

بررسی تأثیر دمای عملیات هیدرونرمال بر ترکیب شیمیایی، مورفولوژی و پایداری حرارتی نانوذرات هیدروکسی آپاتیت سنتز شده در حضور عامل فعال سطحی

مهناز سالاریان (کارشناس ارشد)

واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی تهران

مهراون صولتی هاشجین (استادیار)

سیده سارا شفیعی (دانشجوی دکتری)

دانشکده‌ی مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

علی نعمتی (دانشیار)

دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

رضا سالاریان (استادیار)

موسسه آموزش عالی مازیار

در نوشتار حاضر، سنتز نانومیله‌های هیدروکسی آپاتیت با استفاده از عامل فعال سطحی کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) و کمک عامل فعال سطحی^۱ غیر یونی پلی اتیلن گلیکول (PEG 400) به عنوان عوامل تنظیم‌کننده‌ی جوانه زنی و رشد بلور، در شرایط گرمایی (هیدروترمال) گزارش شده است. علاوه بر آن، تأثیر دمای عملیات گرمایی بر ترکیب شیمیایی، مورفولوژی، اندازه ذرات و تغییرات فازی نانوذرات هیدروکسی آپاتیت حاصله با استفاده از شیوه‌های مشخصه‌یابی نظیر پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی فروسرخ (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تحقیق نشان داد در شرایط گرمایی و با بهره‌گیری از عمل الگومانند^۲ و کمک الگومانند^۳ CTAB و PEG، می‌توان مورفولوژی و اندازه ذرات هیدروکسی آپاتیت را به خوبی کنترل کرد. به علاوه، دمای عملیات گرمایی نقش بسیار مهمی در کنترل مورفولوژی و اندازه ذرات هیدروکسی آپاتیت دارد. از سنتز در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد، ساختار صفحه‌یی در کنار تعداد معدودی ذرات میله‌یی به دست می‌آید و در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، محصول سنتز میله‌هایی با نسبت طول به قطری در محدوده ۸ تا ۱۰ است. افزایش دمای گرمایی به ۱۵۰ درجه علاوه بر افزایش نسبت طول به قطر نانومیله‌ها در محدوده ۱۶ تا ۲۰، منجر به افزایش بلورینگی و نیز پیدایش فاز خالص هیدروکسی آپاتیت می‌شود. همچنین، نانومیله‌های سنتز شده در دمای گرمایی بالاتر، مقاومت حرارتی بیشتری در حفظ ترکیب شیمیایی و مورفولوژی میله‌ای از خود نشان می‌دهند.

mehmazsalarian@gmail.com
solati@aut.ac.ir
shafiei@aut.ac.ir
nemati@sharif.edu
R.Salarian@maziar.ac.ir

واژگان کلیدی: هیدروکسی آپاتیت، سنتز، نانومیله، ماده‌ی فعال سطحی، مورفولوژی، دمای گرمایی.

۱. مقدمه

بسیار مطلوبی برخوردار است و کاربردهای گسترده‌یی در حوزه‌ی پزشکی دارد.^[۱،۲] برای مثال می‌توان به کاربردهای آن در جایگزینی استخوان^[۳]، سیمان استخوان و دندان^[۴-۵]، مهندسی بافت استخوان^[۶-۸]، مواد ترمیمی در دندان پزشکی^[۹]، مواد پیشگیری‌کننده از آسیب‌های دندانی^[۱۰]، سیستم‌های رهایش دارو^[۱۱]، پوشش کاشتنی‌های فلزی به‌ویژه تیتانیومی^[۱۲] و ساخت حساسه‌های زیستی^[۱۳] اشاره کرد. اگرچه هیدروکسی آپاتیت به‌عنوان یک سرامیک زیستی ممتاز مورد توجه است،

هیدروکسی آپاتیت پایدارترین عضو خانواده‌ی فسفات‌های کلسیم در دما و pH بدن انسان است.^[۱۴] ساختار این ماده‌ی معدنی یک شبکه‌ی بلوری شش ضلعی فشرده، با فرمول شیمیایی $(OH)_2(OH)_2Ca_{10}(PO_4)_6$ است که به دلیل تطابق ساختاری و شیمیایی آن با فاز معدنی بافت سخت بدن انسان (استخوان و دندان)، از سازگاری زیستی

تاریخ: دریافت ۱۳۸۷/۵/۲۱، دوری ۱۳۸۷/۱۰/۲۲، پذیرش ۱۳۸۸/۲/۱.

یکی از موانع عمده در بهره‌گیری کلینیکی از آن - به‌عنوان ایمپلنت متحمل بار - به‌ویژه در محیط‌های آبی، «ترد بودن مکانیکی» آن است.^[۷] یکی از علل این امر حساسیت شدید هیدروکسی‌آپاتیت به رشد ترک است. هنگامی که هیدروکسی‌آپاتیت در محیط آبی قرار بگیرد، هرچه زمان نگهداری بیشتر شود مقاومت به رشد ترک در آن کم‌تر می‌شود. با گذشت زمان مولکول‌های آب در سطح جذب می‌شوند و باعث افزایش سرعت نفوذ ترک می‌شوند.^[۸]

