

## بررسی سنتز شیشه زیست فعال در سیستم $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ به روش سل-ژل با استفاده از پیش ماده‌های مختلف

شکوفه برهان<sup>۱</sup>، سعید حصارکی<sup>۲\*</sup>، علی اصغر بهنام قادر<sup>۱</sup>، ابراهیم قاسمی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، کرج، ایران.

<sup>۲</sup> موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۰۴/۰۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۰۵/۳۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۰۷/۰۵

**چکیده** در این پژوهش شیشه زیست فعال تهیه شده به روش سل-ژل در سیستم  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  با استفاده از پیش ماده‌های معمول نیتراتی مورد بررسی قرار گرفت. در مورد برخی متغیرهای فرایند مانند نسبت آب/الکل/TEOS، نوع کاتالیزور (اسیدی یا بازی) و دمای عملیات حرارتی نیز تحقیق گردید. همچنین برای تامین Ca و Na در ترکیب شیشه از پیش ماده‌های مختلفی مانند استات‌ها، کربنات‌ها و کلریدها استفاده شد. به منظور تعیین دمای تبلور، نوع فازهای به وجود آمده در پودرهای سنتز شده و گروه‌های شیمیایی به ترتیب از آزمون‌های STA، XRD و FTIR بهره گرفته شد. هرچند که عوامل مورد بررسی بر روی خصوصیات پودر نهایی و فازهای تشکیل شده تاثیر گذارند ولی تغییر آن‌ها در ترکیباتی که مقدار زیادی  $\text{Na}_2\text{O}$  دارند، فاز آمورف تشکیل نگردید و همواره در الگوهای XRD پودر سنتز شده، نمک نیترات سدیم مشاهده می‌شود. نتایج نشان داد در حالتی که درصد مولی  $\text{Na}_2\text{O}$  در ترکیب شیشه از ۲۴/۴ به ۱۳/۷ کاهش یابد، می‌توان به فاز آمورف رسید.

**کلمات کلیدی:** شیشه زیست فعال، سل-ژل، نیترات سدیم.

## Investigation of Sol-Gel Derived $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ Bioactive Glass Using Various Precursors

Shokofeh Borhan<sup>1</sup>, Saeid Hesaraki<sup>1\*</sup>, Ali Asghar Behanamghader<sup>1</sup>, Ebrahim Ghasemi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Materials & Energy Research Center, Nanotechnology and Advanced Materials, Karaj, Iran.

<sup>2</sup> Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran.

**Abstract** In this research, sol-gel bioactive glass in  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  system using common nitrate precursors was investigated. Some parameters like water/alcohol/TEOS ratio, type of catalyst (acid or alkali) and temperature of heat treatment were also studied. Various precursors such as acetates, carbonates and chlorides were utilized to introduce Ca and Na in glass composition. Characterization of crystallization temperature, created phases and chemical groups in synthesis powder was accomplished by STA, XRD and FTIR analyses. Although above-mentioned parameters influence on final powder characteristics, their changes cannot induce amorphous phase development in composition with high amount of  $\text{Na}_2\text{O}$  and sodium nitrate is always observed in their XRD patterns. Results indicated that by decreasing  $\text{Na}_2\text{O}$  from 24.4 %mol. to 13.7 %mol. in glass composition, amorphous phase could be achieved.

**Keywords:** Bioactive glass, Sol-gel, Sodium nitrate.

## ۱- مقدمه

در سال ۱۹۶۹ پیوند شیمیایی بین استخوان و ترکیبات شیشه‌ای خاص اولین بار توسط Hench کشف شد. این گروه از شیشه‌ها تحت عنوان شیشه‌های زیست‌فعال شناخته شده‌اند. شیشه‌های زیست‌فعال جایگزین‌های مناسبی برای درمان استخوان به صورت پرکننده و یا داربست هستند. این شیشه‌ها بعد از قرارگیری در مایعات بدن از طریق تشکیل یک لایه آپاتیت بر روی سطح آن با استخوان پیوند شیمیایی برقرار می‌کنند [۱]. در مقایسه با سایر سرامیک‌های زیست‌فعال حضور یون Si در محصولات تخریب این شیشه‌ها فعالیت آنزیم آلکالین فسفاتاز را بیشتر کرده و موجب تحریک فرایندهای استخوان سازی می‌شود [۱].

