

Aleksandra ŻELASKO¹, Aleksandra MROWIEC¹, Magdalena ŚWIATŁOŃ¹,
Eliza NIEDZIELA¹, Marta WALASZCZYK¹, Edyta ZIELIŃSKA¹, Sylwia ŁAGAN²

¹Studenckie Koło Naukowe Inżynierii Biomedycznej CANCRICAT przy Zakładzie Mechaniki Doświadczalnej i Biomechaniki, Instytut Mechaniki Stosowanej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Krakowska, Kraków

²Zakład Mechaniki Doświadczalnej i Biomechaniki, Instytut Mechaniki Stosowanej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Krakowska, Kraków

ANALIZA PORÓWNAWCZA ZWILŻALNOŚCI ORAZ SWOBODNEJ ENERGII POWIERZCHNIOWEJ AORTY I WYBRANYCH MATERIAŁÓW STOSOWANYCH W KARDIOCHIRURGII – BADANIA WSTĘPNE

Streszczenie: Dla prawidłowego zachowania się materiału, który ma bezpośredni kontakt z krwią wymaga się by wykazywał on jak najmniejszą wartość SEP. Celem pracy była porównawcza ocena zwilżalności oraz swobodnej energii powierzchniowej aorty świńskiej i wybranych materiałów inżynierskich (węgiel pirolityczny, stop tytanu, stal 316L, poliuretan i NiTi) wykorzystywanych na implanty kardiologiczne. Dla aorty otrzymano SEP na poziomie $40[\text{mJ}/\text{m}^2]$ zbliżone wartości do tkanki wykazały węgiel pirolityczny oraz NiTi. Metoda badawcza polegała na ocenie kąta zwilżania w procedurze siedzącej kropli na podstawie analizy jej kształtu. Wykorzystano model analityczny Owensa-Wendta.

Słowa kluczowe: implanty kardiologiczne, zwilżalność, model Owensa-Wendta, SEP

1. WSTĘP

Wykorzystanie materiałów inżynierskich na protezy i implanty jest możliwe dzięki poznaniu interakcji między biomateriałami a ustrojem biologicznym [1,3]. Biomateriał musi być zdolny do właściwej bioreaktywności z organizmem oraz do pełnienia funkcji, dla których został zaprojektowany, bez uszkodzania tkanek i wywoływania stanu zapalnego. Poznanie natury materiału w bezpośrednim kontakcie z krwią jak i jej wpływu na szybkość krzepnięcia krwi stają się kluczowe z punktu widzenia hemozgodności, jako specyficznego przypadku biogodności, szczególnie dla materiałów wykorzystywanych w kardiologii oraz chirurgii naczyń krwionośnych. W momencie uszkodzenia ściany naczynia dochodzi do wynaczynienia krwi. Płytki krwi rozpoczynają reakcję powodującą zmianę ich kształtu, tworzenie skupisk oraz powstanie zakrzepu. Zjawisko adhezji komórek i lokalnego ich gromadzenia prowadzi do zwężenia światła naczynia. Ważne jest zatem aby implanty dedykowane kardiologii i chirurgii naczyń badać pod kątem właściwości powierzchni związanych z agregacją krwi [6,7,8].

W ocenie natury materiału i zachowania się implantu w organizmie człowieka ważną rolę odgrywa zwilżalność, a co za tym idzie swobodna energia powierzchniowa (SEP) materiału,

z którego został wykonany. Dla prawidłowego zachowania się materiału pozostającego w bezpośrednim kontakcie z krwią wymaga się by wykazywał on jak najmniejszą wartość SEP. Wraz ze zmniejszaniem się swobodnej energii powierzchniowej wzrasta kąt zwilżania powierzchni. Powoduje to mniejsze przyleganie płytek krwi do powierzchni materiału implantu i mniejsze ryzyko powstawania zakrzepów krwi [8]. W literaturze tematu istnieją doniesienia związane z oceną SEP powierzchni różnych materiałów dedykowanych na implanty kardiochirurgiczne, skupiając się jednak na ocenie wpływu subtelnych różnic w zastosowanych technologiach inżynierii powierzchni. Dodatkowo stosowana przez naukowców różnorodność metod oceny pozwala jedynie na ogólne porównanie oznaczanych cech, utrudniając ich miarodajną analizę. Dlatego w niniejszej pracy zdecydowano się przeprowadzić badania porównawcze podstawowych grup materiałowych wykorzystywanych na komponenty komercyjnych wyrobów kardiochirurgicznych. Uzyskane w ten sposób wyniki badań o charakterze poglądowym stanowią będą przyczynek do dalszych badań.

