

ZMIANY POWIERZCHNI IMPLANTU METALOWEGO POKYTEGO POWŁOKĄ POLIMEROWĄ POD WPŁYWEM KONTAKTU Z PŁYNEM FIZJOLOGICZNYM

M.CIEŚLIK^{1,2*}, K.ENGVALL³, J.PAN⁴, A.KOTARBA¹

¹WYDZIAŁ CHEMII, UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI,
INGARDENA 3, 30-060 KRAKÓW, POLSKA

²INSTYTUT METALURGII I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, PAN,
W.REYMONTA 25, 30-059 KRAKÓW, POLSKA

³SWEREA KIMAB AB., P. O. Box 55970,
SE-10216 SZTOKHOLM, SZWECJA

⁴INSTYTUT NAUKI O POWIERZCHNI I KOROZJI, WYDZIAŁ CHEMII,
KRÓLEWSKA SZKOŁA WYŻSZA, DROTTNING KRISTINAS VÄG. 51,
SE-100 44 SZTOKHOLM, SZWECJA
MAILTO: CIESLIK@CHEMIA.UJ.EDU.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 99-101, (2010), 18-21]

Wstęp

Ze względu na swoje własności mechaniczne, zdolność do nadawania kształtów oraz niską cenę w porównaniu z innymi metalicznymi materiałami implantacyjnymi (stopy tytanu i kobaltu) stal nierdzewna jest często używanym materiałem implantacyjnym. Jednak, podczas długotrwałego kontaktu z tkankami ludzkimi następują procesy korozyjne na powierzchni stali związane z niepożądanym uwalnianiem jonów metali takich jak: żelazo, chrom i nikiel [1]. Korozja i proces uwalniania jonów powodują nie tylko uszkodzenia mechaniczne implantów, ale również odczuwania bólu w pobliżu wszczepionego implantu. Dlatego też implanty wymagają specyficznego rodzaju obróbki powierzchniowej w celu zminimalizowania szkodliwych zjawisk [2]. Obecnie, powłoki polimerowe wykorzystywane są do modyfikacji

CHANGES IN POLYMER COATED METAL IMPLANT SURFACE UPON CONTACT WITH BODY FLUID

M.CIEŚLIK^{1,2*}, K.ENGVALL³, J.PAN⁴, A.KOTARBA¹

¹FACULTY OF CHEMISTRY, JAGIELLONIAN UNIVERSITY,
3 INGARDENA STR., 30-060 KRAKOW, POLAND,

²INSTITUTE OF METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE, PAS,
25 W.REYMONTA STR., 30-059 KRAKOW, POLAND

³SWEREA KIMAB AB. P. O., Box 55970, SE-10216 STOC-
KHOLM, SWEDEN.

⁴DIV. OF SURFACE & CORROSION SCIENCE, DEPT. OF CHEMISTRY,
ROYAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY, DROTTNING KRISTINAS VÄG.
51, SE-100 44 STOCKHOLM, SWEDEN
MAILTO: CIESLIK@CHEMIA.UJ.EDU.PL

[Engineering of Biomaterials, 99-101, (2010), 18-21]

Introduction

Stainless steel (SS) due to its mechanical strength, the capability to bend and shape and relatively low cost in comparison with titanium or cobalt alloys is one of the most common used orthopaedic implant material. However, upon prolonged contact with human tissue (corrosion phenomena take place on SS surface resulting in undesirable release of hazardous for health transition metal ions [1]. The corrosion process, accompanied by release of ions, leads not only to mechanical failure of implant but also to local pain and swelling in the near implant region. Therefore, the metal based implants need specific surface finishing in order to minimizing the adverse effects [2]. Nowadays, in many industrial areas polymer coatings for surface modification are widely applied and it was already suggested that this

