



Novel HDPE/ZnO Nanocomposites for Medical Applications: Preparation, Impact Strength and Antibacterial Activity Characterization

ARTICLE INFO

Article Type

Original Research

Authors

Rahmanian S.* Phd

How to cite this article

Rahmanian S. Novel HDPE/ZnO Nanocomposites for Medical Applications: Preparation, Impact Strength and Antibacterial Activity Characterization. Modares Mechanical Engineering. 2021; 21(3):163-172.

¹Assistant Professor, Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Jahrom University, Jahrom, Iran.

*Correspondence

Address: Khalij Fars Avenue, Jahrom University, Jahrom, Iran, P.O. Box: 74135-111.

Phone: -

Fax: +987154372252

S.rahmanian@jahromu.ac.ir

Article History

Received: July 25, 2020

Accepted: January 27, 2021

ePublished: March 05, 2021

ABSTRACT

In the present study, the usability of high-density polyethylene (HDPE) based composites was investigated in medical applications under impact loads. Due to the importance of biocompatibility of composites in medical applications and the body environment, zinc oxide nanoparticles (ZnO) were selected as reinforcements. ZnO nanoparticles are generally safe and have superior antibacterial properties. A finite element simulation process with a new approach was used to study the composite impact properties in the standard Charpy impact test; moreover, in the experimental procedure, a new method was introduced for the production of HDPE/ZnO composites without the use of the compatibilizers. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) test was used to check the diffusion of particles in composites. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) was utilized to examine the presence of particles in composites. The results of the simulation showed that the HDPE/1%ZnO composites have the best impact resistance in comparison to other composites. Experimental results also showed that HDPE/1%ZnO composites have the best performance in terms of impact strength with an error of about 11% compared to simulation results and are economical. Moreover, the results of the antibacterial test of HDPE/1%ZnO composites confirm the excellent performance of these composites against gram-positive and negative strains.

Keywords Biomedical Implants, Two-scale Simulation, Charpy Impact Strength, ZnO Synthesis

CITATION LINKS

[1] Properties of Polypropylene/Poly(Ethylene Terephthalate) Thermostimulative Shape Memory... [2] Polyethylene/TiO₂ Medical Tube With Comprehensive Mechanical Performances ... [3] Biomedical Applications of Polyethylene [4] Polymers for Tissue Engineering, Medical Devices, and... [5] Effective Antimicrobial Materials Based on Low-Density Polyethylene... [6] Investigation of Gamma Ray Attenuation Features of Bismuth Oxide Nano Powder... [7] Biocompatible Au@ Ag Nanorod@ ZIF-8 Core-Shell Nanoparticles for... [8] Mechanical and Antibacterial Properties of Modified Nano-ZnO/High-density... [9] Thermal, Mechanical, and Structural Properties of ZnO/Polyethylene Membranes... [10] Design and Testing of High-density Polyethylene Nanocomposites Filled with... [11] Mass-produced Graphene—HDPE Nanocomposites: Thermal, Rheological, Electrical, and... [12] Observations of a Novel Strengthening Mechanism in HDPE... [13] HDPE/UHMWPE Hybrid Nanocomposites with Surface Functionalized Graphene Oxide towards Improved Strength and ... [14] Gamma Irradiation of Polyethylene Nanocomposites for... [15] High Performance High-Density Polyethylene/Hydroxyapatite Nanocomposites... [16] Ultra-High Molecular Weight Polyethylene/Titanium-Hybrid Implant... [17] Mechanical Behaviour of Additively Manufactured Bioactive Glass/High Density... [18] Finite Element Analysis of the Effect of an Interphase on... [19] Numerical Studying and Experimental Investigation: Effect of Reynolds Number on... [20] Increased Antibacterial Activity of ZnO Nanoparticles: Influence of... [21] Dynamic Behavior of Particulate Metal Matrix Nanocomposite Plates under Low Velocity Impact [22] Evaluation of Mechanical and Thermal Properties and Creep Behavior... [23] Toward Improving Fracture Toughness of Particle-Reinforced... [24] A High-Density Polyethylene Container Based on ZnO/Lignin Dual Fillers... [25] A Comparative Study on Different Ionic Liquids Used as Surfactants... [26] Cure Characteristics and Mechanical Properties of ZnO Nanoparticles... [27] TG-FTIR-MS study of synergistic effects during co-pyrolysis of corn stalk ...

نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن با چگالی بالا/ اکسید روی برای کاربردهای پزشکی: فرآوری و مشخصه سازی استحکام ضربه و فعالیت آنتی باکتریال

سعید رحمانیان * Phd

استادیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه جهرم، جهرم، ایران.

چکیده

در پژوهش حاضر قابلیت استفاده از کامپوزیت با زمینه پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE) در کاربردهای پزشکی تحت بارهای ضربه ای بررسی شده است. با توجه به اهمیت زیست سازگاری کامپوزیت در کاربردهای پزشکی و محیط بدن از نانوذرات اکسید روی (ZnO) به عنوان تقویت کننده استفاده شده است. نانوذرات ZnO بطور عمومی ایمن بوده و دارای خاصیت آنتی باکتریال می‌باشند. با توجه به اهمیت اثر درصد حجمی ذرات پرکننده در ماتریس بر خواص مکانیکی، از فرآیند شبیه‌سازی اجزا محدود دو مقیاسه برای بررسی خواص ضربه کامپوزیت‌ها استفاده شده است، تا درصد بهینه به دست آید. ذرات ZnO به روش سایش تخلیه الکتریکی سنتز شده و در تولید کامپوزیت‌های HDPE/ZnO بدون استفاده از سازگارکننده به کار گرفته شده‌اند. برای بررسی پخش ذرات در کامپوزیت‌های ساخته شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و برای بررسی وجود ذرات در کامپوزیت از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) استفاده شده است. همچنین از تست استاندارد شارپی برای تعیین مقاومت ضربه کامپوزیت‌ها استفاده شد. نتایج به دست آمده از شبیه سازی نشان می‌دهد که کامپوزیت ۱٪ درصد حجمی بهترین مقاومت ضربه را در میان نمونه‌های کامپوزیتی دارد. نتایج تجربی نیز نشان دهنده این است که این کامپوزیت با خطای حدود ۱۱٪ نسبت به نتایج شبیه سازی بهترین نتیجه را از لحاظ استحکام ضربه و اقتصادی بودن ساخت دارد. همچنین نتایج آزمون آنتی باکتریال نمونه ۱٪ حجمی، عملکرد عالی این کامپوزیت در مقابل سویه‌های گرم مثبت و منفی را تایید می‌کند.