عموماً استحکام شکست و چقرمگی شکست مواد سرامیکی با توزیع بلورهای میله‌ای شکل یا طره‌ها (whiskers) در مواد به‌طور مؤثری بهبود می‌یابد. لذا به نظر می‌رسد بلورهای میله‌ای شکل و طره‌های هیدروکسی‌آپاتیت می‌توانند به‌عنوان موادی برای بهبود خواص مکانیکی مواد زیستی سنتزی مفید باشند.^[۹] به‌علاوه، کاهش قطر یا اندازه‌ی طول فیبرها و میله‌ها به افزایش چشم‌گیر استحکام می‌انجامد.^[۱۰] از این‌رو، تهیه‌ی نانومیله‌های هیدروکسی‌آپاتیت در این تحقیق مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌است. به‌طور کلی سه شیوه‌ی اصلی برای سنتز هیدروکسی‌آپاتیت وجود دارد: ۱. روش رسوب از محلول (روش تر)^[۱۱]؛ ۲. روش خشک^[۱۲]؛ ۳. روش گرمایی.^[۱۳] استفاده از روش گرمایی برای سنتز آپاتیت، با این ایده انجام می‌شود که عموماً درجه‌ی تبلور پودرهای هیدروکسی‌آپاتیت رسوب داده شده به‌روش‌های محلول بسیار اندک است. در روش گرمایی ماده‌ی اولیه‌ی مناسبی را در درجه حرارت و فشار بالا در محیط آبی قرار می‌دهند. ماده‌ی آغازین معمولاً هیدروکسی‌آپاتیت تهیه‌شده به‌روش‌های دیگر - به‌ویژه به‌روش رسوب از محلول - است. محصول پودر حاصل از روش گرمایی (هیدروترومال) عموماً از درجه تبلور بالایی برخوردار است و دارای نسبت مولی Ca/P برابر با ۱/۶۷ (نسبت اتمی Ca/P در هیدروکسی‌آپاتیت کاملاً استوکیومتری) است.^[۱۴] گزارش‌های زیادی از روش معمولی گرمایی وجود دارد، اما رویکرد اصلی که باعث رواج این روش شده، استفاده از عوامل فعال سطحی و عوامل کمک فعال سطحی در سنتز گرمایی هیدروکسی‌آپاتیت است. در چند سال اخیر گزارش‌های بسیار زیادی از سنتز نانوذرات تک‌بعدی (نانومیله، نانوسیم، نانوفیبر و...) با استفاده از عوامل فعال سطحی ارائه شده است. تصور می‌شود عوامل فعال سطحی به‌عنوان الگو عمل کرده و با عمل الگوسازی منجر به رشد محصول در یک جهت می‌شوند.^[۱۵-۱۷]

در این تحقیق از عامل فعال سطحی کاتیونی ستیل تری‌متیل آمونیوم برمید به‌عنوان عامل الگوساز، به‌منظور کنترل مراحل جوانه‌زنی و رشد بلور هیدروکسی‌آپاتیت استفاده شد. علاوه بر آن از کمک عامل فعال سطحی غیر یونی پلی‌اتیلن‌گلیکول به‌منظور تشویق عمل الگوسازی CTAB استفاده شد. همچنین تأثیر دمای عملیات گرمایی بر ترکیب شیمیایی، مورفولوژی، اندازه ذرات و مقاومت حرارتی هیدروکسی‌آپاتیت حاصله بررسی شد و شرایط بهینه برای تهیه‌ی نانومیله‌های هیدروکسی‌آپاتیت تحت شرایط گرمایی به دست آمد.

۲. روش تحقیق

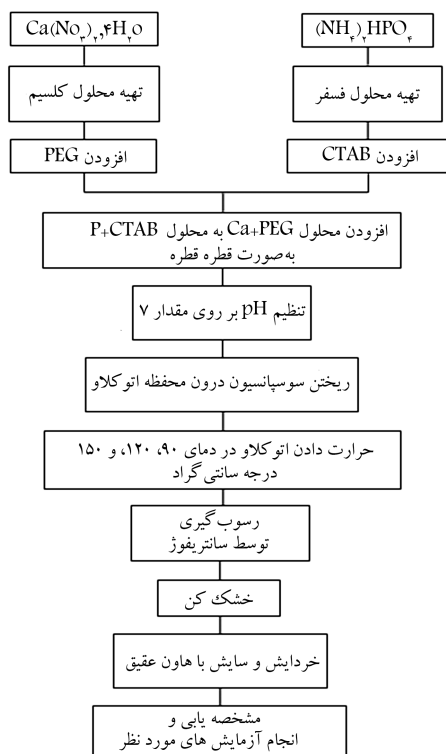
۲.۱. سنتز نانو ذرات هیدروکسی‌آپاتیت

برای تهیه‌ی نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت میله‌ای، از محلول‌های آبی نمک‌های $Ca(NO_3)_2$ و $(NH_4)_2HPO_4$ به‌ترتیب به‌عنوان منبع یون کلسیم و فسفات استفاده شد. به محلول فسفات، ماده‌ی فعال سطحی (CTAB) و به محلول کلسیم، کمک‌سرفکتانت (PEG ۴۰۰) افزوده شد. ابتدا محلول آبی نمک فسفات با غلظت ۲/۴M حاوی CTAB با استفاده از آب دوبار تقطیرشده، تهیه شد. غلظت

CTAB برابر با ۰/۱۶M انتخاب شد. سپس محلول آبی نمک کلسیم با غلظت ۰/۲۹M با استفاده از آب دوبار تقطیرشده تهیه شد و در حین هم‌خوردن با همزن مغناطیسی به آن ۱۰ ml پلی‌اتیلن‌گلیکول با جرم مولکولی ۴۰۰ اضافه شد. سپس محلول کلسیم و PEG توسط قیف شیردار، قطره‌قطره به محلول نخست افزوده شد. واکنش مواد اولیه با یکدیگر حدود ۲ ساعت به طول انجامید. پس از آن که تمام محلول کلسیم اضافه شد، pH مخلوط با استفاده از محلول NH_3 ، برابر ۷ تنظیم شد. سوسپانسیون حاصل بدون پیرسازی درون محفظه‌ی اتوکلاوی از جنس فولاد زنگ‌نزن با پوشش داخلی تفلون، ریخته شد. درب محفظه‌ها با پیچ بسته شد و برای حصول اطمینان از آب‌بندی، با آچار و گیره‌ی رومیزی محکم شد. بسته به برنامه‌ی آزمایش‌ها، اتوکلاو به‌مدت ۲۴ ساعت در دماهای مختلف ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. فشار داخلی اتوکلاو ۲ مگاپاسکال بود. پس از اتمام عملیات گرمایی و بازکردن درب محفظه‌ها، ماده‌ی تعلیقی توسط سانتریفوژ رسوب‌گیری شد. رسوب‌های به دست آمده ۳ بار با آب دوبار تقطیرشده شسته شدند و در نهایت به درون ظروف شیشه‌ی منتقل و در داخل خشک‌کن در درجه حرارت 5 ± 90 درجه سانتی‌گراد، به‌مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. توده‌ی به‌دست‌آمده با هاون عقیق به‌طور دستی ساییده و به پودر نرم تبدیل شد. در شکل ۱ نمودار جریان کار سنتز نمونه‌های آزمایشی نشان داده شده است. شرایط انجام این سنتز در جدول ۱ معرفی می‌شود.

