



Production of polylactic acid/chitosan polymer matrix scaffold reinforced with zinc oxide particles by 3D printing additive/welding manufacturing method and investigating their properties

L. Gadami Domabi, S. M. Rafiaei*, S. Jahanbazi Gojani


Materials Engineering Group, Golpayegan College of Engineering, Isfahan University of Technology, Golpayegan, 87717-67498, Iran.

Received 24 March 2023 ; Accepted 31 May 2023

Abstract

In this paper the production of chitosan and polylactic acid polymer scaffolds containing zinc oxide particles was carried out through the 3D printer method. Zinc oxide particles were processed through combustion synthesis method. According to the XRD results, the produced oxide has a high phase purity, and the evaporation of volatile impurities and the increase of crystallinity happened via performing the calcination process. In the X-ray diffraction pattern of PLA/ZnO/Chitosan, the broad peak in the range of 10-25 degrees indicates the amorphousness of the background polymer, and with the addition of ZnO, sharp and powerful peaks have appeared in the graph. The SEM images of zinc oxide synthesized by combustion method also showed that the size of ZnO nanoparticles is approximately 50 nm, while after the calcination heat treatment, the size of the particles increased greatly and reached an average size of 130-160 nm. Finally, the microscopic images obtained from the surface of scaffolds possessing 10% zinc oxide, 5% chitosan and polylactic acid showed that by optimizing the 3D printer, ZnO particles are uniformly dispersed in PLA/Chitosan polymer field.

Keywords: combustion synthesis, PLA/ZnO/Chitosan scaffold, 3D printer, zinc oxide, glycine, urea.

 *Corresponding Author: s.rafaei@iut.ac.ir



ساخت داربست زمینه پلیمری پلی لاکتیک اسید/ کیتوسان تقویت شده با ذرات اکسید روی به روش ساخت افزایشی/جوشکاری چاپ سه بعدی و بررسی خواص آن‌ها

لیلا قدمی دمایی، سید مهدی رفیعیایی*، سمانه جهانبازی گوجانی

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی گلپایگان، دانشگاه صنعتی اصفهان، گلپایگان، کد پستی 87717-67498

دریافت مقاله: 1402/01/04؛ پذیرش مقاله: 1402/03/10

چکیده

در این مقاله داربست‌های زمینه پلیمری کیتوسان و پلی لاکتیک اسید که حاوی ذرات اکسید روی هستند با به خدمت گیری چاپگر سه بعدی انجام گردید. ذرات اکسید روی از طریق روش سنتز احتراقی فرآوری گردیدند. در ادامه طبق نتایج XRD اکسید روی تولید شده دارای خلوص فازی بالایی می‌باشد و تبخیر ناخالصی‌های فرار و افزایش خواص کریستالی با انجام فرایند کلسینه کردن ایجاد گردید. در الگوی پراش اشعه ایکس PLA/ZnO/Chitosan پیک پهن در محدوده 10 تا 25 درجه نشان دهنده آمورف بودن پلیمر زمینه است و با افزوده شدن ZnO پیک‌های تیز و قدرتمندی در گراف بوجود آمده‌اند. تصاویر SEM اکسید روی سنتز شده با روش احتراقی نیز نشان داد که اندازه نانو ذرات ZnO دارای اندازه تقریبی 50 نانومتر هستند در حالی که پس از انجام عملیات حرارتی کلسینه کردن اندازه ذرات افزایش بسیار زیادی یافته و به اندازه متوسط و تقریباً 130-160 نانومتر رسیده است. در نهایت نیز تصاویر میکروسکوپی برگرفته از سطح داربست‌های حاوی 10% اکسید روی، 5% کیتوسان و پلی لاکتیک اسید نشان دادند که با رسیدن به شرایط بهینه چاپگر سه بعدی، ذرات ZnO به صورت یکنواخت و مناسبی در زمینه پلیمری PLA/Chitosan پراکنده شده‌اند.

کلمات کلیدی: سنتز احتراقی، داربست PLA/ZnO/Chitosan، چاپگر سه بعدی، اکسیدروی، گلاسیسین، اوره.

* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: s.rafaei@iut.ac.ir

1- مقدمه

اکسیدروی یک نیمه رسانا با پهنای باند انرژی بالا (3,37 الکترون ولت در دمای اتاق) و ساختار کریستالی آن از نوع ورتزیت است. از آنجایی که نانو ساختارهای مختلفی از اکسیدروی می‌توانند شکل بگیرند، در سال‌های اخیر

مورفولوژی ZnO مورد توجه بسیاری بوده است [1,2]. ZnO کاربردهای وسیعی در صنایع لاستیک‌سازی، الکتریکی، الکترونیکی، آرایشی و بهداشتی، لعاب سازی و در صنایع شیمیایی گوناگون دارد [3]. نانوذرات اکسیدروی در زمینه‌های مختلف پزشکی، به‌عنوان ضدسرطان، ضدباکتری، آنتی‌اکسیدان،

شامل ریختن یک دوغاب ریخته‌گری به داخل یک قالب متخلخل، (معمولاً از جنس گچ)، دادن زمان مناسب از چند دقیقه تا چند ساعت، برای انتقال آب از دوغاب به داخل قالب در اثر مکش لوله موئین، ایجاد یک لایه روی سطح و خارج کردن دوغاب اضافی است [6].

