Archive of SID

تولید کامپوزیت زیست سازگار پلی پروپیلن-هیدروکسی‌آپاتیت و بررسی اثر آنیل کردن بر خواص مکانیکی آن به منظور استفاده در کاربردهای ارتوپدی

موسی یونسی[۱]،حمیدرضا فولادفر[۱]، محمد ابراهیم بحرالعلوم[۲]
۱- کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر مجلسی
۲- استاد، دانشگاه شیراز
Hamid_ff@yahoo.com

چکیده

کامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن-هیدروکسی‌آپاتیت با مقادیر متفاوت پودر سرامیکی هیدروکسی‌آپاتیت به‌روش پرس گرم تولید شد. هیدروکسی آپاتیت مورد استفاده در این کامپوزیت‌ها شیمیایی نبوده و از مواد بیولوژیکی به‌منظور ایجاد زیست سازگاری بیشتر تهیه شده‌است. از این کامپوزیت‌ها نمونه‌های استاندارد آزمایش‌های مکانیکی کشش، ضربه و خمش ساخته شد. نتایج آزمایشات مکانیکی انجام شده بروی این نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش درصد وزنی هیدروکسی آپاتیت، استحکام کششی کامپوزیت به‌طور ملایم از ۳۸MPa تا ۲۴MPa و استحکام ضربه‌ای کامپوزیت به‌طور شدید از ۳۰/۵j تا ۲/۵j کاهش یافته است. مدول یانگ ماده تولیدی با افزایش درصد وزنی جزء استحکام دهنده به‌طور خطی افزایش نشان می‌دهد. پس از آنیل کردن کامپوزیت‌ها در دمای ۱۳۰°C به‌مدت ۳۰ دقیقه مقدار و نحوه تغییر خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها تغییرات قابل ملاحظه‌ای را نشان می‌دهد، به نحوی که مقاومت به ضربه کامپوزیت‌ها کاهش ملایمی را نشان می‌دهد و لی استحکام کششی و خمشی کامپوزیت‌ها بعد از آنیل افزایش می‌یابد. همچنین شیب کاهش استحکام کششی و خمشی در کامپوزیت‌ها با افزایش درصد هیدروکسی آپاتیت، کاهش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد. مدول یانگ و خمشی کامپوزیت‌ها نیز افزایش مناسبی نشان می‌دهد. تصاویر سطح شکست نمونه‌های آزمایش کشش و ضربه که بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شده‌است تأثیر آنیل کردن کامپوزیت‌ها را بر مورفولوژی سطح شکست نمونه‌ها نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی:

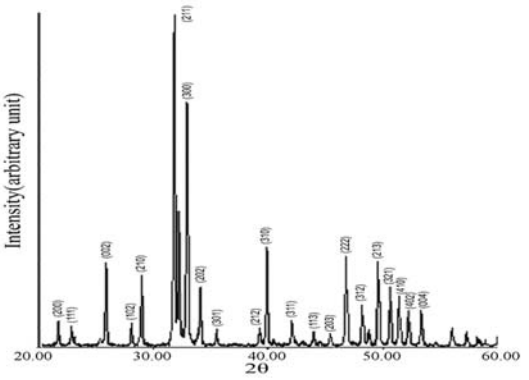
کامپوزیت، آنیل کردن، پلی پروپیلن، هیدروکسی آپاتیت.

۱- مقدمه

کامپوزیت‌های پلیمری به‌طور همگام با فلزات می‌توانند برای ساخت کاشتنی‌های مورد استفاده در ارتوپدی مورد استفاده قرار گیرند[۱]. بعضی از کاربردهای این کامپوزیت‌ها در جراحی‌های ارتوپدی ساخت مفاصل مصنوعی، صفحات ثابت کننده شکستگی‌های استخوان و یا پروتزهای مورد استفاده در زانو می‌باشد[۲]. پلی پروپیلن(PP) یک پلیمر خنثی در محیط بدن

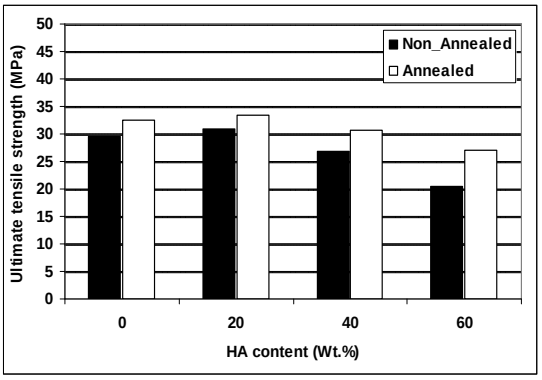
www.SID.ir

Archive of SID



شکل(۱): نمودار پراش پرتو ایکس از پودر خاکستر استخوان گاو که در دمای ۹۰۰°C عملیات حرارتی شده‌است.

