

ساخت و مشخصه‌یابی پوشش نانوکامپوزیتی PDMS-SiO₂-CuO بر فولاد زنگ‌نزن و ارزیابی رفتار آبگریزی آن

شیمیا توکلی^{۱*}، سرور درویشی^۱، شروین نعمتی^۲ و مهشید خرازیها^۱

۱- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ۸۴۱۵۱-۸۳۱۱۱، ایران

۲- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۲/۰۵ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۰۱/۲۰)

چکیده- با پیشرفت در زمینه توسعه مواد زیستی جایگزین بافت‌های بدن، توجه محققین به بهبود ویژگی‌های کاشتنی‌ها در زمینه پزشکی و کلینیکی افزایش یافته است. در این راستا، با وجود ویژگی‌های قابل قبول فولاد زنگ‌نزن، کاربرد این ماده به‌عنوان کاشتنی به‌دلیل رفتار خوردگی به نسبت ضعیف، محدود شده است. هدف از این پژوهش، ساخت پوشش نانوکامپوزیتی آبگریز پلی‌دی‌متیل-سیلوکسان (PDMS)-اکسید سیلیسیم (SiO₂)-اکسید مس (CuO) بر زیرلایه فولاد زنگ‌نزن گرید پزشکی (۳۱۶L) به‌منظور بهبود رفتار خوردگی و زیست‌سازگاری آن است. در این راستا، با استفاده از روش پوشش دهی غوطه‌وری، سطوح ورق‌های فولادی با استفاده از نانوذرات اکسید سیلیسیم (۲۰ درصد وزنی پلیمر دی‌متیل سیلوکسان)، مقادیر مختلف از نانوذرات اکسید مس (۵، ۱۰، ۲۰ درصد وزنی) و پلیمر زیست‌سازگار پلی‌دی‌متیل سیلوکسان پوشش داده شد. آزمون‌های پراش پرتو ایکس و میکروسکوپی الکترونی روبشی به‌منظور ارزیابی پوشش‌ها و پودرهای سنتز شده استفاده شد. همچنین، تغییرات زبری سطح و زاویه ترشوندگی پوشش‌های حاوی مقادیر مختلفی از نانوذرات اکسید مس و در پایان، تأثیر مقادیر مختلفی از اکسید مس بر رفتار خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج پراش پرتو ایکس حضور فاز کریستالی نانوذرات اکسید مس را بر زیرلایه اثبات کرد. به‌دلیل طبیعت آمورف نانوذرات سیلیکا و نیمه کریستالی پلیمر پلی‌دی‌متیل-سیلوکسان، هیچ قله‌ای مبنی بر تأیید حضور این اجزا مشاهده نشد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی حضور یک لایه پوشش با مورفولوژی نیلوفر آبی را در نمونه‌های حاوی یک و دو درصد اکسید مس روی سطح نشان می‌دهد. همچنین، نتایج ارزیابی زاویه ترشوندگی نشان داد که سطح بدون حضور نانوذرات اکسید مس دارای زاویه ترشوندگی ۸۱±۵ درجه است و با افزودن نانوذرات اکسید مس تا یک درصد وزنی به بیش از ۱۴۶±۵ درجه رسید. همچنین نتایج آزمون خوردگی در محلول شبیه‌سازی شده بدن نشان داد که نمونه حاوی دو درصد اکسید مس با چگالی جریان خوردگی ۲/۱E^{-۷} آمپر بر سانتی‌متر مربع و پتانسیل خوردگی ۰/۲۲ ولت دارای بیشترین مقاومت به خوردگی در بین نمونه‌ها است.

واژه‌های کلیدی: پوشش نانوکامپوزیتی، فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L، نانوذرات اکسید مس، آبگریزی، پلی‌دی‌متیل سیلوکسان.

Preparation and Characterization of PDMS-SiO₂-CuO Nanocomposite Coating on Stainless Steel and Its Super-hydrophobicity Property

Sh. Tavakoli^{1*}, S. Darvishi¹, Sh. Nemat² and M. Kharaziha¹

1. Department of Material Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, 83111-84151, Iran.

2. Materials Engineering Department, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: sh.tavakoli73@yahoo.com

Abstract: With the advances in the development of biomaterials for tissue replacement, the attention of scientists has been focused on the improvement of clinical implant properties. In this regard, despite the appropriate properties of the stainless steel, the application of stainless steel as implants has been limited due to the weak corrosion resistivity. The purpose of this paper was preparation and characterization of hydrophobic polydimethylsiloxane (PDMS)-SiO₂-CuO nanocomposite coating on the 316L stainless steel surface. The 316L stainless steel was coated by SiO₂ nanoparticles (20 wt. %), CuO nanoparticles (0.5, 1 and 2 wt. %) and biocompatible PDMS. In this research, x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were applied to characterize the coating. Moreover, the roughness and water contact angle of the coatings consisting of various amounts of CuO nanopowder were estimated. Finally, the effects of various amounts of the CuO nanopowder on the corrosion resistivity of nanocomposite coatings were investigated. XRD patterns confirmed the presence of crystalline CuO nanoparticles on the substrate. Due to the non-crystalline nature of silica nanoparticles and the semi-crystalline PDMS polymer, no peak confirming the presence of these phases was detected on the XRD pattern of the nanocomposite coating. SEM images showed the formation of a lotus leaf-like layer on the surface of the nanocomposite coating containing 1 and 2 wt. % CuO. Moreover, water contact angle evolution revealed that while contact angle was 81 degree without CuO nanoparticles, it was enhanced to 146 degree in the presence of 1 wt. % CuO. Moreover, the corrosion study showed the nanocomposite containing 2 wt.% CuO had the best corrosion resistance, the corrosion current density of 2.1E-7 A.cm⁻², and the corrosion potential of 0.22 V.

Keywords: Nanocomposite coating, Stainless steel 316L, CuO nanoparticles, Hydrophobicity, PDMS.

۱- مقدمه

پوشش‌های آبگریز یکی دیگر از روش‌های بهبود زیست‌سازگاری و مقاومت به خوردگی در فلزات است. پوشش‌های آبگریز به دلیل کاهش تماس میان فلز و محیط خوردنده، باعث حذف بسیاری از فعل و انفعالات شده و کاهش نرخ خوردگی را به همراه دارد [۶]. برای مثال رانو و همکاران با ایجاد پوشش فوق آبگریز سیلیکا روی زیرلایه‌ای از جنس مس، مقاومت به خوردگی آن را افزایش دادند [۷].

