

تولید و مشخصه یابی داربسته‌های $\text{PLA/MgAl}_2\text{O}_4$ به روش پرینت ۳ بعدی (FDM) و

مقایسه آنها با روش دوغابی

مهران قدرتی، سید مهدی رفیعی*
گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی گلپایگان، دانشگاه صنعتی اصفهان، گلپایگان، کد پستی ۸۷۷۱۷-۶۷۴۹۸

چکیده

در پژوهش حاضر ابتدا سرامیک زیستی آلومینات منیزیم (MgAl_2O_4) با اندازه ذرات ۲۷ تا ۴۰ نانومتر به روش سنتز احتراقی تولید شد. همچنین کامپوزیتهای زمینه پلیمری $\text{PLA/MgAl}_2\text{O}_4$ با استفاده از روش‌های جوشی لایه نشانی مذاب (FDM) و دوغابی ساخته شده و خواص آنها مورد مطالعه و مقایسه قرار گرفت. برای بررسی خواص کامپوزیتهای تولید شده آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، طیف سنج فرسرخ (FT-IR) و طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی (ICP) بخدمت گرفته شدند. نتایج XRD نشان داد که در نمونه‌های کامپوزیتی که به روش FDM سنتز می‌شوند PLA از بلورینگی بیشتری نسبت به روش دوغابی برخوردار است که این امر ناشی از سرد شدن نسبتاً آهسته مذاب پلیمر است. برای بررسی خواص زیست‌فعالی این کامپوزیت از محلول شبیه‌سازی شده بدن (SBF) استفاده شده و نتایج حاصل از آزمون ICP نشان داد که میزان کلسیم و فسفر در هفته‌ی چهارم در نمونه‌ی پرینت شده $\text{PLA/MgAl}_2\text{O}_4$ در بالاترین مقدار و به ترتیب برابر 77 mg/L و 40 mg/L بوده‌اند. این نتایج نشان می‌دهند که فراوری این کامپوزیتها به روش پرینت سه‌بعدی، تخریب پذیری بیشتری را نسبت به روش دوغابی به ارمغان آورده و از مرغوبیت بالاتری برای مصارف زیستی برخوردار است.

کلمات کلیدی: اسپینل آلومینات منیزیم، سنتز احتراقی، داربست زمینه پلیمری، لایه نشانی مذاب، دوغابی.

Production and characterization of $\text{PLA/MgAl}_2\text{O}_4$ scaffolds by 3D printing method (FDM) and their comparison with slurry method

Mehran Ghodrati, Seyed Mahdi Rafiaei

Abstract

In the present study, magnesium aluminate bioceramic (MgAl_2O_4) with particle size of 27 to 40 nm was produced by combustion synthesis method. Also, $\text{PLA/MgAl}_2\text{O}_4$ polymer matrix composites were made using FDM and slurry welding methods and their properties were studied and compared. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (FE-SEM), infrared spectrometer (FT-IR) and inductively coupled plasma spectroscopy (ICP) were used to investigate the properties of the produced composites. XRD results showed that in the composite samples synthesized by FDM method, PLA has more crystallinity than the slurry method, which is due to relatively slow cooling of the polymer melt. To investigate the bioactive properties of this composite, the simulated body solution (SBF) was used and the results of the ICP test showed that the amount of calcium and phosphorus in the fourth week in the $\text{PLA/MgAl}_2\text{O}_4$ printed sample was the highest and equal to 77 mg/L and respectively were 40 mg/L . These results show that the processing of these composites by the 3D printing method brings more degradability than the slurry method and has a higher quality for biological uses.

Key words: magnesium aluminate spinel, combustion synthesis, polymer matrix scaffold, molten layer, slurry.

* پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

s.rafiaei@iut.ac.ir

امروزه استفاده از منابع و مواد تجزیه پذیر در درجه بالایی از توجه قرار گرفته اند [۱]. پلی لاکتیک اسید (PLA) یکی از شناخته شده ترین پلیمرهای زیست تخریب پذیر و ترموپلاستیک است که به دلیل خواص مهندسی مطلوب و وسیع آن دارای مصارف صنعتی بسیار زیادی می باشد. این پلیمر به دلیل قیمت نسبتاً مناسب، زیست تخریب پذیری، زیست سازگاری و بازیافت پذیری، طیف وسیعی از کاربردها در زمینه های زیست پزشکی و مهندسی بافت را پیدا کرده است [۲، ۳]. PLA معمولاً از طریق پلیمریزاسیون حلقه باز یا چند تراکم اسید لاکتیک به دست می آید. لازم به ذکر است که مونومر لاکتید از تخمیر منابع طبیعی مانند برنج، ذرت، نیشکر و گندم به دست می آید [۴، ۵]. با این حال، این پلیمر دارای معایبی از جمله آبگریزی، نفوذپذیری بالا، حساسیت به دما، پایداری حرارتی کم و شکنندگی بالا است [۶] که نیاز به بهبود آن احساس می شود. روش های مختلفی اعم از اختلاط [۷]، اصلاح سطح [۸] و افزودنی هایی از دسته بیوسرامیک ها مانند شیشه های زیستی [۹]، فسفات کلسیم [۱۰-۱۲] و فلزاتی مانند تیتانیوم [۱۳، ۱۴] و منیزیم [۱۲، ۱۷-۱۵] برای این منظور استفاده شده است. منیزیم از طریق آزادسازی یون های Mg^{2+} در طی تجزیه ی ترکیبات حاوی آن زیست فعالی خوبی را به ارمغان آورده و منجر به تسریع رشد استخوان می شود. علاوه بر این، منیزیم دارای استحکام مکانیکی و مدول الاستیک مشابه استخوان در مقایسه با سایر بیومتریال ها است که به عنوان تقویت کننده های کامپوزیت برای بهبود عملکرد مکانیکی پلیمر استفاده می شود. به بیان دیگر این عنصر زیست تخریب پذیر از خواص مکانیکی مناسبی برای کاربردهای استخوانی برخوردار است. علاوه بر این، منیزیم که به دلیل آزاد شدن یون های Mg^{2+} و افزایش pH از طریق یک اثر فتوترمال دارای خاصیت ضد باکتریایی ذاتی است [۱۸] گرمای موضعی ایجاد کرده و از عفونت باکتریایی جلوگیری می کند [۱۹]. بنابراین، منیزیم یک کاندید مناسب برای کامپوزیت های PLA برای بهبود عملکرد مکانیکی و بیولوژیکی آنها و افزودن خاصیت ضد باکتریایی است [۲۰، ۲۱]. داربست زمینه پلیمری PLA از روش های متفاوتی تولید می شود که شامل پرینت سه بعدی و تکنیک دوغابی است. روش آبشویی نمک هم اگرچه روشی آسان برای تولید داربست است اما لازم است که پس از تولید، نمک به طور کامل از کامپوزیت خارج گردد [۲۲]. همچنین ذکر این نکته ضروری است که از بین روشهای پرینت سه بعدی، می توان به رویکرد مدل سازی ذوبی (FDM) اشاره نمود [۲۳]. چاپگرهای FDM می توانند داربست های سه بعدی را با استفاده از حلال های آلی و جوهرهای زیستی روان تولید و در دمای محیط به جامد تبدیل نمایند [۲۴]. در سال ۲۰۲۳، رفیعائی و همکاران دریافتند که اضافه شدن ذرات آبدوست $MgAl_2O_4$ ، رفتار زمینه PLA را از حالت زیست فعال به زیست تخریب پذیر تبدیل می نماید. همچنین آنها نشان دادند که بالاترین میزان استحکام مربوط به حالتی است که میزان ذرات اسپینل موجود در زمینه پلیمری برابر ۶ درصد وزنی باشد [۲۲]. با توجه به تاریخچه ای که بیان شد، در این پژوهش خواص زیستی داربست های زمینه پلیمری PLA / 6 wt% $MgAl_2O_4$ سنتز شده به دو روش پرینت سه بعدی و دوغابی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته و خواص آنها باهم مقایسه شدند.