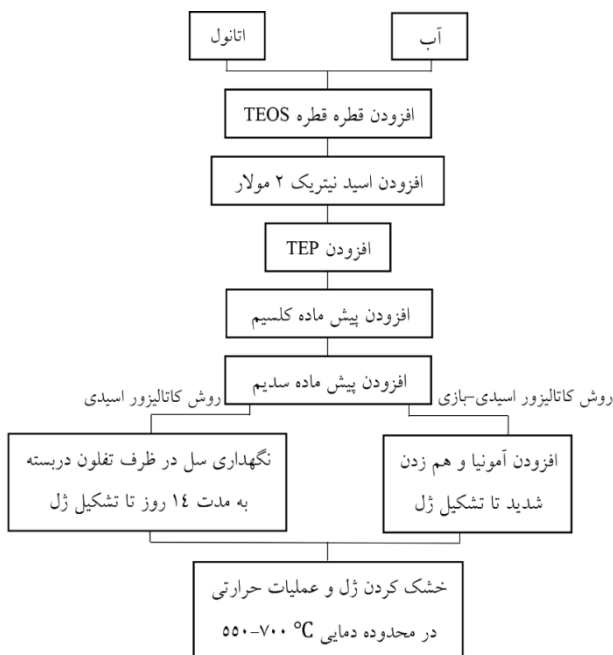
علاوه بر ترکیب شیشه، روش سنتز آن نیز بر ویژگی‌های محصول نهایی تاثیرگذار است. شیشه‌های زیست‌فعال تهیه شده به روش سل-ژل سطح ویژه بالاتری نسبت به انواع تهیه شده به روش معمول ذوبی دارند که منجر به بهبود فعالیت سلولی، رسوب سریع‌تر هیدروکسی آپاتیت و پیوند با بافت می‌شود [۲]. سل-ژل یک فرایند دما پایین است که امکان کنترل ترکیب، یکنواختی و خلوص ترکیبی در آن بالاتر می‌باشد [۳]. تاکنون ترکیبات مختلفی از شیشه‌های زیست‌فعال توسط محققان به روش سل-ژل تهیه شده است. مطالعات نشان داده که شیشه‌های سل-ژل در سیستم‌های سه‌تایی (SiO<sub>2</sub>, CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)، دو تایی (SiO<sub>2</sub>, CaO) و یا حتی سیلیکای خالص، بعد از قرارگیری در محلول شبیه به مایعات بدن تشکیل هیدروکسی آپاتیت می‌دهند [۴]. با این حال تولید شیشه‌های زیست‌فعال حاوی Na<sub>2</sub>O به روش سل-ژل دشوار بوده و تحقیقات کمی بر روی سیستم‌های چهارتایی (SiO<sub>2</sub>, CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O) صورت گرفته است [۵]. باید در نظر گرفت که یون Na به تعویض یونی بین شیشه و مایعات بدن کمک کرده و باعث بهبود فعالیت بیولوژیکی مواد می‌شود [۶ و ۷]. به طور شگفت‌آوری بعد از سال‌ها تحقیق، شیشه زیست‌فعالی با خصوصیات بیولوژیکی بهتر از شیشه زیست‌فعال 45S5 با ترکیب مشخصه SiO<sub>2</sub> ۴۶/۱ mol.%، Na<sub>2</sub>O ۲۴/۴ mol.%، CaO ۲۶/۹ mol.%، P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ۲/۶ mol.% شناخته نشده است [۸]. این ترکیب تمایز سلول‌های بنیادی را به سلول‌های

استخوان‌ساز افزایش داده و با تاثیر بر بیان ژن این سلول‌ها تشکیل استخوان را بهبود می‌بخشد [۷]. با توجه به اهمیت روش سل-ژل Chen و همکارانش ترکیب 45S5 را به روش سل-ژل با عملیات حرارتی در دمای ۱۰۰۰ °C تهیه نمودند اما به دلیل تشکیل فاز بلورین Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub> حین عملیات حرارتی، شیشه سرامیک به دست آمد [۹]. شیشه‌هایی که حاوی مقادیر بالایی اکسیدهای دگرگون‌ساز شبکه مانند اکسید سدیم یا اکسید کلسیم هستند، دمای کریستالیزاسیون پایینی داشته و در نتیجه تجزیه کامل نمک‌ها و تبدیل آن‌ها به اکسید در بالای دمای کریستالیزاسیون اتفاق می‌افتد [۶]. در روش سل-ژل سینتر شیشه‌های زیست‌فعال معمولاً در محدوده ۵۵۰-۹۵۰ °C انجام می‌شود که در مواردی همراه با تشکیل ناخواسته فاز بلورین است. فازهای بلورین برای مثال Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub> سرعت تشکیل لایه هیدروکسی آپاتیت را کاهش می‌دهند. به عبارتی بعد از کریستالیزاسیون ممکن است شیشه زیست‌فعال به یک ماده خنثی در درون بدن تبدیل شود. علاوه بر این زیست تخریب پذیری مواد بلورین از مواد آمورف کمتر می‌باشد [۷].

روش سل-ژل به شرایط فرایند مانند نوع حلال، نوع پیش ماده‌ها، استوکیومتری آب به آلوکوسید و نوع کاتالیزور بسیار حساس است [۱۰]. هدف از انجام این تحقیق بررسی عوامل موثر در سنتز شیشه زیست‌فعال حاوی ۲۴/۴ mol.% Na<sub>2</sub>O به روش سل-ژل می‌باشد. ابتدا با استفاده از پیش ماده‌های معمول نیترا تی متغیرهای دمای عملیات حرارتی، نسبت آب/الکل / TEOS و کاتالیزور بازی آمونیا مورد بررسی قرار گرفته و سپس پیش ماده‌های استاتی، کربناتی و کلریدی به عنوان جایگزین نیترا تی استفاده شدند. ورود Na<sub>2</sub>O به شیشه بیواکتیو به دلیل واکنش‌پذیری هیدرولیتیکی بالای سدیم در آب، یک چالش تکنیکی ایجاد می‌کند، که در ادامه توضیح داده خواهد شد. همچنین به دلیل دمای کریستالیزاسیون پایین شیشه‌های حاوی مقادیر زیاد Na<sub>2</sub>O، تهیه آن‌ها به روش سل-ژل با دشواری همراه است. در این تحقیق این مساله با تغییر ترکیب شیشه و کاهش مقدار Na<sub>2</sub>O برای جلوگیری از کریستالیزاسیون برطرف شده و نهایتاً شیشه زیست‌فعال کاملاً آمورف در سیستم چهارتایی (SiO<sub>2</sub>, CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O) به روش سل-ژل تهیه گردید.