امروزه، استفاده از پوشش‌های پلیمری آبگریز جهت افزایش خاصیت زیست‌سازگاری توسعه فراوانی یافته است. در بین این پلیمرها، پلی دی‌متیل سیلوکسان^۱ (PDMS) کاربرد گسترده‌ای برای اصلاح سطوح دارد. پلی‌دی‌متیل سیلوکسان از لحاظ شیمیایی خنثی بوده و هیچ‌گونه مواد سمی و مضر برای موجود زنده، تولید نمی‌کند. علاوه بر این، پایداری حرارتی مناسبی دارد. با وجود این، زاویه ترشوندگی این پلیمر کمتر از ۹۰ درجه بوده و به‌طور کلی آبگریزی مناسبی ندارد [۸ و ۹]. کنترل خواص فیزیکی از جمله زبری سطح، یکی از روش‌های مناسب برای کنترل آبگریزی سطوح است [۱۰ و ۱۱]. ساخت پوشش‌های نانوکامپوزیتی از طریق توزیع فاز دوم نانومتری در زمینه پلیمری، یکی از راه‌های پرکاربرد در جهت کنترل خواص آبگریزی پوشش است [۱۲]. در بین انواع گوناگون نانوذرات، اکسید سیلیسیم (SiO₂) به دلیل ویژگی محافظت از خوردگی برجسته‌ای که دارد با تأثیر زبری سطح برای محافظت از سطوح فولادی استفاده می‌شود. وو و همکاران با ایجاد فیلم

فلزات به‌طور گسترده به علت ویژگی‌های منحصر به فرد مکانیکی در ساخت کاشتنی‌های ارتوپدی استفاده می‌شوند. در بین فلزات، تیتانیم و آلیاژهای آن نظیر نیتانول، ترکیبات پایه کبالت و فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L در زمینه کاشتنی‌های ارتوپدی کاربرد فراوانی دارند. در این بین، فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L به دلیل مقاومت به خوردگی در محیط‌های فیزیولوژیکی، زیست‌سازگاری و قیمت مناسب نسبت به دیگر فلزات، توجه بسیاری از پژوهشگران را به‌خود جلب کرده است [۱ و ۲]. با وجود این، تحقیقات نشان می‌دهد، حضور این مواد در محیط‌های بیولوژیکی برای مدت طولانی به دلیل رهایش یون‌های سمی، ممکن است خطراتی را به دنبال داشته باشد. پژوهش‌های متعددی در این زمینه در شرایط آزمایشگاهی و محیط بدن موجودات زنده انجام شده است و در اکثر موارد رهایش یون‌هایی گزارش شده است که روی سلول‌های استخوانی اثرات سمی نشان داده و همچنین بر طحال و سایر بافت‌های حیاتی موجود زنده اثر منفی می‌گذارند [۳ و ۴].

بر این اساس، تحقیقات گسترده‌ای به‌منظور کنترل زیست‌سازگاری و مقاومت به خوردگی این فلز از طریق پوشش‌دهی و اصلاح‌سازی سطحی انجام شده است. برای مثال جوکار و همکاران توانستند با اصلاح سطح فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L به‌وسیله پوشش پلی‌کاپرولاکتون-فورستریت، زیست‌فعالی و مقاومت به خوردگی را بهبود ببخشند [۵]. استفاده از

اکسید سیلیسیم روی فولاد، خواص خوردگی آن را بهبود بخشیدند [۱۳]. سیلیکا به دلیل ایجاد ساختاری متخلخل روی سطح و کاهش تماس آب باعث آبریز شدن سطح می‌شود که به دنبال آن محافظت از سطح در برابر خوردگی افزایش می‌یابد [۱۴]. همچنین حضور این ماده روی سطح می‌تواند تا حد زیادی تماس با روغن را کاهش داده و زاویه تماس را افزایش دهد [۱۵ و ۱۶].

یکی دیگر از ویژگی‌هایی که یک سطح را برای محیط‌های بیولوژیکی و ابزارهای کلینیکی مناسب می‌سازد، خاصیت آنتی‌باکتریال است. سوکتا و همکاران نشان دادند که سطوح با زبری بالا دارای مکان‌های مناسبی برای تجمع باکتری هستند. از این رو این سطوح مستلزم خاصیت آنتی‌باکتریال هستند؛ زیرا این خاصیت از تکثیر باکتری روی سطح جلوگیری می‌کند. نانوذرات مختلفی مثل نقره، طلا، روی و مس بر اجتماع باکتری در واحد سطح تأثیر می‌گذارند [۱۷]. در بین این نانوذرات، ذرات مس و اکسید آن در زمینه‌های پزشکی و کلینیکی به علت خاصیت بالای آنتی‌باکتریال و آبریزی و همچنین قیمت کمتر نسبت به طلا و نقره، بیشتر کاربرد دارند [۱۷ و ۱۸].

با توجه به تحقیقات گسترده، توسعه پوششی با خواص هم‌زمان آنتی‌باکتریال، آبریزی و زیست‌سازگاری برای کاشتنی‌های ارتوپدی مطالعه محدودی شده است. بر این اساس، هدف از پژوهش حاضر، توسعه پوششی نانوکامپوزیتی بر پایه پلی‌دی‌متیل سیلوکسان و نانوذرات اکسید مس و اکسید سیلیسیم بر فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L به منظور ایجاد سطوحی آبریز، زیست‌سازگار و مقاوم در برابر خوردگی است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- آماده‌سازی نمونه‌ها

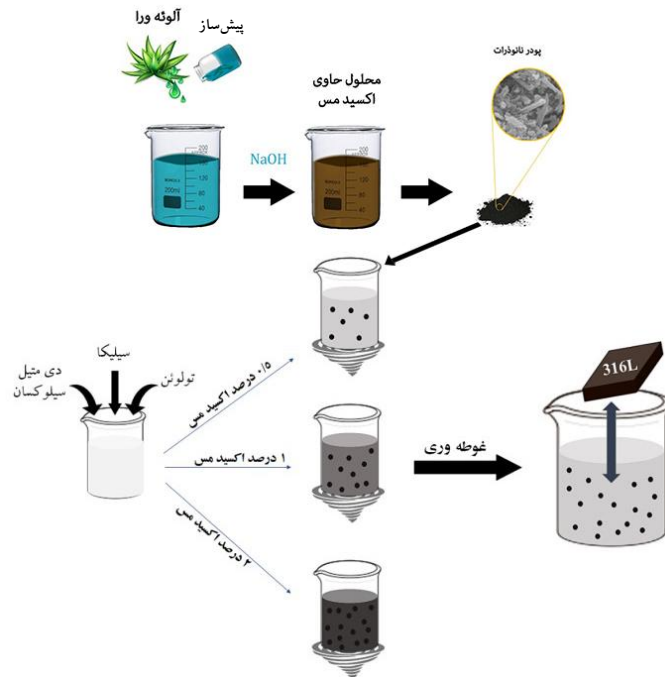
در این پژوهش از ورق فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۱۶L به‌عنوان زیرلایه استفاده شد. ابتدا ورق‌ها با ابعاد ۱×۱ سانتی‌متر برش داده شدند و سطح آنها تا جایی که آینه‌ای شود، سنباده‌زنی و پولیش شد. در ادامه، نمونه‌ها در آب دو بار تقطیر و استون