کلیدواژه‌ها: بیوکامپوزیت، شبیه سازی دومقیاسه، استحکام ضربه شارپی، سنتز اکسید روی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۵/۰۴

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۱/۱۱

* نویسنده مسئول: S.rahmanian@jahromu.ac.ir

۱- مقدمه

پلی‌اتیلن‌ها یکی از پرکاربردترین خانواده‌های پلیمری هستند که در صنایع تولیدی، نظامی و پزشکی از آنها استفاده می‌شود^[1]. در صنعت پزشکی از این مواد برای ساخت انواع داربست‌های استخوانی و ایمپلنت استفاده می‌شود. ایمپلنت‌های استخوانی معمولاً در معرض بارگذاری‌های مختلفی قرار دارند^[2-4]. لذا ضروری است که پلیمر مورد استفاده بتواند شرایط مختلف بارگذاری را تحمل کند. امروزه برای افزایش خواص فیزیکی و مکانیکی پلی‌اتیلن‌ها، کامپوزیت‌های پایه پلی‌اتیلن با فیلرهای

مختلف تولید می‌شود. از پرکاربردترین فیلرهای قابل استفاده در پلیمرها، نانوذرات فلزی و اکسید آنها می‌باشند. نانوذرات به دلیل خواص ویژه خود، تأثیر بسیار زیادی بر روی خواص نهایی کامپوزیت می‌گذارند^[5,6]. با توجه به محل کاربرد کامپوزیت‌ها و همچنین شرایط بارگذاری آن می‌توان از نانوذرات مختلف با ویژگی‌های متفاوت استفاده کرد. با توجه به اینکه ایمپلنت‌ها بایستی سازگاری با شرایط داخل بدن را داشته باشند و در مقابل باکتری ایمن باشند، از نانوذراتی مانند اکسید روی، نقره و طلا در ساخت کامپوزیت‌های مورد استفاده به عنوان ایمپلنت استفاده می‌شود. با توجه به اقتصادی بودن اکسیدروی و ایمنی عمومی آن، این ماده یکی از پرکاربردترین مواد در ساخت ایمپلنت‌های استخوانی می‌باشد^[7]. نانوذرات اکسید روی، علاوه بر خواص آنتی باکتریال دارای اثر تقویت‌کنندگی مکانیکی بسیار خوبی در کامپوزیت‌های پلیمری می‌باشند^[8,9]. محمود و همکاران^[10] از میکرو ذرات و نانوذرات PbO برای تقویت خواص مکانیکی HDPE استفاده کردند. آنها کامپوزیت‌های حاوی درصد‌های مختلفی از PbO را به روش اختلاط مذاب و پرس حرارتی تولید کردند. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که با افزایش درصد مواد پرکننده، استحکام تسلیم، سفتی و استحکام نهایی کششی افزایش می‌یابد و میزان چقرمگی، حد کرنش نهایی و ازدیاد طول در لحظه شکست به شدت کاهش می‌یابد. همچنین آنها دریافتند که استفاده از نانوذرات بجای میکروذرات عملکرد بهتری در افزایش خواص مکانیکی کامپوزیت دارد. باتیستا و همکاران^[11] تولید صنعتی نانوکامپوزیت گرافن/HDPE به وسیله دستگاه اختلاط مذاب دارای اسکرو دوقلو را مورد مطالعه قرار دادند. با افزایش درصد گرافن در نانوکامپوزیت، مدول یانگ و مدول خمشی (flexural) افزایش و مقاومت به ضربه کاهش یافت. آنها دریافتند که حالت بهینه برای تولید صنعتی با هزینه پایین استفاده از ۱۴٪ نانوذرات گرافن در این کامپوزیت‌ها می‌باشد. اوکولو و همکاران^[12] از نانوتیوب‌های کربنی برای تقویت پلیمر HDPE استفاده کردند. آنها دریافتند که با افزایش ۲٪ نانوتیوب‌های کربن در کامپوزیت با پایه HDPE، مدول یانگ و حداکثر استحکام کامپوزیت به ترتیب ۳۰٪ و ۸٪ افزایش می‌یابد. بوساری و همکاران^[13] کامپوزیت HDPE/UHMWPE تقویت شده با ذرات اکسید گرافن اصلاح شده را مورد مطالعه قرار دادند. آنها تأثیر ذرات اکسید گرافن بر روی استحکام و سازگاری سلولی کامپوزیت را بررسی کردند. در ارتباط با سازگاری سلولی، نانوکامپوزیت‌ها از پیوست و تکثیر سلولهای C2C12 میوبلاست موش در طی ۳ روز در کشت به روش آماری، بطور ناچیز، در مقایسه با ترکیبات پلیمری بدون هیچ نوع پرکننده نانو، پشتیبانی می‌کنند. آنها همچنین به این نتیجه رسیدند که در کامپوزیت تولید شده با ۱٪ وزنی اکسید گرافن، استحکام نهایی کششی به اندازه ۱۲۰٪ (تا ۶۵ مگاپاسکال) و مدول الاستیسیته به

نانوکامپوزیت‌ها بسیار مهم و تأثیرگذار می‌باشند. از این رو، برای دستیابی به شرایط بهینه از نظر خواص کامپوزیت، بایستی تعداد نمونه‌های زیادی طراحی و ساخته شود. برای کاهش هزینه‌های ساخت نمونه و همچنین به دست آوردن شرایط بهینه خواص کامپوزیت از روش‌های اجزاء محدود (FEM) برای شبیه سازی کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود. FEM این امکان را می‌دهد تا با تغییر خواص ماده و شرایط آزمایش، نتیجه نهایی تغییرات بر روی کامپوزیت مشاهده و بعد از به دست آوردن مناسب‌ترین پارامترهای ساخت، کامپوزیت مورد نظر تولید شود. در FEM برای تحلیل کامپوزیت‌ها از روش‌های مختلفی استفاده می‌شود که از میان این روش‌ها، شبیه‌سازی دو مقیاسه در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. محققین توسط این روش می‌توانند شرایط خاص در قسمتی از مدل را مورد تحلیل قرار داده و نتایج حاصل را در مدل اصلی به کار بگیرند^[18].

در این مقاله با توجه به اهمیت آنتی باکتریال نانوذرات ZnO و زیست‌سازگاری آن در ایمپلنت‌های انسانی، خاصیت جذب انرژی و چقرمگی شکست کامپوزیت HDPE/ZnO در کسرهای حجمی مختلف با اندازه ذرات بهینه بررسی شده است. با توجه به این که ساخت کامپوزیت، کاری دشوار و هزینه بر است، لذا در این کار ابتدا از یک رویکرد جدید برای مدل سازی کامپوزیت و یافتن بهینه‌ترین حالت کسر حجمی ذرات بهره گرفته شده است. در روش مدل‌سازی، ابتدا یک سلول کوچک به عنوان نماینده کل ماده توسط خواص پلیمر خالص و نانوذرات مدل‌سازی شده است. در ادامه فرآیند نتایج به دست آمده از این سلول به عنوان ورودی مدل ماده، تست ماکرو اعمال شد و آنالیز تست ضربه شاری شبیه سازی شده است. همچنین در بخش تجربی، یک روش جدید برای سنتز نانوذرات ZnO و اصلاح سطح آن ارائه شده است. در آخر، نتایج به دست آمده از شبیه سازی و تست‌های تجربی مورد مقایسه قرار گرفته‌اند. بهینه‌ترین ترکیب کامپوزیت از لحاظ مقاومت به ضربه ارائه شده و تست آنتی باکتریال بر روی آن انجام گردیده تا فعالیت ضد باکتریایی آن جهت استفاده در ایمپلنت تایید شود.

۲- مواد و روش تحقیق

مواد مورد استفاده در این پژوهش، مفتول‌های روی (۹۸٪) با سطح مقطع گرد، آب دی یونیزه، پلی ونیل الکل (Merck) (PVA)، هیدروژن پراکساید (Merck)، HDPE گرانول (پتروشیمی امیر کبیر ایران) و اتانول ۹۶٪ (Merck) همگی در گرید آزمایشگاهی و بدون خالص سازی اضافی تهیه شده است. آزمایش‌های موردنظر برای بررسی کیفیت تأثیر نانوذرات بر روی کامپوزیت HDPE/ZnO شامل سه درصد مختلف از ترکیب نانوذرات (۱٪، ۳٪ و ۵٪ حجمی) و تعداد نمونه‌ها برای هر تست ۳ عدد می‌باشد.

اندازه ۴۰٪ (تا ۹۰۸ مگاپاسکال) نسبت به PE تقویت نشده افزایش می‌یابد.

