

PERSPEKTYWY ZASTOSOWAŃ TECHNOLOGII ZOL-ŻEL W ZAKRESIE WYTWARZANIA POWŁOK PRZEZNACZONYCH NA POKRYCIA IMPLANTÓW

DOMINIKA GRYGIER*, WŁODZIMIERZ DUDZIŃSKI,
MAŁGORZATA RUTKOWSKA-GORCZYCA

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA,
INSTYTUT MATERIAŁOZNAWSTWA I MECHANIKI TECHNICZNEJ,
UL. M. SMOLUCHOWSKIEGO 25, 50-370 WROCŁAW, POLSKA

* E-MAIL: DOMINIKA.GRYGIER@PWR.WROC.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 21-24]

Wprowadzenie

Jedną z podstawowych grup materiałów nowej generacji we współczesnym świecie i technice są materiały funkcjonalne, wśród nich duży postęp dokonuje się w zakresie biomateriałów metalicznych o specjalnych własnościach fizykochemicznych [1]. Efekty dotychczasowych prac wskazują jednak, iż został już osiągnięty pułap optymalizacji właściwości biologicznych oraz mechanicznych tych tworzyw [1,2]. Nowe wymagania stawiane biomateriałom metalicznym to między innymi wzrost ich odporności na korozję biologiczną, wzrost odporności na zużycie ścierne oraz kontrolowana biozgodność i biofunkcyjność. Kierunkiem pozwalającym spełnić te wymogi jest zastosowanie na podłożu implantów z tworzyw metalicznych warstw powierzchniowych [3-8].

W przedstawionej pracy proponuje się zastosowanie na powłoki metalicznych wszczepów medycznych technologii zol-żel. Metoda ta opiera się na chemicznej syntezie materiałów nieorganicznych i niemetalicznych i polega ona na sporządzaniu roztworów koloidalnych w wyniku hydrolizy i kondensacji użytych prekursorów [9-14]. Zaawansowany proces kondensacji, połączony z odparowaniem rozpuszczalnika, prowadzi do otrzymania żeli, z których po wypaleniu można uzyskać powłokę ceramiczną na podłożu implantu metalicznego.

Metoda zol-żel pozwala na pokrywanie cienkimi warstwami powierzchni o różnych, nawet bardzo skomplikowanych kształtach. Z przedstawionych informacji na temat tej technologii wynika, że można modyfikować powłoki w różny sposób, nadając im np. oczekiwaną chropowatość, porowatość, stosując odpowiednie prekursory można regulować mikrotwardość, właściwości mechaniczne [11, 14-16]. Zol-żele można również domieszkować substratami, które nadają powłokę pożądane parametry, np. biokompatybilność lub atrombogenność. Dodatkowo metoda ta wykazuje wiele cennych zalet, m.in.: pełną kontrolę mikrostruktury, niską temperaturę procesu oraz możliwość nanoszenia powłok zarówno jedno jak i wieloskładnikowych [17-19].

Cel i metodyka badań

Prezentowane w pracy badania miały na celu określenie czy zastosowany dobór prekursorów krzemowych umożliwi uzyskanie metodą zol-żel bezpiecznych materiałów powłokowych, mogących znaleźć zastosowanie jako pokrycia powierzchni implantów stalowych.

THE PERSPECTIVE OF SOL - GEL TECHNOLOGY IN THE DEVELOPMENT OF COATINGS ON MEDICAL IMPLANTS

DOMINIKA GRYGIER*, WŁODZIMIERZ DUDZIŃSKI,
MAŁGORZATA RUTKOWSKA-GORCZYCA

WROCLAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND TECHNICAL MECHANICS,
25 SMOLUCHOWSKIEGO STREET, 50-370 WROCLAW, POLAND

* E-MAIL: DOMINIKA.GRYGIER@PWR.WROC.PL

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 21-24]

Introduction

Nowadays, one of the basic groups of new generation materials are functional materials, where a significant progress is made with respect to metallic biomaterials with special physicochemical properties [1]. However, results of the existing works indicate that optimisation of biological and mechanical properties of these materials has already reached its limit [1,2]. New requirements imposed on metallic biomaterials include increase of their resistance to biological corrosion and to abrasive wear, as well as controlled biocompatibility and biofunctionality. A direction that allows meeting these requirements is applying surface layers on metallic base of the implants [3-8]. These layers have strictly determined microstructure, chemical composition, controlled porosity, high hardness, abrasive wear and high corrosion resistance in biological environment.

