

بررسی و ارزیابی خواص پوشش فلز تیتانیوم بر پلی اتراترکتون متخلخل به منظور استفاده در پزشکی بازساختی

مینوش لعلی نیا ناهید حسن زاده نعمتی

گروه مهندسی پزشکی، دانشکده مهندسی پزشکی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران،

ایران

مصطفی سلیمان نژاد

گروه مهندسی بافت و علوم سلولی کاربردی، دانشکده فناوری های نوین، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد،

شهرکرد، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۶/۷ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۱۲/۱۱)

چکیده

با توجه به رشد تکنولوژی در علم بیومواد افزایش زیست سازگاری و کاهش عکس العمل های نامطلوب بدن، هدف اصلی پوشش دهی سطوح است. پلی اتراترکتون یک ترموپلاستیک نیمه بلورین است که خواص برجسته مکانیکی و شیمیایی و همچنین پایداری بالای حرارتی دارد و یک پلیمر با قابلیت کاربردی در جایگزینی های استخوانی است. این پلیمر با ساختار متخلخل نیز مورد استفاده قرار می گیرد. زیست سازگاری اصلاح شده این پلیمر در حالت متخلخل با استفاده از پوشش تیتانیوم در این تحقیق مورد توجه قرار گرفته است. در ابتدا نمونه های متخلخل پیک با استفاده از پیک خالص و نمک سدیم کلراید بعنوان فضا ساز، با روش *dry mixing* و با به کار گیری روش SPS تهیه شدند. سپس لایه نازک فلز تیتانیوم روی زیرلایه پلی اتراترکتون با استفاده از روش پلاسما اسپری پوشش داده شد و تاثیر پوشش دهی روی عملکرد بیوپزشکی پلی اتراترکتون تعیین مشخصه و ارزیابی شد. مزایای اصلی پلاسما اسپری تیتانیوم، زیرلایه بدون صدمه و پایداری خوب لایه روکش بود که با استفاده از SEM، XRD و آنالیز استحکام اتصال تأیید شدند. همچنین تست های مکانیکی از نمونه متخلخل گرفته شد که نشان داد در نمونه تولید شده چگالی، استحکام تسلیم فشاری، و سختی به طور قابل توجهی بالا است. به منظور بررسی تشکیل آپاتیت بر روی نمونه های تهیه شده، زیست فعالی این نمونه ها با پوشش و بدون پوشش از طریق غوطه ور سازی آن ها در مایع شبیه سازی شده بدن مورد بررسی قرار گرفت و این چنین استنباط شد که پلی اتراترکتون پوشش داده شده با تیتانیوم خاصیت بایواکتیویته دارند. **کلمات کلیدی:** پلی اتراترکتون، متخلخل، پوشش تیتانیوم، پلاسما اسپری، تشکیل آپاتیت، پزشکی بازساختی

Investigating and evaluating the properties of titanium coating on porous polyetheretherketone for using in reconstructive medical

Abstract:

Considering the growth of technology in biomaterial science, the main goal of surface coating is to increase biocompatibility and reduce adverse reactions of the body. Polyetheretherketone is a semi-crystalline thermoplastic that has outstanding mechanical and chemical properties as well as high thermal stability, and is a polymer that can be used in bone replacements. This polymer is also used with a porous structure. The modified biocompatibility of this polymer in the porous state using titanium coating has been considered in this research. At first, the porous peek samples were prepared using pure peek and sodium chloride salt as spacer, by dry mixing method and using SPS method. Then, the thin layer of titanium metal was coated on the polyetheretherketone substrate using plasma spray method and the effect of coating on the biomedical performance of polyetheretherketone was determined and evaluated. The main advantages of plasma spray titanium were the undamaged substrate and good stability of the coating layer, which were confirmed by SEM, XRD and bond strength analysis. Also, mechanical tests were taken from the porous sample, which showed that the density, compressive strength, and hardness of the produced sample are significantly high. In order to investigate the formation of apatite on the prepared samples, the bioactivity of these coated and uncoated samples was investigated by immersing them in simulated body fluid and it was concluded that polyetheretherketone coated with titanium has bioactivity properties.

Key words: polyetheretherketone, porous, titanium coating, plasma spray, apatite formation, regenerative medicine

Corresponding author: nahid_hasanzadeh@yahoo.com

مقدمه

پلی‌اتراترکتون (پلی‌اتراترکتون) یک ترموپلاستیک نیمه بلورین است که خواص برجسته مکانیکی و شیمیایی و همچنین پایداری بالای حرارتی دارد، به دلیل برخورداری از خواص مکانیکی خوب آن، چگالی کم و مقاومت شیمیایی خوب، به عنوان یک بیو ماده مناسب در مهندسی بافت سخت شناخته می‌شود. با این وجود، چسبندگی نسبتاً پایین آن به بافت استخوان، استفاده گسترده‌تر از این ماده را محدود کرده است [۱،۲].

با توجه به این مطلب که پلی‌اتراترکتون یک پلیمر است پلیمر مذکور در قیاس با فلزات دانسیته‌ی پایین‌تر و همچنین مدول الاستیسیته‌ی کمتر و در نتیجه *Stress shielding* کمتری دارد در نتیجه کاهش استرس معمولی استخوان را به همراه دارد. اما علی‌رغم این خصوصیات خوب، این پلیمر نمی‌تواند اتصال خوبی با بافت استخوان برقرار کند [۳،۴] و این عیب به دلیل زیست‌سازگاری پایین‌تر آن در قیاس با ایمپلنت‌های فلزی مثل تیتانیوم است [۵]. به نظر می‌رسد که با پوشش دهی تیتانیوم بر آن، این عیب رفع گردد چرا که با توجه به مشخصات خوبی که دارد می‌تواند ماده‌ای مناسب برای پوشش دهی پلی‌اتراترکتون باشد. اتصال پیوند ایمپلنت‌های تیتانیومی با استخوان عموماً بدون ایجاد بافت همبند که در اثر حضور عوامل خارجی در بدن و واکنش بدن به آن تشکیل می‌شود ایجاد می‌گردد. از طرفی دیگر برای طراحی و شبیه‌سازی شکل متخلخل بافت استخوانی بر روی سطح ایمپلنت‌های در تماس با استخوان صورت گرفته است. پلیمر پلی‌اتراترکتون متخلخل حضور حفره‌های توخالی در جامداتی با بافت سلولی یا متخلخل سختی ماده را کاهش می‌دهد. که از این مواد برای پوشش دادن وسایل، به منظور تلفیق بهتر با بافت در حال رشد استفاده می‌شود. از لایه‌های متخلخل بر روی کاشتنی‌های سازگار با بافت استخوان برای تسریع رشد بافت استخوانی استفاده شده است [۶،۷].

