بهبود مشخصات ساختاری نانوذرات هیدروکسی آپاتیت تولید شده به‌روش مکانوشیمیایی با استفاده از محفظه‌های پلیمری

بهمن نصیری تبریزی[1]، رضا ابراهیمی کهریز سنگی[2]، علی شکوه‌فر[3]
۱- کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج
۲- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد
۳- استاد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی
Rezaebrahimi@iaun.ac.ir

چکیده

هدف از پژوهش حاضر، سنتز و بررسی اثر محفظه پلیمری و زمان آسیاب‌کاری بر اندازه دانه‌های کریستالی، کرنش شبکه، درجه کریستاله شدن و مورفولوژی نانوذرات هیدروکسی آپاتیت می‌باشد. بدین منظور مواد واکنش دهنده بر طبق فرآیند آزمایشگاهی معین و با نسبت‌های مولی مشخص، در زمان‌های مختلف آسیاب‌کاری شدند. جهت شناسایی فازها و ارزیابی مشخصات ظاهری نمونه‌های تولید شده از روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی و عبوری (SEM/TEM) استفاده شد. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که با استفاده از محفظه‌های پلیمری مقاوم به سایش و با استحکام بالا نیز مانند محفظه‌های فولادی امکان تولید نانوذرات هیدروکسی آپاتیت وجود دارد. از سوی دیگر نتایج حاصله حاکی از آن است که استفاده از این محفظه‌ها امکان تولید انبوه نانوذرات هیدروکسی آپاتیت را با مشخصات ساختاری مناسب فراهم می‌نماید. از آنجایی‌که نانوذرات هیدروکسی آپاتیت با مورفولوژی کروی نسبت به ذرات بی‌شکل همبندی مناسب‌تری با استخوان دارند و از ایجاد حساسیت در محیط فیزیولوژیک بدن جلوگیری می‌نمایند، بنابراین محصول به‌دست آمده از این فرآیند می‌تواند در کاربردهای پزشکی مورد توجه باشد.

واژه‌های کلیدی:

مکانوشیمیایی، هیدروکسی آپاتیت، نانوذرات، محفظه پلیمری.

۱- مقدمه

در میان محدوده وسیعی از مواد زیست سازگار، هیدروکسی آپاتیت با فرمول شیمیایی $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ به دلیل برقراری پیوند مستقیم با استخوان و ارائه رفتار همبندی مناسب و عدم بروز اثرات نامطلوب در محیط فیزیولوژیک بدن، به عنوان بهترین جایگزین استخوان شناخته شده‌است [۳ - ۱].

از سوی دیگر نانو کریستال‌های هیدروکسی آپاتیت به دلیل بهبود کارایی زیستی از جمله همبندی با بافت استخوانی بسیار

مورد توجه قرار گرفته‌اند. امروزه روش‌های متعددی به‌منظور تولید نانوکریستال‌های هیدروکسی آپاتیت به کار گرفته می‌شود که بسته به نوع روش، محصولاتی با مورفولوژی، استوکیومتری و درجه کریستالی متفاوت حاصل می‌شود. رفتار زیستی سرامیک‌های هیدروکسی آپاتیت به عوامل زیادی نظیر ترکیب شیمیایی و فازی، ریزساختار، اندازه تخلخل و حجم تخلخل‌ها بستگی دارد[۴].

هنگامیکه تولید انبوه هیدروکسی آپاتیت کریستالی مد نظر باشد، علیرغم حضور برخی از آلودگی‌ها در حین فرآیند آسیاب‌کاری، فرآیندهای خشک به دلیل قابلیت تولید مجدد و ارزان بودن، در مقایسه با روش‌های‌تر مطلوب‌تر هستند[۵].

در این میان عملیات مکانوشیمیایی یکی از فرآیندهایی است که به دلیل تولید مواد با مشخصاتی نظیر فرم پذیری بهتر و زیست سازگاری با استخوان‌های طبیعی، در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته‌است[۹ - ۶].

