

## SILANIZACJA JAKO METODA POPRAWY ADHEZJI POWŁOK PLLA DO GWOŹDZI ŚRÓDSZPIKOWYCH – BADANIA WSTĘPNE

E.CHOIŃSKA\*, J.R.SOBIECKI, W.ŚWIĘSZKOWSKI, K.J.KURZYDŁOWSKI

POLITECHNIKA WARSZAWSKA,  
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,  
UL. WOŁOSKA 141, 02-507 WARSZAWA, POLSKA  
\* E-MAIL: CHOINSKA.EMILIA@GMAIL.COM

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 88-92]

### Wprowadzenie

Powszechnie stosowaną metodą stabilizacji złamań kości długich jest zespolenie śródszpikowe. Niestety czasami towarzyszą mu infekcje [1-3]. Dlatego też wskazane jest stosowanie implantu, który jednocześnie zapewnia dobrą stabilizację, ale dodatkowo może też lokalnie uwalniać lek. Nośnikiem leku mogą być polimerowe powłoki naniesione na powierzchnię metalowego implantu, jak jest to już stosowane w przypadku stentów [4]. Warstwy takie muszą zapewniać odpowiednią kinetykę uwalniania leku, ale też bardzo dobrze przylegać do metalowego substratu. Uzyskanie dobrej adhezji jest jednak trudne. Aby poprawić adhezję polimeru do metalowego podłoża można stosować różne modyfikacje powierzchni metalu. Nasze poprzednie badania wykazały, że efekt ten można łatwo osiągnąć poprzez rozwinięcie powierzchni [5]. Niestety powoduje to obniżenie odporności korozyjnej metalu.

Inną metodą modyfikacji powierzchni metalicznej jest silanizacja. Silanowe środki sprzęgające są opartymi na krzemie związkami zawierającymi dwie grupy funkcyjne. Jedna jest zdolna do łączenia z substratem nieorganicznym (np. szkłem, metalem lub ceramiką), druga do wiązania z materiałem organicznym (np. polimery, powłoki lub kleje). Dużą zaletą tych materiałów jest ich dobra odporność na korozję [6].

Celem pracy było opracowanie metody silanizacji powierzchni stali nierdzewnej, poprawiającej adhezję powłoki polimerowej. Badano topografię modyfikowanej powierzchni, a następnie nanoszone powłokę polimerową. Na końcu, aby wybrać najlepszą metodę silanizacji, zbadano adhezję naniesionych powłok.

### Materiały i metody badań

Stal nierdzewną 316L zakupiono od ITALINOX Polska. Silanowy środek sprzęgający GPTS ( $\gamma$ -glicidoksypropyltrimetoksylsilan) zakupiono w Sigma Aldrich (Polska), kwas siarkowy, nadtlenek wodoru, toluen, aceton, etanol oraz dichlorometan w POCH (Polska), chloroform w CHEMPUR (Polska). Poli(L-laktyd) (PLLA Mw=150kDa) zakupiono w Boehringer Ingelhaime (Niemcy). Jako substratu użyto próbek o średnicy 20 mm i grubości 2 mm wypolerowanych na lustrzany połysk. W celu usunięcia wszelkich zanieczyszczeń oraz ekspozycji grup wodorotlenowych, próbki poddano działaniu roztworu  $H_2SO_4$  i  $H_2O_2$  (4:1), a następnie czyszczono ultradźwiękowo, kolejno w wodzie destylowanej, etanolu i acetonie oraz osuszono strumieniem azotu.

## SILANIZATION AS A METHOD FOR IMPROVING PLLA COATING ADHESION TO THE INTRAMEDULLARY NAILS - PRELIMINARY STUDIES

E.CHOIŃSKA\*, J.R.SOBIECKI, W.ŚWIĘSZKOWSKI, K.J.KURZYDŁOWSKI

WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,  
141 WOŁOSKA STR., 02-507 WARSZAW, POLAND  
\* E-MAIL: CHOINSKA.EMILIA@GMAIL.COM

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 88-92]

### Introduction

Intramedullary fixation is commonly used method for long bones fractures stabilization. However, sometimes after nailing infections occur [1-3]. Therefore implant, which guarantees good fixation and additionally may locally release drug are advisable. The drug carrier could be polymeric coatings deposited onto surface of metallic implant, as it is already used in the vascular stents [4]. Such coatings should provide proper kinetics of drug release, but also adhere very well to metallic substrate. Obtaining of good adhesion is difficult. In order to increase the adhesion of polymers to the metal surface various surface modifications can be used. Our previous study shows, that this effect can be easily achieved by surface developing [5]. However, it involved decrease of the corrosion resistance of the metallic substrate.

