

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

مطالعه خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش نانوکامپوزیتی بر پایه پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست فعال S58

محتوی مقادیر مختلف شیشه زیست فعال

مقاله پژوهشی

محمدحسین حدادی، ابراهیم کرمانی^{*}، حمیدرضا بخششی راد، مسعود کسیری اسگرانی^۱

۱- مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، نجف آباد، ایران.

* ebkaramian1@gmail.com

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۳/۰۸/۱۰

پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۱۹

کلید واژگان:

پلی کاپرولاکتون

کیتوسان

خواص فیزیکی و مکانیکی

شیشه زیست فعال S58.

چکیده

در این پژوهش، پوشش نانوکامپوزیتی بر پایه پلی کاپرولاکتون-کیتوسان، در حضور مقادیر صفر، یک، سه و پنج درصد وزنی شیشه زیست فعال S58 سنتز شده به روش سل-ژل، تهیه گردید و تأثیر حضور مقادیر مختلف شیشه زیست فعال بر میزان زاویه تماس، جذب آب، زبری سطح، استحکام کششی و رفتار خوردگی آن، توسط مشخصه‌یابی‌های متالورژیکی ارزیابی گردید. طبق نتایج حاصل از آزمون‌های زاویه تماس، درصد جذب آب، زبری سطح و استحکام کششی در نمونه‌های سنتز شده، افزایش آبدوستی با توجه به کاهش زاویه تماس (۳/۲ و ۵/۶ درصد)، افزایش جذب آب (۱۳/۱۴ و ۲۳/۲۱ درصد)، افزایش زبری سطح (۷۰/۱۶ و ۱۴۸/۴۴ درصد) و افزایش استحکام کششی (۴۵/۲۶ و ۴۸/۷۰ درصد) به ترتیب در نمونه PCB3 و PCB5 نسبت به PCB0 گزارش گردید. طبق نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و آزمون پلاریزاسیون خطی نمونه PCB3، افزایش پتانسیل خوردگی پوشش تا ۰/۲۹- ولت و کاهش چگالی جریان خوردگی تا ۲/۰۵ میکروآمپر بر سانتیمتر مکعب نسبت به سایر نمونه‌ها گزارش شد؛ بنابراین، طبق نتایج حاصل از پژوهش، حضور مقدار بهینه ۳ درصد وزنی شیشه زیست فعال منجر به بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش مورد بررسی از طریق افزایش مقاومت به خوردگی پوشش، کاهش زاویه تماس، افزایش درصد جذب آب، آبدوستی و زبری سطح در نمونه PCB3 گردید.

Studying the Effect of the Presence of Different Amounts of Bioactive Glass on the Physical and Mechanical Properties of the Nanocomposite Coating Based on Polycaprolactone-Chitosan-58S Bioactive Glass

Mohammad Hosein Haddadi, Ebrahim Karamian*, Hamid Reza Bakhsheshi-Rad, Masoud Kasiri-Asgarani¹

1- Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.

* ebkaramian1@gmail.com

Article Information

Original Research Paper

Doi: 10.71753/ma.2025.1189058

Keywords:

Polycaprolactone

Chitosan

Physical and Mechanical Properties

58S Bioactive Glass.

Abstract

In this research, nanocomposite coating based on polycaprolactone-chitosan was prepared in the presence of zero, one, three and five weight percent of 58S bioactive glass synthesized by sol-gel method, and the effect of the presence different amounts of bioactive glass were evaluated on contact angle, water absorption, surface roughness, tensile strength and corrosion behavior by metallurgical characterization. According to the results of the contact angle tests, the percentage of water absorption, surface roughness and tensile strength in the synthesized samples, the increase in hydrophilicity due to the decrease in the contact angle (3.2 and 5.6 percent), the increase in water absorption (13.14 and 23.21 percent), an increase in surface roughness (70.16 and 148.44 percent) and an increase in tensile strength (45.26 and 48.70 percent) were reported in PCB3 and PCB5 samples, respectively, compared to PCB0. According to the results of electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization test of the PCB3 sample, an increase in the corrosion potential of the coating up to -0.29 V and a decrease in the corrosion current density up to 2.05 microamps per cubic centimeter was reported compared to other samples. Therefore, according to the results of the research, the presence of the optimal amount of 3% by weight of bioactive glass leads to the improvement of the physical and mechanical properties of the investigated coating by increasing the corrosion resistance of the coating, reduction of the contact angle, increasing the percentage of water absorption, hydrophilicity, and surface roughness in the sample was PCB3.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Mohammad Hosein Haddadi, Ebrahim Karamian, Hamid Reza Bakhsheshi-Rad, Masoud Kasiri-Asgarani, Studying the Effect of the Presence of Different Amounts of Bioactive Glass on the Physical and Mechanical Properties of the Nanocomposite Coating Based on Polycaprolactone-Chitosan-58S Bioactive Glass, New Process in Material Engineering, 2025, 19(2), 35-49.

۱- مقدمه

رشد جمعیت افراد سالخورده، منجر به افزایش آمار شکستگی های استخوان در جامعه شده است که بررسی و ارائه راهکارهای کارآمد در پیشگیری و کمک به بهبود روند درمان آن بسیار حائز اهمیت است. از این رو با پیشرفت علم در حوزه بکارگیری مواد زیستی^۱ در ترمیم و درمان بافت های آسیب دیده، از کاشتنی های^۲ پزشکی با پوشش هایی بر پایه مواد زیستی به عنوان یک راهکار مناسب در کاربردهای درمانی نظیر ترمیم و جایگزینی بافت، استنت قلبی و دارورسانی استفاده گردیده است [۱]. همچنین، داشتن خواصی نظیر خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوب، زیست سازگاری^۳، زیست فعالی^۴، چسبندگی سلولی، مقاومت در برابر خوردگی^۵، استخوانی زایی^۶، ضریب اصطکاک و نرخ سایش پایین در مواد زیستی، منجر به استفاده از آن ها به عنوان یک گزینه قابل اطمینان در کاربردهای درمانی در داخل بدن شده است [۲].

ضمن اینکه، خواص سطحی مطلوب در سطح مواد زیستی به دلیل بروز واکنش های سطحی در فصل مشترک ماده زیستی با محیط فیزیولوژیکی بدن، یک عامل مهم در پذیرش و یا رد استفاده از آن ها در داخل بدن هست [۳]. علاوه بر این طبق پژوهش های پیشین، خواص زیستی نامطلوب پوشش های کاشتنی های زیستی، منجر به بروز فیروز^۷ در فصل مشترک کاشتنی و بافت، شل شدن کاشتنی و عدم ایجاد پیوند در بافت آسیب دیده می گردد که استفاده از مواد زیستی در ترکیب شیمیایی مواد مرکب بر پایه پلیمر - سرامیک، می تواند منجر به بهبود زیست سازگاری و مقاومت به خوردگی آن ها در محیط فیزیولوژیکی بدن گردد [۱-۶]. ذکر این نکته حائز اهمیت است که قرارگیری طولانی مدت یک کاشتنی در بدن، کنترل واکنش های سطحی و زمان اتصال کاشتنی به بافت، ملزم به پوشش دهی سطح کاشتنی و اصلاح ویژگی های سطحی آن نظیر شیمی سطح، ترشوندگی^۸، بار الکتریکی و زبری سطح^۹ است [۷-۸]. همچنین، پلی کاپرولاکتون^{۱۰} به عنوان یک پلیمر مصنوعی نیمه بلوری و آبگریز، به دلیل داشتن خواصی نظیر

زیست تخریب پذیری، زیست سازگاری، انعطاف پذیری بالا، سینتیک تخریب مناسب، خواص مکانیکی مطلوب و اندازه تخلخل کنترل شده برای رشد بافت، در کاربردهای درمانی- پزشکی مورد استفاده قرار گرفته است [۹-۱۰]. ضمن اینکه کیتوسان^{۱۱} یک پلیمری طبیعی نظیر کلاژن و پروتئین است که به دلیل وجود گروه های آمین آزاد در طول زنجیره پلیمر و حلالیت خوب در اسیدهای ضعیفی نظیر اسید استیک، جایگاه مناسبی در بین پلی ساکاریدها دارد [۱۱-۱۳]. علاوه بر این، شیشه های زیست فعال^{۱۲} به دلیل داشتن مزایایی نظیر قابلیت ترمیم بافت، ارتقا زیست سازگاری و زیست فعالی، می توانند به عنوان یک ماده پوششی، با تشکیل لایه آپاتایت^{۱۳} بر روی سطح خود، منجر به ایجاد پیوندی مستحکم بین کاشتنی و بافت گردند. از این رو، شیشه های زیست فعال به دو روش ذوبی^{۱۴} و سل- ژل^{۱۵} سنتز می شوند که روش سل- ژل دارای مزایایی نظیر دمای پایین فرآیند، تخلخل در ابعاد نانو، سطح ویژه بالاتر و زیست فعالی بالاتر نسبت به روش ذوبی است [۱۴-۱۵].

