

## Properties of Dental Adhesives Incorporated with Boehmite Nano-particles

A. Abkhezr<sup>1</sup>, M. Atai<sup>1\*</sup>, A.A. Behnamghader<sup>3</sup>, L. Solhi<sup>2</sup>, and T. Ebadzadeh<sup>3</sup>

1. Faculty of Medical Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University,

P.O. Box: 4515-755, Tehran, Iran

2. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

3. Materials and Energy Research Center, P.O. Box: 14155-4777, Tehran, Iran

Received 3 November 2010, accepted 13 December 2010

### ABSTRACT

The incorporation of boehmite nano-particles and its effects on the mechanical properties and bond strength of an experimental dental adhesive were studied. An adhesive solution containing ethanol, Bis-GMA, TMPTMA, HEMA and photo-initiator system (camphorquinone and DMAEMA) was prepared. Silanized boehmite nano-particles were incorporated into the adhesive in different concentrations of 0, 0.2, 0.5, 1, 2, and 5 weight percentages. The suspensions were ultrasonocated to facilitate the nano-particle dispersion. Degree of conversion of the adhesive under visible light irradiation was determined using FT-IR spectroscopy. Depth of cure, diametral tensile strength, flexural strength, and micro-shear bond strength of the adhesives were measured. Scanning electron electron microscopy was utilized to observe the fracture surface topography. The results were compared using one-way ANOVA and Tukey post-hoc test at the significance level of 0.05. The results indicated that the diametral tensile strength, flexural strength, and micro-shear bond strength increased at nano-particle contents of 0.2-0.5 wt.% and beyond this range there was a declining trend ( $p < 0.05$ ) observed in all these properties because of the nano-particle agglomeration. No significant difference was observed in flexural moduli of the adhesives with different filler contents. The study revealed that the incorporation of boehmite nanoparticles may improve the properties of dental adhesives.

#### Key Words:

dental adhesive,  
nano-particle, boehmite,  
mechanical properties,  
micro-shear bond  
strength

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.atai@ippi.ac.ir

## بررسی اثر افزودن نانوذرات بوهمیت بر خواص چسب های دندان

عطیه آب خضر<sup>۱</sup>، محمد عطایی\*<sup>۲</sup>، علی اصغر بهنام قادر<sup>۳</sup>، لاله صلحی<sup>۲</sup>، تورج عبادزاده<sup>۳</sup>

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، دانشکده مهندسی پزشکی، صندوق پستی ۷۵۵-۴۵۱۵

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

۳- تهران، پژوهشگاه مواد و انرژی، صندوق پستی ۴۷۷۷-۱۴۱۵۵

دریافت: ۸۹/۸/۱۲، پذیرش: ۸۹/۹/۲۲

### چکیده

هدف از این پژوهش، بررسی اثر افزودن نانوذرات بوهمیت به چسب دندان عاجی روی استحکام اتصال به عاج و خواص مکانیکی چسب است. نانوذرات سیلان دار شده به محلول چسب عاجی مورد بررسی در درصدهای وزنی ۰،۰/۲، ۰،۰/۵، ۱،۰/۲ و ۵ اضافه شدند و برای پخش بهتر نانوذرات محلول چسب به مدت ۲ min در معرض فراصوت قرار گرفت. محلول چسب حاوی مونومرهای ۲،۲-بیس [۴- (۲- هیدروکسی - متاکریلوکسی پروپیل) فنیل] پروپان (Bis-GMA)، ۲- (هیدروکسی اتیل) متاکریلات (HEMA) و ۲- اتیل - ۲- (هیدروکسی متیل) - ۳،۱ - پروپان دی ال تری متاکریلات (TMPTMA)، حلال اتانول و سامانه آغازگر نوری شامل کامفورکینون (CQ)، N,N-دی متیل آمینو اتیل متاکریلات (DMAEMA) بود. به وسیله FTIR درجه تبدیل پلیمر شدن چسب زیر تابش نور مریی اندازه گیری شد. برای بررسی خواص چسب، آزمون های عمق پخت، استحکام کششی قطری، استحکام خمشی و استحکام اتصال ریزبرشی انجام شد. از میکروسکوپی الکترون پویشی (SEM) برای مطالعه سطوح شکست حاصل از آزمون های استحکام خمشی و استحکام اتصال ریزبرشی استفاده شد. پس از بررسی و مقایسه آماری نتایج با استفاده از آزمون آماری ANOVA، استحکام کششی قطری و استحکام اتصال ریزبرشی برای ذرات بوهمیت، مقدار بهینه را در درصدهای وزنی ۰/۲ تا ۰/۵ از نانوذرات نشان دادند ( $p < 0.05$ ). در مدل خمشی چسب های شامل مقادیر مختلف از نانوذرات بوهمیت تغییر معنی داری مشاهده نشد ( $p > 0.05$ ). طبق نتایج به دست آمده، با افزودن نانوذرات بوهمیت در مقادیر ۰/۲ تا ۰/۵ درصد وزنی خواص مکانیکی چسب افزایش می یابد.

### واژه های کلیدی

چسب دندان،  
نانوذره، بوهمیت،  
خواص مکانیکی،  
استحکام اتصال ریزبرشی

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

## مقدمه

از راه‌های افزایش استحکام و خواص مکانیکی لایه چسب، استفاده از پرکننده‌های تقویت‌کننده است. از آن‌جا که پرکننده‌های تقویت‌کننده متعارف دارای ابعادی در محدوده میکرومتر هستند، افزودن این ذرات به محلول چسب مانع از نفوذ چسب به لایه کلاژن و توبول‌های عاجی می‌شود. بنابراین، گرایش به سمت استفاده از نانوذرات در چسب‌های دندانی هم‌چون سایر زمینه‌ها رو به گسترش است. مطالعاتی مبنی بر کاربرد نانوذرات تقویت‌کننده در سامانه‌های چسب دندانی گزارش شده است [۷]. این مطالعات نشان می‌دهند، افزایش نانوذرات سیلیکا با ابعادی در حدود ۱۰ nm موجب افزایش استحکام چسبندگی کششی شده است [۸]. هم‌چنین، با استفاده از نانورس اصلاح شده با پلی‌متیل متاکریلات [۹] و نانوذرات هیدروکسی آپاتیت [۱۰] چسب‌هایی با خواص مکانیکی و استحکام چسبندگی بیشتر به دست آمده است.

در کار حاضر، نانوذرات بوهمیت به عنوان پرکننده تقویت‌کننده در مقادیر مختلف به نوعی چسب عاجی آزمایشگاهی اضافه شد و خواص مکانیکی چسب و استحکام چسبندگی آن به عاج دندان گاو بررسی شده است. هم‌چنین، پایداری این ذرات در محلول چسب و اثر آن بر مقدار پلیمرشدن چسب مطالعه شده است.

## تجربی

## مواد

مونومر ۲،۲- بیس [۴]- (۲- هیدروکسی-۳- متاکریلوکسی پروپیل) فنیل پروپان (Bis-GMA) از شرکت Evonik (آلمان) تهیه شد. ۲- اتیل- ۲- (هیدروکسی متیل)- ۳،۱- پروپان دی‌ال تری متاکریلات (TMPTMA) و اتانول از شرکت Merck (آلمان)، ۲- (هیدروکسی اتیل) متاکریلات (HEMA) از شرکت Fluka (آلمان)، کامفورکینون (CQ)، N،N'- دی‌متیل آمینواتیل متاکریلات (DMAEMA) و ۷- متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (MPS- ۷) از شرکت Aldrich (آلمان) و نانوذرات بوهمیت از شرکت Sasol (آلمان) فراهم شد.

