## تهیه نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت– نانولوله کربنی به روش سنتز درجا و بررسی مورفولوژی و ریزساختار آن

(دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۶/۸– دریافت نسخه نهایی: ۱۳۸۹/۹/۷)



واژگان کلیدی :

\_\_\_\_\_ \* - دانشجوی کارشناسی ارشد

\*\* – استادیار

#### In-situ Preparation of Hydroxyapatite-Carbon Nanotubes Nanocomposite and Investigation of its Microstructure and Morphology

J. Jaafaripour Maybody, E. Salahi, A. Nemati and M.H. Amin

Department of Materials Engineering, Science and Research Branch Islamic Azad University, Tehran, Iran Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

Department of Matchars Science and Engineering, Sharn Oniversity of Teemiology, Teman, Han

**Abstract:** In the present study, in-situ synthesis of carbon nanotube/hydroxyapatite nano composite powder with stable homogeneous dispersions of carbon nanotubes (CNTs) was carried out using surfactant as dispersing agent. By applying sol-gel method, dispersion in the hydroxyapatite matrix and its effects on the microstructure were investigated. The chemical and phase composition, structure and morphological and size analyses were performed using XRD, FT-IR, SEM, TEM/SAED/EDX, Raman, UV-Vis spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC). The influences of different dispersing agents (sodium dodecyl sulfate, SDS) as a benchmark for future dispersion experiments) and excitation wavelength are discussed and the results are compared to the commonly used UV-Visible spectroscopic analysis. The results indicated that synthesis of hydroxyapatite particles in the presence of the carbon nanotubes had the best homogenization of the carbon nanotube dispersion and faster crystallization of hydroxyapatite, and the use of SDS for dispersion carbon nanotubes at hydroxyapatite matrix rendered formation of hydroxyapatite coating on CNTs surface. The average crystallite size of heat-treated (at 600°C) samples, estimated by Scherrer's equation, was found to be ~50-60 nm that was confirmed by TEM.

Keywords: Nanocomposite; Dispersion; Electron microscope; Morphology.

به ویژگیهای مورد نظر در کامیوزیتهای حاوی نانولوله کربن وابسته به دیسیرز شدن یکنواخت نانولولهها در ماتریس است. یکی از روشهای مناسب برای افزایش بر هم کنش بین ماتریس و تقويت كننده و ديسپرز شدن هموژن تقويت كننده در ماتریس، ایجاد گروههای عاملی روی سطح تقویت کننده است. مهمترين عضو گروه آپاتيتها كلسيم هيدروكسي آپاتيت با فرمول (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, HA) است که در حوزه های مختلفی از زیست شناسی، زمین شناسی، علم مواد و یزشکی کاربرد دارد. كلسيم هيدروكسي آپاتيت، يا آن طور كه اغلب از آن نام برده می شود هیدروکسی آیاتیت، به عنوان جز اصلی تـشکیل دهنده استخوان و دندان از معدود بلورهایی است که به مقدار زیاد در بدن موجودات زنده وجود دارد و با توجه به قدرت زیست سازگاری مناسب این مادہ با بدن مے توان از آن به عنوان جایگزینی مناسب برای استخوانها یا دندانهای آسیب دیـده بـه عنوان کاشتنی استفاده کرده [۱-۴]. زیست فعالی HA منجر به برقراری پیوند مستقیم با بافت استخوان بدون ایجاد کپسول فيبرى مىشود [۲]. در واقع پيوند هيدروكسى آپاتيت با بافت استخوان مهمترين دليل استفاده از آن به عنوان جانشين استخوان

از آنجایی که نانولولههای کربن دارای ویژگیهایی عالی از قبیل خواص مکانیکی، شیمیایی، گرمایی و الکتریکیاند و علاوه بر این ویژگیهای مواد نانو سایز (نانو متری) نیز دارا هستند، این مواد به عنوان مواد پیشرفته جدیدی که دارای کارایی بالا در زمینه های الکترونیک، کامیوزیت، کاتالیست و پیلهای سوختی، مورد توجه قرار گرفتهاند. نانولولههای کربنی به دلیل دانسیته يايين ( حدود 'Tg/cm) و مدول الاستيک بـالای خـود (حـدود ۱/۸TPa) مواد امید بخش برای کاربرد به عنوان تقویت کننده کامیوزیتها هستند. به همین دلیل در سالهای اخیر از این مواد برای تقویت کننده در کامیوزیتهای زمینه پلیمری، فلزی و سرامیکی استفاده شده است. وقتی از یک ماده تقویت کننـده در ماتریس استفاده می شود، فصل مشترک ماتریس و جز تقویت کننده دارای اهمیت زیادیاند. نانولولههای کربنی به علت اندازه نانو متری و سطح ویژه بالایی ( m²/g) که چندین برابر بزرگتر از فیبرهای معمولی است، به شدت آگلومره می شوند که این آگلومره شدن و عدم پراکنده شدن آنها در زمینه منجر به کاهش ویژگیهای کامیوزیت می شود. بنابراین، دستیابی



