

POWŁOKI PARYLENOWE DO OCHRONY POWIERZCHNI METALOWYCH IMPLANTÓW

M. CIEŚLIK^{1*}, M. GOŁDA², A. KOTARBA²

¹LFC SP. Z O.O., UL. SKŁADOWA 5B,
66-016 CZERWIENSK, POLSKA

²UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI, WYDZIAŁ CHEMII,
INGARDENA 3, 30-060 KRAKÓW, POLSKA

*MAILTO: CIESLIK@CHEMIA.UJ.EDU.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 116-117, (2012), 39-41]

Wstęp

Austenityczna stal nierdzewna (SS) jest materiałem najczęściej stosowanym do implantowania w organizmie ludzkim. Ze względu na swoje własności chemiczne i mechaniczne, zdolność do nadawania kształtów oraz relatywnie niską cenę materiał ten stosowany jest głównie do produkcji śrub, wkrętów, płytek stabilizujących, gwoździ śródszpikowych oraz do wytwarzania narzędzi chirurgicznych [1]. Stal nierdzewna posiada jednak również kilka wad, z których najpoważniejszą jest możliwość wystąpienia korozji na powierzchni. Obserwowane procesy korozyjne związane są z procesem uwalniania toksycznych jonów metali (żelazo, chrom i nikiel), a w konsekwencji tego niszczeniem implantu. Może to powodować wszelkiego rodzaju odczyny zapalne oraz alergię. Dlatego też, w celu zminimalizowania procesu uwalniania jonów należy zastosować odpowiedni sposób modyfikacji powierzchni materiałów implantacyjnych [2]. Obecne strategie badawcze skoncentrowane są na zastosowaniu ochronnych powłok polimerowych. Jednym z rodzajów polimerów, który obecnie znalazł zainteresowanie jest parylen C. Polimer ten wykazuje wysoką biokompatybilność i możliwość wytworzenia cienkiej, ciągłej i inertnej powłoki [3]. Często też, w celu polepszenia adhezji powłoki ochronnej do podłoża metalowego stosuje się cienką warstwę kleju adhezyjnego (silan A174). Większość badań nad powłokami polimerowymi ma na celu zwiększenie odporności korozyjnej powierzchni metalowych implantów poprzez ograniczenie procesu uwalniania jonów metali. Inną ważną cechą powłok na implantach jest odporność na zarysowanie czy zużycie ściernie. W celu monitorowania procesów zachodzących na powierzchni implantów metalowych w środowisku biologicznym wykorzystywane są testy in vitro, zaś właściwości mechaniczne powłok są badane przy użyciu testów zużyciowych.

Celem przeprowadzonych badań była analiza właściwości ochronnych polimerowej powłoki silanowo+parylenowej C, osadzonej na powierzchni stali implantacyjnej 316L, z punktu widzenia właściwości anykorozyjnych i mechanicznych.

Materiały i metodyka badań

Próbki stali nierdzewnej 316L były przemyte, wytrawione oraz pokryte 8 μm powłoką parylenu C przy użyciu metody osadzania z fazy gazowej (CVD) (ParaTech) opisanej w [3]. Przed pokryciem próbek stali parylenem, została nałożona cienka warstwa silanu A 174 za pomocą metody zanurzeniowej. Próbki stali bez powłok wykorzystywane były jako próbki referencyjne. Wszystkie próbki analizowano pod kątem właściwości ochronnych. Testy uwalniania jonów in vitro wykonane były przez różne okresy czasu (1 dzień - 28

PARYLENE COATING FOR METAL IMPLANT SURFACE PROTECTION

M. CIEŚLIK^{1*}, M. GOŁDA², A. KOTARBA²

¹LFC SP. Z O.O., UL. SKŁADOWA 5B,
66-016 CZERWIENSK, POLAND,

²JAGIELLONIAN UNIVERSITY, FACULTY OF CHEMISTRY,
3 INGARDENA STR., 30-060 KRAKOW, POLAND,

*MAILTO: CIESLIK@CHEMIA.UJ.EDU.PL

[Engineering of Biomaterials, 116-117, (2012), 39-41]