بوده که دارای مقاومت به خستگی و خزش خوبی نسبت به سایر پلیمرها می‌باشد[۳].اما مدول الاستیسیته پایین و تغییر فرم پلاستیک بالای آن تحت تنش کاربرد آن را در موارد زیادی محدود کرده‌است. برای بهبود خواص مکانیکی پلی‌پروپیلن می‌توان آن را به‌صورت کامپوزیتی با ذرات استحکام دهنده سرامیکی مورد استفاده قرار داد. انواع متفاوتی از مواد غیرآلی (سرامیکی) به‌عنوان جزء استحکام دهنده می‌توان به پلی‌پروپیلن اضافه گردد. اگر هدف از اضافه کردن ذرات استحکام دهنده به پلی پروپیلن تولید کامپوزیتی با خواص مناسب برای استفاده در کاربردهای ارتوپدی باشد، بهترین ماده به عنوان جزء استحکام دهنده هیدروکسی آپاتیت (HA) می‌باشد.در سال ۱۹۸۱ پروفسور بان‌فیلد(Bonfield) وگروه تحقیقاتی او موفق به تولید کامپوزیت پلی‌اتیلن و هیدروکسی آپاتیت برای استفاده در کاربردهای ارتوپدی شدند که این کامپوزیت را HAPEX نامگذاری کردند. بعد از آن کامپوزیت پلی‌اتیلن و هیدروکسی آپاتیت به‌عنوان ماده‌ای با خواص مناسب برای جایگزینی به جای استخوان مورد آزمایش و بررسی‌های فراوان می‌باشد[۴]. بونر (Bonner) و همکارانش بعضی از خواص مکانیکی کامپوزیت زیست‌سازگار پلی‌پروپیلن با جزء استحکام دهنده هیدروکسی آپاتیت سنتزی را

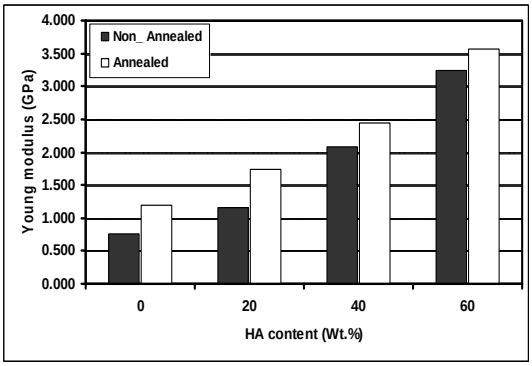


شکل(۲): نمودار استحکام کششی نهایی کامپوزیت‌های PP-HA با تغییر درصد هیدروکسی آپاتیت و همچنین اثر آنیل کردن استحکام کششی این کامپوزیت‌های با درصد مختلف هیدروکسی‌آپاتیت.

