

## بررسی اثر عوامل فعال سطحی مختلف بر سنتز پودر نانو کامپوزیت $\beta$ -TCP/HA

مژده آقایی میبدی<sup>۱</sup>، فاطمه میرجلیلی<sup>۲\*</sup>، سعید باغشاهی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> گروه مواد غیرفلزی و حفاظت، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

<sup>۲</sup> گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد میبد، میبد، ایران

<sup>۳</sup> گروه علم و مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران

\* *Fm.mirjalili@gmail.com*

### چکیده:

پودر نانو کامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات / هیدروکسی آپاتیت ( $\beta$ -TCP/HA) از روش رسوب شیمیایی در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت سنتز و شناسایی شد و سپس تأثیر عوامل فعال سطحی مختلف بر پودر حاصل مورد بررسی قرار گرفت. ساختار بلوری و فارهای حاصل با پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی اندازه و ریخت‌شناسی ذرات و اکلومراسیون پودرهای به دست آمده توسط میکروسکوپ الکترونی روبیشی (SEM) و عبوری (TEM) انجام گرفت. مطابق با نتایج به دست آمده در نسبت مولی  $\text{Ca}/\text{P} = ۱/۰۵$ ،  $\text{pH} = ۱۰$ ،  $\text{Ca}/\text{P} = ۱/۰۱$  مولار نمک کلسیم و  $۱/۰۰$  مولار نمک فسفات، نانوکامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات / هیدروکسی آپاتیت با نسبت  $۱/۰۰$  کلسیم و  $۱/۰۰$  مولار نمک فسفات، نانوکامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات / هیدروکسی آپاتیت با نسبت  $۱/۰۰$  با توزیع اندازه ذرات یکنواخت به دست آمد. هم چنین پراکنده ساز  $20 \text{ Span}$  در مقایسه با  $336 \text{ Span}$  پراکنده‌ی بهتر ذرات را نشان داد و از آکلومره شدن و چسبیدن ذرات نانو کامپوزیت به یکدیگر پیش‌گیری و امکان تشکیل ذراتی با اندازه ذرات در محدوده  $۴۰-۵۰ \text{ نانومتر}$  را فراهم آورد.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۳۹۷ تیر ۲۳

پذیرش: ۱۳۹۷ دی ۹

### کلید واژه:

نانوکامپوزیت  $\beta$ -TCP/HA، سنتز، روش رسوب شیمیایی، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه

### ۱- مقدمه

زیادی در شرایط بیولوژیکی دارند. تحقیقات و پیشرفت‌های انجام شده در زمینه بیوسرامیک‌ها کمک شایانی به سلامتی و بهبود زندگی انسان‌ها کرده‌اند. از این مواد زیستی می‌توان در بدن انسان برای جایگزین کردن بخش‌های استخوانی آسیب دیده استفاده کرد [۵-۶]. با پیشرفت نانوفناوری، ثابت شده است که آپاتیت استخوانی حاوی بلورهای کلسیم فسفات در اندازه‌های نانویی هستند [۶]. تحقیقات بسیار

سرامیک‌ها در سال ۱۹۶۰ میلادی برای کاربردهای ارتوپدی معرفی شدند. استحکام فشاری، سختی بالا و زیست سازگاری بالایی که با بافت زنده دارند از ویژگی‌های کاشتنی‌های سرامیکی است [۱-۳]. بیوسرامیک‌های نظری آلومینا، زیرکون، فسفات‌های کلسیم و بیوشیشه‌ها اهمیت



چندانی ندارد، لیکن شباهت‌ها و نزدیکی بیولوژیکی تری کلسیم فسفات نوع  $\beta$  به بافت سخت در کنار فعالیت بالا و پاسخ بسیار عالی آن به محیط فیزیولوژیکی، از این کلسیم فسفات بیوسرامیکی تاثیر گذار در زمینه کاربردهای پزشکی همچون ارتودنسی به وجود آورده است [۱۴، ۱۵].

$\beta$ -TCP با فرمول شیمیایی  $(\text{PO}_4)_2 \text{Ca}_3$  دارای نسبت  $\text{Ca}/\text{P} = 1/5$  با ساختار بلوری هگزاگونال است که از نوع بیوسرامیک‌های تخریب‌پذیر است [۱۵]. بیشتر کلسیم فسفات‌ها در حضور مقادیر کافی از آب می‌توانند به هیدروکسی آپاتیت تبدیل شوند. به طور کلی درجه حرارت و فشار جزیی آب موجود در اتمسفر، دو فاکتور تاثیر گذار در تبدیل فازهای کلسیم فسفاتی به هیدروکسی آپاتیت محسوب می‌شود [۱۶]. استحاله فازی نمک کلسیم فسفاتی با نسبت  $\text{Ca}/\text{P} = 1/5$  در دمای بالاتر از  $800^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد سبب تغییر ساختار آپاتیت به  $\beta$ -TCP خواهد شد، در حالیکه ترکیبات کلسیم فسفاتی با نسبت  $\text{Ca}/\text{P} = 1/67$  حتی با قرارگیری در این دما نیز ساختار آپاتیتی خود را حفظ می‌کنند. ترکیب شیمیایی بسیار نزدیک کلسیم فسفات‌ها به استخوان طبیعی در کنار ویژگی‌های چون سبکی و پایداری شیمیایی در محیط‌های فیزیولوژیک و عدم تولید پادتن سبب شده تا این دسته از بیوسرامیک‌ها در مهندسی پزشکی بویژه در ترمیم بافت سخت کاربرد موفقیت آمیزی داشته باشند از جمله این ترکیبات می‌توان به تری کلسیم فسفات، دی‌کلسیم فسفات، ترکیبات دی‌کلسیم فسفات و اکتاکلسیم فسفات اشاره داشت [۱۷]. زیست فعال مواد کلسیم فسفات و بسیاری از فاکتورها در طی روند سنتز شامل معرف‌های ناخالصی‌ها، اندازه بلورها، درجه تراکم، pH و دما بستگی دارد [۱۸]. در صورتی HA در

نشان داده‌اند که به طور معمول سلول‌های تشکیل دهنده استخوان با سطوح در مقیاس نانویی مواد زیستی در کنش هستند و این ویژگی نانویی در مواد کاشته شده برای جلوگیری از پس زدن آن‌ها بسیار مهم است [۷-۸]. به دلیل ساختار شبه آپاتیت بافت‌های سختی مانند استخوان، مینای دندان و...، از فسفات‌های کلسیم در پزشکی استفاده‌ی گسترده‌ای می‌شود. علاوه بر این بلورهای هیدروکسی آپاتیت با فرمول  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  دارای نسبت  $\text{Ca}/\text{P} = 1/67$  می‌تواند ۶۹٪ وزن استخوان طبیعی را تشکیل دهنده [۹]. هیدروکسی آپاتیت‌ها به عنوان اصلی‌ترین فاز مینرالی تشکیل دهنده استخوان خواصی چون زیست سازگاری بالا، چگالی و ضربی اصطکاک کم، پایداری شیمیایی و مقاومت در برابر خوردگی، کاربردهای فراوانی در بدن به‌ویژه در ترمیم بافت سخت پیدا کرده است [۱۰].

