

Statické korózne testy železných biomateriálov v prostredí simulovaných telesných tekutín

Static corrosion tests of iron-based biomaterials in the environment of simulated body fluids

Gorejová R.¹, Oriňaková R.¹, Oriňak A.¹, Kupková M.², Hrubovčáková M.², Baláž M.³

¹ Katedra fyzikálnej chémie, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika, Košice

² Ústav materiálového výskumu, Slovenská akadémia vied, Košice

³ Ústav geotechniky, Slovenská akadémia vied, Košice

E-mail: radka.gorejova@student.upjs.sk

Biodegradovateľné kovové implantáty predstavujú skupinu zdravotníckych pomôcok, ktoré majú slúžiť ako dočasné opory poškodených tkanív. Degradujú priamo v tele pacienta čím sa eliminuje potreba sekundárneho zákroku na ich odstránenie. Najčastejšie sa vyrábajú z prvkov ako sú horčík, železo, či zinok a ďalej môžu byť modifikované povlakovaním anorganickou, alebo polymérou zložkou. V tejto práci bol pripravený degradovateľný biomateriál na báze železa, ktorý bol povlakovaný polymérou vrstvou polyetylénimínu (PEI). Metódou statických ponorových skúšok bolo študované jeho degradačné správanie v prostredí simulovaných telesných tekutín pri $37 \pm 0,2$ °C. Ukázalo sa, že modifikácia povrchu spôsobila zrýchlenie a zmenu priebehu degradácie materiálu s povlakom v porovnaní s čistým železom.

Biodegradable metallic implants are materials that serve as a temporary implants and scaffolds. They degrade directly in vivo and therefore eliminate need for secondary surgical intervention. They are often made of metals such as magnesium, iron, zinc and can be modified by coating with the inorganic or polymeric layer. In this work iron-based biomaterial was prepared and modified with polymeric (polyethyleneimine, PEI) layer. Its degradation behavior was studied under conditions of simulated body fluids at 37 ± 0.2 °C in the form of static immersion tests. It has been shown that the surface modification caused an acceleration of degradation of the material and also had an influence on the corrosion mechanism.

ÚVOD

Na odstránenie škôd spôsobených koróziou sa každoročne vynakladá nemalé množstvo finančných prostriedkov a úsilia. Okrem ekonomického dopadu môže korózne opotrebenie materiálu predstavovať i bezpečnostné riziko. Práve z týchto dôvodov je korózia kovov dôkladne študovaná a výskum sa zameriava na nájdenie spôsobov ako jej zabrániť resp. zmierniť jej prejavy. Existujú však aj prípady, kedy je korózia materiálu žiaducim javom.

Biodegradovateľné materiály na báze kovov, a to najmä horčíka, železa a zinku, predstavujú pomerne novú skupinu materiálov, ktoré by mali svoje uplatnenie nájsť v odvetví medicíny. Sú využívané ako kardiovaskulárne, ortopedické či pediatrické implantáty, ktoré po implantácii procesmi korózie degradujú *in vivo*, zatiaľ čo dochádza k obnove a rekonštrukcii poškodeného tkaniva [1-5]. Degradáčny produkty sú následne krvným riečiskom odnášané z tela pacienta. Rýchlosť ich degradácie je potom priamo závislá na finálnej aplikácii

daného implantátu a líši sa pre degradovateľné stenty a pre ortopedické opory (z angl. scaffolds).

V prípade vývoja medicínskeho zariadenia je potrebné brať do úvahy viacero aspektov jeho správania sa zo zreteľom na prostredie, v ktorom bude toto zariadenie aplikované. Samotná rýchlosť korózie biodegradovateľného implantátu je jednou z najdôležitejších charakteristík, ktorú je nutné poznať. Na jej štúdium môže byť použitých viacero metód. Rýchlosť degradácie je možno sledovať za kvázi-statických podmienok elektrochemicky, no reálnemu stavu sa viac približujú ponorové testy v simulovaných telesných tekutinách. Rýchlosť korózie kovovej vzorky je po ukončení ponorového testu určená na základe zmeny jej hmotnosti. Výber vhodného korózneho média tak ovplyvňuje rýchlosť, ale aj samotný priebeh degradácie. Najčastejšie využívanými médiami pre tento druh testu sú napr. Dulbecco's Modified Eagles Medium (DMEM), Phosphated Buffer Saline (PBS) či Hanksov roztok (Hanks' Balanced Salt Solution, HBSS). Všetky spomínané tekutiny majú fyziologické pH = 7,4, ale líšia sa svojim zložením.

Rýchlosť degradácie čistých kovov (Fe, Mg, Zn) nie je pre spomínané aplikácie ideálna. Vo všeobecnosti možno povedať, že rýchlosť korózie čistého horčíka je vyššia ako rýchlosť korózie čistého železa a zinku [6-7]. Je však príliš rýchla na to, aby mohol byť horčík na takéto aplikácie použitý bez ďalších modifikácií. V prípade železa je potrebné jeho degradáciu urýchliť. Okrem samotného výberu materiálu však koróziu potenciálneho implantátu vo výraznej miere ovplyvňuje aj spôsob jeho prípravy a geometria. Prítomnosť polymérneho povlaku môže tiež vplyvať na výsledné vlastnosti produktu a ovplyvniť ako jeho degradáciu, tak aj biokompatibilitu. Študovali sa rôzne polyméry, medzi ktoré patrí napr. kyselina poly-*l*-mliečna (PLLA), kopolymér kyseliny poly-mliečnej a glykolovej (PLGA) alebo polyetylén glykol (PEG) [8-10]. PEI (polyetylénimín) (Obr. 1) je polykatión, ktorý sa využíva na zlepšenie biokompatibility a antibakteriálneho účinku povrchov [11].