ایسا و همکاران^[14] تأثیر تابش اشعه گاما در ساخت نانوکامپوزیت HDPE را مورد بررسی قرار دادند. آنها از نانوذرات ZnO و Ag به عنوان پرکننده استفاده کردند و بعد از ساخت نانوکامپوزیت، آن را در معرض اشعه گاما قرار دادند. نتیجه به دست آمده نشان می‌دهد که افزودن ۲٪ از نانوذرات ZnO و Ag به پلیمر، موجب افزایش استحکام کششی نانوکامپوزیت‌ها به ترتیب به مقدار ۱۷۷٪ و ۱۵۸٪ می‌شود. در مقابل، مقدار ازدیاد طول با افزودن نانوذرات و اعمال اشعه گاما کاهش می‌یابد. لیو و همکاران^[15] به ساخت نانوکامپوزیت‌های HDPE/هیدروکسی آپاتیت جایگزین استخوان جهت کاربردهای تحمل بار پرداختند و زیست‌سازگاری آن را در محیط درون تنی و برون تنی بررسی کردند. این کامپوزیت‌ها با ساختار شبیه استخوان، تنش تسلیم، مدول و سفتی پلی اتیلن را به ترتیب تا ۹۵/۱ مگاپاسکال، ۴/۲ گیگاپاسکال و ۵۸/۴ کیلوژول بر متر مربع افزایش دادند. علاوه بر این، نتایج مطالعه سلولی در شرایط آزمایشگاهی بر روی سلول‌های فیبروبلاست NIH-3T3 برای ارزیابی زیست‌سازگاری کامپوزیت‌ها نشان داد که این ایمپلنت‌ها سازگاری خوبی با بدن انسان دارند. ماکسیم کین و همکاران^[16] روی کامپوزیت هیبریدی پلی اتیلن با وزن مولکولی بالا همراه با تیتانیوم بر روی ایمپلنت‌های جایگزین نقص عضو مطالعه کردند. آنها از تیتانیوم Ti-6Al-4V به عنوان مغز قشر استخوانی استفاده کردند و سپس با فناوری چاپگرهای سه بعدی پلی‌اتیلن را به عنوان بافت اسفنجی استخوان داخل آلیاژ تیتانیوم ایجاد کردند. سپس با بررسی خواص مکانیکی و فشاری نمونه‌ها نتیجه گرفتند که مقادیر بدست آمده مشابه یک استخوان طبیعی می‌باشد. پروین و همکاران^[17] از کامپوزیت‌های HDPE تقویت شده با شیشه‌های زیست فعال برای کاربردهای زیستی استفاده کردند. در این پژوهش ذرات شیشه زیست فعال با درصدهای وزنی مختلف به روش ذوبی با HDPE اختلاط یافت و توسط یک اکسترودر تبدیل به فیلامنت گردید. نمونه‌های زیستی با استفاده از چاپگرهای سه بعدی به روش نفوذی ایجاد شدند و سپس خواص کششی آنها مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که کامپوزیت‌های تولید شده بصورت همگن بوده و ذرات شیشه بصورت مناسبی در فاز پلیمر پخش شده است. همچنین افزودن ذرات شیشه منجر به افزایش مقاومت خمشی و فشاری کامپوزیت به ترتیب به مقدار ۴۴ و ۲۲٪ گردید. بعلاوه مقاومت کششی این کامپوزیت افزایش ۸۲٪ از خود نشان داد. در آخر، این کامپوزیت‌ها به عنوان ایمپلنت‌های ارتوپدی و ساختارهای استخوانی مناسب معرفی شدند.

عواملی همچون اندازه، نحوه توزیع نانوذرات و کسر حجمی ذرات در پلیمر زمینه، بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی

درجه خشک شده است. در ادامه، نانوذرات چسبیده به گرانول‌ها به دستگاه اکسترودر منتقل شده و گرانول‌های نانوکامپوزیت تولید می‌شوند. لازم به ذکر است که در این پروسه از هیچ گونه ماده افزودنی پایدار کننده جهت همگن سازی پخش ذرات و یا چسبندگی ذرات به گرانول‌ها استفاده نشده است. گرانول‌های نانوذرات در دستگاه با دور ۱۵۰ دور بر دقیقه و تحت دمای ۲۰۰ تا ۲۳۰ درجه سانتی گراد آماده شده اند [21-23].

۲-۲- آماده سازی نمونه‌های تست ضربه

برای آماده سازی نمونه‌های تست ضربه شاریبی از دستگاه تزریق استفاده شده است. تزریق در قالب طراحی شده برای نمونه‌های با استاندارد ASTM D6110 انجام و تنظیمات مورد نیاز برای تزریق مطابق جدول ۲ روی دستگاه اعمال شده است.

جدول ۲) تنظیمات دستگاه تزریق نمونه‌های تست شاریبی

پارامتر	مقدار	پارامتر	مقدار
فشار سیستم (psi)	۱۰۰۰	زمان خنک کاری (s)	۱۲
فشار تزریق (psi)	۵۰۰	دمای المنت بالایی (C)	۲۱۰
زمان تزریق (s)	۱۰	دمای المنت پایینی (C)	۲۵۰
زمان عقب گرد (s)	۱	حد فشار لازم برای تزریق (cm)	۶

۲-۳- اندازه‌گیری فعالیت ضدباکتریایی بر روی سطوح پلاستیکی و سایر سطوح نامتخلخل

منظور از فعالیت ضدباکتریایی، اختلاف لگاریتمی بین شمارش سلولهای زیست پذیر باقیمانده بر روی یک فرآورده آمایش شده با عامل ضدباکتریایی، در مقایسه با یک فرآورده آمایش نشده، پس از تلقیح باکتری و گرم‌خانه گذاری است. آزمایشات ضدباکتریایی بر روی باکتری‌های گرم منفی (*Escherichia coli* (ATCC 8739) و گرم مثبت *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538P) انجام شده است که توسط مرکز تحقیقاتی زیست‌فناوری در پارک علم و فناوری آذربایجان شرقی، تبریز، ایران تهیه شده است. لازم به ذکر است که قبل از هر تست، این باکتری‌ها در شرایط هوازی در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ تا ۱۶ ساعت در محیط Mueller-Hinton agar رشد داده شده بودند [24].

در صورتی که آزمون معتبر باشد، فعالیت ضدباکتریایی با دقت یک رقم اعشار، به شکل رابطه (۱) محاسبه می‌شود.

$$R = (Ut - U0) - (At - A0) = Ut - At \quad (1)$$

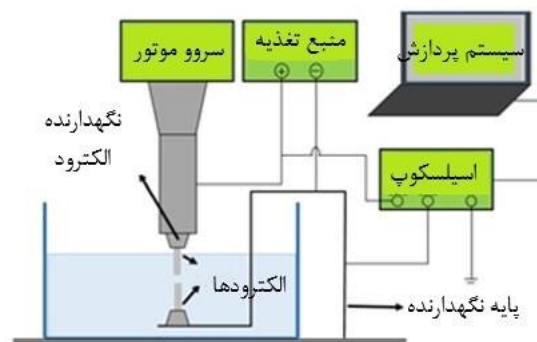
در رابطه (۱) پارامتر R فعالیت ضدباکتریایی، U0 میانگین لگاریتم معمول تعداد باکتری‌های زیست پذیر بازیابی شده از آزمون‌های آمایش نشده بلافاصله پس از تلقیح بر حسب $Ut, \text{Cell}/\text{cm}^2$ میانگین لگاریتم معمول تعداد باکتری‌های زیست پذیر بازیابی شده از آزمون‌های آمایش نشده پس از ۲۴ ساعت گرم‌خانه گذاری بر حسب $At, \text{Cell}/\text{cm}^2$ میانگین لگاریتم معمول تعداد باکتری‌های زیست پذیر بازیابی شده از آزمون‌های آمایش

نانوذرات استفاده شده در این تحقیق به روش ساییش تخلیه الکتریکی سنتز شده‌اند. در این روش از دو مفتول روی (۹۸٪) با قطر ۱۲ میلی متر به عنوان ماده اولیه استفاده شده است. مطابق شکل ۱، فرآیند تخلیه الکتریکی در داخل آب دی یونیزه اتفاق می‌افتد و نانوذرات پس از تولید بلافاصله در محیط آب اکسید می‌شوند. برای کمک به اکسیداسیون ذرات بعد از اتمام سنتز مقداری هیدروژن پراکساید به محلول اضافه شده است [19].