نزدیکی شیمیایی و ساختاری هیدروکسی آپاتیت به فاز مینرالی بافت سخت از آپاتیت بیوسرامیکی ساخته است که در کنار زیست سازگاری بالا قابلیت هدایت سلولی و اتصال زیادی به بافت را نیز دارد [۱۱]. قرارگیری این بیوسرامیک زیست فعال در محیط بدن و در تماس با بافت سخت سبب تشکیل لایه‌ای از هیدروکسی آپاتیت در حد فاصل بافت و کاشتنی خواهد شد. شکل گیری این لایه پیوندی زیست فعال را ما می‌بین بافت و کاشتنی نتیجه خواهد داد [۱۲]. مجموعه این عوامل سبب شده تا این کلسیم فسفات‌ها در ساخت کاشتنی‌های بدن کاربرد بیشتری را داشته باشد. از نظر ترمودینامیکی تری کلسیم فسفات‌ها در دمای بالا پایدارند این ترکیب کلسیم فسفاتی بر خلاف آپاتیت قابلیت بازجذب دوباره دارد [۱۳]. تری کلسیم فسفات نوع آلفا در زمینه پزشکی جایگاه



استخوان طبیعی، پیرولیز (گرمکافت)، مایکروروپو و فرآیند احتراق، کلسیم فسفاتی دوفازی متتشکل از HA و  $\beta$ -TCP را بهبود بخشدند[۲۴-۲۶]. نانوساختارهای  $\beta$ -TCP سازگاری زیستی بهتر و خواص مکانیکی مطلوب تری نسبت به نمونه های میکرومتری در محیط بدن از خود نشان می دهد. این کارایی مطلوب زمانی بهینه است که ذرات نانومتری  $\beta$ -TCP از اندازه و شکل یکنواخت و کمترین میزان توده شدن (به هم چسبیدن) برخوردار باشند[۲۵]. بنابراین ضروری است تا ذرات  $\beta$ -TCP به صورت نانو تهیه گردیده تا خواص فوق العاده را به قطعه جایگزینی در بدن ارائه دهد. در این تحقیق ذرات کلسیم فسفاتی دوفازی با استفاده از مواد اولیه دی آمونیوم فسفات و نیترید کلسیم (کلرید کلسیم) و روش رسوب گذاری تهیه شدند که مزایای فراوانی از جمله قابلیت انتخاب محدوده وسیع مواد اولیه مورد استفاده، سادگی و مقرون به صرفه بودن، کنترل اندازه و شکل واگلومراسیون ذرات را فراهم می آورند. با توجه به این که ذرات نانو بسیار ریز هستند و مشکل آگلومره شدن و چسبیدن ذرات به هم وجود دارد، برای پراکندگی بهتر ذرات از پراکنده کننده های مختلف استفاده شد تا بهترین نوع آن از نظر پراکندگی ذرات و شکل مناسب ذرات کلسیم فسفاتی دوفازی به دست آید.

## ۲- فعالیت های تجربی

### ۱-۱- مواد اولیه مورد استفاده در پژوهش

در این پژوهه پودر نانو کامپوزیت بتاتری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت به روش رسوب گذاری سنتز شده است. مواد اولیه برای این سنتز در (جدول ۱) مشخص شده است.

محیط مایع بدن پایدار عمل می کند که TCP قابلیت حل شدن داشته باشد. همچنین اصلی ترین نقطه ضعف هیدروکسی آپاتیت و کلسیم فسفات های دیگر ضعف ذاتی در خواص مکانیکی آن ها به حساب می آید[۱۹]. استحکام پیوندی پایین، تافنس ضعیف و در نهایت تردی بالا و حساسیت زیاد هیدروکسی آپاتیت به رشد ترک زمینه ساز ناپایداری و نابسامانی این بیوسرامیک در طول قرارگیری آن در سیال بدن خواهد شد و کاربرد آن را در محیط های فیزیولوژیک تنها به تشکیل فاز دوم کامپوزیت های مورد استفاده در بدن مانند پوشش کاشتنی های فلزی و پرکننده های گرانولی محدود می سازد[۲۰]. آزمایشات انحلال در آزمایشگاه و در بدن موجود زنده نشان دادند که سرعت انحلال HA در بدن انسان بعد از ایمپلنت کردن، آنقدر پایین است که به شکل گیری حداقل بافت استخوان منتهی نمی شود[۲۱]. از طرف دیگر، هنگامی که  $\beta$ -TCP در معرض مایعات فیزیولوژیکی قرار می گیرد، به سرعت یون های  $\text{PO}_4^{3-}$  و  $\text{Ca}^{2+}$  آزاد می شوند. این انحلال سریع، به شدت سطح مورد نیاز برای رشد سلولی استخوان را کاهش داده و بنابراین کاربرد آن در موارد پزشکی محدود می شود[۲۲].

بنابراین کلسیم فسفات دوفازی شامل HA و  $\beta$ -TCP می توانند جهت کنترل قابلیت زیست جذبی مورد استفاده قرار گیرند و نتایج بهینه ای را بدست آورند. ترکیبات کلسیم فسفات دوفازی (BCP) شامل HA و  $\beta$ -TCP دارای کاربرد زیادی در بدن انسان است. اخیراً تحقیقاتی انجام شده است تا با استفاده از راه های مختلف سنتز از جمله مخلوط کردن فسفات های کلسیم مختلف در واکنش های حالت جامدی، رسوب، روش های مخلوط مایعی، رفتار



جدول ۱ - مواد اولیه مورد نیاز برای سنتز نانو کامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت

کد	فرمول شیمیایی	ماده
Merck prolabo 0308821 142	Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	کلسیم نیترات تترا هیدرات
Merck prolabo A0143307 037	(NH <sub>4</sub> ).HPO <sub>4</sub>	دی آمونیوم هیدروژن فسفات
Sigma – Aldrich 2923.90.0090	C <sub>25</sub> H <sub>54</sub> CIN	Aliquat336
Sigma – Aldrich 1338.39.2	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>6</sub>	SPAN20
Merck ZU 282722 850	NH <sub>4</sub>	آمونیاک
Merck 00100 199	(CH <sub>3</sub> )CO	استون

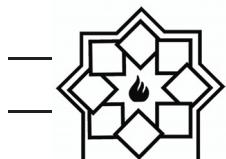
در ادامه برای جدایش از محلول واکنش، از کاغذ صافی عبور و با آب مقطر شسته شد. رسوب پودر بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت به دست آمده در این مرحله به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰ °C در خشک کن، خشک شده و در نهایت به منظور ریزدانگی بیشتر در هاون سرامیکی آسیاب و در نهایت در دمای ۱۱۰۰ °C به منظور دستیابی به ترکیب فازی و ساختار مناسب به مدت ۲ ساعت کلسینه شد[۵].

