

Jan Chłopek¹, Marta Błażewicz², Barbara Szaraniec³

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

WPŁYW SZTUCZNEGO ŚRODOWISKA BIOLOGICZNEGO NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE KOMPOZYTÓW WĘGLOWO-FOSFORANOWYCH

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące wpływu sztucznego środowiska biologicznego na kompozyty węglowo-fosforanowe. Zamieszczono mikrofotografie i mapy rozkładu pierwiastków na powierzchni kompozytów 2D otrzymanych różnymi metodami. Porównano ich właściwości mechaniczne przed i po 8-tygodniowej inkubacji w płynie izotonicznym. Korzystniejsze właściwości wykazują kompozyty dosycające powierzchniowo hydroksyapatytem, które w badanym okresie nie zmieniają swoich właściwości mechanicznych, wykazując działanie stymulujące dla wzrostu apatytu kostnego. W przypadku kompozytów z hydroksyapatytem wprowadzonym w całej objętości obserwuje się spadek wytrzymałości spowodowany powierzchniowymi ubytkami masy oraz obniżeniem przyczepności na granicy włókno-osnowa.

INFLUENCE OF ARTIFICIAL BIOLOGICAL ENVIRONMENT ON MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON-PHOSPHATE COMPOSITES

This paper discusses the results of biological environment influence on the both mechanical and biological properties of the carbon-phosphate composites. These composites constitute a new group of materials that combine mechanical properties of carbon-carbon composites comparable to those of natural bone tissue and bioactivity of calcium phosphates (HAP). The composites were produced in two ways: by adding hydroxyapatite in volume at the initial technological stage and by surface impregnation of ready carbon-carbon composites with hydroxyapatite. Composites were incubated in isotonic solution at a temperature 37°C. Mechanical properties (bending strength, Young's modulus, ILSS) before and after incubation were compared (Fig. 2). There were no significant changes in mechanical properties for composites enriched in HAP at the surface. For composites with bulk addition of HAP it was observed decreasing of the bending strength and ILSS and increasing of Young's modulus (Fig. 3). It has been stated that the surface densified CCHAP composites provide favourable conditions for the growth of bone apatite (Fig. 5).

WSTĘP

Liczne badania na zwierzętach oraz badania kliniczne wykazały, że materiały węglowe są dobrze tolerowane biologicznie i mogą być z powodzeniem stosowane jako implanty medyczne [1, 2]. Do tej pory znalazły one zastosowanie w postaci węgla szklistego, włókien, plecionek węglowych, kompozytów węgiel-węgiel oraz kompozytów węgiel-polimer.

W chirurgii kostnej szczególnie przydatne są kompozyty węglowe. Poprzez sterowanie rozmieszczeniem, orientacją oraz rodzajem stosowanych włókien możliwe jest uzyskanie kompozytów o zróżnicowanych parametrach mechanicznych. Zadowalająca wytrzymałość, niski moduł Younga, odpowiednia gęstość i porowatość przyczyniają się do uznania kompozytów węgiel-węgiel za obiecujący materiał, mogący stanowić rusztowanie dla odbudowy tkanki kostnej. Kompozyty C-C można zaliczyć do materiałów o biologicznym typie fiksacji, gdzie tkanka kostna wrasta w pory materiału, a złącze ma charakter mechaniczny [3]. Dalszej poprawy biogodności i biofunkcyjności tych kompozytów można oczekiwać poprzez nadanie im cech materiałów bioaktywnych [4], tzn. materiałów zdolnych do tworzenia

z tkanką kostną wysoko wytrzymałego, chemicznego połączenia zwanego złączem bioaktywnym [5]. Takie właściwości wykazują bioszkła, ceramika fosforanowa oraz szkło-ceramika [6, 7]. Stworzenie tego typu kompozycji może jednak w zasadniczy sposób zmienić właściwości mechaniczne i biologiczne kompozytów.

Celem przedstawionej pracy było zbadanie trwałości tych kompozytów w warunkach *in vitro*.

