

Teresa Gumuła*, Marta Błażewicz, Czesława Paluszkievicz

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

* Corresponding author. E-mail: tgumula@agh.edu.pl

Otrzymano (Received) 01.02.2008

BIOAKTYWNE KOMPOZYTY WŁÓKNO WĘGLOWE/PSEUDOWOLASTONIT DLA ZASTOSOWAŃ W CHIRURGII KOSTNEJ

Przedstawiono wstępne wyniki badań nad kompozytami o osnowie pseudowolastonitowej $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3)_3$ wzmacnianej włóknami węglowymi, których zastosowaniem będzie chirurgia kostna. Kompozyty otrzymano techniką ciepłej impregnacji włókien węglowych polimerem polisiloksanowym (tzw. preceramem), zawierającym aktywne wypełniacze. Tak otrzymany kompozyt poddano procesowi obróbki termicznej w 1000°C . Wykonano dwa rodzaje kompozytów różniących się sposobem ułożenia włókien; kompozyt o jednokierunkowym ułożeniu włókien (1D) oraz wielokierunkowym (2D/1D/2D). Kompozyty badano za pomocą spektroskopii w zakresie środkowej podczerwieni (FTIR) metodą absorpcyjną. Badania struktury zostały wykonane za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego. W celu określenia właściwości mechanicznych - wytrzymałości na zginanie oraz modułu Younga - wykonano testy trójpunktowego zginania. Bioaktywność kompozytów określano w warunkach *in vitro* poprzez przetrzymywanie materiałów w sztucznym osoczu (SBF) w temperaturze 37°C przez 8 i 16 dni. Po tym okresie prowadzono obserwacje mikroskopowe za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) i wykonywano mikroanalizę rentgenowską powierzchni próbek za pomocą mikroanalizatora dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS). Badania za pomocą spektroskopii w podczerwieni próbek po obróbce termicznej w 1000°C wykazały, że jednym ze składników tak otrzymanych kompozytów jest pseudowolastonit $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$. Analiza rentgenowska wykazała, że produktami obróbki termicznej włókien węglowych i żywicy, zawierającej aktywne wypełniacze, są węgiel i pseudowolastonit $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$. Średni rozmiar krystalitów pseudowolastonitu, obliczony z równania Scherrera wynosi w przypadku kompozytu 1D 52 ± 21 nm, natomiast w przypadku kompozytu 2D/1D/2D - 47 ± 11 nm. Wytrzymałości na zginanie kompozytów są niskie. Kompozyt 1D ma wyższą wytrzymałość na zginanie i mógłby znaleźć zastosowanie w chirurgii twarzowo-szczękowej. Oba kompozyty mają wartość modułu Younga zbliżoną do wartości tego parametru dla kości. Różny sposób ułożenia włókien węglowych ma wpływ na mechanizm pęknięcia kompozytu. Kompozyty wykazały cechy bioaktywne w warunkach *in vitro*. Zaobserwowano krystalizację apatytu na powierzchniach obu kompozytów, przy czym wcześniej następowała jego krystalizacja w przypadku kompozytu 2D/1D/2D. Badania wykazały, że kontrolowana obróbka termiczna w 1000°C kompozytów wzmacnianych włóknami węglowymi, których osnowy otrzymano z polimeru polisiloksanowego zawierającego aktywne wypełniacze, pozwala na otrzymanie bioaktywnych kompozytów włókno węglowe/pseudowolastonit. Dalsze badanie nad tego typu kompozytami powinny być skoncentrowane na analizie ich właściwości biologicznych oraz na podwyższeniu ich wytrzymałości, co pozwoliłoby na zastosowanie ich jako implanty konstrukcyjne.

Słowa kluczowe: kompozyty węglowo-ceramiczne, prekursor polimerowy, polisiloksany, pseudowolastonit, włókna węglowe, bioaktywność