روش دیگری که برای تولید داربست فوق استفاده شده چاپ سه بعدی است که نمونه‌های تولیدی با این روش به دلیل دقت بالای آن و امکان پذیر بودن کنترل پارامترهای مختلف، خواص مطلوب‌تری دارند. چاپگر سه بعدی یک تکنولوژی مدرن و به روز است که این توانایی را دارد که هرگونه مدل سه بعدی را با هر پیچیدگی تولید کند [7].

در سال 2020 آقای رحمان و همکارانشان تحقیقاتی تحت عنوان توسعه نانوداربست‌های PLA/CS/ZnO و بهینه‌سازی خواص مکانیکی، حرارتی و جذب این داربست انجام دادند که بر طبق نتایج این تحقیق، با افزودن اکسیدروی به داربست ذکر شده استحکام پیوند آن افزایش یافت و با استفاده از مقادیر مختلف اکسیدروی در ساختار داربست، خواص آب‌گریزی آن بهبود پیدا کرد [8].

در سال 2019 گروهی از محققان نانو داربست‌های PLA حاوی نانو الیاف ZnO را به روش چاپگر سه بعدی تولید و بررسی کردند. بر طبق نتایج این تحقیقات با اضافه کردن اکسیدروی به پلی لاکتیک اسید، بلورینگی کلی نانوداربست افزایش یافت [9].

فیلم‌های نانوداربست Chitosan/PVA/ZnO در سال 2019 توسط آقای کومار و همکارانشان تولید شدند. زیست سازگاری لایه‌های نانوداربست Chitosan/PVA/ZnO و به دنبال آن کشف توانایی بالقوه این مواد برای استفاده در کاربردهای زیست پزشکی و زیست محیطی از دستاوردهای این تحقیق بود [10].

با توجه به مواردی که گفته شد در این پژوهش تولید داربست Chitosan/ZnO/PLA با روش چاپگر سه بعدی که در واقع رویکرد نسبتاً جدیدی است انجام و ساختارهای کریستالی و ریزساختار آن‌ها مورد مطالعه و بررسی قرار خواهد گرفت.

ضد دیابت، ضد انعقاد و ضد التهاب استفاده می‌شوند و از این نانوذرات برای تحویل دارو و تجویز بیولوژیک نیز استفاده می‌شود. اثبات شده‌است که نانوذرات اکسیدروی، زیست سازگارند و این یک ویژگی بارز در پیشرفت تحقیقات زیست پزشکی محسوب می‌شود [4].

روشی که در این پژوهش برای فرآوری اکسیدروی استفاده شده، سنتز احتراقی است که از دلایل انتخاب این روش می‌توان به سادگی انجام فرایند سنتز و عدم نیاز به تجهیزات گران قیمت و پیچیده اشاره کرد.

مواد حاصل از این فرایند نیز خلوص بالایی دارند و ویژگی بارز این روش دستیابی به ساختار کریستالی مطلوب است. به منظور ایجاد خواص مطلوب، داربست اکسیدروی، کیتوسان و پلی لاکتیک اسید با به خدمت‌گیری روش چاپگر سه‌بعدی ساخته شد. به دلیل خواصی مثل زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری پلی لاکتیک اسید، از این پلیمر در موارد زیادی استفاده می‌شود و دلیل استفاده گسترده از آن در پزشکی و مصارف دارویی نیز همین دو ویژگی است. برای بهبود خواص مکانیکی این ماده، از نانوذرات به دلیل مساحت سطح تماس بالا استفاده می‌شود.