MATERIAŁY I METODY

Materiałem bioaktywnym wprowadzanym do kompozytów węgiel-węgiel był hydroksyapatyt (HAP), będący fosforanem wapnia o wzorze $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Hydroksyapatyt wytworzono w Katedrze Ceramiki Ogniotrwałej, Szlachetnej i Technicznej WIMiC - AGH metodą moką z użyciem CaO i H_3PO_4 jako surowców wyjściowych [8].

Prekursorem osnowy węglowej dla kompozytów węgiel-węgiel była żywica fenolowo-formaldehdowa.

¹ dr hab. inż., ² dr inż., ³ mgr inż.

Kompozyty zwęglano w temperaturze 1000°C w atmosferze argonu. Zastosowano włókna węglowe średniomodułowe T300, które rozmieszczono w kompozycie jednokierunkowo (1D) oraz dwukierunkowo (2D).

Różnicując sposób wprowadzenia hydroksyapatytu do kompozytu węgiel-węgiel, otrzymano dwa rodzaje kompozytów węglowo-fosforanowych różniących się między sobą mikrostrukturą i rozmieszczeniem hydroksyapatytu (tab. 1).

TABELA 1. Sposoby otrzymywania kompozytów węglowo-fosforanowych

TABLE 1. Methods of obtaining of carbon-phosphate composites

Oznaczenie kompozytu	Sposób otrzymywania	Rozmieszczenie hydroksyapatytu
CC HAP pow.	dosycanie gotowych kompozytów węgiel-węgiel mieszaniną prekursora osnowy węglowej z proszkiem hydroksyapatytowym, obróbka termiczna	skupiska ziaren HAP rozmieszczone w warstwie powierzchniowej osnowy węglowej
CC HAP obj.	wprowadzanie hydroksapatytu do prekursora osnowy we wstępnym eta-pie otrzymywania kompozytu, obróbka termiczna	pojedyncze ziarna HAP rozmieszczone w całej objętości pomiędzy włóknami

Podczas zwęglania kompozytu hydroksyapatyt częściowo ulega rozkładowi i w kompozycie pojawiają się obok niego węglany oraz trójfosforan wapnia (TCP), czyniąc materiał bardziej aktywnym biologicznie [9].

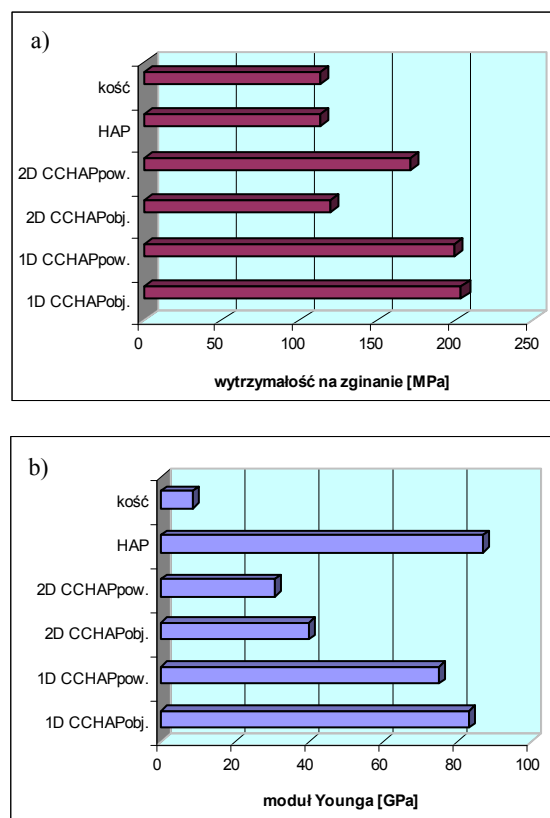
Próbki kompozytowe poddano badaniom mechanicznym na maszynie wytrzymałościowej Zwick 1435, określając wytrzymałość na zginanie, moduł Younga oraz wytrzymałość na międzywarstwowe ścinanie (ILSS). Te same wielkości określano po przetrzymywaniu w płynie fizjologicznym. Badano także zmiany gęstości oraz porowatości otwartej tych materiałów, a za pomocą mikroskopii skaningowej połączonej z mikroanalizą rentgenowską badano proces narastania hydroksyapatytu na powierzchni kompozytów.