BIOACTIVE CARBON FIBRES/PSEUDOWOLLASTONITE COMPOSITES FOR BONE SURGERY APPLICATION

In this work pseudowollastonite $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3)_3$ matrix composites reinforced with carbon fibres, which may be used for bone reconstruction, were investigated. The composites were obtained by new way, namely impregnation of carbon fibres with active fillers-containing polysiloxane polymer (so-called preceram). As received composites were then subjected to controlled heat treatment at 1000°C . Two types of composites differing in fibres spatial arrangement, namely unidirectional (1D) and multidirectional (2D/1D/2D), were prepared. The ceramic composites were analysed by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Their structure was carried out on XRD diffractometer. Mechanical properties, namely bending strength and Young's modulus of the composite samples were investigated in three point bending test. The bioactivity was determined in *in vitro* conditions, by immersing of composite samples in simulated body fluid (SBF) during the time of 8 and 16 days. After that test surfaces of composites were studied by scanning electron microscope (SEM) and EDS point analysis. FTIR spectra of composites indicate that after heating process, in both cases, pseudowollastonite i.e. ring silicate of the formula $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$, is formed. XRD analysis reveals that heat treatment products of carbon fibres and active fillers-containing polysiloxane precursor, contain carbon and pseudowollastonite $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$. The crystallite sizes of pseudowollastonite, calculated from diffraction peak using the Scherrer's equation, are in case of 1D composite 52 ± 21 nm and in case of 2D/1D/2D composite - 47 ± 11 nm. Bending strengths of as received composites are rather low. Higher bending strength represents 1D composite. This composite can be applied as an implant in maxillofacial surgery. Both composites possess Young's modulus values adequate for bone surgery applications. Different spatial arrangement of carbon fibres influences on fracture toughness of composites. Such obtained composites demonstrate bioactivity in *in vitro* conditions. On 2D/1D/2D composite surface already after 8 days of immersing in SBF calcium phosphate precipitated. The results presented in this work indicate that heat treatment at 1000°C of composites reinforced with carbon fibres, which matrices were obtained from active fillers- containing

polysiloxane polymer, is a new method leading to receiving of bioactive carbon fibres/pseudowollastonite composites. Future studies on such composites should be focused on investigation of their biological properties and on further improvement of their bending strength, what could widen their application as constructive implants.

Keywords: carbon-ceramic composites, polymeric precursors, polysiloxanes, pseudowollastonite, carbon fibres, bioactivity

WPROWADZENIE

Aktualnie materiały przeznaczone na substytuty tkanki kostnej są głównym przedmiotem zainteresowania inżynierii biomateriałów [1-5]. Wiadomo, że materiały ceramiczne charakteryzują się unikatową biogodnością chemiczną z tkanką kostną [1-5]. Wiele z nich posiada zdolność bezpośredniego łączenia się z tkanką kostną i działa stymulująco na komórki kostne (bioaktywność) [1-5]. Do takich materiałów należy ceramika na bazie pseudowollastonitu $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3)_3$ [6]. Ograniczeniem zastosowania tego typu materiału jest jego brak biogodności mechanicznej z tkanką kostną, tzn. materiał ten posiada za wysoki moduł Younga (46 GPa) oraz za niską odporność na kruche pękanie (ok. $1 \text{ MPam}^{1/2}$) [7]. Dlatego też materiały te stają się często fazą składową kompozytów i w połączeniu z innymi tworzą tzw. implanty inspirowane budową kości [3].

Włókna węglowe należą do materiałów biogodnych [3, 8]. Ostatnio obserwowane jest rosnące zainteresowanie biomateriałami wykonanymi z kompozytów wzmacnianych tego rodzaju włóknami. Takie implanty mają konkurencyjne właściwości w porównaniu do innych materiałów implantacyjnych, mianowicie zbliżone parametry mechaniczne (wytrzymałość, moduł Younga, odporność na kruche pękanie) oraz ciężar właściwy do kości [3]. Ponadto kompozyt włóknisty np. ze wzmocnieniem jednokierunkowym osiąga nie tylko wyższą wytrzymałość średnią, lecz także rozrzut tej właściwości wokół wartości średniej jest znacznie mniejszy w porównaniu do innej formy kompozytu. Dzięki temu materiał ten jest bardziej jednorodny, co pozwala projektować i optymalizować jego właściwości dla przyszłych zastosowań na implant konstrukcyjny. Dodatkowym atutem materiałów kompozytowych w inżynierii biomateriałów jest możliwość projektowania mikrostruktury kompozytu tak, aby naśladowała mikrostrukturę kości.

