پژوهشگاه مواد و انرژی

پایان‌نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد-نانو مواد

موضوع:

اثر افزودن نانوهیدروکسی آپاتیت و نانوفلوروآپاتیت بر خواص مکانیکی سیمان یونومر شیشه‌ای ترمیمی دندان

استادان راهنما:

دکتر منصور کیانپورراد

مهندس آذرمیدخت حسین نیا

نگارنده:

فرانک برنده فرد

سال تحصیلی ۱۳۹۱ –۱۳۹۰

به نام خداوند بخشنده مهربان

تأییدیّه هیات داوران

(برای پایان نامه)

اعضای هیئت داوران، نسخه نهایی پایان نامه خانم / آقای:

را با عنوان:

از نظر فرم و محتوی بررسی نموده و پذیرش آن را برای تکمیل درجه کارشناسی/ کارشناسی ارشد تأیید می‌کند.

اعضای هیئت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	دکتر منصور کیانپورراد	استاد	
۲- استاد راهنما	مهندس آذرمیدخت حسین نیا	استادیار	
۳- استاد ممتحن	دکتر کاووس فلامکی	دانشیار	
۴- استاد ممتحن	دکتر امیرعلی یوزباشی	استادیار	
۵- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر اصغر کاظم زاده	دانشیار	

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

آنان که تنها معنای زندگی برای من هستند.

سپاس نامه

سپاس خدا را بر آنچه از وجود مبارکش به ما شناسانده و بر آنچه از شکرش به ما الهام فرموده و بر آن در های دانش که به پروردگاریش به ما گشوده و بر اخلاص ورزی در توحید و یگانگی خود مارا رهنمون شده است.

از استادگران قدر جناب آقای دکتر منصور کیانپور راد که زمینه ساز پژوهش حاضر بوده و در تمامی مراحل آن صبورانه راهگشا و پشتیبان من بودند، صمیمانه قدردانی می کنم. از استادگران مایه سرکار خانم مهندس آذر میدخت حسین نیا که علاوه بر راهنمایی های ارزنده، در تمام مراحل پژوهش حامی اینجانب بودند سپاسگزارم.

سپاس بیکران خویش را به پدر عزیزم، که همواره مهم ترین منبع الهام من در تمامی دوران حیاتم بوده است، تقدیم می دارم. از مادر عزیزم، روشنی بخش زندگی ام، سپاسگزاری می کنم.

همچنین بر خود لازم می دانم که از راهنمایی های بسیار مفید سرکار خانم دکتر سارا بنی جمالی، آقای دکتر محمد حسن بارونیان، آقای مهندس امیر حسنجانی و آقای مهندس محمد کاظم زاده، زحمات فراوان و بی دریغ سرکار خانم بنی فاطمی، آقای کاووسی، آقای جباری، آقای کبیری، آقای نورایی، آقای حسن زاده، آقای سلیمانی و آقای علیرضا واشقانی، در جهت پیشبرد این تحقیق، کمال تشکر را بنمایم. همین طور از همکاری تمامی مسئولین و کارکنان محترم پژوهشگاه مواد و انرژی و یکایک افرادی که در انجام این پروژه اینجانب را یاری نموده اند و سهواً نام آن ها آورده نشد، سپاسگزارم.

فرانک برنده فرد

تابستان ۹۱

حق تألیف/گردآوری و تحقیق

این پروژه تحقیقاتی به شماره شناسه۷۷۸۹۵۱ در پژوهشگاه مواد و انرژی به ثبت رسیده است و کلیه دستاوردهای تحقیقاتی شامل نتایج نظری، نتایج علمی و عملی، دانش فنی و سایر موارد مربوط به این پروژه متعلق به پژوهشگاه مواد و انرژی می‌باشد. بهره برداری از نتایج پروژه برای موسسه‌ها دولتی و غیر دولتی با مجوز پژوهشگاه مواد و انرژی و درج نام پژوهشگاه مواد و انرژی امکان پذیر است.

