

MODYFIKACJA POWIERZCHNI MATERIAŁU STOSOWANEGO NA STENTY

MAŁGORZATA CZERNAK*, ANDRZEJ SYSA**,
JACEK GRABARCZYK*, AGNIESZKA PEŁKA***,
PIOTR NIEDZIELSKI*, TOMASZ WĘŻYK*

*ZAKŁAD INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ, INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, POLITECHNIKA ŁÓDZKA

**KLINIKA KARDIOLOGII, CENTRUM ZDROWIA MATKI POLKI W ŁODZI

***SZPITAL KLINICZNY NR.1 IM.N.BARLICKIEGO W ŁODZI

Streszczenie

Celem naszych badań była modyfikacja powierzchni materiału stosowanego na stenty, jakim była stal medyczna AISI 316L. Modyfikacja związana była z naniesieniem na materiał warstwy diamentowej wytworzonej w plazmie wysokiej częstotliwości pod obniżonym ciśnieniem RF PCVD. Po naniesieniu warstwy zostały przeprowadzone badania właściwości mechanicznych stali 316L. Pozwoliły one sprawdzić, czy zmieniają się właściwości tego materiału i czy może on być po takiej modyfikacji nadal stosowany na stenty.

Słowa kluczowe: stenty, warstwa węglowa, modyfikacja powierzchni

Wprowadzenie

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie stentami, które wykorzystuje się przede wszystkim do udrażniania światła naczyń krwionośnych [1]. Stenty są to cylindryczne rurki utworzone z siatki drucików. Średnica drucików jest ok. 0,1 mm. Natomiast średnica stentu zależy od wielkości naczynia. Wykonuje się je z biologicznie neutralnych materiałów, takich jak: stal medyczna AISI 316L, nitinol, tantal. Muszą one mieć wysoką wytrzymałość na zmęczenie, odporność na korozję w płynach ustrojowych, nie mogą powodować uczulenia. Stent po wprowadzeniu do zmienionego chorobowo naczynia pełni rolę rusztowania i powinien zapobiegać ponownemu zarastaniu tego naczynia [1]. Niestety w coraz większej liczbie przypadków dochodzi do zarastania naczynia, co wiąże się z przeprowadzaniem kolejnych zabiegów. Dodatkowo istnieje niebezpieczeństwo, że dojdzie do uwolnienia materiału zakrzepowego, co może być przyczyną zagrożenia życia.

Aby nie dochodziło do ponownego zarastania naczynia prowadzone są badania nad zmodyfikowaniem powierzchni stentu. Jedną z metod jest, wprowadzenie do stentów leków, które stopniowo uwalniają się do organizmu [2]. Inną modyfikacją testowaną na zwierzętach jest, umieszczenie w stentach genów, które "przechodzą" do ściany naczynia [3]. Nasze badania związane z modyfikacją powierzchni materiałów polegają na wytworzeniu na nich warstwy węglowej uzyskanej z plazmy wysokiej częstotliwości pod obniżonym ciśnieniem RF PCVD. Jest to metoda, w której reakcje chemiczne są aktywowane metodami fizycznymi. Nośnikiem węgla potrzebnego do wytworzenia tej warstwy jest metan.

Z literatury wiemy, że zostało przeprowadzonych wiele badań mechanicznych i biologicznych na stali medycznej 316L i tytanie pokrytych warstwami diamentowymi NCD i DLC [4, 5]. Dowodzą one, że materiał pokryty taką warstwą

SURFACE MODIFICATION OF MATERIALS USED FOR STENT

MAŁGORZATA CZERNAK*, ANDRZEJ SYSA**,
JACEK GRABARCZYK*, AGNIESZKA PEŁKA***,
PIOTR NIEDZIELSKI*, TOMASZ WĘŻYK*

*BIOMEDICAL ENGINEERING DIVISION, INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCES AND ENGINEERING, TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ, POLAND

**CLINICAL CARDIOLOGY, POLISH MOTHER'S MEMORIAL HOSPITAL - RESEARCH INSTITUTE, LODZ, POLAND

***BARLICKI CLINICAL HOSPITAL

Abstract

The aim of investigations was surface modification of material used for stent medical stainless steel AISI 316 L. The modification was connected with coating the materials diamond layers manufactured by radio frequency plasma chemical vapour deosition process (RF PCVD). After the layers manufacturing the investigations of mechanical properties will be carried out. They have given the answer how the propertis of material surface change and after modification used for stents still.