۲- مواد و روش‌ها

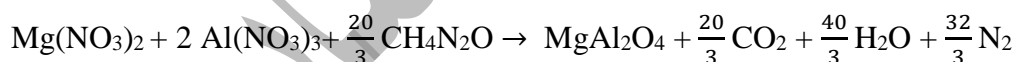
مواد مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- مشخصات مواد مورد استفاده در پژوهش حاضر

CAS-Nummer	شرکت سازنده	وزن مولکولی (g/mol)	فرمول شیمیایی	نام ماده
13446-18-9	Sigma-Aldrich	۱۴۸/۳۰	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	نیتрат منیزیوم شش آبه
7784-27-2	Sigma-Aldrich	۲۱۲/۹۹	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	نیترات آلومینیوم نه آبه
57-13-6	Sigma-Aldrich	۶۰/۰۶	CH ₄ N ₂ O	اوره
67-66-3	Sigma-Aldrich	۱۱۹/۳۸	CHCl ₃	کلروفرم
Gf 989881	Titra-chem	---	(C ₃ H ₄ O ₂) _n	پلی لاکتیک اسید
---	-	۵۸/۴۴	NaCl	سدیم کلراید

- فرآوری MgAl₂O₄

برای تولید اسپینل آلومینات منیزیوم به روش سنتز احتراقی ابتدا مقادیر محاسبه شده‌ای از نیترات‌های منیزیوم و آلومینیوم به همراه آب مقطر بهم زده شد تا مخلوط همگن و ژله ای حاصل گردد. سپس اوره به مخلوط ژله ای اضافه و دوباره فرایند هم زدن انجام گرفت. مخلوط ژله‌ای به دست آمده در دمای ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار داده شد تا عمل احتراق صورت گیرد. در این مرحله آب موجود در محلول تبخیر شده و پس از رسیدن به دمای اشتعال احتراق صورت می‌گیرد که با شعله‌های نورانی و ایجاد صدایی خفیف همراه است. احتراق در این مرحله به مدت ۱۵ دقیقه به طول انجامید. سپس به مدت ۲ ساعت فرآیند کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد انجام شد تا ساختاری کاملاً کریستالی حاصل گردد. برای محاسبه نیترات‌های مورد نیاز در انجام سنتز از واکنش زیر استفاده شده است [۲۵].



- فرآوری داربست PLA /MgAl₂O₄ به روش FDM

به منظور بررسی خواص زیستی نمونه‌هایی با ابعاد ۱۰*۱۰*۵ میلی متر به روش لایه نشانی مذاب (FDM printer, Chakad, CSS1, Iran) تولید شدند. پس از انحلال پلی لاکتیک اسید در حلال کلروفرم، اسپینل آلومینات منیزیوم (۶ درصد وزنی) به آن اضافه و پس از هم زدن، محلول حاصل در یک ظرف شیشه‌ای ریخته شده و به یک آون که در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد تنظیم شده منتقل می‌گردد. پس از خشک شدن، مواد بدست آمده در دستگاه پرینتر سه بعدی مورد استفاده قرار می‌گیرد. مشخصات پرینتر مورد استفاده در ساخت نمونه های کامپوزیتی در جدول ۲ آورده شده است.

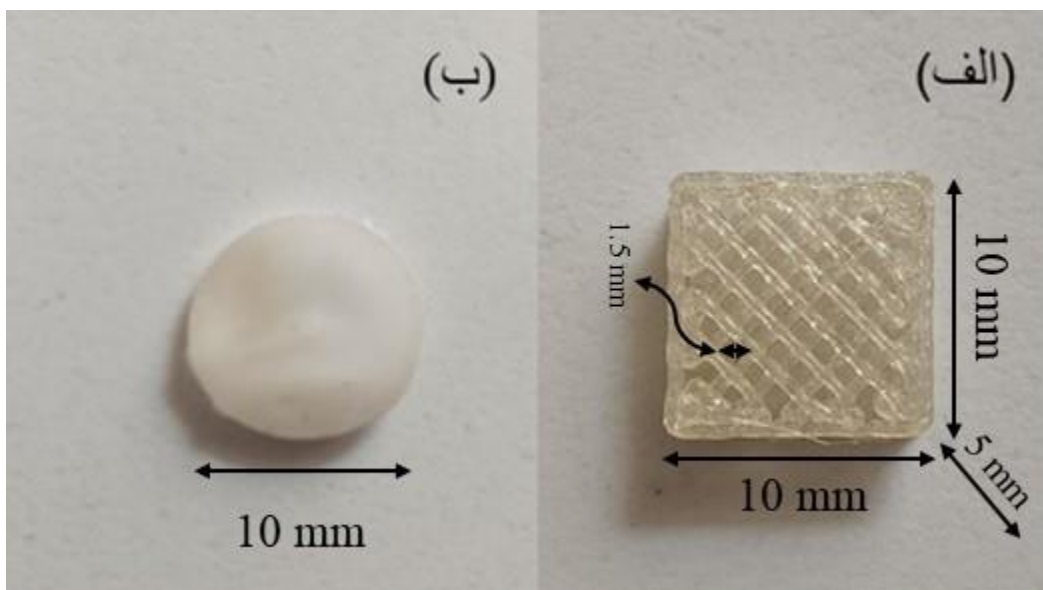
جدول ۲- مشخصات پرینتر مورد استفاده در ساخت نمونه های کامپوزیتی به روش FDM

ویژگی	مقدار
قطر نازل	۴۰۰ μm
ضخامت لایه	۳۵۰ μm
قطر ورودی فیلامنت	۱/۷۵ mm
دمای نازل	۲۱۰ °C
دمای صفحه کاری	۵۵ °C
سرعت پرینت	۴۰ mm/s

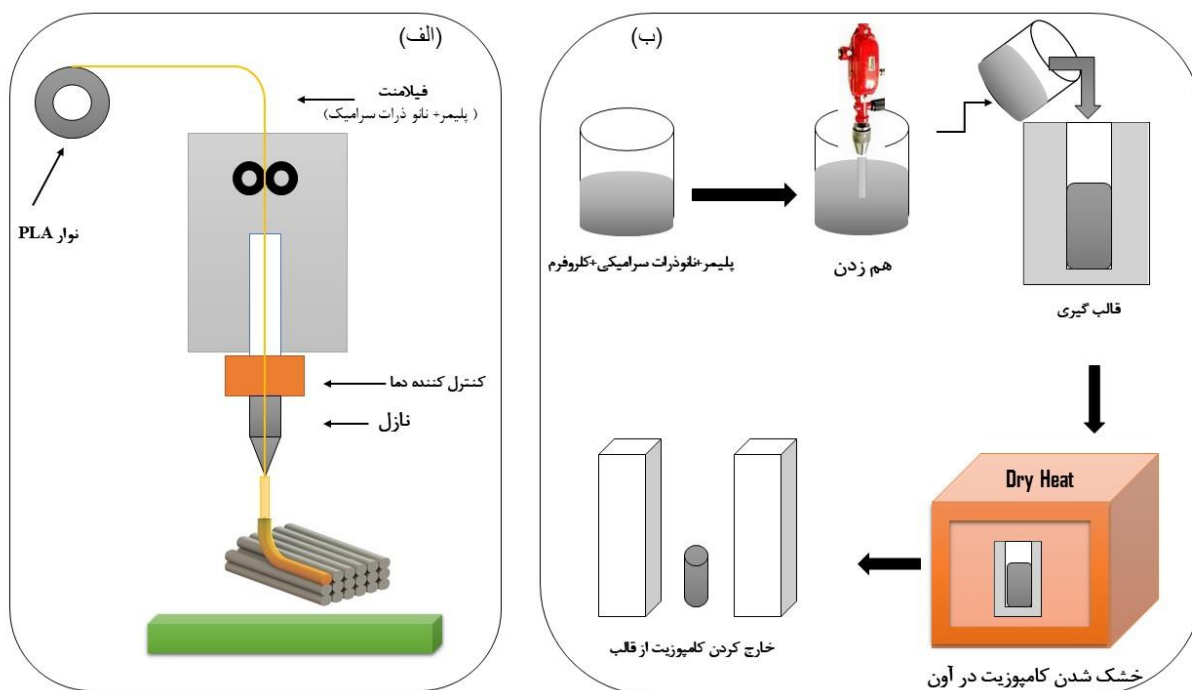
- فرآوری کامپوزیت PLA/MgAl₂O₄ به روش دوغابی