Medzi najčastejšie využívané metódy prípravy kovových implantátov možno zaradiť práškovú metalurgiu (PM) či v poslednej dobe aj stále populárnejšiu metódu 3-D tlače [12-16]. Aby sa implantát v prípade ortopedických aplikácií svojou vnútornou stavbou čo najvernejšie priblížil vnútornej stavbe ľudskej kosti, pripravujú sa materiály s poréznu štruktúrou [17-20]. Výhodou takejto formy implantátu je vyššia podobnosť s prirodzeným tkanivom. To následne vedie k väčšej podobnosti mechanických vlastností implantátu a kosti a taktiež k lepšej dostupnosti pre vaskularizáciu a prestatanie tkanív.

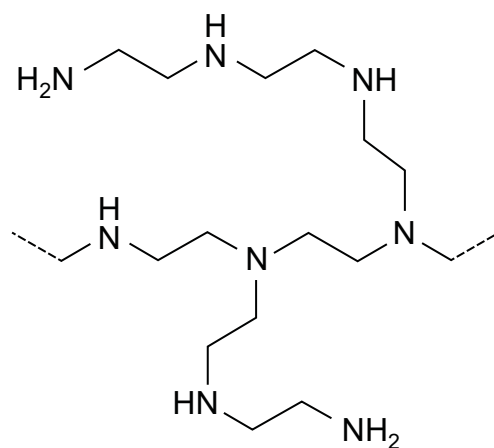
Cieľom predkladanej publikácie je prezentovať výsledky prípravy penového železného biomateriálu s povrchom modifikovaným polymérnym povlakom za účelom zvýšenia rýchlosti jeho degradácie. Na charakterizáciu a vyhodnotenie korózneho správania pripravených materiálov boli použité optické a spektrálne metódy a taktiež ponorové skúšky v Hanksovom roztoku, ktorý simuloval skutočné prostredie ľudskeho tela. Takto pripravený materiál by v budúcnosti mal slúžiť ako potenciálny degradovateľný kostný implantát.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Rozpustením 0,2 g želatíny (Sigma-Aldrich, USA) pri teplote 60 °C v 6 ml destilovanej vody a následným pridaním 7 g Fe prášku (CIP – Carbonyl Iron Powder, od spoločnosti BASF, typ CC d50, priemer častíc 3,8-5,3 μm, 99,5% Fe, 0,05% C, 0,01% N a 0,18% O) bola pripravená zalievacia suspenzia. Touto suspenziou boli následne naimpregnované valčeky pripravené z polyuretánovej (PUR) peny (Filtren TM 23133, veľkosť buniek 1060-1600 μm) s výškou približne 15 mm a priemerom 5 mm. Po 24 hodinách impregnácie boli takto pripravené celulárne vzorky vysušené a spekané

vo vysokoteplotnej peci ANETA. Počas tepelného spracovania pri 450 °C trvajúceho 120 minút v inertnej atmosfére dusíka (N₂) došlo k odstráneniu PUR peny. Zachovaný železný skelet sa ďalej spekal pri teplote 1120 °C po dobu 60 minút v redukčnej atmosfére tvorenej zmesou dusíka a vodíka (90% N₂, 10% H₂).

Vzorky boli následne pokrývané polyetylénimínom (Sigma-Aldrich, USA) (Obr. 1). Bol pripravený roztok, ktorého zloženie bolo 15 hm. % PEI na 1 liter 96% etanolu (Mikrochem spol. s r.o, Slovensko). Železné vzorky boli pred nanášaním ultrazvukovo čistené 10 minút v acetóne a 10 minút v etanole. Vrstva polyméru bola na železné preparáty nanášaná metódou dip-coating po dobu 90 minút. Následne boli valčeky vysušené pri 37 °C počas 12 hodín. Vzorky pokryté polymérom sú označované ako Fe-PEI.



Obr. 1. Rozvetvený polyetylénimín (PEI)
Fig. 1. Branched polyethyleneimine (PEI)

Mikroštruktúra pórovitých železných pien bola pozorovaná za použitia optického mikroskopu Olympus GX71. Vzorky boli pred pozorovaním zaliate do metylmetakrylátovej živice (Dentacryl), vytvrdené a vybrúsené.

Makroskopické snímky pred koróziou boli vyhotovené digitálnym mikroskopom Dino-Lite Premier AM4013MT (1,3 MPx, 200× Magnification).

Na bližšiu analýzu štruktúry a morfológie povrchu boli použité metódy Skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) a Energiovo-disperznej mikroanalýzy (EDX). Na elektrónovom mikroskope (JOEL JSM-7001F s EDX analyzátorom INC, Japonsko) boli vyhotovené snímky pred a po 4 týždňoch korózie.

Pred začiatkom ponorového testu boli všetky vzorky zvažované a ich hmotnosti (m_i) zapísané. Valčeky boli ultrazvukovo vyčistené v acetóne, etanole a destilovanej vode, v každom po dobu 10 minút. Následne boli na 12 týždňov ponorené do 25 ml Hanksovho roztoku (Tab. 1) a udržiavané pri teplote 37 ± 0,2 °C

v inkubátore. Po každom týždni boli vzorky z roztoku vybraté, ultrazvukovo vyčistené v etanole 10 minút, vysušené voľne na vzduchu a zvážené. Následne boli vrátené späť do Hanksovho roztoku. Rýchlosť korózie bola vypočítaná na základe zmien hmotností vzoriek zo vzťahu (1), kde CR je rýchlosť korózie, m_f je hmotnosť vzorky po ukončení degradácie, m_i je počiatočná hmotnosť vzorky, K je konštanta, A plocha vzorky, t čas expozície a d hustota materiálu.

$$CR = \frac{(m_i - m_f)K}{A t d} \quad (1)$$

Špecifický povrch (S_{BET}) vzoriek bol určený metódou adsorpcie dusíka pri nízkych teplotách za použitia NOVA 1200e Surface Area & Pore Size analyzátora (Quantachrome Instruments, United Kingdom). Hodnoty špecifického povrchu boli vypočítané použitím Brunauer-Emmett-Teller (BET) metódy.

