

Measurement of the Adhesion of PCL/Hydroxyapatite Nanofibrous Composite Coatings in Relation to the Roughness of Metal Implant Materials

Rendy Gunawan, Sunaryo, Ahmad Kafrawi Nasution

Program Studi Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Muhammadiyah Riau, Pekanbaru, Riau, 28294
ahmadkafrawi@umri.ac.id

Abstract

Composite coatings have been widely used to modify the surface of materials to improve material properties alongside chemical modification, ion implantation, anodic oxidation, physical vapor deposition, chemical vapor deposition, plasma spray deposition, sol-gel, and thermal oxidation. Modifying the surface coating of bio-implants must employ suitable materials to enhance the interaction between bone cells and the material and provide structural support for forming new tissue. Coating requirements in metal implant material engineering include fiber diameter, porosity, mechanical properties (adhesion), biodegradability, and bioactivity. This study's most recent innovation consisted of modifying the bio-implant surface layer with a polymer (polycaprolactone, PCL) and bioactive ceramic (hydroxyapatite, HA) to meet the requirements of metal implant material application. During the spraying procedure, parameters derived from previous studies are used to determine fabrication parameters. In addition, the adhesion (mechanical properties) will be measured at multiple levels of implant material roughness. The results indicate that the rougher surface of the substrate has a higher adhesion value than the finer surface of the material.

Keywords: Nanofiber composite, polycaprolactone, hydroxyapatite, bio-implant, implant coating

1. Pendahuluan

Sampai saat ini perkembangan material buatan manusia telah berkembang secara luas untuk menggantikan bagian-bagian dari sistem dalam tubuh manusia, satu antaranya seperti implan ortopedi [1]. Namun, pada implan ortopedi terdapat beberapa permasalahan, diantaranya adalah ketidaksetabilan (pengenduran implan) dalam aplikasi implan ortopedi yang disebabkan oleh fenomena pelindung tegangan (*stress shielding*) [2]. Hal ini dapat mengakibatkan melonggarnya implan ortopedi diakibatkan adanya perbedaan modulus elastisitas (E) antara implan dan tulang. Perbedaan modulus elastisitas ini berakibat terganggunya distribusi tegangan yang diterima oleh tulang dan tidak dapat diteruskan menuju ke implan atau sebaliknya [2-5].

Untuk mengatasi permasalahan tersebut, modifikasi permukaan dan pelapisan pada implan telah banyak dilakukan. Beberapa teknik fabrikasi untuk memodifikasi permukaan dan pelapisan ditujukan guna meningkatkan kinerja implan dan interaksi biologis antara implan dan lingkungan fisiologis tulang, sehingga mempertahankan tingkat keberhasilan implan [6, 7]. Modifikasi permukaan material implan yang banyak digunakan seperti modifikasi kimia, implantasi ion, oksidasi anodik, *physical vapor deposition*, *chemical vapor deposition*, *plasma spray deposition*, *sol-gel*, dan oksidasi termal [8].

Memodifikasi lapisan permukaan bio-implan harus menggunakan bahan yang sesuai untuk meningkatkan interaksi antara sel tulang dan material [9] serta

memberikan dukungan struktural untuk pembentukan jaringan baru [10]. Adapun persyaratan lapisan dalam rekayasa material implan logam meliputi diameter serat, porositas [11], sifat mekanik (adhesi) [12], kemampuan terurai secara hayati [13], dan bioaktivitas [14]. Inovasi terbaru penelitian ini terdiri dari modifikasi lapisan permukaan bio-implan dengan polimer (*Polycaprolactone*, PCL) dan keramik bioaktif (*Hydroxyapatite*, HA) yang disemprotkan pada material implan logam agar meningkatkan interaksi biologis lapisan tersebut. Pada penelitian kali ini difokuskan untuk mengukur daya rekat lapisan komposit berserat nano PCL/HA dengan metode semprot (*spray methods*) kaitannya terhadap kekasaran material implan logam.

2. Material dan Metode

Material

Dichloromethane (DCM) dibeli dari Sigma-Aldrich dengan kualitas (99.5% murni) digunakan sebagai pelarut untuk melarutkan *Polycaprolactone* (PCL). *Polycaprolactone* (PCL; berat molekul rata-rata: 40,000 g/mol) dibeli dari Juren (Hunan Juren Chemical Hitechnology Co., Ltd., China) dalam bentuk pelet digunakan sebagai bahan utama untuk pembuatan pelapis. *Hydroxyapatite* (HA 99% murni), (Ca:P = 1.67), "Haihang Industry Co., Ltd," China) digunakan sebagai komponen untuk meningkatkan bioaktivitas produk lapisan.

