

# تأثیر افزودن نانوذرات هیدروکسی آپاتیت بر زیست فعالی و استحکام فشاری سیمان گلاس آینومر دندان

معصومه خاقانی<sup>۱</sup>، دکتر علی دوست محمدی<sup>\*</sup>، دکتر احمد منشی<sup>۲</sup>، زهرا گلنیا<sup>۳</sup>

## چکیده

**مقدمه:** سیمان گلاس آینومر از مهم‌ترین مواد ترمیمی مورد استفاده در دندان‌پزشکی است. هیدروکسی آپاتیت نیز از جمله شناخته شده‌ترین بیوسرامیک‌های زیست فعال به شمار می‌رود. هدف اصلی از این پژوهش، ساخت سیمان گلاس آینومر حاوی ذرات هیدروکسی آپاتیت به منظور ارتقای زیست فعالی و استحکام فشاری سیمان گلاس بود.

**مواد و روش‌ها:** در این مطالعه تجربی ذرات هیدروکسی آپاتیت طبیعی از استخوان حیوان استحصال شد. جزء سرامیکی سیمان گلاس آینومر هم به روش ذوبی تهیه و مشخصه‌یابی گردید. ذرات هیدروکسی آپاتیت در مقادیر ۱، ۳، ۵ و ۷ درصد وزنی به جزء سیمانی گلاس افزوده شد. زیست فعالی و استحکام فشاری سیمان گلاس آینومر حاوی هیدروکسی آپاتیت در محلول شبیه‌سازی شده بدن ارزیابی شد. تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از آنالیز واریانس یک طرفه انجام شد ( $n = 3$ ).

**یافته‌ها:** نتایج آزمون‌های مشخصه‌یابی ساخت جزء سرامیکی سیمان گلاس به روش ذوبی را تأیید کرد. ساختار کاملاً آمورف و شیشه‌ای گلاس و ترکیب شیمیایی مناسب آن توسط آزمون‌های مشخصه‌یابی به اثبات رسید. نتایج حاصل از آزمون غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن نشان داد که وجود بیوسرامیک هیدروکسی آپاتیت در گلاس آینومر باعث افزایش زیست فعالی سیمان گلاس آینومر در محلول شبیه‌سازی شده بدن می‌شود. نتایج آزمون سنجش استحکام فشاری هم نشان داد که افزودن هیدروکسی آپاتیت تا ۵ درصد وزنی، باعث افت استحکام فشاری نمونه‌های گلاس نخواهد شد.

**نتیجه‌گیری:** بر پایه نتایج این پژوهش مناسب‌ترین نمونه از لحاظ استحکام فشاری برای کاربرد در مصارف دندان‌پزشکی، مخلوط گلاس آینومر با ۵ درصد وزنی هیدروکسی آپاتیت بود که زیست فعالی آن نیز در محلول شبیه‌سازی شده بدن به اثبات رسید. معرفی این ترکیب نوین می‌تواند گام مهمی در توسعه سیمان‌های گلاس آینومر باشد.

**کلید واژه‌ها:** سیمان گلاس آینومر، هیدروکسی آپاتیت، استحکام فشاری

\* استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مواد، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران (مؤلف مسؤول)  
Alidstm@gmail.com

۱: کارشناس ارشد مواد، دانشکده مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

۲: استاد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۳: دانشجوی کارشناسی ارشد مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

این مقاله در تاریخ ۹۱/۵/۲۳ به دفتر مجله رسیده. در تاریخ ۹۱/۷/۳ اصلاح شده و در تاریخ ۹۱/۷/۱۸ تأیید گردیده است.

مجله دانشکده دندان‌پزشکی اصفهان  
۱۳۹۱: ۸(۷): ۵۹۳ تا ۶۰۵

## مقدمه

سیمان‌های گلاس آینومر از مهم‌ترین بیوسرامیک‌های ترمیمی مورد استفاده در دندان‌پزشکی هستند. تناسب رنگ با دندان و سازگاری زیستی بسیار مناسب با بافت سخت بدن از بارزترین ویژگی‌های این ماده است. استفاده از سیمان‌های گلاس آینومر، از زمان ابداع در سال ۱۹۷۰ توسط Wilson و کنت در انگلستان، به دلیل خواص مطلوبی نظیر اتصال فیزیکی-شیمیایی به نسوج آب‌دوست مینا و عاج، کاهش ریزش، آزادسازی طولانی مدت فلوراید، توانایی جذب فلوراید و ذخیره‌سازی آن، ضریب انبساط حرارتی پایین و زیست سازگاری با بافت پالپ و لثه، رو به فزونی می‌باشد [۱، ۲]. با وجود محاسن ذکر شده، این دسته از مواد معایبی دارند که استفاده از آن‌ها را در بعضی نواحی محدود می‌سازد. از معایب عمده آن‌ها شکست ترد می‌باشد که در نتیجه ماده توانایی مقاومت در برابر نیروهای جویدن را ندارد. از جمله معایب دیگر این مواد می‌توان سخت شدن طولانی مدت، حساسیت به رطوبت (که حفظ توازن آب در حین کار با این ماده را لازم می‌سازد)، خشونت سطحی، نداشتن استحکام کافی، سایش زیاد، ماتی و زمان کار کوتاه را نام برد. این معایب از زمان ابداع تاکنون اصلاح گردیده‌اند، به طوری که امروزه در گلاس آینومرهای جدید اغلب این معایب رفع گردیده‌اند [۳-۱]. گلاس آینومرها در ابتدا به عنوان جانشین سیمان‌های سیلیکات طراحی گردیدند که از این نظر، این مواد موفق بوده‌اند، چرا که علاوه بر خصوصیات بسیار مشابه با سیمان‌های سیلیکات دارای مزایای دیگری نیز می‌باشند. این دسته از مواد علاوه بر آن که دارای خصوصیتی نظیر آزادسازی فلوراید و شفافیت همانند سیمان‌های سیلیکات می‌باشند دارای خصوصیات مناسب دیگری نیز می‌باشند که مهم‌ترین آن عبارت است از چسبندگی به واسطه واکنش‌های تعویض یونی با ساختمان دندان که در دندان‌پزشکی منحصر به فرد می‌باشد و ارزش زیادی دارد. مشخص گردیده است که ریزش بین ترمیم و دیواره حفره شاید بزرگ‌ترین مشکل در دندان‌پزشکی می‌باشد و این خاصیت گلاس آینومرها این مشکل را محدود نموده است. به طور کلی گلاس آینومرها حاوی پودر گلاس قابل تجزیه با اسید و محلول اسید قابل حل در آب می‌باشند که با واکنش

خنثی شدن سخت می‌شود [۵].