i zabezpieczania powierzchni metalicznych w różnych gałęziach przemysłu, ten rodzaj strategii może być również zastosowany do ochrony powierzchni implantów [3]. Jednym z rodzajów polimerów wykorzystywanych obecnie w wytworzeniu implantów jest parylen (poli-para-xililen) ze względu na jego wysoką biokompatybilność i możliwość wytworzenia cienkiej, ciągłej i chemicznie inertej powłoki. Często też stosuje się silan (A174) jako warstwa adhezyjna ułatwiająca związanie powłoki parylenowej z powierzchnią stali. Większość prowadzonych badań nad powłokami polimerowymi ma na celu zwiększenie odporności korozyjnej powierzchni metalowych implantów. Odporność korozyjna i biogodność są bowiem podstawowymi własnościami, które muszą wykazywać metalowe implanty. Dlatego też prowadzi się badania nad procesów zachodzących na powierzchniach implantów metalowych w kontakcie z płynami ustrojowymi. Do tego celu wykorzystuje się szereg metod fizykochemicznych. Szczególnie miejsce zajmują pomiary elektrochemiczne w środowisku płynów ustrojowych, których wyniki wykazują wysoką zgodność z testami biokompatybilności prowadzonymi in vivo [4].

Celem przeprowadzonych badań był monitoring zmian polimerowych powłok ochronnych osadzonych na powierzchni stali implantacyjnej oraz ocena funkcji antykorozyjnych podczas kontaktu powierzchni implantu ze sztucznymi płynami fizjologicznymi (Hanksa i Hanksa z dodatkiem nadtlenu wodoru).

Materiały i metodyka badań

Próbki stali nierdzewnej 316L z obróbką powierzchni BA (bright annealed) były przemyte, wytrawione oraz pokryte różnymi rodzajami powłok. Pierwsza seria próbek była pokryta za pomocą metody zanurzeniowej monowarstwą silanu (A 174). Na drugą serię próbek nałożono parylen N metodą osadzania z fazy gazowej (CVD). Trzecia seria próbek została pokryta warstwą podwójną (silan + parylen N). Tak przygotowane próbki badano elektrochemicznie w płynach ustrojowych oraz prowadzono obserwacje mikroskopowe. Pomiary elektrochemiczne wykonywane były w płynie Hanksa, który jest mieszaniną sztucznych soli fizjologicznych (pH=7.4). Dodatkowo, w celu symulacji odczynów zapalnych organizmu, w niektórych eksperymentach został dodany nadtlenek wodoru (100mM). Pomiary przy pomocy elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (ESI) były wykonywane w celi z trzema elektrodami (elektroda pracująca, Pt elektroda licząca i Ag/AgCl elektroda odniesienia). Elektrody były podłączone do 1287 Electrochemical Interface połączonego z analizatorem częstotliwości Solartron 1250. Dla rejestracji zmian zachodzących na powierzchni próbek pomiary ESI zostały przeprowadzone po czasie 1 godziny, a dla podwójnej powłoki polimerowej pomiary te zostały powtórzone odpowiednio po 1, 3, 7 i 9 dniach. Spektra z pomiarów ESI analizowane były za pomocą diagramów Nyquista. Morfologia powierzchni próbek była analizowana przy pomocy mikroskopu skaningowego (SEM) FEI E-SEM XL30 i mikroskopu konfokalnego (CM) Olympus LEXT OLS3100.

Wyniki i dyskusja

Typowe zdjęcia mikroskopowe (SEM i CM) powierzchni stali implantacyjnej wraz z odpowiadającymi im widmami ESI uzyskane po 1 godzinie kontaktu z płynem Hanksa przedstawiono na RYS.1. Wykazują one, że zastosowany układ polimerowy tworzy gładką i jednorodną warstwę ochronną na powierzchni stali nierdzewnej. Wyniki pomiarów elektrochemicznych ESI pokazały, że podwójna war-