اما ایجاد تخلخل در ساختار ایمپلنت موجب کم شدن خواص مکانیکی مورد نیاز برای عملکرد مناسب آن‌ها و تحمل نیروهای وارده به آن‌ها می‌شود. که برای حل این مشکل از پوشش دهی استفاده می‌شود. غیر سمی بودن و شرایط پذیر بودن تیتانیوم باعث شده است تا این ماده در پزشکی و در درون بدن انسان مورد استفاده قرار گیرد. بکارگیری تیتانیوم و آلیاژهای آن در کاربردهای بیومواد تا حدود زیادی به خاطر مقاومت به خوردگی بسیار خوب این مواد در مقایسه با سایر آلیاژهای فلزی است. امروزه در تلاشند تا در هر جایی که از تیتانیوم استفاده می‌شده است از پلی‌اتراترکتون استفاده کرده و خواص آن را با کاربرد موردنظر هماهنگ کنند. تیتانیوم و آلیاژهای آن به سبب نزدیک بودن مدول الاستیک آن‌ها به بافت‌های سخت انسان در مقایسه با سایر فلزات در کاربردهای مختلف پزشکی و علی‌الخصوص در مهندسی بافت و پزشکی بازساختی بسیار مورد توجه‌اند. همچنین در پوشش دهی توسط پلاسما اسپری یک مورد حایز اهمیت دمای آن در حین فرآیند پوشش است که پلیمرها نسبت به فلزات حساس‌تر هستند [۴،۸].

درجه حرارت بالا می‌تواند موجب تغییر در بلورینگی و دمای انتقال شیشه همراه باشد. بنابراین فرآیند پوشش ممکن است روی خواص مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی پلی‌اتراترکتون تاثیر بگذارد [۹]. بررسی‌هایی که انجام شده پوشش تیتانیوم به روش پاشش پلاسما روی پلی‌اتراترکتون است که ثابت‌سازی سریع و پایدار در سطح مشترک استخوان-ایمپلنت را می‌توان به‌عنوان یکی از اهداف اولیه برای دستیابی به کارایی بالینی، صرفنظر از محل عمل در نظر گرفت [۱۰،۱۱]. مهم‌ترین استفاده از پلی‌اتراترکتون در کاربردهای ارتوپدی برای جایگزین‌های مفصلی و کیج‌های ستون فقرات است. همچنین در ایمپلنت‌های قلبی عروقی مانند ضربان‌سازها و دریچه‌های قلب و در ایمپلنت‌های درمانی برای ثابت کردن پایه‌های دندان مصنوعی از این پلیمر استفاده می‌شود [۱۲].

دقیقه و فشار ۳۰ مگاپاسکال) از جمله شرایط زیتر بود. به این ترتیب قطعات استوانه‌ای شکل کامپوزیتی با قطر ۱ سانتی متر و ارتفاع ۱۲ میلی متر تهیه شدند.

بعد از سرد شدن نمونه‌ها و سپس به منظور حل کردن نمک در آب گرم در ۴۰-۵۰ سانتی گراد در مدت حداقل ۴ ساعت غوطه ور می شوند. به همین دلیل نمک موجود در سطح قطعات در حین انجام عملیات در آب حل شده، استحکام قطعه کاهش یافته در ادامه برای بالا بردن استحکام، قطعات در کوره‌ی دارای اتمسفر کنترل شده حاوی گاز آرگون در دمای 90°C درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت قرار گرفتند. پس از اتمام فرآیند به منظور جلوگیری از ایجاد ترک‌های ناخواسته، قطعات درون کوره به آرامی سرد شدند. برای خروج کامل نمک موجود در نمونه‌ها، هر یک از آن‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در آب دو بار تقطیر غوطه‌ور شدند. برای چربی زدایی سطح، نمونه‌ها به ترتیب در استون، اتانول و آب دیونیزه، هر کدام به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفته و سپس در آن‌ها به مدت ۲ ساعت و در دمای ۳۰ سانتی گراد تحت فشار ۲۰۰ میلی بار قرار گرفته و خشک شدند.

جدول ۱. شماتیک از روش آزمایش برای ساخت نمونه پلی

اتراترکتون متخلخل

آماده سازی متریال	دانه های کروی نمک ۱- ۱,۴ mm میانگین دانه های پیک ۵۴ μm
فرآیند مخلوط کردن	مخلوط کردن خشک
فشرده سازی	فشرده سازی در ۲۰۰ MPA
زینترینگ	زینترینگ در دمای 380°C برای مدت ۳۰ دقیقه
حل شدن	غوطه ور شدن در آب در ۴۰-۵۰ C در مدت ۴ ساعت
خشک کردن	مدت ۳ ساعت در 90°C در کابینه خشک شدن

در واقع اصلاح سطح ایمپلنت‌های اورتوپدی به منظور بهبود اتصال ایمپلنت به بافت اطراف جهت افزایش طول عمر آن‌ها در سالیان اخیر بسیار مورد توجه و مطالعه قرار گرفته است [۱۳]. ویژگی‌ها و خواص سطحی مواد بکار رفته در ایمپلنت‌ها، از جمله زبری سطح، زیست‌فعالی و مشخصه‌های شیمیایی آن‌ها تاثیری به سزا در میزان و چگونگی یکپارچه شدن آن‌ها با بافت استخوانی و هم‌چنین بافت نرم اطراف، چسبندگی سلولی و رشد و تجمع عوامل عفونت‌زا بر روی این سطوح خواهد داشت، که کاربرد مناسب آن‌ها را در پزشکی بازساختی نشان می‌دهد [۱۴].