در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی در جهت بهبود خواص و عملکرد سیمان‌های گلاس آینومر انجام شده است. پژوهشگران متعددی در این زمینه و با ایده‌های مختلف کار کرده‌اند [۷، ۶، ۳]. نتایج این تحقیقات در بسیاری از موارد از انتشار مقالات فراتر نرفته است. هدف از این پژوهش، ارزیابی و بررسی تأثیر افزودن ذرات هیدروکسی آپاتیت بر استحکام فشاری و زیست فعالی سیمان بود. اگر ثابت شود که تأثیر منفی نانو بیوسرامیک‌های افزودنی بر خواص مکانیکی سیمان گلاس آینومر ناچیز است، وجود ذرات زیست فعال در ساختار سیمان، خواص زیستی آن را به مراتب بهبود خواهد داد. امید است نتایج این پژوهش گامی مهم در توسعه سیمان‌های گلاس آینومر باشد.

## مواد و روش‌ها

## آماده‌سازی جزء سرامیکی پودر سیمان گلاس آینومر

مواد اولیه استفاده شده در این پژوهش تجربی برای ساخت جزء سرامیکی گلاس آینومر شامل اکسید آلومینیم ( $Al_2O_3$ )، اکسید سیلیسیم ( $SiO_2$ )، فلوراید استرانسیم (SrF)، فسفات آلومینیم ( $AlPO_4$ ) و فلوراید کلسیم ( $CaF_2$ ) با میزان خلوص ۹۹/۸ درصد بود. تمامی مواد اولیه، تولید شرکت مرک (Merck) کشور آلمان بود. جزء سرامیکی سیمان گلاس آینومر به روش ذوبی ساخته شد. در ابتدا درصدهای وزنی تعیین شده‌ای از اکسیدهای مذکور تهیه و در یک آسیاب گلوله‌ای با گلوله‌های آلومینایی جهت یکنواخت شدن پودرها با یکدیگر مخلوط شدند. سپس مقدار تعیین شده از مواد اولیه وارد کوره ذوب الکتریکی (Atash, 1500, Iran) شد و تا رسیدن به محدوده دمایی ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت سه ساعت با سرعت پنج درجه سانتی‌گراد بر دقیقه حرارت داده شد. در این پژوهش، برای ذوب مواد اولیه از بوتله پلاتینی استفاده گردید. به این ترتیب در شرایطی که مقدار تعیین شده از مواد اولیه در بوتله آلومینایی در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داشت یک سری واکنش‌های شیمیایی شامل ذوب شدن، تجزیه و اکسیداسیون انجام گرفت. از ذوب مواد کریستالی مذکور در درجه حرارت ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد شیشه مذاب حاصل شد. این شیشه در دمای محیط خنک شد و به مدت پنج ساعت در یک آسیاب گلوله‌ای-



شکل ۲. اختلاط پودر گلاس آینومر با مایع (پلی اکریلیک اسید)

از آزمون اندازه‌گیری و تعیین سطح ویژه Brunauer Emmett Teller (BET), Sorptometer (Kelvin, Costech, USA) برای اندازه‌گیری سطح ویژه ذرات پودر گلاس آینومر استفاده شد. از آنالیز عنصری فلورسانس پرتو ایکس (XRF, Bruker, S4PIONEER, Germany) به منظور تأیید حضور اکسیدها در ترکیب نهایی پودر گلاس آینومر مطابق درصد مولی مورد نظر بهره گرفته شد. همچنین ساختار فازی و شیشه‌ای پودر گلاس آینومر به کمک آزمون پراش پرتو ایکس (XRD, Philips Xpert, Germany) مورد بررسی قرار گرفت. برای مطالعه و بررسی اندازه، مورفولوژی و ریزساختار پودر سیمان گلاس از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Seron Technology, AIS2100, Germany) استفاده شد. در نهایت برای ارزیابی و تأیید زیست فعالی پودر گلاس آینومر تولید شده، از آزمون غوطه‌وری ذرات پودری سیمان گلاس در محلول شبیه‌سازی شده بدن بهره گرفته شد [۹]. میزان تشکیل آپاتیت (به عنوان نشانه زیست فعالی) بر روی پودر سیمان گلاس پس از ۲۸ روز غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن توسط آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ (مادون قرمز) (FTIR: 6300, JASCO, Japan) و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت.

سیاره‌ای (Fretch, Pulverisette-5, China) با محفظه‌های زیرکونیایی مقاوم به سایش با رعایت پارامترهایی نظیر نسبت گلوله به پودر، تعداد گلوله و سرعت چرخش تحت عملیات خردایش قرار گرفتند [۸، ۴]. پودر به دست آمده از این مرحله، از یک الک با توری ۲۰۰ مش (معادل ۷۶ میکرون) عبور داده شد تا طبق استاندارد ASTM به عنوان یک پودر شیشه‌ای تعریف شود [۸]. پودر حاصل، جزء سرامیکی سیمان گلاس آینومر است. در مرحله بعد پودر سرامیکی ساخته شده با مایع پلیمری (پلی اکریلیک اسید) مخلوط و نمونه‌های گلاس آینومر جهت انجام آزمون‌های بعدی، آماده شدند. برای آماده‌سازی نمونه‌ها ابتدا پودر گلاس آینومر روی اسلب سرد توزیع گردید. سپس در ابتدا، نیمی از پودر توزیع شده، به آرامی وارد مایع پلیمری (پلی اکریلیک اسید) شد و به طور سریع در عرض ۲۰ ثانیه مخلوط شد. سپس قسمت دوم پودر گلاس، به طور کامل وارد مخلوط شد که این اختلاط در مدت ۲۰ ثانیه انجام گرفت. ماده مخلوط شده نهایی دارای سطح براق و خیس بود که زمان کار بر روی آن در این مرحله به ۳۰ تا ۴۵ ثانیه می‌رسید. مراحل اختلاط در اشکال ۱ و ۲ نشان داده شده است. سپس مخلوط نهایی درون قالب‌هایی از جنس آلومینیوم با ارتفاع ۶ میلی‌متر و قطر ۴ میلی‌متر ریخته شد. نمونه‌ها بعد از خشک شدن کامل از قالب‌ها خارج و برای انجام آزمون‌های بعدی آماده شدند.