Celem niniejszej pracy była porównawcza ocena zwilżalności oraz swobodnej energii powierzchniowej wybranych materiałów inżynierskich znajdujących zastosowanie w implantologii kardiologicznej w odniesieniu do aorty świńskiej. W ocenie właściwości fizykochemicznych tkanek w badaniach wykorzystuje się modele zwierzęce. Jako odpowiednik ludzkich tkanek często używane są tkanki miękkie wieprzowe [5].

2. METODYKA BADAŃ

W badaniach wykorzystano materiał biologiczny, pochodzący z akredytowanej ubojni. Do czasu eksperymentu tkanka była zamrożona w temperaturze -18°C , zamkniętym pojemniku. Przed badaniem została rozmrożona w 0,9% roztworze NaCl o temperaturze $36,6^{\circ}\text{C}$. Spośród materiałów stosowanych w kardiochirurgii, do badań wybrano komponenty komercyjnych wyrobów kardiochirurgicznych spełniających wymagania normatywne tj.: NiTi 960 Krupp Medizintechnik (próbka wzorcowa $5 \times 1 \times 15$ mm), węgiel pirolityczny (powierzchnia płątka zastawki Regent St Jude), stop tytanu (powierzchnia rozrusznika Ergoss 03 Biotronik), poliuretan (powierzchnia konektora rozrusznika Ergoss 03 Biotronik) oraz stal 316LVM Sandvik Steel Bioline™ Implant Steels (próbka wzorcowa $15 \times 3 \times 30$ mm), wykorzystując elementy implantów kardiologicznych oraz materiałów wzorcowych znajdujących się w laboratorium biomateriałów Zakładu Mechaniki Doświadczalnej i Biomechaniki Politechniki Krakowskiej.

Metoda badawcza polegała na ocenie kąta zwilżania w procedurze siedzącej kropli na podstawie analizy jej kształtu. Pomiar kąta zwilżania zrealizowano za pomocą goniometru Advex Instruments z kamerą do wykonywania zdjęć kropli cieczy umieszczonej na warstwie wierzchniej powierzchni próbki, a także programu See System służącego do analizy zarejestrowanego obrazu kropli. Krople cieczy nanoszone były za pomocą mikropipety Vitrum o objętości $0,5[\mu\text{l}]$. Jako ciecze pomiarowe w badaniu wykorzystano wodę destylowaną (Poch S.A) i diiodometan (Merck sp.z o.o.). Do obliczeń SEP i jej składowych wykorzystano model analityczny Owensa-Wendta [9,10], który zakłada stosowanie dwóch cieczy - jednej polarnej, drugiej dyspersyjnej oraz wykorzystuje następujące wzory analityczne (1) i (2):

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (1)$$

gdzie:

γ_S^d - składowa dyspersyjna (Lifshitz-Van der Waals'a {LW})

γ_S^p - składowa polarna (Lewis kwas-zasada {AB})