آلتراسونیک شدند. به‌منظور بهبود چسبندگی پوشش پلیمری به زیرلایه، سطح زیرلایه توسط تشکیل یک لایه اکسیدی فعال‌سازی شد. به این منظور، نمونه‌ها به مدت یک ساعت در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد در کوره قرار گرفتند. در ادامه، به‌منظور دستیابی به گروه هیدروکسیل روی سطح ورق‌ها (به‌منظور بهبود چسبندگی پوشش به زیرلایه)، آنها به مدت یک ساعت در محلول ($H_2O_2 : H_2SO_4$) با نسبت حجمی ۱ به ۴ قرار گرفتند.

۲-۲- سنتز نانوذرات اکسید سیلیسیم و اکسید مس

برای سنتز نانوذرات اکسید سیلیسیم، از پیش‌ساز تترااتیل اورتو سیلیکات^۲ (TEOS) استفاده شد. به این منظور ۵/۰ میلی‌لیتر تترااتیل اورتو سیلیکات و ۵/۰ میلی‌لیتر متیل تری‌کلروسیلان^۳ (MTS) به ۱۰ میلی‌لیتر متانول اضافه شدند و تا زمانی که محلول همگن شود روی همزن قرار گرفتند. پس از آن ۰/۱ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید (HCl) به محلول اضافه شد و برای تکمیل واکنش هیدرولیز، یک ساعت روی همزن قرار گرفت. در نهایت یک میلی‌لیتر محلول آمونیوم هیدروکسید^۴ (NH_4OH) ۱۳ مولار به محلول روی همزن اضافه شد و به‌منظور گرفتن ژل اکسید سیلیسیم، ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفت. در ادامه، ژل به دست آمده در آون در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تا زمانی که خشک شود قرار گرفت و در آخر برای انجام واکنش کلسینه یک ساعت در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد در کوره قرار گرفت. لازم به ذکر است که همه مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکت مرک خریداری شد.

برای سنتز نانوذرات اکسید مس از روش سنتز سبز که روشی مطابق با توسعه پایدار است، استفاده شد. شمایی از این فرایند در شکل (۱) مشاهده می‌شود. در این روش عصاره برگ آلوئه‌ورا به‌عنوان عامل کاهش یون مس به‌کار گرفته شد. در این روش، محلول آبی ۰/۱ مولار $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ساخته شد و به‌ازای ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی، ۱۵ میلی‌لیتر عصاره آلوئه‌ورا اضافه شد. محلول تهیه شده روی همزن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد



شکل ۱- طرحواره سنتز نانوذرات اکسید مس با استفاده از پیش ساز مس کلراید و عصاره آلوئه ورا و فرایند پوشش دهی نمونه‌ها در محلول حاوی پلی‌دی‌متیل سیلوکسان، سیلیکا و نانوذرات اکسید مس

روش غوطه‌وری استفاده شد. زیرلایه‌های فولادی با زاویه ۴۵ درجه به آرامی وارد محلول شدند و به مدت سه دقیقه در محلول قرار گرفتند سپس با همان زاویه از محلول خارج شدند و در محیط قرار گرفتند تا خشک شوند. طرحواره‌ای از روش پوشش دهی در شکل (۱) آمده است. برای هر نمونه به منظور افزایش ضخامت پوشش دوبار عملیات غوطه‌وری انجام شد. در نهایت نمونه‌ها به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند.

۴-۲- مشخصه‌یابی پودرهای اولیه و پوشش نانوکامپوزیتی پلی‌دی‌متیل سیلوکسان- اکسید مس- سیلیسیم

در این پژوهش از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵ (SEM, Phillips XL 30: Eindhoven, The Netherlands) برای مشاهده مورفولوژی سطوح پوشش‌ها و پودرهای تهیه شده، استفاده شد. همچنین، پوشش‌ها با استفاده از آزمون پراش پرتو ایکس^۶ (XRD, Philips X-pert) با استفاده از

به مدت یک ساعت قرار گرفت. در نهایت، محلول سدیم هیدروکسید (NaOH) ۱۵ مولار قطره‌قطره به محلول فوق اضافه شد و ذرات اکسید مس تشکیل شد. برای جمع‌آوری ذرات از کاغذ صافی واتمن استفاده شد. بعد از جمع کردن ذرات، پودر برای مدت زمان کافی در آون خلأ خشک شد.

۳-۲- ساخت پوشش نانوکامپوزیتی پلی‌دی‌متیل سیلوکسان- اکسید مس- سیلیکا

برای ساخت محلول پوشش دهی، ۰/۲۵ گرم پلی‌دی‌متیل سیلوکسان به ۰/۵ گرم تولوئن اضافه شد و سپس ۲۰ درصد وزنی اکسید سیلیسیم بر مبنای مقدار پلیمر، ۰، ۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی اکسید مس سنتز شده به‌طور جداگانه در سه محلول با شرایط یکسان اضافه شد و به مدت یک ساعت محلول روی همزن قرار گرفت. محلول به مدت ۳۰ دقیقه در آلتراسونیک قرار داده شد. پیش از پوشش دهی، ۰/۰۲۵ گرم عامل کیورینگ پلیمر (۱۰ درصد وزنی) به محلول اضافه شد. برای پوشش دهی از

۱۵۴۱۸۶ نانومتر λ , Cu-K α و شدت جریان ۳۰ میلی آمپر و ولتاژ ۴۰ کیلو ولت در فاصله ۲۰ تا ۸۵ درجه فازیابی شد. علاوه بر این، با استفاده از رابطه شرر^۷ که در آن θ زاویه براگ، λ طول موج استفاده شده و k ثابت معادله و برابر ۰/۹ بود اندازه بلورکها (t) اندازه گیری شد. برای مشخصه یابی زبری سطح دستگاه زبری سنج میتوتیو^۸ (طبق استاندارد ایزو ۱۹۹۷) مورد استفاده قرار گرفت و زاویه ترشوندگی سطح با نرم افزار فوتوشاپ^۹ با محاسبه زاویه بین خط مماس با قطره و خط افق اندازه گیری شد.