اضافه کردن نانوذرات ZnO به پلی لاکتیک اسید خاصیت آنتی‌باکتریال بودن را ایجاد می‌کند. کیتوسان به دلیل دارا بودن ویژگی‌هایی مثل زیست سازگاری بالا، قدرت جذب مناسب، غیرسمی بودن، قابلیت پیوند با فلزات و پروتئین‌ها و چربی‌ها، در دسترس بودن قابلیت جذب شدن و استفاده در انتقال دارو و بسیاری از ویژگی‌های مطلوب دیگر، بسیار قابل توجه محققین بوده است. کیتوسان در توقف خونریزی و توقف رشد باکتری‌ها موثر است و کاربردهای زیادی در زمینه بیو مواد دارد. در مهندسی پزشکی این ماده در موارد متعددی همچون بهبود زخم، مهندسی بافت، ساخت حامل‌های دارویی، رهایش دارو و رهایش هدفمند داروهای ضدسرطان، رهایش واکسن‌ها، ژن‌تراپی و تصویرنگاری از ارگان‌های حیاتی نیز کاربردهای وسیعی دارد [5]. از جمله روش‌های تولید داربست فوق، ریخته‌گری دوغابی است که فرایند ریخته‌گری دوغابی یکی از روش‌های سنتی شکل‌دهی سرامیک‌ها است. ریخته‌گری دوغابی

2- مواد و روش‌ها

2-1- مواد اولیه و فرآوری مواد

مواد اولیه مورد استفاده شامل نیترات روی $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ، گلايسين $[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}]$ ، اوره $[\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}]$ ، آب مقطر، کلروفورم (به عنوان حلال)، پلی لاکتیک اسید، کیتوسان، نیترات یورویوم $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (به عنوان دوپنت) هستند. تجهیزات مورد استفاده در این پژوهش برای سنتز احتراقی شامل بشر، ترازوی دقیق، کوره الکتریکی دمای بالا و بوته آلومینایی هستند. در تحقیق حاضر نانو ذرات اکسیدروی به روش احتراقی حاصل شدند. از نمک نیترات روی به عنوان اکسید کننده و به منظور بررسی اثر نوع سوخت، دو نوع سوخت متفاوت (اوره، گلايسين) مورد استفاده قرار گرفت. برای تولید اکسیدروی به روش احتراقی در ابتدا مواد اولیه آزمایش با ترازوی با دقت 0/1 میلی گرم توزین گردیدند. در فرایند سنتز احتراقی که در سال‌های اخیر گسترش زیادی پیدا کرده است ابتدا محلولی از نیترات فلزهای مختلف با سوخت مناسب حرارت داده می‌شود تا محلول شفاف بدست آید. محلول بدست آمده به یک کوره الکتریکی که در دمای 500 درجه سانتی‌گراد تنظیم شده منتقل می‌گردد. پس از مدت زمان نسبتاً کوتاهی احتراق صورت می‌پذیرد و محصول پودری شکلی به جای می‌ماند. به بیان دیگر، با تبخیر آب موجود، محلول به یک ژل غلیظ تبدیل می‌شود. پس از ایجاد ژل دمای محلول به دمای اشتعال (T_{ig}) افزایش می‌یابد و با تشکیل شعله‌های نورانی و ایجاد صدا به پایان می‌رسد. زمانی که برای این سنتز صرف شده بسیار کوتاه و به مدت زمان 7 تا 20 دقیقه متغیر است. در مرحله بعد هم اکسیدروی دوپ شده با یورویوم تحت کلسیناسیون در دمای 800 درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. در ادامه از پودر اکسیدروی تولید شده برای ساخت داربست زمینه پلیمری، به همراه کیتوسان و پلی لاکتیک اسید استفاده گردید.

2-2- چاپ سه بعدی داربست‌ها

برای تولید داربست‌ها به روش انحلالی یا روبوکست در ابتدا پلی لاکتیک اسید، کیتوسان و اکسیدروی توزین شدند. سپس یک

حمام آب با دمای 60 درجه سانتی‌گراد آماده و پلی لاکتیک اسید درون بشر در کلروفورم حل شده و سپس اکسید روی و کیتوسان با وزن‌های مشخص به محلول اضافه می‌گردند. پس از حل شدن کامل مواد و یکدست شدن آن‌ها، محلول بدست آمده در کارتریج دستگاه چاپگر سه بعدی ریخته می‌شود. محلول از نازلی که قطر روزنه آن 400 میکرون است با فشار خارج می‌شود. در فرایندی که در این تحقیق بخمدت گرفته شد سرعت حرکت تا 10 میلی‌متر در ثانیه و ضخامت لایه‌ها نیز 300 میکرون می‌باشد. در این پژوهش لیست ترکیبات مختلفی که با چاپگر سه بعدی تولید گردیدند در جدول (1) آورده شده‌اند.

جدول 1- مشخصات مربوط به نمونه‌های تولید شده.

