

Mit Kaltplasmaspritzen die Bioaktivität von Kunststoffknochenersatz verbessern

Thermoplastische Hochleistungskunststoffe wie Polyetheretherketone (PEEK) verfügen über ähnliche mechanische Eigenschaften wie menschliche Knochen. Somit ist PEEK ein vielversprechender Kunststoff für medizinische Anwendungen für Knochenersatz. Um die Bioaktivität von PEEK zu erhöhen, können Hydroxylapatit (HAp)-Schichten mittels Kaltplasmaspritzen auf PEEK-Oberflächen abgeschieden werden. Die abgeschiedenen und haftfesten HAp-Schichten weisen eine poröse Struktur auf, welche für das Anwachsen von Knochenzellen geeignet ist.

Einleitung

Aufgrund des niedrigen Elastizitätsmoduls und seiner Durchlässigkeit für Röntgenstrahlung ist PEEK für die postoperative Visualisierung ein vielversprechendes Biomaterial. Im Vergleich zu metallischen Biomaterialien wie Edelstähle und Titanlegierungen besitzt PEEK ähnliche mechanische Eigenschaften wie menschliche Knochen, damit der Stress-Shielding Effekt am Knochen/Implantat-Interface vermieden werden kann [1]. Allerdings kann seine bioinerte Oberfläche zu fibröser Einkapselung und schlechter Osseointegration führen.

Um die Bioaktivität von PEEK zu erhöhen, sind häufig Modifizierungen der Materialoberflächen notwendig. Torstrick et al. erhöhte die Bioaktivität des PEEK-Materials, indem eine poröse Oberfläche vom PEEK erzeugt wurde [2]. Hahn et al. applizierte eine Hydroxylapatit-Schicht auf Zwischenwirbelimplantat aus PEEK mittels Aerosol Deposition, um eine haftfeste bioaktive Oberfläche zu erzeugen [3]. Des Weiteren ist es möglich, dass eine HAp-Schicht mittels herkömmlichen atmosphärischen Spritzens auf PEEK-Substrat abgeschieden werden kann [4, 5].

Hierbei muss jedoch ein Kompromiss zwischen der Überhitzung des Substrats und der Schichtbildung gefunden werden [6]. Um die thermische Belastung vom Substrat zu minimieren, können die Hydroxylapatit-Schichten mittels atmosphärischen Kaltplasmaspritzens auf thermisch sensitive Substrate aufgebracht werden. Kaltplasmaspritzen ist eine abgewandelte Form des Plasmaspritzens, wobei sehr feine Pulver bei moderater Leistung aufgeschmolzen

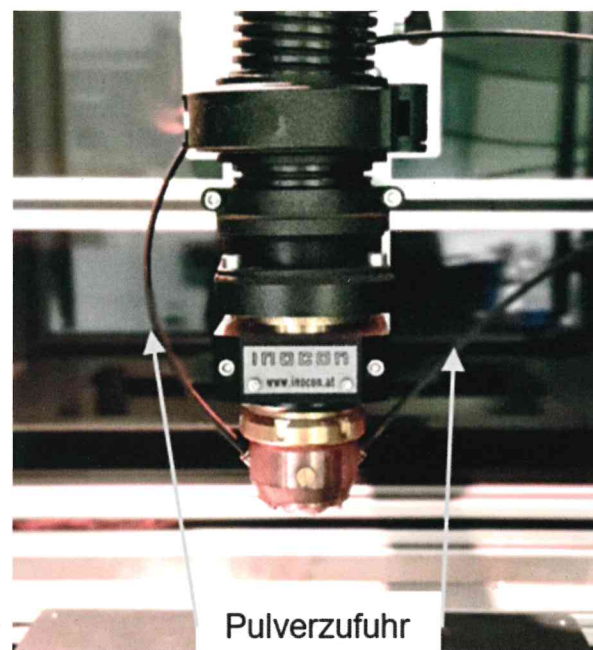


Abb. 1: Kaltplasmasystem IC-3, Fa. Inocon

und auf zu beschichtenden Oberflächen beschleunigt werden.

