

**Julia SOLARZ¹, Magdalena GRYGIEL-PRADELOK², Wojciech KAJZER²,
Janusz SZEWCZENKO³**

¹SKN Inżynierii Biomateriałów „Synergia”, Katedra Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych, Politechnika Śląska, Zabrze

²Katedra Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych, Politechnika Śląska, Zabrze

³Katedra Biomechatroniki, Politechnika Śląska, Zabrze

BADANIE WŁASNOŚCI MECHANICZNYCH POWŁOKI POLIMEROWEJ NA PODŁOŻU ZE STOPU Ti6Al7Nb

Streszczenie: W pracy przedstawiono wpływ sposobu modyfikacji powierzchni stopu Ti6Al7Nb na własności mechaniczne naniesionej powłoki biodegradowalnego polimeru poli(D,L-laktyd-ko-glikolid) (PLGA). Zakres badań obejmował: pomiary chropowatości oraz obserwacje makroskopowe powierzchni metalowego podłoża oraz obserwacje powierzchni powłoki polimerowej, badanie adhezji do podłoża oraz ultrananotwardości. Badania wykazały istotny wpływ sposobu modyfikowania powierzchni podłoża ze stopu Ti6Al7Nb na własności mechaniczne powłoki polimeru PLGA.

Słowa kluczowe: PLGA, Ti6Al7Nb, adhezja powłok polimerowych, twardość powłok polimerowych

1. WSTĘP

Zarówno stopy tytanu jak i polimery są powszechnie stosowane w medycynie. Stopy tytanu ze względu na swoje własności mechaniczne, dobrą biotolerancję oraz odporność na korozję. Natomiast polimery ze względu na bardzo dobrą biokompatybilność, łatwość formowania oraz stałość własności oraz kształtu podczas sterylizacji [1].

Powszechnie stosowany stop tytanu Ti6Al4V posiadający w swoim składzie wanad, w wielu przypadkach wywołuje reakcje alergiczne. Spowodowało to konieczność zmiany składu chemicznego stopu, wanad zastąpiono niobem. Nowo powstały stop Ti6Al7Nb cechuje się lepszą biokompatybilnością oraz odpornością na korozję, w porównaniu do stopu Ti6Al4V [2, 3]. Jednak wciąż istniejącym problemem jest alergiczne oddziaływanie produktów korozji, w szczególności agresywnych jonów aluminium [3].

Rozwiązaniem tego problemu może być wytworzenie na powierzchni stopu Ti6Al7Nb powłoki polimerowej. Podłoże metalowe zapewnia odpowiedni zespół własności mechanicznych, a polimer lepszą odporność korozyjną oraz stanowi barierę dla produktów degradacji metalowego podłoża [4]. Ponadto zastosowanie polimerów biodegradowalnych umożliwia wytworzenie powłoki o kontrolowanej kinetyce uwalniania leków, zależnej od składu chemicznego polimeru, własności środowiska, w którym przebywa oraz sposobu degradacji. Dostarczenie leku bezpośrednio do miejsca uszkodzonej tkanki może przyspieszyć jej regenerację [3]. Najczęściej stosowanym polimerem biodegradowalnym jest poli(laktyd-ko-glikolid) [5]. Jednym z kryteriów oceny przydatności warstw

z biodegradowalnego polimeru na podłożu ze stopu Ti6Al7Nb do zastosowań klinicznych są jej własności mechaniczne. Szczególnie istotna jest adhezja powłoki do podłoża, zależna od sposobu modyfikowania metalowego podłoża.

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Materiał do badań stanowiły próbki ze stopu Ti6Al7Nb o składzie chemicznym, strukturze oraz właściwościach mechanicznych zgodnych z normą ISO 5382-11. Próbki pobrano z prętów o średnicy 22 mm, a następnie zmodyfikowano ich powierzchnię poprzez szlifowanie na papierach ściernych o gradacji 120 i 320. Ponadto połowę próbek poddano utlenianiu anodowemu w kąpeli kwasu fosforowego i siarkowego przy napięciu 97V. Powłoka polimerowa na bazie 10% roztworu poli(D,L-laktyd-ko-glikolidu) PLGA (85/15) zsyntezowana została poprzez polimeryzację z otwarciem pierścienia glikolidu i D,L-laktydu w 130°C przez 24 godziny, a następnie w temperaturze 120°C przez 48 godziny, w atmosferze argonu, przy użyciu cyrkonu (IV), acetyloacetonianu (Zr(acac)₄) w nietoksycznym inicjatorze. Powłoka naniesiona została metodą zanurzeniową w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze. Następnie próbki zostały poddane sterylizacji radiacyjnej dawką 25kGy i energią 10MeV w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Zakładzie Naukowym – Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych.

