

ساخت و بررسی پوشش نانو کامپوزیتی ۴ جزئی کیتوسان- شیشه زیست فعال 45S5/هیدروکسی آپاتیت/نانوتیوب هالوساید تولید شده به روش رسوب الکتروفوریتیکی بر زیرلایه تیتانیم

آرمان مولائی*^۱ و سید علی میر صالحی^۲

۱- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، تهران، ایران

۲- پژوهشگاه سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۰۶/۲۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۰۷/۱۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۰۸/۱۵

چکیده

اولین نانو کامپوزیتی ۴ جزئی با روش فرآیند رسوب الکتروفوریتیکی بر زیرلایه تیتانیم (Ti) ایجاد شد. اجزای منحصربفرد شامل کیتوسان (CH)، شیشه زیست فعال 45S5، هیدروکسی آپاتیت (HA) و نانوتیوب هالوساید (HNT) در بازه محدودی از پارامترهای تاثیرگذار بر رسوب الکتروفوریتیکی، در کنار هم رسوب کرده اند. نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیفسنجی انرژی پرتو X (EDX)، طیفسنجی تفرق پرتو X (XRD) و طیفسنجی تبدیل فوریه (FT-IR) فرم گیری رسوب نانو کامپوزیتی یکنواخت و چسبنده محتوای ۳ جزء سرامیکی پراکنده شده در قالب کیتوسانی با ضخامت تقریباً ۲۸ میکرومتر را نشان داد. همچنین، نتایج حاصله از آزمون های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول شبیه سازی شده بدن (C-SBF) نشان دادند که چنین پوشش ۴ جزئی سبب افزایش مقاومت به خوردگی زیرلایه شد. بطوریکه رسوب نانو کامپوزیتی تقریباً ۱۸ برابر مقاومت به خوردگی زیرلایه تیتانیمی را افزایش داده است.

واژه های کلیدی: نانو کامپوزیتی ۴ جزئی، رسوب الکتروفوریتیکی، نانوتیوب هالوساید، کیتوسان.

۱- مقدمه

سطح جهت آماده سازی سطح با مواد زیستی متفاوت و خواص ویژه نقش مهمی را در تحقق این هدف بازی می کند [۱]. ویژگی های مطلوب تکنیک رسوب الکتروفوریتیکی شامل آسان بودن، تولید پوشش پیچیده با شرایط کنترل شده، کارکرد در دمای محیط و سرعت تولید

ساخت کاشتنی ایده آل با خواص گسترده و کارآمد، با بهره گیری از علوم بسیاری همچون مهندسی پزشکی، مهندسی بافت و مهندسی سطح قابل تحقق می باشد. مهندسی

* عهده دار مکاتبات: آرمان مولائی

نشانی: تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشکده مهندسی مواد

تلفن: ۰۲۱-۴۴۸۶۵۱۷۹، دورنگار: ۰۲۱-۴۴۸۶۵۱۷۹، پست الکترونیکی: molaei.arman@gmail.com

باعث افزایش استفاده از کیتوسان (CH) در مهندسی پزشکی شده است [۱۶-۱۴]. تحقیقات محمودی و همکاران [۱۷] و ژتومیرسکی و همکاران [۱۸] نشان داده است که استفاده از پلیمرهایی نظیر CH منجر به حذف فرآیند تفجوشی و توزیع مناسب ذرات روی سطح زیرلایه و در نتیجه پوشش مناسب خواهد شد.

نانوتیوب هالوساید (HNT) یک نانوتیوب آلومینوسیلیکاتی است که از Al_2O_3 در لایه تراهدرال بیرونی و SiO_2 در هسته سیلندری اکتاهدرال درونی تشکیل شده است [۲۱-۱۹]. از HNT بدلیل داشتن خواصی نظیر زیست‌سازگاری عالی، زیست‌تخریب‌پذیری، عدم سمیت، پخش‌شوندگی عالی در سوسپانسیون و قابلیت آزادسازی مواد با نرخ مشخص [۲۱، ۲۲، ۲۱] در ساخت بیوسنسورها [۲۳، ۲۴]، خازن‌ها [۲۵]، مواد کاشتنی در بدن و پوشش‌های محافظ [۲۶، ۲۷، ۱۹] استفاده می‌شود.

در این تحقیق، به بررسی ریزساختاری اولین پوشش نانوکامپوزیتی ۴ جزئی کیتوسان، شیشه زیست‌فعال 45S5، هیدروکسی آپاتیت و نانوتیوب‌های هالوساید پوشش داده شده بر زیرلایه تیتانیومی که به روش رسوب الکتروفوریتیکی تولید شده، پرداخته شده است. همچنین آزمایش‌های مورفولوژیکی، ساختاری، خوردگی و زیستی روی پوشش ۴ جزئی پایه کیتوسانی صورت گرفته شد. هدف این تحقیق این است که بتوان گام بلندی در جهت پیشرفت کاربرد مهندسی سطح در خلق کاشتنی‌ها و پروتزها با خواص بهینه و بدون محدودیت و کاربرد چندگانه برداشته شود.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه و ترکیب مورد استفاده

در این مطالعه از کیتوسان با وزن مولکولی متوسط و درجه دی‌استیل‌شدن (عکس واکنش استیل‌شدن که منجر به خارج کردن گروه استیل از مولکول می‌شود) حدود ۸۵٪/۸۵ استیک اسید با خلوص بیش از ۹۸٪ و اتانول با خلوص بالای

بالا توجهات بسیاری را در حیطه مهندسی سطح به خود جلب کرده است [۲].