در پژوهش های پیشین، کامپوزیت های^{۱۶} بر پایه پلیمر- شیشه زیست فعال، به عنوان پوشش برای افزایش مقاومت مکانیکی، زیست فعالی، چسبندگی سلولی، پایداری شیمیایی و عملکرد سطحی مورد بررسی و استفاده قرار گرفته است که نتایج حاکی از تشکیل یک لایه آپاتایت، برقراری پیوندی مستحکم بین کاشتنی و بافت سخت و نرم، ارتقا فرآیند رگ زایی، چسبندگی سلولی، فعالیت آنزیم و تمایز سلول های بنیادی مزانشیمی بود [۱۶-۱۸]. علاوه بر این در پژوهشی، یک داربست بر پایه ژلاتین- کیتوسان- شیشه زیست فعال S58 سنتز و مورد بررسی قرار گرفت که طبق نتایج، ارتقا نرخ تشکیل لایه آپاتایت، افزایش زیست فعالی و نیز افزایش مدول یانگ^{۱۷} داربست با افزایش درصد وزنی شیشه زیست فعال گزارش گردید [۱۹]. ضمن اینکه در مطالعه ای دیگر، داربست نانوکامپوزیتی بر پایه پلی کاپرولاکتون و شیشه زیست فعال S58 در حضور مقادیر صفر، پنج، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی شیشه

میزان ترشوندگی سطح، درصد جذب آب، زبری سطح، استحکام کششی، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^{۲۵} و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک^{۲۶} ارزیابی گردید.

۲- مواد و روش‌های انجام تحقیق

۲-۱- معرفی مواد اولیه

در این پژوهش به منظور سنتز پوشش نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست فعال S58، مواد اولیه پلیمر پلی کاپرولاکتون و پلیمر کیتوسان از شرکت سیگما آلدردیج آمریکا خریداری و استفاده گردید که مشخصات آن در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول (۱): مواد اولیه مورد نیاز به منظور ساخت پوشش نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست فعال S58.

مواد اولیه	پلی کاپرولاکتون	کیتوسان
ترکیب شیمیایی	$C_6H_{10}O_2$	$(C_8H_{13}O_5N)_n$
دمای ذوب	$60^\circ C$	$270^\circ C$
چگالی	$1/145 g/cm^3$	$1/20-38 g/mL$
وزن ملکولی متوسط (M_n)	$6000 g/mol$	$50000 g/mol$

۲-۲- سنتز نانوذرات شیشه زیست فعال S58

به منظور سنتز نانوذرات شیشه زیست فعال S58 با ترکیب شیمیایی $58SiO_2-33CaO-9P_2O_5$ (درصد وزنی) به روش سل-ژل، ابتدا $20/5 mL$ تترااتیل ارتوسیلیکات^{۲۷} در آب دیونیزه^{۲۸} و $50 mL$ اتانول حل شد و pH محلول با استفاده از اسید نیتریک $2 M$ تا دو تنظیم گردید. سپس $2 mL$ تری اتیل فسفات^{۲۹} و $13 gr$ کلسیم نترات^{۳۰} به محلول اضافه شد و به منظور ایجاد یک محلول همگن، توسط همزن مغناطیسی به مدت 60 دقیقه هم زده شد. همچنین سوسپانسیون حاصله دمای $60^\circ C$ به مدت 54 ساعت در آون قرار گرفت و پس از خشکسازي به مدت 72 ساعت در دمای $130^\circ C$ ، فرآیند پایدارسازی^{۳۱} در دمای $700^\circ C$ به مدت یک ساعت در کوره انجام گردید. ضمن اینکه پودر حاصل به مدت یک ساعت در

زیست فعال سنتز و بررسی گردید که نتایج حاکی از بالاترین مدول الاستیک، استحکام تسلیم، گرانروی کشسانی^{۱۸} و آبدوستی^{۱۹} در نمونه حاوی پنج درصد وزنی شیشه زیست فعال نسبت به سایر نمونه‌های سنتز شده در این مطالعه بود [۲۰]. همچنین در پژوهشی، پوشش کامپوزیتی بر پایه شیشه زیست فعال-کیتوسان سنتز شد و طبق نتایج بهبود مقاومت به خوردگی و استخوان‌زایی در کامپوزیت‌های مورد بررسی گزارش گردید [۲۱]. ضمن اینکه در مطالعه‌ای دیگر، پوشش نانوالیاف کامپوزیتی پلی کاپرولاکتون با نانوذرات آپاتایت و داروی ریمفامپیسین^{۲۰} سنتز شد و نتایج بررسی حاکی از افزایش زیست‌فعالی، ارتقا استحکام کششی، افزایش آبدوستی و کاهش زاویه تماس^{۲۱} و بهبود خواص مکانیکی آن بود [۲۲]. علاوه بر این، در پژوهشی رفتار خوردگی و خواص زیست‌فعالی پوشش‌های نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-آپاتایت بارگذاری شده با داروی سفالکسین مورد بررسی قرار گرفت و طبق نتایج کاهش زاویه تماس، افزایش آبدوستی، افزایش مقاومت به خوردگی، رهایش کنترل شده دارو و بهبود خواص زیستی آن گزارش شد [۲۳]. از این رو، به دلیل مشکلات ناشی از قرارگیری طولانی مدت کاشتنی‌های دائمی در بدن انسان، نظیر نیاز به جراحی مجدد برای خارج کردن کاشتنی از بدن و بروز سمیت سلولی، منجر به طراحی کاشتنی‌های موقت با قابلیت‌های زیستی نظیر زیست‌تخریب‌پذیری گردید که سنتز پوشش مناسب یکی از گزینه‌های اساسی در ارتقا کاربردهای درمانی آن‌ها می‌باشد؛ بنابراین در این پژوهش، پوشش‌های نانوکامپوزیتی بر پایه پلی کاپرولاکتون-کیتوسان، در حضور مقادیر صفر، یک، سه و پنج درصد وزنی شیشه زیست فعال S58 سنتز شده به روش سل-ژل، تهیه شد و تأثیر حضور مقادیر مختلف شیشه زیست فعال بر میزان زاویه تماس، جذب آب، زبری سطح و رفتار خوردگی آن‌ها، به منظور استفاده در کاربردهای درمانی مهندسی بافت^{۲۲}، توسط آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۲۳}، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^{۲۴}، زاویه تماس،

۱	۱۰	۸۹	PCB1
۳	۱۰	۸۷	PCB3
۵	۱۰	۸۵	PCB5

۲-۴- مشخصه‌یابی‌های پوشش نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست فعال S58

در این پژوهش، به منظور بررسی ریخت‌شناسی لایه آباتایت تشکیل شده بر روی پوشش نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست فعال S58، از میکروسکوپ الکترون روبشی مدل (SEM; Philips, XL30) استفاده شد. همچنین، برای آماده‌سازی نمونه‌ها قبل از انجام آزمون از چسب آلومینیومی دوطرفه به منظور رفع مشکل هدایت الکتریکی ضعیف نمونه‌ها و برقراری رسانایی الکتریکی استفاده شده و سپس لایه نازکی از فلز طلا به منظور ایجاد رسانایی و خنثی‌سازی شارژ الکتریسیته روی سطوح نمونه‌ها، به روش رسوب فیزیکی بخار روی پوشش‌ها اعمال گردید.

ضمن اینکه، میزان ترشوندگی سطح پوشش‌ها، از طریق اندازه‌گیری زاویه تماس آن‌ها مطابق با استانداردهای (ASTM D7334) و (ASTM D5964) توسط دستگاه (pendent drop IFT measurment apparatus-CA-ES10) در دمای اتاق، انجام شد و زاویه تماس آن‌ها توسط نرم‌افزار Image J مشخص گردید. ذکر این نکته حائز اهمیت است که استانداردهای مذکور برای توصیف میزان ترشوندگی و زاویه تماس، مطابق با اصول پذیرفته شده بین‌المللی استانداردسازی تنظیم شده در قطعنامه اصول توسعه استانداردهای بین‌المللی، دستورالعمل‌ها و توصیه‌های صادر شده توسط کمیته موانع فنی تجارت سازمان تجارت جهانی (TBT) تدوین شده است. علاوه بر این برای بررسی میزان جذب آب، ابتدا نمونه‌های مورد بررسی به شکل مکعب مربع و در ابعاد $20 \times 20 \text{ mm}^2$ تهیه شد و وزن نمونه‌ها قبل و بلافاصله پس از قرارگیری به مدت ۲۴ ساعت درون آب مقطر در دمای اتاق، با استفاده از رابطه (۱) اندازه‌گیری گردید. همچنین، به منظور بررسی میزان زبری سطح پوشش‌ها از آزمون زبری سطح توسط دستگاه Mitutoyo مدل SJ-210 استفاده شد که در آن نمونه‌ها با ابعاد

آسیاب گلوله‌ای^{۳۲} با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه آسیاب شد که در جدول (۲) نیز، مشخصات مواد اولیه مورد نیاز به منظور سنتز نانوذرات شیشه زیست فعال S58 آورده شده است.

جدول (۲): مواد اولیه مورد نیاز به منظور سنتز شیشه زیست فعال S58.