### ۳-۲ - سنتز نانو کامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت در حضور پراکنده سازهای مختلف

برای سنتز نانو کامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت در حضور پراکنده ساز، محلول آبی نمک کلسیم با غلظت ۰/۳ مولار و نمک فسفات با غلظت ۱/۹۱ مولار به مولار تهیه شد. سپس محلول ۳۳۶ Aliquat و ۲۰ Span اضافه شدند[۱۴، ۱۸، ۲۶]. شرایط سنتز در این مرحله از آزمایش دقیقاً مشابه مرحله قبلی می باشد با این تفاوت که در این مرحله هم زمان با به هم زدن محلول آبی نمک کلسیم و فسفات، محلول پراکنده ساز ۳۳۶ Aliquat اضافه

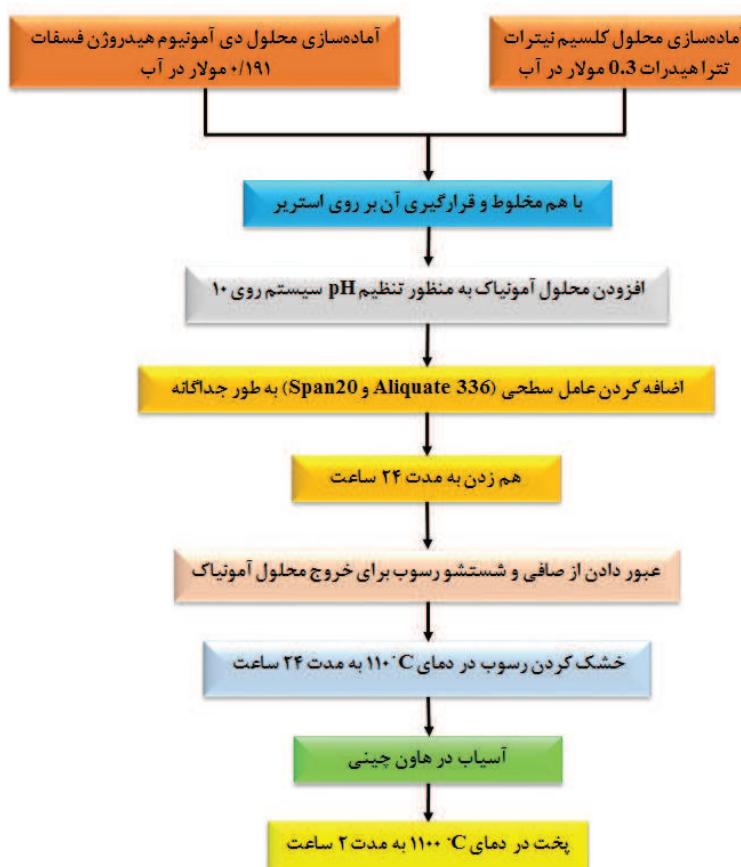
### ۲-۲ - سنتز نانو کامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت

نانو کامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت به روش رسوب شیمیایی با انواع پراکنده کننده های مختلف سنتز شد. بدین منظور برای سنتز نانو کامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت، محلول های آبی نمک کلسیم با غلظت ۰/۳ مولار و نمک فسفات با غلظت ۱/۹۱ مولار به صورت جداگانه تهیه شدند. سپس دی آمونیوم هیدروژن فسفات به صورت قطره قطره به مدت ۱ ساعت به محلول کلسیم نیترات ترا هیدرات اضافه گردید. محلول حاصل به مدت ۲۴ ساعت بر روی هم زن مغناطیسی مخلوط گردید تا کاملاً یکنواخت گردد و به مدت ۲۴ ساعت پیرسازی شد. سپس دو محلول آبی حاصل با هم مخلوط شدند و محلول های حاصل به وسیله مغنت با دور ۱۰۰۰ rpm به هم زده شدند[۵]. در حین به هم زدن محلول واکنش با هم زن مغناطیسی، محلول آمونیاک به صورت قطره قطره به سیستم افزوده شده تا pH بر روی ۱۰ تنظیم شود. برای جلوگیری از ورود ذرات گرد و غبار به داخل محلول واکنش، روی آن توسط یک لایه فویل الومینیومی پوشانده شده است.



$1100^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت زینتر شده که با کد B1 نمایش داده شده است. به نمونه B2 پراکنده ساز 20 Span اضافه شده و مراحل قبل انجام شده است.

شد و به مدت ۲۴ ساعت به هم زده شد. سپس رسوب بر جای مانده بر روی صافی به وسیله آب مقطر شسته شد و بعد از خشک شدن در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  در خشک کن در دمای



شکل ۱- نمودار کلی روش ساخت نانو ذرات بتا تری کلسیم فسفات (نمونه های B1-B2) به روش رسوب شیمیایی

جدول ۲- پراکنده سازهای مورد استفاده برای نمونه های B1-B2 پراکنده سازهای مورد استفاده برای نمونه های B2

نمونه	پراکنده ساز
Aliquat 336	B1
Span 20	B2

از پرتو Cu-K $\alpha$  در ۴۰ کیلو وات و ۳۰ میلی آمپر در محدوده زوایا  $60^{\circ}$ - $60^{\circ}$  درجه بررسی شده است. آنالیزهای انتقال فوریه فرو سرخ (FTIR) در محدوده موج

شناسایی فازها، میزان بلورینگی و در نهایت اندازه بلورک ها به روش پرتو X (XRD) به کمک دستگاه پراش پرتو ایکس مدل PW 1800 Philips ساخت شرکت با استفاده



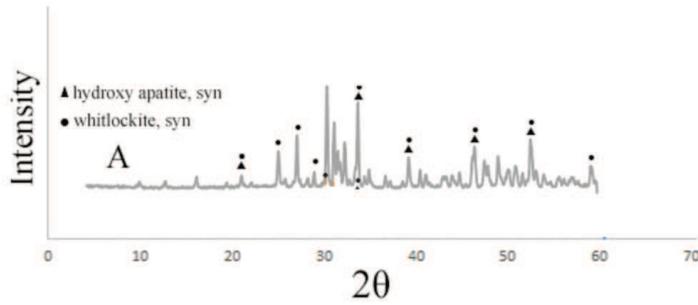
ساعت را نشان می‌دهد. با مقایسه پیک‌های موجود در این الگو با اطلاعات موجود در کارت‌های استاندارد (JCPDS09-169) و (JCPDS09-432) مشخص شد که JCPDS09-169 بر اساس شرایط سنتز در نمونه A فاز  $\beta$ -TCP (JCPDS09-432) و HA (169) تشکیل شده است. آنالیز XRD مربوط به نانوکامپوزیت‌های  $\beta$ -TCP / HA تهیه شده به روش رسوب شیمیایی در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت بعد از افزودن پراکنده سازهای ۲۰ SPAN و Aliquat در شکل (۳) نشان داده شده است. همان‌گونه که در این تصویر مشاهده می‌شود پیک مربوط به  $\beta$ -TCP اصلی در نمودارهای رسم شده توسط آنالیز XRD به خود اختصاص داده است. مقایسه بین این دو نمونه اختلاف قابل ملاحظه‌ای را بین آن‌ها نشان نمی‌دهد، این موضوع بیانگر عدم تأثیرگذاری پراکنده ساز بر ساختار محصول نهایی می‌باشد. اما همان‌طور که در تصویر مشخص است شدت پیک در نمونه B1 نسبت به نمونه B2 به طور قابل توجهی کشیده‌تر و بلندتر است. اندازه بلوری نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از روش شرر در جدول (۳) ارائه شده است. لازم به توضیح است که با افزایش SPAN، اندازه کاهش یافت، اما با افزودن Aliquat اندازه بلوری به دلیل توده بودن نانو ذرات بالاتر بوده است. که با نتایج حاصل از TEM نیز مطابقت دارد.