## دستگاه‌ها

در این پژوهش، طیف سنج زیرقرمز (FTIR) Bruker مدل EQUINOX 55 ساخت آلمان، دستگاه پخت نوری Kerr مدل Optilux 501 ساخت آمریکا، دستگاه آزمون مکانیکی یونیورسال SANTAM مدل STM-20 ساخت ایران و میکروسکوپ الکترون پویشی XMU، VEGAI، ساخت TESCAN جمهوری چک به کار گرفته شد.

هدف اصلی دندان‌پزشکی ترمیمی، جای‌گزینی ساختمان دندانی از دست رفته یا آزرده با موادی است که اعمال و ظاهر دندان را بازسازی کند. مواد مختلفی از قبیل فلزات، کامپوزیت‌ها و سرامیک‌ها در ترمیم دندان‌ها به کار می‌روند [۱]. ظاهر بسیار زیبا به همراه خواص فیزیکی و مکانیکی قابل قبول، کامپوزیت‌های دندانی را انتخاب اول برای بسیاری از ترمیم‌ها کرده است [۲]. برای فراهم کردن اتصال بهتر کامپوزیت به بافت دندان از چسب‌های دندانی استفاده می‌شود [۳]. چسب‌های دندانی محلول‌هایی با گرانش کم شامل حلال، مونومرهای آکریلاتی و آغازگرهای پلیمرشدن هستند [۴]. پس از آماده‌سازی سطح دندان (مینا یا عاج) این چسب‌ها روی سطح اعمال می‌شوند. چسب به لایه سطحی دندان که شامل الیاف کلاژن و توبول‌های عاجی است، نفوذ می‌کند. با پلیمرشدن مونومرهای چسب اتصال محکمی با ایجاد گیرهای ریزمکانیکی با سطح دندان ایجاد می‌شود. سپس، کامپوزیت دندانی روی لایه چسب اعمال می‌شود و با توجه به این که هم چسب و هم کامپوزیت از مونومرهای آکریلاتی تشکیل شده‌اند، با نفوذ مونومرها اتصال شیمیایی مناسبی بین کامپوزیت و چسب ایجاد می‌شود. بنابراین، لایه چسب به عنوان فصل مشترک بین کامپوزیت و ساختار دندان اتصال مناسبی را بین کامپوزیت و دندان فراهم می‌کند.

با توجه به بافتی که چسب روی آن اعمال می‌شود، چسب‌های دندانی به دو دسته چسب‌های مینایی و چسب‌های عاجی تقسیم می‌شوند. مینا ساختاری معدنی و حدود ۹۶ درصد هیدروکسی آپاتیت دارد و با استفاده از روش‌های آماده‌سازی هم‌چون حکاکی کردن با فسفریک اسید اتصال محکم و بادوامی را با چسب‌ها فراهم می‌کند. اما، ساختار عاج مرطوب و پویاست و حدود ۳۰ درصد آن را کلاژن و آب تشکیل می‌دهد. بنابراین، ایجاد چسبندگی مناسب به عاج مشکل‌تر است [۵]. نسل‌های متفاوتی از سامانه‌های چسب برای فراهم کردن اتصال مناسب به عاج توسعه یافته‌اند. امروزه، چسب‌های عاجی دارای اجزای مختلفی هستند که هر یک در چسبندگی به ساختار مرطوب عاج نقشی را ایفا می‌کنند. مونومرهای چندآکریلاتی شبکه پلیمری سختی را پس از پلیمرشدن ایجاد می‌کنند که استحکام و دوام لایه چسب را فراهم می‌کند. مونومرهای آب دوست نظیر هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA) در محلول چسب موجب ترشوندگی بهتر عاج و نفوذ مونومرهای آکریلاتی به آن می‌شود. حلال‌هایی چون اتانول و استون با آب مجاور شبکه کلاژنی جای‌گزین می‌شوند و مونومرها را به درون لایه کلاژن و توبول‌های عاجی می‌کشاند [۶]. افزایش استحکام لایه چسب می‌تواند موجب بهبود اتصال کامپوزیت به دندان و افزایش دوام ترمیم شود. یکی

## روش‌ها

## سیلان‌دار کردن نانوذرات

نانوذرات بوهیمیت طبق مراحل زیر سیلان‌دار شدند [۱۱]:

ابتدا، محلول حاوی ۷۰٪ اتانول و ۳۰٪ آب مقطر تهیه و با اضافه کردن استیک اسید، pH محلول به ۴-۳ رسانده شد. سپس، به نسبت ۱۰٪ وزنی پرکننده سیلان MPS-۷ به محلول اضافه و به مدت ۱ h واکنش آب کافت گروه‌های متوکسی سیلان کامل شد. در این مرحله، گروه‌های متوکسی به گروه‌های هیدروکسیل آب کافت می‌شوند که این گروه‌ها با گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح پرکننده وارد واکنش می‌شوند. سپس، نانوذرات با درصدهای وزنی ۰، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۵۰ درصد و اضافه و به مدت ۲ min به وسیله کاونده فراصوت با توان ۵۰ درصد و پالس ۶ (هر پالس ۱ ثانیه) فراصوت دهی شد. به محلول به مدت دو هفته زمان داده شد تا افزون بر کامل شدن واکنش، پرکننده‌ها کاملاً خشک شوند. در نهایت، پرکننده‌ها در آسیاب گلوله‌ای آسیاب شد تا کلوخه‌های نانوذرات که در مرحله خشک کردن ایجاد می‌شوند، به خوبی باز شوند.

## تهیه چسب

سامانه چسب عاجی تک‌جزیی مورد استفاده مطابق با فرمول‌بندی جدول ۱ ساخته شد. مونومرها در حلال اتانول حل شدند. پیش از اضافه کردن سامانه آغازگر، نانوذرات در درصدهای مشخص به محلول چسب اضافه و به مدت ۲ min به وسیله کاونده فراصوت در شرایط قبل فراصوت دهی شدند. سپس، سامانه آغازگر شامل ۵٪ درصد وزنی آغازگر (کامفورکینون) و ۵٪ درصد وزنی فعال‌کننده (DMADME) به محلول‌های چسب اضافه و چسب‌ها داخل شیشه‌های مقاوم به عبور نور نگه‌داری شدند.

برای انجام آزمون‌های خواص مکانیکی، محلول‌های چسب در

جدول ۱ - فرمول‌بندی چسب‌دندانی عاجی استفاده شده.

مقدار (wt%)	مواد
۲۵	Bis-GMA
۱۸	HEMA
۱۵	TMPTMA
۱۲	UDMA
۰/۵	DMAEMA
۲۹	اتانول
۰/۵	کامفورکینون

گرم‌خانه خلاء در دمای محیط و دور از نور قرار گرفتند تا اتانول آنها کاملاً تبخیر شود و به وزن ثابت برسند.

## بررسی پایداری پخش پرکننده در چسب

پایداری پخش نانوذرات در محلول چسب حاوی ۱ درصد وزنی نانوذرات به کمک دستگاه تجزیه‌گر جدایش (Separation Analyzer) (LUMiReader<sup>®</sup>/1416.1, LUM, Germany) بررسی و مقدار رسوب ذرات در مدت ۱۲ h معین شد. منحنی خروجی دستگاه به شکل درصد عبور نور بر حسب موقعیت خط رسوب ذره در لوله رسم شد. شیب و شدت نور دستگاه به ترتیب صفر و ۲۵ درصد بود.

