

ZASTOSOWANIE PARYLENU C JAKO POWŁOKI OCHRONNEJ NA POWIERZCHNI IMPLANTU METALOWEGO

M. CIEŚLIK^{1,2}

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

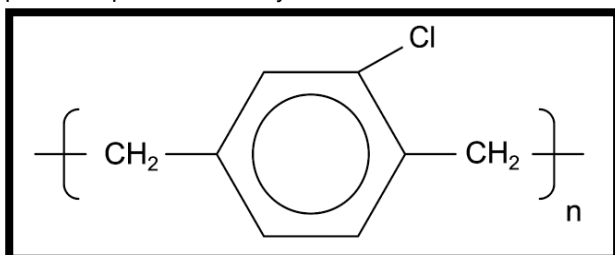
² INSTYTUT METALURGII I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, PAN, W. REYMONTA 25, 30-059 KRAKÓW, POLSKA
E-MAIL: CIESLIK@CHEMIA.UJ.EDU.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 106-108, (2011), 62-64]

Wstęp

Stal nierdzewna (SS) jest jednym z najczęściej stosowanych ortopedycznych materiałów implantacyjnych ze względu na swoje własności mechaniczne, zdolność do nadawania kształtów oraz relatywnie niską cenę [1]. Jednak, posiada ona również kilka niekorzystnych wad, z których najpoważniejszą jest możliwość wystąpienia powierzchniowej korozji. Podczas długotrwałego kontaktu z tkankami ludzkimi następuje niepożądany proces uwalniania toksycznych jonów metali (żelazo, chrom i nikiel). Może to powodować wszelkiego rodzaju alergię [2]. Dlatego też odpowiednia obróbka powierzchniowa implantów jest tak ważna w celu zminimalizowania procesu uwalniania jonów. Obecnie, strategie badawcze skoncentrowane są zarówno na zastosowaniu konwencjonalnych metod obróbki powierzchni jak i na zastosowaniu powłok polimerowych. Jednym z rodzajów polimerów, który obecnie znalazł zainteresowanie jako powłoka ochronna na stali jest parylen C (RYS. 1). Polimer ten wykazuje wysoką biokompatybilność i możliwość wytworzenia cienkiej, ciągłej i inertej powłoki [3]. Często też stosuje się silan A174 jako warstwę adhezyjną ułatwiającą związanie powłoki parylenowej z powierzchnią stali. Większość prowadzonych badań nad powłokami polimerowymi ma na celu zwiększenie odporności korozyjnej powierzchni metalowych implantów przy jednoczesnym ograniczeniu procesu uwalniania jonów metali. Inną ważną cechą powłok na implantach jest odporność na zarysowanie. W celu monitorowania procesów zachodzących na powierzchni implantów metalowych w środowisku biologicznym wykorzystywane są zarówno pomiary elektrochemiczne i testy *in vitro*. Dodatkowo właściwości mechaniczne powłok są badane przy użyciu scratch testów.

Celem przeprowadzonych badań była analiza właściwości ochronnych powłoki polimerowej (silan+parylen C) osadzonej na powierzchni stali implantacyjnej 316L w kontakcie z sztucznym płynem fizjologicznym Hanksa oraz pomiar odporności na zarysowania.



RYS. 1. Struktura chemiczna parylenu C [2].
FIG. 1. Chemical structure of parylene C [2].

PARYLENE C COATING AS A PROTECTIVE LAYER ON METAL IMPLANT SURFACE

M. CIEŚLIK^{1,2}

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

² INSTITUTE OF METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE, PAS, W. REYMONTA 25, 30-059 KRAKOW, POLAND
E-MAIL: CIESLIK@CHEMIA.UJ.EDU.PL

[Engineering of Biomaterials, 106-108, (2011), 62-64]

Introduction

Stainless steel (SS) is one of the most used orthopedic implant material due to its mechanical strength, the capability to bend and shape and relatively low cost [1]. However, SS does have some significant disadvantages; the most common is surface corrosion. Upon prolonged contact with human tissue harmful corrosion products (iron, nickel and chromium) are released to human body. This in turn may result in allergy and dangerous diseases [2]. For that reason appropriate surface engineering of the metal implant is of critical importance when attempting to limit the metal ions release. Nowadays, strategies of investigation concentrate on conventional surface preparations and application of polymer coatings. One of the polymers that draw the attention nowadays as a potential steel coating is parylene C (FIG. 1). This polymer exhibits excellent biocompatibility and forms continuous, thin films on metallic substrates [3]. However, pre-treatment with the organic silane A174 as an adhesion promoter to parylene coating is the recommended surface preparation of steel surface. Most investigations on coatings used for medical devices aim at increasing 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. For monitoring the processes taking place on metal implant surfaces in biological environments the electrochemical methods and *in vitro* tests are often used. Additionally, the mechanical properties of the coatings are determined with the use of scratch tests.

