

## بررسی میزان افزایش خواص مکانیکی سیمان‌های گلس آینومر با افزودن دیوپسید سنتز شده به روش سل ژل

نوع مقاله: علمی پژوهشی

علی ملکی نوجه‌دهی<sup>۱\*</sup>، محمدتقی همدانی<sup>۲</sup>، فرینا مقدم<sup>۳</sup>، رضا نجفی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد (دانشگاه تبریز)

<sup>۲</sup> استادیار مهندسی مواد (دانشگاه تبریز)

<sup>۳</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد (دانشگاه تبریز)

<sup>۴</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد (دانشگاه تبریز)

\*ali.maleki7372@yahoo.com

### چکیده:

هدف از اجرای پژوهش حاضر، ساخت نانوکامپوزیت سیمان گلاس آینومر دیوپسید و بررسی اثر افزودن نانوذرات بیوسرامیک دیوپسید به جزء سرامیکی سیمان گلاس آینومر، به منظور ارتقاء خواص مکانیکی و زیست‌فعالی ساخته شده. به منظور شناسایی ساختار فازی، تعیین اندازه دانه و مورفولوژی نانوذرات دیوپسید، به ترتیب از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. به منظور تأیید حضور گروه‌های (SO<sub>3</sub>H) بر روی سطح نانوذرات سیلیس از آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) استفاده گردید. در ادامه، نانوذرات دیوپسید با درصد وزنی به ترتیب ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی به جزء سرامیکی سیمان گلاس آینومر تجاری (Fuji (II GIC) افزوده شدند و نانوکامپوزیت‌های سیمان گلاس آینومر ساخته شد. به منظور بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تولیدی، نمونه‌ها تحت آزمون‌های استحکام فشاری، میکروسختی قرار گرفتند. به منظور بررسی خاصیت رهائش فلوراید، نانو کامپوزیت‌های تولیدی از آزمون رهائش فلوراید در بزاق مصنوعی استفاده شد. نتایج آزمون پراش پرتو ایکس، ترکیب دیوپسید خالص نانوکریستالی را تأیید نمود. نتایج آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ، حضور گروه‌های (SO<sub>3</sub>H) را بر روی سطح نانوذرات سیلیس تأیید نمود. بیش‌ترین میزان افزایش همزمان استحکام فشاری، میکروسختی و چقرمگی شکست در نانوکامپوزیت (GIC-4wt.%DIO) مشاهده شد. نتایج آزمون رهائش فلوراید (ICP) نشان داد، میزان فلوراید آزاد شده از نانوکامپوزیت‌های تولیدی اندکی کم‌تر از سیمان گلاس آینومر است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ، زیست‌فعالی نانوکامپوزیت‌های تولیدی را تأیید نمودند. نانوکامپوزیت تولیدی به دلیل بهبود خواص مکانیکی، رهائش فلوراید مطلوب و افزایش زیست‌فعالی، می‌تواند گزینه‌ی مناسبی برای ترمیم‌های دندان‌ی و کاشت‌های ارتوپدی تحت بار باشد.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۵ فروردین ۱۴۰۰

پذیرش: ۱۷ شهریور ۱۴۰۰

صفحه ۶۲ تا صفحه ۷۵

در دسترس در نشانی:

[www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

### کلیدواژه:

سیمان گلاس آینومر، نانوذرات دیوپسید، سیلیکا سولفوریک/سید، خواص مکانیکی، رهائش فلوراید، زیست‌فعالی.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.7.0

کد DOR:



## ۱- مقدمه

سیمان گلاس آینومر در سال ۱۹۶۳ میلادی توسط ویلسون [۹] و کنت [۲] در کشور انگلستان در یک آزمایشگاه شیمی ابداع شد [۱]. این سیمان از زمان ابداع، تاکنون به عنوان یک بیوسرامیک ترمیمی، در دندانپزشکی کلینیکی کاربرد های زیادی را به خود اختصاص داده است. سیمان های گلاس آینومر، موادی پایه آلی هستند و به عنوان سیمان های پلی آلکونوات شناخته شده اند. اساس کار این مواد، بر پایه واکنش اسید باز بین پودر شیشه ای فلوئوروآلومینوسیلیکات کلسیم و یک محلول آبی پلی اکریلیک اسید است [۲، ۹]. طرح اولیه سیمان های گلاس آینومر، فرمولی از سیمان های سیلیکات و پلی کربوکسیلات بود. سیمان های گلاس آینومر، پودر آلومینوسیلیکات را از سیمان های سیلیکات و مایع پلی اکریلیک اسید را از سیمان های پلی کربوکسیلات مورد استفاده قرار دادند تا خواص هر دو سیمان را توأمأ دارا باشند. سخت شدن سیمان گلاس آینومر در طی سه مرحله انحلال، ژل شدن و سخت شدن صورت می گیرد. بنابراین مکانیزم سخت شدن سیمان گلاس آینومر شامل حل شدن سطح ذرات شیشه در مایع پلیمری، سپس آزاد شدن یون های آلومینیوم و کلسیم و نهایتاً تشکیل زنجیره های پلی آکریلات کلسیم و آلومینیوم در زمینه سیمان سخت شده، می باشد [۳]. سیمان گلاس آینومر به علت برخی ویژگی های فیزیکی، شیمیایی و زیستی مطلوبی که دارد در بین مواد ترمیمی، کاربردهایی را به خود اختصاص داده است. زیست سازگاری مناسب در دهان، انطباق رنگ با عاج و مینای دندان، مقاومت در برابر اسید، ضریب انبساط حرارتی

مشابه ساختار دندان، عدم انقباض ناشی از خودگیری و عدم سمیت، از ویژگی های دیگر این سیمان ها به شمار می آید [۴، ۹]. گلاس آینومر ها عموماً برای ترمیم ساختار های دندانی در دندانپزشکی به طور گسترده استفاده می شوند. به غیر از دندانپزشکی، سیمان گلاس آینومر به عنوان ماده های برای استفاده در جراحی های ترمیم استخوان نیز پیشنهاد شده است [۵]. در کنار مزایای سیمان گلاس آینومر، مهم ترین محدودیت طی کاربرد این سیمان ها خواص مکانیکی ضعیف آن ها می باشد که استفاده از آن ها را در کاربردهای تحت تنش بالا محدود می سازد. دیوپسید با ترکیب شیمیایی  $CaMgSi_2O_6$  یکی از بیوسرامیک های مهم است که به گروه پیروکسین ها ۹ تعلق دارد. نونامی ۲ و همکارانش در سال ۱۹۷۷ میلادی، دیوپسید را به عنوان یک بیو سرامیک معرفی کردند. آن ها پیشنهاد کردند که سرامیک دیوپسید با توجه به زیست سازگاری و خواص مکانیکی خوب می تواند گزینه مناسبی برای کاربردهای دندانپزشکی، ارتوپدی و به خصوص کاشتنی های تحت بار باشد. دیوپسید به طور گسترده از طریق فرایندهای حالت جامد، سل-ژل و رسوب دهی ساخته شده است. روش سل-ژل به دلایلی همچون یکنواختی شیمیایی بالا، دماهای عملیاتی پایین، کنترل ترکیب و اندازه کوچک کریستال های ساخته شده، به عنوان روش مناسبی برای تهیه نانوذرات دیوپسید در نظر گرفته شده است.