شكل ۱- تصوير ميكروسكوپ الكترونى نانولولهكربن مورد استفاده

است. زمانی که هیدروکسی آپاتیت در بدن کاشته میشود هیچ نوع اثر سمی، ورم و پاسخ منفی(دفع هیدروکسی آپاتیت) از طرف بدن مشاهده نمی شود [۵]. باید توجه داشت که یکی از جـدیتـرین موانع در راه گـسترش وسـيع بيوسـراميکهايي چـون هيدروکـسي آپاتیت، تری کلسیم فسفات و... خواص مکانیکی ضعیف این بیوسرامیکها در مقایسه با استخوان طبیعی است [۱ و ۳]. به همین دلیل تلاشهای گسترده و وسیعی در جهت بهبود خواص مکانیکی این مواد بیوسرامیکی صورت گرفته است. یک ایـده بـرای بهبـود این خواص، ساخت و تهیه مواد کامپوزیتی در مقیاس میکرو و نانو و همچنین استفاده از تقویت کننده هایی نظیر ذرات ثانویه، ويسكرها، الياف بلنـد، پراكنـده كـردن ذرات فلـزي در زمينـه و نانولولههای کربنیاند [۲–۵]. در این راستا بسته به روش فـراوری و آماده سازی پودر خواص مذکور تحت تأثیر قرار می گیرد. با کنترل بر روی مواد اولیه مصرفی و پارامترهای آماده سـازی پـودر و در نهایت اندازه و شکل ذرات و توزیع اندازه ذرات و کنتـرل پدیده آگلومراسیون می توان خواص پودر HA حاصل را بهبود داد [۹]. روش سل–ژل از مزایایی نظیر سنتز پودرهایی با خلوص بالا، ترکیب همگن، دمای سنتز پایین و تهیه پودرهای در مقیاس نانو نسبت به روشهای دیگر برخـوردار اسـت[۱۰]. هیدروکـسی آپاتیت سنتز شده به روش سل-ژل در مقایسه با دیگـر روشـهای سنتز آن به دلیل عدم ایجاد یونهای کربناتی در ساختار کریـستالی آن، از بيواكتيويته بالاترى برخوردار است[١٣ و ١۴]. تحقيق انجام



شده در این پروژه، شامل بررسی رفتار پراکنده شدن نانولولههای کربنی در زمینه هیدروکسی آپاتیت و بررسی مکانیزم آنها و سنتز درجا کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت– نانولولهکربن به روش سل– ژل و تاثیر افزودن نانولولهها بر مورفولوژی و استحاله فازی HA است.

# ۲ فعالیتهای تجربی ۲ مواد اولیه مورد استفاده

در کار حاضر، برای سنتز پودر نانوکامپوزیت از مواد اولیه شامل نیترات کلسیم و پنتا اکسید فسفر، نانولوله کربنی چند دیواره (MWCNT)، SDS و اتانول استفاده شد. برای تهیه سل هیدروک سی آپاتیت از نیترات کلسیم چهارآبه هیدروک می آیاتیت از نیترات کلسیم چهارآبه (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>4H<sub>2</sub>O) و 2O<sub>2</sub> تهیه شده از شرکت مرک آلمان استفاده شد. نانولوله کربن چند دیواره مورد استفاده در این کار از شرکت پلاسمارکم آلمان تهیه شد که قطر و طول آنها به ترتیب morron دا و س۱۰ اسا است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و الگوی پراش اشعه ایکس نانولوله کربنی مورد استفاده در این کار به ترتیب در شکلهای (۱) و (۲) مشاهده می شود. برای. جهت پراکنده کردن نانولوله ها کربنی در محیط محلول، از سورفکتنت SDS که یک سورفکتنت آنیونی با فرمول شیمیایی Na<sub>4</sub>OS<sub>25</sub>H<sub>12</sub>C است استفاده شده است. هر مولکول SDS شامل یک زنجیره با ۱۲ اتم کربن است که به

مواد پیشرفته در مهندسی ، سال ۳۰، شمارهٔ ۱، بهار ۱۳۹۰ (استقلال)



شکل۳. نمودار طیف سنجی UV-Vis محلولهای حاوی ۰/۰۱ درصد CNT با درصدهای مختلف SDS.