The aim of the present study was to evaluate protective function of polymer coating (silane+parylene C) on SS (316L) upon exposure to artificial body fluids of Hanks solution and test its scratch resistance.

Experimental

Samples of SS 316L grade with bright annealed (BA) surface finishing and Ra value of 0.03-0.1 μm were cleaned, pickled and coated with a 2 μm of parylene C by means of Chemical Vapour Deposition (CVD) (ParaTech) described in elsewhere [3]. Prior to covering by parylene the samples were coated by adhesive glue, silane A174, via a dipping method. Cleaned uncoated SS samples were used as references. All samples were investigated by means of metal ions release tests, electrochemical measurements and scratch test. *In vitro* release tests were performed for 28 days in darkness using a shaking incubator at a temperature of 37°C. Samples of the solution after the 28-days exposure period were analyzed for the concentrations of the released metals (Fe, Cr, Ni) by Atomic Absorption Spectrometer Perkin-Elmer Model 3110.

Materiały i metodyka badań

Próbki stali nierdzewnej 316L z obróbką powierzchni BA (*bright annealed*) i chropowatością Ra 0,03-0,1 μm były przemyte, wytrawione oraz pokryte 2 μm powłoką parylenową przy użyciu metody osadzania z fazy gazowej (CVD) (ParaTech) opisaną 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 w testach uwalniania jonów metali ciężkich, pomiarach elektrochemicznych oraz scratch testach. Testy uwalniania jonów *in vitro* wykonane były przez 28 dni w inkubatorze z wytrząsaniem, w temperaturze 37°C. Próbki płynów po testach były analizowane pod kątem ilości uwolnionych jonów (Fe, Cr, Ni) z wykorzystaniem spektrometru absorpcji atomowej Perkin-Elmer Model 3110. Pomiar elektrochemiczny przy użyciu elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (ESI) prowadzone były w celi z trzema elektrodami (elektroda pracująca, Pt elektroda zliczająca i Ag/AgCl elektroda odniesienia). Elektrody były podłączone do 1287 Electrochemical Interface połączonego z analizatorem częstotliwości Solartron 1250. Wszystkie pomiary elektrochemiczne wykonywano w odniesieniu do wcześniej zmierzonego potencjału korozyjnego, z amplitudą napięć 50 mV, w zakresie częstotliwości od 0,01 Hz do 10 kHz i przy akwizycji 10 punktów na dekadę. Pomiar przeprowadzone były w czasie 1 godziny. Otrzymane spektra analizowane były za pomocą diagramów Nyquista i Bode. Wartości otrzymanych impedancji zdominowane były przez wartość odporności badanego układu powiązaną z właściwościami izolacyjnymi powłoki polimerowej. W tym przypadku, w celu dopasowania modelu matematycznego otrzymanych danych zastosowano prosty model elektryczny składający się z równolegle połączonego opornika (R_1) i kondensatora (C_1), połączonych z opornikiem przedstawiającym opór elektrolitu (R_s). Zarówno testy *in vitro* jak i pomiary elektrochemiczne wykonywane były w sztucznym płynie fizjologicznym Hanksa, który jest mieszaniną sztucznych soli fizjologicznych (pH = 7,4). Scratch testy wykonano z wykorzystaniem MicroCombi Tester (CSM). W pomiarach wykorzystano diamentowy wgłębnik Rockwella C o kącie 120° i średnicy zaokrąglenia 200 μm [4].

Wyniki i dyskusja

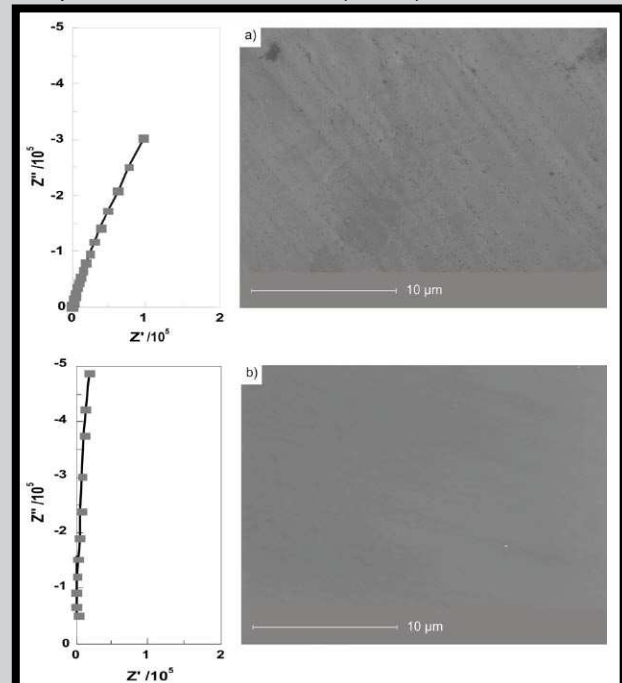
Typowe zdjęcia mikroskopowe (SEM) powierzchni stali implantacyjnej bez i z powłoką silanowo-parylenową C wraz z odpowiadającymi im widmami ESI uzyskane po 1 godzinie kontaktu z płynem Hanksa przedstawiono na RYS. 2. Wykazują one, że zastosowany układ polimerowy tworzy gładką i jednorodną warstwę ochronną na powierzchni stali nierdzewnej. ESI spektra dla próbki niepokrytej przedstawiają typowe wyniki o wartości całkowitej impedancji $10^6 \Omega\text{cm}^2$. Z drugiej strony, dla próbek pokrytych powłoką parylenową wykres przedstawia linię prostą o wartości całkowitej impedancji równej $10^9 \Omega\text{cm}^2$ - co świadczy o bardzo dobrej ochronie powierzchni stali (RYS. 3).