نام ماده	ترکیب شیمیایی	علامت اختصاری	نام شرکت سازنده
ترااتیل اروتوسیلیکات	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$	TEOS	سیگما آلدريج
تری اتیل فسفات	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$	TEP	سیگما آلدريج
کلسیم نترات	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	سیگما آلدريج
اتانول	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-	سیگما آلدريج
اسید نیتریک	HNO_3	-	سیگما آلدريج

۲-۳- سنتز پوشش نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست فعال S58

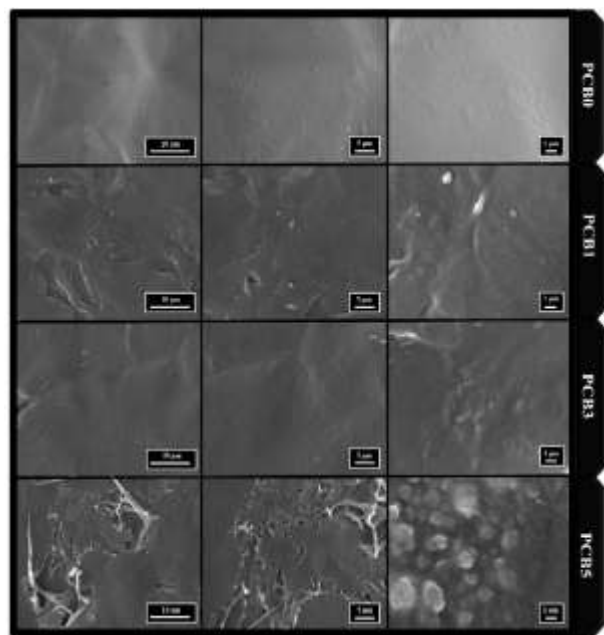
ابتدا پلیمر پلی کاپرولاکتون و پلیمر کیتوسان در اسید استیک^{۳۳} و اسید فرمیک^{۳۴} با درصد وزنی سه بر یک از آن‌ها، حل گردید و پس از هم زدن محلول تهیه شده به مدت سه ساعت با همزن مغناطیسی، نانوذرات شیشه زیست فعال S58 سنتز شده به محلول اضافه شد. همچنین با توجه به انرژی سطحی بالای نانوذرات شیشه زیست فعال و تمایل به کلوخه شدن، به منظور پخش بهتر این ذرات در محلول و جلوگیری از ایجاد کلوخه، نانوذرات شیشه زیست فعال S58 به صورت همگن در سوسپانسیون با استفاده از روش مافوق صوتی به مدت ۳۰ دقیقه توزیع شد. ضمن اینکه در جدول (۳) نام و ترکیب شیمیایی چهار نمونه از پوشش‌های نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست فعال S58 ارائه شده است.

جدول (۳): نام و ترکیب شیمیایی پوشش‌های نانوکامپوزیتی پلی

کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست فعال S58.

نام نمونه	پلیمر پلی کاپرولاکتون (Wt%)	پلیمر کیتوسان (Wt%)	شیشه زیست فعال 58S (Wt%)
PCB0	۹۰	۱۰	۰

حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی، پیوستگی سطحی مطلوب و عدم مشاهده ترک در سطح نمونه‌ها گزارش گردید که ضمن توزیع یکنواخت نانوذرات شیشه زیست فعال S58 در زمینه پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان و مرطوب شدن نانوذرات توسط پلیمر، هیچ گونه ترک و تخریبی در سطح نمونه‌ها با افزایش کسر وزنی نانوذرات شیشه زیست فعال مشاهده نشد [۲۴-۲۵]. همچنین با توجه به تصاویر، افزایش درصد وزنی نانوذرات شیشه زیست فعال در نمونه‌های PCB1، PCB3 و PCB5 نسبت به نمونه PCB0 و پراکندگی نانوذرات در زمینه پلیمری قابل مشاهده است. ضمن اینکه افزایش کسر وزنی شیشه زیست فعال در نمونه PCB5، به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا نانوذرات، منجر به افزایش انرژی سطحی و به تبع آن توزیع غیریکنواخت آن‌ها در زمینه پلیمری و ایجاد کلوخه گردید [۲۴].



شکل (۱): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های پوشش نانوکامپوزیتی.

۳-۲- بررسی نتایج آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس و میزان آبدوستی

۲۰×۲۰ mm² تهیه و مورد بررسی قرار گرفت. ضمن اینکه، آزمون بررسی خواص کششی پوشش‌ها، به منظور بررسی تأثیر افزودن نانوذرات شیشه زیست فعال بر خواص مکانیکی و محاسبه نیروی پارگی آن‌ها، با سرعت ۱۰ mm/min و اعمال بار ۱۰۰ نیوتون توسط دستگاه 1446-Zwick و طبق استاندارد (ASTM D882) انجام شد و سپس نمودارهای تنش اعمالی و تغییر طول ترسیم گردید. علاوه بر این، رفتار خوردگی نمونه‌ها در محلول شبیه‌سازی شده بدن^{۳۵} به عنوان یک محیط خورنده در دمای ۲۵ °C و pH=۷/۴، توسط آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با استفاده از یک پتانسیواستات/گالوانوستات مدل (PARSTAT-2273) انجام گرفت. از این رو، از یک سلول سه الکترودی مرسوم شامل (Ag/AgCl) به عنوان الکترود مرجع، ورقی از جنس پلاتین به عنوان الکترود مقابل و نمونه‌ها به عنوان الکترود کاری استفاده گردید که قبل از انجام آزمون نیز، نمونه‌ها به به منظور رسیدن به پتانسیل مدار باز پایدار به مدت یک ساعت محلول شبیه‌سازی شده بدن قرار گرفتند. همچنین، آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانسی ۱۰^{-۲} تا ۱۰^۵، آزمون پلاریزاسیون در محدوده ۰/۲۵- تا ۱/۶ V و پتانسیل مدار باز پایدار در نرخ اسکن ۱ mV/s انجام شد که ارزیابی منحنی‌ها نیز، توسط نرم‌افزار Nova 1.7.8 انجام گرفت.

$$(1) \quad 100 \times (\text{وزن اولیه} / \text{وزن اولیه} - \text{وزن نهایی}) = (\%) \text{ جذب آب}$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی

در شکل (۱) تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی نمونه‌های پوشش نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست فعال S58 در حضور مقادیر صفر، یک، سه و پنج درصد وزنی شیشه زیست فعال ارائه شده است. از این رو طبق تصاویر

جذب آب عمل می کنند که منجر به جذب مولکول های آب در سطح پوشش ها می شوند و با کاهش زاویه تماس و افزایش خاصیت ترشوندگی، باعث بهبود خواص مقاومت به خوردگی آن ها می گردند [۲۹].

جدول (۴): میزان زاویه تماس نمونه های پوشش نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست فعال S58.

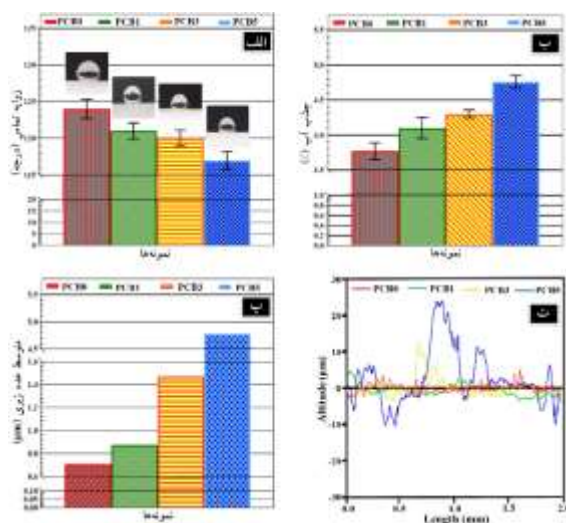
نمونه	زاویه تماس (درجه)
PCB0	$124 \pm 1/3$
PCB1	$121 \pm 1/1$
PCB3	$120 \pm 1/1$
PCB5	$117 \pm 1/2$

۳-۳- بررسی نتایج اندازه گیری میزان جذب آب

میزان توانایی جذب آب سطح پوشش ها، به عواملی نظیر میزان ترشوندگی پوشش، اندازه و حجم تخلخل ها در ساختار پوشش وابسته است که در شکل (۲-ب) و جدول (۵) درصد جذب آب نمونه های پوشش نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست فعال S58 ارائه شده است [۳۰]. از این رو طبق نتایج حاصل از اندازه گیری میزان جذب آب پوشش ها، افزایش کسر وزنی نانوذرات شیشه زیست فعال در ترکیب شیمیایی پوشش ها، منجر به افزایش حجم تخلخل ها و به تبع آن افزایش میزان جذب آب در آن ها گردید؛ به عبارت دیگر، میزان جذب آب در نمونه PCB5 برابر با $4/0 \pm 76/09$ درصد بود که این مقدار در نمونه های PCB1، PCB3 و PCB0 کمتر و به ترتیب $4/30 \pm 0/06$ ، $4/10 \pm 0/15$ و $3/0 \pm 77/12$ درصد گزارش شد. همچنین طبق مطالعات پیشین، افزایش حجم تخلخل ها در ساختار پوشش، علاوه بر افزایش فضای قابل دسترس برای حضور آب در داخل ساختار پوشش، منجر به افزایش مساحت سطح در دسترس و به تبع آن تسهیل و ارتقا نرخ تشکیل لایه آپاتیت می گردد [۳۱]. ضمن اینکه طبق نتایج، میزان جذب آب در نمونه PCB5 از تمامی نمونه ها بیشتر است و علت آن حضور کسر وزنی بالاتر نانوذرات شیشه زیست فعال در پوشش می باشد که علاوه بر افزایش زبری سطح نمونه، به