## ۲- فعالیت های تجربی

### ۲-۱- سنتز و مشخصه یابی نانوذرات دیوپسید

مواد اولیه جهت سنتز دیوپسید (DIO) با فرمول شیمیایی



$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  به روش سل-ژل عبارتند از نیترات منیزیم شش آب به  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، نیترات کلسیم چهار آب به  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، تترا اتیل اورتوسیلیکات  $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$  (TEOS) و اتانول می‌باشد.

برای تهیه DIO، نیترات کلسیم و نیترات منیزیم را در با نسبت های استوکیومتری مشخص در اتانول ریخته و در هم‌زن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد هم می‌زنیم. پس از ۳۰ دقیقه هم‌زدن و حل شدن نمک‌های مذکور در اتانول، TEOS به محلول اضافه می‌کنیم. پس از افزودن TEOS به محلول، مجدداً در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد ولی این بار با سرعت کم‌تری به مدت ۳۰ دقیقه در هم‌زن مغناطیسی هم‌زده می‌شود. محصول به‌دست آمده از این مرحله سل می‌باشد که آن را در خشک‌کن تحت دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت قرار می‌دهیم. پودر بسیار آگلومره به‌دست آمده از خشک‌کن را به صورت دستی آسیاب می‌کنیم. سپس از آن آنالیز XRD و همچنین جهت تعیین دمای واکنش‌های گرماگیر و گرما ده در دماهای مختلف، آنالیز DTA می‌گیریم. طبق نتایج به‌دست آمده از DTA و تشخیص دمای کلاسیناسیون، در کوره قابل برنامه ریزی با نرخ ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت می‌دهیم و ۲ ساعت در آن دما نگه می‌داریم تا پودر مورد نظر کلاسینه شود. سپس پودر حاصله را مجدداً به صورت دستی به مدت طولانی آسیاب می‌کنیم و از مش با اندازه ۱۰۰ نانومتر عبور می‌دهیم. سپس جهت تشخیص فازهای موجود آنالیز XRD می‌گیریم. همچنین جهت تعیین اندازه دانه و مورفولوژی پودر حاصله، تصاویر FESEM با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر تهیه می‌کنیم. همچنین

با انجام آنالیز FT-IR، میزان و نوع پیوندهای ماده‌ی مورد نظر را بررسی می‌کنیم تا از حصول نتیجه مطلوب سنتز اطمینان خاطر کسب کنیم.

## ۲-۲- ساخت نمونه‌های نانو کامپوزیتی

سیمان گلاس آینومر تجاری Fuji II GC (محصول شرکت Corporation GC ژاپن) خریداری شد. جهت آماده سازی نانو کامپوزیت‌ها، نانوذرات دی‌یوسید با مقادیر ۲، ۴ و ۶ در صد وزنی، به پودر سیمان گلاس آینومر اضافه شد و سپس با مایع پلیمری مخلوط شدند. ابتدا پودر سیمان گلاس آینومر با در صد های وزنی مختلف از نانوذرات دی‌یوسید به مدت ۳۰ ثانیه در آمالگاماتور مخلوط شد. سپس پودر و مایع (اکریلیک اسید) به نسبت ۱:۲ مخلوط شدند و پس از هم‌زدن و حصول سیمان، در قالب‌هایی استوانه‌ای به قطر ۶ mm و ارتفاع ۱۲ mm ریخته شده در دمای اتاق در معرض هوا خشک شدند. پس از خشک شدن، کامپوزیت‌ها را از قالب‌ها خارج کرده و برای به‌دست آوردن سطوحی صاف‌تر سنباده‌زنی کردیم. (سنباده ۶۰۰ تا ۲۰۰۰)

## ۲-۳- آزمون‌های مکانیکی

جهت بررسی خواص مکانیکی (استحکام فشاری، میکرو سختی) سیمان گلاس آینومر و مقایسه آن با ۳ کامپوزیت با در صد های وزنی ۲، ۴ و ۶ در صد وزنی دی‌یوسید آماده سازی شده و سپس تحت آزمون فشاری با مشخصات دستگاهی (Hounsfield, H5KS)، و میکروسختی با مشخصات دستگاهی (Micro Vickers Hardness Tester (HV-1000Z) و چقرمگی شکست توسط دستگاه و توسط میکروسکوپ نوری قرار گرفتند.



سیمان گلاس آینومر (به عنوان نمونه شاهد) سه نمونه نانوکامپوزیت GIC-4wt.%DIO مورد آزمایش قرار گرفت و نتایج به صورت میانگین و انحراف معیار گزارش شد. نمونه ها به صورت استوانه‌هایی به قطر 6 mm و ارتفاع 12 mm مطابق بخش‌های قبل ساخته شدند. این آزمون در یک دوره 14 روزه انجام شد، بدین ترتیب که ابتدا هر نمونه به صورت مجزا در یک لوله آزمایش حاوی 15 میلی‌لیتر بزاق مصنوعی قرار داده شد. در این آزمایش از لوله‌های پلاستیکی در بسته یک شکل و با حجم 15 میلی‌لیتر استفاده شد چرا که ظروف شیشه‌ای باعث جذب و نشر فلوراید می‌شوند [14]. ترکیب بزاق مصنوعی در جدول 1 آورده شده است.

