

POTENCJAŁ KONTAKTO - WY WODA:BIOMATERIAŁ

A. SOKOŁOWSKA*, S. MITURA*, T. WIERZCHOŃ**,
P. NIEDZIELSKI*, K. ORLIŃSKA***, P. SAWOSZ***

*INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
POLITECHNIKA ŁÓDZKA

**WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
POLITECHNIKA WARSZAWSKA

***WYDZIAŁ FIZYKI, POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Streszczenie

W pracy przedstawiono wartości potencjału na styku woda i biomateriał (platyna, grafit, stop Ti6Al4V, stop Ti6Al4V/TiN, stop Ti6Al4V/NCD, Si typu "p", Si typu "n"). Wyniki wskazują, że wartość i znak potencjału kontaktowego są wielkościami istotnie charakteryzującymi dany materiał w stanie wyjściowym.

Słowa kluczowe: potencjał kontaktowy, Ti6Al4V, TiN, NCD

Wstęp

Ładunek elektryczny, który powstaje na złączu dwóch ciał różniących się pracą wyjścia elektronu nadaje tej powierzchni potencjał kontaktowy charakterystyczny dla danego złącza. Potencjał ten jest pierwotnym czynnikiem determinującym przypowierzchniowe zjawiska dyfuzji i unoszenia, ostatecznie kształtujące jego wartość. W przypadku gdy złącze tworzy ciało stałe i elektrolit, potencjał ciała stałego opisuje wzór Nernsta, a pośrednio potencjał elektrokinetyczny.

Wartość i znak potencjału kontaktowego wpływa na adhezję wszystkich cząstek znajdujących się w elektrolicie obdarzonych ładunkiem elektrycznym (jonów i cząsteczek polarnych, o grupach funkcyjnych elektrodonorowych i/lub akceptorowych). Można zatem przyjąć, że przyleganie wybranych białek, a także receptorów komórek do powierzchni biomateriałowego implantu jest pod silnym wpływem jego potencjału kontaktowego i można uznać ten potencjał jako wielkość charakteryzującą biomateriał. Wpływ potencjału lub ładunku elektrycznego na adhezję białek został uwzględniony w pracach [1, 2], komórek [3] i trombogenności biomateriałów [4, 5].

Celem przeprowadzonych badań było określenie potencjału kontaktowego wybranych materiałów z wodą, jako wielkości niezależnej od rodzaju elektrolitu, charakterystycznej tylko dla badanego ciała stałego, pozostającej jednak w związku z zastosowaniem materiału w środowisku organizmu żywego. Cząsteczki wody są w przypadku implantu pierwszymi adherentami. W szczególności badania miały na celu określenie wpływu modyfikacji powierzchniowej materiału na jego potencjał kontaktowy.

Część doświadczalna

Do badań zastosowana została woda redestylowana i materiały zestawione w TABELI 1.

Warstwa TiN została wytworzona przez azotowanie jonowe prądu stałego stopu w temperaturze 800°C. Warstwa składa się z powłoki TiN - Ti₂N - N(Ti_a) + N(Ti_b) [6]. Warstwa diamentowa została wytworzona przez pirolizę CH₄ w

CONTACT POTENTIAL WATER:BIOMATERIAL

A. SOKOŁOWSKA*, S. MITURA*, T. WIERZCHOŃ**,
P. NIEDZIELSKI*, K. ORLIŃSKA***, P. SAWOSZ***

*INSTITUTE OF MATERIALS ENGINEERING,
TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ

**FACULTY OF MATERIALS ENGINEERING,
TECHNICAL UNIVERSITY OF WARSAW

***FACULTY OF PHYSICS, TECHNICAL UNIVERSITY OF WARSAW

Abstract

The paper deals with value of potential at the contact : water and biomaterial (Platinum, Graphite, Ti6Al4V / TiN, Ti6Al4V / NCD, Ti6Al4V, Si "p-type", Si "n-type"). The results point out, that the value and the sign of contact potential essentially characterise the material in initial state.