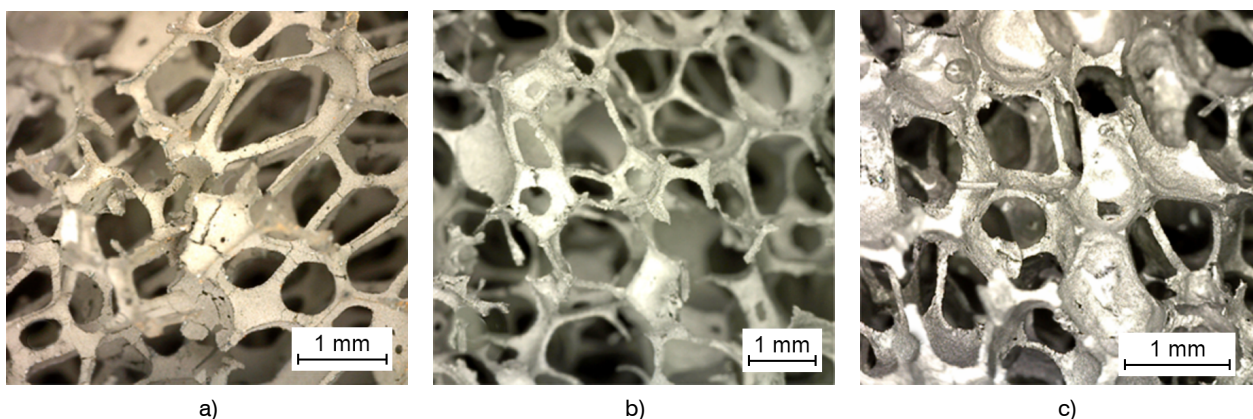
Tab. 1. Chemické zloženie Hanksovho roztoku / *Chemical composition of the Hanks' solution*

Chemikálie	Množstvo (g l ⁻¹)
NaCl	8,00
KCl	0,40
CaCl ₂	0,14
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	0,06
NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O	0,06
NaHCO ₃	0,35
Glukóza	1,00
KH ₂ PO ₄	0,60
MgCl ₂ · 6 H ₂ O	0,10

VÝSLEDKY A DISKUSIA

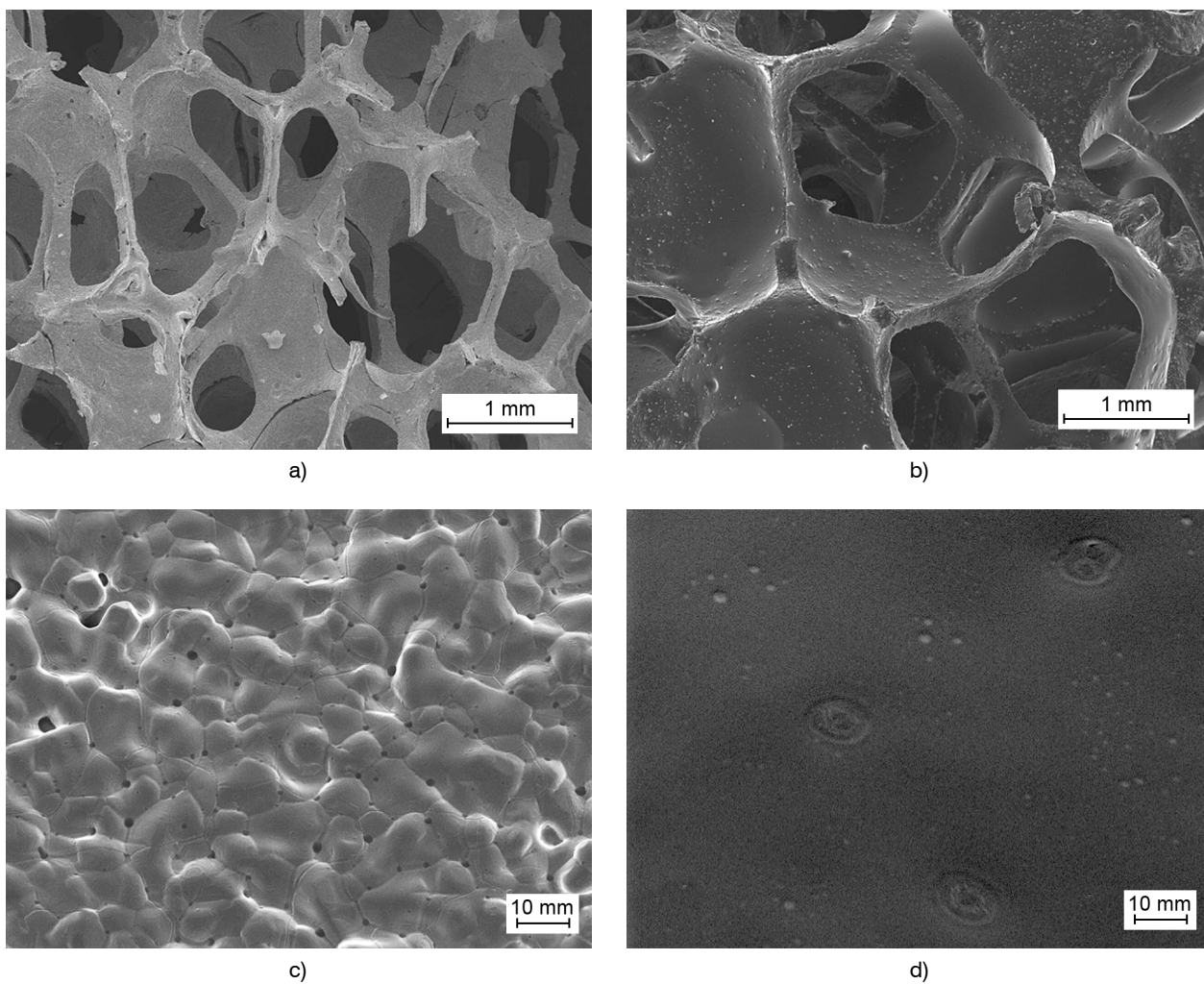
Replikačnou metódou za použitia práškovej metalurgie boli pripravené železné celulárne materiály, ktoré si zachovali štruktúru PUR peny použitej ako predlohy. Vyspekané vzorky čistého železa a železa pokrytého polymérnym filmom (Obr. 2) boli pri 25 a 1000-násobnom zväčšení študované metódou SEM (Obr. 3). Spekané materiály sa vyznačovali prítomnosťou pórov v makroskopickom ako aj mikroskopickom rozmere. Póry dosahovali veľkosť 600 μm až 2000 μm (Obr. 3a,b), čo zodpovedá pôvodnej veľkosti buniek PURpeny. Prítomné boli aj mikropóry o veľkosti 0,5-6,0 μm (Obr. 3c) pochádzajúce zo spekania. Prídavkom polymérnej vrstvy došlo k vyhládzaniu povrchu a zníženiu prítomných nehomogenít. Veľkosť makropórov nebola nanosením povlaku ovplyvnená, pri použití PEI však dochádzalo k zaliatiu mikropórov, ktoré boli pred nanášaním povlaku prítomné vo vzorkách čistého železa (Obr. 3c). Povrch povlakovaných vzoriek bol polymérnym povlakom vyhladený, bol kompaktný a homogénny. Najväčšiu mieru pokrytia polymérom bolo možno pozorovať najmä na veľkých plochách buniek, zatiaľ čo na hranách jednotlivých bunkových stien bolo toto pokrytie neúplné (Obr. 2b). Podobné správanie bolo pozorované aj v štúdiu, kde bol ako polymérny film na kovovom substráte použitý polyetylén glykol [9].