(۴۰۰-۴۰۰۰) cm<sup>-۱</sup> (در حالت عوری) به منظور تکمیل و تأیید نتایج به دست آمده از آنالیز XRD با استفاده از دستگاه Thermo Nicolet Nexus برای بررسی اندازه و ریخت‌شناسی ذرات و اکلومerasیون پودرهای به دست آمده در این بخش از کار، از مشاهدات EM208 میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips آلمان استفاده شده است. به منظور مشخصه یابی ریخت‌شناسی و ترکیب شیمیایی عناصر نمونه‌های سنتز شده ابتدا قابلیت رسانایی نمونه‌ها با استفاده از پوشش طلا فراهم گردید. سپس از میکروسکوپ الکترونی رو بشی گسیل میدانی (FE-FESEM) مدل PEG ۲۰۰GM ساخت شرکت Philips آلمان برای بررسی ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های استفاده شد.

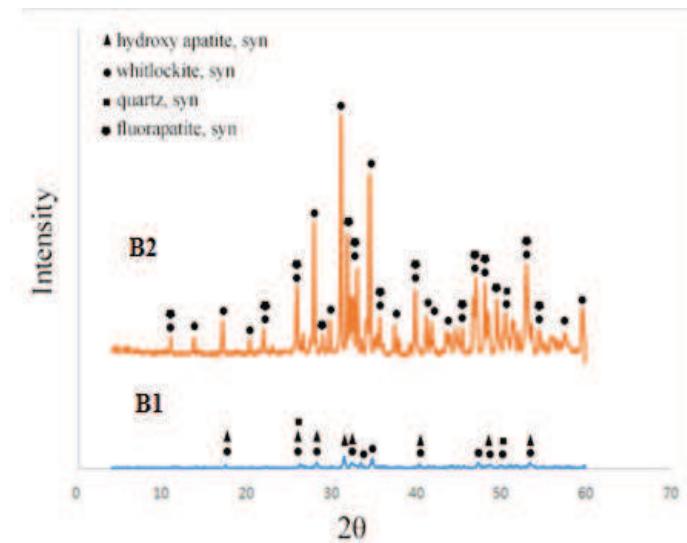
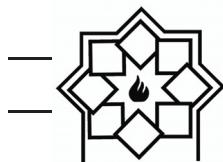
### ۳- نتایج و بحث

#### ۱-۳- بررسی فازهای تشکیل شده در نمونه‌ها با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)

شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) برای مطالعه فازهای تشکیل دهنده نانوپودرهای A سنتز شده بعد از کلسیناسیون در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲



شکل ۲- الگوی پراش پرتو X از نمونه A



شکل ۳- الگوی پراش پرتو X از نمونه‌های سنتز شده B2-B1

جدول ۳- مقایسه اندازه بلورک در نمونه‌ها

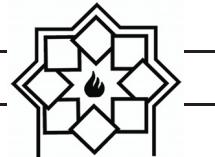
کد نمونه	اندازه بلورک (nm)
۱۶۸	B1
۵۶	B2

۲-۳- بررسی پیوندهای تشکیل شده در ساختار نمونه‌ها بوسیله طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) به منظور تأیید تشکیل پیوندها در ساختار نانوپودر، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز نمونه‌ها انجام شد. شکل ۴ طیف FTIR مربوط به پودرهای A بعد از کلسیناسیون در دمای ۱۱۰۰ به مدت ۲ ساعت را نشان می‌دهد. نتایج آنالیز نشان می‌دهد باندهای جذبی در محدوده  $800-1000\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{HPO}_4^{2-}$ )،  $700-730\text{ cm}^{-1}$  (باند فسفات  $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ) و  $480-600\text{ cm}^{-1}$  (باند فسفات  $\text{PO}_4^{3-}$ ) نمایانگر گروه‌های فسفات و نشان دهنده آب در نواحی تقریبی هیدروکسی آپاتیت است [۳۱، ۲۹].

باندهای ظاهر شده در نواحی تقریبی  $1650\text{ cm}^{-1}$  و  $3420\text{ cm}^{-1}$  مربوط به حرکات ارتعاشی گروه هیدروکسیل آب جذب شده می‌باشد. اغلب به دلیل سطح ویژه بالایی که پودرهای آپاتیتی دارد، مقداری آب در سطح آنها جذب

### ۲-۳- بررسی پیوندهای تشکیل شده در ساختار نمونه‌ها بوسیله طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

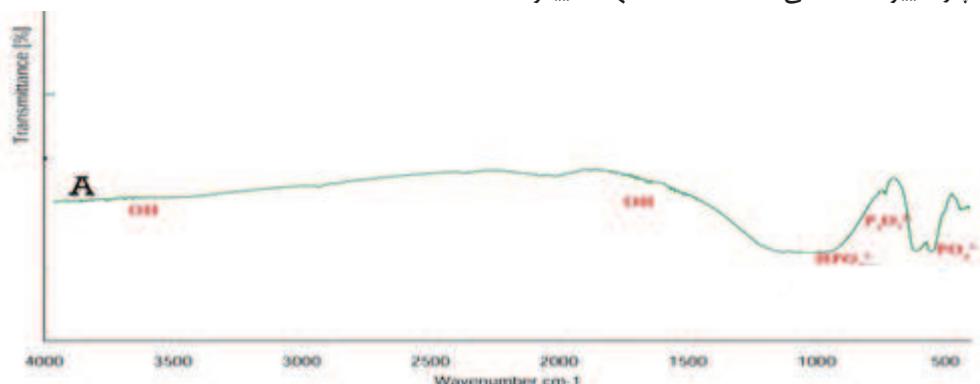
به منظور تأیید تشکیل پیوندها در ساختار نانوپودر، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز نمونه‌ها انجام شد. شکل ۴ طیف FTIR مربوط به پودرهای A بعد از کلسیناسیون در دمای ۱۱۰۰ به مدت ۲ ساعت را نشان می‌دهد. نتایج آنالیز نشان می‌دهد باندهای جذبی در محدوده  $800-1000\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{HPO}_4^{2-}$ )،  $700-730\text{ cm}^{-1}$  (باند فسفات  $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ) و  $480-600\text{ cm}^{-1}$  (باند فسفات  $\text{PO}_4^{3-}$ ) نمایانگر گروه‌های فسفات و نشان دهنده آب در نواحی تقریبی  $\beta$ -TCP و در نواحی تقریبی



