

تهیه و مشخصه‌یابی نانو ذرات شیشه زیست فعال اصلاح سطحی شده توسط عامل زوجی ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متا اکریلات

علی عبدالهی^۱، محمدرضا سائری^{۱*}، فرهنگ تیرگیر^۱، علی دوست محمدی^۱ و حسین شریفی^۱

۱- دانشکده مهندسی مواد- دانشگاه شهرکرد

۲- دانشکده پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرکرد

(دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۰۸/۲۶- دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۱۱/۲۸)

چکیده - در این پژوهش نانو ذرات شیشه زیست فعال (NBG) با موفقیت توسط روش سل-ژل تهیه شد. سپس به منظور بهبود قابلیت پراکنده شدن ذرات، عملیات اصلاح سطحی آنها توسط عامل زوجی تری متوکسی سیلیل پروپیل متااکریلات انجام گرفت. بدین منظور از روش شیمی تر استفاده گردید که طی آن ذرات شیشه زیست فعال به همراه تولوئن (حلال) و ماده اصلاح ساز تحت اتمسفر نیتروژن و به مدت ۶ ساعت هم زده شد. سپس به منظور بررسی اتصال عامل زوجی سیلانی به سطح NBG، قبل و بعد از انجام عملیات اصلاح سطحی، آزمون های FTIR و AFM انجام گرفت. تصاویر AFM نشان داد که قابلیت پراکنده شدن ذرات پس از اصلاح سطحی به طور چشمگیری افزایش یافته است. در طیف FTIR ذرات اصلاح شده، پیک های مشخصه CH_2 ، CH_3 و C=O آشکار شد. آنالیزهای مذکور، ایجاد پیوند کوالانسی گروه های خاص تری متوکسی سیلیل پروپیل متااکریلات به سطح نانو ذرات شیشه زیست فعال را تایید کرد. در ادامه با استفاده از مواد اولیه فوم پلی یورتان و نانو ذرات شیشه زیست فعال سنتز شده، داربست کامپوزیتی پلیمر/سرامیکی ساخته شد و مورفولوژی و اندازه تخلخل و نیز استحکام فشاری و زیست فعالی توسط های داربست کامپوزیتی حاصله، بررسی گردید. نتایج نشان داد که داربست های زیستی با دارا بودن نیازهای اساسی برای استفاده در مهندسی بافت استخوان (۹۰٪ تخلخل و قطر حفره ۶۰۰-۲۰۰ میکرومتر) با موفقیت ساخته شده اند. جزء پلیمری پوشش، بر ارتباط حفرات داربست و همچنین زیست فعالی نانو ذرات شیشه زیستی تأثیری نداشت. افزایش استحکام فشاری داربست و همچنین زیست فعالی مناسب داربست حاوی نانو ذرات شیشه زیست فعال اصلاح سطحی شده در مایع شبیه سازی شده بدن نشان داد که این داربست، کاندید مناسبی جهت استفاده به عنوان داربست زیستی است.

واژگان کلیدی: نانو ذرات، کامپوزیت، شیشه زیست فعال، اصلاح سطحی، پلی گلیسرول سبیکیت، داربست زیستی، سل-ژل.

* مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: Saeri_mohammad@yahoo.com

Preparation and characterization of the sol-gel nano-bioactive glasses modified by the coupling agent 3-(Trimethoxysilyl) Propyl methacrylate

A. Abdolahi¹, M.R. Saeri^{1*}, F. Tirgir², A. Doostmohammadi¹ and H. Sharifi¹

1- Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Iran
2- Department of Polymer, Faculty of Science, Islamic Azad University, Shahrekord Branch, Shahrekord, Iran

Abstract: *In this study, NBG was successfully achieved through a sol-gel technique, and to further improve its dispersibility, a crylate coupling agent was coupled onto the surface of the NBG. The 3-(Trimethoxysilyl)Propylmethacrylate coupling agent was used to the surface modification of the synthesized NBG by a wet-chemical method in a dynamic inert nitrogen atmosphere. The surface properties of the biomaterials before and after modification were characterized and compared using FTIR and AFM techniques. The characteristic peaks in FTIR spectra indicated that -CH₂, -CH₃ and C=O groups appeared on the surface of modified NBG, and also, AFM analysis revealed that the dispersibility of surface modified NBG was improved, significantly. The above results proved that the desired groups of 3-(Trimethoxysilyl)Propyl methacrylate had been covalently bonded onto the surface of NBG. Besides, a nanocomposite scaffold was synthesized using the synthesized NBG and polyurethane foam as raw materials. The morphology of pores, porosity contents, compress strength and bioactivity of the scaffold were studied. The results showed that the biological scaffolds for use in bone tissue engineering with the basic requirements (90% porosity and 200-600 μm pore diameter) were successfully prepared. The polymer component had no effect on the relationship between the scaffold pores and bioactivity of bioglass nanoparticles. Improvement of compressive strength and proper bioactivity of the resulted scaffold showed that it is an acceptable candidate for biomaterials applications.*

Keywords: *Bioactive glass, Biological Scaffold, Composite, Nano particles, Sol-Gel, Surface modification*

۱- مقدمه

سرامیک‌ها در اغلب موارد با بافت مجاور خود واکنش می‌دهند و در عین سازگاری، پیوندی محکم ایجاد می‌کنند. پس از کشف شیشه‌های زیست‌فعال توسط پروفیسور هنج^۱، از آن‌ها در بسیاری از زمینه‌های پزشکی استفاده شده است. ترکیب شیشه‌های زیست‌فعال در محدوده وسیعی تغییر می‌کند بدون آنکه آنها خواص زیست‌فعالی خود را از دست بدهند. در مقایسه با شیشه‌های زیست‌فعال، هیدروکسی‌آپاتیت تنها به بافت‌های سخت پیوند می‌خورد. به علاوه، شیشه‌های زیست‌فعال بسیار سریع‌تر از هیدروکسی‌آپاتیت با بافت پیوند می‌خورند [۱، ۲]. توانایی پیوند خوردن این مواد به بافت موجود زنده، به تشکیل لایه کربنات آپاتیت بر روی سطح آن‌ها بستگی دارد [۳]. گزارش شده است که شیشه‌های زیست‌فعال بر استئوبلاست‌ها و تکثیر و تمایز سلول‌های استرومال مغز استخوان موثر هستند [۴-۵]. هم‌چنین دیده شده که شیشه‌های زیست‌فعال می‌توانند به‌طور مستقیم، سلول‌ها را در سطح ژنتیکی تحت تأثیر قرار دهند [۶].