Persiapan Substrat AISI 316

Sebagai substrat, digunakan material AISI 316 berdimensi 10 x 10 x 3 mm dengan ketebalan

keseluruhan 3 mm. Sebelum prosedur pelapisan, substrat AISI 316 dipoles secara mekanis dengan kertas abrasif 80, 600, dan 1200 grit. Material A adalah substrat AISI 316 yang dipoles dengan kertas abrasif 80 grit. Material B dan C adalah substrat AISI 316 yang dipoles dengan kertas abrasif 600 dan 1200 grit. Substrat yang disebutkan, sebelumnya kemudian dibersihkan dengan meniupnya menggunakan kompresor. Substrat AISI 316 dibersihkan secara ultrasonik selama 30 menit dalam etanol dan air deionisasi untuk menghilangkan kotoran permukaan.

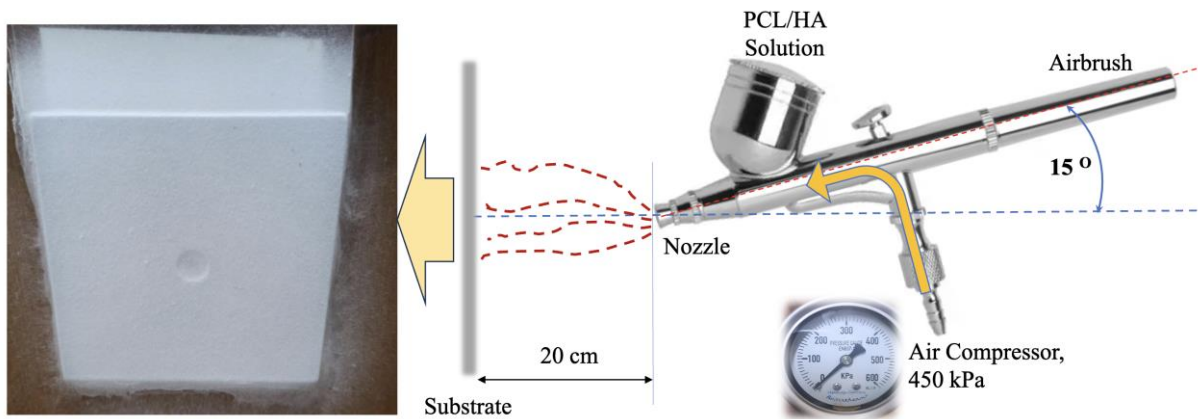
Pembuatan Lapisan Komposit PCL/HA Berserat Nano

Lapisan komposit PCL/HA berserat nano dikembangkan dengan memodifikasi prosedur pelapisan semprot yang ada [15, 16]. Larutan pelapis dibuat dari 10 mL DCM dengan konsentrasi 99.5% dan 1 gram PCL, sedangkan HA terlarut sebanyak 5% (berat %) dari berat PCL. Langkah pertama melarutkan serbuk HA dalam 10 mL DCM sambil diaduk selama 10 menit. Kemudian pelet PCL ditambahkan ke dalam larutan sambil diaduk cepat selama 30 menit pada temperatur 40 °C. Larutan komposit PCL/HA yang disiapkan dimasukkan ke

dalam tabung alat penyemprot airbrush (Double Action Airbrush - H&L Airbrush Pen Kit EW-440B, Cina). Pada penelitian ini larutan komposit disemprotkan ke substrat melalui metode *spray coating* dengan tekanan udara 450 kPa. Jarak penyemprotan antara *nozzle* dan substrat logam diatur 20 cm. Lapisan komposit PCL/HA dibuat lapis demi lapis dengan parameter yang disebutkan di atas, dilanjutkan dengan proses pengeringan pada temperatur kamar selama 48 jam.

Pengujian Daya Rekat Lapisan

Kekasaran permukaan substrat AISI 316 diukur menggunakan penganalisis kekasaran permukaan (SaluTron® GmbH, TR200, Jerman). Nilai kekasaran rata-rata (Ra) dari berbagai sampel ditentukan. Untuk keperluan analisis daya rekat lapisan komposit PCL/HA pada substrat AISI 316, dilakukan *peel test* pada setiap sampel. Setiap perwakilan diuji pada peralatan pengujian universal (Gotech GT-7001-LC30, Taiwan) sebanyak lima kali. Sesuai dengan ASTM D3330 [17], daya rekat lapisan PCL/HA ke substrat AISI 316 diukur ketika dikupas pada sudut 90 derajat dengan kecepatan konstan 10 ± 0.5 mm/s.