کد نمونه	ترکیب نمونه	روش تولید نمونه
1	پلی لاکتیک اسید خالص	چاپگر سه بعدی
2	5% کیتوسان + پلی لاکتیک اسید	چاپگر سه بعدی
3	10% اکسیدروی + 5% کیتوسان + پلی لاکتیک اسید	چاپگر سه بعدی

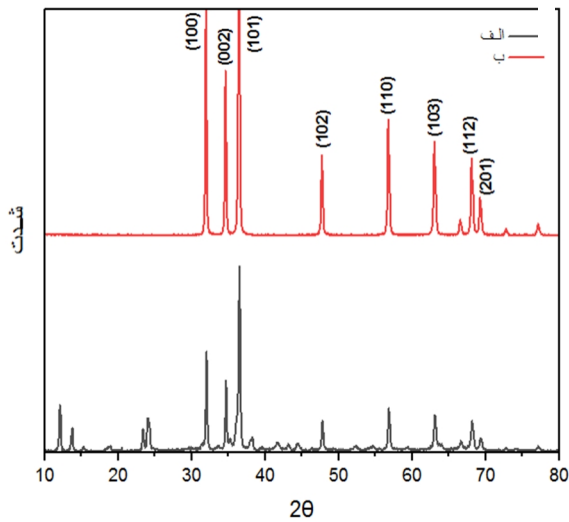
2-3- مشخصه یابی مواد

ساختار کریستالی و فازی مواد تولید شده توسط مشخصه یاب پراش اشعه ایکس (XRD Rigaku D/Max-3C) و با طول موج $\lambda = 0/154\text{nm}$ با آند دوار و منبع تابش مسی مورد مطالعه قرار گرفت. لازم به توضیح است که برای تمامی آنالیزها، θ در محدوده 10 تا 80 در نظر گرفته شد. در ادامه با به خدمت گیری میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM، ZEISS SUPRA 55VP, Germany) مورفولوژی پودرها و داربست‌های حاصل بررسی گردید و ترکیب شیمیایی ریزساختارها نیز با استفاده از آنالیزگر EDX با دقت مناسبی اندازه گیری گردید.

3- نتایج

در شکل (1) نتایج XRD مربوط به اکسید روی فرآوری شده با سوخت گلايسين در حالت‌های پس از سنتز و کلسینه شده

برخوردار است و لذا انجام فرایند کلسیناسیون اثر بسیار مشهود و قدرتمندی بر بلورینگی مواد ندارد.

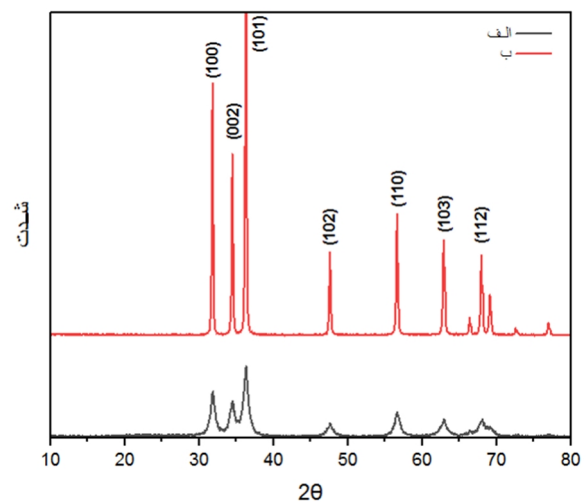


شکل 2- نتایج XRD اکسید روی فرآوری شده با سوخت اوره در حالت‌های الف- پس از سنتز و ب- کلسینه شده.

با توجه به مشاهدات حاصل از واکنش سنتز احتراقی، مشخص شد که واکنش احتراق و تولید محصولات کریستالی در هر دو حالت (استفاده از سوخت‌های مختلف) اتفاق می‌افتد. البته ذکر این نکته الزامی است که هنگامی که میزان سوخت نسبت به اکسید کننده کم باشد به دلیل عدم وجود سوخت و انرژی کافی واکنش سنتز احتراقی رخ نمی‌دهد. همان طور که اگر میزان سوخت نسبت به اکسید کننده خیلی زیاد باشد به دلیل عدم وجود اکسیژن لازم برای سوختن، احتراق اتفاق نمی‌افتد و در اصطلاح خفگی ایجاد می‌شود [14]. در نسبت F/O مناسب و بهینه، شدت واکنش انقدر زیاد است که مقدار زیادی از اکسید روی تولیدی به خارج از ظرف پرتاب شده و واکنش با ایجاد صدا و نور همراه است.

شکل (3) نتایج مربوط به آنالیز XRD داربست‌های تولید شده پلی‌لاکتیک‌اسید خالص، پلی‌لاکتیک‌اسید و 5% کیتوسان و همچنین داربست، پلی‌لاکتیک‌اسید، 5% کیتوسان، 10% اکسیدروی را نشان می‌دهد. الگوی پراش اشعه ایکس پلی‌لاکتیک‌اسید (الف) به صورت یک پیک پهن در محدوده 10 تا 25 درجه است که نشان دهنده آمورف بودن پلیمر است و هیچ‌گونه پیک تیز و بلندی مبتنی بر فاز بلوری در این الگو دیده نمی‌شود [15].