روش سل ژل از طریق کنترل انجام واکنش‌های رسوبی، روشی پر قابلیت برای تولید نانو ذرات سرامیکی است. در مورد تهیه نانو ذرات شیشه زیست‌فعال به‌وسیله روش سل ژل گزارش‌های بسیاری ارائه شده است [۷]. تأثیر سطوح و ذرات نانو بر رفتار سلولی و فعل و انفعالات سلول- ماده کاملاً شناخته شده است. از این‌رو، برای کاربرد در مهندسی بافت، سرامیک‌های نانوفاز (دانه نانو) در مقایسه با سرامیک‌های میکروفاز (دانه میکرو) مناسب‌ترند. با استفاده از انجام آزمون‌های آزمایشگاهی بر روی نانو بیوسرامیک‌ها (مانند هیدروکسی‌آپاتیت^۲) نشان داده شد [۸] که زمانی که اندازه دانه یا الیاف بیوسرامیک‌ها کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر باشد، تکثیر و ازدیاد استئوبلاست‌ها و نیز عمل‌کردهای دراز مدت زیستی می‌تواند افزایش یابد. به‌همین دلیل، علم بیونیک (علم فرایندهای زیستی) و حوزه مهندسی بافت استخوان توجه زیادی به حوزه‌های مرتبط با نانو مواد کرده است [۸].

از این‌رو پژوهش در مورد تهیه و مشخصه‌یابی نانو ذرات شیشه زیست‌فعال اصلاح شده به‌منظور کاربرد در مهندسی

بافت استخوان مورد توجه قرار گرفته است. نانوذرات شیشه زیستی به دلیل مساحت سطح و قطبیت بالا، به محض ورود به یک محیط پراکنده ساز با قطبیت کم، کلوخه می شوند. اهمیت بررسی کلوخه شدن نانوذرات در یک محیط پراکنده کننده مثلاً ایجاد ذرات کلئیدی (که همان خوشه های ذراتند) باعث تغییر ابعاد پودر نانوذرات می شود [۹، ۱۰]. هم چنین اثرات این کلوخه ای شدن [۱۱] و اثرات تغییر ابعاد نانو ذرات در بسیاری از خواص آن ها مثلاً بر روی آزمون های میزان سمیت، در پژوهش های اخیر [۱۰، ۱۲، ۱۳] ثابت شده است. شایان ذکر است که اخیراً آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا با اعطای بودجه های چند صد هزار دلاری، پروژه هایی را برای بررسی تأثیر کلوخه شدن بر سمیت نانوذرات تصویب کرده است که یکی از آخرین این پروژه ها در سال ۲۰۱۲ میلادی به پایان رسید و نتایج آن در دسترس عموم قرار گرفته است [۱۴]. در پژوهش حاضر، به منظور بهبود خاصیت پراکنده شدن (دیسپرس شدن) نانو ذرات در حلال غیرقطبی، یک روش ساده معرفی شده است که طی آن ماده اصلاح ساز با پیوند خوردن به سطح نانوذرات شیشه زیستی باعث کاهش قطبیت آن ها می شود. از طرفی دیگر، در مورد استفاده از ذرات شیشه زیستی به همراه فاز پلیمری (به صورت بیوکامپوزیت سرامیک- پلیمر) گزارش هایی زیادی ارائه شده است [۲، ۱۵، ۱۶]. با توجه به این که بین فاز سرامیکی شیشه و پلیمر پیوند مناسبی ایجاد نمی شود، لذا عملیات اصلاح سطحی با ایجاد یک دنباله آلی بر روی سطح نانو ذرات باعث بهبود اتصال ذرات شیشه زیستی به فاز پلیمری می شود (تهیه نانو بیو کامپوزیت). بنابراین در این مقاله، چگونگی تهیه نانو ذرات شیشه زیست فعال و هم چنین مراحل انجام اصلاح سازی سطحی آن ها، شرح داده شده است. در ادامه پژوهش، با استفاده از این ذرات عمل کرد زیستی و مکانیکی در ساخت داربست کامپوزیتی نانوذرات شیشه زیستی - پلی گلیسرول سباستیک مورد بررسی قرار گرفته است که در مقاله های دیگری به آن پرداخته خواهد شد.

۲- روش آزمون

۲-۱- مواد مصرفی

مواد به کار رفته در پژوهش حاضر عبارتند از کلسیم نترات چهارآبه ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; CN)، تری اتیل فسفات ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$; TEP)، تترا اتیل اورتوسیلیکات ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$; TEOS)، تولوئن (C_7H_8)، ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متا اکریلات 3 ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$)، کلسیم کلرید (CaCl_2)، بنزوفنون ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$) و سدیم (Na). تمام مواد از شرکت مرک آلمان خریداری شد.

