

# مطالعه ساختار و ارزیابی زیست‌فعالی کامپوزیت‌های نانوساختار هیدروکسی آپاتیت- نایلون ۶ و ۶ به روش سل- ژل

مهران مهربانیان<sup>۱</sup>، مجتبی نصر اصفهانی<sup>۲\*</sup> و مجید جعفری<sup>۲</sup>

۱- عضو باشگاه پژوهشگران جوان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف‌آباد، اصفهان، ایران

۲- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف‌آباد، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، ایران

\*m-nasresfahani@iaun.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۱۱/۰۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۲/۱۰)

## چکیده

در این تحقیق یک روش پلیمریزاسیون فصل مشترکی برای ساخت کامپوزیت‌های نانوساختار هیدروکسی آپاتیت- نایلون ۶ و ۶ به روش پلیمریزاسیون درجا استفاده شد. نایلون ۶ و ۶ از پلیمریزاسیون فصل مشترکی هگزامتیلن دی‌آمین و آدیونیل کلراید در داخل سل هیدروکسی آپاتیت برای افزایش یکنواختی و زیست‌فعالی سنتز شد. سپس پودر سنتز شده با میزان ۶۰٪ وزنی هیدروکسی آپاتیت در ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید و توسط تکنیک‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، آنالیز توزین حرارتی (TGA) و طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)<sup>۴</sup> مشخصه‌یابی شد. همچنین، نتایج طیف‌سنجی فروسرخ نشان‌دهنده تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه هیدروکسیل نانوهیدروکسی آپاتیت و گروه آمید نایلون ۶ و ۶ می‌باشد. علاوه بر این، الگوی پراش پرتو ایکس پودر کامپوزیتی، تشکیل همه پیک‌های اصلی نانوهیدروکسی آپاتیت و نایلون ۶ و ۶ را تصدیق می‌کند. ارزیابی خواص مکانیکی پودر کامپوزیتی مؤید تطابق پارامترهای اندازه‌گیری شده با استخوان طبیعی است. آزمون زیست‌فعالی با غوطه‌وری نمونه‌های پودری درون محلول شبیه‌سازی شده بدن (SBF)<sup>۵</sup> در مدت زمان‌های مشخص انجام و تشکیل آپاتیت بر سطح آن به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)<sup>۶</sup> مجهز به آنالیز عنصری تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX)<sup>۷</sup> تأیید شد.

## واژه‌های کلیدی:

نانوکامپوزیت، نانوهیدروکسی آپاتیت، نایلون ۶ و ۶، سل-ژل، زیست‌فعالی.

## ۱- مقدمه

استخوان طبیعی به شمار می‌رود [۴-۱]. با این وجود، به دلیل چقرمگی شکست پایین این بیوسرامیک ( $1 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ) در مقایسه با استخوان طبیعی ( $12-2 \text{ MPa.m}^{1/2}$ )، هیدروکسی آپاتیت به تنهایی قادر به تحمل شرایط بارگذاری نبوده و باید جهت استفاده به عنوان کاشتنی، استخوان مصنوعی و یا سایر

هیدروکسی آپاتیت دارای ساختاری مشابه با فاز معدنی تشکیل‌دهنده بافت سخت بدن یا همان استخوان طبیعی بوده که با توجه به فرمول شیمیایی  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$  و خاصیت زیست‌فعالی عالی به عنوان یکی از مشهورترین جایگزین‌های

کاربردهای ارتوپدی در کنار یک یا چند ماده دیگر با مدول الاستیسیته بالا به صورت کامپوزیت قرار گیرد [۵ و ۶]. بنابراین، با توجه به جزء آلی تشکیل دهنده استخوان که شامل یک ماتریکس کلاژنی است، توسعه بیوکامپوزیتها با خواص مکانیکی مناسب و زیست فعالی شبیه به استخوان طبیعی برای سالهای متمادی در دستور کار قرار گرفت. بدین منظور، پیشرفت فراوانی در زمینه استحکام مکانیکی کامپوزیت‌های زیست فعال انجام شد که از آن جمله می‌توان به افزودن ذرات بیوسرامیک به داخل ماتریکس پلیمری با استفاده از تکنولوژی ساخت پلاستیک‌های متداول اشاره کرد. بدین منظور، سیستم‌های کامپوزیتی متنوعی به عنوان مواد جایگزین استخوان شامل کامپوزیت‌های هیدروکسی آپاتیت تقویت شده با پلیمرهای مختلفی چون پلی اتیلن، پلی لاکتید، کلاژن و غیره معرفی شد [۷]. اکثر مطالعات بیانگر استفاده کمتر از ۴۵ درصدی هیدروکسی آپاتیت با بکارگیری ذراتی با اندازه بزرگ و یا استفاده از فرآیند ذوبی بود که این امر سبب محدودیت در زیست‌فعالی کامپوزیت‌ها می‌شود [۸-۱۱]. از طرف دیگر در بعضی از گزارشات، یا ماتریکس آلی مورد استفاده یک پلیمر قطبی نبود یا ساختار مولکولی آن شباهتی به کلاژن در استخوان طبیعی نداشت. این امر اتصال فصل مشترک و خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها را تضعیف می‌کرد [۱۶-۱۲]. برای اولین بار، جامع‌ترین پژوهش توسط یوبائولی<sup>۱</sup> و همکارانش برای تهیه کامپوزیت‌های زیست فعال متشکل از دو جزء هیدروکسی آپاتیت و پلی‌آمید ۶ و ۶ (نایلون ۶ و ۶) با کاربرد ترمیم استخوانی انجام گرفت که نتایج به دست آمده بیانگر آمار امیدوارکننده‌ای از نزدیکی خواص مکانیکی به دست آمده با استخوان طبیعی را داشت [۱۷]. نایلون ۶ و ۶ یکی از مهمترین پلاستیک‌های مهندسی با خواص مکانیکی عالی به شمار رفته که علاوه بر این به دلیل چقرمگی مناسب، به عنوان یک پلیمر پزشکی جهت کاربردهایی مثل نخ بخیه، پوست مصنوعی و غیره مطرح شده است. مشتقات مونومری نایلون ۶ و ۶ شامل هگزامتیلن دی‌آمین و هگزانوئیک اسید بوده که نقش آنتی

باکتریالی در بدن موجودات زنده دارند. اما این ماده به تنهایی نمی‌تواند سبب شکل‌گیری پیوند استخوان با بافت پیرامونی گردد [۱۸]. نایلون ۶ و ۶ زیست‌سازگاری خوبی با بافت بدن از خود نشان می‌دهد که احتمالاً به خاطر شباهت ساختار شیمیایی آن به پروتئین کلاژن است. با وجود این، کنترل زیست تخریب‌پذیری آن مشکل می‌باشد. برای غلبه بر این نقص، ساخت داربست‌های کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-نایلون ۶ و ۶ پیشنهاد می‌شود که با دارا بودن تخلخل بالا و اندازه تخلخل مناسب، امکان جوانه‌زنی، رشد و تکثیر سلولی را فراهم کند. تحقیقات اخیر روی حیوانات و همچنین آزمایشات بالینی اثبات می‌کند که نانو کامپوزیت‌های هیدروکسی آپاتیت-نایلون ۶ و ۶ سازگاری خوبی با استخوان طبیعی داشته و می‌تواند به طور مستقیم به آن جوش بخورد [۱۹].