kind of strategy can be used for coating of medical devices [3]. One of the polymers used today for medical devices is parylene N (poly-para-xylylene). Its applications results from its excellent biocompatibility and possibility to form a thin, continuous and inert film on a metal surface. Pre-treatment with the organic silane A174 as an adhesion promoter to parylene coating is the recommended surface preparation. Most investigations on coatings used for medical devices aim at increasing the corrosion resistance, which together with their biocompatibility are the two fundamental properties of metal implants. For monitoring the processes taking place on metal implant surfaces in artificial biological environments the electrochemical methods (such as Electrochemical Impedance Spectroscopy) are often used, because they provide the results, which are in good agreement with biocompatibility response of the metal materials obtained from the in vivo experiments [4].

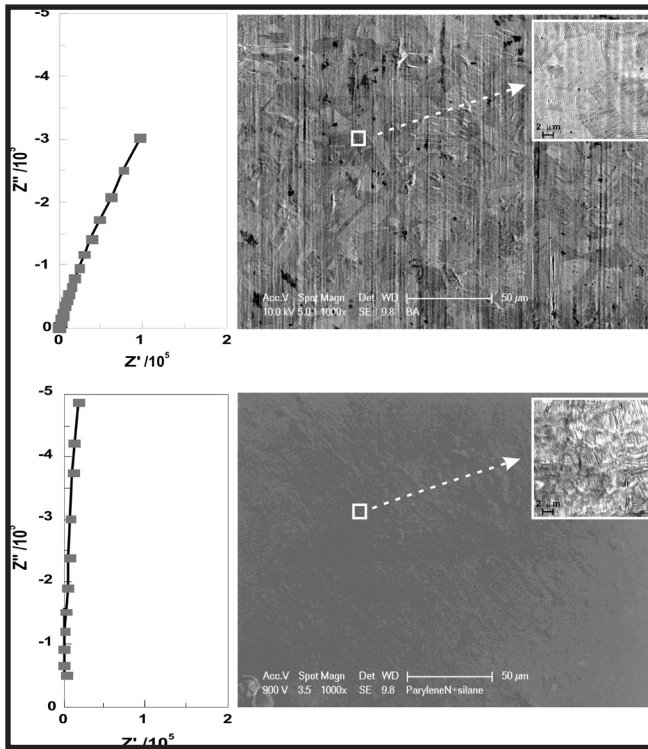
The aim of the present study was to monitor the changes in polymer coating (silane+parylene) on SS (316L) and to evaluate its protective function upon exposure to body fluids of Hanks solution and Hanks solution with the addition of H₂O₂ (simulating the inflammatory response).

Experimental

Samples of SS 316L grade with bright annealed (BA) surface finishing were cleaned, pickled and coated by different polymers coatings. One part of the SS samples was covered by a monolayer of silane A174 using a dipping method. Second part was coated by parylene N with the use of chemical vapour deposition (CVD) method. Third part was covered by double layer polymer coating (silane + parylene N). All three series of samples were investigated by means of microscopic observations and electrochemical measurements. The morphology of the coated surface was analysed by scanning electron microscopy (SEM) FEI E-SEM XL30 and laser confocal microscopy (CM) Olympus LEXT OLS3100. The electrochemical investigations were performed in Hanks solution, which is an artificial salts mixture (pH=7.4). Additionally, to simulate the conditions of an inflammatory response, in selected experiments, 100 mM H₂O₂ was added. The Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) were performed using a typical three electrode set-up consisted of a sample work electrode, a Pt mesh counter electrode and Ag/AgCl reference electrode. The electrodes were connected to a 1287 Electrochemical Interface coupled with a Solartron 1250 Frequency Response Analyzer. To monitor the changes in the coatings, the EIS measurements were performed after 1h and for double-layer coated samples additionally after 1, 3, 7 and 9 days. The impedance spectra of the samples were analyzed in terms of Nyquist plots.

