

POTENCJAŁY ELEKTROKINETYCZNE NA GRANICY FAZ: IMPLANT- PŁYNY USTROJOWE

BEATA ZBOROMIRSKA-WNUKIEWICZ*, ADAM SOKOŁOWSKI**, JAN
WNUKIEWICZ***, JOLANTA STANISZEWSKA-KUŚ***

* INSTYTUT ELEKTROTECHNIKI ODDZIAŁ TECHNOLOGII I MATERIAŁOZNAW-
STWA ELEKTRO-TECHNICZNEGO WE WROCŁAWIU

** INSTYTUT TECHNOLOGII ORGANICZNEJ I TWORZYW SZTUCZNYCH
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

*** AKADEMIA MEDYCZNA WE WROCŁAWIU

Streszczenie

W pracy badano potencjały elektrokinetyczne tworzyw bioceramicznych otrzymywanych metodą zol-żel przez zamrażanie, biomateriałów korundowych otrzymywanych metodą tradycyjną oraz zębów króliczych. Jednocześnie wykonano pomiary potencjału elektrokinetycznego - zeta poszczególnych u postaciowanych elementów krwi. Badane potencjały zeta silanowanych i nie modyfikowanych implantów mogą stanowić wstępną selekcję materiałów bioceramicznych.

Słowa kluczowe: materiały bioceramiczne, implanty, potencjał elektrokinetyczny, składowe krwi, płyny fizjologiczne

Wprowadzenie

Podczas wytwarzania współczesnych bioceramicznych kompozytów często występuje potrzeba wprowadzania specyficznych spoiw i stosowania niekonwencjonalnych metod technologicznych do ich otrzymania. Prowadzi się modyfikacje powierzchni, tak, żeby w końcowym efekcie uzyskać optymalne, wcześniej zaprogramowane, właściwości. Jedną z takich niekonwencjonalnych metod jest metoda zol-żel modyfikowana procesem zamrażania. Zastosowanie jako spoiwa polimerów SiO₂ i procesu zamrażania pozwala na sterowanie struktury i tekstury kompozytu bioceramicznego [1]. Oprócz struktury i tekstury kompozytu, bardzo ważne są właściwości powierzchni implantu. Istotną jest jego zwilżalność przez u postaciowane elementy płynów ustrojowych, wielkość energii swobodnej powierzchni, wielkość i rodzaj ładunku elektrostatycznego powierzchni oraz potencjał elektrokinetyczny zeta [2].

Na granicy faz występuje zawsze skok potencjału elektrycznego. Różne procesy mogą poprzedzać ustalenie się równowagi i wytworzenie się warstwy elektrochemicznej. Najbardziej istotnym czynnikiem mającym wpływ na występowanie ładunku na powierzchni jest charakter powierzchni materiału. Warstwa elektrochemiczna i występujący przy tym skok potencjału powstaje w wyniku następujących procesów [2, 3, 4]:

- polaryzacji atomów i cząsteczek ciała stałego w obszarze granicy faz,
- selektywnej adsorpcji anionów i kationów,
- dysocjacji grup jonogennych,
- zróżnicowania stopnia rozpuszczalności jonów na powierzchni ciała stałego itp.

Potencjał elektrokinetyczny można wyznaczyć na podstawie pomiaru ruchliwości elektroforetycznej lub elektro-

ELECTROKINETIC POTENTIALS ON AN IMPLANT-FLUID INTERFACE

BEATA ZBOROMIRSKA-WNUKIEWICZ*, ADAM SOKOŁOWSKI**,
JAN WNUKIEWICZ***, JOLANTA STANISZEWSKA-KUŚ***

* INSTITUTE OF ELECTROTECHNICS, DEPARTMENT OF TECHNOLOGY AND
ELECTROTECHNICAL MATERIALS, WROCŁAW,

** INSTITUTE OF ORGANIC AND POLYMER TECHNOLOGY
WROCŁAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,

*** WROCŁAW MEDICAL ACADEMY

Abstract

The paper deals with an evaluation of electrokinetic potentials of artificial and natural bodies. Special attention was paid to alumina species obtained by sol-gel inversion at freezing mode and to ordinary corundum. Rabbit teeth served as a reference material in this study. It has been shown that ζ -potential might be very useful for first selection of substrates designated for use as artificial implants.