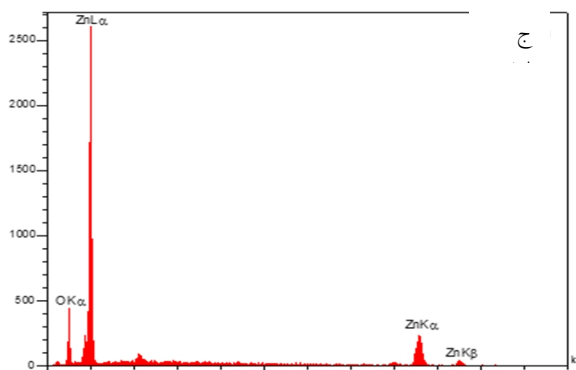
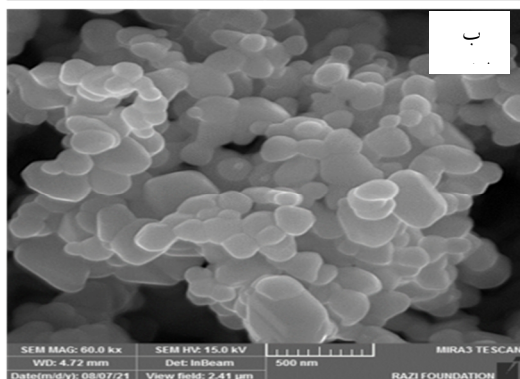
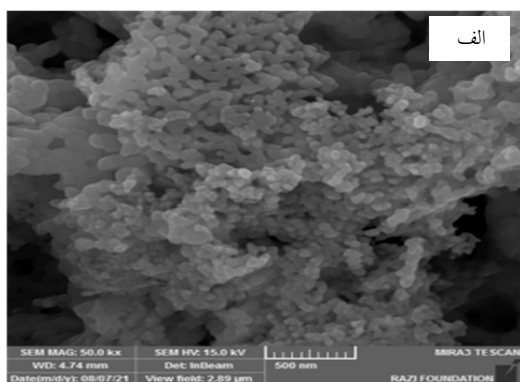
مشاهده می‌گردد. در تمامی حالت‌ها فاز اکسیدروی به صورت هگزاگونال بوده و فاز دیگری دیده نمی‌شود و دلیل آن نیز تجزیه نیترات روی در دمای بالا و آزاد شدن Zn^{2+} است. در واقع این Zn^{2+} با ترکیب شدن با اکسیژن موجود در سیستم ZnO را ایجاد می‌کند و ZnO در دمای بالا به صورت هگزاگونال کریستالیزه می‌شود. در واقع با کاهش دما استحاله فازی و تبدیل شدن به فاز دیگر اتفاق نمی‌افتد و به صورت هگزاگونال باقی می‌ماند [12]. وجود قله‌های تیز و کاملاً مشخص که مطابق با الگوی پراش 36-1451 هستند نشان دهنده بالا بودن بلورینگی و کریستالی بودن ساختار ZnO است [13].



شکل 1- نتایج XRD اکسید روی فرآوری شده با سوخت گلاسیسین در حالت‌های الف- پس از سنتز و ب- کلسینه شده.