ترشوندگی سطح یکی از عوامل اصلی در تعیین عملکرد خوردگی مواد زیستی است و این قابلیت با استفاده از اندازه گیری زاویه تماس قابل بررسی است که در شکل (۲-الف) و جدول (۴) میزان زاویه تماس نمونه های پوشش نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست فعال S58 ارائه شده است. از این رو طبق نتایج، افزایش ترشوندگی سطح پوشش های نانوکامپوزیتی با افزایش کسر وزنی شیشه زیست فعال گزارش گردید که این امر حاکی از طبیعت آب دوست پلیمر کیتوسان در پوشش های نانوکامپوزیتی، حضور گروه های سیلانول در شیشه زیست فعال، پیوند سطحی گروه های سیلانول (Si-OH) و به تبع آن افزایش خاصیت آبدوستی پوشش های مورد بررسی است. همچنین طبق پژوهش های پیشین، کاهش زاویه تماس آب با سطح، منجر به افزایش خاصیت ترشوندگی آن می شود که طبق جدول (۴) زاویه تماس در نمونه PCB0 برابر با $124 \pm 1/3$ درجه گزارش شد و افزودن شیشه زیست فعال تا پنج درصد وزنی در نمونه PCB5 منجر به کاهش زاویه تماس به $117 \pm 1/2$ درجه گردید. ضمن اینکه، زاویه تماس در تمام نمونه های مورد بررسی بالای ۹۰ درجه است و پوشش های نانوکامپوزیتی مذکور در گروه پوشش هایی با خاصیت آبدوستی کم قرار دارند. ذکر این نکته حائز اهمیت است که تخریب یک پوشش می تواند با کنترل ترشوندگی سطح برای یک کاربرد خاص تنظیم شود و حضور SiO_2 در ترکیب شیمیایی نانوذرات شیشه زیست فعال، امکان کنترل زاویه تماس پوشش با عامل دار کردن گروه های مختلف را فراهم می کند؛ به عبارت دیگر، افزایش کسر وزنی نانوذرات شیشه زیست فعال در ترکیب شیمیایی پوشش های مورد بررسی، از طریق حضور گروه های سیلانول در ساختار شیشه زیست فعال، افزایش زبری سطح و به تبع آن افزایش محل های تماس بین آب و سطح، منجر به افزایش خاصیت ترشوندگی و کاهش زاویه تماس گردید که در تطابق با مطالعات پیشین است [۲۶-۲۸]. همچنین، گروه های سیلانول با پیوند سطحی Si-OH در ساختار شیشه های زیست فعال، به عنوان محل های

پوشش‌ها ارتباط مستقیمی با میزان آبدوستی سطح آن‌ها دارد و افزودن شیشه‌های زیست‌فعال به ترکیب شیمیایی پوشش‌های نانوکامپوزیتی پلیمری-سرامیکی، منجر به ارتقا زبری سطح کاهش یافته توسط جزء پلیمری می‌گردد [۳۵-۳۷]. ضمن اینکه، میزان زبری سطح کنترل شده پوشش‌ها، می‌تواند به ثبات اولیه کاشتنی کمک کند و پایداری شیمیایی آن‌ها را به شدت بهبود بخشد. این در حالی است که افزایش بیش از حد زبری سطح، ممکن است باعث رهايش غير کنترل شده یون‌ها از سطح پوشش و خوردگی در اطراف آن گردد و ضمن افزایش زمان بستری و هزینه‌های درمان، کیفیت زندگی بیماران را نیز کاهش دهد [۳۵-۳۶]. علاوه بر این، افزایش کسر وزنی نانوذرات شیشه زیست‌فعال در ترکیب شیمیایی پوشش‌های مورد بررسی، منجر به افزایش تحرک ذرات درشت، رسوب آن‌ها در بین ذرات ریز، افزایش تراکم و به تبع آن افزایش زبری سطح گردید که در تطابق با پژوهش‌های پیشین است [۳۷-۳۸].



شکل (۲): (الف) میزان زاویه تماس، (ب) میزان جذب آب، (پ) متوسط عدد زبری و (ت) نمودار زبری سنجی نمونه‌های پوشش نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست‌فعال S58.

۳-۵- بررسی نتایج آزمون خواص کششی

بهبود خواص مکانیکی یک پوشش نانوکامپوزیتی وابسته به خواص فیزیکی فاز تقویت‌کننده آن نظیر اندازه ذرات، شکل

دلیل وجود زنجیره Si-O-Si در ساختار نانوذرات شیشه زیست‌فعال با تسهیل فرآیند آبکافت، منجر به افزایش قابلیت جذب آب در نمونه مذکور گردید که در تطابق با پژوهش‌های پیشین است [۳۲-۳۴].

جدول (۵): درصد جذب آب نمونه‌های پوشش نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست‌فعال S58.

نمونه	جذب آب (%)
PCB0	۳/۷۷±۰/۱۲
PCB1	۴/۱۰±۰/۱۵
PCB3	۴/۳۰±۰/۰۶
PCB5	۴/۷۶±۰/۰۹

۳-۴- بررسی نتایج آزمون میزان زبری سطح

افزایش زبری سطح یک پوشش با افزایش مکان‌های تماس بین آب و سطح، منجر به بهبود خاصیت آبدوستی آن می‌گردد که در شکل (۲- پ و ت) و جدول (۶) به ترتیب نمودارهای زبری سنجی و متوسط عدد زبری نمونه‌های پوشش نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست‌فعال S58 ارائه شده است.

جدول (۶): اعداد آزمون زبری سنجی نمونه‌های پوشش نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست‌فعال S58.

نمونه	متوسط عدد زبری (μm)
PCB0	۰/۷۰۷
PCB1	۰/۸۷۶
PCB3	۱/۴۷۱
PCB5	۴/۷۷۸

از این رو با توجه به جدول (۶)، عدد زبری با افزایش کسر وزنی نانوذرات شیشه زیست‌فعال تا پنج درصد وزنی در نمونه PCB5 به ۴/۷۷۸ μm رسید و این در حالی است که عدد زبری در نمونه فاقد شیشه زیست‌فعال (نمونه PCB0) برابر با ۰/۷۰۷ μm بود و افزودن شیشه زیست‌فعال به ترکیب شیمیایی پوشش‌ها منجر به افزایش قابل ملاحظه‌ای در عدد زبری سطح نمونه‌های مورد بررسی شد. همچنین طبق مطالعات پیشین، میزان زبری سطح

استحکام کششی نمونه‌های PCB0، PCB1، PCB3 و PCB5 به ترتیب $6/12$ ، $8/90$ ، $9/70$ و $10/06$ است و با توجه به آن، افزایش کسر وزنی نانوذرات شیشه زیست فعال از سه به پنج درصد وزنی در نمونه‌های PCB3 و PCB5، منجر به افزایش قابل ملاحظه‌ای در استحکام نمونه PCB5 نگردید که علت آن کلوخه شدن نانوذرات شیشه زیست فعال به دلیل زیاد بودن انرژی سطحی آن و توزیع غیریکنواخت ذرات شیشه زیست فعال است. علاوه بر این، تجمع نانوذرات شیشه زیست فعال می‌تواند به عنوان یک نقطه تمرکز تنش عمل کند و منجر به کاهش خواص مکانیکی پوشش گردد که وابستگی زیادی به بهمکنش و توزیع مناسب نانوذرات شیشه زیست فعال در ساختار پلیمری پوشش دارد.

طبق جدول (۷)، تغییر طول نمونه‌های PCB0، PCB1، PCB3 و PCB5 به ترتیب $6/70$ ، $7/80$ ، $8/20$ و $8/90$ درصد است که با توجه به آن، افزایش کسر وزنی نانوذرات شیشه زیست فعال منجر به کاهش اختلاف در خواص کششی نمونه‌های PCB3 و PCB5 گردید. همچنین طبق نتایج حاصل از آزمون مذکور، استحکام کششی و درصد تغییر طول نسبی پوشش‌های نانوکامپوزیتی با افزودن نانوذرات شیشه زیست فعال بهبود یافت که این امر حاکی از افزایش کلوخه شدن ذرات پس از افزایش کسر وزنی شیشه زیست فعال و بهبود خواص کششی پوشش است.

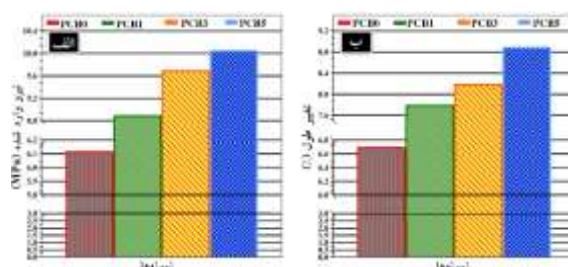
جدول (۷): نیروی پارگی نمونه‌های پوشش نانوکامپوزیتی پلی

کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست فعال S58.