به منظور بررسی رفتار خوردگی نمونه ها از آزمون های پلاریزاسیون تافل در محلول شبیه سازی شده بدن^{۱۰} در دمای محیط استفاده شد. آزمون های پلاریزاسیون تافل با نرخ روبش یک میلی ولت بر ثانیه انجام گرفت. ابتدا، قبل از انجام آزمون، نمونه ها به مدت یک ساعت در محلول ذکر شده قرار گرفتند تا به حالت تعادل برسند. سپس منحنی های پلاریزاسیون (E-log i) در محدوده ۰/۵- تا ۰/۵+ ولت نسبت به پتانسیل مدارباز^{۱۱} (OCP) با نرخ روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه به دست آمدند. از سل سه الکترودی شامل الکترود مرجع Ag/AgCl و به عنوان آند (یا الکترود کمکی) از الکترود پلاتینی استفاده شد. برای انجام آزمون های خوردگی از دستگاه پتانسیو استات/گالوانو استات ساخت آمریکا استفاده شد.

به منظور ارزیابی زیست سازگاری آزمون کشت سلولی انجام شد و ارزیابی سمیت نانوذرات بر سلول های MG۶۳ خریداری شده از پژوهشکده زیست فناوری رویان ایران، با استفاده از روش MTT بررسی شد. بدین منظور رده سلولی در محیط کشت^{۱۲} (DMEM-low) شامل ۱۰ درصد حجمی سرم جنین گاوی و یک درصد حجمی استریپتومایسین در انکوباتور با دمای ۳۷ درجه سانتی گراد و حاوی پنج درصد گاز دی اکسید کربن کشت داده شد. محیط کشت هر سه روز یک بار تعویض شد. قبل از کاشت سلول، نمونه ها به منظور استریل شدن به مدت ۶۰ دقیقه در اتانول ۷۰ درصد و شش ساعت تحت نور ماوراء بنفش قرار گرفتند. پس از رسیدن سلول ها به تکثیر ۷۰ درصدی، سلول ها با استفاده از محلول تیرپسین از کف ظرف

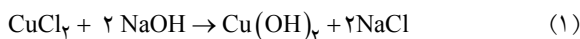
جدا شدند و با آزمون رنگ آبی^{۱۳} مورد شمارش قرار گرفتند. در آخر سلول ها با چگالی ۳۰۰۰۰ سلول در هر نمونه روی نمونه ها و ظرف کشت سلول به منظور کنترل قرار گرفتند. نمونه ها به مدت هفت روز در انکوباتور با دمای ۳۷ درجه سانتی گراد و حاوی پنج درصد گاز دی اکسید کربن قرار داده شدند و هر سه روز یک بار محیط کشت تعویض شد.

برای سنجش پایداری و دوام سلول ها روی نمونه ها آزمون MTT انجام شد. محلول MTT با غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر در روزهای اول، سوم و هفتم پس از حذف محیط کشت اضافه شد و نمونه ها به مدت چهار ساعت در انکوباتور قرار گرفتند. پس از آن کریستال های فرامازان آبی تیره در محلول دی متیل سولفوکسید^{۱۴} (DMSO) حل شدند و برای ۳۰ دقیقه در انکوباتور نگاه داشته شدند. همچنین مقدار مشخص ۱۰۰ میکرو لیتر از آنها در ظرف ۹۶ خانه ریخته شد و چگالی اپتیکی در طول موج ۴۹۰ نانومتر در هر چاهک ظرف بررسی شد. در آخر جهت محاسبه درصد دوام سلولی از رابطه (۱) استفاده شد که در آن X_{Sample} ، X_b و X_c به ترتیب جذب نمونه ها، چاهک خالی (DMSO) و نمونه کنترل هستند:

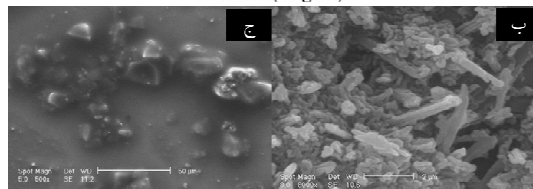
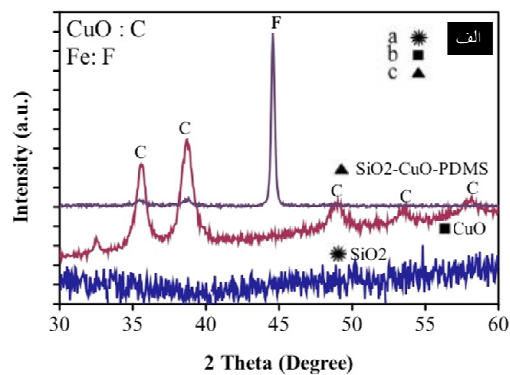
$$\frac{X_{Sample} - X_b}{X_c - X_b} \quad (1)$$

۳- نتایج و بحث

نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس در شکل (۲- الف) آورده شده است. بر اساس الگوی پراش پرتو ایکس پودر اکسید مس، نانوذرات اکسید مس خالص بدون شناسایی جزء دومی سنتز شد. همان طور که در الگو مشخص است در زاویه های ۳۵/۷ و ۳۸/۸ درجه؛ شدیدترین قله ها قرار گرفته اند که مربوط به صفحات (۰۰۲) و (۱۱۱) از ساختار کریستالی اکسید مس هستند. بر اساس مواد اولیه مورد استفاده برای سنتز نانوذرات اکسید مس، واکنش (۱) برای تشکیل محصول اکسید مس پیشنهاد می شود:



همان گونه که مشاهده می شود، هیچ قله ای برای فاز $Cu(OH)_2$ در نمودار وجود ندارد و نشان می دهد مواد اولیه بر اساس



شکل ۲- الف) الگوی پراش پرتو ایکس نانوپودر اکسید سیلیسیم (a)، نانوپودر اکسید مس (b) و

پوشش نانوکامپوزیتی پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان-اکسید سیلیسیم-۲ درصد وزنی اکسید مس (c).

