węglowej, która nie ma bezpośredniego kontaktu z poli-L-laktydem. Ponadto mogą być wywołane zjawiskiem absorpcji wody przez polimer. Absorpcja wody przez polimer ma zawsze miejsce po zanurzeniu poliestrów alifatycznych do wody lub innych płynów i jest szeroko udokumentowane w literaturze [8, 12, 15]. Prawdopodobne jest, że wraz z cząsteczkami wody absorbowane są też cząsteczki kwasu mlekowego, co powoduje wzrost pH i spadek przewodnictwa płynów.

Opisane wyniki dowodzą, że pomiędzy powierzchnią włókien węglowych a polimerem zachodzi reakcja chemiczna w wyniku której ulega przyśpieszeniu proces degradacji kompozytu. Ustabilizowanie się wartości pH i przewodnictwa na stałym poziomie w następnych tygodniach eksperymentu może świadczyć o tym, że katalityczny wpływ włókien węglowych na proces degradacji polimeru zaznacza



RYS. 4. Zależność przewodnictwa wody destylowanej od czasu inkubacji kompozytu poli-L-laktyd / włóknina węglowa (a), błonki poli-Llaktydowej (b) i włókniny węglowej (c).

FIG. 4 Dependence of electrical conductivity on incubation time for the carbon felt/poly-L-lactide composite (a), poly-L-lactide membrane (b) and carbon felt (c).

When the composite samples are kept in Ringer's solution (FIG. 3a) sudden drop of pH to less than 5 is observed after the first week of incubation. This pH drop is a result of hydrolysis in which polyester chains in the polymer structure break up and lactic acid is produced. Conductivity measurements of distilled water with the composite samples (FIG. 4a) confirm the pH changes of Ringer's solution. Strong increase of conductivity after the first week of incubation is due to evolution of ions - charge carriers - from the investigated material. However, during the following weeks the pH value increases and the conductivity decreases. Such behaviour may be explained by neutralisation of the lactic acid by basic functional groups coming from the surface of carbon felt, which has no direct contact with the poly-L-lactide. Moreover, it may be related to water absorption by the polymer. Absorption of water always takes place after immersion of the aliphatic polyesters in water or other liquids and is widely documented in the literature [8, 12, 15]. It is probable that together with water molecules absorbed are also molecules of lactic acid due to which pH increases and conductivity decreases.

The obtained results indicate that chemical reactions that take place between the surface of the carbon fibres and the polymer accelerate degradation of the composite. Stabilisation of pH value and conductivity during the following weeks of experiment may indicate that the catalytic effect of carbon fibres on polymer degradation is of importance only at the initial stage, when the composite is brought in contact with water. At that time leaching of the poly-L-lactide decomposition products is observed. It is probable that this reaction proceeds merely at the carbon fibre/polymer interface and that further degradation is dependent on the properties of polymer. The pH drop and increase of electrical conductivity observed in the case of composite samples at later stages (after 7 weeks) can be attributed to hydrolysis of the polymeric material itself.

Conclusions

The multiphase composite material made up of poly-Llactide and carbon felt to be used in the GTR technique in stomatology has been designed in such a way that after

się tylko na samym początku oddziaływania kompozytu ze środowiskiem wodnym. Obserwuje się wtedy wymywanie produktów rozpadu poli-L-laktydu powstałych w wyniku reakcji hydrolizy. Prawdopodobne jest, że powyższa reakcja zachodzi tylko w obszarach granicy rozdziału włókno / polimer i w konsekwencji o dalszej degradacji kompozytu decydują właściwości samego polimeru. Spadek wartości pH i wzrost przewodnictwa dla próbek kompozytowych w dalszych okresach obserwacji (po 7 tygodniu) świadczy o rozpoczynającym się procesie hydrolizy badanego polimeru.

Podsumowanie

8

Wielofazowy materiał kompozytowy wykonany z poli-Llaktydu i włókniny węglowej przeznaczony dla techniki GTR w stomatologii został tak zaprojektowany aby po uzyskaniu odbudowy kości ulegał biodegradacji i nie musiał być usuwany z miejsca implantacji.

Badania mechanizmu oddziaływania polimeru z włóknem węglowym w kompozycie wykazały, że na granicy rozdziału zachodzi reakcja chemiczna, która w pierwszych dniach przebywania kompozytu w symulowanym środowisku wodnym przyspiesza proces jego biodegradacji. Jednakże właściwa biodegradacja kompozytu rozpoczyna się dopiero po upływie 7 tygodni, to znaczy po czasie niezbędnym do rozpoczęcia odbudowy kości. Obserwacje kompozytu po 10 tygodniach przebywania w środowisku in vitro wykazały, że kompozyt nie traci spoistości i w pełni zachowuje swoją biofunkcyjność.

Podziękowania

Niniejsza praca była finansowana przez Komitet Badań Naukowych (grant nr 4.P05E.041.13).

Piśmiennictwo

References

[1] Gomułka W.S, Rewerski W., Encyklopedia zdrowia, PWN Warszawa (1998), 1733-1741

[2] Cieślik T., Pogorzelska-Stronczak B., Szczurek Z., Skowronek J., Koszowski R., Sabat D., Rozważania nad celowością zastosowania HA-Biocer i tkaniny węglowej w leczeniu zanikowych zmian przyzębia, Materiały Konferencji Biomateriały w Medycynie i Weterynarii, Rytro (1996), 19-20

[3] Knychalska-Karwan Z., Ślósarczyk A., Hydroksyapatyt w stomatologii, Kraków (1996)

[4] Tenenbaum H., Guided tissue regeneration using periodontal membranes, Biomaterials - Hard Tissue Repair and Replacement, D. Muster (principal editor), Elsevier Sci. Publ., (1992), 215-222

KOMPOZYTOWE TRZPIENIE DLA **ENDOPROTEZ STAWU BIODROWEGO PSA**

CHŁOPEK J.*, DEGÓRSKA B.**, STOCH A.*, KMIECIŃSKI W.*, BROŻEK A.*, KMITA G.*

*Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AKademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie **Katedra Chirurgii Zwierząt SGGW w Warszawie

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań nad otrzymaniem polimerowo-ceramicznych endoprotez stawu bone reconstruction it will undergo biodegradation and will not require removal in second operation.

Investigations on the mechanism of polymer interaction with carbon fibre in the composite have shown that chemical reaction at the interface accelerates the biodegradation process during the first few days of contact with the simulated natural environment. However, proper biodegradation of the composite starts only after 7 weeks, i.e. when the process of bone reconstruction is already in progress. Observations of the composite after 10 weeks of the in vitro test proved that the composite did not lose integrity and maintained its biofunctionality.

Acknowledgement

This work was supported by the State Committee for Scentific Research (grant no. 4.P05E.041.13).

[5] Galgut P.N., Oxidized celulose mesh used as a biodegradable barrier membrane in the technique of guided tissue regeneration, A case report, J. Peridontology (1990) 766-768

[6] Magnussen I., Batich C., Collins B.R., New attachment formation following controlled tissue regeneration usung biodegradable membranes, J. Peridontology (1988) 1-8

[7] Lundgren D., Mathisen T., Gottlow J., The development of a biodegradable barrier for guided tissue regeneration, The Journal of the SDA, Vol 86, No 13, (1994), 741-756

[8] Vert M., Li S.M., Spenlehauer G., Guerin P., Bioresorbability and biocompatibility of aliphatic polyesters, Journal of Materials Science: Materials in Medicine 3 (1992), 432-446

[9] Pogorzelska-Stronczak B., Szczurek Z., Cieślik T., Sabat D., Badania doświadczalne i kliniczne nad wpływem włókniny węglowej na gojenie ubytków kości szczęk, Biomateriały węglowe w medycynie pod red. W.M. Kusia, Kraków (1994), 232-235

[10] Bohem H.P. Advances in Catalysis (ed. D.D. Eley, H. Pines and P.B. Weiss), New York (1966), 179

[11] Fisher E.W., Sterzel H.J., Wegner G., Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reaction, Kolloid Z.u. Z. Polymere, 251, (1973), 980-990 [12] Vert M., Biodegradable aliphatic polyesters with respect to temporary therapeutic applications, Biomaterials - Hard Tissue Repair and Replacement, D. Muster (principal editor), Elsevier Sci. Publ., (1992), 223-233

[13] Zawadzki J. IR spectroscopy studies of oxygen surface compounds on carbon, Carbon 16, (1978), 491-497

[14] Błażewicz M., Chomyszyn-Gajewska M., Paluszkiewicz Cz., Application of vibrational spectroscopy in the in vitro studies of carbon fiber - polylactic acid composite degradation, Journal of Molecular Structure, (1999), 519-524

[15] Grizzi I., Garreau H., Li S., Vert M., Hydrolytic degradation of devices based on poly(DL-lactic acid) size - dependence, Biomaterials 16 (1995), 305-311

COMPOSITE STEMS FOR DOG'S HIP JOINT ENDOPROSTHESIS

Chłopek J.*, Degórska B.**, Stoch A.*, Kmieciński W.*, Brożek A.*, Kmita G.*

* FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS, UNIVERSITY OF MINING & METALLURGY IN CRACOW **DEPARTMENT OF ANIMALS SURGERY, SGGW IN WARSAW

Abstract

...

The paper presents the investigations on manufacturing polymer-ceramic endoprostheses of dog's biodrowego psa. Na główki protez stosowano ZrO₂, natomiast trzpienie otrzymano z kompozytu włókna węglowe-żywica epoksydowa i włókna węglowe-polisulfon. Badano właściwości mechaniczne trzpieni oraz określono zdolność do łączenia z tkanką kostną.

Wytrzymałość statyczna kompozytowych trzpieni obciążonych zgodnie z kierunkiem działania sił na staw biodrowy psa wynosi dla trzpieni z kompozytu polisulfonowego ok. 1000N, natomiast dla kompozytu epoksydowego 3000N. Kompozyty te poddano także badaniom in vivo implantując je do kości. Po okresie 3 miesięcy po implantacji badano wytrzymałość złącza kość-implant oraz przy pomocy badań mikroskopowych i mikrosondy rentgenowskiej charakter granicy złącza. W badaniach tych stosowano także włókno węglowe żywica epoksydowa pokryte hydroksyapatytem. Porównanie wytrzymałości na ścinanie złącza kość-implant wskazuje, że największą wartość osiąga ona dla kompozytu pokrytego hydroksyapatytem. Obserwacje mikroskopowe wskazują na bezpośredni kontakt między implantem i kością z obecnością na granicy złącza oprócz węgla i tlenu także wapnia i fosforu. Takich efektów brak w przypadku kompozytów bez warstwy z hydroksyapatytem. Uzyskane wyniki wskazują na możliwość zastosowania jako trzpienia endoprotez stawu biodrowego psa kompozytów polimerowych pokrytych hydroksyapatytem o korzystnych właściwościach mechanicznych (duża wytrzymałość, niska sprężystość) z możliwością tworzenia więzi naturalnej pomiędzy kością a implantem.

Wprowadzenie

Ze względu na powszechność zmian chorobowych oraz urazów stawu biodrowego, a także ważności tego stawu dla mechaniki chodu, zagadnienia alloplastyki biodra należą do głównych problemów współczesnej ortopedii i traumatologii medycznej i weterynaryjnej. Z endoprotezoplastyką związana jest możliwość odtworzenia uszkodzonych struktur w układzie kostno-stawowym i przywrócenia im utraconych funkcji. Rozwój techniki implantacyjnej przynosi coraz pomyślniejsze wyniki czynnościowe w leczeniu tą metodą. Osiągane są one dzięki nowym konstrukcjom endoprotez, w których dąży się do anatomicznego odtworzenia kształtu zapewniającego ruch, a także nowym materiałom o korzystnych właściwościach fizycznych i mechanicznych, zgodnych biologicznie z tkankami żywymi [1, 2]. Z punktu widzenia medycyny i weterynarii właściwa konstrukcja endoprotezy powinna zapewnić odpowiedni zakres ruchu w stawie, przenoszenie obciążeń, odporność na przeciążenia, tłumienie drgań, stymulację masy kostnej, odporność na ścieranie a także możliwość prostego zabiegu operacyjnego. Na spełnienie tych wymogów ma wpływ geometria endoprotezy jak i rodzaj stosowanego materiału implantacyjnego. O właściwym rozkładzie naprężeń pomiędzy kością i implantem decydują relacje pomiędzy ich właściwościami sprężystymi. Wytrzymałość statyczna i zmęczeniowa wpływa na wielkość przenoszonych naprężeń i odporność na przeciążenia, natomiast stan powierzchni i jej cechy fizyczne i chemiczne decydują o naturze i sile więzi na granicy faz kość - implant [3, 4]. W przypadku pary główka-panewka najbardziej istotne są właściwości trybologiczne. Właściwe współdziałanie tych dwóch elementów zależy od współczynnika tarcia i odporności na ścieranie.

Rozwiązanie problemu materiałowego trzpienia endoprotezy wymaga analizy właściwości materiałów stosowanych na implanty, pod względem ich zachowania w środowisku biologicznym (biozgodności) jak i ich cech fizyko-chemicznych, pozwalających dopasować właściwości endoprotezy hip joint. Prosthesis heads were made of $ZrO_{2^{n}}$ the stems-from carbon fibre-epoxy resin composite or carbon fibre-polysulphone composite. Mechanical strength of the stem and capability of its bonding with the bone tissue were tested.

Static strength of the composite stems, loaded in the direction of forces operating in the hip joint of a dog, was about 1000 N and 3000 N for the polysulphone and epoxy composite, respectively. The composites were additionally tested in the in vivo conditions, i.e. they were implanted in bones. After three months the strength of bone-implant interface was evaluated. Its structure and composition were examined by means of microscopic observations and electron probe microanalysis. Carbon-fibre/epoxy resin composites coated with hydroxyapatite were also investigated. Shear strength measurements of the boneimplant interface showed that the highest values were obtained when the epoxy composite was coated with hydroxyapatite. Accordirig to microscopic observations good contact was developed between the bone and the implant. The interfacial region contained calcium and phosphorus along with carbon and oxygen. These effects were not observed in the case of implants without the hydroxyapatite coating. The results obtained in this work indicate that it is possible to produce the hip joint endoprosthesis stems from polymeric composites with hydroxyapatite and that these elements have good mechanical properties (high strength, low elasticity) and can develop natural bond at the boneimplant interface.

Introduction

Common occurrence of pathological changes and injuries of hip joints, and the importance of this joint in the overall mechanics of gait make that the problems of hip joint alloplasty are ranked among the leading ones in the contemporary orthopaedics and traumatology. Endoprosthesoplasty enables reconstruction of defected elements of the osteoarticular system and restoration of its proper functioning. Development of implantation technology continually brings more satisfactory results, mainly due to novel designing approach, which tends to reproduce anatomic shapes, and to new biocompatible materials [1, 2]. From the point of view of medicine and veterinary science, a properly designed endoprosthesis should provide a desired joint mobility, load-bearing and overload capacity, vibration damping, bone mass simulation, abrasion resistance and simple implantation procedure. Fulfilment of these requirements depends on implant geometry and properties of structural material. Proper stress distribution is connected with the elastic properties of the bone-implant system. Static strength and fatigue strength determine the magnitude of admissible loads and overload capacity whereas state of the surface and its physical and chemical properties are decisive for the nature and strength of the bone-implant bond [3, 4]. In the case of head-acetabulum pair, the most important are tribological properties. Good co-operation of both elements depends on friction coefficient and abrasion resistance.

Selection of materials for the endoprosthesis stem calls for their analysis in terms of biocompatibility, adequate physical and chemical properties which would allow to match the behaviour of endoprosthesis with the surrounding tissues (biofunctionality). With regard to biocompatibility the Al₂O₃base ceramics, hydroxyapatite and bioglasses are the most suitable materials [5]. However their structural capabilities are limited because of cracking susceptibility (brittleness). Metallic materials most often used in endoprostheses exdo otaczających tkanek (biofunkcyjność). Pod względem biozgodności wyróżniają się tworzywa ceramiczne na bazie Al₂O₃, hydroksyapatytu i bioszkieł [5]. Jednak ich możliwości konstrukcyjne są ograniczone z uwagi na małą odporność na pękanie (kruchość). Tworzywa metaliczne, najczęściej stosowane w endoprotezach charakteryzują się bardzo dobrą wytrzymałością, wykazują jednak zbyt wysoki moduł Younga, co jest przyczyną wystąpienia niekorzystnego efektu przesztywniania. Także ich biozgodność jest ograniczona ze względu na procesy korozyjne w organizmie żywym [6]. W przypadku polimerów wyróżnić można dwie grupy implantów; resorbowalne polimery głównie na bazie polilaktydów oraz polimery inertne takie jak; polietylen, żywice epoksydowe, polisulfony [7]. Dla konstrukcji trzpieni endoprotez przydatnymi wydają się być żywice epoksydowe i polisulfony ale po wzmocnieniu włóknami węglowymi. Same polimery charakteryzują się zbyt niskimi właściwościami mechanicznymi. Polimery te przy spełnieniu określonych warunków otrzymywania charakteryzują się dobrą biozgodnością, przy czym należy brać pod uwagę możliwy proces depolimeryzacji, który może nastąpić w środowisku biologicznym. Są to jednak procesy długotrwałe, które w przypadku endoprotezoplastyki zwierząt nie powinny mieć istotnego znaczenia. Rozwiązaniem mogą być tutaj pokrycia przeciwdziałające procesom degradacji.

