

دانشگاه پیام نور مشهد

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک – گرایش حالت جامد

بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی نانو کریستالین هیدروکسی آپاتیت تولید شده
به روش رسوبی

دانشجو : بتول سادات فیض

اساتید راهنما :

دکتر سید مجتبی زبرجد

دکتر ناصر شاه طهماسبی

استاد مشاور:

دکتر محمد رضا بنام

شهریور 1388

تقدیم به :

سرچشمه جوشان مهر، مادر فداکارم

و

شمع فروزان زندگی، پدر بزرگوارم

و

آنانکه تلاش و همت را با محبتی بی دریغ بر گستره های عشق و ایمان ره
توشه ام ساختند و آموختند فرزانه زیستن را !

تقدیم به :

یار و همراه زندگی ام، همسر عزیزم
که با عشق و علاقه همواره پشتیبانم بوده است

و

فرزند دلبندم

تشکر و سپاس گزاری

سپاس خدایی را که زیبایی های آفرینش را برای ما برگزید و روزی های پاکیزه را بر ما روان ساخت، و ما را به تسلط بر همه آفریدگان برتری داد و از این جهت همه مخلوقاتش ما را به قدرت او فرمانبردار، و به نیرویش از اطاعت ما ناچارند. (فرازی از دعای اول صحیفه سجادیه)

اکنون که با یاری خداوند متعال در این مرحله از زندگی و تحصیل موفق به انجام این پایان نامه شده ام، بر خود واجب می دانم از زحمات و راهنمایی های روشنگرانه اساتید ارجمندم؛ جناب آقای دکتر سید مجتبی زبرجد و جناب آقای دکتر ناصر شاه طهماسبی نهایت قدردانی و سپاس را بنمایم، و توفیق روز افزون در پیشرفت علم و معرفت را برای ایشان از خداوند مسئلت نمایم که بی تردید انجام این پایان نامه بدون همکاری ایشان ممکن نبود.

همچنین از جناب آقای دکتر بنام که مشاوره های ایشان برای من راهنما و راهگشا بوده است صمیمانه سپاسگزام.

در پایان به ویژه از همسر عزیزم، دکتر علی اکبر شهیدی پیام، که همواره از راهنمایی های مفید او در زمینه تخصصی پزشکی در این پایان نامه بهره گرفته ام، تشکر مینمایم.

بتول سادات فیض

شهریور 1388

چکیده

بخش معدنی استخوان و دندان شامل ترکیب بلورین کلسیم هیدروکسی آپاتیت می باشد. کلسیم هیدروکسی آپاتیت مصنوعی به طور گسترده ای به شکل توده ای و پودری در ترمیم و جایگذاری بافت سخت آسیب دیده و یا به صورت پوشش بر روی کاشتنی های بدن استفاده می شود. زیرا این ماده زیست سازگار، زیست فعال و زیست اضمحلال است و علاوه بر تحریک کنندگی ساخت استخوان هدایت کننده ساخت استخوان نیز می باشد. پودر نانوکریستال هیدروکسی آپاتیت دارای سطح ویژه بالایی است که در نتیجه بواسطه کاهش اندازه دانه آن به ابعاد نانو خواص مطلوب آن افزایش می یابد. همچنین هیدروکسی آپاتیت در ابعاد نانو تشابه ساختاری با آپاتیت بیولوژیک بافت های سخت بدن دارد. هدف از پژوهش حاضر ارزیابی خواص فیزیکی و مکانیکی نانوکریستالین هیدروکسی آپاتیت بوده است. بدین منظور نانو پودر این ماده که به روش رسوبی از دو ماده اولیه اسید ارتوفسفریک و محلول آبی هیدروکسید کلسیم تولید شده بود توسط آزمون هایی مورد بررسی قرار گرفت. آزمون های پراش پرتو ایکس (XRD) و بررسی توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشان داد که پودر نانوکریستال هیدروکسی آپاتیت بصورت با متوسط اندازه دانه کمتر از 30 نانومتر و ترکیب شیمیایی مشابه استخوان، حاصل شده است و در محیط آب (با توجه به اینکه درصد عمده خون آب است) از کمترین میزان آگلومره شدن برخوردار بوده است. علاوه بر آن آنالیز بنیان های اساسی موجود در ماده به کمک طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR) انجام گرفت. همچنین آزمون گرما وزنی (TGA) برای بررسی رفتار حرارتی انجام شد که بیانگر پایداری ماده تولید شده بوده است.