Badanie topografii powierzchni metalowego podłoża wykonano metodą stykową profilometrem firmy SURTRONIC 3+. Długość odcinka elementarnego wynosiła 0,8 mm.

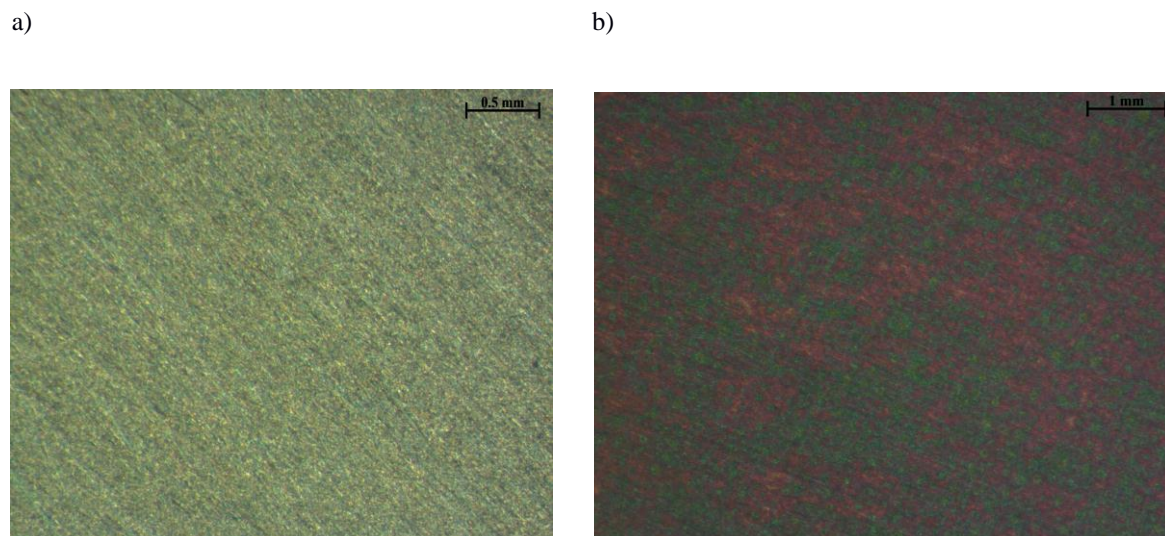
Obserwacje makroskopowe powierzchni przeprowadzono dla metalowego podłoża oraz próbek z naniesioną powłoką polimerową. Badania wykonano z wykorzystaniem mikroskopu stereoskopowego firmy ZEISS - SteREO Discovery.V8. Obserwacje przeprowadzono w zakresie powiększeń 3÷24x.

Ocena przyczepności powłok polimerowych została wykonana metodą zarysowania z wykorzystaniem diamentowego stożka przemieszczającego się ze stałą prędkością po powierzchni próbki przy rosnącej sile obciążającej. Do badania wykorzystano otwartą platformę wyposażoną w MicroCombi Tester firmy CSM. Oceny siły krytycznej dokonano na podstawie zmian siły tarcia, współczynnika tarcia oraz obserwacji mikroskopowych. Badanie przeprowadzono przy rosnącej sile obciążającej od 0,03 N, przy szybkości przesuwu stolika 1 mm/min, przy szybkości obciążania 10 N/min oraz długości zarysowania 3 mm.