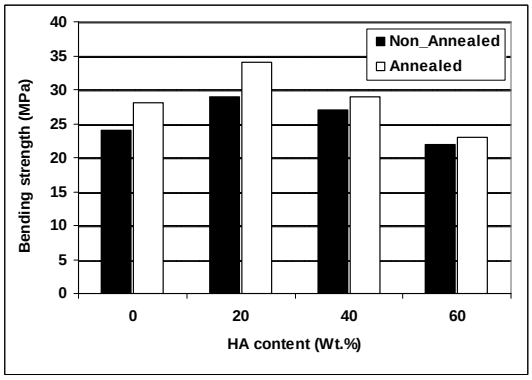
مورد بررسی قرار دادند. بعضی از محققان هیدروکسی آپاتیت را به‌عنوان جزء استحکام دهنده برای انواع متفاوتی از پلیمرها قرار داده و به تولید انواع مختلفی از کامپوزیت‌ها با خواص مکانیکی متفاوت پرداخته‌اند[۳]. به‌عنوان مثال WARD و همکارانش به بررسی اثر اکستروژن هیدرواستاتیک بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های PE-HA پرداختند[۵ و ۶]. همچنین برخی محققین تأثیر فرآیند تولید وآنیل کردن تحت فشار بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های PE-HA مورد بررسی قرار دادند[۷ و ۸]. اخیراً wang و همکارانش به بررسی اثر آنیل کردن تحت فشار بر مدول یانگ و سفتی کامپوزیت HAPEX پرداختند و دریافتند افزایش فشار این فرآیند باعث افزایش مدول یانگ و سفتی کامپوزیت می‌شود[۹]. ایده اصلی استفاده از هیدروکسی آپاتیت تولید شده از خاکستر استخوان به‌عنوان جزء استحکام دهنده برای پلی‌پروپیلن، بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت تولید شده و به‌طور اصلی بررسی اثر آنیل کردن بر خواص مکانیکی این کامپوزیت‌ها می‌باشد.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل(۳): نمودار تغییرات مدول الاستیسیته کامپوزیت‌های PP-HA با تغییر درصد هیدروکسی آپاتیت و همچنین اثر آنیل کردن بر مدول الاستیسیته این کامپوزیت‌های با درصد مختلف هیدروکسی‌آپاتیت.



شکل(۴): نمودار استحکام خمشی کامپوزیت‌های PP-HA با تغییر درصد هیدروکسی آپاتیت و همچنین اثر آنیل کردن بر استحکام خمشی کامپوزیت‌های با درصد مختلف هیدروکسی آپاتیت.

۲- روش تحقیق

در این تحقیق از هموپلی‌پروپیلن تجاری مورد استفاده در کاربردهای صنعتی که به‌صورت گرانول‌هایی با قطر 5mm توسط مجتمع پتروشیمی مارون تولید شده‌است استفاده شد.

برای استفاده از این پلیمر در این تحقیق گرانول‌ها به‌وسیله آسیاکاری در محیط سرد شده به‌وسیله نیتروژن مایع به پودری با ابعاد کمتر از 1mm آسیا شد. هیدروکسی آپاتیت مورد استفاده از سوزاندن استخوان گاو در دمای ۴۰۰°C و سپس حرارت دادن در دمای ۹۰۰°C در هوای معمولی به‌مدت ۹۰ دقیقه تولید گردید. آنالیز ترکیبی پراش پرتو ایکس بروی این پودر انجام گرفت. پودر هیدروکسی آپاتیت با اندازه دانه متوسط 3µm با آسیاکاری هیدروکسی آپاتیت تولید شده به‌وسیله یک آسیای لرزشی پرانرژی تهیه گردید. مقادیر متفاوتی(wt.% 60 و ۴۰،۲۰) از این پودر با پودر پلی‌پروپیلن در یک مخلوط‌کن به‌مدت ۳۰ دقیقه مخلوط شدند و پس از آن برای ایجاد پراکندگی بهتر ذرات هیدروکسی آپاتیت در زمینه پلی‌پروپیلن مخلوط حاصل به‌وسیله یک اکسترودرتک محوره مخصوص پلیمرها در دمای۲۰۰°C و سرعت چرخش ۴۰rpm اکسترود شد. مخلوط حاصله دوباره به‌وسیله آسیاکاری به پودری با ابعاد کمتراز 1mm تبدیل گردید. در پایان پودر حاصله به‌روش پرس گرم به‌وسیله دستگاه پرس گرم در دمای ۲۳۰°C و فشار 50Mpa استوانه‌هایی با ابعاد۱۵mm قطر و ۱۰۰mm طول تهیه شد.