شکل ۱. نحوه اندازه‌گیری پودر گلاس آینومر

**استحصال هیدروکسی آپاتیت طبیعی**

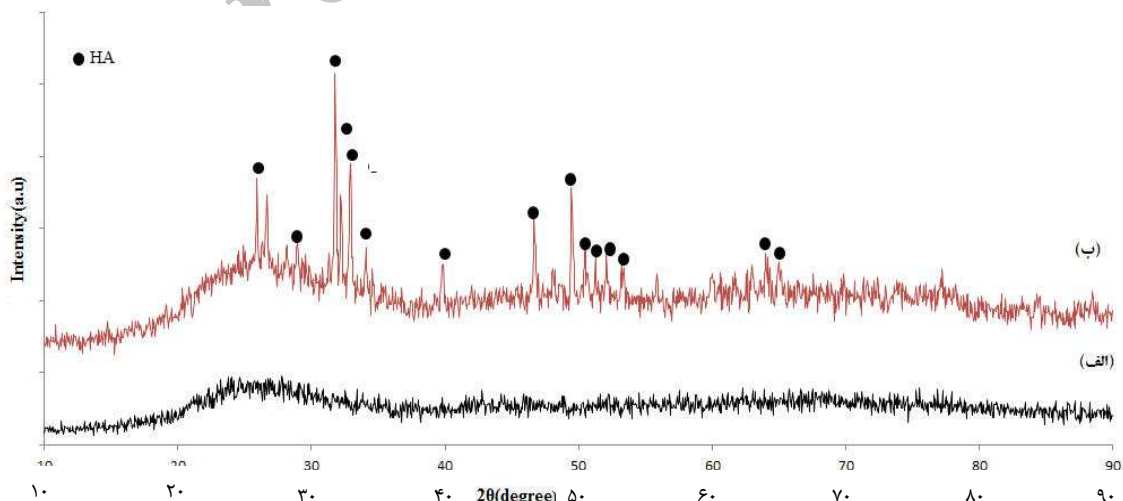
هیدروکسی آپاتیت طبیعی از استخوان ران گاو بالغ به دست آمد. پس از حرارت‌دهی اولیه، قطعه استخوانی در یک کوره الکتریکی و در شرایط محیط در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۵ ساعت حرارت داده شد. در طول این زمان، تمامی قسمت آلی بافت استخوانی شامل کلاژن و پروتئین‌های آن سوختند. محصول این مرحله یک توده استخوانی سیاه رنگ بود. سپس این توده سیاه رنگ، به مدت ۲ ساعت تا دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در همان شرایط حرارت داده شد. محصول نهایی این دو مرحله عملیات، ماده سفید رنگی است که انتظار می‌رود فاز معدنی استخوان یا همان هیدروکسی آپاتیت باشد. ماده حاصل به کمک آسیاب دستی خرد و کوبیده شد تا ذرات تقریباً یکنواختی از آن حاصل شود. این ذرات تا اندازه‌های کمتر از ۴۰ میکرومتر در ظروف مخصوص الک شدند [۱۰].

**ساخت نمونه‌های مخلوط گلاس- هیدروکسی آپاتیت**  
به منظور آماده‌سازی مخلوط (پودر گلاس آینومر حاوی ذرات هیدروکسی آپاتیت)، ابتدا مقدار مشخص از سیمان گلاس سنتز شده (یک گرم) به دقت وزن شد. سپس ذرات هیدروکسی آپاتیت با درصد‌های وزنی تعیین شده ۳، ۵ و ۷ به پودر گلاس آینومر اضافه گردید. برای مخلوط کردن ذرات هیدروکسی آپاتیت با پودر گلاس آینومر از آملگاماتور، به دلیل شدت و دقت بیشتر در همگن‌سازی مواد، به مدت ۲۰ ثانیه استفاده

شد [۱۱]. جهت نمونه‌سازی برای انجام استحکام فشاری، ترکیب حاصل با مایع پلیمری با نسبت ۱/۵ به ۱ (پودر به مایع) در دمای اتاق مخلوط و درون قالب‌های استوانه‌ای آلومینیومی به قطر ۴ و ارتفاع ۶ میلی‌متر ریخته شد [۶]. نمونه‌ها بعد از ۳۰ دقیقه از قالب جدا شدند و در آب مقطر در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند. ۵ نمونه برای تست فشاری آماده شد. جهت ارزیابی آماری نتایج از تحلیل واریانس یک طرفه (ANOVA) استفاده شد ( $p \text{ value} < 0.05, n = 3$ ).

**یافته‌ها****مطالعات فازی (XRD یا X-ray diffraction)**

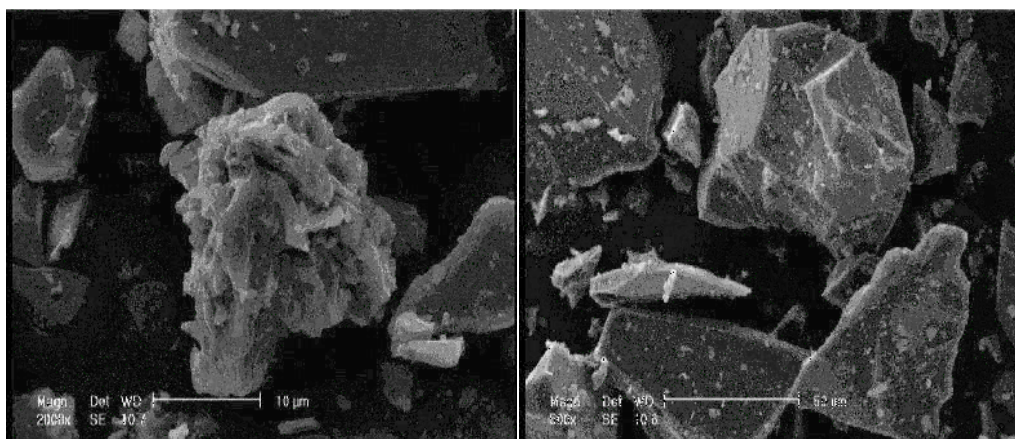
در شکل (۳) الگوی پراش پرتو ایکس از دو نمونه پودر گلاس آینومر و پودر گلاس آینومر حاوی ۵ درصد وزنی ذرات هیدروکسی پس از ترکیب شدن با مایع پلیمری (پلی‌اکریلیک اسید) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۳-الف، مشاهده می‌شود در الگوی پراش نمونه پودر گلاس آینومر هیچ پیک آشکاری ملاحظه نشد. این واقعیت، نشان دهنده تقریباً آمورف (بی‌شکل) بودن ساختار پودر گلاس آینومر می‌باشد. این درحالی است که در الگوی پراش به دست آمده از نمونه گلاس آینومر حاوی ۵ درصد وزنی ذرات هیدروکسی آپاتیت طبیعی (شکل ۳-ب) نقاط پیک مربوط به ساختار آپاتیت در محدوده  $2\theta = 20-35$  مشاهده شد. این نتایج با نتایج گزارش شده توسط Milne و همکاران [۷] تطابق داشت.



شکل ۳. طیف‌های امالیز پراش پرتو ایکس: الف) پودر گلاس اینومر، ب) پودر گلاس اینومر با ۵ درصد وزنی هیدروکسی آپاتیت

جدول ۱. درصد وزنی ترکیبات پودر گلاس آینومر

| SrF    | CaF <sub>2</sub> | AlPO <sub>4</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | اکسید     |
|--------|------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|-----------|
| ۷ درصد | ۱۲ درصد          | ۱۶/۵ درصد         | ۲۵/۵ درصد                      | ۳۹ درصد          | درصد وزنی |



شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از جزء سرامیکی سیمان گلاس آینومر در بزرگ‌نمایی‌های مختلف

تصاویر گرفته شده به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر سیمان گلاس آینومر با ۵ درصد وزنی ذرات هیدروکسی آپاتیت در شکل (۵) مشاهده می‌شود. در این تصاویر، ذرات هیدروکسی آپاتیت به صورت پراکنده و در بزرگ‌نمایی‌های مختلف بر روی زمینه شیشه‌ای گلاس آینومر قابل مشاهده است.