## اندازه‌گیری درجه تبدیل نمونه‌های چسب زیر تابش نور

درجه تبدیل نمونه‌های چسب حاوی ۰ و ۵ درصد وزنی نانوذرات با روش طیف‌سنجی زیرقرمز (FTIR) اندازه‌گیری شد. برای این منظور مخلوط چسب بین دو لایه نازک فیلم پلی اتیلن قرار گرفت. حلال آن با جریان هوا خارج شد و به وسیله دستگاه طیف‌سنجی مقدار جذب آنها در دو عدد موجی  $1608 \text{ cm}^{-1}$  (ناحیه جذب پیوند دوگانه آروماتیک که به عنوان پیک مرجع در نظر گرفته شد) و  $1637 \text{ cm}^{-1}$  (ناحیه جذب پیوند دوگانه متاکریلات در مونومرهای چسب) اندازه‌گیری شد. سپس، لایه چسب از یک سوی فیلم پلی اتیلن برای ۲۰ s به وسیله دستگاه پخت نوری زیر تابش نور مری در محدوده طول موج ۴۵۰-۵۰۰ nm و شدت حدود  $500 \text{ mW/cm}^2$  قرار گرفت. پس از پخت نیز طیف زیرقرمز نمونه در محدوده مزبور برداشت شد. با استفاده از نسبت جذب در این اعداد موجی درصد تبدیل به ترتیب زیر محاسبه شد [۱۲]:

$$\%DC = (1 - [(1637 \text{ cm}^{-1}) / (1608 \text{ cm}^{-1})]_{\text{after cure}} / [(1637 \text{ cm}^{-1}) / (1608 \text{ cm}^{-1})]_{\text{before cure}}) \times 100 \quad (1)$$

## آزمون استحکام کششی قطری

این آزمون از استاندارد ADA 27 برای رزین‌های نورپخت اقتباس شد [۱۳]. به این منظور از قالب‌هایی استوانه‌ای از جنس فولاد ضدزنگ با قطر ۶ mm و ارتفاع ۳ mm استفاده شد. محلول چسب حاوی درصدهای وزنی مختلف از نانوذرات بوهیمیت سیلان‌دار شده، پس از تبخیر حلال، داخل قالب‌ها ریخته شد. با اعمال نور به مدت ۴۰ s از هر دو سوی قالب، چسب‌ها پخت شدند. سپس، نمونه‌های پخت شده برای انجام آزمون از قالب خارج شدند. برای هر گروه ۵ نمونه آماده شد. نمونه‌ها پیش از آزمون به مدت ۲۴ h در آب مقطر نگه‌داری شدند. پس از آن، نمونه‌ها در آزمون فشاری با سرعت ۱۰ mm/min قرار گرفته و

استحکام فشاری قطری به کمک معادله (۲) محاسبه شد:

$$DTS = \frac{2P}{\pi DL} \quad (2)$$

که در آن P نیرو در لحظه شکست به نیوتن، D قطر و L ضخامت نمونه به میلی متر است.

### آزمون استحکام خمشی

آزمون استحکام خمشی بر اساس استاندارد ISO 4049 2009 انجام شد [۱۴]. در این آزمون نمونه های چسب در قالب های مکعب مستطیل با ابعاد ۲۵×۲۵×۲ mm قالب گیری و پخت شدند. نمونه های تهیه شده پس از پخت و نگه داری در آب مقطر به مدت ۲۴ h، زیر آزمون خمش سه نقطه ای با سرعت ۰/۵ mm/min قرار گرفتند. استحکام خمشی (FS) سپس از معادله (۳) محاسبه شد:

$$FS = 3PL/2bd^2 \quad (3)$$

که در آن P نیرو در لحظه شکست بر حسب نیوتن، L طول فاصله تکیه گاه ها و معادل ۲۰ mm، b ضخامت و d ارتفاع نمونه بر حسب میلی متر است. مدول کشسانی خمشی از شیب منحنی تنش - کرنش در ناحیه خطی محاسبه شد.

### آزمون عمق پخت

آزمون عمق پخت بر اساس استاندارد ISO 4049 2009 انجام شد [۱۴]. در این آزمون، قالب استوانه ای شکل با ارتفاع ۶ mm و قطر ۴ mm روی یک صفحه شیشه ای قرار گرفت و با چسب مورد آزمون پر شد. سپس، از بالا به مدت ۴۰ s زیر تابش نور قرار گرفت. بلافاصله پس از کامل شدن تابش، نمونه از قالب جدا شد و مواد پخته نشده در انتهای پایینی نمونه با کاردک پلاستیکی جدا شد. ارتفاع ماده پخت شده با کولیس اندازه گیری شد و مقدار به دست آمده بر ۲ تقسیم و این مقدار به عنوان عمق پخت گزارش شد.

### اعمال چسب روی دندان و اندازه گیری اتصال ریزبری

این مطالعه به روش تجربی روی ۳۵ دندان جلوی گاو انجام شد. دندان های کشیده شده به مدت یک هفته در محلول فرمالین ۱۲٪ نگه داری شدند. یک هفته پیش از شروع آزمایش، سطح تاج و ریشه دندان ها از هر نوع جرم و بافت نرم تمیز شد و در آب مقطر نگه داری شد. دندان ها به طور تصادفی به هفت گروه ۵ تایی تقسیم شدند و