Wyniki z testów *in vitro* pokazują, że zastosowanie powłoki parylenu C skutecznie redukuje uwalnianie jonów z powierzchni stali 316L. Ilość jonów metali, które przeszły z powierzchni pokrytej powłoką, po miesięcznej inkubacji w płynie Hanksa, są na poziomie błędu detekcji analizatora, podczas gdy dla próbek niepokrytych ilość jonów żelaza, chromu i niklu wynosiła odpowiednio 1,074; 0,223; 0,260 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

The Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) were performed in 1h using a typical three electrode set-up consisted of a sample work electrode, Ag/AgCl reference electrode and a Pt mesh counter electrode. The electrodes were connected to a 1287 Electrochemical Interface coupled with a Solartron 1250 Frequency Response Analyzer. All impedance measurements were performed at the open circuit potential with alternating current amplitude of 50 mV and the applied frequencies range varied from 0.01 Hz to 10 kHz with an acquisition rate of 10 points per decade. The impedance spectra of the samples were analyzed in terms of Nyquist and Bode plots. The impedance response is dominated by a capacitance due to the dielectric property of the polymer coating. In this case, the simple equivalent circuit, consisting of a parallel resistance (R_1) and capacitance (C_1), in serial connection with a solution resistance (R_s), was used for spectra fitting. All exposure tests and electrochemical investigations were performed in Hanks solution, which is an artificial salts mixture (pH = 7.4). Scratch test was performed with the use of MicroCombi Tester (CSM). A Rockwell C spherical diamond stylus with cone apex angle of 120° and tip radius of 200 μm was used [4].

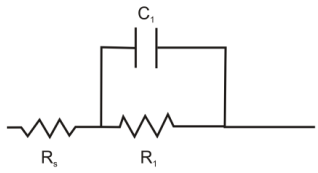
Results and discussion

The typical SEM pictures together with the corresponding EIS spectra obtained after 1 h exposure to Hanks solution for uncoated (reference) and silane-parylene C coated samples are presented in FIG. 2. From the microscopic observations it can be inferred that the parylene coating composed a smooth uniform layer at the SS surface. The EIS spectra represented typical results for uncoated steel samples of total impedance of $10^6 \Omega\text{cm}^2$. On the other hand in the spectra for parylene C coated samples a well defined line points to a high impedance value of $10^9 \Omega\text{cm}^2$ - characteristic for a well protected metallic surface (FIG. 3).



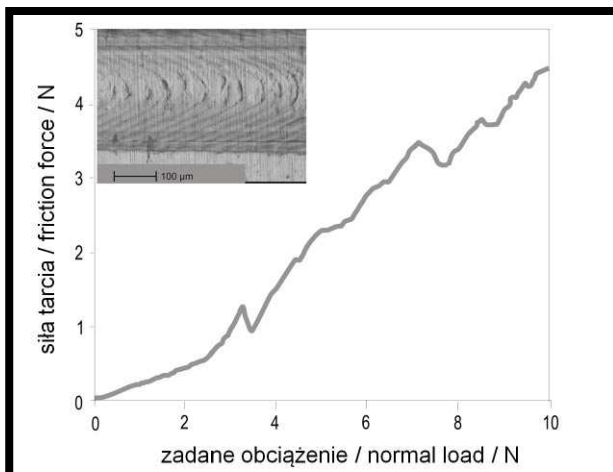
RYS. 2. Wykresy Nyquista i powiązane z nimi obrazy SEM po 1 godz. testów w płynie Hanksa dla: niepokrytej (a) i pokrytej silan + parylen C (b) powierzchni stali.