In the presented work on metallic implants the technology of applying sol-gel coatings is suggested. The method is based on chemical synthesis of inorganic and non-metallic materials [9-14] and it consists in preparing colloidal solutions by hydrolysis and condensation of precursors. The applied condensation process combined with solvent evaporation leads to obtaining gels, of which, after baking, ceramic coating on the base of a metallic implant can be obtained.

The sol-gel method permits coating with thin layers some surfaces with various, even very complicated shapes. It results from the available information concerning this technology that the coatings can be modified in different ways, giving them expected roughness, porosity and, using proper precursors, one can adjust microhardness and mechanical properties [11, 14-16]. The sol-gels can be also doped with compounds which give the coating the desired parameters, e.g. biocompatibility or athrombogeneity. In addition, this method reveals many valuable features, like full microstructure control, low temperature of the process and possibility of applying the coatings as both one- and multicomponent or one- and multilayer [17-19].

Purpose and methodology of the research

The purpose of the research was determining whether the applied selection of silicon precursors permits obtaining safe coating materials for steel implants by the sol-gel method.

Microanalyses of the silica coating materials were performed using an X-ray microanalyser Oxford LINK ISIS-300 coupled with a scanning microscope JEOL 5800LV. Results were recorded in form of X-ray energy spectra diagrams which were next analysed using the ZAF correction method.

Mikroanalizy składów chemicznych materiałów powłok krzemionkowych wykonano z zastosowaniem mikroanalizatora promieniowania rentgenowskiego Oxford LINK ISIS-300 sprzężonego z mikroskopem skaningowym JEOL 5800LV. Wyniki mikroanaliz rejestrowano graficznie w formie wykresów widm energetycznych promieniowania rentgenowskiego, które ze względu na wykryte pierwiastki poddawano analizie ilościowej. Próbkę, w postaci proszków, przed badaniami, w celu zapewnienia przewodności elektrycznej, napyłano warstwą amorficznego węgla i z tego względu pierwiastek ten nie był analizowany pod względem ilościowym.

Ocenę budowy fazowej wytworzonych materiałów przeprowadzono metodą spektroskopii Ramana (RS) oraz spektrometrii w podczerwieni (IRS). Stosowano spektrofotometr Ramana firmy Ocean Optics R-2000 z przystawką do pomiarów spektralnych w podczerwieni. Do identyfikacji pierwiastków występujących w wykonanych materiałach, oraz określenia związków, w jakich one występują wykorzystano zasoby literaturowe.

Przedmiot badań

Do syntezy materiału powłokowego zastosowano dwa ciekłe prekursorzy alkoksyzkrzemowe; tetraethyl ortosilicate tzw. TEOS i diethoxydimethylsilane tzw. DEMS. Zole uzyskano przez zmieszane w różnych stosunkach objętościowych obu prekursorów wraz z alkoholem etylowym i kwasem solnym – TABELA 1. Podłoże pod warstwy stanowiła austenityczna stal kwasoodporna AISI 316L, jeden z najpopularniejszych biomateriałów metalicznych.

Powłoki nanoszono poprzez trzykrotne zanurzenie stalowych próbek w zolu ze stałą prędkością 30 mm/min., następnie suszono przez 48 godzin na wolnym powietrzu oraz wypalano przez godzinę w temperaturze 500°C. Temperaturę wypalania dobrano tak, aby nie nastąpiło w stali wydzielenie węglików M23C6, a jednocześnie aby doszło do usunięcia z materiału powłoki wody oraz grup hydroksyloowych i organicznych. W przypadku powłok na implanty medyczne wszystkie resztki organiczne mogą powodować reakcje toksyczne, mutagenne lub immunologiczne, co w konsekwencji może doprowadzić do odrzutu implantu.

Wyniki badań

Mikroanalizę składów chemicznych materiałów powłokowych nr 1-3 wykonano metodą EDX. Widma energetyczne promieniowania rentgenowskiego przedstawiono na RYS. 1-3. Intensywność refleksów związanych z obecnością krzemu (Si) i tlenu (O) jest znaczna dla wszystkich badanych próbek. Analiza ilościowa wykrytych pierwiastków (TABELA 2) wskazuje, iż uzyskany materiał to ditlenek krzemu SiO₂.