میانی دندان ها از بخش لیپال (لبی) با استفاده از صفحه برش دهنده در جهت محور طولی دندان و در محیط مرطوب ساییده شدند، به نحوی که عاج دندان نمایان شود. بخش ریشه و لینگوال (قسمتی که در تماس با زبان است) جدا شد تا صفحه ای با ضخامت حدود ۲ mm تهیه شود. سطح به دست آمده با کاغذ سیلیکون کارباید گریت ۶۰۰ و به دنبال آن گریت ۱۰۰۰ (Soft Flex, Germany) در زیر جریان آب پرداخت شد تا سطحی کاملاً صاف و لایه اسمیر یکنواختی ایجاد شود. سطح عاج دندان ها ابتدا به وسیله ژل فسفریک اسید ۳۵٪ (SDS, Kerr) به مدت ۱۵ s حکاکی شد. سپس، به مدت ۱۵ s با آب شست و شو داده شد. آب اضافه سطح به وسیله دستمال کاغذی جذب شد، طوری که مقداری رطوبت بر سطح عاج باقی بماند. در این مرحله با استفاده از برس کاملاً آغشته شده به چسب دو لایه از سامانه چسب آزمایشی شامل درصدهای مختلف پرکننده به سطح عاج حکاکی شده اعمال شد. سپس، با استفاده از فشار ملایم هوا به مدت ۱۰ s حلال چسب حذف شد تا سطحی با نمای شفاف روی عاج ایجاد شد. شش گروه شامل چسب با مقادیر ۰، ۰/۲، ۰/۵، ۱، ۲ و ۵ درصد از ذرات بوهمیت سیلان دار بودند. به منظور مقایسه مقدار استحکام اتصال ریزبرشی در سامانه های چسبده عاجی آزمایشی از یک سامانه باند تجاری معتبر (ESPE, USA) Adper" Single Bond Plus (3M) به عنوان هدف استاندارد در گروه هفتم استفاده شد. در این گروه پس از حکاکی کردن دندان ها نمونه ها با اسید و شست و شوی آنها چسب تجاری مزبور طبق دستور کارخانه در سطح عاج اعمال شد. پس از اعمال چسب روی دندان ها و حذف حلال، چسب به مدت ۲۰ s به وسیله دستگاه تابش نور پخت شد. برای اعمال کامپوزیت ترمیمی روی لایه چسب، ابتدا سیلندرهای سیلیکونی به قطر داخلی ۰/۸ mm و ارتفاع ۷۵ mm روی یک صفحه شیشه ای صاف قرار داده شد. سپس، کامپوزیت ترمیمی (Kerr, USA) "Premise" با استفاده از اسپاتول و نوک سوند به دقت داخل این سیلندرها قرار گرفت. مجموعه سیلندر شامل کامپوزیت به روی سطح عاج چسب خورده منتقل شد. با اعمال نور کامپوزیت (۴۰ s) با شدت ۵۰۰ mW/cm<sup>۲</sup> روی لایه چسب پخت شد. در انتها، سیلندر سیلیکونی به دقت با ایجاد برش عمودی به وسیله تیغ بیستوری بریده و جدا شد تا استوانه ای از کامپوزیت به قطر حدود ۰/۸ mm در سطح عاج ایجاد شود [۱۵]. هر قطعه عاجی که استوانه های کامپوزیتی به آن چسبیده بود، با استفاده از یک چسب سیانوآکریلات به فک دستگاه آزمون مکانیکی یونیورسال برای انجام آزمون استحکام ریز برشی متصل شد. یک سیم فلزی نازک و نرم با قطر ۰/۲ mm و به شکل حلقه، به دور هر استوانه کامپوزیتی قرار گرفت، طوری که حلقه فلزی نیمه پایین محیط استوانه را در بر گرفته و در تماس با سطح دندان باشد. هم چنین، دقت شد تا حلقه

خواص کامپوزیت به درجه تبدیل بستگی دارد، بررسی اثر متغیر مستقل مقدار پرکننده باید در درجه تبدیل یکسان انجام شود تا مقایسه ها معتبر باشند. در طیف سنجی زیرقرمز با استفاده از اندازه گیری مقدار جذب پیش و پس از پخت در اعداد موجی  $1608$  و  $1637 \text{ cm}^{-1}$  می توان درجه تبدیل را اندازه گیری کرد. جذب در این اعداد موجی مربوط به پیوندهای دوگانه است. پیک ظاهر شده در عدد موجی  $1608 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند دوگانه حلقه آروماتیک و پیک در ناحیه عدد موجی  $1637 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند دوگانه گروه متاکریلات است. در پلیمر شدن مونومرهای آکریلاتی چسب، به علت پدیده کنترل نفوذی تمام پیوندهای دوگانه متاکریلاتی به پلیمر تبدیل نمی شوند و تقریباً ۳۰-۴۰ درصد گروه های متاکریلاتی واکنش نداده باقی می ماند. درجه تبدیل، درصد پیوندهای دوگانه مصرف شده را نشان می دهد. در واقع، نسبت جذب در دو عدد موجی  $1637$  به  $1608 \text{ cm}^{-1}$  معیاری از پیوندهای دوگانه مصرف شده است. افزودن پرکننده به رزین می تواند بر شفافیت آن و بنابراین مقدار پلیمر شدن نوری کامپوزیت حاصل مؤثر باشد. در کار حاضر، درجه تبدیل نمونه بدون پرکننده با نمونه شامل بیشترین مقدار پرکننده (۵ درصد وزنی) مقایسه شد. در حالی که افزودن پرکننده موجب کاهش نفوذ نور به درون چسب و کاهش درجه تبدیل شود، این اثر باید در بیشترین مقدار پرکننده مشهود تر باشد. نتایج این طیف سنجی نشان می دهد، تفاوت معنی داری بین درجه تبدیل نمونه بدون پرکننده با  $DC\% = 55 \pm 6$  و نمونه شامل ۵ درصد وزنی پرکننده با  $DC\% = 57 \pm 3$  وجود ندارد ( $p > 0.05$ ). بنابراین، مقایسه خواص مکانیکی در سایر مقادیر نیز قابل اطمینان هستند.

### عمق پخت

برای اطمینان از عدم اثر افزایش پرکننده بر مقدار پلیمر شدن چسب در ضخامت های بیشتر که نمونه های خواص مکانیکی را شامل می شود، آزمون تعیین عمق پخت انجام شد. این آزمون ضخامتی از نمونه را نشان می دهد که به طور قابل اطمینان پخت شده باشد. شکل ۲ نتایج آزمون پخت را نشان می دهد. همان طور که از شکل پیداست، تفاوت معنی داری بین پخت نمونه های شامل درصدهای متفاوت نانوذره وجود ندارد ( $p > 0.05$ ). بنابراین، با توجه به نتیجه عمق پخت و درجه تبدیل می توان نتیجه گرفت که نمونه های حاوی درصدهای مختلف پرکننده در فرایند پخت به درجه یکسانی از پلیمر شدن رسیده اند و مقایسه خواص مکانیکی با توجه به متغیر مستقل مقدار پرکننده قابل اطمینان است.

فلزی به موازات سطح دندان حرکت داشته باشد. نیروی برشی با سرعت بارگذاری  $1 \text{ mm/min}$  اعمال شد تا نمونه ها شکسته شد. استحکام ریز برشی با توجه به سطح مقطع استوانه کامپوزیتی از معادله (۴) محاسبه شد که در آن R شعاع استوانه کامپوزیتی است [۱۰]:

$$(4) \quad \text{استحکام ریز برشی} = \frac{F}{\pi R^2}$$

### میکروسکوپی الکترون پویشی

سطح شکست نمونه های حاوی ۰ و ۰/۲ درصد وزنی نانوذره در آزمون استحکام خمشی و نمونه های حاوی ۰/۵ و ۵ درصد وزنی از نانوذرات بوهمیت در آزمون ریز برشی پس از پوشش دهی با طلا به وسیله میکروسکوپ الکترون پویشی مشاهده شد.

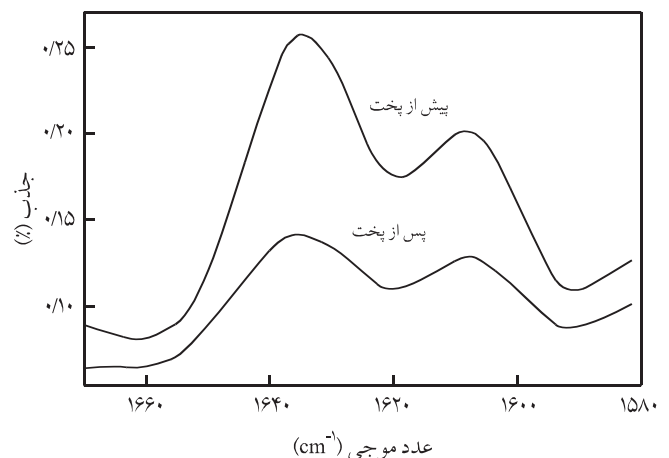
### تحلیل آماری داده ها

داده های آزمون های خواص مکانیکی ( $n = 5$ )، درجه تبدیل ( $n = 3$ ) و عمق پخت ( $n = 3$ ) با استفاده از آزمون آماری ANOVA تک جهتی با استفاده از نرم افزار SPSS تحلیل و مقایسه شد.

