

## سنتز نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ در سیمان دندانی GIC به منظور بهبود آزادسازی فلوراید\*

سحر صالحی<sup>(۱)</sup> قدیر رجب زاده<sup>(۲)</sup> علی نعمتی<sup>(۳)</sup> مهران صولتی هاشجین<sup>(۴)</sup>

### چکیده

هدف از انجام این پژوهش، سنتز نانو ماده‌ی مرکب هیدروکسی آپاتایت/زیرکونیای پایدار شده با ایتیریا (HA/YSZ) به روش سُل-ژل و افزودن آن به سیمان‌های دندانی گلاس اینومر (GIC) به منظور بهبود آزادسازی فلوراید در GIC می‌باشد. آزمایش‌ها به روش طراحی مخلوط (MD) انجام شدند، و تحلیل نتایج با استفاده از نرم‌افزار مینی‌تب ۱۴ صورت گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده، ترکیب ۲۵/۸۹ درصد وزنی HA به همراه ۷۰/۲۴ درصد وزنی  $ZrO_2$  و ۳/۸۶ درصد وزنی  $Y_2O_3$ ، بهترین الگوی آزادسازی فلوراید را نشان داد. با افزودن نسبت وزنی بهینه از نانو ماده‌ی مرکب سنتز شده به پودر GIC، میزان آزادسازی فلوراید در بازه‌ی زمانی ۵۶ روز غوطه‌وری از ۷ ppm به ۱۸ ppm افزایش یافت.

**واژه‌های کلیدی** سیمان دندانی، شیشه‌ی اینومر، آزادسازی فلوراید، نانو ماده‌ی مرکب.

## Synthesis of the HA/YSZ Nanocomposite to Enhance GIC Fluoride Release

S. Salehi

Gh. Rajabzadeh

A. Nemati

M. Solati Hashjin

### Abstract

The present research aims to synthesize the HA/YSZ composite and to formulate HA/YSZ-GIC for improving the fluoride release of the set cement. Experiments were performed by mixture design (MD) method, and data analysis was carried out by mini-tab 14 software. The results showed that the combination of 25.89wt.% HA, 70.24wt.%  $ZrO_2$  and 3.86wt.%  $Y_2O_3$  has desirable fluoride release profile. Combination of HA/YSZ-GIC in the optimized formulation improved the fluoride release from 7 ppm to 18 ppm after immersion for 56 days.

**Key Words** Dental Cement, Glass ionomer, Fluoride release, Nanocomposite.

\* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۱/۳/۳ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۱/۱۰/۱۱ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول: دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات

(۲) دانشیار، گروه فناوری نانو، پژوهشکده علوم و صنایع غذایی

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

(۴) دانشیار، گروه بیومتریال، دانشکده مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

## مقدمه

در میان طیف گسترده‌ای از پرکننده‌های دندانی نظیر آمالگام، رزین‌هایی از جنس مواد مرکب، سیمان شیشه‌ای اینومر (GIC) و رزین‌های اصلاح شده با پلی‌اسید، سیمان دندانی GIC به دلیل قابلیت آزادسازی فلوراید و خصوصیات زیست‌سازگاری خوب، از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است.

سیمان شیشه‌ای اینومر برای نخستین بار در دهه‌ی ۱۹۶۰ توسط ویلسون و با استفاده از پودر شیشه و کربوکسیلیک اسیدها به‌عنوان اینومر، تهیه شد [1,2]. GIC به دلیل خصوصیات منحصر به فرد نظیر چسبندگی به سطح دندان تر، خاصیت ضد پوسیدگی (به دلیل داشتن فلوراید)، انبساط حرارتی نزدیک به دندان، تشابه رنگی و پیوند مستقیم با بافت دندان، قابلیت زیست‌سازگاری و خاصیت ضد باکتری، جای‌گزین مناسبی برای پرکننده‌های آمالگامی که با چالش‌های جدی در زمینه‌ی سلامتی مواجه‌اند، محسوب می‌شود [1,2]. افزون بر این، این نوع از سیمان گزینه‌ی مناسبی برای سیمان‌های فسفات‌ی به حساب می‌آیند.

امروزه آزادسازی فلوراید و اثر ضد پوسیدگی آن به دلیل توجه مردم به روش‌های کاهش پوسیدگی دندان، اهمیت ویژه‌ای یافته است. ثابت شده است که فلوراید آزاد شده در رمینرالیزاسیون پوسیدگی اولیه در محیط دندان مؤثر بوده و از بروز پوسیدگی ثانویه جلوگیری می‌کند. از سوی دیگر، یون فلوراید میکروآرگانسیم‌های مولد پوسیدگی را مهار کرده و از این طریق، پوسیدگی دندان را پیش‌گیری می‌کند. پژوهش‌های انجام گرفته نشان می‌دهند که وجود  $0.1 \text{ M.L}^{-1}$  فلوراید سبب توقف کامل فرایند پوسیدگی دندان می‌شود [3].