چکیده

در این پژوهش نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت و فلورو آپاتیت از مواد اولیه مناسب سنتز و پس از شناسایی به دلیل رفتار بیولوژیکی ویژه و مشابه آپاتیت موجود در ساختار دندان با درصدهای مختلف به سیمان گلاس‌آیونومر ترمیمی رایج دندان، اضافه شدند. ابتدا سیمان گلاس‌آیونومر ترمیمی در دو مرحله تهیه شد. مرحله‌ی اول شامل تهیه‌ی پودر سیمان گلاس آیونومر از آسیاب فریت حاصل از سرد کردن مذابی که از حرارت پیش مواد مورد نظر در دمای $1350^{\circ}C$ به دست آمده بود، است. مرحله‌ی دوم شامل تهیه‌ی قسمت مایع سیمان گلاس‌آیونومر است که بر اساس واکنش پلیمریزاسیون، کوپلیمر اکریلیک- ایتاکونیک اسید تهیه شد. بعد از آماده سازی پودر و مایع سیمان گلاس‌آیونومر، نانو ذرات هیدروکسی‌آپاتیت و فلوروآپاتیت که از طریق روش رسوب دهی شیمیایی یا سونوشیمی سنتز شدند با درصدهای مختلف به پودر سیمان اضافه و در نهایت با ترکیب پودر حاصله و مایع که مقدار ۵٪ وزنی اسید تارتاریک به آن اضافه شده، سیمان مورد نظر حاصل شد. برای شناسایی مواد و نانو ذرات و برای مشاهده‌ی اندازه و مورفولوژی نانو ذرات و تشکیل فازهای مورد نظر از آزمون‌های TEM، SEM، FT-IR، BET و XRD استفاده شد. همچنین به منظور بررسی مشخصات کوپلیمر سنتز شده از آزمون‌های FTIR, H-NMR و GPC استفاده گردید. در نهایت اثر افزودن نانو ذرات فلوروآپاتیت و هیدروکسی آپاتیت بر استحکام فشاری، استحکام کششی قطری، زمان گیرش و کارکرد و نیز سختی نمونه‌های بدست آمده مورد بررسی قرار گرفت.

با توجه به استانداردهای سیمان گلاس آیونومر دندانی نتایج بررسی‌های افزودن نانوذرات به پودر سیمان گلاس آیونومر نشان داد که افزایش ٪۸ وزنی نانوذرات HA و FA می‌تواند حداکثر ۱۰/۷٪ و ۱۲/۸۶٪ استحکام فشاری، ۱۶/۴۴٪ و ۲۱/۱۷٪ استحکام کششی قطری و همچنین ۹/۶٪ و ۱۵/۵٪ سختی را در مقایسه با سیمان‌های مرسوم افزایش دهد. همچنین مشخص شد که افزایش نانو پودرهای HA و FA می‌تواند زمان کارکرد را به میزان ۱۷٪ و ۱۸/۲۹٪ و زمان گیرش را به میزان ۱۵/۹٪ و ۲۲/۲٪ در مقایسه با سیمان مرسوم کاهش دهد.

کلید واژه: سیمان‌های گلاس آیونومر ترمیمی، نانو هیدروکسی آپاتیت، نانو فلوروآپاتیت، روش رسوب-دهی شیمیایی، روش سونو-شیمی، ویژگی مکانیکی.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فهرست جدول‌ها ..... ل