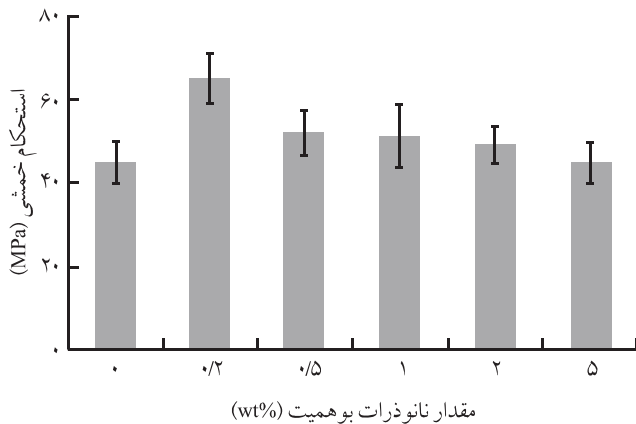
### نتایج و بحث

#### درجه تبدیل

شکل ۱ طیف های FTIR را برای نمونه های حاوی ۵ درصد نانوذرات بوهمیت پیش و پس از پخت به عنوان نمونه نشان می دهد. از آن جا که



شکل ۱ - نمودار FTIR برای نمونه حاوی ۵ نانوذرات بوهمیت پیش و

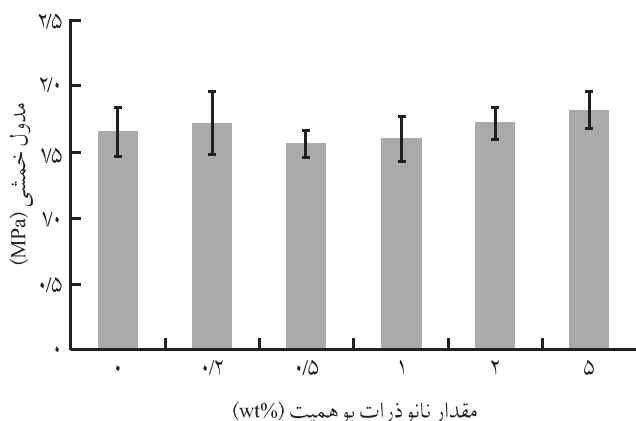


شکل ۴ - استحکام خمشی چسب حاوی مقادیر مختلف نانوذرات بوهمیت.

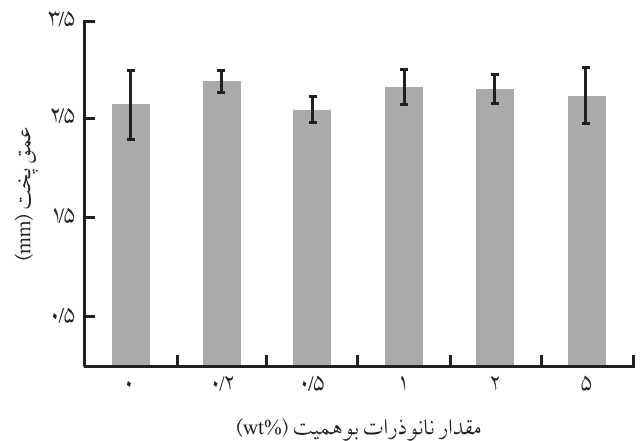
مختلف نانوذرات بوهمیت به ترتیب در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که شکل ۴ نشان می‌دهد، با افزایش نانوذرات بوهمیت تا مقدار ۰/۲ درصد، استحکام خمشی افزایش یافته است ( $p < 0.05$ ). هم‌چنین، با توجه به شکل ۵ (مدول خمشی) تفاوت معنی‌داری بین مدول خمشی نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف نانوذرات مشاهده نشد ( $p > 0.05$ ). افزایش استحکام خمشی تا مقدار ۰/۲ درصد وزنی به دلیل استحکام زیاد و خواص تقویت‌کنندگی نانوذرات بوهمیت است و کاهش استحکام پس از آن را می‌توان به تشکیل تجمع نانوذره در ماتریس پلیمری و ایجاد نقاط ضعف در کامپوزیت حاصل ارتباط داد.

#### مطالعه سطوح شکست به وسیله میکروسکوپ الکترون پویشی

در شکل ۶، تصویر SEM مربوط به سطح شکست نمونه بدون پرکننده و



شکل ۵ - مدول خمشی چسب حاوی مقادیر مختلف نانوذرات بوهمیت.



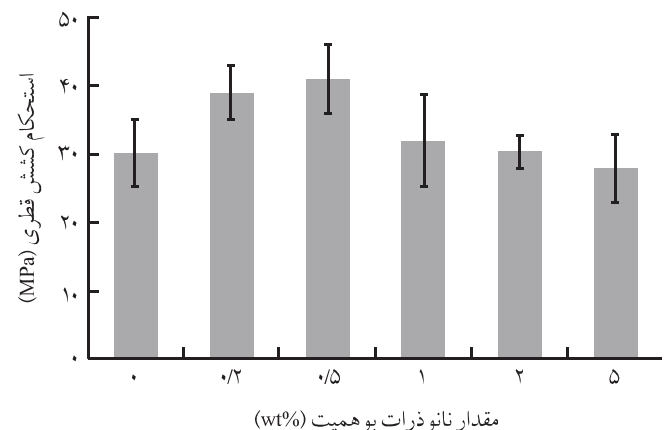
شکل ۲ - عمق پخت چسب حاوی مقادیر مختلف نانوذرات بوهمیت.

#### استحکام کششی قطری

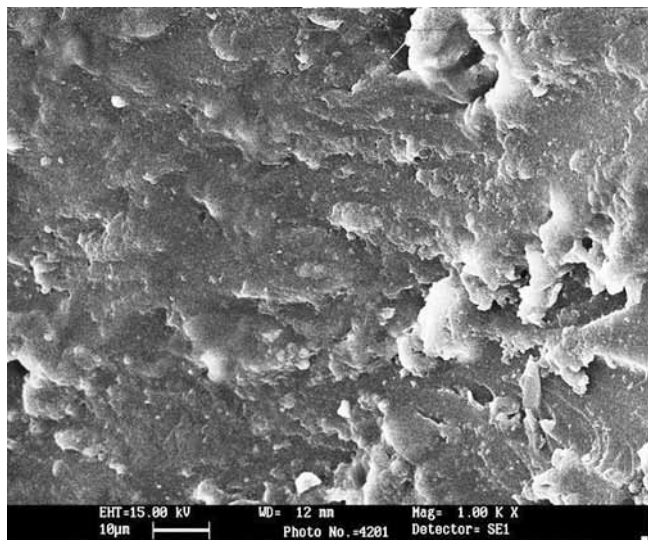
در شکل ۳ استحکام کششی قطری نمونه‌های مختلف با یک‌دیگر مقایسه شده‌اند. این شکل افزایش استحکام کششی قطری را تا مقدار ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات بوهمیت نشان می‌دهد که با افزایش مقدار پرکننده ۵ درصد وزنی این استحکام کاهش می‌یابد ( $p < 0.05$ ). افزایش استحکام تا ۰/۵ درصد وزنی نانوذره را می‌توان به اثر تقویت‌کنندگی نانوذرات بوهمیت نسبت داد. کاهش استحکام در مقادیر بیشتر نانوذره به دلیل تشکیل تجمع نانوذرات بوهمیت در ماتریس پلیمری است که سبب ایجاد نقاط ضعیفی در ماتریس شده‌اند. این نقاط ضعیف می‌توانند نقاط شروع برای ایجاد و رشد ترک باشند [۱۰].