۲-۲- ساخت نانو ذرات شیشه زیست فعال به روش

سل-ژل

روشی مشابه با روش کدیو همکارانش [۱۷] در این رابطه استفاده شد. بدین ترتیب که ابتدا آب مقطر به همراه کاتالیزور (اسید نیتریک ۲N) به مدت ۱۰ دقیقه با هم زدن مغناطیسی و با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد هم زده شد. کاتالیزور مورد استفاده روی pH محلول و در نتیجه روی سرعت نسبی واکنش های هیدرولیز و تراکم پذیری تأثیرگذار است. هم چنین به خوبی مشخص شده است که اندازه ی ذرات نهایی پودر حاصل از سل-ژل بستگی به نوع کاتالیزور مصرفی دارد. پس از آن TEOS با واسطه الکلی اتانول و با رعایت نسبت مناسب به محلول اضافه و محلول به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. در اینجا واکنش هیدرولیز باعث جایگزین شدن گروه های الکوکسید با گروه های هیدروکسیل شده، پیوندهای Si-O-Si در حین فرایند متراکم شدن بعدی شکل می گیرند.

سپس تری اتیل فسفات و نترات کلسیم چهارآبه، به ترتیب و با فاصله زمانی نیم ساعت به محلول فوق اضافه و جهت تکمیل واکنش های هیدرولیز، محلول دو ساعت دیگر توسط هم زدن مغناطیسی با شرایط یاد شده هم زده شد. پس از تشکیل، ژل به مدت دو ساعت در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد نگه داشته شد. ژل به دست آمده پس از پیرسازی، به مدت ۲۴ ساعت در

خشک کن با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و سپس به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. نمونه پس از خارج شدن از خشک‌کن به مدت یک ساعت وارد کوره با دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد شد تا شیشه زیست فعال به دست آید.

۲-۳-۳- اصلاح سطحی نانو ذرات شیشه زیست فعال

در این پژوهش برای اصلاح سطحی نانو ذرات شیشه زیست فعال از تری متوکسی سیلیل پروپیل متا اکریلات، استون، تولوئن، بنزوفنون، کلرید کلسیم و فلز سدیم استفاده شد. این فرایند در دو مرحله خشک نمودن تولوئن و پیوند خوردن تری متوکسی سیلیل پروپیل متا اکریلات به سطح ذرات شیشه زیست فعال صورت می‌گیرد که در ادامه هر کدام به صورت جداگانه شرح داده می‌شود.

۲-۳-۱- فرایند خشک نمودن تولوئن

با توجه به جذب رطوبت توسط حلال‌ها، معمولاً شاهد درصد ناچیزی از رطوبت در حلال‌ها خواهیم بود. وجود این مقدار رطوبت در فرایند پلیمریزاسیون مانع از انجام فرایند پلیمره شدن خواهد شد. به منظور حذف رطوبت موجود در حلال، فرایند خشک نمودن به شرح ذیل انجام شد.

در ابتدا ۲۰۰ میلی لیتر تولوئن به همراه ۴ گرم کلرید کلسیم در یک ارلن ۵۰۰ میلی لیتری با هم مخلوط و سپس محلول تهیه شده به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد بر روی هم‌زن الکتریکی قرار داده می‌شود. فرایند تقطیر تولوئن در دمای ۱۱۲ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود. سپس به تولوئن تقطیر شده، بنزوفنون و فلز سدیم اضافه شده، مخلوط در دمای ۱۱۲ درجه سانتی‌گراد تحت فرایند رفلکس قرار داده می‌شود. این واکنش تا زمانی که رنگ حلال از سفید به آبی تیره تغییر رنگ دهد، ادامه می‌یابد. پس از مشاهده تغییر رنگ، محلول مورد نظر در دمای ۱۱۲ درجه سانتی‌گراد دوباره تقطیر می‌شود. تولوئن به دست آمده در این مرحله، تولوئن خشک و عاری از

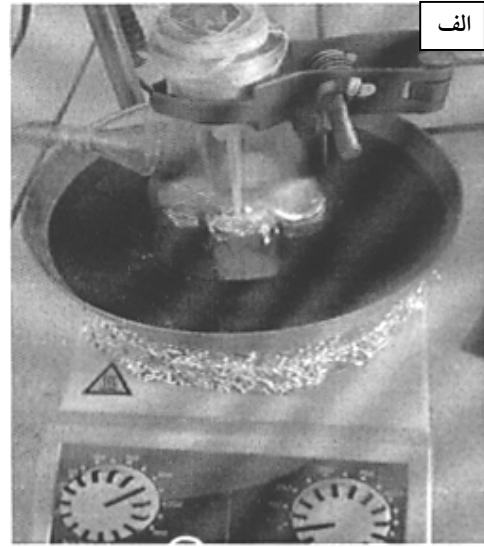
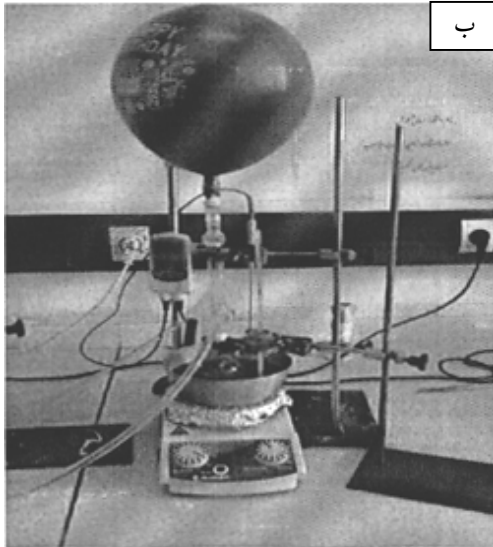
هرگونه رطوبت است.

۲-۳-۲- ایجاد پیوند بین تری متوکسی سیلیل پروپیل متا اکریلات و نانوذرات شیشه زیست فعال

مقداری از ذرات شیشه زیست فعال ساخته شده، توسط عامل زوجی سیلانی تری متوکسی سیلیل پروپیل متا اکریلات مورد اصلاح‌سازی سطحی قرار گرفت. از روشی مشابه با روش اکسزیا و همکارانش [۱۸] در این رابطه استفاده شد. بدین ترتیب که در ابتدا ۲ گرم از پودر شیشه زیست فعال آسیاب و پس از خشک کردن در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به ۲۰ میلی لیتر تولوئن اضافه شد و با اضافه کردن ۲ میلی لیتر عامل سیلانی در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت تحت اتمسفر نیتروژن هم‌زده شد (شکل ۱-الف). سپس تولوئن باقی‌مانده بر روی ذرات شیشه زیست فعال اصلاح‌شده با چندین بار شستشو و توسط فیلتراسیون خارج شد. ذرات شیشه زیست فعال اصلاح شده در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و در شرایط خلأ به مدت ۶ ساعت خشک شدند (شکل ۱-ب).