پلی لاکتیک اسید در کلروفورم به نسبت ۱ به ۱۵ در ظرفی شیشه‌ای در دمای محیط مخلوط شده، پس از انحلال کامل پلی لاکتیک اسید، نانوذرات اسپینل آلومینات منیزیوم به همراه نمک به آن اضافه می‌گردد. پس از مخلوط کردن، در قالب‌های کوچک قالب‌گیری شده و در آن در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه خشک شدند. در این روش نمک طعام به میزان ۸۰ درصد وزنی به محلول PLA و کلروفورم اضافه گردید. لازم به ذکر است که مقادیر تخلخل در نمونه های دوغابی تولید شده، وابسته به میزان نمک اضافه شده به کامپوزیت خواهد بود. برای این منظور ابتدا نمک طعام از الک با مش ۵۰ (اندازه ۳۰۰ میکرومتر) و مش ۳۵ (اندازه ۵۰۰ میکرومتر) عبور داده شده [۲۶] تا اندازه ذرات نمک بین ۳۰۰ تا ۵۰۰ میکرومتر باشند. پس از قالب‌گیری و خشک شدن در آن، نمونه‌ها به مدت ۵ روز در آب مقطر قرار داده شدند تا نمک‌های موجود در کامپوزیت‌ها، در آب حل شده و ساختار متخلخلی حاصل گردد و سپس به مدت دو روز در مجاورت هوا، نمونه‌ها خشک گردیدند. میزان نمک مورد استفاده در محلول از فرمول زیر محاسبه شد. شکل ۱ (الف) نمونه‌ی تولید شده به روش FDM و شکل ۱ (ب) نمونه تولید شده به روش دوغابی را نشان می‌دهد. همچنین در شکل ۲ شماتیکی از تولید داربست به دو روش مذکور نشان داده شده است.

$$Wt\% = \frac{\rho_{\text{نمک}} V_{\text{نمک}}}{\rho_{\text{نمک}} V_{\text{نمک}} + \rho_{\text{PLA}} V_{\text{PLA}}}$$



شکل ۱- الف) نمونه‌ی پرینت شده به روش لایه نشانی مذاب (FDM) ب) نمونه کامپوزیتی تولید شده به روش دوغابی



شکل ۲- تصاویر شماتیکی از تولید داربست با روشهای الف) FDM و ب) دوغابی.

- مشخصه‌یابی مواد

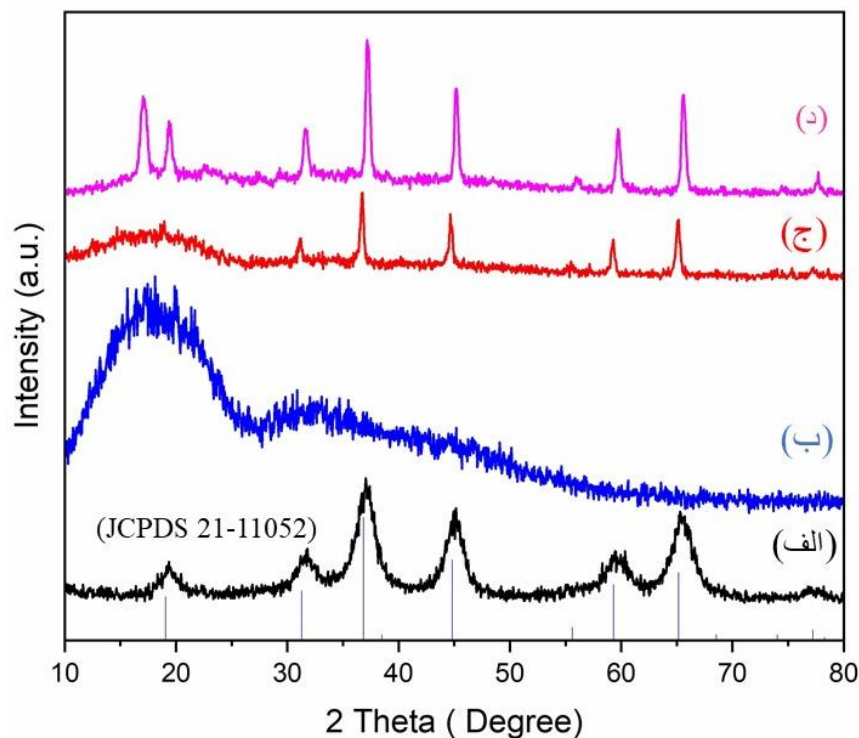
به منظور بررسی ساختار کریستالی پودر اسپینل آلومینات منیزیم تولید شده و نمونه‌های زمینه پلیمری تولید شده به روشهای پرینت سه‌بعدی و دوغابی، از دستگاه پراش پرتو ایکس (X-ray Diffraction)، مدل (XRD: AW-XDM300)،

ASENWARE, CHINA) با کاتد مس ($\lambda=1.5405 \text{ nm}$)، در محدوده زاویه ۱۰ تا ۸۰ درجه استفاده گردید. برای بررسی ریزساختار و مورفولوژی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM: Sigma VP, ZEISS, GERMANY) استفاده شد. همچنین از آنجاییکه نمونه‌های مورد نظر هادی جریان الکتریسته نیستند سطح آنها به روش اسپاترینگ پوشش‌دهی طلا گردید تا از تجمع بار الکتریکی در سطح آنها حین تصویربرداری جلوگیری شود. بر اساس استاندارد ASTM G31-72 برای بررسی رفتار زیست سازگاری نمونه‌های تولید شده به روش پرینت سه‌بعدی و دوغابی در محلول شبیه‌سازی شده‌ی بدن (SBF) به مدت ۲۸ روز غوطه‌ور شده و هر هفته از محلول به مقدار ۲ سی‌سی نمونه‌گیری و ضمن اندازه‌گیری pH، آزمون طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی (ICP) انجام شد. همچنین پیوندهای سطحی نمونه‌های پلیمری تولید شده با استفاده از طیف سنج فرورسرخ (FT-IR) در محدوده‌ی $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ مورد ارزیابی قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