Celem przedstawionej pracy było opracowanie trzpienia endoprotezy stawu biodrowego psa spełniającego wymogi biozgodności i biomechaniczne. Wykorzystano do tego materiały kompozytowe na bazie inertnych polimerów wzmacnianych włóknami węglowymi oraz określono geometrię trzpienia na podstawie budowy anatomicznej stawu biodrowego psa.

Przeprowadzone badania

Kompozytowe trzpienie endoprotezy stawu biodrowego psa wykonano z dwóch typów materiału kompozytowego o osnowie organicznej.. Jedną stanowiła żywica epoksydohibit high strength but a too high Young's modulus, which causes undesirable effect of stiffness. Also, their biocompatibility is limited because of possible corrosion processes in the living organism [6]. In the case of polymeric materials there are two groups of implants: resorbable polymers mainly based on polylactides and inert polymers such as polyethylene, epoxy resins or polysulphones [7]. In the construction of endoprosthesis stems suitable are carbon-fibre-reinforced epoxy resins and polysulphones. Polymers alone have poor mechanical properties. By proper manufacturing technology it is possible to obtain materials with good biocompatibility but secondary reactions, such as depolymerisation, in the biological environment should be very carefully considered. These are usually long-term processes, and of minor importance in the case of endoprosthesoplasty in animals. Degradation might be prevented by application of suitable coatings.

The purpose of this work was to develop a dog's hip joint endoprosthesis stem with good biocompatibility and biomechanical characteristics. The investigated materials were composites of inert polymers reinforced with carbon fibres. The geometry of stem was established on the basis of known anatomic structure of dog's hip joint.

Experimental

The dog's hip joint endoprosthesis stems were made of two types of organic matrix composites. One was epoxy resin Epidian 5 with hardening agent Z-1 the other was polysulphone. Both polymers were reinforced with mediummodule carbon fibres. The characteristics of starting materials are given in TABLE 1.

The composite endoprosthesis stems were prepared as shown in FIGS.1 and 2. The dimensions were taken from the natural hip joint of a dog, rotweiller breed. The same procedure was used to obtain samples for mechanical testing and in vivo testing. Hydroxyapatite layers were electrophoretically deposited on the surface of composite

Materiał / Material	Producent / Producer	Właściwości / Properties			
Włókna węglowe Carbon fibres "T-300"	Torayca	Wytrzymałość na rozciąganie / Tensile strength Moduł Younga / Young modulus:	[GPa] [GPa]	3 200	
Żywica epoksydowa Epoxy resin "Epidian-5"	"Organika Sarzyna" Nowa Sarzyna,	Średnia masa cząsteczkowa / Medium molecular Lepkość w 25 °C / Viscosity at 25 °C Gęstość w 20 °C / Density at 20 °C Liczba epoksydowa /Epoxy number	mass [MPa·s] [g/cm ³] Le:	590 max. 3-10 ³ 1,17 0.49+ 0.52	
Polisulfon Polysulphone	Aldrich Chemical Company, Inc. USA	Gęstość / Density Masa cząsteczkowa / Molecular mass Temperatura zeszklenia / Glassy temperature Naprężenie niszczące / Failure stress	[g/cm ³] [°C] [MPa]	1,24 26000 190 70	
Hydroksyapatyt Hydroxyapatite	Chema- Elektromet Co. Rzeszów	Rozmiar ziaren / Grain size	[µm]	≤ 0,5	

TABELA 1. Charakterystyka materiałów wyjściowych. TABLE 1. Characteristics of starting materials.

BIMATERIAŁOW

10

wa Epidian 5 z utwardzaczem Z-1, drugą byłą żywica polisulfonowa. Do wzmacniania polimerów stosowano włókna węglowe średniomodułowe. Charakterystykę tych materiałów przedstawia TABELA 1.Kompozytowe trzpienie endoprotez wg wymiarów zebranych z naturalnego stawu biodrowego psa rasy rotweiller otrzymywano wg sposobów przedstawionych na RYS. 1 i 2. Tą samą techniką otrzymano próbki do badań mechanicznych oraz do badań in vivo. Na kompozytowe trzpienie nanoszono warstwy z hydroksyapatytu metodą elektroforetyczną [8, 9]. Elektroforezę przeprowadzano z alkoholowej zawiesiny proszku hydroksyapatytowego o rozdrobnieniu poniżej 0.5 µm w wannie o elektrodach wyprofilowanych odpowiednio do kształtu postems [8, 9]. The electrophoresis was conducted in an alcoholic suspension of a hydroxyapatite powder, graining of $0.5 \,\mu$ m. The electrodes were adjusted to the shape of elements to be coated. Ethanol was used as a dispersing agent because its dielectric constant guaranteed sufficient stability of the suspension. The coatings obtained on endoprosthesis stems were not uniform; nevertheless they were to facilitate calcium phosphate nucleation and growth in the process of implant uniting with the surrounding tissues. Examined was static strength of the stems and rigidity of endoprostheses made of different materials. The pushout method was used to determine the shear strength of the bone-implant connection after three months from im-



RYS. 1. Schemat otrzymywania trzpieni kompozytowych włókno węglowe - polisulfon.

FIG. 1. Manufacturing of endoprosthesis stems from the carbon-fibre-polysulphone composite.

krywanych trzpieni. Jako fazę rozpraszającą wybrano alkohol etylowy z uwagi na stałą dielektryczną gwarantującą sporządzenie wystarczająco trwałej zawiesiny. Otrzymane na profilach trzpieni endoprotez warstwy nie tworzyły jednorodnych powłok, jednak miały stanowić centra nukleacji osadu fosforanów wapnia podczas zrastania się implantu z otoczeniem biologicznym.

Badano statyczną wytrzymałość trzpieni oraz sztywność endoprotez wykonanych z różnych materiałów. Metodą push-out określano wytrzymałość na ścinanie złącza kość - implant po 3 miesiącach od implantacji w kość udową królika. Charakter tego złącza badano na mikroskopie skaningowym i metodą EDS. Przy pomocy badań tensometrycznych badano przemieszczenia na długości trzpienia endoprotezy.

Omówienie i analiza wyników

Opracowanie konstrukcji trzpienia endoprotezy stawu biodrowego psa wymaga znajomości zewnętrznych cech morfologicznych kości udowej, biomechaniki biodra, lokomocji, zmian związanych z wiekiem. Określenie charakterystycznych cech opisujących anatomię stawu biodrowego psa i mechanizmu jego funkcjonowania stanowi podstawę do projektowania geometrii trzpienia endoprotezy jak i projektowania wymogów materiałowych. Badania prowadzone między innymi przez Summera [10] wskazały na zasadnicze różnice w budowie kości udowej psa i człowieka. Dotyczy to zarówno kątów przodopochylenia, szyjkowo-trzonowego jak i znormalizowanej odległości od środka głowy kości udowej do bocznej krawędzi krętarza większego. Istotne dla założeń projektowych jest to, że u psów nie obserwuje się zmiany tych wielkości z wiekiem, jak to ma miejRYS. 2. Schemat otrzymywania trzpieni kompozytowych włókno węglowe - żywica epoksydo-wa.

FIG. 2. Fig.2 Manufacturing of endoprosthesis stems from the carbon-fibre-epoxy resin composite.

plantation in the femoral bone of a rabbit. The connection was analysed by SEM and EDS. Tensometric measurements were used to evaluate displacements of the endoprosthesis stem.

Results and discussion

Construction of the dog's hip joint endoprosthesis stem requires knowledge of the femoral bone morphology, hip biomechanics, locomotion, and changes due to the age. Detailed knowledge of hip joint anatomic structure and the mechanism of motion is indispensable in designing the endoprosthesis stem geometry and in materials selection. The investigations by Summer [10] showed significant differences in the anatomic structure of dog's and human femoral bone. This refers both to neck-shaft anteversion angles and normalised distance from the centre of the femoral bone head to the lateral edge of the greater trochanter. It is important in designing to know that unlike in human body these distances do not change with time in dogs. When a dog uses two or three legs for walking the hip is loaded with 1.5-1.7 body mass. In human body this factor amounts to 2.4-5. The centre of mass in dog is situated in the spine at about 40% distance from the arms to the pelvis. As a result the forelegs bear loads twice as big as the hindlegs. The former are thus used mainly for slowing-down while the latter - for running The values of instantaneous bending moment across the proximal body of femoral bone are influenced by many factors related to the lay-out of the hip joint elements and in many cases these are characteristic for each animal. Consequently the best approach in the implantology of a hip joint is to adjust individually the endoprosthesis geometry to the femoral bone. This procedure should in-

sce u człowieka. Podczas dwu - i trójnożnego sposobu chodu, biodro psa poddane jest obciążeniu wynoszącym 1.5 , 1.7 krotności masy ciała. U człowieka ten wskaźnik wynosi 2.4 ,5 krotnej masy ciała. Masa ciała psa działa w punkcie znajdującym się na kręgosłupie w ok. 40% odległości od ramion do miednicy. W wyniku tego kończyny przednie psa przenoszą obciążenie dwukrotnie większe niż kończyny tylne. Pierwsze służą zatem głównie do hamowania, tylne są siłą napędową ruchu. Na wartości chwilowych, zależnych od chodu, momentów zginających w poprzek proksymalnego trzonu kości udowej wpływa wiele czynników związanych z położeniem elementów stawu biodrowego i w wielu przypadkach są to cechy osobnicze zwierzęcia. Powoduje to, że najlepszym rozwiązaniem w implantologii stawu biodrowego powinno być indywidualne dopasowanie geometrii endoprotezy do kości udowej, zapewniające zbliżone do fizjologicznego funkcjonowanie stawu biodrowego. Uzyskanie takiego efektu wymaga jednak również dopasowania materiałowego. Powinno ono uwzględnić dopasowanie sprężystości trzpienia do kości, oraz dopasowanie gęstości i wytrzymałości, jak i uwzględnienie warunków fizyko-chemicznych na granicy faz kość - implant.

Tego typu wymogów nie spełniają powszechnie stosowane w medycynie materiały konwencjonalne. Szczególnie trudny jest do realizacji wymóg dobrej wytrzymałości i niskiej sprężystości. Takie możliwości posiadają materiały kompozytowe wzmacniane włóknami. Jest to wynikiem odpowiedniego doboru architektury przestrzennej kompozytu oraz rodzaju i ilości wprowadzonych włókien wzmacniających. Ważnym parametrem dla końcowych właściwości kompozytu jest adhezja na granicy faz włókno-osnowa. Odpowiada ona za przenoszenie naprężeń z osnowy do bardziej wytrzymałych włókien oraz za sposób pękania materiału kompozytowego.

Na podstawie oceny biozgodności oraz zachowania się w środowisku biologicznym na trzpienie endoprotez wytypowano trzy typy materiałów kompozytowych obejmujących kompozyt węgiel-węgiel, włókno węglowe - polisulfon oraz kompozyt włókno węglowe - żywica epoksydowa [11, 12]. Kompozyty te poddano badaniom mechanicznym, których wyniki przedstawiono w TABELI 2. sure proper functioning of the hip joint. Satisfactory results are also dependent on adequate selection of materials. Especially elastic properties of endoprosthesis and bone should be taken into account then density and strength and physico-chemical interactions at the bone-implant interface.

The above requirements are not possible to fulfil by conventional materials commonly used in medicine. A particularly troublesome requirement is that concerning high strength and low elasticity. However fibre-reinforced composites are promising in this respect. It is possible to control "architecture" of the composite material, by selecting matrix type as well as type and volume fraction of fibres. A crucial parameter for final properties of the composite is adhesion at the fibre-matrix interface because it is responsible for load transfer from the matrix to the reinforcing fibres and for the cracking mode of the composite.

Taking into account biocompatibility and behaviour in biological medium we have selected three types of composite materials: carbon-carbon, carbon fibre-polysulphone and carbon fibre-epoxy resin, for the construction of endoprosthesis stems [11,12]. These composites were subjected to mechanical testing. The results are given in TA-BLE 2.

Comparison of the composite and bone strengths indicates that all the investigated materials satisfy the strength criterion. This concerns however static conditions. For proper performance of the hip joint endoprosthesis the fatigue strength is of major importance. Prostheses made of carbon-carbon composites have the lowest resistance to cyclic loading as stated in hip-joint simulator tests [11]. Moreover, in the living organism these materials partially decompose. These facts actually limit the use of carbon-carbon composites as structural materials for the endoprosthesis stems.

In further studies the efforts were concentrated on manufacturing endoprosthesis stems from polymeric composites, testing their static strength and cracking mode. The obtained results were used to modify the orientation of fibres in the composite endoprosthesis stem. Schematic view of experimental set-up for testing the static strength of endoprosthesis is presented in FIG. 3.

TABLE 3. lists the values of breaking forces for the com-

Rodzaj kompozytu Composite type	C-C	C-PSU	С-Ероху	С-Ероху-НАР	kość
Gęstość / Density [g/cm³]	1.4	1.5	1.4	1.45	1.15
Wytrzymałość na zginanie Bending strength [MPa]	370	480	950	840	80
Moduł Younga Young's modulus [GPa]	75	40	60	62	20

1D- kompozyt wzmacniany jednokierunkowo. Udział objętościowy włókien w tych kompozytach wynosił 50%.
 1D-composite reinforced in one direction. Volume fraction of fibres in each composite was 50%.

TABELA 2. Właściwości mechaniczne kompozytów 1D wzmacnianych włóknami węglowymi. TABLE 2. Mechanical properties of 1D composites reinforced with carbon fibres.

ścią kości zbitej wskazuje, że każdy z kompozytów spełnia kryterium wytrzymałościowe. Dotyczy to jednak tylko wytrzymałości statycznej. W funkcjonowaniu protezy stawu biodrowego bardzo istotna jest również wytrzymałość zmęczeniowa. Protezy wykonane z kompozytów węgiel - węgiel charakteryzują się najmniejszą odpornością na działanie obciążeń cyklicznych, co wykazały badania na symulatorze stawu biodrowego [11]. Ponadto w organizmie żywym wykazują częściową degradację. Omówione tu czynniki posite stems, FIGS. 4 and 5 present the stress-strain curves for the tested materials.

Mean value of the breaking force for the endoprosthesis stems made of carbon fibre - epoxy resin composite is three times higher than in the case of carbon fibre - polysulphone composite. This high value allows for a remarkable safety margin in load transfer capacity after implantation of the endoprosthesis even under the conditions of extreme overloading (running, jumping). In mechanical testing the stems

Porównanie wytrzymałości kompozytów z wytrzymało-

Materiatow

Rodzaj kompozytu Composite type	Średnia wartość siły niszczącej Mean value of breaking force [N]				
С-Ероху	3194 ± 27				
C-PSU I	910 ± 32				
C-PSU II	2773 ± 35				

TABELA 3. Wartości sił niszczących kompozytowe trzpienie endoprotez.

TABLE 3. Failure forces for the composite endoprosthesis stems.

ograniczają wykorzystanie tych kompozytów w konstrukcji trzpieni endoprotez.

W dalszych badaniach skoncentrowano się na otrzymaniu trzpieni protez z kompozytów polimerowych. Określono ich wytrzymałość statyczną oraz sposób pękania. Na podstawie tych wyników modyfikowano orientacje włókien w kompozytowym trzpieniu endoprotezy. Schemat stanowiska do badania statycznej wytrzymałości endoprotezy przedstawia RYS. 3.

W TABELI 3 podano wartości sił niszczących kompozytowe trzpienie oraz na RYS. 4 i 5 przebieg zależności siłaodkształcenie dla badanych trzpieni.



RYS. 4. Przebieg zależności siła-odkształcenie dla trzpieni włókno węglowe - polisulfon.

FIG. 4. Stress-strain curve for the endoprosthesis stem made of carbon fibre - polysulphone composite. panewka/ cup główka/head trzpień/stem pojemnik z żywicą. resin container

RYS. 3. Schemat stanowiska do badania statycznej wytrzymałości endoprotezy.