نمونه	تنش (MPa)	کرنش (%)
PCB0	6/12	6/70
PCB1	8/90	7/80
PCB3	9/70	8/20
PCB5	10/06	8/90

۳-۶- بررسی نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

ذرات، نسبت ابعادی آن، نحوه توزیع و پراکندگی ذرات در زمینه و بهمکنش بین ذرات با پلیمر دارد که در شکل (۳) و جدول (۷) به ترتیب نمودار تنش اعمالی، نمودار تغییر طول و نیروی پارگی نمونه‌های پوشش نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست فعال S58 ارائه شده است. از این رو طبق نتایج حاصل از آزمون کششی، افزودن نانوذرات شیشه زیست فعال به دلیل داشتن اندازه ذرات مطلوب در ابعاد نانو و سختی و استحکام بالاتر نسبت به پلیمرها، منجر به بهبود چشمگیری در استحکام کششی پوشش‌ها گردید؛ به عبارت دیگر، حضور نانوذرات شیشه زیست فعال به عنوان فاز تقویت کننده در زمینه پلیمری، منجر به ایجاد پدیده جذب انرژی شد که بر اساس این نظریه، هنگام اعمال نیروی کششی به نانوکامپوزیت، ضمن جذب و مهار قسمت زیادی از نیرو توسط فاز تقویت کننده در نانوکامپوزیت (نانوذرات شیشه زیست فعال)، ایجاد یک شبکه موقت بین فاز تقویت کننده شیشه زیست فعال و زنجیره‌های پلیمری، باعث حرکت زنجیره پلیمری پس از وارد آمدن نیرو محدود و افزایش استحکام کششی می‌شود [۳۹].



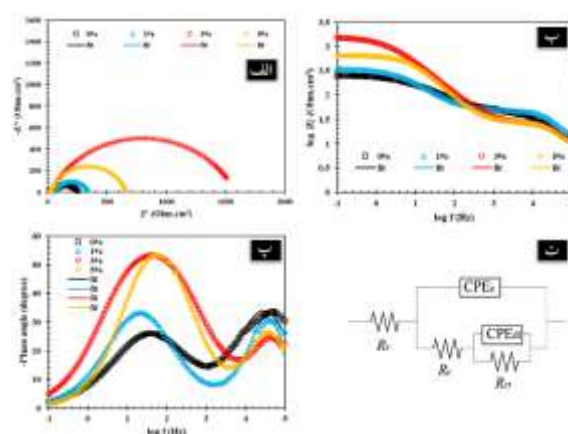
شکل (۳): الف) تنش اعمالی و ب) تغییر طول نمونه‌های پوشش

نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست فعال S58.

همچنین در شکل (۳-الف و ب) به ترتیب تأثیر افزودن نانوذرات شیشه زیست فعال بر نیروی وارده و تغییر طول در هر یک از نمونه‌های پوشش نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست فعال S58 ارائه شده است که طبق آن، افزایش کسر وزنی نانوذرات شیشه زیست فعال، منجر به افزایش استحکام نهایی پوشش نانوکامپوزیتی گردید. ضمن اینکه،

همچنین طبق شکل (۴-پ)، افزایش ارتفاع در قله‌های زاویه فاز نمونه‌های حاوی سه و پنج درصد وزنی نانوذرات شیشه زیست‌فعال (نمونه PCB3 و PCB5) حاکی از مقاومت بیشتر نمونه‌های مذکور نسبت به سایر نمونه‌های مورد بررسی است. ذکر این نکته حائز اهمیت است که مقدار دقیق مقاومت نمونه‌ها باید از توسط مدلسازی این نتایج با مدار معادل الکتروشیمیایی تعیین گردد که برای تعیین شکل مدار معادل الکتروشیمیایی، تعیین تعداد ثابت زمانی دستگاه ضروری است؛ به عبارت دیگر، تعداد ثابت زمانی به معنی تعداد خازن/مقاومت‌های موازی در مدار معادل الکتروشیمیایی است که تعداد ثابت زمانی دستگاه با توجه به منحنی‌های باد-زاویه قابل تشخیص است. علاوه بر این، طبق شکل (۴-ت) وجود دو قله در منحنی باد-زاویه فاز تمامی نمونه‌های مورد بررسی در این پژوهش، حاکی از دو ثابت زمانی بودن آن‌ها می‌باشد که به‌منظور تعیین دقیق مؤلفه‌های الکتروشیمیایی، نتایج حاصل از آزمون امپدانس بر روی مدار معادل الکتروشیمیایی منطبق گردید. همچنین مدار معادل مذکور، شامل سه مقاومت (به ترتیب از چپ مقاومت محلول، مقاومت پوشش و مقاومت انتقال شارژ) و دو عنصر فاز ثابت (مربوط به پوشش و لایه دوگانه) است که به دلیل عدم موازی بودن صفحات لایه دوگانه ایجاد شده بین سطح الکتروود و الکترولیت و ناهموازی صفحه الکتروود و پوشش، از عنصر فاز ثابت به جای خازن ایده‌آل استفاده شد. ضمن اینکه، امپدانس خازن برابر با $Z = 1/j\omega C$ و این مقدار برای CPE برابر با $Z = 1/(Y_0 j\omega)^n$ است که در این ترکیب‌ها C به معنی ظرفیت خازن، ω زاویه فاز، Y_0 ادمیتانس (برعکس امپدانس و معادل مؤلفه ظرفیت در خازن ایده‌آل) و ز عبارت موهومی $1-j$ است. علاوه بر این، اختلاف این دو تنها در توان n است که این مقدار عددی بین صفر و یک است و مقدار صفر و یک آن به ترتیب حاکی از مقاومت ایده‌آل و خازن ایده‌آل می‌باشد. همچنین، مدلسازی نمونه‌های اندازه‌گیری شده با مدار معادل الکتروشیمیایی به‌خوبی بر منحنی‌های نایکویست و باد منطبق

در شکل (۴-الف-ت) به ترتیب منحنی‌های نایکویست Z' بر حسب Z'' ، باد-امپدانس، باد-زاویه فاز و مدار معادل دو ثابت زمانی نمونه‌های پوشش نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست‌فعال S58 ارائه شده است. همچنین، در منحنی‌های نایکویست فرکانس از سمت راست به سمت چپ منحنی (به صورت پادساعتگرد) افزایش می‌یابد و نقطه انتهایی در سمت چپ و نقطه ابتدایی در سمت راست منحنی، به ترتیب دارای بیشترین و کمترین فرکانس است که در این منحنی‌ها افزایش قطر، حاکی از افزایش مقاومت به خوردگی ماده است. از این رو طبق شکل (۴-الف)، نمونه حاوی سه درصد وزنی نانوذرات شیشه زیست‌فعال (نمونه PCB3) دارای بیشترین مقاومت به خوردگی و نمونه فاقد این فاز تقویت‌کننده (نمونه PCB0) دارای کمترین مقاومت به خوردگی است. ضمن اینکه، امپدانس در کمترین فرکانس بیانگر مقاومت کل ماده در برابر خوردگی است و طبق شکل (۴-ب)، امپدانس در کمترین فرکانس نمونه‌های حاوی سه، پنج و یک درصد وزنی نانوذرات شیشه زیست‌فعال (نمونه‌های PCB3، PCB5 و PCB1)، بالاترین مقاومت به خوردگی و نمونه فاقد نانوذرات شیشه زیست‌فعال (نمونه PCB0)، کمترین مقاومت به خوردگی را داشتند [۴۰].



شکل (۴): الف) منحنی‌های نایکویست، ب) باد-امپدانس، پ) باد-زاویه فاز (نقاط نتایج حاصل از آزمون و خطوط نتایج حاصل از فیت) و ت) مدار معادل منحنی دو ثابت زمانی نمونه‌های پوشش نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست‌فعال S58.

پیشین، این امر به دلیل قرارگیری ذرات در تخلخل‌های پوشش و جلوگیری از عبور الکترولیت از آن‌ها است [۴۰-۴۱]. این در حالی است که با افزایش بیشتر کسر وزنی نانوذرات شیشه زیست‌فعال در ساختار پوشش تا پنج درصد وزنی و تجمع ذرات در تخلخل‌های پوشش، ایجاد نواحی جدید مستعد برای عبور الکترولیت و به تبع آن کاهش مقاومت پوشش در برابر نفوذ عوامل خورنده گردید.

گردید و امر حاکی از قابل اعتماد بودن نتایج حاصل از مدلسازی است که در جدول (۸)، مقادیر مؤلفه‌های حاصل از مدلسازی نتایج آزمون امپدانس بر روی مدار معادل الکتروشیمیایی ارائه شده است. با توجه به جدول (۸)، مقادیر ظرفیت خازن معادل پوشش و لایه دوگانه به ترتیب از روابط (۲) و (۳) ارزیابی گردید و طبق آن، افزایش کسر وزنی نانوذرات شیشه زیست‌فعال تا سه درصد وزنی در ساختار پوشش، منجر به افزایش مقاومت به خوردگی آن گردید که طبق مطالعات

جدول (۸): مؤلفه‌های حاصل از مدلسازی نتایج آزمون امپدانس بر روی مدار معادل الکتروشیمیایی نمونه‌های پوشش نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست‌فعال S58.