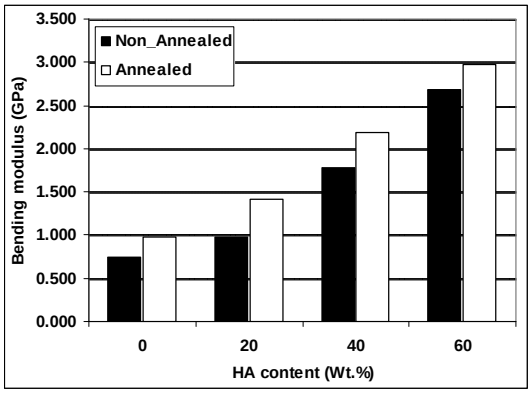
یک سری از استوانه‌های تولید شده به‌مدت ۳۰ دقیقه در دمای °C ۳۰ تحت فشار ۱۰۰Mpa نگهداشته شدند و سپس به دمای محیط رسانده شدند. نمونه‌های تست‌های کشش، ضربه و خمش به‌وسیله ماشین‌کاری از این دو نوع استوانه‌ها تهیه شدند. تست کشش به‌وسیله دستگاه تست کشش Instron (مدل: TT.CM_L) با نرخ کرنش۰/۵ mm/min انجام شد و از نمودار تنش- کرنش مربوط به این تست مدول یانگ نمونه‌ها محاسبه گردید. تست ضربه بروی نمونه‌های تست ضربه به‌وسیله دستگاه تست ضربه Zwick (مدل: ۵۱۰۲) انجام شد و سطح شکست نمونه‌های تست کشش و ضربه به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل: Cambridge) مورد آنالیز قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

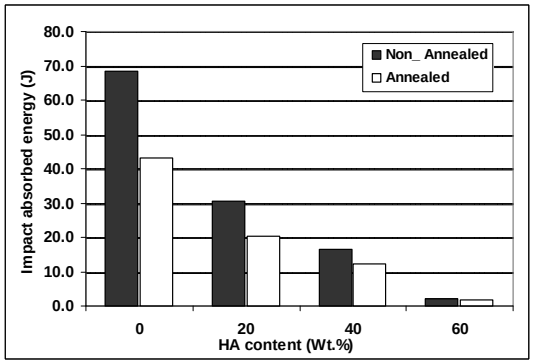
آنالیز ترکیبی پراش اشعه ایکس بروی خاکستر استخوان گاو بعد از عملیات حرارتی آن در دمای ۹۰۰°C انجام شد شکل(۱) که

www.SID.ir

Archive of SID



شکل(۵): نمودار تغییرات مدول خمشی کامپوزیت‌های PP-HA با تغییر درصد هیدروکسی آپاتیت و همچنین اثر آنیل کردن بر مدول خمشی کامپوزیت‌های با درصد مختلف هیدروکسی‌آپاتیت.

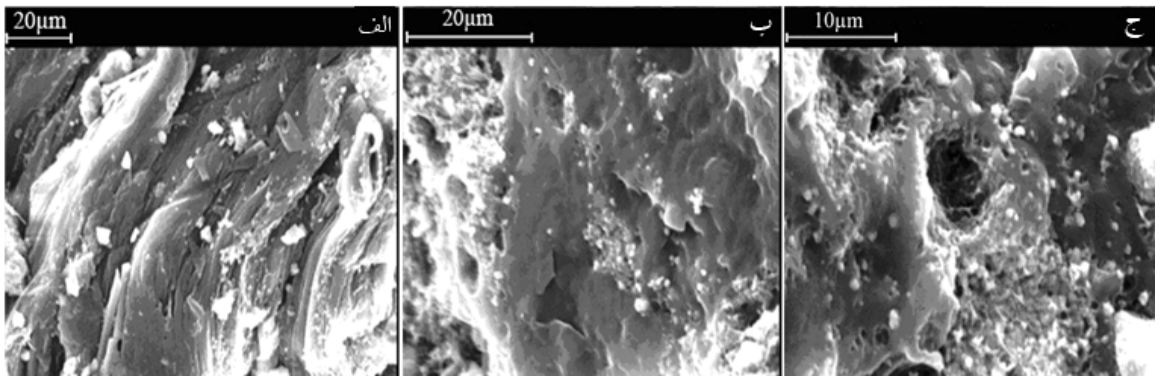


شکل(۶): نمودار تغییر مقاومت به ضربه کامپوزیت‌های PP-HA با تغییر درصد هیدروکسی آپاتیت و همچنین اثر آنیل کردن بر مقاومت به ضربه این کامپوزیت‌ها.