Keywords: stents, surface modification, diamond layer

Introduction

Last years caused increase intrest which used to opening a passage of blood - vessels [1]. Stents are tubes cylindrical with mesh of wires. The diameter wires is 0.1 mm. However diameter stent was run on value blood - vassels. They were made from biologically, neutral materials, for instance: medical stainless steel AISI 316 L, tantal, nitinol. They have to have high fatigue strength, corrosion resistance in body fluids and also they can't to allergy reaction cause. Stent after introduction to blood - vessels is as part of scaffolding and he should prevent again overgrowing of blood - vessels [1]. Therefore operations are repeat. In addition is danger that release of thrombotic material, what to possibly the cause of threat of life.

Research over surface modification stent is investigations that overgrowing of vessels were not again.

First of method was introduction medicines to stents [2]. Medicines release oneseft to organism gradually. Other modification test on animals it is place genes, in stents. These genes "cross" to wall of vessels [3]. Our research with modifiacion of surface material depend on making the diamond layer on stents. This diamond layer was making by radio frequency plasma chemical vapour deosition process (RF PCVD). Chemical reactions are activate physical methods in this method. The methane is the carrier of carbon to producing this layer.

We know with literatures that a lot of mechanical studies and biological studies were made on medical steel 316L and titanium coated diamond layers NCD (nanocrystalline carbon diamond) and DLC (diamond - like carbon) [4, 5]. Studies shown that material coated those layers had high corrosion resistance and high fatigue limit [5]. During implantation surface haven't alergic reactions, haven't inflammatory reaction. Implnat is not treat as "foregin matter". This is very important.

wykazuje zwiększoną odporność na korozję [5]. Bardzo ważne jest to, że przy implantacji powierzchnia taka nie wywołuje odczynów alergicznych, brak jest reakcji zapalnej, implant taki nie jest traktowany jako "ciało obce".

Były również przeprowadzone badania in vitro na stentach pokrytych warstwą DLC [6]. Wyniki świadczą, że nastąpiła poprawa biokompatybilności stentów pokrytych tą warstwą.

Materiały i metody

Badania zostały przeprowadzone na drutach ze stali medycznej 316L o średnicy $d = 0,1$ mm. Druty te zostały pokryte warstwą węglową wytworzoną w plazmie wysokiej częstotliwości pod obniżonym ciśnieniem. Wykonane zostały badania mechaniczne takie jak: rozciąganie i przeginanie dwukierunkowe, mające na celu porównanie właściwości czystego drutu i drutu pokrytego warstwą.

Rozciąganie

W badaniu tym próbki o długości 210 mm były poddane działaniu siły aż do momentu ich zerwania. Zostało to wykonane na maszynie wytrzymałościowej. Dzięki temu badaniu została określona granica plastyczności, procent wydłużenia, wytrzymałość na rozciąganie. Badanie powierzchni przelomu zostało wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM).

Przeгинanie dwukierunkowe

W badaniu tym próbki o długości 60mm były przeginaniane do momentu ich pęknięcia. Badanie to było wykonane na specjalnie skonstruowanym urządzeniu według obowiązującej normy. Dzięki temu badaniu została określona ilość cykli, przy których dochodzi do pęknięcia materiału. Badanie powierzchni przelomu zostało wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM).

Wyniki i dyskusja

Wyniki uzyskane z rozciągania drutu przedstawione są w TABELI 1 oraz na WYKRESACH 1 i 2. Widoczny jest wzrost wytrzymałości drutu pokrytego w stosunku do drutu czystego. Jednocześnie zauważamy spadek wydłużenia drutu pokrytego warstwą węglową.

Na RYSUNKACH 3 i 4 są zdjęcia (SEM) przedstawiające miejsca, w których próbki uległy zerwaniu. Przelomy próbek są typowe dla przelomów zmęczeniowych.

Wyniki z przeginaniania dwukierunkowego przedstawione są w TABELI 2 oraz na RYSUNKACH 5 i 6 - zdjęcia z mikroskopu SEM, przedstawiające miejsce pęknięcia próbek. Widoczny jest spadek ilości przegięć dla materiału pokrytego, co świadczy o niekorzystnych zmianach, jakie zaszły w podłożu w czasie procesu nanoszenia warstwy diamentowej.

| | Rm [MPa] | A [%] | Rp0,2 [Mpa] | Fmax [N] |
|----------------------------------|----------|-------|-------------|----------|
| Drut niepokryty Wire uncoated | 1292,4 | 34,48 | 672,09 | 10,15 |
| Drut pokryty Wire coated | 1356 | 29,66 | 715,32 | 10,65 |

TABELA 1
TABLE 1

Were made investigation in vitro on stents coated DLC [6]. The results show that stent with layer has better biocompatibility.