Key words: contact potential, Ti6Al4V, TiN, NCD

Introduction

The electric charge produced at the contact between two bodies with differing electron work functions creates, at the interface between these two bodies, a certain potential characteristic of this contact. This potential is the primary factor that determines the near-surface diffusion and convection phenomena which, in turn, establishes its final value. If the contact exists between a solid body and an electrolyte, the potential of the solid body is defined by the Nernst formula and, indirectly, by the electro-kinetic potential.

The value and the sign of the contact potential influence the adhesion of all the electric charge carrying particles that are present in the electrolyte (ions and polar molecules of the electro-donor and/or acceptor character). Hence we can assume that the adherence of the selected proteins, and also the cell receptors, to the surface of an implant strongly depends on the contact potential. This, therefore, can be taken to be a characteristic parameter of this biomaterial. Effect of the potential, or the electric charge, onto the adhesion of proteins has been described in refs. [1,2], of cells in refs [3] and its effect on thrombogenicity of biomaterials - in refs. [4,5].

The aim of the present study was to determine the contact potentials induced at the contact between water and certain selected materials, treating the value of this potential as a quantity independent of the kind of the electrolyte but characteristic of the solid body itself, although also related with the contact of this material with the environment of a living organism. In the situation of an implant, its primary adherents are the particles of water. The study was in particular concerned with examining how the contact potential of an implant material can be affected by surface modifications of this material.

Experimental

The materials used in the experiments were re-distilled water and the materials listed in TABLE 1

The TiN coating was produced on the alloy by subjecting it to D.C. ion nitriding at a temperature of 800°C, and

Platyna Platinum
Grafit EK-50 Ringdorffa o zawartości popiołu <150 ppm Graphite EK-50 with the ash content <150ppm, delivered by Ringsdorff Co'
Krzem typu p o oporności $5 \div 7 \Omega\text{cm}$ Silicon, p-type, with a resistivity $5 \div 7 \Omega\text{cm}$
Krzem typu n o oporności $0,5 \Omega\text{cm}$ Silicon, n-type, with a resistivity $0.5 \Omega\text{cm}$
Stop Ti6Al4V Ti6Al4V alloy
Stop Ti6Al4V pokryty warstwą TiN-Ti ₂ N-N(Ti) (TiN) Ti6Al4V alloy coated with a TiN-Ti ₂ N-N(Ti) (TiN) layer
Stop Ti6Al4V pokryty warstwą diamentową (NCD) Ti6Al4V alloy coated with a diamond layer (NCD)

TABELA 1. Badane ciała stałe.
TABLE 1. Solids examined during the present experiments.

plazmie w. cz. Warstwa składa się z nanokrystalicznego diamentu [7].

Układ pomiarowy składał się z uchwytu dla próbek i elektrody odniesienia, którą była minielektroda kalomelowa EK-602 o potencjale 223 ± 5 mV. Miernikiem różnicy potencjałów był elektroniczny woltomierz Mera typ U722A o oporze wewnętrznym $R_w = 10^9 \Omega$.

Wyniki

W TABELI 2 zestawione są zmierzone potencjały kontaktowe w odniesieniu do umownej wartości potencjału nasyconej elektrody chinhydronowej zgodnie z Konwencją Geneeską.

Pomiary wykazywały dość duży rozrzut wartości wyników, które można częściowo wytłumaczyć błędami w jakości kontaktów i czułością pomiaru na stan chemiczny powierzchni.

Podsumowanie

Badania wykazały, że potencjały kontaktowe materiał/woda silnie różnią się między sobą dla różnych materiałów i można przyjąć ten potencjał za wielkość dobrze charakteryzującą stan wyjściowy układu implant/płynny ustrojowy. Porównując potencjały kontaktowe woda/różne materiały z potencjałami mierzonymi w badaniach korozyjnych w różnych ośrodkach można ocenić zjawiska adhezyjne zachodzące przy elektrodach, zależne tylko od rodzaju elektrolitu.