Badanie ultrananotwardości analizowanych warstw przeprowadzono na otwartej platformie wyposażonej w Mikrocombi Tester, firmy CSM. Badanie przeprowadzono z wykorzystaniem wgłębnika Berkovicha (metoda Olivera&Phara). Twardość instrumentalną określono jako stosunek maksymalnej siły obciążającej wgłębnik do powierzchni podstawy odcisku pod obciążeniem, wartość obciążenia wynosiła 50 mN przy szybkości zadawania 100 mN/min, czas wytrzymania próbki pod maksymalnym naciskiem 5s. Dla poszczególnych wariantów próbek wykonano po 5 zarysowań powłoki oraz pomiarów twardości.

3. WYNIKI BADAŃ

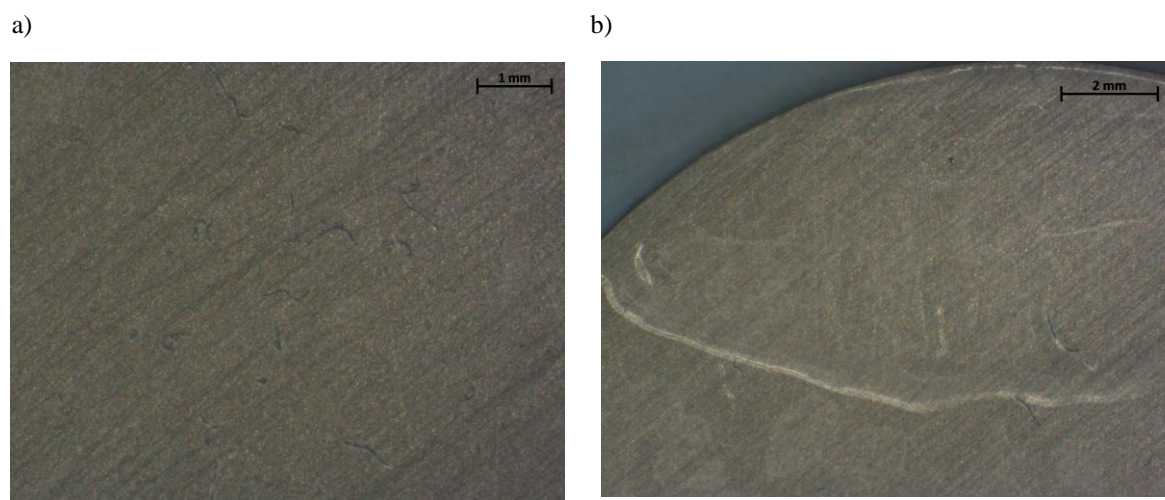
Powierzchnie metalowego podłoża cechowało zróżnicowane zabarwienie. Próbki utleniane anodowo charakteryzowały się nierównomiernym zabarwieniem. Zarówno dla próbek po szlifowaniu jak i po szlifowaniu i utlenianiu anodowym obserwowano występowanie równoległych rys, będących pozostałością po procesie szlifowania (rys. 1).



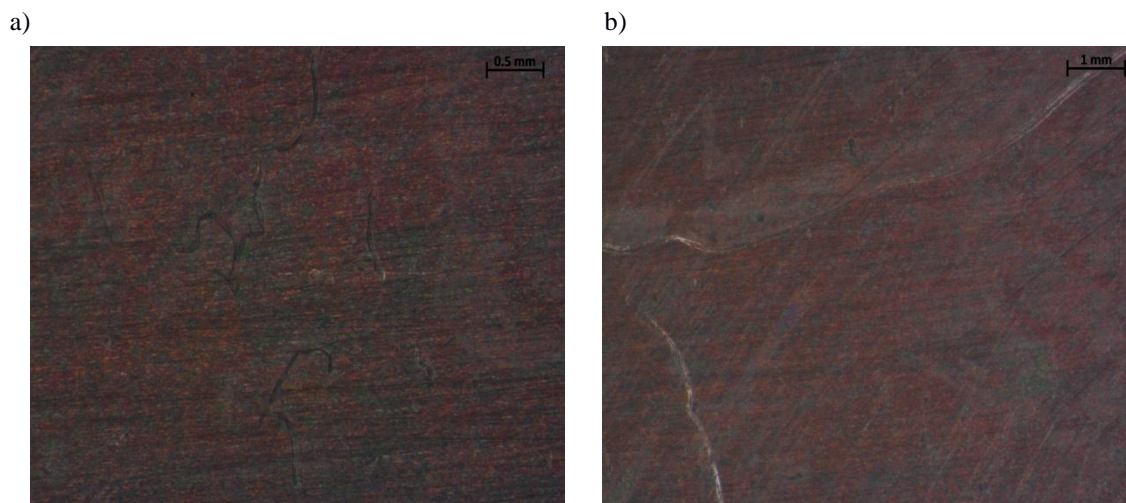
Rys. 1. Powierzchnia podłoża ze stopu Ti6Al7Nb: a) szlifowanego, b) utlenianego anodowo po szlifowaniu (mikroskop stereoskopowy)