جدول 1- ترکیب بزاق مصنوعی مورد استفاده در آزمون رهایش فلوراید [15]

نوع ماده	مقدار (میلی‌گرم بر لیتر)
NaCl	125/6
KCl	963/9
KSCN	189/2
KH2PO4	654/5
CaCl2.2H2O	227/8
NaHCO3	630/8
Na2SO4.10H2O	763/2
NH4Cl	178
Urea	200
pH	6/8

میزان فلوراید آزاد شده پس از روزهای اول، سوم، هفتم و چهاردهم غوطه‌وری اندازه‌گیری و ثبت شد. در پایان هر کدام از این دوره‌ها، هر نمونه پس از خروج از لوله آزمایش، ابتدا با آب دو بار یونیزه شده، شستشو داده شد و این آب به

جهت انجام آزمون استحکام فشاری، نمونه‌های استوانه‌ای شکل با قطر 6 mm و ارتفاع 12 mm مطابق استاندارد ISO 9917-1 تهیه و با اعمال بار 25 N با سرعت 1 میلی‌متر در دقیقه انجام شد سپس با استفاده از رابطه 1 استحکام فشاری برحسب مگاپاسکال تعیین گردید:

$$C = 4P/\pi d^2 \quad (1)$$

که در این رابطه C استحکام فشاری، P حداکثر نیروی شکست برحسب نیوتن، d قطر نمونه برحسب میلی‌متر می‌باشد. جهت انجام آزمون میکروسختی نیز نمونه‌هایی استوانه‌ای به قطر 6 mm و ارتفاع 12 mm ساخته شده و نمونه‌ها با پلی‌استرمانت کردیم. سپس توسط دستگاه راکول C با اعمال بار 20 N میکروسختی کامپوزیت‌ها به‌دست آمد. همچنین جهت تعیین چقرمگی شکست، نمونه‌هایی استوانه‌ای شکل به قطر 12 mm و ارتفاع 6 mm ساخته شدند و توسط پلی‌استرمانت کردیم و توسط دستگاه ماکروسختی KOOA مدل UV1، با ایجاد اثر سختی در سطح و ایجاد ترک‌هایی در رئوس اثر سختی، توسط رابطه طول ترک و مقدار نیروی اعمالی (رابطه 2)، چقرمگی شکست را محاسبه می‌کنیم.

$$K_{IC} = 0.0889 [H_v \cdot P / \sum C_i]^{1/2} \quad (2)$$

در رابطه فوق،  $K_{IC}$  چقرمگی شکست،  $H_v$  میکروسختی، P نیروی اعمالی، C طول ترک به اضافه نصف قطر اثر سختی می‌باشد.

## ۲-۴- آزمون ارزیابی رهایش فلوراید (ICP)

به منظور بررسی تأثیر نانوذرات دیوپسید بر خاصیت رهایش فلوراید نانوکامپوزیت‌های سیمان گلاس آینومر دیوپسید، از آزمون رهایش فلوراید استفاده شد. به این منظور، سه نمونه



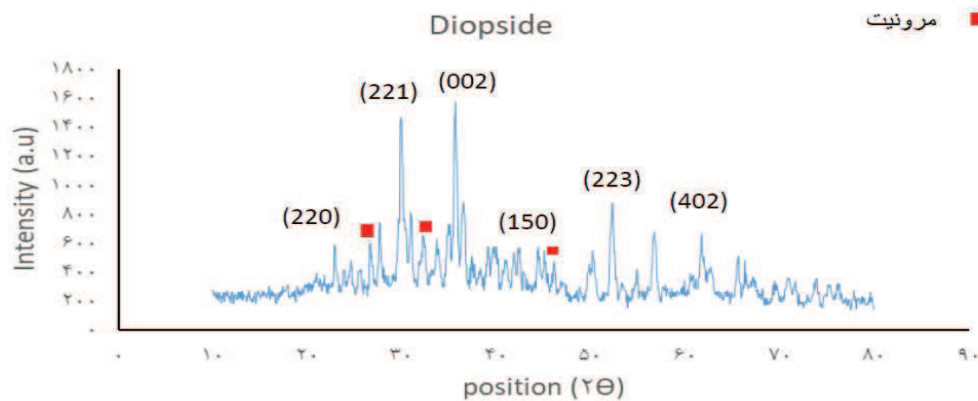
روش سل-ژل، پس از عملیات کلسینه کردن در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، در شکل ۱ ارائه شده است. تشکیل فاز خالص و کاملاً کریستالی ذرات دیوپسید از طریق مقایسه زاویه و شدت پیک‌های پراش با اطلاعات موجود در کارت‌های استاندارد JCDPS18 با شماره کارت ۴۵۶۰-۰۰۱۱-۰۰ تایید شد و مشابه نتایج سایر پژوهشگران می‌باشد. همچنین در شکل ۲ آنالیز XRD از محصول به دست آمده از خشک‌کن که ماده‌ای آمورف می‌باشد و هنوز به مرحله‌ی کلسیناسیون نرفته را مشاهده می‌کنیم.

محلول قبلی اضافه گردید. سپس نمونه پس از خشک شدن در محلول تازه بزاق مصنوعی (به منظور جلوگیری از اشباع محلول توسط یون فلوراید) قرار گرفت. در طول دوره آزمایش، نمونه‌ها در حمام بن‌ماری با دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند.

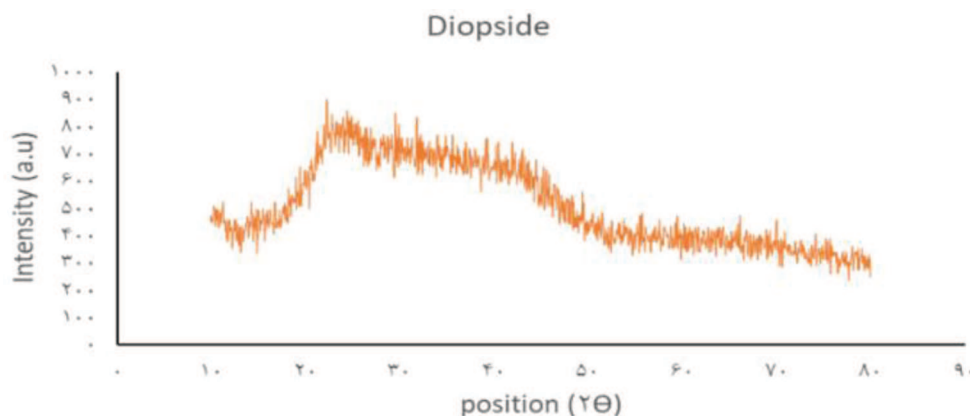
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه یابی نانوذرات دیوپسید

الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات دیوپسید تهیه شده به



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات دیوپسید پس از عملیات کلسینه کردن در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد (کلیه پیک‌ها مربوط به دیوپسید می‌باشد).