مواد و روش تحقیق

به منظور تهیه ی نمونه های اولیه در این پژوهش از پلی اتراترکتون خالص (گرید پزشکی- تهیه شده از سیگما آلدریج) و نمک سدیم کلراید بعنوان مواد اولیه جهت تهیه نمونه های متخلخل پیک استفاده شد. دانه های پیک با قطر ۵۴ میلی متر و دانه های کروی نمک به قطر ۱,۴ میلی متر و با خلوص ۹۹,۵٪ هستند. توزیع اندازه دانه های پلی اتراترکتون با استفاده از یک ابزار Malvern Mastersizer 2000 اندازه گیری شد. بازده قطر متوسط (D50) ۵۴ میکرومتر، با طیف (D10 و D90) و ۱۱۰ میکرومتر و ۲۱ میکرومتر است. چگالی برای دو مولفه ۱,۳ گرم برای پلی اتراترکتون و $0,05 \pm 1,65$ گرم برای دانه های نمک است. برای رسیدن به تخلخل ۵۰٪ سنجش تراکم پودر به نسبت ۱:۳ پودر پیک به دانه های نمک استفاده شد. سپس فرآیند مخلوط خشک^۱ برای متخلخل کردن آن دو استفاده گردید ۲۱ گرم از دانه‌های نمک با ۷ گرم دانه های پلی اتراترکتون در یک میکسر Turbula (مدل LTM) به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت چرخش ۵۰ دور بر دقیقه^۲ استفاده شد. در مرحله‌ی بعد توسط دستگاه SPS (مدل SPS-20) 8 برای فشرده کردن پودرها و زیتر شدن نمونه های کامپوزیتی استفاده گردید (دمای 380°C برای مدت ۳۰

² rpm

¹ Dry mixing

انجام گرفت. پوشش دهی تیتانیوم به روش پاشش پلاسما روند رایج برای خاصیت *osteointegration* در ایمپلنت های فلزی ارتوپدی و دندان است. بسته به محتوای گرما از جریان گاز، محل قرار گرفتن ذرات در پلاسما، سرعت، اندازه و شکل، برخورد ذرات در بستر می تواند به طور کامل و یا تا حدی مذاب یا جامد باشد. تغییر شکل و انجماد ذرات مذاب زمانی رخ می‌دهد که در تماس با بستر قرار گیرند. برای این منظور از دستگاه پاشش پلاسمایی اتمسفری ساخت شرکت *Metalization* استفاده گردید و با پارامترهایی مانند زاویه تفنگ پاشش تا نمونه ۹۰ درجه، فاصله تفنگ پاشش تا نمونه ۱۰ سانتیمتر، گاز حامل آرگون و ولتاژ ۳۰ ولت این پاشش انجام شد [۱۵].

بعد از آن به منظور بررسی تشکیل آپاتیت بر روی نمونه‌های تهیه شده، زیست فعالی این نمونه‌ها از طریق غوطه ور سازی آن‌ها در مایع شبیه‌سازی شده بدن^۱ مورد بررسی قرار گرفت [۱۶].

نمونه‌های مورد آزمایش برای مدت زمان ۱۶۸ و ۳۳۶ ساعت (۱۴ روز) در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد درون حمام آب در مایع شبیه سازی شده بدن قرار گرفتند و برای حفظ غلظت یون‌ها، هر دو روز یک بار محلول تازه‌ای جایگزین مایع شبیه سازی شده بدن قدیمی شد. پس از انجام این فرآیند نمونه‌هایی که از محلول خارج گشته، توسط آب دو بار تقطیر شسته شده و در مجاورت هوا خشک شدند.

به منظور بررسی مورفولوژی سطح نمونه های دانه های NaCl، دانه های پیک و همچنین پیک متخلخل از میکروسکوپ الکترونی (*Scanning electron SEM*) (مدل *FEI Quanta 200*) استفاده شد [۱۷].

الگوهای پراش اشعه ایکس (*XRD*) برای بررسی فازهای موجود در نمونه‌ها تهیه شدند. در این پژوهش از دستگاه پراش اشعه ایکس (*X-Ray Diffraction System*) (مدل *SEIFERT PTS 3003*) با الکتروود *Cu Kα*

در طول فرآیند فشرده سازی فضاهای خالی بین دانه های پلی اترترکتون و بین پودرهای نمک هستند حذف شدند و فشرده سازی با تراکم $1.85g\ cc^{-1}$ انجام شد.

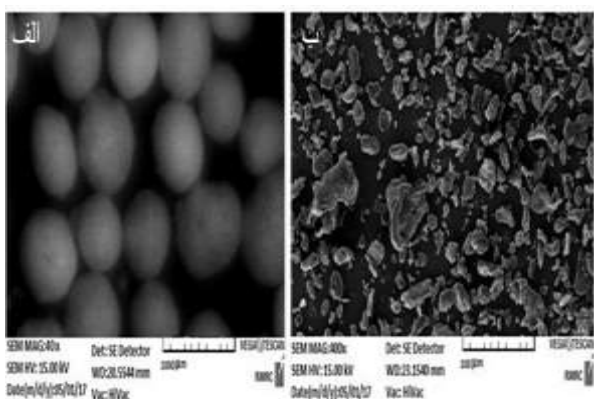
همان طور که گفته شد در طول فشرده سازی فضای خالی بین دانه های پلی اترترکتون و دانه های کروی نمک حذف شدند.

سطوح گلوله فشرده ساخته شده توسط این روش در شکل زیر نشان داده شده، و واضح است که دانه های پلی اترترکتون در طول بستر دانه های کروی نمک حرکت می کنند. و در نمونه های استفاده شده از مخلوط خشک و فشرده سازی مناطق غنی از دانه و مناطق تهی بودن بسیار برجسته تر مشاهده شده و همچنین در این مورد شواهدی برای شکستن یا تکه تکه شدن دانه در روند فشرده سازی مشاهده نشد. با وجود زینترکردن نمونه ها بالای نقطه ذوب پلی اترترکتون اعوجاج جزئی در نمونه ها تنها با کاهش بسیار جزئی (به طور متوسط $> 0.5\%$) در قطر ایجاد شد.

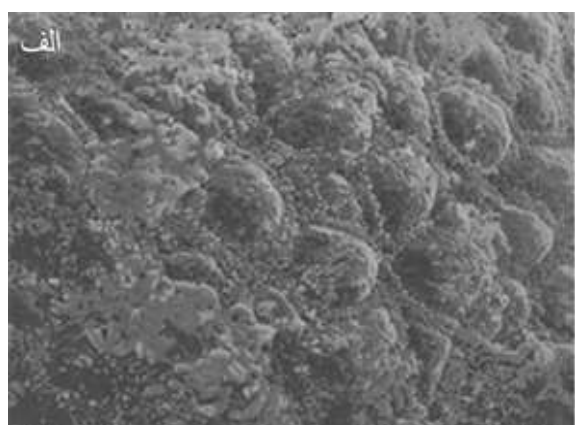


شکل ۱. سطح نمونه فشرده ساخته شده.