در بررسی خواص مکانیکی، استحکام فشاری مورد ارزیابی قرار گرفت. این ارزیابی بر روی پودر فشرده شده ای که به صورت قرص هایی به قطر 11 میلیمتر و ارتفاع 2 میلیمتر آماده سازی شده و تحت عملیات حرارتی متفاوت قرار گرفته بود انجام شد که نشان داد استحکام فشاری در حدود 11.5 مگاپاسکال بوده است. که قابل مقایسه با نتایج دیگران نیز می باشد.

کلمات کلیدی: هیدروکسی آپاتیت- خواص فیزیکی- خواص مکانیکی- FTIR -XRD -TGA -TEM

فصل اول

مفاهيم مقدماتى فناورى نانو

فصل دوم

هیدروکسی آپاتیت (Hydroxyapatite)

و

روشهای تولید آن

فصل سوم

روش تحقیق

(سنتز هیدروکسی آپاتیت به روش رسوبی و مشخصه یابی ساختار
های فیزیکی و مکانیکی)

فصل چهارم

تحليل و نتايج آزمون ها

فصل پنجم

نتیجه گیری و پیشنهادات

فصل ششم

فهرست ها

فهرست مطالب

فصل اول : مفاهیم مقدماتی نانو

- 1-1 تقسیم بندی نانو تکنولوژی.....3
- 1-1-1 نانو تکنولوژی مرطوب.....3
- 2-1-1 نانو تکنولوژی خشک.....3
- 3-1-1 نانو تکنولوژی محاسبه ای.....4
- 2-1 حوزه فعالیت تحقیقات نانو4
- 1-2-1 نانو لوله های کربنی.....4
- 2-2-1 نانو سرامیک ها و نانو کامپوزیت ها.....6
- 3-2-1 نانو کریستال ها.....7
- 3-1 تغییرات و انتظاراتی که از ورود به علم نانوداریم.....8
- 4-1 نانو ذرات8
- 1-4-1 تاریخچه نانو ذرات.....9
- 2-4-1 خواص نانو ذرات.....10
- 3-4-1 روش های تولید نانو ذرات.....10

- 5-1 کاربرد نانو تکنولوژی در پزشکی..... 12
- 1-5-1 ساخت آنتی بیوتیک های جدید و دارو رس توسط نانو تکنولوژی ... 18
- 2-5-1: نانو جراحی روی سلول ها..... 20
- 3-5-1: جراحی درون سلول ها به کمک لیزر..... 20
- 4-5-1: نانو تکنولوژی و درمان سرطان..... 21
- 5-5-1: استفاده از نانو تکنولوژی در درمان تومور های مغزی..... 21
- 6-5-1: استفاده از کامپیوتر DNA جهت درمان سرطان 22
- 7-5-1: عکس برداری از درون سلول ها با استفاده از ویروس..... 22
- 8-5-1: درمان کلسترول بالای خون 22
- 9-5-1: ساخت نانو استخوان ها..... 23

فصل دوم : هیدروکسی آپاتیت و روش های تولید آن

- 1-2 معرفی هیدروکسی آپاتیت..... 25
- 2-2 کاربرد های نانو هیدروکسی آپاتیت در پزشکی..... 26
- 1-2-2 استفاده از نانو کریستالین هیدروکسی آپاتیت به عنوان پوششهای نانو ساختار..... 26
- 2-2-2 استفاده از نانو کریستالین هیدروکسی آپاتیت به عنوان حامل در رهایش دارو..... 27
- 3-2-2 استفاده از نانو کریستالین هیدروکسی آپاتیت در پیوند استخوان..... 28
- 3-2 ساختار استخوان..... 28
- 1-3-2 فاکتور های تحریک کننده ساخت استخوان..... 30
- 2-3-2 هدایت کننده گی ساخت استخوان..... 31
- 4-2 مواد مرکب مختلف حاوی نانو هیدروکسی آپاتیت 32
- 5-2 روشهای مختلف تولید نانو هیدروکسی آپاتیت..... 34
- 1-5-2 تولید ncHA به روش سل – ژل..... 34

- 2-5-2 تولید ncHA به روش شیمیایی - مکانیکی از دو ماده CaO و CaHPO_4 35...
- 3-5-2 تولید ncHA به روش رسوب دهی شیمیایی..... 37.....
- 4-5-2 تولید ncHA به روش رسوب دهی در واکنش شیمیایی مرطوب..... 39.....
- 5-5-2 تولید ncHA به روش محلول آبی احتراقی..... 41.....

