

Danuta Wala¹, Genowefa Rosiek²

Politechnika Wroclawska, Instytut Budownictwa, pl. Grunwaldzki 11, 50-370 Wrocław

BIOKOMPOZYTY NA OSNOWIE CEMENTÓW MINERALNYCH

W pracy przedstawiono wyniki badań nad syntezą nieorganicznych, szybko wiążących, biogodnych cementów przeznaczonych do zastosowań medycznych oraz wyniki badań kompozytów wykonanych na bazie syntezowanych cementów. Badane cechy wytrzymałościowe cementów i kompozytów wykazały, że materiały te mogą być stosowane w chirurgii naprawczej kości do uzupełniania ubytków kostnych.

BIOCOMPOSITES CONTAINING MINERAL FAST-SETTING CEMENTS

The results of synthesis of inorganic, fast-setting, biocompatible cements, intended to medical uses, and results of investigations of composites containing this cements are presented in this paper. The exact fitting biocompatible implant to bone is necessary condition of success in surgery repair-bones. Osseous decrease is at last formed during surgical intervention, fitting of shape of fulfilment yet before intervention is difficult. Synthesis cements can used to fixation of implants to bone and can be also used to manufacture of microconcrete containing as fulfilment of grain porous corundum, hydroxyapatite or calcium carbonate. This microconcretes before setting show properties plastic and create large possibilities formations of dimension-fulfilments. Cements realizing above - functions have to be biocompatibility, to show suitable setting time (in moist environment) making possible execution of surgery operating (~10÷20 min). The setting time cement should be done at pH neutral or weakly alkaline, cements after setting should possess sufficient mechanical strength. Authors of this paper manufactured four cements, which possessed different chemical and mineralogical composition and different hydraulic properties. All investigated cements quickly set in water solution of phosphates (~10 min). The cement A and B, containing mostly γ -belite, calcium phosphate and wolastonite (CaSiO_3) do not show setting property in water. Cement C, which contains active form of belit, shows good hydraulic properties. The compressive strength (R_c), after 28 days of storage of samples in water, was about 50 MPa. Cement D possesses the best hydraulic and mechanical properties. This cement was obtained by burning homogeneous mixture of kaolin (26%), calcium carbonate (49%) and calcium sulfate hemihydrate (25%) at 1270°C. Received cement D (belite-sulfate-aluminate) possesses following properties: fast set (20 min), very good workability at little addition of water, quick increase strength in early age, after 1 day $R_c = 65$ MPa and permanent its increase in long time (peculiarities for samples storing in water), after 90 days $R_c = 140.5$ MPa, low pH range (9.2÷9.4) in early period of setting, it is non-shrinking cement. The microconcretes containing investigated cements and grains porous corundum or calcium carbonate was manufactured. As additions improving fracture toughness was used a glass fiber or synthetic or coal fiber. In order to improve contact fibre-matrix addition of amorphous silica was used. Proposed compositions of microconcretes and their mechanical property there are in Table 3. For all investigated composites was obtained very considerable improvement of fracture toughness, high parameters γ_{Fs} , $J_{0.75}$, J_5 , J_{10} , J_{20} . The property of cements and composites point on possibility of use them in medicine to filling up of osseous decreases, after verification their biocompatibility.

WPROWADZENIE

Jednym z podstawowych warunków sukcesu w chirurgii naprawczej kości jest szczelne dopasowanie biogodnego implantu do kości. Ponieważ ubytek kostny jest ostatecznie formowany podczas zabiegu chirurgicznego, dokładne dopasowanie kształtu wypełnienia jeszcze przed zabiegiem jest trudne. Syntezowane cementy przewidywane są do zastosowań głównie jako spoiwo uszczelniające, zapewniające przyleganie do kości wcześniej przygotowanych implantów. Mogą być również użyte do tworzenia mikrobetonów zawierających jako wypełnienie ziarna porowatego korundu, hydroksyapatytu lub węgla wapnia. Mikrobetony takie przed związaniem wykazują własności plastyczne i stwarzają duże możliwości swobodnego kształtowania wymiarowego wypełnień [1-3].