این پدیده به وضوح اثبات شده است که نانو ذرات نسبت به میکرو ذرات، به خاطر سطح ویژه بالا و اندازه بسیار ریز آنها که سبب تقویت آگلومراسیون می‌شود، مشکل‌تر در شبکه پلیمری دیسپرز شده و این امر سبب تولید نانو کامپوزیت‌هایی با پراکندگی غیریکنواخت نانو ذرات شده است. بنابراین نیاز به انتخاب روش سنتز مناسب نانو پودر کامپوزیتی، به منظور دستیابی به پراکندگی یکنواخت نانو ذرات در سراسر شبکه پلیمری و رسیدن به حداقل آگلومراسیون بود. از طرفی، خواص فیزیکی و شیمیایی مواد پلیمری و کامپوزیت‌های ماتریکس پلیمری به شدت روی رفتار حرارتی و بلوری آنها مؤثر بوده و تاکنون مطالعات کمی روی رفتار حرارتی و بلوری کامپوزیت‌های زیست فعال نانو هیدروکسی آپاتیت-نایلون ۶ و ۶ انجام شده است [۲۰ و ۲۱]. بنابراین در این تحقیق به منظور ساخت نانو پودر کامپوزیتی زیست فعال، از روش سل ژل جهت تهیه نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مشابه استخوان طبیعی و از سنتز درجا<sup>۲</sup> نایلون ۶ و ۶ در سل مذکور، با هدف توزیع یکنواخت نانو ذرات در سراسر شبکه پلیمری و رسیدن به حداقل آگلومراسیون استفاده شده است.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد

به منظور سنتز نایلون ۶ و ۶ به صورت پودری از آدیپوئیل کلراید ساخت شرکت آرسو<sup>۱۱</sup> آمریکا و هگزامتیلن دی‌آمین ساخت شرکت مرک<sup>۱۱</sup> آلمان استفاده شد. سل نانوهیدروکسی آپاتیت (n-HA) برای تهیه کامپوزیت در آزمایشگاه مطابق دستور [۲۲] تهیه و کلیه حلال‌ها شامل سیکلوهگزان، دی‌متیل فرم‌آمید و آمونیاک از شرکت مرک خریداری گردید.

### ۲-۲- آماده‌سازی نانو کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت -

#### نایلون ۶ و ۶

به منظور تهیه نانو پودر کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- نایلون ۶ و ۶، ابتدا سل نانوهیدروکسی آپاتیت مطابق دستور [۲۲] ساخته شده و سپس اقدامات لازم جهت جایگزینی حلال دی‌متیل فرم‌آمید به جای آب مقطر در دمای ۱۵۳ درجه سانتی‌گراد (دمای تبخیر دی‌متیل فرم‌آمید) انجام گردید. پس از اطمینان از خروج کامل آب، سل پایدار نانوذرات هیدروکسی آپاتیت در داخل حلال قطبی دی‌متیل فرم‌آمید باقی می‌ماند. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری این مسئله را تأیید می‌نماید. سپس، نایلون ۶ و ۶ به روش پودری و در داخل سل هیدروکسی آپاتیت به صورت درجا سنتز گردید.

در این مرحله جهت ساخت ۲ گرم از کامپوزیت ۶۰٪ هیدروکسی آپاتیت- نایلون ۶ و ۶، مقدار ۰/۳۲ گرم هگزامتیلن دی‌آمین را در ۶۰ cc از سل تهیه شده به همراه مقداری آمونیاک حل می‌شود. سپس مقدار ۰/۴ cc آدیپوئیل کلراید داخل ۶۰ cc سیکلوهگزان کاملاً حل گردیده و به محلول در حال چرخش بالا اضافه می‌شود [۲۳]. در ادامه، به منظور کامل شدن فرآیندهای هیدرولیز و پلیمریزاسیون پیش‌سازها و فرصت کافی در جهت توزیع یکنواخت در ساختار، مخلوط به مدت ۲ ساعت به کمک همزن مغناطیسی در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد همزده شد. سپس مخلوط حاصل را به کمک ارلن خلأ متصل به پمپ و قیف بوختر روی کاغذ صافی، صاف کرده و با آب مقطر و استون شستشو می‌شود. پودر خیس باقیمانده به مدت ۲۴

ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت عملیات خشک کردن در آون قرار داده شد تا نانو پودر کامپوزیتی تشکیل گردد. لازم به ذکر است که قابلیت آگلومره شدن نانوذرات هیدروکسی آپاتیت به دلیل سطح ویژه زیاد و اندازه بسیار ریز، بخصوص در درصد‌های وزنی بالا به شدت تقویت می‌گردد که در این تحقیق با انتخاب روش سنتز درجا، سعی بر دستیابی به حداقل آگلومراسیون بوده است.