Key words: ceramic biomaterial, implant, electrokinetic potential, blood element, tissue fluids.

Introduction

Today, the preparation of biocompatible ceramic substrates requires special technology. One approach is directed to bioceramics which structure and texture may be altered during the preparation cycle [1]. Another one is focused on modification of the implant surface. The modification of surface properties results in ζ -potential variation [2].

The following phenomena are involved [2, 3, 4]:

- molecular polarisation within the interface,
- selective adsorption of ions on the solid surface,
- dissociation of surface functional groups,
- various solubilisation of ions into solid surface.

The conventional way to estimate ζ -potential is to evaluate the electrophoretic mobility of small particles in an electric field. The following equation is used in calculation [5]:

$$\zeta = \frac{u4\pi\eta}{D}$$

where: u is the particle mobility, η is the medium viscosity and D its dielectric constant.

The main goal of the presented paper is to show some possibilities of the use of zeta potential measurements in selecting the biocompatible materials.

Materials and methods

Preparation of ceramic substrates.

In the studies two types of ceramics were used:

- A) Specimen A: alumina that contains 95% Al₂O₃, 3% MgO

osmotycznej w polu elektrycznym. Wyznaczenie go umożliwiła następująca zależność [5]:

$$\zeta = \frac{u4\pi\eta}{D}$$

gdzie: u - ruchliwość ziaren w polu elektrycznym, η - lepkość ośrodka ciekłego, D - stała dielektryczna ośrodka.

Głównym celem pracy jest pokazanie możliwości użycia potencjału zeta jako kryterium wstępnej weryfikacji materiałów biokompatybilnych.

Materiał i metoda

Otrzymywanie ceramicznych surowców.

Badano dwa rodzaje materiałów ceramicznych.

A) Próbka A: tworzywo bioceramiczne otrzymywane metodą zol-żel przez zamrażanie o składzie chemicznym: Al_2O_3 - 95%, MgO - 3%, CaO 2% spajane polimerami SiO_2 w postaci ludoksów firmy Duponta [6],

B) Próbka B: korund otrzymywany metodą tradycyjną o składzie chemicznym wyjściowym: Al_2O_3 - 95%, MgO - 3%, CaCO_3 - 2%.

Powierzchnia implantów modyfikowana była N-b-aminoetylo-g-aminopropylotrimetoksylanem, $\{\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_3)_3\}$ produkowanym pod nazwą Z6020, w sposób opisany poniżej.

Wypalone, w temperaturze 1500°C przez 0.5 godz, implanty ceramiczne poddawano procesowi silanowania. Zwilżano je 0,12% (objętościowo) roztworem silanu w izopropanolu. Implanty pozostawiano na 72 godziny w temp. otoczenia. Roztwór zdekantowano. Implanty suszono w temp. 60°C przez 3 godziny. Następnie wielokrotnie odmywano je do uzyskania roztworu o pH około 6 - 7, w którym były zanurzone.

Upostaciowane elementy krwi oraz pełną krew otrzymano z Akademii Medycznej we Wrocławiu.

Potencjał elektrokinetyczny zeta mierzono przy użyciu aparatu do pomiaru dynamicznego rozpraszania światła Nicomp 380/ZLS z programem Zeta Potential, produkowanym przez Nicomp Particle Sizing Systems, Santa Barbara Calif. USA. Parametry pomiaru: wartości przyłożonego pola elektrycznego 8-10 V/cm, kąt światłowodu $19,8^\circ$, kąt rozpraszania $14,7^\circ$, temp pomiaru 23°C .

Dyskusja

Stwierdzono, że modyfikacja powierzchni bioceramicznych substratów przez silan głęboko zmienia właściwości powierzchniowe materiałów. Zmiana pH w czasie próbki biomateriału otrzymanej metodą zol - żel niemodyfikowanej i modyfikowanej silanem po różnych cyklach płukania przedstawiają RYS. 1 i 2.