Introduction

Austenitic stainless steel (SS) is one of the most commonly used orthopedic implant material. Because of its mechanical strength, the capability to bend and shape as well as relatively low cost, it is used for production of the screws, nails, plates and instrumentation [1]. However, SS has some significant disadvantages; the most common is surface corrosion. Observed corrosion is related to the toxic metal ions release (iron, nickel and chromium) and as a consequence, implant damage is observed. This in turn may result in allergy and dangerous diseases. For that reason, appropriate surface engineering of the metal implant is of critical importance when attempting to limit the metal ions release [2]. Nowadays, strategies of investigation are focused on application of protective polymer coatings. Nowadays, one of the polymers that draw the attention is parylene C. This polymer exhibits excellent biocompatibility and possibility to form continuous, thin layer [3]. However, pre-treatment with the organic silane A174 as an adhesion promoter of parylene coating is the recommended preparation of steel surface. Most investigations on coatings used for medical devices aim to increase the corrosion resistance while decreasing the release of metal ions into the body. Another important characteristic of the coatings on metal implants involves its mechanical properties, such as friction and wear resistance. For monitoring the processes taking place on metal implant surfaces in biological environments the in vitro tests and wear tests are often used.

The aim of the present study was to evaluate protective function of silane+parylene C coating on SS (316L) in terms of mechanical and anticorrosion properties.

Experimental

Samples of SS 316L grade were cleaned, pickled and coated with an 8 μm of parylene C by means of Chemical Vapour Deposition (CVD) (ParaTech) described in elsewhere [3]. Prior to covering with parylene, the SS samples were coated by adhesive glue, silane A174, via a dipping method. Cleaned uncoated SS samples were used as references. All analyzed samples were investigated for protective properties. In vitro metal ion release tests were performed for different period of time (1 day - 28 days) in darkness, using a shaking incubator at a temperature of 37°C. All exposure tests were performed in Hanks solution, which is an artificial salts mixture (pH=7.4) with hydrogen peroxide addition. Samples of the solution after the exposure period were analyzed for the concentrations of the released metals (Fe, Cr, Ni), by Atomic Absorption Spectrometer Perkin-Elmer Model 3110. Young modulus measurements and scratch test were performed with the use of MicroCombi Tester (CSM). For scratch test a Rockwell C spherical diamond stylus with cone apex angle of 120° and tip radius of 200 μm was used. Based on the obtained results, the static coefficient

dni) w inkubatorze z wytrząsaniem, w temperaturze 37°C. Jako sztuczny płyn fizjologiczny wykorzystano płyn Hanksa, który jest mieszaniną sztucznych soli fizjologicznych (pH=7.4). Próbki płynów po testach były analizowane pod kątem ilości uwolnionych jonów (Fe, Cr, Ni) z wykorzystaniem spektrometru absorpcji atomowej Perkin-Elmer Model 3110. Pomiaru modułu Younga oraz scratch testy wykonano z wykorzystaniem MicroCombi Tester (CSM). W pomiarach zarysowania wykorzystano diamentowy węglownik Rockwella C o kącie 120° i średnicy zaokrąglenia 200 µm. Na podstawie wyników obliczono statyczny współczynnik tarcia. Badania ścieralności przeprowadzono na triboteście typu kula-tarcza wg norm ASTM G 99-05. Do pomiarów wykorzystano polerowaną kulkę stalową 100Cr6 o średnicy 6 mm. Testy prowadzono przez 5000 cykli, przy prędkości obrotowej 60 obr/min. Na podstawie otrzymanych wyników wyznaczono współczynnik tarcia dynamicznego, profil otrzymanej bruzdy oraz wskaźnik zużycia.

Wyniki i dyskusja

Typowe zdjęcia mikroskopowe (SEM) powierzchni stali implantacyjnej bez i z powłoką silanowo-parylenową C przedstawiono na RYS.1. Wykazują one, że zastosowany układ polimerowy tworzy gładką i jednorodną warstwę ochronną na powierzchni stali nierdzewnej. Na RYS.2 przedstawiono sumaryczne stężenia uwolnionych jonów metali (Fe+Cr+Ni) w zależności od czasu inkubacji w płynie fizjologicznym dla próbek niepokrytych i pokrytych powłoką ochronną. Otrzymane wyniki badań wykazały, że wraz z czasem inkubacji wzrasta stężenie jonów w badanych roztworze. W przypadku próbek niepokrytych, wzrost ten był obserwowany od początku czasu pomiarowego i miał charakter liniowy. Taka zależność liniowa wynika z faktu, że w 37°C nadtlenek wodoru intensywnie reaguje z powierzchnią stali powodując jej wzmożoną korozję. Natomiast dla próbek pokrytych powłoką polimerową stężenie jonów w początkowym etapie testów (14 dni) było nieznaczne. Wraz z upływem czasu inkubacji zaobserwowano eksponencyjalny wzrost ich ilości w roztworze. Świadczy to o złożoności procesów występujących podczas procesu uwalniania jonów metali do płynów ustrojowych. Początkowo kinetyka przechodzenia jonów metali związana jest z procesem ich dyfuzji przez warstwę ochronną. Dopiero później obserwuje się zwiększenie ilości jonów w roztworze. Zestawienie badanych właściwości mechanicznych próbek niepokrytych i pokrytych powłoką silanowo-parylenową C przedstawiono w TAB.1.