Gambar 1. Diagram skematik proses fabrikasi pelapisan semprot

3. Hasil dan Diskusi

Hasil pengukuran kekasaran permukaan spesimen setelah dipoles secara mekanis dengan kertas abrasif untuk material A, B, dan C ditampilkan pada Tabel 1. $.4295 \pm 0.04 \mu\text{m}$. Untuk nilai $Rq = 0.0730 \pm 0.01 \mu\text{m}$ hingga $0.5625 \pm 0.07 \mu\text{m}$. Sedangkan untuk nilai $Rz = 0.6380 \pm 0.32 \mu\text{m}$ hingga $3.6340 \pm 0.75 \mu\text{m}$. Berdasarkan data dari Tabel 1 maka kekasaran material dapat diurutkan dari yang kasar hingga yang halus adalah $A > B > C$.

Gambar 2 di atas menunjukkan perwakilan masing-masing hasil uji daya rekat komposit PCL/HA. Sedangkan rekapitulasi dari beban untuk

mengelupaskan lapisan komposit PCL/HA pada masing masing material ditampilkan juga pada Tabel 1. Berdasarkan gaya kelupas terlihat kekasaran permukaan material mempengaruhi nilai daya rekat lapisan komposit. Semakin kasar permukaan material maka daya rekat semakin tinggi. Hal ini berlaku untuk Nilai kekasaran material diperoleh dari yang halus sampai yang kasar dengan nilai $Ra = 0.0435 \pm 0.01 \mu\text{m}$ hingga 0 lapisan komposit PCL/HA berserat skala nano. Hasil penelitian awal yang dilakukan oleh Santoso, B et al., 2023 dimana serat memiliki ukuran mikro yang berbeda-beda akan menghasilkan daya

rekat yang berbeda [12]. Sehingga jika dilihat dari strukturmikro lapisan komposit PCL/HA, maka terlihat pembentukan serat dan porositas serta komposisi HA dapat juga mempengaruhi daya rekat lapisan komposit. Menurut hasil penelitian Nasution, A. K. et al., 2023 dengan komposisi HA 5%, daya

rekat yang tertinggi tidak berasal dari lapisan komposit berserat nano dengan diameter yang paling kecil [13]. Penelitian ini di lakukan pada permukaan material yang halus [13]. Oleh karena itu, tindak lanjut akan hal di atas harus dilakukan sebagai studi lanjut pengembangan.

Tabel 1. Hasil pengujian kekasaran permukaan substrat AISI 316

Material	Ra (µm)		Rq (µm)		Rz (µm)		Load (N)	
	Rata-rata	± SD	Rata-rata	± SD	Rata-rata	± SD	Rata-rata	± SD
A	0.4295	0.04	0.5625	0.07	3.6340	0.75	220.60	6.22
B	0.0790	0.01	0.1180	0.03	0.9645	0.32	158.00	87.68
C	0.0435	0.01	0.0730	0.01	0.6380	0.32	150.00	28.87

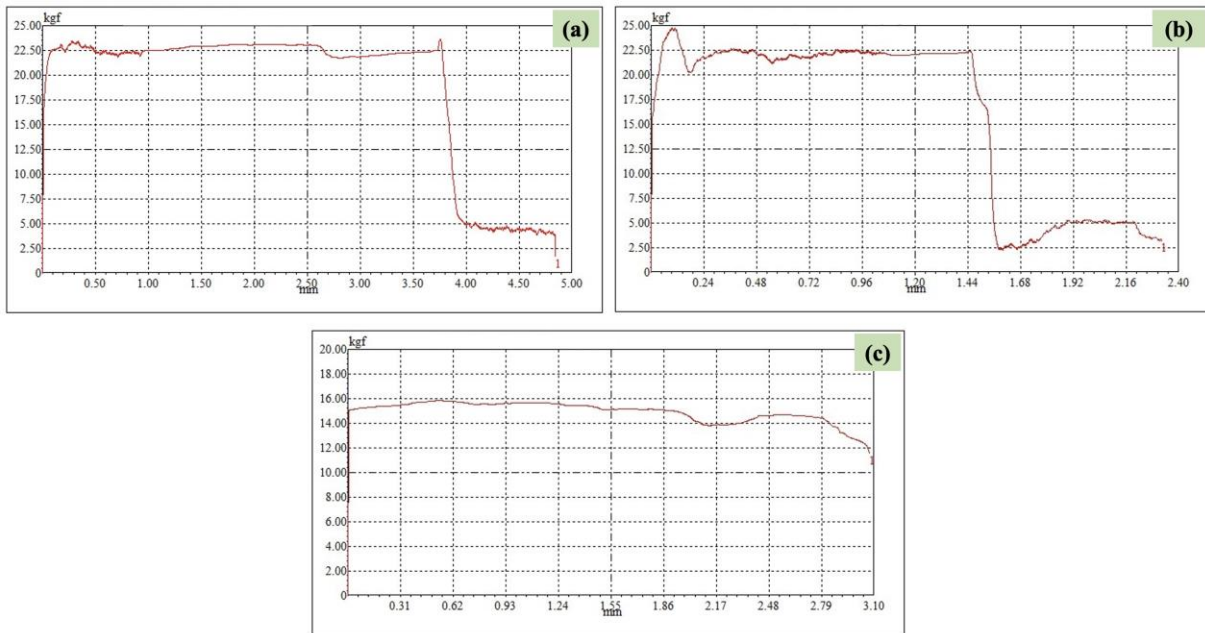
Keterangan :