در این فرآیندها اغلب محفظه‌هایی از جنس کاربید تنگستن، کاربید سیلیسیم و یا فولاد زنگ نزن استفاده می‌شود که متأسفانه منجر به ایجاد آلودگی‌هایی با نقطه ذوب بالا و یا آلودگی‌های پایدار شیمیایی می‌شود که به سختی از بین می‌روند[۹ - ۶]. بنابراین از طریق کنترل عواملی مانند: اتمسفر آسیاب‌کاری، محیط آسیاب‌کاری (شامل محفظه و گلوله‌ها) می‌توان از آلودگی محصول نهایی جلوگیری به عمل آورد.

از اینرو در پژوهش حاضر امکان تولید نانوذرات هیدروکسی آپاتیت با مشخصات ساختاری مناسب از طریق فرآیندهای مکانوشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته‌است.

۲- روش تحقیق

در این پژوهش جهت تولید بیوسرامیک هیدروکسی آپاتیت فرآیند آزمایشگاهی زیر به کار گرفته شد:

$$CaCO_3+6CaHPO_4 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2+4H_2O+4CO_2 \quad (۱)$$

به این منظور از اکسیدهای تجاری کربنات کلسیم ($CaCO_3$) ۹۹ درصد، دی‌کلسیم فسفات ($CaHPO_4$) ۹۸ درصد استفاده شد .

برای انجام فرآیند، مواد با نسبت‌های مولی مناسب در یک آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای مدل FP2 تغذیه شدند. به منظور انجام عملیات از محفظه‌های پلیمری از جنس پلی‌آمید ۶ و گلوله‌های زیرکونیایی در اتمسفر هوا و سرعت چرخشی ۶۰۰rpm استفاده شد.

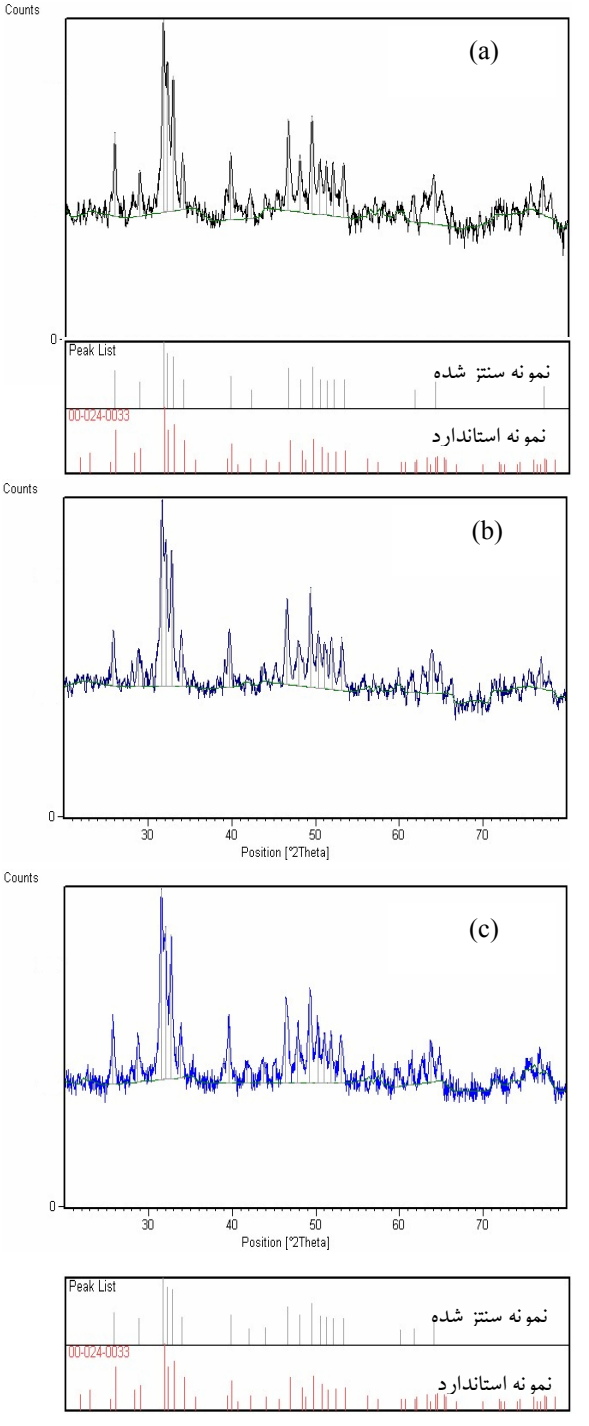
در تمام آزمایش‌ها نسبت گلوله به پودر (BPR) ۲۰ به ۱ اعمال شد. به منظور جلوگیری از بالا رفتن درجه حرارت در فرآیند آسیاب‌کاری، دستگاه پس از هر ۴۵ دقیقه آسیاب‌کاری به مدت ۱۵ دقیقه متوقف می‌شد.