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس پودر دیوپسید خشک‌شده تحت دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت





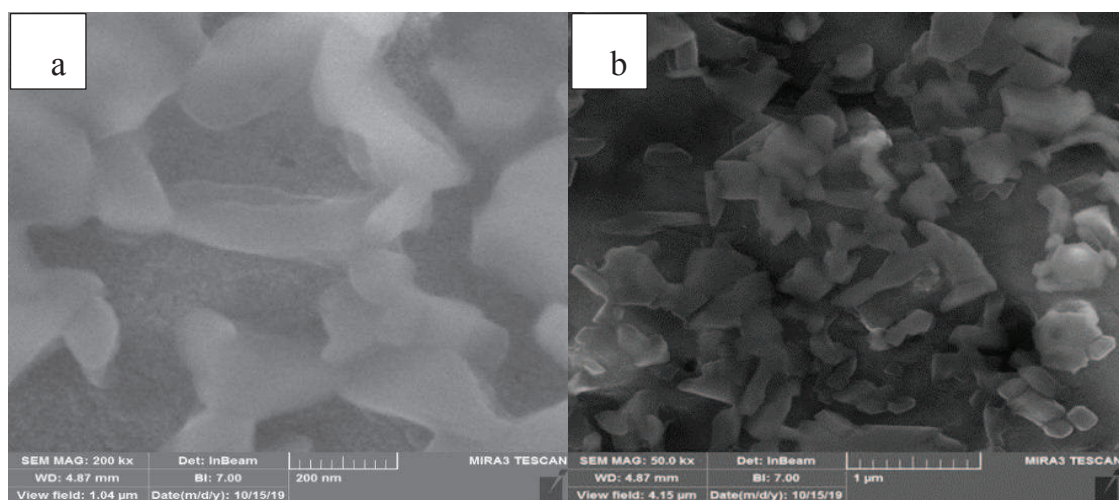
دست آوردیم و برای تعیین دمای تبلور، آنالیز DTA انجام دادیم که تحولات اندوترمیک و اگزوترمیک در دماهای مختلف را مشخص کند. با توجه به شکل ۳-۱ در دماهای ۱۴۳ و ۱۸۷ درجه سانتی‌گراد دو پیک اندوترمیک مشاهده می‌شود که با توجه به قسمت ۳-۲-۱ که جلوتر به آن خواهیم رسید، مربوط به واکنش خروج رطوبت می‌باشد. همچنین در دمای ۴۰۸ درجه سانتی‌گراد یک پیک اندوترمیک دیگر نیز دیده می‌شود که احتمالاً مربوط به خروج مواد آلی می‌باشد [۹۰]. در دماهای حدود ۵۶۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، دو پیک اگزوترمیک دیده می‌شود که برای حصول اطمینان با دیفرانسیل‌گیری از آگوی DTA متوجه دو پیک اگزوترمیک در دماهای مذکور شدیم. همان‌طور که می‌دانیم فرایند تبلور، یک فرایند گرماده می‌باشد؛ یعنی سیستم می‌خواهد انرژی خود را کاهش دهد و پایدار شود. در نتیجه درمیابیم که پودر دیوپسید در دمای حدود ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد متبلور می‌شود.

### ۳-۲- تصاویر FESEM نانوذرات دیوپسید در بزرگنمایی‌های مختلف

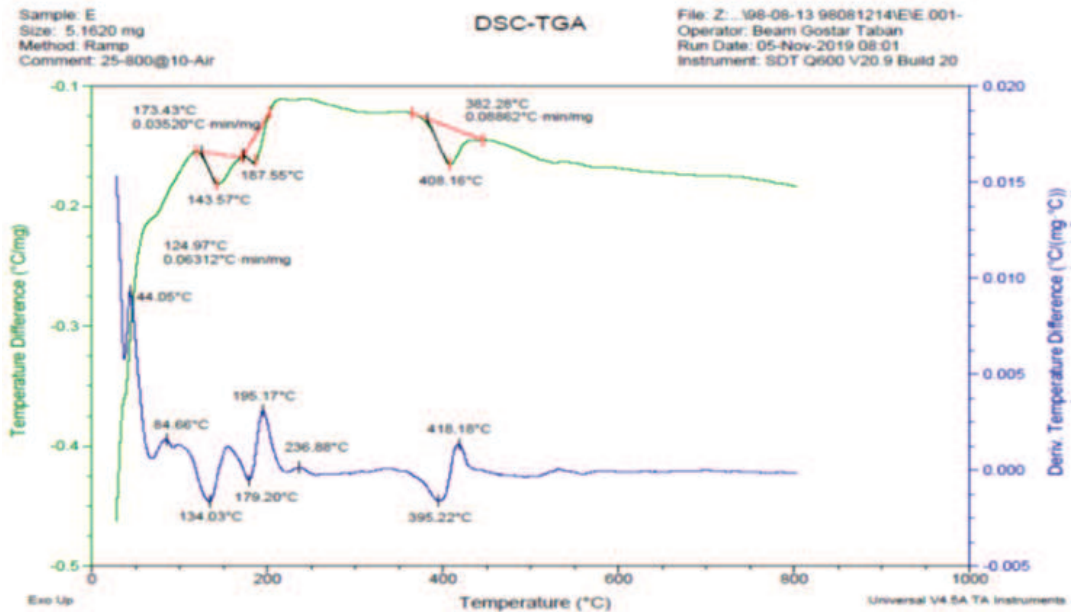
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) ذرات دیوپسید در شکل ۳ نشان می‌دهد اندازه‌ی ذرات بسیار ریز (در حد نانو) با آگلومره‌های درشت می‌باشد. حصول این شکل و اندازه برای ذرات دیوپسید به دلیل روش ساخت (روش سل-ژل) و انرژی سطحی بسیار بالای آن می‌باشد. مورفولوژی ذرات به صورت کروی و الیافی می‌باشد. یعنی به صورتی که ابتدا مورفولوژی کروی بوده و تمایل به الیافی شدن نشان داده است که نتیجه مطلوبی برای ما می‌باشد. زیرا مورفولوژی الیافی باعث بهبود خواص مکانیکی مورد نظر ما می‌شود.

### ۳-۳- آنالیز DTA

پس از اینکه محلول به دست آمده از سنتز دیوپسید را در خشک‌کن تحت دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار دادیم، با گذشت ۲۴ ساعت پودر نسبتاً خشک به



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان دهنده اندازه ذرات دیوپسید (a) بزرگنمایی ۱ میکرومتر و (b) بزرگنمایی ۵۰۰ نانومتر



شکل ۴- آنالیز DTA از ذرات دی‌پوسید خشک شده تحت دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد.