بعد از سنتز، جهت اصلاح سطح نانوذرات تولید شده از پلی ونیل الکل (PVA) استفاده شده است. مقدار ۵ درصد حجمی PVA به محلول اضافه و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد تحت همزنی شدید با سرعت ۱۸۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفته است و سپس ذرات به مدت یک روز نگه داشته شده است. در ادامه، نانوذرات ته نشین شده، جدا شده‌اند و در آن در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت خشک گردیده‌اند. شرایط تنظیمی دستگاه تخلیه الکتریکی برای تولید نانو ذرات در جدول ۱ آورده شده است [20].

۲-۱- تولید کامپوزیت

برای آماده کردن نانوکامپوزیت ابتدا درصد مشخصی از نانوذرات وزن شده و در داخل اتانول ۹۶٪ به مدت ۱۵ دقیقه تحت هم زنی شدید قرار گرفته‌اند. سپس گرانول‌های HDPE به محلول اضافه شده و کل سیستم به مدت یک ساعت تحت دمای ۶۰



شکل ۱) نمای طرح‌واره از نحوه سنتز نانوذرات اکسید روی توسط دستگاه تخلیه الکتریکی

جدول ۱) پارامترهای تجربی و مقادیر تنظیم شده بر روی دستگاه تخلیه الکتریکی

پارامترها	توضیحات
نوع ژنراتور	ایزوپالس
کاتودها	روی (قطر= ۱۲ میلی متر)
دی الکتریک	آب دی‌یونیزه
نوع شستشو	غرق آبی
شدت جریان (A)	۱۵
ولتاژ گپ (V)	۲۰۰
زمان روشنی پالس (μs)	۲۰
زمان خاموشی پالس (μs)	۶/۴
مدت زمان تولید (دقیقه)	۶۰
غلظت نانوذرات اکسیدروی (PPM)	۲۰۰۰

تک محوره از وجه روبرو)، نمودارهای تنش- کرنش برای هر سه نمونه استخراج شده است.

در مدل ماکرو، نمونه استاندارد شاریپی تحت ضربه قرار گرفته است و مدل ماده به شکل الاستیک-پلاستیک همراه با معیار خرابی به دست آمده از شبیه سازی مقیاس میکرو وارد شده است. اجزاء از نوع چهارگوش کرنش صفحه ای (CPE4R) بوده و تعداد آن ۵۸۱۴ عدد بوده است. جهت افزایش دقت در اطراف ناحیه ضربه، اندازه مش ریزتر انتخاب شده است. برای اعمال شرایط مرزی، از دو تکیه‌گاه صلب در دو سمت نمونه استفاده شد. ضربه زنده و تکیه‌گاه به صورت صلب مدل شده است و تماس بین آنها و مدل به صورت تماس سخت در نظر گرفته شده است. نتایج نیروی عکس العمل ضربه زنده بر حسب مقدار جابجایی آن مورد پایش قرار گرفته است و نهایتاً استحکام ضربه شاریپی سه نمونه بر اساس استاندارد استخراج و با نتایج تجربی مورد مقایسه قرار گرفته است. همچنین کانتور کرنش معادل پلاستیک در لحظه آخر شکست برای هر نمونه ارائه شده است.

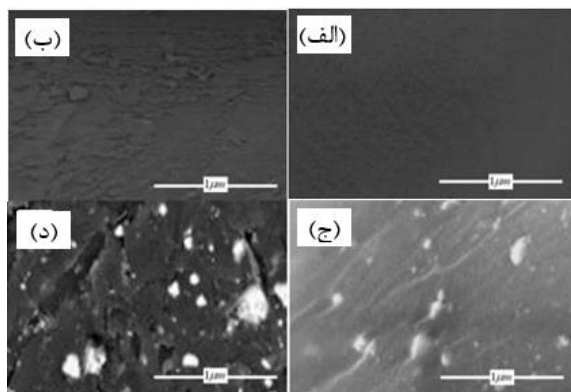
۲-۵- مشخصه سازی

در پژوهش حاضر برای بررسی پخش نانوذرات در ماتریس HDPE از دستگاه FESEM (Leo 1430 VP) و برای آنالیز ترکیبات موجود در کامپوزیت از آزمون FTIR (Vertex 70v) استفاده شده است. همچنین جهت مطالعه نتایج آزمون‌ها و ساخت نمونه‌های آنالیز تجربی، برای آماده سازی نمونه تست شاریپی از دستگاه تریزیک فشاری (GUAN MING) با قالب استاندارد مطابق ASTM D6110T، برای انجام نمونه تست کشش ماده خالص از دستگاه کشش یونیورسال (Gotech) و برای تست شاریپی از دستگاه (Zwick) استفاده شده است. برای بررسی نتایج آنتی باکتریال نیز از میکروسکوپ نوری (Packman) بهره گیری شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساخت نانوکامپوزیت

شکل ۳ تصویر SEM از نمونه HDPE خالص و نمونه‌های کامپوزیتی HDPE/ZnO می‌باشد. همانطور که در این شکل



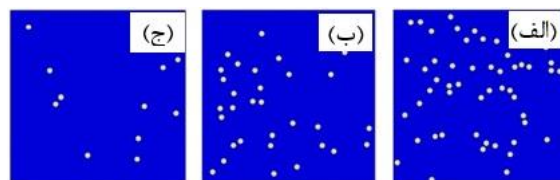
شکل ۳ (تصویر FESEM نمونه‌ها؛ الف) HDPE خالص، ب) ۵٪ ZnO، ج) ۳٪ ZnO و د) ۵٪ ZnO

شده پس از ۲۴ ساعت گرم‌خانه گذاری، بر حسب Cell/cm^2 می‌باشد.

۲-۴- روش اجزاء محدود

در این مقاله جهت بررسی مقاومت ضربه نمونه‌های HDPE/ZnO یک شبیه‌سازی دو مقیاسه (Two-scale) توسط نرم افزار آباکوس انجام شده است. در مرحله اول، در مقیاس میکرو، شرایط تست کشش بر روی سلول کوچکی که دارای توزیع نانوذرات ZnO می‌باشد اعمال شده و خواص مکانیکی ماده اعم از ناحیه الاستیک، پلاستیک و خرابی از آن استخراج شده است. سپس در قسمت بعد، در مقیاس ماکرو نمونه استاندارد تست شاریپی (ASTM D6110) با مدل ماده استخراج شده از سلول تحت شرایط بارگذاری استاندارد ضربه قرار گرفته است. انجام شبیه‌سازی در مقیاس میکرو، می‌تواند منجر به استخراج خواص کامپوزیت‌ها با هر نوع توزیع، اندازه و درصد نانوذرات شود. مدل میکرو یک سلول 2000×2000 نانومتری با زمینه HDPE همراه با نانوذرات ZnO است که با استفاده از یک کد پایتون درون سلول به شکل تصادفی توزیع شده‌اند. با توجه به شکل ۲، در این توزیع تصادفی، نانوذرات اکسید روی با قطر ۷۵ نانومتر نشان داده شده است.