Cementy spełniające powyższe funkcje muszą być biogodne, wykazywać odpowiedni czas wiązania (w środowisku wilgotnym), umożliwiające przeprowadzenie zabiegu operacyjnego (około 10÷20 minut), wiązanie cementu powinno nastąpić przy pH obojętnym lub słabo alkalicznym, cementy po związaniu powinny posiadać wystarczającą wytrzymałość mechaniczną.

SKŁADNIKI KOMPOZYTÓW

Opis syntezowanych cementów

Cementy fosforanowe z układu $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ stanowią przedmiot zainteresowania wielu zespołów badawczych [4-6]. W wyniku procesu hydratacji tych cementów powstaje hydroksyapatyt -

^{1,2} dr inż.

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, podstawowy składnik kości, umożliwiający wytworzenie wiązania chemicznego pomiędzy tkanką a powierzchnią implantu. Połączenie takie chroni implant, w miarę upływu czasu, przed poluzowaniem. Szczególnie interesujące wyniki dla tej grupy materiałów uzyskał T. Kokubo [5].

W niniejszej pracy dokonano syntezy cementu o składzie zaproponowanym przez tego autora (cement B, tab. 1). Ponadto syntezowano cement zawierający borany i krzemiany wapnia (cement A), który wiąże w roztworze fosforanów, co sprzyja powstawaniu hydroksyapatytu na powierzchni ziarn. Przeprowadzono również syntezę cementu belitowego (cement C, tab. 1) oraz siarczanoglinianowego (cement D, tab. 1).

TABELA 1. Skład cementów

TABLE 1. The composition of cement

| Ozn. cem. | Rodzaj cementu | Skład chemiczny, % wagowe | | | | | | | | Temp. syntezy °C |
|-----------|---------------------|---------------------------|------------------|--------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|-----|------------------|
| | | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | SO ₃ | P ₂ O ₅ | B ₂ O ₃ | CaF ₂ | BaO | |
| A | Borokrzemianowy | 64,6 | 28,0 | - | - | - | 7,4 | - | - | 1330 |
| B | Fosforanowy | 46,7 | 35,6 | - | - | 17,0 | - | 0,7 | - | 1330 |
| C | Belitowy | 62,5 | 33,5 | - | - | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1380 |
| D | Siarczanoglinianowy | 50,8 | 17,4 | 14,8 | 16,9 | - | - | - | - | 1270 |

Cementy belitowe są cementami o właściwościach hydraulicznych i niskim cieple hydratacji. Zamiarem autorów było wytworzenie cementu, który po dłuższym czasie wiązania uzyskiwałby wytrzymałość na ściskanie porównywalną z obecnie stosowanym cementem ortopedycznym na osnowie metakrylanu metylu (~80 MPa). Szczególną uwagę zwrócono na uzyskanie aktywnej formy belitu ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), zapewniającej podczas hydratacji mniejszy efekt egzotermiczny oraz znacznie niższą alkalizację środowiska niż szybciej wiążący alit ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) [7, 8]. W pracy sprawdzono właściwości wiążące tego cementu pod wpływem wody oraz roztworu fosforanów.

Cementy siarczanoglinianowe mają wiele zalet, do których należy zaliczyć pH hydratacji w granicach 9,5÷10,0, a zatem o 1,5÷2 mniej niż dla cementu portlandzkiego. Środowisko twardej cementu powinno być mniej agresywne w stosunku do wypełnienia z włókna szklanego, można więc wykorzystać go jako składnik kompozytów szklano-cementowych. Charakteryzują się poza tym krótkim czasem wiązania oraz bardzo szybkim narastaniem wytrzymałości w czasie. Ponieważ produktem twerdzenia tych cementów jest ettryngit, wykazują one mały skurcz lub są bezskurczowe. Ze względu na opisane właściwości mogą być przydatne do zastosowań medycznych. W przedstawionej pracy z tej grupy cementów syntezowano cement D (tab. 1).