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p} \quad (2)$$

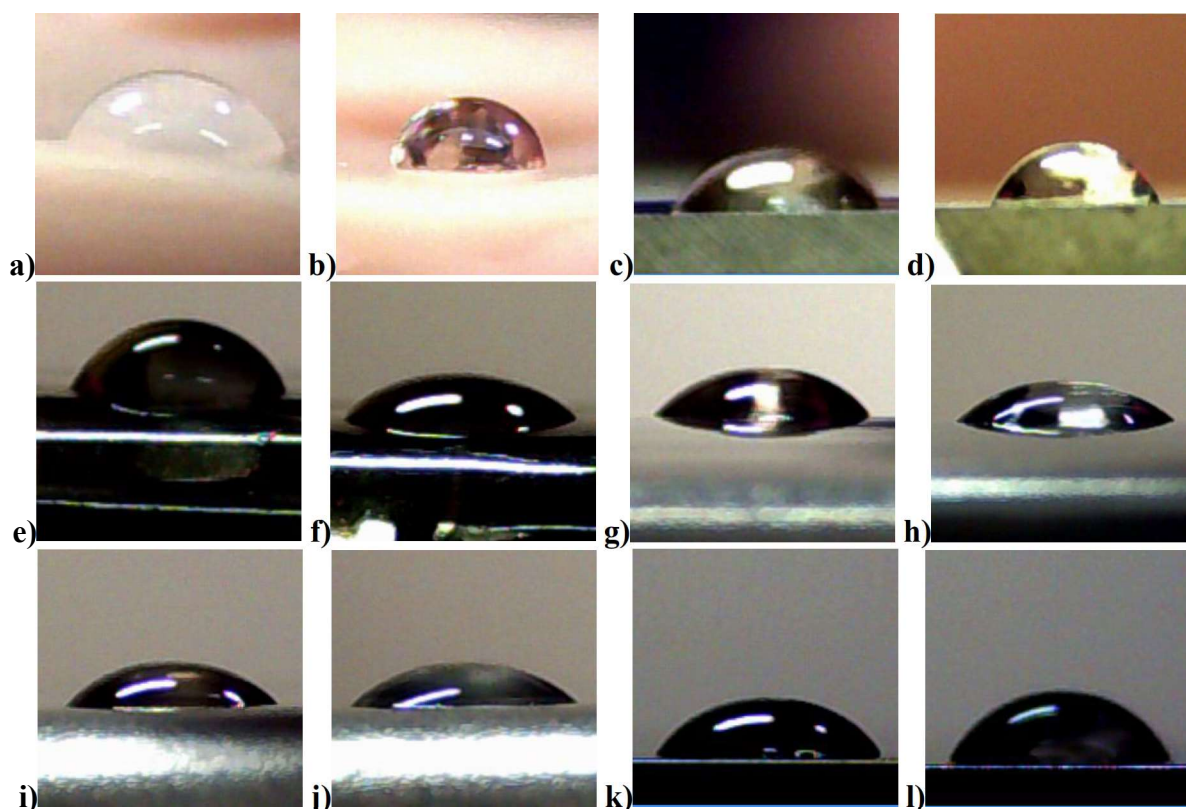
Wykorzystanie w obliczeniach wartości swobodnych energii powierzchniowych (SEP), a także ich składowe: polarną i dyspersyjną podano w tabeli 1. Pomiar wykonany był 10 razy dla wszystkich próbek każdą z cieczy, w temperaturze i wilgotności otoczenia ($22\pm 1^\circ\text{C}$, 55%). Przed badaniami każdą powierzchnię poddano procedurze odfuszczenia roztworem alkoholu.

Tab.1 Wartości SEP i poszczególnych składowych cieczy pomiarowych wykorzystywanych w metodzie Owens'a-Wendt'a [9,10]

Ciecz pomiarowa	γ_L [mJ/m ²]	γ_L^d [mJ/m ²]	γ_L^p [mJ/m ²]
woda destylowana (Poch S.A)	72,8	21,8	51,0
dijodometan (Merck sp.z o.o.)	50,8	50,8	0