W pracy przedstawiono wstępne wyniki badań nad kompozytami o osnowie pseudowollastonitowej wzmacnianej włóknami węglowymi, których zastosowaniem może być chirurgia kostna. Odpowiednie parametry mechaniczne nowego materiału kompozytowego powinny zapewniać biogodne włókna węglowe, a bioaktywność powinna wynikać z obecności pseudowollastonitu. Kompozyty otrzymano techniką ciekłej impregnacji włókien węglowych polimerem polisiloksanowym (tzw. preceramem), zawierającym aktywne wypełniacze. Tak otrzymany kompozyt poddano procesowi obróbki termicznej w 1000°C . Nasze poprzednie wyniki badań nad obróbką termiczną polimerów polisiloksa-

nowych zawierających aktywne wypełniacze wykazały, że tym sposobem można otrzymać materiały pseudowollastonitowe [9-11]. Materiały te charakteryzują się właściwościami bioaktywnymi w warunkach *in vitro* [9-11]. Wykazaliśmy, że jest to nowa, alternatywna metoda otrzymywania pseudowollastonitowych tworzyw w formie proszku lub monolitu, a jej głównymi zaletami są: wydajność oraz niski koszt wytwarzania (tanie surowce, niższa temperatura). Dotychczas takie materiały w formie proszków lub monolitów otrzymywano metodą zol-żel lub poprzez topienie surowców chemicznych i następnie kontrolowaną krystalizację [12].

MATERIAŁY I METODY

Do otrzymania próbek wykorzystano włókna węglowe HTS 5131 (Tenax-J), żywicę polimetylofenyloksolanową Lukosil 901 (Lucebni Zawody, Kolin, Republika Czeska) oraz aktywne dodatki (amorficzną krzemionkę o średnim rozmiarze ziaren 100 nm, wodorotlenek wapnia o średnim rozmiarze ziaren $0,5\div 2,0 \mu\text{m}$).

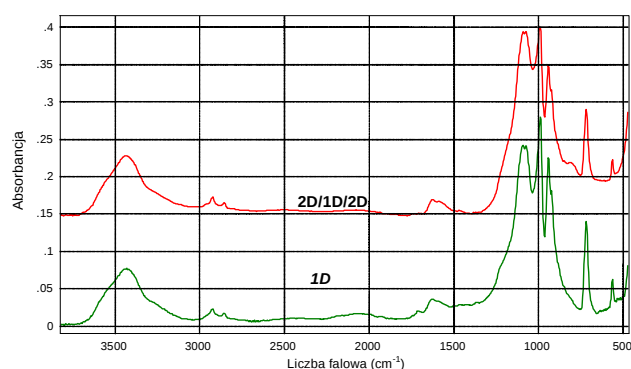
Na podstawie wcześniej przeprowadzonych badań [9-11] dobrano proporcje roztworu żywicy i aktywnych dodatków, a następnie sporządzono ich mieszaniny. Taką mieszaniną impregnowano włókna węglowe i wykonywano laminaty. Kompozyty prasowano, sieciowano i poddawano obróbce cieplnej w atmosferze ochronnej argonu w temperaturze 1000°C (średnia szybkość ogrzewania wynosiła $0,7^\circ\text{C}/\text{min}$). Wykonano dwa rodzaje kompozytów różniących się sposobem ułożenia włókien: kompozyt o jednokierunkowym ułożeniu włókien (1D) oraz wielokierunkowym (2D/1D/2D). Drugi rodzaj kompozytu, którego warstwy zewnętrzne wykonano z tkaniny węglowej dwukierunkowej, miały po wszczepieniu do kości zapewnić, oprócz przyspieszonej regeneracji, wrastanie tkanki. Badania produktów obróbki termicznej prowadzono za pomocą spektroskopii w zakresie środkowej podczerwieni, mianowicie od $4000\div 400 \text{ cm}^{-1}$, metodą absorpcyjną, przy użyciu spektrofotometru FTS-60 V Bio Rad. Badania struktury otrzymanych próbek zostały wykonane za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego (lampa CuK_α , filtr Ni).

Badania właściwości mechanicznych - wytrzymałości na trójpunktowe zginanie oraz modułu Younga - prowadzono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej ZWICK-1435, szybkość przesuwu trawersy wynosiła $2 \text{ mm}/\text{min}$.

Bioaktywność kompozytów określano w warunkach *in vitro* poprzez przetrzymywanie materiałów w sztucznym osoczu (SBF) w temperaturze 37°C przez 8 i 16 dni. Po tym okresie prowadzono obserwacje mikroskopowe i wykonywano mikroanalizę rentgenowską powierzchni próbek. Badania przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JMS-5400 firmy JEOL, współpracującego z mikroanalizatorem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) LINK AN 10000. Badania EDS wykonywano z zachowaniem tych samych parametrów pomiaru.

DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

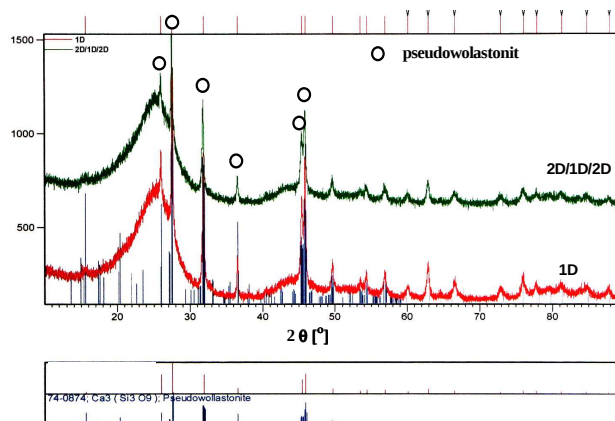
Na rysunku 1 przedstawiono widma FTIR otrzymanych kompozytów. Badania za pomocą spektroskopii w podczerwieni produktu obróbki termicznej włókien węglowych i żywicy zawierającej aktywne zarówno wypełniacze wykazały obecność pseudowolastonitu $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$. Świadczy o tym występowanie w widmie pasm analitycznych - przy 719 cm^{-1} , oraz przy 1090 cm^{-1} , które można przypisać do drgań wiązań (Si-O(Si) rozciągające mostkowe), 1069 cm^{-1} (Si-O^- rozciągające niemostkowe), $992, 940, 923\text{ cm}^{-1}$ (Si-O(Si) rozciągające), 564 cm^{-1} (O-Si-O^- zginające) oraz 471 i 433 cm^{-1} ($(\text{Si})\text{O-Si-O(Si)}$ zginające) [13].



Rys. 1. Widma FTIR kompozytów włókno węglowe/polymer zawierający aktywne wypełniacze (po obróbce w 1000°C)

Fig. 1. FTIR spectra of carbon fibres/active fillers-containing polymer composites; after heat treatment at 1000°C

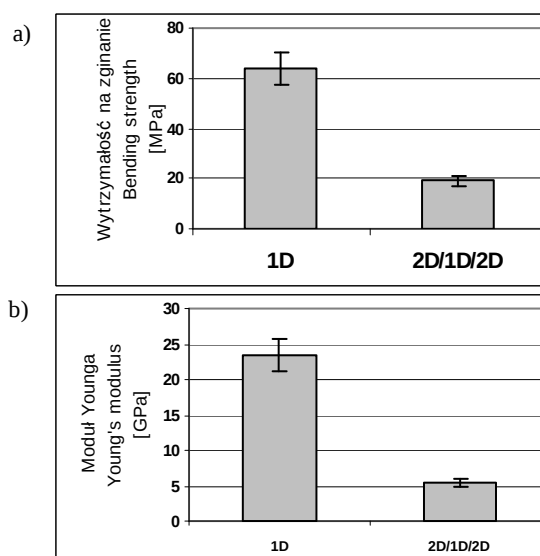
Na rysunku 2 przedstawiono dyfraktogramy obu kompozytów otrzymanych w wyniku obróbki termicznej włókien węglowych wraz z żywicą zawierającą aktywne wypełniacze. Na dyfraktogramach można zaobserwować węgiel, o czym świadczy występowanie szerokich refleksów dyfrakcyjnych przy 2θ w zakresie $22\div 25^\circ$ oraz przy 2θ pomiędzy $43\div 44^\circ$. Węgiel pochodzi z włókien węglowych. Drugą fazą widoczną na dyfraktogramie jest pseudowolastonit $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$. Średnie rozmiary krystalitów pseudowolastonitu, obliczone z równania Scherrera, są zbliżone i wynoszą w przypadku kompozytu 1D $52 \pm 21\text{ nm}$, natomiast w przypadku kompozytu 2D/1D/2D - $47 \pm 11\text{ nm}$.



Rys. 2. Dyfraktogramy kompozytów włókno węglowe/polymer zawierający aktywne wypełniacze (po obróbce w 1000°C)

Fig. 2. XRD patterns of carbon fibres/active fillers-containing polymer composites (after heat treatment at 1000°C)