Powierzchnie metalowego podłoża charakteryzowały zróżnicowane wartości parametru R_a , zależne od zastosowanej metody modyfikowania warstwy wierzchniej. Dla próbek szlifowanych wartość parametru wynosiła $R_a=0,50 \mu\text{m}$, natomiast dla utlenianych anodowo po szlifowaniu $R_a=0,39 \mu\text{m}$.

Powierzchnię próbek z naniesioną warstwą polimerową zarówno na podłożu szlifowanym jak i szlifowanym i utlenianym anodowo stopu Ti6Al7Nb cechuje ciągłość. Powłoka jest przezroczysta oraz występują w niej nieliczne zanieczyszczenia (rys. 2a, 3a). Niezależnie od metody modyfikowania powierzchni stopu stanowiącego podłoże widoczne są zacieki polimeru, powstałe podczas jego nanoszenia (rys. 2b, 3b).



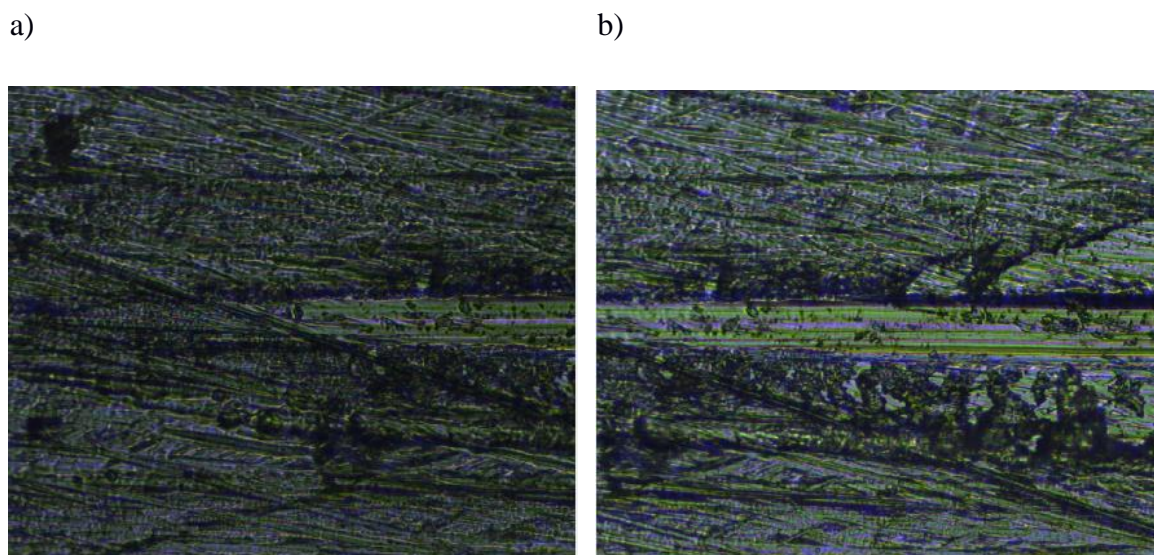
Rys. 2. Powierzchnia powłoki polimerowej na podłożu szlifowanym: a) zanieczyszczenia w powłoce polimerowej, b) zacieki (mikroskop stereoskopowy)