رسوب الکتروفوریتیکی بیومواد از رسوب تک جزئی هیدروکسی آپاتیت (۱۹۸۶) [۳] آغاز شده و بعدها با مواد زیستی دیگر همچون کیتوسان (۲۰۰۵) [۴]، شیشه زیست‌فعال 45S5 (۲۰۰۶) [۳] و ... ادامه داشت. با پیشرفت علم و همچنین با هدف بهبود خواص و کاربرد پوشش‌های الکتروفوریتیکی، کامپوزیت‌های بیومواد در فرم‌های ۲ جزئی شامل کیتوسان-هیدروکسی آپاتیت (۲۰۰۵) [۴]، کیتوسان-شیشه زیست‌فعال 45S5 (۲۰۰۹) [۵] و کیتوسان-نانوتیوب هالوساید (۲۰۱۲) [۳] و همچنین ۳ جزئی کیتوسان-شیشه زیست‌فعال-هیدروکسی آپاتیت (۲۰۰۷) [۶]، کیتوسان-هیدروکسی آپاتیت-نانوتیوب هالوساید (۲۰۱۲) [۷] حاصل شدند. علی‌رغم پیشرفت‌های ایجاد شده، این کامپوزیت‌ها دارای خواص مطلوبی در جهت کاربرد همه‌جانبه در محیط‌های کاشتنی‌ها، کامپوزیت‌ها، سیستم تحویل دارو، سنسورهای زیستی، پوشش‌های محافظتی و همچنین بهره‌برداری در قسمت‌های متفاوت بدن نمی‌باشند. از اینرو دانشمندان همواره در حال تلاش برای پر کردن این فضای خالی می‌باشند.

کلسیم فسفات‌ها بدلیل داشتن خواصی نظیر زیست‌سازگاری، پایداری شیمیایی، دانسیته پایین، ترکیب شبیه به فاز معدنی استخوان انسان و ... عمدتاً به عنوان جایگزین استخوان در صنعت مهندسی پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸، ۹]. هیدروکسی آپاتیت (HA) با فرمول شیمیایی $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ یکی از پرکاربردترین اعضای خانواده کلسیم فسفات‌ها است [۱۰، ۱۱].

مهمترین ویژگی شیشه زیست‌فعال 45S5 زیست‌فعال و تمایل بالای آن برای ایجاد پیوند با استخوان است. البته شیشه زیست‌فعال 45S5 دارای نقاط ضعفی نظیر استحکام کششی و مقاومت خستگی پایین و تردی بالا می‌باشد [۱۲، ۱۳].

زیست‌سازگاری بالا، زیست‌تخریب‌پذیری، خاصیت ضد میکروبی، توانایی انتقال دارو از جمله خواصی هستند که

جدول ۱: ترکیب شیمیایی تیتانیوم خالص درجه ۲ [۳۱].

Ti	O	N	H	Fe	C	ترکیب وزنی (wt.%)
۹۹/۲	<۰/۲۵	<۰/۰۳	<۰/۰۱۵	<۰/۳	<۰/۱	درصد

عبوری TEM (EM208, Philips) بررسی شد. ترکیب شیمیایی عنصری پوشش با طیف‌سنجی انرژی اشعه X (EDX, JEOL, JXA - 840, Japan) مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین ضخامت پوشش با دستگاه Elecometer با میزان خطای ۲ μm بررسی شد. حدود ۱۰ نمونه ضخامت‌سنجی صورت گرفته و نتایج به صورت میانگین ارائه شد.

مقاومت خوردگی نمونه‌های با و بدون پوشش با روش پلاریزاسیون پتانسیواستاتیک و امپدانس الکتروشیمیایی در محیط شبیه‌سازی سیال بدن (C-SBF) با استفاده از دستگاه (EG & G, potentiostat/galvanostat model) صورت گرفت. محلول C-SBF به عنوان محیط خوردگی مطابق با دستور ارائه شده توسط Kokubo تهیه شد [۳۲]. پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود کالومل (SCE) به عنوان الکترود مرجع می‌باشند. سطح در معرض قرار داده شده الکترود کاری ۱ cm² بود. آزمون امپدانس نیز در بازه فرکانس ۰/۱ MHz - ۰/۱ mHz و با دامنه ۵ MV انجام شد. از منحنی‌های حاصل، پتانسیل خوردگی (E_{corr})، دانسیته جریان خوردگی (I_{corr}) به روش برون‌یابی تافل استخراج شد.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ طیف XRD از HNT خالص، پوشش دو جزئی CH-HNT و نانوکامپوزیتی ۴ جزئی CH-BG-HA-HNT روی زیرلایه تیتانیومی را نشان می‌دهد. در شکل ۱، پیک‌ها با شدت بالا، مربوط به زیرلایه تیتانیومی است که ناشی از عبور اشعه X از رسوب ۴ جزئی و ۲ جزئی متخلخل و نازک و رسیدن به زیرلایه تیتانیومی می‌باشد.