## ۲- روش تحقیق

همین ترتیب سایر مواد یعنی TEP، نمک سدیم و نمک کلسیم اضافه گردید و بعد از اضافه کردن هر ماده یک ساعت هم‌زدن صورت گرفت تا انحلال و آبکافت کامل انجام شود. تشکیل ژل با استفاده از کاتالیزور بازی آمونیا ۲ مولار و یا اختصاص زمان بیشتر انجام شد و نهایتاً ژل خشک شده متناسب با دمای لازم برای تجزیه و خروج ترکیبات اضافی در محدوده دمایی  $550-700^{\circ}\text{C}$  در اتمسفر هوا عملیات حرارتی گردید. شکل (۱) روند انجام فرایند سل-ژل در این تحقیق را نشان می‌دهد.



شکل ۱. خلاصه فرایند سل-ژل در سنتز شیشه زیست‌فعال.

برای تخمین دمای کریستالیزاسیون شیشه و آگاه شدن از سایر پدیده‌های حرارتی که اتفاق می‌افتد، آنالیز حرارتی همزمان (DTA و TG) (PL-STA 1600, England) در اتمسفر هوا و تا دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  بر روی پودر ژل خشک شده انجام گردید. گروه‌های شیمیایی موجود در ترکیب شیشه زیست‌فعال نیز توسط اسپکتروسکوپی FTIR (Vector 33 Brooker) آنالیز شد. ترکیب فازی ژل‌های خشک شده و پودرهای عملیات حرارتی شده با پراش سنج اشعه X (Philips PW 3710) شناسایی شدند.

برای تهیه پودر شیشه زیست‌فعال در سیستم چهارتایی  $(\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O})$  از روش سل-ژل استفاده شد. پیش ماده‌هایی که برای تامین  $\text{SiO}_2$  و  $\text{P}_2\text{O}_5$  معمولاً در روش سل-ژل استفاده می‌شود، تترااتیل اورتوسیلیکات  $(\text{TEOS:Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$  و تری‌اتیل فسفات  $(\text{TEP:OP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)$  می‌باشد. برای ورود  $\text{Na}_2\text{O}$  و  $\text{CaO}$  به ترکیب می‌توان از نمک‌های معدنی و یا آلی سدیم و کلسیم استفاده نمود. در اینجا از نیترات سدیم  $(\text{NaNO}_3)$ ، نیترات کلسیم  $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ، استات سدیم  $(\text{CH}_3\text{COONa})$ ، استات کلسیم  $(\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$ ، کربنات سدیم  $(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ ، کربنات کلسیم  $(\text{CaCO}_3)$ ، کلرید سدیم  $(\text{NaCl})$  و کلرید کلسیم  $(\text{CaCl}_2)$  استفاده گردید. کلیه مواد اولیه از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. به طور خلاصه متغیرهای مورد بررسی در این تحقیق در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱. متغیرهای سل-ژل مورد بررسی در این پژوهش.

فرایند	نوع متغیر
۱	دمای عملیات حرارتی
۲	نسبت $\frac{\text{آب}}{\text{TEOS}}$
۳	حضور یا عدم حضور الکل
۴	نوع کاتالیزور
۵	نوع پیش ماده
۶	درصد مولی $\text{Na}_2\text{O}$

نسبت مولی مواد اولیه در روش سل-ژل اسید و باز با

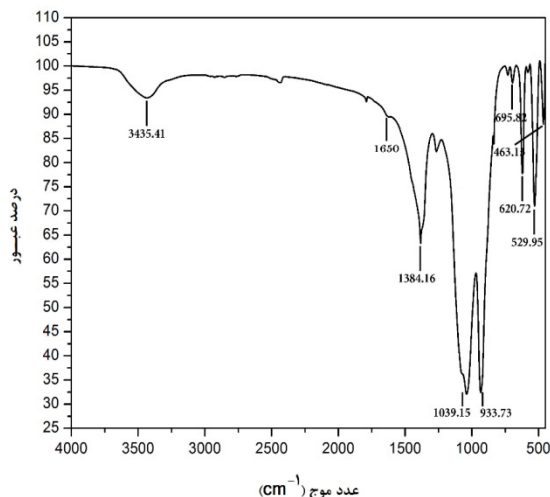
توجه به مقالات به شرح زیر انتخاب شد [۱۱]:

$$\frac{\text{آب}}{\text{TEOS}} = 21.6, \frac{\text{اتانول}}{\text{TEOS}} = 8.83, \frac{\text{اسید}}{\text{TEOS}} = 0.05, \frac{\text{آمونیا}}{\text{TEOS}} = 0.2$$

روش سنتز: ابتدا مقدار مناسب آب و اتانول با هم مخلوط و سپس TEOS قطره قطره به محلول فوق در دمای محیط اضافه شد. کاتالیزور اسیدنیتریک ۲ مولار به منظور تسریع آبکافت TEOS اضافه و عمل هم‌زدن به مدت یک ساعت با سرعت ثابت ۲۰۰ rpm ادامه پیدا کرد تا سل شفاف حاصل شود. به