### ۲-۳- مشخصه‌یابی و آنالیز نانو پودر کامپوزیتی هیدروکسی

#### آپاتیت- نایلون ۶ و ۶

به منظور فازیابی و تعیین اندازه دانه پودر تهیه شده، آزمون پراش پرتو ایکس توسط دستگاه (Philips X'pert 1066) انجام شد. الگوهای پراش با استفاده از لامپ Cuka با طول موج  $\lambda = 1/542 \text{ \AA}$  در بازه  $90 \leq 2\theta \leq 10$  و اندازه گام ۰/۰۵ و زمان بر گام ۱ ثانیه به دست آمد. با مقایسه زاویه و شدت پیک‌های پراش الگوی پراش پرتو ایکس با اطلاعات موجود در کارت‌های استاندارد، هر یک از فازها و اجزای سازنده آن مشخص و تعیین شد. به منظور بررسی مرفولوژی و سنجش اندازه ذرات هیدروکسی آپاتیت به صورت محلول و در کامپوزیت، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, Philips CM 10) مناسب جهت کاربردهای بیومواد در مقیاس نانو استفاده شد. همچنین به منظور تعیین گروه‌های عاملی موجود در پودر از تکنیک طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FT-IR-6300, JASCO) در محدوده ۴۰۰ - ۴۰۰۰ بر سانتی‌متر و با نرخ روبش ۲ بر سانتی‌متر استفاده شد. تأثیر هیدروکسی آپاتیت روی پایداری حرارتی نایلون ۶ و ۶ با استفاده از دستگاه آنالیز توزین حرارتی (TGA, 401 SA) با تأثیر وزنی نمونه ۵ میلی‌گرم تا دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و نرخ ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه انجام گردید. به منظور انجام آزمون‌های خواص مکانیکی پودر نانو کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- نایلون ۶ و ۶، نمونه‌ها مستقیماً توسط دستگاه قالب‌گیری تزریقی به صورت نمونه‌های استاندارد بر طبق استاندارد ASTM در آمده

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مطالعه ساختاری نانوپودر کامپوزیتی هیدروکسی

##### آپاتیت- نایلون ۶ و ۶

شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات هیدروکسی آپاتیت، نایلون ۶ و ۶ خالص و نانوپودر کامپوزیتی را نشان می‌دهد. نایلون ۶ و ۶ خالص در شکل (۱-الف) دارای دو پیک مشخصه در  $2\theta=20/4^\circ$  و  $2\theta=24/1^\circ$  بوده که نشان‌دهنده ساختار کریستالی از نوع  $\alpha$  می‌باشد. در شکل (۱-ب) که ساختار آپاتیت را نشان می‌دهد، پیک مشخصه در  $2\theta=25/9^\circ$  روند رو به رشدی در جهت محور C نشان می‌دهد و سایر پیک‌های مشخصه باید متعلق به یک ساختار کریستالی با بلورینگی کمتر باشد که مطابق با ساختار آپاتیت در استخوان طبیعی است. این بدان معنا است که میزان بلورینگی کریستال‌های نانوهیدروکسی آپاتیت سنتز شده مشابه استخوان طبیعی است [۲۵ و ۲۶]. همانطور که در شکل (۱-ب) نشان داده شده، میزان بلورینگی نایلون ۶ و ۶ کاهش پیدا کرده که نشان‌دهنده تغییر در ساختار کریستالی نایلون ۶ و ۶ بعد از شکل‌گیری کامپوزیت با نانوذرات هیدروکسی آپاتیت می‌باشد. علت این امر آن است که پیوندهای هیدروژنی موجود در نایلون ۶ و ۶ که سبب تقویت میزان بلورینگی در این ماده می‌شوند، در طول فرآیند تشکیل کامپوزیت، به صورت باند میانی بین هیدروکسی آپاتیت و نایلون ظاهر شده و در نتیجه کاهش باندهای هیدروژنی سبب کاهش میزان بلورینگی نایلون می‌شود.

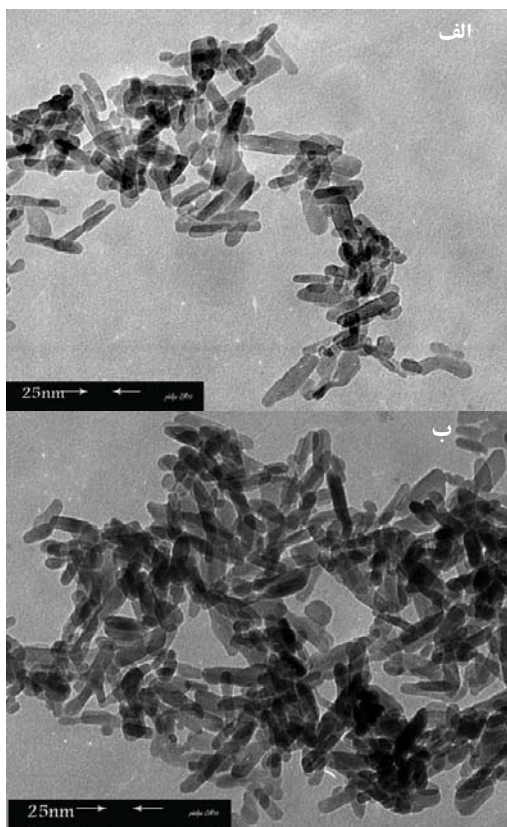
#### ۳-۲- مطالعه به کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری

شکل (۲) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات هیدروکسی آپاتیت به صورت محلول و در کامپوزیت نشان می‌دهد. همان گونه که از شکل (۲-الف) مشاهده می‌شود، اندازه دانه ذرات هیدروکسی آپاتیت به صورت خالص در مقیاس نانو بوده و اطلاعات به دست آمده نشانگر آن است که اندازه قطر ذرات در بازه ۱۵-۲۵ nm و اندازه طول ذرات در

و آزمون‌های کششی با استفاده از دستگاه (Instron Machine Series 1122) بر طبق استاندارد ASTM D 638 با افزایش سرعت ۵۰ mm/min انجام شد. همچنین آزمون‌های خمشی با استفاده از دستگاهی مشابه بر طبق استاندارد ASTM D 790 با افزایش سرعت ۵ mm/min صورت گرفت. آزمون فوق برای هر نمونه ۲ بار انجام شد.

#### ۲-۴- ارزیابی زیست‌فعالی

تشکیل آپاتیت داخل بدن، می‌تواند در یک مایع شبیه‌سازی شده با غلظت‌های یونی تقریباً برابر با پلاسما خون انسان مورد بررسی قرار گیرد. به بیان دیگر، زیست‌فعالی داخل بدن می‌تواند از تشکیل آپاتیت بر سطح نمونه در مایع شبیه‌سازی شده بدن پیش‌بینی شود. بر این اساس، محلول شبیه‌سازی شده بدن (SBF) بر اساس روشی که کوکوبو در سال ۲۰۰۶ میلادی ارائه کرد، آماده شد [۲۴]. در این روش، غلظت هر یک از یون‌های موجود در محلول شبیه‌سازی شده بدن با یون‌های موجود در محلول پلاسما خون انسان منطبق است. جهت انجام این آزمون، نانوپودر کامپوزیتی و محلول شبیه‌سازی شده بدن با نسبت ۵۰ میلی‌گرم بر ۵۰ میلی‌لیتر محلول در ظروف پلاستیکی کاملاً سالم و تمیز ریخته شد. سپس ظروف پلاستیکی حاوی نمونه‌ها و مایع شبیه‌سازی شده بدن توسط درپوش‌های پلاستیکی مسدود و در دستگاه گرم‌کننده با دمای ثابت ۳۷ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. نمونه‌ها پس از گذشت زمان‌های ۱ و ۲ هفته از حمام آب خارج شده و رسوبات به کمک کاغذ صافی از محلول جدا شدند. رسوبات به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در آون در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Philips XL30) با ولتاژ بین ۵ تا ۲۰ کیلوولت به منظور بررسی و مشاهده مورفولوژی آپاتیت‌های تشکیل شده در سطح نمونه‌ها استفاده شد.