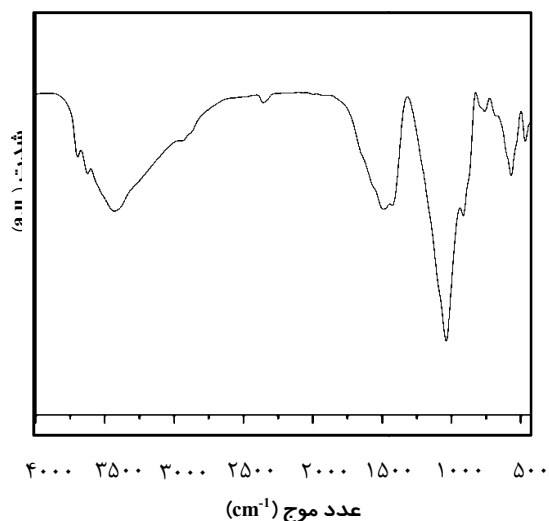
بدلیل کریستالی بودن هیدروکسی آپاتیت و نانوتیوب هالوساید،

۹۹٪ استفاده شد. محلول کیتوسانی با حل کردن پلیمر کیتوسان در محلول ۱٪ اسید استیک به مدت ۲۴ ساعت، آماده‌سازی شد. میکروذرات شیشه زیست‌فعال 45S5 با روش ذوبی تهیه و سپس تحت فرآیند هاون‌سایی قرار گرفت تا اندازه ذراتی کوچکتر از ۳۷ μm حاصل شود [۲۸]. HNT مورد استفاده در این تحقیق دارای فرمول شیمیایی Al₂Si₂O₅(OH)₄.2H₂O و همچنین HA به روش سل-ژل با استفاده از کلسیم نترات چهار آبه (Ca(NO₃)₂.4H₂O) و دی فسفر پنتاکسید (P₂O₅) تهیه شد [۲۹،۳۰]. تمامی مواد اولیه از سیگما آلد ریچ خریداری شدند.

۲-۲- روش آزمایش

رسوب الکتروفوریتیکی در سوسپانسیون پایه اتانولی حاوی ۰/۵ g.L⁻¹ کیتوسانی با غلظت‌های ۰/۷ g.L⁻¹ هیدروکسی آپاتیت، ۰/۶ g.L⁻¹ نانوتیوب هالوساید و غلظت‌های متفاوت ۰/۷ g.L⁻¹ شیشه زیست‌فعال 45S5 انجام گرفت. رسوب‌دهی تحت شرایط آزمایشگاهی با ولتاژ ۳۰ ولت، مدت زمان ۵ دقیقه و دمای محیط انجام شد. فرآیند رسوب‌دهی با استفاده از الکترودهایی از جنس تیتانیوم (۱ mm×۲۰ mm×۳۵ mm) به عنوان کاتد و فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ L (۱ mm×۲۱ mm×۳۷ mm) به عنوان آند که با فاصله ۱۵ mm از یکدیگر قرار گرفتند، انجام شد. در نهایت رسوب‌های حاصل شده در هوا به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. ترکیب شیمیایی زیرلایه تیتانیومی در جدول ۱ آورده شده است [۳۱].

ترکیب فازی پوشش با آزمون طیف‌سنجی پراش اشعه X (XRD, 3003 PTS, Seifert) با طول موج ۱/۵۶ Å، آند از جنس مس، بازه ۲θ بین ۱۰° تا ۸۰°، اندازه گام ۰/۰۴° و سرعت روبش ۵۰ ثانیه مورد سنجش قرار گرفت. در ادامه برای بررسی پیوند مولکولی بین اجزا از آزمایش FT-IR استفاده شد. مورفولوژی سطحی و برش عمودی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (JEOL, JXA - 840, Japan) و میکروسکوپ الکترونی



شکل ۲: طیف FT-IR کامپوزیت ۴ جزئی.

طیف ارائه شده در شکل ۱ می‌توان نتیجه گرفت که پیک‌ها به درستی تشخیص داده شده‌اند.

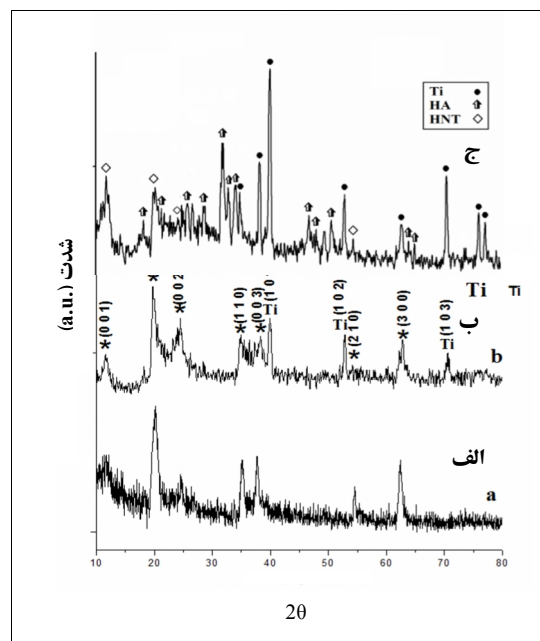
برای بررسی پیوندهای ایجاد شده بین اجزا از آزمایش FT-IR بهره گرفته شد. شکل ۲ طیف FT-IR کامپوزیت ۴ جزئی را نشان می‌دهد.

اطلاعات به دست آمده از شکل ۲ در جدول ۲ آورده شده است. برای تایید نتایج آزمایش XRD و نشان دادن عدم وجود ناخالصی در ساختار از آزمایش FT-IR استفاده شد. همانطوری که نتایج آزمایش FT-IR در جدول ۲ نشان می‌دهد تمام ۴ جزء به این روش بر زمینه پوشش داده شده است.

شکل ۳ تصویر SEM از رسوب نانوکامپوزیتی ۴ جزئی تشکیل شده بر زیرلایه تیتانیومی و تصویر TEM از HNT مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد.