نمونه	R_s (ohm.cm ²)	$Y0_c$ (S.sec ⁿ .cm ⁻²)	n_1	R_c (ohm.cm ²)	C_c (nF/cm ²)	$Y0_{dl}$ (S.sec ⁿ .cm ⁻²)	n_2	R_{ct} (ohm.cm ²)	C_{ct} (μF/cm ²)
PCB0	9/78	$1/30 \times 10^{-6}$	0/88	36/6	334/58	$9/37 \times 10^{-4}$	0/74	211/2	177/34
PCB1	13/99	$5/43 \times 10^{-7}$	0/89	41/71	1924/42	$7/56 \times 10^{-4}$	0/83	312/8	95/10
PCB3	11/67	$1/99 \times 10^{-7}$	0/94	44/88	94/75	$6/07 \times 10^{-5}$	0/92	1604	32/29
PCB5	11/76	$3/31 \times 10^{-7}$	0/92	17/16	115/79	$9/11 \times 10^{-5}$	0/92	621/0	50/18
PCB0	9/78	$1/30 \times 10^{-6}$	0/88	36/6	334/58	$9/37 \times 10^{-4}$	0/74	211/2	177/34
PCB1	13/99	$5/43 \times 10^{-7}$	0/89	41/71	1924/42	$7/56 \times 10^{-4}$	0/83	312/8	95/10
PCB3	11/67	$1/99 \times 10^{-7}$	0/94	44/88	94/75	$6/07 \times 10^{-5}$	0/92	1604	32/29

ساختار پوشش و کمترین ظرفیت خازن به دلیل پر شدن تخلخل‌ها توسط نانوذرات شیشه زیست‌فعال است. همچنین، خازن معادل لایه دوگانه نیز در نمونه PCB3 کمتر از سایر نمونه‌های مورد بررسی بود که این امر حاکی از عدم گسترش الکترولیت به زیرپوشش است.

$$C_c = (Y0_c \times R_c^{1-n})^{1/n} \quad (2)$$

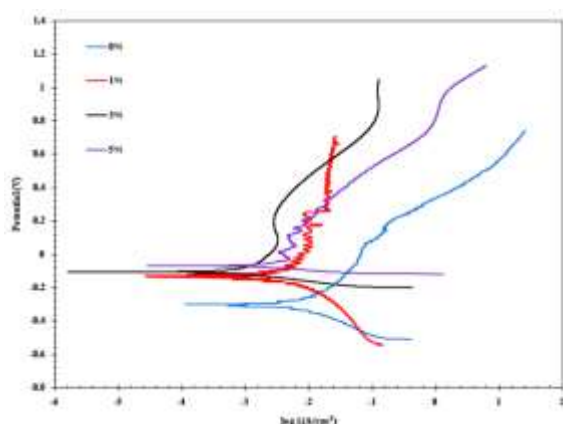
$$C_{ct} = (Y0_{ct})^{1/n} \times ((R_{ct} \times R_s)/(R_{ct} + R_s))^{(1-n)/n} \quad (3)$$

۳-۲- بررسی نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

در شکل (۵)، منحنی‌های حاصل از آزمون پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست‌فعال S58 ارائه شده است که طبق آن، افزایش شیب خطوط آندی منحنی پلاریزاسیون تافل برای نمونه PCB3، حاکی از افزایش انرژی فعال‌سازی لازم به‌منظور انحلال پوشش در محلول شبیه‌سازی شده بدن است که منجر به

همچنین اگر مقاومت کل مجموعه در برابر خوردگی را برابر مجموع مقاومت انتقال بار و مقاومت پوشش در نظر گرفته شود، این مقدار برای نمونه حاوی سه درصد وزنی نانوذرات شیشه زیست‌فعال بیش از $1/6 \text{ Kohm.cm}^2$ است که از سایر نمونه‌های مورد بررسی به‌طور قابل توجهی بیشتر است. ضمن اینکه، این مقدار برای نمونه حاوی ۵ درصد وزنی نانوذرات شیشه زیست‌فعال حدود 650 ohm.cm^2 محاسبه گردید و نمونه فاقد فاز تقویت‌کننده دارای کمترین مقدار مقاومت به خوردگی بود که این نتایج در تطابق با نتایج حاصل از منحنی‌های نایکوئیست و باد است. علاوه بر این، به دلیل ضریب دی‌الکتریک بالاتر آب نسبت به پوشش بر پایه PCI-CS، با افزایش نفوذ الکترولیت در پوشش، مدار ظرفیت خازن معادل پوشش نیز افزایش می‌یابد؛ بنابراین طبق نتایج حاصل از بررسی خازن معادل پوشش، نمونه PCB0 دارای بالاترین ظرفیت خازن و بیشترین میزان از نفوذ الکترولیت در ساختار پوشش است و نمونه PCB3 نیز، دارای کمترین میزان از نفوذ الکترولیت در

شده است و افزایش پتانسیل خوردگی به معنای کاهش تمایل ترمودینامیکی به خوردگی می باشد [۴۴-۴۶].



شکل (۵): منحنی های پلاریزاسیون نمونه های پوشش نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست فعال S58.

از این رو، افزایش پتانسیل خوردگی پوشش با افزایش کسر وزنی شیشه زیست فعال در ساختار آن، منجر به کاهش فعالیت ترمودینامیکی نمونه های مورد بررسی شد و افزایش شیب های آنودی و کاتدی در حضور مقادیر بالاتر شیشه زیست فعال در پوشش ها، باعث افزایش مقاومت به خوردگی پوشش در حضور شیشه زیست فعال به عنوان عامل تقویت کننده گردید.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، پوشش نانوکامپوزیتی بر پایه پلی کاپرولاکتون-کیتوسان، در حضور مقادیر صفر، یک، سه و پنج درصد وزنی شیشه زیست فعال S58 سنتز شده به روش سل-ژل، تهیه شد و تأثیر حضور مقادیر مختلف شیشه زیست فعال بر میزان زاویه تماس، جذب آب، زبری سطح، استحکام کششی و رفتار خوردگی آن ها، توسط مشخصه یابی های متالورژیکی ارزیابی گردید که می توان نتایج زیر را ارائه کرد:

۱. طبق نتایج حاصل از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی، مشاهده حضور نانوذرات شیشه زیست فعال در پوشش ها و پیوستگی سطحی مطلوب و عدم مشاهده ترک در سطح نمونه ها گزارش گردید.

افزایش مقاومت به خوردگی آن گردید. همچنین طبق بررسی جریان خوردگی نمونه های مورد بررسی، شیف به سمت چپ و بالا نمونه PCB3 بیانگر افزایش مقاومت به خوردگی نمونه مذکور نسبت به سایر نمونه ها است [۴۲]. ضمن اینکه، داده های حاصل از برونیابی تافلی نمونه های پوشش نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست فعال S58 در جدول (۹) ارائه شده است که در آن، β_a و β_c به ترتیب شیب شاخه های آنودی و کاتدی، E_{corr} پتانسیل خوردگی نمونه ها، i_{corr} چگالی جریان خوردگی و R_p مقاومت پلاریزاسیون است.

جدول (۹): مؤلفه های حاصل از مدلسازی نتایج آزمون امپدانس بر روی

مدار معادل الکتروشیمیایی نمونه های پوشش نانوکامپوزیتی پلی

کاپرولاکتون-کیتوسان-شیشه زیست فعال S58.

نمونه	β_a (v.dec ⁻¹)	β_c (-v.dec ⁻¹)	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p (Ωcm^2)
PCB0	0/103	0/113	-0/65	12/24	191/1471
PCB1	0/322	0/119	-0/57	10/21	369/509
PCB3	0/119	0/226	-0/29	2/05	1651/08
PCB5	0/212	0/335	-0/26	8/6	655/514

مؤلفه های الکتروشیمیایی با تعیین محل تقاطع امتداد قسمت های خطی شاخه های آنودی و کاتدی منحنی های پلاریزاسیون و استفاده از رابطه (۴) به دست می آید که مقدار آن برابر با مقاومت به خوردگی مجموعه می باشد [۴۳].

$$R_p = \beta_a \beta_c / 2.3031 I_{corr} (\beta_a + \beta_c) \quad (3)$$

طبق جدول (۹)، روند تغییرات مقاومت پلاریزاسیون شبیه به روند تغییرات مقاومت کل به دست آمده در نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی است که این امر حاکی از افزایش مقاومت به خوردگی مجموعه با افزایش کسر وزنی نانوذرات شیشه زیست فعال در پوشش تا سه درصد وزنی و کاهش مقاومت به خوردگی آن با افزایش کسر وزنی نانوذرات شیشه زیست فعال در پوشش تا پنج درصد وزنی می باشد. همچنین با توجه به مطالعات پیشین، پتانسیل خوردگی به عنوان معیاری برای تمایل ترمودینامیکی به خوردگی در نظر گرفته

پوشش در نمونه مذکور تا 0.29 V - و کاهش چگالی جریان خوردگی تا $2.05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ بود.