۲.۲. عملیات حرارتی پودر

پودرهای به دست آمده از مرحله‌ی قبل، در بوته‌های آلومینایی به‌حجم $5cm^3$ ریخته شدند و به‌مدت ۱ ساعت داخل کوره‌ی الکتریکی آزمایشگاهی، مجهز به المان‌های حرارتی مولیبدن‌دی‌سیلیسیاید و با قابلیت دست‌یابی به بیشینه دمای ۱۷۰۰ درجه



شکل ۱. نمودار جریان کار سنتز نمونه‌های آزمایشی.

جدول ۱. معرفی شرایط سنتز نمونه‌های آزمایشی.

شماره نمونه	دمای گرمایی	عامل فعال سطحی (CTAB+PEG ۴۰۰)
۱	۱۵° درجه سانتی‌گراد	ندارد
۲	۹° درجه سانتی‌گراد	دارد
۳	۱۲° درجه سانتی‌گراد	دارد
۴	۱۵° درجه سانتی‌گراد	دارد

سانتی‌گراد در دماهای ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شدند. اتمسفر کوره هوای معمولی بود و هیچ‌گونه تمهیدات خاصی اعمال نشد.

۳.۲. تحلیل فازی و بررسی مورفولوژی

ترکیب شیمیایی و میزان بلورینگی پودرها با استفاده از الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) که توسط دستگاه پراش‌سنج مدل D۴ ساخت شرکت بروکر با استفاده از پرتو $\text{CuK}\alpha$ مس با طول موج ۰/۱۵۴۰۶ نانومتر در ۴۰ کیلوولت و ۳۰ میلی‌آمپر به دست آمدند، بررسی شد. محدوده‌ی زوایای مورد مطالعه بین ۱۰ تا ۷۰ درجه بود. مورفولوژی و اندازه‌ی ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل XL۳۰ ساخت شرکت فیلیپس مطالعه شد. سطح نمونه‌ها به روش لایه‌نشانی فیزیکی (PVD) طلاپوش شد.

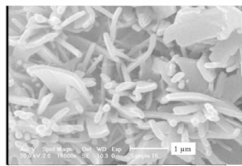
برای بررسی تکمیلی و تشخیص پیوندهای موجود از دستگاه طیف‌سنجی فروسرخ (FTIR) مدل Equinox ۵۵ ساخت شرکت بروکر در محدوده‌ی عدد موج $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ در حالت عبوری استفاده شد. نمونه‌ها با KBr به عنوان رقیق‌کننده مخلوط و سپس پرس شدند و به صورت قرص درآمدند.

۳. نتایج و بحث

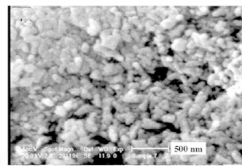
۱.۳. مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی

در شکل ۲ تصاویر مربوط به ریزبینی الکترونی روبشی نمونه‌ها نمایش داده شده است. چنان که در تصویر ریزبینی الکترونی روبشی نمونه‌ی ۱ مشخص است (شکل ۲ الف)، ذرات در مقیاس نانومتری تولید شده‌اند و کروی‌شکل با قطر حدوداً ۵۰ تا ۸۰ نانومتر هستند. در حضور عوامل فعال سطحی و انجام عملیات گرمایی در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد (نمونه‌ی ۲) همان‌طور که در شکل ۲ ب مشخص است، ساختار صفحه‌یی در کنار تعدادی ذرات میله‌یی با قطر ۱۰۰ تا ۱۲۰ نانومتر و نسبت طول به قطر ۶ تشکیل شده است. تصویر ریزبینی الکترونی روبشی نمونه‌ی ۳ بیان‌گر این است که با افزایش دمای عملیات گرمایی تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، ساختار یکنواختی از ذرات میله‌یی به وجود می‌آید گرچه تمایل به کلوخه‌یی شدن در آن‌ها به چشم می‌خورد. در این حالت، قطر میله‌ها در حدود ۸۰ الی ۱۲۰ نانومتر و نسبت طول به قطر آن‌ها بین ۸ تا ۱۰ است (شکل ۲ ج).

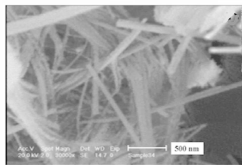
با انجام عملیات گرمایی در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت طول به قطر ذرات افزایش چشم‌گیری پیدا می‌کند. در این حالت ذرات بسیار طولی میله‌یی با قطری در حدود ۴۰ الی ۸۰ نانومتر و نسبت طول به قطر ۱۶ تا ۲۰ به چشم می‌خورند (شکل ۲ د). با انجام عملیات حرارتی در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد بر روی نمونه‌ی شماره ۲، آنچه از شکل ۲ هـ برمی‌آید نشان‌گر تمایل ذرات به در هم ادغام شدن، و نیز نمایش ساختار یکنواختی از ذرات کروی است. در حالی که،