Za účelom zistenia veľkosti povrchu čistého železa a povlakovaných celulárnych materiálov bola uskutočnená BET analýza. Výsledné hodnoty plochy špecifického povrchu vzoriek (S_{BET}) sú uvedené v Tab. 2. Plocha povrchu povlakovanej železnej peny v porovnaní s čistým železom je nižšia a to v dôsledku už spomínaného zvýšenia homogenity povrchu, ktorý bol spôsobený prídavkom polyméru. Na Obr. 4 sa nachádzajú snímky rezov železnými penami a penami s PEI povlakom. Okrem mikropórov a makropórov kopírujúcich

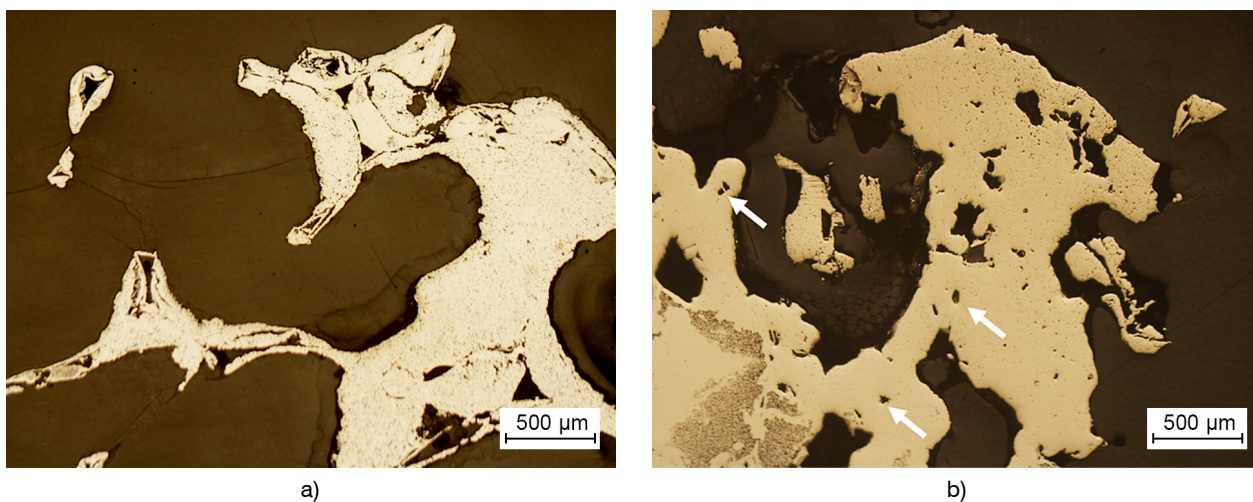


Obr. 2. PUR pena po impregnácii železným práškom a vysušení (a), materiál po vyspekaní (b) a po nanosení polyetylénimínu (c)

Fig. 2. PUR foam after iron powder impregnation and drying (a), sintered material (b) and polyethyleneimine coated sample (c)



Obr. 3. SEM snímky vzorky čistej železnej peny po vyspekaní (a,c) a železnej peny pokrytej polymérnym filmom (b,d)
 Fig. 3. SEM micrographs of pure iron foam after sintering (a,c) and PEI coated foam (b,d)



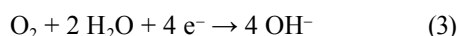
Obr. 4. Metalografické výbrusy vzorky Fe (a) a Fe-PEI (b) vyhotovené pred začiatkom korózných skúšok
 Fig. 4. Metallographic cross sections of pure Fe (a) and Fe-PEI (b) samples before the immersion test

štruktúru PUR peny pozorovaných u všetkých vzoriek boli v materiáloch prítomné aj vnútorné póry (zvýraznené bielymi šípkami v Obr. 4b) vzniknuté pravdepodobne v dôsledku prítomnosti plynov, ktoré pri spekaní z daného materiálu neunikli. Zo snímok výbrusov železných pien bola stanovená hrúbka stien, ktorá sa pohybovala v rozmedzí približne 10-800 μm v závislosti od vzdialenosti steny od uzlového bodu, pri ktorom boli hrúbky najväčšie.