- آنالیز فازی

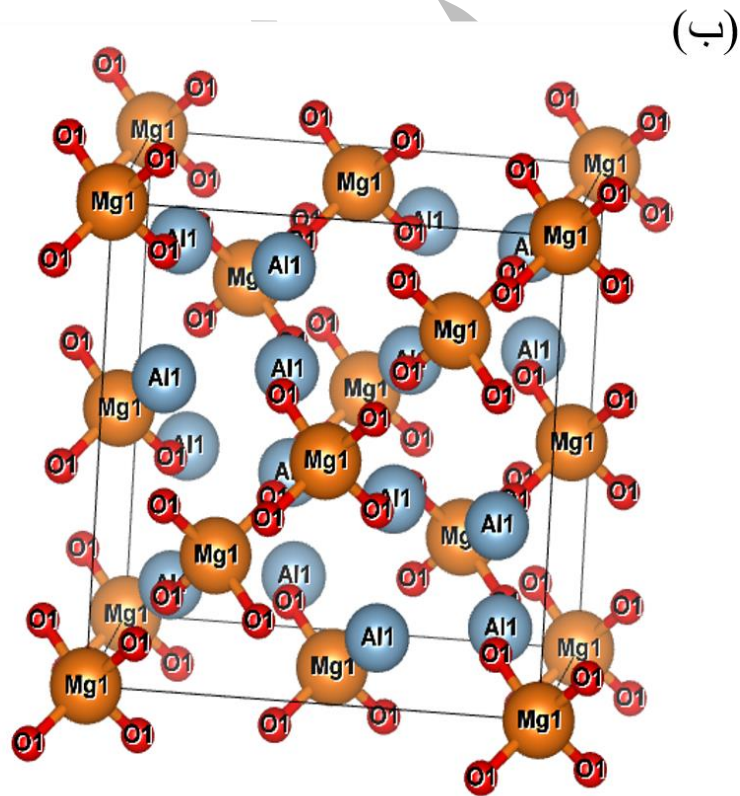
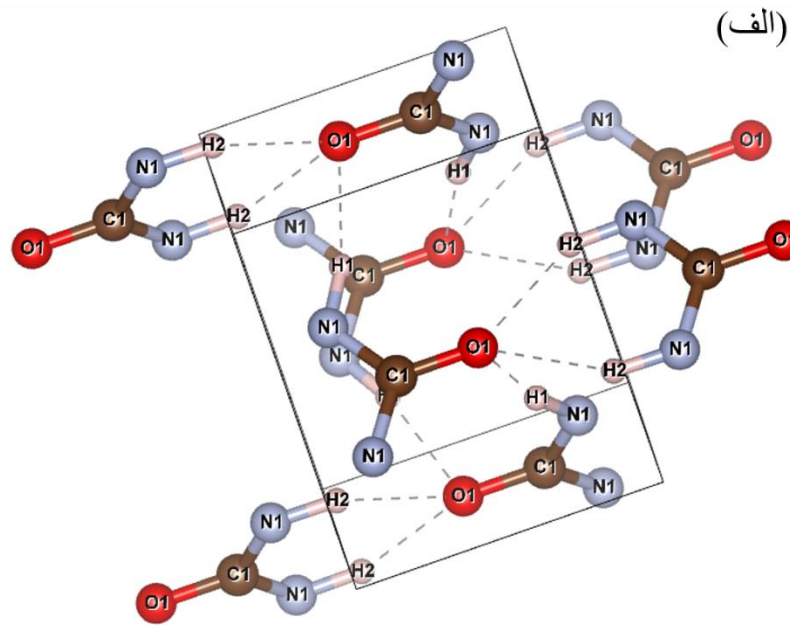
شکل ۳ (الف) الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات اسپینل آلومینات منیزیم بعد از فرآیند کلسینه کردن در دمای ۸۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. پیک‌های موجود در زوایای $18/98^\circ$ ، $24/31^\circ$ ، $36/85^\circ$ ، $44/77^\circ$ ، $59/40^\circ$ ، $62/20^\circ$ و $77/29^\circ$ به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۵۳۳) می‌باشند که این طیف با شماره استاندارد JCDPS# ۲۱-۱۱۰۵۲ مطابقت داده شد [۲۷، ۲۸]. واضح است که پیکهای مذکور از پهن شدگی مشهودی برخوردارند که دلالت بر اندازه بسیار کوچک ذرات اسپینل سنتز شده به روش سنتز احتراقی دارند. شکل ۳ (ب) الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به داربست پلی لاکتیک اسید خالص است. نتایج نشان می‌دهد که یک پیک پهن در محدوده‌ی ۱۰ تا ۲۵ درجه موجود است که نشان از آمورف بودن ساختار پلیمر است [۲۹، ۳۰]. شکل‌های ۳ (ج) و ۳ (د) به ترتیب مربوط به داربست‌های کامپوزیتی تولید شده به روش‌های FDM و دوغابی می‌باشند که دیده می‌شود بطور کلی با حضور اسپینل، مواد مورد نظر بیشتر رفتار بلورین دارند ضمن آنکه با استفاده از روش FDM نمونه‌ها رفتار بلورینگی بیشتری از خود نشان می‌دهند [۱۶]. در حقیقت در طیف ۳ (ج) مشاهده می‌شود که پیکهای مربوط به اسپینل از شدت پایین‌تری نسبت به ۳ (د) برخوردارند که این امر دلالت بر بلورینگی بیشتر PLA با استفاده از روش FDM دارد. بلورینگی و در واقع نظم اتمی بیشتر در ساختارهای مربوط به کامپوزیتهای تهیه شده به روش FDM ناشی از سرعت سرد شدن نسبتاً پایین مذاب پلیمر تا دمای محیط است که این پدیده مشابه با نتایج بدست آمده توسط تامسون و همکارانش بود [۱۶]. آنها در سال ۲۰۲۳ گزارش نمودند که اگر فرآیند FDM در شرایط معمولی و بدون استفاده از فن خنک کننده انجام شود PLA پرینت شده از میزان بلورینگی بالاتری برخوردار خواهد بود.



شکل ۳- آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) (الف) $MgAl_2O_4$ ، (ب) PLA خالص تولید شده به روش FDM، (ج) $PLA/MgAl_2O_4$ تولید شده به روش FDM و (د) $PLA/MgAl_2O_4$ تولید شده به روش دوغابی.

همچنین ذکر این نکته ضروری است که در روش سنتز احتراقی، با بکارگیری سوخت اوره که یک ماده آلی است اکسید $MgAl_2O_4$ با ساختاری کاملاً کریستالی تشکیل می‌گردد. همانطور که قبلاً نیز اشاره شد تشکیل این ساختمان کریستالی در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد که دمای پایینی محسوب می‌شود محقق شده است که خود از مزایای روش احتراقی به شمار می‌رود. در شکل ۴ نمایی سه بعدی از مولکولهای اوره و اسپینل آلومینات نیزیم با استفاده از نرم افزار VESTA به تصویر کشیده شده است. برای رسم این تصاویر به ترتیب از CIF 1008785 و CIF 1540775[†] که در واقع فایل‌های حاوی اطلاعات کریستالوگرافی هستند استفاده شده است. مطابق با این تصاویر مشاهده می‌گردد که استفاده از اوره بعنوان سوختی با ساختاری زنجیره‌ای در فرآیند سنتز احتراقی منجر به تشکیل کریستالهای کاملاً منظم $MgAl_2O_4$ می‌شود.