Potencjały zeta badanych materiałów, po rozdrobnieniu do koloidalnej wielkości cząstek i następnie w niektórych wypadkach po ich silanowaniu podano w TABELI 1.

Wartości potencjału ζ otrzymane dla zmielonego zęba królika, rozpatrywane jako wzorcowe, są zbliżone do próbki A silanowanej powierzchniowo przy użyciu Z-6020. Z drugiej strony, obie niemodyfikowane próbki A i B mają dużo bardziej ujemny potencjał w porównaniu do wzorca. Istotną zmianą wartości potencjałów w kierunku ujemnych wartości świadczy o tym, że struktura i charakter powierzchni odgrywa ważną rolę we właściwościach elektrycznych powierzchni.

W realnym systemie, implanty kontaktują się bezpośrednio z pełną krwią. Wzajemne oddziaływania implant-składniki krwi mogą modyfikować powierzchnię stałą i ule-

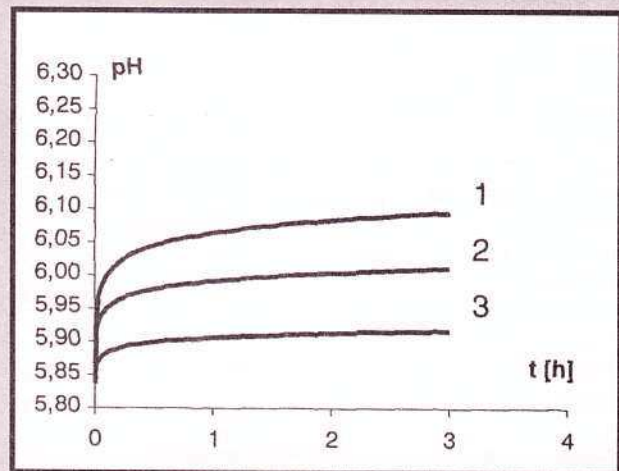
and 2% CaO . The oxide composite was bound by means of a SiO_2 binder (du Point's ludox) [6],

B) Specimen B: ordinary corundum that containing 95% Al_2O_3 , 3% MgO and 2% CaO .

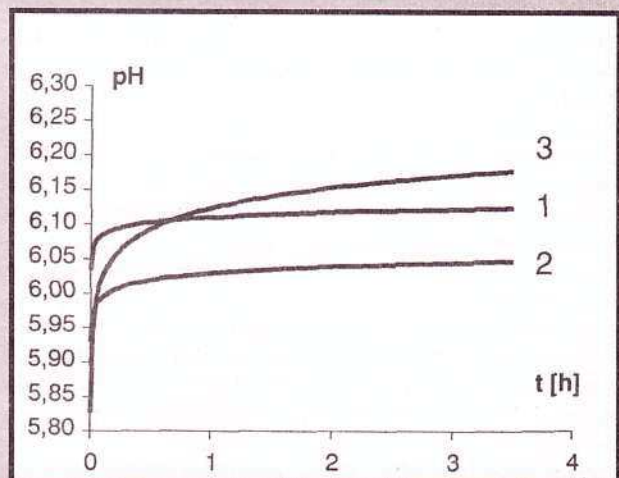
The substrates were surface-modified by N-b-aminoethylo-g-aminopropylotrimethoxy silane, $\{\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_3)_3\}$, manufactured under the trade name of Z6020 in the way described below. The ceramics were kept in oven at 1500°C for 0.5 h. Then, after cooling, they were immersed in 0.12% v/v isopropane solution of Z6020. The substrates were kept there for 72h. Then, they were air-dried and kept at 60°C for 3 hrs. After that time, the modified species were three-times washed with water (FIGS. 1, 2).

Grinding conditions. The prepared substrates were ground to obtain particles of colloidal diameters. These particles were applied in the evaluation of zeta potential. The same conditions were used to grind rabbit's teeth that served as reference.

