

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 umożliwił komórkom ozębnej repopulację 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 próbę otrzymania trójfazowego implantu będącego połączeniem dwóch biogodnych składników a mianowicie: włókna węglowej i poli-L-laktydu. Zewnętrzną część implantu stanowi błona polimerowa będąca barierą dla niepożądanego komórek nabłonka zaś wewnętrzna część zbudowana jest z włókien węglowych stymulujących 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 sztucznej 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 paradontologii 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 gingival epithelium into the pocket and thereby formation of long connective-tissue attachment [2, 3].

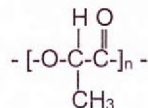
At present in the treatment of parodontopathy there is an increasing interest in the membrane techniques for guided tissue regeneration (GTR). The membranes are used to separate the cells of connective tissue and gingival epithelium from the bone defect in order to create suitable conditions for bone 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 przyzębia coraz większe zainteresowanie lekarzy budzą techniki membranowe, w których wykorzystuje się 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 politetrafluoroetylen (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. Drugą grupę materiałów implantacyjnych stanowią 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

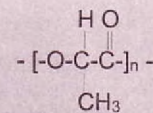
Włókninę węglową otrzymano drogą obróbki termicznej włókniny poliakrylonitrylowej, najpierw w atmosferze powietrza (proces stabilizacji) a następnie w atmosferze czystego argonu do temperatury około 1000°C (proces zwęglania). Poli-L-laktyd został zakupiony w firmie FLUKA (nr katalogowy 81273).

Kompozyt poli-L-laktyd / włóknina węglowa otrzymano w następujący sposób: z 4% roztworu poli-L-laktydu w chloroku metylenu otrzymano błonki polimerowe, które potem łączono z włókniną węglową w warunkach obciążenia 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 utwardzenia kształtu uzyskanego materiału. Potem kompozyty wyplukano 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-L-lactide 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



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 wyjąłowania 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 $14 \pm 1 \mu\text{m}$ 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 $3,5 \cdot 10^{-5}$ [g·jon/g] i $2,0 \cdot 10^{-4}$ [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 $\Delta H_m = 36,4$ J/g. Biorąc pod uwagę dane literaturowe [11], iż ciepło topnienia krystalicznego poli-L-laktydu jest równe $\Delta H_m = 93,1$ J/g można stwierdzić, że stopień krystaliczności analizowanego poli-L-laktydu wynosi $\chi = 39\%$, 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].

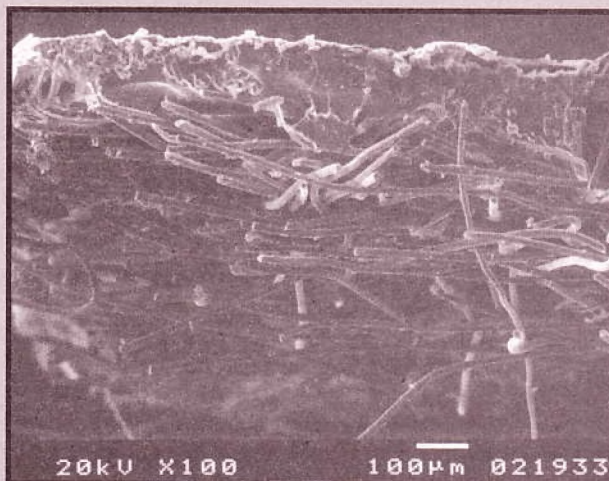
RYS. 1 przedstawia mikroskopowy obraz przekroju przez kompozyt poli-L-laktyd / włóknina węglowa przeznaczony dla techniki GTR. W obrazie tym można zauważyć trzy fazy: (1) litą błonkę poli-L-laktydową, (2) włókninę węglową spenetrowaną przez polimer i (3) włókninę węglową. Pierwsza faza jest przeznaczona do kontaktu z dziąsłem ma za za-

components (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 $14 \pm 1 \mu\text{m}$ 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 enthalpy of melting is $\Delta H_m = 36.4$ J/g. According to ref. [11] the enthalpy of melting of crystalline poly-L-lactide is $\Delta H_m = 93.1$ J/g. It can be stated therefore that the degree of crystallisation, χ , of the analysed poly-L-lactide is $\chi = 39\%$, 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 mechaniczne (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 wyższych 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. W widmie występują też pasma od drgań rozciągających grup CH (2996 cm^{-1}) i CH_3 asymetrycznych i symetrycznych (2945, 2904 cm^{-1}) a także zaznaczają się pasma od drgań grup CH_2 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 intensywność pasm pochodzących od grup C-O, C=O, CH i CH_3 , a także wzrost intensywności pasm pochodzących od drgań grup CH_2 . Powyższe zmiany w widmie wykazują, że polimer silnie oddziałuje z powierzchnią włókien węglowych na której występują grupy funkcyjne o charakterze kwasowym i zasadowym. Reakcja zachodząca na granicy rozdziálu włókno węglowe / polimer może przyspieszać proces degradacji polimeru w kompozycie w środowisku biologicznym.