Another method of metallic surface modification is silanization. Silane coupling agents are silicon-based compounds that contain two reactive groups. One is able to connect to inorganic substrate (such as glass, metal or ceramic), second one to organic material (such as organic polymers, coatings or adhesives). The other big advantage of these materials is their good corrosion resistance [6].

The aim of this study was to develop a proper method of the silanization of stainless steel surface to improve adhesion of polymer coating. The topography of the modified surface was characterized. Then, these surfaces were coated by polymer. Finally, the adhesion of the coatings was investigated to select the best method of the silanization.

### Materials and methods

The stainless steel 316L was purchased from ITALINOX Poland. The silane coupling agent GPTS ( $\gamma$ -glycidoxypopyltrimethoxysilane) was obtained from Sigma Aldrich (Poland). Sulfuric acid, hydrogen peroxide, toluene, acetone, ethanol, dichloromethane were obtained from POCH (Poland). Chloroform were purchased from CHEMPUR (Poland). The poly(L-lactide acid) (PLLA Mw=150kDa) was from Boehringer Ingelhaime (Germany). The disk-like samples, diameter 20 mm and thickness 2 mm, were polished to the mirror like shine and used as the substrate material. In order to remove any contaminations and expose hydroxyl groups on the steel surface the samples were treated with a solution of  $H_2SO_4$  and  $H_2O_2$  (4:1). These samples were ultrasonically cleaned in the distilled water, ethanol and acetone, and dried by nitrogen blowing. Ultrasonic cleaning was carried out using ultrasonic washer or ultrasonic homogenizer, which allowed for applying higher-power ultrasounds.

Czyszczenie ultradźwiękowe przeprowadzono w płucze ultradźwiękowej, lub za pomocą homogenizatora ultradźwiękowego, pozwalającego na zastosowanie ultradźwięków o wysokiej energii. Proces silanizacji przeprowadzono w 10% roztworze GPTS/toluen w temperaturze 55°C przez 48 h. Grupy alkoksylowe mogą hydrolizować do silanolu, albo dzięki dodatkowi wody, albo dzięki wodzie pozostającej na powierzchni nieorganicznej [7]. Dlatego też, w jednym wariancie, mała ilość wody (200 µl H<sub>2</sub>O/10ml czystego GPTS) została dodana do roztworu silanu. Po reakcji, w celu usunięcia niekovalentnie zaadsorbowanego środka sprężającego, przeprowadzono ultradźwiękowe płukanie w toluenie i dichlorometanie. Otrzymaną warstwę silanu suszono 3 h w atmosferze argonu w temperaturze 70°C. Tak przygotowane próbki pokryto cienką warstwą PLLA. Powłoki nanoszono poprzez zanurzenie próbek w 8% roztworze PLLA/chloroform, oraz suszenie 2 h w warunkach otoczenia, a następnie 24 h w suszarce próżniowej (25°C, 100 mbar).

Dla silanizowanych próbek wykonano obserwacje w skali makro, mikro oraz pomiary chropowatości. Do makroobserwacji użyto aparatu cyfrowego. Obserwacje w skali mikro wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM Hitachi S-2600N). Pomiary chropowatości powierzchni wykonano za pomocą profilometru optycznego Wyko NT9300. Adhezję powłok polimerowych badano scratch testerem Revetest.