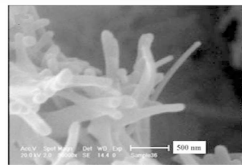
ب) نمونه‌ی ۲؛



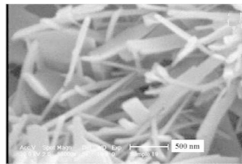
الف) نمونه‌ی ۱؛



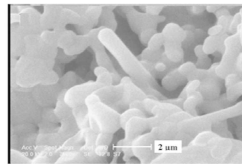
د) نمونه‌ی ۴؛



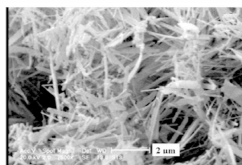
ج) نمونه‌ی ۳؛



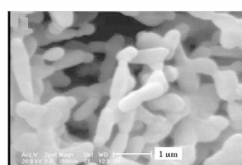
و) نمونه‌ی ۳ حرارت دیده در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد؛



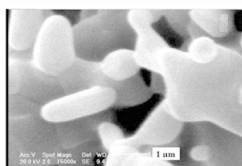
ه) نمونه‌ی ۲ حرارت دیده در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد؛



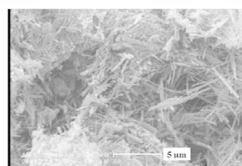
ح) نمونه‌ی ۴ حرارت دیده در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد؛



ز) نمونه‌ی ۳ حرارت دیده در ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد؛



ی) نمونه‌ی ۴ حرارت دیده در ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد.

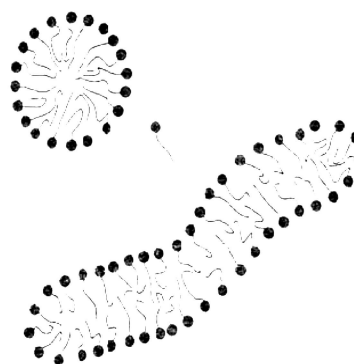


ط) نمونه‌ی ۴ حرارت دیده در ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد؛

شکل ۲. تصاویر ریزبینی الکترونی روبشی.

نمونه‌ی شماره ۳ تا دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد قادر به حفظ شکل میله‌یی است (شکل ۲ و) و بعد از حرارت‌دیدن در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، ساختار کروی حاصل می‌شود (شکل ۲ ز). با انجام عملیات حرارتی در دمای ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد بر روی نمونه‌ی شماره ۴، مشخص شد نانومیله‌ها تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد شکل میله مانند خود را به خوبی حفظ می‌کنند (۲ ح و ۲ ط) و با افزایش دمای عملیات حرارتی به ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، ذرات شکل میله‌یی خود را از دست داده و حالتی کروی یافته‌اند (شکل ۲ ی). در نتیجه می‌توان گفت ذرات هیدروکسی‌آپاتیت به دست آمده از انجام عملیات گرمایی در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، پایداری حرارتی بیشتری در حفظ شکل میله‌یی از خود نشان می‌دهند.

ایجاد ساختار میله‌مانند ناشی از حضور عوامل فعال سطحی (CTAB و PEG) است. عامل فعال سطحی CTAB نقش چندگانه‌یی در سنتز هیدروکسی‌آپاتیت ایفا می‌کند. نخست آن که افزودن CTAB امکان مخلوط‌شدن یکنواخت و هموزن مواد خام را تسهیل می‌کند. دوم این که CTAB همانند سایر عوامل فعال سطحی قادر



شکل ۳. نمایش تغییر شکل مایسل کروی به مایسل میله‌یی.

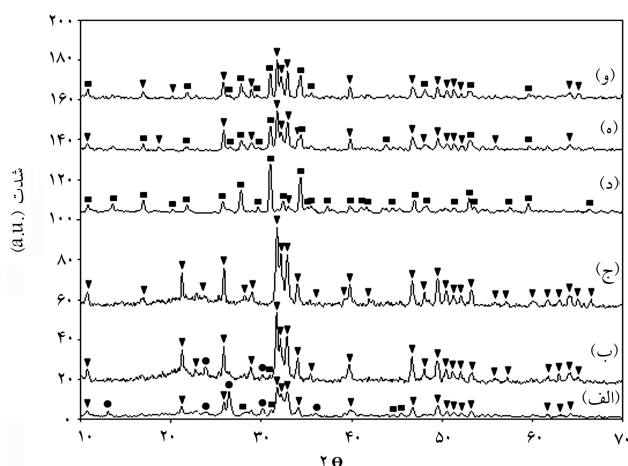
غیرقطبی نظیر آلکان‌ها، از رشد مایسل‌ها جلوگیری می‌کنند و ترکیبات آروماتیک و الکل‌ها القاءگر رشد مایسل‌ها هستند و حتی می‌توانند عامل کاهش CMC باشند. در نتیجه، افزودن PEG که مانند سایر الکل‌ها از گروه هیدروکسیل برخوردار است، موجبات رشد هرچه بیشتر مایسل‌های ناشی از عملکرد CTAB را فراهم سازد.

علاوه بر این، PEG قادر به ایجاد ساختارهای بلند زنجیره‌ی در محلول‌های آبی است.^[۱۰] ساختارهای زنجیره‌ی مولکول PEG همانند مارهایی به میان لوله‌ها و مایسل‌های $CTAB - PO_4^{2-}$ که به منزله‌ی ساختاری متخلخل در نظر گرفته می‌شوند می‌خزند و مانع از تجمع و به هم پیوستن نانومیله‌ها می‌شوند. در واقع PEG تغییردهنده‌ی نیروهای الکترواستاتیکی است و اثر عظیم PEG، امکان نشستن تدریجی کلسیم‌ها و فسفات‌ها در مایسل‌ها، و در نتیجه تکمیل ساختار بلور را فراهم می‌سازند.