گروه سولفاتی متصل شده است. ایـن مولکولهـا دارای ویژگـی آمفیفیلیک (ویژگی آبدوستی و صابون مانند) است [۱۵].

#### ۲-۲- تجهیزات مورد استفاده

ترکیب فازی، اندازه بلورکها و مقدار بلورینگی پودر با پراش اشعه ایکس XRD دستگاه، زیمنس آلمان با طول موج اشعه ایکس CuKα دستگاه، زیمنس آلمان با طول موج اشعه ایکس CuKα برابر با ۲۵۶٬۵۶٬۵۶٬۰ بررسی شد. برای بررسی ریزساختار پودرها از میکروسکوپهای الکترونی روبشی XL30 و XL30 پودرها از میکروسکوپهای الکترونی روبشی XL30 و XL30 پودرها از میکروسکوپهای الکترونی روبشی پراش(SAED) و تجزیه توزیع انرژی پرتو ایکس(EDAX) و همچنین رفتار گرمایی نمونه ها توسط SCC(ساخت کشور انگلستان مدل PL-STA-1640) انجام شد.

در این تحقیق، از دستگاه طیف سنجی رامان مدل آلمگا<sup>۲</sup> در دمای اتاق و در محیط Ar با طول موج ۵۱۴/۵ نانومتر استفاده شد این تکنیک روش مناسبی برای تشخیص مواد کربنی است. رفتار پراکنده شدن نانولوله های کربنی با استفاده از طیفسنج رفتار پراکنده شدن نانولوله های کربنی با استفاده از طیف رفتار پراکنده شدن نانولوله های کربنی و استفاده از محدوده طول موجهای ۲۹۰ تیا ۱۰۰۰ نانومتر بررسی شد و از دستگاه طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مدل

Perkin Elmer Spectrum 2000, Norwalk CT پیوندهای بین مولکولی و تعیین مکانیزم پراکنده شدن نانولولهها استفاده شد. انـدازه بلورکها (D) بـا اسـتفاده از فرمـول شـرر<sup>۳</sup> تخمین زده شده است [۶] معادله (۱).  $D = K\lambda/B_{1/2}Cos\theta$  (۱) (1)  $D = K\lambda/B_{1/2}Cos\theta$  (1)  $Cos\theta$  (1)  $Cos\theta$  (1)  $X_c = I-(V_{112/300} - I_{300})$  (7)  $X_c = I-(V_{112/300} - I_{300})$  $Cr = I_{10}$   $V_{112/300}$   $Y_{10}$   $V_{112/300}$   $Y_{10}$   $Y_{10}$   $Y_{10}$   $Y_{10}$   $Y_{10}$ 

## ۲–۳– روش آزمایش ۲–۳–۱– آماده سازی نانولولههای کربنی

این کار تحقیقاتی شامل دو مرحله است. مرحله اول شامل آماده سازی نانولولههای مصرفی و مرحله دوم و نهایی شامل سنتز نانوکامپوزیت به صورت درجاست. در مرحله اول برای پراکنده کردن نانولولهها، از روش سورفکتنت SDS استفاده شد. برای این منظور، ابتدا درصد بهینه سورفکتنت در مقدار ثابت CNT تعیین شد و سپس با استفاده از درصد بهینه به دست آمده، مقدار بهینه نانولوله، به دست آمد. در این کار در مرحله اول محلولهایی از SDS با غلظت ۵/۰، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد وزنی تهیه شد. سپس به تمام محلول مقدار ۰/۰۱ گرم نانولوله کربن اضافه شد. با استفاده از تكنيك UV-Vis بهترين محلول انتخاب شد. در مرحله دوم، به بهترین محلول به دست آمده از هر یک ، مقادیر ۵/۰۵، ۰/۱۱، ۱۵/۰ و ۲/۰ گرم نانولولـه اضـافه شـد و بـا استفاده از UV-Vis مقدار بهینه نانولوله کربن تعیین شد. برای بررسی گروههای سطحی تشکیل شده بـر سـطح نانولولـههـا و مکانیزم پراکنده شدن آنها، از تکنیکهای طیف سنجی مادون قرمز، طيف سنجى رامان استفاده شـد. نمـودار طيـف سـنجى UV-Vis نمونه های با ۰/۱ درصد CNT و مقادیر ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد وزنی SDS در محلول آبسی در شکل (۳) مـشاهده میشود. برای بررسی چگونگی پراکندهشدن نانولولهها در محیط آبی از تکنیک UV-Vis استفاده شد. نانولولههای کربنی آگلومره