Materials and method

A medical stainless steel 316L wires with 0.1 mm in diameter preliminary investigation were conducted. The diamond layer the wires were coating produced by radio frequency plasma chemical vapour deposition. They were executed the mechanical investigation the having in view comparison of propertis of wire uncoated and wire with diamond layer.

Axial tensioning

In this test, samples about length 210 mm was loaded strenght until moment the break. It was to make on strenght machine. There was to definite the boder of plasticity, the percentage of elongation and strenght tensioning. Test of surface was to make on scanning electron microscope (SEM)

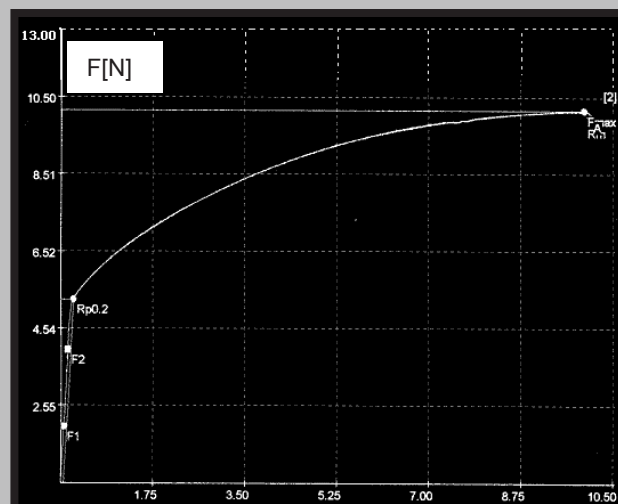
Two-way overbending

In this test, samples about length 60 mm was bend until moment their facture. In this study used especially device according to valid standard. There was the definite the quantity of periods to facture of material. Test of surface was to make on scanning electron microscope (SEM).

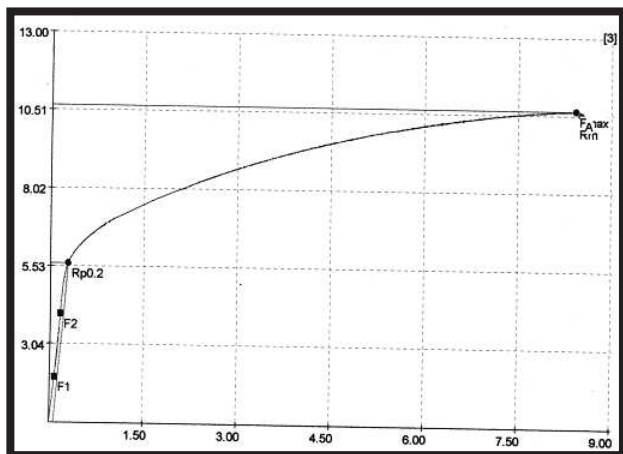
Results and discussion

The test results of axial tensioning are shown in TABLE 1 and GRAPHS 1 and 2. After test was saw increase strenght wire coated diamond layer and decrease elongation wire in ratio to wire uncoated. The picture of samples break are shown in FIGURE 3 and 4. These pictures are made by SEM.

The test results of two - way overbending are given in TABLE 2. Place of samples break are shown in FIGURE 5 and 6. The pictureare made by SEM. In the experiments, were saw outcrease quantity overbending for coated material. It prove that process carry out diamond layer caused unfavourable changes in coat.



RYS. 1. Wykres rozciągania drutu niepokrytego.
FIG. 1. Graph tensioning wire uncoated.



RYS. 2. Wykres rozciągania drutu pokrytego warstwą.
FIG. 2. Graph tensioning wire coated.

| | Średnia ilość przęgięć Average bends | Wynik Result |
|----------------------------------|---|-----------------------|
| Drut niepokryty Wire uncoated | 210 | pręgnięcie failure |
| Drut pokryty Wire coated | 140 | pręgnięcie failure |

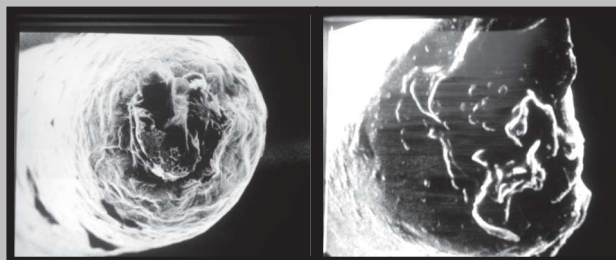
TABELA 2. Średnia ilość przęgięć.
TABLE 2. Average bends.