## ۳- نتایج و بحث

## ۱-۳- بررسی اثر پیش‌ماده‌های نیتراتی

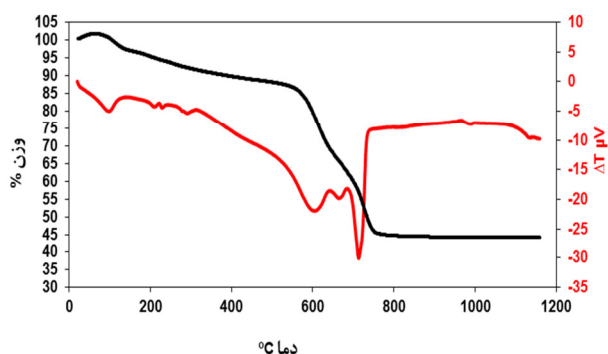


شکل ۴. طیف FTIR ژل عملیات حرارتی شده در ۷۰۰°C.

با توجه به این نتایج برای تشخیص فازهای موجود در دماهای مختلف و نوع فاز بلورین، آزمون XRD در مقاطع مختلف ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰، ۶۳۰، ۶۵۰، ۶۷۰ و ۷۰۰ انجام شد.

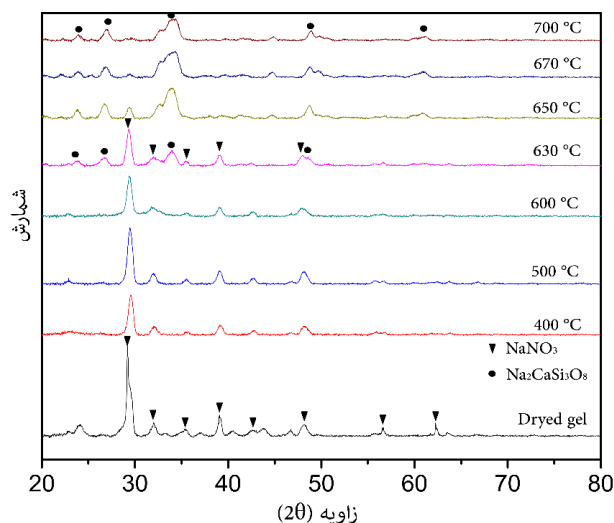
شکل (۳) نتایج XRD پودر قبل و بعد از عملیات حرارتی در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. در الگوی پراش پودر عملیات حرارتی نشده فاز نیترات سدیم وجود دارد. با عملیات حرارتی در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ از شدت پیک نیترات سدیم کاسته شده اما همچنان تا دمای ۶۵۰°C پیک ضعیف شده نیترات سدیم مشاهده می‌گردد. با توجه به الگوی پراش در ۶۳۰°C و منحنی DTA، کریستالیزاسیون در دمای ۶۳۰°C آغاز می‌شود اما پیک‌های نیترات سدیم در آن دما همچنان وجود دارند و در ۶۷۰°C به طور کامل حذف می‌شوند، لذا نیترات سدیم موجود در سیستم تا قبل از کریستالیزاسیون خارج نشده و پودر شیشه حاصل آمورف نخواهد بود. فاز بلورین غالب  $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$  است که زیست تخریب‌پذیر نیز می‌باشد [۱۲].

در شکل (۴) طیف FTIR پودر بعد از عملیات حرارتی در ۷۰۰°C آورده شده است. پیوندهای مشخص شده در  $463\text{ cm}^{-1}$ ،  $933\text{ cm}^{-1}$  و  $1039\text{ cm}^{-1}$  مربوط به شبکه ارتعاشی سیلیکات‌ها هستند. پیک‌های  $529\text{ cm}^{-1}$ ،  $620\text{ cm}^{-1}$  و  $695\text{ cm}^{-1}$  پیوند P-O در گروه‌های فسفاتی را نشان می‌دهد. در عدد موج  $1650\text{ cm}^{-1}$  و  $3435\text{ cm}^{-1}$  پیوند O-H آب جذب شده مشخص است. پیک  $1384\text{ cm}^{-1}$  معرف حضور گروه‌های نیتراتی می‌باشد. این پیک وجود گروه‌های نیتراتی باقی مانده در شبکه شیشه را ثابت می‌کند



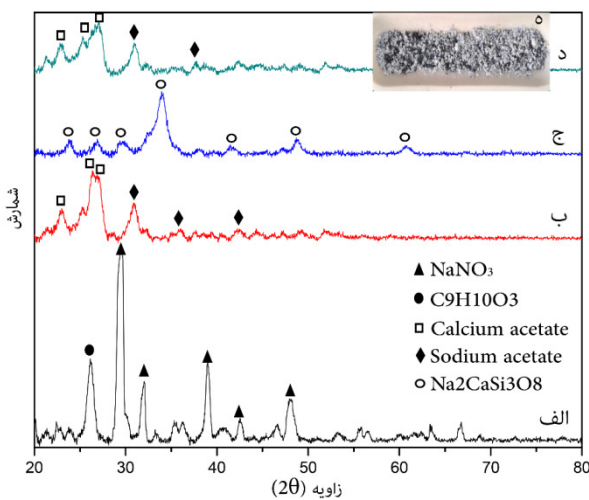
شکل ۲. منحنی DTA و TG ژل قبل از عملیات حرارتی.