افزایش نسبت طول به قطر ذرات و یکنواختی شکل ذرات حاصله، بر اثر افزایش دما به این دلیل است که خواص فیزیکی شیمیایی عوامل فعال سطحی غیر یونی و بسپارهایی مانند PEG قویاً بستگی به درجه حرارت دارد. برخلاف ترکیبات یونی، با افزایش درجه حرارت حلالیت ترکیبات غیر یونی در آب کاهش می‌یابد و آب‌گریزی‌شان افزایش می‌یابد. در این حالت این احتمال وجود دارد که در اثر کاهش قطبیت، سرهای انتهایی (گروه‌های هیدروکسیل) مولکول‌های PEG به‌طور موازی در کنار هم قرار گیرند و آرایش این گروه‌ها مانند الگویی برای جوانه‌زنی کلسیم فسفات عمل می‌کند. اتصال یون‌های کلسیم با هیدروکسیل‌ها و تشکیل الگوهای $Ca^{2+} - PEG$ موجب می‌شود که با اضافه شدن محلول کلسیم به فسفات الگوهای PEG-Hap حاصل و موجبات رشد هرچه بیشتر ذرات آپاتیت در دمای گرمایی بالاتر تأمین می‌شود.

۲.۳. نتایج پراش پرتو ایکس

در شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌ها ارائه شده است که با کارت‌های استاندارد ۹-۴۳۲ JCPDS (مربوط به هیدروکسی آپاتیت)، ۹-۸۰ JCPDS (مربوط به مونیت) $(CaPO_3(OH))$ و ۹-۱۶۹ JCPDS (مربوط به



شکل ۴. الگوهای پراش پرتو ایکس: الف) نمونه‌ی شماره ۲؛ ب) نمونه‌ی شماره ۳؛ ج) نمونه‌ی شماره ۴؛ د) نمونه‌ی شماره ۲ حرارت دیده در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد؛ هـ) نمونه‌ی شماره ۳ حرارت دیده در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد؛ و) نمونه‌ی شماره ۴ حرارت دیده در ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد (● و ■ به ترتیب نمایانگر هیدروکسی آپاتیت، مونیت و ویت‌لوکیت هستند).

به ممانعت از تجمع افراطی و بیش از اندازه‌ی نانومیله‌ها است، زیرا عوامل فعال سطحی می‌توانند روی سطح نانومیله‌ها جذب شوند. اما مهم‌ترین نقش CTAB این است که همانند عوامل فعال سطحی دیگر می‌تواند به‌عنوان یک الگوی نرم^۴ در سنتز نانوذرات تک‌بعدی عمل کند و با عمل الگوسازی منجر به رشد محصول در یک جهت شود.^[۱۸، ۱۴] CTAB همانند سایر عوامل فعال سطحی، دارای یک غلظت بحرانی، برابر با ۰.۳٪،^۵ برای تشکیل مایسل^۵ است. در غلظت‌های بالاتر از CMC، مایسل‌های کروی به مایسل‌های میله‌یی تغییر شکل می‌دهند (شکل ۳)؛ اندازه‌ی مایسل‌ها شدیداً تحت تأثیر غلظت CTAB است.^[۱۹] در سیستم انتخاب‌شده در این پژوهش، CTAB به محلول فسفات افزوده شد. در یک سیستم آبی CTAB کاملاً یونیزه می‌شود که نتیجه‌ی آن ایجاد کاتیونی با ساختار انتهایی چهاروجهی است. آنیون فسفات نیز ساختار فضایی مشابهی دارد. بنابراین CTAB می‌تواند به‌خوبی با آنیون فسفات ترکیب شود.^[۱۶] در نتیجه، می‌توان گفت مخلوط‌های $CTAB - PO_4^{2-}$ مایسل‌های میله‌یی‌شکل تشکیل می‌دهند که تعداد زیادی گروه‌های PO_4^{2-} را در بر می‌گیرند. هنگامی که محلول Ca^{2+} به محلول PO_4^{2-} افزوده می‌شود، خوشه‌های $Ca_9(PO_4)_6$ ترجیحاً روی سطح مایسل‌های میله‌یی تشکیل می‌شوند. در واقع مایسل‌ها به‌عنوان مکان‌های جوانه‌زنی برای رشد بلورهای هیدروکسی آپاتیت عمل می‌کنند.

البته مایسل‌ها به‌راحتی ایجاد نمی‌شوند و فعال کردن عامل فعال سطحی، موضوع مهمی است که گاهی لازم است از دماهای بالا و ترجیحاً عملیات تکمیلی گرمایی استفاده شود. در حین عملیات گرمایی کمپلکس‌های CTAB-Hap تولید، و به هم پیوندند تا در نهایت شکل و ابعاد ذرات هیدروکسی آپاتیت به دست آمده کنترل شود.^[۱۶]

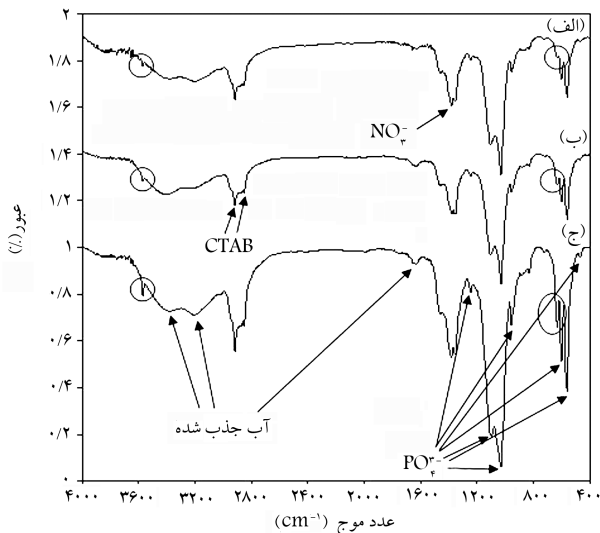
از PEG می‌توان به‌عنوان کمک عامل فعال سطحی بهره‌جست. در محلول‌های مخلوط پلیمر - عامل فعال سطحی احتمال به هم پیوستن و نیز برقراری اتصال بین عامل فعال سطحی و بسپار از یک سو، و از سوی دیگر امکان تشکیل مایسل عامل فعال سطحی در مجاورت زنجیره‌ی بسپار وجود دارد. در بسپارهای دارای گروه‌های آب‌گریز حالت اول، و در بسپارهای دارای گروه‌های آب‌دوست (نظیر PEG) حالت دوم پیش‌بینی می‌شود. در این حالت سازوکار تشکیل مایسل در مقایسه با عدم حضور بسپار، تفاوت چندانی ندارد مگر این که افزودن بسپارهای آب‌دوست باعث افزایش رشد مایسل‌ها می‌شود.^[۱۹] زیرا رشد الگوها یا مایسل‌ها نسبت به حضور سایر حل‌شونده‌ها در محلول شدیداً حساس است. به‌عنوان مثال، افزودن نمک‌ها باعث بهبود و افزایش رشد مایسل‌ها می‌شود. بسته به سیستم‌های مختلف عوامل فعال سطحی، مولکول‌های حل‌شونده اثرات مختلفی دارند. به‌طور کلی حل‌شونده‌های