Wnioski

Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że wytworzona warstwa nie spełnia naszych oczekiwań. Zamiast podnosić właściwości mechaniczne powoduje ich osłabienie. Głównym problemem podczas nanoszenia warstwy diamentowej w reaktorze RF PCVD jest wysoka temperatura, która niszczy strukturę cienkich drutów. Podczas procesu nanoszenia warstwy nastąpiło utwardzenie materiału. Spowodowało to obniżenie jego właściwości plastycznych czego konsekwencją jest spadek wytrzymałość na obciążenia cykliczne. Jest to zjawisko bardzo niekorzystne, bo materiał taki nie nadaje się na stenty.

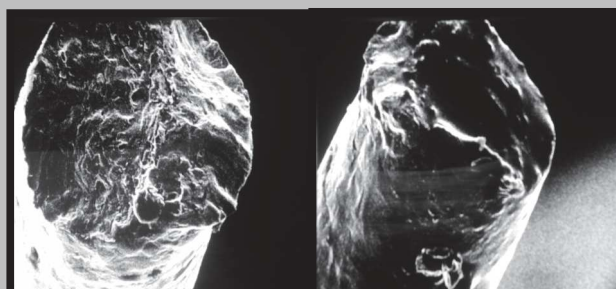
Wykonane przez nas badania traktujemy jako badania wstępne. Stały się one zachętą do podjęcia kolejnych prób w celu utworzenia satysfakcjonującej nas warstwy.

Ponieważ materiałem najbardziej atrakcyjnym do produkcji stentów jest nitinol - stop z pamięcią kształtu, dlatego w dalszych pracach zajmiemy się głównie modyfikacją jego powierzchni. Będziemy przeprowadzać badania zarówno na drucikach jak i na większych powierzchniach wykonanych z tego materiału. Zmodyfikowane warstwą węglową powierzchnie będą badane nie tylko mechanicznie, ale również będzie badana hemokompatybilność. Jest to kluczowa własność biomateriałów, które mają bezpośredni kontakt z krwią. Pozwala ona stwierdzić czy zmodyfikowana powierzchnia nie będzie przyczyniała się do tworzenia materiału zakrzepowego. Badania mechaniczne będą obejmować: rozciąganie, przeginanie dwukierunkowe, odporność korozyjną, adhezję, badanie powierzchni.



RYS. 3. Rozciąganie - przełom drutu niepokrytego.
FIG. 3. Tension test - bare wire uncoated.

RYS. 4. Rozciąganie - przełom drutu pokrytego warstwą.
FIG. 4. Tension test - bare wire coated.



RYS. 5. Przeginanie dwukierunkowe - przełom drutu niepokrytego.
FIG. 5. Two-way overbending - bare wire uncoated.

RYS. 6. Przeginanie dwukierunkowe - przełom drutu pokrytego warstwą.
FIG. 6. Two-way overbending - bare wire coated.

Conclusions

Investigations results show that manufactured layer doesn't satisfy expectations. Manufactured layer caused lower mechanical properties instead high them. High temperature during the process coating layer is problem, which destroyed the wires tenonous. During the process coating layer followed strengthen material. This caused lower the plasticity properties.

This phenomenon is very unfavourable because the material can't be use to implantation.

Our investigations are preintroduce. Preintroduces were incentive to made next tests with carbon layers.

The nitinol is very attraction material to make stents. The nitinol is it shape memory alloy. In our investigation will be occupy oneself mostly modification surface nitinol.

We will be to lead investigations on wires and large surface made with nitinol. After coating carbon layer will be made mechanical and hemocompatibility properties. This is key of property biomaterials, which they have from blood direct contact. That property shown whether modification carbon surface will be not contribute to make grume material.

Mechanical investigations which will be make: axial tensioning, two-way overbending, corrosion resistance, adhesion, study of surface.

Piśmiennictwo

- [1] Kąkol W., "Symulacja implantowanych stentów"; CadCam Forum: Listopad 2001.
- [2] Duerig T., Pelton A., Stöckel D., "An overview of nitinol medical applications"; Materials Science and Engineering: Volume: 273-275, December 15, 1999, pp. 149-160.
- [3] Yukihiro Saito et al.: "New tubular bioabsorbable knitted airway stent: biocompatibility and mechanical strength"; The journal of thoracic and cardiovascular surgery: 2002, vol.123, number 1
- [4] Rupperecht S, Bloch A, Rosiwal S, Neukam FW, Wiltfang J. "Examination of the bone-metal interface of titanium implants coated by the microwave plasma chemical vapor deposition method."; Int J Oral Maxillofac Implants: 2002 Nov-Dec, 17(6), 778-85.