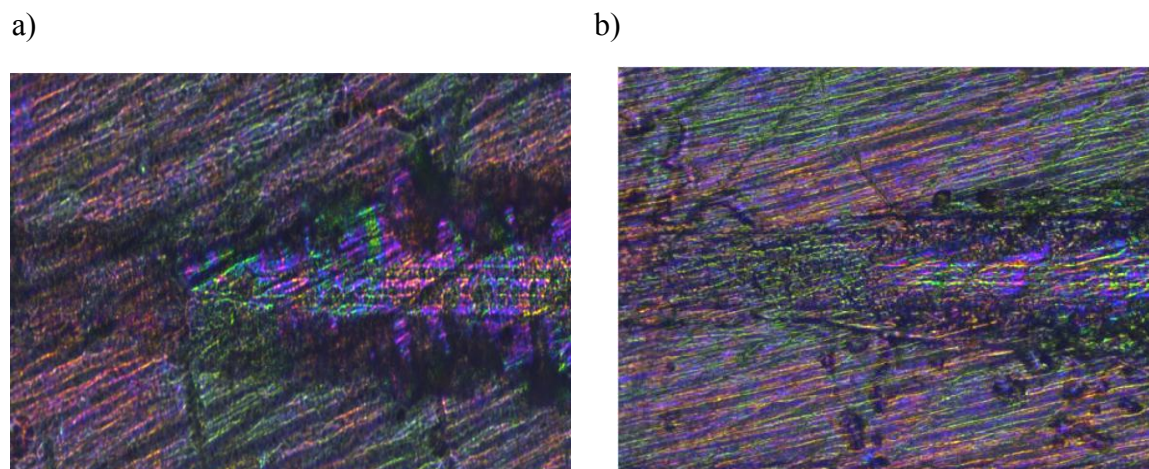
Rys. 3. Powierzchnia powłoki polimerowej na podłożu utlenianym anodowo po szlifowaniu: a) zanieczyszczenia w powłoce polimerowej, b) zaciek (mikroskop stereoskopowy)

W badaniu adhezji powłoki polimerowej do podłoża wyznaczona została siła L_c powodująca jej oderwanie od metalowego podłoża. Dla próbek na podłożu szlifowanym siła L_c mieściła się w zakresie 0,8-1,18 N, a wartość średnia wynosiła 0,94(21) N, natomiast dla powłoki na podłożu utlenianym po szlifowaniu siła powodująca zerwanie mieści się w zakresie $L_c=0,38\div0,77$ N, średnia wynosiła 0,52(21) N. Zarysowania powstałe na skutek przeprowadzonego badania scratch test próbek na podłożu szlifowanym oraz szlifowanym i utlenianym anodowo przedstawiono na rys. 4 i 5.

Badania twardości powłoki polimerowej wytworzonej na powierzchni stopu Ti6Al7Nb wykazały zróżnicowane wartości zależne od sposobu modyfikowania warstwy wierzchniej metalowego podłoża. Wartość twardości instrumentalnej powłoki na podłożu szlifowanym mieściła się w zakresie $H_{IT}=115\div202$ MPa, średnia twardość wynosiła $H_{IT}=166(34)$ MPa, natomiast powłoki na podłożu szlifowanym i utlenianiu anodowym mieściła się w zakresie $H_{IT}=109\div142$ MPa, a średnia wartość $H_{IT}=124(40)$ MPa.



Rys. 4. Zarysowanie powłoki polimeru PLGA na podłożu Ti6Al7Nb szlifowanym: a) rozwarstwienie powłoki polimerowej, b) narastające rozwarstwienie polimeru PLGA



Rys. 5. Próbka po utlenianiu anodowym podłoża ze stopu Ti6Al7Nb: a) pęknięcie powłoki polimerowej PLGA, b) delaminacja powłoki polimerowej PLGA

4. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Zastosowanie materiałów polimerowych na podłożu ze stopu Ti6Al7Nb w medycynie związane jest z koniecznością zapewnienia ich dobrego przylegania oraz korzystnego zespołu własności mechanicznych. Brak doniesień literaturowych opisujących wpływ jakości metalowego podłoża, wynikający z zastosowanych metod modyfikowania powierzchni, skłonił autorów do określenia wpływu topografii powierzchni podłoża na własności mechaniczne biodegradowalnego polimeru PLGA. Dotychczasowe doniesienia [6] dotyczyły adhezji powłoki PLGA do subwarstwy leku naniesionego na metalowe podłoże.