شکل (۲) منحنی DTA و TG ژل تهیه شده از روش سل-ژل با پیش‌ماده‌های نیتراتی قبل از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد. در این بخش، از نیترات سدیم و نیترات کلسیم به منظور تامین  $\text{Na}_2\text{O}$  و  $\text{CaO}$  ترکیب استفاده شد. کاهش وزن کمتر از ۵٪ در ابتدای منحنی TG، به همراه پیک گرماگیر در ۱۰۰°C در منحنی DTA به علت خروج آب جذب شده است. کاهش وزن ۱۰ درصدی و پس از آن کاهش وزن ۴۰ درصدی در دمای بالاتر به همراه پیک‌های گرماگیر منحنی DTA در دماهای حدود ۲۳۰، ۳۰۰ و ۷۰۰°C مربوط به تجزیه و خروج گروه‌های آلکیل، نیتراتی و ترکیبات میانی آن‌ها با آمونیا می‌باشد [۱]. پیک‌های گرمازا در ۶۴۰ و ۹۷۰°C نشان دهنده تشکیل فازهای بلورین متفاوت است.



شکل ۳. الگوهای XRD ژل عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف.

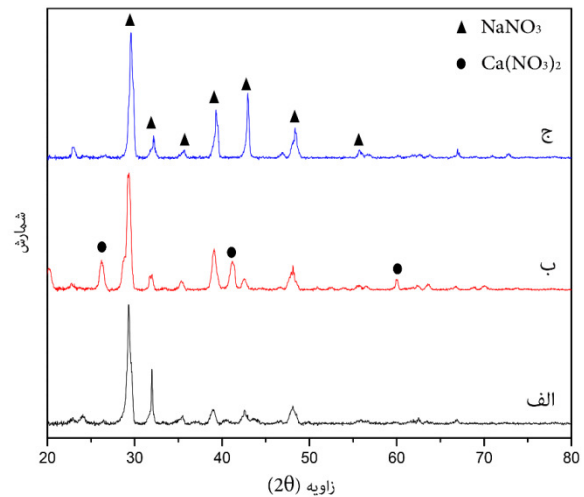
آنجایی که حلال از طریق تشکیل پیوند با واسطه‌های واکنش بر سرعت تراکم و واکنش ژل شدن اثر می‌گذارد، حذف اتانول به منظور بررسی اثر حلال در سل صورت گرفت. شکل ۵-ب پیک‌های نیترات سدیم و نیترات کلسیم در ژل به دست آمده از سل فاقد الکل را نشان می‌دهد. حذف اتانول نه تنها باعث ورود تمامی یون‌های سدیم به درون ساختمان ژل نشده بلکه مقداری نیترات کلسیم نیز در سل باقی مانده است. یکی دیگر از عوامل تعیین کننده سرعت واکنش سل-ژل و مورفولوژی پودر حاصل، نوع کاتالیزور می‌باشد. استفاده از کاتالیزور اسیدی باعث تسریع آبکافت و کند شدن تراکم می‌شود، در مقابل با افزودن کاتالیزور بازی آبکافت آهسته و تشکیل ژل با سرعت انجام می‌گیرد [۱۵]. گمان می‌شود استفاده از کاتالیزور بازی و افزایش ناگهانی pH سل، سرعت ژل شدن را افزایش می‌دهد لذا ممکن است یونها زمان لازم برای قرارگیری در شبکه شیشه را نداشته باشند. اما با حذف کاتالیزور بازی و تشکیل ژل با گذشت زمان، پیک‌های نیترات سدیم همچنان در الگوی XRD (شکل ۵-ج) دیده شده که نشان می‌دهد مدت زمان طولانی واکنش‌های تراکم نیز در ورود یون‌های سدیم به درون شبکه شیشه موثر نیستند. ضمناً کاتالیزور اسیدی باعث ایجاد ساختار پلیمری خطی و کاتالیزور بازی باعث ایجاد ساختار کلونیدی در پودر نهایی می‌شود. به طوری که چگالی ژل خشک شده با کاتالیزور اسیدی بیشتر از چگالی ژل تشکیل شده با کاتالیزور بازی است [۱۵].



شکل ۶. نیتریک ج) استات سدیم، استات کلسیم و کاتالیزور اسید نیتریک بعد از عملیات حرارتی در ۵۵۰ (د) استات سدیم، استات کلسیم و کاتالیزور اسید استیک (ه) تصویر همان پودر عملیات حرارتی شده در

۶۲۰ □

گرچه به دلیل شدت ضعیفش در XRD مشخص نیست [۱۳].



شکل ۵. الگو XRD ژل به دست آمده الف) با نسبت  $\frac{آب}{TEOS} = 50$  در سل فاقد الکل ج) بدون کاتالیزور بازی.