Results and discussion

The typical SEM and CM images together with the corresponding EIS spectra obtained after 1 h exposure to Hanks solution for uncoated (reference) and double-layer coated samples are presented in FIG.1ab. From the microscopic observations it can be inferred that the polymer coating compose a smooth layer at the SS surface. The EIS measurements showed that the double-layer (silane+parylene) coating is a good corrosion protective coating on the steel surface. However, it should be mentioned here that the one-layer coatings (silane or parylene alone) did not formed a protection against corrosion. Long term corrosion experiments (9 days) for the samples covered by double-layer coatings (silane+parylene) showed that in Hanks solution



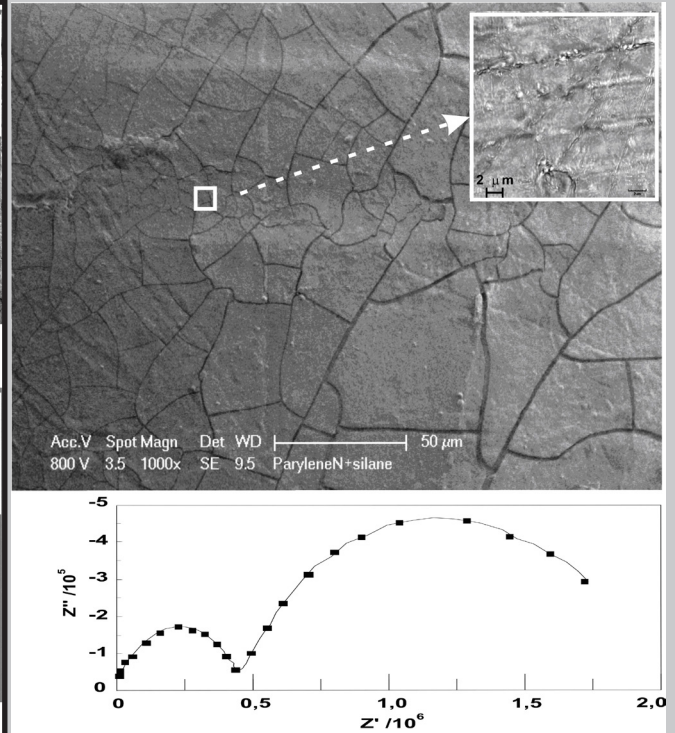
RYS.1. Diagramy Nyquista, zdjęcia SEM i CM (w dodatku) po 1 godzinie kontaktu z płynem Hanksa dla próbki stali: niepokrytej (a) pokrytej podwójną warstwą polimerową (b).

FIG.1. Nyquist plots and the corresponding SEM and CM images (inserts) after 1h exposure to Hanks solution for: uncoated (a) and double-layer (silane + parylene) coated SS surface (b).

stwa (silan+parylen) stanowi dobrą antykorozyjną powłoką ochronną. Jednocześnie należy podkreślić, że zastosowanie każdego z polimerów pojedynczo (silan lub parylen) nie prowadzi do należytego zabezpieczenia powierzchni stali implantacyjnej. Na podstawie długoterminowych eksperymentów elektrochemicznych (9 dni) można stwierdzić, że podwójna warstwa (silan+parylen) dobrze zabezpiecza powierzchnię stali przed działaniem płynu Hanksa. Jednakże dodatek nadtlenu wodoru już po jednym dniu drastycznie zmienia funkcję ochronną podwójnej warstwy polimerowej. Co prawda, początkowo, powłoka wykazuje odporność co odzwierciedla linia prosta na diagramie Nyquista, jednak po czasie 3 dni na wykresie pojawiają się dwa charakterystyczne półokręgi. Wraz ze wzrostem czasu kontaktu (7-9 dni) z płynem Hanka z H_2O_2 średnice półokręgów stają się coraz mniejsze. Wskazuje to na spadek odporności korozyjnej powierzchni (RYS.2). Należy podkreślić, że efekt ten obserwowano jedynie w obecności nadtlenu wodoru. Obserwacje mikroskopowe pokazują, że po długim czasie kontaktu z płynem Hanksa z H_2O_2 pojawiają się wyraźne pęknięcia w podwójnej powłoce polimerowej. Na podstawie wyników eksperymentalnych zaproponowano model degradacji powłoki polimerowej, który opiera się na powstawaniu reaktywnych rodników OH^\cdot na granicy faz powierzchnia stali/powłoka polimerowa.