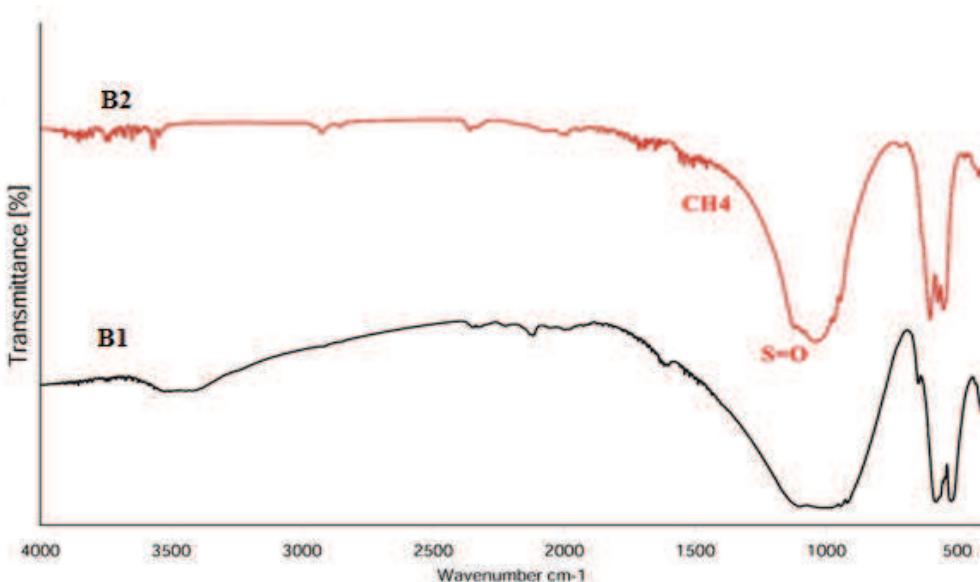
قابل توجه در طول موج محدوده  $1650\text{ cm}^{-1}$  می‌باشد که شدت طیف در این منطقه افزایش یافته است. به نظر می‌رسد این موضوع به دلیل همپوشانی گروه‌های کربناتی با ارتعاشات خمشی نامتقارن گروه متیل در طول موج  $1469\text{ cm}^{-1}$  باشد. طیف مادون قرمز همچنین قله‌هایی در محدوده  $1200\text{ cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد که بیان‌کننده مدد ارتعاشی کششی گروه‌های اسید سولفونیک ( $\text{S=O}$ ) موجود در پراکنده ساز است.<sup>[۳۴، ۳۵]</sup>

می‌شود. این آب جذب شده با قله  $1650\text{ cm}^{-1}$  و  $3420\text{ cm}^{-1}$  مشخص شده است.<sup>[۳۲]</sup> پیک‌های مشاهده شده در نواحی  $1989\text{ cm}^{-1}$  و  $2076\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های  $\text{HPO}_4^{2-}$  و پیک‌های  $1650\text{ cm}^{-1}$  و  $3420\text{ cm}^{-1}$  مربوط به حرکات ارتعاش گروه هیدروکسیل آب جذب شده هستند.<sup>[۳۳]</sup>

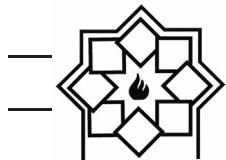
از نانوکامپوزیت  $\text{HA}/\beta\text{-TCP}$  با پراکنده ساز  $\text{SPAN}$  و  $\text{Aliquat}$  تحلیل FTIR صورت گرفت (شکل ۵). به طور کلی نمودار دچار تغییرات خاصی نشده است. تنها تغییر



شکل ۴- طیف سنجی FTIR از نمونه A



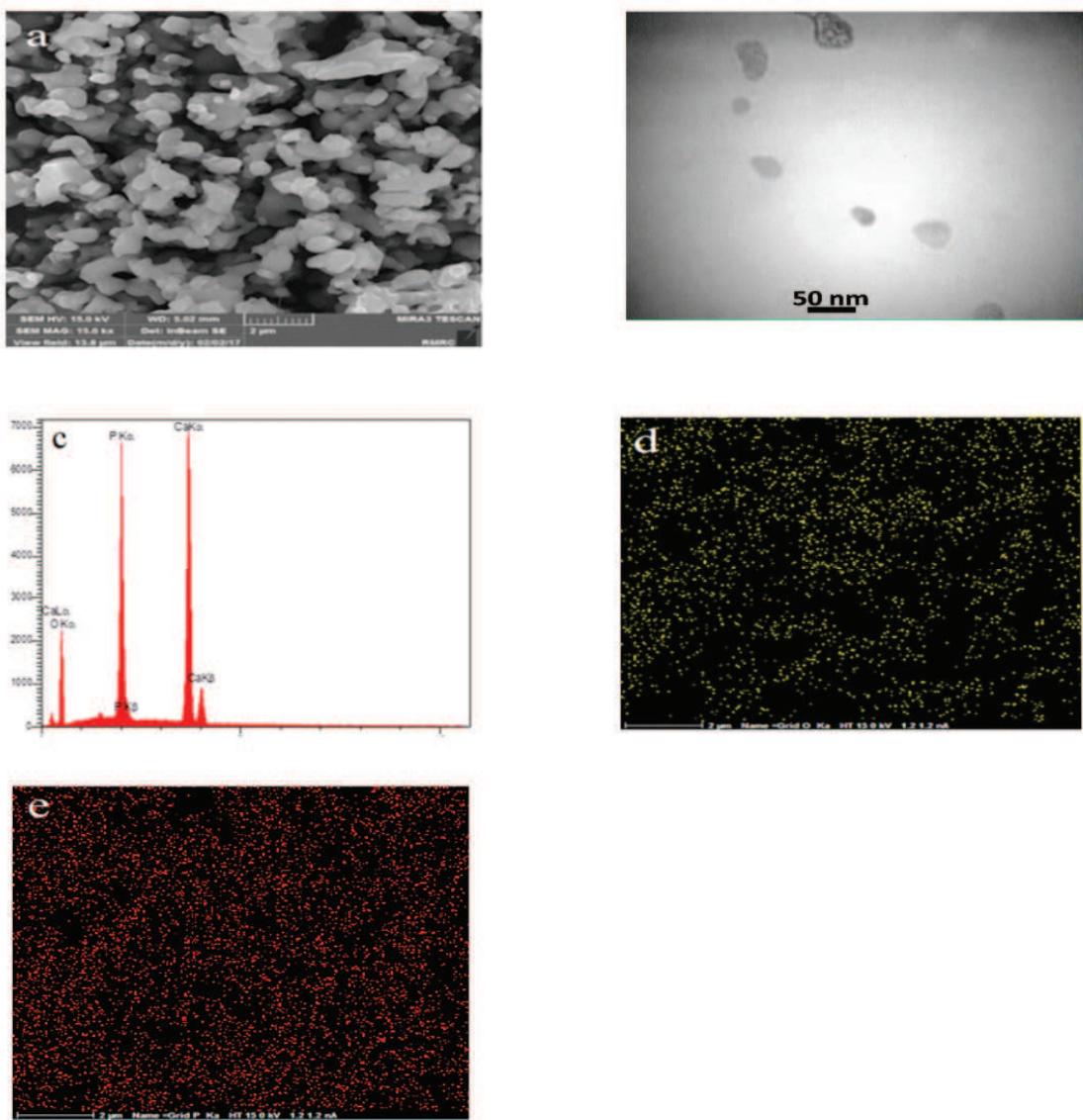
شکل ۵- طیف سنجی FTIR از نمونه‌های سنتز شده B1-B2



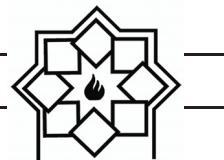
می‌دهد. با دقت در تصویر FESEM مشاهده می‌شود که بلورها دارای ساختار چندضلعی (که خود نشان‌دهنده تکمیل رشد بلورک‌های کلسیم فسفاتی است) و تا حدودی به صورت کروی شکل هستند که به طور یکنواختی پراکنده شده است.