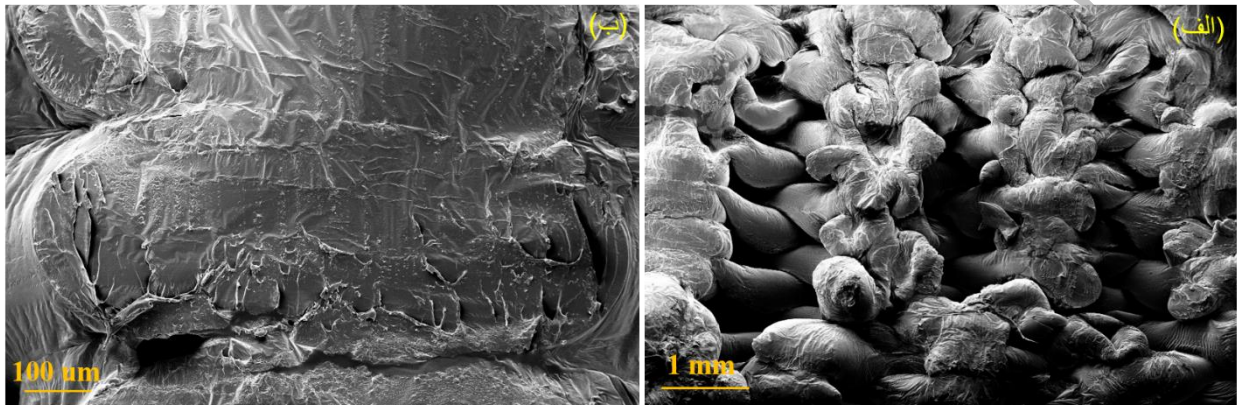
[†] Crystallographic Information File



شکل ۴- نمایش سه بعدی از مولکولهای (الف) اوره و (ب) اسپینل آلومینات منیزیم.

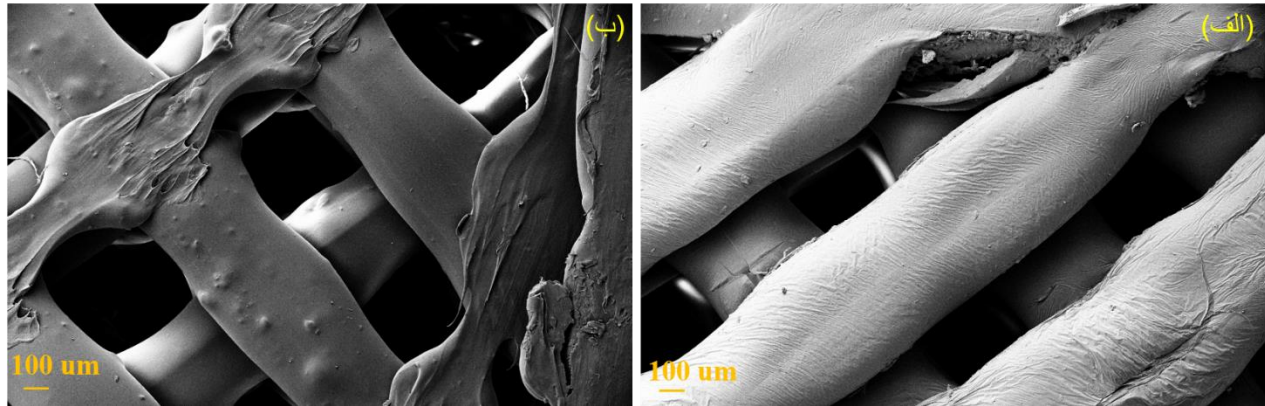
- مشاهدات میکروسکوپی

شکل ۵ تصاویر میکروسکوپی FE-SEM مربوط به مقطع عرضی داربستهای PLA ساخته شده به روش FDM در بزرگنمایی‌های مختلف نشان داده شده است. این تصاویر (به ویژه تصویر ۵ (الف) در بزرگنمایی کمتر) بهم تنیدگی این داربستها و کیفیت مناسب ساختار آنها را نشان داده است. همچنین قطر رشته‌های PLA نشان دهنده تغییرات هندسی پلیمر پرینت شده در فاصله زمانی تزریق از نازل تا سرد شدن تا دمای محیط است که از مشخصات اصلی و بارز روش FDM می‌باشد.



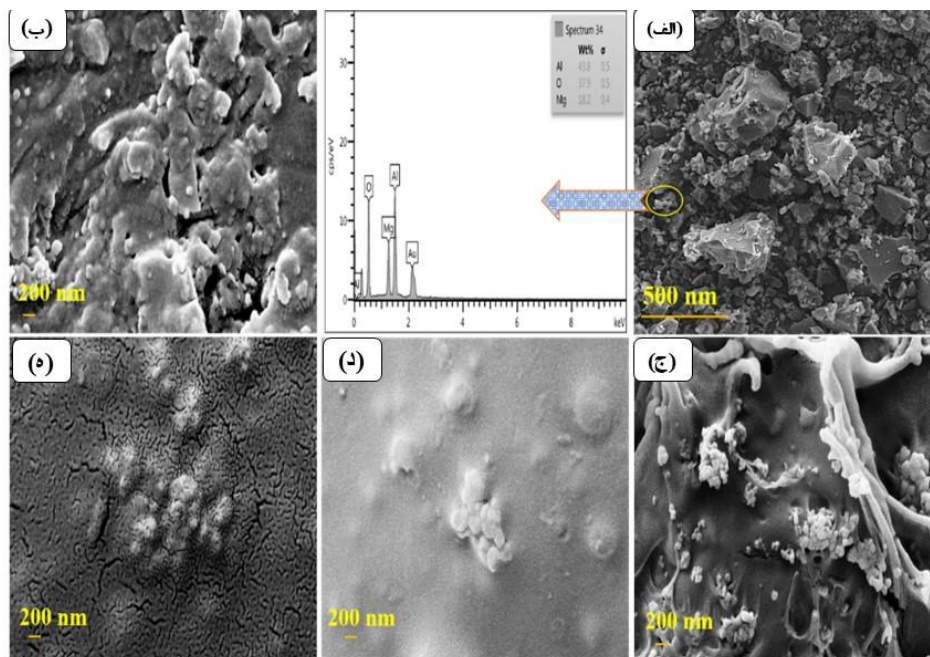
شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (FE-SEM) (الف) PLA و (ب) PLA/MgAl₂O₄ تولید شده به روش FDM.

تصاویر میکروسکوپی مربوط به داربستهای PLA و PLA/MgAl₂O₄ تولید شده به روش FDM در شکل ۶ نمایش داده شده‌اند. در این تصاویر بخوبی دیده می‌شود که برخلاف نمونه‌های تولید شده به روش دوغابی، در این داربستها فضاهای خالی بسیار زیادی وجود دارند که برای کاربردهای زیستی مناسب می‌باشند. پهنای هر یک از رشته‌های پرینت شده حدود ۳۵۰-۴۰۰ میکرون بوده در حالیکه فاصله بین این رشته‌ها هم در حدود ۱۲۵-۲۵۰ میکرون است. همچنین واضح است که این داربستها از دقت ابعادی قابل قبولی برخوردارند و تار و پودهای داربست پرینت شده بصورت موازی و متعامد در کنار یکدیگر ایجاد شده‌اند. ذکر این نکته نیز ضروری است که در روش FDM زمینه پلیمری بصورت مذاب در آمده و از نازل خارج می‌گردد. حال رشته‌های چاپ شده تحت نیروی وزن خود تا حدودی تغییر فرم می‌دهند. در حقیقت مقدار این تغییر فرم قابل توجه نیست و جزء خصیله‌های روش FDM به شمار می‌آید.