Wartość modułu Younga dla badanej powłoki była 20-krotnie niższa od wartości dla stali i zbliżona do wartości modułu Younga dla kości (ok.10 GPa). Jest to bardzo korzystne z punktu widzenia aplikacji medycznych. Wartość

of friction was calculated. Wear tests were carried out with a ball on disc tribotester according to ASTM G 99-05. For this kind of measurements polished 100Cr6 steel ball with a diameter of 6 mm was used. Tests were carried out for 5000 cycles at a speed of 60 rev./min. The results show the dynamic friction coefficient, groove profile and wear index.

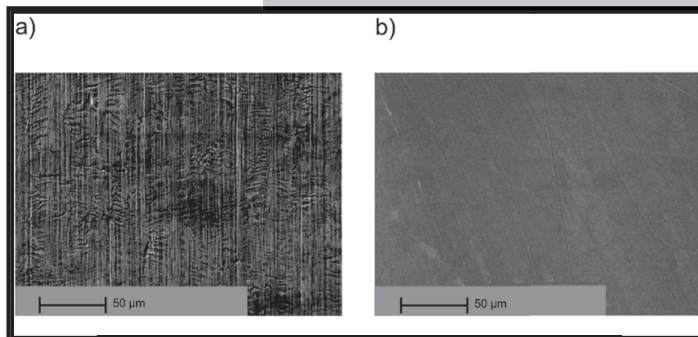
Results and discussion

The typical SEM pictures for uncoated (reference) and silane-parylene C coated samples are presented in FIG.1. From the microscopic observations it can be inferred that the parylene coating composed a smooth uniform layer at the SS surface. In FIG.2 the kinetic of the total metal ion release (Fe+Cr+Ni) for different kind of analyzed samples are presented. Obtained results clearly show increase of metal ions release rate in body fluid after longer experiment time. In the case of uncoated samples, increase has been observed since the beginning of the experiment time and was linear. Such linear dependence results from the fact that at 37°C. hydrogen peroxide reacts with the steel surface and cause increased corrosion. However, for polymer coated samples

concentration of ions in the initial stage (14 days) was low. Together with the incubation time exponential increase of metal ions in solution was observed. These illustrates the complexity of the processes occurring during the release of metal ions to the body fluids. Initially, the kinetics of metal ions transition are related to the process of diffusion through a protective layer. After longer exposure time increase of metal ions release rate was observed.

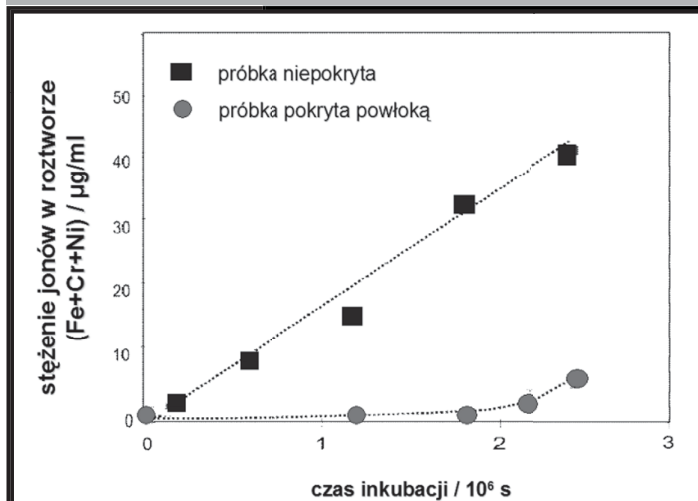
Summary of mechanical properties of the uncoated and silane-parylene C coated samples SS are shown in TAB.1. The value of the Young modulus for analyzed

coating was 20 times lower in compare to Young modulus for steel and it was similar the value obtained for bone (10 GPa). This is very advantageous fro medical applications. The value of the static friction coefficient obtained from



RYS. 1. Zdjęcia SEM próbki niepokrytej (a) i pokrytej (b) powłoką ochronną.

FIG. 1. SEM pictures for uncoated (a) and coated (b) samples.



RYS. 2. Zależność stężenia jonów metali od czasu inkubacji dla badanych próbek.

FIG. 2. Total metal ion release after different incubation time for analyzed samples.

TAB. 1. Zestawienie właściwości mechanicznych badanych próbek.
TAB. 1. Mechanical properties for analyzed samples.