رسوب چگال و یکنواخت از ۴ جزء شیشه زیست‌فعال 45S5، هیدروکسی آپاتیت و نانوتیوب هالوساید قرار گرفته شده در قالب کیتوسانی مشهود می‌باشد. ماکرو مولکول‌های کاتیونی کیتوسان، به طور همگن اجزای سرامیکی را در ابعاد متفاوت بر سطح تیتانیم پراکنده کرده است [۳۴]

در شکل ۳-الف اجزای رسوب کرده با اشکال مختلف قابل شناسایی هستند. ذرات رسوبی تقریباً کروی میکرونی و



شکل ۱: طیف XRD، ذرات HNT خالص، (ب) پوشش نانوکامپوزیتی ۲ جزئی CH-HNT و (ج) ۴ جزئی CH-BG-HA-HNT بر زیرلایه تیتانیومی.

پیک‌هایی با شدت‌های متفاوت از آنها شناسایی شده است. هیچ پیکی از کیتوسان شناسایی نشده است و کیتوسان به صورت نیمه کریستالی رسوب کرده است. همچنین حالت آمورف طیف XRD نیز ناشی از حضور شیشه زیست‌فعال 45S5 در رسوب می‌باشد.

با مشاهده شکل ۱ الف و ب مشاهده می‌شود که تنها فازهای کریستالی HNT از پوشش HNT و CH-HNT و HA از CH-BG-HA-HNT تشخیص داده شده‌اند. پهن شدگی پیک‌های مربوط به HNT، ابعاد نانومتری آنها را تایید می‌کند. کیتوسان با ساختار نیمه کریستالی نیز، به صورت آمورف رسوب کرده است. در مورد پلی‌الکترولیت‌ها با کاهش pH سوسپانسیون، میزان یون فلزی زیرلایه موجود در پوشش کاهش می‌یابد. در اینجا به علت pH پایین رسوب‌دهی و درجه دی‌استیل زدایی بالای کیتوسان مورد استفاده، میزان یون فلزی زیرلایه تیتانیومی در پوشش کم می‌باشد. در نتیجه آسیب ناشی از حضور آنها کم می‌باشد [۳۳]. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود با افزودن اجزاء مختلف از شدت پیک‌های مربوط به HNT کاسته می‌شود. با مقایسه هر ۳

جدول ۲: نتایج به دست آمده از آزمون FT-IR [۳۵،۳۶].

نوع و گروه پیوند			عدد موج (cm ⁻¹)
HA و یا BG	CS	HNT	
پیوند P-O و پیوند کششی Si-O-Si	-	پیوند کششی Si-O-Si	۴۶۶
پیوند P-O و پیوند کششی Si-O-Si	-	پیوند خمشی Si-O-Si و Al-O-Si	۵۶۸
-	پیوند خمشی C-O	-	۸۷۰ و ۷۶۰
پیوند خمشی Si-O-Si	پیوند خمشی C-O	پیوند O-H و پیوند خمشی Si-O-Si	۹۱۵
پیوند P-O و پیوند کششی Si-O-Ca	پیوند C-O	پیوند کششی Si-O	۱۰۷۰-۱۰۲۰
پیوند کششی C-O در CO ₂	پیوند C-H در CH ₃ و CH ₂	پیوند کششی C-H ₂	۲۹۲۷ و ۱۴۲۰
پیوند P-O و پیوند کششی Si-O-Si	-	پیوند کششی Al ₂ OH-	۳۶۹۸ و ۳۶۲۴

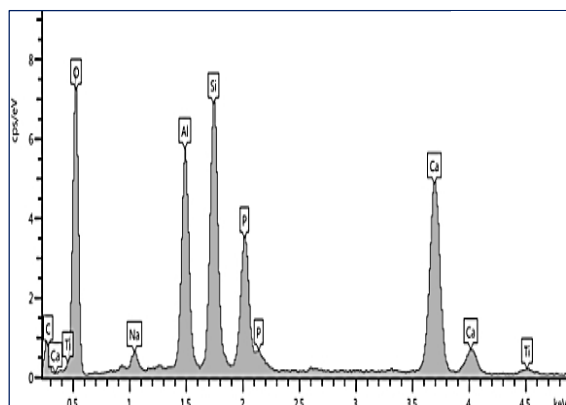
گرفت. با توجه به مطالعات انجام شده، ابعاد و شکل HNT برای روش رسوب الکتروفوریتیکی و کاربردهای زیستی بسیار مناسب است [۳۸].

شکل ۴، طیف EDX نانوکامپوزیت ۴ جزئی رسوب داده شده بر زیرلایه تیتانیومی را نشان می‌دهد. در شکل ۴ پیک‌های C و O، رسوب قالب کیتوسانی و پیک‌های Si، Ca، P و Na وجود شیشه زیست‌فعال 45S5 و هیدروکسی آپاتیت را در پوشش نشان می‌دهند. همچنین حضور مقدار زیاد نانوتیوب هالوساید در قالب کیتوسانی نیز با پیک‌های بلند Al، O و Si قابل شناسایی است.