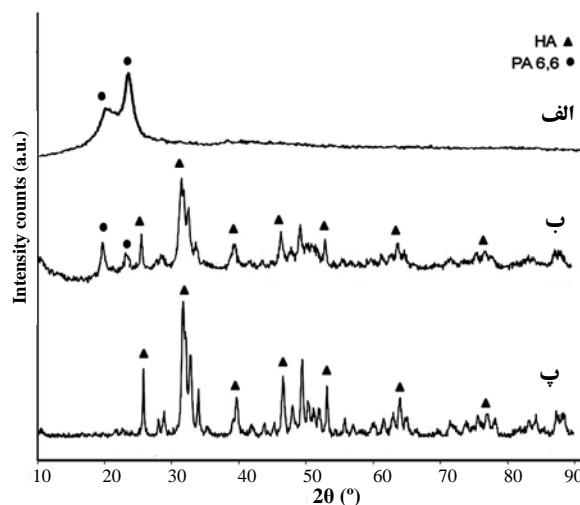


شکل (۲): تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات هیدروکسی آپاتیت با بزرگنمایی ۳۵۰۰۰ برابر، الف) در محلول و ب) در کامپوزیت.

### ۳-۳- مطالعه به کمک طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ

به منظور تعیین گروه‌های عاملی تشکیل‌دهنده نانوپودر کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-نایلون ۶ و ۶ از آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) استفاده شد. شکل (۳) طیف تبدیل فوریه فروسرخ حاصل از ۳ ماده به ترتیب، الف) هیدروکسی آپاتیت خالص، ب) نایلون ۶ و ۶ خالص و ج) نانوپودر کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-نایلون ۶ و ۶ را نشان می‌دهد.

برهمکنش‌های مابین نانوذرات هیدروکسی آپاتیت و نایلون ۶ و ۶ در اثر پیوندهای شیمیایی مانند پیوند هیدروژنی به آسانی شکل می‌گیرند، زیرا هر دو ماده ترکیبات کاملاً قطبی هستند. طول موج‌های مربوط به گروه‌های عاملی نانو هیدروکسی آپاتیت، نایلون ۶ و ۶ و نانوپودر کامپوزیتی در جدول (۱) لیست شده است و این آمار نشان‌دهنده آن است که پیک‌های جذبی



شکل (۱): الگوی پراش پرتو ایکس، الف) نایلون ۶ و ۶ خالص، ب) نانوپودر کامپوزیتی ۶۰٪ هیدروکسی آپاتیت-نایلون ۶ و ۶ و پ) نانوپودر هیدروکسی آپاتیت خالص.

بازه ۳۵-۷۵ nm می‌باشد. این در حالی است که ذرات کامپوزیتی مطابق شکل (۲-ب) دارای قطری در حدود ۲۰-۴۰ nm و طولی برابر ۸۰-۴۵ nm هستند. این نتایج حاکی از آن است که ذرات پودر کامپوزیتی محتوی نایلون ۶ و ۶ که بر روی سطح نانوذرات سوزنی شکل هیدروکسی آپاتیت قرار گرفته، دارای قطر و طول بزرگتری از نانوذرات هیدروکسی آپاتیت به صورت خالص می‌باشد. در بررسی استخوان طبیعی می‌توان دریافت که ذرات هیدروکسی آپاتیت سوزنی شکل که در بافت‌های سخت طبیعی شکل گرفته‌اند، دارای قطری در محدوده ۵-۶۰ nm و طولی در حدود ۱۰۰ nm هستند [۲۷]. بنابراین شکل و اندازه نانوذرات کامپوزیتی تهیه شده، در محدوده استخوان طبیعی است که این شباهت از نظر سازگاری با بافت، بسیار مفید و حیاتی است. بدیهی است در پودر کامپوزیتی تهیه شده از این نانوذرات که برای ساخت محصولات بالک به کار می‌رود، نانوذرات هیدروکسی آپاتیت به توزیع یکنواخت در شبکه پلیمری کمک می‌کنند.

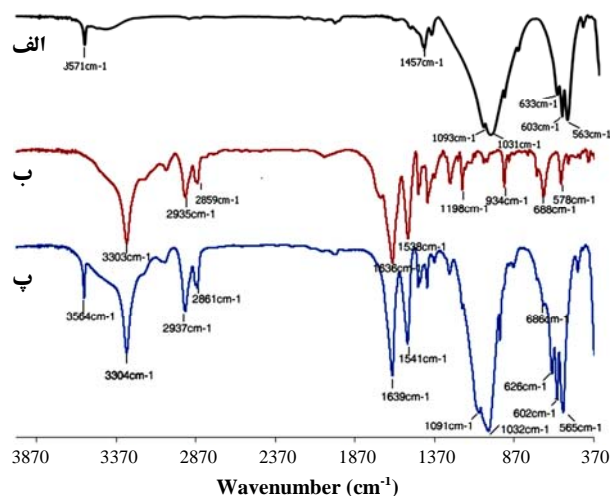
اکثراً مابین گروه هیدروکسیل در هیدروکسی آپاتیت و گروه آمیدی در نایلون ۶ و ۶ ایجاد می‌شود [۲۸].

### ۳-۴- مطالعه به کمک آنالیز توزین حرارتی

شکل (۴) آنالیز توزین حرارتی دو نمونه نایلون ۶ و ۶ خالص و نانوپودر کامپوزیتی را در برد حرارتی ۹۰۰-۱۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. با توجه به شکل می‌توان دریافت که پایداری حرارتی نانوپودر کامپوزیتی بالاتر از نایلون خالص بوده و به عنوان مثال نایلون خالص از دمای نزدیک به ۴۷۰ درجه سانتی‌گراد شروع به تجزیه حرارتی نموده، در حالی که نانوپودر کامپوزیتی در دمای بالاتری شروع به تجزیه می‌کند. از طرفی دمای تجزیه حرارتی در درصدهای مختلف کاهش وزن برای نمونه کامپوزیتی نسبت به نمونه نایلون خالص افزایش یافته است. آمار پایداری حرارتی بهبود یافته برای نمونه‌های کامپوزیتی را می‌توان مربوط به برهم کنش میانی مؤثر (پیوند هیدروژنی) مابین شبکه پلیمری (گروه آمیدی) و نانوپودر معدنی هیدروکسی آپاتیت (گروه هیدروکسیل) دانست که سبب ایجاد یک شبکه هموزن قوی می‌گردد.