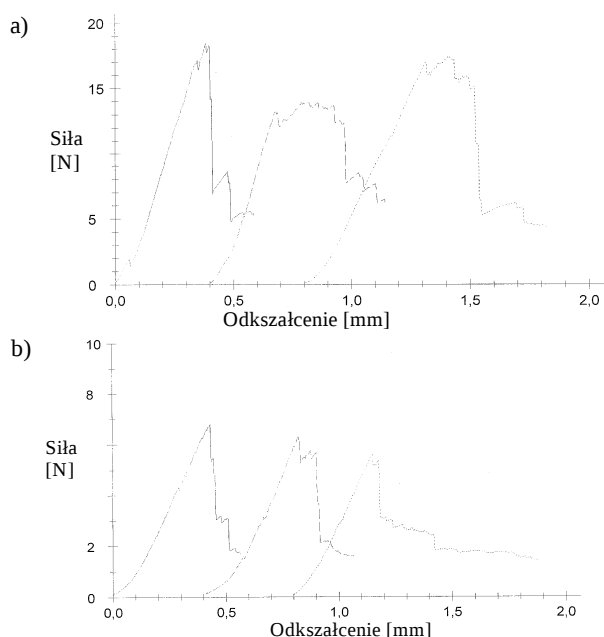
Materiały stosowane na implanty konstrukcyjne powinny charakteryzować się odpowiednią wytrzymałością oraz modułem Younga, którego wartość powinna być zbliżona do modułu Younga kości. Parametry mechaniczne kości przyjmują różne wartości, m.in. w zależności od jej typu (kość zbita lub kość gąbczasta), i mogą wynosić w przypadku wytrzymałości na zginanie $50\div 120\text{ MPa}$, a w przypadku modułu Younga $1\div 20\text{ GPa}$ [3]. Na rysunku 3 przedstawiono wyniki badań właściwości mechanicznych dla obu kompozytów. Jak widać, wytrzymałości na zginanie kompozytów są dosyć niskie. Kompozyt 1D mógłby nadawać się jedynie na implant, który zostanie wszczepiony w miejscu nieprzenoszącym dużych obciążeń, tzn. mógłby znaleźć zastosowanie w chirurgii twarzowo-szczękowej. Kompozyt 2D/1D/2D z punktu widzenia wytrzymałości nadaje się tylko na implant do wypełniania ubytków kostnych w miejscach nieprzenoszących obciążeń.



Rys. 3. Właściwości mechaniczne kompozytów włókno węglowe/pseudowolastonit: a) wytrzymałość na zginanie; b) moduł Younga

Fig. 3. Mechanical properties of carbon fibres/pseudowollastonite composites: a) bending strength; b) Young's modulus

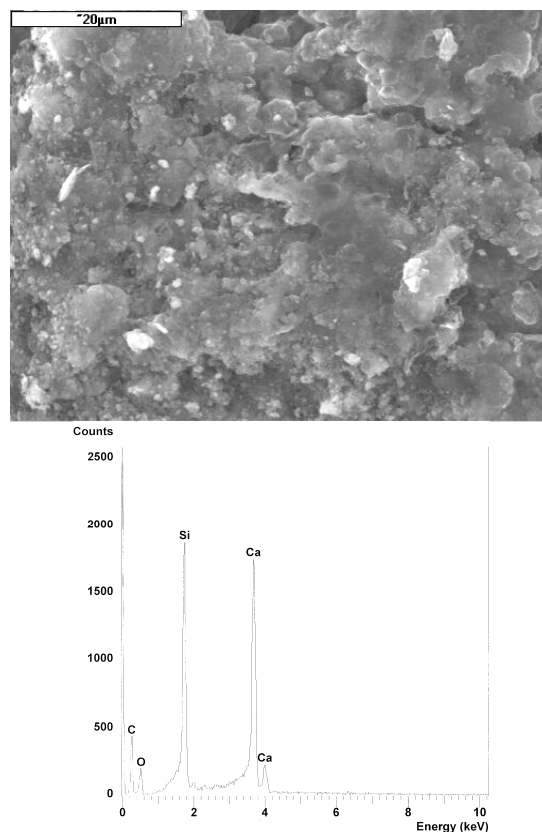
Ten kompozyt posiada warstwy zewnętrzne wzmocnione dwukierunkowo, które dodatkowo mogłyby po wszczepieniu przerastać tkanką kostną. Jeżeli chodzi o moduł Younga, oba kompozyty mają odpowiednią jego wartość, zbliżoną do wartości tego parametru dla kości. Na rysunku 4 przedstawiono przykładowe zależności siła-odkształcenie dla obu kompozytów. Kształt krzywych ujawnia, że zjawisko pękania kompozytów przebiega w dwóch etapach - zapoczątkowanie spękań i ich rozprzestrzenianie się.