#### استحکام خمشی

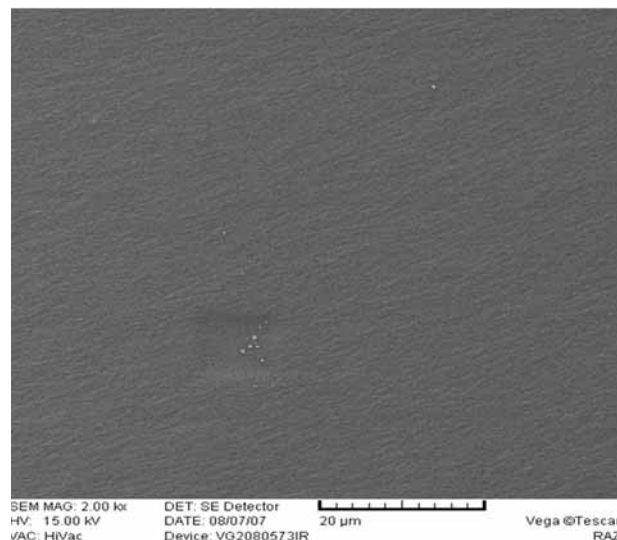
نتایج مربوط به استحکام و مدول خمشی نمونه‌های حاوی مقادیر



شکل ۳ - استحکام کششی قطری چسب حاوی مقادیر مختلف نانوذرات بوهمیت.



شکل ۷- تصویر SEM مربوط به سطح شکست نمونه حاوی ۰/۲ درصد وزنی پرکننده در آزمون استحکام خمشی.



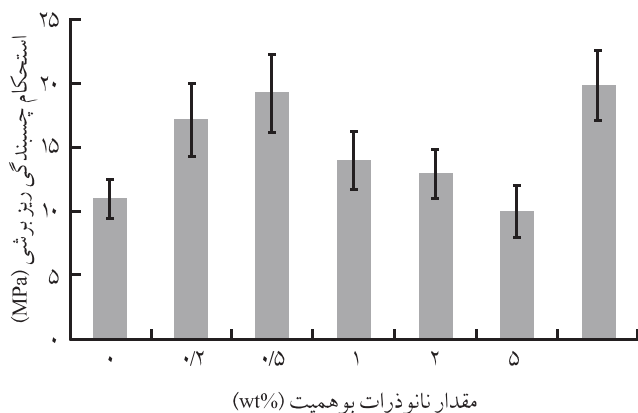
شکل ۶- تصویر SEM مربوط به سطح شکست نمونه بدون پرکننده در آزمون استحکام خمشی.

از دندان گاو که در دسترس تر است در آزمون استحکام اتصال ریزبرشی استفاده کرد [۲۱-۲۳]. در کار حاضر، آزمون روی دندان گاو انجام شد. شکل ۸، روند تغییرات مقدار استحکام اتصال ریزبرشی عامل چسبنده عاجی نسل پنجم حاوی غلظت‌های مختلف نانوذرات بوهیمیت را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل بیشترین افزایش چسبندگی برای گروه نانوذرات بوهیمیت در ۰/۵ درصد وزنی مشاهده می‌شود که پس از آن با افزایش درصد پرکننده تجمع نانوذرات بوهیمیت که روی سطح لایه هیبرید قرار می‌گیرد، مانع از نفوذ چسب به شبکه کلاژنی می‌شود. بنابراین، درهم‌گیری ریزمکانیکی که عمده‌ترین دلیل چسبندگی چسب‌های دندانی است، کاهش یافته و در نتیجه مقدار استحکام اتصال

در شکل ۷، نمونه حاوی ۰/۲ درصد نانوذرات بوهیمیت است. این سطوح شکست مربوط به آزمون استحکام کششی اند. در حالت بدون پرکننده سطح شکست سطحی آینه‌ای است، در حالی که با افزایش پرکننده سطح شکست حالت زبر پیدا می‌کند. تغییر زبری سطح نشان‌دهنده تغییر ساز و کار شکست ماده است. در نمونه با سطح شکست زبرتر انتظار می‌رود، در فرایند شکست ترک مسیر بیشتری را طی کند و بنابراین انرژی بیشتری برای شکست صرف شود. تغییر در الگوی شکست پلیمرها با افزایش نانوذرات به عنوان معیاری برای افزایش انرژی شکست گزارش شده است [۱۰، ۱۶]. از سوی دیگر، باید در نظر داشت که افزایش مقدار پرکننده در صورتی که پخش آن در ماتریس و سطح مشترک پرکننده و ماتریس مناسب نباشد، می‌تواند منجر به افت خواص مکانیکی شود. یعنی وجود تجمع‌های پرکننده می‌تواند نقاط وضعی را در کامپوزیت ایجاد کند که منشأ شروع ترک و پیش‌رفت آن باشد.

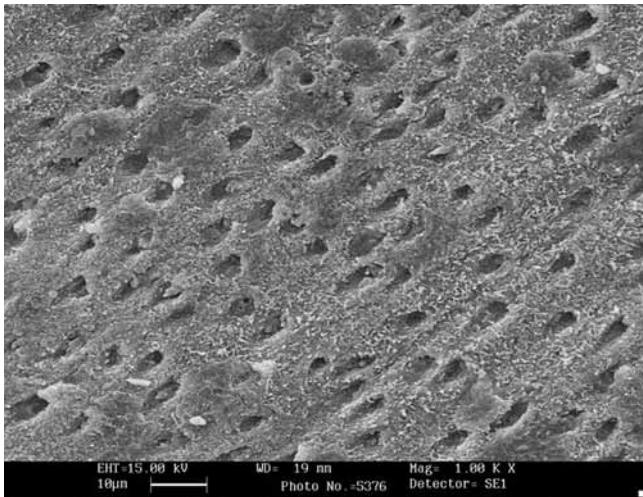
#### اثر نانوذرات بوهیمیت روی استحکام اتصال ریزبرشی

استحکام اتصال ریزبرشی یکی از آزمون‌هایی است که در بررسی چسبندگی به ساختار دندان معمول شده است. سطح مقطع کوچک بین ماده چسبنده و دندان در این آزمون باعث می‌شود که ماهیت برشی نیروی وارد شده حفظ شود و مؤلفه‌های نیرو در سایر جهات حداقل شوند [۱۷]. این آزمون روی دندان سالم کشیده شده انسان انجام می‌شود [۱۸]. نشان داده شده است که انجام آزمون چسبندگی روی دندان گاو نتایج مشابهی با دندان انسان به دست می‌دهد [۱۹، ۲۰]. بنابراین، می‌توان



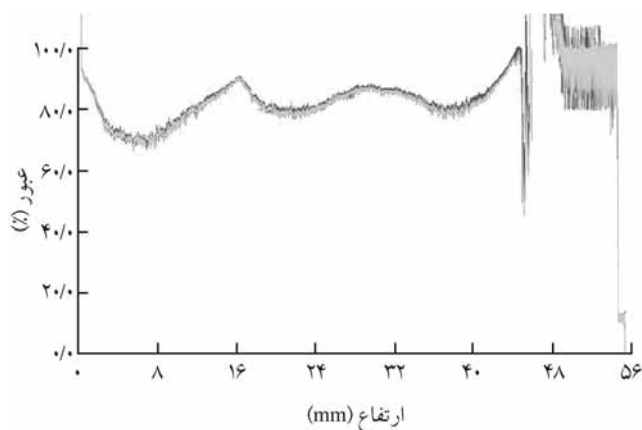
شکل ۸ - استحکام اتصال ریزبرشی چسب حاوی مقادیر مختلف نانوذرات بوهیمیت.