مربوط به ارتعاشات کششی متقارن (Si-O-Si) نزدیک به طول موج  $800\text{ cm}^{-1}$  می‌باشد. پیک‌های مشاهده شده در محدوده  $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  و  $1630\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی گروه‌های عاملی (OH) پیوندی است که با اتم Si پیوندهای (Si-OH) را تشکیل داده‌اند [۱۸ و ۱۹]. پیوندهای فلزی معمولاً در طول موج‌های کوتاه جذب می‌شوند (زیر  $1200\text{ cm}^{-1}$ ). همچنین در توجیه حضور گروه عاملی (OH) در محدوده  $3500\text{ cm}^{-1}$  می‌توان به جذب رطوبت از هوا [۲۰] ربط داد.

### ۳-۵- ارزیابی رهایش فلوراید

نتایج حاصل از آزمون رهایش فلوراید به روش ICP پس از ۱۴ روز غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول بزاق مصنوعی برای سیمان گلاس آینومر و همچنین نانوکامپوزیت (GIC-4wt.%DIO) در جدول ۲ و شکل ۶ آورده شده است.

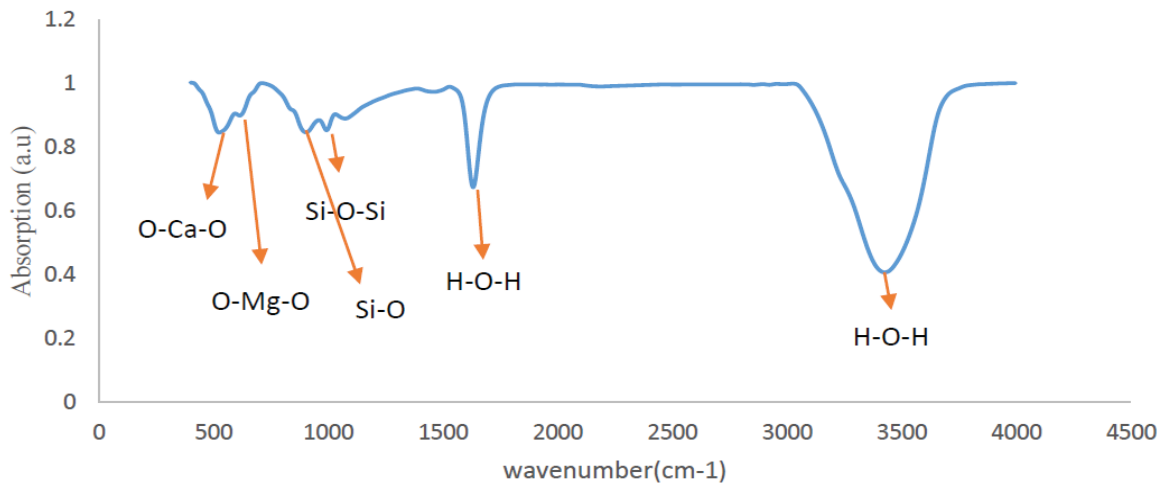
جهت اطمینان از انجام کامل واکنش‌ها، دمای تبلور  $800$  درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد. چون نرخ افزایش دما  $10$  درجه سانتی‌گراد بر دقیقه است، لذا امکان نگره‌داری در دمای  $650$  درجه سانتی‌گراد وجود ندارد، بنابراین دمای تبلور را بیش‌تر انتخاب کردیم. از طرفی بعد از  $600$  درجه سانتی‌گراد تا دمای  $800$  درجه سانتی‌گراد، تحول دیگری نداریم و همین امر این فرصت را ایجاد کرد که دما را افزایش دهیم.

### ۳-۴- آنالیز FT-IR از نانوذرات دی‌پوسید

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، پیک‌های مشاهده شده در طول موج‌های  $480\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند O-Ca-O می‌باشد. پیک واقع در  $520\text{--}530\text{ cm}^{-1}$  مربوط به باند O-Mg-O می‌باشد. پیک‌های واقع در  $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  و  $800\text{ cm}^{-1}$  و  $600\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن گروه‌های (Si-O-Si) و ارتعاشات خمشی گروه‌های (Si-O) است. همچنین پیک



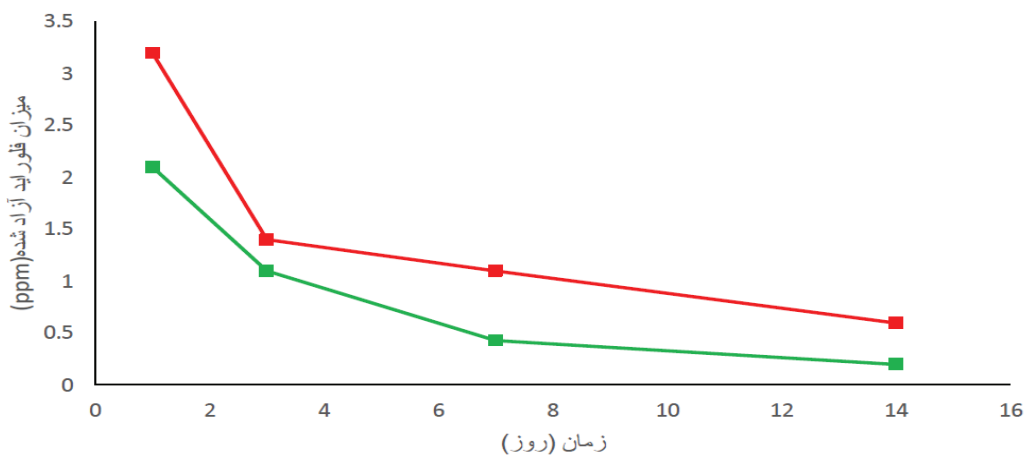
FT-IR(Diopside)



شکل ۵- طیف تبدیل فوریه فروسرخ نانوذرات دیوپسید

جدول ۲- میزان فلوراید آزاد شده از سیمان گلاس آینومر و نانوکامپوزیت سیمان گلاس آینومر- دیوپسید بر حسب ppm در طی ۱۴ روز غوطه‌وری در بزاق مصنوعی.

روزهای اندازه‌گیری				درصد وزنی نانوذرات دیوپسید
۱۴	۷	۳	۱	
0/6	1/1	1/4	3/2	۰
0/2	0/43	1/1	2/1	۴



نانو کامپوزیت گلاس آینومر-دیوپسید سیمان گلاس آینومر

شکل ۶- میزان فلوراید آزاد شده از سیمان گلاس آینومر و نانوکامپوزیت سیمان گلاس آینومر-دیوپسید بر حسب ppm در طی ۱۴ روز غوطه‌وری در بزاق مصنوعی.





مطالعات آماری انجام شده با استفاده از تحلیل واریانس یک سو به، اختلاف مقادیر نتایج بین تمامی گروه‌های آماری معنادار بود.