Zeta potential measurement. The potential was measured in the Nicomp 380/ZLS Dynamic Light Scattering (Zeta



RYS. 1. Próbka A bez modyfikacji powierzchni. 1-jedno płukanie; 2-dwa płukania; 3-trzy płukania. FIG. 1. Specimen A sample - without surface modification. 1-rinsed once; 2-rinsed twice; 3-rinsed three times.



RYS. 2. Próbka A po modyfikacji 1-jedno płukanie; 2-dwa płukania; 3-trzy płukania. FIG. 2. Specimen A sample - modified with silane. 1-rinsed once; 2-rinsed twice; 3-rinsed three times.

Substrat Substrate	Potencjał zeta Zeta potential [mV]
Próbka A – niemodyfikowana Specimen A - unmodified	-11.1
Próbka A modyfikowana silanem Specimen A modified with silane	-9.4
Próbka B (korund) – niemodyfikowana Specimen B (corundum) - unmodified	-14.0
Próbka B (korund) – modyfikowana silanem Specimen B (corundum) – modified with silane	-12
Ząb królika Rabbit's teeth	-9.0

TABELA 1. Potencjały zeta badanych substratów
TABLE 1. Zeta potential of the investigated substrates

gać zmianom w trakcie realnego procesu. Potencjały zeta wybranych upostaciowanych elementów krwi i dwu wybranych stałych materiałów z TABELI 1 układają się w następującym szeregu:

Pełna krew (-5,5 mV) > płytki krwi (-6,3 mV) > erytrocyty (-7,8 mV) > plazma krwi (-8,2 mV) > leukocyty (-8,5 mV) " ząb królika (-9,0 mV) " silanowana próbka A (-9,4 mV)

Wartość potencjału zeta cząstek ciekłych i stałych zależy od ich rodzaju i właściwości fazy ciągłej. Rodzaj i stężenie jonów oraz cząstek powierzchniowo aktywnych obecnych w roztworze wpływa na wartość potencjału elektrokinetycznego, powodując nawet zmianę jego znaku. Toteż potencjał próbki zol-żel o modyfikowanej powierzchni różni się od potencjału elektrokinetycznego korundu i zęba króliczego. Jeszcze większe różnice występują na granicach faz różnych biomateriałów i fazy ciekłej, w której występują różne upostaciowane elementy krwi. Ma na to wpływ wielkość cząstek upostaciowanych elementów jak też i ich charakter chemiczny.

W pierwszej fazie po wszczepieniu najistotniejsze znaczenie mają krew pełna, płytki i następnie leukocyty. U ludzi ogólnie zdrowych średni czas krwawienia waha się w granicach od 4 do 8 minut. Czas krzepnięcia krwi zależy głównie od płytek i zawartych w nich składowych kaskady krzepnięcia również u ludzi ogólnie zdrowych, waha się od 8 do 12 minut. Po ustaniu krwawienia i utrwaleniu się skrzepu w następnej fazie istotne znaczenie odgrywiają leukocyty, obserwuje się ich migrację i skupianie wokół wszczepów, albowiem jest to naturalna reakcja zaporowo ochronna przed stanem zapalnym. Wszczep jest ciałem obcym i organizm zawsze podejmuje próbę jego odrzutu na drodze reakcji w postaci miejscowego odczynu zapalnego.

Rolą leukocytów jest wygaszanie tej reakcji. W dalszym etapie gojenia dochodzi do retrakcji skrzepu a więc jego przemiany w struktury tworzące naturalną zabudowę powstałej rany. Chodzi głównie o pączkowanie nowych naczyń krwionośnych włosniczkowych i przedwłosniczkowych określanych jako faza angiogenezy. Pomiędzy zaś tworzącymi się naczyniami powstaje siatka złożona z włókien tkanki łącznej. Ten etap fizjologicznie powinien zakończyć się pomiędzy 8 a 12 dniem od zabiegu. W tym okresie wprowadzony wszczep ma styczność, oprócz omówionych poprzednich upostaciowanych elementów krwi, z pozostałymi składnikami jak osocze, erytrocyty i płytki krwi w tak zwanym płynie wysiękowym. Dalszy etap gojenia wokół wszczepu to tworzenie kostniny pierwotnej trwającej około 4 do 6 tygodni i ostatecznie przy braku powikłań zapalnych kostniny wtórnej z pełnym uwapnieniem w okresie 3 do 6 miesięcy.