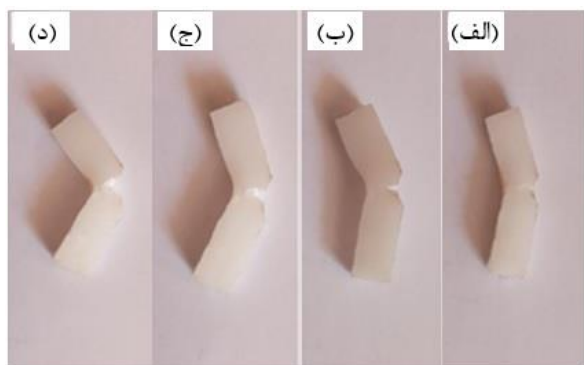
خواص HDPE و ZnO مطابق جدول ۳ وارد نرم افزار شده است. ضمناً خواص مکانیکی استفاده شده برای HDPE دارای تطابق خوبی با خواص به دست آمده از نتایج تست کشش واقعی انجام شده می‌باشد. HDPE به شکل الاستیک-پلاستیک همراه با معیار آسیب داکتیل و ZnO به شکل ماده الاستیک مدل شده است. نحوه تعامل نانوذرات با ماتریس پلیمری به شکل کاملاً درگیر در نظر گرفته شده است. اجزاء مورد استفاده برای ماتریس از نوع چهارگوش کرنش صفحه ای (CPE4R) (با توجه به ابعاد نمونه در راستای عمود بر صفحه) و تعداد آن‌ها در مدل‌های با درصد تقویت کننده ۱، ۳ و ۵ به ترتیب ۱۶۱۵۶، ۲۰۰۶۹ و ۲۰۵۱۰ عدد بوده و در اطراف نانوذرات ریزتر انتخاب شده است. با قرار دادن این سلول تحت شرایط تست کشش (مهار از یک وجه و اعمال کشش



شکل ۲ (توزیع تصادفی نانوذرات ZnO با قطر ۷۵ نانومتر (الف) ۵٪ ZnO؛ ب) ۳٪ ZnO و ج) ۵٪ ZnO)

جدول ۳ (خواص مکانیکی و چگالی HDPE و ZnO)

ماده	چگالی (g/cm^3)	مدول یانگ (GPa)	نسبت پواسون	Stress triaxiality	نرخ کرنش مرجع
HDPE	۰/۹۴۵	۰/۶	۰/۴	۵	[25]
ZnO	۵/۶۱	۲۱۰	۰/۲۷	-	[26]



شکل ۵) نمونه‌های تست شارپی؛ الف) HDPE خالص، ب) ۱٪ ZnO، ج) ۳٪ ZnO و د) ۵٪ ZnO

نشده‌اند. شکل ۵-الف نشان می‌دهد که پلیمر خالص HDPE دارای خاصیت الاستیک بیشتری نسبت به نمونه‌های کامپوزیتی می‌باشد و همچنین در کامپوزیت‌ها با افزایش مقدار نانوذرات، مقدار خم شدگی افزایش یافته است. دلیل این پدیده می‌تواند وجود نانوذرات در فاز ماتریس باشد که ترکیب کامپوزیت را تردتر کرده است. لذا میزان برگشت فنری در شکل ۵-د کمترین مقدار را نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. برای اطمینان از نتیجه تست ضربه به دست آمده از هر نمونه، سه نمونه از هر کامپوزیت ساخته شده است. جدول ۴ نشان دهنده نتایج به دست آمده از تست ضربه شارپی می‌باشد.

۳-۳- مدل اجزاء محدود تست شارپی

نمودارهای تنش- کرنش کامپوزیت HDPE/ZnO با درصد تقویت کننده ۱، ۳ و ۵ به دست آمده از مدل میکرو در مقایسه با نمونه خالص HDPE در شکل ۶ نشان داده شده است. این مدل‌ها در شبیه سازی ماکرو تست شارپی به عنوان ورودی مدل ماده در نظر گرفته شده است. با افزایش درصد تقویت کننده، استحکام تسلیم و استحکام کششی افزایش و مقدار ازدیاد طول کاهش یافته است. علت این امر وجود نانوذرات در فاز ماتریس می‌باشد. زمانی که نانوذرات بطور کامل در ماتریس پخش شده و چسبیده به آن باشند، مقدار نیروی بیشتری نیاز است تا بر استحکام کششی و تسلیم کامپوزیت غلبه کند. از آنجایی که این نانوذرات می‌تواند محل تمرکز تنش باشد و یا به دلیل مشکلات فرآیند ساخت اتصال کامل با ماتریس نداشته باشد، از این رو مقدار ازدیاد طول با افزایش درصد ذرات کاهش می‌یابد. محدود کردن حرکات زنجیرها و جلوگیری از لغزش آنها علت اصلی کاهش

جدول ۴) استحکام ضربه شارپی تجربی برای نمونه‌های خالص و کامپوزیتی

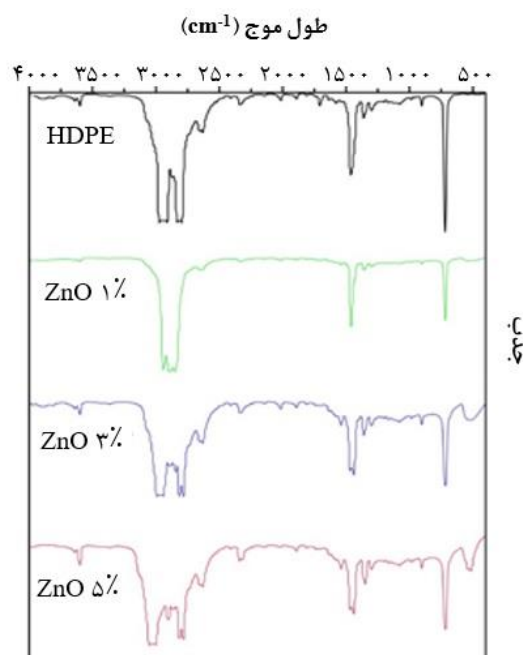
مواد	نمونه اول (kJ/m ²)	نمونه دوم (kJ/m ²)	نمونه سوم (kJ/m ²)	میانگین (kJ/m ²)
HDPE خالص	۶/۳۳	۷/۳۱	۶/۷۹	۶/۸۱
۱٪ ZnO	۶/۹۴	۵/۳۲	۷/۲۱	۶/۴۹
۳٪ ZnO	۳/۸۸	۴/۱۲	۲/۶۲	۳/۵۴
۵٪ ZnO	۲/۲۴	۲/۴	۱/۹۳	۲/۱۹

مشخص است، ذرات سفید رنگ ZnO در فاز تیره رنگ ماتریس HDPE به صورت همگن پخش شده‌اند. همچنین شکل ۳ نشان می‌دهد که اصلاح سطح صورت گرفته روی ذرات از تشکیل ذرات در ابعاد میکرو جلوگیری کرده است. به علاوه در محل اتصال ذرات به ماتریس فضای خالی و متخلخل دیده نمی‌شود، که نشان دهنده سازگاری کامل ذرات در فاز ماتریس می‌باشد. شکل ۴ تصویر آنالیز FTIR از هر چهار نمونه پلیمر خالص و کامپوزیت با درصدهای مختلف را نشان می‌دهد. در گراف‌های FTIR بیشینه‌های مختلفی دیده می‌شود که هر کدام مربوط به یک گروه عاملی می‌باشد. یک بیشینه در حوالی ۲۹۸۵ cm⁻¹ مربوط به CH₃ است. بیشینه در ۲۹۱۷ cm⁻¹ و ۲۸۳۸ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات انبساطی متقارن و نامتقارن CH₂ می‌باشد. بیشینه ۱۴۶۸ cm⁻¹ به تغییر شکل خمشی CH₂ ارجاع داده می‌شود. بیشینه تغییر شکل تکانی در ۱۳۶۶ cm⁻¹ یافت می‌شود. ارتعاشات جنبشی در ۱۰۸۲ cm⁻¹ و تغییر شکل جنبشی در ۷۲۴ cm⁻¹ مشاهده می‌شود. با این حال، نوار جذب برای ZnO در ناحیه ۵۵۰ تا ۵۰۰ cm⁻¹ یافت می‌شود^[۲۷].