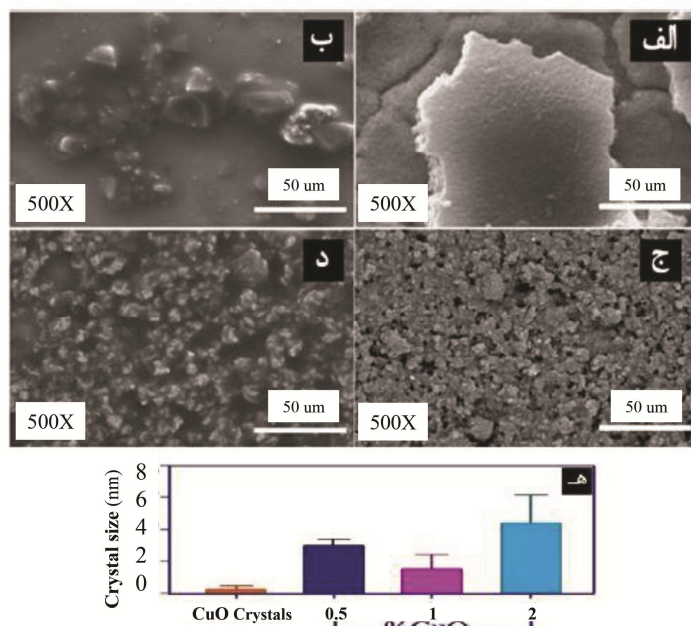
تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از: ب) نانوذرات اکسید مس و ج) تصویر میکروسکوپی نانوذرات اکسید سیلیسیم

واکنش (۱) تقریباً به‌طور کامل به محصول اکسید مس تبدیل شده‌اند [۱۹]. همچنین، با استفاده از رابطه شرر اندازه بلورهای نانوذرات اکسید مس در حدود 23 ± 5 نانومتر محاسبه شد. همچنین شکل (۲-ب) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نانوذرات اکسید مس سنتز شده به روش سبز را نشان می‌دهد. نانوذرات اکسید مس دارای مورفولوژی میله‌ای و با اندازه تقریباً یکسان هستند. با استفاده از نرم‌افزار ایمپج جی^{۱۵} اندازه ذرات اکسید مس و نحوه توزیع آن تخمین زده شد (شکل ۳-ه). نتایج نشان می‌دهد که پودر اکسید مس سنتز شده حاوی نانوذرات با اندازه متوسط 270 ± 79 نانومتر هستند.

با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس اکسید سیلیسیم (شکل ۲-الف)، هیچ قله‌ای در این الگو مشاهده نمی‌شود که نشان‌دهنده طبیعت آمورف این ماده است. علاوه بر این در شکل (۲-ج) تصویر میکروسکوپی از پودر نانوذرات سیلیکا سنتز شده به روش سل ژل آورده شده است. این تصویر نشان می‌دهد ذرات دارای مورفولوژی نیمه‌کروی و بی‌شکل هستند و تا حدی کلوخه شدن صورت گرفته است و سایز ذرات در حدود 6 ± 2 میکرومتر است. الگوی پراش پرتو ایکس پوشش نانوکامپوزیتی با دو درصد وزنی اکسید مس، دارای قله‌های مشخصه فولاد زنگ‌نزن و اکسید مس (CuO) است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود هیچ قله‌ای متعلق به اکسید سیلیسیم و پلیمر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان دیده نشد که مطابق با ماهیت آمورف آنها است [۲۰]. شدیدترین قله در الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به آهن در زاویه $44/6$ درجه و مربوط به صفحه (۱۰۰) است و قله‌های اکسید مس متعلق به همان صفحات (۱۱۱) و (۰۰۲) نیز با شدت کم قابل مشاهده هستند. این نتایج قرارگیری نانوذرات اکسید مس را در پوشش تأیید می‌کند [۲۱].

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه‌های دارای صفر، $1/5$ ، 1 و 2 درصد وزنی اکسید مس در شکل (۳-الف تا ۳-د) آورده شده‌اند. در این تصاویر پراکندگی نانوذرات روی سطح مشهود است. در نمونه بدون نانوذرات اکسید مس و دارای مقدار ثابت 20 درصد وزنی اکسید سیلیسیم (شکل ۳-الف)، ذرات سیلیکا کاملاً روی سطح قرار گرفته‌اند. با افزودن نانوذرات اکسید مس به زمینه (شکل‌های ۳-ب تا ۳-د) سطح به‌طور

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه‌های دارای صفر، $1/5$ ، 1 و 2 درصد وزنی اکسید مس در شکل (۳-الف تا ۳-د) آورده شده‌اند. در این تصاویر پراکندگی نانوذرات روی سطح مشهود است. در نمونه بدون نانوذرات اکسید مس و دارای مقدار ثابت 20 درصد وزنی اکسید سیلیسیم (شکل ۳-الف)، ذرات سیلیکا کاملاً روی سطح قرار گرفته‌اند. با افزودن نانوذرات اکسید مس به زمینه (شکل‌های ۳-ب تا ۳-د) سطح به‌طور



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح پوشش‌های نانوکامپوزیتی حاوی: الف) صفر، ب) ۰/۵، ج) ۱، د) ۲ درصد وزنی نانوذرات اکسید مس و ه) نمودار تغییرات اندازه ذرات اکسید مس در پوشش‌های حاوی مقادیر مختلف آن به همراه نانوذرات اولیه سنتز شده نانوذرات CuO (اسکیل بار ۵۰ میکرومتر است)

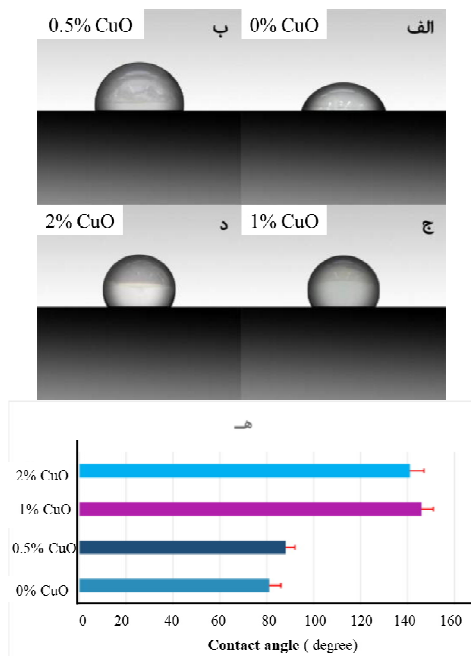
چسبندگی پوشش کاهش یابد [۲۲ و ۲۳]. در نمونه با یک درصد اکسید مس، کلوخه‌ای شدن به میزان کمتری نسبت به نمونه دیگر (نمونه دارای دو درصد وزنی اکسید مس) رخ داد. نتایج مربوط به زبری سطح نمونه‌ها در جدول (۱) آورده شده است. بر اساس نتایج، بیشترین زبری مربوط به نمونه با دو درصد وزنی اکسید مس است. به‌طور کلی می‌توان گفت افزایش میزان اکسید مس از ۰/۵ به ۲ درصد وزنی، موجب افزایش زبری می‌شود اما زبری سطح بدون اکسید مس از سطحی با ۰/۵ درصد، بیشتر است که می‌توان گفت به‌دلیل کلوخه‌ای شدن زیاد ذرات اکسید سیلیسیم و عدم پراکندگی آنها روی سطح است.

