

سنتز، مشخصه‌یابی و بررسی مورفولوژیکی پوشش نانوکامپوزیتی فلئورآپاتیت/تیتانیا مورد استفاده در ایمپلنت‌های پایه تیتانیومی

نسرین ساسانی*، جلیل وحدتی خاکی، سید مجتبی زبرجد و حیدر خدیوی آیسک

گروه مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۰۸/۳۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۱۱/۰۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۱۱/۲۱

چکیده

در تحقیق حاضر، نانوکامپوزیت فلئورآپاتیت/تیتانیا با استفاده از روش سل-ژل سنتز شده است. در سنتز این کامپوزیت از تری‌اتیل فسفات، نترات کلسیم چهار آب، فلئورید آمونیوم و تیتانیوم ایزوپروکساید به عنوان پیش ماده استفاده شد. همچنین آمونیوم هیدروکساید به عنوان کاتالیست بازی برای افزایش pH سل‌ها مورد استفاده قرار گرفت. برای مشخصه‌یابی شیمیایی و ساختاری از پودر و برای بررسی مورفولوژیکی از پوشش نانوکامپوزیت بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V استفاده شد. مشخصه‌یابی شیمیایی با استفاده از آنالیزهای XRD و FTIR انجام شد. رفتار فوتوکاتالیستی کامپوزیت فلئورآپاتیت/تیتانیا با استفاده از آنالیز جذب UV مورد بررسی قرار گرفت. همچنین بررسی زیست‌سازگاری کامپوزیت توسط آزمایش‌های غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده با بدن و اندازه‌گیری پتانسیل زتا مورد ارزیابی قرار گرفت. مورفولوژی پوشش‌های کامپوزیتی با درصد‌های مختلف از فاز تیتانیا با استفاده از تصاویر میکروسکوپی بررسی و مقایسه شد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که کامپوزیت سنتز شده با روش سل-ژل دارای خلوص بالا و زیست‌سازگاری قابل قبولی بوده و رفتار فوتوکاتالیستی از خود نشان می‌دهد. همچنین نتایج بررسی میکروسکوپی نشان دهنده تغییرات مورفولوژی پوشش کامپوزیتی با تغییرات درصد فاز تیتانیا می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: سل-ژل، فلئورآپاتیت/تیتانیا، مورفولوژی، فوتوکاتالیستی، زیست‌سازگاری.

۱- مقدمه

استخوان و یا پوشش پروتزها و کاشتنی‌های استخوانی استفاده می‌شود [۱،۲]. یون فلئور که در استخوان و مینای دندان وجود دارد می‌تواند با یون OH^- در ساختار هیدروکسی آپاتیت جایگزین شود و فلئورآپاتیت تشکیل دهد. جایگزینی یون فلئور در ساختار هیدروکسی آپاتیت، نقشی مهم در خواص فیزیکی و بیولوژیکی این ماده دارد [۳]. فلئوریداسیون هیدروکسی آپاتیت موجب کاهش میزان حل‌شوندگی [۴،۵]، افزایش پایداری شیمیایی و

امروزه محققان با تکیه به علم بیومواد و با بهره‌گیری از فناوری نانو، سعی در جبران آسیب‌های وارده از محیط بر بدن انسان دارند. یکی از متداول‌ترین راهکارهای ارائه شده جهت رفع نقص‌های استخوانی، دندانی و غضروفی، استفاده از زیست مواد کاشتنی و داربست‌ها بوده است. در پزشکی و ارتوپدی از هیدروکسی آپاتیت به عنوان ماده جایگزین

* عهده‌دار مکاتبات: نسرین ساسانی

نشانی: مشهد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه فردوسی مشهد

تلفن: ۰۵۱۱-۸۷۶۳۳۰۵، دورنگار: ۰۵۱۱-۸۷۶۳۳۰۵، پست الکترونیکی: na.sasani@stu.um.ac.ir

گرفته است. برای ارزیابی کامپوزیت از آنالیزهای XRD، FTIR، جذب UV، غوطه‌وری در SBF و تصاویر میکروسکوپی استفاده شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد و روش آزمایش

برای سنتز سل فلئورآپاتیت، ابتدا پیش ماده فسفری تری‌اتیل فسفات ($PO_4(C_2H_5)_3$) با خلوص ۹۹٪ در اتانول با خلوص ۹۶٪ حل شده و آب مقطر جهت انجام فرآیند هیدرولیز به آن اضافه گردید. سپس محلول فلئورید آمونیوم (NH_4F) با خلوص ۹۵٪ در آب مقطر، برای تامین فلئور پوشش و تشکیل فلئورآپاتیت، با نسبت مولی $P/F=3$ به سل فسفاتی اضافه شد. سل فسفاتی به مدت ۱ ساعت همزده شده و سپس به مدت ۷۲ ساعت در دمای اتاق هیدرولیز شد. قبل از انجام فرآیند هیدرولیز، کاتالیست بازی هیدروکسید آمونیوم با خلوص ۹۹٪ (NH_4OH) اضافه شده و pH محلول به ۱۰ رسانده شد. در نهایت، محلول حاوی کلسیم با حل کردن نیترات کلسیم چهار آبه ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) در آب مقطر بدست آمده و سپس با نسبت مولی $Ca/P=1/67$ به سل فسفاتی هیدرولیز شده اضافه گردید. پیرسازی سل فلئورآپاتیت به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق انجام شد تا ژل همگن فلئورآپاتیت حاصل شود. برای تهیه سل تیتانیا در این کار تحقیقاتی حاضر از آلکوکسید تیتانیوم ایزوپروکساید ($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$) با خلوص ۹۸٪ استفاده شد. ابتدا این پیش ماده توسط ایزوپروپانول با خلوص ۹۹٪ رقیق‌سازی شد و سپس آب مقطر برای انجام فرآیند هیدرولیز به آن اضافه گردید و به دنبال آن توسط همزن مغناطیسی به مدت ۲۴ ساعت همزده شد. محلول همگن بدست آمده پس از ۲۴ ساعت، به مدت ۴۸ ساعت پیرسازی شد تا ژل شدن بطور کامل انجام شود. ژل کامپوزیتی فلئورآپاتیت/تیتانیا با افزودن ژل‌های فلئورآپاتیت و تیتانیا با مقادیر نسبی مناسب و همزدن ژل مخلوط به مدت ۲ ساعت بدست آمد. مقداری از ژل کامپوزیتی برای انجام آنالیزهای شیمیایی و جذب UV به صورت پودر و بقیه آن برای ارزیابی‌های مورفولوژیکی به صورت پوشش