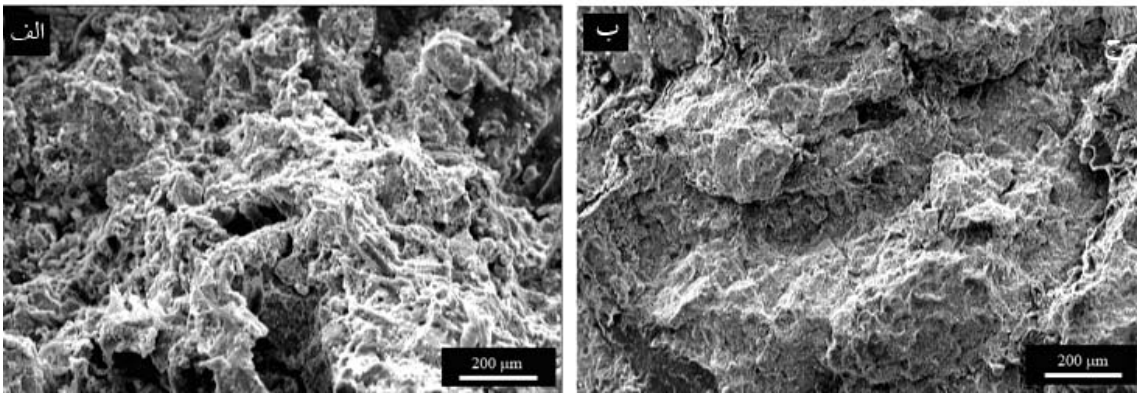
نتیجه آن نشان می‌دهد که پودر حاصل، هیدروکسی‌آپاتیت می‌باشد. این پودر با درصدهای وزنی متفاوت (60% و 40،20) با پلی‌پروپیلن برای ساخت نمونه‌های تست‌های مکانیکی مخلوط شد. تغییرات استحکام کششی و مدول الاستیسیته نمونه‌ها با تغییر درصد هیدروکسی آپاتیت در کامپوزیت‌های زیست سازگار PP-HA مربوط به دو نوع کامپوزیت (آنیل شده و آنیل نشده) در شکل (۲) و (۳) نشان داده شده‌است. مدول یانگ نمونه‌ها به‌صورت خطی با افزایش درصد هیدروکسی آپاتیت در کامپوزیت‌ها افزایش می‌یابد. این افزایش را می‌توان به جزء سرامیکی هیدروکسی آپاتیت با مدول یانگ بالا که به زمینه پلیمری اضافه شده‌است نسبت داد. استحکام کششی نهایی نمونه‌های با ۲۰ درصد وزنی هیدروکسی آپاتیت نسبت به پلی‌پروپیلن خالص مقداری افزایش نشان می‌دهد. اما برای نمونه‌های با ۴۰ و ۶۰ در صد وزنی هیدروکسی آپاتیت به ترتیب کاهش نشان می‌دهد. این پدیده را می‌توان این طور تفسیر کرد که در کامپوزیت با درصد پایین هیدروکسی آپاتیت، این ذرات سرامیکی نقش استحکام دهندگی خود را تا حدودی ایفا می‌کنند. ولی در نمونه‌های با درصد بالای هیدروکسی آپاتیت تعداد حفره‌ها و عیوب در کامپوزیت افزایش می‌یابد. از طرفی پیوند بین پلی‌پروپیلن و ذرات هیدروکسی آپاتیت در فصل مشترک آنها در کامپوزیت ضعیف می‌باشد. در نتیجه با افزایش درصد هیدروکسی آپاتیت شرایط برای جوانه‌زنی و رشد سریعتر ترک در کامپوزیت و شکست نمونه‌ها مساعدتر می‌شود. در نتیجه استحکام کششی نهایی نمونه‌ها با افزایش درصد ذرات هیدروکسی آپاتیت کاهش می‌یابد. اما آنیل‌کردن کامپوزیت‌ها تا حدودی باعث بهبود استحکام کششی کامپوزیت‌ها می‌شود. به‌طوری که استحکام کششی نمونه‌ها هم مقداری افزایش می‌یابد و هم شیب کاهش استحکام کامپوزیت‌ها با افزایش درصد هیدروکسی‌آپاتیت بسیار کمتر و ملایمتر می‌شود. علاوه بر این مدول‌یانگ کامپوزیت‌ها نیز تا حدودی افزایش نشان می‌دهد. این بهبود در استحکام و مدول‌یانگ را می‌توان مربوط به تغییر چند عامل اساسی در کامپوزیت دانست. مهمترین تغییر در کامپوزیت‌ها پس از عملیات آنیل کردن، تغییر ساختار پلی‌پروپیلن از آمورف و یا درصد پایین کریستالی به درصدهای بالای کریستالی می‌باشد. چون دمای کریستالی شدن پلی‌پروپیلن مورد استفاده در این تحقیق حدود ۱۳۳-۱۳۰ درجه سانتی‌گراد