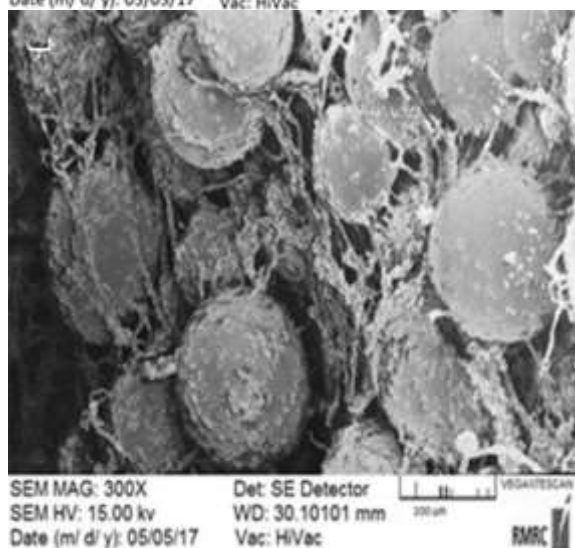
نمونه های پلیمری پیک با درجه زیستی - پزشکی به عنوان زیر لایه ماده کاشتنی برای تهیه نمونه های مورد نظر جهت اجرای پاشش پلاسما مورد استفاده قرار گرفت. نمونه هایی با ۲۲ میلی متر قطر و ۵ میلی متر در ارتفاع تهیه شد. پاشش پودر تیتانیوم به وسیله دستگاه پاشش پلاسمایی اتمسفری



شکل ۲. الف) نمونه های دانه های NaCl با بزرگ نمایی $1000\ \mu\text{m}$ ب) دانه های بیک با بزرگ نمایی $100\ \mu\text{m}$.



شکل ۳. تصاویر SEM از سطح مقطع عمودی نمونه پلی‌اتراتکتون متخلخل ساخته شده توسط dry mixing (الف-ب).



شکل ۴. تصاویر SEM از سطح مقطع عمودی نمونه پلی‌اتراتکتون متخلخل ساخته شده توسط dry mixing (الف-ب).

شد [۱۸]. با نرخ اسکن $0.05\ \text{s}^{-1}$ ($K\alpha=1.54060\ \text{\AA}$) استفاده

همچنین برای تعیین سطح ویژه مواد، آنالیز قطر منافذ، مساحت سطح، حجم منافذ و توزیع اندازه منافذ توسط آنالیز BET مدل BET/TPR/TPD بررسی شد [۱۹].

رفتار و واکنش پلیمر مختلف در برابر اعمال نیرو بررسی می‌شود. خواص مکانیکی به صورت رابطه میان نیروها یا تنش وارده به یک ماده و مقاومت ماده در برابر تغییر شکل مانند کرنش و شکست بیان می‌شوند. به دلیل بررسی استحکام و سختی پس از متخلخل کردن نمونه آزمون های مکانیکی با دستگاه Universal Testing machine (مدل Zwick Roell- Z030) برای نمونه پلی‌اتراتکتون متخلخل اعم از تنش کرنش مدول یانگ استحکام تسلیم بررسی شده و نمودارهای مربوطه در قسمت بعدی مشاهده می‌شود [۲۰].

نتایج و بحث

بررسی مورفولوژی

شکل ۱ تصاویر SEM بدست آمده از نمونه‌ها شامل دانه های NaCl با قطر بین $1.4 - 1.0\ \mu\text{m}$ و دانه های بیک قبل از متخلخل سازی را نشان می‌دهد. شکل ۲ تصاویر SEM نمونه های متخلخل پلی‌اتراتکتون را نشان می‌دهد که بدیهی است که منافذ صاف هستند و به دلیل فرآیند فشرده سازی به درازای عمود بر جهت تراکم تبدیل شده اند. در این سطح از بزرگنمایی، اتصالات بین منافذ در ساختار ساخته شده با dry mixing مشاهده می‌شود، برخی از آنها بسیار کوچک، و برخی بسیار بزرگ هستند که این به دلیل مخلوط ناهمگن^۱ برای دو جزء و همچنین تجمع پودرهای پلی‌اتراتکتون در اطراف دانه های نمک است که تجمع ذرات پلی‌اتراتکتون منجر به تشکیل تخلخل‌هایی عمدتاً به شکل - منافذ بزرگ می‌شود.

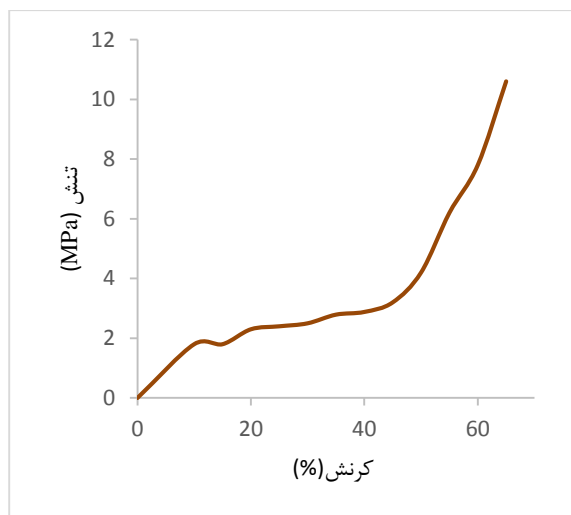
^۱ inhomogeneous

تخلخل سنجی

توزیع اندازه منافذ برای پلی‌اتراکرتون متخلخل، اندازه گیری با استفاده از BET، در شکل زیر ارائه شده است. این اندازه گیری، که همچنین در جدول به همراه دیگر پارامترهای ساختاری آورده شده است. اندازه منافذ بر حسب میلی‌متر و میانگین منافذ و همچنین میانگین قطر این منافذ در جدول زیر مشاهده می‌شود. این احتمال وجود دارد که مناطق کوچک پرنشده ممکن است بین دانه های نمک که توسط dry mixing ساخته شده اند وجود داشته باشد که پلی‌اتراکرتون مذاب بین آنها نفوذ نکرده باشد. و در نمونه هایی که با این روش ساخته شده به دلیل وجود پودرها ناهمگن تنوع بیشتری در فاصله بین پودرها مشاهده شد. لازم به ذکر است، با این حال، این اندازه گیری اندازه منافذ به سائز اصلی اولیه منافذ نزدیک نیست. همچنین منشاء کشیدگی دانه‌ها البته در فرآیند فشردگی که مشابه سایر روش هاست. همچنین باید در نظر داشت دانه های نمک کروی فشرده شده در طول فرآیند فشردگی قادر به کاهش در حجم (با حدود ۱۵٪) هستند و تصاویر SEM کاهش سائز پودرها را در طول فرآیند فشرده سازی تایید می‌کند.