بهبود تکثیر سلول‌های استخوان‌ساز [۶،۷] همراه با حفظ زیست‌سازگاری قابل مقایسه با هیدروکسی آپاتیت می‌شود [۵،۸]. نتایج آزمایش‌های انجام شده در محیط طبیعی نشان داده است که فلئورآپاتیت دارای قابلیت جذب پروتئین بیشتر و چسبندگی بهتر یا قابل مقایسه سلول‌ها نسبت به هیدروکسی آپاتیت است [۸،۹]. با وجود این، سرامیک‌های آپاتیتی دارای ضعف‌هایی مانند تافنس و استحکام خمشی پایین هستند که کاربرد آنها را در پزشکی و دندانپزشکی محدود کرده است [۸]. در تحقیقات صورت گرفته در دهه اخیر، از روش‌های مختلفی برای بهبود خواص مختلف هیدروکسی آپاتیت بهره گرفته شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به استفاده از تکنیک‌های تفجوشی و افزودن تقویت کننده‌های داکتیل اشاره نمود. یکی از پرکاربردترین تقویت کننده‌های مورد استفاده، تیتانیا می‌باشد. افزودن تیتانیا موجب بهبود مدول یانگ، تافنس شکست و استحکام برشی هیدروکسی آپاتیت می‌شود. علاوه بر این، تیتانیای موجود در پوشش کامپوزیتی HA/TiO_2 می‌تواند با لایه اکسید تیتانیوم سطحی زیرلایه‌های تیتانیومی پیوند شیمیایی برقرار کرده و موجب بهبود چسبندگی پوشش به زیرلایه شود [۱۱،۱۰]. آپاتیت‌ها قابلیت جذب باکتری‌ها، ویروس‌ها و پروتئین‌ها را بر سطح خود دارند. از طرفی دیگر تیتانیا دارای خواص فوتوکاتالیستی بوده اما قابلیت جذب باکتری‌ها را دارا نیست. ترکیب آپاتیت و تیتانیا می‌تواند ماده‌ای فوتوکاتالیست با قابلیت تجزیه باکتری‌ها و ویروس‌ها را ایجاد نماید [۱۲،۱۳].

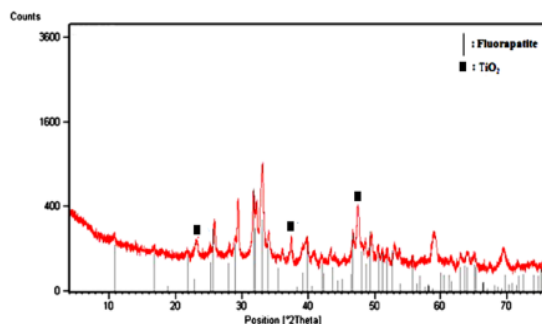
روش‌های مختلفی برای سنتز آپاتیت و تیتانیا در تحقیقات مختلف ارائه شده است [۱۴-۲۰]. در این میان روش سل-ژل برای سنتز هر دو ماده مورد استفاده قرار گرفته و دارای مزایای زیادی از جمله استوکیومتری، خلوص و همگنی بالای محصول و امکان تولید پوشش‌های نانو ساختار است [۱۷،۱۸].

با توجه به موارد فوق، فقدان تحقیقات کافی در زمینه کامپوزیت‌های فلئورآپاتیت و تیتانیا برای کاربردهای پزشکی و دندانپزشکی احساس می‌شود. به همین علت در تحقیق حاضر، کامپوزیت‌های فلئورآپاتیت/تیتانیا با درصد‌های مختلف از فاز تیتانیا سنتز و مورد بررسی قرار

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی شیمیایی

شکل ۱ طیف XRD نمونه پودری فلوئورآپاتیت/تیتانیا حاوی ۱۰ درصد وزنی از فاز تیتانیا پس از عملیات حرارتی در دمای ۵۵۰ °C را نشان می‌دهد. پیک‌های موجود در این طیف توسط نرم‌افزار X'Pert Highscore مورد بررسی قرار گرفت. همانطوریکه در شکل ۱ مشاهده می‌شود کامپوزیت بدست آمده از روش سل-ژل دارای خلوص قابل قبولی بوده و هیچگونه فاز ناخالصی در طیف XRD آن مشاهده نمی‌شود.



شکل ۱: طیف XRD نمونه فلوئورآپاتیت/تیتانیا حاوی ۱۰٪ وزنی تیتانیا پس از عملیات حرارتی در دمای ۵۵۰ °C.

به منظور بررسی گروه‌های مولکولی موجود در فازهای تیتانیا، فلوئورآپاتیت و کامپوزیت آنها و همچنین فازهای احتمالی موجود در فصل مشترک فازها، پودرها تحت آنالیز FTIR قرار گرفت.

شکل‌های ۲ تا ۴ به ترتیب طیف FTIR فازهای فلوئورآپاتیت، تیتانیا و کامپوزیت ۱۰wt.% FAp-TiO₂ را نشان می‌دهد. پیک‌های موجود در هر طیف بطور خلاصه در جدول ۱ مشخص شده و با توجه به منابع مطالعاتی، با گروه مولکولی مورد نظر انطباق داده شده است. پیک‌های مشخصه فلوئورآپاتیت مربوط به ارتعاشات گروه‌های پیوندی P-O، گروه O-H و OH-F می‌باشند که در جدول به تفکیک مشخص شده است. مشخصه اصلی فاز اکسید تیتانیوم در طیف FTIR، وجود پیک در موقعیت تقریبی ۴۴۷ cm⁻¹ است.

پیک‌های مشخص شده در موقعیت ۱۷۰۳/۱۵۲ cm⁻¹ و ۱۰۳۹/۸۵ cm⁻¹ می‌توانند مربوط به وجود یون‌های

بر روی زیرلایه تیتانیومی مورد استفاده قرار گرفت. برای تهیه پودر کامپوزیتی، ژل کامپوزیت در دمای ۸۰ درجه خشک شده و سپس عملیات حرارتی کلسیناسیون در دمای ۵۵۰ °C به مدت یک ساعت انجام شد. پوشش‌دهی کامپوزیت با استفاده از روش پوشش‌دهی چرخشی بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V با سرعت ۲۵۰۰ rpm انجام و سپس عملیات حرارتی مطابق فوق بر روی پوشش اعمال شد. قبل از پوشش‌دهی، زیرلایه‌های تیتانیومی با سنباده‌های ۱۲۰ تا ۱۲۰۰ کاملاً پولیش و با آب مقطر شسته شد. سپس برای رفع آلودگی‌های سطحی، زیرلایه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه در محلول اتانول التراسونیک شد و سپس در اسید نیتریک اچ گردید.

۲-۲- تکنیک‌های مشخصه‌یابی

ارزیابی شیمیایی، شامل تعیین نوع فاز و شناسایی گروه‌های مختلف موجود در ساختار بلوری فلوئورآپاتیت، تیتانیا و کامپوزیت آنها توسط روش‌های آنالیز پراش اشعه ایکس و آنالیز مادون قرمز فوریه مورد ارزیابی قرار گرفت. در تحقیق حاضر، مورفولوژی پوشش‌های کامپوزیتی حاوی درصد‌های مختلف از فاز تیتانیا توسط میکروسکوپ نوری بررسی و مقایسه گردید.