Rys. 4. Właściwości mechaniczne kompozytów włókno węglowe/pseudowollastonit: a) zależności siła-odkształcenie dla kompozytu 1D; a) zależności siła-odkształcenie dla kompozytu 2D/1D/2D

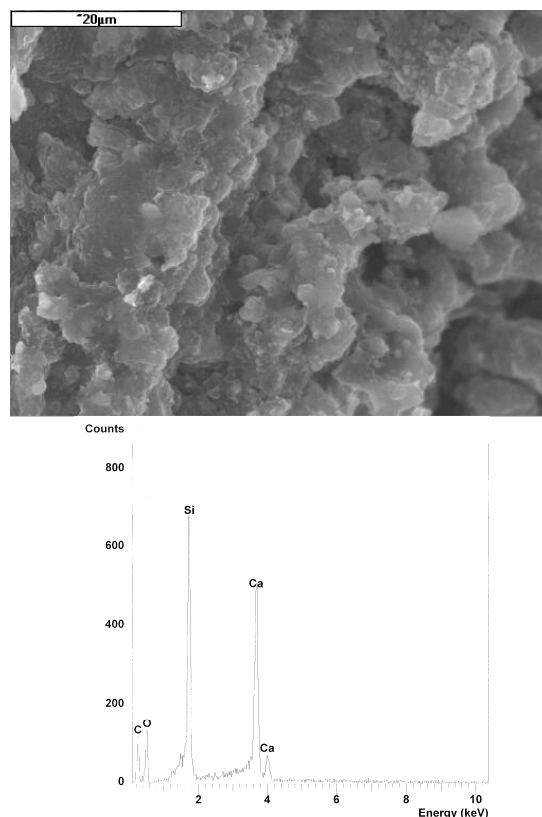
Fig. 4. Mechanical properties of carbon fibres/pseudowollastonite composites: a) force-strain relationships for 1D composite; b) force-strain relationships for 2D/1D/2D composite

Na rysunkach 5 i 6 przedstawiono mikrofotografie wykonane za pomocą SEM oraz analizę EDS kompozytów włókno węglowe/pseudowollastonit przed testem na bioaktywność. Na rysunkach 7-9 pokazano mikrofotografie wykonane za pomocą SEM oraz analizę EDS tych kompozytów po teście na bioaktywność. Analiza EDS powierzchni kompozytu 1D po 16-dniowym teście bioaktywności wykazała obecność fosforu, co świadczy o tym, że na powierzchni osadził się apatyt (fosforan wapnia) - rysunek 7. Analiza EDS próbek kompozytu 1D przetrzymywanych w SBF przez 8 dni również wykazała obecność fosforanów wapnia (rys. 8). W przypadku kompozytu 2D/1D/2D apatyt osadza się wcześniej, mianowicie już po 8 dniach przetrzymywania ich w SBF (rys. 9). Może to wynikać z większego rozwinięcia powierzchni kompozytu 2D/1D/2D. Badania te wskazują ewidentnie, że otrzymane kompozyty charakteryzują się bioaktywnością. Podobne wyniki obserwowano również w przypadku innych materiałów zawierających pseudowollastonit, otrzymywanych innymi metodami [3, 12].



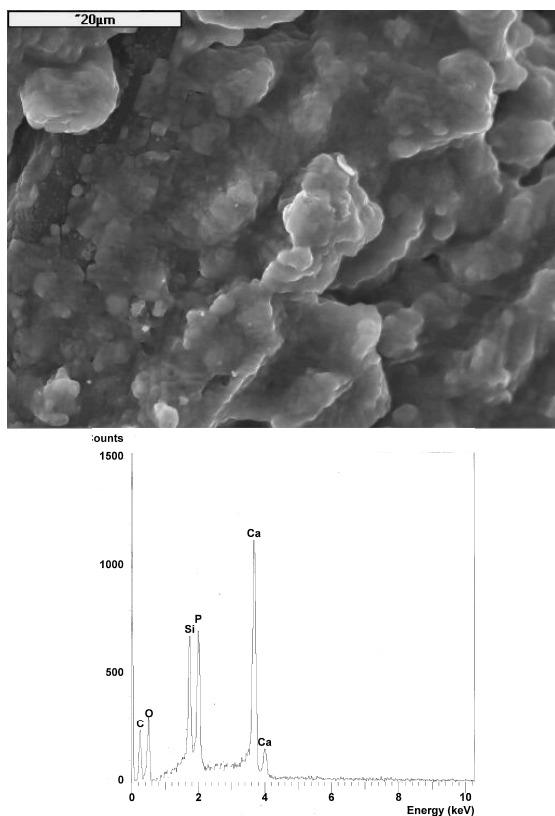
Rys. 5. Mikrofotografia wykonana za pomocą SEM wraz z analizą EDS - kompozyt 1D przed testem na bioaktywność