Do syntezy przedstawionych spoiw zastosowano surowce (chemicznie czyste), dla wszystkich cementów zoptymalizowano temperaturę i czas syntezy (tab. 1), po upływie którego szybko schładzano je i rozdrabniano na sucho do uziarnienia poniżej 0,040 mm.

Wypełniacze

W celu poprawy biogodności tworzyw stosowano dodatek rozdrobnionej porowatej ceramiki korundowej oraz węglanu wapnia. Porowata ceramika korundowa zastosowana jako uzupełnienie brakującej części kości ulega całkowitemu przerośnięciu tkanką kostną po upływie 16 tygodni [9]. W niniejszej pracy zastosowano rozdrobnioną porowatą ceramikę korundową w formie wybranej frakcji ziarnowej 0,3÷0,75 mm. Jako dodatek poprawiający biogodność badanych tworzyw zastosowano również rozdrobniony węgiel wapnia [10]. Ponieważ syntezowane cementy po hydratacji charakteryzują się niską odpornością na pękanie kruche (zniszczenie przebiega w sposób katastroficzny), podjęto próbę poprawy ich parametrów odporności na pękanie kruche przez wprowadzenie dodatków w formie włókien [12]. Stosowano włókna: węglowe, szklane i polipropylenowe oraz dodatek krzemionki bezpostaciowej, w celu poprawy kontaktu włókno-matryca [12, 13]. Określono wpływ użytych dodatków na właściwości wiążące oraz właściwości mechaniczne badanych kompozytów.

PRZYGOTOWANIE PRÓBEK DO BADAŃ

Z uzyskanych cementów A, B, C, D przygotowano do badań próbki zaczynów cementowych oraz kompozytów o składach podanych w tabeli 3. Po związaniu próbki przechowywano do czasu badań w płynie fizjologicznym. Dla przygotowanych próbek wykonano następujące badania właściwości mechanicznych, w zależności od czasu dojrzewania: wytrzymałość na zginanie (R_g), wytrzymałość na ściskanie (R_c), krytyczny współczynnik intensywności naprężeń K_{IC} , pracę łamania γ_F , wskaźniki odporności na obciążenie (toughness index - J_{075} , J_5 , J_{10} , J_{20}), będące miarą zdolności materiału do pracy w stanie zarysowanym.

TABELA 2. Własności mechaniczne cementów w zależności od czasu dojrzewania

TABLE 2. Mechanical properties of the cements depending on ripening time

| Ozn. cem. | Płyn wiążący | Wytrzymałość na ściskanie, MPa | | | | | |
|-----------|----------------|--------------------------------|-------|-------|--------|--------|---------|
| | | 1 dzień | 3 dni | 7 dni | 28 dni | 90 dni | 180 dni |
| A | r-r fosforanów | 10,4 | 13,0 | 13,1 | 13,4 | 14,5 | 18,3 |
| B | r-r fosforanów | 8,9 | 12,5 | 12,8 | 13,5 | 14,9 | 16,1 |
| C | r-r fosforanów | 5,2 | 6,3 | 7,1 | 8,5 | 11,5 | 20,1 |
| | woda | 1,8 | 7,3 | 10,5 | 49,0 | 62,0 | 82,5 |

TABELA 3. Własności mechaniczne kompozytów po 90 dniach przechowywania w roztworze soli fizjologicznej
TABLE 3. Mechanical properties of the composites after 90 days of storing in physiological solution