معمولاً برای تعیین خاصیت زیست‌سازگاری مواد آپاتیتی از دو روش کلی در محیط مصنوعی و آزمایشگاهی (in vitro) و در محیط طبیعی و زنده (in vivo) استفاده می‌شود. انواع روش‌های بررسی زیست‌سازگاری در شرایط in vitro عبارتند از: الف) اندازه‌گیری پتانسیل زتا یا بار سطحی ماده آپاتیتی با استفاده از دستگاه زتاسایزر، ب) غوطه‌وری در مایع شبیه‌سازی شده با بدن (SBF) در شرایط دما و pH فیزیولوژیکی بدن و ج) آزمایش کشت سلول‌های استخوان‌ساز و بررسی میکروسکوپی تکثیر سلول‌ها.

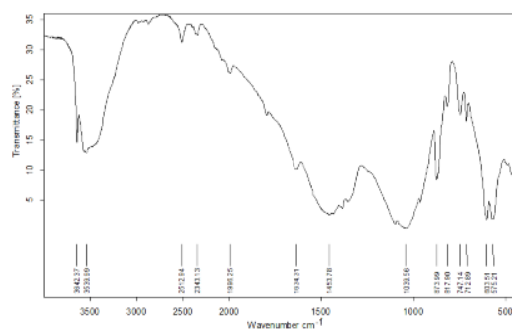
در تحقیق حاضر از دو روش الف و ب برای بررسی زیست‌سازگاری فلوئورآپاتیت، تیتانیا و کامپوزیت آنها بهره گرفته شده است. همچنین رفتار فوتوکاتالیستی کامپوزیت فلوئورآپاتیت/تیتانیا با استفاده از آنالیز جذب UV مورد بررسی قرار گرفته و با رفتار فلوئورآپاتیت و تیتانیا مقایسه شد.

بررسی خلاصه نتایج آنالیز FTIR در جدول ۱ نشان می‌دهد که نمونه‌های فلوئورآپاتیت و تیتانیا از خلوص قابل قبولی برخوردارند [۹،۲۰]. علاوه بر این، با توجه به منابع مطالعاتی، حضور گروه‌های کربناته در ساختار فلوئورآپاتیت موجب بهبود زیست‌سازگاری این ماده در بدن می‌شود [۲۲]. همانطوریکه در شکل ۴ و جدول ۱ مشخص شده است، در طیف FTIR نمونه کامپوزیتی پیک‌های اضافی و ناشناخته نسبت به طیف فازهای جداگانه فلوئورآپاتیت و تیتانیا وجود دارد که می‌توان آنها را به گروه‌های مولکولی موجود در فصل مشترک دو فاز نسبت داد. جهت بررسی این پیک‌ها از منابع مطالعاتی مختلف استفاده شد. در مورد پیک‌های ۱۷۹۶/۴۱ و $2008/22 \text{ cm}^{-1}$ اطلاعاتی در منابع مطالعاتی یافت نشد. می‌توان پیش‌بینی کرد که در پیوندهای موجود در فصل مشترک فلوئورآپاتیت و تیتانیا منجر به بروز این پیک شده باشد که در تحقیقات آینده مورد بررسی بیشتر قرار خواهد گرفت.

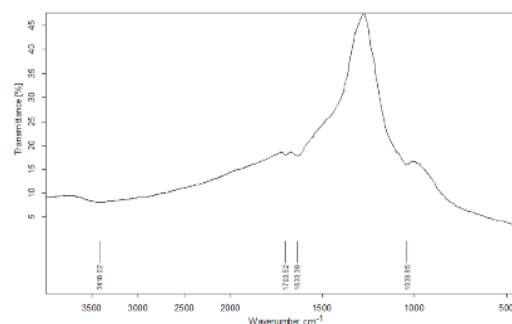
جدول ۱: گروه‌های مولکولی مشاهده شده در طیف FTIR نمونه‌ها.

Functional groups	FAp (cm^{-1})	TiO ₂ (cm^{-1})	FAp-10wt.%TiO ₂ (cm^{-1})
PO-bending stretch	۵۷۵/۲۱ ۶۰۳/۵۱		۵۷۴ ۶۰۳
PO-Asymmetrical stretch	۱۰۳۹/۵۶		۱۰۴۸ ۹۶۴/۱۸
OH ⁻	۲۸۰۰-۳۶۰۰ ۳۵۳۹/۹۹ ۷۱۲/۸۹ ۷۴۷/۱۴	۳۴۱۸/۰۲	۲۸۰۰-۳۶۰۰ ۳۵۳۷
Water-bending	۱۶۳۴/۳۱		
CO ₃ ²⁻	۱۴۵۳/۷۸ ۸۷۳/۹۹		۱۴۲۹ ۱۴۵۴ ۸۷۶/۱۳
HPO ₄ ²⁻	۸۷۳/۹۹		
OH-F	۳۰۲۴/۳۷		۳۶۴۱
Ti-O Ti-O-Ti		۴۴۷	۴۴۰
Substitution of different ions		۱۰۳۹/۸۵ ۱۷۰۳/۵۲	
Unknown peaks		۱۶۳۳/۳۹	۱۰۹۶/۳۲ ۱۷۹۶/۴۱ ۲۰۰۸/۲۲

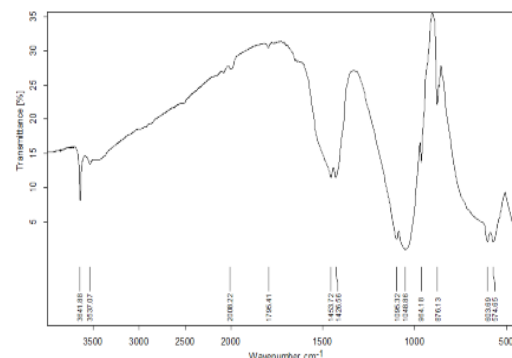
ناخالصی در ساختار اکسید تیتانیوم باشد. همچنین پیک $1633/39 \text{ cm}^{-1}$ در طیف FTIR احتمالا می‌تواند ناشی از وجود گروه‌های N-H باشد. می‌توان گفت که آمونیوم هیدروکساید مورد استفاده به عنوان کاتالیست بازی می‌تواند باعث وجود پیوند N-H در ساختار شود. نتایج بررسی منابع مطالعاتی نشان می‌دهد که پیک $1096/32$ مربوط به گروه مولکولی Ti-OH می‌باشد [۲۱] که احتمالا بر روی سطح ذرات اولیه تیتانیا وجود داشته است.



شکل ۲: طیف FTIR نمونه پودری FAp پس از عملیات حرارتی در دمای ۵۵۰ °C.