FIG. 3. Scheme of a laboratory set-up for testing static strength of endoprosthesis.

were found to crack in the area slightly beneath the collar (FIG. 6). As follows from the stress-strain curve (FIG. 5) the cracking process is complex and involves many partial ef-



RYS. 5. Przebieg zależności siła-odkształcenie dla trzpieni włókno węglowe - żywica epoksydowa.

FIG. 5. Stress-strain curve for the endoprosthesis stem made of carbon fibre - epoxy resin composite.

RYS. 6. Sposób pękania trzpieni typu włókno węglowe - żywica epoksydowa.

FIG. 6. Fracture mode of the stems made of carbon fibre - epoxy resin composite.





.

RYS. 7. Sposób pękania trzpieni typu włókno węglowe - polisulfon.

FIG. 7. Fracture mode of the stems made of carbon fibre polysulphone composite. BICMATERIALOW

Średnia wartość siły niszczącej dla trzpieni wykonanych z kompozytu włókno węglowe - żywica epoksydowa jest ponad trzykrotnie wyższa niż w przypadku kompozytu włókno węglowe - polisulfon.

Tak wysoka jej wartość pozwala zachować znaczny margines bezpieczeństwa w odniesieniu do możliwości przenoszenia naprężeń po zaimplantowaniu endoprotezy, nawet w warunkach ekstremalnych przeciążeń (bieg, skok). Podczas próby wytrzymałościowej obserwuje się pękanie trzpienia w obszarze nieco poniżej kołnierza (RYS. 6).

Jak wynika z przebiegu zależności siła-odkształcenie (RYS. 5) proces pękania ma charakter złożony, któremu towarzyszy wiele cząstkowych procesów związanych z pochłanianiem nagromadzonej energii sprężystej. Dominują tu mechanizmy związane z tworzeniem nowych powierzchni rozdziału, rozszczepianiem ostrych krawędzi szczelin i zmiany kierunku rozprzestrzeniających się mikroszczelin. Nie obserwuje się efektu wyciągania włókien (pull out) co może świadczyć o dobrej adhezji włókien węglowych do żywicy epoksydowej. Wyraźnie niższa wartość siły niszczącej trzpienie z kompozytu C-PSU, choć także na możliwym do przyjęcia poziomie, wynika z odmiennej techniki otrzymywania. Stosowana tutaj technika przygotowywania jednokierunkowych laminatów - prepregów powoduje, że włókna w trzpieniu zachowują równoległą orientację do dłuższej osi trzpienia. W pobliżu kołnierza trzpienia, gdzie występuje zakrzywienie powierzchni, włókna nie są ułożone zgodnie z kierunkiem działania naprężeń. Zniszczenie trzpienia, jak wynika z RYS. 7 ma miejsce na powierzchni granicznej trzpień - kołnierz. Następuje ono w wyniku przekroczenia wytrzymałości materiału na ścinanie a jedynym obserwowanym mechanizmem pękania jest odrywanie włókien od osnowy. Poprawy wytrzymałości trzpienia z tego kompozytu można spodziewać się wraz ze zmianą orientacji włókien w pobliżu kołnierza endoprotezy jak i ze zwiększeniem przyczepności włókien do tej osnowy.

Uzyskane wyniki badań wytrzymałościowych trzpieni z kompozytów węglowo - polimerowych świadczą o bezpiecznej pracy tych materiałów w warunkach obciążeń przenoszonych przez staw biodrowy psa. Spełnia to tylko jeden z wymogów biomechanicznych. O wiele istotniejszym wydaje się być rozkład naprężeń, jaki powstaje w wyniku implantacji.

Zależy on głównie od relacji modułów Younga kości i materiału implantowanego oraz od siły więzi na granicy faz kość - implant. Zastosowanie zbyt sztywnego materiału implantacyjnego powoduje, że większość obciążeń przenosi implant, czego efektem jest powstanie w pobliżu implantu tkanki kostnej odwapnionej o cechach kości osteoporotycznej. Makroskopowym przejawem tego procesu jest często obserwowane obluzowanie endoprotezy. Silna więź na granicy kość - implant niezbędna jest do przekazywania naprężeń pomiędzy kością i implantem. W TABELI 4 zestawiono wyniki badań sztywności trzpieni kompozytowych i metalowych. Sztywność tę określano jako siłę potrzebną do przemieszczenia głowy endoprotezy o 1mm.

Porównanie to wskazuje, że trzpienie endoprotez z kompozytów polimerowych są ok. 10-krotnie mniej sztywne niż metalowe. Jest to jeden z głównych argumentów przemawiających na korzyść materiałów kompozytowych w endoprotezoplastyce.

Próbą dalszego dopasowania właściwości implantu do tkanki kostnej jest możliwość zmiany właściwości sprężystych na długości trzpienia. Trzpień styka się zarówno z kością zbitą jak i gąbczastą, które wykazują zasadnicze różnice w swojej budowie i właściwościach. Ponadto na długości trzpienia występuje zróżnicowany stan naprężeń, wynikający miedzy innymi z kształtu samego trzpienia.

Przeprowadzono badania tensometryczne trzpienia z kompozytu C-Epoxy i dla porównania dla trzpienia metalo-

fects connected with absorption of the accumulated elastic strain energy. The dominating mechanisms are related to the formation of new separation zones, splitting of sharp edges of fissures, and varying propagation paths of microfissures. No effects of fibre pull-out are observed which may indicate good adhesion of carbon fibres to the epoxyresin matrix. The distinctly lower although still acceptable value of breaking force in the case of C-PSU composite results from a different manufacturing technique. Preparation of unidirectional laminates, prepregs, implies that fibres are orientated parallel to the longer axis of the stem. Near the collar where the surface is curved, the fibres are no more parallel to the applied stresses. As can be seen in FIG. 7, failure of the stem occurs near the stem-collar boundary when the stresses exceed shear strength. The only observed cracking mechanism is fibre separation from the matrix. An improvement in strength might be expected in the case of different orientation of fibres near the endoprosthesis collar and better adhesion of fibres to the matrix.

The obtained results of mechanical testing indicate that the endoprosthesis stems made of carbon fibre-polymer composites can safely operate under the loading conditions typical of dog's hip joint. This is however only one of the postulated biomechanical requirements. A much more important requirement is that concerning stress distribution after the implantation. This one depends mainly on the magnitude of Young's modulus of the bone and implanted material and on the bond strength at the bone-implant interface. When an implant is too rigid it transfers the majority of load which results in decalcification of the neighbouring bone tissue (osteoporotic features). Macroscopic evidence of this process is endoprosthesis loosening. Strong bond at the bone-implant interface is necessary for load transfer between the bone and implant. In TABLE 4 given are the data on rigidity of endoprosthesis stems made of composites and metal. Rigidity was determined as the force necessary to displace the endoprosthesis stem by 1 mm.

Materiał trzpienia Stem material	Siła obciążająca Load [N]	Przemieszczenie Displacement [mm]	
С-Ероху	750	1	
C-PSU	820	1	
C-C	3300	1	
Metal	7800	1	

TABELA 4. Porównanie sztywności trzpieni kompozytowych i metalowych.

TABLE 4. Rigidity of composite and metallic endoprosthesis stems.

Comparison of these data indicates that the endoprosthesis stems made of polymeric composites are ten times less rigid than the metallic ones. This is one of the main arguments for the use of composite materials in endoprosthesoplasty.

Further attempt to match the properties of an implant with those of bone tissue is to diversify elastic properties along the stem axis. The stem contacts both compact and spongy bone, which differ in structure and properties. Moreover, along the stem axis, different stresses operate, depend-

MATERIALOW



RYS. 8. Schemat tensometrycznego układu pomiarowego: a) przewód czynny; b) przewód masowy; c) przewód kompensacyjny.

FIG. 8. Scheme of a laboratory set-up for tensometric studies: a) active lead; b) earth lead; c) compensating lead.

wego. Schemat układu pomiarowego przedstawia RYS. 8. Tensometry przyklejone były do trzpienia w odcinku proksymalnym i dystalnym.

Wielkość odkształceń zarejestrowana w poszczególnych punktach pomiarowych dla trzpienia kompozytowego przedstawiono na RYS. 9.

Większe odkształcenia obserwuje się w części proksymalnej trzpienia. Wiąże się to z samą budową trzpienia, która w tym miejscu złożona jest z kompozytu 1D i 2D (RYS. 10). Sprawia to, że w tym miejscu materiał ma niższy moduł Younga niż w części dystalnej, zbudowanej wyłącznie z kompozytu 1D, a więc o większym module Younga.

Mimo, że cześć dystalna jest strefą największego wytężenia materiału, trzpienie kompozytowe pękają w części proksymalnej. Takie zachowanie trzpienia kompozytowego stanowi istotną informację do dalszej jego optymalizacji. Sprzyja temu niejednorodna struktura materiału kompozytowego. Pozwala ona różnicować właściwości sprężyste na długości trzpienia poprzez zmianę udziału i orientacji włókien węglowych w kompozycie. Wyniki badań tensometrycznych wskazują na konieczność podwyższenia modułu Younga w części proksymalnej i obniżeniu w części dystalnej. Takich możliwości nie posiadają trzpienie metalowe. Jednorodność ich budowy zapewnia stałość właściwości na długości trzpienia i powoduje, że pękają w miejscach największego wytężenia, a więc w części dystalnej.

Bardzo ważnym czynnikiem, niejednokrotnie decydującym o powodzeniu całego zabiegu operacyjnego protezowania stawu biodrowego jest właściwa fiksacja trzpienia do kości udowej. Może ona mieć charakter mechaniczny, polegający na zastosowaniu metody press-fit z wykorzystaniem cementów kostnych lub może być bezcementowa. W tej drugiej wykorzystuje się najczęściej porowate warstwy ceramiczne lub metaliczne naniesione na metalowy trzpień, zdolne do przerastania tkanką kostną. Warstwy ceramiczne zbudowane głównie z bioszkieł i hydroksyapatytu wskazują dodatkowo cechy materiału bioaktywnego [13]. Umoż-



RYS. 9. Wielkości odkształceń zarejestrowane w poszczególnych punktach pomiarowych badanego trzpienia kompozytowego.

FIG. 9. Strains recorded at different points of the composite endoprosthesis stem.

ing among other factors on stem shape. Tensometric studies were performed for the stems made of C-Epoxy composite and of metal. Schematic view of the experimental set-up is shown in FIG. 8. Tensometers were fixed to the stem at a proximal and a distal segment.

Magnitude of strains recorded at different points of the composite stem is shown in FIG. 9.

Bigger strains are observed in the proximal segment of the stem, which is related to stem structure. In this segment the stem is built of 1D and 2D composite (FIG. 10) and therefore Young's modulus is lower than in the distal segment built exclusively of 1D composite.

Despite the fact that distal segment is exposed to maximum load, the composite stems crack in the proximal segments. Such behaviour of composite stems is a valuable information for further improvements. The heterogeneous structure of the material enables diversification of its elastic properties along the stem axis by varying the volume fraction and orientation of carbon fibres. The results of tensometric studies indicate that it is necessary to raise Young's modulus in the proximal segment and to lower it in



RYS. 10. Budowa trzpienia endoprotezy stawu biodrowego.

FIG. 10. Structure of composite stem for hip joint endoprosthesis.

the distal segment. Such requirements are not possible to fulfil with metallic stems. Owing to their homogeneous structure the properties are stable along the stem axis and failure occurs in the area of maximum loading, i.e. in the distal segment.

A very important factor, often decisive for the successful implantation of the hip joint endoprosthesis is correct fixation of the stem to the femoral bone. This may be done BICMATERIAŁOW

liwia to powstanie naturalnej więzi pomiędzy kością i implantem. W przypadku materiałów kompozytowych istnieje jeszcze inna możliwość, pozwalająca otrzymać wytrzymały trzpień z porowatą powierzchnią. Taki efekt obserwuje się dla kompozytów węgiel - węgiel, zbudowanych z układu warstw o różnej orientacji włókien węglowych. Powierzchnię części proksymalnej trzpienia stanowią warstwy o trójkierunkowej orientacji włókien węglowych połączone porowatą osnową węglową. Takie możliwości ograniczone są w

przypadku kompozytów polimerowych, które charakteryzują się bardzo niską porowatością. Jednym z rozwiązań wydaje się być nanoszenie na powierzchnię trzpienia polimerowego ceramicznych, bioaktywnych warstw. W prowadzonych przez nas badaniach in vivo określono wpływ naniesionej elektroforetycznie warstwy z hydroksyapatytu na połączenie kość implant. W TABELI 5 przedstawiono wartości wytrzymałości na ścinanie granicy kość - implant.

Wyniki testu push-out wykazały, że wprowadzenie warstwy z hydroksyapatytu znacznie podwyższyło wytrzymałość na

ścinanie granicy kość - implant. Jak wynika z obserwacji na mikroskopie skaningowym implant na całym swoim obwodzie tworzy bezpośredni kontakt z tkanką kostną. Z widma charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego wzdłuż linii na przekroju poprzecznym kość - implant wynika, że pierwiastki kościotwórcze: wapń i fosfor znajdują się na granicy faz oraz częściowo w powierzchniowych warstwach implantu (RYS. 11).

Takiego efektu nie obserwuje się w kompozytach bez

mechanically according to the press-fit technique using bone cements or without any cement at all. In the latter case porous ceramic or metallic layers deposited on metallic stem are mostly used in order to facilitate penetration by growing bone tissue. The ceramic layers, mainly built of bioglasses and hydroxyapatite, have the properties of bioactive materials [13], which promote the formation of natural bonds between the bone and the implant. In the case of composite materials another possibility of manufacturing strong

Rodzaj kompozytu Composite type	Średnia wytrzymałość granicy Average shear strength [MPa]				
C-PSU	5.0±2				
С-Ероху	4.2±1.5				
C-Epoxy-HAP	7.3±2				

TABELA 5. Wytrzymałość na ścinanie granicy kość - implant oznaczona metoda push-out.

TABLE 5. Shear strength of bone-implant interface in the push-out method. endoprosthesis stem with a porous surface can be envisaged. Such effect is observed in carboncarbon composites, built of layers with different orientation of carbon fibres The proximal segment of the stem is composed of layers with a three-directional orientation of carbon fibres laid in a porous carbon matrix. Polymeric composite cannot offer this possibility because their porosity is very low. It seems however, that bioactive ceramic layers might be deposited on the surface of polymeric stems. In the performed in vivo tests examined was the effect of electrophoretically deposited hydroxyapatite layer on the boneimplant bond. Table 4 presents

the values of shear strength at the bone-implant interface.

Results of the push-out test indicate that the hydroxyapatite layer significantly improves shear strength at the boneimplant interface. According to SEM examination, on the whole circumference, there is a direct contact of the implant with the bone tissue. The EDS spectra taken along the line shown in FIG. 11 demonstrate that the bone-forming elements, like calcium and phosphorus are situated at the bone-implant interface and partly in the surface layer of

RYS. 11. Obraz skaningowy kompozytu włókno węglowe-żywica epoksydowa i mikroanaliza rentgenowska (wzdłuż zaznaczonej linii na obrazie).

FIG. 11. Digital SEM micrograph and digital X-ray microanalyses (along the marked line on the picture) of the carbon fibre - epoxy resin composite.

warstwy z hydroksyapatytu. Jak wynika z RYS. 11 i 12 w rozkładzie liniowym wapnia i fosforu występuje ostra granica na styku implant - kość. Wyjaśnienie korzystnego wpływu nanoszonego elektroforetycznie hydroksyapatyu na złącze kość - implant wymaga oceny cech morfologicznych i gęstości kości tworzącej się wokół implantu. Wydaje się, the implant. This effect is not observed in the case of composites without the hydroxyapatite layer. As follows from FIGS. 11 and 12 on the concentration profiles along the marked line there is a sharp boundary at the implant-bone interface. Explanation of the advantageous effect of the electrophoretically deposited hydroxyapatite on the bone-

CKa, 135 OKa, 28 PKa, 64 CaKa

RYS. 12. Obraz skaningowy kompozytu włókno węglowe-żywica epoksydowa pokrytego hydroksyapatytem i mikroanaliza rentgenowska (wzdłuż zaznaczonej linii na obrazie).

FIG. 12. Digital SEM micrograph and digital X-ray microanalyses (along the marked line on the picture) of the carbon fibre - epoxy resin composite coated with hydroxyapatite.

że wprowadzone w warstwie cząstki hydroksyapatytu nie tylko są źródłem pierwiastków kościotwórczych, ale także powinny sprzyjać krystalizacji, a więc i mineralizacji tkanki kostnej.