Fig. 5. SEM image with EDS analysis - 1D composite before bioactivity test



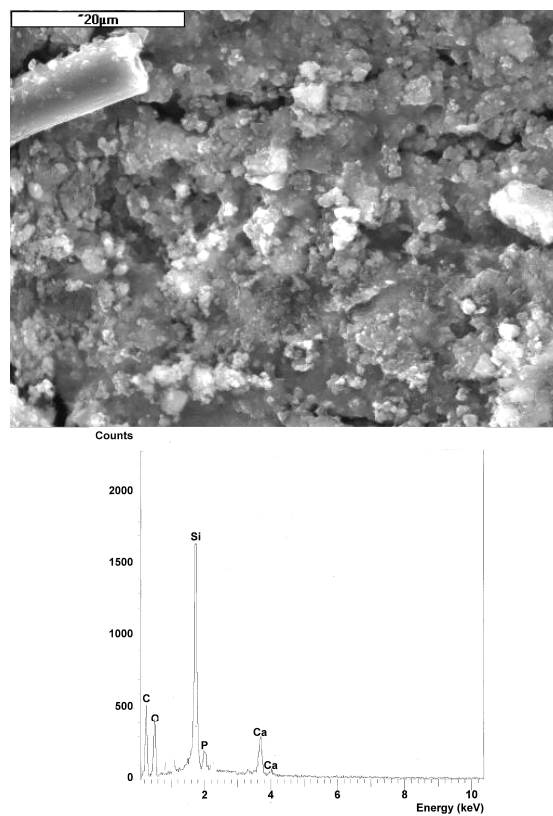
Rys. 6. Mikrofotografia wykonana za pomocą SEM wraz z analizą EDS - kompozyt 2D/1D/2D przed testem na bioaktywność

Fig. 6. SEM image with EDS analysis - 2D/1D/2D composite before bioactivity test



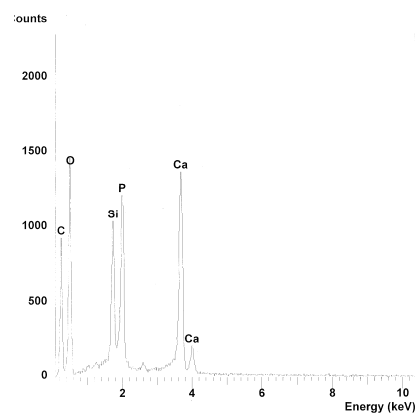
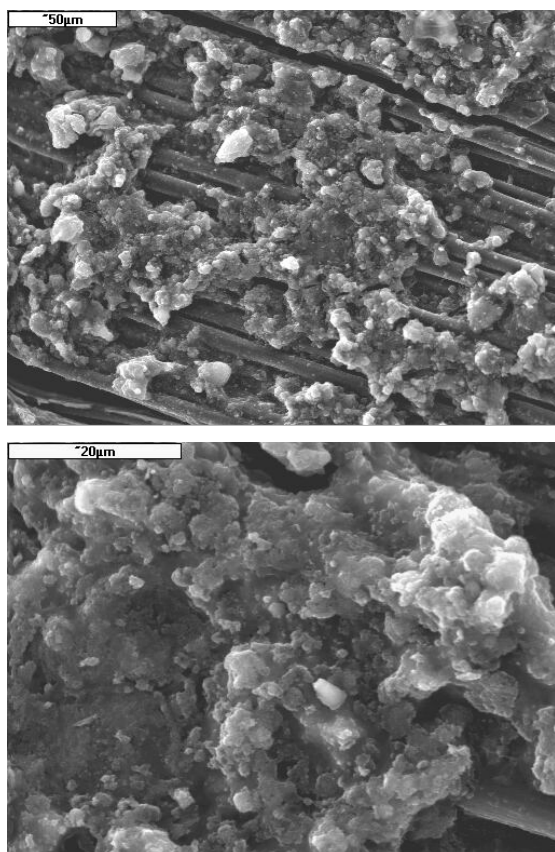
Rys. 7. Mikrofotografia wykonana za pomocą SEM wraz z analizą EDS kompozytu 1D po 16 dniach przetrzymywania w SBF

Fig. 7. SEM image with EDS analysis of 1D composite after 16 days of soaking in SBF