شکل ۳: طیف FTIR نمونه پودری TiO₂ پس از عملیات حرارتی در دمای ۵۵۰ °C.



شکل ۴: طیف FTIR نمونه پودری FAp-10wt.% TiO₂ پس از عملیات حرارتی در دمای ۵۵۰ °C.

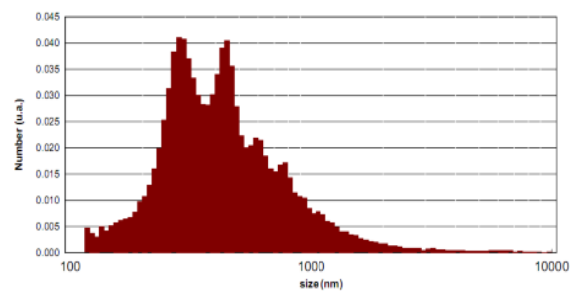
۳-۲- تعیین اندازه ذرات

در این بخش از تحقیق اندازه ذرات نمونه فلئوئورآپاتیت و نمونه کامپوزیتی حاوی ۱۰ درصد وزنی تیتانیا توسط دستگاه اندازه‌گیری اندازه ذرات با روش Cumulants Method مورد بررسی قرار گرفت. شکل‌های ۵ و ۶ منحنی‌های توزیع اندازه ذرات را برای نمونه‌های مذکور نشان می‌دهند.

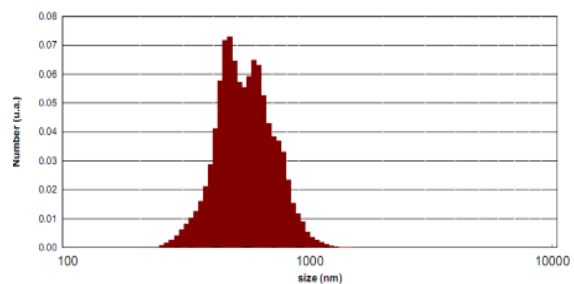
مقایسه شکل‌های ۵ و ۶ نشان می‌دهد که با افزودن تیتانیا به فلئوئورآپاتیت، بازه توزیع اندازه ذرات باریکتر شده است. در هر دو نمونه، توزیع اندازه ذرات به گونه‌ای است که درصد بالایی از ذرات دارای اندازه کمتر از ۱ میکرون و در بازه نانومتری هستند. میانگین اندازه ذرات فلئوئورآپاتیت و کامپوزیت حاوی ۱۰ درصد تیتانیا به ترتیب ۵۴۴/۷۶ و ۵۵۹/۱۸ nm محاسبه گردید.

افزایش اندازه ذرات در نمونه کامپوزیتی را می‌توان به تغییرات مورفولوژیکی ناشی از حضور ذرات تیتانیا نسبت داد. افزودن سل پیرسازی شده تیتانیا به سل فلئوئورآپاتیت منجر به جوانه‌زنی نانوذرات فلئوئورآپاتیت بر روی ذرات Ti-OH موجود در فاز تیتانیا می‌گردد.

در واقع جوانه‌زنی نانوذرات فلئوئورآپاتیت از هموزن به هتروژن تغییر یافته و میانگین اندازه ذرات کمی افزایش یافته است.



شکل ۵: توزیع اندازه ذرات برای نمونه FAp.



شکل ۶: توزیع اندازه ذرات برای نمونه FAp-TiO₂.

۳-۳- بررسی خواص فوتوکاتالیستی

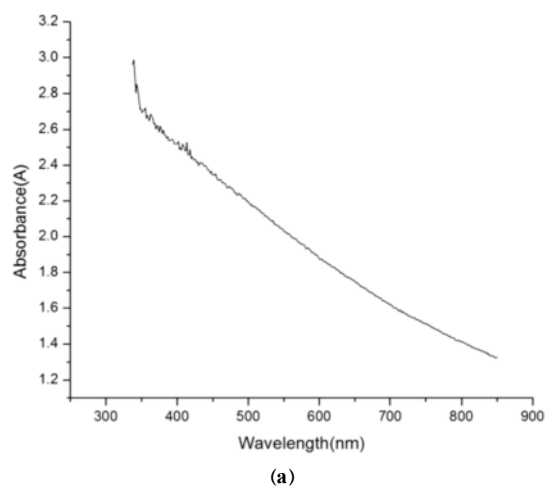
با توجه به منابع مطالعاتی، تیتانیا یکی از مواد فوتوکاتالیست با گاف انرژی در بازه ۳-۳/۲ الکترون-ولت می‌باشد [۲۳]. Soysal در تحقیق خود در سال ۲۰۱۰ [۲۴] نشان داد که کامپوزیت‌های تیتانیا/هیدروکسی آپاتیت دارای خواص فوتوکاتالیستی می‌باشند. با توجه به اینکه خواص فوتوکاتالیستی کامپوزیت‌های فلئوئورآپاتیت/تیتانیا تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته، بخشی از تحقیق حاضر به این امر اختصاص یافته و به منظور بررسی گاف انرژی کامپوزیت‌های فلئوئورآپاتیت/تیتانیا، رفتار جذب اشعه فرابنفش این مواد مورد بررسی قرار گرفت. برای اندازه‌گیری گاف انرژی مواد فوتوکاتالیست با استفاده از نمودار جذب UV آنها، از رهیافت Tauc استفاده می‌شود. Tauc رابطه زیر را بین میزان جذب اشعه UV توسط ماده با گاف انرژی آن بدست آورد [۲۷-۲۵]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

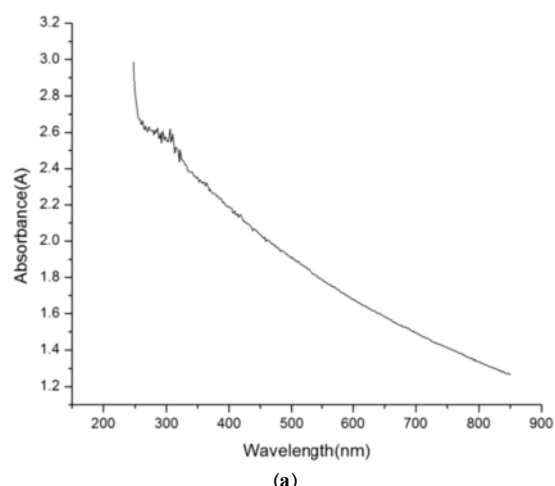
در این رابطه، B ثابت اپتیکی، α ضریب جذب، E_g گاف انرژی ماده و n برابر ۰/۵ برای گذار اپتیکی مستقیم و ۲ برای گذار اپتیکی غیرمستقیم می‌باشد. ν فرکانس فوتون و h ثابت پلانک می‌باشد. طبق رهیافت Tauc، چنانچه نمودار $(\alpha h\nu)^{1/n}$ بر حسب $h\nu$ رسم شود، مماس بر نمودار در اولین شیب شدید، محور $h\nu$ را در E_g ماده قطع می‌کند. ضریب جذب α با توجه به نمودار جذب اشعه UV ماده و طبق رابطه زیر تعیین می‌گردد.

