

Dr inż. Wojciech Kajzer¹

Department of Biomaterials and Medical Devices Engineering,
Faculty of Biomedical Engineering,
Silesian University of Technology,
Roosevelta 40, 41-800 Zabrze, Poland
E-mail: wojciech.kajzer@polsl.pl

Dr Joanna Jaworska²

Centre of Polymer and Carbon Materials of the Polish Academy of Sciences,
M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze, Poland,
E-mail: jjaworska@cmpw-pan.edu.pl

Dr Katarzyna Jelonek²

Centre of Polymer and Carbon Materials of the Polish Academy of Sciences,
M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze, Poland,
E-mail: kjelonek@cmpw-pan.edu.pl

Dr hab. inż. Janusz Szewczenko¹

Department of Biomaterials and Medical Devices Engineering,
Faculty of Biomedical Engineering,
Silesian University of Technology,
Roosevelta 40, 41-800 Zabrze, Poland
E-mail: janusz.szewczenko@polsl.pl

Dr inż. Anita Kajzer¹

Department of Biomaterials and Medical Devices Engineering,
Faculty of Biomedical Engineering,
Silesian University of Technology,
Roosevelta 40, 41-800 Zabrze, Poland
E-mail: anita.kajzer@polsl.pl

Dr inż. Katarzyna Nowińska³

Institute of Applied Geology, Faculty of Mining and Geology,
Silesian University of Technology,
Akademicka 2, Gliwice, Poland.
E-mail: katarzyna.nowinska@polsl.pl

Dr Anna Hercog²

Centre of Polymer and Carbon Materials of the Polish Academy of Sciences,
M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze, Poland,
E-mail:

Dr hab. inż. Marcin Kaczmarek¹

Department of Biomaterials and Medical Devices Engineering,
Faculty of Biomedical Engineering,

Silesian University of Technology,
Roosevelta 40, 41-800 Zabrze, Poland
E-mail: marcin.kaczmarek@polsl.pl

Prof. Janusz Kasperczyk²

Centre of Polymer and Carbon Materials of the Polish Academy of Sciences,
M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze, Poland,
E-mail: jkasperczyk@cmpw-pan.edu.pl

Odporność korozyjna stopu Ti6Al4V pokrytego biodegradowalnymi powłokami polimerowymi na bazie kaprolaktonu

Keywords: *odporność korozyjna, biomateriały metalowe, stop Ti6Al4V, biodegradowalne powłoki polimerowe*

Streszczenie: Celem pracy było określenie wpływu długotrwałego oddziaływania rozworu Ringera na proces degradacji utlenianego anodowo stopu Ti6Al4V pokrytego powłoką biodegradowalnego polimeru. Powłoki polimerowe wykonane z poli(glikolido- ϵ -kaprolaktonu) – G-Cap oraz poli(glikolido ϵ -kaprolaktono- laktydu) – G-Cap-L naniesiono metodą zanurzeniową (dip-coating). Proces degradacji w funkcji czasu oceniano na podstawie wyników badań odporności na korozję wżerową oraz gęstości masy jonów metalowych przenikających do roztworu. Badania przeprowadzono dla próbek po 3, 6, 8, 10 i 12 tygodniach ekspozycji na środowisko korozyjne. Ponadto oceniano topografię powierzchni powłoki polimerowej. W wyniku przeprowadzonych badań potencjodynamicznych stwierdzono wyraźne obniżenie wartości oporu polaryzacyjnego i potencjału korozyjnego dla próbek z naniesionymi powłokami G-Cap i G-Cap-L przy jednoczesnym wyraźnym ograniczeniu gęstości jonów metalowych przenikających do roztworu w całym okresie badawczym. Stwierdzono również szybszą dezintegrację powłoki typu G-Cap w porównaniu do G-Cap-L, dla której po 12 tygodniu ekspozycji stwierdzono lokalnie występujące przerwania ciągłości. Uzyskane wyniki dają podstawę do opracowywania na powierzchni implantów metalowych powłok polimerowych o przewidywalnym czasie/określonej kinetyce degradacji, poprzez dobór składu polimerów z jednoczesnym ograniczeniem możliwości przenikania jonów metalowych do otaczających tkanek.

1. Wprowadzenie

Zastosowanie biomateriałów polimerowych, będących przedmiotem ciągłych, intensywnych badań, wciąż się poszerza. Wynika to z ich dobrej funkcjonalności i biokompatybilności w warunkach środowiska tkankowego. W szczególności duże zainteresowanie badaczy wzbudza grupa syntetycznych polimerów bioresorbowalnych, takich jak polilaktyd (PLA), poli(ϵ -kaprolakton) (PCL), poli(glikolid) (PGA), itp. [6, 9, 10, 17]. Szeroka gama zastosowań polimerów biodegradowalnych w medycynie wiąże się przede wszystkim z możliwością kształtowania ich własności mechanicznych i fizykochemicznych. Kontrolowana degradacja polimerów umożliwia zastosowanie ich jako nośników substancji leczniczych, zapewniających dozowanie leku z pożądaną kinetyką, aż do zakładanego momentu uzyskania efektu terapeutycznego [14]. Polimery te mają potwierdzoną biokompatybilność [17], a ich końcowe produkty degradacji w postaci kwasu mlekowego, glikolowego i hydroksyheksanowego są obojętne dla organizmu i metabolizowane w cyklu

Krebsa [16]. Główne ograniczenie związane z zastosowaniem polimerów biodegradowalnych w medycynie związane jest ze zmieniającymi się w czasie własnościami mechanicznymi. Cecha ta w pewnych zastosowaniach np. implanty ortopedyczne dla chirurgii urazowej może być niekorzystna. W przypadku braku pozytywnych skutków leczenia, osłabiony w wyniku degradacji implant przestaje pełnić funkcję stabilizującą. Może doprowadzić to do odnowienia urazu. Konsekwencją tego będzie konieczność przeprowadzenia operacji rewizyjnej połączonej z usunięciem nie w pełni zdegradowanego, osłabionego mechanicznie implantu i zastąpienia go nowym. Opraczenie rewizyjne ze względu na postępującą degradację materiału polimerowego może wiązać się z poważnymi utrudnieniami, prowadzącymi do znacznie większej traumatyzacji otaczających implant tkanek w porównaniu do pierwotnej procedury implantacyjnej. Dlatego też pomimo ciągłego rozwoju inżynierii materiałowej, czego efektem jest opracowanie różnorodnych biomateriałów, materiały metalowe w wielu zastosowaniach wciąż stanowią dominującą grupę. Ich powszechność jest efektem wieloletnich doświadczeń klinicznych oraz niskich kosztów stosowania. Ze względu na dobre i trwałe w czasie własności mechaniczne, umożliwiają pełnienie przez długi czas funkcji podporowej i stabilizującej obszary implantacji. Jednakże, biomateriały metalowe cechują się ograniczoną biokompatybilnością w organizmie człowieka. Poddane synergicznemu oddziaływaniu środowiska korozyjnego oraz czynników mechanicznych ulegają niszczeniu korozyjnemu [8, 13]. Spośród szerokiej gamy biomateriałów metalowych coraz większą popularność zdobywają stopy tytanu. W szczególności powszechnie wykorzystywany do wytwarzania implantów ortopedycznych stop tytanu Ti6Al4V ELI. Wykazuje on dobre własności mechaniczne przystosowane do przenoszenia obciążeń statycznych i dynamicznych, wysoką biokompatybilność i odporność na korozję w środowisku tkankowym. Jednak jako materiał bazowy dla endoprotez i implantów medycznych, nierzadko wywołuje reakcje alergiczne ze względu na występujący w składzie wanad, aluminium, a rzadziej również i tytan [15, 20] dlatego też w celu poprawy biokompatybilności wytworzono stop Ti6Al7Nb. Dzięki zastąpieniu w stopie toksycznego wanadu obojętnym niobem uzyskano wzrost odporności korozyjnej oraz biokompatybilności produktów degradacji. nierozwiązany problem pozostało jednak toksyczne/alergiczne oddziaływania jonów aluminium oraz tytanu. Stąd podstawowym kierunkiem badań rozwijanych obecnie jest modyfikowanie warstwy wierzchniej stopu Ti6Al4V lub nanoszenie powłok, tak aby charakteryzowała się ona większą biokompatybilnością [20]. Powszechnie stosowaną metodą modyfikacji powierzchni stopów tytanu jest utlenianie anodowe. Inerujące wyniki uzyskano również nanosząc na podłoże za stopów tytanu powłoki SiO₂ czy TiO₂ wytwarzanych metodami zol-żel i ALD [1, 2, 12, 15, 19]. Jednakże pomimo licznych badań problem szkodliwego oddziaływania produktów degradacji biomateriałów metalowych nadal nie jest w pełni rozwiązany.