| Ozn. kompoz. | Skład tworzywa | | | Własności mechaniczne | | | | | | | |
|--------------|---|----------------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------|-------|----------|----------|
| | Składnik | % | r-r wiążący | R_g , MPa | R_c , MPa | K_{IC} , MPa · m ^{1/2} | γ_F , J/m ² | J_{075} | J_5 | J_{10} | J_{20} |
| 1 | cement fosforanowy (B) korund krzemionka bezpostaciowa włókno węglowe | 48,6 48,6 2,0 0,8 | r-r fosforanów | 3,8 | 8,7 | 0,32 | 165,3 | 13,2 | 4,1 | 6,8 | 10,5 |
| 2 | c. borokrzemianowy (A) korund krzemionka bezpostaciowa włókno węglowe | 48,8 48,8 1,6 0,8 | r-r fosforanów | 5,3 | 10,4 | 0,39 | 225,0 | 14,9 | 4,3 | 7,3 | 11,1 |
| 3 | cement belitowy (C) korund krzemionka bezpostaciowa włókno węglowe | 48,8 48,8 1,6 0,8 | woda + 3% CaCl ₂ | 8,3 | 30,0 | 0,38 | 170,0 | 13,4 | 5,0 | 8,1 | 12,9 |
| 4 | cement belitowy (C) korund krzemionka bezpostaciowa włókno szklane | 48,0 48,0 2,1 1,9 | woda + 3% CaCl ₂ | 8,5 | 33,5 | 0,43 | 190,0 | 13,8 | 5,1 | 9,8 | 14,4 |
| 5 | cement belitowy (C) korund krzemionka bezpostaciowa włókno organiczne | 48,0 48,0 2,0 2,0 | woda + 3% CaCl ₂ | 8,72 | 32,8 | 0,41 | 220,0 | 19,8 | 6,1 | 10,8 | 19,4 |
| 6 | c. siarczanoglinianowy (D) korund krzemionka bezpostaciowa włókno szklane | 46,6 50,8 2,1 0,5 | woda | 19,5 | 41,0 | 0,69 | 460,0 | 12,6 | 4,5 | 8,5 | 13,1 |
| 7 | c. siarczanoglinianowy (D) węglan wapnia krzemionka bezpostaciowa włókno szklane | 43,9 53,2 2,0 0,9 | woda | 21,2 | 39,3 | 0,71 | 520,5 | 13,1 | 4,9 | 9,1 | 13,9 |

| | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|-------|-------|
| D | woda | 65,0 | 73,2 | 80,0 | 98,1 | 140,5 | 152,0 |
|---|------|------|------|------|------|-------|-------|

Wyniki podane w tabelach 2 i 3 są średnią arytmetyczną sześciu pomiarów.

Dla wybranych cementów wykonano rentgenowską analizę fazową oraz obserwacje w mikroskopie skaningowym.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Pomiary widm rentgenowskich syntezowanych cementów przeprowadzono na dyfraktometrze DRON-2. Największą ilość aktywnego hydraulicznie belitu stwierdzono w cemencie C, w którym inne minerały występują w znikomych ilościach. Znaczny udział aktywnego β -2CaO · SiO₂ stwierdzono w cemencie D, w którym występuje on obok siarczanoglinianu wapniowego 3(CaO · Al₂O₃) · CaSO₄. W cemencie A stwierdzono znaczny udział średnio i mało aktywnych hydraulicznie form belitu obok krzemianoboranu wapniowego. Najmniejszą zawartość belitu stwierdzono w cemencie B, gdzie podstawowym związkami jest Ca₃(PO₄)₂ obok CaO · SiO₂.

W zhydratyzowanych cementach A, B, C, które wiązały w roztworze fosforanów, stwierdzono występowanie w znacznych ilościach hydroksyapatytu oraz śladowe

ilości fluoroapatytu. Pojawia się również SiO₂ uwolniony z krzemianów wapnia jako wynik ich reakcji z fosforanami z utworzeniem hydroksyapatytu. W zaczynie cementu C wiążącego w środowisku wodnym stwierdzono występowanie głównie uwodnionych krzemianów wapnia w formie owalnych płytek (badanie w mikroskopie skaningowym). Po procesie hydratacji w zaczynie cementu D stwierdzono obecność ettryngitu (3CaO · Al₂O₃ × × 3CaSO₄ · 32H₂O), belitu, anhydrytu oraz 3CaO · Al₂O₃ × × SiO₂. Obserwacje w mikroskopie skaningowym potwierdzają obecność dobrze wykrystalizowanych form ettryngitu oraz krzemianów wapnia w postaci owalnych płytek oraz słupków. Za optymalny do wiązania cementów A, B, C uznano dwuskładnikowy roztwór fosforanów amonowych o pH = 7,45. Zmiana składu roztworu powodująca obniżenie lub podwyższenie pH wpływa na obniżenie wytrzymałości mechanicznej zaczynów [3].