Obserwacje makroskopowe sterylizowanej radiacyjnie powłoki polimerowej PLGA na metalowym podłożu wykazały, że jej jakość nie zależy od sposobu modyfikowania warstwy wierzchniej podłoża. Powłoka polimerowa na szlifowanym jak i utlenianym anodowo po szlifowaniu podłożu stopu Ti6Al7Nb jest przezroczysta i ciągła, jednakże charakteryzuje się zróżnicowaną grubością. Ponadto, w powłoce występują nieliczne zanieczyszczenia.

Badania adhezji biodegradowalnego polimeru PLGA do podłoża ze stopu Ti6Al7Nb wykazało, iż wraz ze wzrostem chropowatości powierzchni podłoża wzrasta siła powodująca oderwanie polimeru. Większą wartość siły adhezji (0,94 N) powłoki polimerowej zaobserwowano dla podłoża o chropowatości $R_a=0,50 \mu\text{m}$ (powierzchnia szlifowana). Dla próbek o chropowatości powierzchni $R_a=0,39 \mu\text{m}$ (powierzchnia utleniana anodowo) obserwowano wartość siły adhezji 0,52 N. Podobną zależność zaobserwowano dla twardości instrumentalnej warstwy polimerowej. Wartość twardości instrumentalnej powłoki polimerowej na podłożu szlifowanym wynosi $H_{IT}=166 \text{ MPa}$, natomiast dla powłoki na podłożu utlenianym anodowo $H_{IT}=124 \text{ MPa}$.

Tymczasem, na własności mechaniczne sterylizowanej radiacyjnie powłoki polimerowej na podłożu metalowym mogą mieć również wpływ zróżnicowane własności fizykochemiczne warstwy wierzchniej podłoża. Dla próbek szlifowanych warstwę wierzchnią stanowił tlenek tytanu o grubości kilku nanometrów powstały samoistnie w procesie samopasywacji, niemniej jednak warstwa ta jest niejednorodna, a jej skład chemiczny uzależniony jest od składu chemicznego fazy, na której jest wytworzony. Natomiast na powierzchni próbek utlenianych anodowo warstwę wierzchnią stanowi również tlenek tytanu, jednakże warstwa pasywna jest ciągła i jednorodna o grubości kilkuset nanometrów, zależna od napięcia procesu utleniania anodowego [7].

LITERATURA

- [1] Marciniak J.: Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2002.
- [2] Łaskawiec J., Michalik R.: Zagadnienia teoretyczne i aplikacyjne w implantach, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2002.
- [3] Biel M.: Mikrostruktura i właściwości biomateriałów tytanowych po obróbce powierzchniowej, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, 2006.
- [4] Campbell Patrick K.: Method of making metal reinforced polymer stent, US5632840(A), 1997.
- [5] Gentile P., Chiono V., Carmagnola I., Hatton P.V.: An overview of Poly(lactid-co-glicolic) Acid (PLGA) – based biomaterials for bone tissue engineering [in:] International Journal of Molecular Sciences, Szwajcaria, 2014, p. 3643-3644.
- [6] McManamon C., de Silva J.P., Delaney P., Morris M. A., Cross G. L.W.: Characteristics, interactions and coating adherence of heterogeneous polymer/ drug coatings for biomedical devices [in:] Materials Science and Engineering, C 59, 2016, p.102-108
- [7] Szewczenko J.: Kształtowanie właściwości fizycznych i chemicznych warstwy wierzchniej implantów ze stopów tytanu dla traumatologii i ortopedii, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2014.

MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER COATING ON Ti6Al7Nb SUBSTRATE

Abstract: The study describes results of research influence of methods for modifying the surface of the Ti6Al7Nb alloy on the mechanical properties of the applied coating of biodegradable polymer poli(lactid-co-glicolic acid) (PLGA). The research included: assessment of the macroscopic surface of samples in the initial state and after applied polymer coating, measurements of surface roughness of the metal substrate, scratch test and ultrananohardness test. Research has shown a significant impact of used method of modifying metal substrate on mechanical properties of the PLGA coating. The analysis also showed dependence of adhesion polymer coating on roughness of the metal substrate.