FIG. 2. Nyquist plots and the corresponding SEM after 1 h exposure to Hanks solution for: uncoated (a) and double-layer (silane + parylene C) coated SS surface (b).

	Rodzaj próbek / Kind of sample	
	Stal niepokryta / Uncoated steel	Stal pokryta powłoką silan+parylen C / Steel coated by silane+parylene C
$R_s (\Omega\text{cm}^2)$	19.29	2356.01
$C_1 (\text{F cm}^2)$	CPE_{1-T}	3.31×10^{-5}
	n	0.887
$R_1 (\Omega\text{cm}^2)$	1.10×10^6	8.30×10^9

RYS. 3. Zastosowany model elektryczny oraz wartości dopasowania parametrów zastosowanego modelu.

FIG. 3. Electrical model and values of fit parameters for analyzed samples.



RYS. 4. Wyniki ze scratch testów oraz zdjęcie powstałej rysy.

FIG. 4. Result of scratch test and the corresponding microscopic picture.

Wyniki z scratch testów przedstawione są na RYS. 4. Liniowa zależność siły tarcia do zadanej siły związana jest z wartości współczynnika tarcia równego $0,22 \pm 0,02$. Dla niskich zadanych sił ($F_n < 2 \text{ N}$) przebieg siły tarcia prezentuje klasyczne oddziaływanie między wgłębniakiem a powłoką polimerową. Obserwowany wzrost siły tarcia przy zadanych wyższych siłach związany jest z tworzeniem się na czole wgłębniaka nawarstwień powłoki polimerowej. Dla wyższych wartości ($F_n > 3 \text{ N}$) obserwowany był ostry przebieg interpretowany jako tworzenie się nawarstwień na froncie wgłębniaka. Świadczy to o plastycznym charakterze parylenu C. Materiał ten łatwiej ulega deformacji niż pękaniu co świadczy o dobrej odporności na zarysowania.

Wnioski

Testy uwalniania jonów metali oraz pomiary elektrochemiczne są uzupełniającymi i właściwymi metodami analizy odporności korozyjnej i właściwości ochronnych powłok polimerowych na implantach stalowych. Długoterminowe testy w sztucznych płynach fizjologicznych wykazały, że parylenowa powłoka polimerowa może skutecznie służyć do ochrony antykorozyjnej. Pomiary elektrochemiczne i scratch test wykazały, że zastosowana powłoka stanowi dobrą barierę ochronną. Parylen C może być zatem właściwym materiałem do stosowania jako powłoka ochronna na płaskich płytkach metalowych stosowanych w implantologii.

Podziękowania

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

The results from *in vitro* tests clearly shows that the metal release from SS 316L can be effectively reduced by parylene C coating. The quantity of metal ions released from the parylene C coated SS samples, after one month of exposure to Hanks solution, was practically within the detection limit ($< 5 \text{ ng/cm}^2$), whereas for uncoated reference samples, the release rates were 1.074; 0.223; 0.260 $\mu\text{g/cm}^2$ for Fe, Cr and Ni, respectively.

The results from scratch test are presented in FIG. 4. Linear behavior of friction force with the applied load resulting in friction coefficient within the experimental limit equals to 0.22 ± 0.02 . For low applied loads ($F_n < 2 \text{ N}$) the value of friction force results from classic interaction between the indenter and the polymer coating. The observed rise of friction force for higher loads is caused by buckling and ploughing mechanisms. At higher loads ($F_n > 3 \text{ N}$), sharp dependence interpreted in terms of the formation of a larger groove in front of the indenter was observed. This indicated elastic character of parylene C. This kind of material easier undergoes deformation than cracking and exhibits high scratch resistance.

Conclusions

Metal ions release tests and electrochemical measurements 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 (Hanks solution) revealed that the parylene C coating can be successfully used for corrosion protection of stainless steel 316L. The EIS measurements showed that the applied polymer is a good barrier coating. Results from scratch tests shows that parylene C is suitable for application as a protective coating on metal stabilization plates used in implantation.

Acknowledgements

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

Piśmiennictwo

- [1] Donglu Shi, Introduction to Biomaterials, Tsinghua University Press, 2006.
- [2] G. Herting, I. O. Wallinder, Ch. Leygraf, Factors that influence the release of metals from stainless steels exposed to physiological media, Corros. Sci., 48 (2006) 2120.
- [3] M. Cieślak, K. Engvall, J. Pan, A. Kotarba, Silane-parylene coating for improving corrosion resistance of stainless steel 316L implant material, Corros. Sci., 53 (2011) 296.
- [4] H. Jiang, R. Browning, J. D. Whitcomb, M. Ito, M. Shimouse, T. A. Chang, H.-J. Sue, Mechanical Modeling of Scratch Behavior of Polymeric Coatings on Hard and Soft Substrates, Tribol. Lett., 37 (2010) 159.

References