به‌منظور ارزیابی آبریزی پوشش‌های تهیه شده، آزمون ترشوندگی نسبت به آب مورد استفاده قرار گرفت. در شکل (۴)، نتایج مربوط به آبریزی نمونه‌ها مشاهده می‌شود. به‌طور کلی، اعمال پوشش پلی‌دی‌متیل سیلوکسان سبب بهبود آبریزی

یکنواخت از نانوذرات اکسید مس پوشانده می‌شود که انتظار می‌رود از لحاظ خاصیت آبریزی مناسب‌تر باشد. با بررسی اندازه ذرات توزیع شده در سطح پوشش‌ها (شکل ۳-ه) مشخص می‌شود که اندازه نانوذرات به‌ترتیب به 0.3 ± 0.4 ، 0.5 ± 0.9 و 0.8 ± 0.4 میکرومتر در نمونه‌های حاوی ۰/۵، ۱ و ۲ درصد اکسید مس افزایش یافته است که نشان از کلوخه شدن ذرات اکسید مس است. کلوخه‌ای شدن ذرات در نمونه‌های دارای ۰/۵ و ۲ درصد اکسید مس مشهودتر بود. در نمونه با ۰/۵ درصد اکسید مس، دلیل وقوع کلوخه‌ای شدن، می‌تواند کم بودن نانوذرات مس و عدم توانایی در توزیع مناسب روی سطح باشد. با افزایش میزان نانوذرات اکسید مس به بیش از یک درصد وزنی، امکان کلوخه شدن نانوذرات افزایش می‌یابد. به‌طور کلی حضور نانوذرات در زمینه پلیمری اگر از حد معینی بیشتر شود موجب افزایش کلوخه‌ای شدن آنها می‌شود که طبق پژوهش‌های انجام شده انتظار می‌رود

جدول ۱- مقادیر متوسط زبری سطح (میکرومتر) پوشش‌های پلی‌دی‌متیل سیلوکسان- اکسید سیلیسیم و حاوی مقادیر مختلف صفر، ۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی اکسید مس

اکسید مس (درصد وزنی)	۰	۰/۵	۱	۲
زبری (میکرومتر)	۱/۴۷۲±۰/۱۲۴	۰/۱۵۲±۰/۰۹۶	۲/۰۷۸±۰/۰۶۶۵	۴/۲۱۰±۰/۰۶۹۸



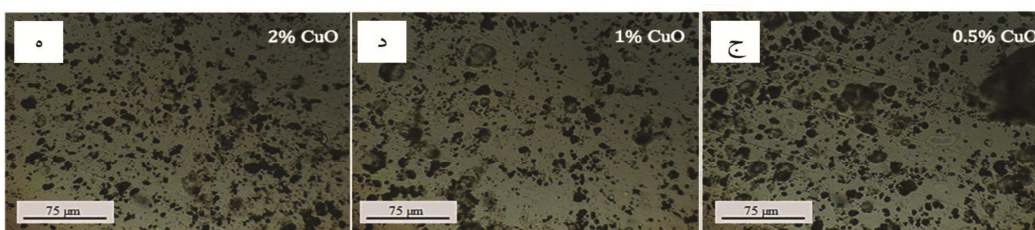
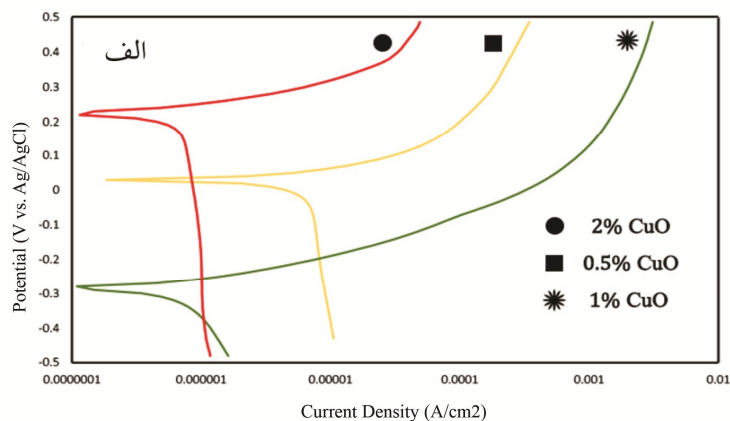
شکل ۴- تصاویر مربوط به شکل قطره آب بر سطح پوشش پلی‌دی‌متیل سیلوکسان- اکسید سیلیسیم و با مقادیر مختلفی از اکسید مس (الف) صفر، (ب) ۰/۵، (ج) ۱، (د) ۲ درصد وزنی و (ه) نمودار ستونی میانگین زاویه ترشوندگی نمونه‌ها (رنگی در نسخه الکترونیکی)

نانوذرات اکسید مس روی سطح به صورت برگ نیلوفر آبی است که این مورفولوژی سبب افزایش خاصیت آبگریزی می‌شود. زیرا کلوخه‌ای شدن نانوذرات روی سطح موجب به وجود آمدن سطحی با اسکیل دوگانه از نانو و میکروذرات می‌شود که به دنبال آن هنگامی که قطرات آب روی سطح قرار گیرند یک فاصله هوایی بین سطح و قطره ایجاد می‌شود که قطره را به سمت بالا حرکت می‌دهد [۲۱ و ۲۵]. یکی دیگر از عواملی که بر زاویه ترشوندگی مؤثر است زبری سطح است. با توجه به نتایج این پژوهش، با افزایش مقدار اکسید مس در پوشش، زبری سطح در نمونه‌ها افزایش می‌یابد. بر اساس یافته‌های تانگ و همکاران، زبری سطح بر زاویه ترشوندگی، خاصیت آنتی‌باکتریال و چسبندگی باکتری هنگامی مؤثر است که میزان زبری بیشتر از

سطح فولاد زنگ‌نزن تا ۳ برابر) شد. پلیمر پلی‌دی‌متیل سیلوکسان با گروه‌های عاملی سیلانی انتهایی خود، یکی از پلیمرهای آبگریز است که کاربرد گسترده‌ای در کاربردهای زیستی دارد و موجب کند شدن فعل و انفعالات شیمیایی و کاهش پوسیدگی‌های بیولوژیکی می‌شود [۲۴]. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، زاویه ترشوندگی نمونه‌ها با افزایش درصد وزنی اکسید مس از صفر به دو درصد، به طور قابل توجهی از 81 ± 5 به 140 ± 6 درجه افزایش یافت. علاوه بر این بر اساس تحقیقات گذشته، حضور این ماده (نانوذرات اکسید مس) سبب بهبود خاصیت آنتی‌باکتریال و کاهش چسبندگی باکتری به سطح می‌شود. همان‌طور که از شکل (۳-ه و ۳-و) (سطوح حاوی یک و دو درصد وزنی اکسید مس) مشخص است، مورفولوژی