3. WYNIKI

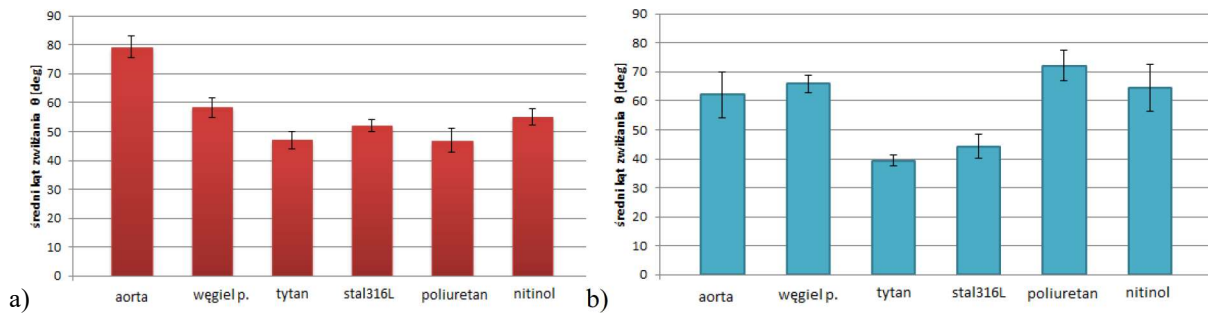
Jako rezultat przeprowadzonych badań otrzymano wyniki wartości kąta zwilżania powierzchni oraz swobodnej energii powierzchniowej wybranych materiałów stosowanych w kardiochirurgii. Na rysunku 1 zestawiono wybrane zdjęcia kropeł osadzanych na powierzchniach materiałów w trakcie realizacji testów.



Rys.1. Zdjęcie kropli na powierzchni materiałów:

a) aorta-dijodometan; b) aorta-woda; c) NiTiInol-dijodometan; d) NiTiInol-woda; e) poliuretan-dijodometan; f) poliuretan-woda; g) stal 316L-dijodometan; h) stal 316L-woda; i) stop tytanu-dijodometan; j) stop tytanu-woda; k) węgiel pirolityczny-dijodometan l) węgiel pirolityczny-woda

Zestawienie średnich wartości kątów zwilżania powierzchni badanych materiałów zaprezentowano na rysunku 2.

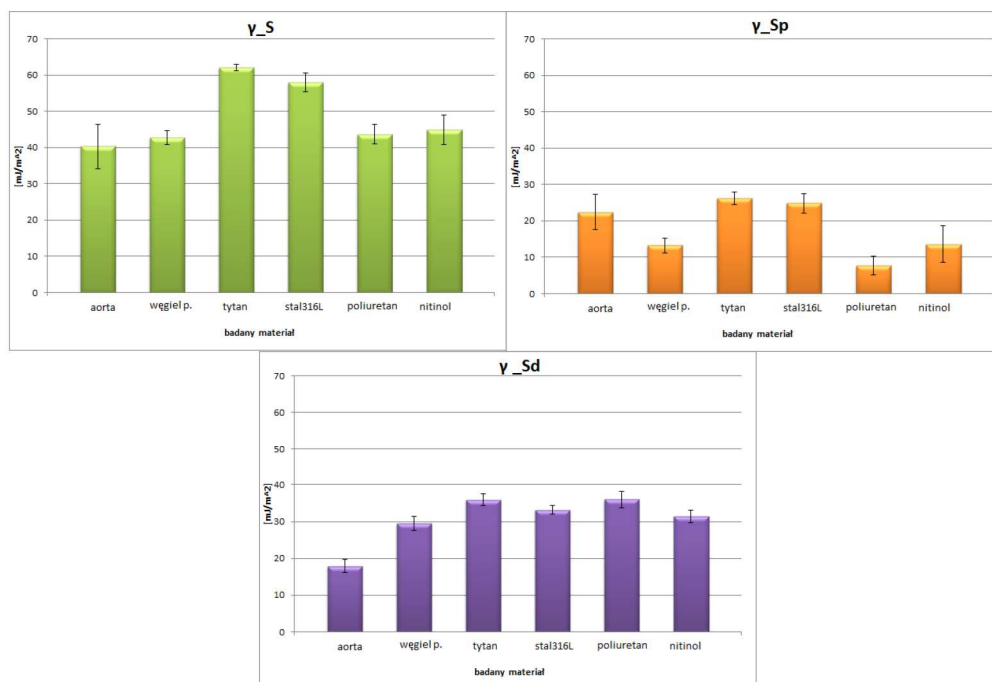


Rys. 2. Średni kąt zwilżania dla wybranych materiałów względem dwóch cieczy pomiarowych

Z otrzymanych wartości pomiarów kąta zwilżania wyliczono wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) na podstawie modelu obliczeniowego Owens'a-Wendt'a (tabela 2).