Rys. 8. Mikrofotografia wykonana za pomocą SEM wraz z analizą EDS kompozytu 1D po 8 dniach przetrzymywania w SBF

Fig. 8. SEM image with EDS analysis of 1D composite after 8 days of soaking in SBF



Rys. 9. Mikrofotografia wykonana za pomocą SEM wraz z analizą EDS kompozytu 2D/1D/2D po 8 dniach przetrzymywania w SBF

Fig. 9. SEM image with EDS analysis of 2D/1D/2D composite after 8 days of soaking in SBF

WNIOSKI

Badania FTIR oraz analiza rentgenowska wykazały, że kontrolowana obróbka termiczna w 1000°C kompozytów wzmacnianych włóknami węglowymi, których osnowy otrzymano z polimeru polisiloksanowego zawierającego aktywne wypełniacze, pozwala na otrzymanie kompozytów włókno węglowe/pseudowolastonit.

Kompozyt 1D mógłby nadawać się jedynie na implant, który zostanie wszczepiony w miejscu nieprzenoszącym dużych obciążeń. Kompozyt 2D/1D/2D z punktu widzenia wytrzymałości nadaje się tylko na implant do wypełniania ubytków kostnych. Oba kompozyty mają wartość modułu Younga, zbliżoną do wartości tego parametru dla kości.

Kompozyty wykazały cechy bioaktywne w warunkach *in vitro*. Zaobserwowano osadzanie się apatytu na powierzchniach obu kompozytów, przy czym wcześniej następowało jego osadzanie się w przypadku kompozytu 2D/1D/2D.

Dalsze badania nad tego typu kompozytami powinny być skoncentrowane na badaniu ich właściwości biologicznych oraz na podwyższeniu ich wytrzymałości, co pozwoliłoby na zastosowanie ich jako implanty konstrukcyjne.

Podziękowania

Badania finansowane były przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu numer 3 T08 D 02030.

LITERATURA

- [1] Hench L.L., Bioactive materials: The potential for tissue regeneration, *J. Biomed. Mater. Research* 1998, 41, 511-518.
- [2] Kokubo T., A/W glass-ceramic: processing and properties, (w:) L.L. Hench, J. Wilson (Eds.), *An Introduction to Bioceramics*, World Scientific, Singapore 1993, 75-88.
- [3] Błazewicz S., Stoch L., *Biomateriały*, Tom VI edycji Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna 2000, Warszawa 2003.
- [4] Li P., Kokubo T., Nakanishi K., Soga N., de Grot K., Induction and morphology of hydroxyapatite, precipitated from metastable simulated body fluids, on sol-gel prepared silica, *Biomaterials* 1993, 14, 963-968.
- [5] Hench L.L., Ethridge E., *Biomaterials. An interfacial approach*, Academic Press, New York 1975.
- [6] De Aza P.N., Luklinska Z.B., Anseau M.R., Guitian F., Aza S. De, Bioactivity of pseudowollastonite in human saliva, *Journal of Dentistry* 1999, 27, 107-113.
- [7] Long L.H., Chen L.D., Bai S.Q., Chang J., Lin K.L., Preparation of dense α -CaSiO₃ ceramic with high mechanical strength and HAp formation ability in simulated body fluid, *Journal of the European Ceramic Society* 2006, 26, 1701-1706.
- [8] Błazewicz M., Węgiel jako biomateriał: badania nad biogodnością włókien węglowych, *Polskie Towarzystwo Ceramiczne*, Kraków 2001.
- [9] Gumuła T., Podporska J., Paluszkievicz C., Błazewicz M., New bioactive ceramics obtained by heat treatment of modified polymeric precursors, *Macromol. Symp.* 2007, 253, 109-114.
- [10] Paluszkievicz C., Gumuła T., Podporska J., Błazewicz M., Structure and bioactivity studies new polysiloxane-derived materials for orthopedic applications, *J. Mol. Struct.* 2006, 792-793, 176-181.
- [11] Gumuła T., Podporska J., Błazewicz M., Bioceramics obtained from polymer precursors as a bone tissue substitute, *Engineering of Biomaterials* 2005, 47-53, 85-88.
- [12] Łączka M., Cholewa K., Mozgawa W., Glass-crystalline materials of CaO-P₂O₅-SiO₂ system obtained by sol-gel method, *J. Mater. Sci. Lett.* 1995, 14, 1417-1420.
- [13] Sitarz M., Mozgawa W., Handke M., Vibrational spectra of complex ring silicate anions - method of recognition, *J. Mol. Struct.* 1997, 404, 193-197.