Wyniki pomiarów absorpcji promieniowania podczerwonego przeprowadzonych dla próbek nr 1-3, różniących się stosunkiem objętościowym użytych prekursorów, zestawiono na RYS. 4. Drgania zginające pochodzące od grup Si-O (440 cm⁻¹) oraz drgania rozciągające grup Si-O występujące przy pasmach 800 cm⁻¹ oraz 1075 cm⁻¹ obserwowane były dla wszystkich badanych materiałów.

Uzyskane wyniki badań nie wykazały znaczących różnic pomiędzy poszczególnymi materiałami powłokowymi. Wyniki pomiarów wskazały jednakże, iż w zastosowanej temperaturze wypalania powłok nie nastąpił spodziewany rozpad grup organicznych typu CH₂ (2970 cm⁻¹), grup hydroksyloowych -OH (3400 cm⁻¹) oraz grup HOH (1650 cm⁻¹), przypuszczalnie pochodzących od wody związanej w materiale powłokowym (TABELA 3).

To guarantee proper electrical conductivity, the specimens in powder form were sprinkled before examination with amorphous carbon, so this carbon was not considered in quantitative analysis.

Phase structure of the created materials was evaluated by Raman spectroscopy (RM) and infrared spectroscopy (IRS). A Raman spectroscope Ocean Optics R-2000 with an attachment for infrared spectral measurements was used. The elements and compounds present in the examined materials were identified on the base of literature resources.

Subject of the research

The coating material was synthesised using two liquid alkoxysilicon precursors; tetraethyl orthosilicate (TEOS) and diethoxydimethylsilane (DEMS). Sols were obtained by mixing, at various molar ratios, two precursors together with ethyl alcohol and hydrochloric acid, see TABLE 1. The substrate was austenitic stainless steel AISI 316L, one of the most popular metallic biomaterials.

TABELA 1. Molowe składy roztworów wyjściowych - zoli.

TABLE 1. Volume ratios of initial solution substrates - sols.

Próbka Sample	TEOS [ml]	DEMS [ml]	EtOH [ml]	HCl [ml]
1	3	7	20	0.05
2	5	5	20	0.05
3	7	3	20	0.05

The coatings were applied by dip coating method of the steel specimens in the sol at a constant speed of 30 mm/min. Next, the specimens were dried for 48 hours in quiet air and heat-treated for 1 hour at 500°C. The treatment temperature was so selected that no precipitation of M23C6 carbides occurred in steel but that, at the same time, water, hydroxyl and organic groups were removed from the coating material. In the case of coatings for medical implants, all the organic residues could provoke toxic, mutagenic or immunologic reactions and, as a consequence, lead to the implant rejection.

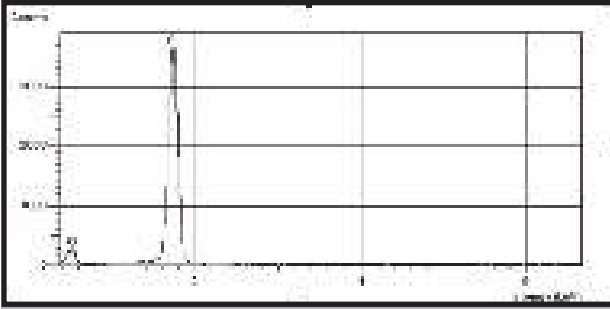
Results of the examinations

Microanalysis of the coating materials No. 1 to 3 was performed by EDX method. The X-ray energy spectra are shown in FIGs. 1 to 3. All the examined specimens show significant intensity of reflexes related to silicon (Si) and oxygen (O). Quantitative analysis of the detected elements (TABLE 2) indicates that the obtained material is silicon dioxide SiO₂.

TABELA 2. Skład chemiczny materiału warstw krzemionkowych nr 1-3.