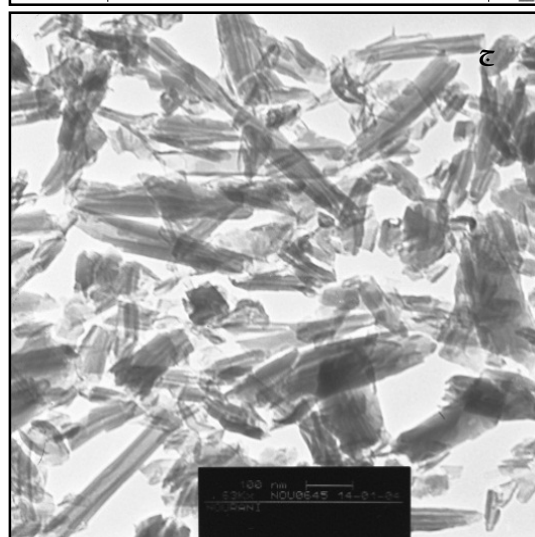
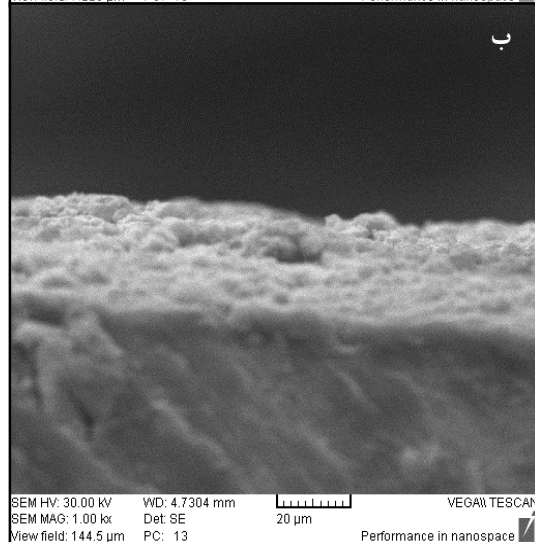
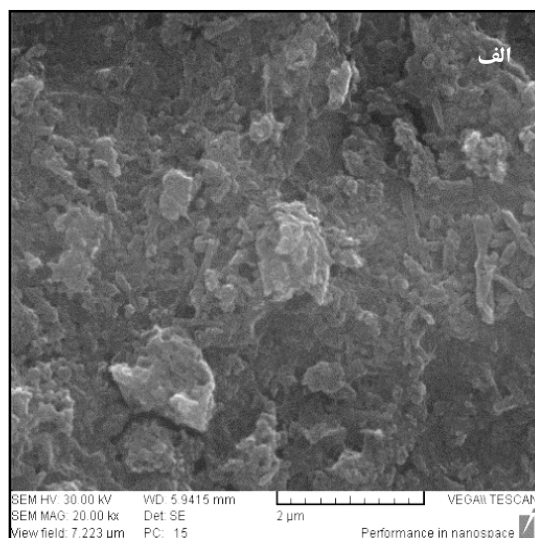
منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی زیرلایه تیتانیومی با و بدون پوشش در محلول C-SBF در شکل ۵ نشان داده شده است. مقدار پتانسیل برای زیرلایه لخت ۷ V/۰/۶۱- و دانسیته جریان خوردگی آن ۲ μA.cm⁻²/۱۰/۵ و برای نمونه با پوشش نانوکامپوزیتی ۴ جزئی مقادیر پتانسیل و جریان خوردگی به ترتیب برابر با ۷ V/۰/۵۱- و ۲ μA.cm⁻²/۵/۷۸ است. همچنین دانسیته جریان خوردگی برای نمونه پوشش تقریباً ۱۸ برابر نمونه پوشش داده شده است. شکل ۵-ب نیز آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های پوشش داده شده در مقایسه با نمونه

نانومتری، حضور میکروشیشه زیست‌فعال 45S5 و ذرات هیدروکسی آپاتیت را به ترتیب در قالب کیتوسانی نشان می‌دهد. همچنین نانوذرات تقریباً استوانه‌ای بیانگر حضور نانوتیوب هالوساید می‌باشد. شکل ۳-ب برش از عرض رسوب با ضخامت تقریباً ۲۸ میکرومتری بر زیرلایه تیتانیومی را نشان می‌دهد. چسبندگی پوشش پایه کیتوسانی بر طبق استاندارد ASTM D3359 ارزیابی شد و مشخص شد که چسبندگی در طبقه بندی 2B قرار گرفته است. این آزمایش نشان می‌دهد که روش رسوب الکتروفوریتیکی سبب فرم‌گیری پوشش چسبنده‌ای بر زیرلایه تیتانیومی شده است. ابتدا ۴ جزء طی فرآیند الکتروفوریتیکی ناشی از میدان الکتریکی اعمالی، تجزیه و یونیزه شده و بار مثبت به دست می‌آورند. سپس اجزاء پایدار شده با ماکرومولکول‌های کیتوسانی باردار بدلیل میدان الکتریکی اعمالی به سمت الکتروود کاتد (الکتروود تیتانیوم) حرکت کرده و روی آن رسوب می‌کنند [۳۷].

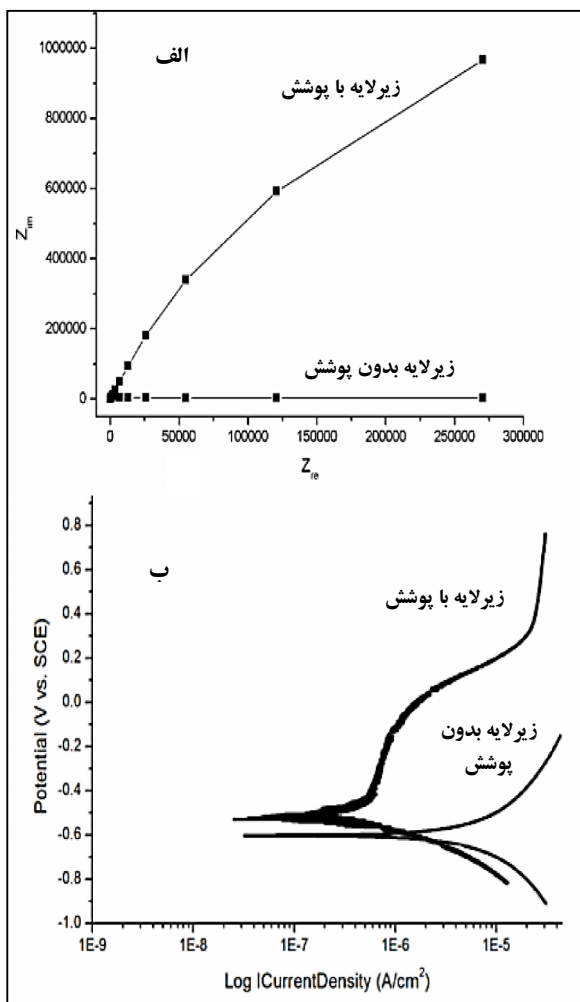
شکل ۳-ج نشان دهنده نانولوله تک جداره هالوسایت با قطر داخلی ۲۰-۵ nm و قطر خارجی ۷۰-۳۰ nm با شکل کاملاً استوانه‌ای است که در این تحقیق به عنوان یکی از اجزاء جدید تشکیل دهنده این پوشش ۴ جزئی مورد استفاده قرار