A: material dipoles dengan kets abrasif #80

B: material dipoles dengan kertas abrasif #600

C: material dipoles dengan kertas abrasif #1200.

SD: Standar deviasi



Gambar 2. Grafik hasil uji daya rekat komposit PCL/HA (a) perwakilan dari material A, (b) perwakilan dari material B, (c) perwakilan dari material C

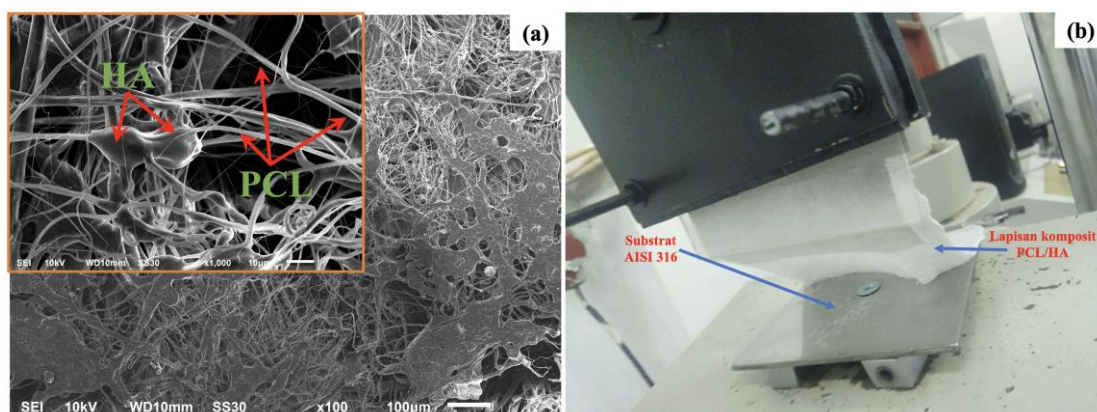
4. Kesimpulan

Kesimpulannya, lapisan komposit PCL/HA berserat nano dipengaruhi oleh kekasaran permukaan material (substrat) yang akan digunakan sebagai implan. Pada lapisan komposit PCL/HA-5% semakin kasar

permukaan material (substrat) maka semakin tinggi daya rekat lapisannya.

Ucapan Terima Kasih

Penelitian ini didukung penuh secara finansial melalui Skema Penelitian Dasar tahun 2023 dari Kementerian Pendidikan, Kebudayaan, Riset, dan Teknologi Republik Indonesia.



Gambar 3. (a) Strukturmikro komposit PCL/HA, (b) Posisi lapisan komposit dikupas pada sudut 90 derajat (ASTM D3330)