خواص مکانیکی

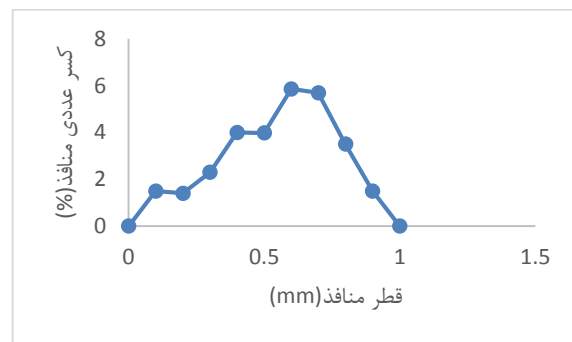
همچنین به منظور بررسی استحکام و مقاومت نمونه های متخلخل شکل زیر نمودار تنش - کرنش برای یک نمونه dry mixing، با تخلخل ۷،۵۰٪ (چگالی نسبی RD ۰،۲۰) را نشان می‌دهد. منحنی تنش-کرنش بر روی نمونه های آزمایش شده پیک آغازین را نشان می‌دهد که از مقاومت فشاری گرفته شده و جاهایی از نمودار که صاف تر است از نمونه هایی با تراکم پایین تر گرفته شده است. تراکم ساختارهای متخلخل در کرنش های حدود ۶۰٪ آغاز می‌شود.



شکل ۵. منحنی تنش-کرنش نمونه برای dry mix.

جدول زیر خلاصه خواص مکانیکی برای ساختارهای متخلخل را نشان می‌دهد و میانگین آنها را برای تعدادی از نمونه های آزمایش شده نشان می‌دهد.

نمونه متخلخل تولید شده توسط dry mixing، با تخلخل ۵۳٪ نه تنها باعث کاهش استحکام نشده بلکه نتایج نشان می‌دهد که چگالی بالا، استحکام تسلیم فشاری بالا، و سختی



شکل ۴. توزیع اندازه منافذ با روش dry mixing.

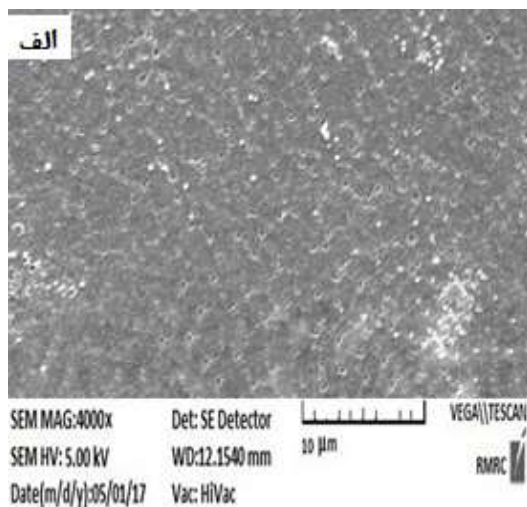
جدول ۳. داده های خواص مکانیکی برای نمونه های پلی‌اتراکرتون

متخلخل

نمونه	تخلخل %	چگالی	مدول / MPa	استحکام تسلیم / MPa
Dry mixing	۵۰،۲ ± ۱،۳	۰،۲۱	۶۵،۶ ± ۸،۹	۱،۸۵ ± ۰،۳

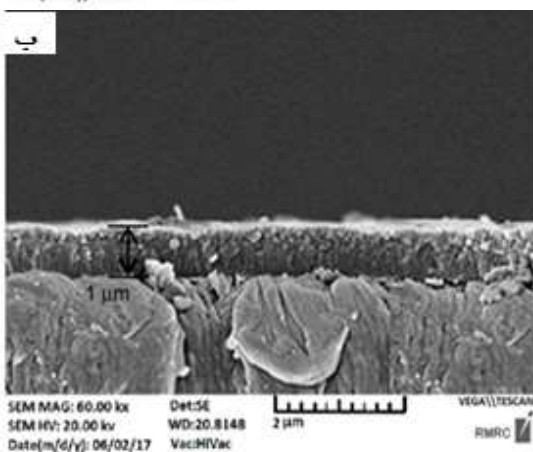
جدول ۲. پارامترهای ساختاری برای پلی‌اتراکرتون متخلخل

پارامترهای ساختاری	Dry mixing
اندازه منافذ (mm)	۰/۶۳
میانگین اندازه منافذ (mm)	۰/۵۴
میانگین قطر منافذ (mm)	۰/۲۴



به طور قابل توجهی بالا است و نشان می‌دهد سختی و مقاومت با افزایش تخلخل کاهش می‌یابد.

همچنین منیش و همکاران به بررسی رفتار مکانیکی آلیاژهای تیتانیوم با پوشش پلی‌اتراکتون برای آرتروپلاستی مفصل ران پرداختند و بیان کردند استفاده از پوشش‌های پلی‌اتراکتون امکان‌پذیری آن‌ها را در کاهش اثرات Stress shielding در مقایسه با مدل‌های ایمپلنت هیپ بدون پوشش با افزایش قابل توجهی در ضریب ایمنی نشان می‌دهد [۲۱].