$$\alpha = 2.3(A/L) \quad (2)$$

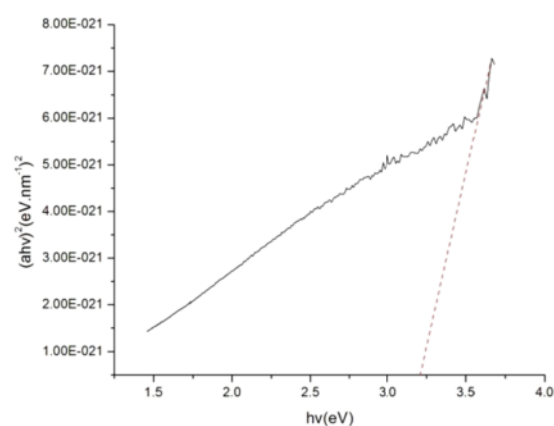
در رابطه فوق، A شدت جذب و L ضخامت ظرف حاوی نمونه در آزمون جذب UV و برابر با ۱ سانتیمتر است. برای بررسی خواص فوتوکاتالیستی فلئوئورآپاتیت، تیتانیا و کامپوزیت‌های آنها، نمونه‌های پودری مختلف پس از عملیات حرارتی در دمای ۵۵۰ °C تحت آزمون جذب اشعه UV قرار گرفت. شکل‌های ۷ و ۸ به ترتیب نمودار جذب UV نمونه فلئوئورآپاتیت و کامپوزیت فلئوئورآپاتیت حاوی ۱۰ درصد وزنی تیتانیا را نشان می‌دهد.



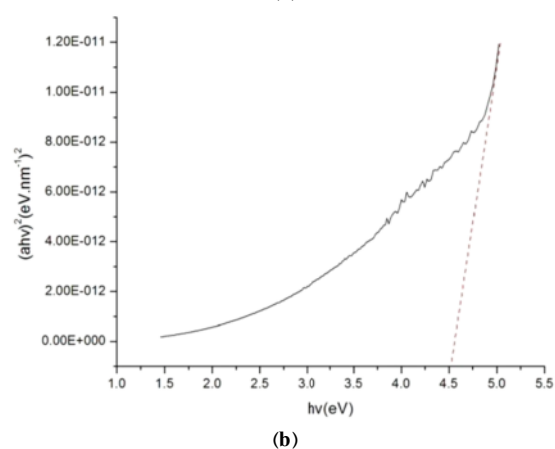
(a)



(a)



(b)



(b)

شکل ۷: (a) منحنی جذب اشعه UV و (b) منحنی Tauc نمونه فلئورآپاتیت خالص.

شکل ۸: (a) منحنی جذب اشعه UV و (b) منحنی Tauc نمونه FAp-10wt.%TiO₂

بررسی جدول ۲ نشان می‌دهد که با افزایش درصد فاز فلئورآپاتیت به تیتانیا، مقدار گاف انرژی تقریباً بطور منظم افزایش می‌یابد. با توجه به مقادیر بدست آمده برای گاف انرژی، کامپوزیت‌های فلئورآپاتیت-تیتانیا دارای قابلیت فوتوکاتالیستی بوده و امکان فعال شدن با تابش UV را دارا هستند.

فلئورآپاتیت قابلیت جذب باکتری‌ها و ویروس‌ها را دارا است و تیتانیا با قابلیت فوتوکاتالیستی قادر به از بین بردن آنها می‌باشد. همچنین کامپوزیت‌های فلئورآپاتیت-تیتانیا نسبت به تیتانیای خالص دارای گاف انرژی پهن‌تری بوده و بنابراین خواص فوتوکاتالیستی پایدارتری از خود بروز می‌دهند. دارا بودن خاصیت فوتوکاتالیستی موجب افزایش کاربرد این نوع کامپوزیت‌ها در زمینه پزشکی و دندانپزشکی می‌شود.

با استفاده از روش Tauc و آزمون جذب UV، مقادیر گاف انرژی برای سایر نمونه‌ها (تیتانیا و سایر کامپوزیت‌های فلئورآپاتیت/تیتانیا) محاسبه گردیده و در جدول ۲ ثبت گردید. در تمامی منحنی‌های جذب UV بازه پهن طول موج جذبی مشاهده گردید. با توجه به منابع مطالعاتی [۲۴،۲۵]، علت ایجاد بازه پهن جذب در نمودارها این است که در فازهای فلئورآپاتیت، تیتانیا و کامپوزیت‌های آنها، ترازهای انرژی محل اولیه الکترون و تراز انرژی در حالت برانگیخته، خود به ترازهای فرعی تقسیم شده‌اند. در این شرایط امکان برانگیخته شدن از ترازهای اصلی به اصلی، اصلی به فرعی و بالعکس و فرعی به فرعی وجود دارد. در تحقیق حاضر مقدار گاف انرژی برای فلئورآپاتیت حدود ۴/۴ الکترون-ولت محاسبه گردید. همچنین مقدار گاف انرژی برای تیتانیا حدود ۳ الکترون-ولت محاسبه گردید که با نتایج تحقیقات سایر محققان انطباق دارد.

شکل ۹- و مشاهده می‌شود، فاز تیتانیای خالص پوششی غیریکنواخت و ناپیوسته بر روی زیرلایه Ti ایجاد کرده که می‌تواند ناشی از خاصیت آبریزی ژل تیتانیا باشد.