Stąd też zastosowanie biodegradowalnych powłok polimerowych jest interesującym sposobem modyfikacji powierzchni implantów metalowych zapewniającym warunki do prawidłowego przebiegu leczenia. Metalowe podłoże zapewni stabilność mechaniczną leczonych struktur tkankowych przez cały okres leczenia. Natomiast powłoka polimerowa stanowić będzie barierę dla produktów degradacji biomateriału metalowego. Ponadto może wspomagać proces leczenia poprzez miejscowe, kontrolowane uwalnianie substancji aktywnych. Miejscowe dostarczenie substancji leczniczych przyczyni się do jej efektywniejszego oddziaływania ograniczając jednocześnie w porównaniu do tradycyjnych metod farmakoterapii ilości stosowanych substancji leczniczych [14, 19].

W dotychczasowych badaniach wpływu powłok polimerowych na odporność korozyjną metalowego podłoża analizowano głównie powłoki wykonane z polimerów niebiodegradowalnych [3, 4, 5]. Nieliczne są natomiast doniesienia dotyczące wpływu powłok biodegradowalnych na odporność korozyjną metalowego podłoża [11, 18, 19].

Dlatego też zasadniczym celem pracy było określenie wpływu powłok polimerowych na odporność korozyjną stopu Ti6Al4V ELI. Analizowano wpływ długotrwałej ekspozycji stopu tytanu z powłokami polimerowymi wykonanymi z poli(glikolido-kaprolaktonu) i poli(glikolido- ϵ -kaprolaktono-laktydu) w roztworze Ringera. Ponadto oceniano własności zaporowe powłok polimerowych w oparciu o badania odporności korozyjnej metalowego podłoża oraz gęstość masy jonów metalowych przenikających do roztworu. Na podstawie obserwacji mikroskopowych oceniano proces degradacji powłoki polimerowej w funkcji czasu ekspozycji na roztwór korozyjny.

2. Materiał i metody

2.1. Materiał do badań

Do badań wykorzystano próbki ze stopu Ti6Al4V ELI pobrane z pręta o średnicy 6 mm o składzie chemicznym, strukturze i własnościach mechanicznych zgodnych z normą ISO5832-3 [7]. Powierzchnię próbek poddano zabiegom modyfikacji. Obejmowała ona szlifowanie na papierze ściernym o gradacji 120 oraz utlenianie anodowe. Utlenianie anodowe przeprowadzono w kąpeli zawierającej kwasy fosforowy i siarkowy (Titan Color firmy Poligrat) w temperaturze pokojowej, przez 2 minuty, przy napięciu 97 V. Powierzchnie tak modyfikowanych próbek cechowały się chropowatością powierzchni $R_a = 0,65 \pm 0,05 \mu\text{m}$. Na tak przygotowane próbki naniesiono powłokę biodegradowalnego kopolimeru poli(glikolido- ϵ -kaprolaktonu) (G-Cap) o udziale komonomerów 10:90 lub poli(glikolido- ϵ -kaprolaktono-laktydu) (G-Cap-L) o udziale komonomerów 10:15:75. W obu przypadkach w matrycy polimerowej umieszczono substancję bakteriobójczą – ciprofloksacynę. Biodegradowalne polimery typu G-Cap i G-Cap-L uwalniające ciprofloksacynę syntezowano w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrze. Polimery otrzymano metodą polimeryzacji z otwarciem pierścienia, stosując niskotoksyczny, koordynacyjny inicjator reakcji: acetyloacetonian cyrkonu $\text{Zr}(\text{acac})_4$ [6, 23]. Biodegradowalne powłoki polimerowe typu G-Cap i G-Cap-L nanoszono na implanty metalowe metodą zanurzeniową (dip coating). W pierwszym etapie kopolimery rozpuszczano w chlorku metylenu (1% wag. polimeru). Do roztworu dodawano ciprofloksacynę (10% wag względem polimeru) i dokładnie mieszano. W tak przygotowanym roztworze próbki zanurzano z wykorzystaniem urządzenia Dip Coater PTL-OV6P, MTI CORPORATION (szybkość zanurzania: 1500 mm/min., czas zanurzenia: 30 s, 1 cykl zanurzania). Pokryte roztworem implanty suszono 48 h na powietrzu, a następnie 72 h w warunkach próżni.

2.2. Badania potencjodynamiczne

Badania odporności na korozję wżerową przeprowadzono metodą potencjodynamiczną w roztworze Ringera w temperaturze $T = 37^\circ\text{C}$. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem potencjostatu VoltaLab PGP201, elektrodę odniesienia stanowiła nasycona elektroda kalomelowa (SCE), elektrodę pomocniczą drut platynowy. Badania korozyjne rozpoczynano od wyznaczenia potencjału otwarcia E_{OCP} w warunkach bezprądowych w czasie 2h. Krzywe polaryzacji rejestrowano od wartości potencjału początkowego $E_{\text{start}} = E_{\text{OCP}} - 100 \text{ mV}$. Zmiana potencjału następowała w kierunku anodowym z szybkością 3 mV/s. Po uzyskaniu gęstości prądu anodowego 1 mA/cm² lub potencjału 4000 mV zmieniano kierunek polaryzacji. Na podstawie uzyskanych krzywych korzystając z metody Sterna wyznaczono wartości potencjału korozyjnego E_{corr} i oporu polaryzacyjnego R_p .

2.3. Badanie przenikalności jonów metalowych do roztworu

Stężenia jonów metali przenikających z próbek do roztworu badano za pomocą spektrometru JY 2000, firmy Yobin – Yvon, wykorzystując metodę emisyjnej spektrometrii atomowej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-AES).

Badania odporności korozyjnej oraz stężenia jonów metali przenikających do roztworu przeprowadzono dla próbek w stanie wyjściowym i z naniesionymi powłokami polimerowymi niepoddanych ekspozycji, jak i po 3, 6, 8, 10 i 12 tygodniowej ekspozycji w roztworze Ringera o $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$. W czasie trwania ekspozycji próbki przetrzymywane były w ciepłarni Binder FD 115 w temperaturze $T = 37^\circ\text{C}$. Stężenie masy jonów metalowych przenikających do roztworu zostało przeliczone na gęstość masy.