ارتفاع بیشینه‌ی پیک برحسب رادیان، θ_B زاویه‌ی پراش صفحه‌یی که محاسبات روی آن انجام می‌شود، و t اندازه‌ی بلورک هاست.^[۱۷]

در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی شماره ۴ که به مدت یک ساعت در دمای 100° درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد، پیک‌های مربوط به کلسیم فسفات دیگری نیز به چشم می‌خورد که به ویت‌لوکیت ($\beta - TCP$) مربوط است. این بدان معناست که بخشی از هیدروکسی‌آپاتیت مورد نظر در اثر استحاله‌ی فازی به $\beta - TC$ تبدیل شده است. در نتیجه می‌توان گفت بخشی از ذرات میله‌یی مشاهده شده در شکل ۲-ط ذرات هیدروکسی‌آپاتیت هستند که در راستای $< 002 >$ رشد کرده بودند و بخشی دیگر ذرات ویت‌لوکیت هستند که در اثر استحاله‌ی فازی حاصل شده‌اند. چنان‌که از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی شماره ۳ (حرارت داده شده در دمای 80° درجه سانتی‌گراد) برمی‌آید می‌توان این نمونه را کلسیم فسفات دوفازی هیدروکسی‌آپاتیت و $\beta - TCP$ دانست. ترکیب فازی نمونه‌ی شماره ۲ بعد از حرارت دیدن در دمای 80° درجه سانتی‌گراد به سمت فاز خالص $\beta - TCP$ میل می‌کند. در نتیجه می‌توان گفت نمونه‌ی حاصله در دمای گرمایی بالاتر پایداری بیشتری در حفظ ترکیب شیمیایی از خود نشان می‌دهد. در هیدروکسی‌آپاتیت استوکیومتری دمای انجام استحاله 136° درجه سانتی‌گراد است که این دما به رطوبت نسبی محیط نیز بستگی دارد. دلیل تبدیل هیدروکسی‌آپاتیت به $\beta - TCP$ در دمای 80° و 100° درجه سانتی‌گراد، وجود ساختار غیراستوکیومتری به واسطه‌ی پایین بودن pH محیط واکنش است.

۳.۳. نتایج طیف‌سنجی فروسخ

طیف FTIR نمونه‌ها در شکل ۵ مشاهده می‌شود. در هر سه نمونه باندهای جذب مشخصه مربوط به PO_4^{3-} در عدد موج‌های $(471, 594, 603, 957, 1031, 1096)$ و 1248 cm^{-1} به وضوح دیده می‌شوند و پیک‌های مربوط به هیدروکسیل ساختاری یا هیدروکسیل شبکه‌یی در 634 و 3570 cm^{-1} حضور دارند.^[۲۱] عموماً وضوح باندهای جذبی مشخصه‌ی هیدروکسیل نشان‌دهنده‌ی این است که نمونه‌های پیرسازی شده درون اتوکلاو تا حدی آب جذب شده را از دست داده و میزان تبلورشان افزایش می‌یابد. چنان‌که در شکل مشخص شده است، باندهای



شکل ۵. طیف‌های فروسخ: الف) نمونه‌ی شماره ۲؛ ب) نمونه‌ی شماره ۳؛ ج) نمونه‌ی شماره ۴.

ویت‌لوکیت ($\beta - TCP$) تطبیق داده شده است. چنان‌که از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) پودر مربوط به نمونه‌ی شماره ۲ برمی‌آید کلسیم فسفات حاصله در این دما تک‌فاز هیدروکسی‌آپاتیت نیست. در الگوی XRD این نمونه علاوه بر پیک‌های سه‌گانه منسوب به هیدروکسی‌آپاتیت، پیک ظاهر شده در $2\theta = 31.026^\circ$ که در کارت استاندارد JCPDS ۹-۱۶۹ دارای شدت نسبی برابر با 100 واحد است، و نیز پیک ضعیفی که در $2\theta = 27.769^\circ$ مشاهده می‌شود (این پیک در کارت استاندارد دارای شدت 55 واحد است) تأییدی بر حضور مقادیر کمی از ویت‌لوکیت در کنار هیدروکسی‌آپاتیت است. علاوه بر آن، شاهد ظهور پیک‌های مشخصه‌ی مونیتیت در الگوی پراش مربوط به این نمونه هستیم. در کارت استاندارد مونیتیت شدت نسبی صفحه (112) برابر با 100 واحد است و صفحه $(\bar{2}20)$ شدتی برابر با 75 دارد که با نرمال کردن آن، عدد 0.75 به دست می‌آید. توجه به شدت پیک‌ها نشان می‌دهد که در این نمونه شدت پیک نرمال شده صفحه $(\bar{2}20)$ برابر با 0.9 و بیشتر از شدت پیک نرمال شده‌ی آن در نمونه‌ی استاندارد است. جابه‌جایی شدت صفحات نسبت به نمونه‌ی استاندارد نشان‌دهنده‌ی این است که بخشی از ذرات میله‌یی که در شکل ۱ ب میل به رشد جهت‌دار داشته‌اند مونیتیت‌هایی هستند که صفحات $(\bar{2}20)$ در آن‌ها رشد کرده‌اند، هرچند که تمیز دادن آن‌ها از ذرات آپاتیت بسیار دشوار به نظر می‌رسد.