#### آزمون اندازه‌گیری سطح ویژه

مقدار سطح ویژه ذرات گلاس آینومر تولید شده، که به کمک روش (BET) اندازه‌گیری شد،  $0.73$  مترمربع بر گرم بود. با فرض کروی و هم اندازه بودن تمام ذرات، متوسط اندازه ذرات گلاس آینومر از طریق رابطه (۱) قابل محاسبه است [۱۰].

$$D = \frac{6}{S \times p}$$

در این رابطه،  $D$  متوسط اندازه ذرات بر حسب میکرون،  $S$  عدد اندازه‌گیری شده توسط دستگاه (BET) (سطح مخصوص) و  $p$  چگالی ذرات پودر می‌باشد.

#### مطالعه رفتار زیست فعالی سیمان گلاس آینومر در محلول شبیه‌سازی شده بدن (SBF) یا

#### (Simulated body fluid)

به عنوان یکی از نشانه‌های زیست فعالی، توانایی تشکیل آپاتیت در محلول شبیه‌سازی شده بدن بر روی سطح سیمان گلاس آینومر و سیمان گلاس آینومر دارای ۵ درصد وزنی

#### آنالیز عنصری به روش فلورسانس پرتو ایکس (XRF یا X-ray fluorescence)

آنالیز عنصری به روش فلورسانس پرتو ایکس بر روی پودر گلاس آینومر و به منظور تأیید حضور اکسیدها در ترکیب مطابق درصد وزنی مورد نظر، انجام گرفت. نتایج به دست آمده با تقریب قابل قبولی مشابه درصدهای وزنی محاسبه شده در نمونه بود (جدول ۱).

#### آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) یا (Scanning electron microscopy) و آنالیز توزیع انرژی پرتو ایکس (Energy-dispersive X-ray analysis, EDXA)

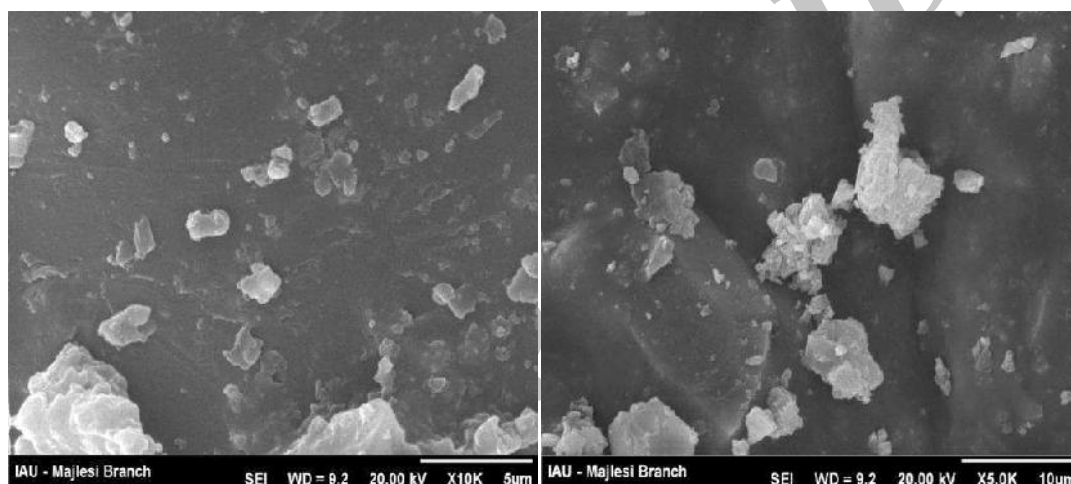
تصاویر گرفته شده به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی از ذرات جزء سرامیکی سیمان گلاس آینومر ساخته شده، در شکل (۴) و در بزرگ‌نمایی‌های مختلف نشان داده شده است. آنچه که از این تصاویر دریافت می‌شود، شکل نامنظم و اندازه کمتر از ۱۰۰ میکرومتری ذرات شیشه است. اندازه کمتر از ۱۰۰ میکرومتر برای ذرات شیشه تولید شده به روش ذوبی، توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است [۸، ۱۲]. اندازه ذرات شیشه، در عملکرد آن‌ها پس از مخلوط شدن با مایع پلیمری (پلی اکریلیک اسید) اهمیت بسزایی دارد.

مشاهده است، سطح نسبتاً صاف و یکنواخت سیمان، پس از غوطه‌وری تقریباً به صورت متخلخل و غیر یکنواخت در آمده است. ذرات پراکنده با رنگ روشن‌تر از زمینه، ذرات آپاتیت هستند که از محلول شبیه‌سازی شده بدن بر روی سطح سیمان رسوب کرده‌اند. شکل (۷) تصاویر گرفته شده به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی را از سطح نمونه سیمان گلاس آینومر دارای ۵ درصد وزنی ذرات هیدروکسی آپاتیت، پس از ۲۸ روز غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن نشان می‌دهد. همان گونه که انتظار می‌رود، رسوب آپاتیت در این نمونه به مراتب بیشتر است.

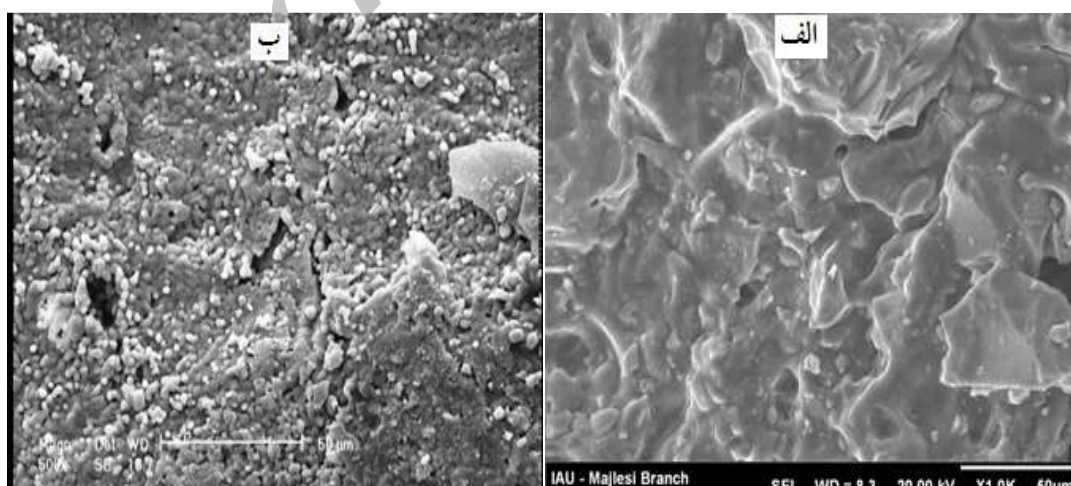
ذرات هیدروکسی آپاتیت بررسی و مقایسه شد. این بررسی‌ها به دو طریق انجام شد:

#### الف) ارزیابی زیست فعالی به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میزان آپاتیت رسوب کرده بر روی سطح نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. سطح نمونه سیمان گلاس آینومر پیش از غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن، در شکل (۶-الف) نشان داده شده است. شکل (۶-ب)، سطح همان نمونه را پس از ۲۸ روز غوطه‌وری در محلول، نشان می‌دهد. همان گونه که به وضوح قابل



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر گلاس آینومر با ۵ درصد وزنی نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت



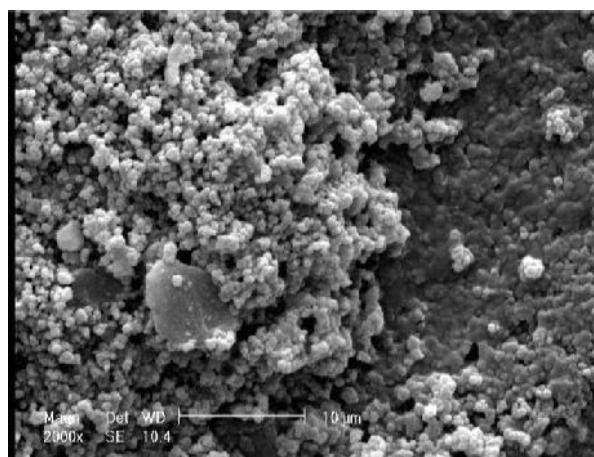
شکل ۶. سطح نمونه سیمان گلاس آینومر پیش از غوطه‌وری (الف) و پس از غوطه‌وری (ب) در محلول شبیه‌سازی شده بدن

روش ذوبی که توسط آزمون تبدیل فوریه فروسرخ انجام شد، در شکل (۸) نشان داده شده است. شکل (۸-الف) مربوط به نمونه پودری سیمان گلاس آینومر قبل از قرارگیری در محلول شبیه‌سازی شده بدن (SBF) و شکل (۸-ب) مربوط به نمونه پودری سیمان گلاس آینومر بعد از غوطه‌وری به مدت ۲۸ روز در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد در محلول شبیه‌سازی شده بدن (SBF) است.

نتیجه ارزیابی زیست فعالی سیمان گلاس آینومر دارای ۵ درصد وزنی هیدروکسی آپاتیت در شکل (۹) نشان داده شده است. شکل (۹-الف) مربوط به نمونه قبل از غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن (SBF) و شکل (۹-ب) مربوط به نمونه بعد از غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن (SBF) می‌باشد.

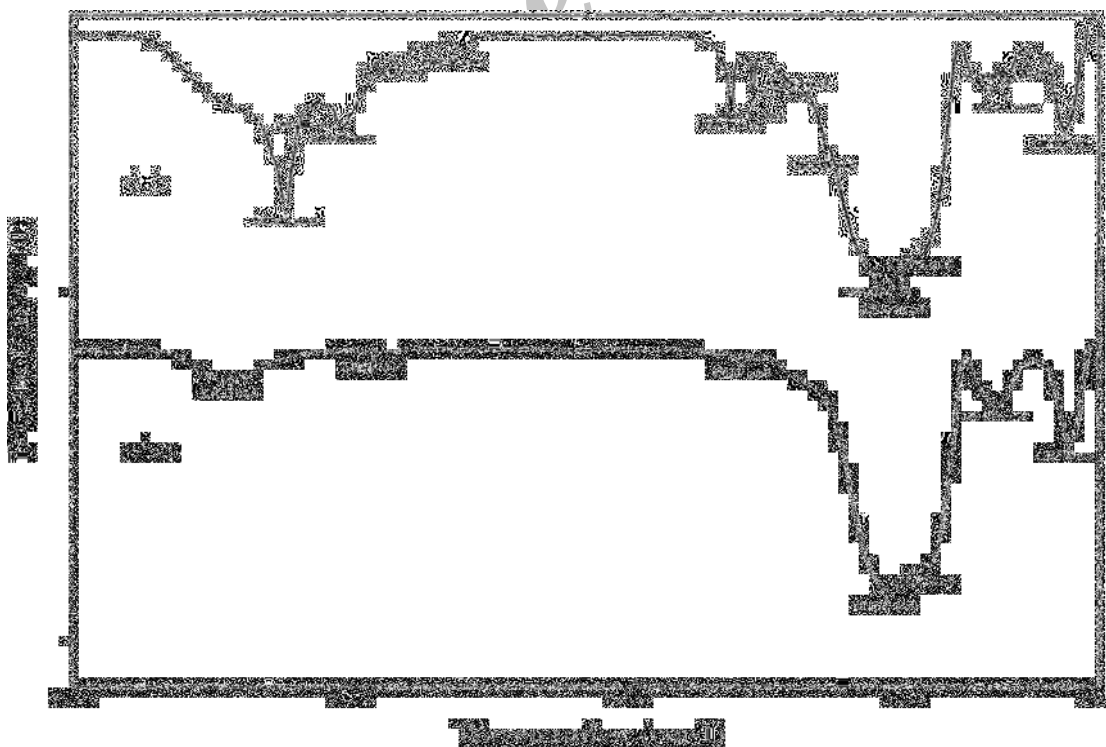
#### آزمون اندازه‌گیری استحکام فشاری

نتایج ارزیابی استحکام فشاری سیمان گلاس آینومر ساخته شده با درصدهای وزنی مختلف ذرات هیدروکسی آپاتیت (کامپوزیت گلاس آینومر/ هیدروکسی آپاتیت)، در جدول (۲) و همچنین نمودار (۱) ارائه شده است.



شکل ۷. سطح نمونه سیمان گلاس آینومر دارای ۵ درصد وزنی نانو هیدروکسی آپاتیت، پس از ۲۸ روز غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن

ب) ارزیابی زیست فعالی به کمک آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR یا Fourier transform infrared) نتایج ارزیابی زیست فعالی پودر گلاس آینومر تولید شده به



شکل ۸. طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (Fourier transform infrared یا FTIR) سیمان گلاس آینومر: الف) قبل از غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن، ب) گلاس آینومر بعد از ۲۸ روز غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن





هیدروکسی آپاتیت گزارش شده است. مقدار کلسیم بسیار زیادی که شناسایی شده است، به دلیل وجود ترکیب آپاتیت در ساختار گلاس آینومر است.

با جایگذاری هر کدام از متغیرها در رابطه (۱)، عدد متوسط اندازه ذرات گلاس آینومر تقریباً  $1/57$  میکرون محاسبه شد. برای محاسبه دانسیته پودر گلاس آینومر تولیدی به روش ذوبی از روش جابه‌جایی مایع (ارشمیدس) استفاده شد. بعد از محاسبات مربوط، چگالی پودر گلاس آینومر  $2/2$  گرم بر میلی‌لیتر محاسبه شد.  $M$  و  $V$  به ترتیب جرم و حجم گلاس هستند:

$$\rho = M_{\text{Glass}} / V_{\text{Glass}} = 2/2 \text{ gr/cc}$$

بنابراین پودر گلاس آینومر دندانی، با چگالی مخصوص  $2/2$  گرم بر میلی‌لیتر و متوسط اندازه ذرات  $1/57$  میکرون و سطح ویژه  $1/73$  مترمربع بر گرم ساخته شد که با نمونه تجاری (Fuji, Japan) تطابق خوبی داشت.

نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه‌ها بعد از غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن نشان داد، سطح نسبتاً صاف و یکنواخت نمونه‌ها، پس از غوطه‌وری تقریباً به صورت متخلخل و غیر یکنواخت در آمده است. در واقع با گذشت مدت زمان غوطه‌وری، یون‌های کلسیم از محلول SBF با گروه‌های  $\text{Si-OH}^-$  و  $\text{COOH}^-$  موجود در سیمان گلاس آینومر پیوند می‌دهند (تبلور ناهمگن) و کمپلکس‌های غنی از کلسیم را تشکیل می‌دهند. در نتیجه کمپلکس‌ها یون‌های فسفات را برای تشکیل هسته‌های آپاتیت آماده می‌کنند. زمانی که هسته‌های آپاتیت بر روی سطح سیمان تشکیل می‌شوند به طور خودبه‌خود با مصرف یون‌های کلسیم و فسفات محلول SBF رشد می‌کنند [۱۵].

تصاویر گرفته شده به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی از ساختار شیشه‌ای یکپارچه گلاس آینومر (مخلوط پودر گلاس آینومر با مایع پلیمری [پلی اکریلیک اسید]) در شکل (۱۰) نشان داده شده است. جزء سرامیکی ساخته شده، به خوبی با مایع پلیمری مخلوط شد و شیشه گلاس آینومر استحکام مناسب پیدا کرد. سطح نسبتاً یکنواخت و یکپارچه گلاس آینومر، به خوبی در تصاویر گرفته شده به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی ملاحظه می‌شود. این نتایج با گزارش‌های ارایه شده توسط Lucas و همکاران [۱۳] و Fruits و همکاران [۱۴] تطابق داشت. عناصر شیمیایی شناسایی شده و درصد وزنی آن‌ها که توسط آزمون توزیع انرژی پراش پرتو ایکس (EDXA) به دست آمد، در جدول (۳) ملاحظه می‌شود. کربن شناسایی شده در سیمان، مربوط به کربن موجود در اسید کربوکسیلیک (جزء پلیمری سیمان گلاس آینومر) است. سایر عناصر شناسایی شده نیز مربوط به جزء سرامیکی سیمان و کاملاً مطابق انتظار است. هرچند درصد وزنی به دست آمده توسط این روش برای این عناصر، از دقت بالایی برخوردار نیست.

تصاویر گرفته شده به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر سیمان گلاس آینومر با ۵ درصد وزنی ذرات هیدروکسی آپاتیت در شکل (۵) مشاهده می‌شود، ذرات هیدروکسی آپاتیت به صورت پراکنده و در بزرگ‌نمایی‌های مختلف بر روی زمینه شیشه‌ای گلاس آینومر قابل مشاهده است. این نتایج با گزارش‌های ارایه شده توسط پژوهشگران گذشته نیز به خوبی تطابق داشت [۱۴، ۱۳، ۶]. در جدول (۴) نتایج آنالیز عنصری بر روی پودر سیمان گلاس آینومر با ۵ درصد وزنی پودر

جدول ۳. عناصر شناسایی شده به کمک آزمون توزیع انرژی پراش پرتو ایکس و درصد وزنی آن‌ها در سیمان گلاس آینومر بر حسب

درصد وزنی

| عناصر | کربن   | اکسیژن | آلومینیم | سیلیکون | فسفر  | کلسیم |
|-------|--------|--------|----------|---------|-------|-------|
| غلظت  | ۱۱/۳۵۸ | ۳۵/۷۵۶ | ۱۵/۶۵۶   | ۲۵/۸۸۳  | ۵/۹۴۱ | ۵/۴۱۰ |

جدول ۴. عناصر شناسایی شده به کمک آزمون توزیع انرژی پراش پرتو ایکس در سیمان گلاس آینومر دارای هیدروکسی آپاتیت بر حسب

درصد وزنی

| عناصر | اکسیژن | سدیم  | آلومینیم | سیلیکون | کلسیم  |
|-------|--------|-------|----------|---------|--------|
| غلظت  | ۳۷/۵۹۴ | ۰/۹۱۵ | ۱۳/۱۲۱   | ۱۸/۹۸۲  | ۲۹/۳۸۷ |

از آنجا که سیمان گلاس آینومر به عنوان یک بیوسرامیک زیست فعال (کلاس A) شناخته نمی‌شود، رسوب بسیار کم ترکیبات آپاتیت بر روی آن قابل توجه است شکل (۶-ب). با توجه به این‌که، هیدروکسی آپاتیت از جمله بیوسرامیک‌های زیست فعال در محلول شبیه‌سازی شده بدن به شمار می‌رود. از این رو وجود این مواد در گلاس آینومر باعث افزایش زیست فعالی سیمان گلاس آینومر در محلول شبیه‌سازی شده بدن خواهد شد شکل (۷). این ویژگی باعث گسترش کاربرد سیمان‌های گلاس آینومر به مصارف ارتوپدی و ترمیم بافت سخت و استخوان آسیب دیده نیز خواهد شد.

نتیجه ارزیابی زیست فعالی سیمان گلاس آینومر سنتز شده قبل و بعد از غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن در شکل (۸) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۸-الف) مشاهده می‌شود، سه پیک مرتبط با ارتعاشات  $\nu_3$ ,  $\nu_1$  و  $\nu_4$  از گروه‌های فسفاتی در ترکیب آپاتیت به روشنی قابل تشخیص هستند. پیک‌های مرتبط با ارتعاشات  $\nu_3$ ,  $\nu_1$  و  $\nu_4$  به ترتیب در طول موج‌های  $465\text{ cm}^{-1}$ ،  $974\text{ cm}^{-1}$  و  $1112\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند. پیک‌های ایجاد شده در طول موج‌های  $1398\text{ cm}^{-1}$  و  $1625\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن  $\text{COO}^-$  (در نمک‌های اسید کربوکسیلیک) پودر گلاس آینومر است [۱۵، ۱۶]. در نهایت دو پیک مشاهده شده در طول موج‌های  $666\text{ cm}^{-1}$  و  $3434\text{ cm}^{-1}$  مربوط به آب ساختاری در ساختار گلاس آینومر است. این نتایج با گزارش‌های ثبت شده توسط نورمحمدی و همکاران [۱۵] تطابق داشت. در شکل (۸-ب) شدت پیک‌های فسفاتی در محدوده  $465-594\text{ cm}^{-1}$  و  $960-1200\text{ cm}^{-1}$  افزایش نسبی داشته است. پیک کششی C-O در طول موج  $1461\text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است که حضور این پیک تشکیل لایه کربنات آپاتیت نوع B را بر روی سطح پودر گلاس آینومر تأیید می‌کند [۱۷-۱۵]. همچنین پیک‌های ایجاد شده در منطقه  $1555\text{ cm}^{-1}$  و  $1631\text{ cm}^{-1}$  گویای این می‌باشد که برخی از نمک‌های کربوکسیلات بر روی پودر غوطه‌ور شده، تشکیل شده است. نتایج به دست آمده از آزمون طیف‌سنجی تبدیل فرسرخ پودر گلاس آینومر نشان می‌دهد که پودر گلاس آینومر از زیست فعالی قابل قبولی برخوردار است.