## ۳-۳- بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها

شکل (a) و (b) به ترتیب تصاویر FESEM و TEM از پودر کامپوزیتی زینتر شده A در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی، گراد که به روش رسوب شمیایی، تهیه شده را نشان

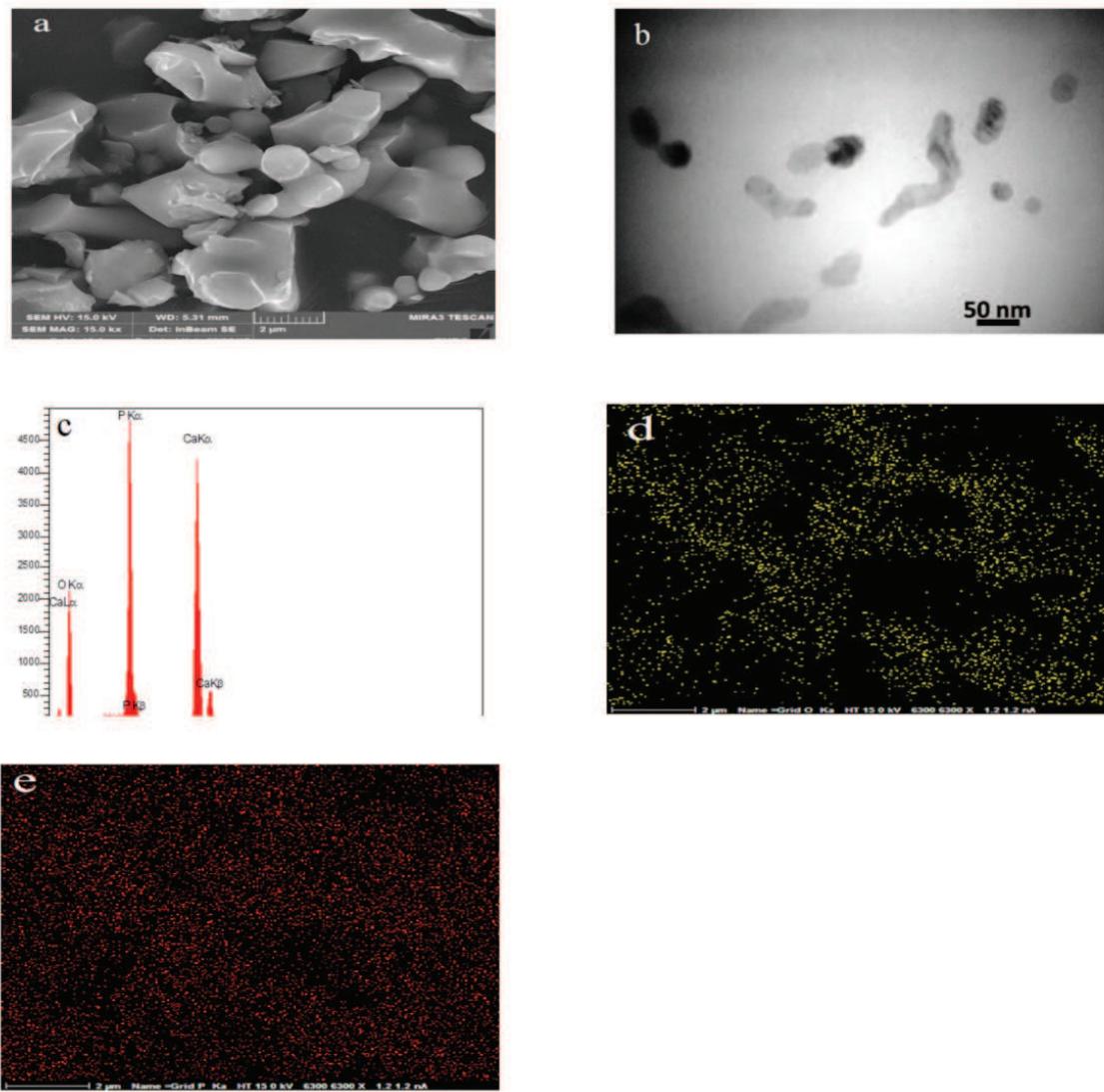


شکل ۶- (a) تصاویر MAP (e و d) و EDS (c)، TEM (b)، FESEM از نمونه A

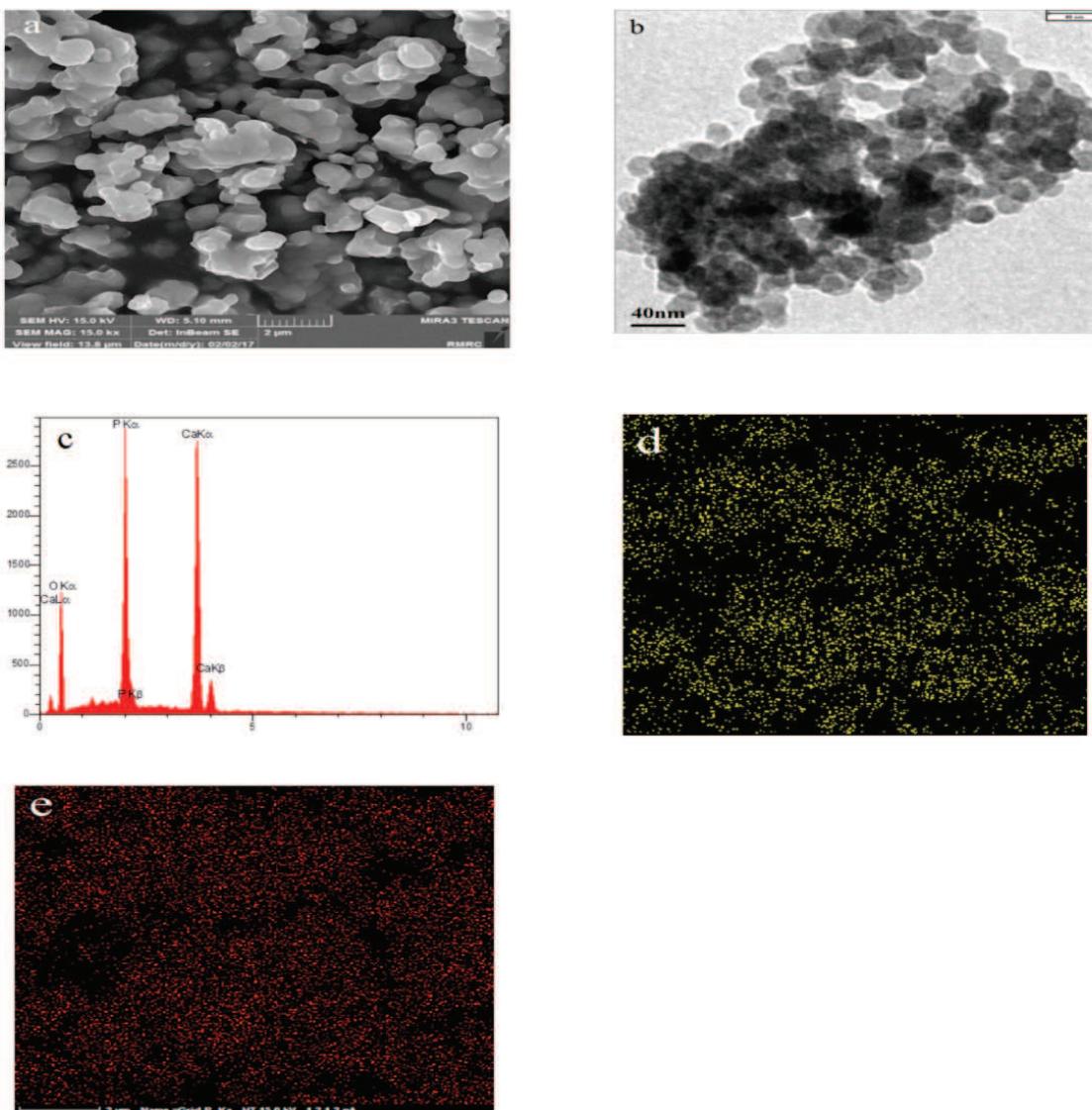
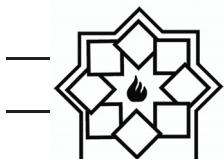


آنالیز MAP نیز به خوبی نشان دهنده وجود کلسیم و فسفات در کامپوزیت و پراکندگی مناسب آن‌ها می‌باشد (شکل ۷c و ۷d). شکل (۷a) و (۷b) به ترتیب تصاویر FESEM از نمونه B1 و B2 در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد که به روش رسوب شیمیایی تهیه شده را نشان می‌دهد.

نتایج آنالیز EDS بر روی نمونه مورد نظر در شکل (۷c) قابل مشاهده است که نشان دهنده حضور درصد بالایی از عناصر کلسیم و فسفر با نسبت استوکیومتری نزدیک به  $\beta$ -TCP و HA می‌باشد. از طرفی این نتایج می‌تواند تشکیل فازهای کلسیم فسفاتی را تایید کند. نمونه A تأیید‌کننده حضور فازهای کلسیم فسفاتی می‌باشد. هم چنین



شکل ۷ - (a) تصاویر FESEM (b) TEM (c) EDS (d) و (e) MAP به ترتیب از کلسیم و فسفات از نمونه B1



شکل -۸ (a) تصاویر FESEM (b) TEM (c) EDS (d) و (e) MAP از نمونه B2

مختلف، چالش‌هایی را در درک و تشخیص رفتار مواد در مقیاس نانو ایجاد می‌کند. دانستن اندازه و توزیع اندازه ذرات، از اطلاعات پیش‌نیاز برای تولید و ساخت محصولات مختلف است. از آنجایی که اندازه و توزیع اندازه ذرات، تأثیر زیادی بر روی استحکام مکانیکی، دانسیته و خواص نوری و

با دقت در تصویر FESEM مشاهده می‌شود که بلورها دارای ساختار چندضلعی (که خود نشان‌دهنده تکمیل رشد بلورک‌های کلسیم فسفاتی است) و در برخی نقاط تا حدودی به صورت کروی شکل هستند که به طور یکنواخت پراکنده شده است. نانوتکنولوژی و کاربردهای آن در زمینه‌های



سورفکتانت از آگلومره شدن و چسبیدن ذرات به یکدیگر کاسته و امکان تشکیل ذراتی با اندازه ۴۰-۵۰ نانومتر را فراهم می‌کند.

## مراجع

- [1] A. I. Misions, T. C. Vaimakis, C. C. Trapalis, "The effect of citric acid on the sintering of calcium phosphate bioceramics," *Ceramic international*, Vol. 36, pp. 623-637, 2010.