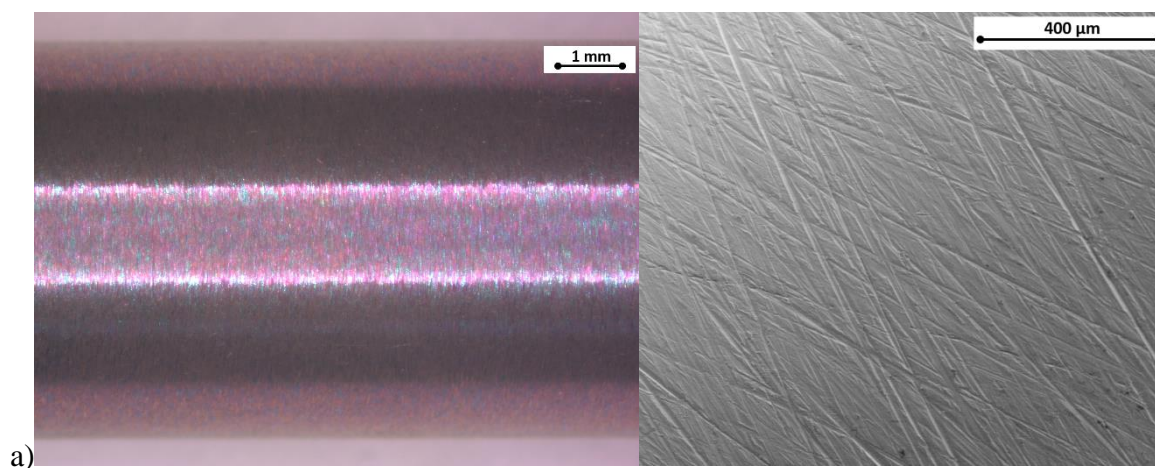
2.4. Obserwacje powierzchni

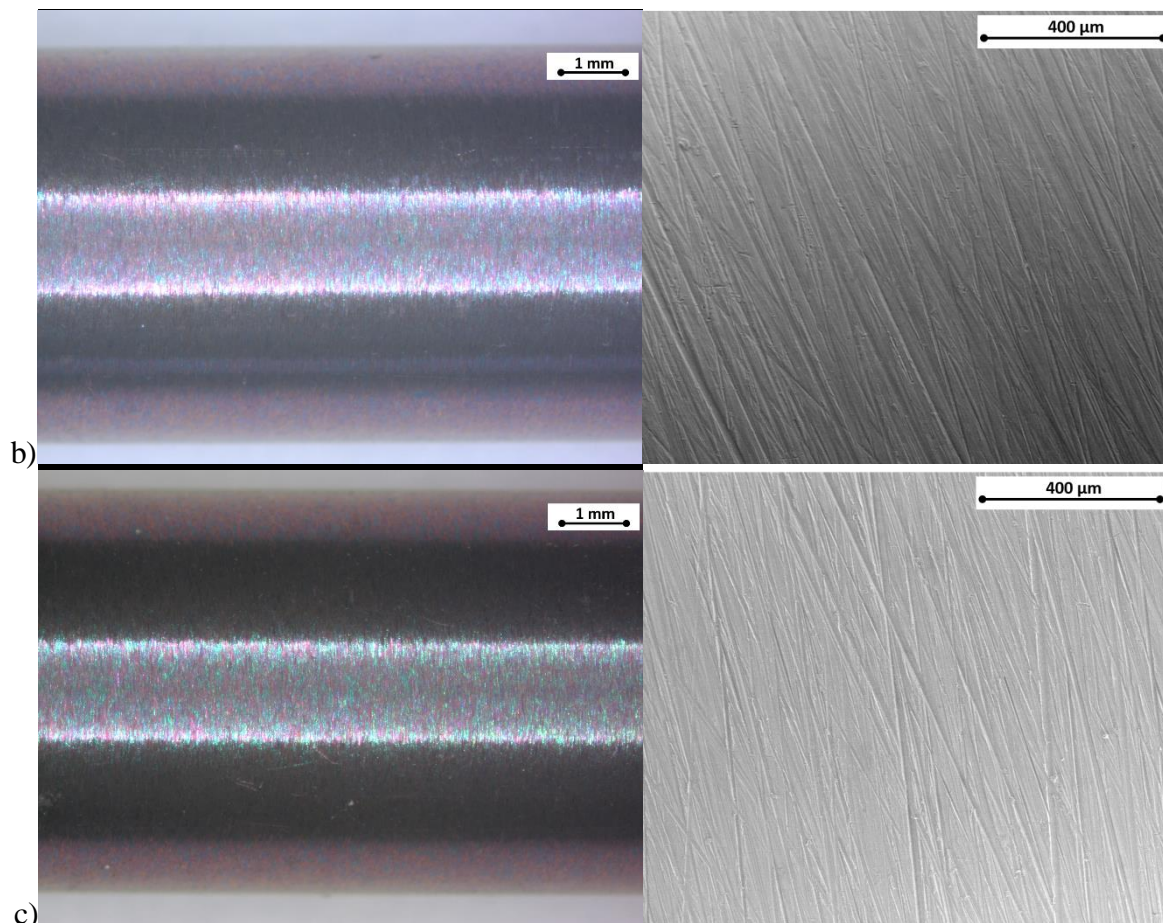
Obserwacje powierzchni próbek przed i po badaniu odporności na korozję oraz ekspozycji w roztworze Ringera przeprowadzono z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM, Quanta 250 FEG, FEI Company, Oregon, USA) i stereoskopowego mikroskopu Zeiss Stereo Discovery V8 z kamerą MC5s.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Wyniki obserwacji makro i mikroskopowych próbek w stanie wyjściowym

Po przeprowadzonym procesie utleniania anodowego przygotowane próbki charakteryzowały się nierównomiernym zabarwieniem – rys. 1. Obserwacje makro i mikroskopowe próbek w stanie wyjściowym wykazały występowanie na ich powierzchni rys będących wynikiem przeprowadzonej obróbki mechanicznej (szlifowanie na papierze ściernym o gradacji 120). Ponadto stwierdzono, że naniesione na powierzchni biomateriału metalowego powłoki z biodegradowalnych polimerów typu G-Cap (rys. 1 b) oraz G-Cap-L (rys. 1 c) są homogeniczne oraz ciągłe na całej powierzchni metalowego podłoża próbki. Cechuje je przezroczystość, brak występowania pęcherzy powietrza oraz zabrudzeń. Ponadto nie stwierdzono odwarstwienia powłoki polimerowej od metalowego podłoża.





Rys. 1. Przykładowe obrazy powierzchni próbek w stanie wyjściowym (mikroskop stereoskopowy – lewa; SEM prawa): a) Ti6Al4V 97V, b) Ti6Al4V 97V + G-Cap, c) Ti6Al4V 97V + G-Cap-L

3.2. Wyniki badania odporności na korozję wżerową

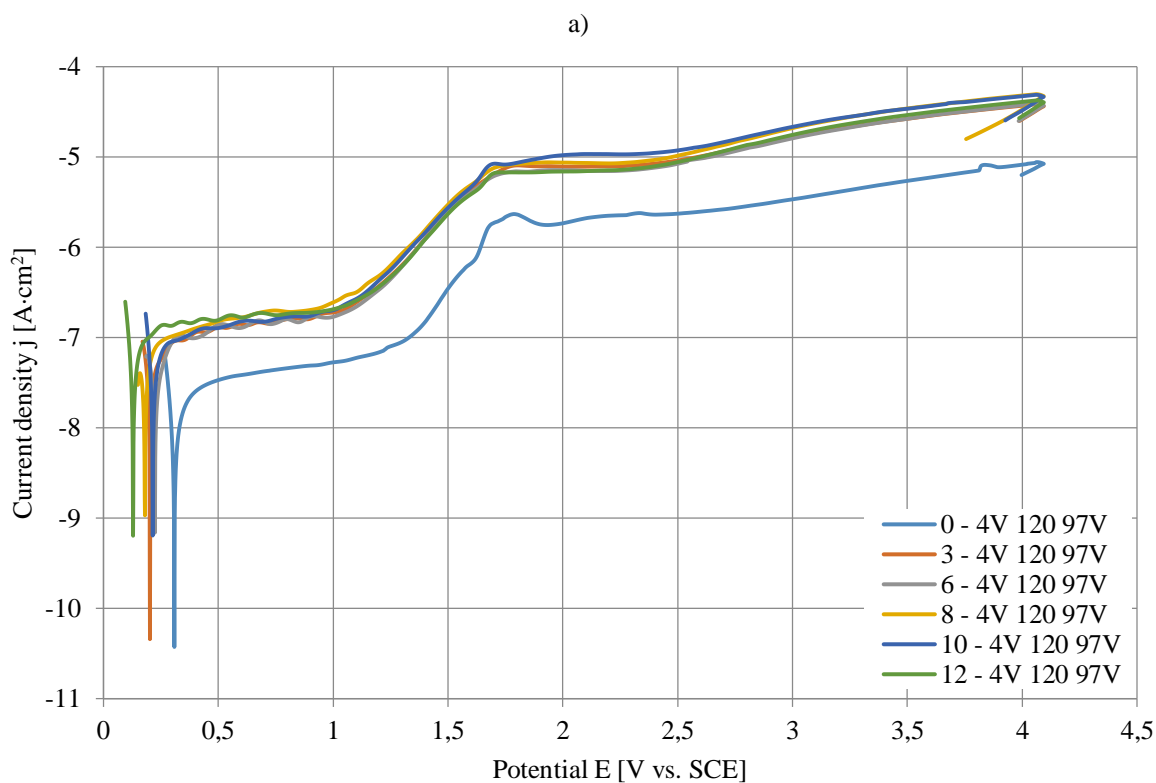
Wyniki badań odporności na korozję wżerową próbek ze stopu Ti6Al4V oraz z powłokami wykonanymi z poli(glikolido-kaprolaktonu) – G-Cap oraz poli(glikolido-kaprolaktono-laktyd) – G-Cap-L w stanie wyjściowym oraz po długotrwałej ekspozycji w roztorze Ringera zestawiono w tabeli 1 i na rys. 2.

