Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
and Scientific Research
University of Baghdad
College of Dentistry

MANUFACTURING AND CHARACTERIZATION OF NANO HYDROXYAPATITE AND NANO SILICON DIOXIDE WITH PEEK AS A COMPOSITE IMPLANT MATERIAL

A thesis submitted to the Council of the College of Dentistry/ University of Baghdad in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in Prosthodontics

By:

Husam Mohammed Saeed

B.D.S., M.Sc.

Supervised by:

Prof. Dr. Raghdaa Kareem Jassim

B.D.S., M.Sc., Ph.D.

2023 A.D 1444 A.H

ABSTRACT

Introduction: Poly-ether-ether-ketone is a high-class type of thermoplastic semi crystalline polymer material with higher mechanical, chemical, and physical properties accompanied with great biocompatibility and its modulus of elasticity (8GPa) that closely to human bone make a great target as dental implant material. But its inertness had an effect on osseointegration, so filler addition especially Nano scale like silicon dioxide and hydroxyapatite mixed with polymer in which all beneficial properties collectively make the characteristics of Poly-ether-ether-ketone better for bioactivity, osteoconductivity and Hydrophylicity. Aim of study is Studying the impact of use Nano silicon dioxide and Nano hydroxyapatite with Poly-ether-ether-ketone as a composite for manufacturing implant osseointegrated in femur of rabbit.

Material and method: Poly-ether-ether-ketone powder, Nano hydroxyapatite and Nano silicon dioxide were mixed to construct a composite by using sol gel, mechanical mixing and finally by melt blending, ending with heat compression for experimental blocks construction, a pilot study was conducted to compare between three different weight percentages of both Nano hydroxyapatite/ Nano silicon dioxide with Poly-ether-ether-ketone to select the proper wt. % with most desirable findings according to flexural and wettability test. The selected composite would be compared later with pure Poly-ether-ether-ketone, Poly-ether-ether-ketone /Nano hydroxyapatite and Poly-ether-ether-ketone /Nano silicon dioxide composites at the main study through physical, mechanical and histological investigation within two parts of study .First: in vitro study involved Samples preparation according to ASTM standards, for mechanical and physical tests. Second In vivo study included implanting of screw-shaped

implants of each studied groups into the femur of rabbits and these divided according to two post implantation intervals 2 weeks and 6 weeks.

Then investigated through torque removal test, histological and Histomorphometrical study. Statistical analysis was performed by using SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) version 24 to test the significance difference at $p<0.05$

Results

The invitro part of this study show, mechanically highly increase in the flexural strength of Poly-ether-ether-ketone /1.5% Nano hydroxyapatite & 1.5% Nano silicon dioxide composite than among all experimental groups. Physically, increase in hydrophylicity for Poly-ether-ether-ketone /1.5% Nano composite among all tested groups, Histologically, in vivo study Nano hydroxyapatite /Poly-ether-ether-ketone composites show high rate in bone formation after two post-surgical healing intervals. Histomorphometrically after 2 weeks the for Poly-ether-ether-ketone /1.5% Nano composite appeared with remarkable increase in bone remodeling cells (osteoblast, osteoclast and osteocyte) with increase in blood vessels, moreover after six weeks Poly-ether-ether-ketone/1.5%Nano composite appeared with high bone remodeling activities. More bone forming cells account confirmed by great increase in bone implant formation parameters (Bone trabeculae, Bone area, and Bone implant contact).

Conclusion

The Poly-ether-ether-ketone /1.5% Nano hydroxyapatite &1.5% Nano silicon dioxide composite made by melt blending method resulted with great dispersion to Nano fillers into matrix with higher desirable physical mechanical characterization with high wettability and hydrophylicity, as well as histologically better osseointegration through stimulation of mature bone deposition especially after 6 weeks healing interval depending on that it suggested to be used as a promising dental implant.

الخلاصة

مقدمة: بولي ايثرايثر الكيتون (PEEK) هو نوع من انواع البوليمرات شبه البلورية ذو درجة عالية يمتاز بدرجات اعلى من الخواص الميكانيكية, الكيميائية , والفيزيائية اضافة الى توافقيته الحيوية العالية وعامل المرونة القريب من عظم الانسان مما يجعله مادة ممتازة لزراعة الاسنان , لكن خموليته كان لها تاثير قليل في عملية الدمج العظمي , لذا تم اضافة حشوات نانوية مثل ثنائي اوكسيد السيليكون (SiO_2) والهايدروكسي أباتايت (HA) تمزج مع البوليمر للاستفادة من كل الخصائص ليكمل كل منهما الآخر. ولجعل خصائص البوليمر PEEK افضل لتلبية متطلبات النشاط الحيوي وقابلية الاندماج العظمي والتفاعل مع الماء.

الهدف من الدراسة: دراسة تاثير استخدام نانو (SiO_2) و نانو(HA) مع PEEK كخليط مركب لتصنيع حشوة العظم المدمجة في عظم فخذ الارنب.

المادة والطريقة: مسحوق PEEK , نانو (SiO_2) و نانو(HA) تم استخدامهم لتحضير مركب $PEEK/nHA/nSiO_2$ باستخدام المزج الميكانيكي و المزج بالتذويب الحراري انتهاءً بالكبس الحراري لانتاج القوالب التجريبية, تم اجراء دراسة للمقارنة بين ثلاثة نسب وزنية لكل من نانو (SiO_2) و نانو(HA) مع PEEK لاختيار النسبة الوزنية المناسبة % ذات النتائج الافضل في اختبار الانحناء والبلل.