در این پژوهش، زمان‌های۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ ساعت، جهت آسیاب کردن نمونه‌ها در نظر گرفته شد و بررسی تغییرات ساختاری و مطالعه فازها از طریق روش پراش پرتو ایکس (XRD) انجام گردید.

برای آنالیز از پرتو CuK_α (λ=1.54056 Å) استفاده شد. نرخ روبش معادل ۱ درجه بر دقیقه، ولتاژ اعمالی برابر ۳۰ کیلووات و جریان معادل ۳۰ میلی‌آمپر بود و زاویه پراش (2θ) از ۲۰ تا ۸۰ درجه انتخاب گردید.

پس از حصول الگوی پراش پرتو ایکس، فازها و اجزاء سازنده ماده سنتز شده از طریق مقایسه پیک‌های پراش با اطلاعات موجود در استاندارد و سایر منابع [۱۰] مشخص و تعیین گردید. به منظور جلوگیری از بالا رفتن درجه حرارت در فرآیند آسیاب‌کاری، دستگاه پس از هر ۴۵ دقیقه آسیاب‌کاری به مدت ۱۵ دقیقه متوقف می‌شد. در جدول (۱) مشخصات پارامترهای اعمالی در فرآیند آزمایشی ارائه شده‌است.

میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (Vega©) (Tescan) و عبوری نیز (ZEISS,Germany) به منظور مطالعه و بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات محصول مورد استفاده قرار گرفت.



شکل (۱): الگوهای پراش پرتو ایکس، مربوط به نمونه های سنتز شده پس از ۴۰، ۶۰ و ۸۰ ساعت آسیاب کاری در محفظه پلیمری.

۳- نتایج و مباحث

در بررسی نمونه‌های فعال سازی شده، میزان پهن شدن پیک از پارامترهایی است که کاربرد فراوان دارد. پهنای خط پراش در الگو های XRD معمولاً به دو صورت محاسبه می‌شود:

۱- پهنای کل خط پراش که از نسبت سطح پیک به ماکزیمم شدت پیک محاسبه می‌شود. ۲- پهنای خط پراش در نصف شدت ماکزیمم. برای محاسبه اندازه دانه های کریستالی و کرنش شبکه در نمونه های فعال سازی شده معمولاً از پهنای خط پراش در نصف شدت ماکزیمم استفاده می‌شود[۱۱].

یکی از روابطی که در محاسبه اندازه دانه های کریستالی و کرنش‌های شبکه از روی پهنای پیک کاربرد فراوانی دارد رابطه ویلیامسون ـ هال [۱۲] می‌باشد. این رابطه در آلومینیوم به عنوان یک فلز نرم و تنگستن به عنوان یک فلز ترد بررسی شده و در هر دو مورد تایید شده است. دقت این روش همچنین در مقایسه با روش‌های دیگر آنالیز اندازه دانه‌ها و کرنش شبکه، مانند روش ریتولد و روش وارن-اوربچ مورد بررسی قرار گرفته [۱۴و۱۳، ۱۱] و مقدار خطای آن در حد ۱۰ درصد گزارش شده است. رابطه مورد استفاده در روش ویلیامسون-هال برای محاسبه کرنش شبکه و اندازه دانه ها به صورت زیر می‌باشد:

$$b^2 - b_{\circ}^2 = \left(\frac{0.91\lambda}{D\cos\theta}\right)^2 + (2e\tan\theta)^2 \qquad (۲)$$