برای بررسی مکانیزم جذب SDS روی سطح نانولوله ها در محیطهای آبی، از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز(FTIR) استفاده شد. وقتى نانو لولهها در برابر اشعه مادون قرمـز قـرار می گیرند، اختلاف حالت بار بین اتمهای کربن باعث تشکیل دوقطبیهای الکتریکی میشود . وجود این دوقطبیها تولید سیگنالهایی می کند که به صورت طیف مشاهده می شود [۱۹]. تقارن بالا در نانو لولههای کربنی اولیه (CNT) تولید سیگنالهای ضعيف مادون قرمز ميكند كه علت أن اختلاف ناچيز حالت بار بين اتمهاى كربن است. بدين منظور، از سورفكتنت SDS و نانولولهکربنی پراکنده شده در محلول آبی SDS ا SDS تحلیل FTIR صورت گرفت. در شکل (۵)، منحنیهای (الف)، (ب) و (ج) به ترتيب طيف مادون قرمز CNT، CNT+1%wSDS و SDS را نشان میدهند. پیوندهای بسیار قوی ۲۹۲۰Cm<sup>-1</sup> و ۲۸۵۰Cm<sup>-1</sup> در منحنی (ج) به ترتیب به علت کششهای نامتقارن و متقارن گروههای متیلن (-CH<sub>2</sub>-) است. پیوند در ۲۹۵۵Cm<sup>-1</sup> نیز نشان دهنده کشش نامتقارن گروه متیل (-CH<sub>3</sub>-) است. همچنین ارتعاشات خمشی نامتقارن و متقارن گروه متیل (-CH<sub>3</sub>-) نیز به ترتیب در طول موجهای ۱۳۷۹Cm<sup>-1</sup> و ۱۴۶۹Cm<sup>-1</sup> مشاهده می شود [۱۷]. طیف مادون قرمز SDS خالص همچنین قلههایی در محـدوده SDS خالص همچنین قلههایی در محـدوده SDS او



مختلف CNT در حضور ۱/۵ درصد SDS

شده در ناحیه طیف نور مرئی فعال نیستند. تنها نانولولههای مجزا از یکدیگر در این ناحیه دارای جذب اند. بنابراین استفاده از طیف جذبی UV-Vis تکنیک مناسبی برای بررسی رفتار پراکنده شدن نانولوله های کربنی است[۱۶]. برای آماده سازی نمونه ها، از محلولهای بهینه تهیه شده، مقدار ۲۵۲ برداشته و سپس با استفاده از آب مقطر حجم آن به ۲۰۰۰ رسانده شد تا نور بتواند از محلول عبور کند. طیفهای به دست آماده از هر محلول رسم و رفتار پراکنده شدن آنها مورد بررسی قرار گرفت.

در اینجا دیده می شود که با افزایش SDS تا ۱/۵ درصد وزنی، میزان جذب تا ۲۵٬۵۵ افزایش می یابد و با افزایش بیشتر SDS کاهش قابل توجهای در جذب مشاهده می شود. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده مقدار بهینه SDS برای پراکنده کردن نانولولهها، ۱/۵ درصد وزنی است. برای تعیین درصد بهینه CNT، مقادیر مختلف CNT در محلول حاوی ۱/۵ درصد SDS پراکنده شد. مقادیر ۵۰/۵، ۱/۵، ۱/۵ و ۲/۵ درصد CNT در شکل (۴) مشاهده مقادیر ۵۰/۵، ۱/۵، ۵۱/۵ و ۲/۵ درصد، میزان جذب تا ۲۰ مقادیر ۵۰/۵، ۱/۵، ۵۱/۵ و ۲/۵ درصد، میزان جذب تا ۲۰ ۱۰ افزایش می یابد و با افزایش بیشتر آن تا ۲/۵ درصد میزان جذب تا افزایش می یابد. با توجه به نتایج به دست آمده، مقدار بهینه CNT در محلول حاوی ۱/۵ درصد کاره راست.