۵- منابع

- [1] M. M. De Castro, D. R. Lopes & L. V. Dias, "Mg-based composites for biomedical applications", *Magnesium Alloys Structure and Properties*, vol. 107, doi: 10.5772/intechopen.95079, 2022.
- [2] G. D. Cha, D. Kang, J. Lee & D. H. Kim, "Bioresorbable electronic implants: history, materials, fabrication, devices, and clinical applications", *Advanced Healthcare Materials*, vol. 8, no. 11, p. 1801660, doi: 10.1002/adhm.201801660, 2019.
- [3] R. Venkatesh & H. Kanagasabapathy, "Analysing the characteristics of magnesium based composites for biomedical applications", *Materials Today: Proceedings*, doi: 10.1016/j.matpr.2023.03.039, 2023.
- [4] G. Uppal, A. Thakur, A. Chauhan & S. Bala, "Magnesium based implants for functional bone tissue regeneration—A review", *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 10, no. 2, pp. 356-386, doi: 10.1016/j.jma.2021.08.017, 2022.
- [5] R. M. Pilliar, "Metallic biomaterials", *Biomedical Materials*, pp. 1-47, doi: 10.1007/978-3-030-49206-9_1, 2021.
- [6] M. Prakasam, J. Locs, K. Salma-Ancane, D. Loca, A. Largeteau L. Berzina-Cimdina, "Biodegradable materials and metallic implants—a review", *Journal of Functional Biomaterials*, vol. 8, no. 4, p. 44, doi: 10.3390/jfb8040044, 2017.
- [7] N. O. Joy-anne, Y. Su, X. Lu, P. H. Kuo, J. Du & D. Zhu, "Bioactive glass coatings on metallic implants for biomedical applications", *Bioactive Materials*, vol. 1, no. 4, pp. 261-270, doi: 10.1016/j.bioactmat.2019.09.002, 2019.
- [8] H. Hornberger, S. Virtanen & A. R. Boccaccini, "Biomedical coatings on magnesium alloys—a review", *Acta Biomaterialia*, vol. 8, no. 7, pp. 2442-2455, doi: 10.1016/j.actbio.2012.04.012, 2012.
- [9] M. A. Woodruff & D. W. Hutmacher, "The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century", *Progress in Polymer Science*, vol. 35, no. 10, pp. 1217-1257, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002, 2010.

۲. افزایش کسر وزنی نانوذرات شیشه زیست فعال تا پنج درصد وزنی در ترکیب شیمیایی پوشش ها، منجر به افزایش آبدوستی و کاهش زاویه تماس نمونه PCB5 نسبت به سایر نمونه ها گردید و مقدار زاویه تماس در نمونه های PCB3 و PCB5 نسبت به نمونه PCB0 به ترتیب از $3/2$ و $5/6$ درصد کاهش یافت.

۳. افزایش کسر وزنی نانوذرات شیشه زیست فعال تا پنج درصد وزنی در ترکیب شیمیایی پوشش ها، منجر به افزایش میزان جذب آب و ایجاد تخلخل بیشتر در آن ها گردید و میزان جذب آب در نمونه PCB0 نسبت به نمونه PCB5 به ترتیب از $3/0 \pm 77/12$ به $4/76 \pm 0/09$ درصد افزایش یافت که دلیل آن وجود زنجیره Si-O-Si در ساختار شیشه های زیست فعال، تسهیل فرآیند آبکافت و افزایش قابلیت جذب آب در آن ها است.

۴. افزایش کسر وزنی نانوذرات شیشه زیست فعال تا پنج درصد وزنی در ترکیب شیمیایی پوشش ها، منجر به بهبود خواص مکانیکی و استحکام کششی پوشش ها گردید و استحکام کششی نمونه های PCB0، PCB3 و PCB5 به ترتیب به $6/12$ ، $9/70$ و $10/06$ افزایش یافت که مقدار آن در نمونه PCB5 نزدیک به نمونه PCB3 بود و دلیل آن کلوخه شدن نانوذرات شیشه زیست فعال به عنوان فاز تقویت کننده در زمینه پلیمری است.

۵. افزایش کسر وزنی نانوذرات شیشه زیست فعال تا پنج درصد وزنی در ترکیب شیمیایی پوشش ها، منجر به افزایش زبری سطح پوشش ها گردید و عدد زبری در نمونه PCB0 نسبت به نمونه PCB5 به ترتیب از $0/707 \mu\text{m}$ به $4/778$ افزایش یافت و افزایش زبری سطح بیشتر، باعث افزایش آبدوستی از طریق افزایش مکان های تماس بین آب و سطح پوشش ها گردید.

۶. نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، حاکی از بالاترین میزان از مقاومت به خوردگی در نمونه PCB3 بود و تحلیل آزمون پلاریزاسیون، بیانگر افزایش پتانسیل خوردگی

Advanced Materials in Engineering, vol. 38, no. 3, doi: 10.47176/JAME.38.3.20201, 2019.

[19] Z. Ahmadi & F. Moztaezadeh, "Synthesizing and characterizing of gelatin-chitosan-bioactive glass (58s) scaffolds for bone tissue engineering", Silicon, vol. 10, pp. 1393-1402, doi: 10.1007/s12633-017-9616-z, 2018.

[20] A. Shahin-Shamsabadi, A. Hashemi, M. Tahriri, F. Bastami, M. Salehi & F. M. Abbas, "Mechanical, material, and biological study of a PCL/bioactive glass bone scaffold: Importance of viscoelasticity", Materials Science and Engineering C, vol. 1, no. 90, pp. 280-288, doi: 10.1016/j.msec.2018.04.080, 2018.

[21] M. Mehdipour & A. Afshar, "A study of the electrophoretic deposition of bioactive glass-chitosan composite coating", Ceramics International, vol. 38, no. 1, pp. 471-476, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.07.029, 2012.

[22] A. S. Kiran, A. Kizhakeyil, R. Ramalingam, N. K. Verma, R. Lakshminarayanan, T. S. Kumar, M. Doble & S. Ramakrishna, "Drug loaded electrospun polymer/ceramic composite nanofibrous coatings on titanium for implant related infections", Ceramics International, vol. 45, no. 15, pp. 18710-18720, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.06.097, 2019.

[23] A. Zomorodian, C. Santos, M. J. Carnezim, T. M. eSilva, J. C. Fernandes & M. D. Montemor, "In-vitro corrosion behaviour of the magnesium alloy with Al and Zn (AZ31) protected with a biodegradable polycaprolactone coating loaded with hydroxyapatite and cephalixin", Electrochimica Acta, vol. 179, pp. 431-440, doi: 10.1016/j.electacta.2015.04.013, 2015.

[24] E. Motalebzadeh, S. Hemati, M. A. Mayvani & M. Ghollasi, "Employing novel biocompatible composite scaffolds with bioglass 58S and poly L-lactic acid for effective bone defect treatment", Molecular Biology Reports, vol. 51, no. 1, p. 838. doi: 10.1007/s11033-024-09763-4, 2024.

[25] A. B. D. Nandiyanto, R. Oktiani & R. Ragadhita, "How to read and interpret ftir spectroscopy of organic material", Indonesian Journal of Science and Technology, vol. 4, pp. 97-118, doi: 10.17509/ijost.v4i1.15806, 2019.

[26] M. Aflori, D. Serbezeanu, A. M. Ipate, A. M. Dobos & D. Rusu, "Development of New Polyimide/Spirulina Hybrid Materials: Preparation

[10] M. Labet & W. Thielemans, "Synthesis of polycaprolactone: a review", Chemical Society Reviews, vol. 38, no. 12, pp. 3484-3504, doi: 10.1039/B820162P, 2009.

[11] A. Usman, K. M. Zia, M. Zuber, S. Tabasum, S. Rehman & F. Zia, "Chitin and chitosan based polyurethanes: A review of recent advances and prospective biomedical applications", International Journal of Biological Macromolecules, vol. 1, no. 86, pp. 630-645, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2016.02.004, 2016.

[12] M. E. Abd El-Hack, M. T. El-Saadony, M. E. Shafi, N. M. Zabermawi, M. Arif, G. E. Batiha, A. F. Khafaga, Y. M. Abd El-Hakim & A. A. Al-Sagheer, "Antimicrobial and antioxidant properties of chitosan and its derivatives and their applications: A review", International Journal of Biological Macromolecules, vol. 1, no. 164, pp. 2726-2744, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.08.153, 2020.

[13] G. Crini, "Historical review on chitin and chitosan biopolymers", Environmental Chemistry Letters, vol. 17, no. 4, pp. 1623-1643, doi: 10.1007/s10311-019-00901-0, 2019.

[14] D. Wang & G. P. Bierwagen, "Sol-gel coatings on metals for corrosion protection", Progress in Organic Coatings, vol. 64, no. 4, pp. 327-338, doi: 10.1016/j.porgcoat.2008.08.010, 2009.

[15] J. Puetz & M. A. Aegerter, "Dip coating technique", Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users, pp. 37-48, doi: 10.1007/978-0-387-88953-5_3, 2004.