در این رابطه b پهنای پیک برحسب رادیان و b_0 اثر دستگاه در پهن‌شدگی پیک می‌باشد. λ، D، e و θ به ترتیب طول موج اشعه x ($Cuk_{\alpha 1}$=1.5405Å)، اندازه دانه‌های کریستالی، کرنش شبکه و نصف زاویه پراش پرتو x می‌باشد. برای محاسبه b_0 از نمونه استاندارد لانتانیوم هگزابوراید (LaB_6) استفاده گردید. با استفاده از این نمونه استاندارد میزان پهن‌شدگی پیک، به خاطر اثر دستگاه کمتر از یک ده هزارم رادیان بدست آمد که با توجه به مقدار پایین آن از b_0^2 در مقابل b^2 در رابطه (۱) صرفنظر شد بنابراین رابطه ویلیامسون ـ هال به شکل زیر ساده گردید.

$$b^2\cos^2\theta = \left(\frac{0.91\lambda}{D}\right)^2 + 4e^2\sin^2\theta \qquad (۳)$$

جدول (۱): اندازه دانه‌های کریستالی و کرنش شبکه نمونه‌های سنتز شده.

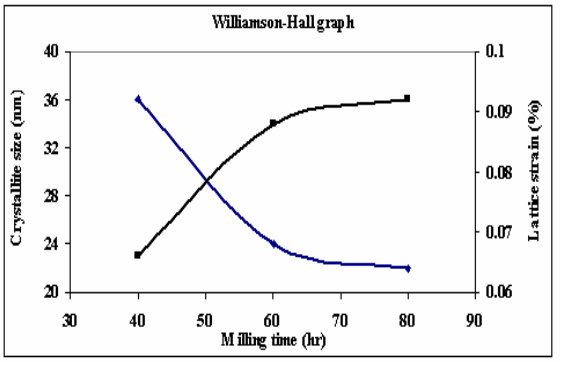
زمان آسیاب کاری (hrs)	اندازه دانه کریستالی (nm)	کرنش شبکه (%)
۴۰	۳۶	۰/۰۶۶
۶۰	۲۴	۰/۰۸۸
۸۰	۲۲	۰/۰۹۲

اگر مقادیر $b^2\cos^2\theta$ را برای پیک‌های مختلف برحسب $\sin^2\theta$ رسم کنیم و از روی نقاط رسم شده بهترین خط را برد کنیم عرض از مبدأ خط رسم شده مقدار $(\frac{0.91\lambda}{D})^2$ خواهد بود. به این ترتیب با اندازه‌گیری عرض از مبدأ خطوط رسم شده می‌توان اندازه دانه‌های کریستالی را محاسبه نمود. برای اندازه-گیری اندازه دانه‌های کریستالی و کرنش شبکه، از پهنای پیک-های (۰۰۲)، (۲۰۲)، (۱۳۰)، (۱۳۱)، (۲۱۳) و (۲۲۲) که دارای شدت‌های مناسبی هستند استفاده گردید. بررسی الگوهای تفرق بدست آمده از نمونه‌های ۲۰ ساعت آسیاب‌کاری شده نشان داد که به دلیل فقدان زمان کافی جهت انجام فعال سازی، پیک‌های ماده مورد نظر نمایان نشده‌است.

با ادامه عملیات آسیاب‌کاری تا ۴۰ ساعت پیک‌های ماده مورد نظر نمایان می‌شود. شکل (۱) الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌هایی که به مدت ۴۰ ساعت در اتمسفر هوا آسیاب‌کاری شده‌اند را نشان می‌دهد.

بررسی الگوهای تفرق به‌دست آمده نشان می‌دهد که هیچگونه فاز اضافی در محصول واکنش حضور ندارد. در حقیقت محصول پایانی عملیات مکانوشیمیایی تک فاز هیدروکسی آپاتیت می‌باشد[۱۵].