پوشش دهی تیتانیوم بر روی سطح

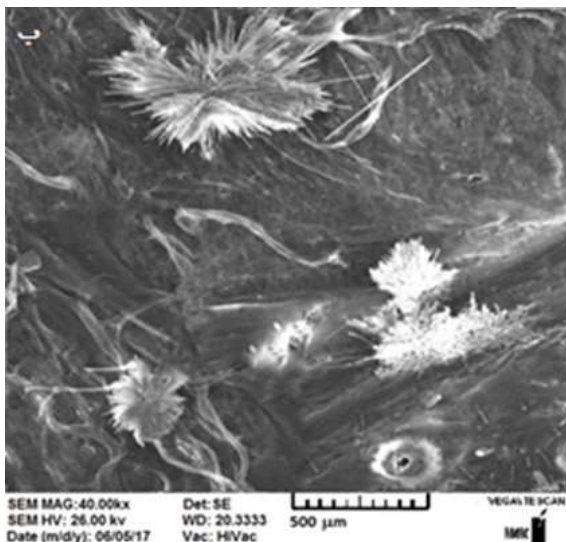
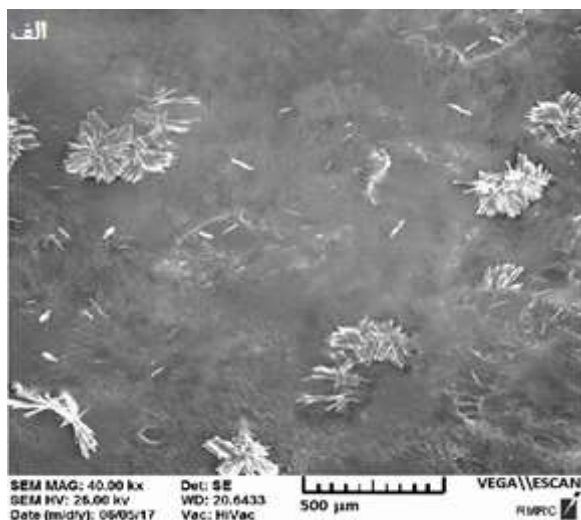
شکل ۶ نشان می‌دهد که یک لایه تیتانیوم چگال و یکنواخت روی سطح زیرلایه پلی‌اتراکتون با استفاده از پوشش پلاسما داده شده است. در شکل ۴ (الف) سطح لایه روکش تیتانیوم نسبتاً صاف بدون هرگونه عیوب قابل توجه مانند ترک‌ها و خلل و فرج‌های بزرگ بود. به علاوه لایه روکش تیتانیوم بسیار یکنواخت با ضخامت یک میلی‌متر در کل نمونه بود و در شکل ۴ (ب) چسبندگی محکمی با زیرلایه پلی‌اتراکتون داشت. در تحقیقاتی که انجام شده برای افزایش موثر چسبندگی سطحی بین تیتانیوم و ماتریس پلیمری، اصلاح سطح تیتانیوم با افزایش زبری سطح یا ایجاد پیوند شیمیایی انجام پذیر است، که عمدتاً می‌تواند به عنوان زبری مکانیکی، خوردگی شیمیایی (اچ کردن با اسید یا قلیایی) عملیات الکتروشیمیایی (آندایزینگ، اکسیداسیون میکرو قوس)، افزودن لایه سطحی (سیلانیزاسیون، اسپری پلاسما) طبقه بندی شود. در این تحقیق که اخیراً انجام شده یک استراتژی موثر و آسان برای افزایش چسبندگی سطحی لایه‌های هیبریدی CF/PEEK-Ti ارائه شد که شامل ساخت لایه‌های میکرو نانو با شبکه‌های نانولوله کربنی چند جداره بر روی سطح ورق‌های تیتانیوم است [۲۲].

شکل ۶. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تصاویر از سطح (A) تیتانیوم پوشش داده شده بر سطح (B) مقطع عرضی تیتانیوم پوشش داده شده بر پیک.

پراش اشعه ایکس (XRD)

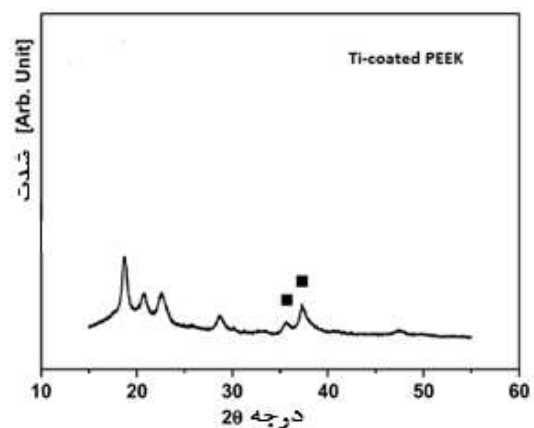
سپس زیرلایه پلی‌اتراکتون با روکش تیتانیوم با استفاده از آنالیز XRD در شکل ۵ بررسی شد. همان‌طور که انتظار می‌رفت زیرلایه پلی‌اتراکتون خالص پیک‌های مربوط به فاز کریستالی پلی‌اتراکتونرا به خوبی نشان داد. بعد از پوشش دهی با تیتانیوم، زیرلایه پلی‌اتراکتون پیک‌های دیگری در $2\theta = 35^{\circ}$ 38° 40° نشان داد که متناظر با پیک‌های تیتانیوم بود و اشاره می‌کند که فاز کریستالی بالای تیتانیوم روی سطح زیرلایه پلی‌اتراکتون حتی بدون هرگونه عملیات حرارتی بعدی نیز تشکیل می‌شود که یکی از برجسته‌ترین مزایای روش پلاسما اسپری است. چوارتوس

اتراکتون پوشش داده شده با تیتانیوم برای تشخیص دوز تشعشع در سطح مشترک بافت با ایمپلنت های استخوانی استفاده کردند و کاهش پرتو تشعشع ناشی از پلی‌اتراکتون با تیتانیوم، محیطی بهتری را برای osseointegration استخوانی فراهم می‌کند و در نتیجه، احتمالاً موفقیت ایمپلنت را برای بیمارانی که دوره پرتودرمانی تجویز کرده اند، بهبود می‌بخشد [۲۴].



شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های غوطه ور شده در مایع شبیه سازی شده بدن به مدت ۷ روز را نشان می‌دهد. الف) نمونه پلی‌اتراکتون متخلخل قبل از پوشش دهی با تیتانیوم، ب) تیتانیوم پوشش داده شده با پلی‌اتراکتون.

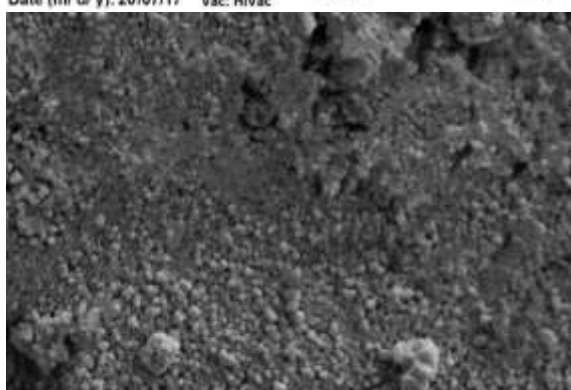
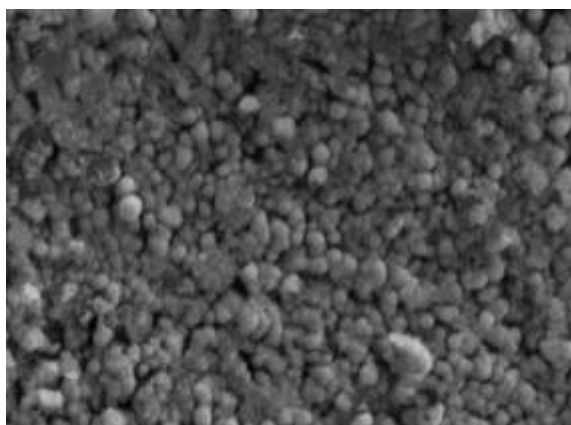
و همکاران از اکسیژن و پلاسما نیتروژن ناشی از اشعه ماوراء بنفش شدید برای اصلاح سطح پلی‌اتراکتون استفاده کردن، نتایج نشان داد زبری سطح پلی‌اتراکتون اصلاح شده افزایش می‌یابد و گروه های عملکردی جدید به طور همزمان اضافه می‌شوند. علاوه بر این، پلی‌اتراکتون اصلاح شده باعث افزایش چسبندگی و تکثیر سلول‌های MG-63 شد [۲۳].