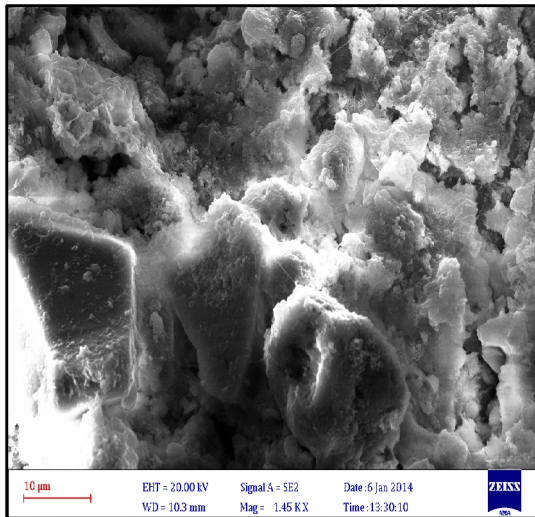
شکل ۴: طیف EDX رسوب ۴ جزئی CH-BG-HA-HNT ایجاد شده بر زیرلایه تیتانیومی.



شکل ۳: SEM رسوب نانو کامپوزیت ۴ جزئی CH-BG-HA-HNT، (الف) سطح رسوب، (ب) برش از مقطع رسوب و (ج) TEM از HNT استفاده شده در این مطالعه.



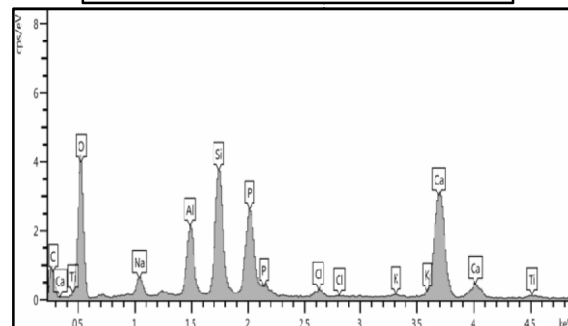
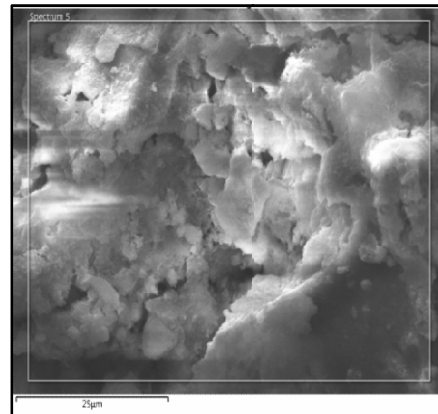
شکل ۵: آزمون الکتروشیمیایی برای زیرلایه تیتانیومی با و بدون پوشش ۴ جزئی (CH-BG-HA-HNT) در محلول C-SBF در دمای ۳۷ °C و pH=۷/۴ (الف) منحنی‌های پلاریزاسیون و (ب) اطلاعات EIS در منحنی نایکوئیست.



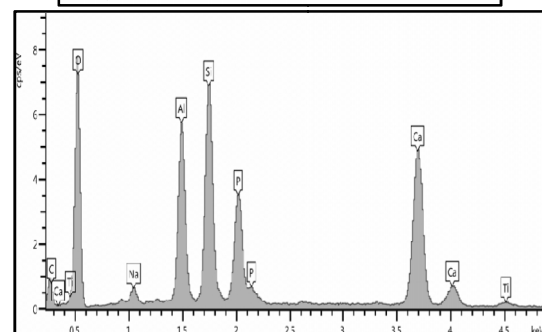
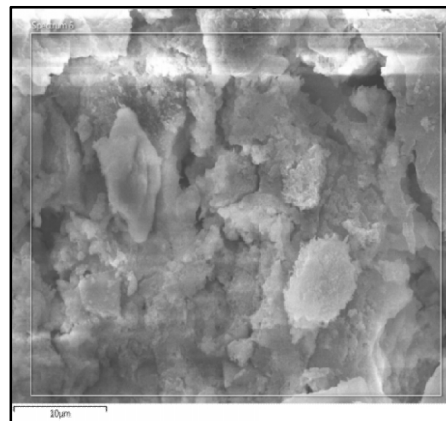
شکل ۷: تصویر FESEM نانوپوشش ۴ جزئی بعد از قرار گرفتن به مدت ۷ روز در محلول C-SBF.