### ۳-۵- ارزیابی خواص مکانیکی

در جدول (۲) خواص مکانیکی نایلون ۶ و ۶، پودر کامپوزیتی ۶۰٪ هیدروکسی آپاتیت-نایلون ۶ و ۶ و استخوان طبیعی آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود استحکام خمشی، استحکام کششی و مدول خمشی پودر کامپوزیتی سنتز شده به صورت درجا، در مقایسه با نایلون ۶ و ۶ تکی به طور قابل توجهی افزایش پیدا کرده که این امر ناشی از عواملی چون سطح ویژه بالای نانوذرات هیدروکسی آپاتیت، برهم کنش مناسب بین فصل مشترک هیدروکسی آپاتیت و نایلون ۶ و ۶ و توزیع یکنواخت و در مقیاس نانویی ذرات هیدروکسی آپاتیت در شبکه پلیمری بوده که سبب تأثیر مثبت روی خواص مکانیکی کامپوزیت شده است. به عنوان مثال، استحکام کششی و استحکام خمشی نمونه کامپوزیتی به ترتیب برابر ۸۵/۱ MPa و ۱۴۰/۷ MPa بوده که در محدوده پارامترهای مربوط به استخوان طبیعی با مقادیر (۶۰-۱۲۰ MPa) و (۸۰-۲۱۰ MPa)



شکل (۳): طیف تبدیل فوریه فروسرخ، الف) هیدروکسی آپاتیت خالص، ب) نایلون ۶ و ۶ خالص و پ) نانوپودر کامپوزیتی.

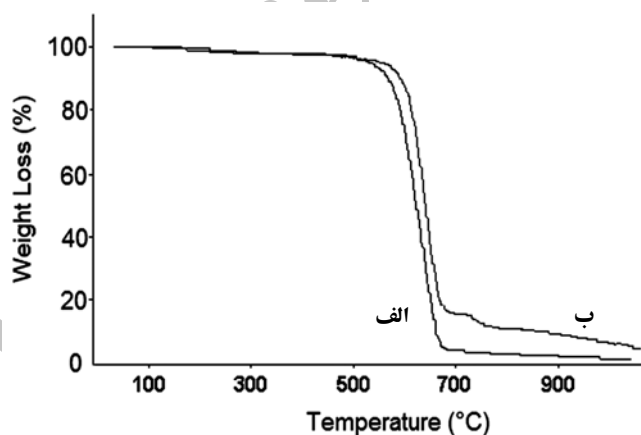
گروه‌های عاملی -OH- متعلق به هیدروکسی آپاتیت در کامپوزیت دارای مقادیر کمتری از نمونه مشابه در هیدروکسی آپاتیت خالص می‌باشد که این امر ناشی از تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین نانوذرات هیدروکسی آپاتیت و نایلون ۶ و ۶ بوده است. بنابراین می‌توان جابجایی جزئی در پیک‌های مشخصه برای نمونه پودر کامپوزیتی نسبت به هیدروکسی آپاتیت خالص را مشاهده کرد.

از طرفی هیچ جابجایی خاصی در رابطه با جذب باندهای فسفاتی ( $PO_4^{3-}$ ) در پیک‌های منصوب به کامپوزیت نسبت به پیک‌های مشخصه هیدروکسی آپاتیت مشاهده نمی‌شود که می‌توان نتیجه گرفت که تقریباً هیچ پیوندی مابین باندهای فسفاتی هیدروکسی آپاتیت و نایلون ۶ و ۶ وجود ندارد [۲۸].

در مقایسه طیف فروسرخ نایلون ۶ و ۶ خالص با پودر کامپوزیتی می‌توان دریافت که فرکانس ارتعاشی کششی گروه‌های N-H با تغییرات جزئی همراه بوده و در مورد گروه‌های کربونیل افزایش ناچیزی مشاهده می‌شود. این جابجایی مختصر در پیک‌ها نشان‌دهنده آن است که ساختار و ترکیب هر دو جزء سازنده پودر کامپوزیتی بعد از ترکیب با یکدیگر به ندرت تغییر می‌کند و به علت تنوع در پیک‌های جذبی آنها، باندهای هیدروژنی

جدول (۱): طول موج‌های مشخصه برای نانوپودر هیدروکسی آپاتیت خالص، نایلون ۶ و ۶ خالص و نانوپودر کامپوزیتی.