جدول ۳- استحکام فشاری نانوکامپوزیت گلاس آینومر دیوپسید با درصدهای وزنی مختلف دیوپسید

درصد وزنی دیوپسید	استحکام فشاری (MPa)
0	349/5
2	641/3
4	1155/7
6	826/8

جدول ۴- میکروسختی نانوکامپوزیت گلاس آینومر دیوپسید با درصدهای وزنی مختلف دیوپسید

درصد وزنی دیوپسید	میکرو سختی (HV)
0	113/7
2	115/4
4	148
6	94/07

جدول ۵- چقرمگی شکست نانوکامپوزیت گلاس آینومر دیوپسید با درصدهای وزنی مختلف دیوپسید

درصد وزنی دیوپسید	چقرمگی شکست (MPa.m <sup>1/2</sup> )
0	2/743
2	3/5
4	5/189
6	2/76

نتایج آزمون استحکام فشاری با افزایش درصد وزنی نانوذرات دیوپسید تا ۴ درصد وزنی، از ۴۱/۷ تا ۱۱۲/۵ مگاپاسکال افزایش یافته است، یعنی به میزان حدود ۲۳۰٪ افزایش رخ می‌دهد که در مقایسه با ۲ درصد و ۶ درصد دیوپسید، بیشترین افزایش می‌باشد. همچنین میکروسختی

نتایج به صورت میانگین و انحراف معیار گزارش شده است. روش انجام تحلیل آماری با استفاده از تحلیل واریانس یک سو به بین گروه‌های آماری، در پیوست ارائه شده است و در ادامه به خلاصه‌ای از این نتایج اشاره می‌شود. بر اساس مطالعات آماری انجام شده با استفاده از تحلیل واریانس یک سو به، اثر روز بر میانگین غلظت فلوراید نمونه شاهد معنادار بود. ( $P = 0.0001 < 0.05$ ) با مقایسه دو به دو گروه‌های آماری، بین مقادیر میانگین غلظت فلوراید در تمامی روزها اختلاف معناداری وجود داشت. همچنین بر اساس مطالعات آماری انجام شده با استفاده از تحلیل واریانس یک سو به، اثر روز بر میانگین غلظت فلوراید نانوکامپوزیت سیمان گلاس آینومر دیوپسید نیز معنادار بود.

( $P = 0.001 < 0.05$ ) با مقایسه دو به دو گروه‌های آماری، بین مقادیر میانگین غلظت فلوراید در تمامی روزها اختلاف معناداری وجود داشت به جز بین روز سوم و هفتم و همچنین بین روز هفتم و چهاردهم که اختلاف معناداری مشاهده نشد.

با توجه به شکل ۶ و جدول ۲، نانوکامپوزیت گلاس آینومر- دیوپسید خواص مکانیکی مطلوب‌تر، ولی میزان رهاش فلوراید کمتری نسبت به سیمان گلاس آینومر دارد. ولی کاهش میزان رهاش فلوراید، ناچیز بوده و مشکلی در استفاده از دیوپسید به وجود نمی‌آورد.

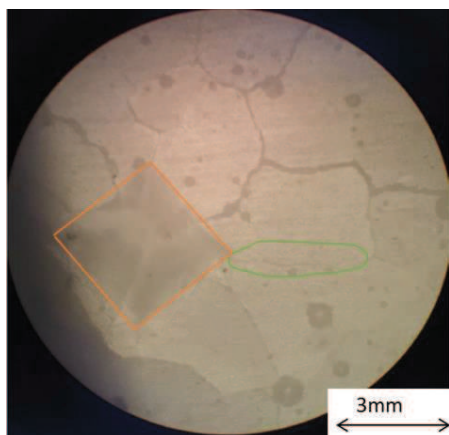
### ۳-۶- ارزیابی خواص مکانیکی

نتایج حاصل از آزمون‌های استحکام فشاری و میکروسختی و چقرمگی شکست سیمان گلاس آینومر و همچنین نانوکامپوزیت حاوی درصدهای وزنی مختلف نانوذرات دیوپسید را به دست آوردیم (جدول‌های ۳ و ۴ و ۵). بر اساس

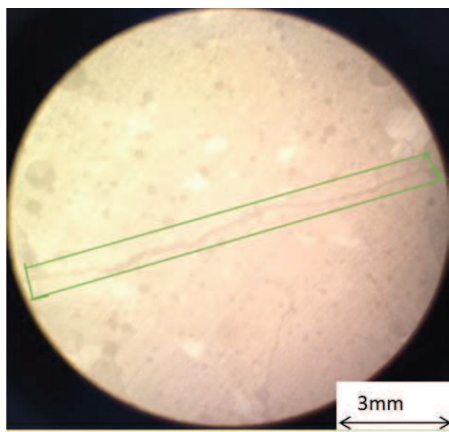


سختی سیمان گلاس آینومر به ترتیب حدود ۱۷۰ درصد و ۷۵ درصد می‌باشد که این افزایش در مقایسه با دیگر پژوهشگران چشمگیر است.

۵- نانوکامپوزیت‌های ساخته شده، به دلیل خواص مکانیکی و رهايش فلورايد مطلوب، به عنوان گزینه مناسبی برای ترمیم‌های دندانی و کاشت‌های ارتوپدی تحت بار پیشنهاد می‌شوند.



الف



ب

شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ نوری از اثر سختی تحت نیروی 200 N و ترک‌های ایجاد شده در رئوس اثر سختی. الف: نانوکامپوزیت گلاس آینومر فاقد فورستريت. ب: نانوکامپوزیت گلاس آینومر فورستريت با ۲ درصد وزنی فورستريت.

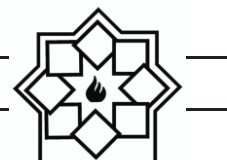
در ۴ درصد وزنی دیوپسید، از ۱۱۳/۷ HV به ۱۴۸ HV افزایش یافته است که میزان افزایش ۳۰٪ را نشان می‌دهد که در مقایسه با سایر افزودنی‌های دیوپسید، بیش‌ترین مقدار می‌باشد و همچنین بیش‌ترین مقدار چقرمگی شکست، در کاکپوزیت GIC-4%W<sub>t</sub> بود که مقداری برابر ۱۵/۱۸۹ MPa.m<sup>1/2</sup> است و در مقایسه با گلس آینونر بدون افزودنی که چقرمگی شکستی برابر ۲/۷۴۳ MPa.m<sup>1/2</sup> دارد، رشد ۸۹٪ دارد.