۲-۴- مشخصه یابی پودر شیشه زیست فعال

ترکیب عنصری (تحلیل کمی) ذرات نمونه پودر شیشه زیست فعال به وسیله تحلیل عنصری پرتو ایکس (XRF-Philips PW2404, Netherlands) مشخص و با ترکیب اولیه پودرهای ساخته شده مقایسه شد. ساختار فازی پودر شیشه زیست فعال ساخته شده، به کمک تحلیل پراش پرتو ایکس (SEIFERT XRD 3003, Germany) و به منظور تایید فاز شیشه مورد ارزیابی قرار گرفت. تیوپ به کار رفته پرتو $Cu\ ka$ با طول موج ۱/۵۴ انگستروم و فیلتر آن از جنس نیکل بود. اندازه گام‌ها ۰/۰۸ درجه، مدت زمان توقف در هر گام ۱ ثانیه و دامنه زاویه پراش ۹۰-۱۰ درجه انتخاب شد. ولتاژ اعمالی برابر ۴۰ کیلو ولت و جریان معادل ۳۵ میلی‌آمپر بود. بنیان‌های مولکولی نمونه‌های شیشه زیست فعال و شیشه



شکل ۱- الف) تجهیزات اصلاح سطحی شیشه زیست فعال تحت اتمسفر نیتروژن و
ب) تجهیزات خشک کردن ذرات شیشه زیست فعال تحت خلاء

جدول ۱- نتایج ارزیابی عنصری فلورسانس پرتو ایکس (XRF)
شیشه زیست فعال ساخته شده

ترکیب	SiO ₂	CaO	P ₂ O ₅
درصد وزنی	۵۷/۸۵	۳۴/۳۲	۷/۸۳

به دست آمده از درصدهای وزنی، مطابق با درصدهای وزنی شیشه زیست فعال 58S بود.

۳-۱-۲- تحلیل فازی

نتایج ارزیابی ساختار فازی پودر شیشه زیست فعال به کمک آزمون پراش پرتو اشعه ایکس در شکل ۲ نشان داده شده است. الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه پودر شیشه زیست فعال که با روش سل-ژل تهیه شده بود، نشان داد که نمونه دارای ساختاری کاملاً غیربلوری (آمورف) است.

۳-۲- ارزیابی پودر شیشه زیستی به کمک میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

تصاویر حاصل از تحلیل میکروسکوپ نیروی اتمی به وضوح نشان می‌دهد که ذرات پودر شیشه زیست فعال اصلاح شده

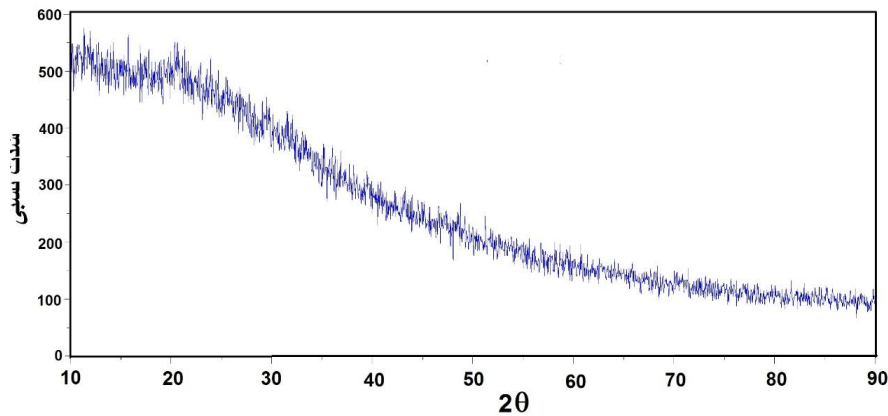
زیست فعال اصلاح شده توسط طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) مورد بررسی قرار گرفت. مقدار ۲ میلی گرم از نمونه پودر خشک با ۳۰۰ میلی گرم پودر KBR خشک مخلوط و تحت فشار هیدرولیکی ۲۰ تن به شکل یک قرص فشرده شد. سپس قرص جامد در نگهدارنده مغناطیسی دستگاه FTIR قرار گرفت. طیف‌های FTIR از هر دو پودر اصلاح شده و اصلاح نشده تهیه شد. با هدف بررسی شکل و اندازه ذرات پودر شیشه زیست فعال، از میکروسکوپ نیروی اتمی^۴ (AFM) مدل (Nano Wizard II) و ساخت کمپانی JPK آلمان استفاده شد. به منظور بررسی تأثیر عملیات اصلاح سطحی بر تحلیل عنصری پودر شیشه زیستی، از طیف سنجی توزیع انرژی پرتو X (EDS) نصب شده بر روی دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM, Philips XLS, Netherlands) استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