Tab. 2. Swobodna energia powierzchniowa, jej składowe oraz odchylenia standardowe materiałów obliczone na podstawie kątów zwilżania

	Aorta	Węgiel pirolityczny	Stop tytanu	Stal 316L	Poliuretan	NiTinol
γ_s [mJ/m ²]	40,31 (±6,14)	42,73 (±2,03)	62,13 (±0,81)	57,99 (±2,67)	43,70 (±2,70)	44,98 (±4,09)
γ_{s^d} [mJ/m ²]	17,89 (±1,85)	29,54 (±1,92)	35,88 (±1,59)	33,19 (±1,19)	35,99 (±2,27)	31,40 (±1,65)
γ_{s^p} [mJ/m ²]	22,42 (±4,92)	13,19 (±2,00)	26,25 (±1,75)	24,80 (±2,63)	7,71 (±2,55)	13,58 (±4,98)



Rys. 3. Średnia swobodna energia powierzchniowa oraz jej składowe dla wybranych materiałów.

Na rys. 3 zestawiono wyliczone wartości swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowe dla wszystkich badanych materiałów.

4. WNIOSKI

Dla prawidłowego zachowania się materiału, który ma bezpośredni kontakt z krwią wymaga się by wykazywał on jak najmniejszą wartość SEP, ponieważ powoduje to mniejsze przyleganie płytek krwi do powierzchni materiału i mniejsze ryzyko powstawania zakrzepów krwi. Zgodnie z literaturą [4] SEP krwi wynosi $47,5 \text{ mJ/m}^2$ (dyspersyjna 11,2, polarna 36,3) Wartość SEP, wyznaczona w niniejszej pracy, dla naturalnej aorty świńskiej wynosi $40,3 \text{ [mJ/m}^2]$.

Spośród analizowanych materiałów węgiel pirolityczny wykazuje wartość swobodnej energii powierzchniowej większą o 6,01% od wartości dla aorty naturalnej. Jest to wynik najbardziej zbliżony do pożądanego spośród materiałów stosowanych na implanty kardiologiczne. W pracy [4] przeprowadzono analizę porównawczą powłoki LTIC (low-temperature isotropic pyrolytic carbon) oraz DLC (diamond-like carbon) w kontekście relacji z krwią, autorzy otrzymali wartości kąta zwilżania powierzchni materiału LTIC dla wody 75° oraz dla diiodometanu 34° jak również SEP na poziomie $43,1 \text{ [mJ/m}^2]$, w tym składowa dyspersyjna 37,5 oraz polarna 5,6. Wyniki te dobrze korelują z uzyskanymi w niniejszej pracy.

Z grupy przebadanych materiałów kardiologicznych najwyższą wartość swobodnej energii powierzchniowej przejawia tytan. Jego wynik był wyższy od wyniku naturalnej aorty świńskiej o 54,12%.

Song et al. [6] stwierdzili, że liczba płytek krwi przylegających do powierzchni może być znacznie zmniejszona przez nałożenie filmu TiO_2 na, jak określają autorzy, stal nierdzewną, co wskazuje, że powłoki TiO_2 mają znacznie lepszą kompatybilność. Natomiast badania Wang et al. [7] wykazały, że powlekany TiO_2 stent wewnątrznaczyniowy NiTi wykazywał zwiększoną hydrofilowość powierzchni i zwiększone właściwości przeciwzakrzepowe. Istotnym aspektem wynikającym z pracy [2] jest związek porowatej warstwy TiO_2 wytworzonej na powierzchni medycznej stali nierdzewnej przez połączenie rozpylania magnetronowego i procesu PEO. Właściwości warstw, takich jak porowatość powierzchni i średni rozmiar porów, można dostosować, zmieniając parametry procesu wpływając na obniżenia kąta zwilżania i zwiększenie SEP.