## Wyniki

Badano cztery rodzaje próbek: referencyjną (RF), czyszczoną przy użyciu płuczki ultradźwiękowej (P=100 W) (SP), przy użyciu homogenizatora ultradźwiękowego (P=300 W) (SIL\_1), oraz czyszczoną jak w wariancie SIL\_1, ale silanizowaną z dodatkiem wody w roztworze (SIL\_2). Wyniki makroobserwacji przedstawiono na RYS. 1. Wykazały one, że zastosowanie ultradźwięków o niskiej energii pozwoliło na uzyskanie na powierzchni metalu bardzo cienkiej, niemalże niewidocznej warstwy silanu. Użycie podczas czyszczenia ultradźwięków o wyższej energii spowodowało wzrost grubości warstwy primera. Można to wytłumaczyć rozwinieciem powierzchni metalu. Jak wykazał Chiu [8] nawet krótkotrwałe działanie ultradźwięków może spowodować znaczny wzrost chropowatości modyfikowanej powierzchni. Powiązał on ten efekt z procesem kawitacji. Zgadza się to z badaniami Geigera [9], który wykazał, że ultradźwięki wpływają na pole powierzchni właściwej oraz podnoszą reaktywność żelaza. Reaktywność ta jest związana z małymi pęknięciami powierzchni, które są nowymi drogami przenoszenia elektronów i reakcji. W związku z tym wzrasta ilość zaadsorbowanych grup hydroksylowych, co pozwala na wiązanie większej ilości silanu.

Dodanie wody do roztworu GPTS spowodowało dalszy wzrost grubości warstwy silanu. Jest to efekt małych zmian w procesie silanizacji. Schemat procesu silanizacji przedstawiono na RYS. 2. Obejmuje on cztery podstawowe etapy: 1 – hydrolizę grup metoksylowych, 2 – kondensację, 3 – tworzenie wiązań wodorowych oraz 4 – tworzenie wiązań metal-O-Si [7]. W wariantach SP i SIL\_1 hydroliza zaszła dzięki wodzie zaadsorbowanej na powierzchni metalu. Dodanie wody do roztworu silanu spowodowało przeniesienie hydrolizy z powierzchni stali do objętości roztworu. Zhydrolizowany silan podlegał kondensacji, a nawet sieciowaniu, a następnie wiązał się z powierzchnią metalu. W tym przypadku, o wystąpieniu sieciowania świadczy zaobserwowane przejście silanu w żel.

Then, they were subjected to a silanization process. The silanization was performed in 10% (v/v) GPTS/toluene at 55°C for 48 h. The alkoxy groups hydrolyze to silanol, either through the addition of water or from residual water on the inorganic surface [7]. Therefore, in one variant, small amount of water (200 µl H<sub>2</sub>O/10 ml pure GPTS) was added into the silane/toluene solution. After reaction, in order to remove non-covalently adsorbed silanes, ultrasonication in toluene and dichloromethane was performed. The silane layer was cured in the oven with argon atmosphere at 70°C for 3 h. Such prepared samples were coated with a thin layer of PLLA. The coatings were obtained by dipping the samples in a 8% PLLA/chloroform solution. Then, the samples were dried for 2 h at ambient conditions, and subsequently dried for 24 h in the vacuum dryer (25°C, 100 mbar).

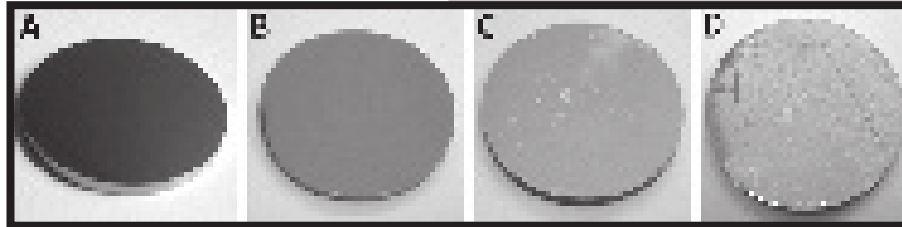
The macro-, micro-observations and roughness measurement for the silanized samples were performed. The macro-observations were done with using digital camera. Micro-observations were performed using scanning electron microscope (SEM Hitachi S-2600N). Surface roughness was measured using optical profilometer Wyko NT9300. Adhesion of the polymeric coatings was investigated using scratch tester Revetest.