بنابراین استفاده از مواد اولیه می‌تواند به منظور تولید محصول تک فاز هیدروکسی آپاتیت مورد توجه باشد. جدول (۱) نتایج حاصل از محاسبات اندازه دانه‌های کریستالی و کرنش شبکه را برای نمونه‌های سنتز شده پس از ۴۰، ۶۰ و ۸۰ ساعت آسیاب‌کاری درمحفظه پلیمری نشان می‌دهد. نتایج حاصل از محاسبه اندازه دانه‌های کریستالی و کرنش شبکه نشان می‌دهد،



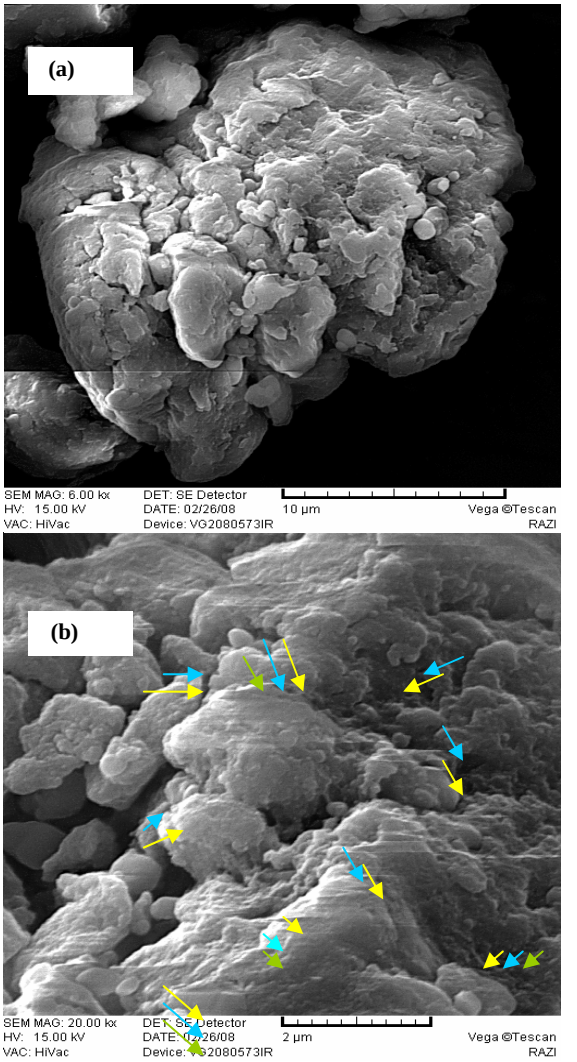
شکل (۲): گراف ویلیامسون هال بدست آمده از اندازه دانه کریستالی و کرنش شبکه هیدروکسی آپاتیت سنتز شده در زمان‌های مختلف.

که با افزایش زمان آسیاب کردن گر چه میزان کرنش شبکه افزایش یافته و اندازه دانه‌ها کاهش می‌یابد ولی نرخ افزایش کرنش شبکه و کاهش اندازه دانه‌ها کاهش می‌یابد (شکل (۲)). این کاهش نرخ افزایش کرنش شبکه و کاهش اندازه دانه‌ها می‌تواند به چند دلیل باشد:

اول اینکه با افزایش زمان آسیاب کردن و افزایش سطح ویژه نمونه، تمایل به آگلومره شدن ذرات در حین آسیاب کردن افزایش می‌یابد و انرژی آسیاب بیشتر صرف شکستن آگلومره‌های تشکیل شده می‌گردد.