شکل ۶- طیف سنجی رامان (الف) CNT و (ب) CNT-SDS.

<sup>1-</sup> ۲۲۲۰ را نشان می دهد که بیان کننده مد ارتعاشی کششی گروههای اسید سولفونیک (S=O) موجود در SDS است [۸۸]. گروههای اسید سولفونیک (S=O) موجود در SDS است [۸۸]. در منحنی (ب) مشاهده می شود که ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن -CH<sub>2</sub>- ثابت باقی مانده در حالی که شدت نسبی ارتعاشات نامتقارن کششی -CH<sub>3</sub>- در <sup>1-</sup> ۲۹۵۵ کاهش یافته است. همچنین در این طیف مشاهده می شود که شدت پیوندهای نشان دهنده ارتعاشات خمشی کاهش یافته است. همچنین دیده می شود که شدت مد ارتعاشی کششی گروههای اسید سولفونیک (SDS به شدت کاهش یافته است. با توجه به می توان به برهمکنش فصل مشترکی پیوندهای گروههای متیل و گروههای اسید سولفونیک با CNT نسبت داد.

برای بررسی گروههای عاملی ایجاد شده بر روی سطح نانولولهها، از طیف سنجی رامان استفاده شد. در شکل (۶) مشاهده می شود که نسبت ID/IG در نانولولههایی که با استفاده از SDS پراکنده شدهاند (ID/G=1.1) نسبت به نانولولههای که با استفاده از (ID/G=0.81)، افزایش یافته است که این نشان دهنده ایجاد عیوب ساختاری و یا گروههای عاملی بر روی سطح نانولولههاست [۲۰]. افزایش نسبت به نانولولههای پراکنده شده با استفاده از SDS نسبت به نانولولههای اولیه را می توان به ایجاد گروههای متیل و گروههای اسید سولفونیک بر سطح

نانولوله ها نسبت داد. این نتایج نشان می دهد که عامل پراکنده شدن نانولوله ها، ایجاد گروههای متیل و گروههای اسید سولفونیک بر سطح نانولوله ها بوده که با نتایج به دست آمده از UV-Vis و FTIR نیز تطابق دارد.

## ۲–۳–۲ سنتز پودر نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت-نانولولهکربن

در مرحل دوم محلولهای P2O5 و Ca(NO3)2.4H2O در اتانول به عنوان پیش ماده های تامین کننده P و Ca تهیه شد. نسبتهای استوکیومتری این پیش ماده ها طوری در نظر گرفته شدند که در نهایت پودری با نسبت ۱/۶۷ حاصل شود. در ابتـدا به طور همزمان درون دو ظرف جداگانهای پودرهای P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> و نيترات كلسيم أبدار در اتانول توسط همزن مغناطيسي به مدت نيم ساعت با سرعت بالايي همزده شد. سپس سل حاوي فسفر، به صورت قطره قطره به سل كلسيم اضافه شـد سـل حاصـل بـه مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن با سرعت بالا به خوبی هموژن شـد. نانولولههای کربنی که در مرحله اول آماده سازی شدهاند به ظرف سل مرحله دوم اضافه شدند، و سل نهایی به مدت ۵ ساعت توسط همزن مغناطیسی در دمای محیط همزده شد تا یک ژل سیاه رنگی تشکیل شد، که به مدت ۲۴ساعت در دمای محیط به حال خود رها شد تا واکنشهای مورد نظر انجام گیرد. بعد از خـ شک کـردن ژلهـا بـه مـدت ۲۴ سـاعت در دمـای ۸۰ درجـه سانتیگراد و عملیات خردایش، پودرهای نهایی با ۲ ساعت ماندگاری در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد سنتز شدند(در اتمسفر آرگون).

### ۳– نتايج و بحث

در شکل (۷) الگوی پراش اشعه X مربوط به ژل خشک شده نمونه HA-CNTs همراه با تصویر SEM آن مشاهده می شود. در الگوی XRD هیچ گونه قلهای که مربوط به HA باشد مشاهده نمی شود و ساختار آمرف ژل را تایید می کند و این قلهها بیشتر مربوط به نیترات کلسیم است. در شکل (۸)



شكل V- منحني پراش اشعه ايكس (XRD) و تصوير ميكروسكوب الكتروني (SEM) مربوط به ژل خشك شده XRD).