Wnioski

Uzyskane wyniki wskazują na możliwość wykorzystania kompozytów polimerowych wzmacnianych włóknami węglowymi w konstrukcji trzpieni endoprotez stawu biodrowego psa. Spełniają one kryteria wytrzymałościowe, zapewniają korzystny rozkład naprężeń drogą dopasowania właściwości sprężystych trzpienia i kości. Poprzez naniesienie hydroksyapatytu metodą elektroforezy na trzpienie endoprotez stawu biodrowego psa stworzone zostały warunki dla wytworzenia się naturalnego złącza pomiędzy kością a implantem.

Piśmiennictwo

[1] Balin A.: Mechaniczne i Materiałowe uwarunkowania stabilności i trwałości endoprotezy stawu biodrowego - stadium zagadnienia, Inżynieria materiałowa (Engineering of Biomaterials), 1, (1997)

[2] Kubacki J., Gaździk T.: Endoprotezoplastyka biodra - wybrane zagadnienia, Inżynieria Biomateriałow (Engineering of Biomaterials), 2. (1998)

 [3] Gatti A.M., Zaffe D.: Bioactive glasses and chemical bond, Biomaterials - Hard and tissue repair and replacement, N-H, 1992
 [4] Osborn J.F.: The reaction of bone tissue to hydroxyapatite ceramics coatings, Biomaterials - Hard and tissue repair and replacement, N-H, 1992

[5] Łączka M.: Materiały ceramiczne w medycynie, Inżynieria Biomateriałów (Engineering of Biomaterials), 4, (1998).

[6] Kramer K.-H.: Implants for surgery - A survey on metallic materials, Materials for Medical Engineering, Euromat-vol.2, eds. H. Stallforth, P. Revell, Wiley-VCH, Germany 2000 implant bond calls for evaluation of morphological features and density of bone tissue growing around the implant. It seems that the hydroxyapatite layers not only are a source of bone-forming elements but also favour crystallisation and thereby mineralisation of the bone tissue.

Conclusions

The obtained results indicate that carbon-fibre-reinforced polymeric composites can be used in manufacturing the stems for dog's hip joint endoprosthesis. They satisfy the strength criteria, enable advantageous distribution of stresses by matching the elastic properties of the stem with those of the bone. Electrophoretically deposited hydroxyapatite layers on the surface of endoprosthesis stems promote the formation of a natural bond between the implant and the bone.

References

[7] Buddy D. Rutner, Biomedical applications of synthetic polymers, Comprehensive polymer science, vol. 7, Perg. Press 1989

[8] Stoch A., Błażewicz S.: Suppl. to Polish Journai of Medical Physics and Engineering, 1, 1, (1995), 65

[9] Bajor G., Błażewicz M., Bohosiewicz J., Chłopek J., Stoch A.: Inżynieria Biomateriałów, Engineering of Biomaterials, 3, (1998)
[10] Kuo T.Y, Skedros J.G., Bloebaum R.D.: Comparison of human, primate, and canine femora: Implications for biomaterials testing in total hip replacement, J. Biomed. Mater. Res., 40, 3, (1998).
[11] Chłopek J.: Kompozyty węgiel - węgiel. Otrzymywanie i zastosowanie w medycynie., Ceramika 52, Polski Biuletyn Ceramiczny nr 14, Kraków 1997

[12] Chłopek J.: New materials for orthopaedic screws, Acta Montana, B, 10 (115), (2000), 1-11.

[13] Cao W., Hench L.L.: Bioactive materials, Cer.Intern., 22 (1996), 493-507

WEGLOWO-POLIMEROWY 18 WARSTWOWY **KOMPOZYT DLA KRTANIOWO-TCHAWICZNEJ REKONSTRUKCJI** -DONIESIENIE WSTĘPNE

S. BŁAŻEWICZ*, E. PAMUŁA*, I. BIELECKI**, I. PILCH**, T. GIEREK**, M. MALIŃSKI**

*Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AKADEMII GÓRNICZO - HUTNICZEJ W KRAKOWIE ** PIERWSZA KLINIKA ENT ŚLASKIEJ AKADEMII MEDYCZNEJ W KATOWICACH *** KATEDRA NAUKI O MATERIAŁACH POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ W KATOWICACH

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań nad warstwowym kompozytowym materiałem jako implantem rekonstrukcyjnym dla laryngologii. Kompozyt został wykonany z włókien węglowych i polisulfonu i zbudowany był z dwu złączonych z sobą warstw laminatów. Do wytworzenia tych laminatów wykorzystano dwa różne rodzaje włókien węglowych. W pracy przedstawiono wstępne wyniki badań nad otrzymywaniem i właściwościami mechanicznymi kompozytu. Właściwości mechaniczne opracowanego kompozytu porównywano z właściwościami naturalnej tkanki chrzęstnej pobranej z krtani owcy. Opracowane kompozyty wykorzystano w rekonstrukcjach krtani owcy.

Słowa kluczowe: implant kompozytowy, polisulfon, włókna węglowe, laryngologia,

Wprowadzenie

W leczeniu ubytków tkankowych tchawicy, powstałych w wyniku nowotworów lub urazów, coraz częściej stosuje się materiały sztuczne. Dolegliwości pacjenta związane z urazem krtani lub nowotworami są często leczone metodami chirurgicznymi. Ubytek tkanki po częściowym usunięciu krtani (hemilaryngektomia, niepełna laryngektomia) wymaga odpowiedniego uzupełnienia. Możliwe jest wypełnienie ubytku pooperacyjnego tkanką ochrzęstną, tkanką chrzęstną pobraną z przegrody nosowej czy tkanką mięśniową, jednakże uzyskane wyniki nie zawsze są zadowalające. Niedogodnościami tych metod są ubytki tkankowe w miejscu pobierania materiału implantacyjnego, niewystarczająca ilość pobranego materiału i długi przebieg operacji.

Rekonstrukcja górnej drogi oddechowej pacjenta jest niezwykle ważna dla jego komfortu życia. Dekaniulacja (usunięcie rurki tracheotomijnej) uzależniona jest od przywrócenia naturalnego pasażu powietrza przez tchawicę i krtań. W ostatniej dekadzie przeprowadzono szereg prób z użyciem materiałów allogenicznych dla rekonstrukcji krtani i tchawicy. Zastosowano takie materiały jak silikon, teflon i bioszkło [1-7].

Flint i wsp.[3] porównywał reakcje tkankowa wokół implantów wykonanych z teflonu,silikonu i hydroksyapatytu. Badania te wykazały, że hydroksyapatyt w przeciwieństwie

LAYERED CARBON-POLYMER COMPOSITE FOR LARYNGOTRACHEAL **RECONSTRUCTION-**PRELIMINARY REPORT

S. BŁAŻEWICZ*, E. PAMUŁA*, I. BIELECKI**, I. PILCH**, T. GIEREK**, M. MALIŃSKI**

*FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS UNIVERSITY OF MINING AND METALLURGY IN CRACOW ** THE FIRST ENT CLINIC, SILESIAN MEDICAL ACADEMY IN KATOWICE

*** DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE. SILESIAN TECHNICAL UNIVERSITY, KATOWICE

Abstract

Layered composite material made of two polysulphone laminates reinforced with carbon fibres as reconstructive implant for laryngology is investigated. The composite has been made from polysulphone and carbon fibres and consisted of two - joint together laminates. Two different type of fibres were used to prepare two various laminates.

The paper presents preliminary results on manufacturing and mechanical evaluation of composite. Mechanical properties of two - layer composite were compared to natural cartilage tissue taken from sheep trachea. The samples were sterilized and implanted into the experimentally perforated thyroid cartilage of the sheep larynx.

Key words: composite implant, polysulphone, carbon fibres, laryngology,

Introduction

In laryngology for treatment of tissue losses of trachea resulting from cancer or injuries synthetic materials are becoming frequently used. The patient suffering because of larynx trauma or neoplasms are often cured with reconstructive surgery methods. The tissue defects after performed partial laryngectomy (hemilaryngectomy, subtotal laryngectomy) require appropriate supplementation. It is possible to cover postoperative space with perichondrium, septa of nose cartilage or muscle tissues, however the results are sometimes not satisfactory. Disadvantages of these methods are tissue defects in autoimplants origin site, nonadequate cartilage size, long operation course.

Upper respiratory tract reconstruction is very important for life quality of patient. Decannulation (tracheotomy tube removal) depends on natural airway preservation in larynx and trachea. In the decade there have been made trials with allogenic materials application in larynx and trachea reconstruction such as silastic, teflon and bioglass [1-7]. Flint et al. [3] compared tissue reaction surrounding teflon, silicon and hydroxyapatite implants. It has been concluded that hydroxyapatite produces minimal tissue reaction contrary to teflon. However, such materials are not often used in larynx and trachea reconstruction.

Reconstruction of the loss trachea tissue requires rec-

BICATERIALOW

do teflonu, wywołuje minimalną reakcje tkankową. Materiały takie nie są jednak popularne do omawianego tutaj zastosowania w rekonstrukcji krtani i tchawicy.

Uzupełnienie ubytków tkanki tchawicy wymaga odtworzenia naturalnych warunków anatomicznych. Możliwe staje się to wtedy, gdy materiał implantacyjny ma właściwości zbliżone do tkanki chrzęstnej, to znaczy zachowuje odpowiedni kształt i sprężystość, biostabilność, a jego mikrostruktura umożliwia wnikanie otaczającej tkanki w mikropory implantu. Problemy związane z zastosowaniem implantów krtani i tchawicy jak do tej pory nie zostały rozwiązane. Są to przede wszystkim reakcje zapalne wokół implantu, obluzowanie się materiału oraz zwężenie się drogi oddechowej.

Protezy tchawicy powinny wykazywać pewną aktywność powierzchniową w swojej wewnętrznej części. Zdolność do kontrolowania aktywności biologicznej w części wewnętrznej protezy pozwala na odbudowę tkanki włóknistej i błony śluzowej dróg oddechowych. Regeneracja tkanki wokół protezy powinna prowadzić do utworzenia struktury proteza/ tkanka działającej w podobny sposób jak struktura pierwotna.

Żaden tradycyjny pojedynczy materiał nie jest w stanie wypełnić wszystkich tych uwarunkowań. Jednakże materiały kompozytowe, a w szczególności wykonane z włóknistych materiałów jako elementów wzmacniających osnowy organiczne wydają się być odpowiednimi dla omawianego tutaj zastosowania. Praca dotyczy wytwarzania i oceny właściwości kompozytowego materiału na implanty dla laryngologii. Kompozyt wytworzono z włókien węglowych i polisulfonu w postaci warstwowego laminatu. Kompozyt został zastosowany do rekonstrukcji perforowanej tkanki chrzęstnej krtani u owcy.

Materiały i metody

Kompozytowe próbki zostały wykonane z polisulfonu i dwóch typów włókien węglowych różniących się formą (tkanina węglowa, włóknina węglowa) oraz chemicznym stanem powierzchni.

Dla wytworzenia implantu funkcyjnego wypełniającego jego biologiczną i mechaniczną funkcję w organizmie użyto dwóch rodzajów włókien węglowych.

Zostały wykorzystane następujące typy włókien węglowych:

 - tkanina węglowa T-300 (średnia średnica włókna - 8 μm, wytrzymałość na rozciąganie - 3 GPa, moduł Younga - 230 GPa)

 - włóknina węglowa - (średnia średnica - 9 μm, wytrzymałość na rozciąganie 0.5 GPa, moduł Younga 90 GPa)

Jako osnowę kompozytu wybrano żywicę polisulfonową z uwagi na jej dobrą biologiczną tolerancję i trwałość mechaniczną [8, 9, 10]. Inną korzystną cechą są jej właściwości termoplastyczne, które umożliwiają jego formowanie w kształcie implantu odpowiadającego kształtowi rekonstruowanej części lub miejsca.

Stosowano polisulfon z Aldrich Chemical Company Inc.USA o następujących właściwościach :- ciężar cząsteczkowy - 26000, temperatura przemiany fazowej -190°C, gęstość - 1.24 g/cm³.

Na RYS. 1 przedstawiono koncepcję budowy materiału kompozytowego.

Kompozyt ma dwuwarstwową budowę. Warstwa wewnętrzna kompozytu wykonana jest z polisulfonu wzmocnionego włókniną węglową. Przed wprowadzeniem włókien do osnowy polimerowej włókna zostały poddane utlenianiu. Utlenianie miało na celu zwiększenie koncentracji aktywnych grup powierzchniowych na powierzchni włókien, a także zwiększenie rozwinięcia powierzchni dla poprawy więzi mechanicznej pomiędzy włóknem i polisulfonową

............

reation of natural anatomic conditions. This is possible when the properties of an implant material are similar to cartilage tissue, i.e. it preserves the appropriate shape and elasticity, biostability and its microstructure enables connective tissue of trachea to penetrate into micropores of the implant. In general, the problems of laryngeal and tracheal replacement have not been solved in terms of inflammatory reactions around the implant, loosening of the materials and stenosis. For trachea prostheses, an implant with controlled surface activity should be considered. The ability to control biological activity in the inner part of implant allows for ingrowth of fibrous tissue and mucous membrane. Tissue regeneration process around the prosthesis should form a composite acting in the same manner as the original structure.

No tradictional, single material can fulfill all these requirements. For laryngological prostheses, more complex composite material with controlled microstructure and physical properties is being considered. Composite materials, especially those based on fibrous forms as reinforcing component of organic matrix seem to be good candidates for considered in this paper application. The paper deals with manufacturing and evaluation of selected properties of a two- layer composite implant made of carbon fibres - reinforced polysulphone matrix. The composite has been used for reconstruction of the perforated thyroid cartilage of larynx sheep.

Materials and methods

Composite samples have been prepared using polysulphone and two type of carbon fibres differing in their form (carbon tissue, carbon unwoven fabric) and chemical surface state. Two types of fibres were used in order to achieve functional implant resulting from its biological and mechanical role in organism. There have been used the following type of carbon fibres:

- carbon tissue T-300 (mean diameter of filament - 8 $\mu m.$, tensile strength - 3 GPa, Young's modulus 230 GPa. - carbon felt- (mean diameter of filament - 9 $\mu m.$, tensile

strength - 0.5 GPa, Youngs modulus - 90 GPa) The polysulphone resin has been selected because of its good biological tolerance and mechanical stability [8, 9, 10]. Its another advantage are thermoplastic properties which makes it possible to adjust the shape of implant directly to the shape of reconstructed part or site. Polysulphone form Aldrich Chemical Company Inc, USA (molecular weight 26000, glass transition temperature 190°C, density 1.24 g/cm³) was used to prepare the composite samples.

The concept of the composite material is shown in FIG.1.

The composite consists of two layer: The inner layer of composite is made from carbon felt and polisulphone matrix. The fibres have been subject to chemical oxidation before being used to fabricate the composite layer. Such a treatment allowed to increase concentration of active chemical groups on the fibre surface and roughen the fibre surface to improve mechanical bonding between the fibre and the polysulphone matrix. Our previous studies have shown that an increase of chemical groups improves also biological acivity of carbon felt [11, 12]. Such an implant layer containing acid surface groups enables tissue ingrowth and tissue attachment after implantation or reconstruction of larynx. The outer portion of composite was manufactured form 2D carbon tissue reinforcing polisulphone. This layer acts in composite as constructional element with proper mechanical strength and flexibility ensuring biomechnical functions.

The procedure to assemble and organize layered composite is shown in FIG. 2.





osnową. Nasze wcześniejsze prace wykazały, że wzrost chemicznych grup powierzchniowych poprawia aktywność biologiczną włókniny węglowej [11, 12]. Taka warstwa implantu zawierająca grupy kwasowe umożliwia narastanie tkanki na powierzchnię implantu jak i jej zakotwiczenie po wprowadzeniu implantu. Zewnętrzną część kompozytu wykonano z tkaniny węglowej 2D wzmacniającej osnowę polisulfonową. Warstwa ta pełni w kompozycie funkcję elementu konstrukcyjnego o odpowiedniej wytrzymałości i elastyczności, zapewniającego funkcje mechaniczne. Ostateczną formę kompozytu warstwowego wykonano według sposobu przestawionego na RYS. 2.