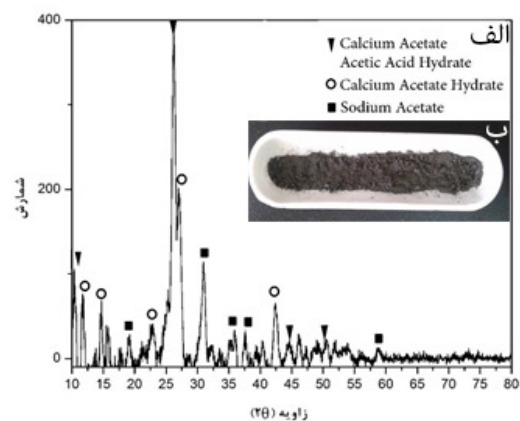
یکی از متغیرهای فرایند سل-ژل استوکیومتری آب، الکل و TEOS است که بر خواص نهایی ژل اثرگذار می‌باشد. میزان آب در دسترس سینتیک واکنش‌های آبکافت و تراکم را تغییر می‌دهد. با افزایش نسبت  $\frac{آب}{TEOS}$  واکنش آبکافت بر تراکم غلبه یافته و در نتیجه زمان ژل شدن و انجام واکنش‌های تراکم طولانی‌تر می‌شود [۱۴]. به منظور ایجاد موقعیت بهتر برای آبکافت نیترات سدیم، مراحل سنتز با مقدار آب بیشتر تکرار شد، یعنی نسبت  $\frac{آب}{TEOS}$  از  $\frac{۲۱}{۶}$  به ۵۰ تغییر پیدا کرد. نمودار XRD ژل سنتز شده با نسبت  $\frac{آب}{TEOS} = 50$  در شکل ۵-الف آورده شده است، وجود پیک‌های نیترات سدیم در ژل، احتمال بقا این فاز یا تبلور فاز سیلیکاتی سدیم‌دار و در نتیجه عدم مشارکت سدیم در شبکه شیشه پس از عملیات حرارتی را افزایش می‌دهد. یکی از مراحل مهم در فرایند سل-ژل ساخت محلول همگن از پیش ماده‌ها می‌باشد، لذا انتخاب حلال مناسب بسیار حائز اهمیت است. آلكوكسیدهای فلزی مانند TEOS در آب انحلال‌پذیر نیستند و باید در حلالی دیگر مانند الکل‌ها حل شوند. برخی از حلال‌ها باعث می‌شوند تا آلكوكسیدها رسوب کنند بنابراین انتخاب حلال مناسب در ساختار نهایی ژل اثرگذار است [۱۴]. TEOS در اتانول امتزاج‌پذیر است و باعث تشکیل سل همگن می‌گردد اما از

## ۲-۳- بررسی اثر پیش ماده‌های استاتی

یکی از راهکارها برای حذف نیترات سدیم استفاده از پیش‌ماده‌های آلی به جای پیش‌ماده‌های معدنی است. به منظور حذف نیترات سدیم، سیستم استات سدیم جایگزین آن شد. الگوی پراش اشعه ایکس این ژل خشک شده (شکل ۶-الف) نشان می‌دهد که حضور نیترات به همراه سدیم نهایتاً منجر به تشکیل نیترات سدیم در سیستم شده است، لذا در مرحله بعد استات کلسیم نیز جایگزین نیترات کلسیم گردید. در منحنی XRD ژل خشک شده (شکل ۶-ب) پیک‌های استات کلسیم و استات سدیم مشاهده می‌شود. به منظور تجزیه این ترکیبات پودر در  $550^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت عملیات حرارتی شد، اما ظاهر سیاه رنگ پودر حاکی از تجزیه ناقص این ترکیبات است ضمن آن‌که پیک‌های سیلیکات کلسیم سدیم نیز نشان از آغاز کریستالیزاسیون دارد (شکل ۶-ج). شکل ۶-د ترکیبات فازی شکل گرفته بعد از جایگزینی اسید استیک به جای اسید نیتریک را مشخص می‌کند. اسید استیک به عنوان کاتالیزور واکنش‌های آبکافت و تراکم در مقاله [۱۶] مورد استفاده قرار گرفت. با وجود عملیات حرارتی در  $620^{\circ}\text{C}$  ترکیبات آلی نظیر استات کلسیم از سیستم حذف نشده و قسمتی از پودر سیاه باقی مانده است (شکل ۶-ه).

## ۳-۳- بررسی اثر پیش‌ماده‌های کربناتی

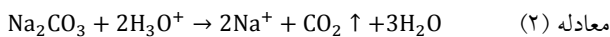
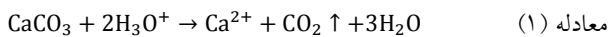
Girof و همکاران پیش‌ماده‌های کربناتی را برای سنتز ترکیبی مشابه 45S5 به کار بردند. در پژوهش حاضر این پیش‌ماده‌ها برای سنتز ترکیب 45S5 مورد مطالعه قرار گرفتند.



شکل ۷. الف) الگوی XRD ژل تهیه شده با پیش ماده کربناتی (ب)

تصویر ژل عملیات حرارتی شده در  $620^{\circ}\text{C}$

کربنات سدیم و کربنات کلسیم در آب حل نمی‌شوند اما طبق واکنش ۱ و ۲ در اسید ضعیف تولید گاز  $\text{CO}_2$  کرده و حل می‌شوند [۱۶].



به همین جهت نمک‌های مذکور ابتدا در اسید استیک ۲ مولار حل شده و سپس به سل اضافه می‌شوند. ژل حاصل حاوی فازهای استاتی است (شکل ۷-الف) و علی‌رغم عملیات حرارتی در  $620^{\circ}\text{C}$  پودر همچنان سیاه می‌باشد (شکل ۷-ب) که نشان دهنده خروج ناکامل ترکیبات کربنی است.