Material und Methoden

Als Substratmaterialien fanden Plättchen aus PEEK in den Abmessungen \varnothing 17 mm x 2 mm Verwendung (Rocholl GmbH, Eschelbronn, Deutschland). Die Schmelztempera-

tur dieses Kunststoffes liegt bei 341 °C. Alle Proben wurden vor der Beschichtung zunächst mit Korund sandgestrahlt, um eine Oberflächenrauheit Sq von 4 μ m zu erzielen. Anschließend wurden alle Proben mit Isopropanol im Ultraschallbad für 15 Minuten gereinigt und danach bei Raumtemperatur getrocknet. Als Spritzwerkstoff wurde das Hydroxylapatit (HAp)-Pulver mit der Partikelgröße D50 von 27 μ m verwendet (MediCoat AG, Étupes, Frankreich). Die Reinheit der HAp-Phase lag bei > 95 %. Als Spritzzusatzwerkstoff für die Medizinanwendung erfüllt dieses Pulver die Anforderungen der ASTM f1185 und ISO 13779. Ein minimaler Anteil an Calciumoxid (kleiner als 1 %) befindet sich im Pulver.

Die Beschichtung und die davor durchgeführte Aktivierung erfolgten unter Verwendung des Kaltplasmasystems IC-3 (Inocon, Attnang-Puchheim, Österreich). Eine Darstellung des Kaltplasmasystems findet sich in *Abbildung 1*. Im Gerät erfolgt eine elektrische Entladung zwischen einer zentrisch angeordneten Wolfram-Kathode und der als Anode dienenden Düse. Der einstellbare Leistungsbereich reicht von 1 bis zu 11 kW. Für die hier vorgestellten Untersuchungen wurde eine Leistung von 5,7 kW (250 A, 23 V) verwendet, um eine Beschädigung des PEEK-Substrates zu vermeiden. Während der Beschichtungen wurde die PEEK-Oberfläche mit dem Plasma mäanderförmig abgefahren, wobei das Substrat relativ zur Austrittöffnung der Plasmadüse mittel x-y-Verfahrtisch mit der Geschwindigkeit von 250 mm/s bewegt wurde. *Tabelle 1* liefert einen Überblick zu dem verwendeten Parametersatz.

Bei der Beschichtung des PEEK-Substrates war eine ausgeprägte Temperatursteigerung zu erwarten. Die Prozesskontrolle in Korrelation zur erreichten Oberflächentemperatur wurde entsprechend mittels Temperaturmessung während des Plasmaspritzens durchgeführt. Die Temperaturmessung während der Aktivierung und der nachgeschalteten Beschichtung wurde mithilfe eines K-Type Thermoelements, welches 1 mm unterhalb der PEEK-Oberfläche in der Bohrung platziert wurde, durchgeführt. Zwischen zwei Durchläufen der Plasmabehandlung wurden Pausenzeiten eingehalten, um eine moderate Oberflächentemperatur zu erzielen.

Die Überprüfung der Verbundfestigkeit der HAp-Schicht wurde mittels Druckscherversuch unter Verwendung der Prüfmaschine von Fa. Hegewald & Peschke (Nossen, Deutschland) durchgeführt. Vor dem Test wurde der sandgestrahlte Stempel (\varnothing 5 mm) mit Pyrosil beflammt und anschließend mit dem Primer GP15 (Sura Instruments, Jena, Deutschland) beschichtet. Im Anschluss wurden die Stempel und die zu testenden Proben mittels Scotch-Weld

Prozessgas	Argon @ 10 L min ⁻¹
Trägergas	Argon @ 7 L min ⁻¹
Stromstärke	250 A
Spannung	23 V (automatisch reguliert)
Spritzabstand	44 mm
Relative Bewegung des Substrates	250 mm s ⁻¹
Pulverförderrate	3 g min ⁻¹
Raster/Versatz	4 mm / 2 mm
Anzahl der Durchläufe	10

Tab. 1: Zusammenstellung des untersuchten Parametersatzes

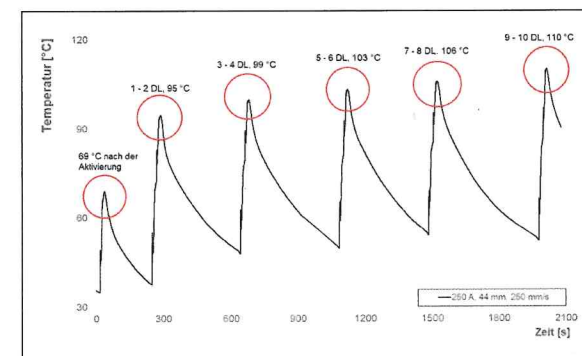


Abb. 2: Temperatur in Abhängigkeit der Zeit während der Aktivierung (1 DL) und Beschichtung (10 DL); die Maximaltemperaturen des jeweiligen Durchlaufes (DL) werden in roten Kreisen hervorgehoben

DP460 (3M, St. Paul, USA) verklebt und bei 65 °C für 3 Stunden ausgehärtet (fünffach Bestimmung).