<sup>20</sup> <sup>9</sup> <sup>9</sup> افزایش یافته که می توان نتیجه گرفت که با افزایش نانولوله کربن، اندازه کریستالها کاهش می یابد. مقدار درجه بلورینگی محاسبه شده با استفاده از معادله (۲) ۹۱٪ یعنی نزدیک به رشد کامل است. حضور نانولوله های کربنی در زمینه هیدروکسی آپاتیت با دو مکانیزم احتمالی می تواند شروع کریستالیزاسیون را سرعت بخشد. شکل (۹) نتایج تحلیل گرمایی DSC را که تائید کننده این مطلب است نشان می دهد (نمونه ها با سرعت اسرعت ۱۰ دمای مورد نظر گرما داده شد). کریستالیزاسیون وابستگی شدیدی به نفوذ دارد، بنابراین حضور CNTs با سطح ویژه بالا در زمینه HA باعث افزایش





الگوی XRD مربوط به پودرهای سنتز شده هیدروکسی آپاتیت (به عنوان مرجع) و هیدروکسی آپاتیت – نانولول کربن با نسبت استوکیومتری Ca/P=1.67 در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد مشاهده میشود. عمده فازهای تشکیل شده در دمای 2°۰۰ هیدروکسی آپاتیت است. از روی پهنای قله و با استفاده از معادله شرر میانگین اندازه بلورکهای HA در حدود ۵۰ نانومتر تخمین زده میشود که تصاویر TEM نیز تائید کننده آن است.

به راحتی می توان تشخیص داد که قله های XRD از درجه کریستالی مناسبی برخوردار است . همان گونه که مشاهده می شود با افزایش مقدار نانولوله کربن یهنای قله ها در دمای

e e		
اندازه ذرات (nm)	سطح ویژہ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	نمونهها
100	١٢۴/٣	HAp-600
۱ ۰ ۰	\	HAp-5%vCNT-600

جدول ۱- نتایج به دست آمده از روش BET



شکل ۱۰- تصاویر SEM مربوط به نمونه های (الف)HA+3%CNTs و (ب)SEM و (ب)HA+5%CNTs

یین می شود. حضور نانولوله ها آپاتیت توزیع شده که علت اصلی آن انتخاب روش خوب یون را از حالت جوانه زنی سنتز و اهمیت نقش دیسپرزانت (اتانول) را نشان می دهد. در کند و در نتیجه در دمای شکل (۱۰) مورفولوژی چند لایهای و صفحهای مانند ایش فرایند کریستالی شدن هیدروکسی آپاتیت را که ناشی از رشد کریستالهای HA در بین پراش اشعه ایکس پودرها هم رشتههای نانولوله های کربنی است نشان می دهد. به دلیل حضور نانولوله های کربنی است نشان می دهد. به دلیل رای تبلور هیدروکسی آپاتیت تا کالومراسیون بین آنها اتفاق می افتد و به صورت جزیی در شکل رات نمونه های مختلف به مشخص است می و حاوی ۵ درصد حجمی میکروسکوپهای الکترونی روبشی و عبوری نمونه HA-CNTs

میکروسکوپهای الکترونی روبسی و عبوری نمونه HA-CNTS در بزرگنمایی بالاتر از شکل (۱۰) است، مشخص است که طول نانولوله در حد چند میکرون است و این نانولولهها همانند لنگری در زمینه HA فرو رفته و اجزای زمینه را به طور مستحکم در کنار هم نگه میدارد (نحوه پل زنی نانولوله در بین ذرات هیدروکسی آپاتیت که توسط پیکانی در شکل (۱۱-ب) و به صورت شماتیک در زیر شکلها نمایش داده شده است). در شکل (۱۱-ب) توزیعی از اندازه ذرات پدیده کریستالیزاسیون در دمای پایین می شود. حضور نانولوله ها همچنین می تواند کریستالیزاسیون را از حالت جوانه زنی هموژن به هتروژن تبدیل کند و در نتیجه در دمای کریستالیزاسیون کمتر شاهد افزایش فرایند کریستالی شدن همان طور که در الگوی مربوط به پراش اشعه ایکس پودرها هم ملاحظه می شود باشیم (همچنین حضور نانولوله های کربنی ملاحظه می شود باشیم (همچنین حضور نانولوله های کربنی باعث ایجاد مکانهای جوانه زنی برای تبلور هیدروکسی آپاتیت شده است). سطح ویژه و اندازه ذرات نمونه های مختلف به نمونه های هیدروکسی آپاتیت خالص و حاوی ۵ درصد حجمی نانولوله کربن، سنتز شده در دمای ۲۰۰۵ سطح ویژه به ترتیب اندازه دانه نیز از ۱۵۰ نانومتر به ۱۵۰ نانومتر کاهش می یابد.