همچنین نتیجه ارزیابی زیست فعالی سیمان گلاس آینومر دارای ۳ درصد وزنی هیدروکسی آپاتیت قبل و بعد از غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن در شکل (۹) نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل (۹-الف) مشاهده می‌شود، پیک‌های ایجاد شده در طول موج‌های  $611-566\text{ cm}^{-1}$  و  $1095-1056\text{ cm}^{-1}$  مربوط به باندهای فسفاتی در طیف تبدیل فرسرخ سیمان گلاس آینومر است [۱۶، ۱۵]. پیک‌های ایجاد شده در محدوده  $1650-1500\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن  $\text{COO}^-$  (در نمک‌های اسید کربوکسیلیک سیمان گلاس متقارن  $\text{COO}^-$  (در نمک‌های اسید کربوکسیلیک سیمان گلاس آینومر) می‌باشد [۱۶]. پیک آشکار شده در طول موج‌های  $1725-1700\text{ cm}^{-1}$  ارتعاش کششی گروه کربوکسیل  $\text{COOH}$  موجود در مایع پلیمری (پلی اکریلیک اسید) را نشان می‌دهد [۱۸]. باندهای کربناتی (C-O) با طول موج‌های  $830\text{ cm}^{-1}$  و  $1462\text{ cm}^{-1}$  در شکل قابل مشاهده است. در نهایت، پیک‌های به وجود آمده در طول موج‌های  $650\text{ cm}^{-1}$  و  $3473\text{ cm}^{-1}$  مربوط به آب ساختاری در کامپوزیت حاصل می‌باشد [۱۶، ۱۵]. البته وجود ذرات هیدروکسی آپاتیت در زمینه سیمان گلاس آینومر از تطابق پیک‌های فسفاتی و کربناتی و به ویژه آب ساختاری با طول موج  $650\text{ cm}^{-1}$  قابل تأیید است. در شکل (۹-ب) شدت پیک‌های فسفاتی در محدوده  $611-566\text{ cm}^{-1}$  و  $1095-1056\text{ cm}^{-1}$  افزایش نسبی داشته است. پیک کششی C-O در طول موج  $1415\text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود پیک‌های کششی گروه کربوکسیل موجود در مایع پلیمری کاهش یافته و در محدوده  $1650-1577\text{ cm}^{-1}$  یک پیک پهن قابل مشاهده است. از مقایسه دو شکل مذکور این نتیجه حاصل می‌شود که وجود پیک‌های پیوندی در طول موج‌های  $830\text{ cm}^{-1}$  و  $1462\text{ cm}^{-1}$  که به پیوند C-O از ترکیب  $\text{CO}_3^{2-}$  مربوط هستند، نشانگر این است که آپاتیت تشکیل شده بر روی سیمان گلاس آینومر، هیدروکسی کربنات آپاتیت (HCA) است. نتیجه آزمون غوطه‌وری نشان می‌دهد که افزودن ذرات هیدروکسی آپاتیت به سیمان گلاس آینومر، منجر به زیست فعالی بیشتر سیمان گلاس آینومر شده است. این فعالیت زیستی، به دلیل وجود

ترکیب کلسیم فسفاتی آپاتیت در این ساختار است. در یک دیدگاه کلی نتایج نهایی آزمون‌های SEM و FTIR نشان دادند که حضور هیدروکسی آپاتیت در سیمان گلاس آینومر واکنش اسید- باز را در طول فرایند سخت شدن سیمان کاهش می‌دهد، در نتیجه یون‌های کلسیم بیشتری از سطح سیمان در مرحله اولیه غوطه‌وری، رها می‌شوند، که انحلال یون‌های کلسیم، اثر بازدارنده پلی اکریلیک اسید را برای تشکیل آپاتیت متوقف کردند. بنابراین تبلور ناهمگن آپاتیت در گروه‌های سیالون و کربوکسیل سیمان رخ داد. شاید کامپوزیت سنتز شده برای ترمیم درون کاشت‌های ارتوپدی در اطراف استخوان و پر کردن حفره‌های استخوانی مفید می‌باشد که نیاز به انجام مطالعات بیشتر دارد.

نتایج استحکام فشاری نشان داد که با افزایش درصد وزنی ذرات هیدروکسی آپاتیت تا ۵ درصد وزنی، استحکام فشاری افزایش می‌یابد اما در مقادیر بالاتر استحکام فشاری روند نزولی پیدا می‌کند. افزایش استحکام فشاری با افزودن ذرات هیدروکسی آپاتیت به دلیل تشکیل فازهای کریستالی در زمینه آمورف گلاس آینومر می‌باشد. کاهش استحکام فشاری در مقادیر بالاتر از ۵ درصد وزنی ذرات هیدروکسی آپاتیت به دلیل کاهش نیروهای پیوندی و اتصال دهنده میان جزء سرامیکی و پلیمری سیمان گلاس آینومر است. در واقع ذرات خارجی هیدروکسی آپاتیت همانند یک مانع عمل کرده و از اتصال کامل اجزای سیمان گلاس آینومر ممانعت می‌کند. نتایج نشان داد که افزودن میکرو ذرات هیدروکسی آپاتیت تا ۵ درصد وزنی تأثیر کاهنده‌ای در مقدار استحکام فشاری سیمان گلاس آینومر ندارد. از این رو، کاهش استحکام فشاری در سیمان گلاس آینومر دارای درصد‌های وزنی بیشتر از ۵ درصد هیدروکسی آپاتیت قابل توجیه است. نتیجه کلی که از آزمون اندازه‌گیری

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانو کامپوزیت سیمان گلاس آینومر/ هیدروکسی آپاتیت ساخته و خواص زیستی و مکانیکی آن ارزیابی شد. نتایج نهایی این پژوهش نشان داد که افزودن بیوسرامیک هیدروکسی آپاتیت به سیمان گلاس آینومر موجب بهبود زیست فعالی آن در مایع شبیه‌سازی شده بدن می‌شود. همچنین افزودن ذرات هیدروکسی آپاتیت در مقادیر کمتر از ۷ درصد وزنی باعث کاهش و از دست رفتن استحکام فشاری سیمان گلاس نخواهد شد. به نظر می‌رسد نانو کامپوزیت ساخته شده برای ترمیم درون کاشت‌های ارتوپدی در اطراف استخوان و پر کردن حفره‌های استخوانی مفید باشد که انجام مطالعات در این زمینه پیشنهاد می‌شود. نتایج این پژوهش می‌تواند گام مهمی در توسعه و ارتقای خواص سیمان‌های گلاس آینومر و معرفی ترکیبات نوین این مواد باشد.