- [2] T. V. Thamaraiselvi, S.Rajeswari, "Biological evaluation of bioceramic materials—a review" *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, Vol.18, pp. 9-17, 2004.
- [3] T. Kim, Y. M. Park, D. H. Kim, H. H. Jin, K. Shin, J. S. Jung, CH. ParkH, S. Y. Yoon, "In situ formation of biphasic calcium phosphates and their biological performance in vivo" *Ceramics international*, Vol. 38, pp. 1965-1974, 2012.
- [4] H. Boyang, C. Guilherme, "Polymer-Ceramic Composite Scaffolds: The Effect of Hydroxyapatite and  $\beta$ -tri-Calcium Phosphate., " *Materials (Basel)*, Vol. 11,pp. 129-139,2018.
- [5] S. Yamada, D. Heymann, J. M. Bouler,G. Daculsi, "Osteoclastic resorption of calcium phosphate ceramics with different hydroxyapatite/ $\beta$ -tricalcium phosphate ratios," *Biomaterials*, Vol. 18, pp. 1037-1041, 1994.
- [6] J. M. Bouler, R. Z. Legeros, G. Daculsi, "Biphasic Calcium Phosphates influence of three synthesis parameters on the HA/B-TCP ratio," *J.Biomed. Mater. Res. ASI*, pp. 680-684, 2000.
- [7] Park, Lakes, "Biomaterials, an introduction", Third edition., Springer. ISBN: 78-0-387-37879-4, New York, 1998.
- [8] S. Xiaolan, J. Nan, Li. Yukun, Xu. Dayu, Q. Guanzhou, "Synthesis and

حرارتی محصول نهایی دارد، تعیین این اندازه‌ها بسیار ضروری‌اند.

از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای بررسی اندازه ذرات و ریخت‌شناسی پودر نانو کامپوزیت در این نمونه‌ها استفاده شد (۷b و ۸b). همچنین در میکروگراف TEM از نمونه B2 طیف وسیعی از ذرات با اندازه ۴۰-۵۰ نانومتر وجود دارند که علت اصلی آن انتخاب روش خوب سنتز و نقش پراکنده ساز در این امر می‌باشد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود ذرات به طور یکنواخت پراکنده شده‌اند ولی در تصاویر ارائه شده برای نمونه B2 اثری از توده شدن ذرات مشاهده می‌شود قابل ذکر است که اندازه دانه کاملاً منطبق با نتایج ارائه شده در جدول (۳) می‌باشد.