فهرست شکل‌ها ..... م

فصل ۱- پیشگفتار ۱

۱-۱ تاریخچه و هدف از انجام این پژوهش و نوآوری‌های آن ۲

فصل ۲- مروری بر پژوهش‌های پیشین ۴

۲-۱- بافت سخت دندان و ساختار آن ۵

۲-۲- ترکیب شیمیایی سیمان‌های گلاس آیونومر ۶

۲-۲-۱- ترکیب شیمیایی پودر ۶

۲-۲-۲ ترکیب شیمیایی محلول پلی اسید ۷

۲-۲-۲-۱- اسید تارتاریک ۹

۲-۳- سازوکار گیرش سیمان‌های گلاس آیونومر ۱۰

۲-۴- واکنش شیمیایی تشکیل سیمان ۱۱

۲-۴-۱- ساختار شیمیایی سیمان گیرش یافته ۱۲

۲-۵- ویژگی‌های مکانیکی ۱۳

۲-۵-۱- مزایای سیمان‌های گلاس آیونومر ۱۴

۲-۵-۲- معایب سیمان‌های گلاس آیونومر ۱۴

۲-۵-۳- کاربرد های سیمان‌های گلاس آیونومر ۱۴

۲-۶- ویژگی بیولوژیکی سیمان‌های گلاس آیونومر ۱۵

۲-۶-۱- سازوکار چسبندگی به ساختار دندان ۱۵

۲-۶-۲- رهایش فلوراید ۱۶

۲-۶-۳- زیست سازگاری ۱۸

۲-۷- مقدمه‌ای بر آپاتیت‌ها ۱۸

۲-۷-۱- اهمیت استفاده از نانوذرات آپاتیتی ۱۹

۲-۷-۲- نانوذرات هیدروکسی آپاتیت و فلوروآپاتیت ۱۹

۲-۷-۳- کاربرد های هیدروکسی آپاتیت نانومتری ۲۱

۲-۸- روش‌های سنتز نانوذرات هیدروکسی آپاتیت و فلوروآپاتیت ۲۱

۲-۸-۱- سنتز از طریق روش سونوشیمی ۲۲
۲-۸-۱-۱- کاربرد امواج مافوق صوت در واکنش-های شیمیایی ۲۳
۲-۸-۱-۲- تشکیل حباب و فاکتورهای مؤثر بر آستانه تشکیل حباب در داخل سیال ۲۴
۲-۸-۱-۳- اثر گاز و ذرات ریز ماده ۲۴
۲-۸-۱-۴- اثر گرانروی ۲۵
۲-۸-۱-۵- اثر دما ۲۶
۲-۸-۱-۶- توان امواج ماوراء صوت ۲۶
۲-۹- مزایای روش سونو شیمی ۲۶
۲-۱۰- معایب روش سونوشیمی ۲۶
۲-۱۱- سنتز از طریق روش شیمی تر ۲۷
فصل ۳- فعالیت‌های تجربی ۲۹
۳-۱- مواد مصرفی مورد نیاز در این پژوهش ۳۰
۳-۲- سنتزنانوذرات هیدروکسی آپاتیت و فلوروآپاتیت ۳۱
۳-۲-۱- سنتزنانوذرات هیدروکسیآپاتیت و فلوروآپاتیت به روش رسوب دهی شیمیایی ۳۱
۳-۲-۲- سنتزنانوذرات هیدروکسی آپاتیت و فلوروآپاتیت به روش سونو شیمی ۳۲
۳-۳- سنتز پودر شیشه ای ۳۳
۳-۴- سنتز بخش پلیمری سیمان گلاس آیونومر ۳۴
۳-۵- تهیه پودر سیمان ۳۵
۳-۶- تهیه مایع سیمان ۳۵
۳-۷- تهیه خمیر سیمان ۳۶
۳-۷-۱- آزمون سنجش ثبات استحکام ۳۶
۳-۷-۲- روش تهیه نمونه سیمانی برای آزمون‌های مختلف ۳۷
۳-۸- آزمون زمان گیرش و کارکرد ۳۷
۳-۹- آزمون استحکام فشاری و کششی قطری ۳۸
۳-۱۰- آزمون سختی سنجی ۳۹
۳-۱۱- شناسایی مواد ۴۰
۳-۱۱-۱- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز(FT-IR) ۴۰
۳-۱۱-۲- طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD) ۴۰
۳-۱۱-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۴۰
۳-۱۱-۴- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ۴۱
۳-۱۱-۵- آزمون طیف سنجی پلاسما (ICP-AES) ۴۱

۳-۱۱-۶ آزمون حرارتی همزمان (STA) ۴۱
۳-۱۱-۷ آزمون تعیین سطح ویژه (BET) ۴۱
۳-۱۱-۸ آزمون رزونانس مغناطیسی هسته ای (H-NMR) ۴۱
۳-۱۱-۹- آزمون کروماتوگرافی ژل تراوایی(GPC) ۴۲
فصل ۴- نتایج و بحث ۴۳
۴-۱- ارزیابی نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت سنتز شده به روش رسوب دهی شیمیایی ۴۴
۴-۱-۱- آزمون طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) ۴۴
۴-۱-۲- بررسی طیف پراش اشعه ایکس (XRD) ۴۵
۴-۱-۳ آزمون حرارتی همزمان (STA) ۴۸
۴-۱-۴ آزمون شیمیایی ICP-AES ۴۹
۴-۱-۵- نتایج ریز ساختار (SEM) ۵۰
۴-۱-۶- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و الگوی پراش الکترونی از منطقه مشخص شده ۵۱
۴-۱-۷ آزمون اندازه گیری سطح ویژه (BET) ۵۴
۴-۲- مشخصات نانوذرات هیدروکسی آپاتیت سنتز شده به روش سونو شیمی ۵۴
۴-۲-۱- نتایج ریز ساختار (SEM) ۵۴
۴-۲-۲ میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ۵۶
۴-۲-۳- اندازه گیری سطح ویژه (BET) ۵۸
۴-۲-۴ آزمون شیمیایی عنصری ICP-AES ۵۸
۴-۳- بررسی مشخصات کوپلیمر اکریلیک-ایتاکونیک سنتز شده ۵۹
۴-۳-۱- آزمون طیف سنجی مادون قرمز(FT-IR) ۵۹
۴-۳-۲ آزمون رزونانس مغناطیسی هسته (H-NMR) ۶۰
۴-۳-۳- آزمون کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) ۶۱
۴-۴ بررسی مشخصات شیشه های سنتز شده ۶۱
۴-۴-۱ آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) ۶۱
۴-۴-۲- آزمون حرارتی همزمان (STA) ۶۳
۴-۵- بررسی مشخصات سیمان تهیه شده حاوی نانوذرات بیوسرامیک ۶۴
۴-۵-۱ آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) ۶۴
۴-۵-۲ آزمون SEM و EDAX از نمونه سیمانی شامل نانوذرات ۶۵
۴-۵-۳- زمان گیرش و کارکرد خمیر سیمان ۶۸
۴-۶- آزمون‌های مکانیکی ۷۰
۴-۶-۱ آزمون استحکام فشاری (CS) ۷۰

۴-۶-۲ آزمون استحکام کششی قطری (DTS) ۷۳
۴-۶-۳- آزمون سختی سنجی ۷۷

فصل ۵- نتیجه گیری و پیشنهادها ۸۳

۵-۱- نتیجه گیری ۸۴
۵-۲- پیشنهادها ۸۵

فهرست مراجع ۸۶

واژه نامه .....