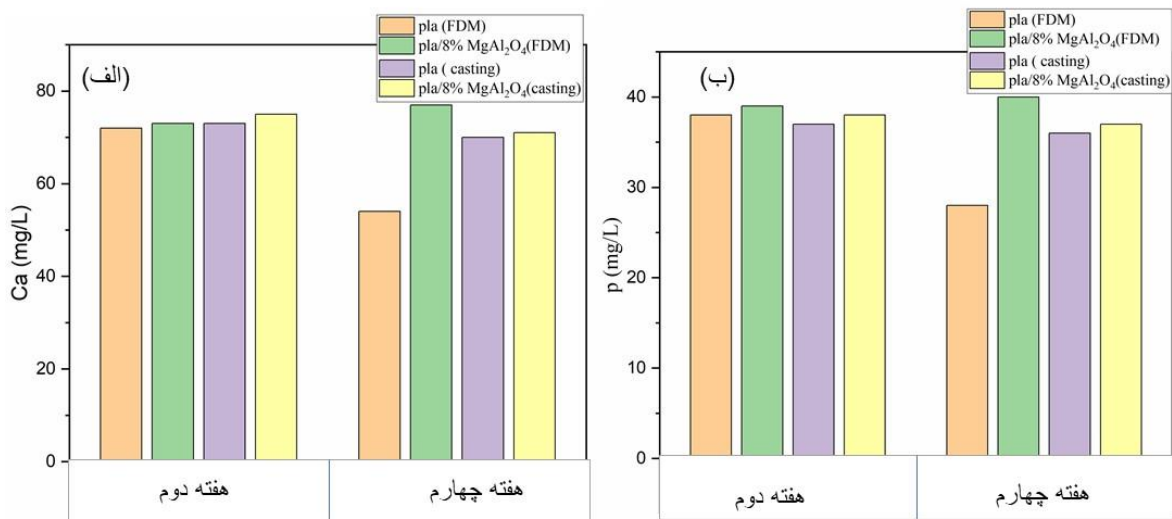
شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (FE-SEM) (الف) PLA و (ب) PLA/MgAl₂O₄ تولید شده به روش FDM.

ذرات اسپینل سنتز شده به روش احتراقی در شکل ۷ (الف) نشان می‌دهد که اندازه ذرات بین ۲۷ تا ۴۰ نانومتر است که این پدیده کاملاً منطبق با نتایج حاصل از آنالیز فازی XRD است. همانطور که قبلاً نیز به آن اشاره شد پهن شدن عرض پیک‌های XRD نشان‌دهنده‌ی ریز بودن دانه‌های پودر اسپینل سنتز شده به روش احتراقی می‌باشد. همچنین نتایج EDS نشان دهنده ترکیب شیمیایی مناسب MgAl₂O₄ تولید شده و عدم وجود ناخالصی است. تصاویر ۷ (ب) و ۷ (ج) به ترتیب مربوط به نمونه‌های پلیمری و کامپوزیتی تولید شده به روش FDM و تصاویر ۷ (د) و ۷ (ه) به ترتیب مربوط به نمونه‌های پلیمری و کامپوزیتی روش دوغابی می‌باشند. نتایج نشان داد که نانوذرات آلومینات منیزیم به خوبی در زمینه‌ی پلیمری پخش شده و نانوذرات به درستی به وسیله‌ی اسیدپلی‌لاکتیک به دام افتاده‌اند [۳۱]. این پراکندگی خوب نانوذرات تاثیر مثبت و بسزایی بر خواص نانوکامپوزیت ایفا می‌نماید.



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (FE-SEM) (الف) $MgAl_2O_4$ (ب) PLA خالص تولید شده به روش FDM، (ج) $PLA/MgAl_2O_4$ تولید شده به روش FDM، (د) PLA خالص تولید شده به روش دوغابی و (ه) $PLA/MgAl_2O_4$ تولید شده به روش دوغابی

پس از غوطه‌ور کردن نمونه‌های ساخته شده در محلول SBF، در هفته‌های دوم و چهارم از محلول مذکور نمونه‌گیری و از نمونه‌های حاصل آنالیز ICP گرفته شد که نتایج مربوط به غلظت‌های کلسیم و فسفر در نمودار ۸ نشان داده شده است. مقدار کلسیم و فسفر داربست‌های بدون نانوذره پرینت شده در هفته چهارم کاهش یافته و بیشترین میزان تولید کلسیم و فسفر در داربست حاوی اسپینل می‌باشد [۳۲]. همچنین در نمونه‌های تولید شده به روش دوغابی در هفته‌ی چهارم کاهش کلسیم و فسفر مشاهده می‌گردد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که نانوذرات اسپینل آلومینات منیزیم باعث تخریب سریع‌تر نمونه‌های کامپوزیتی در محلول SBF شده‌اند. در واقع پلیمر PLA به تنهایی آب‌گریز بوده و با تهیه‌ی کامپوزیت پلیمر و سرامیک نرخ تخریب قابل کنترل می‌شود. تخریب پلی‌لاکتیک اسید در بدن گاهی تا ۲۴ هفته به طول می‌انجامد و طبعاً این زمان با خاصیت آب‌دوست بودن اسپینل آلومینات منیزیم می‌تواند کاهش یابد. ضمناً نسبت کلسیم به فسفر در محلول SBF خالص و هیدروکسی‌آپاتیت با فرمول شیمیایی $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ به ترتیب تقریباً برابر ۱/۷۸ و ۱/۶۶ می‌باشند. این نسبت در هفته‌های دوم و چهارم نیز محاسبه شد که نتایج نشان می‌دهند در تمامی حالات فوق این نسبت تا حدود زیادی در حوالی همین محدوده باقی می‌ماند.

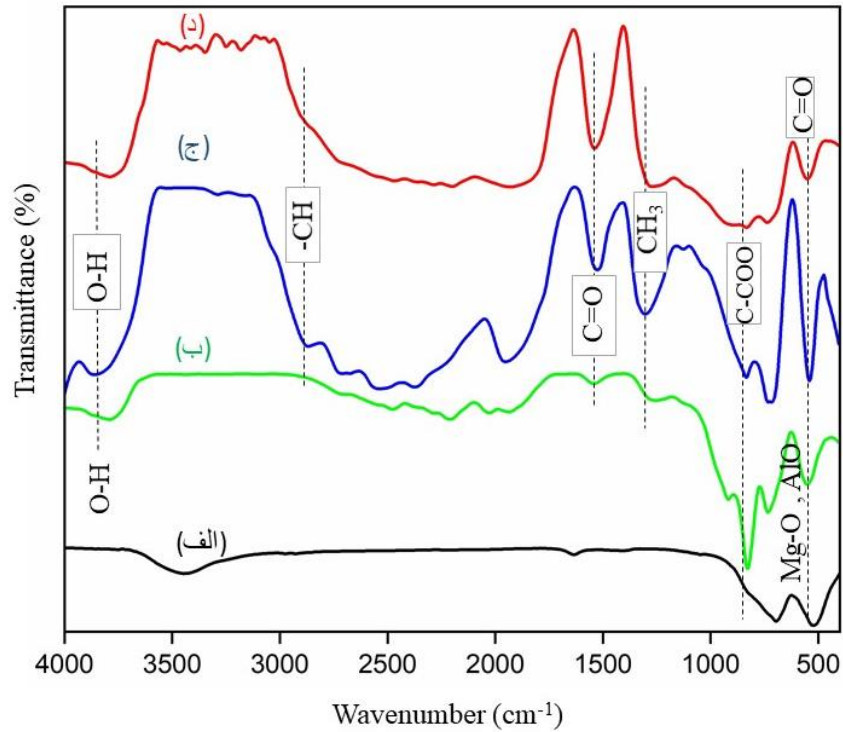


شکل ۸- نمودار ستونی (الف) غلظت کلسیم و (ب) غلظت فسفر بر حسب (mg/L) در هفته دوم و چهارم محلول SBF

همچنین از نمونه‌های هفته‌ی دوم و چهارم محلول SBF آنالیز pH گرفته شد. داده‌ها در نمودار نشان داد که pH بازه‌ی ۷/۶ تا ۷/۸ بود که نشان دهنده‌ی pH مناسب برای بدن انسان است. با توجه به تحقیقات مشابهی که انجام شده است افزایش pH در هفته‌ی چهارم نسبت به هفته‌ی دوم در نمونه‌ها می‌تواند ناشی از افزایش CO₂ در محلول SBF باشد [۳۳].