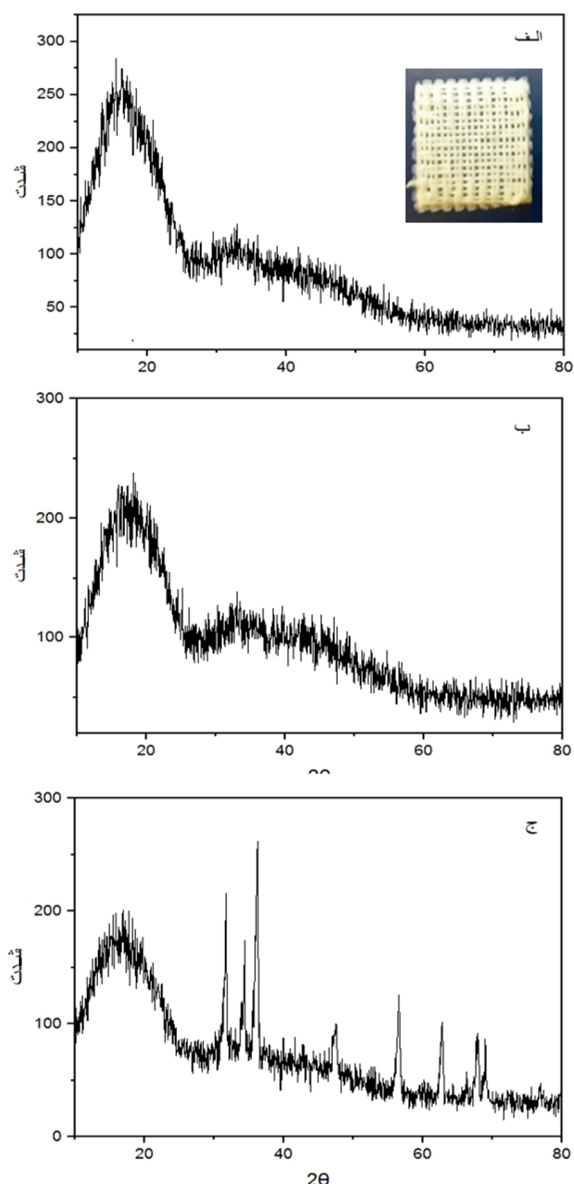
همچنین می‌توان دریافت که انجام عملیات حرارتی کلسیناسیون به شدت بر تقویت بلورینگی مواد سنتز شده (با سوخت گلاسیسین) تاثیرگذار است. به بیان دیگر پس از سنتز احتراقی اگر چه ساختار کریستالی ZnO شکل گرفته است اما مقادیر زیادی از مواد الی به صورت ناخالصی هم در آن وجود دارد. شکل (2) نتایج مربوط به آنالیز XRD اکسید روی فرآوری شده با سوخت اوره در حالت‌های پس از سنتز و کلسینه شده را نشان می‌دهد. به صورت مشابه می‌توان دریافت که انجام عملیات حرارتی کلسیناسیون بر تقویت بلورینگی مواد سنتز شده موثر است اما بر خلاف شکل قبلی در حالت پس از سنتز احتراقی نیز بلورینگی ZnO استحصال شده از شرایط مناسبی

نتایج مربوط به آنالیز XRD داربست‌های پلی‌لاکتیک‌اسید، 5% کیتوسان، 10% اکسیدروی است. مشاهده می‌شود که با افزوده شدن ZnO پیک‌های تیز و قدرت‌مندی بوجود آمده‌اند. بطور جالبی دیده می‌شود که اگر چه درصد اکسید روی موجود تنها 10 درصد بوده است اما پیک‌های قدرتمندی در گراف بوجود آمده‌اند که این امر نشان دهنده وضعیت کریستالی بسیار مطلوب این ماده اکسیدی زیست سازگار است. به بیان دیگر می‌توان نتیجه گرفت که به خدمت‌گیری روش سنتز احتراقی برای تولید این اکسید بلوری بسیار موثر بوده است.



شکل 4- تصاویر SEM اکسید روی در شرایط الف - پس از سنتز احتراقی، ب - پس از کلسیناسیون. ج - گراف EDX پودر اکسید روی پس از کلسینه شدن.

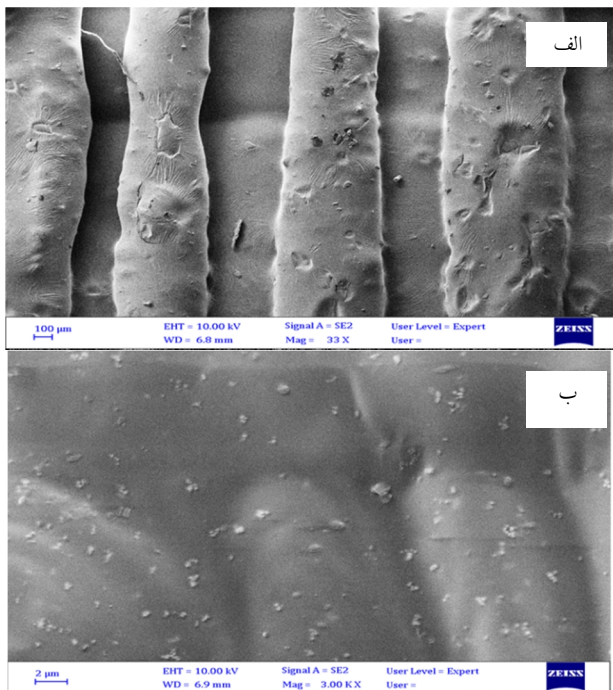
در داخل این شکل نمایی از داربست پلیمری چاپ شده نشان داده شده است.



شکل 3- نتایج XRD داربست‌های تولید شده
الف - پلی‌لاکتیک‌اسید خالص، ب - پلی‌لاکتیک‌اسید و 5% کیتوسان و
ج - داربست پلی‌لاکتیک‌اسید، 5% کیتوسان و 10% اکسیدروی

شکل (3-ب) به داربست‌های پلی‌لاکتیک‌اسید و 5% کیتوسان مربوط می‌باشند. واضح است که حضور ناخالصی کیتوسان باعث به وجود آمدن پیک‌های پهن و کم قدرت و قله‌های اضافی شده است. الگوهای پراش اشعه ایکس مذکور به نوعی دارای ماهیت‌های آمورفی و نیمه کریستالی است. شکل (3-ج)

خواص ضد میکروبی و افزایش استحکام داربست را می‌توان انتظار داشت.