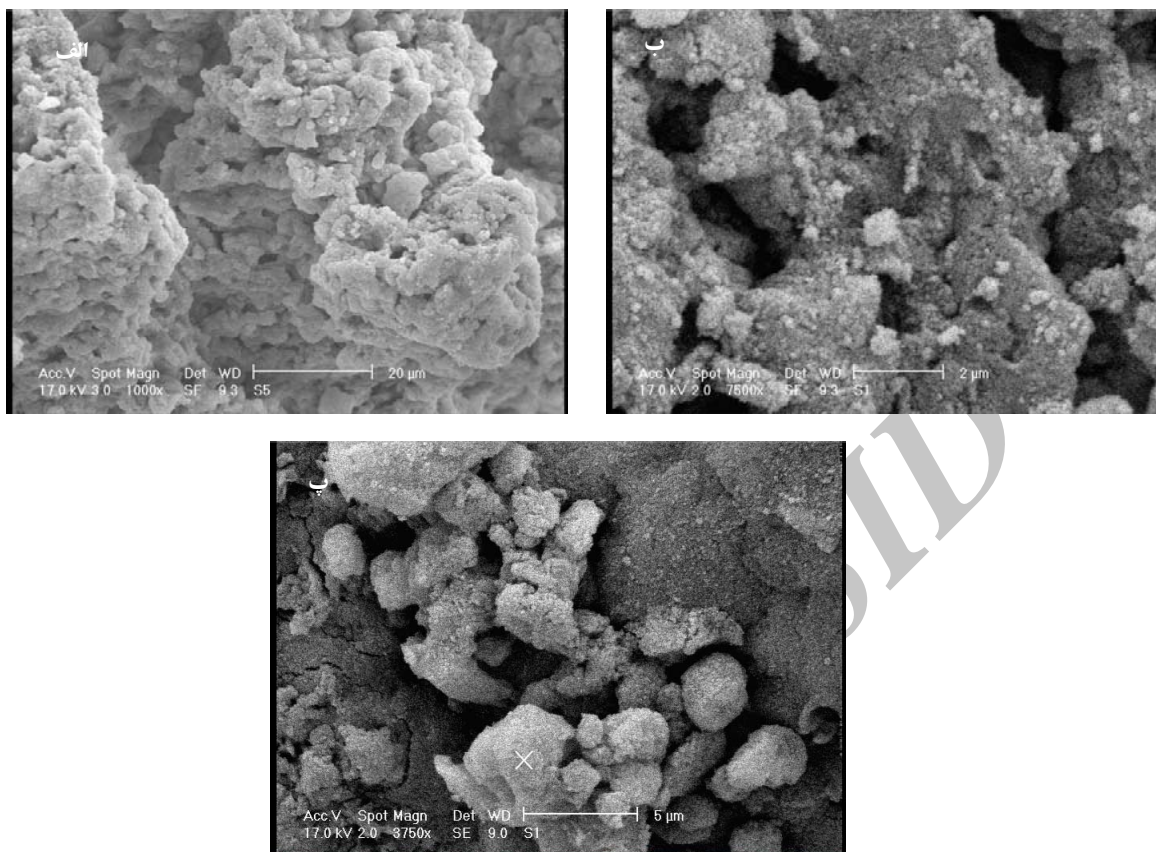
نوع ماده	گروه مشخصه	نانوپودر هیدروکسی آپاتیت (cm <sup>-1</sup> )	نایلون ۶ و ۶ (cm <sup>-1</sup> )	نانوپودر کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-نایلون ۶ و ۶ (cm <sup>-1</sup> )
هیدروکسی آپاتیت		۱۰۹۳	-	۱۰۹۱
		۶۰۳	-	۶۰۲
		۱۰۳۱	-	۱۰۳۲
		۵۶۳	-	۵۶۵
		۳۵۷۱	-	۳۵۶۴
	-OH	۶۳۳	-	۶۲۶
	ارتعاش کششی N-H	-	۳۳۰۳	۳۳۰۴
نایلون ۶ و ۶	ارتعاش خمشی N-H	-	۶۸۸	۶۸۶
	ارتعاش کششی C=O	-	۱۶۳۶	۱۶۳۹
	ارتعاش خمشی N-H	-	۱۵۳۸	۱۵۴۱
	ارتعاش کششی -CH <sub>2</sub>	-	۲۹۳۵	۲۹۳۷
	ارتعاش کششی -CH	-	۲۸۵۹	۲۸۶۱



شکل (۴): نمودار تغییرات کاهش وزن برای الف) نایلون ۶ و ۶ خالص و ب) نانوپودر کامپوزیتی.

جدول (۲): خواص مکانیکی نایلون ۶ و ۶، کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت-نایلون ۶ و ۶ و استخوان طبیعی.

نوع ماده	استحکام خمشی (MPa)	استحکام کششی (MPa)	مدول خمشی (GPa)
نایلون ۶ و ۶	۸۴/۱	۶۰/۱	۱/۸۴
کامپوزیت ۶۰٪ هیدروکسی آپاتیت-نایلون ۶ و ۶	۱۴۰/۷	۸۵/۱	۵
استخوان طبیعی [۲۸]	۸۰-۲۱۰	۶۰-۱۲۰	۳-۲۵



شکل (۵): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی نانوپودر کامپوزیتی، الف) قبل از قرارگیری در SBF، ب) بعد از گذشت ۱ هفته غوطه‌وری در SBF و پ) بعد از گذشت ۲ هفته غوطه‌وری در SBF.

بر زیست‌فعالی مناسب نانوپودر کامپوزیتی دارد. همچنین مقایسه این تصاویر با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی هیدروکسی آپاتیت به دست آمده توسط دیگران، افزایش قابل توجه زیست‌فعالی را نتیجه می‌دهد [۳۰ و ۳۱]. مکانیزم تشکیل آپاتیت بدین صورت است که وجود HCl در محلول SBF، تعداد گروه‌های قطبی روی سطح نانوکامپوزیت را افزایش می‌دهد و این امر سبب افزایش تمایل آنها به سوی جذب یون‌های سیلیکاتی خواهد شد که به این سبب، مکان‌های ویژه‌ای جهت جوانه‌زنی آپاتیت فراهم خواهد شد. در نتیجه، تعداد زیادی از جوانه‌های آپاتیت، در ضمن قرارگیری در گرم‌کن، روی سطح نانوکامپوزیت در SBF تشکیل می‌شود.

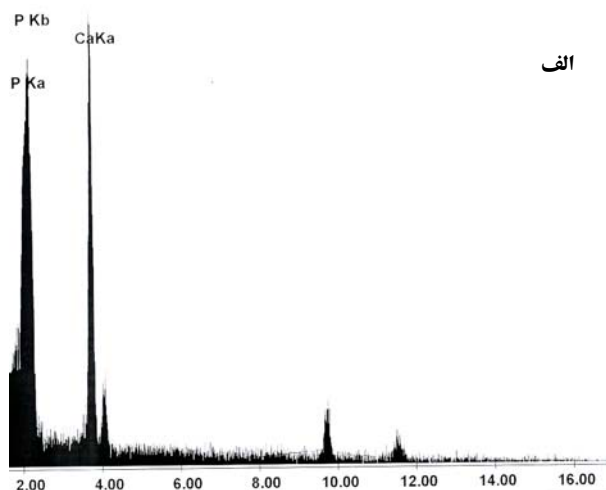
شکل (۶- الف)، آنالیز عنصری تفکیک انرژی پرتو ایکس نانوپودر کامپوزیتی ۶۰٪ هیدروکسی آپاتیت- نایلون ۶ و ۶ را

قرار می‌گیرد. از طرفی مدول خمشی این نمونه برابر ۵ GPa است که در مقایسه با استخوان طبیعی با بازه تقریبی ۳-۲۵ GPa مطابقت دارد [۲۸ و ۲۹].