- آنالیز FT-IR

شکل ۹ طیف انتقال مادون قرمز نمونه PLA، MgAl₂O₄ خالص و PLA\MgAl₂O₄ تولید شده به روشهای دوغابی و پرینت سه بعدی را نشان می‌دهد. در طیف مربوط به آلومینات منیزیم (شکل ۹ الف))، پیوندهای Mg-O و AlO₆ در محدوده ۵۰۰-۷۰۰ cm⁻¹ و پیوندهای کششی O-H و H₂O در محدوده ۳۴۰۰-۲۴۰۰ cm⁻¹ مشاهده می‌شوند [۳۴]. مشابه با نتایج XRD که قبلاً مورد بحث قرار گرفتند، حضور این پیکهای پر قدرت بخوبی تشکیل کریستالهای MgAl₂O₄ را تایید می‌کنند. در این طیفهای (ب)، (ج) و (د) پیک ۸۷۰ cm⁻¹ مربوط به کشش C-C در C-COO، پیکهای محدوده ۱۰۰۰-۱۲۰۰ cm⁻¹ مربوط به کشش باند C-O و پیک در محدوده ۱۴۷۵-۱۳۷۵ cm⁻¹ به کشش باند CH₃ مربوط می‌شود. همچنین پیک موجود در ۱۶۵۰-۱۷۵۰ cm⁻¹ مربوط به کشش باند C=O و پیک متناظر با محدوده ۲۸۵۰-۳۰۰۰ cm⁻¹ مربوط به کشش CH⁻ است [۳۶، ۳۷]. آزمون انجام شده در این پژوهش وجود پیوندهای C=O و C-O-C را تایید می‌کند که در پلیمر پلی لاکتیک اسید وجود دارند [۲۵].



شکل ۹- طیف عبوری مادون قرمز الف) $MgAl_2O_4$ ، ب) PLA خالص، ج) $PLA/MgAl_2O_4$ تولید شده به روش دوغابی و د) $PLA/MgAl_2O_4$ تولید شده به روش FDM

نتیجه گیری

در این پژوهش فرآیند سنتز احتراقی که یک روش سریع است برای تولید نانو ماده اسپینلی الومینات منیزیم استفاده شد که طی آن ذرات $MgAl_2O_4$ با اندازه میانگین حدوداً ۳۴ نانومتر حاصل شد. ساخت کامپوزیت زمینه پلیمری $PLA/MgAl_2O_4$ با خدمت‌گیری روش‌های لایه نشانی مذاب و دوغابی صورت گرفت. نتایج بدست آمده از آنالیز XRD نشان دادند که کامپوزیت‌هایی که به روش FDM تولید می‌شوند دارای بلورینگی بیشتر و در واقع نظم اتمی بیشتری نسبت به روش دوغابی هستند. تحقیقات انجام شده موید این مهم است که منیزیم موجود در اسپینل بکار رفته، باعث بالا بردن سرعت تخریب PLA می‌شود. نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهند که فرآوری این کامپوزیتها به روش لایه نشانی مذاب، تخریب پذیری بیشتری را ایجاد کرده و خواص زیستی مناسبتری را بوجود می‌آورند.

- [١] A. Bouamer, N. Benrekaa, and A. Younes, "Characterization of polylactic acid ceramic composites synthesized by casting method," *Materials Today: Proceedings*, vol. 42, pp. 2959-2962, (2021).
- [٢] P. K. Penumakala, J. Santo, and A. Thomas, "A critical review on the fused deposition modeling of thermoplastic polymer composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 201, pp. 108336, (2020).
- [٣] E. Sucinda, M. A. Majid, M. Ridzuan, M. Sultan, and A. Gibson, "Analysis and physicochemical properties of cellulose nanowhiskers from *Pennisetum purpureum* via different acid hydrolysis reaction time," *International journal of biological macromolecules*, vol. 155, pp. 241-248, (2020).
- [٤] X. Wang, Y. Tang, X. Zhu, Y. Zhou, and X. Hong, "Preparation and characterization of polylactic acid/polyaniline/nanocrystalline cellulose nanocomposite films" *International journal of biological macromolecules*, vol. 146, pp. 1069-1075,(2020).
- [٥] E. Sucinda, M. A. Majid, M. Ridzuan, E. Cheng, H. Alshahrani, and N. Mamat, "Development and characterisation of packaging film from Napier cellulose nanowhisker reinforced polylactic acid (PLA) bionanocomposites," *International journal of biological macromolecules*, vol. 187, pp. 43-53, (2021).
- [٦] K. Jin, Y. Tang, X. Zhu, and Y. Zhou, "Polylactic acid based biocomposite films reinforced with silanized nanocrystalline cellulose," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 162, pp. 1109-1117, (2020).
- [٧] R. N. Oosterbeek, K.-A. Kwon, P. Duffy, S. McMahon, X. C. Zhang, S. M. Best, and R. E. Cameron, "Tuning structural relaxations, mechanical properties, and degradation timescale of PLLA during hydrolytic degradation by blending with PLCL-PEG," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 170, pp. 109015,(2019).
- [٨] C.E.Corcione ,F. Gervaso, F. Scalera, S.K.Padmanabhan, M. Madaghiele, F. Montagna, A. Sannino, A. Licciulli, and A. Maffezzoli, "Highly loaded hydroxyapatite microsphere/PLA porous scaffolds obtained by fused deposition modelling," *Ceramics International*, vol. 45, no. 2, pp. 2803-2810, (2019).
- [٩] J. Lee, H. Lee, K.-H. Cheon, C. Park, T.-S. Jang, H.-E. Kim, and H.-D. Jung, "Fabrication of poly (lactic acid)/Ti composite scaffolds with enhanced mechanical properties and biocompatibility via fused filament fabrication(FFF)-based 3D printing," *Additive Manufacturing*, vol. 30, pp. 100883, (2019).
- [١٠] A. A. Lopera, V. D. Bezzon, V. Ospina, J. L. Higueta-Castro, F. J. Ramirez, H. G. Ferraz, M. T. Orlando, C. G. Paucar, S. M. Robledo, and C. P. Garcia, "Obtaining a fused PLA-calcium phosphate-tobramycin-based filament for 3D printing with potential antimicrobial application," *Journal of the Korean Ceramic Society*, vol. 60, no. 1, pp. 169-182, (2023).
- [١١] M. Furko, K. Balázi, and C. Balázi, "Calcium Phosphate Loaded Biopolymer Composites—A Comprehensive Review on the Most Recent Progress and Promising Trends," *Coatings*, vol. 13, no. 2, pp. 360, (2023).
- [١٢] T. S. Carvalho, N. Ribeiro, P. M. Torres, J. C. Almeida, J. H. Belo, J. Araújo, A. Ramos, M. Oliveira, and S. M. Olhero, "Magnetic polylactic acid-calcium phosphate-based biocomposite as a potential biomaterial for tissue engineering applications," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 296, pp. 127175,(2023).
- [١٣] M. Asadollahi, E. Gerashi, M. Zohrevand, M. Zarei, S. S. Sayedain, R. Alizadeh, S. Labbaf, and M. Atari, "Improving mechanical properties and biocompatibility of 3D printed PLA by the addition of PEG and titanium particles, using a novel incorporation method," *Bioprinting*, vol. 27, pp. e00228, (2022.)
- [١٤] M. Olam, "Determining of process parameters of the PLA/titanium dioxide/hydroxyapatite filament," *Advances in Materials and Processing Technologies*, vol. 8, no. 4, pp. 4776-4787, (2022.)