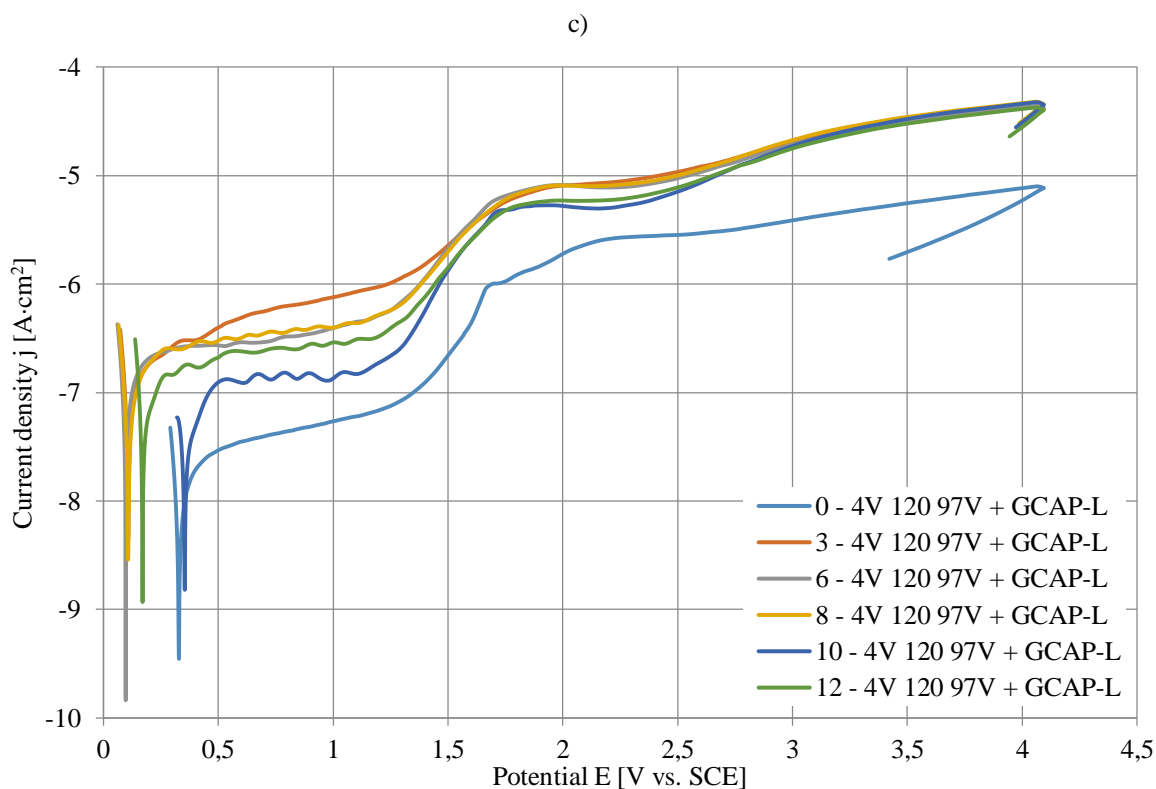
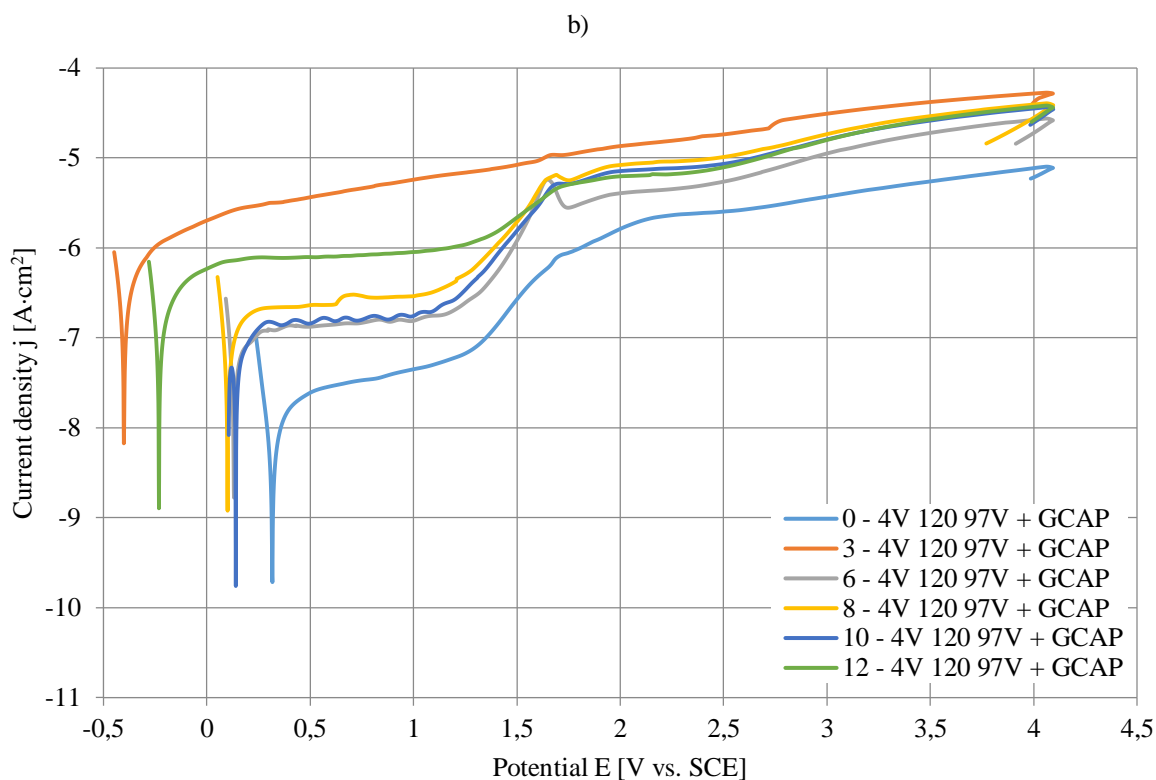
Table 1. Wyniki badań odporności na korozję wżerową

Lp.	Próbka	Czas ekspozycji, tygodnie	Potencjał korozyjny E_{corr} , mV	SD	Opór polaryzacyjny R_p , $M\Omega\text{cm}^2$	SD
1	4V 120 97V	0	311	51	2,11	0,25
2		3	156	68	0,400	0,030
3		6	177	99	0,42	0,14
4		8	147	51	0,308	0,070
5		10	204	17	0,360	0,080
6		12	191	83	0,360	0,080
7	4V 120 97V + GCAP	0	350	42	3,08	0,36
8		3	-328	86	0,169	0,060
9		6	85	145	0,35	0,20
10		8	13	129	0,210	0,090

11		10	200	83	0,52	0,15
12		12	-128	98	0,22	0,11
13	4V 120 97V + GCAP-L	0	323	35	2,03	0,29
14		3	105	66	0,250	0,040
15		6	207	97	0,210	0,020
16		8	163	73	0,303	0,080
17		10	289	93	0,42	0,10
18		12	173	33	0,210	0,080

Dla wszystkich analizowanych próbek zarejestrowano krzywe polaryzacji, w przebiegu których nie stwierdzono występowania potencjału przebicia. Świadczy to o odporności na korozję wżerową, co potwierdzono podczas obserwacji mikroskopowych powierzchni badanych próbek, na których nie zaobserwowano uszkodzeń charakterystycznych dla tego rodzaju korozji. Dla wszystkich badanych wariantów zarejestrowane krzywe potencjodynamiczne charakteryzuje płaski przebieg świadczący o idealnej pasywacji w całym zakresie pomiarowym (+4000mV) – rys. 2.