۳-۵- بررسی زیست‌سازگاری

۳-۵-۱- غوطه‌وری در SBF

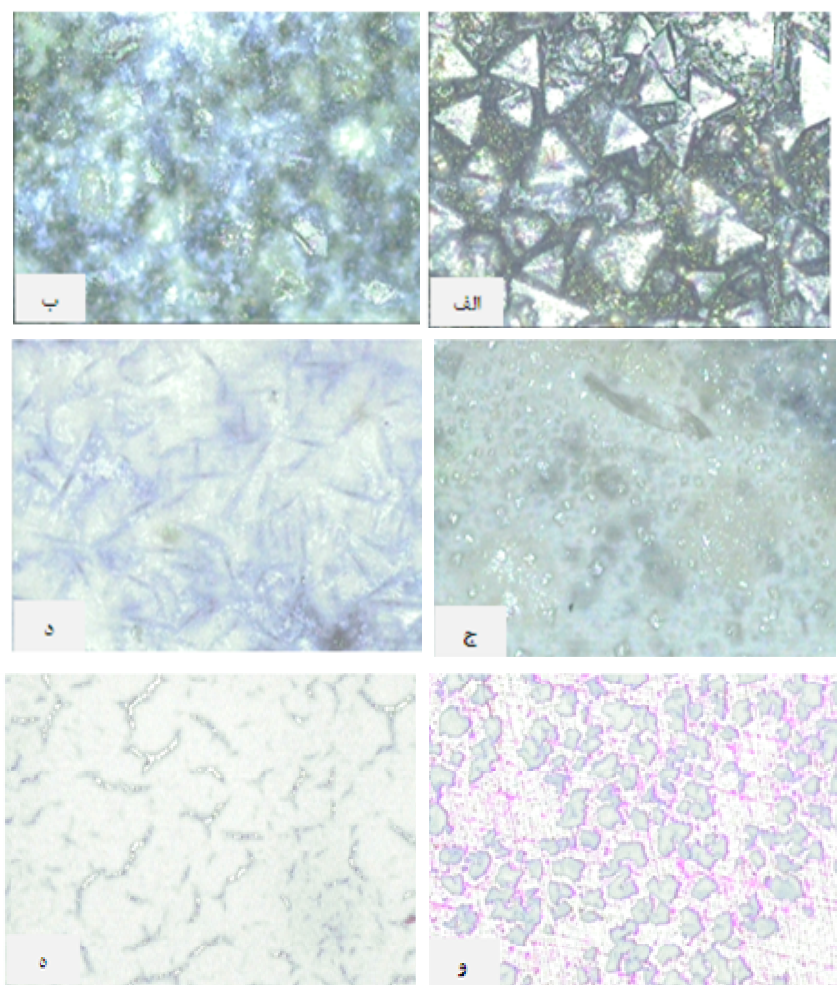
برای بررسی زیست‌سازگاری پوشش‌های فلوئورآپاتیت و فلوئورآپاتیت-تیتانیا حاوی ۱۰ درصد وزنی تیتانیا و مقایسه آن با رفتار زیرلایه تیتانیومی بدون پوشش، آزمون غوطه‌وری در SBF انجام شد. برای انجام این آزمایش، محلول Ringers SBF (محلول آبی شامل ۸/۶ گرم بر لیتر NaCl، ۰/۳۳ گرم بر لیتر CaCl₂ و ۰/۳ گرم بر لیتر KCl) تهیه شده و توسط تری‌هیدروکسی متیل آمینومتان ((CH₂OH)₃CNH₂) و HCl به pH=۷/۴ رسانده شد. سپس دمای محلول در ۳۶/۵ °C تنظیم شده و نمونه‌ها درون محلول به مدت دو هفته قرار داده شدند. اندازه‌گیری و ثبت pH نمونه‌ها پس از هر ۶ ساعت انجام گرفت و در نهایت منحنی تغییرات pH بر حسب زمان غوطه‌وری رسم و رفتار نمونه‌های مختلف مقایسه شد. شکل ۱۰ منحنی تغییرات pH بر حسب زمان غوطه‌وری در SBF را برای نمونه‌های مختلف (زیرلایه Ti-6Al-4V بدون پوشش و دارای پوشش FAp و FAp-10wt.%TiO₂) نشان می‌دهد. با مروری بر منابع مطالعاتی و نتایج بدست آمده در تحقیقات قبلی، گروه‌های احتمالی موجود بر سطح هر یک از نمونه‌ها و علت تغییرات pH در جدول ۳ خلاصه شده است. مقادیر اولیه pH محلول، به میزان تجزیه شوندگی یا حل شوندگی پوشش در محلول بستگی دارد. در مورد زیرلایه Ti-6Al-4V بدون پوشش، افزایش اولیه pH مشاهده نمی‌شود اما در نمونه‌های دارای پوشش فلوئورآپاتیت و کامپوزیت فلوئورآپاتیت-تیتانیا افزایش اولیه pH در منحنی دیده می‌شود. پس از گذشتن از این مرحله در منحنی، افت تدریجی pH برای هر سه نمونه بوجود آمده و در تمامی نمونه‌ها پس از مدت زمان مشخص، تعادل شیمیایی بین پوشش و محلول برقرار شده و مقادیر pH تغییر زیادی نشان نمی‌دهد. زیرلایه تیتانیومی بدون پوشش دارای یک لایه اکسید تیتانیوم است که بطور خود به خود بر روی سطح آن تشکیل شده

جدول ۲: نتایج آزمون Tauc، مقادیر گاف انرژی نمونه‌های مختلف.

مقدار تقریبی E _g (eV)	ترکیب ماده (درصد وزنی)
۴/۴	100 FAp
۳/۳	90 FAp-10 TiO ₂
۳/۶	80 FAp-20 TiO ₂
۳/۴-۳/۵	70 FAp-30 TiO ₂
۳/۴-۳/۵	60 FAp-40 TiO ₂
۳/۳	50 FAp-50 TiO ₂
۳/۲	40 FAp-60 TiO ₂
۳	20 FAp-80 TiO ₂
۳	10 FAp-90 TiO ₂
۳	100 TiO ₂

۳-۴- بررسی مورفولوژی

مورفولوژی پوشش‌های فلوئورآپاتیت، تیتانیا و کامپوزیت‌های آنها بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V توسط میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۹ تصاویر میکروسکوپ نوری این نمونه‌ها را در بزرگنمایی 100X نشان می‌دهد. همانطوریکه در این شکل مشاهده می‌شود، پوشش فلوئورآپاتیت خالص در این بزرگنمایی دارای مورفولوژی مثلثی شکل می‌باشد (شکل ۹-الف). با افزودن ۱۰ تا ۲۰٪ وزنی فاز تیتانیا مورفولوژی مثلثی شکل فلوئورآپاتیت کاملاً بهم ریخته و کامپوزیت دارای مورفولوژی بی‌شکل و نامنظمی می‌باشد (شکل ۹-ب). افزایش درصد فاز تیتانیا به ۴۰٪ وزنی منجر به ایجاد مورفولوژی جدید دارای ذرات کروی در زمینه پیوسته شده است (شکل ۹-ج). با توجه به رنگ فازها و درصد نسبی آنها، می‌توان گفت که فاز کروی شکل، تیتانیا و فاز پیوسته، فلوئورآپاتیت می‌باشد. شکل ۹-د نشان می‌دهد که در کامپوزیت حاوی ۶۰٪ وزنی تیتانیا مورفولوژی کاملاً تغییر کرده است. در این کامپوزیت که در آن تیتانیا به عنوان ماده زمینه محسوب می‌شود، فاز فلوئورآپاتیت به شکل ذرات میله‌ای شکل در زمینه تیتانیا توزیع شده است. کاهش درصد فاز فلوئورآپاتیت در کامپوزیت به مقدار ۲۰٪ وزنی منجر به کاهش درصد میله‌ها و بی‌نظم شدن شکل آنها شده است (شکل ۹-ه). مورفولوژی کامپوزیت حاوی ۱۰ درصد وزنی تیتانیا نیز بسیار مشابه نمونه حاوی ۲۰ درصد تیتانیا بود. اما همانطوریکه در



شکل ۹: تصاویر میکروسکوپ نوری از پوشش‌های مختلف، الف) 100 FAp، ب) 80 FAp-20 TiO₂، ج) 60 FAp-40 TiO₂، د) 40 FAp-60 TiO₂، ه) 20 FAp-80 TiO₂ و و) 100 TiO₂.