شکل (۱۰) به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونههای هیدروکسی آپاتیت –نانولوله کربنی را نشان میدهد. همانطور که در این شکل مشاهده می شود، در این تصاویر، تمام نانولولهها در سرتاسر زمینه هیدروکسی



شكل ۱۱– تصاوير (الف) SEM و (ب) TEM مربوط به نمونه HA-5%CNTs (شكل (۱۰) در بزرگنمايي بالاتر).



شکل ۱۲– تصویر TEM از نحوه رشد بلورکهای هیدروکسی آپاتیت بر روی سطح نانولولههای کربنی.

ریز و درشت که تا حدودی تشکیل آگلـومرههـای بزرگتـر را دادهاند دیده میشود.

در شکل (۱۲) یک خوشه بلورک هیدروکسی آپاتیت با اندازهای در حدود ۱۰۰۰۳ که بر روی سطح نانولوله پیوندی برقرار کرده در بزرگنماییهای گوناگونی مشاهده میشود. در تصاویر با بزرگنمایی بالاتر مشخص میشود که اندازه بلورکها حدود ۵۰mm هستند که تائید کننده محاسبات شرر است، شکل (۱۳). با دقت در تصاویر مشاهده میشود که که بلورکها دارای ساختار چند ضلعی (که خود نشان دهنده تکمیل رشد

بلورکهای آپاتیت است) و تا حدودی به صورت کروی که در آن نسبت P / Ca موثر بوده، به گونهای که با افزایش این نسبت، ساختار از مکعبی به هگزاکونال تغییر مییابد [۳]. الگوی پراش، شکل (۱۳)، حاکی از این است که پودر مورد مطالعه از درجه کریستالی مناسبی برخوردار می باشد. همچنین، نقاطی که در این تصویر مشاهده می شود نشان دهنده تشکیل ساختار نانومتری است. نتایج EDAX، شکل (۱۳) نمونه های متعددی که در این شرایط سنتز شد، حاکی از حضور عناصر کلسیم و فسفر است، به طوری که نسبت کلسیم به فسفر ۱/۶۷ به دست آمد.



شکل ۱۳- تصاویر SEM (در بزرگنمایی های مختلف) و نتایج الگوی پراش و EDAX از نانوپودر هیدروکسی آپاتیت

آپاتیت منجر به شروع پدیده کریستالیزاسیون HA در دمای پایینتری و به صورت تقریبا کامل انجام گرفت (٪۹۱) و از طرفی نتایج TEM اندازه بلورکهای HA را حدود ۵۰۳ که با محاسبات شرر مطابق بود تائید کرد و همچنین این شکلها نشان داد که روی سطح نانولولهها یک لایهای از هیدروکسی آپاتیت تشکیل شده است. میکروسکوپهای الکترونی حضور نانولولههای کربنی که به صورت زنجیروار در زمینه هیدروکسی آپاتیت پخش و همچنین پل زنیهایی که بین ذرات انجام شده بود را اثبات کردند. ۴- نتیجه گیری

با انتخاب روش سل – ژل و استفاده از سورفکتنت SDS موفق به دیسپرز خوب نانولولههای کربنی در زمینه هیدروکسی آپاتیت شدیم. مقدار بهینه CNTs در محلول حاوی ۱/۵ درصد SDS، ۱/۰ گرم است که توسط طیف سنجی UV-Vis اثبات شد. مکانیزم جذب SDS روی سطح CNTs برهمکنش فصل مشترکی پیوندهای گروههای متیل و گروههای اسید سولفونیک با CNTs است که طیف سنجی FTIR آن را نشان داد. نتایج SDS نشان داد که حضور نانولولهها در زمینه هیدروکسی

واژه نامه

1. Sodium Dodecyl Sulfate

2. Almega Raman spectrometer

3. Scherrer

مراجع

- 1. Hulbert S. F, Klawitter J. J, Leonard B., "An Introduction to Bioceramics", *Journal of Materials Letter.*, Vol. 15, pp. 123-130, 1971.
- Layrotte P, Ito A, Tateishi H., "Some Physico– Chemical Spects of Hydroxyapatite", *Journal of American Ceramic Society.*, Vol. 102, pp. 81-86, 1998.
- 3. De Lange G. L, Donath K. J., "Calcium

Orthophosphates in Medicine: From Ceramics to Clacium Phosphate cements", *Journal of Biomaterials*, Vol. 10, pp. 13-18, 1989.