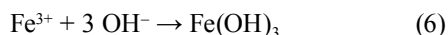
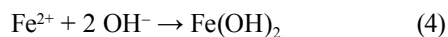
Tab. 2. Špecifický povrch (S_{BET}) vzoriek Fe a Fe-PEI / Specific surface (S_{BET}) of the Fe and Fe-PEI samples

Vzorka	S_{BET} (m ² g ⁻¹)
Fe	0,20
Fe-PEI	0,18

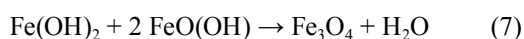
Na takto pripravených materiáloch bolo ďalej študované ich degradačné správanie v prostredí simulovaných telesných tekutín. Kovové vzorky boli počas doby 12 týždňov ponorené v Hanksovom roztoku pri teplote $37 \pm 0,2$ °C a počiatočnom pH $7,4 \pm 0,2$. Počas in vitro testov sa na povrchu železných vzoriek vytvára vrstva vyzrážaných korózných produktov, ktoré sú väčšinou hnedastej a oranžovej farby a zložením zodpovedajú hydroxidom železa. Degradačný mechanizmus Fe [21] sa prejavuje najmä rovnomernou koróziou a začína procesmi oxidácie, ktorá pozostáva z anodickej (2) a katodickej (3) reakcie:



Ďalšie reakcie Fe^{2+} s OH^- aniónmi vedú k vzniku hydroxidu železnateho (4). Niektoré zo železných iónov môžu byť ďalej v alkalickom prostredí a prítomnosti kyslíka oxidované za vzniku Fe^{3+} železitých iónov (5). Tie následne, podobne ako železnaté ióny po reakcii s OH^- aniónmi, vedú k vzniku hydroxidu železitého (6).

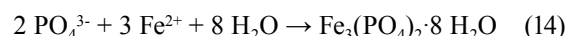
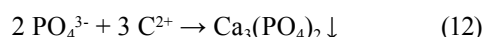
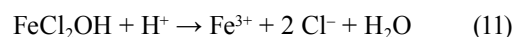
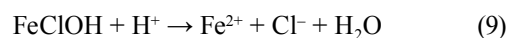


Za prítomnosti kyslíka a chloridových iónov sa z roztoku zráža $FeO(OH)$ a vzniká magnetit (7):

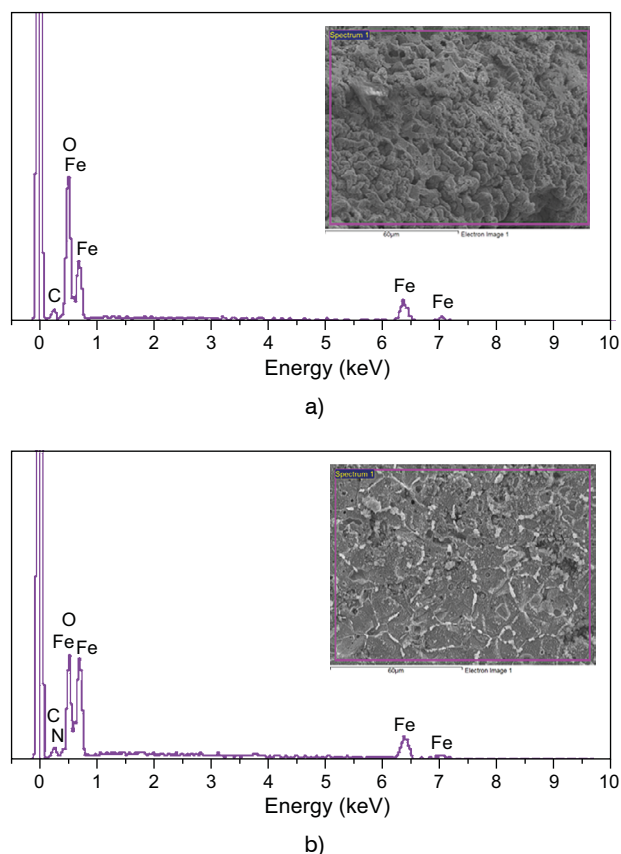


Samotné železo podporuje vznik zrazenín a vznik fosforečnanov ($Mg_3(PO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_3$ a $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) a to kvôli prítomnosti chloridových, sulfidových a fosforečnanových aniónov v Hanksovom roztoku, kde

prebieha korózia. Na povrchu čistého železa a počas ponorenia v Hanksovom roztoku prebiehajú nasledujúce reakcie:



Na povrchu vzorky čistého Fe je po degradácii v Hanksovom roztoku viditeľná nehomogénna drsná vrstva korózných produktov ako aj stopy jamkovej korózie (Obr. 5a). V prípade Fe-PEI vzorky je miera výskytu jamkovej korózie nižšia, čo môže byť vysvetlené obmedzenou dostupnosťou chloridových iónov k po-