[16] D. Shekhawat, A. Singh, M. K. Banerjee, T. Singh & A. Patnaik, "Bioceramic composites for orthopaedic applications: A comprehensive review of mechanical, biological, and microstructural properties". Ceramics International, vol. 47, no. 3, pp. 3013-3030, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.09.214, 2021.

[17] H. Gul, M. Khan & A. S. Khan, "Bioceramics: Types and clinical applications. In Handbook of Ionic Substituted Hydroxyapatites", Woodhead Publishing, pp. 53-83doi: 10.1016/B978-0-08-102834-6.00003-3, 2020.

[18] F. Soleimani & R. Emadi, "Evaluation of Bioactivity and Corrosion Behavior of AZ91 Alloy with Polymer/Ceramic Composite Coating",

biodegradability", *Coatings*, vol. 9, no. 12, p. 789, doi: 10.3390/coatings9120789, 2019.

[34] E. B. Toloue, M. Mohammadalipour, S. Mukherjee & S. Karbasi, "Ultra-thin electrospun nanocomposite scaffold of poly (3-hydroxybutyrate)-chitosan/magnetic mesoporous bioactive glasses for bone tissue engineering applications", *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 254, p. 127860, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.127860, 2024.

[35] K. Ginjupalli & N. P. Upadhyaya, "Surface roughness of implants: A review", *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, vol. 25, no. 3, pp. 112-118, 2011.

[36] X. Chen, A. Nouri, Y. Li, J. Lin, P. D. Hodgson & C. E. Wen, "Effect of surface roughness of Ti, Zr, and TiZr on apatite precipitation from simulated body fluid", *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 101, no. 2, pp. 378-387, doi: 10.1002/bit.21900, 2008.

[37] S. Heise, M. Höhlinger, Y. T. Hernández, J. J. Palacio, J. A. Ortiz, V. Wagener, S. Virtanen & A. R. Boccaccini, "Electrophoretic deposition and characterization of chitosan/bioactive glass composite coatings on Mg alloy substrates", *Electrochimica Acta*, vol. 232, pp. 456-464, doi: 10.1016/j.electacta.2017.02.081, 2017.

[38] A. M. Abd El-Aziz, A. Abd El-Fattah, A. El-Maghraby, D. A. Ghareeb & S. Kandil, "Viscoelasticity, mechanical properties, and in vitro bioactivity of gelatin/borosilicate bioactive glass nanocomposite hydrogels as potential scaffolds for bone regeneration", *Polymers*, vol. 13, no. 12, p. 2014, doi: 10.3390/polym13122014, 2021.

[39] A. K. Gaharwar, C. P. Rivera, C. J. Wu & G. Schmidt, "Transparent, elastomeric and tough hydrogels from poly (ethylene glycol) and silicate nanoparticles", *Acta Biomaterialia*, vol. 7, no. 12, pp. 4139-4148, doi: 10.1016/j.actbio.2011.07.023, 2011.

[40] A. R. Shahmoradi, N. Talebibahmanbigloo, C. Nickhil, R. Nisha, A. A. Javidparvar, P. Ghahremani, G. Bahlakeh & B. Ramezanzadeh, "Molecular-MD/atomic-DFT theoretical and experimental studies on the quince seed extract corrosion inhibition performance on the acidic-solution attack of mild-steel", *Journal of Molecular Liquids*, vol. 346, p. 117921, doi: 10.1016/j.molliq.2021.117921, 2022.

[41] A. A. Javidparvar, R. Naderi & B. Ramezanzadeh, "Epoxy-polyamide nanocomposite coating with graphene oxide as cerium nanocontainer generating effective dual active/barrier corrosion

and Characterization", *Journal of Composites Science*, vol. 8, no. 5, p. 178, doi: 10.3390/jcs8050178, 2024.

[27] M. R. Foroughi, S. Karbasi, M. Khoroushi & A. A. Khademi, "Polyhydroxybutyrate/ chitosan/ bioglass nanocomposite as a novel electrospun scaffold: Fabrication and characterization", *Journal of Porous Materials*, vol. 24, p. 1447-60, doi: 10.1007/s10934-017-0385-2, 2017.

[28] A. M. Deliormanlı & R. Konyalı, "Bioactive glass/hydroxyapatite-containing electrospun poly (ϵ -Caprolactone) composite nanofibers for bone tissue engineering", *Journal of the Australian Ceramic Society*, vol. 55, no. 1, pp. 247-256, doi: 10.1007/s41779-018-0229-9, 2019.

[29] M. Dziadek, K. Dziadek, K. Chęcinska, B. Zagrajczuk, M. Golda-Cepa, M. Brzywczy-Wloch, E. Menaszek, A. Kopec & K. Cholewa-Kowalska, "PCL and PCL/bioactive glass biomaterials as carriers for biologically active polyphenolic compounds: Comprehensive physicochemical and biological evaluation", *Bioactive Materials*, vol. 6, no. 6, pp. 1811-1826, doi: 10.1016/j.bioactmat.2020.11.025, 2021.

[30] L. Ma, C. Gao, Z. Mao, J. Zhou, J. Shen, X. Hu & C. Han, "Collagen/chitosan porous scaffolds with improved biostability for skin tissue engineering", *Biomaterials*, vol. 24, no. 26, pp. 4833-4841. doi: 10.1016/S0142-9612(03)00374-0, 2003.

[31] L. D. Pozzo, T. F. da Conceição, A. Spinelli, N. Scharnagl & A. T. Pires, "Chitosan coatings crosslinked with genipin for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy sheets", *Carbohydrate polymers*, vol. 181, pp. 71-77, doi: 10.1016/j.carbpol.2017.10.055, 2018.

[32] L. Y. Cui, X. U. Ji, L. U. Na, R. C. Zeng, Y. H. Zou, S. Q. Li & F. Zhang, "In vitro corrosion resistance and antibacterial properties of layer-by-layer assembled chitosan/poly-L-glutamic acid coating on AZ31 magnesium alloys", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 27, no. 5, pp. 1081-1086, doi: 10.1016/S1003-6326(17)60126-2, 2017.

[33] F. Soleymani, R. Emadi, S. Sadeghzade & F. Tavangarian, "Applying baghdadite/PCL/chitosan nanocomposite coating on AZ91 magnesium alloy to improve corrosion behavior, bioactivity, and

- [1] Biomaterials
 [2] Implants
 [3] Biocompatibility
 [4] Bioactivity
 [5] Corrosion
 [6] Osteogenesis
 [7] Fibrosis
 [8] Wettability
 [9] Surface Roughness
 [10] Polycaprolactone (PCL)
 [11] Chitosan
 [12] Bioactive Glasses
 [13] Apatite
 [14] Melting
 [15] Sol-gel
 [16] Composite
 [17] Young's Modulus
 [18] Viscoelasticity
 [19] Hydrophile
 [20] Rifampicin
 [21] Contact Angel
 [22] Tissue Engineering
 [23] Scanning Electron Microscope (SEM)
 [24] Energy-Dispersive X-Ray (EDX)
 [25] Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)
 [26] Potentio-Dynamic Polarization
 [27] Tetraethyl Orthosilicate (TEOS)
 [28] Deionized Water (DI)
 [29] Triethyl Phosphate (TEP)
 [30] Calcium Nitrate
 [31] Stabilization
 [32] Ball Mill
 [33] Acetic Acid
 [34] Formic Acid
 [35] Simulated Body Fluid (SBF)
 [36] Nyquist Plot
- protection", Composites Part B: Engineering, vol. 172, pp. 363-375, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.05.055, 2019.
- [42] F. Mansfeld & B. Little, "A technical review of electrochemical techniques applied to microbiologically influenced corrosion", Corrosion Science, vol. 32, no. 3, pp. 247-272, doi: 10.1016/0010-938X(91)90072-W, 1991.
- [43] A. Zacharopoulou, E. Zacharopoulou & G. Batis, "Protection systems for reinforced concrete with corrosion inhibitors". Open Journal of Metal, vol. 4, pp. 86-92, doi: 10.4236/ojmetal.2014.44010, 2014.
- [44] S. Pour-Ali, C. Dehghanian & A. Kosari, "Corrosion protection of the reinforcing steels in chloride-laden concrete environment through epoxy/polyaniline-camphorsulfonate nanocomposite coating", Corrosion Science, vol. 90, pp. 239-247, doi: 10.1016/j.corsci.2014.10.015, 2015.
- [45] A. Dehghani, G. Bahlakeh & B. Ramezanzadeh "Designing a novel targeted-release nano-container based on the silanized graphene oxide decorated with cerium acetylacetonate loaded beta-cyclodextrin (β -CD-CeA-MGO) for epoxy anti-corrosion coating", Chemical Engineering Journal, vol. 400, p. 125860. doi: 10.1016/j.cej.2020.125860, 2020.
- [۴۶] ح. اسماعیلی، س. نقیبی و ش. کردزنگنه، "پوشش دهی فولاد با رزین آلکیدی بلند تقویت شده با نانوذرات سیلیکون کاربید به منظور ارتقای مقاومت به خوردگی"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۱، شماره ۲، صفحه ۱۳۴-۱۲۳، ۱۳۹۶.

۶- پی نوشت