- Shiny V, Ramesh R, Sunny M. C, and Varma H.K., "Synthesis of Inorganic Materials", *Journal of Materials Letter*, Vol. 46, pp. 35-39, 2000.
- 5. Denissen H. W, Kalk V, and Nieuport H. M, Mangano C., "Handbook of Biomaterials Properties",

Journal of International Prosthodontics, Vol. 20, pp. 4-9, 1991.

- Montel G, Bonel G, Trombe J. C. and Rey C, "Investigation Crystallization and Growth of the Mineral Component of Calcified Tissues", *Journal of Crystal*, Vol. 123, pp. 74-99, 1981.
- 7. Young R.A., "Biological hydroxyapatite at the Atomic Level", *Journal of Clinic and Orthopedic*, Vol. 9, pp. 249-262, 1975.
- De K., "Biocompatibility of Clinical Implant Materials", *Journal of Materials*, Vol. 1. pp. 199-202, 1991.
- Nancollas G. H., "The Mechanism of Biological Mineralization", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 80, pp. 42-50, 1977.
- 10. Katz j L, Harper R. A., "Calcium Phosphate and Apatite, *Journal of Encyclopedia of Materials Science and Engineering*", Vol. 1, pp.19-25, 1986.
- 11. Hu J, Shi J, Li S, Guuo Y, and Song Y. "Studies in the Application of Appatite to Dental Materials", *Journal of Physic Letter*. Vol. 43, pp. 352-356, 2005.
- Jarcho M, Bolen C., "Tissue Cellular and Subcellar Events at a Bone–Ceramics Hydroxyapatite Interface", *Journal of Material and Science*. Vol. 11, pp. 202-206, 2006.
- Liu D, Troczynski T, and Teseng W.J. "Water-based Sol-Gel Synthesis of HA: Process Development", *Journal of Biomaterials*, Vol. 15, pp. 1721-1730, 2001.
- 14. Chen Y, Zhang Y. Q, Zhang T. H, and Gan C. H., "Physical Properties of Carbon Nanotubes", *Journal*

of Carbon, Vol. 44, pp. 37-41, 2006.

- 15. Varshney K, Rafiquee M, Somya A., "Triton X-100 Based Cerium(IV) Phosphate as A New Hg(II) Selective, Surfactant based Fibrous Ion Exchanger: Synthesis, Characterization and Adsorption Behavior", *Journal of Colloids and Surfaces* A: Physicochem. Eng. Aspects. Vol. 13, pp. 400–405, 2008.
- 16. Ma M, Zhu J. "A Facile Solvothermal Route to Synthesis of Hydroxyapatite with Bundle-Like and Flower-Like Morphologies", *Journal of Materials Letters*, Vol. 5. pp. 115–119, 2009.
- Wang A, Wang X, Gao P, and Zhang T., "Synthesis, Characterization and Properties Hydroxyapatite Microporous and Mesoporous", *Journal of Materials*, Vol. 111, pp. 323–333, 2008.
- 18. Parida K. M, Pradhan A. C, Das J, and Sahu K. "Synthesis and Characterization of Nano-Sized Porous HA by Control Precipitation Method", *Journal of Materials Chemistry and Physics*, Vol. 113, pp. 244–248, 2009.
- Potdar H. S, Jun K. W, Bae J. W, and Kim S. M. "Synthesis of Nano-Sized Porous Hydroxyapatite Powder via a Precipitation/Digestion Route", *Journal of Applied Catalysis A: General*, Vol. 321, pp. 109–116, 2007.
- 20. Shen S. M, Chen Q, Zeng X. T, and Tan R. "Novel Synthesis of Lace-Like Nanorods of HA Carbon nanotubes by Dry gel Conversion Method", *Journal* of Materials Letters, Vol. 61. pp.4280–4282, 2007.