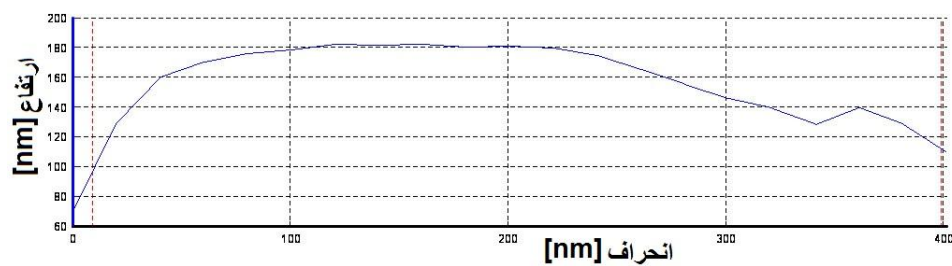
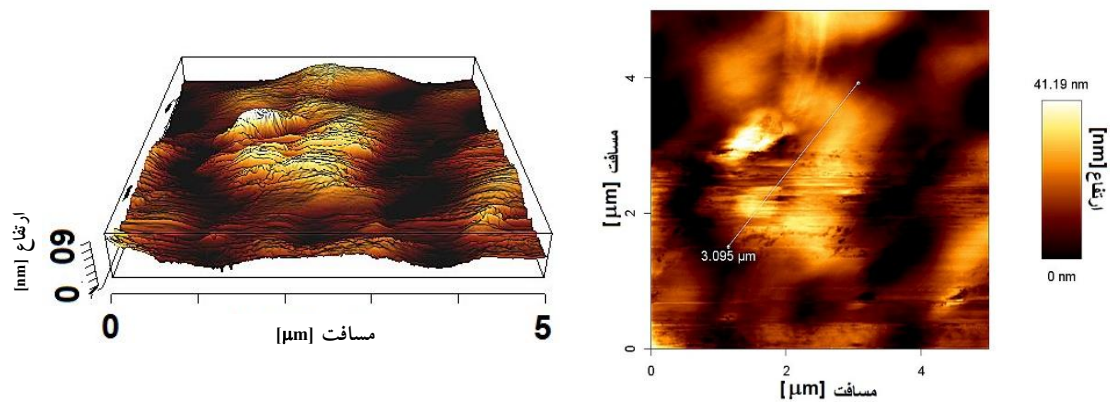
۳-۱- مشخصه یابی نانو پودر شیشه زیست فعال

۳-۱-۱- ارزیابی عنصری با استفاده از XRF

نتایج تحلیل عنصری فلورسانس پرتو ایکس (XRF) نمونه شیشه زیست فعال در جدول ۱ آورده شده است. نتایج



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس پودر شیشه زیست فعال ساخته شده



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی ذرات شیشه زیست فعال خام (اصلاح نشده)

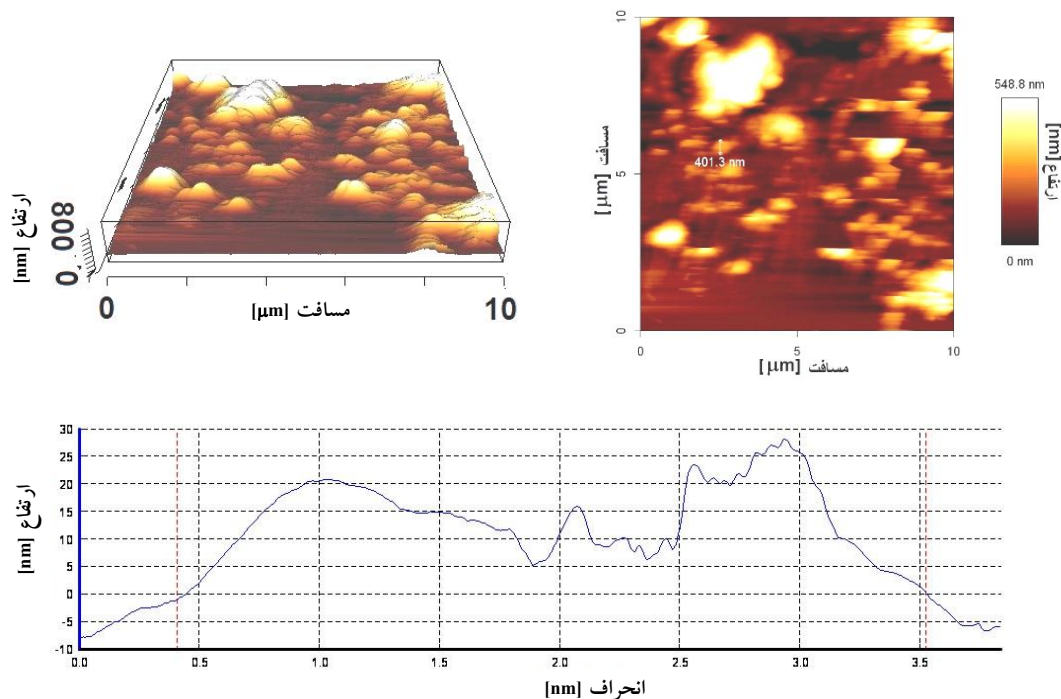
بهتری بودند.

دارای ویژگی تفرق پذیری^۵ بسیار بهتری از ذرات شیشه اصلاح نشده هستند (شکل های ۳ و ۴). هم چنین این تصاویر اندازه نانو ذرات ساخته شده را تایید کرد. ذرات شیشه زیستی اصلاح نشده قادر به پراکنده شدن در استون نبودند و کلوخه شدند. در مقابل ذرات شیشه زیستی اصلاح شده به دلیل دفع استریک و نیز کاهش قطبیت که در نتیجه اتصال عامل زوجی سیلانی به سطح آن‌ها به وجود آمده بود دارای خواص پراکنده سازی بسیار

۳-۳- ارزیابی پودر شیشه زیستی با طیف سنجی توزیع

انرژی پرتو X

ارزیابی پودر شیشه زیستی و شیشه زیستی اصلاح شده با طیف سنجی توزیع انرژی X نشان داد که تفاوت مشخصی در ترکیب این دو نوع پودر وجود ندارد (شکل های ۵ و ۶).