ب

Sample	Current density (A/cm ²)	Potential (V)
0.5% CuO	1.7E-6	0.1
1% CuO	3.3E-7	-0.28
2% CuO	2.1E-7	0.22

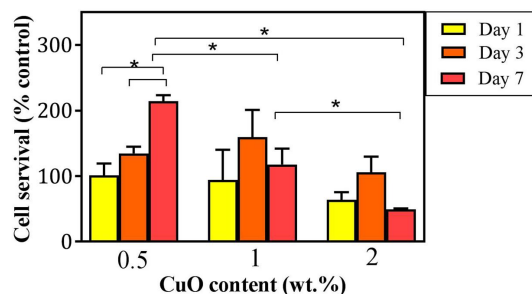


شکل ۵- نتایج آزمون خوردگی تافل: الف) نمودارهای تافل نمونه‌های حاوی ۰/۵، ۱ و ۲ درصد اکسید مس، ب) مقادیر چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی نمونه‌ها (۰/۵، ۱ و ۲ درصد اکسید مس)، ج) تصاویر میکروسکوپی نوری نمونه‌های حاوی ۰/۵، ۱، و ۲ درصد وزنی اکسید مس پس از انجام آزمون خوردگی

خوردگی ($2/1E^{-7}$ آمپر بر سانتی‌متر مربع) بوده که سینتیک پایین خوردگی این نمونه را نشان می‌دهد. علاوه بر این، این نمونه بالاترین پتانسیل خوردگی (۰/۲۲ ولت) را دارد که از لحاظ ترمودینامیکی نیز کمترین احتمال خوردگی برای این نمونه در شرایط فیزیولوژیک بدن در مقایسه با سایر نمونه‌ها را نشان می‌دهد. شکل‌های (۵-ج)، (۵-و) و (۵-ه)، سطح نمونه‌های دارای ۰/۵، ۱ و ۲ درصد اکسید مس را پس از انجام آزمون خوردگی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه با دو درصد اکسید مس دارای حفراتی ریز و پراکنده است. این بدان معناست که خوردگی به‌صورت یکنواخت در سراسر نمونه انجام شده و خوردگی موضعی نداشته است. در واقع افزایش اکسید مس باعث ایجاد ساختاری فشرده‌تر شده و در نتیجه پایداری بیشتری برای مقاومت به خوردگی را به‌دنبال دارد. به‌عبارت دیگر، ساختار فشرده پوشش‌های حاوی اکسید مس مانع نفوذ یون‌های موجود در محلول شده و در نتیجه

۲۰۰ نانومتر باشد و با افزایش زبری بیش از این مقدار، زاویه ترشوندگی افزایش می‌یابد و به‌دنبال آن خاصیت آنتی‌باکتریال نیز بهبود خواهد یافت [۱۱]. بر این اساس در نمونه حاوی ۰/۵ درصد وزنی اکسید مس با زبری 0.096 ± 0.152 میکرومتر، زاویه ترشوندگی کمتر است و با افزایش بیشتر نانوذرات اکسید مس (نمونه‌های حاوی یک و دو درصد وزنی اکسید مس) زبری و زاویه ترشوندگی افزایش می‌یابد.

شکل (۵)، نتایج آزمون خوردگی نمونه‌های حاوی پوشش‌های نانوکامپوزیتی با مقادیر مختلف اکسید مس (۰/۵، ۱ و ۲ درصد) را نشان می‌دهد. در این آزمون تأثیر مقدار اکسید مس بر مقاومت خوردگی نمونه‌ها بررسی شد. همان‌طور که در شکل (۵-الف) مشخص است، نمونه دارای دو درصد اکسید مس دارای بهترین مقاومت خوردگی در مقایسه با سایر نمونه است. بر اساس نتایج به‌دست آمده از نمودارها (شکل ۵-ب)، نمونه دارای دو درصد اکسید مس دارای کمترین چگالی جریان



شکل ۶- نتایج آزمون زیست‌سازگاری به‌وسیله ارزیابی سمیت نانوذرات بر سلول‌های MG۶۳ با استفاده از روش MTT برای نمونه‌های حاوی ۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی نانوذرات اکسید مس در روزهای مختلف اول، سوم و هفتم

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پوشش نانوکامپوزیتی آبگریز پلی‌دی‌متیل سیلوکسان (PDMS)-اکسید سیلیسیم (SiO₂)-اکسید مس (CuO) بر زیرلایه فولاد زنگ‌نزن گرید پزشکی (۳۱۶L) به‌منظور بهبود خاصیت خوردگی و افزایش زیست‌سازگاری به‌روش غوطه‌وری ساخته شد. نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد حضور نانوذرات اکسید مس روی سطح موجب آبگریز شدن سطح می‌شود. بر این اساس، افزودن بیش از یک درصد وزنی اکسید مس به‌دلیل تشکیل پوششی با مورفولوژی برگ نیلوفر آبی شده و افزایش زبری، سبب بهبود آبگریزی تا 146 ± 5 درجه شد. نتایج حاصل از خوردگی نیز نشان داد که نمونه‌های حاوی یک و دو درصد وزنی اکسید مس دارای کمترین چگالی جریان خوردگی هستند که نشان از سیستیک پایین خوردگی در این نمونه‌هاست. همچنین از لحاظ ترمودینامیکی، خوردگی نمونه حاوی دو درصد وزنی اکسید مس شرایط مناسب‌تری دارد. اما با توجه به نتایج توزیع ذرات روی سطح، میزان کلوخه شدن ذرات اکسید مس در این نمونه بسیار بالا است که می‌تواند روی چسبندگی پوشش به زیرلایه تأثیر منفی بگذارد. علاوه بر این، نتایج مربوط به تست زیست‌سازگاری نشان می‌دهد مقادیر بیشتر از یک درصد اکسید مس در پوشش موجب سمیت و مرگ سلول‌ها می‌شود و مقادیر یک و ۰/۵ درصد اکسید مس مناسب‌تر هستند.