Daftar Pustaka

- [1] N. Ahmad Kafrawi, "Aplikasi Biomaterial Dalam Kardiologi: Stent Koronaria," *Photon: Jurnal Sain dan Kesehatan*, vol. 2, no. 2, 05/30 2012, doi: <https://doi.org/10.37859/jp.v2i2.132>.
- [2] H. K. Uththoff, P. Poitras, and D. S. Backman, "Internal plate fixation of fractures: short history and recent developments," (in eng), *J Orthop Sci*, vol. 11, no. 2, pp. 118-26, Mar 2006, doi: <https://doi.org/10.1007/s00776-005-0984-7>.
- [3] A. Gefen, "Optimizing the biomechanical compatibility of orthopedic screws for bone fracture fixation," *Medical Engineering & Physics*, vol. 24, no. 5, pp. 337-347, 2002/06/01/ 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S1350-4533\(02\)00027-9](https://doi.org/10.1016/S1350-4533(02)00027-9).
- [4] N. Sumitomo, K. Noritake, T. Hattori, K. Morikawa, S. Niwa, K. Sato, and M. Niinomi, "Experiment study on fracture fixation with low rigidity titanium alloy," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 19, no. 4, pp. 1581-1586, 2008/04/01 2008, doi: <https://doi.org/10.1007/s10856-008-3372-y>.
- [5] H. Fouad, "Effects of the bone-plate material and the presence of a gap between the fractured bone and plate on the predicted stresses at the fractured bone," *Medical Engineering & Physics*, vol. 32, no. 7, pp. 783-789, 2010/09/01/ 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.medengphy.2010.05.03>.
- [6] P. Mandracci, F. Mussano, P. Rivolo, and S. Carossa, "Surface Treatments and Functional Coatings for Biocompatibility Improvement and Bacterial Adhesion Reduction in Dental Implantology," *Coatings*, vol. 6, no. 1, p. 7, 2016, doi: <https://doi.org/10.3390/coatings6010007>.
- [7] B. G. X. Zhang, D. E. Myers, G. G. Wallace, M. Brandt, and P. F. M. Choong, "Bioactive Coatings for Orthopaedic Implants—Recent Trends in Development of Implant Coatings," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 15, no. 7, pp. 11878-11921, 2014, doi: <https://doi.org/10.3390/ijms150711878>.
- [8] A. Bekmurzayeva, W. J. Duncanson, H. S. Azevedo, and D. Kanayeva, "Surface modification of stainless steel for biomedical applications: Revisiting a century-old material," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 93, pp. 1073-1089, 2018/12/01/ 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.08.049>.
- [9] P. Bhattacharya and S. Neogi, "Techniques for Deposition of Coatings with Enhanced Adhesion to Bio-Implants," in *Adhesion in Pharmaceutical, Biomedical and Dental Fields*, 2017, pp. 235-255.
- [10] J. Adhikari, P. Saha, and A. Sinha, "14 - Surface modification of metallic bone implants— Polymer and polymer-assisted coating for bone in-growth," in *Fundamental Biomaterials: Metals*, P. Balakrishnan, S. M S, and S. Thomas Eds.: Woodhead Publishing, 2018, pp. 299-321.
- [11] Y. Pooshidani, N. Zoghi, M. Rajabi, M. Haghbin Nazarpak, and Z. Hassennejad, "Fabrication and evaluation of porous and conductive nanofibrous scaffolds for nerve tissue engineering," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 32, no. 4, p. 46, 2021/04/13 2021, doi: <https://doi.org/10.1007/s10856-021-06519-5>.
- [12] B. Santoso, F. Andrian, R. Gunawan, and A. K. Nasution, "Fibrous composite PCL/HA coating on metallic implant materials for implant reconstruction applications," *AIP Conference Proceedings*, vol. 2601, no. 1, 2023, doi: <https://doi.org/10.1063/5.0129579>.
- [13] A. K. Nasution, F. Andrian, R. Gunawan, R. Syafri, N. G. Tuti, S. Saidin, and M. H. Ramlee, "Nanofiber composite PCL/HA coating by spray method on metallic implant materials for medical applications: A Study on the Different spraying distances and pressures," *International*

- Journal of Surface Science and Engineering*, 2023.
- [14] A. Abdal-hay, N. A. M. Barakat, and J. K. Lim, "Hydroxyapatite-doped poly(lactic acid) porous film coating for enhanced bioactivity and corrosion behavior of AZ31 Mg alloy for orthopedic applications," *Ceramics International*, vol. 39, no. 1, pp. 183-195, 2013/01/01/ 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.008>.
- [15] A. Abdal-hay, F. A. Sheikh, and J. K. Lim, "Air jet spinning of hydroxyapatite/poly(lactic acid) hybrid nanocomposite membrane mats for bone tissue engineering," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 102, pp. 635-643, 2013/02/01/ 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.09.017>.
- [16] A. Abdal-hay *et al.*, "Rapid fabrication of highly porous and biocompatible composite textile tubular scaffold for vascular tissue engineering," *European Polymer Journal*, vol. 96, pp. 27-43, 2017/11/01/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.08.054>.
- [17] *Standard Test Method for Peel Adhesion of Pressure-Sensitive Tape*, ASTM D3330, West Conshohocken, PA, 2018. [Online]. Available: https://www.astm.org/d3330_d3330m-04r18.html