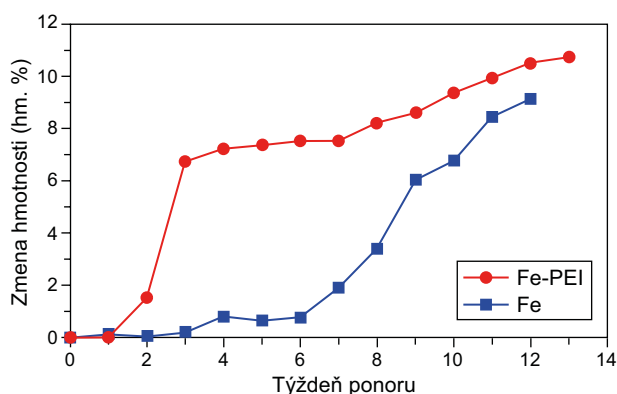
Obr. 5. Plošná EDX analýza chemického zloženia povrchu vzoriek Fe (a) a Fe-PEI (b) po 4 týždňoch korózie v Hanksovom roztoku

Fig. 5. EDX analysis of the chemical composition of Fe (a) and Fe-PEI (b) surface after 4 weeks of corrosion in Hank's solution

vrchu práve v dôsledku prítomnosti polymérnej vrstvy. Povrch vzorky Fe-PEI po korózii v Hanksovom roztoku sa po 4 týždňoch vyznačoval prítomnosťou rozrušenej PEI vrstvy (Obr. 5b), pomedzi ktorú dochádzalo k prieniku elektrolytu na povrch odhaleného čistého Fe. Na kvalitatívnu chemickú analýzu povrchu celulárnych vzoriek čistého železa a vzoriek s PEI povlakom po 4 týždňoch korózie bola využitá metóda EDX (Obr. 5), ktorá potvrdila prítomnosť korózných produktov.

Degradácia polyetylénimínu v závislosti na rôznom pH bola študovaná metódou ¹H NMR [22]. Výsledky tejto štúdie ukázali, že PEI hydrolyzuje za vzniku 2,4-pentadiolu a jeho degradácia je pH senzitívna – so stúpajúcim pH rastie rýchlosť degradácie. Pri vyššom pH bola pozorovaná dvojkroková degradácia, ktorá naznačuje tendenciu uvoľnených degradačných produktov agregovať. V prípade neutrálneho a kyslého prostredia takéto správanie nebolo pozorované. Zmeny pH korózneho média boli počas ponorového testu študované a vo všetkých prípadoch (4, 8 aj 12 týždňov) sa preukázalo zvýšenie v porovnaní s čistým Hanksovým roztokom. Po 12 týždňoch korózie bola hodnota pH roztoku, v ktorom korodovala čistá železná vzorka $8,04 \pm 0,2$ a pre Fe-PEI $8,61 \pm 0,2$. Túto zmenu možno pripísať vzniku korózných produktov (prevažne hydroxidov železa). Zvýšenie pH mohlo urýchliť degradáciu polymérnej vrstvy a tým ovplyvniť celkovú rýchlosť degradácie penovej vzorky.

Na základe ponorových testov bola vypočítaná rýchlosť korózie. Zmeny hmotnosti vzoriek boli zaznamenávané po každom týždni. Tieto zmeny hmotnosti boli spôsobené jednak rozpúšťaním materiálov v Hanksovom roztoku a taktiež hromadením korózných produktov. V oboch prípadoch (Fe, Fe-PEI) bol pozorovaný stúpajúci trend straty hmotnosti v priebehu doby ponoru. Na Obr. 6 sú zaznamenané zmeny hmotnosti vzoriek v priebehu 12 týždňov vyjadrené v hmotnostných percentách.



Obr. 6. Priebeh zmien hmotností Fe a Fe-PEI vzoriek počas degradačného testu v Hanksovom roztoku pri $37 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$
 Fig. 6. Schematic representation of changes in the mass of the Fe and Fe-PEI sample during the degradation test in Hanks' solution at $37 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$

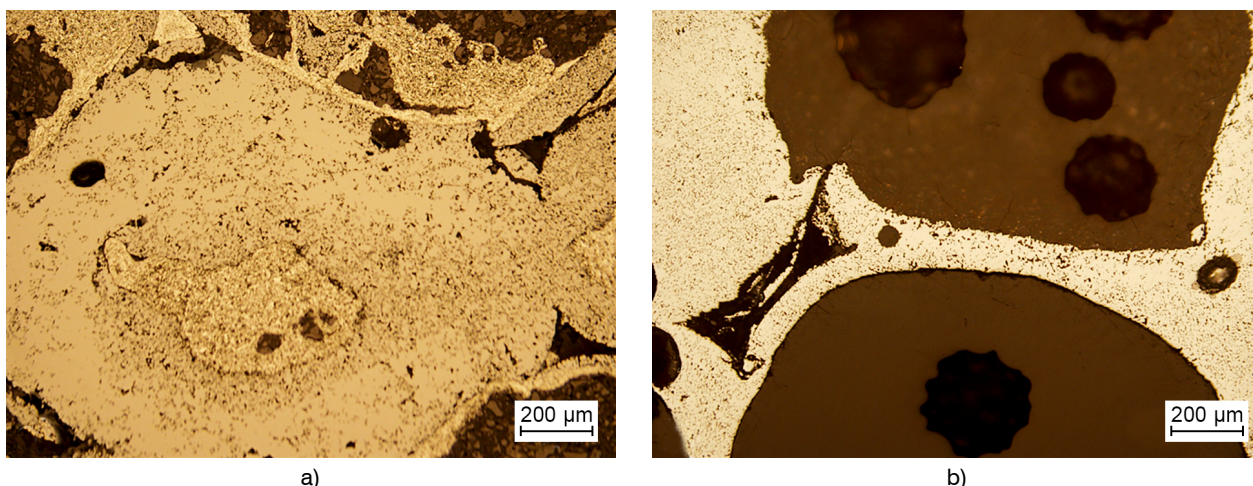
V priebehu prvých desiatich týždňov bola zmena hmotnosti povlakovanej vzorky v porovnaní s čistým Fe niekoľkonásobne vyššia. Materiál s polymérnym povlakom korodoval výrazne už v priebehu prvých troch týždňov zatiaľ čo počas zvyšného trvania testu neboli zmeny hmotnosti výrazné. S predlžujúcou sa dobou ponorového testu dochádzalo stále k väčšiemu rozrušeniu štruktúry materiálu. Po 12 týždňoch korózie boli steny čiastočne alebo úplne stenčené a dochádzalo k ich prelomeniu. V priebehu korózie sa menila predovšetkým hrúbka stien a narastajúci podiel korózných produktov na povrchu, kde sa prejavovala najmä rovnomerná korózia. Na vzorkách po korózii bolo možné pozorovať okrem rovnomernej korózie aj prekorodované a prasknuté steny buniek materiálu či koróziu v uzlových bodoch (Obr. 7).