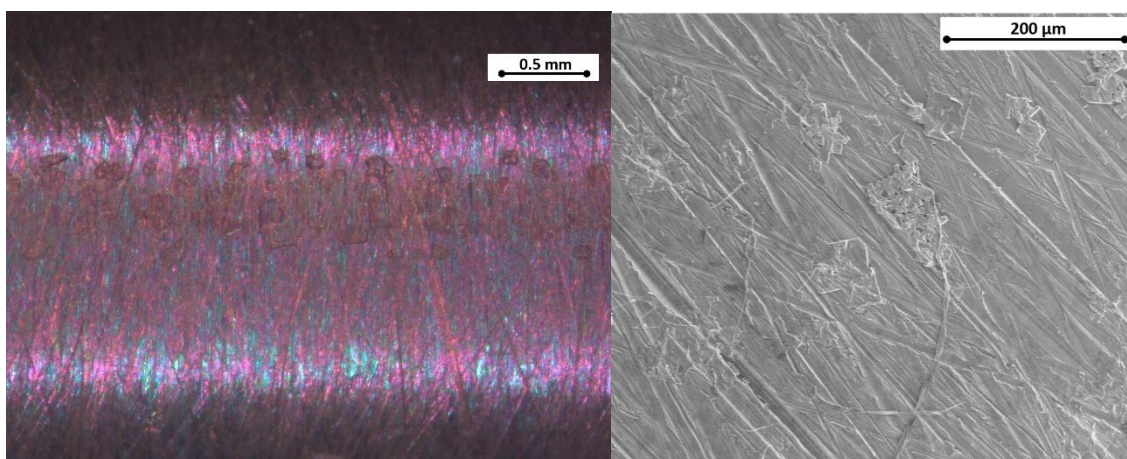
Rys. 2. Przykładowe krzywe polaryzacji dla próbek po różnym czasie ekspozycji na roztwór Ringera: a) Ti6Al4V 97V, b) Ti6Al4V 97V + G-Cap, c) Ti6Al4V 97V + G-Cap-L

Szczegółowa analiza uzyskanych wyników badań potencjodynamicznych wykazała zróżnicowane wartości parametrów opisujących odporność korozyjną badanych próbek zależną od czasu ekspozycji w roztworze Ringera. Próbkę utlenianą anodowo oraz z powłokami

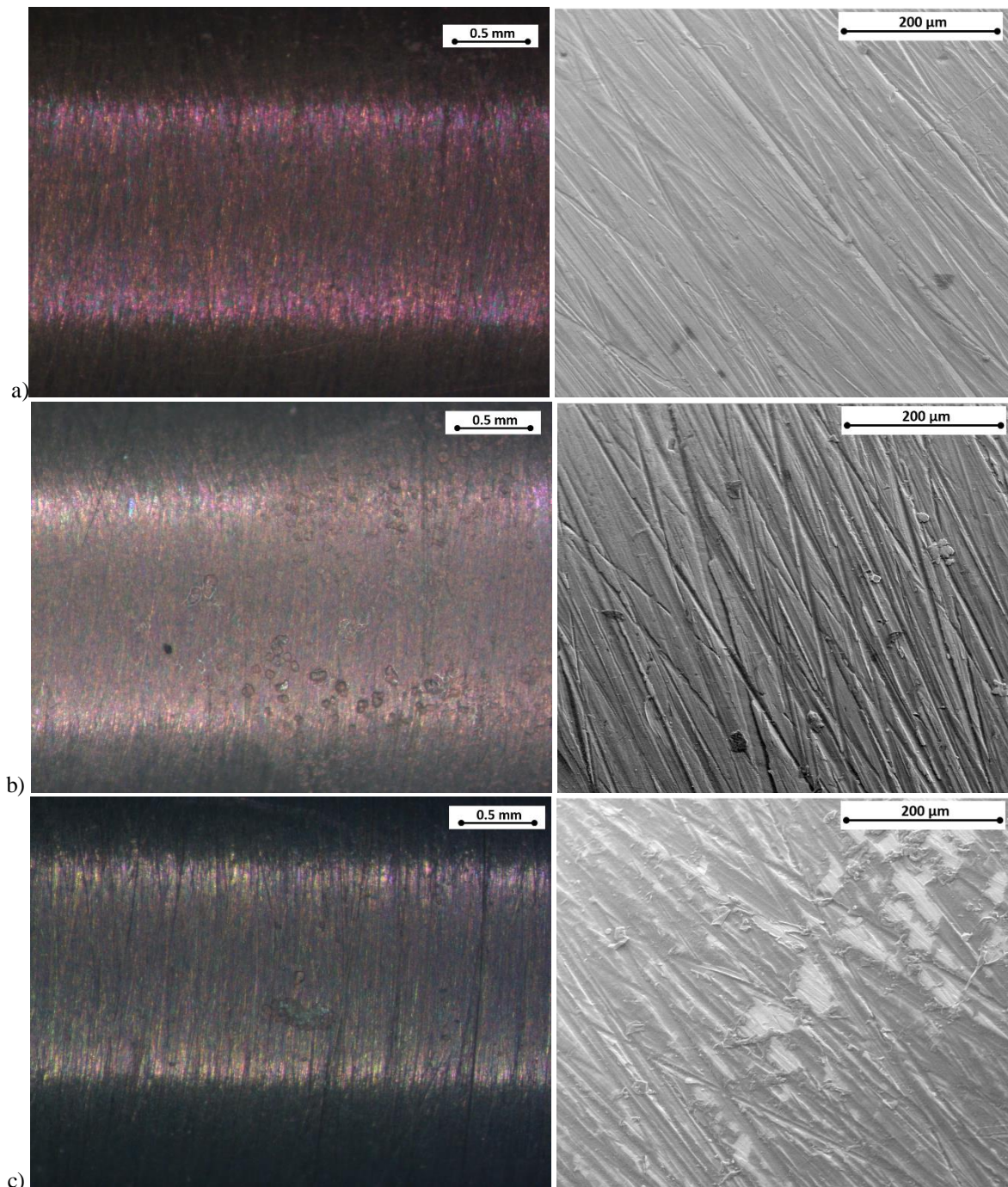
biodegradowalnych polimerów w stanie wyjściowym (nie eksponowane na roztwór Riger) cechowały najwyższe wartości potencjału korozyjnego E_{corr} oraz oporu polaryzacyjnego R_p (tabela 1). Ekspozycja w roztworze Ringera spowodowała obniżenie rejestrowanych wartości potencjałów korozyjnych, jak również oporów polaryzacyjnych. W przypadku potencjału korozyjnego nie stwierdzono wyraźnej tendencji uzyskiwanych wartości potencjałów w funkcji czasu przebywania w roztworze. W przypadku oporu polaryzacyjnego R_p , niezależnie od czasu ekspozycji (badania po 3, 6, 8, 10 i 12 tygodniach) następowało jego ponad 5. krotne obniżenie w porównaniu do stanu wyjściowego. Dla wszystkich okresów badawczych, rejestrowane wartości oporu polaryzacyjnego R_p były do siebie zbliżone – tabela 1.