Włókna węglowe w postaci maty (włóknina) i w postaci tkaniny umieszczono w roztworze polisulfonu (20% roztwór PSU w N,N dimetyloformamidzie), a następnie suszono celem usunięcia rozpuszczalnika. Proces suszenie prowadzono w komorze próżniowej w czasie 24 godzin, w temperaturze 50°C. Ostateczne prepregi w formie cienkich arkuszy wykorzystano do wytworzenia dwuwarstwowego kompozytu. Właściwości termoplastyczne osnowy pozwoliły na złączenie obu warstw drogą formowania ciśnieniowego w ogrzewanej prasie. Dwa laminaty umieszczono w odpowiednio dopasowanej formie, którą wstępnie ogrzano do 100°C. Następnie temperaturę formy zwiększono do 350°C z szybkością 5°C/min. Złożone laminaty przetrzymywano po ciśnieniem przez 30 minut, a następnie układ chłodzono do około 100°C, po czym redukowano ciśnienie i wyciągano próbki z formy.

Właściwości mechaniczne próbek kompozytu testowano w próbie rozciągania. Trwałość mechaniczną określono na podstawie przetrzymywania kompozytów w roztworze Ringera w temperaturze 37°C, w ciągu 120 dni. Skaningowy mikroskop elektronowy wykorzystano do oceny mikrostruktury próbek. Ponadto przeprowadzono testy mechaniczne chrząstki owcy na urządzeniu Zwick - 1435. Otrzymane charakterystyki mechaniczne porównywano z parametrami mechanicznymi kompozytu.

Wyniki badań i dyskusja

Obserwacje mikroskopowe dwóch powierzchni kompozytu (RYS. 3, 4) uwidoczniły różnice między dwoma rodzajami warstw. Warstwa zewnętrzna (RYS. 3) pokryta poli-



RYS. 2. Sposób otrzymywania materiału kompozytowego.

FIG. 2. Manufacturing procedure of composite.

Carbon fibres in the form of random mats (felt) and woven fabrics were immersed in liquid resin solution (20% PSU solution in N,N dimethyloformamid) followed by drying process to remove the solvent. The drying process took place in a vacuum chamber for 24 hours, at 50°C. The prepreg reinforced with carbon felt had a resin content of approximately 70% by volume and thickness of 0.3 mm, while the prepreg reinforced with carbon tissue contained 50% by volume of polysulphone.

The final prepregs in the form of thin sheets of fibre-reinforced the polysulphone resin were then used to fabricate two - layer composite. Due to thermoplastic properties of the matrix the final form of composite was joint together by compression molding in a heated press. Compression molding was accomplished by placing two laminates into a matched die that had been preheated to 100°C. Following the mold temperature was increased to 350°C at the rate of 5°C/min. Pressure and temperature was maintained for 30 minutes, followed by cooling to about 100°C before releasing the pressure and removing the laminate form the die.

The samples of composite were investigated in tensile testing to determine their mechanical properties. Mechanical stability was determine following conditioning the composites in Ringer solution at 37°C for 120 days. Microstructure of samples were observed by means of scanning electron microscopy. Moreover, natural samples of sheep cartilage were also measured using the mechanical test machine - Zwick 1435. Their mechanical characteristics were compared to composite parameters.

Results and discussion

Microscopic observation of the two composite surfaces (FIGS. 3, 4) indicated that the outer surface of composite coated with polymer and reinforced with carbon tissue is smooth and uniform, while the inner surface (composite with carbon felt) is much rougher and contains a micrometer size

MATERIALOW



RYS. 3. Powierzchnia warstwy zewnętrznej kompozytu (SEM, 350x).

FIG. 3. Micrograph of outer part of composite surface (SEM, 350x).



RYS. 4. Powierzchnia warstwy wewnętrznej kompzytu (SEM, 50x).

FIG. 4. Micrograph of inner part of composite surface (SEM, 50x).

Kompozyt / Composite 2D/MD/PSU*	Kompozyt / Composite MD/PSU	Naturalna chrząstka Natural cartilage
93.7±18.3	38.4 ± 7.3	3.7 ± 0.5
3640 ± 842	2097.2 ± 716	53.3 ± 12.1
3.64 ± 0.9	0.67 ± 0.14	14 ± 3.4
	Kompozyt / Composite 2D/MD/PSU* 93.7 ± 18.3 3640 ± 842 3.64 ± 0.9	Kompozyt / Composite 2D/MD/PSU* Kompozyt / Composite MD/PSU 93.7 ± 18.3 38.4 ± 7.3 3640 ± 842 2097.2 ± 716 3.64 ± 0.9 0.67 ± 0.14

TABELA 1. Właściwości mechaniczne kompozytów i chrząstki naturalnej. TABLE 1. Mechanical properties of composites and natural cartilage.

merem, wykonana z kompozytu otrzymanego z tkaniny 2D, jest gładka i jednorodna, podczas gdy warstwa wewnętrzna (RYS. 4) jest bardzo nierówna i zawiera mikrometrowej wielkości pory. Włókna węglowe z matrycy polimerowej są

częściowo odsłonięte, co powinno umożliwić oddziaływanie z tkanką i jej połączenie z implantem.

W TABELI 1 zebrano parametry mechaniczne kompozytu i tkanki naturalnej.

Typowe przebiegi siła- odkształcenie badanych kompozytów i tkanki naturalnej w próbie rozciągania pokazane są na RYS. 5. Wyniki te wskazują, że różnice parametrów mechanicznych pomiędzy naturalną tkanką a materiałem sztucznym zależą od rodzaju składnika kompozytu. Jednakże dla kompozytu przeznaczonego na implant (2D-MD/PSU) wartość maksimum siły odpowiada wartości odkształcenia, które jest zbliżone do odkształcenia dla naturalnej tkanki.

Zmiany trwałości mechanicznej próbek w wyniku przetrzymywania ich w płynie fizjologicznym, w temperaturze 37°C w czasie 120 dni przedstawia RYS. 6.

Wyniki wskazują, że nie ma istotnych zmian wytrzymałości na rozciąganie badanych kompozytów. Biorąc pod uwagę wymagania biomechaniczne dla materiałów implanacyjnych wy-



RYS. 5. Typowe przebiegi siłaodkształcenie badanych kompozytów i tkanki naturalnej w próbie rozciągania.

FIG. 5. Mechanical characteristics of different materials in tensile test.

pores. Carbon fibres are partially denuded from the matrix which should enable tissue ingrowth and its attachment.

Mechanical properties of composite and natural cartilage are gathered in TABLE 1.

Typical force- strain dependencies of composite specimens and natural tissue obtained in tensile test are shown in FIG. 5.

The results of mechanical evaluation indicate the differences between natural tissue and artificial implants depending on the type of composite component. However, the force maximum of 2D-MD/polysulphone composite (composite selected as implant material) is obtained at almost the same strain as for natural tissue.

Mechanical stability results following immersing the samples in physiological solution at 37°C for 120 days are presented in FIG.6.

Results show no significant variations in tensile strength of the composites.

Taking into account biomechanical requirements for implant materials it seems that the obtained composite is strong enough to withstand the forces imposed on it after implantation. Its physical properties including density, manual flexibility, hardness are similar to the replaced tissue. Thermophysical properties are of inter-

daje się, że otrzymany kompozyt jest wystarczająco wytrzymały względem obciążeń, na jakie jest narażony w trakcie pracy. Ponadto jego właściwości fizyczne takie jak gęstość, elastyczność, twardość są zbliżone do tkanki jaką ma zastępować. Właściwości termofizyczne są korzystne dla projektowania złożonej struktury. Materiał nie tworzy ani produktów korozji ani nie ulega degradacji. Jego dobra biozgodność została potwierdzona we wcześniejszych badaniach [11, 12].

Opracowany materiał został użyty do rekonstrukcji eksperymentalnie wytworzonych otworów o powierzchni 200 mm² w krtani owiec. Przed implantacją próbki zostały wysterylizowane wiązką elektronów o dawce 30 kGy.

Wnioski

Celem badań było opracowanie nowego biozgodnego i powierzchniowo aktywnego implantu dla laryngologii. W badaniach wykorzystano dotychczasowe doświadczenia nad biomateriałami polimerowymi i węglowymi. Wymagania jakie stawia się każdej protezie stałej dla potrzeb laryngologii są zbyt złożone, aby mógł je wypełnić typowy konwencjonalny materiał. W niniejszej pracy został za-

proponowany model materiału kompozytowego, mającego budowę i właściwości zbliżone do optymalnych dla potrzeb laryngologii. Kompozyt składał się z biozgodnego z tkanką i biotrwałego polisulfonu i włókien węglowych o odpowiednich właściwościach biologiczych i mechanicznych.

Wyniki wskazują, że właściwości mechaniczne i trwałość mechaniczna kompozytu są wystarczające dla proponowanego zastosowania, jednakże jego przydatność dla zastosowań klinicznych wymaga potwierdzenia w dalszych badaniach laboratoryjnych.

Otrzymane implanty kompozytowe zostały wysterylizowane drogą napromieniowania elektronami i użyte do rekonstrukcji doświadczalnie wykonanych otworów chrząstki tchawicy u owiec. Doświadczenia na zwierzętach są kontynuowane. Wyniki badań na zwierzętach będą przedstawione w kolejnym wydaniu czasopisma.

Podziękowania

Praca finansowana była przez Komitet Badań Naukowych (projekt nr.7T08A.051.115)



Piśmiennictwo

[1] Cumming C., Purcell L., Flint P.: Hydroxyapatite laryngeal implants for medialization. Preliminary report. Ann.Otol.Rhinol.Laryngol, 102, (11), (1993), 843-51

[2] Delaere P., Blondell M., Hermans M., Guelinck P., Feenstra L.: Use of composite fascial carrier for laryngotracheal reconstruction. Ann.Otol.Rhinol Laryngol., 106, (1997), 175-180

[3] Flint P., Corio R., Cummings C.: Comparison of soft tissue response in rabbits following laryngeal implantation with hydroxyapatite, silicon rubber and teflon, Ann-Oytol-Rhinol-Laryngol.1997, May, 106 (5): 399-407

[4] Hunsaker D., Martin P.: Alleric reaction to solid silicone implant in medical thyroplasty. Otolaryngol.head.Neck, Surg., 113 (6), (1995), 782-4



RYS. 6. Względna wytrzymałość na rozciąganie (σ/σ_0) próbki CF/ PSF względem czasu przetrzymywania.

FIG. 6. Relative tensile strength $(\sigma l \sigma_0)$ vs immersion time for CF/ PSF specimen. est for the design of complex structures. The material forms neither corrosion nor degradation products. Its good biocompatibility has been confirmed in numerous works [10, 11, 12].

The composite implant has been used to reconstruction of experimentally prepared defects in the thyroid cartilage (200 mm²) of the sheep. Before implantation the samples were sterilized with electrons beam at the dose of 30 kGy.

Conclusions

The experiments were performed with the aim of developing a new biocompatible and bioactive implant for laryngology taking into account many years own experiences with polymeric and carbon implants.

The requirements for any type of permanent implant for laryngology are very complex to be fulfilled by typical conventional biomaterial. By combining the tissue acceptance, degradation resistance of polysulphone with mechanical and biological properties of carbon fibres in composite material, a closer approach to the optimal structural prosthetic material has been proposed. Results showed that the mechanical properties and mechanical

durability of the composite are sufficient for the proposed application, but its usefulness in clinical applications should be proven in further laboratory investigations.

The obtained composite implants were sterilized by means of electron irradiation technique and implanted into the experimentally perforated thyroid cartilage of the sheep. The experiments on the animals are being continued, and results will be presented in the next edition of this journal.

Acknowledgement

This work was supported by the State Committee for Scientific Research project no.7T08A.051.115).

References

[5] Righi P., Wilson R., Gluckmqan J.: Thyroplasty using a silicone elastomer implant. Otolaryngol.Clin.North.Am., 28 (2), (1995), 309-16

[6] Rosiek G., Buczek A., Bieniek A., Badura R.: Właściwości i badania zgodności biologicznej bioszkła fosforanowego. Chir.Narz.Ruchu, 59 supl.3, (1994),174-175

[7] Woo P.: Laryngeal framewok reconstruction with miniplates. Ann-Otol-Rhinol Larygol., 99 (10 Pt1), (1994), 772-7

[8] Szczurek Z., Pogorzelska B., Sabat D., Cieslik T.: Microscopic healing picture of defects in rabbit jaw bones as influenced by carbon cloth. Porc of XIV Conference of Patol, Insbruck, 1993

[9] Czajkowska B., Błażewicz M.: Phagocytosis of chemically modified carbon materials, Biomaterials, 18, (1997), 69-74

[10] Golej: Wstępne badania biozgodności kompozytów włókno węglowe-żywica polisulfonowa, Praca dyplomowa Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, AGH, 1996

[11] Meyer M.R.: Friedman R.J. Schutte D.H., Latour R.A.: Longterm durability of the interface in FRP composites after exposure to simulated physiologic saline environments, Journal of Biomedical Materials Research, 28, (1994), 1221-1231

[12] Skinner H.: Composite technology for total hip arthroplasty. Clin. Orthop., 235, (1988), 224-236

BIOMIMETYCZNY WZROST FOSFORANÓW NA ZMODYFIKOWANEJ POWIERZCHNI BIOKOMPOZYTU WĘGLOWEGO

A. STOCH*, A. BROŻEK*, J. STOCH**, W. JASTRZĘBSKI*, E. DŁUGOŃ*, M. SITKO*

*Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie **Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni Polskiej Akademii Nauk w Krakowie

Streszczenie

Postęp w regeneracji kości jest wymuszany przez opracowanie licznych materiałów zastępczych na osnowie metalu, ceramiki lub polimerów. Bioaktywna ceramika wiąże się z żywą kością poprzez warstwę apatytu podobnego jak w kości, który w otoczeniu biologicznym tworzy się na jej powierzchni, zawierając drobnokrystaliczny, węglanowy hydroksyapatyt o zdefektowanej strukturze. Uważa się, że powstawanie tego apatytu jest nieodzowne dla utworzenia silnych wiązań chemicznych będących "conditio sine qua non" mocnego złącza implantu z kością. Celem pracy było uzyskanie takiej modyfikacji chemicznej implantu, aby in vivo na jego powierzchni można było łatwo wywołać zarodkowanie heterogeniczne i wzrost apatytu z naturalnego osocza. Testy laboratoryjne wykonano na handlowych preparatach czystego tytanu oraz kompozytach węgiel-węgiel. Po wstępnej obróbce, próbki pokrywano roztworami sol-gel tytano-krzemo-wapniowymi, krzemo-wapniowymi lub krzemowymi, a na koniec wygrzewano. Następnie termostatowano je w warunkach fizjologicznych mocząc w sztucznym (SBF) lub w naturalnym (NBF) osoczu do 30 dni. Występuje zgodność poglądów, że w SBF reakcje które in vivo zachodzą w obszarze powierzchni, są równie dobrze przebiegające in vitro. W tych warunkach apatyt podobny do kości odkładał się w procesie biomimetycznym, podobnym jak in vivo na materiałach bioaktywnych. Kolejne etapy wzrostu apatytu na powierzchni tytanu lub zmodyfikowanego węgla były dokumentowane metodą spektroskopii w podczerwieni. Metodą dyfrakcji rentgenowskiej ustalono skład fazowy osadów fosforanowych a morfologię i skład chemiczny badano stosując SEM-EDEX. Na badanych powierzchniach stwierdzono nukleację i wzrost apatytu zawierającego węglany. Był on wydajniejszy na powierzchniach krzemo-wapniowych i na tytano-krzemo-wapniowych niż na krzemowych. Zarodki apatytu zawierającego węglany powstawały i rosły pobierając jony wapniowe i fosforanowe z roztworu SBF. Osadzanie apatytu było wydajniejsze z NBF niż SBF. Ta obserwacja wzmacnia przypuszczenie, że białka również działają jako centra zarodkowania. Uzyskane obrazy powierzchni przypominały kalafior, praktycznie niezależne od użytego powiększenia. To własne podobieństwo mikro i makro kształtów potwierdza fraktalną naturę tej powierzchni, swoją drogą, rodzącej bardzo aktywne obszary powierzchniowe.