نمونه بدون پوشش را نشان می‌دهد. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی، آزمون پلاریزاسیون را تایید می‌کند. به گونه‌ای که نمونه پوشش داده شده مقاومت به خوردگی بیشتری از نمونه بدون پوشش دارد. از شکل ۵-ب مشخص است که شکل‌گیری نیم حلقه منحنی ۵ به علت زیر بودن سطحی پوشش و غیریکنواختی ذاتی فیزیکی و در نتیجه توزیع غیریکنواخت جریان در سطح پوشش می‌باشد [۱۴]. نتایج حاصله از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که فیلم کامپوزیتی ۴ جزئی به عنوان یک لایه محافظ مانع عمل می‌کند که از نفوذ یون‌ها به داخل جلوگیری کرده و مقاومت به خوردگی تیتانیومی را افزایش می‌دهد.

شکل ۶ نتایج به دست آمده از آزمایش EDX بعد از قرار گرفتن نانوپوشش ۴ جزئی ایجاد شده روی زیرلایه تیتانیومی در محلول C-SBF به مدت ۵ و ۷ روز را نشان می‌دهد. با توجه به نمودارهای ارائه شده در شکل ۶، همانطور که در شکل مشخص است بعد از گذشت ۷ روز نسبت به ۵ روز، شدت پیک‌های Ca و P افزایش یافته است که این دو عنصر از اجزاء اصلی تشکیل دهنده HA با فرمول شیمیایی $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ هستند. این امر نشان دهنده این حقیقت است که اضافه کردن بیوسرامیک HA و BG به کامپوزیت



(الف)



(ب)

شکل ۶: نتایج EDX بعد از قرار گرفتن نانوپوشش ۴ جزئی ایجاد شده بر زیرلایه تیتانیومی در محلول C-SBF، (الف) بعد از ۵ روز و (ب) بعد از ۷ روز.

نانوکامپوزیتی ۴ جزئی مقاومت به خوردگی زیرلایه تیتانیومی را به طور مطلوبی در محیط C-SBF افزایش داده است. حضور اجزاء زیست‌فعالی نظیر HA و BG باعث افزایش زیست‌فعالی و قابلیت رشد استخوانی نانوکامپوزیت ۴ جزئی خواهد شد و در نتیجه این رسوب الکتروفوریتیکی نانوکامپوزیتی ۴ جزئی بررسی شده می‌تواند شروعی برای ایجاد کاشتنی‌ها و پروتئین‌های بدون محدودیت و با کاربردهای گسترده و چندجانبه شود. پوشش نانوکامپوزیت ۴ جزئی نشان داد که این پوشش نسبت به نمونه‌های مشابه بررسی شده خواص بهینه‌تری ارائه کرده است.

مراجع

- [1] V. Vergaro, E. Abdullayev, Y.M. Lvov, A. Zeitoun, R. Cingolani, R. Rinaldi, S. Leporatti, *Biomacromolecules*, **11**, 2010, 820.
- [2] L.L. Hench, R.J. Splinter, W.C. Allen, T.K. Greenlee, *Journal of Biomedical Materials Research*, **2**, 1972, 117.
- [3] D. Rawtani, Y.K. Agrawal, *Advances in Materials Science*, **30**, 2012, 282.
- [4] X. Pang, I. Zhitomirsky, *Materials Chemistry and Physics*, **94**, 2005, 245.
- [5] M. Mehdipour, A. Afshar, *Ceramics International*, **38**, 2012, 471.
- [6] D. Zhitomirsky, J.A. Roether, A.R. Boccaccini, I. Zhitomirsky, *Journal of Materials Processing Technology*, **209**, 2009, 1853.
- [7] R. Kamble, M. Ghag, S. Gaikwad, B.K. Panda, *Journal of Advanced in Scientific Research*, **3**, 2012, 25.
- [8] S.A. Mirsalehi, A. Khavandi, S. Mirdamadi, M.R. Naimi-Jamal, S.M. Kalantari, *Journal of applied polymer science*, **132**, 2015, 42052.
- [9] J.E. Arce, A.E. Arce, Y. Aguilar, L. Yate, S. Moya, C. Rincon, O. Gutierrez, *Ceramics International*, **42**, 2016, 10322.
- [10] S.A. Mirsalehi, M.A. Sattari, A.R. Khavandi, S. Mirdamadi, M.R. Naimi-Jamal, *Journal of Composite Materials*, **50**, 2015, 1725.
- [11] A. Hazar-Yoruc, A. Karakas, A. Koyun, T. Yildiz, *Acta Physica Polonica*, **121**, 2012, 3.
- [12] S. Sarin, A. Rekhi, *SRM Journal of Research in Dental Sciences*, **7**, 2016, 27.
- [13] Q. Chen, Y. Yang, U.P. de-Larraya, N. Garmendia, S. Virtanen, A.R. Boccaccini, *Applied Surface Science*, **362**, 2016, 323.
- [14] A. Molaei, M. Yari, M.R. Afshar, *Ceramics International*, **41**, 2015, 14537.
- [15] F. Gebhardt, S. Seuss, M. Turhan, H. Hornberger, S. Virtanen, A. Boccaccini, *Materials letters*, **66**, 2012, 302.
- [16] X. Cai, K. Ma, Y. Zhou, T. Jiang, Y. Wang, *RSC Advances*, **6**, 2016, 7674.
- [17] S. Mahmoodi, L. Sorkhi, M. Farrokhi-Rad, T. Shahrazi, *Surface and Coatings Technology*, **216**, 2013, 106.
- [18] I. Zhitomirsky, A. Hashambhoy, *Journal of Materials Processing Technology*, **191**, 2007, 68.
- [19] A. Molaei, A. Amadeh, M. Yari, M.R. Afshar, *Materials Science and Engineering: C*, **59**, 2016, 740.