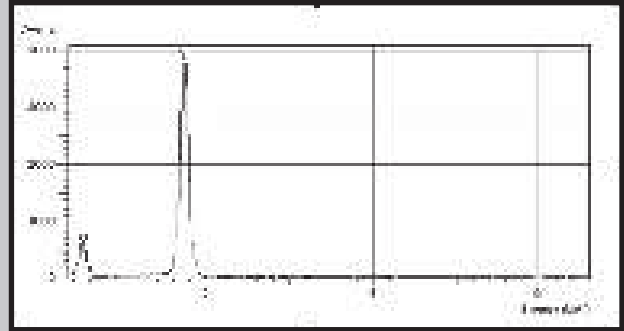
TABLE 2. Chemical composition of silica layers No. 1 to 3.

liczba falowa [cm ⁻¹] Wavenumber	rodzaj drgania Vibration mode
440	δSi-O-Si
800	v _s Si-O-Si
1075	v _{as} Si-O-Si
1650	δHOH
2970	v _s CH ₂
3400	vOH



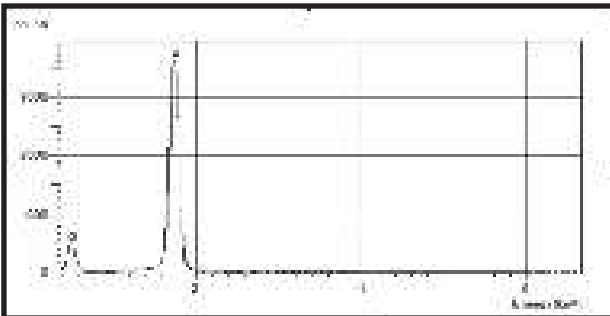
RYS. 1. Widmo energetyczne promieniowania rentgenowskiego uzyskane z materiału warstwy nr 1. Widoczne reflexy pochodzące od krzemu (Si) i tlenu (O). EDX.

FIG. 1. X-ray energy spectrum for coating material No. 1. Visible reflexes from silicon and oxygen. EDX.



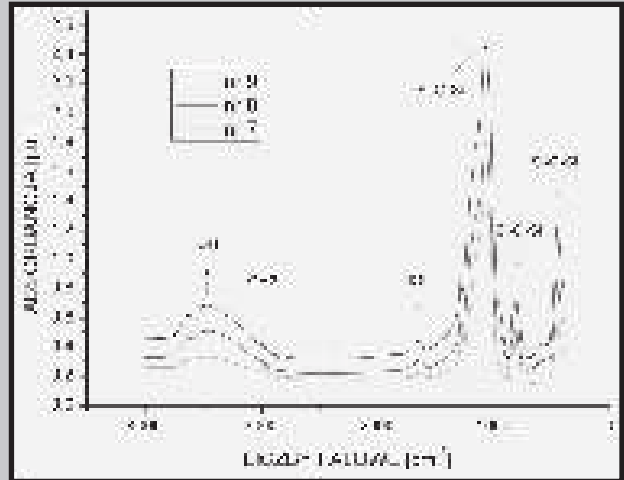
RYS. 2. Widmo energetyczne promieniowania rentgenowskiego uzyskane z materiału warstwy nr 2. Widoczne reflexy pochodzące od krzemu (Si) i tlenu (O). EDX.

FIG. 2. X-ray energy spectrum for coating material No. 2. Visible reflexes from silicon and oxygen. EDX.



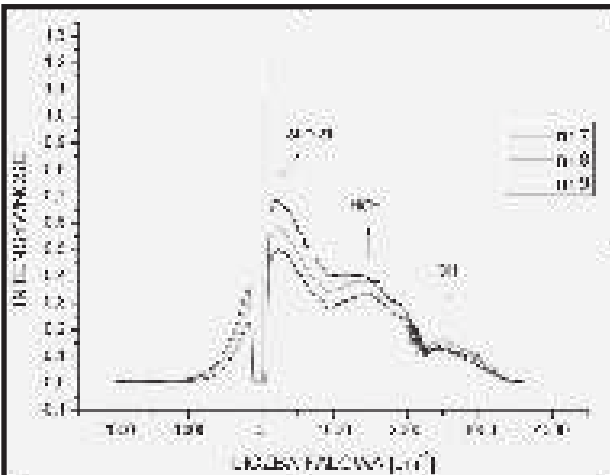
RYS. 3. Widmo energetyczne promieniowania rentgenowskiego uzyskane z materiału warstwy nr 3. Widoczne reflexy pochodzące od krzemu (Si) i tlenu (O). EDX.