در نمودار شکل ۴، گراف‌های شامل نانوذرات به دلیل وجود نانوذرات ZnO کمی شبیفت پیدا کرده است. همانطور که از شکل ۴ مشخص است در ۵۵۰ بر سانتیمتر، پیک ضعیفی وجود دارد که نشانگر وجود ZnO در ترکیب است. در ترکیب ۵٪ به دلیل وجود ZnO بیشتر، شدت پیک بیشتر از ترکیب‌های ۳ و ۱٪ می‌باشد

۳-۲- تست ضربه شارپی

شکل ۵، چهار نمونه تست ضربه شارپی را نشان می‌دهد. طبق این شکل، هیچ یک از نمونه‌ها تحت اثر ضربه پاندول از هم جدا



شکل ۴) تصویر FTIR نمونه HDPE خالص و نمونه‌های کامپوزیتی با درصد تقویت کننده مختلف

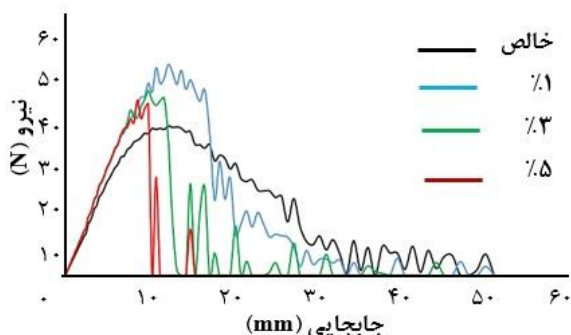
کمترین میزان نیرو را ثبت کرده است. چرا که به دلیل عدم وجود ذرات تقویت کننده مقدار نیروی لازم برای شکست نمونه نسبت به سایر کامپوزیت‌ها کمتر است. همچنین مشاهده می‌شود که کامپوزیت 1% ZnO بیشترین مقدار نیرو را ثبت کرده است. با افزایش درصد نانوذرات این نیرو کاهش یافته است.

با توجه به اینکه در کامپوزیت ZnO یک درصد، میزان تراکم به نحو مطلوبی بوده و ذرات بطور مناسب در فاز ماتریس پراکنده شده است، لذا اثر تقویت کنندگی ذرات نمود بیشتری داشته است. به علاوه، با افزایش درصد نانوذرات محل‌های تمرکز تنش

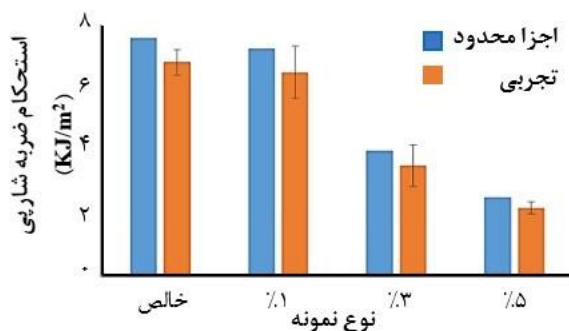
افزایش یافته و کامپوزیت قبل از اینکه به حداکثر مقدار نیرو برسد دچار شکست می‌شود. همچنین شکل ۸ نشان می‌دهد که با افزودن نانوذرات و افزایش درصد آن در کامپوزیت، مقدار جابجایی کاهش یافته است. علت این پدیده وجود ذرات آگلومره در محل تمرکز تنش می‌باشد که تصاویر میکروسکوپی مؤید آن است. این ذرات منجر به ایجاد شکست‌های با کرنش کمتر در کامپوزیت‌های با درصد بالای تقویت کننده می‌باشد.

۳-۴- مقایسه نتایج تست شارپی تجربی و شبیه سازی شده

شکل ۹ نمودار نتایج تجربی و اجزاء محدود استحکام ضربه شارپی را نشان می‌دهد. طبق این شکل، با وجود مقادیر بیشتر در برخی از آزمون‌های تجربی نسبت به مدل عددی، مقدار استحکام پیش بینی شده در اجزاء محدود برای تمامی مواد از مقدار میانگین به دست آمده از نتایج تجربی بیشتر است. علت این



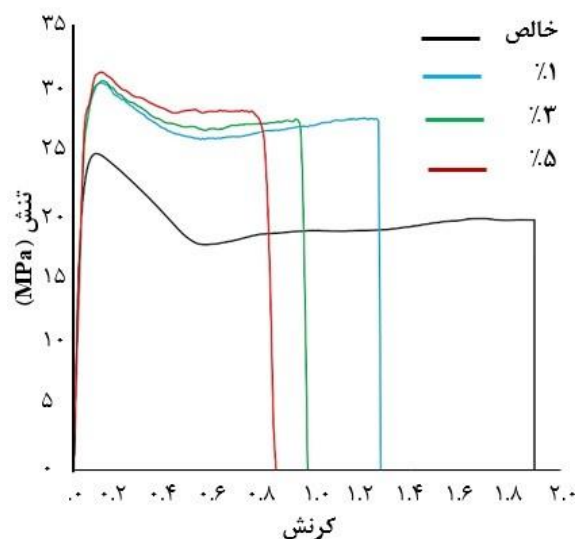
شکل ۸) نمودار نیرو جابجایی ضربه زننده برای نمونه‌های خالص و کامپوزیتی با درصد تقویت کننده ۱، ۳ و ۵٪



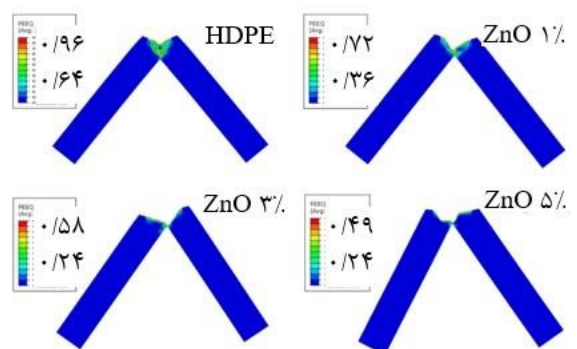
شکل ۹) مقایسه نتایج تجربی و المان محدود استحکام ضربه شارپی برای نمونه‌های HDPE خالص و کامپوزیتی با درصدهای تقویت کننده ۱، ۳ و ۵٪

کرنش شکست نانوکامپوزیت است. همچنین با توجه به شکل ۶ مقدار تنش تسلیم با افزایش درصد تقویت کننده افزایش یافته است. در مدل‌های ۱ و ۳٪ تفاوت محسوسی در ناحیه تسلیم مشاهده نمی‌شود ولی در مدل ۵٪ این اختلاف به وضوح قابل مشاهده است. علت این امر را می‌توان به میزان اثر تقویت کنندگی ذرات در مقابل فاز زمینه کامپوزیت در درصدهای مختلف نسبت داد، به طوری که بعد از افزایش ۳٪ ذرات مقدار تنش تسلیم افزایش محسوسی می‌کند. هم چنین در نانوکامپوزیت‌ها، بین اثر اصلاحی نانوذرات و اثر کاهنده ناشی از تجمع ذرات، تعارض وجود دارد که مشخص کردن درصد بهینه نانوذرات یکی از زمینه‌های تحقیقاتی سال‌های اخیر بوده است.