همان‌طور که در الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ی شماره ۳ مشخص شد، با افزایش دمای گرمایی به 120° درجه سانتی‌گراد می‌توان تقریباً تمامی پیک‌ها را به هیدروکسی‌آپاتیت نسبت داد، گرچه شاهد حضور کم‌رنگ سایر ترکیبات کلسیم فسفاتی نظیر مونیتیت و ویت‌لوکیت هستیم که به پایین بودن pH سنتز و نیز دمای عملیات گرمایی نسبت داده می‌شود. شناسایی فازی الگوی XRD نمونه‌ی شماره ۴ مشخص می‌کند که در این نمونه، فقط فاز خالص هیدروکسی‌آپاتیت حضور دارد. در کارت استاندارد هیدروکسی‌آپاتیت، شدت صفحات (211) و (002) به ترتیب برابر با 100 و 40 واحد است که با نرمال کردن آن، عدد 0.4 به دست می‌آید. شدت پیک نرمال شده صفحه (002) در الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه عددی معادل 0.47 است که مؤید آن است که نانومیله‌های مشاهده شده در شکل ۱ ذرات تک‌فاز هیدروکسی‌آپاتیت هستند که در راستای z و z' و به موازات محور c رشد جهت‌دار داشته‌اند. به همین ترتیب، رشد جهت‌دار ذرات هیدروکسی‌آپاتیت در راستای $< 002 >$ در مورد نمونه‌های شماره ۲ و ۳ نیز صادق است.

مجموع بررسی‌ها نشان می‌دهد که دست‌یابی به هیدروکسی‌آپاتیت تک‌فاز فقط در دمای 150° درجه سانتی‌گراد امکان‌پذیر است. بررسی میزان بلورینگی نمونه‌ی شماره ۴ با توجه به معیار کمی ارائه شده توسط محققین^[۲۰] و استفاده از رابطه‌ی ۱ که در آن، I_{300} شدت پیک مربوط به صفحه (300) ، $V_{112,300}$ شدت دره موجود بین پیک (112) و (300) و X_c درصد بلورینگی است، نشان داد که ساختار این نمونه آپاتیته‌یی با بلورینگی نسبتاً کامل (95%) است که در نتیجه‌ی بالا بودن دمای عملیات گرمایی ایجاد شده است.

$$X_c = 1 - (V_{112,300}/I_{300}) \quad (1)$$

اندازه‌ی بلورک‌های پودر هیدروکسی‌آپاتیت در این نمونه با استفاده از فرمول Scherrer و بر مبنای رابطه‌ی ۲ برابر با 30 نانومتر به دست آمد.

$$t = \frac{0.91\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2)$$

در این معادله λ طول موج پرتو ایکس برحسب آنگستروم (در اینجا پرتو مورد استفاده، $CuK\alpha$ مس با طول موج 0.15406 نانومتر است)، B پهنای باند در نصف

۲. افزایش دمای عملیات گرمایی از ۹۰ به ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، علاوه بر افزایش یکنواختی شکل و افزایش نسبت طول به قطر نانومیلها، منجر به افزایش بلورینگی و نیز پیدایش فاز خالص هیدروکسی‌آپاتیت می‌شود. ذرات هیدروکسی‌آپاتیت به دست آمده در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد بعد از حرارت دیدن در محدوده‌ی ۸۰ تا ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد، مقاومت بیشتری در حفظ شکل میله‌یی و ترکیب شیمیایی از خود نشان می‌دهند.
۳. مطالعات الگوهای پراش پرتو ایکس نشان داد رشد جهت‌دار نانومیلها در راستای $< 002 >$ و به موازات محور c صورت گرفته است.
۴. بررسی‌های طیف‌سنجی فروسرخ نشان داد نانوذرات سنتز شده حاوی کربنات اندکی هستند. هیدروکسی‌آپاتیت کربناته از نظر سازگاری زیستی بر آپاتیت خالص ترجیح داده می‌شود، ولی اگر هدف حذف یون‌های کربنات از محصول باشد برای سنتز باید از اتمسفر آرگون یا نیتروژن استفاده کرد.
۵. با توجه به شکل میله‌یی و نسبت طول به قطر بسیار بالا و نیز ابعاد نانومتری هیدروکسی‌آپاتیت تهیه شده در حضور عامل فعال سطحی که در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت عملیات گرمایی قرار گرفت، به نظر می‌رسد این پودر از ویژگی‌های مناسب برای بهبود خواص مکانیکی مواد زیستی سنتزی برخوردار است.

پانویس

1. co_surfactant
2. template
3. co-template
4. soft template
5. micelle

منابع

1. Koutsopoulos, S. "Kinetic study on the crystal growth of hydroxyapatite", *Langmuir*, **17**, pp. 8092-8097 (2001).
2. Orlovskii, V.P.; Komlev, V.S., and Barinov, S.M. "Hydroxyapatite and hydroxyapatite-based ceramics", *Inorganic Materials*, **38**(10), pp.973-984 (2002).
3. Hoang, Q.Q.; Sicherer, F.; Howard, A.J., and Yang, D.S.C. "Bone recognition mechanism of porcine osteocalcin from crystal structure", *Nature*, **425**(30), pp. 977-980 (2003).
4. Monroe, A. E.; Ward, V.; Ward, D. B., and McMullen, J. "New calcium phosphate ceramic material for bone and tooth implants", *J. Dent. Res.*, **50**, pp. 860-869 (1971).
5. Denissen, H.W., and De Groot, K. "Immediate dental root implants from synthetic dense calcium hydroxyapatite", *J. Prosthet. Dent.*, **42**, pp. 551-556 (1979).
6. Kazemzadeh-Narbat, M.; Orang, F.; Solati-Hashjin, M., and Goudarzi, A. "Fabrication of porous hydroxyapatite-gelatin composite scaffolds for bone tissue engineering", *Iranian Biomedical Journal*, **10**(4), pp.215-223 (2006).