FIG. 3. X-ray energy spectrum for coating material No. 3. Visible reflexes from silicon and oxygen. EDX.



RYS. 4. Widma absorpcyjne materiału warstw krzemionkowych nr 1-3.

FIG. 4. Absorption spectra of silica layers No. 1 to 3.



RYS. 5. Widma Ramana materiału warstw krzemionkowych nr 1-3.

FIG. 5. Raman spectra for silica layers No. 1 to 3.

Uzyskane widma Ramana, dla badanych materiałów nr 1-3, stanowią potwierdzenie wyników pomiarów absorpcji promieniowania podczerwonego. We wszystkich analizowanych próbkach zaobserwowano obecność pasm pochodzących od symetrycznych rozciągających drgań grup Si-O-Si (465 cm^{-1}). Widoczne również są pasma od grup hydroksylowych -OH (od 2800 cm^{-1} do 3700 cm^{-1}) oraz od grup HOH (1650 cm^{-1}), RYS. 5.

TABELA 3. Charakterystyka drgań badanych materiałów powłok SiO_2 .

TABLE 3. Characteristics of vibrations of the examined silica layers.

Liczba falowa [cm^{-1}] Wavenumber [cm^{-1}]	Rodzaj drgania Vibration mode
440	$\delta\text{Si-O-Si}$
800	$\nu_s\text{Si-O-Si}$
1075	$\nu_{as}\text{Si-O-Si}$
1650	δHOH
2970	$\nu_s\text{CH}_2$
3400	νOH

δ -rocking, ν -stretching, ν_s -very strong, ν_{as} -asymmetrical

Measurement results of infrared absorption for the specimens 1 to 3 with volume ratio different from that of the precursors are given in FIG. 4. Rocking vibration for Si-O groups at 440 cm^{-1} and stretching vibration at 800 cm^{-1} and 1075 cm^{-1} were observed for all the examined materials.

The obtained results did not show differences between individual materials. Moreover, the results prove that the organic groups type CH_2 (2970 cm^{-1}), hydroxyl group OH (3400 cm^{-1}) and HOH group (1650 cm^{-1}), probably coming from water bounded in the coating material, did not get decomposed at the treatment temperature (TABLE 3).

Mikroanaliza składów chemicznych materiałów powłokowych syntezowanych metodą zol-żel wykazała, iż uzyskany materiał to ditlenek krzemu SiO_2 . Ocena budowy fazowej wytworzonych próbek przeprowadzona metodami spektroskopii Ramana (RS) oraz spektrometrii w podczerwieni (IRS) wykazała obecność drgań pochodzących od grup Si-O. Uzyskane wyniki badań wskazały ponadto na obecność grup organicznych CH_2 oraz hydroksylowych OH, a także pasm od grup HOH, przypuszczalnie pochodzących od wody związanej w materiale powłokowym.

Obecność związanych cząsteczek wody wskazują, iż zastosowano zbyt krótki czas żelowania oraz suszenia powłok. Spowodowało to skrócenie procesu wyparowywania cieczy, a tym samym zwiększenie ilości cieczy cofającej się do wnętrza powłok, pozostawiając jednocześnie przy powierzchni pory wypełnione powietrzem.

Obserwowane w pomiarach spektralnych pasma pochodzące od grup organicznych CH_2 oraz hydroksylowych OH mogą wskazywać na toksyczny charakter badanych materiałów. W przypadku przeznaczenia ich do produkcji powłok na implanty medyczne można spodziewać się reakcji mutagennych lub immunologicznych organizmu, a w rezultacie odrzutu implantu.

The obtained Raman spectra for the examined materials 1 to 3 (as in TABLE 1) confirm the results of infrared absorption measurements. For all the analysed specimens, bands from symmetrical stretching vibrations of the groups Si-O-Si (465 cm^{-1}) were observed. Bands from hydroxyl groups OH (2800 cm^{-1} to 3700 cm^{-1}) and the group HOH (1650 cm^{-1}) are also visible, see FIG. 5.