BIOMIMETIC GROWTH OF PHOSPHATES ON MODIFIED BIOCARBON SURFACE

A. STOCH*, A. BROŻEK*, J. STOCH**, W. JASTRZĘBSKI*, E. DŁUGOŃ*, E. SITKO*

DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS UNIVERSITY OF MINING AND METALLURGY, CRACOW, POLAND *INSTITUTE OF CATALYSIS AND SURFACE CHEMISTRY POLISH ACADEMY OF SCIENCES, CRACOW, POLAND

Abstract

Numerous bone substitutes made of metals, ceramics and polymers have been developed to promote bone regeneration. The bioactive ceramics bonds to bone through a layer of bone-like apatite which is formed on their surfaces in the body and is characterised by a carbonate-containing hydroxyapatite with small crystallites and defected structure. It is believed that formation of this apatite is inevitable to form strong chemical bonds being conditio sine qua non of the strong implant-bone joint. The aim of this work was to get such a chemical modification of the implant that in vivo conditions on its surface heterogeneous nucleation of apatite from the body fluid could be easily induced and grown. The laboratory experiments were carried on commercial pure titanium or carbon-carbon composite materials. After a preliminary treatment the samples were coated with titaniasilica-calcium or silica-calcium or silica from sol-gel solutions and finally heated. Then they were soaked thermostatically under physiological conditions in the simulated body fluid (SBF) or in natural body fluid (NBF) for up to 30 days. It has already been observed that in the SBF reactions that in vivo would take place near the implant surface are in vitro well reproduced. In such conditions a bone-like apatite was deposited by the biomimetic process, similar to that, formed in vivo on bioactive materials. Consecutive steps of the apatite growth on titanium, or carbon-modified surfaces were monitored by infrared spectroscopy. XRD controled a phase state of phosphate precipitates after the soaking course. Morphology and chemical composition of phosphates were studied with SEM-EDEX. It was found that nucleation and growth of carbonate containing apatite took place at the surface. It was more effective on silica-calcium and on titania-silicacalcium than on silica substrates. Apatite nuclei containing carbonates were formed and they grew by uptake of calcium and phosphate ions from the SBF solution. The NBF, comparing with SBF much enhanced the apatite precipitation. This observation supports suggestion that also proteins can act as nucleation centres. The obtained pictures of the surface resembled cauliflower nearly independently of the magnification chosen. This self similarity in macro and micro shapes verifies the fractal nature of the surface which in turn, created very active surface area.

WPROWADZENIE

Liczne organizmy żywe: rośliny, zwierzęta i ludzie, wytwarzają swoje biomineralne szkielety kostne będące ceramicznymi kompozytami zbudowanymi w warunkach naturalnych z łatwo dostępnych pierwiastków zazwyczaj w śro-

dowisku wodnym. Prostym przykładem może być muszla perłowa małży, skorupki jaj czy też nasze kości i zęby (zębina i emalia zębowa) [1].

Medycyna często staje przed koniecznością zastąpienia lub wymiany uszkodzonych kości budząc zapotrzebowanie na coraz lepsze materiały i lepsze sposoby ich otrzymywania. Obserwuje się więc ciągły postęp w nauce o materiałach i inżynierii materiałowej a pewna grupa badaczy analizując i podpatrując sposoby wytwarzania przez przyrodę niektórych materiałów podjęła się jej naśladowania (ang. mimic), w wyniku czego powstała nowa, biomimetyczna strategia otrzymywania biomateriałów [2].

Już zwykłe zasady ekonomii sugerują, aby przy otrzymywaniu materiałów kompozytowych naśladować procedury znane w układach biologicznych, co może także pozwolić na uzyskanie odpowiednich właściwości fizycznych, elektrycznych i mechanicznych, niekoniecznie osiągalnych przy użyciu technologii konwencjonalnych. Takie wytwarzanie syntetycznych materiałów nazywa się mimetycznym, ponieważ naśladuje ono podstawowe schematy procesów biologicznych chociaż technologia ta praktycznie obywa się bez udziału naturalnego środowiska biologicznego [3, 4].

Wzrasta zainteresowanie biomimetycznym sposobem wytwarzania powłok fosforanowych na implantach

[5,6]. Powłoki takie powstają podczas przetrzymywania implantu w syntetycznym osoczu (SBF) w temperaturze 37°C, czyli w warunkach podobnych jak podczas powstawania naturalnego apatytu. Kokubo [7], wykorzystując rozpuszczalność bioaktywnych szkieł, badał biomimetyczne osadzanie powłok fosforanów wapniowych na różnych materiałach w temperaturze pokojowej.

W naszym laboratorium prowadzono biomimetyczne osadzanie apatytu na biomateriałach węglowych z zastosowaniem SBF [8-10]. Mamy nadzieję na wykorzystanie tego sposobu do otrzymywania powłok bioaktywnych na implantach. Dla łatwiejszego wytwarzania powłok fosforanowych podczas termostatowania w SBF, podłoże kompozytu węglowego jest najpierw poddawane modyfikacji polepszającej jego aktywność biologiczną.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Jako podłoże stosowano kompozyty weglowe 1D i 2D. otrzymane w Katedrze Ceramiki Specjalnej AGH. Próbki przed zanurzeniem w SBF pokrywano powłoką CaO-SiO2 (CS) stosując technikę sol-gel [9]. Próbki zanurzano w roztworze SBF, sporządzonym zgodnie z Kokubo [11] a skład

INTRODUCTION

Many living organisms, plants, animals and human beings produce biomineral skeletons, which are ceramic composites containing readily available elements, usually obtained in aqueous media and at ambient conditions. The pla-

inest examples are nacreous shell formation, eggshells or our bones, dentine and enamel [1].

Medicine often faces the necessity to substitute or exchange defected original bones which induces the search for improved materials and better processing methods.Continual development is observed in the area of materials science and engineering. On analysing the formation of materials in nature a group of scientists suggested that natural processes might be mimicked which gave rise to totally novel biomimetic strategy [2].

The economic rules suggest that the processing strategies used by biological systems should be mimicked to fabricate the composite materials with desired physical, electrical and mechanical properties, currently unavailable by conventional technologies. Such fabrication of synthetic materials is referred to as mimetic because it mimics the basic biological processing schemes, although takes place outside the natural biological context [3, 4].

There is an increasing interest in biomimetic preparation of phosphate coatings on implanted materials [5, 6]. Such coatings are produced on implants by immersion in a simulated body fluid (SBF) at the temperature as low as 37°C to mimic the natural process of apatite formation. Kokubo [7] has developed a biomimetic coating of calcium phosphate, which can be applied for any material at room tempe-

rature by utilising solubility of bioactive glass in SBF.

In our laboratory we investigate the biomimetic coating of apatite on carbon biomaterials with the use of SBF [8-10]. We expect to apply this technique in the manufacturing of bioactive coatings on implants. Prior to preparation of these phosphate coatings, the substrates have to be pretreated to improve their originally not high enough bioactivity for easy induction of the apatite deposition from SBF.

EXPERIMENTAL

The substrate biomaterials were two forms of carbon denoted as 1D and 2D, made in the Department of Special Ceramics of AGH. The samples prior to soaking were coated with the SiO2-CaO sol-gel layer [9]. The soaking procedure was performed in the SBF solution prepared according to Kokubo [11] with the ion concentrations almost equal to those of human blood plasma. The fluid was buffered at pH 7.2 with the mixture of 50 mM tris(hydroxymethyl)aminomethane and 45 mM HCI.

The carbon samples were precoated in a calcium-silica (CS) sol solutions using dipping-withdrawing technique and subsequently they were baked for 30 min at 600°C in argon. Then the samples were soaked thermostatically under physiological conditions in SBF for up to 30 days, at



FIG. 1. Sequence of experiments.

mentalnych.

SEQUENCE OF EXPERIMENTS:

24

MATERIALOV

	1D				2D			
Pasma Bands	asma a) świeża ands as received		b) pokryta treated		 świeża as received 		2. pokryta treated	
	BE*eV	zawartość content	BE*eV	zawartośćc ontent	BE*eV	zawartość content	BE*eV	zawartość content
C1s	284.8	0.846	284.8	0.273	284.8	0.866	284.8	0.626
Ca2p	348.3	0.005	347.7	0.019	348.2	0.008	347.4	0.054
Si2p	103.8	0.002	103.9	0.172	102.4	0.014	103.1	0.063
Ols	532.7	0.146	533.4	0.536	532.7	0.112	532.5	0.257
Atomic ratios:								
Ca/Si	2		0.11		0.57		0.86	
(Ca+Si)/C	0.008		0.70		0.025		0.19	
O/C	0.17		2.0		0.13		0.41	
E/C	0.18		2.7		0.15		0.60	

* Energia wiązania najmocniejszego, głównego piku.

* Binding energy of the most distinct, prominent peak.

chemiczny osocza był bardzo zbliżony do składu osocza ludzkiego. Odczyn osocza wynosił pH = 7.2 utrzymywany przez bufor TRIS z dodatkiem kwasu solnego.

Próbki węgla pokrywano powłoką CS stosując technikę wynurzania a następnie wygrzewano je w 600°C przez 0.5 h w atmosferze argonu. Następnie próbki termostatowano w SBF w warunkach fizjologicznych w różnych odstępach czasowych (do 30 dni). Podczas termostatowania roztwór SBF wymieniano na świeży co 3-5 dni.

Do analizy chemicznego składu powierzchni podłoża jak również powłoki CS zastosowano metodę XPS. Widma otrzymywano na spektrometrze fotoelektronowym VG Scientific ESCA-3 z anodą AI będącą źródłem promieniowania pobudzającego ($h\nu$ = 1486.6eV) oraz z linią referencyjną C1s przy 284.8 eV.

Analizę fazową wydzieleń fosforanowych otrzymywanych podczas termostato-

various daily intervals; SBF was renewed every 3-5 days.

XPS was used for the analysis of chemical composition of substrate surfaces and intermediate calcium-silica precoatings. The spectra were obtained with a VG Scientific ESCA-3 photoelectron spectrometer with AI anode X-ray source (1486.6eV) and referenced to the C1s line at 284.8 eV.

Phase analysis of the phosphate precipitates produced upon soaking was performed with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The FTIR spectra were recorded in the transmission spectral mood in the 400-4000 cm⁻¹ range using Bio-Rad FTS-60V spectrometer. The morphology of deposits was monitored using scanning electron microscope (SEM) Phillips XL 30, equipped with an energy dispersive X-Ray analyser (Link ISIS-EDX).

The sequence of operations in our laboratory experiments is shown inFIG.1.

RESULTS

DISCUSSION

Carbon biocomposi-

AND

wania w SBF wykonano z zastosowaniem Fourierowskiej Spektroskopii w Podczerwieni (FTIR). Widma transmisyjne FTIR rejestrowano w zakresie 400-4000 cm⁻¹ na spektrometrze Bio-Rad FTS-60V. Morfologię wydzieleń badano w mikroskopie skaningowym (SEM) Phillips XL 30, wyposażonym w dyspersyjny analizator promieniowania (Link ISIS-EDX). Na RYS. 1 przed-

stawiono schemat przebiegu eksperymentów laboratoryjnych.

WYNIKI I DYSKUSJA

Biokompozyty węglowe są wysoko zwęglonymi produktami



RYS. 2. Widma transmisyjne w podczerwieni wydzieleń fosforanowych na kompozytach węglowych 1D (a) i 2D (b), pokrytych uprzednio podpowłoką CS, po 3 dniach termostatowania w SBF.

FIG. 2. FTIR transmission spectra of phosphate deposits on carbon composites 1D (a) and 2D (b) precoated with CS, after 3 days of incubation in SBF.

tes were highly carbonised products obtained from carbon fibres and polymers with very small amount of mineral additives. Surface composition of 1D and 2D samples was examined with XPS at different stages: a) as received (denoted 1D, and 2D_o) and b) after the treatment with calcium-silica (CS) sol and subsequent annealing at 600°C for 0.5h in argon (1D, and 2D, samples).

All binding energies were referenced to the main C1s peak at 284.8 eV. Relative content of elements was obtained 25

BIAMATERIALOV

TABELA 1. TABLE 1.

uzyskanymi na bazie włókien węglowych i polimerów. Skład chemiczny powierzchni próbek 1D i 2D badano metodą XPS w formie a) wyjściowej oraz b) po nałożeniu powłoki CS i wygrzaniu jej przez 0.5 h w atmosferze argonu.

Wszystkie energie wiązania odniesiono do głównego piku C1s przy 284.8 eV. Względną zawartość pierwiastków na powierzchni liczono przez całkowanie powierzchni pod pikiem XPS. Przy obliczeniach stosowano przekroje czynne Scofield'a (C,O) oraz eksperymentalnie wyznaczone współczynniki czułości (Ca, Si). Wyniki zestawiono w TABELI 1.

Powierzchnia próbki 1D i 2D w stanie wyjściowym składała się z elementarnego węgla lub z węgla w hybrydyzacji sp³. Te wyjściowe powierzchnie były częściowo utlenione (15-11%). Niższy poziom utlenienia w próbce 2D można wiązać z jej wyższą powierzchnią właściwą a obydwa te czynniki mogą być przyczyną niższego pokrycia powierzchni kompozytu węglowego zolem CS. Ten ostatni efekt nie świadczy więc o pełnej masie depozytu. Obydwa substraty zawierały początkowo również niewielkie ilości (5-8%) wapnia i krzemu. Ich łączna ilość (2.5-krotnie wyższa w 2D) wydaje się nie odgrywać pozytywnej roli w powstawaniu powłoki, jak się wydaje do 4,5 razy (por. E/C) mniej efektywnie. from the integrated XPS peak areas. In the calculations, Scofield cross-sections (C,O) and experimental sensitivity factors (Ca, Si) were used. Results are given in TABLE 1.

The surface of 1D and 2D substrates in the as-received state was composed of elemental carbon, or carbon in the sp³ hybridisation. These initial surfaces were partly (15-11%) oxidised. In the case of 2D substrate the initially lower oxidation degree can be connected with the greater specific surface. Both these factors could cause much less covering of the bare carbon surface with an oxide coat from the sol. Therefore this last effect does not inform on total volume of the deposit. Both substrates originally contained small amount (5-8%) of silicon and calcium atoms. Their joint content (by 2.5 higher in 2D) seemingly did not reveal any positive influence on the coat formation, which appeared (see E/C) by 4.5 times less effective.

The less porous and cleaner the 1D substrate accepted 40% coverage with the oxide coat containing about 90% silica. The BE Si2p at 103.9 eV and BE O1s at 533.4 eV correspond to its unreacted form. In contrast, under the same conditions the surface of the 2D substrate collected a significantly smaller deposit (16% coverage) composed of almost equal quantities of calcium and silicon, mostly in a



RYS. 3. Obraz SEM i mikroanaliza rentgenowska fosforanowych wydzieleń na kompozytach węglowych 1D (a, b) i 2D (c, d), pokrytych uprzednio podpowłoką CS po 3 dniach termostatowania w SBF.

FIG. 3. SEM micrograph of phosphate precipitates on carbon composites 1D (a, b) and 2D (c, d), precoated with CS, after 3 days of incubation in SBF.

Mniej porowate i bardziej czyste podłoże 1D w 40% zostało pokryte przez powłokę tlenkową CS zawierającą ok. 90% krzemionki. Wartości BE Si2p 103,9 eV i BE O1s 533,4 eV wskazują na jej nie przereagowaną postać. Przeciwnie, w tych samych warunkach na powierzchni 2D utworzyła się znacznie mniejsza powłoka (16% pokrycia) zawierająca nieomal takie same ilości, wapnia przeważnie związanego z krzemem. Wniosek taki nasuwają wartości BE pasm Si2p (103,1 eV) i O1s (532,5 eV), obie obniżone, typowe dla krzemianów (102,6 eV w krzemianie wapnia [12] i 532,3 eV). reacted form. This conclusion follows from the BE values of Si2p (103.1 eV) and O1s (532.5 eV) bands, both lowered toward the values characteristic of silicates (102.6 eV and 532.3 eV in calcium silicate [12]).

The XPS results suggest some importance of initial surface oxidation of the carbon substrates in obtaining deposits with different phase structure and chemical composition. As follows from our other earlier studies, nucleation and growth of a phosphate phase on silica is more difficult comparing with calcium-containing phases.



RYS. 4. Obraz SEM i mikroanaliza rentgenowska wydzieleń fosforanowych na kompozytach węglowych 1D (a, b) i 2 D (c, d), pokrytych uprzednio podpowłoką CS, po 7 dniach termostatowania.

FIG. 4. SEM micrograph and X-Ray microanalysis of phosphate deposits on carbon composites 1D (a, b) and 2D (c, d), precoated with CS, after 7 days of soaking.

Wyniki XPS wskazują na pewne znaczenie początkowego utlenienia powierzchni substratu węglowego dającego depozyty różniące się strukturą fazową i składem chemicznym. Jak wynika ze wstępnych badań, zarodkowanie i wzrost fazy fosforanowej było na krzemionce trudniejsze niż na fazach wapniowych.