چکیده انگلیسی

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول ۲-۱: آمیز پودر شیشه در دو نوع مختلف سیمان گلاس آیونومر (قسمت وزنی) ۷
جدول۳-۱: مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش ۳۰
جدول ۳-۲: شرایط انجام واکنش سونوشیمیایی ۳۳
جدول ۳-۳: آمیز شیشه گلاس آیونومرهای سنتز شده (G_1, G_2) ۳۳
جدول ۳-۴: ترکیب شیمیایی شیشه های G_1 و G_2 (درصد مولی) ۳۳
جدول ۳-۵: ترکیب شیمیایی شیشه های G_1 و G_2 (درصد وزنی) ۳۴
جدول ۴-۱: تغییرات پارامتر شبکه‌ی نانوذرات HA وFA ۴۶
جدول ۴-۲: جزء Ca و P در پودر هیدروکسی آپاتیت سنتز شده در دمای ۷۰۰°C و ۸۰۰°C و نسبت Ca/P ۴۹
جدول ۴-۳: جزء Ca و P در پودر فلوروآپاتیت سنتز شده در دمای ۷۰۰°C و ۸۰۰°C و نسبت Ca/P .. ۴۹
جدول ۴-۴: نتیجهBET نانو هیدروکسی آپاتیت و فلوروآپاتیت کلسینه شده در دمای°C ۷۰۰ ..... ۵۴
جدول ۴-۵: نتیجه BET نانو هیدروکسی آپاتیت و فلوروآپاتیت کلسینه شده در دمای°C ۷۰۰ ..... ۵۸
جدول ۴-۶: جزء Ca و P در پودر هیدروکسی آپاتیت سنتز شده در دمای ۷۰۰°C و ۸۰۰°C و نسبت Ca/P ۵۹
جدول ۴-۷: جزء Ca و P در پودر فلوروآپاتیت سنتز شده در دمای ۷۰۰°C و ۸۰۰°C و نسبت Ca/P .. ۵۹
جدول ۴-۸: جدول وزن مولکولی کوپلیمرها ۶۱
جدول ۴-۹: کد گذاری نمونه‌ها ۶۸
جدول ۴-۱۰: زمان کارکرد و گیرش سیمان گلاس آیونومر تجاری و ۵ و۸٪ وزنی نانوذرات HA وFA ... ۶۹
جدول ۴-۱۱: زمان کارکرد و گیرش نمونه های گلاس آیونومر با پودر تجاری و مایع کوپلیمر اکریلیک-ایتاکونیک و ۵ و ۸٪ وزنی نانوذرات HA وFA ۶۹
جدول ۴-۱۲: زمان کارکرد و گیرش نمونه‌های گلاس آیونومر با پودر شیشه G_1 و مایع کوپلیمر اکریلیک-ایتاکونیک و۵ و ۸٪ وزنی نانوذرات HA و FA ۷۰
جدول ۴-۱۳: سختی نمونه های گلاس آیونومر سنتز شده با در صدهای ۵ و ۸٪ وزنی نانوذرات HA و FA بعد از غوطه وری در آب مقطر به مدت ۱ و ۷ روز در دمای ۳۷C° بر حسب مقیاس ویکرز ۷۷
جدول ۴-۱۴: درصد مولی اصلاح شده ۸۰