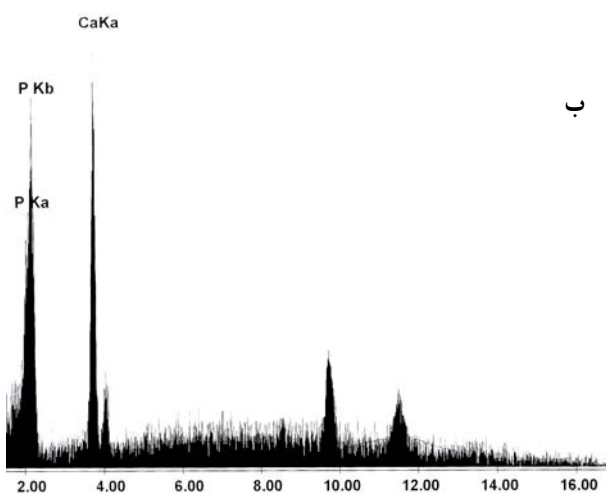
#### ۴- ارزیابی زیست‌فعالی نانوپودر کامپوزیتی

شکل (۵) تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی نانوپودر کامپوزیتی ۶۰٪ هیدروکسی آپاتیت- نایلون ۶ و ۶ را قبل و بعد از غوطه‌وری در مایع شبیه‌سازی شده بدن برای مدت زمان‌های ۷ و ۱۴ روز نشان می‌دهد. مطابق با شکل (۵)، تشکیل لایه سطحی از کریستال‌های ریز آپاتیت شبه استخوانی بر سطح نانوپودرهای کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- نایلون ۶ و ۶ قابل تشخیص است. مطابق شکل می‌توان دریافت که با افزایش زمان غوطه‌وری، لایه سطحی ضخیم‌تر شده است. این یافته‌ها دلالت





الف



ب

شکل (۶): آنالیز عنصری تفکیک انرژی پرتو ایکس نانوپودر کامپوزیتی ۶۰٪ هیدروکسی آپاتیت- نایلون ۶ و ۶، بعد از غوطه‌وری در محلول SBF، (الف) به مدت ۷ روز و (ب) به مدت ۱۴ روز.

پودرهای کامپوزیتی حاکی از آن است که افزودن نانوذرات سوزنی شکل هیدروکسی آپاتیت در شبکه نایلونی، سبب افزایش استحکام و قرارگیری پارامترهای اندازه‌گیری شده در محدوده استخوان طبیعی خواهد شد.

## ۶- تشکر و قدردانی

هزینه‌های این پژوهش با کمک مالی معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف‌آباد انجام شده است.

بعد از غوطه‌وری در محلول SBF به مدت ۷ روز نشان می‌دهد. اولین لایه تشکیل شده شامل کلسیم فسفات با نسبت  $Ca/P < 1/5$  بوده که با افزایش زمان غوطه‌وری تا مدت ۱۴ روز (شکل ۶-ب)، با جوانه‌زنی و رشد لایه دوم ناشی از یون‌های کلسیم و فسفات موجود در محلول مواجه خواهیم بود. در حقیقت لایه اول با نسبت  $Ca/P$  مشابه اکتاکلسیک فسفات، به عنوان یک پیش‌ماده برای لایه دوم عمل می‌کند. با افزایش زمان غوطه‌وری نسبت  $Ca/P \sim 1/67$  خواهد شد که مشابه آپاتیت زیست‌فعال می‌باشد.

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نانوپودر کامپوزیتی زیست‌فعال هیدروکسی آپاتیت- نایلون ۶ و ۶، به واسطه حضور نانوپودر سرامیکی هیدروکسی آپاتیت، قابلیت تشکیل آپاتیت شبه استخوانی را داشته و می‌تواند در کاربردهای پزشکی مناسبی مورد استفاده قرار گیرد.

## ۵- نتیجه‌گیری

در این مقاله، یک نوع نانو کامپوزیت دو جزئی شامل نانوذرات هیدروکسی آپاتیت و نایلون ۶ و ۶ با کاربرد جایگزینی استخوان طبیعی به روش سل-ژل تهیه شد. در این کامپوزیت، نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مشابه استخوان طبیعی به طور یکنواخت در ماتریکس پلیمری پخش شده و بر هم کنش اصلی به صورت پیوند هیدروژنی مابین نانوذرات هیدروکسی آپاتیت و نایلون ۶ و ۶ ظاهر شد. در حقیقت پیوند هیدروژنی بین گروه‌های کربوکسیل در هیدروکسی آپاتیت و گروه‌های آمیدی در نایلون ۶ و ۶ شکل گرفته است. از طرفی در آغاز تبلور کامپوزیت، برهم‌کنش‌های میان‌مابین اجزای تشکیل‌دهنده نانوپودر کامپوزیتی، سبب افزایش مکان‌های مناسب جهت جوانه‌زنی شده و از این طریق، نرخ تبلور را بهبود می‌بخشد. به عبارت دیگر، درجه بلورینگی به خاطر ویسکوزیته بالای سیستم که ناشی از افزودن نانوذرات هیدروکسی آپاتیت و تشکیل پیوند هیدروژنی است، کاهش می‌یابد. ارزیابی خواص مکانیکی

Materials Research, No. 26, pp. 1277-1296, 1992.