شکل 5- تصاویر میکروسکوپی سطح داربست حاوی 10% اکسیدروی، 5% کیتوسان و پلی‌لاکتیک‌اسید در دو بزرگنمایی متفاوت.

نتایج نشان داد که عرض هریک از نوارهای پلیمری در محدوده تقریبی 400-500 میکرون است که متناسب با قطر نازل مورد استفاده در چاپگر مورد استفاده است. به علاوه نتایج گرفته شده مبین این مهم هستند که داربست‌های تولیدی با روش فوق از کیفیت و یکنواختی مناسبی برخوردارند و تعامل خوبی بین Chitosan/PLA/ZnO ایجاد شده است. از طرف دیگر حفره‌های بهم پیوسته و منظم در ساختار دیده می‌شوند که در مباحث سلولی امکان تغذیه رسانی به بافت از طریق این تخلخل‌ها وجود دارد.

4- نتیجه‌گیری

در این پژوهش داربست‌های زمینه پلیمری کیتوسان و پلی‌لاکتیک‌اسید که حاوی ذرات اکسیدروی هستند از طریق روش چاپگر سه بعدی انجام گردید. کامپوزیت طبق نتایج XRD بدست آمده برای ZnO دیده شد که وجود قله‌های تیز و کاملا قدرتمند نشان‌دهنده بالا بودن بلورینگی و کریستالی بودن

در شکل (4) تصاویر SEM اکسیدروی در شرایط پس از سنتز احتراقی و پس از کلسیناسیون و همچنین EDX مربوط به پودر اکسیدروی پس از کلسینه شدن مشاهده می‌گردند. بوضوح دیده می‌شود که اندازه ذرات ZnO دارای اندازه تقریبی 50 نانومتر هستند. ضمناً اندازه این ذرات دارای یکنواختی بسیار مناسبی در نقاط مختلف هستند. پس از کلسینه کردن اندازه نانوذرات افزایش بسیار مشهودی یافته و به حدود 130-160 نانومتر رسیده است. ضمناً پودرهای اکسیدروی دارای مورفولوژی شبه کروی می‌باشند. ضمناً سطح ذرات ZnO از صافی سطح و هموار بودن بسیار مطلوبی برخوردار هستند که در کاربردهای اپتیکی و بیومتریالی از اهمیت بسیار بالایی برخوردار هستند. در واقع با افزایش دما به منظور کلسینه کردن پودر اکسیدروی، ذرات کوچک‌تر برای تشکیل ذرات بزرگتر تجمع یافتند و فرایند گرمایش در کوره، منجر به رشد سریع و موثر نانو ذرات و افزایش نسبتاً یکنواخت ذرات گردیده است.

قسمت (شکل ج) فوق نشان دهنده آنالیز EDX پودر اکسیدروی کلسینه شده است. این تصویر EDX نشان می‌دهد که مقدار روی موجود در ساختار 83/35 و مقدار اکسیژن 16/65 درصد وزنی است که تا حدودی مشابه مقادیر استوکیومتری اکسیدروی است. ضمناً دیده می‌شود که غیر از عناصر Zn و O عنصر دیگری وجود ندارد که این امر دلالت بر عدم حضور ناخالصی در محصول سنتز شده است.

شکل (5) تصاویر میکروسکوپی سطح داربست حاوی 10% اکسیدروی، 5% کیتوسان و پلی‌لاکتیک‌اسید را در دو بزرگنمایی متفاوت نشان می‌دهد. این تصاویر بخوبی نشان می‌دهند که نانو ذرات به صورت یکنواخت در زمینه پلیمری پراکنده شده‌اند. از این تصاویر SEM دیده می‌شود که برخی از دانه‌های ZnO در لایه‌ها باقی می‌مانند (نقاط سفید بزرگتر) و با افزایش مقدار اکسیدروی نانو ذرات بیشتری روی سطح ظاهر می‌شوند و بنابراین فعالیت ضد میکروبی قوی‌تری از داربست با درصد بالای اکسیدروی می‌توان انتظار داشت. توزیع ذرات اکسیدروی در ساختار به صورت کاملاً یکنواخت صورت گرفته است و تجمع ذرات در یک نقطه دیده نمی‌شود که در این حالت بهبود

Properties and Applications”, J. Phys.: Condens. Matter, 16, 2004, 829–858.

