

Diss. ETH ex. B

Diss. ETH No. 12198

**BIOACTIVE CALCIUM PHOSPHATE
COATINGS ON POLY(ETHERETHERKETONE)
AND ITS COMPOSITES**

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of

DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCES

presented by

SUK-WOO HA

Dipl. Mat. Sci. ETH

born on November 15, 1967

in Berkeley, California, USA



CatE

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. E. Wintermantel, examiner

Prof. Dr. N.D. Spencer, co-examiner

Dr. H. Gruner, co-examiner

1997

Summary

Calcium phosphate coatings are currently used in different medical applications since they are bioactive and form an interfacial bond with bone. Various investigations have shown the beneficial characteristics of plasma-sprayed hydroxyapatite (HA) coatings on metal implants leading to good fixation of implants in bone tissue. However, knowledge is scarce regarding the preparation of calcium phosphate coatings on poly(etheretherketone) (PEEK) and its composites which are currently being investigated for their use as implant materials.

The aim of this thesis was to develop and investigate coating techniques to produce bioactive coatings on pure and carbon-fiber-reinforced PEEK (CF/PEEK). One emphasis of this work was to systematically evaluate the potential of manufacturing titanium (Ti) and HA coatings on PEEK and its composites by vacuum-plasma-spraying (VPS). It has been demonstrated that the VPS technique is a suitable method to produce Ti and crystalline HA coatings on CF/PEEK substrates with various thickness and roughness values. Immersion testing in simulated physiological solutions have shown that transformation of the VPS-HA surface occurred by a dissolution/precipitation process, leading to the formation of a biologically equivalent carbonate-containing calcium phosphate layer. Formation of such a layer is regarded to be an essential key for the beneficial behavior of bioactive materials regarding their bone bonding properties. This study has demonstrated that this transformation is mainly based on a physico-chemical process. In *in vitro* tests using the osteogenic MC3T3E1 cell line, favorable cell differentiation of VPS coatings compared to grit-blasted CF/PEEK has been determined. These results indicate strongly, that vacuum-plasma-sprayed HA coatings may be advantageous for CF/PEEK in implant applications. Second emphasis of the present thesis has been the development of a biomimetic coating technique to produce calcium phosphate coatings on PEEK in supersaturated solutions. Plasma treatment of PEEK surfaces has been shown to significantly increase coating precipitation rate in a supersaturated solution, leading to the formation of carbonate-containing calcium phosphate layers with a thickness of up to 50 μm . Cell-culture tests indicated the favorable behavior of these calcium phosphate coatings for the biological performance of PEEK. To obtain multi-functional coatings on CF/PEEK, the VPS technique and the biomimetic coating method was combined. Sodium hydroxide treatment of VPS-Ti coating have been shown to initiate the formation of a biologically equivalent carbonate-containing calcium phosphate layer. It is concluded that NaOH treatment of VPS-Ti coatings and subsequent biomimetic coating with calcium phosphate may be a suitable technique for the preparation of stable and bioactive coatings on pure and CF/PEEK.

The present study has demonstrated the potential of the VPS technique, a biomimetic coating method as well as the combination of both to produce coatings on pure and CF/PEEK which may elicit a favorable biological response. Depending on the clinical requirements one of these methods could lead to the desired coating material eliciting optimal biological performance. The results of this work may be a contribution for future investigations and applications of calcium phosphate coated carbon-fiber-reinforced PEEK as implant material.

Zusammenfassung

Calciumphosphate werden als bioaktiv bezeichnet, da sie an der Grenzfläche zum Empfängergewebe eine spezifische biologische Reaktion auslösen, die zur Bildung von Knochengewebe auf der Implantatoberfläche führt. In verschiedenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass mit plasmagespritzten Hydroxylapatit (HA)-Schichten auf metallischen Implantaten eine gute Implantatfixierung im Knochen erreicht wird. Es wurden jedoch wenige Untersuchungen zur Herstellung von solchen Schichten auf unverstärktem und kohlenstoffaserverstärktem Polyetheretherketon (CF/PEEK) durchgeführt. PEEK wird, in unverstärkter wie in verstärkter Form für unterschiedliche medizinische Anwendungen untersucht.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung und Untersuchung von Beschichtungsmethoden zur Herstellung von bioaktiven Schichten auf unverstärktem und CF/PEEK. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit war die systematische Optimierung des Vakuumplasmaspritzverfahrens (VPS) zur Beschichtung von PEEK mit Titan (Ti) und HA. Es wurde gezeigt, dass mittels VPS-Technik Ti- und HA-Schichten unterschiedlicher Dicke und mit verschiedenen Rauigkeiten erzielt werden konnten. Nach Auslagerung von VPS-HA-Schichten in körperanalogen Medien erfolgte eine Transformation der HA-Oberfläche durch einen Lösungs-/ Wiederausscheidungsprozess und führte zur Bildung einer carbonathaltigen Calciumphosphatschicht. Die Bildung einer solchen Schicht wird als essentieller Schritt für das Knochenbildungsverhalten auf bioaktiven Werkstoffen betrachtet. Es wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass dieser Transformation hauptsächlich ein physikalisch-chemischer und nicht ein biochemischer Mechanismus zugrunde liegt. In *in vitro* Untersuchungen mit MC3T3E1 Zelllinien wurde auf den VPS Schichten eine höhere alkaline Phosphatase-Aktivität beobachtet als auf den sandgestrahlten CF/PEEK Oberflächen. Ein zweiter Schwerpunkt der Arbeit war die Entwicklung einer biomimetischen Beschichtungstechnik zur Herstellung von Calciumphosphatschichten auf PEEK. Hierfür wurde der Einfluss einer Plasma-behandlung auf die Bildung einer Calciumphosphatschicht in übersättigter Lösung untersucht. Die Plasmabehandlung führte zu einer signifikanten Erhöhung der Abscheidungsrate von carbonathaltigem Calciumphosphat. Es wurden Schichtdicken von bis zu 50 µm erhalten. Zellkulturtests mit MC3T3E1 Zelllinien lassen eine erhöhte Biokompatibilität der biomimetisch beschichteten PEEK, im Vergleich zu den unbeschichteten Substraten erwarten. In einer weiteren Studie wurde die Kombination der VPS-Technik mit dem biomimetischen Beschichtungsverfahren untersucht. Durch eine Behandlung der VPS-Ti Schichten in Natriumhydroxid konnte die Bildung einer carbonathaltigen Calciumphosphatschicht initiiert werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Möglichkeit der Beschichtung von unverstärktem und CF/PEEK mittels der VPS Technik, einer biomimetischen Beschichtungsmethode sowie mit der Kombination beider Methoden aufgezeigt. Je nach klinischer Anforderung könnte die eine oder andere Methode oder die Kombination beider Verfahren zur erfolgreichen Beschichtung von unverstärktem oder kohlenstoffaserverstärktem PEEK im Hinblick auf medizinische Anwendungen führen.