W celu określenia czy reakcja zachodząca na granicy rozdziálu 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, poli-

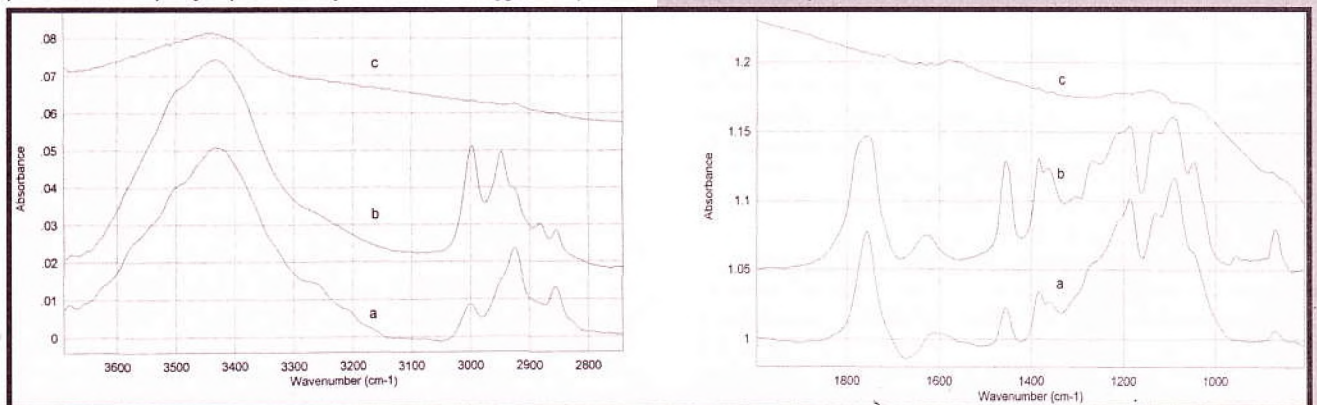
and to stimulate bone tissue regeneration.

FIG. 2 shows the IR spectrum of the carbon felt/poly-L-lactide composite along with those of its components: poly-L-lactide 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 CH_3 groups, asymmetric and symmetric (2945, 2904 cm^{-1}), as well as of CH_2 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].

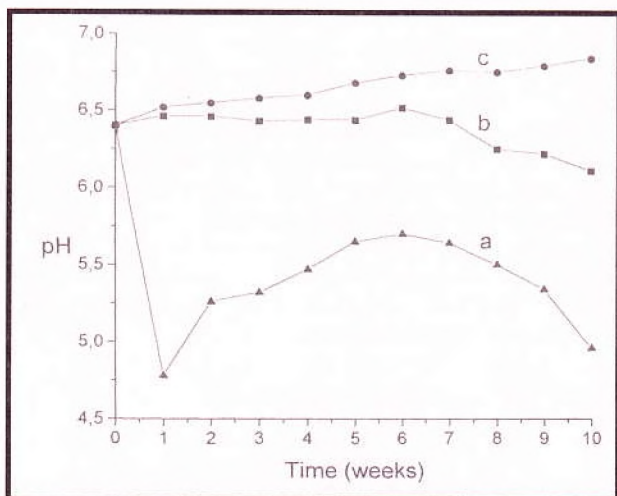
The IR spectrum of the composite (FIG. 2a) significantly differs from that of poly-L-lactide. Attention should be paid to lower intensities of bands related to C-O, C=O, CH and CH_3 groups and higher intensity of bands coming from CH_2 groups. The above changes indicate that the polymer strongly interacts 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.



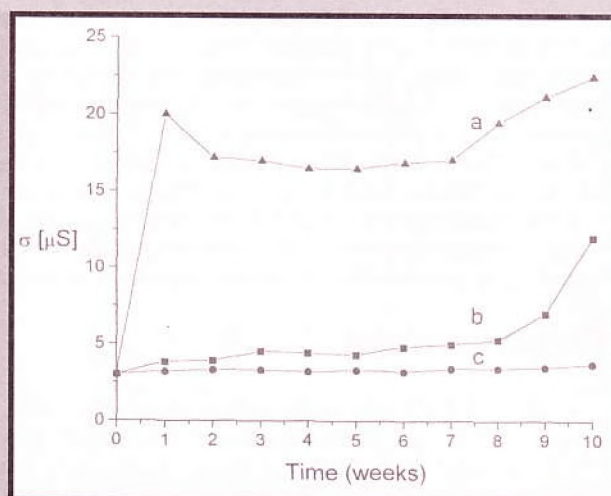
RYS. 2. Widma FTIR kompozytu poli-L-laktyd / włóknina węglowa (a), błonki poli-L-laktydowej (b) i włókniny węglowej (c).

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



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).



RYS. 4. Zależność przewodnictwa wody destylowanej od czasu inkubacji kompozytu poli-L-laktyd / włóknina węglowa (a), błonki poli-L-laktydowej (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).

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 o znacznej trwałości badanego polimeru. Niewielki spadek pH i wzrost przewodnictwa jest widoczny dopiero po 8 tygodniach inkubacji.

Przetrzywanie 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 rozrywają się 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 prądu 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 przyspieszeniu 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

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-L-lactide 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

Wielofazowy materiał kompozytowy wykonany z poli-L-laktydu 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 spójności i w pełni zachowuje swoją biofunkcyjność.

Podziękowania

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

Piśmiennictwo

- [1] Gomulka W.S., Rewerski W., Encyklopedia zdrowia, PWN Warszawa (1998), 1733-1741
 [2] Cieślak 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, Ryto (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

References

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 Scientific Research (grant no. 4.P05E.041.13).

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

[6] Magnussen I., Batich C., Collins B.R., New attachment formation following controlled tissue regeneration using biodegradable membranes, J. Periodontology (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., Cieślak 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., Paluszkiwicz 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

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

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