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل۲-۱: ساختار دندانی ۵
شکل ۲-۲: ساختار شیشه کلسیم آلومینو سیلیکاتی ۷
شکل ۲-۳: ساختار مونومرهای اسید کربوکسیلیکهای مختلف که در مایع گلاس آیونومر به کار می‌روند. ۸
شکل ۲-۴: تصویر کوپلیمر اکریلیک-ایتاکونیک ۸
شکل ۲-۵: نمای کلی واکنش سیمان‌های گلاس آیونومر ۹
شکل ۲-۶: کمپلکس تارتارات فلزی ۱۰
شکل ۲-۷: نمای فرایند گیرش سیمان گلاس آیونومر ترمیمی دندان ۱۱
شکل ۲-۸: نمای واکنش شیمیایی تشکیل سیمان گلاس آیونومر ۱۲
شکل ۲-۸: ساختار فاز پرکننده و شبکه در سیمان گیرش یافته ۱۳
شکل ۲-۱۰: سازوکار چسبندگی سیمان گلاس آیونومر به سطح دندان ۱۶
شکل ۲-۱۱: نمای نحوه رهایش فلوراید از سیمان گلاس آیونومر دندانی ۱۷
شکل ۲-۱۲: نمودار میزان رهایش فلوراید از سیمان گلاس آیونومر با گذشت زمان ۱۷
شکل ۲-۱۳ :نمای برخورد ذرات با هم و حباب‌ها در روش سونوشیمی ۲۳
شکل ۲-۱۴ :شکاف برای نشان دادن هسته حباب : الف) برای فشار خارجی مثبت، ب) برای فشار خارجی منفی ۲۵
شکل ۳-۱: تصویر رآکتور استفاده شده برای انجام واکنش پلیمریزاسیون ۳۵
شکل ۳-۲: نحوه مخلوط کردن پودر و مایع سیمان ۳۶
شکل ۳-۳: نمای آزمون سنجش ثبات استحکام با اعمال نیروی ثابت ۲۰ نیوتن به نمونه ۱ گرمی سیمان ۳۷
شکل ۳-۴: نمایی از قالب فلزی آزمون گیرش ۳۸
شکل ۳-۵ :قالب‌های مورد استفاده برای ساخت نمونه‌های استحکام فشاری ۳۹
شکل ۴-۱: طیف مادون قرمز نانوهیدروکسی آپاتیت کلسینه شده در ۷۰۰ °C ۴۵
شکل ۴-۲: طیف مادون قرمز نانوفلورو آپاتیت کلسینه شده در ۷۰۰°C ۴۵
شکل ۴-۳: الگوی پراش اشعه ایکس نانو هیدروکسی آپاتیت سنتز شده در (a) در دمای محیط، (b) کلسینه شده در ۶۰۰ ، (c) ۷۰۰و (d) ۸۰۰°C ۴۷

شکل ۴-۴: الگوی پراش اشعه ایکس نانو فلورو آپاتیت سنتز شده (a) در دمای محیط، (b) کلسینه شده در ۶۰۰ ، (c) ۷۰۰ ..... ۴۷
شکل ۴-۵: آزمون حرارتی همزمان رسوب هیدروکسی آپاتیت ۴۸
شکل ۴-۶ : آزمون حرارتی همزمان رسوب فلورو آپاتیت ۴۹
شکل ۴-۷: تصاویر SEM نمونه HA کلسینه شده در°C۷۰۰ با بزرگنمایی الف) $۱۰^{۳}\times۵۰$ ب) $۱۰^{۵}\times۱$ ۵۰
شکل ۴-۸: تصاویرSEM نمونه FA کلسینه شده در°C۷۰۰ با بزرگنمایی الف) $۱۰^{۳}\times۵۰$ ب) $۱۰^{۵}\times۱$ ... ۵۱
شکل ۴-۹ :تصاویرTEM نانو هیدروکسی آپاتیت کلسینه شده °C۷۰۰ ..... ۵۲
شکل ۴-۱۰: تصاویرTEM نانو فلوروآپاتیت کلسینه شده °C۷۰۰ ..... ۵۳
شکل ۴-۱۱ :الگوی SAED نانو هیدروکسی آپاتیت کلسینه شده در°C۷۰۰ . ..... ۵۳
شکل ۴-۱۲ :الگوی SAED نانو فلوروآپاتیت کلسینه شده در°C۷۰۰ ..... ۵۴
شکل ۴-۱۳: تصاویرSEM نمونه HA کلسینه شده در°C۷۰۰ با بزرگنمایی الف) $۱۰^{۳}\times۵۰$ ب) $۱۰^{۵}\times۱$ ۵۵
شکل ۴-۱۴ :تصاویرSEM نمونه FA کلسینه شده در°C۷۰۰ با بزرگنمایی الف) $۱۰^{۳}\times۵۰$ ب) $۱۰^{۵}\times۱$.۵۶
شکل ۴-۱۵: تصاویر TEM نمونه HA کلسینه شده در°C۷۰۰ با بزرگنمایی مختلف ۵۷
شکل ۴-۱۶: تصاویر TEM نمونه FA کلسینه شده در°C۷۰۰ با بزرگنمایی مختلف ۵۸
شکل ۴-۱۷: شکل : الگوی FT-IR کوپلیمر اکریلیک- ایتاکونیک اسید با نسبت ۱:۱ ..... ۶۰
شکل ۴-۱۸: طیف H-NMR کوپلیمر اکریلیک-ایتاکونیک رسوب داده شده در اتر ۶۰
شکل ۴-۱۹: شکل طیف H-NMR کوپلیمر اکریلیک-ایتاکونیک رسوب داده شده در استون ۶۱
شکل ۴-۲۰: شکل : الگوی XRD شیشه G_1 سنتز شده ۶۲
شکل ۴-۲۱: الگوی XRD شیشه G_2 سنتز شده ۶۲
شکل ۴-۲۲: آزمون حرارتی همزمان شیشه G_1 سنتز شده از دمای محیط تا $۱۰۰۰^{\circ}C$ ۶۳
شکل ۴-۲۳ : آزمون حرارتی همزمان شیشه G_2 سنتز شده از دمای محیط تا $۱۲۰۰^{\circ}C$ ۶۴
شکل ۴-۲۴ :الگویXRD نمونه GIC سنتز شده (الف) نمونه HA اضافه شده (ب) نمونه FA اضافه شده (ج) بعد از مخلوط کردن با محلول پلی اسید. ۶۵
شکل ۴-۲۵:تصویر SEM الف) الکترون ثانویه ب) الکترون برگشتی نمونهی سیمانی حاوی نانوذرات HA ۶۶
شکل ۴-۲۶:تصاویر آزمون EDAX از نمونه سیمانی حاوی نانوذرات HA از دو نقطه A وB ۶۶
شکل ۴-۲۷: تصویر SEM الف) الکترون ثانویه ب) الکترون برگشتی نمونهی سیمانی حاوی نانوذرات FA ۶۷
شکل ۴-۲۸:تصاویر آزمون EDAX از نمونه سیمانی حاوی نانو ذرات FA از دو نقطه A وB ۶۸