Wnioski

Do analizy odporności korozyjnej oraz zmian na powierzchni stali implantacyjnej 316L pokrytej powłokami polimerowymi wykorzystano pomiary elektrochemiczne i obserwacje mikroskopowe. Długoterminowe testy w sztucznych płynach fizjologicznych wykazały, że podwójna



RYS.2. Zdjęcia SEM i CM, diagramy Nyquista dla podwójnej warstwy.

FIG. 2 SEM and CM images, Nyquist plot for double layer coating after long term (9 days) EIS exposure to Hanks solution with H_2O_2 .

the protective layer still exhibits its protective function. However, in the case of Hanks solution with H_2O_2 addition, the impedance response drastically changed already after one day. Initially the coating acts like a shield and the EIS spectrum in the Nyquist plot appears like a straight line. After a longer exposure time (3 days) the straight line in Nyquist diagram transforms into two semicircles. With increased exposure time (7-9 days), the diameters of the semicircles become smaller, indicating the decrease of the corrosion resistance (FIG.2). It is worth mentioning that this effect is strongly associated with the presence of H_2O_2 in Hanks solution. The microscopic observations provide complementary information on the processes taking place in the polymer coating. As shown in FIG.2 after long term exposure to Hanks solution with H_2O_2 the cracks in the double-layer coating appeared. Basing on the experimental results the degradation mechanism of the coating, involving formation of reactive OH^\cdot radicals at the SS/polymer coating interface, can be proposed.

Conclusions

Electrochemical measurements and microscopic observations are suitable and complementary methods for investigations of the corrosion resistance and observations of the surface changes of the polymeric coating on SS implant surface. Long term exposure tests in simulated body fluid (Hanks solution) revealed that the double-layer coating can be successfully used for corrosion protection of stainless steel 316L. However, the addition of 100 mM H_2O_2 , simulating the inflammatory response of the patient organism, causes a dramatic destruction of the polymer coating. The mechanistic model involving OH^\cdot radicals was proposed for the explanation of the deterioration mechanism of the polymer coating.

powłoka polimerowa może skutecznie służyć do ochrony antykorozyjnej. Jednakże, dodatek 100 mM H₂O₂ symulujący odczyn zapalny organizmu spowodował drastyczne zniszczenie powłoki. Uzyskane wyniki doświadczalne pozwoliły na opracowanie mechanizmu degradacji warstwy polimerowej.

Podziękowania

Projekt realizowany w ramach programu Ventures Fundacji na rzecz Nauki Polskiej współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej – Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

Acknowledgements

Project operated within the Foundation for Polish Science Ventures Programme, co-financed by the EU European Regional Development Fund.

Piśmiennictwo

References

- [1]. Donglu Shi, Introduction to Biomaterials, Tsinghua University Press, 2006.
- [2]. M. Cieslik, W. Reczynski, A. M. Janus, K. Engvall, R. B. Socha, A. Kotarba, Metal release and formation of surface precipitate at stainless steel grade 316 and Hanks solution interface - Inflammatory response and surface finishing effects, Corros. Sci., 51 (5) (2009) 1157.
- [3]. A. P. Piedade, J. Nanes, M. T. Vieira, Thin films with chemically graded functionality based on fluorine polymers and stainless steel, Acta Biomaterialia 4 (2008) 1073.
- [4]. W. Kajzer, A. Krauze, W. Walke, J. Marciniak, Corrosion behaviour of AISI 316L steel in artificial body fluids, AMME, 31 (2) (2008) 247.