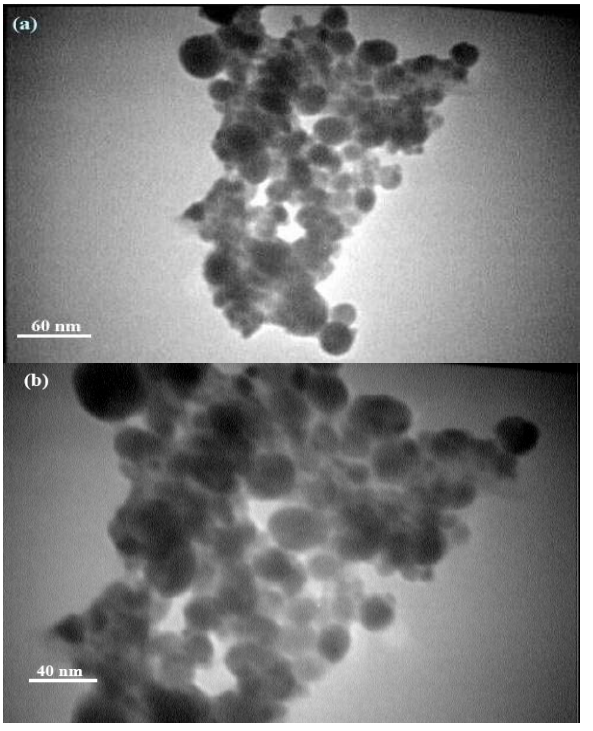
دلیل دوم اینکه با افزایش زمان آسیاب‌کاری دمای محفظه آسیاب افزایش یافته و این افزایش دما می‌تواند منجر به بازیابی مجدد در حین آسیاب‌کاری گردد.

به طور کلی امکان تولید ذرات پودری با مورفولوژی کاملاً کروی با استفاده از فرآیندهای مکانوشیمیایی بسیار بعید به نظر می‌رسد[۶]. در این فرآیندها در مراحل اولیه آسیاب‌کاری و همچنین در برخی موارد در مراحل پایانی، پودر تولید شده می‌تواند دارای مورفولوژی ورقه‌ایی باشد. شکل (۳) میکروگراف SEM از نمونه ۶۰ ساعت آسیاب‌کاری شده در محفظه پلیمری را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ساختار لایه‌ای محصول قابل مشاهده می‌باشد. در پژوهش حاضر همچنین به منظور بررسی مورفولوژی نانوذرات هیدروکسی آپاتیت نمونه‌های متعددی در زمان‌های مختلف آسیاب‌کاری شدند



جدول (۳): میکروگراف SEM از نمونه آسیاب‌کاری شده
در محفظه پلیمری به مدت ۶۰ ساعت

که شکل (۴) میکروگراف TEM از نمونه‌های انتخابی تولید شده پس از ۶۰ ساعت آسیاب‌کاری را برای واکنش مورد نظر نشان می‌دهد. بر طبق مشاهدات میکروسکوپ الکترونی عبوری ملاحظه می‌شود که اندازه ذرات تولید شده در محدوده نانومتری (<۱۰۰nm) است. همچنین مورفولوژی ذرات به صورت کروی می‌باشد. از آنجایی‌که نانوذرات هیدروکسی آپاتیت با مورفولوژی کروی نسبت به ذرات بی‌شکل همبندی مناسبتری با استخوان دارند و از ایجاد حساسیت درمحیط



جدول(۴): میکروگراف TEM از نمونه آسیاب‌کاری شده
در محفظه پلیمری به مدت ۶۰ ساعت
در بزرگنمایی‌های متفاوت.

ایجاد حساسیت در محیط فیزیولوژیک بدن جلوگیری می‌نمایند[۷ و ۸]، بنابراین محصول بدست آمده می‌تواند در کاربردهای پزشکی مورد توجه باشد.

براساس نتایج بدست آمده از الگوهای پراش پرتو ایکس، میکروگراف‌های SEM و مشاهدات TEM، روشی نوین به منظور تولید نانوذرات هیدروکسی آپاتیت با مشخصات ساختاری مناسب توسعه یافت.

در این روش علیرغم حضور برخی آلودگی‌های پلیمری در محصول از آنجایی‌که این دسته از آلودگی‌ها را می‌توان به آسانی با عملیات حرارتی مناسب از بین برد.

از سوی دیگر نتایج حاصل از تحقیقات پژوهشگران نشان داده‌است[۹] که پلی‌آمید از سازگاری مناسبی با سلول‌ها و بافت‌های زیستی برخوردار می‌باشد و به طور گسترده‌ای در

کاربردهای پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرند[۱۶]. بنابراین محفظه‌های پلیمری می‌توانند در مقایسه با محفظه‌های فلزی مانند فولاد زنگ‌نزن که با آلودگی‌های پایدار شیمیایی همراه می‌باشند به منظور سنتز بهینه نانوذرات هیدروکسی آپاتیت با آلودگی کم و مورفولوژی مطلوب در فرآیندهای مکانوشیمیایی مورد استفاده قرار گیرند.