فصل ۱- پیشگفتار

سیمان‌های گلاس آیونومر[1](GIC) بوسیله کنت (Kent) و ویلسون (Wilson) در اوایل دهه‌ی ۱۹۷۰ در آزمایشگاه دولتی انگلستان اختراع شد [۱]. گلاس آیونومرها، سیمان‌های پایه آبی‌اند که به عنوان سیمان های پلی آلکنوئات شناخته می‌شوند. واکنش گیرش بر اساس واکنش اسید-باز بین مایع و پودر سیمان است. نام گلاس آیونومر از پودر شیشه و یونومرهای پلیمری یا کوپلیمری که شامل گروه‌های کربوکسیلیک می‌باشند بدست آمده است. این نوع مواد پرکننده دندان به عنوان مواد ترمیمی دارای ویژگی‌های منحصر به فردی هستند. به طور مثال، ویژگی چسبندگی مانند چسبیدن به سطح مرطوب دندان، ویژگی ضد پوسیدگی[2]مانند رهایش فلوراید، هماهنگی با ساختار دندان، شفافیت، زیست سازگاری و سمیت کم سلولی[3] هستند. با در نظر گرفتن این ویژگی‌های منحصر به فرد، این سیمان‌ها در کلینیک‌های دندانپزشکی به عنوان سیمانهای درزگیر[4] (نوع۱)، مواد پر کننده[5] (نوع۲) و سیمان‌های آستری[6] (نوع۳) کاربرد دارند. با وجود این مزایا بزرگ‌ترین محدودیتی که این گونه سیمان‌ها دارند و مانع کاربرد وسیع آن‌ها در دندانپزشکی می‌شود تردی، استحکام پایین و حساسیت به رطوبت دهان در مراحل اولیه جایگذاری سیمان در دندان است که به تدریج این خصوصیات بهبود می‌یابد [۲].

تغییر فرمولاسیون این گونه سیمان‌ها و همچنین تغییر نسبت پودر به مایع باعث به وجود آمدن انواع مختلف سیمانهای گلاس آیونومر برای کاربرد های وسیعی شده است. امروزه مواد سخت و زیباتر با خاصیت کارپذیری بهتری در دسترس اند. با این وجود، استحکام و چقرمگی شکست پایین هنوز هم از مشکلات بارز این نوع سیمان‌ها در دندانپزشکی است. مطالعات نشان داده که به واسطه افزایش میزان پیوندهای عرضی، تشکیل پل‌های نمکی افزایش یافته است. در نتیجه ویژگی مکانیکی به مقدار قابل ملاحظه ای بهبود یافته که به نوبه خود این مواد را انتخاب مناسبی برای ترمیم دندانهای خلفی و همچنین ماده پیوند استخوان در مناطقی که تحت فشار است، تبدیل کرده است [۲].

---

[1] Glass ionomer cement
[2] anticariogenic
[3] cytotoxicity
[4] luting cements
[5] filling material
[6] lining cements