فصل سوم : روش تحقیق (سنتز هیدروکسی آپاتیت به روش رسوبی و مشخصه یابی ساختار های فیزیکی و مکانیکی)

- 1-3 روش تولید..... 43.....
- 2-3 بررسی خواص فیزیکی..... 45.....
- 1-2-3 ریز ساختار سنجی توسط میکروسکوپ الکترونی تراکسیلی (TEM)..... 45.....
- 2-2-3 آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) 49.....
- 3-2-3 طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR) 51.....
- 4-2-3 آنالیز گرماوزنی (TGA)..... 54.....
- 3-3 بررسی خواص مکانیکی..... 55.....

فصل چهارم : تحلیل و نتایج آزمون ها

- 1-4 تحلیل بررسی سطح توسط (TEM) 58.....
- 2-4 تحلیل طیف پراش پرتو ایکس (XRD) 66.....
- 3-4 تحلیل طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR)..... 74.....
- 4-4 تحلیل آنالیز گرماوزنی (TGA)..... 76.....
- 5-4 بررسی نتایج خواص مکانیکی..... 80.....

فصل پنجم : نتیجه گیری و پیشنهادات

83.....نتیجه گیری

85.....پیشنهادات

Abstract.....86

فصل ششم : فهرست ها

نانو تکنولوژی و کاربردهای آن

علم نانو به عنوان يك علم حیاتی در آینده مطرح خواهد بود، این علم مربوط به مطالعات ذرات در مقیاس اتمی، برای کنترل آنهاست. بنابراین هدف اصلی اکثر تحقیقات در زمینه نانو، شکل دهی ترکیبات جدید با ایجاد تغییراتی در مواد موجود است. نانو تکنولوژی در الکترونیک، زیست شناسی، ژنتیک و هوانوردی و حتی در مطالعات انرژی بکار گرفته می شود. تفاوت بین نانو علم و نانو تکنولوژی در این است که نانو علم صرفاً تحقیقات است ولی نانو تکنولوژی کاربرد تحقیقات برای حل مسائل و ساخت مواد جدید است.

1-1) تقسیم بندی های نانو تکنولوژی

نانو تکنولوژی را می توان به گونه های مختلفی تقسیم بندی نمود که در يك نوع از این تقسیم بندی ها که شاید بهترین آنها نیز هست، می توان نانو تکنولوژی را به سه دسته نانو تکنولوژی مرطوب، خشک و محاسبه ای [1] تقسیم کرد.

1-1-1) نانو تکنولوژی مرطوب:

این شاخه به مطالعه سیستم های زیست محیطی که اساساً در محیط های آبی پیرامون ما وجود دارند، می پردازد. برای مثال در این شاخه در مقیاس نانومتری ساختمان مواد ژنتیکی، غشاء و سایر ترکیبات سلولی را در مقیاس نانو متری مورد مطالعه قرار می دهند. موفقیت این رشته، در این است که بر ساختمان های حیاتی و نحوه عملکرد آن در مقیاس نانویی نظارت می کند. این شاخه در برگیرنده علوم پزشکی، دارویی، زیست محیطی و کلا علوم زیستی می باشد.

1-1-2) نانو تکنولوژی خشک:

این بخش از نانو تکنولوژی از علوم شیمی و فیزیک تاثیر زیادی می گیرد و تمرکز آن روی تشکیل ساختمان های کربنی، سیلیس و دیگر مواد غیر آلی، قابل تامل است. فناوری خشک-مرطوب بخش نیمرساناها را نیز زیر پوشش خود قرار می دهد. الکترون های آزاد و انتقال دهنده در این مواد آنها را برای استفاده در محیط مرطوب سودمند می سازد. اما همین الکترون ها خصوصیات فیزیکی فراهم می کنند که ساختار های خشک آن ها در الکترونیک، مغناطیس و ابزار های نوری

استفاده می کنند. اثر دیگری که باعث پیشرفت ساختار های خشک می شود این است که قسمت های خود تکثیر مشابه ساختار های مرطوب را دارا هستند [1].

3-1-1) نانو تکنولوژی تخمینی (حساباتی) :

این قسمت به مطالعه مدل سازی و ساختن ظاهر ساختمان های پیچیده در مقیاس نانو متری توجه دارد. توانایی پیش بینی و تجزیه و تحلیل محاسبه ای در موفقیت نانو تکنولوژی مهم است. زیرا طبیعت میلیون ها سال وقت لازم دارد که نانو تکنولوژی مرطوب را به صورت کاربردی در آورد. شناختی که بوسیله محاسبه بدست می آید، به ما اجازه می دهد که زمان پیشرفت نانو تکنولوژی خشک را به چند دهه کاهش دهیم که این تاثیر مهمی در نانو مرطوب نیز دارد. نانو تکنولوژی تخمینی، پلی است بین علوم مهندسی، محاسبه ای، کامپیوتر و فناوری جدید است [1].