Ponieważ potencjał kontaktowy wielu komórek oraz białek z płynami ustrojowymi jest ujemny [8], można na podstawie znajomości potencjałów kontaktowych biomateriałów, prognozować bioaktywność implantów.

Podziękowania

Praca finansowana jest przez Komitet Badań Naukowych - projekt badawczy nr 7 T08D03621

was composed of TiN - Ti₂N - N(Ti₂) + N(Ti₂) layers, [6]. The diamond coating was produced by the pyrolysis of CH₄ in a high frequency plasma and consisted of nanocrystalline diamond [7].

The measuring system included a sample holder and an EK-602 calomel chinhydrine minielektrode of the potential $+223 \pm 5$ mV which was taken to be the reference electrode. The potential difference was measured using a "MERA"4722A electronic voltmeter with the internal resistance $R_i = 10^9 \Omega$.

Material Material	Potencjał Potential [mV]	Błąd Error [%]	Wzrost właściwości elektroakceptorycznych ▲
Platyna Platinum	+524	20	
Grafit Graphite	+304	20	
Stop / Alloy Ti6Al4V / TiN	+239	20	
Stop / Alloy Ti6Al4V / NCD	+184	20	
Si „p”	-136	10	
Stop / Alloy Ti6Al4V	-220	40	
Si „n”	-266	10	

TABELA 2. Potencjały kontaktowe układu H₂O - biomateriał.

TABLE 2. Contact potentials H₂O - biomaterial.

Results

TABLE 2 gives the measured values of the contact potential referred to the reference value which, according to the Geneva Convention, was taken to be the potential of the chinhydrone electrode.

The measured values show a pretty wide spread, which can partially be attributed to the inaccuracies in the contact areas and to the sensitivity of the measuring system to the chemical state of the surface.

Conclusions

The experiments have shown that the material/water contact potential greatly differs from one material to another, and that it can be taken to be a characteristic parameter of the initial state of the implant/body-fluids system. By comparing the contact potentials of biomaterials/water with the potentials measured in contact with other electrolytes (in corrosion measurements), we can anticipate which of the adhesion phenomena that proceed at the electrodes depend on the kind of the electrolyte alone.

Knowing that the contact potential of many body cells and proteins in contact with physiological fluids is negative [8], we can anticipate the bioactivity of implants by determining their contact potentials.

Aknowledgements

Investigations are supported by Polish Committee for Scientific Research - project No: 7 T08D03621

Piśmiennictwo

- [1] J. D. Andrade, V. Hlady, L. Feng, K. Tingcy, "Interfacial Phenomena" J. Dekker N. York 1994.
 [2] W. Norde, Adv. Colloid Interface Sci. 25 (1986) 267.
 [3] R. F. Valentini, T. G. Vargo, J. A. Gardelle, P. Aebisher "Electrically charged polymeric substrates enhance nerve fibre outgrowth in vitro" Biomaterials 13 (1992) 183.
 [4] J. W. Park "The Biocompatibility" Plenum Press N. York 1986
 [5] B. Adam Biomaterials 18 (1997) 107.

References

- [6] E. Czarnowska, T. Wierzchoń, A. Maranda, "Improvement of titanium alloy for biomedical applications by nitriding and carbonitriding processes under glow discharge conditions" J. of Mat. Sci.: Materials in Medicine 11 (2000) 73.
 [7] S. Mitura "Nanocrystalline diamond for medicine" Proc. SPIE Solid State Crystals in Optoelectronics a Semiconductor Technology 3179 (1997) 79.
 [8] J. Marciniak "Biomateriały" Wyd. P. Śl. Gliwice 2002.