٤- نتیجه‌گیری

نتایج نشان می‌دهد که فرآیند مکانوشیمیایی در محفظه‌های پلیمری می‌تواند به طور موفقیت آمیزی به منظور تولید نانوذرات هیدروکسی آپاتیت بکار گرفته شود. نتایج محاسبات حاکی از آن است که فرآیند سنتز مکانوشیمیایی هیدروکسی آپاتیت با کرنش شبکه همراه بوده و با افزایش زمان آسیاب‌کاری تا ۸۰ ساعت افزایش می‌یابد. همچنین نتایج نشان می‌دهند که افزایش زمان آسیاب کردن تا ۸۰ ساعت منجر به کاهش اندازه دانه‌های کریستالی می‌شود.

از سوی دیگر بررسی مشخصات ظاهری با استفاده از مشاهدات میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان می‌دهد که مورفولوژی محصول به صورت ذرات کروی می‌باشد. از آنجایی‌که نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت با مورفولوژی کروی همبندی مناسبی با بافت‌های استخوانی دارند و از ایجاد حساسیت در محیط فیزیولوژیک بدن جلوگیری می‌نمایند، بنابراین محصول بدست آمده می‌تواند در کاربردهای پزشکی مورد توجه باشد.

٥- مراجع

[1] Komlev, V.S., Barinov, S.M., Orlovskii, V.P. and Kurdyumov, S.G., "Refract.Ind.Ceramics", Vol. 42, pp. 195-197, 2001.

[2] Fellah, B.H., Josselin, N., Chappard, D., Weiss, P., and Layrolle, P., J.Mater.Sci.Mater.Med, Vol. 18, pp. 287-294, 2007.

[3] Kubarev, O.L., Komlev, V.S., Barinov, S.M., Sergeeva, N.S., Kirsanova, V.A., Akhmedova, S.A. and Sviridova, I.K., corresponding Member of the RAS K.A. Solntsev: Dokl.che., Vol. 409, p. 124, 2006.

[4] Orlovskii, V. P., Komlev, V. S., and Barinov, S.M., Inorgan.Mater, Vol. 38, pp. 1159-1172, 2002.

[5] Rhee, S.H., Biomaterials, Vol. 23, pp. 1147-1152, 2002.

[6] Suryanarayana, C., Prog.Mater. Sci, Vol. 46, pp. 1-184, 2001.

[7] Silva, C.C., Pinheiro, A.G., deOliveira, R.S., Goes, J.C., Aranha, N. deOliveira, L. R., and Sombra, A.S. B, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 63, pp. 1745-1757, 2002.

[8] Silva, C.C., Pinheiro, A.G., deOliveira, R.S., and Goes, J.C., J. Mater. Sci. C, Vol. 24, pp. 549-554, 2004.

[9] De Castro, C. L., and Mitchell, B.S., J. Mater. Res, Vol. 17, pp. 2997-2999, 2002.

[10] JCPDS Pattern 24-0033(HA), 09-0080 ($CaHPO_4$).

[11] Pourghahramani, P., and Forssberg, E.; Int. J. Miner. Process, Vol. 79, pp. 120-139, 2006.

[12] Williamson, G.K. and Hall,W.H., Acta Metall, Vol. 1, p. 22, 1953.

[13] Vives, S., Gaffet, E. and Meunier, C., J .Mater. Sci. A, Vol. 366, p. 229, 2004.

[14] Karolus, M. and Leagiewka, E., J. Alloy. Compd., Vol. 367, p. 235, 2004.

[15] Nasiri-Tabrizi, B., Shokuhfar and A. Ebrahimi-Kahrizsangi, R., Submitted to Def and Diff Forum, 2008.

[16] Wang, H., Li, Y., Zuo, Y. Li, J., Ma, S. and Cheng, L., Biomaterials. 28, 3338–3348, 2007.