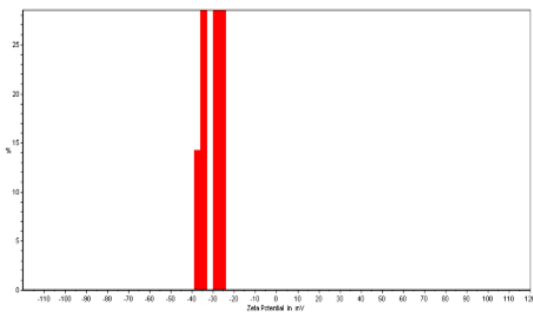
جدول ۳: خلاصه نتایج حاصل از تست غوطه‌وری در SBF.

نام نمونه	گروه‌های یونی احتمالی موجود در سطح	علت تغییرات pH
Substrate	HTiO ₃ ⁻	جذب یون Ca ²⁺ از محلول SBF روی گروه‌های OH ⁻ جذب یون‌های (PO ₄) ³⁻ توسط یون‌های کلسیم جوانه‌زنی آپاتیت
Sub-FAp	F ⁻ , Ca ²⁺ , (PO ₄) ³⁻ , OH ⁻	حل شدن اولیه فلوئور (هیدروکسی) آپاتیت جذب مجدد فاز آپاتیتی به علت اشباع شدن محلول SBF جوانه‌زنی هیدروکسی آپاتیت روی سطح پوشش
Sub-FAp-TiO ₂	F ⁻ , Ca ²⁺ , (PO ₄) ³⁻ , OH ⁻ , HTiO ₃ ⁻	حل شدن اولیه فلوئور (هیدروکسی) آپاتیت و HTiO ₃ ⁻ جذب مجدد فاز آپاتیتی به علت اشباع شدن محلول SBF جوانه‌زنی هیدروکسی آپاتیت روی سطح پوشش

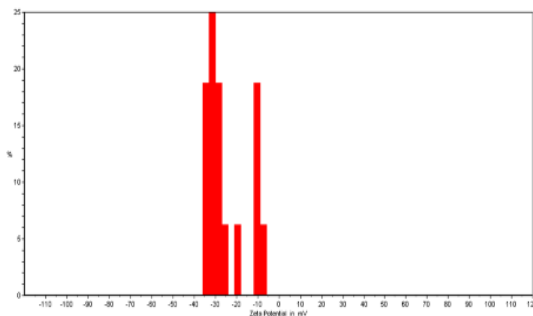
غوطه‌وری شوند. تشکیل هیدروکسی آپاتیت بر روی سطح پوشش همراه با کاهش گروه‌های OH⁻ و در نتیجه کاهش pH محلول SBF خواهد بود. اما در مورد پوشش‌های حاوی فلوئور آپاتیت، در مرحله اول غوطه‌وری ابتدا حل شدن مقدری از آپاتیت پوشش اتفاق افتاده و موجب

است. معمولاً در سطح آزاد لایه‌های اکسید تیتانیوم احتمال وجود گروه‌های یونی HTiO₃⁻ وجود دارد. این گروه‌های یونی می‌توانند باعث جذب یون‌های Ca²⁺ از محلول SBF و سپس جذب یون‌های منفی فسفاتی و جوانه‌زنی هیدروکسی آپاتیت در همان مراحل اولیه

قطعات کاشته شده در داخل بدن دارند. پتانسیل زتای مواد پوششی نقش مهمی در برهمکنش بین سطح ایمپلنت و بستر محلولی بزاق دهان داشته و از این لحاظ دارای اهمیت فیزیولوژیکی بسیار زیادی است. در این قسمت از تحقیق، مقادیر پتانسیل زتای انواع کامپوزیت پوششی درون SBF و در شرایط دمایی و pH بدن مورد ارزیابی قرار گرفته است. شکل‌های ۱۱ و ۱۲ توزیع مقادیر پتانسیل زتا را برای نمونه‌های هیدروکسی آپاتیت (FAP) و FAP-10wt.\%TiO_2 را نشان می‌دهد. مقادیر میانگین پتانسیل زتا برای نمونه FAP و FAP-10wt.\%TiO_2 به ترتیب $-۳۰/۵۹$ و $-۲۴/۶۷$ محاسبه شد.



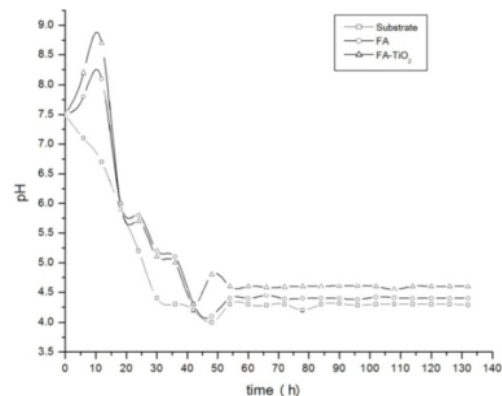
شکل ۱۱: توزیع مقادیر پتانسیل زتا برای نمونه FAP در محلول SBF و در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد.



شکل ۱۲: توزیع مقادیر پتانسیل زتا برای نمونه FAP-10wt.\%TiO_2 در محلول SBF و در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد.

پروتئین‌های استخوان‌ساز آلبومین و استئوکلسین، دارای پتانسیل زتای منفی هستند. تحقیقات نشان داده هر چه پتانسیل زتای ماده پوششی ایمپلنت عدد مثبت‌تری باشد، جذب پروتئین روی آن بهتر و سریعتر انجام شده و فرآیند استخوان‌سازی تسریع می‌شود. نتایج حاصل از اندازه‌گیری پتانسیل زتا نشان می‌دهد که نمونه فلئوآپاتیت-تیتانیا

افزایش pH محلول می‌شود. پس از اشباع شدن محلول از یون‌های کلسیم و فسفات، جذب مجدد آپاتیت بر روی پوشش انجام می‌شود تا محلول به تعادل شیمیایی برسد. این مرحله از فرآیند غوطه‌وری منجر به کاهش pH محلول می‌شود. آپاتیت‌های رسوب کرده بر روی پوشش به عنوان محل جوانه‌زنی هتروژن عمل کرده و منجر به تشکیل بیشتر آپاتیت بر روی پوشش و کاهش مداوم pH می‌گردند. این فرآیند تا زمان برقراری تعادل بین پوشش و محلول ادامه یافته و پس از گذشت مدت زمان خاصی تغییرات pH بسیار ناچیز می‌شود. در مورد نمونه پوششی FAP-10wt.\%TiO_2 ، حضور فاز تیتانیا با گروه‌های سطحی HTiO_3^- مقدار اولیه pH را بیشتر افزایش می‌دهد. زیرا در مقایسه با لایه اکسید تیتانیوم زیرلایه بدون پوشش، اکسید تیتانیوم موجود در کامپوزیت اتصال شیمیایی ضعیف‌تری به زیرلایه داشته و گروه‌های HTiO_3^- در مراحل اولیه غوطه‌وری به راحتی درون محلول SBF حل می‌شوند.