## ۴-۳- بررسی اثر پیش ماده‌های کلریدی

آنالیز حرارتی همزمان ژل حاصل از سنتز با کلرید سدیم، کلرید کلسیم و اسید کلریدریک حاکی از خروج ترکیبات کلریدی در  $500^{\circ}\text{C}$  است (شکل ۸-الف). لذا عملیات حرارتی بر روی این پودر در  $550^{\circ}\text{C}$  انجام شد اما تصویر ۸-ب خروج ناکامل این ترکیبات را نشان می‌دهد. کاهش وزن در نمودار TG تا  $900^{\circ}\text{C}$  ادامه دارد که حاکی از بالا بودن دمای مورد نیاز برای خروج این ترکیبات است.

۵-۳- بررسی اثر کاهش مقدار  $\text{Na}_2\text{O}$ 

شکل (۹) الگوی پراش اشعه X شیشه زیست‌فعال با ترکیب مشخصه  $\text{SiO}_2$  ۵۲/۳ mol.%،  $\text{Na}_2\text{O}$  ۱۳/۷ mol.%،  $\text{CaO}$  ۳۲/۳ mol.%،  $\text{P}_2\text{O}_5$  ۱/۷ mol.% عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. در دمای  $550^{\circ}\text{C}$  نیترات سدیم در سیستم وجود دارد و با افزایش دمای عملیات حرارتی به  $600^{\circ}\text{C}$  از شدت پیک مربوطه کاسته شده اما هنوز خروج ترکیبات نیتراتی کاملاً صورت نگرفته است.

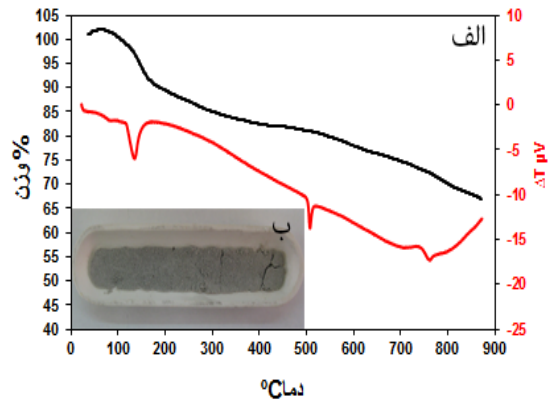
رقابت یون‌های کلسیم و سدیم برای حضور در شبکه ژل، شاید بتوان با تنظیم سرعت آبکافت و تراکم، امکان ورود هر دو یون به شبکه ژل تشکیل شده را فراهم نمود. امکان دارد استفاده از برخی نمک‌های آلکوکسیدی کلسیم و سدیم به دلیل آبکافت آسان بتواند این مشکل را برطرف نماید اما به هزینه‌های بالای تهیه و سنتز این مواد اولیه نیز باید توجه داشت. ضمناً کاتالیزورهای اسیدی مانند HCl، HNO<sub>3</sub> و اسید استیک نقطه جوش بالایی دارند و خارج شدن آنها از سیستم آسان نیست، لذا باعث به وجود آمدن محصولات جانبی شده و نمی‌توان محصول را با پیوند شیمیایی مورد نظر تولید کرد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

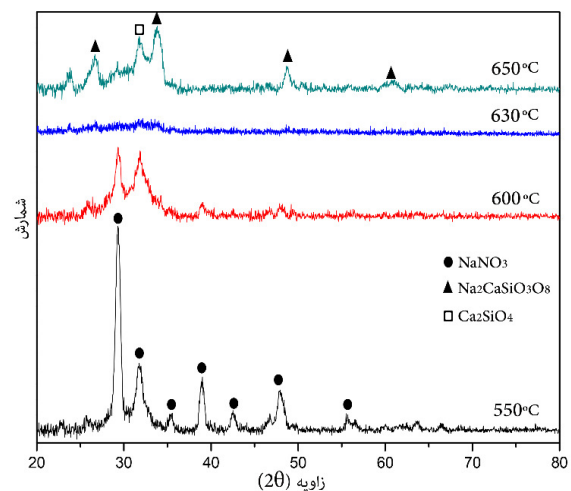
با توجه به آنچه در مراجع اشاره شده علی‌رغم این‌که عواملی مانند نسبت آب/TEOS/الکل، نوع کاتالیزور و نوع پیش‌ماده‌های تامین‌کننده کلسیم و سدیم می‌تواند بر ویژگی‌هایی مانند مورفولوژی و اندازه ذرات پودر سنتز شده و ساختمان ژل به وجود آمده تاثیر زیادی گذارد اما هیچ‌یک از پارامترهای فوق بر مشارکت کاتیون سدیم در ساختمان شیشه اثرگذار نبوده بدین معنا که با تغییر آن‌ها همچنان فاز سدیم‌دار در ترکیب پودر شیشه سنتز شده مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد آنچه در ایجاد یک فاز آمورف یکپارچه در سیستم Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O اثرگذاری زیادی دارد مقدار Na<sub>2</sub>O است که با کاهش آن به مقدار ۱۳/۷ mol.% عملیات حرارتی جهت تثبیت ترکیب منجر به ایجاد فاز بلورین نشده و در نهایت ترکیب شیشه زیست‌فعال ایجاد خواهد شد.