3.3. Obserwacje makro i mikroskopowe po długotrwałej ekspozycji na roztwór Ringera i badaniach potencjodynamicznych

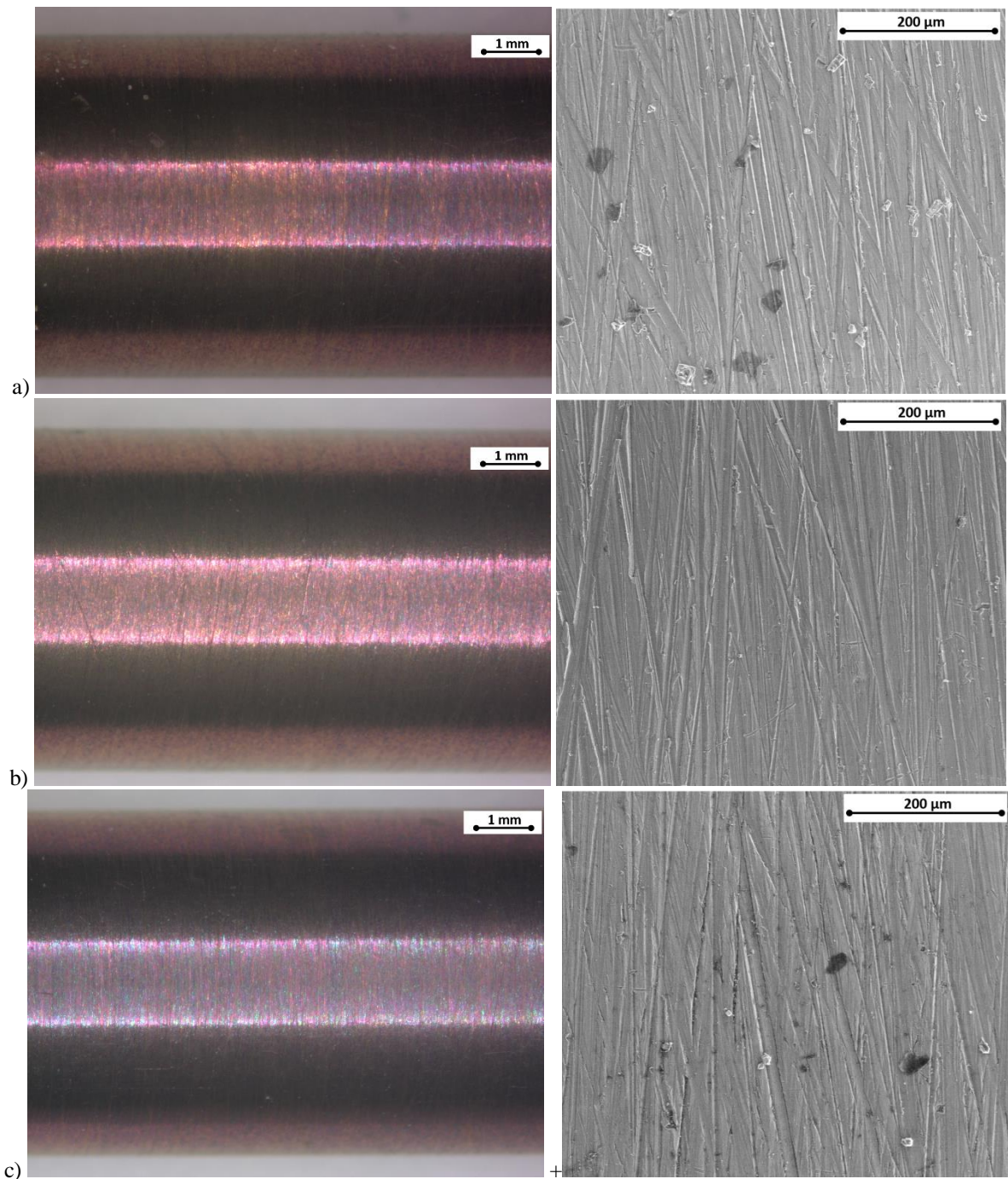
Przeprowadzone obserwacje mikroskopowe zarówno stereoskopowe, jak i z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego wykazały obecność na powierzchni kryształków soli będących składnikiem roztworu Ringera, w którym prowadzono badania – rys. 3. Ponadto obserwacje nie wykazały na powierzchni próbek występowania wżerów korozyjnych potwierdzając tym samym wyniki badań potencjodynamicznych, w których nie stwierdzono wystąpienia korozji wżerowej. W przypadku próbek Ti6Al4V-97V + G-Cap stwierdzono, iż doszło do przerwania ciągłości powłoki polimerowej w 12 tygodniu ekspozycji (rys. 4c). Obserwacje makro i mikroskopowe próbek z powłoką G-Cap-L nie wykazały jej przerwania w całym okresie badawczym – do 12 tygodni – rys. 5.



Rys. 3. Przykładowe obrazy (Stereo i SEM) powierzchni próbki Ti6Al4V-97V poddanych 12 tygodniowej ekspozycji na roztwór Ringera po badaniu odporności na korozję wżerową



Rys. 4. Przykładowe obrazy (Stereo i SEM) powierzchni próbek Ti6Al4V-97V + G-Cap po badaniu odporności na korozję wżerową: a) po 3 tygodniach ekspozycji, b) po 8 tygodniach ekspozycji, c) po 12 tygodniach ekspozycji na roztwór Ringera



Rys.5. Przykładowe obrazy (Stereo i SEM) powierzchni próbek Ti6Al4V-97V + G-Cap-L po badaniu odporności na korozję wżerową: a) po 6 tygodniach ekspozycji, b) po 10 tygodniach ekspozycji, c) po 12 tygodniach ekspozycji na roztwór Ringera

3.4. Wyniki przenikalności jonów metalowych do roztworu

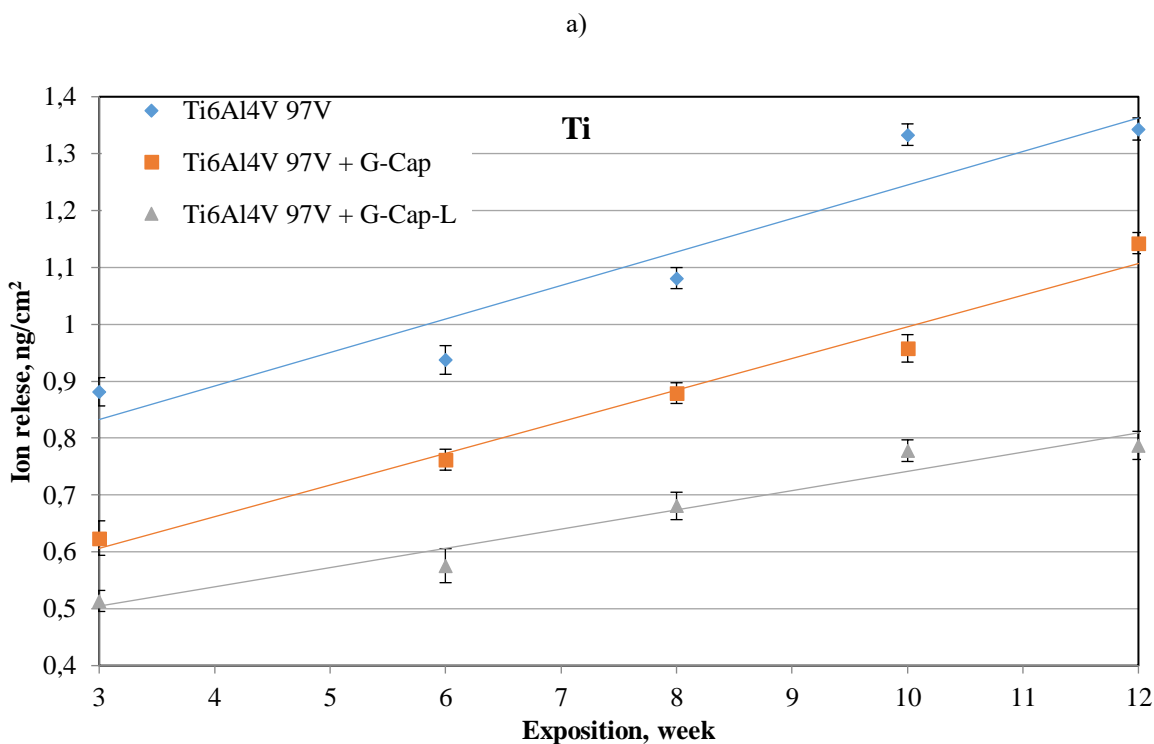
Gęstość masy jonów metalowych (g.j.m.) w roztworze Ringera po 3, 6, 8, 10 i 12 tygodniowej ekspozycji przedstawiono na rys. 7.