## Results

Four types of the samples were analysed: reference sample (RF), sample cleaned in ultrasonic washer (P=100 W) (SP), sample cleaned with using ultrasonic homogenizer (P=300 W) (SIL\_1), and sample cleaned as SIL\_1 but this time the silane solution contained a small amount of water (SIL\_2). The results of the macro- observation are shown in FIG. 1. They have shown that applying low-energy ultrasounds allows for obtaining very thin, practically invisible silane layer at the metal surface. Applying higher-energy ultrasounds has caused increase of the thickness of the primer layer. It can be explained by development of metal surface. As Chiu et al. [8] have shown, even short time acting of ultrasounds can result in significant increase of the modified surface roughness. They attribute this to cavitation process. It is in agreement with Geiger et al. [9] investigations. They have shown that ultrasounds influence on the specific surface area and also increase the reactivity of the iron. The reactivity is related to the fine surface cracks, which are new pathways for electron transfer and reaction. Therefore, the amount of adsorbed hydroxyl groups increases allowing for bonding larger amount of silane.

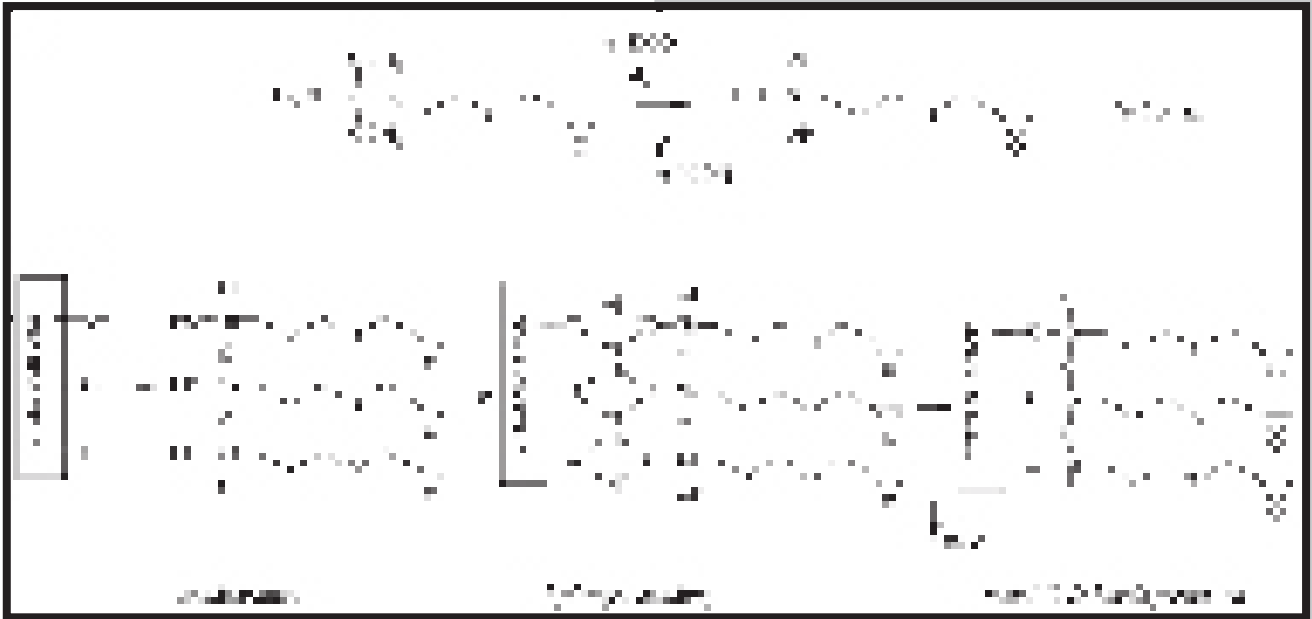
Addition of water into GPTS/toluene solution caused increase of the silane layer thickness. This is an effect of a little change in silanization process. The schematic illustration of this process is shown in the FIG. 2. It involved four basic steps: 1 – hydrolysis of methoxy groups, 2 – condensation, 3 – formation of hydrogen bonds, and 4 – metal-O-Si bonds formation [7]. For the SP and SIL\_1 hydrolysis has proceeded thanks to residual water on the surface. The addition of water into GPTS/toluene solution results in the hydrolysis in the volume of solution. The hydrolyzed silane condensed or even crosslinked and subsequently it was bonded onto the metallic surface. In this case, the crosslinking occurred and transition of the silane into a gel was observed.