Conclusions

Chemical microanalysis of the coating materials synthesized by the sol-gel method has evidenced that the obtained material is silicon dioxide SiO_2 . Evaluation of phase structure of the prepared specimens carried out by Raman spectroscopy and infrared spectroscopy has revealed vibrations coming from the Si-O group. In addition, the obtained results indicate the presence of organic groups CH_2 and hydroxyl groups OH, probably originating from water bounded in the coating material.

The presence of bounded water particles indicates that the applied gelation and drying times were too short. This resulted in shorter time of liquid evaporation and thus increased volume of the liquid withdrew inside the coatings, leaving at the surface pores filled with air.

The bands coming from organic groups CH_2 and hydroxyl groups OH, observed in spectral measurements, can indicate toxic nature of the examined materials. In the case of applying them for coatings on medical implants, one can expect mutagenic or immunological reactions and finally rejection of the implant.

Piśmiennictwo

- [1] Marciniak J., Biomateriały w chirurgii kostnej., Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- [2] Łaskawiec J., Michalik R., Zagadnienia teoretyczne i aplikacyjne w implantach, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- [3] Koubo T., Kim H., Kawashita M., Novel bioactive materials with different mechanical properties, *Biomaterials*, 24, 2003, pp. 2161–2175.
- [4] Goto T., Surface coating technology for biomaterials—morphology and nano-structure control, *International Congress Series*, 1284, 2005, pp. 248–256.
- [5] Mansur H.S., Orefice R.L., Vasconcelos W.L. et al., Biomaterial with chemically engineered surface for protein immobilization, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 16, no. 4, 2005, pp. 333–340.
- [6] Viitala R., Jokinen M., Peltola T. et al., Surface properties of in vitro bioactive and non-bioactive sol-gel derived materials, *Biomaterials*, 2002, 23, pp. 3076–3086.
- [7] Koczy B., Marciniak J., Biotolerancja implantów ze stali AISI 316L z warstwą pasywną i pasywno-diaamentową. *Inżynieria Biomateriałów*, 11, 23–31, 2000.
- [8] Tsuru K., Hayakawa S., Osaka A., Synthesis of Bioactive and Porous Organic-Inorganic Hybrids for Biomedical Applications, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 32, no. 1–3, 2004, pp. 201–205.
- [9] Strawbridge I., James P. F., Thin silica films prepared by dip coating, *J. Non-Cryst. Solids* 82, 1986, pp. 366–372.
- [10] Klein L., C., Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and speciality shapes, Noyes Publications, New Jersey 1988.

References

- [11] Maruszewski K., Stręk W., Jasierski M., Ucyk M., Technology and application of sol-gel materials. *Radiat. Eff. Defects Solids* 2003 vol. 158 nr 1–6 s. 439–450.
- [12] Wachtman J., B., Haber R., A., Ceramic films and coatings, Noyes Publications, New Jersey 1992.
- [13] Brinker C.J., Scherer G.W., Sol-Gel Science, Academic Press, New York 1989.
- [14] Głuszek J., Tlenkowe powłoki ochronne otrzymywane metodą sol-gel. *Oficyna Wydawnicza PWR, Wrocław* 1998.
- [15] Głuszek J., Perspektywy zastosowań metody zol-żel w zakresie wytwarzania powłok ochronnych. *Inżynieria Materiałowa*. 5, 351–354, 2002.
- [16] Andersson J., Areva S., Spliethoff B., Linden M., Sol-gel synthesis of a multifunctional, hierarchically porous silica/apatite composite, *Biomaterials*, Vol. 26, no. 34, 2005, pp. 6827–6835.
- [17] Valerio P., Guimaraes M.H.R., Pereira M.M., Leite M.F., Goes A.M., Primary osteoblast cell response to sol-gel derived bioactive glass foams, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 16, no. 9, 2005, pp. 851–856.
- [18] Du R., Chang J., Preparation and characterization of bioactive sol-gel-derived $\text{Na}_{\text{sub}(2)}\text{Ca}_{\text{sub}(2)}\text{Si}_{\text{sub}(3)}\text{O}_{\text{sub}(9)}$, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 15, no. 12, 2004, pp. 1285–1289.
- [19] Gaetano F., Ambrosio L., Raucci M.G. et al., Sol-gel processing of drug delivery materials and release kinetics, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 16, no. 3, 2005, pp. 261–265.