www.SID.ir

Archive of SID



شکل(۷): تصاویر SEM مربوط به سطح شکست نمونه‌های تست کشش با تغییر درصد وزنی هیدروکسی‌آپاتیت (۲۰%-الف، ۴۰%-ب و ۶۰%-ج).



شکل(۸): تصاویر SEM مربوط به بررسی اثر آنیل کردن بر مورفولوژی سطح شکست نمونه‌های تست ضربه الف) نمونه آنیل نشده،ب) نمونه آنیل شده.

می‌باشد. با آنیل کردن کامپوزیت‌ها در این دما پلی‌پروپیلن زمینه دارای ساختاری با درصد بالای کریستالی می‌شود. از آنجا که استحکام پلیمرها در حالت کریستالی بالاتر از حالت آمورف می‌باشد، در نتیجه گتبل کردن کامپوزیت‌ها باعث افزایش استحکام آنها می‌شود. با افزایش استحکام و کاهش تغییر طول کامپوزیت‌ها در تست کشش مدول‌یانگ کامپوزیت‌ها نیز افزایش می‌یابد. از طرف دیگر آنیل کردن کامپوزیت‌ها باعث کاهش حفره‌ها در کامپوزیت و همچنین بهبود پیوند مکانیکی بین ذرات هیدروکسی‌آپاتیت و پلی‌پروپیلن شده و در نتیجه باعث افزایش استحکام و مدول‌یانگ کامپوزیت‌ها و کاهش تغییر شکل نمونه‌ها در تست کشش می‌گردد. شکل(۴) و (۵) تغییرات استحکام خمشی و مدول خمشی کامپوزیت‌ها را با افزایش درصد هیدروکسی آپاتیت و همچنین اثر آنیل کردن را بر این خواص نشان می‌دهد. همان استدلال مربوط به تغییر استحکام کششی و مدول یانگ نمونه‌ها با تغییر درصد هیدروکسی آپاتیت و آنیل کردن در مورد تغییر خواص خمشی کامپوزیت‌ها نیز صادق است، به نحوی که همانند استحکام کششی با افزایش درصد هیدروکسی آپاتیت استحکام خمشی کامپوزیت‌ها کاهش می‌یابد و مدول خمشی آنها افزایش می‌یابد. همچنین آنیل کردن کامپوزیت‌ها نیز باعث بهبود استحکام و مدول خمشی کامپوزیت‌ها می‌گردد. اما برخلاف خواص مکانیکی ذکر شده، عملیات آنیل کردن باعث کاهش مقاومت

www.SID.ir

Archive of SID

به ضربه کامپوزیت‌ها می‌شود. همان‌طورکه در شکل (۶) دیده می‌شود افزایش درصد وزنی هیدروکسی آپاتیت و آنیل کردن هر دو باعث کاهش مقاومت به ضربه کامپوزیت‌ها می‌شوند. دلیل کاهش مقاومت به ضربه با افزایش درصد وزنی ذرات هیدروکسی آپاتیت همان‌طورکه قبلاً ذکر شد افزایش عیوب موجود در کامپوزیت و در نتیجه جوانه‌زنی و رشد راحت‌تر ترک در کامپوزیت‌ها می‌باشد.

اما همان‌طورکه در بالا ذکر شد آنیل کردن کامپوزیت‌ها در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد باعث تغییر ساختار پلی‌پروپیلن زمینه از آمورف به کریستالی، می‌گردد. در پلیمرهای شبه کریستالی مانند پلی‌پروپیلن با تغییر ساختار آنها از آمورف به کریستالی، چقرمگی و مقاومت به رشد ترک در آنها به شدت کاهش می‌یابد.