Effect of applying high-power ultrasounds and addition of water into GPTS solution was also analyzed using scanning electron microscope (FIG. 3). At the surface after SP silanization variant just small precipitated silane particles were observed. It suggests that just very thin layer of couple agent was bonded at the steel surface. Different surfaces were obtained at other samples. The surface of the SIL\_1 was characterized by tight silane coatings composed of small silane particles.



RYS. 1. Zdjęcia makro silanizowanych próbek: a) powierzchnia referencyjna, b) SP, c) SIL\_1, d) SIL\_2.

FIG. 1. Macro-images of the silanized samples: a) reference surface, b) SP, c) SIL\_1, d) SIL\_2.



RYS. 2. Schemat procesu silanizacji przy użyciu GPTS.

FIG. 2. Scheme of the silanization process using GPTS.

Efekt stosowania ultradźwięków o wysokiej energii oraz dodatku wody do roztworu GPTS analizowano również przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (RYS. 3). W wariancie SP, na powierzchni obserwowano tylko małe cząstki wytrąconego silanu, co sugeruje osadzenie bardzo cienkiej warstwy środka sprzęgającego. Odmienna powierzchnia była obserwowana na innych próbkach. Po SIL\_1 otrzymano szczelną powłokę silanu zbudowaną z jego małych cząstek. Przypuszczalnie, na skutek rozwinięcia powierzchni, została zatrzymana większa ilość wody. To, oraz duża liczba zaadsorbowanych grup wodorotlenowych, mogło spowodować wzrost liczby wiązań metal-O-Si. Jeżeli proces jest prowadzony w odpowiednich warunkach wystarczająco długo, może dodatkowo wystąpić sieciowanie silanu, co obserwowano w postaci osadzonych małych cząstek silanu.

Po SIL\_2, z małych cząstek, jakie obserwowano poprzednio, silanowy środek sprzęgający uformował aglomeraty. Oznacza to, że znaczna ilość silanu kondensowała i sieciowała wykorzystując wszystkie grupy hydroksylowe, tworząc małe cząstki. Następnie łączyły się one ze sobą, przy użyciu części z pozostałych wolnych grup wodorotlenowych, tworząc aglomeraty. Ponieważ woda w roztworze GPTS/toluen zainicjowała proces kondensacji w jego objętości, dlatego też z powierzchnią stali zostały związane, przy użyciu pozostałych wolnych grup hydroksylowych, już wcześniej skondensowane/usieciowane aglomeraty silanu.

Presumably, this is an effect of the development of the steel surface. The developed surface allows for retention of bigger amount of residual water. This, and also a large number of adsorbed to the developed surface the hydroxyl groups, could increase the number of metal-O-Si bonds. However, if the process is long enough and performed at the proper conditions, the silane crosslinking can occur. Therefore, the small particles of the silane were observed.

After SIL\_2 silane coupling agent was in the form of agglomerates created from the small particles. It means that a large amount of the silane was condensed and crosslinked using all hydroxyl groups. As a result of that the small spherical particles were formed. A part of free hydroxyl groups reacted with each other and big agglomerates were generated. Because the water in the GPTS/toluene solution initiated the condensation process in the volume of silane solution, therefore, already condensed/crosslinked agglomerates of the silane were bonded to the steel surface using residuals of free hydroxyl groups.

The silanization caused the changes in the surface roughness. To assess them, the profilometric measurements were done. The results are shown in the TABLE 1. They are in agreement with the SEM observation. The roughness increases when the thickness of silane coating increases.

The adhesion of the polymeric coatings was measured using scratch test. The scratch length was 3 mm. The applied load was increasing from 1 to 10 N with a loading rate of 2 N/min. The obtained results are shown in FIG. 4.