POMIARY PŁYNNOŚCI I MIKROLEPKOŚCI ELEMENTÓW MORFOTYCZNYCH KRWI U OSÓB ZE SZTUCZNĄ ZASTAWKĄ SERCA

MARTA SZYLLER-TRACZ, IZABELLA ŻAKOWSKA, KRZYSZTOF JÓŹWIK

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, INSTYTUT MASZYN PRZEPŁYWOWYCH
 ZESPÓŁ APARATURY MEDYCZNEJ
 UL. WÓLCZAŃSKA 219/223, 93-005 ŁÓDŹ, POLSKA

Streszczenie

Warstwa Nanokrystalicznego Diamentu (NCD) została wykorzystana w przypadku protez/urządzeń mających kontakt z komórkami krwi (np.: sztuczne zastawki serca). Warstwy węglowe wykazują dobre właściwości biogodności oraz hemozgodności.

W prezentowanych badaniach użyta została technika spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) do pomiarów płynności i lepkości wnętrza elementów morfotycznych, w szczególności erytrocytów. Parametry (opisujące płynność lipidów błonowych) zostały określone na podstawie widm EPR. Zmiany w płynności lipidów błonowych i lepkości wnętrza krwinek czerwonych zostały zbadane przy pomocy spektroskopii EPR przy użyciu znaczników spinowych: trzech kwasów tłuszczowych (kwasów 5-, 12-, 16-doksylostearynowych) oraz Tempaminy.

Celem niniejszej pracy było przedstawienie metod pomiaru parametrów krwinek czerwonych oraz opracowanie statystyczne uzyskanych wyników. Prezentowane metody mogą zostać użyte do zbadania oddziaływań warstwy NCD z komórkami krwi.

Przepływ przez sztuczną zastawkę serca jest związany z występowaniem większych wartości naprężeń ścinających działających na powierzchnię komórek oraz w konsekwencji zmian w strukturze lipidów i białek plazmatycznych. Zmiany w płynności lipidów błonowych krwinek czerwonych (RBC) mogą obniżyć ich deformację oraz zwiększać ich agregację, a w konsekwencji mogą prowadzić do zmian właściwości reologicznych krwi ludzkiej.

Słowa kluczowe: sztuczna zastawka serca (AHV), krwinki czerwone (RBC), erytrocyty, płynność lipidów błonowych.

MEASUREMENTS OF FLUIDITY AND MICROVISCOSITY OF MORPHOTIC ELEMENTS OF PATIENTS WITH AN ARTIFICIAL HEART VALVE

MARTA SZYLLER-TRACZ, IZABELLA ŻAKOWSKA, KRZYSZTOF JÓŹWIK

TECHNICAL UNIVERSITY OF ŁÓDŹ, INSTITUTE OF TURBOMACHINERY
 DIVISION OF MEDICAL APPARATUS
 219/223 WÓLCZAŃSKA ST. 93-005 ŁÓDŹ, POLAND

Abstract

Nanocrystalline Diamond Coatings (NCD) have been developed for blood cell contacting-implants/devices (e.g. artificial heart valves). Carbon surfaces have good biocompatibility and haemocompatibility.

In this study the technique of electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy was used for measurements of fluidity and internal viscosity of morphotic elements, especially erythrocytes. Parameters (describing the membrane lipid fluidity) were determined using EPR spectra. Changes in the membrane lipid fluidity and internal viscosity of red blood cells were examined by means of EPR spectroscopy using spin labelled: three fatty acids (5-, 12-, 16-doxylstearic acids) and Tempamine.

The aim of this study was to present the method of measurements of red blood cells and the statistical post-processing of the obtained results. These methods could be used to examine interactions between a NCD layer and blood cells.

The blood flow through an artificial heart valve is connected with high values of the shear stress as acting on cell surfaces and, in consequence, by changes in the structure of membrane of lipids and proteins. Changes in plasma membranes of red blood cells (RBC) can decrease their deformation and increase their aggregation and, in consequence can lead to alterations in the rheological properties of human blood.

Key words: artificial heart valve (AHV), red blood cells (RBC), erythrocytes, membrane lipid fluidity.