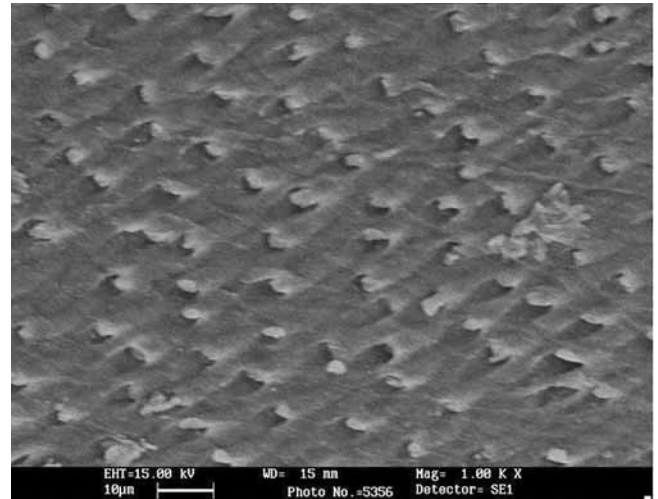


شکل ۱۰ - تصویر SEM مربوط به سطح شکست کامپوزیت چسبباندۀ شده روی سطح دندان گاو با چسب حاوی ۵ درصد وزنی پرکننده (تجمع ذرات پرکننده و افزایش گرانیوی چسب مانع نفوذ کامل چسب به داخل توبول‌های عاجی شده است).

مهم‌ترین محدودیت‌های استفاده از پرکننده در سامانه‌های با گرانیوی کم است. بنابراین، مطلوب است که پایداری نانوذرات استفاده شده در این پژوهش در محلول چسب مورد آزمون قرار گیرد. تجزیه گر جداول و سیله‌ای است که این پایداری را به شکل تابعی از زمان و ارتفاع رسوب در محلول نشان می‌دهد. شکل ۱۱ منحنی‌های رسوب محلول‌های چسب حاوی ۱ درصد وزنی نانوذره را در زمان‌های مختلف نسبت به ارتفاع لوله نشان می‌دهد. با توجه به شکل پس از گذشت ۱۲ h رسوبی در محلول چسب مشاهده نمی‌شود که این امر



شکل ۱۱ - نمودار عبور نور برحسب ارتفاع لوله (تغییر مشهودی در مقدار عبور نور پس از ۱۲ h مشاهده نمی‌شود).



شکل ۹ - تصویر SEM مربوط به سطح شکست کامپوزیت چسبباندۀ شده روی سطح دندان گاو با چسب حاوی ۰/۵ درصد وزنی پرکننده (زوائد چسب که به داخل توبول‌های عاجی نفوذ کرده‌اند، مشاهده می‌شود).

ریزبرشی کاهش می‌یابد. هم‌چنین نتایج این آزمون نشان می‌دهد، نمونه حاوی ۰/۵ درصد وزنی پرکننده بوهمیت استحکام چسبندگی معادل نمونه تجاری Single Bond ارائه می‌دهد که از چسب‌های معتبر در دندان پزشکی است.

#### مطالعه سطح دندان با میکروسکوپ الکترون پویشی در آزمون اتصال ریزبرشی

شکل ۹، تصویر SEM مربوط به سطح شکست کامپوزیت چسبباندۀ شده روی سطح دندان گاو به وسیله چسب حاوی ۰/۵ درصد وزنی و شکل ۱۰ مربوط به چسب حاوی ۵ درصد وزنی نانوذرات بوهمیت است. در تصویر سطح شکست کامپوزیت حاوی ۰/۵ درصد وزنی پرکننده، سطح شکست کامپوزیت و توبول‌های عاجی نشان داده شده‌اند که چسب به داخل توبول‌ها نفوذ کرده‌اند. در حالی که با افزایش پرکننده دیده می‌شود که چسب به راحتی داخل توبول‌ها نفوذ پیدا نکرده است. این امر تأیید کننده اثر نامطلوب افزایش پرکننده در مقادیر زیاد است. به نظر می‌رسد، با افزایش درصد پرکننده بیش از ۰/۵ درصد وزنی پدیده توده شدن پرکننده به وجود می‌آید که همین امر سبب کاهش نفوذ چسب به داخل توبول‌های عاجی می‌شود [۹،۱۰].

#### پایداری پخش نانوذرات در محیط چسب

رسوب پرکننده‌های تقویت کننده معدنی در محلول‌های رقیق از

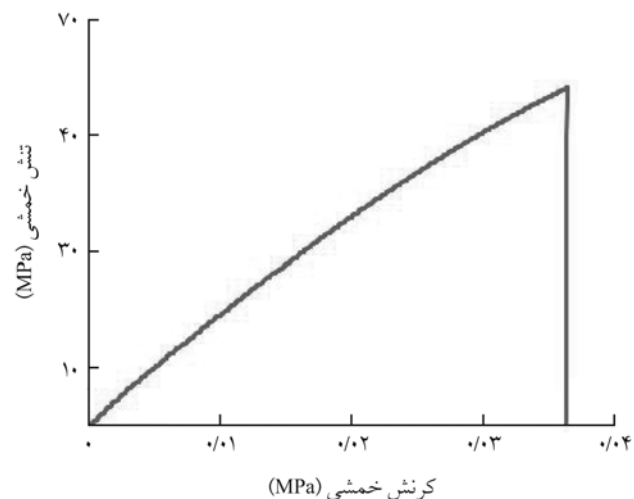
دست آمده از آزمون های استحکام خمشی، استحکام کششی قطری و آزمون اتصال ریزبرشی، با افزودن نانوذرات بوهمیت خواص مکانیکی افزایش و سپس کاهش یافت و بهینه خواص مکانیکی در درصد های وزنی ۰/۲ تا ۰/۵ از بوهمیت به دست آمد.

برای توجیه افزایش خواص مکانیکی با استفاده از نانوذرات بوهمیت می توان گفت، ترک ها در مجاورت نانوذرات بوهمیت به دلیل زیاد بودن سطح تماس پرکننده و ماتریس پلیمری مسیر طولانی را طی می کنند. هم چنین، به دلیل استحکام زیاد نانوذرات بوهمیت ترک ها برای رشد و شکست نمونه نیاز به نیروی بیشتری دارند. البته شایان ذکر است، با افزایش درصد وزنی پرکننده گرانیوی چسب زیاد می شود و نیز نانوذرات بوهمیت تشکیل کلوخه و تجمع می دهند. این تجمع یا همان پدیده کلوخه شدن سبب ایجاد نقاط ضعیفی در ماتریس پلیمری می شود و این نقاط ضعیف محل هایی برای شروع و رشد ترک ها می شوند. منحنی های تنش - کرنش در آزمون استحکام خمشی (نمونه ای از منحنی های تنش - کرنش که نشان دهنده شکست ترد است، در شکل ۱۲ آمده است). هم چنین نمونه های این آزمون در بررسی میکروسکوپی از سطوح شکست نشان می دهد، نوع شکست نمونه ها ترد است. با افزایش پرکننده گرچه زبری سطح افزایش می یابد، ولی هم چنان شکست از نوع ترد است.