Silanizacja spowodowała zmiany w chropowatości powierzchni. Aby je ocenić wykonano pomiary profilometryczne. Wyniki zestawiono w TABELI 1. Są one zgodne z obserwacjami SEM – wraz ze wzrostem grubości powłoki wzrastała chropowatość powierzchni.

Adhezję naniesionych powłok polimerowych badano metodą scratch testu. Długość rysy wynosiła 3 mm. Zastosowano obciążenie wzrastające od 1 do 10 N z prędkością narastania siły równą 2 N/min. Otrzymane wyniki przedstawiono na RYS. 4.

Próbki SP wykazały najlepszą adhezję powłok polimerowych. Obciążenie krytyczne (~3,8 N, RYS. 4b) było ok 1,5 raza wyższe niż dla próbek odniesienia (~2,5 N, RYS. 4 a). Dodatkowo, całkowita powierzchnia zerwanej powłoki jest również mniejsza niż w przypadku pozostałych próbek. Jest to wynik dobrej równowagi pomiędzy wiązaniami metal-O-Si, Si-O-Si, a także silan-polimer. W przypadku próbek SIL\_1, silan jest lepiej związany ze stalą niż z polimerem, ponieważ po scratch teście jego warstwa jest nadal na powierzchni stali. Rozwinięcie powierzchni spowodowało wzrost liczby zaadsorbowanych grup hydroksylo- wych na powierzchni stali, a dzięki temu wzrost liczby wiązań metal-O-Si. Ponadto, proces sieciowania mógł zmniejszyć ilość odsłoniętych grup funkcyjnych zdolnych do reakcji z polimerem, dlatego został on łatwo zerwany. Sieciowanie i zmniejszenie ilości odsłoniętych grup glicydylowych prawdopodobnie wystąpiło również w przypadku SIL\_2. Jednak słabe wiązanie aglomeratów silanu z powierzchnią metalu spowodowało, że został on usunięty razem z powłoką polimerową. Należy zauważyć, że we wszystkich przypadkach rejestrowana podczas testu emisja akustyczna była na bardzo niskim poziomie. Oznacza to, że podczas zarysowania były niszczone tylko powłoka polimerowa oraz warstwa silanu.

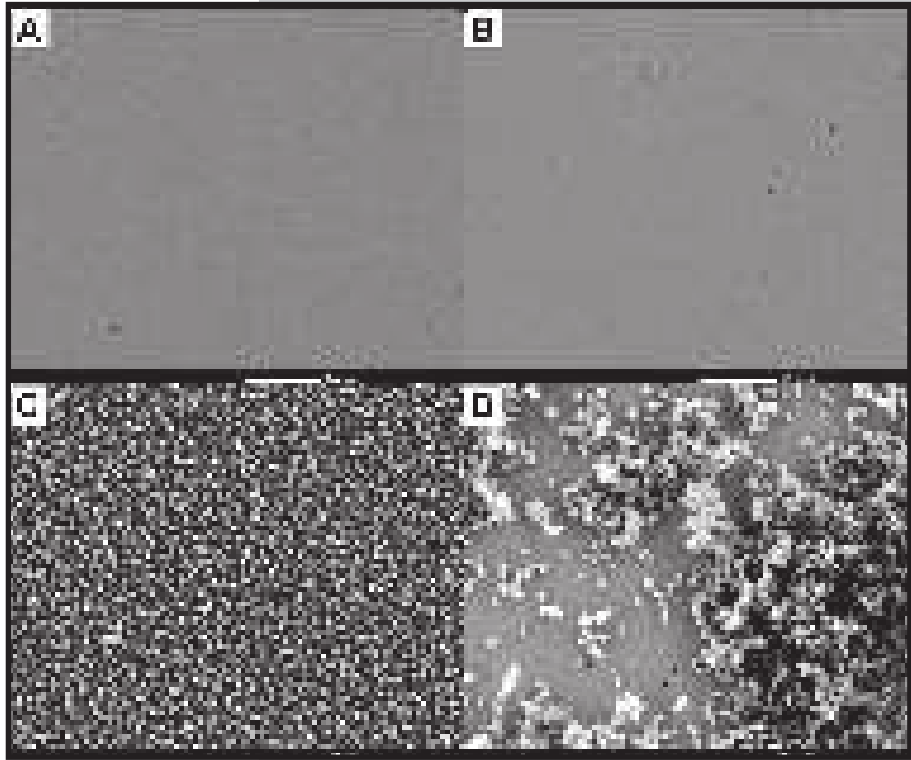
**TABELA 1. Chropowatość powierzchni silanizowanych próbek.**