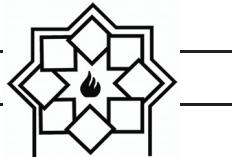
نتایج حاصل از آنالیز EDS در شکل (۸c و ۷c) قابل مشاهده است که شدت پیک کلسیم و فسفر را نشان می‌دهد. نتایج کمی حاصل از این آزمون نشان‌دهنده نسبت کلسیم به فسفر نزدیک به کلسیم فسفات‌های است. از سوی دیگر آنالیز MAP یکنواختی توزیع عناصر در نمونه‌های نانو کامپوزیتی را نشان می‌دهد.

## ۴- نتیجه‌گیری

نانو کامپوزیت HA/ $\beta$ -TCP با استفاده از روش رسوب شیمیایی تهیه و مشاهده شد که با غلظت  $۰/۳$  مولار نمک کلسیم و  $۰/۱۹۱$  مولار نمک فسفات نانو کامپوزیت بتاتری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی مشابه با آپاتیت معدنی موجود در بدن، تشخیص داده شد. پراکنده‌گی ذرات با استفاده از پراکنده ساز Aliquat 20 SPAN در مقایسه با Aliquat بهتر است که این



- hydrothermal method", Materials Chemistry and Physics, Vol. 99, pp.235-239,2006.
- [19] Y. Li, W. Weng, K. Tam, "Novel highly biodegradable biphasic tricalcium phosphates composed of α-tricalcium phosphate and β-tricalcium phosphate", Acta Biomaterialia, Vol. 3,pp. 251-254,2007.
- [20] W. Habraken, J. Wolke, J. A. JansenJ, "Ceramic composites as matrices and scaffolds for drug delivery in tissue engineering", Advanced Drug Delivery Reviews, Vol. 59 , pp. 234-248,2007.
- [21] S. Kalita. A. Bhardwaj, A. Bhatt. Himesh, "Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering", Materials Science and Engineering C,Vol. 27,pp. 441-449,2007.
- [22] P. Boyne, B. Shapton , "The Response of Surgical Priodntal to Implantation with Ceramic", Trans 4th Ann. Meet. Soc. Biomater,Vol. 42,pp.150-160,1978.
- [23] L. Hench, "Bioceramics: From Concept to Clinic", J. Am. Ceram. Soc. Vol. 74. No. 7, pp. 1487-1510,1991.
- [24] R. Zhu, R. Yu, J. Yao, D. Wang, J. Ke, "Morphology control of hydroxyapatite through hydrothermal process", J Alloys Compd, pp. 555–559,2008.
- [25] J. Kalita, A. Bhardwaj, A. Bhatt, "Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering", Materials Science and Engineering C,Vol. 27,pp. 441-449,2007.
- [26] S. Lilian, G. Cynthia, "Preparation, Characterization and biological studies of B-TCP and B-TCP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scaffolds obtained by gel-casting of foams,"Materials Research, Vol. 20, pp. 973-983,2017.
- [27] O. Albayrak," Structural and mechanical characterization of boron doped biphasic calcium phosphate produced by wet chemical method and subsequent thermal treatment", Materials Characterization, Vol. 113 ,pp. 82–89, 2016.
- [28] E. Fidancevska, G. Ruseska, J. Bossert, Chemctelization of Y-Doped Mesopomus CeO<sub>2</sub> Using A Chemical Precipitation Metod", Journal of Rate Earths, Vol. 25, pp. 428-433, 2007.
- [9] D. Andrescu, E. Matijevic, D. V. Goia, "Formation of uniform colloidal ceria polyol; Colloid sand Surfaces", A: Physicochem. Eng. Aspects, Vol.29, pp. 93-100, 2006.
- [10] E. B. Nery, K. L. Lunch, W. M. Hirthe, U.H. Mueller, "Bioceramic Implant in Surgically Produced Infrabony", J. Priodontal ,Vol. 46, pp. 328-333,1975.
- [11] Li. Ming, X. Pan, "An overview of graphene-based hydroxyapatite composites for orthopedic applications", Bioactive Materials,Vol.3,pp.1-8, 2018.
- [12] H. Aoki, L. Kato, M. Ogiso ,T. Tabata, "Studies in the Application of Appatite to Dental Materials , J. Dent. Eng.,Vol. 18, pp. 86-90,1977.
- [13] B. Joon, D. Park, "Biomaterials Principles and Application", The Biomedical Engineering Handbook. 2nd Edition, Australia, 2003.
- [14] M. Kay, R. Young ,A. Posner,"Crystal Structure of Hydroxyapatite", Nature, Vol. 204, pp. 1050-1052,1964.
- [15] S. H. Shahi, S. Karbasi,, "Evaluation of physical and mechanical properties of-tricalcium phosphate/poly-3-hydroxybutyrate nanocomposite scaold for bone tissue engineering application.", Scientia Iranica F, Vol.24, 1654-1668,2017.
- [16] B. Heimann, "A Review of Basic Properties and Applications. Materials Science of Crystalline Bioceramics", CMU. Journal, Vol. 1, 2002.
- [17] J. J. Kim, K. S. Lee, K. S,"Online Evaluation of Biocompatibility of Porous Hydroxyapatite Developed from Edible Cuttlefish Bone", Key Engineering Materials, Vols. 361-363,pp. 155-158, 2007.
- [18] J. Han, H. Song, F. Saito, B. Lee, "Synthesis of high purity nano-sized hydroxyapatite powder by microwave-



L. Min, A. Boccaccini, "Fabrication and characterization of porous bioceramic composites based on hydroxyapatite and Titania", Materials Chemistry and Physics, Vol.103, pp.95-100.2007.

- [29] S. Pushpakanth, B. Srinivasan, B. Sreedhar, T. Sastiy," An in situ approach to prepare nanorods of titania-hydroxyapatite ( $TiO_2$ -HAp) nanocomposite by microwave hydrothermal technique", Materials Chemistry and Physics, Vol. 107, pp.492-498,2008.
- [30] F. N. Oktar," Hydroxyapatite- $TiO_2$  composites", Materials Letters,Vol. 60. pp. 2207-2210, 2006.
- [31] S. Nath., R. Tripathi, B. Basu, "Understanding phase stability. Microstructure development and biocompatibility in calcium phosphate-titania composites, synthesized from hydroxyapatite and titanium powder mix",Materials Science and Enginnering C, Vol. 29,pp.97-107,2009.
- [32] A. Ruksudjarit, "Synthesis and characterization of nanocrystalline hydroxyapatite from natural bovine bone", Current Applied Physics, Vol. 8, pp. 270–272, 2008.
- [33] J. S. Earl, D. J. Wood, S. Milne, "Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite", Journal of Physics: Conference Series, Vol. 26, pp. 268–271, 2006.
- [34] S. Lee, Y. Lee, Y. Yoon, "Characteristics of calcium phosphate powders synthesized from cuttlefish bone and phosphoric acid", J. Ceram. Proc. Res., Vol. 8, pp. 427-430, 2007.
- [35] M. Nagit, T. Nishino, "A new type gas sensor comprising porous hydroxyapatite ceramics", Sensors and Actuators ,Vol. 15, pp. 145-157,1988.