References

- [5] S. Mitura, A. Mitura, P. Niedzielski, P. Couvrat, "Nanocrystalline diamond coatings" Biomaterials: Volume: 17, Issue: 6, March, 1996, pp. 587-595.
- [6] Gutensohn K., Beythien C., Bau J., Fenner T., Grewe P., Koester R., Padmanaban K., Kuehul P., "In vitro analyses of diamond-like carbon coated stents. Reduction of metal ion release, platelet activation, and thrombogenicity"; Tromb Res. 2000 September 15; 99(6).
- [7] Gregg W., Stone A.: "Stenty a pierwotna przezskórna angioplastyka wieńcowa"; Ze świata nauki; 2002-04-03.
- [8] Sipehia, Rajender; Mongrain, Rosaire; Rodés, Josep; Tardif, Jean-Claude; et. al., "Biocompatibility aspects of new stent technology"; Journal of the American College of Cardiology Volume: 32, Issue: 3, September, 1998.

CZY MIKROORGANIZMY MOGĄ MODYFIKOWAĆ TWARDE WARSTWY WĘGLOWE?

AGATA KACZOROWSKA*, MIROŚLAWA SZCZĘSNA-ANTCZAK*, TADEUSZ ANTCZAK*, STANISŁAW BIELECKI*, STANISŁAW MITURA**, PIOTR NIEDZIELSKI**, WITOLD KACZOROWSKI**, MARCIN KOZANECKI***, PATRICE COUVRAT****

*INSTYTUT BIOCHEMII TECHNICZNEJ, WYDZIAŁ BIOTECHNOLOGII I NAUK O ŻYWNOŚCI, POLITECHNIKA ŁÓDZKA, STEFANOWSKIEGO 4/10, 90-924 ŁÓDŹ, POLSKA

**INSTYTUT INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ, WYDZIAŁ MECHANICZNY, POLITECHNIKA ŁÓDZKA,

***KATEDRA FIZYKI MOLEKULARNEJ, WYDZIAŁ CHEMICZNY, POLITECHNIKA ŁÓDZKA,

****ECAM LYON, FRANCE

Streszczenie

Badano wpływ różnych drobnoustrojów na powierzchnie pokryte warstwami węglowymi. Powłoki diamentopodobne wytworzono na stali medycznej stosując metodę RF PCVD. Do badań zastosowano próbki z warstwami naniesionymi przy różnych parametrach. Próbki te poddano na działanie komórek mikroorganizmów w warunkach hodowli statycznej w podłożu stałym. Powłoki węglowe przed i po wzroście drobnoustrojów analizowano wykorzystując mikroskop optyczny i fluorescencyjny, skaningowy mikroskop elektronowy oraz spektroskop Ramana. Wyniki badań dowiodły, że niektóre z zastosowanych drobnoustrojów silnie oddziałują z twardą warstwą węglową i prawdopodobnie doprowadzają do zmian jej struktury.

Wstęp

Warstwy węglowe (DLC - diamond-like carbon, NCD - nanocrystalline diamond) zawierają w swym składzie przede

CAN MICROORGANISMS MODIFY HARD CARBON COATINGS?

AGATA KACZOROWSKA*, MIROŚLAWA SZCZĘSNA-ANTCZAK*, TADEUSZ ANTCZAK*, STANISŁAW BIELECKI*, STANISŁAW MITURA**, PIOTR NIEDZIELSKI**, WITOLD KACZOROWSKI**, MARCIN KOZANECKI***, PATRICE COUVRAT****

*INSTITUTE OF TECHNICAL BIOCHEMISTRY, FACULTY OF BIOTECHNOLOGY AND FOOD SCIENCES, TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ, POLAND

**DEPARTMENT OF BIOMEDICAL ENGINEERING, FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING, TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ, POLAND

***DEPARTMENT OF MOLECULAR PHYSICS, FACULTY OF CHEMISTRY, TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ, POLAND

****ECAM LYON, FRANCE

Abstract

An effect of microorganisms on surfaces covered with carbon coatings has been studied. Carbon films on medical stainless steel have been made using RF PCVD method. The samples covered with carbon coatings under different conditions were used. All samples were inoculated with various microorganisms. The carbon layers before and after the growth of the microbes were examined by means of Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and optical microscope. It was found that some of the microbes strongly attacked the surface of carbon films and probably changed their structure.

Introduction

Hard carbon coatings (DLC - diamond-like carbon, NCD - nanocrystalline diamond) consist mainly of the tetragonally coordinated sp^3 carbon atoms (typical of diamond), the trigonal in sp^2 coordinated carbons (typical of graphite) as well