BADANIA MECHANICZNE MATERIAŁÓW WYJŚCIOWYCH

Na rysunkach 1a i b przedstawiono właściwości mechaniczne kompozytów węglowo-fosforanowych o różnej orientacji włókien w porównaniu do czystego hydroksyapatytu i kości.

Otrzymane kompozyty znacznie przewyższają wytrzymałość kości, co jest zjawiskiem korzystnym z punktu widzenia zespołen kostnych. Bardziej skomplikowana sytuacja występuje w przypadku modułów Younga. W celu prawidłowego rozkładu naprężeń pomiędzy kość i implant korzystne jest, gdy kość i materiał

implantacyjny wykazują podobne moduły Younga. Takie zbliżone warunki występują w przypadku kompozytów 2D. Dla kompozytów 1D oraz metalicznych i ceramicznych implantów różnice te są bardzo znaczne (stałe stopowe - moduł Younga ok. 200 GPa). Ważną cechą wyróżniającą kompozyt węglowo-fosforanowy w stosunku do czystego hydroksyapatytu jest praca zniszczenia, 4÷5 razy wyższa dla kompozytów. Jest to spełnienie jednego z ważniejszych wymogów stosowania ceramicznych bioaktywnych implantów w chirurgii kostnej.



Rys. 1. a) Wytrzymałość na zginanie, b) moduł Younga materiałów kompozytowych, hydroksyapatytu oraz kości

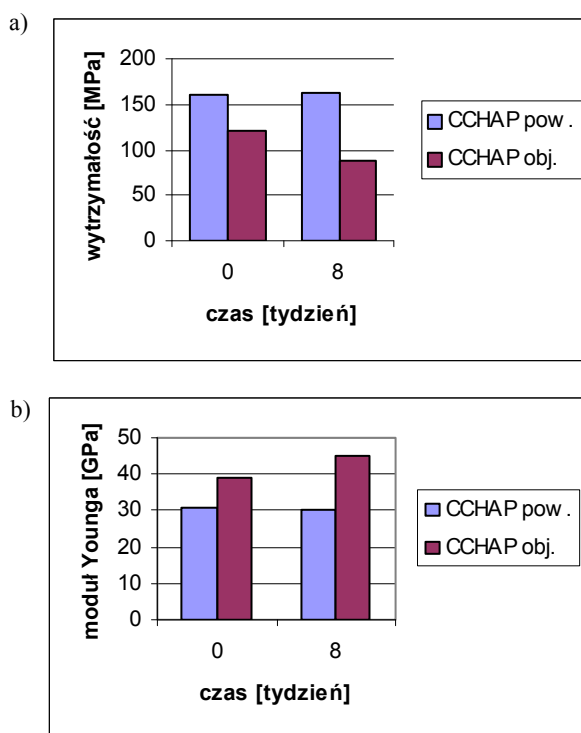
Fig. 1. a) Bending strength, b) Young's modulus of composite materials, hydroxyapatite and bone

BADANIA IN VITRO

Biorąc pod uwagę korzystne właściwości kompozytów 2D poddano je badaniom in vitro w płynie izotonicznym symulującym naturalne środowisko biologiczne. Po 8-tygodniowej inkubacji obserwowano dla kompozytu z hydroksyapatytem wprowadzonym objętościowo ok. 25% spadek wytrzymałości na zginanie i wzrost modułu Younga (rys. 2). Kompozyty dosycane powierzchniowo nie wykazują zmian zarówno wytrzymałości, jak i modułu Younga.