Analiza uzyskanych wyników wykazała, że największą gęstością masy jonów metalowych (Ti, Al, V) przenikających do roztworu Ringera charakteryzują się próbki ze stopu Ti6Al4V-97V nie pokryte powłoką polimerową – rys. 4 a, b i c. Naniesienie powłok polimerowych typu G-Cap oraz G-Cap-L, spowodowało obniżenie gęstości masy jonów

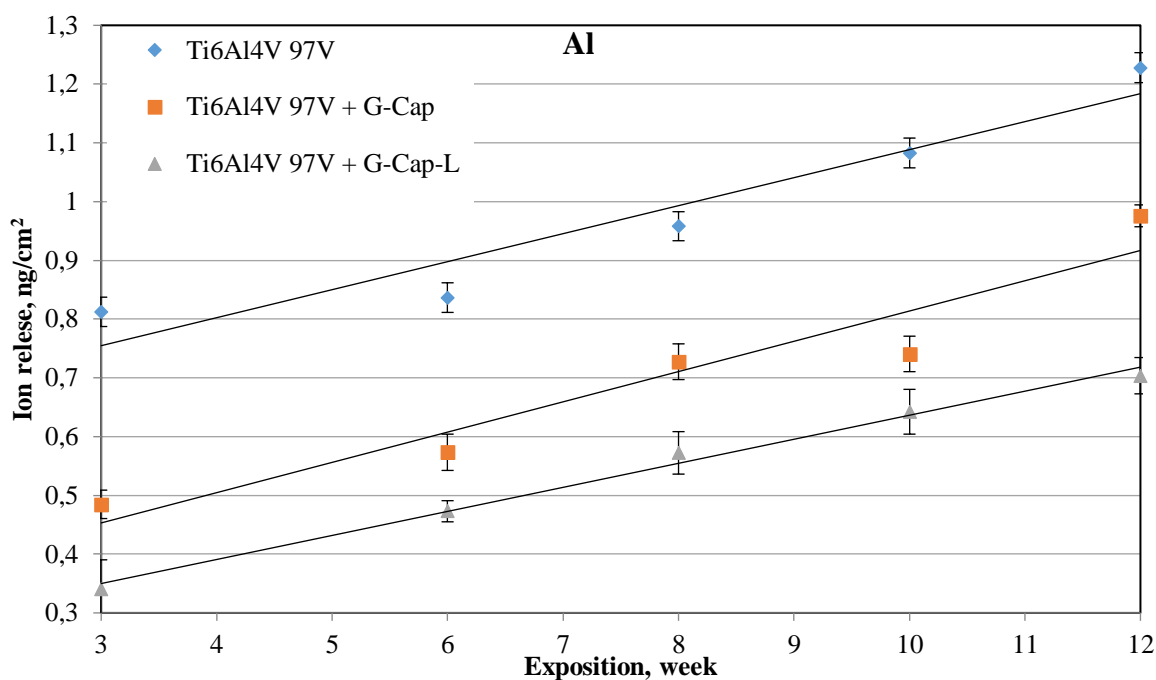
przenikających do roztworu. Świadczy to, iż naniesione powłoki polimerowe stanowią barierę ochronną ograniczającą przenikanie produktów degradacji metalowego podłoża do roztworu Ringera.

Jednakże stwierdzone w przypadku implantów z powłoką polimerową G-Cap występowanie produktów degradacji podłoża metalowego koreluje z zaobserwowanym zjawiskiem przerwania ciągłości owej powłoki polimerowej. Podobna zależność została zaobserwowana w naszej wcześniejszej pracy dla pokryw stopów Ti6Al4V oraz Ti6Al7Nb wykonanych z Poly(Lactide-co-Glycolide) – PLGA, które przyczyniły się do znacznego obniżenia gęstości masy jonów przenikających do roztworu w podobnym czasie, po 90 dniowej ekspozycji w roztworze Ringera [12].

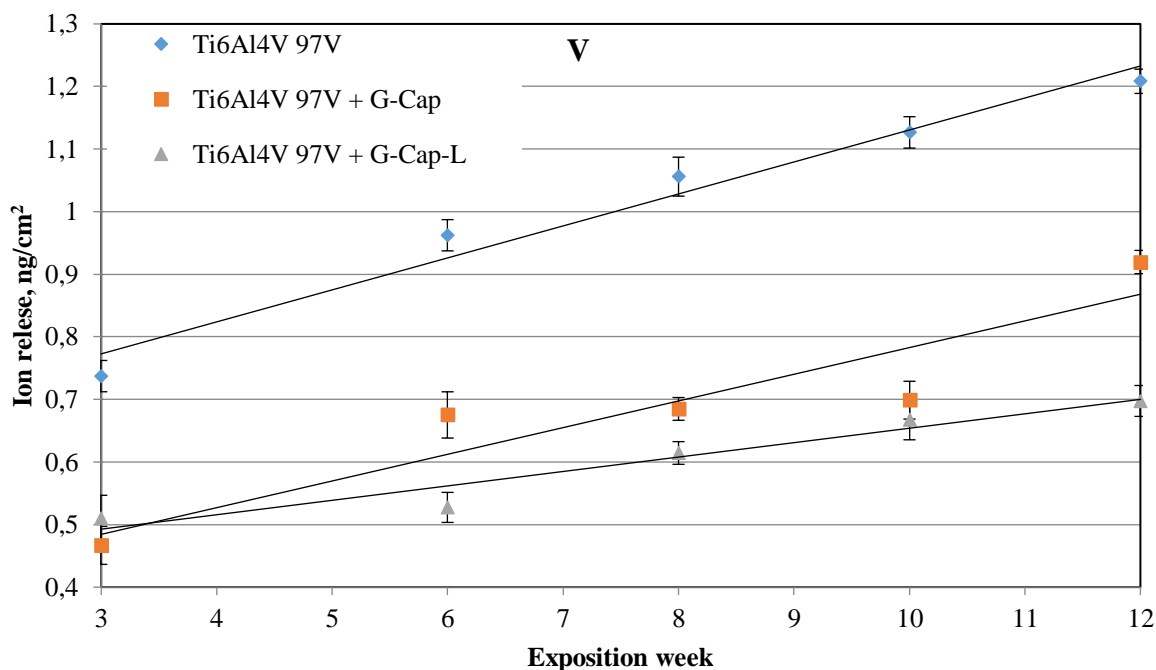
Spośród analizowanych w pracy powłok polimerowych najlepszymi własnościami barierowymi charakteryzowała się powłoka typu G-Cap-L. Ponadto dla powłoki G-Cap zaobserwowano w ostatnim okresie badawczym (12 tygodni) wyraźny wzrost gęstości jonów metalowych przenikających do roztworu w porównaniu do wcześniejszych okresów badawczych, jak również w odniesieniu do gęstości masy jonów uwalnianych z próbek pokrytych powłoką G-Cap-L (rys. 6). Przyczyną tego była występująca lokalnie na powierzchni tych próbek dezintegracja powłoki, która spowodowała odsłonięcie metalowego podłoża. Uzyskane wyniki potwierdzają obserwacje mikroskopowe – rys. 3d, podczas których stwierdzono lokalne przerwanie ciągłości powłoki G-Cap po 12-tym tygodniu ekspozycji.



b)



c)



Rys. 6. Gęstość masy jonów metalowych przenikających w czasie ekspozycji do roztworu Ringera: a) jony Ti, b) jony Al, c) jony V

4. Podsumowanie

Zaprezentowany w pracy sposób modyfikacji podłoża metalowego z wykorzystaniem polimerów biodegradowalnych (poli(glikolido- ϵ -kapolaktanu) – G-Cap oraz poli(glikolido- ϵ -kapolaktano-laktydu) – G-Cap-L) przyczynia się do ograniczenia uwalniania produktów degradacji metalowego podłoża, co w warunkach in vivo może przełożyć się na zwiększenie biokompatybilności. Naniesione na powierzchnie stopu Ti6Al4V powłoki polimerowe cechują

się ciągłością, przeziernością, jednorodnością, nie występują w niej pęcherze powietrza ani zanieczyszczenia. Przebieg krzywych potencjodynamicznych dla wszystkich wariantów modyfikacji powierzchni w stanie wyjściowym cechował brak pętli histerezy świadczący o odporności badanych próbek na korozję wżerową. Ponadto stwierdzono, że nanieśnienie powłoki polimerowej nie przyczyniło się do wyraźnego wzrostu oporu polaryzacyjnego R_p (tabela 1). W wyniku ekspozycji na roztwór Ringera niezależnie od sposobu modyfikacji powierzchni (próbki utleniane anodowo oraz z powłokami polimerowymi) charakter przebiegu krzywych potencjodynamicznych nie uległ zmianie. Stwierdzono natomiast znaczący spadek wartości oporu polaryzacyjnego R_p . Wraz z upływem czasu wartość ta pozostawała stała. Obserwacje powierzchni podłoża metalowego po badaniach potencjodynamicznych próbek w stanie wyjściowym oraz z powłokami polimerowymi nie wykazały występowania uszkodzeń korozyjnych co w połączeniu z przebiegiem krzywych potencjodynamicznych świadczy jednoznacznie o odporności próbek utlenianych anodowo oraz z powłoką G-Cap i G-Cap-L. Widoczne na powierzchni rysy są efektem przeprowadzonej modyfikacji powierzchni.