Porównanie tworzyw bioceramicznych wskazuje na pozytywny wpływ modyfikowania powierzchni przez silanowa-

Potential Windows Based Software) instrument produced by Nicomp Particle Sizing Systems, Santa Barbara, CA, U.S.A. The measurements were performed at the following parameters: electric force (E) of 8-10 V/cm, external fibre angle 18.9 deg, scattering angle 14.7 deg., temperature 23°C.

Discussion

It is well established that the modification of alumina substrate by N-β-aminoethylo-γ-aminopropyltrimethoxy silane deeply alters the surface properties of materials.

The pH changes with time of the biomaterial samples, received by a sol-gel method, unmodified and modified with silane, after different rinsing cycles are presented in FIGS.1 and 2.

When one compares zeta potential of substrates under investigation one notes again this relationship. The calculated data are given in TABLE 1.

The value of zeta potential obtained for rabbit's teeth, considered here as the reference material, is close to that measured for specimen A surface-modified with silane Z-6020. On the other hand, both unmodified ceramics, A and B, have zeta potentials quite large in relation to the reference material. The more negative zeta potentials for the unmodified alumina substrates (specimen A and B) indicate that surface structure and texture play an important role in the surface electrical properties.

In the real system, the implants are in close contact with whole blood. The blood-implant interactions may affect the solid surface and treatment process. The measured zeta potentials of selected elements are shown in the series whole blood (-5.5mV) > blood platelets (-6.3 mV) > erythrocytes (-7.8 mV) > blood plasma (-8.2 mV) > leukocytes (-8.5 mV) " rabbit's teeth (-9,0 mV) " specimen A modified with silane (-9,4 mV)

In the first phase after grafting the most important are whole blood, blood platelets and then leukocytes. In the case of healthy people, the average bleeding time varies between 4 and 8 minutes. The coagulation time of blood depends mainly on blood platelets and on the content of coagulation components, also in the case of generally healthy people and ranges from 8 to 12 minutes. In the next phase, when the bleeding stops and the clot is formed, the important role is played by leukocytes. They migrate and accumulate around the implants because this is a natural defence reaction against the inflammatory state. The implant is a foreign body and the organism always tends to reject it by local inflammatory reaction. The role of leukocytes is to stop this reaction. In the further stage of healing, the clotted blood retraction takes place, i.e. transformation to structures corresponding to the naturally reconstructed tissues. It mostly relies on the gemmation of new blood vessels, capillary and precapillary ones, and is called an angiogenesis phase. Between the vessels there appears a network of connective tissue fibres. This stage should end physiologically between 8th and 12th day from the operation. In this period, in addition to the above-mentioned newly developed blood elements, the implanted graft has contact with other blood components, such as plasma, erythrocytes and blood platelets in the so-called exudate. Further stage of healing the wound around implants comprises the formation of a primitive callus and it lasts for about 4 to 6 weeks and the final stage leading to full calcification, provided that no inflammatory complications of the secondary callus appear, lasts for 3 to 6 months.

Comparison of ceramic biomaterials shows positive effects of surface modification of the investigated specimens A and B with silane. The observed values of zeta potentials between the modified implant and the considered

nie. Obserwowane różnice potencjałów elektrokinetycznych ξ między modyfikowanym tworzywem ceramicznym otrzymanym metodą zol-żel, a korundem i zębem króliczym przemawiają na korzyść tworzywa o modyfikowanej powierzchni, które ma własności najbardziej zbliżone do naturalnego zęba pod względem oddziaływań elektrostatycznych a upostaciowanymi elementami płynów ustrojowych.

Wnioski

Tworzywo bioceramiczne otrzymywane metodą zol-żel o modyfikowanej powierzchni, poprzez proces silanowania, posiada właściwości elektryczne najbardziej zbliżone do naturalnego zęba króliczego. Stwierdzono, że metoda pomiarów potencjału elektrokinetycznego ξ może być dogodnym i nieinwazyjnym narzędziem do określania przypuszczalnych oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy tworzywami ceramicznymi - implantami a upostaciowanymi elementami płynów ustrojowych. Ostateczne wnioski wymagają jeszcze weryfikacji po-przez przeprowadzenie znacznie większej liczby badań.