واکنش‌های الکتروشیمیایی را به مقدار زیادی کاهش می‌دهد. داشته (این ساختار نسبت به عبور جریان مقاوم است) که باعث بهبود هرچه بهتر رفتار الکتروشیمیایی شده است. بالاتر بودن زبری سطح نمونه‌ها با افزایش درصد اکسید مس دلیل دیگری برای افزایش مقاومت به خوردگی است [۵]. چرا که افزایش زبری سطحی نشان‌دهنده تماس کمتر محلول با سطح نمونه است. زبری سطحی در واقع ساختاری غیریکنواخت و قله‌ای مانند روی سطح ایجاد کرده که درصد تماس محلول با سطح نمونه را کاهش می‌دهد. همچنین، بالا بودن آبگریزی و زاویه ترشوندگی نیز تماس را کاهش می‌دهد که مقاومت نمونه‌ها را به خوردگی بالاتر می‌برد. آزمون MTT به‌منظور بررسی درصد تکثیر و دوام سلولی، روی نمونه‌های پوشش‌دهی شده حاوی مقادیر مختلف نانوذرات اکسید مس انجام شد. در شکل (۶) نمودار مربوط به این نتایج آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد در نمونه حاوی ۰/۵ درصد وزنی اکسید مس با گذشت زمان از روز اول به روز هفتم میزان نجات سلول‌ها از 100 ± 18 (درصد کنترل) به 200 ± 10 (درصد کنترل) بهبود یافت. اما با افزودن مقادیر بیشتر CuO به پوشش، میزان دوام سلولی از روز سوم به روز هفتم کاهش پیدا کرد. به‌طور کلی نتایج نشان می‌دهد افزودن مقادیر اکسید مس بیش از یک درصد موجب افت دوام سلولی می‌شود.

1. poly dimethylsiloxane
2. tetraethyl orthosilicate
3. methyl trichlorosilane
4. ammonium hydroxide
5. scanning electron microscope
6. X-ray diffractometer
7. Scherrer equation
8. mitutoyo
9. photoshop
10. simulated body fluid (SBF)
11. open circuit potential
12. Dulbecco's Modified Eagle Medium
13. trypan blue assay
14. Dimethyl sulfoxide
15. imageJ

مراجع

1. Garcia, C., "Bioactive Coatings Prepared by Sol-gel on Stainless Steel 316L", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 348, pp. 218-224, 2004.
2. Liu, D. M., "Sol-gel Hydroxyapatite Coatings on Stainless Steel Substrates", *Biomaterials*, Vol. 23, pp. 691-698, 2002.
3. Tracana, R. B., "Mouse Inflammatory Response to Stainless Steel Corrosion Products", *Journal of Materials Science*, Vol. 5, pp. 596-600, 1994.
4. Tracana, R. B., "Stainless Steel Corrosion Products Cause Alterations on Mouse Spleen Cellular Populations", *Journal of Materials Science*, Vol. 6, pp. 56-61, 1995.
5. Jokar, M., "Corrosion and Bioactivity Evaluation of Nanocomposite PCL-Forsterite Coating Applied on 316L Stainless Steel", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 307, pp. 324-331, 2016.
6. Zhang, D., "Superhydrophobic Surfaces for Corrosion Protection: A Review of Recent Progresses and Future Directions", *Journal of Coatings Technology & Research*, Vol. 13, pp. 11-29, 2016.
7. Rao, A. V., "Mechanically Stable and Corrosion Resistant Superhydrophobic Sol-gel Coatings on Copper Substrate", *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp. 5772-5776, 2011.
8. Hu, S., "Surface Modification of Poly (Dimethylsiloxane) Microfluidic Devices by Ultraviolet Polymer Grafting", *Analytical Chemistry*, Vol. 74, pp. 4117-4123, 2002.
9. Burnside, S. D., "Synthesis and Properties of New Poly (Dimethylsiloxane) Nanocomposites", *Chemistry of Materials*, Vol. 7, pp. 1597-1600, 1995.
10. Dang-Vu, T., "Impact of Roughness on Hydrophobicity of Particles Measured by the Washburn Method", *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, Vol. 40, pp. 45-52, 2006.
11. Tang, H., "Influence of Silicone Surface Roughness and Hydrophobicity on Adhesion and Colonization of Staphylococcus Epidermidis", *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 88A, pp. 454-463, 2009.
12. Daoud, W. A., "Superhydrophobic Silica Nanocomposite Coating by a Low-temperature Process", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 87, pp. 1782-1784, 2004.
13. Wu, L. K., "Corrosion Protection of Mild Steel by One-step Electrodeposition of Superhydrophobic Silica Film", *Corrosion Science*, Vol. 85, pp. 482-487, 2014.
14. Rao, A. V., "Water Repellent Porous Silica Films by Sol-gel Dip Coating Method", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 352, pp. 30-35, 2010.
15. Basu, B. J., "Surface Studies on Superhydrophobic and Oleophobic Polydimethylsiloxane-Silica Nanocomposite Coating System", *Applied Surface Science*, Vol. 261, pp. 807-814, 2012.
16. Atik, M., "Protection of 316L Stainless Steel Against Corrosion by SiO₂ Coatings", *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 13, pp. 1081-1085, 1994.
17. Ren, G., "Characterisation of Copper Oxide Nanoparticles for Antimicrobial Applications", *International Journal of Antimicrobial Agents*, Vol. 33, pp. 587-590, 2009.
18. Cava, R. J., "Structural Chemistry and the Local Charge Picture of Copper Oxide Superconductors", *Science*, Vol. 247, pp. 656-661, 1990.
19. Sonia, S., "Effect Of NaOH Concentration on Structural, Surface and Antibacterial Activity of CuO Nanorods Synthesized by Direct Sonochemical Method", *Superlattices and Microstructures*, Vol. 66, pp. 1-9, 2014.
20. Burnside, S. D., "Synthesis and Properties of New Poly (Dimethylsiloxane) Nanocomposites", *Chemistry of Materials*, Vol. 7, pp. 1597-1600, 1995.
21. Liu, X., "Super-hydrophobic Property of Nano-sized Cupric Oxide Films", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, pp. 3200-3204, 2010.
22. Zare, T., "Study of Nanoparticles Aggregation/Agglomeration in Polymer Particulate Nanocomposites by Mechanical Properties", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 84, pp. 158-164, 2016.
23. Chakradhar, R. P. S., "Fabrication of Superhydrophobic Surfaces Based on ZnO-PDMS Nanocomposite Coatings and Study of Its Wetting Behavior", *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp. 8569-8575, 2011.

24. Kapridaki, C., "TiO₂-SiO₂-PDMS Nano-composite Hydrophobic Coating With Self-cleaning Properties for Marble Protection", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 76, pp. 400-410, 2013.

25. Zhou, K., "Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of CuO Nanocrystals with Various Shapes", *Nanotechnology*, Vol. 17, pp. 3939-3943, 2006.