۱-۱- تاریخچه و هدف از انجام این پژوهش و نوآوری‌های آن

اولین بار در سال ۱۹۸۳ سیمونز (Simons) با اضافه کردن پودر آلیاژی آمالگام[1] به ترکیب پودر سیمان‌های گلاس آیونومر، استحکام آن‌ها را افزایش داد [۳]. یکی از نمونه های تجاری خمیر به اصطلاح معجزه‌آسایی است که به طور وسیعی در دندانپزشکی کاربرد دارد. اما به علت تشکیل فصل مشترک نامناسب در شبکه فلز و کربوکسیلات، افزودن پودر آمالگام نتیجه امید بخشی نداشت. سپس مطالعات وسیع‌تری بوسیله مک لین (Mclean) و گسر (Gasser) نشان داد که پودر آمالگام ذوب و زینتر شده در ذرات شیشه باعث برقراری پیوند قوی بین ذرات شیشه و فلزمی‌شود که گزینه مناسبی جهت کاربرد در دندانپزشکی است. سیمانهای سرمت-آیونومر در مقایسه با سیمان‌های گلاس آیونومر مقاومت به سایش و استحکام خمشی بالاتری دارند. با این حال، استحکام آنها به اندازه کافی زیاد نیست که بتوان آن را جایگزین آمالگام ترمیمی برای دندان‌های خلفی[2] کرد [۴].

افزودنی‌های فلزی مختلفی مانند نقره، تیتانیم، پالادیم وزیرکنیم نیز مورد بررسی قرار گرفته‌اند. لوباور (Lohbauer) و همکارانش گزارش کردند که با افزودن الیاف شیشه ای واکنش پذیر به سیمان GIC، چقرمگی شکست سیمان گلاس آیونومری که گیرش یافته است، افزایش می‌یابد [۵].

یلی اوریو (Yli-Urpo) و همکارانش ذرات شیشه زیست فعال را در سیمان گلاس آیونومر به کار بردند. آن‌ها گزارش کردند که این اصلاح منجر به کاهش استحکام فشاری، سختی و مدول الاستیسیته شده است. در نتیجه، کاربرد کلینیکی ذرات شیشه‌ی زیست فعال[3] فقط در مواردی که زیست فعالی مورد نظر است، مانند پرکردن سطح ریشه و آستربندی دندان، محدود می‌شود [۶].

با شناخت هیدروکسی آپاتیت (HA) که دارای رفتار بیولوژیکی ممتاز، ترکیب و ساختار بلورین مشابه آپاتیت موجود در ساختار دندان و اسکلت انسان می‌باشد، اثر افزودن آن به سیمان گلاس آیونومر توسط دانشمندان بررسی شد.

لوکاس (Lucas) و همکارانش در مطالعاتشان اثر افزودن ذرات کروی HA را به پودر سیمان گلاس آیونومر بررسی کردند. آن‌ها گزارش نمودند که افزودن ذرات HA به پودر سیمان گلاس آیونومر بهبود ویژگی مکانیکی سیمان گیرش یافته را در پی دارد [۷].

دراین پژوهش بعد از سنتز نانوذرات HA و FA و نیز کوپلیمریزاسیون اسید اکریلیک و ایتاکونیک و تهیه آزمایشگاهی پودر شیشه اثر افزودن نانوذرات را به سیمان گلاس آیونومر ترمیمی مرسوم بررسی نموده و سپس ویژگی مکانیکی سیمان جدید، که حاوی نانوذرات مذکور است مورد مطالعه قرار گرفته است.

---

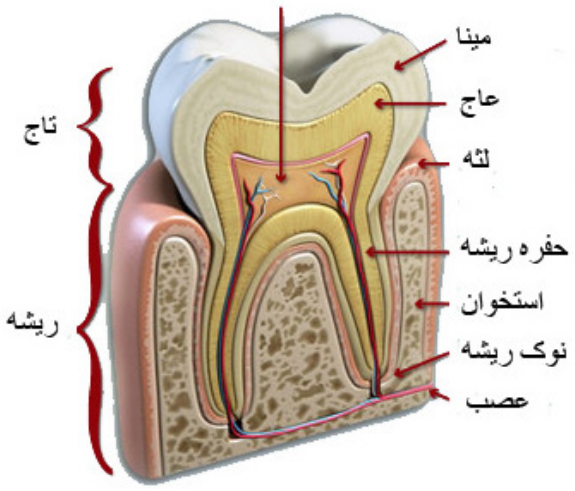
[1] Amalgam
[2] Posterior teeth
[3] Bio active

نانوذرات مذکور از طریق فرآیندهای رسوب دهی شیمیایی و سونوشیمی تهیه و سپس با درصدهای مختلف به پودر سیمان ترمیمی مرسوم اضافه شد و به این ترتیب بعد از اضافه کردن پودر جدید بدست آمده به مایع سنتز شده، سیستم سیمان گلاس آیونومر ترمیمی تشکیل شد. بعد از گیرش سیمان، ویژگی‌های مکانیکی سیمان‌های گلاس آیونومر ترمیمی حاوی نانوذرات بررسی شد. هدف این پروژه در واقع اصلاح ترکیب سیمان‌های گلاس آیونومر و بدست آوردن میزان افزودن درصد بهینه نانوذرات و همچنین تأثیر اندازه نانو ذرات HA و FA به پودر سیمان‌های ترمیمی مرسوم به منظور بهبود ویژگی مکانیکی و کاربردی این نوع سیمان‌ها می‌باشد.