Powstawanie osadu fosforanowego i jego późniejsze przemiany śledzono przy pomocy FTIR. Hydroksyapatyt (HAP), główny składnik biologiczny kości ma widmo absorpcyjne IR związane z wibracjami grup fosforanowych i hydroksylowych [6]. Grupy fosforanowe charakteryzują się silnym, złożonym pasmem w zakresie 1000-1150 cm⁻¹, średniej intensywności pasmem na 960 cm⁻¹ i pasmami w zaFormation of the phosphate deposits and their later transformations were monitored with FTIR. Hydroxyapatite (HAP), the main mineral component of a biological bone, shows IR absorption due to vibrational modes from the phosphate and hydroxyl groups [6]. The phosphate groups are characteristic by strong, complex band in the 1000-1150 cm⁻¹ range, medium intensity band at about 960 cm⁻¹ and bands located at 560-610 cm⁻¹ range. Crystalline HAP generates two characteristic hydroxyl (O-H) bands at about 630 cm⁻¹ and 3570 cm⁻¹. In biological apatites, some of the orthophosphate (PO₄³⁻) ions are substituted by carbonate ions. IR spectrum is very sensitive to this carbonate can be detected.

81 MATERIALOW

28

kresie 560-610 cm⁻¹. Krystaliczny HAP generuje dwa charakterystyczne pasma hydroksylowe (O-H) około 630 i 3570 cm⁻¹. W biologicznych apatytach niektóre jony ortofosforanowe (PO₄³⁻) są podstawione przez jony węglanowe. Widmo IR jest bardzo czułe na takie podstawienie, tak, że mogą być wykryte nawet bardzo małe ilości węglanów. Węglanowy HAP dostarcza wibracji C-O w zakresie wysokich energii pomiędzy 1410-1470 cm⁻¹ i w obszarze niskich energii pomiędzy 850-890 cm⁻¹. położenie piku węglanowego zależy od tego, czy węglan w sieci podstawia grupy hydroksylowe (OH) czy orto-fosforanowe (PO₄³⁻).

Z RYS. 2a, b widać, że drgania zginające fosforanów (PO₄³⁻) z maksimum przy 550-600 cm⁻¹ są wyraźne, ale widmo jest zdominowane przez pasmo w obszarze 1000-1150 cm⁻¹. Pasmo to jest nałożeniem drgań rozciągających Si-O w tetraedrach SiO₄ i drgań rozciągających w tetraedrach PO₄. Znaczy to, że podłoże po trzech dniach inkubacji powoli rozpuszcza się lecz nadal istnieje na powierzchni węgla (zob. także pasma Si-O przy 462-465 cm⁻¹ i przy 796). Rozpuszczenie podłoża przyspiesza wytrącanie osadów fosforanu wapnia. Pasmo z maksimum przy 1412-1470 cm⁻¹ pojawia się wraz ze słabo określonym pasmem przy ok. 876-881 cm⁻¹ znanym jako właściwe dla apatytu węglanowego. Pasma OH przy 630 cm⁻¹ i około 3570 cm⁻¹ były nieobecne wskazując na niska strukturę krystaliczną apatytu.

Postęp morfologiczny przy wzroście osadu fosforanu podczas termostatowania próbek węglowych 1D i 2D po 3 dniach inkubacji (RYS. 3a,c) pokazuje, że osady na powierzchni węgla 2D powstawały w postaci drobnych ziaren pokrywających całą powierzchnię substratu (RYS. 3c). Fosforany osadzone na powierzchni węgla 1D (RYS. 3a) tworzyły aglomeraty. Analiza mikrorentgenowska w punkcie X (RYS. 3b) mówi, że taki aglomerat zawierał wapń i fosfor. Po 7 dniach termostatowania powierzchnia próbek węgla 1D i 2D (RYS. 4a,c) była jednolicie pokryta ziarnami fosforanów wapnia, jak to wykazała analiza mikrorentgenowska na RYS. 4b,d. Dla porównania, te same eksperymenty z termostatowaniem wykonano na pozbawionych podwarstwy CS próbkach węgla 1D i 2D. Po 3 lub 5 dniach termostatowania w SBF próbki te nie zawierały ani fosforanu ani węglanu. To zjawisko wskazuje, że ich powierzchnie były nieaktywne dla zarodkowania apatytu. Dopiero po długim czasie termostatowania w SBF, wynoszącym około 30 dni, mała ilość apatytu została zaobserwowana na tych próbkach węgla bez podwarstwy CS.

Rozważając powyższe wyniki można stwierdzić, że podłoże wapniowo-krzemionkowe (CS) przyspieszało wytrącanie się osadów fosforanowo-węglanowych. Zjawisko było silniejsze dla kompozytu węgla 2D; w tym samym czasie termostatowania osad fosforanowo-węglanowy na powierzchni węgla 2D był rozleglejszy niż na powierzchni węgla 1D. Może to wynikać z różnic w składzie chemicznym podkładów. Chociaż próbki 2D miały powierzchnie do podkładów mniejsze (16%) w porównaniu z 1D (40%) ale osad zawierał znacznie więcej wapnia w stosunku do krzemu, podobnie jak w CaOSiO₂. Powstawanie podobnego związku wynika z danych XPS (TAB.1) otwierając pole dla spekulacji o dodatniej roli krzemianu wapnia w procesie zarodkowania fosforanu.

Z drugiej strony morfologia obszaru powierzchniowego może mieć także duże znaczenie. Obie formy węgla różniły się porowatością: otwarta porowatość kompozytu węgla 1D była 4,0-4,5% oraz 2D około 10%. Oznacza to że podczas tworzenia podkładu CS infiltracja solu wapniowo-krzemionkowego do bardziej porowatego obszaru kompozytu 2D była bardziej intensywna niż w przypadku mniej porowatego kompozytu 1D. Skoro podkład CS przyspiesza osadzanie, to przypuszczamy, że podczas termostatowania SBF reagował z krzemionką tworząc grupy silanolowe SiOH, które indukowały zarodkowanie apatytu [6]. Z drugiej stroCarbonated HAP yields C-O vibrations in the high-energy region between 1410-1470 cm⁻¹ and in the low energy region between 850-890 cm⁻¹. The position of carbonate peak depends upon whether the carbonate substitutes for hydroxyl (OH) or orthophosphate (PO_4^{3-}) groups in the lattice.

In FIG. 2a, b it can be seen that the phosphate ($PO_4^{3^-}$) bending vibrations at 550-600 cm⁻¹ are distinct but IR spectrum is dominated by the band in the 1000-1150 cm⁻¹ range. That band is a superposition of stretching vibrations in PO_4 tetrahedra, which means that calcium-silica precoating after three days of incubation is partly dissolved but still present on the carbon surface (see also Si-O bands at 462-465 cm⁻¹ and at 796 cm⁻¹). Dissolution of the precoating accelerates the precipitation of calcium phosphate deposits. The band with maximum at 1412-1470 cm⁻¹ appeared along with a weakly defined band at about 876-881 cm⁻¹ known to be specific for the carbonated apatite. The OH bands at about 630 cm⁻¹ and at about 3570 cm⁻¹ are absent, pointing out poor crystallised apatite structure.

Morphological examination of the phosphate deposits grown on the 1D and 2D carbon samples after 3 days of incubation (FIG. 3a, c) shows that precipitates on the latter are fine-grained and cover all the surface (FIG. 3c). Phosphates deposited on the 1D carbon sample (FIG. 3a) form agglomerates. X-Ray microanalysis made at point X (FIG. 3b) indicates that the agglomerate contains calcium and phosphorous. After 7 days of soaking the surface of 1D and 2D carbon samples (FIG.4a,c) was uniformly covered by grains of calcium phosphates, as indicated by X-Ray microanalysis in FIG.4 b,d. For comparison the same soaking experiments were performed with non-precoated 1D and 2D carbon samples. After 3 or 5 days of soaking in SBF such samples contained neither phosphate nor carbonate. This effect indicates that their surface was inactive towards the apatite nucleation. Only after a long time of soaking in SBF, lasting about 30 days, small amount of phosphate precipitates was observed on the non-precoated carbon samples.

On the basis of results presented above it may be concluded that calcium-silica precoatings accelerate the phosphate-carbonate precipitation. The effect was stronger for the 2D carbon composite, After the same time of soaking, the phosphate-carbonate precipitate on the 2D carbon surface was much more pronounced than that on the 1D carbon surface. This may result from different chemical composition of the precoating deposits. Though in the case 2D sample the area under the precoating was smaller (16%) compared with the 1D (40%), the deposit contained much more calcium, with the Ca:Si ratio 1:1, as in CaOSiO₂. Formation of a similar compound deduced from the XPS data (TAB. 1) opens the door for speculation on the positive role of calcium silicate in the phosphate nucleation.

On the other hand the morphology of the surface region can be also of great importance. Both carbon samples differed in porosity: the open porosity of the 1D carbon composite was 4.0-4.5% and that of the 2D one was about 10%. It means that during the precoating stage, infiltration of calcium-silica sol to the more porous surface of the 2D composite was much more intensive than to the less porous 1D composite. Since the precoating accelerated deposition, we suppose that upon soaking the SBF reacted with silica forming silanol SiOH groups that induced the apatite nucleation [6]. On the other hand, the calcium ions released from the silica-calcium precoating by overcoming the solubility product with respect to apatite, also accelerated the phosphate-carbonate nucleation.

The discussed processes are of significant importance in the bone remodelling and mineralization at the bone-implant interface and so they become the fundamental ele-

BICMATERIAŁOW

ny, jony wapnia uwolnione z podkładu wapniowo-krzemionkowego, przekraczając iloczyn rozpuszczalności względem apatytu, także przyspieszały zarodkowanie fosforanu węglanowego.

Procesy te posiadają wielkie znaczenie dla przebudowy i mineralizacji w obszarze złącza kość-implant i przez to stają się podstawowymi elementami dobrego umocowania implantu. Dlatego sukces przy wbudowaniu protezy zależy od obecności i aktywności wolnych jonów wapniowych i fosforanowych w złączu, sprawiającymi, że implant stanie się zdolny do chemicznego oddziaływania z otoczeniem biologicznym.

WNIOSKI

Podkład wapniowo-krzemionkowy znajdujący się na powierzchni bio-węgla działa jako skuteczne złącze z podwyższoną zdolnością do wytrącania apatytu węglanowego. Podkłady mogą poprawiać proces mineralizacji na powierzchni bio-węgla.

Biomimetyczne powstawanie biologicznie równoważnego apatytu z SBF na materiałach o niskiej aktywności biologicznej może być tanim sposobem wytwarzania biologicznie czynnych powierzchni implantów.

Piśmiennictwo

 G. K. Hunter, "Interfacial Aspects of Biomineralisation", Current Opinion of Solid States and Materials Sci., 1, No3, (1996) 430
 R. Pampuch, "Nauka i technologia ceramiczna wobec zmian

paradygmatu: punkt widzenia", Inżynieria Materiałowa Nr 6 (101), listopad-grudzień (1997) 208

[3] R. Pampuch, "Towards new paradigms of science or back to perennial ones"" International Conference on Biomaterials, Kraków"99,30.05.-02.06.1999

[4] J. A. Aksay, D. M. Dabbs, J. T. Stanley, M. Sarikaya, "Bioinspired processing of ceramic-matrix composites", third Euro-Ceramics, V.1 (1993) 405

[5] M. Calixto de Andrade, M.R.T. Filgueiras, T. Ogasawara, "Nucleation and growth of hydroxyapatite on titanium pretreated in NaOH solution: experiments and thermodybamic explanation", J. Biomed. Mat. Res. 46 (1999) 441

[6] A. Stoch, A. Brożek, W. Jastrzębski, A. Bolek, U. Sąsiadek, "Formation of phosphate coatings on metal implants from natural and synthetic body fluid", Polish Ceramic Bull., Ceramics 43 (1993) 5 ments of good implant fixation. Therefore the success of the prosthesis incorporation depends on the presence and activity of free calcium and phosphate ions in the interface because they enable interaction of the implant with the surrounding bone.

CONCLUSIONS

Silica - calcium precoating applied on the biocarbon surface acts as an effective interface with increased ability to precipitate the carbonate apatite. The precoatings can improve the process of mineralization on the biocarbon surface.

Biomimetic formation of the biologically equivalent apatite from SBF on the materials with low biological activity can be a low-cost way in the production of biologically active implant surfaces.

References

[7] T. Kokubo, "Novel bioactive materials derived from glasses", Proc. International Congress on Glass (Madrid) 7 (1992) 119
[8] A. Stoch, A. Brożek, M. Błażewicz, B. Trybalska, M. Cichocińska, W. Jastrzębski, "Termostatowanie chemicznie modyfikowanych powierzchni kompozytów węglowych w syntetycznym płynie fizjologicznym", 8 Konferencja Naukowa "Biomateriały w medycynie i weterynarii", Zembrzyce 1997

[9] A. Stoch, W. Jastrzębski, A. Brożek, B. Trybalska, M. Cichocińska, E. Szarawara, "FTIR monitoring of the growth of the carbonatecontaining apatite layers from simulated and natural body fluids", J. Mol. Structure, 511-512 (1999) 287

[10] A. Stoch "Surface modification as a route in engineered biomaterials", The International Conference "The World of new Technologies", 15-18 May, 1996, Kraków

[11] L. Kokubo, Biomaterials 12 (1991) 155.

[12] B.A. Sexton, T. D. Smith and J. V. Sanders, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 35 (1985) 27

BI MATERIAŁÓW

Wskazówki dla Autorów

Prace do opublikowania w czasopiśmie "Inżynieria Biomateriałów" będą przyjmowane wyłącznie z tłumaczeniem na język angielski.

Prosimy je nadsyłać na dyskietkach wyłącznie w formacie Word 6.x (lub wyższy) wraz z jednym egzemplarzem kontrolnego wydruku i kompletem rysunków i zdjęć.

Możliwe jest również dołączanie ilustracji w różnych formatach grafki typu .eps, .jpg, .tif, .cdr, .cpt, .gif.

Rozmiar artykułu:

 przeglądowego i pracy oryginalnej - do 10 stron standardowego maszynopisu,

· komunikatu - do 5 stron,

· noty technicznej - do 3 stron

Obowiązuje układ jednostek SI.

Rysunki, tabele i równania powinny być kolejno ponumerowa-

Struktura artykułu:

- streszczenie (do 200 słów),
- słowa kluczowe (3-10 słów),
- wprowadzenie,
- materiał i metodyka,
- wyniki,

ne.

- dyskusja,
- wnioski,
- piśmiennictwo (wg systemu Harvard).

Odnośniki literaturowe w tekście należy podawać jako kolejne liczby arabskie w nawiasach kwadratowych.

Pismiennictwo (zawierające nazwiska autorów i skróty ich imion, tytuł artykułu, tytuł czasopisma, tom, rok w na- wiasach okrągłych i strony) powinno być zamieszczone na końcu artykułu. Skrótów tytułów czasopism należy unikać bądź podawać zgodnie z Chemical Abstract. Cytując książki należy podawać numery odpowiednich rozdziałów.

Nie przewiduje się wypłacania honorariów autorskich.

Prace należy nadyłać na adres: Redakcja "Inżynieria Biomateriałów"

Akademia Górniczo - Hutnicza Katedra Ceramiki Specjalnej 30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30/A-3 fax. (48-12) 633-46-30 tel. (48-12) 617-24-62

e-mail: apowroz@uci.agh.edu.pl

Warunki prenumeraty

Wydawnictwo Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów w Krakowie przyjmuje zamówienia na prenumeratę, która może obejmować dowolny okres, w którym wydawane są kolejne zeszyty. Zamawiający otrzyma zaprenumerowane zeszyty począwszy od daty dokonania wpłaty. Zamówienia wstecz będą realizowane w miarę posiadanych zapasów.

Realizacja zamówienia

Warunkiem realizacji zamówienia jest otrzymanie z banku potwierdzenia dokonania wpłaty przez prenumeratora.

Konto

Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów 30-059 Kraków, al.Mickiewicza 30/A-3 Bank Śląski S.A. O/Kraków, nr rachunku 10501445-1200856001

Należy podać swój adres, tytuł czasopisma, okres prenumeraty i liczbę zamawianych egzemplarzy.

Opłata

BIMATERIALOW

roczna - 48.- zł półroczna - 24.- zł

Instructions to authors

Contributions in English language version should be submitted to:

Editorial Office

"Engineering of Biomaterials" University of Mining and Metallurgy, Special Ceramics Department, Al. Mickiewicza 30/A-3, 30-059 Kraków, Poland fax. (48-12) 633-46-30, tel. (48-12) 617-24-62, e-mail: apowroz@uci.agh.edu.pl

Texts should be delivered on a 3.5-inch diskette, accompanied by a printout (with a double spacing) including drawings, photographs, tables etc. Recommended is IBM-compatible MS format, e.g. Word 6.x (or higher). Illustrations can be enclosed on diskettes in the formats: .eps, .jpg, .tif, .cdr, .cpt, .gif.