Spadek wytrzymałości dla pierwszego typu kompozytu można powiązać zarówno ze wzrostem porowatości

otwartej, a tym samym spadkiem jego gęstości oraz z obserwowanym spadkiem wytrzymałości na międzywarstwowe ścinanie. Dla tego kompozytu wytrzymałość ta spada ok. 20%. Jak wynika z rysunków 3a i 3b, kompozyty dosycane powierzchniowo wykazują również spadek gęstości i większy wzrost porowatości, zmianie jednak nie ulega wytrzymałość na międzywarstwowe ścinanie. Potwierdza to, że dosycane powierzchniowo kompozyty blokują penetrację płynu wzdłuż granic rozdziału fazy włókno-osnowa. Rozwarstwienia w tym przypadku są mniejsze niż dla kompozytów z hydroksyapatytem wprowadzonym objętościowo.



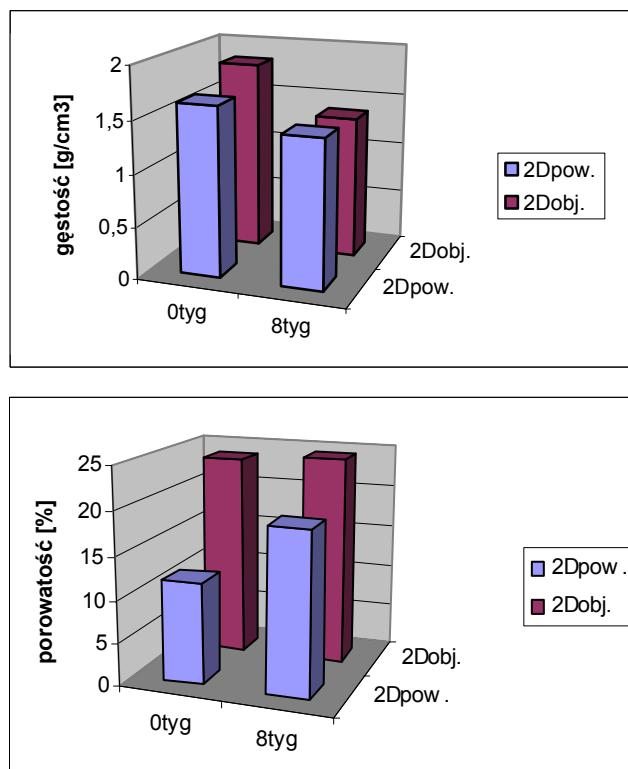
Rys. 2. Zmiany: a) wytrzymałości na zginanie, b) modułu Younga dla kompozytów węglowo-fosforanowych po 8 tygodniach inkubacji w płynie izotonicznym

Fig. 2. Changes: of a) bending strength, b) Young's modulus of carbon-phosphate composites after 8 weeks incubation in isotonic solution

Taki sam efekt obserwowano dla czystych kompozytów węgiel-węgiel, gdzie kompozyt dosycany fazą węglową wykazywał znacznie mniejszy spadek ILSS niż to miało miejsce dla kompozytów bez końcowego procesu dosycania [10]. Zdjęcia powierzchni takiego kompozytu przed i po przetrzymywaniu w płynie fizjologicznym przedstawia rysunek 4.

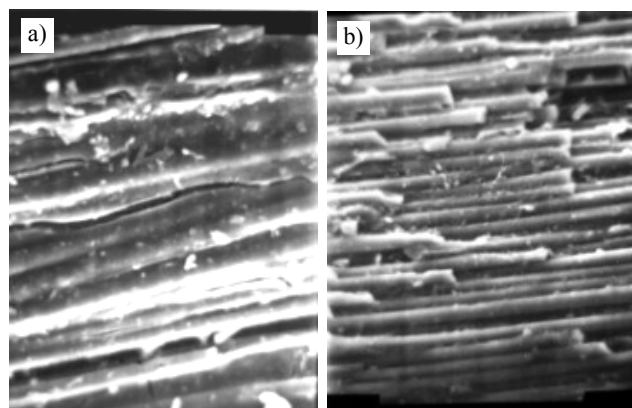
Innym czynnikiem, mogącym mieć wpływ na trwałość kompozytów w środowisku biologicznym, jest możliwość narastania hydroksyapatytu na podłożach z kompozytów węglowo-fosforanowych. Proces ten silnie zależy od rozmieszczenia i gęstości występowania bioaktywnej fazy na powierzchni kompozytu. Jak pokazują rysunki 5a i 5b, gęste warstwy hydroksyapatytu tworzą się na powierzchni kompozytu dosycanego po-