Die morphologischen Untersuchungen an den erzeugten HAp-Schichten wurden mit mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt. Die Phasenzusammensetzung wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Das primäre Ziel neben der haftfesten Abscheidung der Schichten auf PEEK war die Vermeidung von hohen thermischen Belastungen. Dies konnte durch die Auswahl geeigneter Prozessparameter ermöglicht werden. Während der Aktivierung und der Beschichtung wurde das Temperatur-Zeit-Profil mit einem K-Type-Thermoelement (\varnothing 0,25 mm, TC Direct, Mönchengladbach, Deutschland) aufgenommen (*Abb. 2*). In dieser Abbildung wird der

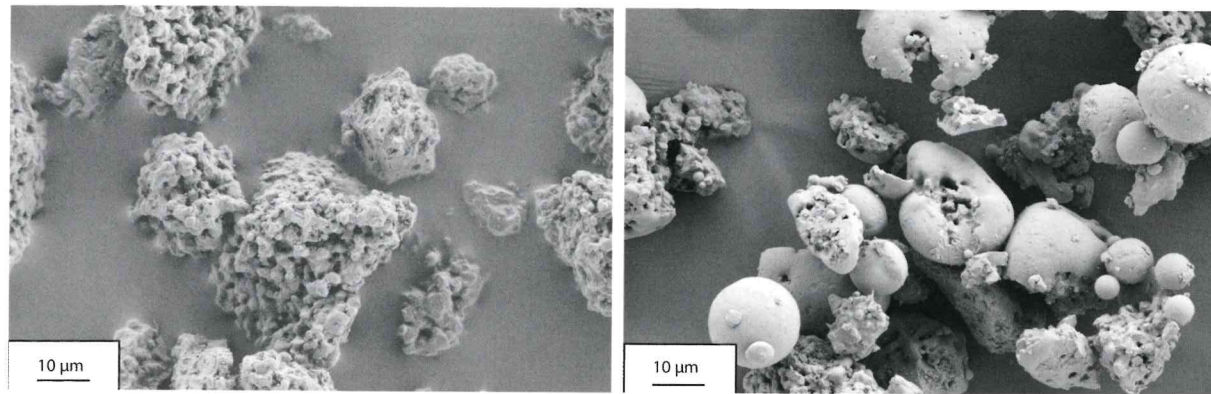


Abb. 3: Morphologie des HAp-Pulvers im ursprünglichen Zustand (links) und durch das Plasma (rechts)

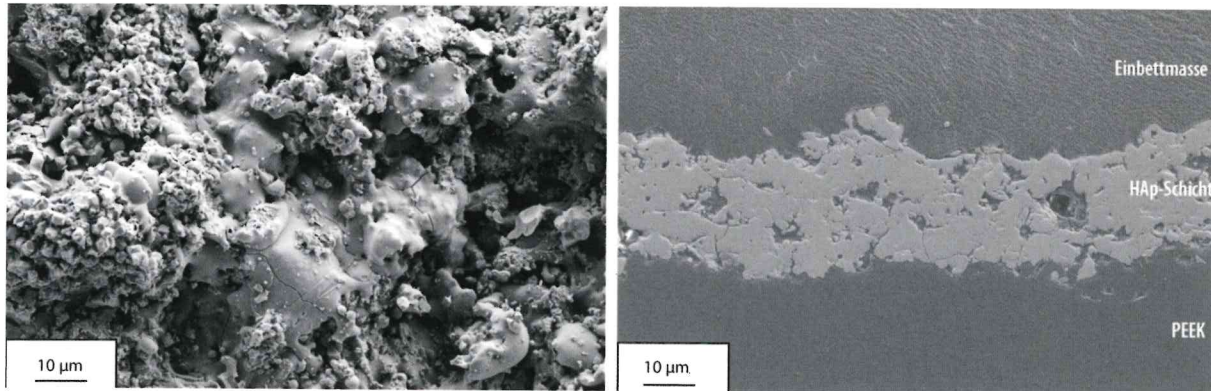


Abb. 4: Draufsichtaufnahme (links) und Querschliffaufnahme (rechts) der HAp-Schicht auf PEEK (bei 5,7 kW, Spritzabstand von 44 mm, Rastergeschwindigkeit 250 mm/s)