Piśmiennictwo

- [1] Zboromirska-Wnukiewicz B., Zubiński J.: Method of preparation of sol-gel composite by its freezing, in Composite materials - preparation, properties and usage (in Polish), Proceedings of Civil Engineering Institute, Technical University of Wrocław, Wrocław 1997, pp.245-251.
[2] Sonntag H.: Colloids (in Polish), PWN Warszawa 1982, Chapter 4 and 5.

References

- [3] Kucharska L., Rheological and physicochemical principles of ceramic processes (in Polish), Wrocław Technical University Pub. Wrocław 1976, Chapter 2.
[4] Zboromirska-Wnukiewicz B., Sokołowski A., Gasperowicz A., Surface modification of ceramic supports for immobilization improvements for microorganisms used in fermentation processes (in Polish), Wrocław Technical University Pub., Wrocław 2000, pp. 292-296.
[5] Horitsu H., A study of yeast adsorption on ceramic braeds by zeta potential, Biosc.Biochem. 56, 1992, 1501.
[6] Zboromirska-Wnukiewicz B., Bioceramic composites prepared by sol-gel method, in Biomaterials and mechanics in dentistry (in Polish), Silesian Medical Academy, Katowice 1998, pp. 259-265.

PRZYDATNOŚĆ CODOGARDU W PROFILAKTYCE ZESPOŁU PRZEDZIAŁÓW POWIĘZIOWYCH

JACEK ŻOŁNOWSKI*, ANDRZEJ DYSZKIEWICZ**

*ODDZIAŁ CHIRURGII URAZOWO-ORTOPEDYCZNEJ
SZPITALA ŚLĄSKIEGO W CIESZYNIE

**ODDZIAŁ REHABILITACJI
SZPITALA ŚLĄSKIEGO W CIESZYNIE

Streszczenie

Przedstawiono 3 przypadki praktycznego zastosowania tworzywa poliamidowo-poliuretanowego Codogard w skomplikowanych urazach kończyn, w celu uniknięcia zespołu przedziałów powięziowych. Zwrócono uwagę na powikłania związane z ciężkimi urazami kończyn oraz możliwości lecznicze. Autorzy opisują nieskomplikowaną i szybką metodę skutecznej, doraźnej interwencji, możliwej do zastosowania w każdym oddziale chirurgicznym.

Słowa kluczowe: zespół przedziałów powięziowych, urazy kończyn, Codogard, poliuretan, biomateriały.

USEFULNESS OF CODOGARD IN THE PREVENTION OF COMPARTMENT SYNDROME

JACEK ŻOŁNOWSKI*, ANDRZEJ DYSZKIEWICZ**

*ODDZIAŁ CHIRURGII URAZOWO-ORTOPEDYCZNEJ
SZPITALA ŚLĄSKIEGO W CIESZYNIE

**ODDZIAŁ REHABILITACJI
SZPITALA ŚLĄSKIEGO W CIESZYNIE

Abstract

Three cases of complicated limb injuries are presented, in which the polyamide-polyurethane material Codogard was used in order to avoid the acute compartment syndrome. Attention is drawn to the complications connected with serious limb injuries and possible ways of treatment. The authors describe a simple and quick method of effective immediate intervention, which can be executed in every surgical department.

Key words: compartment syndrome, limb injuries, Codogard, polyurethane, biomaterials.

blood elements are close to those of natural rabbit's tooth. The zeta potentials for the unmodified ceramics are significantly different.

Conclusions

Surface-modified alumina behaves better than its unmodified analogue. N- β -aminoethyl- γ -amino-propyltrimethoxy silane makes the implant surface more haemocompatible and increases the surface zeta potential. Evaluation of zeta potential can be a convenient and non-invasive tool in the selection of suitable ceramic implant materials. However, this conclusion requires verification by a larger number of experimental data.