wierzchniowo hydroksyapatytem. W przypadku podłoża z kompozytu o objętościowym rozmieszczeniu hydroksyapatytu obserwuje się tylko pojedyncze skupiska. Tworzenie warstw apatytowych jest następstwem procesu częściowego rozpuszczania i wytrącania hydroksyapatytu w środowisku biologicznym. Obecność w tych skupiskach jonów wapnia i fosforu została potwierdzona mikroanalizą rentgenowską (rozkłady pierwiastków - rys. 5a i b).



Rys. 3. Zmiany gęstości i porowatości kompozytów węglowo-fosforanowych po 8 tygodniach inkubacji w płynie izotonicznym

Fig. 3. Changes of density and porosity of carbon-phosphate composites after 8 weeks incubation in isotonic solution



Rys. 4. Zdjęcie powierzchni kompozytu węgiel-węgiel: a) wyjściowego, b) po przetrzymywaniu w płynie fizjologicznym

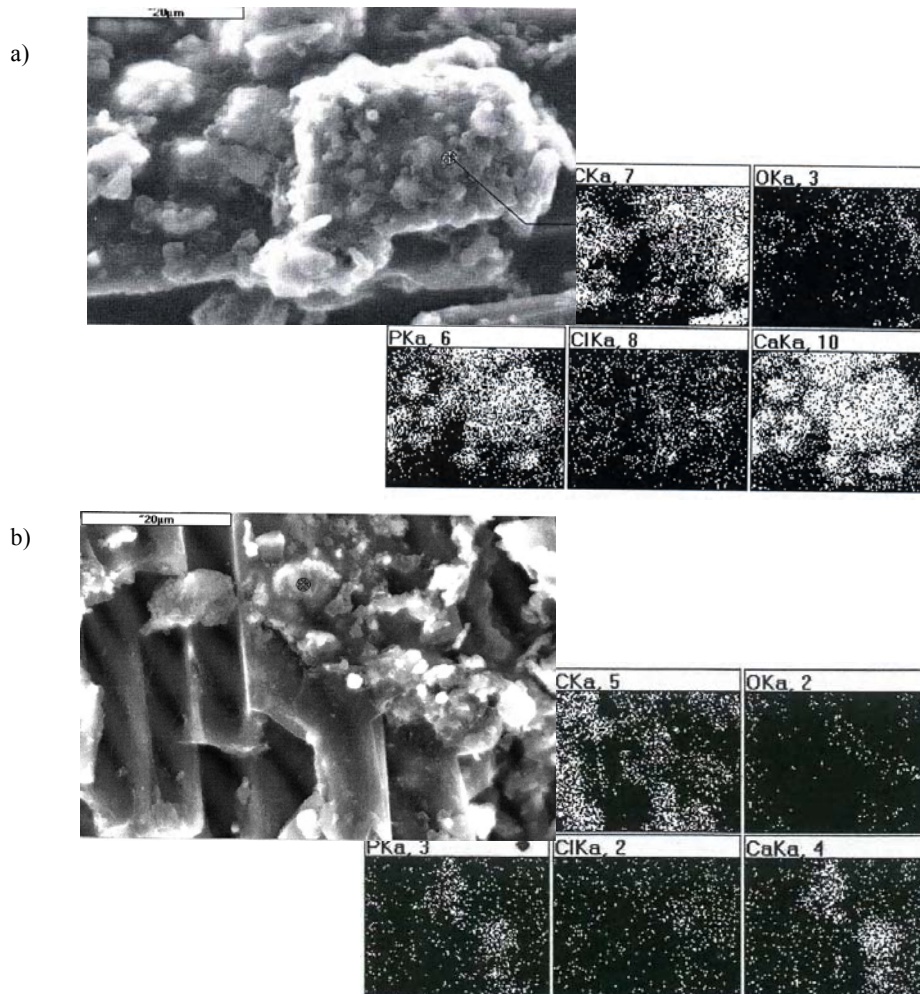
Fig. 4. Microphotographs of the carbon-carbon composites: a) initial, b) after incubation in physiological solution