این پدیده مهمترین عامل کاهش مقاومت به ضربه کامپوزیت‌ها پس از فرآیند آنیل کردن می‌باشد. تصاویر SEM در شکل (۸) سطوح شکست نمونه‌های تست ضربه با درصدهای متفاوت هیدروکسی آپاتیت را نشان می‌دهد. از این تصاویر می‌توان فهمید که علت اصلی شکست نمونه‌ها جدایش (Debonding) فصل مشترک ذرات هیدروکسی آپاتیت و پلی‌پروپیلن می‌باشد. همان‌طورکه در این شکل مشاهده می‌شود زمینه پلیمری و در کل کامپوزیت با درصد پایین هیدروکسی آپاتیت تغییر فرم پلاستیک بیشتری نسبت به کامپوزیت‌های با درصد بالاتر هیدروکسی آپاتیت (۸-ج) و (۸-ب) نشان داده‌است.

شکل (۹) تفاوت مورفولوژی سطح شکست نمونه‌های کامپوزیتی آنیل شده وآنیل نشده که تست ضربه بر روی آنها انجام شده‌است را نشان می‌دهد.

در یک مقایسه بین شکل‌های (۹-الف)، (۹-ب) دیده می‌شود که آنیل کردن نمونه‌ها نوع شکست در آنها به‌طور تقریبی از حالت نرم به ترد تغییر می‌کند.

۴- نتیجه‌گیری

کامپوزیت زیست سازگار پلی‌پروپیلن- هیدروکسی آپاتیت با ۶۰ درصد وزنی هیدروکسی آپاتیت (برابر با هیدروکسی آپاتیت استخوان طبیعی) با موفقیت تولید ومورد آزمایش قرار گرفت. افزایش درصد پودر سرامیکی هیدروکسی‌آپاتیت به زمینه پلیمری باعث کاهش استحکام کششی، استحکام خمشی، و مقاومت به ضربه کامپوزیت‌ها شده و بر عکس باعث افزایش مدول الاستیسیته و مدول خمشی کامپوزیت‌ها می‌شود. این اتفاق در اثر افزایش تعداد حفره‌ها و همچنین افزایش مقدار فصل مشترک بین دو فاز که اتصال مکانیکی ضعیفی بین دو فاز در این ناحیه وجود دارد، می‌باشد.

اما از طرف دیگر آنیل کردن کامپوزیت‌ها باعث بهبود مناسب استحکام کششی و خمشی کامپوزیت‌ها می‌گردد. ولی مقاومت به ضربه کامپوزیت‌ها را به نحو نامطلوبی کاهش می‌دهد. دلیل این امر تغییر ساختار پلی‌پروپیلن زمینه از آمورف به کریستالی می‌باشد.

۵- مراجع

[1] Hou, M. and Friedrich, K.,"Adjastable Forming of Thermoplastic Composites for Orthopaedic Applications", J. Mater. Sci, Mater. Med. 9, 83-88, 1998.

[2] Latour Jr, R.A. and Black, J., J. Biomed. Mater. Res. 26, 593-606, 1992.

[3] Bonner, M., Ward, I.M., W. McGregor, K. E. Tanner and W.Bonfield, Hydroxyapati/Polypropylene Composite: A Novel Bone Substitute Material", J. Mater. Sci. Letters 20, 2049-2051, 2001.

[4] J. Wen, Y. Li, Y. Zuo, G. Zhou, J. Li, L. Jiang and W. Xu, Mater. Letters 62 , 3307, 2008.

www.SID.ir

Archive of SID

[5] N. H. Ladizesky, I. M. Ward and W. Bonfield, J. Appl. Pol. Sci.65, 1865, 1997.

[6] M. Wang, N. H. Ladizesky, K. E. Tanner, I. M. Ward and W. Bonfield, J. Mater. Sci. 35**,** 1023, 2000.

[7] M. M. Shahin, R. H. Olley, D. C. Bassett, A. S. Maxwell, A. P. Unwin and I. M. Ward, ibid. 31, 5541, 1996.

[8] A. S. Maxwell, A. P. Unwin and I. M. Ward, Polymer 37, 3283. J. Mater. Sci. 36, 3165 – 3177, 1996, 2001.

[9] A. P. Unwin, I. M. Ward, The role of pressure annealing in improving the stiffness of polyethylene / hydroxyapatite composites, J. mater. Sci, 36: 3165-77, 2001.

www.SID.ir