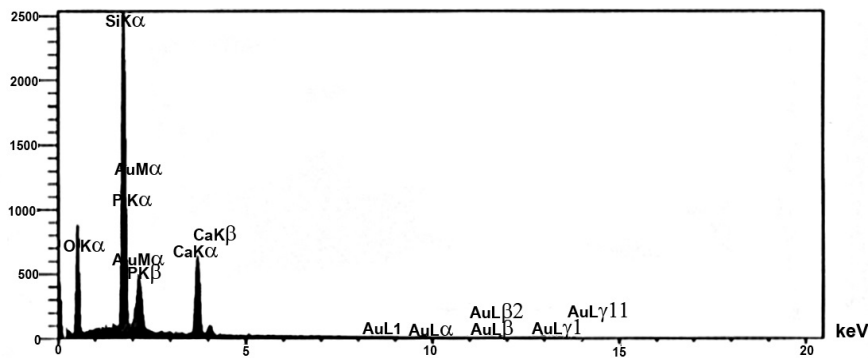
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی ذرات شیشه زیست فعال اصلاح شده در استون

کشتی در قالب ساختار چهار وجهی SiO_4 است. پیوند cm^{-1} 3489 نیز مربوط به H-O-H کششی و پیوند cm^{-1} 1639 مربوط به O-H خمشی (آب مولکولی) است [۱۵، ۱۹]. با مقایسه طیف FTIR به دست آمده از پودر شیشه زیست فعال و شیشه زیست فعال اصلاح شده، تفاوت‌های مشخصی دیده می‌شود. قله cm^{-1} 1723 به C=O کششی (گروه کربونیل استری) و قله cm^{-1} 1471 به C-H خمشی مربوط است. قله‌های در محدوده cm^{-1} 2962 – 2932 و cm^{-1} 814 به ترتیب به پیوندهای ارتعاشی کششی -CH_2 و ارتعاشی خمشی $(\text{CH}_2)_n$ مربوط می‌شود که بیانگر وجود گروه‌های $\text{-CH}_2\text{CH}_3$ بر روی سطح نانو ذرات اصلاح شده است [۲۰]. از آنجایی که ذرات شیشه زیستی فاقد گروه‌های -CH_2 و C=O است، لذا ظهور این گروه‌ها بر روی سطح ذرات شیشه زیستی اصلاح شده ناشی از عامل اصلاح ساز سطحی است. بنابراین عامل زوجی تری متوکسی سیلیل پروپیل متا اکریلات به سطح نانو ذرات شیشه پیوند خورده است. برای درک بهتر، واکنش‌های انجام گرفته در حین اصلاح سطحی نانو ذرات شیشه زیستی در

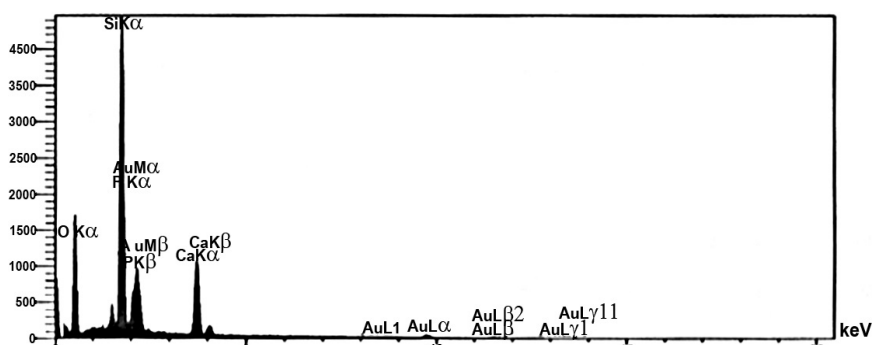
به عبارت دیگر با اصلاح سطحی ذرات شیشه زیستی تغییری در ترکیب آن به وجود نمی‌آید. پژوهشی که اکسیزا و همکارانش [۱۸] بر روی نانو ذرات شیشه زیست فعال اصلاح سطحی شده توسط عامل زوجی گاما-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان^۶ انجام دادند نتایج مشابهی را نشان داد که حاکی از موفقیت آمیز بودن انجام واکنش شیمیایی بین زنجیره‌های $\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$ ماده اصلاح ساز و گروه‌های سیلانول (Si-OH) نانو ذرات شیشه زیستی بود. آن گروه‌ها در ادامه واکنش به Si-O-Si متراکم شد که همراه با تولید اتانول بود.

۴-۳- تحلیل شیشه زیست فعال با طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)

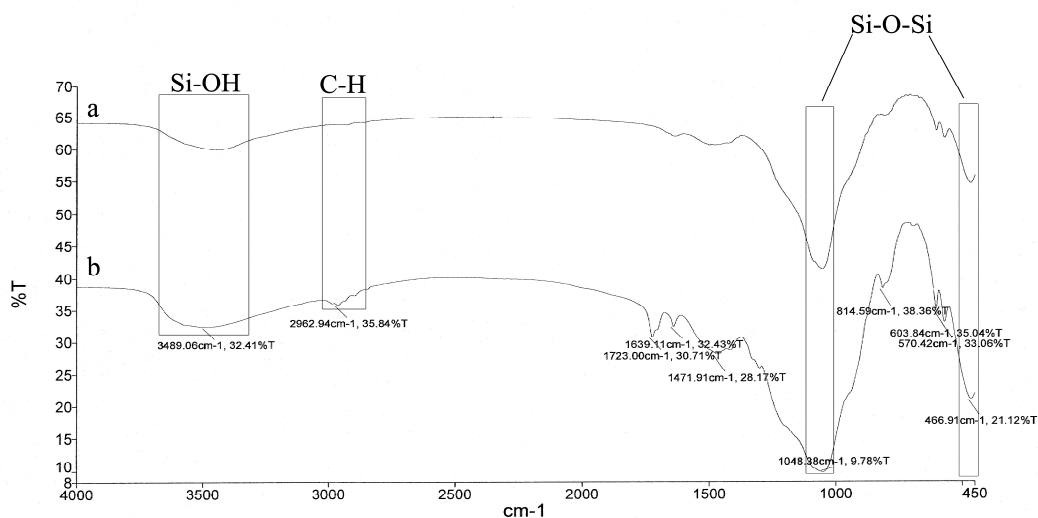
نمونه‌های شیشه زیست فعال و شیشه زیست فعال اصلاح شده توسط طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷). در نمونه شیشه زیست فعال، پیوند cm^{-1} 466 مربوط به Si-O-Si و پیوندهای cm^{-1} 570 و cm^{-1} 603 مربوط به P-O است. پیوند cm^{-1} 1048 مربوط به Si-O-Si نامتقارن