شکل ۱۰: منحنی تغییرات pH بر حسب زمان غوطه‌وری در SBF برای نمونه‌های پوششی و زیرلایه تیتانیومی بدون پوشش.

با توجه به رفتار نمونه کامپوزیتی نسبت به زیرلایه و نمونه پوششی فلئوآپاتیت، می‌توان گفت که کامپوزیت حاوی ۱۰٪ وزنی تیتانیا رفتار زیست‌سازگاری مناسب و قابل مقایسه با فلئوآپاتیت را نشان می‌دهد.

۳-۵-۲- اندازه‌گیری پتانسیل زتا در محلول SBF

تحقیقات نشان داده است که مقدار و نحوه تغییرات پتانسیل زتا نقش تعیین‌کننده‌ای در قابلیت تشکیل پیوند

مراجع

- [1] K. Prabakaran, S. Rajeswari, *Spectrochimica Acta Part A*, **74**, 2009, 1127.
- [2] M. Sadat-Shojai, M.T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, A. Jamshidi, *Acta Biomaterialia*, **9**, 2013, 7591.
- [3] I. Nikcevic, V. Jokanovic, *Journal of Solid State Chemistry*, **177**, 2004, 2565.
- [4] N. Montazeri, R. Jahandideh, E. Biazar, *International Journal of Nanomedicine*, **6**, 2011, 197.
- [5] M. Darroudi, H. Eshtiagh-Hosseini, A. Yuossefi, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **5**, 2010, 29.
- [6] R. Ebrahimi-Kahrizangi, B. Nasiri-Tabrizi, A. Chami, *Solid State Sciences*, **12**, 2010, 1645.
- [7] M. Azami, S. Jalilifiroozinezhad, M. Mozafari, M. Rabiee, *Ceramics International*, **37**, 2011, 2007.
- [8] A. Forghani, M. Mapar, M. Kharaziha, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **10**, 2013, E282.
- [9] M.H. Fathi, E. Mohammadi Zahrani, *Journal of Alloys and Compounds*, **475**, 2009, 408.
- [10] H. Li, K.A. Khor, P. Cheang, *Biomaterials*, **23**, 2002, 85.
- [11] T. Nonami, H. Hase, *Catalysis Today*, **96**, 2004, 113.
- [12] E.C. Morono, M. Kresak, *Nature*, **247**, 1974, 64.
- [13] Y. Chen, X. Miao, *Biomaterials*, **26**, 2005, 1205.
- [14] E.Z. Kurmaev, S. Matsuya, S. Shin, M. Watanabe, R. Eguchi, Y. Ishiwata, T. Takeuchi, M. Iwami, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **13**, 2002, 33.
- [15] L.M. Rodriguez-Lorenzo, *Biomaterials*, **24**, 2003, 3777.
- [16] H. Qu, M. Wei, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **16**, 2005, 129.
- [17] K. Chenga, S. Zhanga, W. Wengb, *Surface and Coatings Technology*, **198**, 2005, 237.
- [18] M. Cavalli, G. Gnappi, A. Montenero, *Journal of Materials Sciences*, **36**, 2001, 3253.
- [19] J. Wang, Y. Chao, Q. Wan, K. Yan, Y. Meng, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **20**, 2009, 1047.
- [20] K.P. Sanosh, M.C. Chu, A. Balakrishnan, Y.J. Lee, T.N. Kim, S.J. Cho, *Current Applied Physics*, **9**, 2009, 1459.
- [21] S. Padilla, I. Izquierdo-Barba, M. Vallet-Regi, *Chemistry of Materials*, **20**, 2008, 5942.
- [22] Y. Chen, X. Zheng, H. Ji, C. Ding, *Surface and Coatings Technology*, **202**, 2007, 494.
- [23] D. Dvoranova, V. Brezova, M. Mazur, M.A. Malati, *Applied Catalysis B: Environmental*, **37**, 2002, 91.
- [24] K. Soysal, J. Park, S.H. You, D.W. Shin, W.T. Bae, A. Ozturk, *Journal of Ceramic Processing Research*, **12**, 2011, 176.
- [25] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, "Analytical Chemistry", Saunders College, Fort Worth, 1992.
- [26] J. Kenkel, "Analytical Chemistry for Technicians", Lewis Publishers, Boca Raton, 1994.
- [27] A. Soloviev, R. Tufeu, C. Sanchez, A. Kanaev, *The Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 2001, 4175.

حاوی ۱۰ درصد وزنی تیتانیا دارای پتانسیل زتای مثبت تری نسبت به نمونه فلئورآپاتیت می باشد. بنابراین می توان گفت که افزودن ۱۰ درصد وزنی تیتانیا به فلئورآپاتیت می تواند منجر به بهبود و تسریع فرآیند استخوان سازی گردد.

۴- نتیجه گیری

در تحقیق حاضر، نانوکامپوزیت فلئورآپاتیت/تیتانیا با استفاده از روش سل-ژل سنتز شده و مشخصه های آن با فلئورآپاتیت مقایسه شد. نتایج حاصل از آزمایش های انجام شده در این تحقیق به صورت زیر خلاصه شده است:

- مشخصه یابی شیمیایی نمونه ها نشان دهنده خلوص بالای کامپوزیت فلئورآپاتیت-تیتانیا و وجود گروه های مولکولی پیوند دهنده در فصل مشترک دو فاز می باشد.
- توزیع اندازه ذرات نمونه های فلئورآپاتیت و فلئورآپاتیت-تیتانیا در بازه زیر ۱ میکرون بوده و میانگین اندازه ذرات کمتر از ۶۰۰ nm است.
- بررسی رفتار جذب UV برای نمونه ها نشان می دهد که فلئورآپاتیت و کامپوزیت های فلئورآپاتیت-تیتانیا دارای خاصیت فوتوکاتالیستی هستند.
- بررسی مورفولوژی توسط تصاویر میکروسکوپ نوری نشان دهنده تغییرات مورفولوژیکی شدید در اثر افزودن و تغییر درصد فاز تیتانیا به فلئورآپاتیت می باشد.
- رفتار نمونه کامپوزیتی در آزمایش غوطه وری در SBF و مقادیر بدست آمده برای پتانسیل زتا نشان دهنده زیست سازگاری قابل مقایسه و قابلیت جذب بهتر پروتئین های استخوان ساز نسبت به فلئورآپاتیت است.