Na základe ponorového testu bola vypočítaná rýchlosť korózie jednotlivých železných vzoriek. Najvyššia rýchlosť degradácie bola pozorovaná po 4 týždňoch po ponorení do simulovaných telesných tekutín. Po 4. aj 8. týždni nastal u oboch vzoriek pokles degradačnej rýchlosti. Najnižšiu rýchlosť degradácie dosahovali vzorky v priebehu 12. týždňa. Spomedzi študovaných materiálov rýchlejšie korodovala počas ponorového testu v Hanksovom roztoku pri $37 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ vzorka Fe-PEI. Hodnoty rýchlosti degradácie vypočítané na základe dát získaných z ponorových skúšok sú uvedené v Tab. 3.

Zistené hodnoty degradačnej rýchlosti čistého Fe a Fe-PEI možno porovnať s hodnotami, ktoré dosiahol pri štúdiu zliatin so zložením Fe-2 wt%X (X = Pd, Ag a C) ponorovým testom Čapek a kol. [23]. Pórovité vzorky čistého železa a železa povlakovaného PLGA [11] degradovali rýchlosťou 0,33 a 0,76 mm rok⁻¹. V prípade, že PLGA nebolo na povrchu vzoriek, ale bolo inkorporované v jeho štruktúre, rýchlosť degradácia vzrástla niekoľkonásobne, na 6,42 mm rok⁻¹. Tento fakt nasvedčuje, že využitie polymérnej zložky dokáže jednak zrýchliť rýchlosť korózie v prípade povlakovania a taktiež to, že záleží nie len na zložení polyméru, ale najmä na spôsobe jeho zavedenia do systému s kovovou zložkou.

Tab. 3. Rýchlosť korózie celulárnych vzoriek vypočítaná na základe ponorového testu v Hanksovom roztoku pri $37 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ / Degradation rates of cellular samples calculated from the static immersion test in Hanks' solution at $37 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$

CR (mm rok ⁻¹)		
Týždeň	Fe	Fe-PEI
4	0,247	0,322
8	0,123	0,161
12	0,082	0,107



Obr. 7. Metallografické výbrusy vzorky Fe (a) a Fe-PEI (b) vyhotovené po 12 týždňoch korózie pri $37 \pm 0,2$ °C v Hanksovom roztoku

Fig. 7. Metallographic cross sections of pure Fe (a) and Fe-PEI (b) samples after the 12 weeks of immersion test in Hanks' solution at $37 \pm 0,2$ °C

ZÁVER

Úprava koróznej rýchlosti železa patrí medzi najdôležitejšie úlohy, ktoré musia byť splnené pred tým, než sa tento materiál bude môcť začať využívať ako degradovateľný ortopedický implantát. Cieľom tejto práce bolo metódou práškovej metalurgie pripraviť nový pórovitý materiál na báze železa, ktorý bol za účelom zrýchlenia degradácie modifikovaný polymérnym (PEI) filmom. Následne bola študovaná jeho štruktúra, morfológia a degradačné správanie v simulovaných telesných tekutinách. Na základe statických degradačných testov sa ukázalo, že prítomnosť polymérnej vrstvy mala pozitívny účinok na zrýchlenie korózie. Po 12 týždňoch ponorového testu bola rýchlosť degradácie čistého Fe $0,082 \text{ mm rok}^{-1}$ a povlakovaného Fe $0,107 \text{ mm rok}^{-1}$. Okrem toho, že zmena bola pozorovaná v rýchlosti korózie, ukázalo sa, že rozdielny je aj jej priebeh. Zatiaľ čo v prípade Fe bola prítomná výraznejšia jamková korózia, v prípade Fe-PEI bola miera jej výskytu v dôsledku prítomnosti PEI bariéry nižšia. Výsledná rýchlosť degradácie je priamo závislá na aplikácii, na ktorú bude implantát použitý. Z toho dôvodu je pred prípravou konkrétneho zariadenia nutné poznať účel, na ktorý sa bude používať a následne variáciou parametrov (koncentrácia polymérnej vrstvy, pórovitosť a.i.) dosiahnuť ideálny degradačný čas.

Na základe týchto výsledkov možno konštatovať, že povlakovanie čistého Fe polymérnym filmom je vhodnou metódou ako ovplyvniť jeho degradáciu, čo sa ukázalo vo viacerých prípadoch. Novo-pripravený materiál sa ukazuje ako vhodný kandidát na budúci biomedicínsky kostný implantát. Pred jeho zavedením do praxe však musí byť vykonaná ďalšia séria testov zameraná najmä na jeho mechanické vlastnosti a cytotoxicitu.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla s podporou Slovenskej agentúry na podporu výskumu a vývoja (projekt APVV-16-029), Grantovej agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky a Slovenskej akadémie vied (projekt VEGA 1/0074/17) a Vnútorného vedeckého grantového systému Prírodovedeckej fakulty Univerzity Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach (projekt vvgv-pf-2019-1049).