Temperaturverlauf 1 mm unterhalb der Oberfläche bei einer Plasmaleistung von 5,7 kW dargestellt. Hierbei sind die rot eingekreisten Bereiche zu beachten, welche die maximale Temperatur des jeweiligen Durchlaufs (DL) hervorheben. Aufgrund der äußerst kurzzeitigen Exposition unterhalb des Plasmajets wurden weder optische noch physikalische Schädigungen des Substrates hervorgerufen. Um die thermische Belastung des Materials auszuwerten, wurden die Maximaltemperaturen betrachtet, die im jeweiligen Durchlauf erreicht wurden. *Abbildung 2* zeigt das Temperatur-Zeit-Profil bei der Plasmaleistung von 5,7 kW, dem Spritzabstand von 44 mm und der Substratgeschwindigkeit von 250 mm/s. Nach der Aktivierung wurden Temperaturen bis zu 69 °C erreicht. Zwischen der Aktivierung und 2 Durchläufen wurde Pausenzeiten von 6 Minuten eingehalten. Dabei wurde die Maximaltemperatur nach 10 Durchläufen von bis zu 110 °C erreicht. Die Einsatztemperatur von PEEK ist mit bis zu 260 °C zulässig [7]. Das erreichte Temperaturprofil sollte somit als nicht kritisch angesehen werden.

Anhand der REM-Untersuchungen der HAp-Pulver lässt sich eine leicht irreguläre Form selbiger erkennen (*Abb. 3 links*). Aufgrund der relativ niedrigen Plasmaleistung (5,7 kW) konnten die HAp-Pulver nicht vollständig aufgeschmolzen werden. In der *Abbildung 3 (rechts)* ist zu erkennen, dass der Kern der HAp-Pulver, welche im Plasma aufgeheizt wurden, eine unveränderte Struktur aufwies. Es konnte somit nachgewiesen werden, dass ausschließlich die Oberfläche der HAp-Pulver aufgeschmolzen wird. Die abgeschiedenen HAp-Schichten wiesen eine raue Oberfläche auf, welche das darunterliegende Substrat vollständig bedecken konnte (*Abb. 4 links*). Mikrorisse befanden sich an den glatten Stellen, an den der Hydroxylapatit aufgeschmolzen wurde. Kristallite auf der Oberfläche deuten auf nicht geschmolzene Bestandteile (Kern der HAp-Partikel) hin. Diese nicht vollständig aufgeschmolzenen Partikel führten zu einer porösen Struktur der HAp-Schicht (*Abb. 4 rechts*). Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie bestätigte, dass die Kristallinität der gespritzten HAp-Schicht bei 83 % lag (Ausgangslage HAp-Pulver

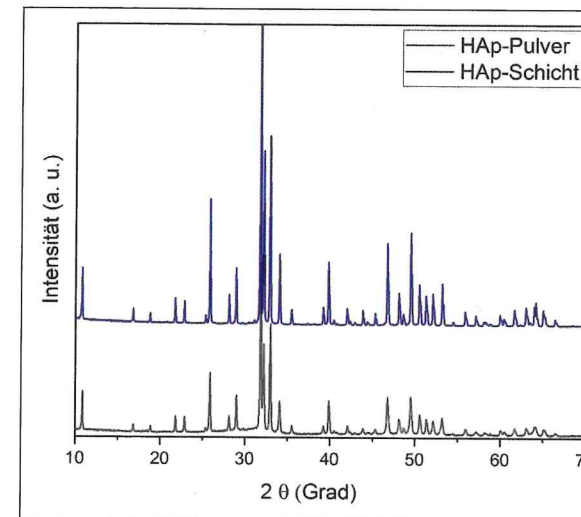


Abb. 5: XRD Spektren von HAp-Pulver und -Schicht

95 %). Hydroxylapatit als Hauptbestandteil (JCPDS 9.432) wurde im Spektrum angezeigt (*Abb. 5*). Es waren keine Peaks von α -TCP, β -TCP oder Tetracalciumphosphat (TTCP) (jeweils JCPDS 9.348, 9.169, und 25.1137) nachweisbar. Minimale Bestandteile von Magnesiumoxid sowie Calciumoxid wurden in den Spektren gefunden, da Magnesium und Calciumoxid als Verunreinigungen im Spritzzusatzwerkstoff vorlagen. (*Abb. 4 links*).