باعث فراهم شدن مکان‌های زیست‌فعالی روی سطح و افزایش خواص هدایت استخوانی، القای استخوانی و زیست‌فعالی نانوکامپوزیت ۴ جزئی مذکور شده‌اند. این مکان‌ها با گذشت زمان با سلول‌های استئوبلاست پر می‌شوند. به عبارتی HA و BG توانایی آن را دارند که وقتی در محیط بدن قرار می‌گیرد، بازسازی بافت استخوان از دست رفته را تسهیل و تشویق کند. به گزارش هوانگ (Hoang) در مجله Nature، می‌توان علت این پدیده را به پروتئین استئوکالسن (Osteocalcin)، که مهمترین پروتئین غیر کلاژنی استخوان است، منسوب کرد. این پروتئین نقش سیگنال دهنده را برای سلول‌های استخوان‌ساز و استخوان‌خوار بازی می‌کند. استئوکالسن به HA گرایش دارد و به آن می‌چسبد. بررسی‌های ساختاری این پروتئین نشان داده است که سطح این پروتئین بار منفی دارد و در آن یون‌های کلسیم به صورتی جهت‌گیری کرده‌اند که دقیقا مکمل یون‌های کلسیم موجود در HA هستند [۳۹].

شکل ۷ تصویر FESEM از پوشش مذکور بعد از ۷ روز قرار گرفتن در محلول C-SBF را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود ذرات HA بر سطح تشکیل شده که این امر نیز تایید کننده زیست‌فعالی بالای نانوپوشش ایجاد شده است. به گونه‌ای که این ذرات تمام سطح را بعد از ۷ روز غوطه‌وری در محلول C-SBF پوشانده است.

۴- نتیجه‌گیری

برای اولین بار به طور موفقیت‌آمیز رسوب الکتروفوریتیکی نانوکامپوزیتی ۴ جزئی CH-BG-HA-HNT بر زیرلایه تیتانیومی اعمال شد. اجزای سرامیکی یکرو و نانومتری به طور یکنواختی توسط پلیمر کیتوسان در رسوب پراکنده شدند. نتایج بررسی‌های انجام شده توسط SEM، XRD و EDX حضور ۳ جزء با پراکندگی یکنواخت شیشه زیست‌فعال S45، نانوهیدروکسی‌آپاتیت و نانوتیوب هالوساید را در قالب کیتوسانی اثبات کرد. رسوب

- [۳۰] سید علی میرصالحی، علیرضا خاوندی، حسین توسلی، سعید روشنفر، "سنتر نانوذرات هیدروکسی آپاتیت از پیش ماده‌های $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و P_2O_5 با استفاده از فرآیند سل-ژل"، دومین همایش بین‌المللی مهندسی متالورژی ایران و انجمن علمی ریخته‌گری ایران، سمنان، ۱۳۹۲.
- [۳۱] آرمان مولائی، احمد علی آماده، "رسوب الکتروفوریتیکی فیلم نانوکامپوزیتی کیتوسان- نانوتیوب هالوساید"، سومین همایش بین‌المللی انجمن مهندسی متالورژی ایران و انجمن علمی ریخته‌گری ایران، سمنان، ۱۳۹۳.
- [32] T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi, T. Yamamuro, *J. Biomed. Mater. Res.*, **24**, 1990, 721.
- [33] F. Batmanghelich, M. Ghorbani, *Ceramics International*, **39**, 2013, 5393.
- [34] M. Liu, B. Guo, *Applied Physics A*, **88**, 2007, 391.
- [35] K. Wang, L. Qi, *Colloids and Surfaces A*, **436**, 2013, 656.
- [36] Y. Zhang, H. Yang, *Physics and Chemistry of Minerals*, **39**, 2012, 789.
- [37] I. Zhitomirsky, A. Hashambhoy, *Journal of Materials Processing Technology*, **191**, 2007, 68.
- [38] I. Deen, I. Zhitomirsky, *Colloids Surface A*, **410**, 2012, 38.
- [39] Q.Q. Hoang, A.J. Sicheri, F. Fau-Howard, D.S.C. Howard Aj Fau- Yang, D.S. Yang, Bone recognition mechanism of porcine osteocalcin from crystal structure, 2003.
- [20] Y. Zhang, Y. Chen, H. Zhang, B. Zhang, J. Liu, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **118**, 2013, 59.
- [21] G. Lewis, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, **17**, 2016, 1.
- [22] M.S. Mozumder, A. Mairpady, A.H.I. Mourad, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, **6**, 2016, 125.
- [23] J.V. Nicolini, H.C. Ferraz, N.S. de-Resende, *Journal of Applied Electrochemistry*, **46**, 2016, 17.
- [24] K. Liu, J. Zhang, G. Yang, C. Wang, J.J. Zhu, *Electrochemistry Communications*, **12**, 2010, 402.
- [25] C. Yang, P. Liu, Y. Zhao, *Electrochimica Acta*, **55**, 2010, 6857.
- [26] S. Ziraki, S.M. Zebarjad, M.J. Hadianfard, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **57**, 2016, 289.
- [27] M. Du, B. Guo, *Polymer International*, **59**, 2010, 574.
- [28] S.M. Naghib, M. Ansari, A. Pedram, F. Moztarzadeh, A. Feizpour, M. Mozafari, *International Journal of Electrochemistry Science*, **7**, 2012, 2890.
- [۲۹] سید علی میرصالحی، علیرضا خاوندی، سید شمس‌الدین میردامادی، محمدرضا نعیمی-جمال، "بررسی خواص مکانیکی و سایشی نانوکامپوزیت HA/UHMWPE به عنوان جایگزین استخوان با روش نانوفوذ و نانوخرایش"، نشریه علمی- پژوهشی علم و مهندسی سرامیک، شماره ۳، ۱۳۹۳، ۲۶-۱۱.