Rodzaj próbki Sample	Właściwości / Properties				
	Moduł Younga Young Modulus (GPa)	Współczynnik tarcia Friction coefficient	Dynamiczny współczynnik tarcia Dynamic friction coefficient	Profil bruzdy Groove volume (μm^2)	Wskaźnik zużycia Wear index (mm^2/Nm)
Bez powłoki Uncoated	200	0,25	0,87	37	$37 \cdot 10^{-6}$
Z powłoką silanowo- parylenową C Silane-parylene C coated	7,8	0,20	0,14	22	$2,2 \cdot 10^{-6}$

współczynnika tarcia statycznego otrzymanego ze scratch testów dla badanych próbek stali niepokrytej i pokrytej powłoką ochronną była zbliżona. Inaczej sytuacja przedstawia się w przypadku wyznaczania współczynnika tarcia dynamicznego. Para trąca: kula stalowa – próbka niepokryta wykazywała współczynnik tarcia ok. 0.87, co było spowodowane zacieraniem niesmarowanego styku tarcowego. Powłoka silanowo-parylenowa C wykazywała bardzo dobre właściwości ślizgowe w kontakcie ze stalową kulą. Odporność na zużycie wyznaczono na podstawie pomiarów wielkości profili bruzd powstałych w wyniku tarcia kulą badanego podłoża (ball on disc test). Zużycie próbek niepokrytych było głównie wynikiem ścierania. Świadczy o tym wysoka wartość wskaźnika zużycia oraz obecność cząstek stali oderwanych od badanego podłoża. Zużycie próbek pokrytych było wynikiem deformacji powłoki polimerowej i brudowania jej powierzchni. Wskaźnik zużycia dla tego rodzaju próbki był o ok. 90 % niższy w porównaniu do wartości wskaźnika zużycia dla próbki niepokrytej.

Wnioski

Pomiary uwalniania jonów metali oraz pomiary właściwości mechanicznych są uzupełniającymi i właściwymi metodami analizy odporności korozyjnej i właściwości ochronnych powłok polimerowych na implantach stalowych. Otrzymane wyniki badań wykazały, że zastosowana powłoka stanowi dobrą barierę ochronną. Testy kinetyki uwalniania jonów metali w sztucznych płynach fizjologicznych wykazały, że silanowo-parylenowa C powłoka polimerowa ogranicza proces korozji stali nierdzewnej. Wyniki testów mechanicznych wykazały, że zastosowana powłoka ochronna zabezpiecza powierzchnię stali przed procesem zużycia ściernego i wytwarzaniem produktów ścierania. Dzięki zastosowaniu powłoki polimerowej została zmniejszona wartość współczynnika tarcia dynamicznego oraz współczynnik zużycia badanej powierzchni.

Podziękowania

Podziękowania dla pana dr S. Zimowskiego za przeprowadzenie testów zużyciowych.

Piśmiennictwo

- [1] Donglu Shi, Introduction to Biomaterials, Tsinghua University Press, 2006.
[2] D.P. Le, Y.H. Yoo, J.G. Kim, S.M. Cho, Y.K. Son, Corros. Sci., 51 (2009) 330.

scratch tests for uncoated and coated steel samples were similar. Different situation was determined in the case the of dynamic friction coefficient. Pair: steel ball - uncoated sample showed a coefficient of friction of about 0.87, which was caused by friction induced degradation of non-lubricated contact surfaces. Silane-parylene C coating showed very good sliding properties in contact with a steel ball. Wear resistance was determined by measuring the size of grooves profiles obtained from wear test (ball on disc test). Damage of uncoated samples was mainly due to abrasion as it was proved with the high wear index and the presence of wear particles from the tested substrate. The damage of the coated samples was due to deformation of the polymer coating and plugging surface. Wear index for this type of sample was about 90% lower compared to the values of the wear index for the uncoated sample.

Conclusions

Metal ions release tests and mechanical tests are suitable and complementary methods for investigations of the corrosion resistance and protective properties of the polymeric coating on SS implant surface. Long-term exposure tests in simulated body fluid revealed that the parylene C coating can be successfully used for corrosion protection of stainless steel 316L. Obtained results indicated that tested coating reduced steel surface corrosion. Results from mechanical tests show that analyzed polymer coating protects steel surface against wear damage and production of the wear debris. Application of coating on steel surface reduced dynamic friction coefficient and wear index.

Acknowledgements

Acknowledgements to PhD S. Zimowski for wear tests.

References

- [3] M. Cieślak, K. Engvall, J. Pan, A. Kotarba, Corros. Sci., 53 (2011) 296.