جذب مشخصه مربوط به هیدروکسیل با افزایش دمای عملیات گرمایی واضح‌تر و از شدت بیشتری برخوردار شده‌اند. این بدان معناست که با افزایش دمای گرمایی شاهد افزایش بلورینگی هستیم. در هر سه نمونه پیک‌های منسوب به کربنات در عدد موج‌های ۸۸۲،۶۷ و 1465 cm^{-1} ظاهر شده‌اند. به‌طور کلی ظاهر شدن پیک‌های کربنات به معنی جانشینی مقداری کربن در نمونه‌هاست که می‌تواند در نتیجه‌ی انجام عملیات سنتز در محیط و جذب کربن از گاز CO_2 موجود در هوا صورت گرفته باشد. باند جذبی ظاهر شده در عدد موج 1383 cm^{-1} به نیترات نسبت داده می‌شود که در نتیجه‌ی استفاده از نیترات کلسیم چهارآبه به عنوان منبع یون کلسیم حاصل شده است. دو پیک تیزی که در 285 و 2917 cm^{-1} به‌وضوح دیده می‌شوند، مربوط به باندهای آلکیلی موجود در CTAB باقی‌مانده در نمونه‌ها است.^[۲۳]

۴. نتیجه‌گیری

۱. استفاده‌ی هم‌زمان از عامل فعال سطحی و کمک عامل فعال سطحی امکان کنترل شکل بلور هیدروکسی‌آپاتیت را فراهم می‌کند. مایسل‌ها همانند الگوهای نرمی برای جوانه‌زنی و رشد بلورهای هیدروکسی‌آپاتیت عمل می‌کنند.

7. Riman, R.E.; Suchanek, W.L.; Byrappa, K.; Chen, C.W., and Oakes, C. "Solution synthesis of hydroxyapatite designer particulates", *Solid State Ionics*, **151**, pp. 393-402 (2002).
8. Benaqqa, C.; Chevalier, J.; Saadaoui, M., and Fantozzi, G. "Slow crack growth behaviour of hydroxyapatite ceramics", *Biomaterials*, **26**, pp. 6106-6112 (2005).
9. Sun, Y.; Guo, G.; Wang, Z., and Guo, H.; "Synthesis of single-crystal HAp nanorods", *Ceramics International*, **32**, pp. 951-954 (2006).
10. Liu, Y.; Hou, D., and Wang, G. "A simple wet chemical synthesis and characterization of hydroxyapatite nanorods", *Materials Chemistry and Physics*, **86**, pp. 69-73 (2004).
11. Jarcho, M.; Bolen, C.H.; Thomas, M.B.; Bobick, J.; Kay, J.F., and Doremus, T.H. "Hydroxyapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form", *Journal of Materials Science*, **11**, pp. 2027-2053 (1976).
12. Arita, I.H.; Wilkinson, D.S.; Mondragon, M.A., and Castano, V.M. "Chemistry and sintering behaviour of thin hydroxyapatite ceramics with controlled porosity", *Biomaterials*, **16**, pp. 403-408 (1995).
13. Zhang, F.; Zhou, Z.; Yang, S.; Mao, L.; Chen, H., and Yu, X. "Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanorods in the presence of anionic starburst dendrimer", *Materials Letters*, **59**, pp. 1422-1425 (2005).
14. Lin, K.; Chang, J.; Cheng, R., and Ruan, M. "Hydrothermal microemulsion synthesis of stoichiometric single crystal hydroxyapatite nanorods with mono-dispersion

- and narrow-size distribution”, *Materials Letters*, **61**, pp. 1683-1687 (2007).
15. Yan, L.; Li, Y.; Deng, Z.; Zhuang, J., and Sun, X. “Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanorods”, *International Journal of Inorganic Materials*, **3**, pp. 633-637 (2001).
 16. Wang, Y.; Zhang, S.; Wei, K.; Zhao, N.; Chen, J., and Wang, X. “Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanopowders using cationic surfactant as a template”, *Materials Letters*, **60**, pp. 1486-1487 (2006).
 17. Shih, W.J.; Wang, M.C., and Hon, M.H. “Morphology and crystallinity of the nanosized hydroxyapatite, synthesized by hydrolysis using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a surfactant”, *Journal of Crystal Growth*, **275**, pp. 2339-2344 (2005).
 18. Xiu, Z.; Lü, M.; Gu, F.; Wang, S.; Xu, D., and Yuan, D. “Synthesis and characterization of lead phosphatehydroxyapatite nanoparticles”, *Inorganic Chemistry Communications*, **7**, pp. 604-606 (2004).
 19. Karsa, D. R. *Surface Active Behavior of Performance Surfactants*, **3**, Sheffield Academic Press, pp. 500-649 (2000).
 20. Pang, Y.X., and Bao, X. “Influence of temperature, ripening time and calcination on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles”, *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, pp. 1697-1704 (2003).
 21. Blakeslee, K.C. and Condrate, R.A. “Vibration spectra of hydrothermal prepared hydroxyapatites”, *Journal of American Ceramic Society*, **54**, pp.559-563 (1971).
 22. Cao, M.; Wang, Y.; Guo, C.; Qi, Y., and Hu, C. “Preparation of ultrahigh-aspect-ratio hydroxyapatite nanofibers in reverse micelles under hydrothermal conditions”, *Langmuir*, **20**, pp. 4784-4786 (2004).
 23. Panda, R.N.; Hsieh, M.F.; Chung R.J., and Chin, T.S. “FTIR, XRD, SEM and solid state NMR investigations of carbonate-containing hydroxyapatite nano-particles synthesized by hydroxide-gel technique”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **64**, pp. 193-199 (2003).