W pracy [8] analizowano zwilżanie powierzchni materiałów na implanty kardiologiczne pod kątem zwilżania ludzką krwią uzyskując wyniki 61° dla stali, 56° tytanu, 136° dwutlenku tytanu, 75° aluminium, 40° krzemu, 65° polistyrenu, 73° polimetakrylanu metylu oraz 61° dla polietylenu oceniając w ten sposób hydrofilowość/hydrofobowość powierzchni. Autorzy przyjęli SEP dla krwi na poziomie $62 \text{ [mJ/m}^2]$

Przedstawione wyniki mają charakter poglądowy i miały na celu porównanie jednej z cech powierzchni jaką jest SEP kilku wybranych biomateriałów w odniesieniu do materiału biologicznego. Autorzy mają świadomość ograniczeń niniejszej pracy. W celu pełnej charakterystyki powierzchni należy określić zarówno grubość warstwy wierzchniej jak i jej topografię oraz skład chemiczny. Kolejnym etapem będzie również próba oceny zwilżania materiałów krwią. Dodatkowo należy pamiętać o wpływie osobniczych cech ustroju biologicznego na interakcję z obcym materiałem, dlatego planuje się wykorzystanie materiału tkankowego różnego pochodzenia. Aby zweryfikować uzyskane wyniki należy rozszerzyć także liczbę próbek oraz wykorzystać inne modele obliczeniowe.

LITERATURA

- [1] Dobosiewicz B., Jakubas A.: Analiza Właściwości materiałów metalicznych stosowanych w przewodnikach elektrod dosercowych, Zeszyty Naukowe Wydziału Elektrotechniki i Automatyki Politechniki Gdańskiej 2017, Nr 54, 31-34,

- [2] Huan Z., Fratila-Apachitei L.E., Apachitei I., Duszczyk J.: Characterization of porous TiO₂ surfaces formed on 316L stainless steel by plasma electrolytic oxidation for stent applications, *J. Funct. Biomater*, 2012, 3, 349-360,
- [3] Jan E.E., Petter L.S.: *Bio-Implant Interface, Improving Biomaterials, and Tissue Reactions*. CRC Press, Boca Raton, New York, USA, 2003,
- [4] Kwoka S.C.H, Wang J., Chua P.K.: Surface energy, wettability, and blood compatibility phosphorus doped diamond-like carbon films, *Diamond & Related Materials* 14 (2005) 78 – 85,
- [5] Liber-Kneć A., Łagan S., Contact angle and surface free energy of fresh and stored pig's skin, *Engineering of Biomaterials (Inżynieria Biomateriałów)*, 2017, 20(143), 10,
- [6] Song S.J., Kim K.S., Kim K.H., Li H.J., Kim J.H., Jeong M.H., Kim B.H., Ko Y.M., Cho D.L.: Preparation of a biocompatible stent surface by plasma polymerization followed by chemical grafting of drug compounds, *J. Mater. Chem.* 2009, 19, 3248–3252,
- [7] Wang G.X., Shen Y., Zhang H., Quan X.J., Yu Q.S.: Influence of surface microroughness by plasma deposition and chemical erosion followed by TiO₂ coating upon anticoagulation, hydrophilicity, and corrosion resistance of NiTi alloy stent, *J. Biomed. Mater. Res.* 2008, 85A, 1096–1102,
- [8] Torrisi L., Scolaro C.: Blood Wettability of Haemocompatible Carbon-based Materials, *Journal of Advanced Chemical Engineering*, 7:2
- [9] Yuan Y., Lee T. R.: Contact Angle and Wetting Properties W Bracco G., Holst B. (eds.): *Surface Science Techniques, Springer Series in Surface Sciences* 51, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013, 3-34,
- [10] Żenkiewicz M.: *Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000

COMPARATIVE ANALYSIS OF CONTACT ANGLE AND SURFACE FREE ENERGY OF AORTY AND SELECTED MATERIALS USED IN CARDIAC IMPLANTS - PRELIMINARY RESEARCH

Abstract: The lowest possible value of SEP for proper behavior of material that is in direct contact with blood is required. The aim of the study was a comparative assessment of wettability and surface free energy of porcine aorta and selected engineering materials (pyrolytic carbon, titanium, 316L steel, polyurethane and NiTi) used for cardiac implants. For the aorta, SEP was obtained at the level of 40 [mJ/m²]. Similar values to tissue were demonstrated by pyrolytic carbon and NiTi. The research method consisted of measuring the contact angle in the static sessile drop procedure which was based on the analysis of its shape. The analytical model of Owens-Wendt was used.