- Advised paper length is:
- review papers and accounts of original unpublished research up to 10 pages (standard manuscript pages);
- short communications up to 5 pages;
- technical notes up to 3 pages SI units should be used in the text.

Figures, Tables and Equations should be numbered in corresponding consecutive series of the Arabic numbers.

- Layout of the paper should be the following:
- Abstract (up to 200 words) Key words (3-10 words)
- Introduction · Materials and Methods
- Results
- Discussion
- Conclusions
- References

References should be made in the text by using consecutive Arabic numbers in brackets. Full references (including author's surname and abbreviated names, title of the paper, title of the journal, volume, year in parenthesis and pages) should be given in a list at the end of the paper. Abbreviations of journal titles should be avoided or used in accordance with those listed in Chemical Abstracts. Whenever a book is cited, the number of the relevant chapter should be given.

The journal makes no page charges.

Subscription terms

Subscription orders should be addressed to the Polish Society for Biomaterials in Kraków.

The ordered issues will be delivered consecutively starting from the date of payment, acknowledged by the bank. Earlier issues will be supplied if available.

Subscription rates: 12 months - 48,0 zl 6 months - 24,0 zl

Payment should be made to:

Polish Society for Biomaterials, Al. Mickiewicza 30/A-3, 30-059 Kraków, Poland Bank Śląski S.A. O/Kraków, account no. 10501445-1200856001

It is requested to quote the subscriber's name, title of the journal, desired subscription period and number of the ordered copies.

POLIMEROWO- WĘGLOWY KOMPOZYT DLA STEROWANEJ REGENERACJI TKANEK

Elżbieta Pamuła*, Marta Błażewicz*, Maria Chomyszyn-Gajewska** * Wydział Inżynierii Materialowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie ** Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

Streszczenie Leczenie chorób przyzębia techniką kontrolowanej regeneracji tkanek wymaga od implantu, aby pełnił rolę membrany odizolowującej komórki tkanki łącznej i nabłonka dziąsła od miejsca gojenia i umożliwiał komórkom ozębnej repopulację i utworzenie cementu korzeniowego z wbudowanymi włóknami kolagenowymi. W stomatologii obserwuje się coraz wieksze zainteresowanie implantami membranowymi do leczenia chorób przyzebia. Znanych jest wiele materiałów organicznych resorbowalnych i nieresorbowalnych, z których wytwarza się implanty dla sterowanej rekonstrukcji tkanek. W pracy przedstawiono próbę otrzymania trójfazowego implantu będącego połączeniem dwóch biozgodnych składników a mianowicie: włókniny weglowej i poli-L-laktydu. Zewnetrzna część implantu stanowi błona polimerowa będąca barierą dla niepożądanych komórek nabłonka zaś wewnętrzna część zbudowana jest z włókien węglowych stymulujących proces regeneracji tkanki kostnej. Implant polimerowo-weglowy został poddany badaniom przy zastosowaniu metod: FTIR, SEM i DSC co pozwoliło na charakterystykę jego budowy chemicznej i morfologii, natomiast inkubacja próbek w sztucznym płynie ustrojowym dostarczyła danych o trwałości implantu w warunkach in vitro.

Słowa kluczowe: sterowana regeneracja tkanek, polimery resorbowalne, włókna węglowe, kompozyty, badania in vitro, granica rozdziału

[Inżynieria Biomateriałów, 10, (2000), 3-8]

POLYMER-CARBON COMPOSITE FOR GUIDED TISSUE REGENERATION Elżbieta Pamuła*, Marta Błażewicz*, Maria Chomyszyn-Gajewska** *Faculty of Materials Science and Ceramics University of Mining & Metallurgy Kral

*Faculty of Materials Science and Ceramics, University of Mining & Metallurgy, Kraków, Poland

**Collegium Medicum, Jagiellonian University, Kraków, Poland Abstract

In the treatment of parodontopathy by guided tissue regeneration, it is required that the implant should play a role of a membrane that separates the connective tissue and gingival epithelium from the healing site. It should also permit repopulation of the periodontium cells along with formation of tooth root cement with the collagen fibres. In stomatology the interest in membrane implants for the treatment of parodontopathy continually increases. There are many resorbable and non-resorbable organic materials used as implants in guided tissue reconstruction. This work is an attempt to develop a three-phase implant being a combination of two biocompatible components, i.e. carbon felt and poly-L-lactide. The outer part of the implant is built of a polymeric membrane, a barrier for undesirable gingival epithelium cells, while the inner part consists of carbon fibres that stimulate the process of bone tissue regeneration. The polymer-carbon implant was examined using FTIR, SEM, and DSC, to characterise its chemistry and morphology, while incubation of samples in simulated body fluid provided the data on their stability in the in vitro conditions.

Key words: guided tissue regeneration, resorbable polymers, carbon fibres, in vitro studies, interface

[Engineering of Biomaterials, 10, (2000), 3-8]

KOMPOZYTOWE TRZPIENIE DLA ENDOPROTEZ STAWU BIODROWEGO PSA Chłopek J.*, Degórska B.**, Stoch A.*, Kmieciński W.*, Brożek A.*, Kmita G.* *Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie **Katedra Chirurgii Zwierząt SGGW w Warszawie

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań nad otrzymaniem polimerowo-ceramicznych endoprotez stawu biodrowego psa. Na główki protez stosowano Zr02, natomiast trzpienie otrzymano z kompozytu włókna węglowe-żywica epoksydowa i włókna węglowe-polisulfon. Badano właściwości mechaniczne trzpieni oraz określono zdolność do łączenia z tkanką kostną.

Wytrzymałość statyczna kompozytowych trzpieni obciążonych zgodnie z kierunkiem działania sił na staw biodrowy psa wynosi dla trzpieni z kompozytu polisulfonowego ok. 1000N, natomiast dla kompozytu epoksydowego 3000N. Kompozyty te poddano także badaniom in vivo implantując je do kości. Po okresie 3 miesięcy po implantacji badano wytrzymałość złącza kość-implant oraz przy pomocy badań mikroskopowych i mikrosondy rentgenowskiej charakter granicy złącza. W badaniach tych stosowano także włókno węglowe żywica epoksydowa pokryte hydroksyapatytem. Porównanie wytrzymałości na ścinanie złącza kość-implant wskazuje, że największą wartość osiąga ona dla kompozytu pokrytego hydroksyapatytem. Obserwacje mikroskopowe wskazują na bezpośredni kontakt między implantem i kością z obecnością na granicy złącza oprócz węgla i tlenu także wapnia i fosforu. Takich efektów brak w przypadku kompozytów bez warstwy z hydroksyapatytem. Uzyskane wyniki wskazują na możliwość zastosowania jako trzpienia endoprotez stawu biodrowego psa kompozytów polimerowych pokrytych hydroksyapatytem o korzystnych właściwościach mechanicznych (duża wytrzymałość, niska sprężystość) z możliwością tworzenia więzi naturalnej pomiędzy kością a implantem.

[Inżynieria Biomateriałów, 10, (2000), 8-17] COMPOSITE STEMS FOR DOG'S HIP JOINT ENDOPROSTHESIS

Chłopek J.*, Degórska B.**, Stoch A.*, Kmieciński W.*, Brożek A.*, Kmita G.* * Faculty of Materials Science and Ceramics, University of Mining & Metallurgy in Cracow **Department of Animals Surgery, SGGW in Warsaw

Abstract

The paper presents the investigations on manufacturing polymer-ceramic endoprostheses of dog's hip joint. Prosthesis heads were made of Zr02, the stems-from carbon fibre-epoxy resin composite or carbon fibre-polysulphone composite. Mechanical strength of the stem and capability of its bonding with the bone tissue were tested.

Static strength of the composite stems, loaded in the direction of forces operating in the hip joint of a dog, was about 1000 N and 3000 N for the polysulphone and epoxy composite, respectively. The composites were additionally tested in the in vivo conditions, i.e. they were implanted in bones. After three months the strength of bone-implant interface was evaluated. Its structure and composition were examined by means of microscopic observations and electron probe microanalysis. Carbon-fibre/epoxy resin composites coated with hydroxyapatite were also investigated. Shear strength measurements of the bone-implant interface showed that the highest values were obtained when the epoxy composite was coated with hydroxyapatite. Accordirig to microscopic observations good contact was developed between the bone and the implant. The interfacial region contained calcium and phosphorus along with carbon and oxygen. These effects were not observed in the case of implants without the hydroxyapatite coating. The results obtained in this work indicate that it is possible to produce the hip joint endoprosthesis stems from polymeric composites with hydroxyapatite and that these elements have good mechanical properties (high strength, low elasticity) and can develop natural bond at the bone-implant interface. [Engineering of Biomaterials, 10, (2000), 8-17]

WĘGLOWO-POLIMEROWY WARSTWOWY KOMPOZYT DLA KRTANIOWO-TCHAWICZNEJ REKONSTRUKCJI - DONIESIENIE WSTĘPNE

S. Błażewicz*, E. Pamuła*, I. Bielecki**, I. Pilch**, T. Gierek**, M. Maliński*** *Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo - Hutniczej w Krakowie ** Pierwsza Klinika ENT Ślaskiej Akademii Medycznej w Katowicach *** Katedra Nauki o Materiałach Politechniki Śląskiej w Katowicach Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań nad warstwowym kompozytowym materiałem jako implantem rekonstrukcyjnym dla laryngologii. Kompozyt został wykonany z włókien węglowych i polisulfonu i zbudowany był z dwu złączonych z sobą warstw laminatów. Do wytworzenia tych laminatów wykorzystano dwa różne rodzaje włókien węglowych. W pracy przedstawiono wstępne wyniki badań nad otrzymywaniem i właściwościami mechanicznymi kompozytu. Właściwości mechaniczne opracowanego kompozytu porównywano z właściwościami naturalnej tkanki chrzęstnej pobranej z krtani owcy. Opracowane kompozyty wykorzystano w rekonstrukcjach krtani owcy.

Słowa kluczowe: implant kompozytowy, polisulfon, włókna węglowe, laryngologia, [Inżynieria Biomateriałów, 10, (2000), 18-22]

LAYERED CARBON-POLYMER COMPOSITE FOR LARYNGOTRACHEAL RECONSTRUCTION- PRELIMINARY REPORT

S. Błażewicz*, E. Pamuła*, I. Bielecki**, I. Pilch**, T. Gierek**, M. Maliński*** *Faculty of Materials Science and Ceramics University of Mining and Metallurgy in Cracow ** The First ENT Clinic, Silesian Medical Academy in Katowice

*** Department of Materials Science, Silesian Technical University, Katowice Abstract

Layered composite material made of two polysulphone laminates reinforced with carbon fibres as reconstructive implant for laryngology is investigated. The composite has been made from polysulphone and carbon fibres and consisted of two - joint together laminates. Two different type of fibres were used to prepare two various laminates.

The paper presents preliminary results on manufacturing and mechanical evaluation of composite. Mechanical properties of two - layer composite were compared to natural cartilage tissue taken from sheep trachea. The samples were sterilized and implanted into the experimentally perforated thyroid cartilage of the sheep larynx.

Key words: composite implant, polysulphone, carbon fibres, laryngology,

[Engineering of Biomaterials, 10, (2000), 18-22]

BIOMIMETYCZNY WZROST FOSFORANÓW NA ZMODYFIKOWANEJ POWIERZCHNI BIOKOMPOZYTU WĘGLOWEGO

A. Stoch*, A. Brożek*, J. Stoch**, W. Jastrzębski*, E. Długoń*, M. Sitko* *Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie **Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni Polskiej Akademii Nauk w Krakowie Streszczenie

Postęp w regeneracji kości jest wymuszany przez opracowanie licznych materiałów zastępczych na osnowie metalu, ceramiki lub polimerów. Bioaktywna ceramika wiąże się z żywą kością poprzez warstwę apatytu podobnego jak w kości, który w otoczeniu biologicznym tworzy się na jej powierzchni, zawierając drobnokrystaliczny, węglanowy hydroksyapatyt o zdefektowanej strukturze. Uważa się, że powstawanie tego apatytu jest nieodzowne dla utworzenia silnych wiązań chemicznych będących "conditio sine qua non" mocnego złącza implantu z kością. Celem pracy było uzyskanie takiej modyfikacji chemicznej implantu, aby in vivo na jego powierzchni można było łatwo wywołać zarodkowanie heterogeniczne i wzrost apatytu z naturalnego osocza. Testy laboratoryjne

wykonano na handlowych preparatach czystego tytanu oraz kompozytach wegiel-wegiel. Po wstępnej obróbce, próbki pokrywano roztworami sol-gel tytano-krzemo-wapniowymi, krzemo-wapniowymi lub krzemowymi, a na koniec wygrzewano. Następnie termostatowano je w warunkach fizjologicznych mocząc w sztucznym (SBF) lub w naturalnym (NBF) osoczu do 30 dni. Występuje zgodność poglądów, że w SBF reakcje które in vivo zachodzą w obszarze powierzchni, są równie dobrze przebiegające in vitro. W tych warunkach apatyt podobny do kości odkładał się w procesie biomimetycznym, podobnym jak in vivo na materiałach bioaktywnych. Kolejne etapy wzrostu apatytu na powierzchni tytanu lub zmodyfikowanego węgla były dokumentowane metodą spektroskopii w podczerwieni. Metodą dyfrakcji rentgenowskiej ustalono skład fazowy osadów fosforanowych a morfologie i skład chemiczny badano stosując SEM-EDEX. Na badanych powierzchniach stwierdzono nukleację i wzrost apatytu zawierającego węglany. Był on wydajniejszy na powierzchniach krzemo-wapniowych i na tytano-krzemo-wapniowych niż na krzemowych. Zarodki apatytu zawierającego weglany powstawały i rosły pobierając jony wapniowe i fosforanowe z roztworu SBF. Osadzanie apatytu było wydajniejsze z NBF niż SBF. Ta obserwacja wzmacnia przypuszczenie, że białka również działają jako centra zarodkowania. Uzyskane obrazy powierzchni przypominały kalafior, praktycznie niezależne od użytego powiększenia. To własne podobieństwo mikro i makro kształtów potwierdza fraktalna naturę tej powierzchni, swoją drogą, rodzącej bardzo aktywne obszary powierzchniowe. [Inżynieria Biomateriałów, 10, (2000), 23-29]

BIOMIMETIC GROWTH OF PHOSPHATES ON MODIFIED BIOCARBON SURFACE A. Stoch*, A. Brożek*, J. Stoch**, W. Jastrzębski*, E. Długoń*, E. Sitko* Department of Materials Science and Ceramics University of Mining and Metallurgy, Cracow, Poland

*Institute of Catalysis and Surface Chemistry Polish Academy of Sciences, Cracow, Poland Abstract

Numerous bone substitutes made of metals, ceramics and polymers have been developed to promote bone regeneration. The bioactive ceramics bonds to bone through a layer of bonelike apatite which is formed on their surfaces in the body and is characterised by a carbonatecontaining hydroxyapatite with small crystallites and defected structure. It is believed that formation of this apatite is inevitable to form strong chemical bonds being conditio sine qua non of the strong implant-bone joint. The aim of this work was to get such a chemical modification of the implant that in vivo conditions on its surface heterogeneous nucleation of apatite from the body fluid could be easily induced and grown. The laboratory experiments were carried on commercial pure titanium or carbon-carbon composite materials. After a preliminary treatment the samples were coated with titania-silica-calcium or silica-calcium or silica from sol-gel solutions and finally heated. Then they were soaked thermostatically under physiological conditions in the simulated body fluid (SBF) or in natural body fluid (NBF) for up to 30 days. It has already been observed that in the SBF reactions that in vivo would take place near the implant surface are in vitro well reproduced. In such conditions a bone-like apatite was deposited by the biomimetic process, similar to that, formed in vivo on bioactive materials. Consecutive steps of the apatite growth on titanium, or carbon-modified surfaces were monitored by infrared spectroscopy. XRD controled a phase state of phosphate precipitates after the soaking course. Morphology and chemical composition of phosphates were studied with SEM-EDEX. It was found that nucleation and growth of carbonate containing apatite took place at the surface. It was more effective on silica-calcium and on titania-silica-calcium than on silica substrates. Apatite nuclei containing carbonates were formed and they grew by uptake of calcium and phosphate ions from the SBF solution. The NBF, comparing with SBF much enhanced the apatite precipitation. This observation supports suggestion that also proteins can act as nucleation centres. The obtained pictures of the

surface resembled cauliflower nearly independently of the magnification chosen. This self similarity in macro and micro shapes verifies the fractal nature of the surface which in turn, created very active surface area. [Engineering of Biomaterials, 10, (2000), 23-29]