در مقادیر بیش‌تر از ۴ درصد وزنی دیوپسید، استحکام فشاری و میکرو سختی و چقرمگی شکست هر سه سیر نزولی پیدا می‌کنند که می‌تواند به دلیل کاهش نیروهای پیوندی و اتصال‌دهنده میان جزء سرامیکی و پلیمری سیمان گلاس آینومر باشد. در اینجا ذرات خارجی دیوپسید همانند یک مانع عمل کرده و از اتصال کامل اجزای سیمان گلاس آینومر ممانعت می‌کنند [۱۸، ۲۶، ۳۰].

#### ۴- نتیجه‌گیری

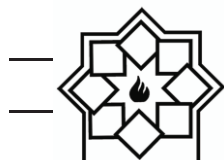
مهم‌ترین نتایج حاصل از این پژوهش عبارتند از:

- ۱- نانوذرات دیوپسید به روش سل ژل ساخته شد و نتایج آنالیز فازی (پراش پرتو ایکس)، تشکیل فاز خالص و کریستالی این بیوسرامیک را تأیید نمود.
- ۲- نانوکامپوزیت سیمان گلاس آینومر دیوپسید ساخته شد و تأثیر افزودن نانوذرات دیوپسید بر خواص مکانیکی، رهايش فلورايد آن بررسی شد.
- ۳- افزودن نانوذرات دیوپسید به جزء سرامیکی سیمان گلاس آینومر، باعث کاهش اندک در میزان رهايش فلورايد می‌شود.
- ۴- درصد بهینه نانوذرات دیوپسید جهت افزایش همزمان استحکام فشاری، میکرو سختی سیمان گلاس آینومر، چهار درصد وزنی می‌باشد، به گونه‌ای که استحکام فشاری، میکرو

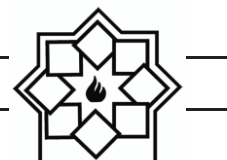


## مراجع

- forming ability by sol-gel process using metal alkoxide and metal salts", *Colloids Surface B*, vol. 33, pp. 1-6, 2004.
- [10] Zhang, M., Liu, C., Zhang, X., Pan, S. and Xu, Y., "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/diopside ceramic composites and their behavior in simulated body fluid", *Ceramic International*, vol. 36, pp. 2505-2509, 2010.
- [11] Zhang, M., Liu, C., Sun, J. and Zhang, X., "Hydroxyapatite/diopside ceramic composites and their behaviour in simulated body fluid", *Ceramic International*, vol. 37, pp. 2025-2029, 2011.
- [12] Xihua, Z., Changxia, L., Musen, L., Yunqiang, B. and Junlong, S., "Fabrication of hydroxyapatite/diopside/ alumina composites by hot-press sintering process", *Ceramic International*, vol. 35, pp. 1969-1973, 2009.
- [13] Liu, C., Sun, J., and Xie, Z., "Microstructures and sintering kinetics of pressureless sintered aluminadoped with diopside and AlTiB", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 546, pp. 102-106, 2013.
- [14] Luhres A.K., Geurtsen, "The application of silicones and silicates in dentistry: A review", *Biosilica in evolution, morphogenesis and nanobiotechnology, progress in molecular and subcellular biotechnology*, Muller W.E.G. and Grachev M.A. (eds), Vol. 47, 2009, pp. 359-380.
- [15] Dastjerdi, R. and Montazer, M., "A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: focus on antimicrobial properties", *Colloids and Surfaces*, vol. 79, pp. 5-18, 2010.
- [16] Hobekast, L.V., Camacho, G.B. and Demarco, F.F., "Tensile bond strength and flexural modulus of resin cements – influence of the fracture resistance of
- [1] Khan, A.S., Khan, M. and R., I.U., "Nanoparticles, Properties, and Applications in Glass Ionomer Cements", *Nanobiomaterials Clinical Dentistry*, vol. 5, pp. 94-97, 2013.
- [2] Moshaverinia, A., Ansari, S., Moshaverinia, M., Roohpour, N., Darr, J.A. and Rehman, I., "Effects of incorporation of hydroxyapatite and fluoroapatite nanobioceramics into conventional glass ionomer cements (GIC)", *Acta Biomaterials*, vol. 4, pp. 432-440, 2008.
- [3] Wilson, A.D. and Kent, B.E., "A new translucent cement for density the glass ionomer cement", *British Dental Journal*, vol. 132, pp. 133-135, 1972.
- [4] Schmitt, W., Purman, R., Jochum, P. and Gasser, O., "Mixing component for dental glass ionomer cements", *US Patent*, No. 4360605, 1982.
- [5] Urpo, H.Y., Narhi, M. and Narhi, T., "Compound changes and tooth mineralization effects of glass ionomer cements containing bioactive glass (S53P4), an in vivo study", *Biomaterials*, vol. 26, pp. 5934-5941, 2005.
- [6] Xie, D., Brantley, W.A., Culbertson, B.M. and Wang, G., "Mechanical properties and microstructures of glass-ionomer cements", *Dental Materials*, vol. 16, pp. 129-138, 2000.
- [7] Nonami, T. and Tsutsumi, S., "Study of diopside ceramics for biomaterials", *Journal of Materials. Science.: Materials in Medicine*, vol. 10, pp. 475-479, 1999.
- [8] Wu, C. and Chang, J., "A review of bioactive silicate ceramics", *Biomedical Materials*, vol. 8, pp. 1-12, 2013.
- [9] Iwata, N.Y., Lee, G.H., Tsunakawa, S., Tokuoka, Y. and Kawashima, N., "Preparation of diopside with apatite-