Ocena wytrzymałości mechanicznej badanych cementów przedstawiona w tabeli 2 wskazuje, że cementy A, B, C wiążące w roztworze fosforanów wykazują wytrzymałość na ściskanie po 1 dniu w zakresie 5,2÷10,4 MPa, a po 180 dniach wiązania 16,1÷20,1 MPa. Za przyrost wytrzymałości w dłuższym czasie dojrzewania próbek w głównej mierze jest odpowiedzialny belit, co potwierdzają bardzo wysokie wytrzymałości cementów

C i D po 180 dniach przechowywania próbek w płynie fizjologicznym odpowiednio 82,5 i 152 MPa. Czas wiązania cementu C w wodzie jest długi (około 180 minut), a wytrzymałość na ściskanie po 1 dniu wiązania niska i wynosi około 1,8 MPa. Dużo bardziej atrakcyjnie przedstawiają się właściwości cementu D: szybkie wiązanie (w ciągu 20 minut), bardzo szybki przyrost wytrzymałości, po 1 dniu $R_c = 65$ MPa, stały przyrost wytrzymałości w czasie w szczególności dla próbek przechowywanych w wodzie, po 90 dniach $R_c = 140,5$ MPa, niskie pH we wczesnym okresie wiązania $9,2 \div 9,4$, wysoka białość oraz gładkość powierzchni po związaniu.

Zhydratyzowane zaczyny wszystkich badanych cementów wykazują właściwości materiałów kruchych, ich zniszczenie w testach wytrzymałościowych przebiega w sposób katastroficzny. W celu poprawy odporności na pękanie kruche przygotowano mikrobetony zawierające w swym składzie, oprócz badanych cementów, biogodny wypełniacz - porowaty korund lub węglan wapnia o uziarnieniu $0,4 \div 1,25$ mm. Jako dodatki poprawiające odporność na pękanie kruche zastosowano włókna węglowe, organiczne i szklane. W celu poprawy kontaktu włókno-matryca stosowano dodatek krzemionki bezpostaciowej w ilości $1,6 \div 2,1\%$. Proponowane składy kompozytów oraz oznaczenie wytrzymałości na zginanie i ściskanie oraz parametry mechaniki pęknięcia po 90 dniach przechowywania w roztworze soli fizjologicznej przedstawiono w tabeli 3. Dla wszystkich badanych kompozytów uzyskano bardzo znaczną poprawę odporności na pękanie kruche (wysokie parametry γ_F , J_{075} , J_5 , J_{10} , J_{20}). Wytrzymałości na zginanie badanych materiałów mieściły się w przedziale $3,8 \div 21,2$ MPa, natomiast wytrzymałości na ściskanie $8,7 \div 41,0$ MPa.

Uzyskane parametry wytrzymałościowe kompozytów są związane z wytrzymałością cementów stanowiących ich osnowę. Najwyższe parametry wytrzymałościowe uzyskano dla kompozytów 6, 7 na osnowie cementu siarczanoglinianowego.