**TABLE 1. Roughness of the silanized samples.**

	Reference sample	SP	SIL_1	SIL_2
Ra [nm]	4.9÷7.4	16÷30	230÷260	1850÷4700
Rt [µm]	0.078÷0.085	3÷5	8÷13	150÷350

## Wnioski

Artykuł przedstawia wstępne badania nad zastosowaniem silanizacji w celu poprawy adhezji powłok polimerowych do powierzchni metalicznej. W przyszłości tą powierzchnię może stanowić powierzchnia gwoździa śródszpikowego. Zaproponowana metoda modyfikacji powierzchni pozwoliła na osiągnięcie założonego celu. Jednak proces ten zależy od wielu parametrów, jak na przykład obróbka wstępna powierzchni. Dlatego też dalsze badania powinny być skoncentrowane na optymalizacji procesu oraz charakteryzacji reakcji wiązania.



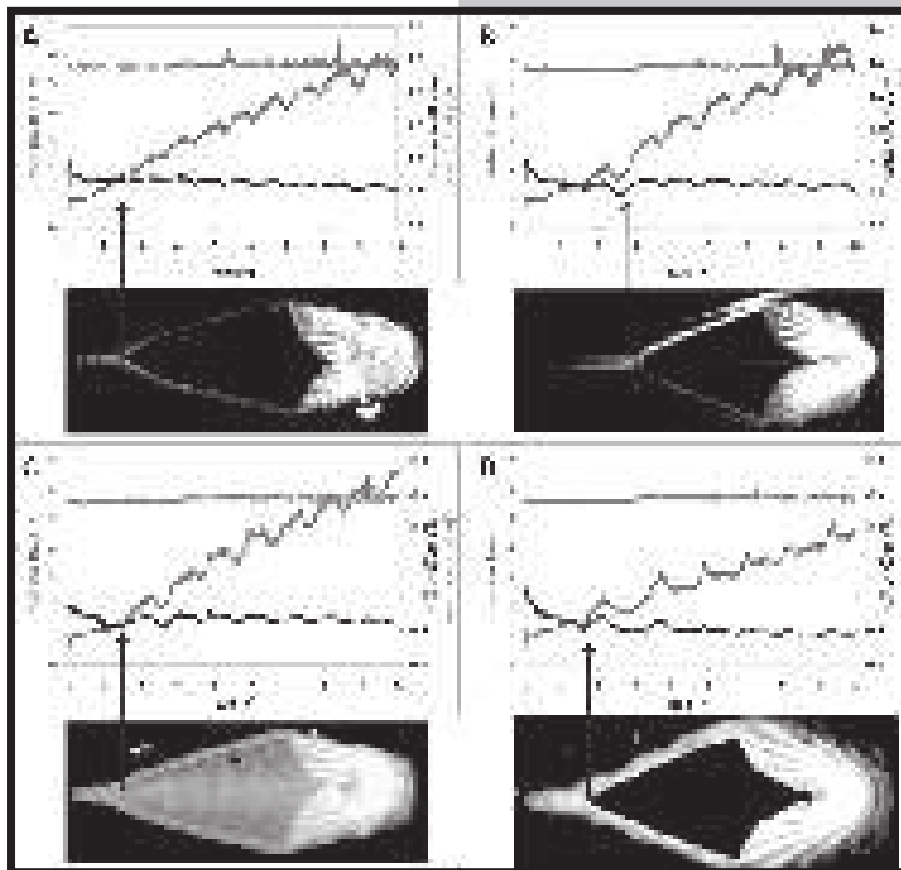
**RYS. 3. Zdjęcia SEM silanizowanych próbek: a) powierzchnia referencyjna, b) SP, c) SIL\_1, d) SIL\_2.**