- 144, pp.623-632, 2014.
- [25] Moshaverinia, A., Ansari, S., Movasaghi, Z., Billington, R.W., Darr, J.A. and Rehman, I.U., "Modification of conventional glass-ionomer cements with N-vinylpyrrolidone containing polyacids, nanohydroxy and fluoroapatite to improve mechanical properties ", *Dental Materials*, vol. 24, pp. 1381-1390, 2008.
- [26] Sumit, G., Rajkamal, B. and Sampath, T.S., "Effects of nanocrystalline calcium deficient hydroxyapatite incorporation in glass ionomer cements ", *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 7, pp. 69-76, 2012.
- [27] Rajabzadeh, G., Salehi, S., Nemati, A., Tavakoli, R. and Hashjin, M.S., "Enhancing glass ionomer cement features by using the HA/YSZ nanocomposite: A feed forward neural network modeling", *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 29, pp. 317-327, 2014.
- [28] Khademolhosseini, M.R., Barounian, M.H., Eskandari, A., Aminzare, M., Zahedi, A.M. and Ghahremani, D., "Development of New  $Al_2O_3/TiO_2$  Reinforced Glass-Ionomer Cements (GICs) Nano- Composites", *Journal of Basic Application of Science and Research*, vol. 8, pp. 7526-7529, 2012.
- [29] Gu, Y.W., Yap, A.U.J., Cheang, P. and Kumar, R., "Spheroidization of glass powders for glass ionomer cements", *Biomaterials*, vol. 25 pp. 4029– 4035, 2004.
- [30] Lucas, M.E., Arita, K. and Nishino, M., "Toughness, bonding and fluoride release properties of hydroxyapatite-added glass ionomer cement", *Biomaterials*, vol. 24, pp. 3787–3794, 2003.
- [31] Upadhyya, P.N. and Kishore, G., "GlassIonomer Cement –The Different Generations", *Trends in Biomaterials ArtificialOrgans*, vol. 18, pp. 158-165, teeth restored with ceramic inlays", *Journal of Operative Dentistry*, vol. 32, pp. 488-495, 2007.
- [17] Elsaka, S.E., Hamouda, I.M. and Swain, M.V., "Titanium dioxide nanoparticles addition to a conventionalglass-ionomer restorative: Influence onphysical andantibacterial properties", *Journal of Dentistry*, vol. 39, pp. 589 – 598, 2011.
- [18] Gu, Y.W., Yap, A.U.J., Cheang, P. and Khor, K.A., "Effects of incorporation of HA/ZrO<sub>2</sub> into glass ionomer cement (GIC) ", *Biomaterials*, vol. 26, pp. 713– 720, 2005.
- [19] Sayyed, F.S., Fathi, M.H., Edris, H., Doostmohammadi, A. and Hanifi, A., "Effect of forsterite nanoparticles on mechanical properties of glass ionomer cements", *Ceramic International*, vol. 40, pp. 10743–10748, 2014.
- [20] Torkian, L., Salehi, P., Dabiri, M. and Kharrazi, S., "Synthesis and Catalytic Applications of Sulfonic Acid Group–Functionalized-Nano and Microsilica Structures", *Synthetic Communications*, vol. 41, pp. 2115-2122, 2012.
- [21] Razavi, Fathi M.H., Savabi O., Vashae D., and Tayebi, L., "In vitro study of nanostructured diopside coating on Mg alloy orthopedic implants", *Materials Science and Engineering C*, vol.41, pp.168- 177. 2014.
- [22] Rahman, I.A. and Padavettan, V., "Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, SurfaceModification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites-A Review", *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, pp. 1-15, 2012.
- [23] Patel, B.H., and Patel, P.N., "Synthesis and Characterization of Silica Nano-Particles by Acid Leachin Technique", *Research Journal of Chemical Science*, vol. 4, pp. 52-55, 2014.
- [24] Siddiqui, Z.N., Khan, K. and Ahmed, N., "Nano Fibrous Silica Sulphuric Acid as an Efficient Catalyst for the Synthesis of  $\beta$ - Enaminone", *CatalysisLetters*, vol.



- 2005.
- [32] Culberston, B.M., "Glass-ionomer dental restoratives", *Progress in Polymer Science*, vol. 26, pp. 577- 604, 2001.
- [33] Bertolini, M.J., Zaghete, M.A., Gimenes, R., Padovani, G.C. and Cruz, C.A.S., "Preparation and evaluation of an experimental luting glass ionomer cement to be used in dentistry", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 20, pp. 1781-1785, 2009.
- [34] Ansari, S., M., Moshaverinia, Roohpour, N., Chee, W.W.L., Schricker, S.R. and Moshaverinia, A., "Properties of a proline-containing glass ionomer dental cement", *The Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 110, pp. 409-413, 2013.
- [35] Ana, I.D., Matsuya, S., Ohta, M., and Ishikawa, K., " Effects of added bioactive glass on the setting and mechanical properties of resin-modified glass ionomer cement", *Biomaterials*, vol. 24, pp. 3061–3067, 2003.
- [36] Xie, D., Brantley, W.A., Culbertson, B.M. and Wang, G., "Mechanical properties and microstructures of glass-ionomer cements", *Dental Materials*, vol. 16, pp. 129–138, 2000.

## Evaluation of the increase in mechanical properties of ionomer glass cements by adding diopside synthesized by sol-gel method

Ali Maleki<sup>1,\*</sup>, Mohammad Taghi Hamedani<sup>2</sup>, Farina Moghaddam<sup>3</sup>, Reza Najafi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Phd student of Materials Engineering (University of Tabriz)

<sup>2</sup> Assistant Professor of Materials Engineering (University of Tabriz)

<sup>3</sup> Master student of Materials Engineering (University of Tabriz)

<sup>4</sup> Master student of Materials Engineering (University of Tabriz)

\* ali.maleki7372@yahoo.com

**Abstract:** The aim of the present study was to fabricate a nanocomposite of diopside glass ionomer cement and to investigate the effect of adding diopside bioceramic nanosheets to the ceramic component of glass ionomer cement, in order to improve its mechanical and bioactive properties. For this purpose, diopside nanoparticles (DIO) with chemical composition ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) were made by sol-gel method. In order to identify the fuzzy structure, grain size and morphology of diopside nanoparticles, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) tests were used, respectively. Infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR) was used to confirm the presence of groups ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) on the surface of silica nanoparticles. Then, 2, 4 and 6% by weight diopside nanoparticles were added to the ceramic component of commercial glass ionomer cement (Fuji II GIC) and glass ionomer cement nanocomposites were made. In order to investigate the mechanical properties of the manufactured nanocomposites, the samples were subjected to compressive strength and micro-hardness tests. In order to evaluate the fluoride release properties of the manufactured nanocomposites, the fluoride release test in artificial saliva was used. The results of X-ray diffraction test confirmed the composition of pure nanocrystalline diopside. The results of infrared Fourier transform spectroscopy test confirmed the presence of groups ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) on the surface of silica nanoparticles. The highest simultaneous increase in compressive strength, microhardness and fracture toughness was observed in nanocomposite (GIC-4wt.% DIO). The results of fluoride release test (ICP) showed that the amount of fluoride released from the produced nanocomposites is slightly less than glass ionomer cement. Scanning electron microscopy and infrared Fourier transform spectroscopy confirmed the bioactivity of the manufactured nanocomposites. Manufactured nanocomposites can be a good choice for dental restorations and orthopedic implants under load due to improved mechanical properties, desirable fluoride release and increased bioactivity.

**Keywords:** Glass ionomer cement, Diopside nanoparticles, Silica sulfuric acid, Mechanical properties, Fluoride release, Bioactive.