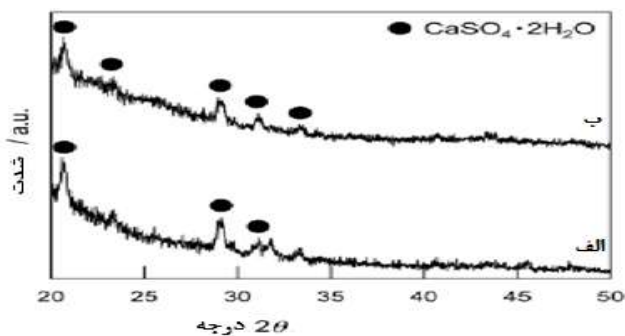
شکل ۷. پراش اشعه ایکس (XRD) تیتانیوم پوشش داده شده بر پیک (نشان داده شده ■ تیتانیوم).

بررسی تشکیل لایه کلسیم فسفاتی

تصاویر بدست آمده از سطح نمونه‌های مختلف قبل از پوشش دهی و پس از پوشش دهی و غوطه وری آنها برای مدت زمان ۷ و ۱۴ روز در مایع شبیه سازی شده بدن در شکل زیر آمده است. تصاویر SEM سطوح نمونه پلی‌اتراکتون متخلخل و پلی‌اتراکتون پوشش داده شده با تیتانیوم را نشان می‌دهد. ذرات سوزن مانند به صورت جزئی روی سطوح عملیات شده مشاهده می‌شود. نسبت پوشش ذره آپاتیت روی پلی‌اتراکتون متخلخل و پلی‌اتراکتون پوشش داده شده که از تصاویر SEM محاسبه شدند به ترتیب $6/59 \pm 7/33\%$ و $64/6 \pm 14/6\%$ بودند. یعنی پلی‌اتراکتون پوشش داده شده توانایی بسیار بالاتری برای تشکیل آپاتیت در مایع شبیه سازی شده بدن نسبت به پلی‌اتراکتون متخلخل دارد. همچنین دیوید و همکاران از پلی



شکل ۹. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های غوطه‌ور شده در مایع شبیه سازی شده بدن به مدت ۱۴ روز را نشان می‌دهد. (الف) نمونه پلی‌اتراکتون متخلخل قبل از پوشش دهی با تیتانیوم، (ب) تیتانیوم پوشش داده شده با پلی‌اتراکتون.



شکل ۱۰. طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌ها پس از ۱۴ روز غوطه‌وری در مایع شبیه سازی شده بدن
(الف) نشان دهنده الگوی XRD نمونه‌های پوشش داده نشده و ب (ب) مربوط به نمونه‌های پوشش داده شده

در تحقیق دیگر که نتایج تجربی^۱ مدل تیبیای خرگوش نشان داد که توانایی یکپارچه سازی استخوان با پلی‌اتراکتون پوشش داده شده به طور قابل توجهی افزایش یافته است. علاوه بر این، پلی‌اتراکتون اصلاح شده زیست‌سازگاری خوبی با سلول‌های بنیادی مزانشیمی مغز استخوان خرگوش نشان داد [۲۵].

همچنین در الگوی نشان داده شده در شکل ۱۰ طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌ها پس از ۱۴ روز غوطه‌وری در مایع شبیه سازی شده بدن مشاهده می‌شود. شکل ۸ (الف) نشان دهنده الگوی XRD نمونه‌های پوشش داده نشده و شکل ۸ (ب) مربوط به نمونه‌های پوشش داده شده می‌باشد. پیک‌های مخصوص آپاتیت با بلور پایین در دمای ۲۶ و ۳۲ درجه مشاهده شد. پیک‌های مربوط به آپاتیت به وضوح قابل مشاهده‌اند و حضور این پیک‌ها حاکی از تشکیل لایه‌ی کلسیم فسفاتی بر روی سطح است. شدت پیک پلیمر پلی‌اتراکتون پوشش داده شده بالاتر از پلی‌اتراکتون متخلخل است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که پیک‌های هیدروکسی آپاتیت در الگوهای مربوط به هر دو نمونه حضور دارند که شدت این پیک‌ها در نمونه‌های پوشش داده شده بیشتر است.

¹ Invivo

نتیجه گیری

به میزان قابل توجهی از پلی‌اترترکتون متخلخل بدون پوشش بالاتر بود. انتظار می‌رود این نمونه پوشش داده شده به دلیل خواص بایواکتیویته و استحکام مکانیکی بالای خود به عنوان بیومواد جدید برای کاربردهای پزشکی بازساختی به کار روند.

منابع

- 1.Kurtz SM, Devine JN. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. *Biomaterials*. 2007;28(32):4845-69.
- 2.Mbogori M, Vaish A, Vaishya R, Haleem A, Javaid M. Poly-Ether-Ether-Ketone (PEEK) in Orthopaedic practice-A Current Concept Review. *Journal of Orthopaedic Reports*. 2022.
- 3.Evans NT, Torstrick FB, Lee CS, Dupont KM, Safranski DL, Chang WA, et al. High-strength, surface-porous polyether-ether-ketone for load-bearing orthopedic implants. *Acta biomaterialia*. 2015;13:159-67.
- 4.Yin W, Chen M, Bai J, Xu Y, Wang M, Geng D, et al. Recent advances in orthopedic polyetheretherketone biomaterials: Material fabrication and biofunction establishment. *Smart Materials in Medicine*. 2022;3:20-36.
- 5.titanium - definition of titanium in English | Oxford Dictionaries. Oxford University Press. 2017. Retrieved 2017-03-28.
- 6.Sampaio M, Buciumeanu M, Henriques B, Silva FS, Souza JC, Gomes JR. Tribocorrosion behavior of veneering biomedical PEEK to Ti6Al4V structures. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2016;54:123-30.
- 7.Toth JM. Biocompatibility of polyaryletheretherketone polymers. *PEEK biomaterials handbook*: Elsevier; 2012. p. 81-92.
- 8.Callister Jr WD, Rethwisch DG. *Callister's materials science and engineering*: John Wiley & Sons; 2020.
- 9.Fei Shen, Liao-Liang Ke . A comparative study on fretting wear and frictional heating behavior of PEEK composites for artificial joint applications. *Polymer Testing Volume 109*, May 2022, 107552
- 10.Suphangul S, Rokaya D, Kanchanasobhana C, Rungsiyakull P, Chaijareenont P. PEEK