5-Kobayashi, H. Ikada, Y. Moritera, T. Ogura, Y. Honda, Y. (1991). Collagen-immobilized hydrogel as a material for lamella keratoplasty. *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, 2, 261

6-W.D. Kingery, ceramic fabrication processes (1958)

7-He, Y., G.-h. Xue, and J.-z. Fu, Fabrication of low cost soft tissue prostheses with the desktop 3D printer. *Scientific reports*, 2014. 4(1): p. 1-7

8-Ramakrishna, Luciano Lamberti, and Catalin I. Pruncu 29 June 2020 Md Momtazur Rahmana, Md Saiful Islamb,*, Goh Shu L Development of PLA/CS/ZnO nanocomposites and optimization its mechanical, thermal and water absorption properties.

9-R.C. Nonatoa L.H.I. Meia, B.C. Bonseb, E.F. Chinagliab, A.R. Moralesa Nanocomposites of PLA containing ZnO nanofibers made by solvent cast 3D printing: Production and characterization *European Polymer Journal*.

10-Santosh Kumara, Balu Krishnakumarb, Abilio J.F.N. Sobralb, Joonseok Koh. Bio-based (chitosan/PVA/ZnO) nanocomposites film: Thermally stable and photoluminescence material for removal of organic dye carbohydrate polymer 205 (2019) 559-556

11-S. R. Jain, K. C. Adiga, “A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures”, *Combustion and Flame*, 40, 1981, 71-79.

12-A. S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka, “Solution Combustion Synthesis of Nanomaterials”, *Proceedings of the Combustion Institute*, 31, 2007, 1789-1795.

13-Md Momtazur Rahmana, Md Saiful Islamb,*, Goh Shu Lic, "Development of PLA/CS/ZnO nanocomposites and optimization its mechanical, thermal and water absorption properties" *journal of Polymer Testing* 68 (2018) 302–308

14-C. C. Hwang, T. Y. Wu, “Combustion Synthesis of Nanocrystalline ZNO Powders Using Zinc Nitrate and Glycine as Reactants — Influence of Reactant Composition”, *Journal of Materials Science*, 39, 2004, 6111 – 6115

15-S. Mohammadian-Gezaz, I. Ghasemi, A.R. Oromiehie, Crystallization Behavior of PA6 in ABS/PA6 Blends Prepared by In Situ Polymerization and Compatibilization Method, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology* 22 (2010) 469-482

ساختار ZnO تولید شده با روش سنتز احتراقی است. همچنین می‌توان دریافت که انجام عملیات حرارتی کلسیناسیون به شدت بر تقویت بلورینگی مواد سنتز شده با سوخت‌های گلاسیسین و اوره تاثیرگذار است. در الگوی پراش اشعه ایکس Chitosan/PLA/ZnO یک پیک پهن در محدوده 10 تا 25 درجه است که نشان دهنده آمورف بودن پلیمر زمینه است و با افزوده شدن ZnO پیک‌های تیز و قدرتمندی در گراف بوجود آمده‌اند. تصاویر SEM اکسید روی نیز نشان داد که اندازه ذرات ZnO دارای اندازه تقریبی 50 نانومتر هستند در حالی که پس از کلسینه کردن اندازه نانوذرات افزایش بسیار مشهودی یافته و به اندازه متوسط و تقریبی 150 نانومتر رسیده است. در واقع کلسیناسیون ذرات اکسیدی مذکور اثر شگرفی بر اندازه و شکل هندسی ذرات دارد. تصاویر میکروسکوپی حاصل از سطح داربست‌های حاوی 10% اکسیدروی، 5% کیتوسان و پلی‌لاکتیک‌اسید نشان دادند. که با بهینه سازی شرایط چاپ، نانو ذرات ZnO به صورت یکنواخت و مناسب در زمینه پلیمری Chitosan/PLA پراکنده شده‌اند. به بیان دیگر با توجه به آنالیزهای صورت گرفته می‌توان دریافت که کامپوزیت تولید شده از کیفیت ساختاری و ریزساختاری بسیار مناسبی برخوردار می‌باشد.

منابع

1-S. T. Aruna, A. S. Mukasyan, “Combustion Synthesis and Nanomaterials”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 12, 2008, 44–50.

2-A. G. Merzhanov, “Self-Propagating High-Temperature Synthesis”, *Chernogolovk: ISMAN*, 1989, 91-94

3-A. Bayandori Moghaddam, T. Nazari, J. Badraghi, M. Kazemzad, “Synthesis of ZNO Nanoparticles and Electrodeposition of Polypyrrole/ZNO Nanocomposite Film”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 4, 2009, 247-257.

4-Z. Lin Wang, “Zinc Oxide Nanostructures: Growth,