LITERATÚRA

- Zheng, Y.F.; Gu, X.N.; Witte, F.: Biodegradable metals. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2014**, 77, 1–34.
- Moravej, M.; Mantovani, D.: Biodegradable Metals for Cardiovascular Stent Application: Interests and New Opportunities. *Int. J. Mol. Sci.* **2011**, 12 (7), 4250–4270.
- Li, H.; Zheng, Y.; Qin, L.: Progress of Biodegradable Metals. *Prog. Nat. Sci. Mater.* **2014**, 24 (5), 414–422.
- Cheng, J.; Liu, B.; Wu, Y.; Zheng, Y. Comparative *in vitro* Study on Pure Metals (Fe, Mn, Mg, Zn and W) as Biodegradable Metals. *J. Mater. Sci. Technol.* **2013**, 29 (7), 619–627.
- Seitz, J.-M.; Durisin, M.; Goldman, J.; Drelich, J. W.: Recent Advances in Biodegradable Metals for Medical Sutures: A Critical Review. *Adv. Healthc. Mater.* **2015**, 4 (13), 1915–1936.
- Witte, F.; Hort, N.; Vogt, C.; Cohen, S.; Kainer, K. U.; Willumeit, R.; Feyerabend, F.: Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Curr. Opin. Solid St. M.* **2008**, 12 (5-6), 63–72.
- Zhang, E.; Chen, H.; Shen, F.: Biocorrosion properties and blood and cell compatibility of pure iron as a biodegradable biomaterial. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2010**, 21 (7), 2151–2163.

8. Alabbasi, A.; Liyanaarachchi, S.; Kannan, M. B.: Polylactic acid coating on a biodegradable magnesium alloy: An *in vitro* degradation study by electrochemical impedance spectroscopy. *Thin Solid Films*. **2012**, 520 (23), 6841–6844.
9. Haverová, L.; Oriňaková, R.; Oriňak, A.; Gorejová, R.; Baláž, M.; Vanýsek, P.; et al.: An *In Vitro* Corrosion Study of Open Cell Iron Structures with PEG Coating for Bone Replacement Applications. *Metals*. **2018**, 8 (7), 499.
10. Yusop, A. H. M.; Daud, N. M.; Nur, H.; Kadir, M. R. A.; Hermawan, H.: Controlling the degradation kinetics of porous iron by poly (lactic-co-glycolic acid) infiltration for use as temporary medical implants. *Scientific reports*. **2015**, 5, 11194.
11. Briones, A. V.; Sato, T.; Bigol, U. G.: Antibacterial activity of polyethylenimine/carrageenan multilayer against pathogenic bacteria. *Adv. Chem. Engineer. Sci.* **2014**, 4 (02), 233.
12. Demir, A. G.; Previtali, B.; Biffi, C. A.: Fibre Laser Cutting and Chemical Etching of AZ31 for Manufacturing Biodegradable Stents. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2013**, 2013, 1–11.
13. Lindner, M.; Hoeges, S.; Meiners, W.; Wissenbach, K.; Smeets, R.; Telle, R.; et al.: Manufacturing of individual biodegradable bone substitute implants using selective laser melting technique. *J. Biomed. Mater. Res. A*. **2011**, 97 (4), 466–471.
14. Hong, D.; Chou, D. T.; Velikokhatnyi, O. I.; Roy, A.; Lee, B.; Swink, I.; et al.: Binder-jetting 3D printing and alloy development of new biodegradable Fe-Mn-Ca/Mg alloys. *Acta Biomater.* **2016**, 45, 375–386.
15. Andani, M. T.; Moghaddam, N. S.; Haberland, C.; Dean, D.; Miller, M. J.; Elahinia, M.: Metals for bone implants. Part 1. Powder metallurgy and implant rendering. *Acta Biomater.* **2014**, 10 (10), 4058–4070.
16. Aghion, E.; Perez, Y.: Effects of porosity on corrosion resistance of Mg alloy foam produced by powder metallurgy technology. *Mater. Charact.* **2014**, 96, 78–83.
17. Oriňaková, R.; Oriňak, A.; Bučková, L. M.; Giretová, M.; Medvecký, E.; Labbanczová, E.; et al.: Iron based degradable foam structures for potential orthopedic applications. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, 8, 12451–12465.
18. Hrubovčáková, M.; Kupková, M.; Džupon, M.; Giretová, M.; Medvecký, E.; & Džunda, R.: Biodegradable polylactic acid and polylactic acid/hydroxyapatite coated iron foams for bone replacement materials. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2017**, 12, 11122–11136.
19. Li, Y.; Jahr, H.; Lietaert, K.; Pavanram, P.; Yilmaz, A.; Fockaert, L. I.; et al.: Additively manufactured biodegradable porous iron. *Acta Biomater.* **2018**, 77, 380–393.
20. Wen, Z., Zhang, L., Chen, C., Liu, Y., Wu, C., & Dai, C.: A construction of novel iron-foam-based calcium phosphate/chitosan coating biodegradable scaffold material. *Mater. Sci. Eng. C*. **2013**, 33 (3), 1022–1031.
21. Gorejová, R.; Haverová, L.; Oriňaková, R.; Oriňak, A.; Oriňak, M.: Recent advancements in Fe-based biodegradable materials for bone repair. *J. Mater. Sci.* **2019**, 54 (3), 1913–1947.
22. Peng, M.; Liu, W.; Yang, G.; Chen, Q.; Luo, S.; Zhao, G.; Yu, L.: Investigation of the degradation mechanism of cross-linked polyethyleneimine by NMR spectroscopy. *Polymer Degrad. Stab.* **2008**, 93 (2), 476–482.
23. Čapek, J.; Stehlíková, K.; Michalcová, A.; Msallamová, Š.; Vojtěch, D.: Microstructure, mechanical and corrosion properties of biodegradable powder metallurgical Fe-2 wt% X (X= Pd, Ag and C) alloys. *Mater. Chem. Phys.* **2016**, 181, 501–511.