المركب الذي تم اختياره تتم مقارنته بالايثر ايثر الكيتون المتعدد النقي ومزيج PEEK/nHA ومزيج $PEEK/nSiO_2$ في الدراسة الاساسية من خلال التحقيقات الفيزيائية والميكانيكية والهستولوجية ضمن جزئين من الدراسة. الاول : الدراسة المختبرية والتي تشمل تحضير نماذج وفقا لمعايير ASTM والتي تشمل اختبارات ميكانيكية كاختبارات الشد والانحناء , واختبارات فيزيائية كاختبار مسعر المسح التبايني DSC واختبار فورييه للطيف بالأشعة تحت الحمراء (الانعكاس الكلي المخفض) (ATR/ FTIR) ,اختبار البلل واختبار حيود الاشعة السينية XRD , واختبارات الشكل والتي تشمل استخدام المجهر الإلكتروني الماسح SEM واستخدام مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية EDX واستخدام مِجْهَر القُوة الذَرية AFM وتصحب اخيرا بتقييم السمية الخليوية والتوافق الحيوي.

الجزء الثاني من الدراسة (الاختبارات داخل الاجسام الحية) والذي تم اجراؤه عن طريق زرع حشوات بشكل زرعة بارتفاع 8ملم وقطر 3ملم وبعدد كلي 120 من بولي ايثرايثر الكيتون PEEK النقي ومزيج PEEK/nHA ومزيج $PEEK/nSiO_2$ ومزيج $PEEK/nHA/nSiO_2$في عظم الفخذ الخاص بالارانب النيوزلندية ويتم تقسيم الزرع الى فترتين اسبوعين و 6 اسابيع .

لكل فترة شفاء يتم استخدام 60 برغي والتي تقسم الى 40 زرعة من اجل الاختبار الميكانيكي (ازالة عزم الازالة للزرعات بعد انتهاء كل فتره زمنيه لكل مجموعة من المجاميع) والعشرون برغي المتبقية تستخدم للاختبارات الهيستولوجية والشكلية. تم اجراء التحليل الاحصائي باستخدام برناج spss نسخة 24 لاختبار الفرق عند $p<0.05$.

النتائج :

الجزء المختبري من هذه الدراسة يظهر ميكانيكيا زيادة في قابلية الانحناء لمزيج (PEEK/nHA $nSiO_2$) اكثر من كل المجاميع التجريبية الاخرى, كما يظهر نقصان في قوة الشد في كل المجاميع مقارنة ببولي ايثر الكيتون (PEEK) النقي. اما فيزيائيا فتظهر الدراسة زيادة في قابلية البلل والانجذاب للماء ونقصان في زاوية الاتصال للمزيج PEEK/nHA/$nSiO_2$ مقارنة بجميع المجاميع التي تم اختبارها .

خرائط المجهر الإلكتروني الماسح SEM ومطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية EDX اظهرت توزيع متساوي لانتشار دقائق نانو في قالب النسيج , يظهر اختبار MTT قابلية الخلايا العالية على البقاء والنمو في كل المجاميع عدا PEEK / $nSiO_2$.

مزيج PEEK /$nSiO_2$ يسبب نقصان في درجة حرارة التبلور لاختبار DSC .

من الناحية النسيجية (الهستولوجية) ، تُظهر مركبات nHA/ PEEK نسبة عالية في تكوين العظام بعد فترتين للشفاء ما بعد الجراحة ، بينما لا يوجد عظم في مزيج PEEK/ $nSiO_2$. وانما مصحوب بالتهاب

من الناحية الشكلية للنسيج فبعد مرور اسبوعين على مزيج PEEK/nHA/$nSiO_2$ستظهر زيادة في الخلايا لاعادة تشكيل العظام (الخلية بانية العظم وناقضة العظم والخلية العظمية) مع زيادة في الاوعية الدموية بخلاف مزيج PEEK/ $nSiO_2$والذي يظهر نشاطا قليلا لتلك الخلايا باستثناء الخلايا الليفية اليافعية والاوعية الدموية التي تصاحب الالتهاب.اضافة الى ذلك فان مزيج /EEK PEEK/nHA/$nSiO_2$ بعد 6 اسابيع سيظهر نشاطا عاليا لاعادة تشكيل العظم وزيادة في اعداد الخلايا المكونة للعظام والتي تم تاكيدها بمعطيات (BTT,BAR,BIC).

الاستنتاج:

مع محدودية هذه الدراسة , ان مزيج PEEK/nHA/$nSiO_2$ و الذي تم تحضيره بطريقة المزج بالتذويب ادى الى تبدد الحشوات النانوية بشكل جيد الى النسيج مع خصائص فيزيائية وميكانيكية مرغوبة و قابلية بلل عالية مع انجذاب للماء , اضافة الى ايصالية واندماجية عظمية عالية و تنشيط عالي للعظام الناضجة خصوصا بعد 6 اسابيع من التعافي وبناء على هذه المعطيات فان هذا المزيج من الممكن استخدامه كزرعة اسنان جيدة.

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بغداد
كلية طب الأسنان

تصنيع وتوصيف نانو هيدروكسي اباتايت ونانو ثنائي أوكسيد السيليكون مع الايثر ايثر كيتون المتعدد كمادة مركبة لغرسة الاسنان
(PEEK/nSiO$_2$/nHA)

اطروحة مقدمة الى مجلس كلية طب الاسنان كجزء من متطلبات نيل درجة الدكتوراه في صناعة الاسنان

من قبل

حسام محمد سعيد

ماجستير في صناعة الاسنان

باشراف

الاستاذ الدكتور

أ.د. رغداء كريم جاسم

دكتوراه في صناعة الاسنان

٢٠٢٣م **١٤٤٤هـ**