#### مراجع

1. Sohrabi, M., Hesaraki, S., Kazemzadeh, A., Alizadeh, M., "Development of injectable biocomposites from hyaluronic acid and bioactive glass nano-particles obtained from different sol-gel routes.," *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.*, 33, 7, 3730-44, Oct. 2013.
2. Sohrabi, M., Hesaraki, S., Kazemzadeh, A., "The influence of polymeric component of bioactive glass-based nanocomposite paste on its rheological behaviors and in vitro responses: Hyaluronic acid versus sodium alginate," *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.*, 102B, 561-573, 2014.
3. Catteaux, R., Grattepanche-lebecq, I., "Synthesis, characterization and bioactivity of bioglasses in



شکل ۸. الف) آنالیز حرارتی همزمان ژل تهیه شده با پیش‌ماده‌های کلیدی (ب) تصویر ژل عملیات حرارتی شده در ۵۵۰ °C.



شکل ۹. الگوی XRD پودر شیشه زیست‌فعال حاوی ۱۳/۷ mol.% Na<sub>2</sub>O عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف.

در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه حرارت‌دهی شده در ۵۵۰ °C همانند الگوی XRD شکل (۵)، علی‌رغم وجود P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> در ترکیب اولیه، هیچ فازی از ترکیبات فسفردار شناسایی نشد و در اثر کریستالیزاسیون غالباً فاز بلورین Na<sub>2</sub>CaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> مشاهده می‌شود. این مطلب در تحقیقات انجام شده مشابه نیز تایید گردیده است [۱۷].

در دمای ۶۳۰ °C پودر شیشه کاملاً آمورف به دست آمده به طوری که نیتراک‌ها کاملاً خارج شده‌اند و کریستالیزاسیونی نیز صورت نگرفته است. عملیات حرارتی این پودر در ۶۵۰ °C منجر به تشکیل فازهای بلورین شیشه می‌شود.

با توجه به افزایش سرعت آبکافت و کاهش سرعت تراکم در اثر استفاده از کاتالیزورهای اسیدی از یک سو و

11. Kesmez, O., Burunkaya, E., Kiraz, N., Çamurlu, H. E. Asiltürk, M., Arpaç, E., "Effect of acid, water and alcohol ratios on sol-gel preparation of antireflective amorphous SiO<sub>2</sub> coatings" *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 3130–3135, 2011
12. Chen, Q., Li, Y., Jin, L., Quinn, J. M. W., Komesaroff, P. A., "A new sol – gel process for producing Na<sub>2</sub>O-containing bioactive glass ceramics," *Acta Biomaterialia*, 6, 4143–4153, 2010.
13. Cacciotti, I., Lombardi, M., Bianco, A., Ravaglioli, A., "Sol–gel derived 45S5 bioglass: synthesis, microstructural evolution and thermal behaviour" *J Mater Sci: Mater Med*, 23, 1849–1866, 2012.
14. Klein, C., "Sol-gel processing of silicates" *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 15, 227-248, 1985.
15. Active, H., Tio, M., "A Novel Acid-Base Catalyzed Sol-Gel Synthesis of Highly Active Mesoporous TiO<sub>2</sub> Photocatalysts" *Bull. Korean Chem. Soc.*, 28, 1951–1957, 2007.
16. Chun, J., Oh, T., Luna, M., Schweiger, M., "Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Effect of particle size distribution on slurry rheology: Nuclear waste simulat slurries," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 384, 304–310, 2011.
17. Bahniuk, S., Pirayesh, H., Singh, H. D., Nychka, J. A., Unsworth, L. D. "Bioactive Glass 45S5 Powders: Effect of Synthesis Route and Resultant Surface Chemistry and Crystallinity on Protein Adsorption from Human Plasma" *Biointerphases*, 7, 41, 2012.
- the Na<sub>2</sub>O – CaO – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – SiO<sub>2</sub> system prepared via sol gel," *chemical engineering research and design*, 2420–2426, 2013.
4. Sepulveda, P., Jones, J. R., Hench, L. L., "Characterization of Melt-Derived 45S5 and sol-gel – derived 58S Bioactive Glasses," *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)*, 58, 734–740, 2001.
5. Mezahi, F., Girot, A. L., Oudadesse, H., Harabi, A., "Reactivity kinetics of 52S4 glass in the quaternary system SiO<sub>2</sub> – CaO – Na<sub>2</sub>O – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: In fl uence of the synthesis process: Melting versus sol – gel," *J. Non. Cryst. Solids*, 361, 111–118, 2013.
6. Lucas-girot, A., Zohra, F., Mami, M., Oudadesse, H., "Sol – gel synthesis of a new composition of bioactive glass in the quaternary Comparison with melting method," *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 3322–3327, 2011.
7. Cacciotti, I., Lombardi, M., L. Montanaro, L., "Sol – gel derived 45S5 bioglass: synthesis, microstructural evolution and thermal behaviour," *J Mater Sci: Mater Med*, 23 1849–1866, 2012.
8. Jones, R., "Review of bioactive glass: From Hench to hybrids" *Acta Biomaterialia*, 9, 4457-4486, 2013
9. Chen, Q., Thouas, G. A., "Fabrication and characterization of sol – gel derived 45S5 Bioglass – ceramic scaffolds," *Acta Biomaterialia*, 7, 3616–3626, 2011.
10. Rezabeigi, E., Wood-Adams, P. M., Drew, R. a L. "Synthesis of 45S5 Bioglass® via a straightforward organic, nitrate-free sol-gel process.," *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.*, 40, 248–52, 2014.