با آزمون اتصال ریزبرشی و هم چنین با بررسی میکروسکوپی سطوح شکست کامپوزیت از سطح دندان حاصل از آزمون اتصال ریزبرشی مشاهده شد که در درصد های زیاد پرکننده، پدیده تجمع ذرات رخ می دهد و نفوذ چسب به داخل توپول های عاجی کمتر می شود، هم چنین افزودن نانوذرات گرانیوی چسب را افزایش می دهد. در نتیجه نفوذ مونومر های چسب به درون لایه کلاژن و هم چنین توپول های عاجی کاهش می یابد. مجموعه این عوامل باعث افت استحکام چسبندگی در مقادیر زیاد پرکننده می شود.

## مراجع

1. Powers J. and Sakaguchi R., *Craigs Restorative Dental Materials*, Mosby Elsevier, 2006.
2. O'Brien W., *Dental Materials and their Selection*, Quintessence, Chicago, 1997.
3. Roulet, J.F. and DeGrange M., *Adhesion: The Silent Revolution in Dentistry*, Quintessence, 2000.
4. Van Landuyt K.L., Snauwaert J., De Munck J., Peumans M., Yoshida Y., Poitevin A., Coutinho E., Suzuki K., Lambrechts P.,



شکل ۱۲ - نمونه ای از منحنی تنش - کرنش در آزمون استحکام خمشی که نشان دهنده شکست ترد است.

نشان دهنده پایداری بسیار خوب نانوذرات بوهمیت در محلول چسب است. این آزمون برای چسب حاوی ۱ درصد وزنی پرکننده انجام شد. بدیهی است، در مقادیر کمتر پرکننده پایداری بیشتری مشاهده می شود. در کاربرد، دندانپزشک چسب را در مدت چند دقیقه روی سطح دندان اعمال می کند. بنابراین، زمان پایداری مزبور برای چسب های دندانی بسیار مطلوب است. شایان ذکر است، در استفاده از چسب های دندانی که حاوی پرکننده هستند، به کاربر توصیه می شود که پیش از کاربرد ظرف محتوی چسب را به خوبی تکان دهند.

## نتیجه گیری

اثر افزودن نانوذرات بوهمیت به چسب دندانی عاجی روی استحکام اتصال به عاج و خواص مکانیکی چسب بررسی شد. با توجه به نتایج به

and Van Meerbeek B., Systematic Review of the Chemical Composition of Contemporary Dental Adhesives, *Biomaterials*, **28**, 3757-3785, 2007.

5. Roberson T., Heymann H., and Swift E., *Sturdevants Art and Science of Operative Dentistry*, Mosby St. Louis, 2002.

6. Vaidyanathan T.K. and Vaidyanathan J., Recent Advances in the Theory and Mechanism of Adhesive Resin Bonding to Dentin: A Critical Review, *J. Biomed. Mater. Res., Part B, Appl. Biomat.*,

- 88B**, 558-578, 2009.
7. Conde M., Zanchi C., Rodrigues-Junior S., Carreão N., Ogliari F., and Piva E., Nanofiller Loading Level: Influence on Selected Properties of an Adhesive Resin, *J. Dentist.*, **37**, 331-335, 2009.
  8. Kim J.S., Cho B.H., Lee I.B., Um C.M., Lim B.S., Oh M.H., Chang C.G., and Son H.H., Effect of the Hydrophilic Nanofiller Loading on the Mechanical Properties and the Microtensile Bond Strength of an Ethanol-based One-bottle Dentin Adhesive, *J. Biomed. Mater. Res., Part B, Appl. Biomat.*, **72B**, 284-291, 2005.
  9. Atai M., Solhi L., Nodehi A., Mirabedini S.M., Kasraei S., Akbari K., and Babanzadeh S., PMMA-grafted Nanoclay as Novel Filler for Dental Adhesives, *Dent. Mater.*, **25**, 339-347, 2009.
  10. Sadat-Shojai M., Atai M., Nodehi A., and Khanlar L., Hydroxyapatite Nanorods as Novel Fillers for Improving the Properties of Dental Adhesives: Synthesis and Application, *Dent. Mater.*, **26**, 471-482, 2010.
  11. Atai M., Yassini E., Amini M., and Watts D.C., The Effect of a Leucite-containing Ceramic Filler on the Abrasive Wear of Dental Composites, *Dent. Mater.*, **23**, 1181-1187, 2007.
  12. Atai M. and Motevasselian F., Temperature Rise and Degree of Photopolymerization Conversion of Nanocomposites and Conventional Dental Composites, *Clin. Oral. Invest.*, **13**, 309-316, 2009.
  13. ANSI/ADA, Specification No. 27, Direct Filling Resins, 1993.
  14. ISO 4049, Dentistry-Polymer-based Restorative Materials, 2009.
  15. McDonough W.G., Antonucci J.M., He J., Shimada Y., Chiang M.Y.M., Schumacher E.G., and Schultheisz C.R., A Microshear Test to Measure Bond Strengths of Dentin-Polymer Interfaces, *Biomaterials*, **23**, 3603-3608, 2002.
  16. Mirzataheri M., Atai M., and Mahdavian A., Physical and Mechanical Properties of Nanocomposite Barrier Film Containing Encapsulated Nanoclay, *J. Appl. Polym. Sci.* (In Press), 2010.
  17. McDonough W. and Antonucci J., A Microshear Test to Measure Bond Strengths of Dentin-polymer Interfaces, *Biomaterials*, **23**, 3603-3608, 2002.
  18. Shimada Y., Senawongse P., Harnirattisai C., Burrow M., Nakaoki Y., and Tagami J., Bond Strength of Two Adhesive Systems to Primary and Permanent Enamel, *Operat. Dent.*, **27**, 403-409, 2002.
  19. Krifka S., Borzsonyi A., Koch A., Hiller K.A., Schmalz G., and Friedl K.H., Bond Strength of Adhesive Systems to Dentin and Enamel-Human vs. Bovine Primary Teeth in Vitro, *Dent. Mater.*, **24**, 888-894, 2008.
  20. Nakamichi I., Iwaku M., and Fusayama T., Bovine Teeth as Possible Substitutes in the Adhesion Test, *J. Dent. Res.*, **62**, 1076-1081, 1983.
  21. Davies B., Dunne S.M., Mokhtari M., and Nicholson J., A Comparison of the Shear Bond Strength of Composite Resin Bonded by a Fourth and a Fifth Generation Dental Adhesive to Bovine Teeth, *Prim. Dent. Care.*, **6**, 103-106, 1999.
  22. Sano H., Shono T., Sonoda H., Takatsu T., Ciucchi B., Carvalho R., and Pashley D., Relationship between Surface Area for Adhesion and Tensile Bond Strength-evaluation of a Micro-tensile Bond test, *Dent. Mater.*, **10**, 236-240, 1994.
  23. Camargo M.A., Roda M.I., Marques M.M., and de Cara A.A., Micro-tensile Bond Strength to Bovine Sclerotic Dentine: Influence of Surface Treatment, *J. Dent.*, **36**, 922-927, 2008.