**FIG. 3. SEM images of the silanized samples: a) reference surface, b) SP, c) SIL\_1, d) SIL\_2.**

The SP samples showed the best adhesion of the polymeric coatings. The critical load (~3.8 N, FIG. 4b) was about 1.5 times higher than for the reference sample (~2.5 N, FIG. 4a). Additionally, the total area of the broken away coating is also lower than for other samples. This is a result of a good balance between metal-O-Si, Si-O-Si, and also silane-polymer bonds. In the case of the SIL\_1 samples, the silane couple agent is better bonded to the steel than to the polymer, and because of that the silane layer is still at the metal surface after the scratch test. The surface development caused the increase of the number of adsorbed hydroxyl groups at steel surface. Thus, it also increased the number of metal-O-Si bonds. Moreover, crosslinking process could decrease the amount of the exposed functional groups, which are able to react with the polymer. Therefore, the polymer was easily broken away. The crosslinking and decrease of the exposed glycidyl groups probably has occurred also in the case of the SIL\_2. However, the agglomerated silane was very weakly bonded to the metal surface. Therefore, it was removed together with the polymeric coatings. What is worth noting is that in all the cases very low values of acoustic emission were recorded during the scratch tests. It means that during scratching only the polymeric coatings and the silane layer were damaged.

## Conclusion

The paper described the preliminary study of using the silanization for improving adhesion of the polymeric coating to metallic surface. This surface could be in future the surface of the intramedullary nail. The proposed surface modification method has allowed for achieving the planned purpose. However, this process depends on many parameters, including, for instance, surface pretreatment. Therefore, the further studies should be concentrated on the process optimization and characterization of the bonding reactions.



RYS. 4. wyniki scratch testu: a) próbka referencyjna, b) SP, c) SIL\_1, d) SIL\_2.  
 FIG. 4. Scratch test results: a) reference sample, b) SP, c) SIL\_1, d) SIL\_2

## Podziękowania

Praca była finansowana z grantu statutowego nr 504G/1090/0274/001.

## Acknowledgements

The work was supported by the statutory grant no. 504G/1090/0274/001.

## Piśmiennictwo

- [1] C-W. Oh, B-C. Park, J-C. Ihn, H-J. Park: Primary unreamed intramedullary nailing for open fractures of the tibia, *International Orthopaedics*, 24 (2001) 338-341.
- [2] B.H. Ziran, M. Darowish, B.A. Klatt, J.F. Agudelo, W.R. Smith: Intramedullary nailing in open tibia fractures: a comparison of two techniques, *International Orthopaedics*, 28 (2004) 235-238.
- [3] K. Yokoyama, M. Uchino, K. Nakamura, H. Ohtsuka, T. Suzuki, T. Boku, M. Itoman: Risk factors for deep infection in secondary intramedullary nailing after external fixation for open tibial fractures, *Injury, International Journal of the Care of the Injured*, 37 (2006) 554-560.
- [4] S.E. Burke, R.E. Kuntz, L.B. Schwartz: Zotarolimus (ABT-578) eluting stents, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 58 (2006) 437-446.
- [5] E. Chojińska, E. Kijeńska, J. Kamiński, I. Milosev, W. Świąszkowski, T. Wierchoń, K.J. Kurzydłowski: Surface modification of stainless steel intramedullary nails to improve adhesion of polymeric coatings, *Archives of Metallurgy and Materials* (paper in press).

## References

- [6] D.Zhu, W.Ooij: Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection, *Corrosion Science* 45 (2003) 2177-2197.
- [7] [www.xiameter.com](http://www.xiameter.com) - A Guide To Silane Solution: Silane Coupling Agent.
- [8] K.Y. Chiu, F.T. Cheng, H.C. Man: Evolution of surface roughness of some metallic materials in cavitation erosion, *Ultrasonics* 43 (2005) 713-716.
- [9] C.L. Geigera, N.E. Ruizb, C.A. Clausena, D.R. Reinhartb, J.W. Quinnc: Ultrasound pretreatment of elemental iron: kinetic studies of dehalogenation reaction enhancement and surface effects, *Water Research* 36 (2002) 1342-1350.