1 - 2 : حوزه ی فعالیت تحقیقات نانو

بنابر آنچه گفته شد در طی يك دهه گذشته حوزه تحقیقات نانو بسیار وسیع شده و گسترش پیدا کرده است. یکی از مهمترین این جنبه ها، تهیه مواد نانو متری از جمله نانو لوله ها، ذرات نانومتری و غیره می باشد که در ادامه به شرح مختصری از آنها پرداخته شده است [2].

1-2-1) نانو لوله های کربنی:

فلورین مولکول تو خالی است، این مولکول که از 60 عدد اتم کربن تشکیل شده است متشکل از گروه های 6 و 5 ضلعی است که در کنار هم قرار گرفته اند، و به اختصار به C_{60} شهرت دارد.

این مولکول های توپی شکل پتانسیل بسیار زیادی برای تولید مواد مرکب جدید دارند. زیرا تمامی اتم ها در سطحی قرار می گیرند که می توانند به راحتی با سایر مولکول ها پیوند برقرار کنند.

از معروفترین ساختارهای نانویی، نانو لوله ها هستند که کاربردهای زیادی در این علم دارند. منشا نانو لوله های کربنی از فلورین است. اگر فلورین را نصف کنیم و بین دو

نیم کره، رشته هایی از کربنها را قرار دهیم، نانو لوله دو سر بسته ای تولید می شود که امروزه استفاده های زیادی داشته و خواص جالبی از خود به نمایش می گذارد. یکی از مسائل مهمی که وجود دارد اتصال نانو لوله ها به یکدیگر بوده که تا سال 2002 این کار به انجام نرسیده بود. اما در شانزدهم سپتامبر 2002 نحوه اتصال نانو لوله های کربنی تک جداره ای به همدیگر کشف گردید. این کشف نقش مهمی در زمینه ساخت مدارهای مولکولی و شبکه های نانو لوله ای خواهد داشت. برای اتصال نانو لوله ها به همدیگر از تشعشع و حرارت استفاده می کنند. البته پیش از این نانو لوله های چند جداره را می توانستند به هم اتصال دهند ولی خواص الکتریکی نانو لوله های تک جداره بسیار برتر از انواع چند جداره ای آنهاست.

برای ساخت اتصالات کربنی باید بین لوله ها پیوند ایجاد شود. تشعشع و عملیات حرارتی ایجاد شده در یک میکروسکوپ الکترونی ولتاژ بالا در اشتوتگارت آلمان برای تولید تشعشع و حرارت لازم برای این آزمایشها استفاده شد. نانو لوله ها استفاده های زیادی دارند. از جمله کاربردهای آنها، جابجایی سریع و بدون هدر رفتن گازها می باشد. اتمهای نانو لوله های کربنی به نحوی کنار هم قرار گرفته اند که عملاً امکان عبور بدون اصطکاک مولکولهای گاز را فراهم می آورند. سطح صاف این مواد باعث می شود که میزان عبور گازها از درون آن ها به مراتب بیشتر از غشاهای میکرو حفره ای معمولی که در جداسازی گازها مورد استفاده قرار می گیرند، باشد. دو مورد از کاربرد های احتمالی انتقال گاز با نانو لوله های کربنی شامل انتقال گازهای دی اکسید کربن و هیدروژن می باشد. می دانیم که دی اکسید کربن موجب گرم شدن زمین می شود و دولتها در صدد کاهش انتشار آنها از موتورهای احتراق داخلی و واحد های تولید نیرو بر آمده اند. نانو لوله هایی که با اندازه مناسب تولید می شوند می توانند با صرف انرژی کمتر و بدون نیاز به افزایش فشار، این گاز را از گازهای حاصل از احتراق بزدایند.

هیدروژن نیز عنصر کلیدی در پیلهای سوختی است و هنگام ترکیب با اکسیژن، الکتریسیته تولید می کند. نانو لوله ها می توانند موجب تسریع فرایند تولید هیدروژن خالص از

تجزیه حرارتی گاز طبیعی شوند. تیم تحقیقاتی از دانشگاه کارنی ملون شبیه سازی مناسبی از این خاصیت نانو لوله ها را انجام داده و مرحله بعدی کار آنها عملی ساختن این مسئله می باشد. یکی از مشکلات موجود این است که دو سر نانو لوله ها بسته است و احتمالاً این پارامتر را نمی توان در شبیه سازی وارد نمود. تحقیقات اندکی نیز در زمینه رشد عمودی نانو لوله ها جهت استفاده به عنوان ماده غشایی انجام گرفته است.