نتایج استحکام فشاری نشان داد که با افزایش درصد وزنی ذرات هیدروکسی آپاتیت تا ۵ درصد وزنی، استحکام فشاری افزایش می‌یابد اما در مقادیر بالاتر استحکام فشاری روند نزولی پیدا می‌کند. افزایش استحکام فشاری با افزودن ذرات هیدروکسی آپاتیت به دلیل تشکیل فازهای کریستالی در زمینه آمورف گلاس آینومر می‌باشد. کاهش استحکام فشاری در مقادیر بالاتر از ۵ درصد وزنی ذرات هیدروکسی آپاتیت به دلیل کاهش نیروهای پیوندی و اتصال دهنده میان جزء سرامیکی و پلیمری سیمان گلاس آینومر است. در واقع ذرات خارجی هیدروکسی آپاتیت همانند یک مانع عمل کرده و از اتصال کامل اجزای سیمان گلاس آینومر ممانعت می‌کند. نتایج نشان داد که افزودن میکرو ذرات هیدروکسی آپاتیت تا ۵ درصد وزنی تأثیر کاهنده‌ای در مقدار استحکام فشاری سیمان گلاس آینومر ندارد. از این رو، کاهش استحکام فشاری در سیمان گلاس آینومر دارای درصد‌های وزنی بیشتر از ۵ درصد هیدروکسی آپاتیت قابل توجیه است. نتیجه کلی که از آزمون اندازه‌گیری

### References

1. Hench LL, Polak JM. Third-generation biomedical materials. Science 2002; 295(5557): 1014-7.
2. Mount GJ, Hume WR. Preservation and Restoration of Tooth Structure. Philadelphia, PA: Mosby; 1998.
3. McCaghren RA, Retief DH, Bradley EL, Denys FR. Shear bond strength of light-cured glass ionomer to enamel and dentin. J Dent Res 1990; 69(1): 40-5.
4. Phillips R W. The glass ionomer cement. Journal of the American Dental Association 1990; 19(1).
5. Swift EJ, Jr, Dogan AU. Analysis of glass ionomer cement with use of scanning electron microscopy. J Prosthet Dent 1990; 64(2): 167-74.

6. Moshaverinia A, Ansari S, Moshaverinia M, Roohpour N, Darr JA, Rehman I. Effects of incorporation of hydroxyapatite and fluoroapatite nanobioceramics into conventional glass ionomer cements (GIC). *Acta Biomater* 2008; 4(2): 432-40.
7. Milne KA, Calos NJ, O'Donnell JH, Kennard CH, Vega S, Marks D. Glass-ionomer dental restorative: part I: a structural study. *J Mater Sci Mater Med* 1997; 8(6): 349-56.
8. Mount GJ. Glass ionomers: a review of their current status. *Oper Dent* 1999; 24(2): 115-24.
9. Kokubo T, Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials* 2006; 27(15): 2907-15.
10. Doostmohammadi A, Monshi A, Salehi R, Fathi MH, Karbasi S, Pieles U, et al. Preparation, chemistry and physical properties of bone-derived hydroxyapatite particles having a negative zeta potential. *Materials Chemistry and Physics* 2012; 132(2-3): 446-52.
11. Wilson AD, McLean JW. *Glass-ionomer cement*. New York, NY: Quintessence Pub. Co; 1998.
12. Todo A, Hirasawa M, Kato S. Glass powder for dental glass ionomer cement. 2000 [cited 2000 Oct 24]; Available from: URL:<http://www.google.com/patents?id=-9cFAAAAEB AJ&printsec=abstract&zoom=4#v=onepage&q&f=false>
13. Lucas ME, Arita K, Nishino M. Toughness, bonding and fluoride-release properties of hydroxyapatite-added glass ionomer cement. *Biomaterials* 2003; 24(21): 3787-94.
14. Fruits TJ, Duncanson MG, Jr., Miller RC. Bond strengths of fluoride-releasing restorative materials. *Am J Dent* 1996; 9(5): 219-22.
15. Nourmohammadi J, Sadrnezhad SK, Behnamghader A. In vitro bioactivity of novel cured ionomer cement based on iron oxide. *Ceramics International* 2010; 36: 1645-51.
16. Xu G, Aksay IA, Groves JT. Continuous Crystalline Carbonate Apatite Thin Films. A Biomimetic Approach. *Journal of the American Chemical Society* 2001; 123(10): 2196-203.
17. Li Y, Wiliana T, Tam KC. Synthesis of amorphous calcium phosphate using various types of cyclodextrins. *Materials Research Bulletin* 2007; 42(5): 820-7.
18. Socrates G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. 3<sup>rd</sup> ed. New York, NY: John Wiley & Sons; 2001.

Archive of SID

## Effect of incorporating nano-particles of hydroxyapatite on bioactivity and compressive strength of dental glass-ionomer cements

Masoomeh Khaghani, Ali Doostmohammadi\*, Ahmad Monshi, Zahra Golnia

### Abstract

**Introduction:** Glass-ionomer cements (GICs) are one of the most important restorative materials in dentistry. Similarly, hydroxyapatite (HA) is of the most well known bioceramics. The aim of this study was to prepare a type of glass-ionomer cement with nano-particles of hydroxyapatite to improve GIC bioactivity and compressive strength.

**Materials and Methods:** Natural HA particles were extracted from animal bone. The ceramic component of GIC was produced by melting and characterized. HA particles were incorporated into the cement component of GI at 1, 3, 5 and 7 weight percentages. Bioactivity and compressive strength of GIC/HA composite were evaluated in a simulated body fluid (SBF). One-way ANOVA was used for data analysis ( $n = 3$ ).

**Results:** The results of characterization tests confirmed the production of GIC using the melting technique. Amorphous and glassy structure of GIC powder and its proper chemical composition were verified by characterization tests. The results of soaking test in SBF showed increased bioactivity of GIC/HA composite. Finally, the results of compressive tests showed that incorporating HA up to 5 wt% would not decrease the compressive strength of GIC.

**Conclusion:** GIC/HA nano-composite with 5 wt% of HA was the most appropriate sample regarding its bioactivity and mechanical properties for dental applications. Introducing this novel nano-composite can play an important role in improving the properties of glass-ionomer cements.

**Key words:** Compressive strength, Glass-ionomer cements, Hydroxyapatite

**Received:** 13 Aug, 2012      **Accepted:** 9 Oct, 2012

**Address:** Assistant Professor, Department of Materials Engineering, School of Materials Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Iran

**Email:** Alidstm@gmail.com

**Citation:** Khaghani M, Doostmohammadi A, Monshi A, Golnia Z. **Effect of incorporating nano-particles of hydroxyapatite on bioactivity and compressive strength of dental glass-ionomer cements.** J Isfahan Dent Sch 2013; 8(7): 593-605