نتایج به دست آمده نشان داد که منافذ صاف هستند و به دلیل فرآیند فشرده سازی به درازای عمود بر جهت تراکم تبدیل شده اند. اتصالات بین منافذ در ساختار ساخته شده با **dry mixing** مشاهده می‌شود. برخی از آنها بسیار کوچک، و برخی بسیار بزرگ هستند. همچنین به منظور بررسی خواص مکانیکی تست های مکانیکی از نمونه متخلخل گرفته شد که نشان داد نمونه تولید شده توسط **dry mixing**، چگالی بالا، استحکام تسلیم فشاری^۱ بالا، وسختی^۲ به طور قابل توجهی بالا است. و نمونه هایی که با این روش ساخته شده نشان می دهد که استحکام و سفتی آنها نزدیک به استخوان هست. سپس لایه نازک تیتانیوم روی یک زیرلایه پلی اترترکتون با استفاده از روش پلاسما اسپری پوشش داده شد و تاثیر پوشش دهی روی عملکرد بیوپزشکی پلی اترترکتون از طریق آزمایش ارزیابی شد. مزایای اصلی پلاسما اسپری تیتانیوم که در این تحقیق اشاره شد، زیرلایه بدون صدمه و پایداری خوب لایه روکش بود که با استفاده از SEM، XRD و آنالیز استحکام اتصال تأیید شدند. همچنین به منظور بررسی تشکیل آپاتیت بر روی نمونه‌های تهیه شده، زیست فعالی این نمونه‌ها از طریق غوطه ور سازی آن‌ها در مایع شبیه‌سازی شده بدن مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های مورد آزمایش برای مدت زمان ۱۶۸ و ۳۳۶ ساعت (۱۴ روز) در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد درون حمام آب در مایع شبیه سازی شده بدن قرار گرفتند. نتایج فعلی حاکی از این است که هر دو نمونه پلی اترترکتون متخلخل و پلی اترترکتون پوشش داده شده زمانی که در مایع شبیه سازی شده بدن غوطه ور می شوند در مایع شبیه سازی شده بدن آپاتیت تشکیل دهند. پلی اترترکتون پوشش داده شده نسبت به پلی اترترکتون متخلخل بدون پوشش توانایی بسیار بالاتری برای تشکیل آپاتیت از خود نشان دادند. این چنین استنباط شد که پلی اترترکتون پوشش داده شده با تیتانیوم خاصیت بایواکتیویته دارند. بایواکتیویته آنها

² stiffnesses

¹ compressive yield strengths

- finite element analysis. *Materials Today* Volume 56, Part 5, 2022.
22. Chunming Ji, Jiabao Guo, Enhanced interfacial adhesion of CF/PEEK-titanium hybrid laminates via introducing micro-nano layers with multi-walled carbon nanotube networks. *Composites Science and Technology* .Volume 223, 26 May 2022, 109418.
- 23 J. Czwartos, B. Budner, A. Bartnik, P. Wachulak, B.A. Butruk-Raszeja, A. Lech, T. Ciach, H. Fiedorowicz. Effect of extreme ultraviolet (EUV) radiation and EUV induced, N(2) and O(2) based plasmas on a PEEK surface's physico-chemical properties and MG63 cell adhesion. *Int. J. Mol. Sci.*, 22 (16) (2021).
24. Georgio Andrew Katsifis, David R. McKenzie. Radiation dose perturbation at the tissue interface with PEEK and Titanium bone implants: Monte Carlo simulation, treatment planning and film dosimetry. *Radiation Physics and Chemistry*-Volume 199, October 2022.
25. Zhi Zheng, Pengjia Liu Strategies to improve bioactive and antibacterial properties of polyetheretherketone (PEEK) for use as orthopedic implants. *Materials Today Bio*, Volume 16, December 2022
- Biomaterial in Long-Term Provisional Implant Restorations: A Review. *Journal of Functional Biomaterials*. 2022;13(2):33.
11. Jordan Raphela, Mark Holodniyb "Multifunctional coatings to simultaneously promote osseointegration and prevent infection of orthopaedic implants", April 2016, Pages 301–314
12. XiaoHan, WeijiaGao, ZheZhou . Application of biomolecules modification strategies on PEEK and its composites for osteogenesis and antibacterial properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* Volume 215, July 2022, 112492
13. M.Thiruchitrabalam, D.Bubesh Kumar, A review on PEEK composites – Manufacturing methods, properties and applications *Materials Today: Proceedings* Volume 33, Part 1, 2020, Pages 1085-1092
14. C.L. Brockett, S. Carbone , Influence of contact pressure, cross-shear and counterface material on the wear of PEEK and CFR-PEEK for orthopaedic applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* Volume 63, October 2016, Pages 10-16
15. Armelle Vardelle, Christian Moreau . A Perspective on Plasma Spray Technology . *Plasma Chemistry and Plasma Processing* volume 35, pages 491–509 (2015)
16. Francesco Baino and Seiji Yamaguchi. The Use of Simulated Body Fluid (SBF) for Assessing Materials Bioactivity in the Context of Tissue Engineering: Review and Challenges, *Biomimetics* 2020,
17. Azad MOHAMMED, Avin ABDULLAH. SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW. *Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics - HERVEX*
18. Ahmad Monshi, Mohammad Reza Foroughi, Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, Volume 2, Issue 3 2012.
19. J. Rouquerol, P. Llewellyn and F. Rouquerol Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol 160, Eds.(2007).
20. E. Huerta, J.E. Corona . Universal testing machine for mechanical properties of thin materials. vol.56 no.4 México ago. 2010
21. Manish Belwanshi, Pratesh Jayaswal. Mechanical behaviour investigation of PEEK coated titanium alloys for hip arthroplasty using