Querschliffaufnahmen (*Abb. 4 rechts*) zeigten eine gute Bindung am Interface zwischen dem Hydroxylapatit und dem PEEK-Substrat. Die erzielte HAp-Schicht auf PEEK weist insgesamt eine gute Haftung auf. Ihre Scherfestigkeit liegt bei 43,4 MPa. Defekte am PEEK-Substrat selbst konnten nicht beobachtet werden (Löcher, Versprödungen). Somit konnte das Temperatur-Zeit-Profil als valide Methode für das Prozess-Monitoring betrachtet werden.

Fazit und Ausblick

Für Anwendungen im Bereich der Implantat-Technologie ist der Hochleistungskunststoff Polyetheretherketone (PEEK) ein nahezu idealer Werkstoff. Jedoch ist seine bioinerte Oberfläche sein größter Nachteil. Mithilfe von bioaktiven Hydroxylapatit können diese Oberflächen modifiziert werden. Es konnte gezeigt werden, dass das Kaltplasmaspritzen geeignet ist, um haftfeste bioaktive HAp-Schichten auf PEEK-Materialien, die für medizinische Anwendungen relevant sind, ohne optische sowie physikalische Schädigungen abzuscheiden. Aufgrund der geringen und gut einstellbaren Plasmaleistung wurden HAp-Partikel im Plasma nicht vollständig aufgeschmol-

zen. Dies führte zu einer porösen Schichtstruktur mit sehr hoher Kristallinität, welche die ideale Grundlage für eine hohe Kompatibilität für Knochenzellen darstellt.

In zukünftigen Untersuchungen sollen die Biokompatibilität sowie das zytotoxische Verhalten der HAp-Schichten genauer charakterisiert werden. Zusätzlich sollen weitere Funktionalitäten direkt während des Beschichtungsprozesses hinzugefügt werden. Unter anderem können die abgeschiedenen HAp-Schichten mit Zinkoxid ergänzt werden, welches mittels Atmospheric Pressure Plasma Chemical Vapour Deposition (APPCVD) gleichzeitig in die HAp-Schichten integriert werden kann. Auf diesem Weg sollen Schichten mit optimalen Bedingungen für körpereigenen Zellen geschaffen werden, welche jedoch ungünstige Wachstumsbedingungen für körperfremde Mikroorganismen aufweisen.

Danksagung

Ein Teil der hier vorgestellten Arbeiten wurde durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) unter dem Förderkennzeichen 49MF200039 unterstützt.

LITERATUR

- [1] J.M. Toth et al.: Polyetheretherketone as a biomaterial for spinal applications, *Biomaterials* Volume 27, Issue 3 (2006) 324-334
- [2] F.B. Torstrick et al.: Porous PEEK improves the bone-implant interface compared to plasma-sprayed titanium coating on PEEK, *Biomaterials* 185 (2018) 106-116
- [3] Byung-Dong Hahn et al.: Osteoconductive hydroxyapatite coated PEEK for spinal fusion surgery, *Applied Surface Science* 283 (2013) 6-11
- [4] R.B. Heimann: Thermal spraying of biomaterials, *Surf. Coat. Technol.*, Vol 201, N°5, 2006, 2012-2019
- [5] Y.C. Tsui; C. Doyle; T.W. Clyne: Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates, Part I: Mechanical properties and residual stress levels, *Biomater.*, Vol 19, 1998, 2015-2029
- [6] P. Robotti et al.: Thermal Plasma Spray Deposition of Titanium and Hydroxyapatite on PEEK Implants, *PEEK Biomaterials Handbook*, 2019
- [7] S. Beauvais et al.: Plasma Sprayed Biocompatible Coatings on PEEK Implants, *Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions*

DIE AUTOREN

Jun Xu, Max Körner, Angelika Henning, Jürgen Schmidt, Andreas Pfuch, Sebastian Spange
Innovent e.V. Technologieentwicklung, Jena