شکل ۵- ارزیابی پودر شیشه زیستی اصلاح شده با طیف سنجی توزیع انرژی پرتو X



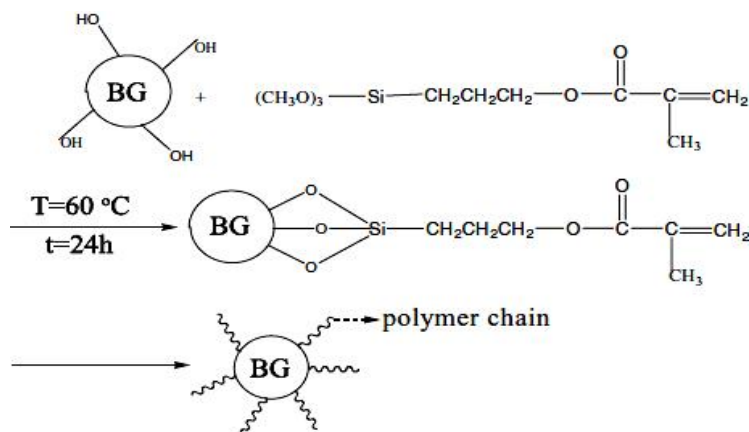
شکل ۶- ارزیابی پودر شیشه زیستی اصلاح نشده با طیف سنجی توزیع انرژی پرتو X



شکل ۷- تحلیل شیشه زیست فعال (a) و شیشه زیست فعال اصلاح شده (b) توسط طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)

پودر اصلاح سازی شده بدلیل سمیت آن ضروری است. در طی واکنش‌های مرحله به مرحله نشان داده شده در شکل ۸، نانو ذرات شیشه زیستی در تماس با ماده اصلاح ساز ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متااکریلات قرار می‌گیرند و

شکل ۸ به تصویر کشیده شده است. علاوه بر این طیف مشخصه تولوئن به صورت دندان‌دندانه در محدوده $2000 - 1665 \text{ cm}^{-1}$ در طیف FTIR شیشه زیستی اصلاح شده ملاحظه می‌شود. شایان ذکر است که جداسازی تولوئن در طی مراحل استفاده از



شکل ۸- واکنش های انجام گرفته بر روی سطح ذرات شیشه در حین فرایند اصلاح سطحی نانو ذرات شیشه زیست فعال

عنصری، غیربلورین و عاری بودن از هرگونه ناخالصی شیشه زیستی 58S ساخته شده را تایید کرد.

- اصلاح نانو ذرات شیشه به وسیله عامل زوجی تری متوکسیل سیلیل پروپیل متا اکریلات تحت شرایط خاص و توسط روش شیمی تر انجام گرفت و تحلیل EDS نشان داد که عملیات اصلاح سطحی نانو ذرات، تغییری در ترکیب عنصری آن‌ها به وجود نیاورده است.
- مطالعه نمونه‌ها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی نشان داد ذرات اصلاح شده دارای طول و عرض ۲۰۰-۵۰۰ نانومتر و ارتفاع ۳۰-۱۵۰ نانومتر هستند.
- آزمایش نمونه‌ها توسط طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ نشان داد عامل سیلانی از طریق واکنش دی هیدراسیون گروه‌های Si-OH و Si-OCH₂CH₃ به صورت کوالانسی به سطح نانو ذرات پیوند زده شد. ظهور این گروه‌ها در طیف FTIR ذرات شیشه اصلاح شده، ایجاد این پیوند را تأیید کرد و نشان‌دهنده اصلاح شدن سطح ذرات شیشه زیست فعال شده بود.

تحت مکانیزم تشکیل پیوند کوالانسی، بین آن‌ها واکنش رخ می‌دهد. ابتدا ذرات شیشه زیست‌فعال به صورت یکنواخت در تولوئن حل می‌شود تا آماده پیوند خوردن به عامل زوجی شوند و در مرحله بعد اصلاح ساز به محلول اضافه و در آن حل می‌شود و در مرحله نهایی، واکنش متراکم شدن که منجر به تشکیل Si-O-Si می‌شود بین آن‌ها رخ می‌دهد. بنابراین، ترکیب شیمیایی شناسایی شده به وسیله تحلیل‌های EDX و FTIR پیش و پس از غوطه‌وری در محلول حاوی اصلاح ساز، می‌تواند ترکیب شیشه زیست فعال 58S باشد که توسط کدی و همکارانش ارائه شد [۱۷]. تشکیل دنباله آلی در ماده بیانگر این مطلب است که نمونه‌ها توانایی تکثیر سلولی را دارند و زیست‌پذیر هستند [۲۱، ۲۲].