به نظر می رسد که در زمینه تولید هیدروژن، نانو لوله های بسته مناسب ترند. بسیاری از نانو لوله ها به صورت چند جداره تشکیل می شوند و فضای بین آن ها می تواند به شکل مطلوبتری ایفای نقش کرده و حتی می توان از این نانو لوله ها به عنوان منابع ذخیره انرژی استفاده نمود. اگر نانو لوله ها بتوانند گازها را به طور انتخابی از خود عبور دهند، می توان از غشا های نانو لوله ای جهت بدست آوردن O_2 و N_2 از هوا استفاده نمود. از جمله استفاده های دیگر نانو لوله ها می توان به استفاده آنها در تلویزیون های نسل جدید اشاره کرد. با استفاده از نانولوله ها و خواص گسیل الکتروون آنها می توان تصویر متحرکی را ایجاد کرد و بر روی صفحه نمایش به تصویر کشید. یعنی به عبارت دیگر الکترونها با استفاده از ولتاژ اندک از فیلمهای ضخیم دارای نانو لوله به سمت صفحه نمایش پرتاب شده و باعث روشن شدن آن می شوند. جیمز مدیر بخش علوم مواد در شرکت Dupont می گوید این فناوری با نانو لوله های حاصل از فرایند کوره لیزری، باعث ایجاد تصویر روشن با ولتاژ کم و مصرف انرژی پایین می شود به طوری که انرژی مصرفی در این فرایند کسر کوچکی از انرژی مصرفی در تلویزیونهای معمولی یا صفحه های نمایش پلاسما است [2].

1-2-2) نانو سرامیکها و نانو کامپوزیتها

همانطور که قبلاً گفتیم نانو مواد دسته ای از مواد هستند که از طریق کنار هم قرار دادن آنها و مولکولها یا مجموعه هایی از آنها به طور مصنوعی ساخته می شوند. نانو سرامیکها جزء مواد مطرح در این زمینه می باشند. آنها به علت داشتن خواص ویژه ای در مقایسه با سرامیکهای معمولی مورد توجه واقع شده اند. ویژگیهای برجسته ای که باعث

شده تا این مواد نیز به عنوان یکی از حوزه های تحقیقاتی نانو مورد توجه قرار گیرد را می توان از چندین جنبه ی مختلف مطرح نمود. اولین مسئله خواص مکانیکی آنهاست. اولین مشخصه استحکام مکانیکی بسیار بالاتر نانو سرامیکها در مقایسه با سرامیکهای معمولی است. برای مثال پوشش دادن سطح اجسام با نانو سرامیکها باعث افزایش استحکام و سختی جسم می شود، که نسبت به سرامیک های عادی به مراتب بالاتر است. به علاوه قدرت پوشش نانو سرامیک ها نیز بالاتر است. در ساختار نانو، تعداد مکانهای فعال افزایش می یابد. این افزایش در سطح منجر به کاهش مقدار مواد مصرفی شده و قدرت پوشش را بالا می برد. همچنین در سرامیک های معمولی انعطاف پذیری وجود ندارد. ولی در نانو سرامیکها به دلیل داشتن خاصیت منحصر به فرد در قابلیت حرکت ریز دانه ها بر روی هم، انعطاف پذیری خوبی وجود دارد

دومین خاصیت، سازگاری با محیط است. این مواد آلودگی های مواد قبلی را ندارند و بسیار سازگار با محیط هستند. در نهایت سطح ویژه بالای این مواد نیز یکی دیگر از مشخصه های آنهاست. نانو سرامیکها سطح ویژه ی بالایی دارند و در انجام واکنشهای شیمیایی در کاتالیستها، سنسورهای کاری، جداسازی و جذب مواد بر روی سطح آن و غیره مورد استفاده قرار می گیرند.

به علت خواص فوق العاده ای که نانو سرامیکها دارند طراحان وسایل و محصولات با استفاده از این مواد به عنوان مواد اولیه، محصولاتی با استحکام بالا که در محدوده دمایی بیشتری کار می کنند، می توانند تولید کنند. نانو سرامیکها در حال توسعه و بکارگیری برای کاربردهای گوناگونی هستند که از خواص مغناطیسی، نوری، الکتریکی، کاتالیستی و دیگر خواص آنها می توان استفاده کرد. از جمله کاربرد های آنها در قطعات سرامیکی با دوام برای موتورهای خودکار، سیمهای ابررسانای انعطاف پذیر و اجزای متصل کننده فایراستیکی را می توان نام برد [2].