شکل ۷ مقدار کرنش پلاستیک معادل (PEEQ) در قطعات شبیه سازی شده را نشان می‌دهد. همانطور که از این شکل پیداست، نحوه شکست قطعات مشابه با آزمون‌های تجربی می‌باشد. کامپوزیت با درصد حجمی بالاتر ذرات دارای شکست تردتر می‌باشد. در حالی که پلیمر خالص HDPE مقدار جذب انرژی بیشتری از خود نشان داده است. در شکل ۸ نمودار نیرو بر حسب جابجایی برای ضربه زننده (پاندول) به ازای کامپوزیت‌های مختلف آورده شده است. طبق این شکل پلیمر خالص HDPE



شکل ۶) نمودار تنش-کرنش برای کامپوزیت HDPE/ZnO با درصد تقویت کننده ۱، ۳ و ۵ در مقایسه با نمونه خالص HDPE



شکل ۷) کانتور کرنش پلاستیک معادل در لحظه انتهایی ضربه

دو مقیاسه و آزمایش تجربی استحکام ضربه شاری انجام و نتایج اصلی آن به دست آمده است: همان طور که انتظار می‌رود، استفاده از نانوذرات ZnO سنتز شده به روش فرسایش تخلیه الکتریکی در ماتریس HDPE باعث بهبود استحکام مکانیکی آن می‌شود. با افزایش کسر حجمی ZnO از ۱٪ تا ۵٪، استحکام ماده افزایش و ازدیاد طول آن به دلیل اثر استحکام بخشی توزیعی نانوذرات کاهش پیدا می‌کند. با افزودن نانوذرات ZnO به ماتریس HDPE، کاهش استحکام ضربه شاری مشاهده می‌شود. این کاهش در مورد کامپوزیت HDPE/ZnO کمترین مقدار را دارد و استحکام ضربه این نمونه قابل مقایسه با نمونه خالص می‌باشد.

کامپوزیت HDPE/ZnO خواص آنتی باکتریال خیلی خوبی در معرض سوبه‌های گرم مثبت و منفی از خود نشان می‌دهد و مقدار R آن ۲/۵ می‌باشد که نشان از فعالیت عالی آنتی باکتریالی این کامپوزیت دارد. با توجه به نتایج تجربی و شبیه سازی و آزمایش آنتی باکتریالی، کامپوزیت HDPE/ZnO شرایط بهینه‌ایی از لحاظ استحکام ضربه و اقتصادی بودن دارد و پتانسیل خوبی برای استفاده شدن به عنوان ایمپلنت زیستی از خود نشان می‌دهد.

تشکر و قدردانی: نویسندگان مقاله مراتب تقدیر و تشکر خود را از تمامی دوستان و همکارانی که در آماده سازی این مقاله به هر نحوی تاثیرگذار بوده اند، ابراز می‌دارند.

تاییدیه اخلاقی: نویسندگان مقاله "نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن با چگالی بالا/ اکسید روی به عنوان ایمپلنت‌های ارتوپدی: تهیه و مشخصه یابی استحکام ضربه و فعالیت آنتی باکتریال" تعهد می‌نمایند که این مقاله در زمان ارسال برای این نشریه در هیچ نشریه ایرانی یا غیرایرانی در حال بررسی نبوده و تا تعیین تکلیف قطعی در این نشریه برای هیچ نشریه ایرانی یا غیرایرانی دیگری ارسال نخواهد شد.

تعارض منافع: نویسندگان مقاله تعهد می‌نمایند که هیچ گونه تعارض منافی بین هر یک از عوامل مشارکت کننده در تولید این مقاله (پشتیبانان علمی و نویسندگان) وجود ندارد.

سهم نویسندگان: سعید رحمانیان ۱۰۰٪

منابع مالی: نویسندگان این مورد را بیان نکردند.

منابع

- 1-Cui, Y.-Y.; Dong, B.-J.; Li, B.-L.; Li, S.-C. Properties of Polypropylene/Poly(Ethylene Terephthalate) Thermostimulative Shape Memory Blends Reactively Compatibilized by Maleic Anhydride Grafted Polyethylene-Octene Elastomer. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, 2013, 62 (13), 671-677. <https://doi.org/10.1080/00914037.2013.769225>.
2-Pi, L.; Shi, Y.; Nie, M.; Li, Y. Polyethylene/TiO2 Medical Tube With Comprehensive Mechanical Performances via Bio-Mimic Multiscale Helical Structures. *J. Vinyl Addit. Technol.*, 2019.

اختلاف نتایج می‌تواند وجود ذرات کلوخه‌شده در نمونه‌های تجربی باشد که برخلاف مدل عددی که در آن ذرات بصورت همگن و یکنواخت توزیع شده است؛ موجب تغییر در خواص ضربه‌ای محصول نهایی می‌شود. همچنین مدل عددی در مقیاسه میکرو، مسئله را شبیه سازی کرده است که در این حالت با وجود امکان فرارگیری ذرات در جوار یکدیگر، اما اندازه تجمع ذرات و کلوخه شدن آنها در حد نانو باقی می‌ماند. اما در نمونه تجربی، کلوخه‌های ذرات می‌تواند ابعادی در حدود چند صد نانومتر داشته باشد که باعث ایجاد نقاط تمرکز تنش گردد. علاوه بر این وجود عیوب احتمالی در نمونه‌های تجربی در مقیاس میکرو نیز مربوط به پلیمر خالص با ۱۱/۲۱٪ می‌باشد. همچنین کامپوزیت ZnO یک درصد، با خطای ۱۱/۷۱٪، نزدیکترین نتایج به استحکام ضربه HDPE خالص را دارد. از این رو انتخاب کامپوزیت ZnO یک درصد، از لحاظ زیست‌سازگاری و استحکام ضربه برای استفاده در کاربردهای پزشکی می‌تواند مناسب باشد.

۴-۴- تحلیل آنتی باکتریالی کامپوزیت بهینه

با توجه به نتایج به دست آمده از تست ضربه کامپوزیت ZnO یک درصد، بهترین گزینه از لحاظ خاصیت استحکام ضربه و اقتصادی می‌باشد. از این رو نتایج آنتی باکتریال این کامپوزیت مطابق جدول ۵ ارائه شده است.

با توجه به نتایج به دست آمده از تست آنتی باکتریال، کامپوزیت HDPE/(ZnO) خاصیت آنتی باکتریال بالایی در مقابل سوبه‌های گرم مثبت و گرم منفی نشان می‌دهد. طبق استاندارد ارائه شده اگر مقدار پارامتر R از ۲/۵ بالاتر باشد نشان از فعالیت آنتی باکتریال عالی محصول دارد. لذا این نتیجه حاصل می‌شود که کامپوزیت HDPE/(ZnO) به خوبی قابلیت استفاده در ایمپلنت‌ها را دارد و برای سازگاری با محیط بدن مناسب می‌باشد.