Uzyskane wyniki wskazują, że kompozyty węglowo-fosforanowe o podwyższonej wytrzymałości i zbliżonym do kości module Younga mogą spełniać rolę implantów konstrukcyjnych zdolnych z jednej strony do przenoszenia naprężeń, z drugiej do tworzenia mocnej więzi o

Praca finansowana przez KBN (grant nr 7 T08D 029 17).

LITERATURA

- [1] Błażewicz M., Carbon materials in the treatment of soft and hard tissue injuries, *European Cells and Materials* 2001, 2,



Rys. 5. Zdjęcia powierzchni i mapy rozkładu pierwiastków na powierzchni kompozytów: a) CCHAPpow., b) CCHAPobj. po 8 tygodniach inkubacji w płynie izotonicznym

Fig. 5. Microphotographs and maps of elements distribution at the composites surfaces: a) CCHAPpow., b) CCHAPobj. after 8 weeks incubation in isotonic solution

charakterze chemicznym.

WNIOSKI

1. Sposób rozmieszczenia bioaktywnej fazy ceramicznej decyduje o właściwościach mechanicznych i biologicznych kompozytów węglowo-fosforanowych.
2. Kompozyty z hydroksyapatytem rozmieszczonym powierzchniowo wykazują stabilne właściwości mechaniczne.
3. Kompozyty z hydroksyapatytem rozmieszczonym w całej objętości po przetrzymywaniu w płynach fizjologicznych wykazują spadek wytrzymałości. Wiąże się to zarówno ze wzrostem porowatości otwartej, jak i ze spadkiem wytrzymałości granicy faz włókno-osnowa.
4. Najkorzystniejsze warunki dla wzrostu apatytu kostnego występują na podłożu z kompozytu węglowo-fosforanowego dosyconego powierzchniowo.

21-29.

- [2] Chłopek J., Błażewicz M., Pamuła E., Kuś W.M., Staszaków E., Carbon fibres-based composites for the treatment of hard tissue injuries, *An International Conference on Carbon, Carbon 2001, Lexington* 2001.
- [3] Lewandowska M., Komander J., Chłopek J., Interaction between Carbon Composites and Bone after Interbone Implantation, *Journal of Biomedical Materials Research* 1999, 3, 289-296.
- [4] Błażewicz M., Ślósarczyk A., Chłopek J., Szaraniec B., Carbon-phosphate composites for bone surgery, *Tenth International Conference on Biomedical Engineering, Singapore* 2000.
- [5] Hench L.L., *Biomaterials a forecast for the future*, *Biomaterials* 1998, 19, 1419-1423.
- [6] Ducheyne P., Qiu Q., Bioactive ceramics: the effect of surface reactivity on bone formation and bone cell function, *Biomaterials* 1999, 20, 2287-2303.

- [7] Łączka M., Materiały ceramiczne w medycynie, Inżynieria Biomateriałów 1998, 4.
- [8] Ślósarczyk A., Bioceramika hydroksyapatytowa, Ceramika 51, Polski Biuletyn Ceramiczny nr 13, Kraków 1997.
- [9] Chłopek J., Błażewicz M., Szaraniec B., Kompozyty bioaktywne, Acta of Bioengineering and Biomechanics 2001, 3, 1.
- [10] Chłopek J., Kompozyty węgiel-węgiel, Otrzymywanie i zastosowanie w medycynie, Ceramika 52, Polski Biuletyn Ceramiczny nr 14, Kraków 1997.

Recenzent
Stefan Wojciechowski