Wyniki badań potencjodynamicznych nie wykazują jednoznacznie korzystnego wpływu powłoki polimerowej na odporność korozyjną stopu tytanu. Uzyskane wyniki zarówno dla powłoki G-Cap oraz G-Cap-L są porównywalne do próbek utlenianych anodowo. Prawdliwość tą stwierdzono niezależnie od czasu ekspozycji.

Obserwacje powłoki polimerowej wykazały zróżnicowany w funkcji czasu przebieg procesu dezintegracji powłoki polimerowej. Przebieg ten uzależniony jest ponadto od rodzaju polimeru. Stwierdzono, że powłoka poli(glikolido-kaprolaktonu) – G-Cap uległa widocznej dezintegracji w porównaniu do poli(glikolido-kaprolaktono-laktydu) – G-Cap-L. Po 12 tygodniach ekspozycji w roztworze Ringera stwierdzono przerwanie ciągłości powłoki G-Cap (rys. 4) podczas gdy powłoka G-Cap-L cechowała się ciągłością.

Badania przenikania jonów metalowego podłoża do roztworu Ringera przeprowadzone dla różnych okresów ekspozycji wykazały zróżnicowany przebieg degradacji podłoża. Najwyższe wartości gęstości masy jonów (Ti, Al, V) zarejestrowano dla próbek nie pokrytych powłokami polimerowymi. Naniesienie powłok polimerowych przyczyniło się do obniżenia wartości gęstości masy jonów. Lepszymi własnościami zaporowymi cechowały się powłoki z G-Cap-L (rys. 6).

Analiza wyników przeprowadzonych badań wskazuje na korzystny wpływ powłok polimerowych wytworzonych na podłożu stopu Ti6Al4V na biokompatybilność podłoża, charakteryzowaną ilością jonów metali przenikających do roztworu. W wyniku ekspozycji próbek z powłokami G-Cap oraz G-Cap-L nie stwierdzono obniżenia odporności korozyjnej podłoża w porównaniu do odporności korozyjnej próbek utlenianych anodowo. Stwierdzono natomiast, iż powłoki polimerowe zmniejszają kinetykę przenikania jonów z metalowego podłoża do roztworu. Dobre własności zaporowe, powłok z G-Cap oraz G-Cap-L z ciprofloksacyną, oraz brak ich negatywnego wpływu na odporność korozyjną metalowego podłoża wskazuje na ich liczne potencjalne zastosowania medyczne.

Podziękowania: The work is the result of the research project No. 2015/19/B/ST5/03431 funded by the National Science Centre.

Literatura

1. Basiaga M, Paszenda Z, Walke W, Karasiński P, Marciniak J. Electrochemical Impedance Spectroscopy and corrosion resistance of SiO₂ coated cpTi and Ti-6Al-7Nb

- alloy. *Information Technologies in Biomedicine, Advances in intelligent Systems and Computing*, Springer 2014; 284: 411-420.
2. Basiaga M, Walke W, Paszenda Z, Kajzer A. The effect of EO and steam sterilization on the mechanical and electrochemical properties of titanium Grade 4. *Materials and technology* 2016; 50(1): 153-158.
 3. Cieřlik M, Engvall K, Pan J, Kotarba A. Silane-parylene coating for improving corrosion resistance of stainless steel 316L implant material. *Corrosion Science* 2011; 53: 296-301.
 4. Cieřlik M, Kot M, Reczyński W, Engvall K, Rakowski W, Kotarba A. Parylene coatings on stainless steel 316L Surface for medical applications – Mechanical and protective properties. *Materials Science and Engineering C* 2012; C32: 31-35.
 5. Cieřlik M, Zimowski S, Gołda M, Engvall K, Pan J, Rakowski W, Kotarba A. Engineering of bone fixation metal implants biointerface – Application of parylene C as versatile protective coating. *Materials Science and Engineering C* 2012; C32: 2431-2435.
 6. Dobrzynski P, Li S M, Kasperczyk J, Bero M, Gasc F, Vert M. Structure-property relationships of copolymers obtained by ring-opening polymerization of glycolide and epsilon-caprolactone. Part 1. Synthesis and characterization, *Biomacromolecules* 2005; 6(1): 483-488.
 7. ISO 5832-3:2017-02 – Implants for surgery -- Metallic materials -- Part 3: Wrought titanium 6-aluminium 4-vanadium alloy.
 8. Kajzer A, Kajzer W, Gołombek K, Knol M, Dzielicki J, Walke W. Corrosion resistance, EIS and wettability of the implants made of 316 LVM steel used in chest deformation treatment. *Archives of Metallurgy and Materials* 2016; 61(2): 767-770.

9. Kasperczyk J, Hu Y, Jaworska J, Dobrzyński P, Wei J, Li S. Comparative Study of the Hydrolytic Degradation of Glycolide/lactide/ ϵ -Caprolactone Terpolymers Initiated by Zirconium(IV) Acetylacetonate or Stannous Octoate. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008; 107: 3258-3266.
10. Kasperczyk J, Li S, Jaworska J, Dobrzyński P, Vert M. Degradation of copolymers obtained by ring-opening polymerization of glycolide and ϵ -caprolactone: A high resolution NMR and ESI-MS study. *Polymer Degradation and Stability* 2008; 93: 990-999.
11. Kazek-Kęsik A, Jaworska J, Krok-Borkowicz M, Gołda-Cępa M, Pastusiak M, Brzychczy-Włoch M, Pamuła E, Kotarba A, Simka W. Hybrid oxide-polymer formed on Ti-Mo alloy surface enhancing antibacterial and osseointegration functions. *Surface & Coatings Technology* 2016; 302: 158-165.
12. Kiel-Jamrozik M, Szewczenko J, Basiaga M, Nowińska K. Technological capabilities of surface layers formation on implant made of Ti-6Al-4V ELI alloy. *Acta of Bioengineering and Biomechanic* 2015; 1: 31-37.
13. Krauze A, Ziębowicz A, Marciniak J. Corrosion resistance of intramedullary nails used in elastic osteosynthesis of children. *Journal of Materials Processing Technology* 2005; 162-163: 209-214.
14. Ma X, Xia Y, Xu H, Lei K, Lang M. Preparation, degradation and in vitro release of ciprofloxacin-eluting ureteral stents for potential antibacterial application. *Materials Science and Engineering C* 2016; 66: 92-99.
15. Makuch K, Koczorowski R. Biokompatybilność tytanu oraz jego stopów wykorzystywanych w stomatologii. *Dent Med Probl*, 2010; 47: 81-88.

16. Marciniak J, Szewczenko J, Kajzer W. Surface modification of implants for bone surgery, *Archives of Metallurgy and Materials* 2015; 60(3B): 13-19.
17. Maurus P B, Kaeding C C. Bioabsorbable implant material review, *Oper Techn Sport Med* 2004; 12(3): 158-160.
18. Orchel A, Jelonek K, Kasperczyk J, Dobrzyński P, Marcinkowski A, Pamuła E, Orchel J, Bielecki I, Kulczycka A. The influence of chain microstructure of biodegradable copolyesters obtained with low-toxic zirconium initiator to in vitro biocompatibility. Hindawi Publishing Corporation. *BioMed Reserch International*. 2013; Article ID 176946: 12 pages.
19. Park M, Lee J, Park Ch, Lee S, Seok H, Choy Y. Polycaprolactone coating with varying thicknesses for controlled corrosion of magnesium. *Journal of Coatings Technology and Research* 2013; 10(5): 695-706.
20. Rusinek B, Stobiecka A, Obtulowicz K. Alergia na tytan i implant. *Alergia Immunologia* 2008; 5: 5-7.
21. Szewczenko J, Kajzer W, Grygiel-Pradelok M, Jaworska J, Jelonek K, Gawliczek M, Libera M, Marcinkowski A, Kasperczyk J. Corrosion resistance of PLGA-coated biomaterials. *Acta of Bioengineering and Biomechanics* 2017; 19(1): 173-179.
22. Szewczenko J, Nowinska K, Marciniak J. Influence of initial surface treatment on corrosion resistance of Ti6Al4V ELI alloy after anodizing. *Przegląd Elektrotechniczny* 2011; 87(3): 228-231.
23. Zini E, Scandola M, Dobrzynski P, Kasperczyk J, Bero M. Shape memory behavior of novel (L-Lactide- glycol ide-trimethylene carbonate) terpolymers, *Biomacromolecules* 2007; 8(11): 3661-3667.