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش برای تهیه نانو ذرات شیشه زیست فعال، روش سل-ژل به کار گرفته شد. هم‌چنین برای بهبود خاصیت پراکنده شدن ذرات شیشه زیستی، عملیات اصلاح سطحی بر روی آن‌ها انجام گرفت. با انجام اصلاح سطحی نانو ذرات شیشه زیست فعال و با توجه به مطالعات و آزمایش‌های انجام گرفته، نتایج زیر به دست آمدند:

- نتایج آزمایش XRF نشان داد ذرات شیشه زیست فعال 58S با موفقیت به روش سل-ژل تهیه شده است و تحلیل فازی و

1. Hench
2. Hydroxyapatite (HA)
3. (Trimethoxysilyl) Propyl methacrylate

4. Atomic Force Microscope
5. dispersant
6. Gamma-aminopropyltriethoxysilane

مراجع

1. Schrooten, J., Van Oosterwyck, H., Vander Sloten, J. and Helsen, J.A., "Adhesion of New Bioactive Glass Coating", *Journal of Biomedical Materials Resource*, Vol. 44, pp. 243-252, 1999.
2. Verrier, S., Blaker, J.J., Maquet, M., Hench, L.L. and Boccaccinia, R.A., "PDLA/Bioglass Composites for Soft-Tissue and Hard-Tissue Engineering: An In Vitro Cell Biology Assessment", *Biomaterials*, Vol. 25, pp. 3013-3021, 2004.
3. Kokubo, T. "Bioactive Glass Ceramics: Properties and Applications", *Biomaterials*, Vol. 12, pp. 155-163, 1991.
4. Bosetti, M. and Cannas, M. "The Effect of Bioactive Glasses on Bone Marrow Stromal Cells Differentiation", *Biomaterials*, Vol. 26, pp. 3873-3879, 2005.
5. Foppiano, S., Marshall, S.J., Marshall, G.W., Saiz, E. and Tomsia, A.P., "Bioactive Glass Coatings Affect the Behaviour of Osteoblast-Like Cells", *Acta Biomaterialia*, Vol. 3, pp. 765-771, 2007.
6. Hench, L.L., "Genetic Design of Bioactive Glass", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 29, pp. 1257-1265, 2009.
7. Xia, W. and Chang, J., "Preparation and Characterization of Nano-Bioactive-Glasses (NBG) by a Quick Alkali-Mediated Sol-Gel Method", *Material Letters*, Vol. 61, pp. 3251-3253, 2007.
8. Webster, T.J., Ergun, C., Doremus, R.H., Siegel, R.W. and Bizios, R. "Enhanced Functions of Osteoblasts on Nanophase Ceramics", *Biomaterials*, Vol. 21, 1803-1810, 2000.
9. Stumm, W. and Morgan, J.J., "Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters", 3rd ed., Environment Science and Technology, A Willey Interscience Series of Tests and Monographs, 1996.
10. Jiang, J.K., Oberdorster, G., and Biswas, P., "Characterization of Size, Surface Charge, and Agglomeration State of Nanoparticle Dispersions for Toxicological Studies", *Journal of Nanopart Resource*, Vol. 11, pp. 77-89, 2009.
11. Zook, J.M., Maccuspie, R.I., Locascio, L.E., Halter, M.D. and Elliott, J.T., "Stable Nanoparticle Aggregates/ Agglomerates of Different Sizes and the Effect of their Size on Hemolytic Cytotoxicity", *Nanotoxicology*, Vol. 5, pp. 517-530, 2011.
12. Maynard, A.D. and Aitken, R.J., "Assessing Exposure to Airborne Nanomaterials: Current Abilities and Future Requirements", *Nanotoxicology*, Vol. 1, pp. 26-41, 2007.
13. Powers, K.W., Palazuelos, M., Moudgil, B.M. and Roberts, S.M., "Characterization of the Size, Shape, and State of Dispersion of Nanoparticles for Toxicological Studies", *Nanotoxicology*, Vol. 1, pp. 42-51, 2007.
14. U.S. EPA., "Nanomaterial Case Study: Nanoscale Silver in Disinfectant Spray (Final Report)", U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-10/081F, 2012.
15. Costa, H.S., Rocha, M.F., Andrade, G.I., Barbosa-Stancioli, E.F., Pereira, M.M., Orefice, R.L., Vasconcelos, W.L. and Mansur, H.S., "Sol-Gel Derived Composite from Bioactive Glass-Polyvinyl Alcohol", *Journal of Material Science*, Vol. 43, pp. 494-502, 2008.
16. Yao, J., Radin, S., Leboy, S. and Ducheyne, P. "The Effect of Bioactive Glass Content on Synthesis and Bioactivity of Composite Poly (Lactic-Co-Glycolic Acid) / Bioactive Glass Substrate For Tissue Engineering", *Journal of Biomaterials*, Vol. 26, pp. 1935-1945, 2005.
17. El-Kady, A.M., Ali, A.F., Rizk, R.A. and Ahmed, M.M., "Synthesis, Characterization and Microbiological Response of Silver Doped Bioactive Glass Nanoparticles", *Journal of Ceramic International*, Vol. 38, pp. 177-188, 2012.
18. Chen, X., Guo, C. and Zhao, N., "Preparation and Characterization of the Sol-Gel Nano-Bioactive Glasses Modified by the Coupling Agent Gamma-aminopropyltriethoxysilane", *Journal of Applied Surface Science*, Vol. 255, pp. 466-468, 2008.
19. Zhang Y. and Wang M., "A New Method to Probe the Structural Evolution during the Heat Treatment of SiO₂-P₂O₅ Gel Glasses", *Material Science and Engineering B*, Vol. 67, pp. 99-101, 1999.
20. Roucoules, V., Gaillard, F., Mathia, T.G. and Lanteri, P., "Hydrophobic Mechanochemical Treatment of Metallic Surfaces: Wettability Measurements as a Means of Assessing Homogeneity", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 97, pp.179-203, 2002.
21. Curran, J.M., Chen R. and Hunt JA. "The Guidance of Human Mesenchymal Stem Cell Differentiation in Vitro by Controlled Modifications to the Cell Substrate", *Biomaterials*, Vol. 27, pp. 4783-4793,

2006.
22. Filippini, P., Rainaldi, G., Ferrante A., Mecheri B. Gabrielli, Bombace, M., Indovina, P.L. and Santini, M.T., "Modulation of Osteosarcoma Cell Growth and

Differentiation by Silane-Modified Surfaces", *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 55, pp. 338-349, 2001.