فصل ۲– مروری بر پژوهش‌های پیشین

۲–۱– بافت سخت دندان و ساختار آن

استخوان و دندان، بافت سختی در بدن انسان هستند که از مواد آلی و معدنی تشکیل شده‌اند. ترکیبات معدنی عمدتاً شامل هیدروکسی آپاتیت با فرمول $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ است. لایه بیرونی دندان سخت‌ترین ماده در بدن است که مینا نام دارد. مینا ماده‌ی سرامیکی شامل ٪۹۲ هیدروکسی آپاتیت است. زیر مینا، توده‌ی دندان است که عاج را می‌سازد. عاج ترکیبی از هیدروکسی آپاتیت، کلاژن ها، آب و نمک است [۸]. در شکل۲-۱ساختار دندان نشان داده شده است.



شکل۲-۱: ساختار دندانی

مینا سخت‌ترین بافت بدن است که به طور عمده از نانوهیدروکسی آپاتیت تشکیل شده است. مینا سخت‌ترین بخش بدن و در واقع سخت‌ترین ماده معدنی موجود در بدن است. نانوذرات هیدروکسی آپاتیت موجود در استخوان دارای درجه بلورینگی پایین و نقص‌های کربناتی می‌باشند. در واقع هیچ گاه نمی‌توان ذرات کاملاً استوکیومتری هیدروکسی آپاتیت را در بافت‌های سخت بدن انسان یافت. در عین حال به دلیل درجه بلورینگی پایین مواد معدنی، امکان جذب یون‌های سمی فلزات سنگین توسط استخوان وجود دارد، لذا یون‌های مختلفی همچون فلوئور، کلر، منیزیم، کربنات، آلومینیوم و آهن می-توانند وارد فاز معدنی استخوان شوند [۹].

در مقایسه با استخوان که درصد فاز معدنی آن حدود ۷۰-۶۵ درصد است، مینای دندان انسان بالغ دارای ۹۷-۹۶ درصد وزنی یا ۸۷ درصد حجمی مواد معدنی است، که عمدتاً شامل بلورهای آپاتیت (به صورت هیدروکسی آپاتیت استوکیومتری و همچنین هیدروکسی آپاتیت حاوی نقص‌های شبکه‌ای فلوئور) است. همانند استخوان، کلسیم، فسفر و گروه‌های هیدروکسیل سه جزء اصلی موجود در بلورهای مینای دندان

هستند که هر کدام از این اجزاء نیز ممکن است با یونهای دیگر جایگزین شوند. به عنوان مثال فلوراید بجای هیدروکسیل می‌نشیند.
موضوعی که از سالیان دور، ذهن بسیاری از دانشمندان علم مواد را به خود مشغول کرده است، ساخت موادی با ریزساختار مشابه با استخوان و دندان به منظور ترمیم نقص‌های استخوانی و دندانی بوده است [۳].

۲-۲- ترکیب شیمیایی سیمانهای گلاس آیونومر

۲-۲-۱- ترکیب شیمیایی پودر

سیمان‌های گلاس آیونومر شامل شیشه فلوروآلومینوسیلیکاتی که قابلیت شستن و انتقال یونی[1] دارند و می‌توانند با اسیدهای قابل حل در آب، مانند پلی اکریلیک اسید واکنش دهند. سیمان از واکنش اسید-باز بین شیشه‌ی سیلیکاتی به عنوان ترکیب بازی و هموپلی اکریلیک اسید یا کوپلیمرها به عنوان ترکیب اسیدی تولید می‌شود. مشابه پودر شیشه های سیلیکاتی، پودر گلاس آیونومر، پودر سرامیکی ریزی است که در اسید قابل حل است. آمیز انتخابی شیشه اولیه شامل سیلیس (SiO_2)، آلومینا (Al_2O_3)، کلسیم فلوراید (CaF_2)، سدیم فلوراید (NaF) و کریولیت (Na_3AlF_6) یا فسفات آلومینیوم ($AlPO_4$) است. فسفر و فلوئور به منظور اصلاح خاصیت گیرش در شیشه به کار برده شد. اجزای اصلی شیشه در واقع آلومینا و سیلیکا هستند که ساختار اصلی شیشه را تشکیل می‌دهند [۱۰].
ساختار شیشه متشکل از چهاروجهی های SiO_2 است که هر یون Si در مقابل چهار یون O قرار می‌گیرد، یون‌های Si^{+4} می‌توانند بوسیله Al^{+3} در مرکز چهار وجهی جایگزین شوند (شکل ۲-۲). همچنین یون‌های فلوراید و فسفر نیز در ساختار شیشه وجود دارند. درجدول ۲-۱ آمیز دو شیشه به کار رفته در سیمان‌های گلاس آیونومر مرسوم فهرست شده است.

[1] Ion leachable