- [١٥] M. Mohammadi-Zerankeshi, and R. Alizadeh, "3D-printed PLA-Gr-Mg composite scaffolds for bone tissue engineering applications," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 22, pp. 2440-2446, (2023).
- [١٦] M. Ghodrati, S. M. Rafiaei, and L. Tayebi, "Fabrication and evaluation of PLA/MgAl₂O₄ scaffolds manufactured through 3D printing method," *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 145, pp. 106001, (2023).
- [١٧] C. Pascual-González, C. Thompson, J. de la Vega, N. Biurrún Churruca, J. P. Fernández-Blázquez, I. Lizarralde, D. Herráez-Molinero, C. González, and J. LLorca, "Processing and properties of PLA/Mg filaments for 3D printing of scaffolds for biomedical applications," *Rapid Prototyping Journal*, vol. 28, no. 5, pp. 884-894, (2022).
- [١٨] Y. Zhang, C. Li, W. Zhang, J. Deng, Y. Nie, X. Du, L. Qin, and Y. Lai, "3D-printed NIR-responsive shape memory polyurethane/magnesium scaffolds with tight-contact for robust bone regeneration," *Bioactive materials*, vol. 16, pp. 218-231, (2022).
- [١٩] Z. Lin, X. Sun, and H. Yang, "The role of antibacterial metallic elements in simultaneously improving the corrosion resistance and antibacterial activity of magnesium alloys," *Materials & Design*, vol. 198, pp. 109350, (2021).
- [٢٠] H. Lee, D. Y. Shin, Y. Na, G. Han, J. Kim, N. Kim, S.-J. Bang, H. S. Kang, S. Oh, C.-B. Yoon, J. Park, H.-E. Kim, H.-D. Jung, and M.-H. Kang, "Antibacterial PLA/Mg composite with enhanced mechanical and biological performance for biodegradable orthopedic implants," *Biomaterials Advances*, vol. 152, pp. 213523, (2023).
- [٢١] F. Ali, A. Al Rashid, S. N. Kalva, and M. Koç, "Mg-Doped PLA Composite as a Potential Material for Tissue Engineering—Synthesis, Characterization, and Additive Manufacturing," *Materials*, vol. 16, no. 19, pp. 6506, (2023).
- [٢٢] B. Niemczyk-Soczynska, A. Gradys, D. Kolbuk, A. Krzton-Maziopa, and P. Sajkiewicz, "Crosslinking kinetics of methylcellulose aqueous solution and its potential as a scaffold for tissue engineering," *Polymers*, vol. 11, no. 11, pp. 1772, (2019).
- [٢٣] V. Santos-Rosales, A. Iglesias-Mejuto, and C. A. García-González, "Solvent-free approaches for the processing of scaffolds in regenerative medicine," *Polymers*, vol. 12, no. 3, pp. 533, (2020).
- [٢٤] W. J. Choi, K. S. Hwang, H. J. Kwon, C. Lee, C. H. Kim, T. H. Kim, S. W. Heo, J.-H. Kim, and J.-Y. Lee, "Rapid development of dual porous poly (lactic acid) foam using fused deposition modeling (FDM) 3D printing for medical scaffold application," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 110, pp. 110693, (2020).
- [٢٥] S. M. Rafiaei, and M. Shokouhimehr, "Effect of fuels on nanostructure and luminescence properties of combustion synthesized MgAl₂O₄: Eu³⁺ phosphors," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1193, pp. 274-279, (2019).
- [٢٦] Y. S. Cho, B.-S. Kim, H.-K. You, and Y.-S. Cho, "A novel technique for scaffold fabrication : SLUP (salt leaching using powder)," *Current Applied Physics*, vol. 14, no. 3, pp. 371-377, (2014).
- [٢٧] O. Padmaraj, M. Venkateswarlu, and N. Satyanarayana, "Structural, electrical and dielectric properties of spinel type MgAl₂O₄ nanocrystalline ceramic particles synthesized by the gel-combustion method," *Ceramics International*, vol. 41, no. 2, pp. 3178-3185, (2015).
- [٢٨] F. Wang, X. Yang, and J. Zhang, "Enhanced reactivity of methane combustion over Si-modified MgAl₂O₄ supported PdO catalysts," *Journal of the Energy Institute*, vol. 106, pp. 101152, (2023).
- [٢٩] M. Cao, T. Cui, Y. Yue, C. Li, X. Guo, X. Jia, and B. Wang, "Preparation and characterization for the thermal stability and mechanical property of PLA and PLA/CF samples built by FFF approach," *Materials*, vol. 16, no. 14, pp. 5023, (2023).
- [٣٠] M. Khalilian, S. Golabi, M. Khodaei, "Characterization of Thermal and Structural Properties of Poly Lactic Acid Parts Fabricated By Fused Depositing Modeling", *New Process in Material Engineering*, 15(4), 77-85, (2021). (In Persian)
- [٣١] J. Jayaramudu, K. Das, M. Sonakshi, G. S. M. Reddy, B. Aderibigbe, R. Sadiku, and S. S. Ray, "Structure and properties of highly toughened biodegradable polylactide/ZnO biocomposite films," *International journal of biological macromolecules*, vol. 64, pp. 428-43, (2014).

- [۳۶] M. Arastouei, M. Khodaei, S. M. Atyabi, and M. J. Nodoushan, "Poly lactic acid-akermanite composite scaffolds prepared by fused filament fabrication for bone tissue engineering," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, no. 6, pp. 14540-14548, (2020).
- [۳۷] C. Zhao, H. Wu, J. Ni, S. Zhang, and X. Zhang, "Development of PLA/Mg composite for orthopedic implant: Tunable degradation and enhanced mineralization," *Composites Science and Technology*, vol. 147, pp. 8-15, (2017).
- [۳۸] S.S. Milani, M.G. Kakroudi, N. P. Vafa, S. Rahro, and F. Behboudi, "Synthesis and characterization of MgAl₂O₄ spinel precursor sol prepared by inorganic salts," *Ceramics International*, vol. 47, no. 4, pp. 4813-4819, (2021).
- [۳۹] S. Dash, R. K. Sahoo, A. Das, S. Bajpai, D. Debasish, and S. K. Singh, "Synthesis of MgAl₂O₄ spinel by thermal plasma and its synergetic structural study," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 726, pp. 1186-1194, (2017).
- [۴۰] S. J. Álvarez-Méndez, J. L. Ramos-Suárez, A. Ritter, J. M. González, and Á. C. Pérez, "Anaerobic digestion of commercial PLA and PBAT biodegradable plastic bags: Potential biogas production and 1H NMR and ATR-FTIR assessed biodegradation," *Heliyon*, vol. 9, no. 6, (2023.)
- [۴۱] N. Choksi, and H. Desai, "Synthesis of biodegradable polylactic acid polymer by using lactic acid monomer," *International Journal of Applied Chemistry*, vol. 13, no. 2, pp. 377-384, (2017.)

واژه نامه

X-ray diffraction (XRD)	پراش پرتو ایکس
scanning electron microscope	میکروسکوپ الکترونی روبشی
infrared spectrometer (FT-IR)	طیف سنج فرورسرخ
Inductively Coupled Plasma Spectroscopy(ICP)	طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی
Crystallinity	بلورینگی
Bioactive	زیست فعال
Simulated Body Solution (SBF)	محلول شبیه سازی شده بدن
Biodegradable	زیست تخریب پذیر
Tissue Engineering	مهندسی بافت
Salt washing	آبشویی نمک
Scaffold	داربست
Fused deposition modeling (FDM)	مدل سازی ذوبی