۴- نتایج‌گیری

ایمپلنت‌ها تحت بارهای مکانیکی مختلفی قرار می‌گیرند که یکی از آن‌ها بارهای ضربه ای است. لذا مطالعه جذب انرژی و استحکام ضربه این ایمپلنت‌ها از اهمیت زیادی برخوردار است. نانوکامپوزیت‌ها با کاربرد پزشکی اخیرا توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. در این مقاله، نانوکامپوزیت‌های HDPE/ZnO برای استفاده به عنوان ایمپلنت مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. استفاده از فیلر از جنس ZnO در کامپوزیت با زمینه HDPE به دلیل خاصیت آنتی باکتریالی و امن بودن آن توصیه شده است. ارزیابی عددی

جدول ۵) تحلیل آنتی باکتریالی نمونه کامپوزیت HDPE/ZnO

نوع باکتری	فعالیت آنتی باکتریال (R)	تعداد باکتری به استاندارد	تست
اشرشیاکلی (ATCC 8739)	۲/۵	۵۶۰۰۰۰	ISO 22196
استافیلوکوکوس آرنوس (ATCC 6538P)	۳/۵	۳۴۰۰۰۰	ISO 22196

- and in Vivo Biocompatibility Evaluation. *Compos. Sci. Technol.*, 2019, 175, 100–110.
- 16-Maksimkin, A. V.; Senatov, F. S.; Niaza, K.; Dayyoub, T.; Kaloshkin, S. D. Ultra-High Molecular Weight Polyethylene/Titanium-Hybrid Implant for Bone-Defect Replacement. *Materials (Basel)*, 2020, 13 (13), 3010.
- 17-Jeyachandran, P.; Bontha, S.; Bodhak, S.; Balla, V. K.; Kundu, B.; Doddamani, M. Mechanical Behaviour of Additively Manufactured Bioactive Glass/High Density Polyethylene Composites. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 2020, 103830.
- 18-Wang, W.; Sadeghipour, K.; Baran, G. Finite Element Analysis of the Effect of an Interphase on Toughening of a Particle-Reinforced Polymer Composite. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2008, 39 (6), 956–964.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.03.016>.
- 19-Ilkhchi, R. N.; Shabgard, M.; Kabirinia, F. Numerical Studying and Experimental Investigation: Effect of Reynolds Number on Performance Measures of EDM with High Speed Flushing. *J. Manuf. Process.*, 2019, 48, 228–235.
- 20-da Silva, B. L.; Caetano, B. L.; Chiari-Andréo, B. G.; Pietro, R. C. L. R.; Chiavacci, L. A. Increased Antibacterial Activity of ZnO Nanoparticles: Influence of Size and Surface Modification. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, 2019, 177, 440–447.
- 21-Rasoolpoor, M.; Ansari, R.; Hassanzadeh-Aghdam, M. K. Dynamic Behavior of Particulate Metal Matrix Nanocomposite Plates under Low Velocity Impact. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part C J. Mech. Eng. Sci.*, 2020, 234 (1), 180–195.
- 22-Sepet, H.; Aydemir, B.; Tarakcioglu, N. Evaluation of Mechanical and Thermal Properties and Creep Behavior of Micro-and Nano-CaCO₃ Particle-Filled HDPE Nano-and Microcomposites Produced in Large Scale. *Polym. Bull.*, 2019, 1–19.
- 23-Sadeghipour, K.; Wang, W.; Baran, G. Toward Improving Fracture Toughness of Particle-Reinforced Polymer Matrix Composites. In *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*; American Society of Mechanical Engineers, 2013; Vol. 56383, p V009T10A076.
- 24-Klapiszewski, Ł.; Bula, K.; Dobrowolska, A.; Czaczyk, K.; Jesionowski, T. A High-Density Polyethylene Container Based on ZnO/Lignin Dual Fillers with Potential Antimicrobial Activity. *Polym. Test.*, 2019, 73, 51–59.
- 25-Livi, S.; Duchet-Rumeau, J.; Pham, T.-N.; Gérard, J.-F. A Comparative Study on Different Ionic Liquids Used as Surfactants: Effect on Thermal and Mechanical Properties of High-Density Polyethylene Nanocomposites. *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, 349 (1), 424–433.
- 26-Suntako, R. Cure Characteristics and Mechanical Properties of ZnO Nanoparticles as Activator in Unfilled Natural Rubber. In *Advanced Materials Research*; Trans Tech Publ, 2014;1044, 23–26.
- 27-Kai X, Yang T, Shen S, Li R. TG-FTIR-MS study of synergistic effects during co-pyrolysis of corn stalk
- 3-Paxton, N. C.; Allenby, M. C.; Lewis, P. M.; Woodruff, M. A. Biomedical Applications of Polyethylene. *Eur. Polym. J.*, 2019, 118, 412–428.
- 4-Jagur-Grodzinski, J. Polymers for Tissue Engineering, Medical Devices, and Regenerative Medicine. Concise General Review of Recent Studies. *Polym. Adv. Technol.*, 2006, 17 (6), 395–418.
- 5-Rojas, K.; Canales, D.; Amigo, N.; Montoille, L.; Cament, A.; Rivas, L. M.; Gil-Castell, O.; Reyes, P.; Ulloa, M. T.; Ribes-Greus, A. Effective Antimicrobial Materials Based on Low-Density Polyethylene (LDPE) with Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles. *Compos. Part B Eng.*, 2019, 172, 173–178.
- 6-Abdalsalam, A. H.; Şakar, E.; Kaky, K. M.; Mhareb, M. H. A.; Şakar, B. C.; Sayyed, M. I.; Gürol, A. Investigation of Gamma Ray Attenuation Features of Bismuth Oxide Nano Powder Reinforced High-Density Polyethylene Matrix Composites. *Radiat. Phys. Chem.*, 2020, 168, 108537.
- 7-Jiang, P.; Hu, Y.; Li, G. Biocompatible Au@ Ag Nanorod@ ZIF-8 Core-Shell Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Scattering Imaging and Drug Delivery. *Talanta*, 2019, 200, 212–217.
- 8-Li, S.; Li, Y. Mechanical and Antibacterial Properties of Modified Nano-ZnO/High-density Polyethylene Composite Films with a Low Doped Content of Nano-ZnO. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, 116 (5), 2965–2969.
- 9-Jafarzadeh, Y.; Yegani, R. Thermal, Mechanical, and Structural Properties of ZnO/Polyethylene Membranes Made by Thermally Induced Phase Separation Method. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015, 132 (30).
- 10-Mahmoud, M. E.; El-Khatib, A. M.; El-Sharkawy, R. M.; Rashad, A. R.; Badawi, M. S.; Gepreel, M. A. Design and Testing of High-density Polyethylene Nanocomposites Filled with Lead Oxide Micro-and Nano-particles: Mechanical, Thermal, and Morphological Properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2019, 136 (31), 47812.
- 11-Batista, N. L.; Helal, E.; Kurusu, R. S.; Moghimian, N.; David, E.; Demarquette, N. R.; Hubert, P. Mass-produced Graphene—HDPE Nanocomposites: Thermal, Rheological, Electrical, and Mechanical Properties. *Polym. Eng. Sci.*, 2019, 59 (4), 675–682.
- 12-Okolo, C.; Inam, F. Observations of a Novel Strengthening Mechanism in HDPE Nanocomposites. *Nanocomposites*, 2018, 4 (4), 215–222.
<https://doi.org/10.1080/20550324.2018.1558798>.
- 13-Bhusari, S. A.; Sharma, V.; Bose, S.; Basu, B. HDPE/UHMWPE Hybrid Nanocomposites with Surface Functionalized Graphene Oxide towards Improved Strength and Cytocompatibility. *J. R. Soc. Interface*, 2019, 16 (150), 20180273.
<https://doi.org/10.1098/rsif.2018.0273>.
- 14-Eyssa, H. M.; Sawires, S. G.; Senna, M. M. Gamma Irradiation of Polyethylene Nanocomposites for Food Packaging Applications against Stored-product Insect Pests. *J. Vinyl Addit. Technol.*, 2019, 25 (S1), E120–E129.
- 15-Liu, T.; Huang, K.; Li, L.; Gu, Z.; Liu, X.; Peng, X.; Kuang, T. High Performance High-Density Polyethylene/Hydroxyapatite Nanocomposites for Load-Bearing Bone Substitute: Fabrication, in Vitro

and high-density polyethylene (HDPE). Energy
Convers Manag. 2019;181:202-13.