PODSUMOWANIE

1. Dokonano syntezy 4 cementów różniących się składem chemicznym, fazowym oraz własnościami hydraulicznymi. Wszystkie badane cementy szybko wiążą w roztworze fosforanów. Dwa z badanych cementów A i B, zawierające głównie γ -belit, fosforan wapnia i wolastonit (CaSiO_3), nie wykazują własności wiążących w wodzie. Cement C stanowiący aktywną formę belitu wykazuje dobre własności hydrauliczne; wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach przechowywania próbek w wodzie wynosi około 50 MPa.
2. Najlepsze własności hydrauliczne i mechaniczne posiada cement D (belitowo-siarczanoglinianowy). Charakteryzuje się on: szybkim wiązaniem, bardzo dobrą urabialnością przy małym dodatku wody, bra-

kiem skurczu podczas wiązania, szybkim przyrostem wczesnej wytrzymałości (po 1 dniu $R_c = 65$ MPa) oraz stałym jej przyrostem w czasie, w szczególności dla próbek przechowywanych w wodzie (po 90 dniach $R_c = 140,5$ MPa), niskim pH $9,2 \div 9,4$ we wczesnym okresie wiązania.

3. Ze względu na potencjalną biogodność badanych cementów, obecność hydroksyapatytu, pH podczas wiązania można je zakwalifikować w następującej kolejności: A, B, C, D.
4. Kompozyty na osnowie wytworzonych cementów wykazują niższe parametry wytrzymałościowe, dla wszystkich badanych kompozytów uzyskano bardzo znaczną poprawę odporności na pękanie kruche (wysokie parametry γ_F , J_{075} , J_5 , J_{10} , J_{20}).
5. Mikrobetony zawierające około 45% cementu D, 52% korundu lub węglanu wapnia w formie drobnego kruszywa oraz włókno szklane, wprowadzone w celu poprawy mechaniki pęknięcia kruchego, wykazują po 90 dniach wytrzymałość na ściskanie prawie 40 MPa.
6. Podane właściwości uzyskanych cementów i mikrobetonów wskazują na możliwość zastosowania ich w medycynie do uzupełniania ubytków kostnych, po sprawdzeniu biogodności.

LITERATURA

- [1] Wala D., Rosiek G., Cementy z układu $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ do zastosowań w medycynie, Cement, Wapno, Beton 1998, 1, 17-20.
- [2] Wala D., Rosiek G., Biocompatible composites containing cement and alumina, II cast composites, Conference, Polanica Zdrój 1998.
- [3] Wala D., Rosiek G., Biokompozyty na osnowie cementów z układu $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$, Szkło i Ceramika 2000, 2.
- [4] Lemaitre J. et al., Calcium phosphate cements for medical use: State of the art and perspectives of development, Silic. Ind. 1987, 141.
- [5] Kukubo T. et al., Bioactive bone cement based on $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glass, J. Am. Ceram. Soc. 1991, 74(7) 1739-1741.
- [6] Sung-Baek Cho et al., Induction of bioactivity of a nonbioactive glass-ceramic by a chemical treatment, Biomaterials 1997, 18, 1479-85.
- [7] Kurdowski W., Duszak S., Trybalska B., Belite produced by means of low - temperature synthesis, Cement and Concrete Research 1997, 27, 1, 51-62.
- [8] Zhongan Lu, Kefeng Tan, Activity of $\beta\text{-C}_2\text{S}$ under different sintering conditions, Cement and Concrete Research 1997, 27, 7, 989-993.
- [9] Michalska G., Studium zagadnienia substytucji kości materiałem ceramicznym, praca doktorska, PW, Wrocław 1978.
- [10] Świąćki Z., Bioceramika dla ortopedii, IPPT, Warszawa 1992.
- [11] Pichór W., Właściwości mechaniczne kompozytów - włóknistych z włóknami niskomodulowymi, Cement-Wapno-Beton 1999, 2, 50-52.

- [12] Mitchell D.R.G., Hinczak I., Day R.A., Interaction of silica fume with calcium hydroxide solution and hydrated cement pastes, *Cement and Concrete Research* 1998, 11, 1571-1584.
- [13] Grodzicka A., Małolepszy J., Wpływ pyłu krzemionkowego na proces hydratacji cementów, *Cement-Wapno-Beton* 1999, 2, 48-50.

Recenzent
Stefan Wojciechowski