## ۷- مراجع

- [16] N. Ignjatovic, S. Tomic, M. Dakic, M. Miljkovic, M. Plavsic and D. Uskokovic, "Synthesis and Properties of Hydroxyapatite/Poly L-Lactide Composite Biomaterials", *Biomaterials*, No. 20, pp. 809-816, 1999.
- [17] X. Wang, Y. Li, J. Wei and K. de Groot, "Preparation and Characterization of Nanohydroxyapatite/PA6,6 Composites: Morphology & Mechanical Properties", *Biomaterials*, No. 33, pp. 83-88, 2002.
- [18] X. L. Dong, "Essentials of Advanced Materials for High Technology", Science & Technology Press of China, Edited by H. M. Zeng, p. 561, Peking, 1993.
- [19] Q. Xu, H. Lu, J. Zhang, G. Lu, Z. Deng and A. Mo, "Tissue Engineering Scaffold Material of Porous Nanohydroxyapatite/Polyamide 66", *International Journal of Nanomedicine*, No. 5, pp. 331-335, 2010.
- [20] X. Zhang, Y. Li, Y. Zuo, G. Lu, Y. Mu and H. Li, "Morphology, Hydrogen-Bonding and Crystallinity of Nano-Hydroxyapatite/Polyamide 66 Biocomposites", *Composites: Part A*, No. 38, pp. 843-848, 2007.
- [21] Z. Hong, A. Liu, L. Chen, X. Chen and X. Jing, "Preparation of Bioactive Glass Ceramic Nanoparticles by Combination of Sol-Gel and Coprecipitation Method", *Journal of Non-Crystalline Solids*, No. 355, pp. 368-372, 2009.
- [22] C. Deng, J. Weng, Q. Y. Cheng, S. B. Zhou, X. Lu, J. X. Wan, S. X. Qu, B. Feng and X. H. Li, "Choice of Dispersants for the Nano-Apatite Filler of Polylactide-Matrix Composite Biomaterial", *Current Applied Physics*, No. 7, pp. 679-682, 2007.
- [23] R. Hagenmueller, F. Du, J. E. Fischer and K. I. Winey, "Interfacial in Situ Polymerization of Single Wall Carbon Nanotube/Nylon 6,6 Nanocomposites", *Polymer*, No. 47, pp. 2381-2388, 2006.
- [24] T. Kokubo and H. Takadama, "How Useful is SBF in Predicting in Vivo Bone Bioactivity", *Biomaterials*, No. 27, pp. 2907-2915, 2006.
- [25] G. Montel, G. Bonel, M. Hëughebaert, J. C. Trombe and C. Rey, "New Concept in the Composition, Crystallization and Growth of the Mineral Component of Calcified Tissues", *Journal of Crystal Growth*, No. 53, pp. 74-99, 1981.
- [26] E. P. Pascalis, F. Betts, E. DiCarlo, R. Mendelsohn and A. L. Boskey, "FTIR Microspectroscopic Analysis of Normal Human Cortical and Trabecular Bone", *Calcified Tissue International*, No. 61, pp. 480-486, 1997.
- [27] Y. Li, J. K. de Wi jn, C. Klein, S. Van de Meer and K. de Groot, "Preparation and Characterization of Nanograde Osteoapatite-Like Rod Crystals", *Journal of Materials in Medicine*, No. 5, pp. 252-255, 1994.
- [28] X. Wang, Y. Li, J. Wei and K. de Groot, "Development of Biomimetic Nano-Hydroxyapatite/Poly (Hexamethylene Adipamide) Composites", *Biomaterials*, No. 23, pp. 4787-4791, 2002.
- [1] L. L. Hench and J. Wilson, "Surface-Active Biomaterials", *Science*, No. 226, pp. 630-636, 1984.
- [2] P. Ducheyne, "Bioceramics: Material Characteristics Versus in Vivo Behavior", *Journal of Biomedical Materials Resarch Part B: Applied Biomaterials*, No. 21, pp. 219-236, 1987.
- [3] U. Heise, J. F. Osborn and F. Duwe, "Hydroxyapatite Ceramic as a Bone Substitute", *International Orthopedics*, No. 14, pp. 329-338, 1990.
- [4] C. R. Nunes, S. J. Simske, R. Sachdeva and L. M. Wolford, "Long-Term Growth and Apposition of Porous Hydroxyapatite Implants", *Journal of Biomedical Materials Research*, No. 36, pp. 560-563, 1997.
- [5] T. Kitsugi, T. Yamamuro, T. Nakamura, S. Kotani, T. Kokubo and H. Takeuchi, "Four Calcium Phosphate Ceramics as Bone Substitutes for Non-Weight-Bearing", *Biomaterials*, No. 14, pp. 216-224, 1993.
- [6] A. Rus, M. Wei, C. Sorrell, M. Dickson, A. Brandwood and B. Mitthope, "Sintering Effects on the Strength of Hydroxyapatite", *Biomaterials*, No. 16, pp. 409-415, 1995.
- [7] N. Watabe, "Studies in Shell Formation. Crystal-Matrix Relationships in the Inner Layers of Mollusk Shells", *Calcified Tissue International*, No. 29, pp. 163-167, 2000.
- [8] W. Bonfield, M. D. Grynypas, A. E. Tully and A. J. Bowman, "Hydroxyapatite Reinforced Polyethylene a Mechanically Compatible Implant Material for Bone Replacement", *Biomaterials*, No. 2, pp. 185-186, 1981.
- [9] W. Bonfield, J. C. Behiri, C. Doyle, J. Bowman and J. Abrams, *Biomaterials and Biomechanics 1983*, Edited by P. Ducheyne, G. Van der Perre, A. Aubert, Elsevier Science, Amsterdam, 1984.
- [10] L. Di Silvio, M. Dalby and W. Bonfield, "In Vivo Response of Osteoblasts to Hydroxapatite-Reinforced Polyethylene Composites", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, No. 9, pp. 845-848, 1998.
- [11] R. L. Oreice, G. P. La Torre, J. K. West and L. L. Hench, "Processing and Characterization of Bioactive Polysulfone-Bioglasss Composites", *Bioceramics*, Vol. 8, pp. 409-414, 1995.
- [12] B. S. Kelly, R. L. Dunn and R. A. Casper, "Totally Resorbable High-Strength Composite Material", *Proceedings of Advances in Biomedical Polymers*, New York, Plenum, pp. 77-85, 1987.
- [13] O. M. Baostman, "Absorbable Implants for the Fixation of Fracture", *Journal of Bone Joint Surgery*, No. 73A, pp. 148-53, 1991.
- [14] M. Kikuchi, Y. Suetsugu, J. Tanaka and et al., "Preparation and Mechanical Properties of Calcium Phosphate/Copoly L-Lactide Composite", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, No. 8, pp. 361-364, 1997.
- [15] CCP. M. Verheyen, J. K. de Wi jn, C. A. Van Blitterswijk and et al., "Evaluation of Hydroxyapatite/Poly (L-Lactide) Composites: Mechanical Behavior", *Journal of Biomedical*

- [29] M. Huang and et al., "Synthesis and Characterization of n-HA/PA66 Composites", Journal of Material Science: Materials in Medicine, No. 14, pp. 655-658, 2003.
- [30] S. Kim IL and P. N. Kumta, "Sol-Gel Synthesis and Characterization of Nanostructured Hydroxyapatite Powder", Materials Science & Engineering: Part B, No. 111, pp. 232-236, 2004.
- [31] L. I. Castelan-Velazco, J. Mendez-Nonell, S. Sanchez-Valdes, and L. F. Ramos-DeValle, "Morphology and Osteogenic Characteristics of Polyamide/NanoHydroxyapatite Biocomposites", Polymer Bulletin, No. 62, pp. 99-110, 2009.

#### ۸- پی‌نوشت

- 1- X-Ray Diffraction (XRD)
- 2- Transfer Electron Microscopy (TEM)
- 3- Thermal Gravimetry Analysis (TGA)
- 4- Forie Transmission Infrared radiation (FTIR)
- 5- Simulated Body Fluid (SBF)
- 6- Scanning Electron Microscopy (SEM)
- 7- Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)
- 8- Yubao Li
- 9- In Situ Synthesis
- 10- Acros
- 11- Merck

Archive