با وجود خصوصیات منحصر به فرد سیمان دندانی GIC، این ماده دارای مشکلاتی از جمله خواص مکانیکی نامناسب نظیر تردی و استحکام پایین،

می‌باشد. بنابراین، پژوهش‌گران با افزودن موادی نظیر هیدروکسی آپاتایت (HA)، زیرکونیا ( $\text{ZrO}_2$ )، فلور آپاتایت، هیدروکسی آپاتایت/زیرکونیا پایدار شده با ایتیریا (HA/YSZ)، سعی کرده‌اند تا خواص مکانیکی آن را بهبود بخشند [1,2]. استفاده از HA به دلیل شباهت ساختاری و شیمیایی با مینای دندان، همواره گزینه‌ی مناسبی برای بهبود خواص مکانیکی GIC بوده است. تحقیقات نشان داده‌اند که اتصال هیدروکسی آپاتایت به GIC از طریق واکنش گروه‌های کربوکسیلات پلی‌اسید GIC با یون کلسیم از ساختار هیدروکسی آپاتایت صورت می‌گیرد. این اتصال نه تنها سبب بهبود خواص زیست‌سازگاری سیمان می‌شود، بهبود خواص مکانیکی سیمان نیز به دنبال دارد [4,5].

زیرکونیا به دلیل زیست‌سازگاری و خصوصیات مکانیکی مناسب، پایداری ابعادی بالا و شباهت رنگ آن با دندان (از سفید تا زرد)، گزینه‌ی مناسبی برای کاربردهای دندان‌پزشکی است. فازهای مختلف زیرکونیا دارای شبکه‌های مُتوکلینیک، تتراگونال و مکعبی هستند و از میان آن‌ها، شکل تتراگونال آن بالاترین میزان استحکام و چقرمگی را دارد. فاز تتراگونال زیرکونیا در دمای اتاق ناپایدار است و از ایتیریا برای پایدارسازی آن استفاده می‌شود [6,10].

سرامیک‌های هیدروکسی آپاتایت چقرمگی پایینی دارند. مواد مرکب زیرکونیا/هیدروکسی آپاتایت برای بهبود خواص اتصال به بافت و افزایش چقرمگی هیدروکسی آپاتایت استفاده شده‌اند [11]. با توجه به خصوصیات زیست‌سازگاری مناسب هیدروکسی آپاتایت و خواص مکانیکی عالی زیرکونیا، به نظر می‌رسد که نانوماده‌ی مرکب  $\text{HA/ZrO}_2$  گزینه‌ی مناسبی به‌عنوان ماده‌ی پرکننده‌ی GIC باشد [4].

از روش‌های مختلفی برای سنتز HA/YSZ استفاده شده است که در این میان می‌توان به فرایندهای رسوب‌گیری، [12]، و حالت جامد، [13]، اشاره نمود. این روش‌ها مشکلاتی از جمله دشواری کنترل فرایند و

پوسیدگی دندان، بررسی تأثیر آنها بر آزادسازی فلوراید کم‌تر مورد توجه قرار گرفته است.

در این پژوهش، سنتز و شناسایی نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ مورد مطالعه قرار گرفته است. برای سنتز فاز هیدروکسی آپاتیت، از فرایند سانش، [17]، استفاده شد. هیدروکسی آپاتیت حاصل از این روش، دارای مرفولوژی و اندازه‌ی ذرات مشابه با هیدروکسی آپاتیت مینای دندان انسان است، و این نکته با توجه به کاربرد نانو ماده‌ی مرکب سنتز شده در سیمان دندانی GIC اهمیت زیادی دارد.

بر اساس مطالعات انجام گرفته توسط نویسندگان مقاله‌ی حاضر، هیچ تحقیقی در زمینه‌ی بررسی تأثیر نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ بر آزادسازی فلوراید GIC صورت نگرفته است. در این پژوهش و با استفاده از روش MD، تأثیر افزایش نسبت‌های مختلف زیرکونیا به آپاتیت بر روی آزادسازی فلوراید در GIC ارزیابی می‌شود.

### مواد و روش‌های آزمایش

**مواد.** در تحقیق حاضر، از روش سُل-ژل برای سنتز و ساخت نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ استفاده شده است. مواد مصرفی در این پژوهش، در جدول (۱) آورده شده است.

### سنتز نانوماده‌ی مرکب HA/YSZ

به دلیل شباهت ساختاری HA سنتز شده به روش سانش با ساختار دندان، برای سنتز HA از این دستورالعمل استفاده شد [17]. در این روش، از کلسیم نترات (CNT) و دی هیدروژن فسفات پتاسیم (KDP) به عنوان منبع کلسیم و فسفر استفاده شد، و نسبت کلسیم به فسفر همانند نسبت آن در ترکیب HA، برابر با ۱/۶۷ انتخاب شد. محلول یک مولار از CNT به شکل قطره‌ای به محلول ۰/۶ مولار از KDP اضافه شد. سُل به دست آمده به مدت یک شبانه روز در ظرف

هزینه‌ی بالا، دارند. به‌تازگی روش سُل-ژل به دلیل ویژگی‌های ذاتی آن نسبت به سایر روش‌ها، کاربرد گسترده‌ای یافته است [14]. مقایسه‌ی این فرایندها نشان می‌دهد که محصول حاصل از فرایند سُل-ژل از لحاظ شیمی‌فیزیکی نسبت به سایر روش‌ها دارای یکنواختی بیشتری است. افزون بر این، این روش تقریباً در شرایط pH خنثی قابل انجام بوده و به عملیات حرارتی در دماهای بالا نیازی ندارد و به این ترتیب، محصول حاصل دارای سطح ویژه‌ی بالاتری است [15].

با وجود تمام مزیت‌های فوق‌الذکر و به دلیل دشواری‌های موجود در پایدارسازی زیرکونیا در فاز تتراگونال، در بیش‌تر موارد برای سنتز نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ از توزیع سُل خریداری شده‌ی  $ZrO_2$  یا ذرات  $t-ZrO_2$  در سُل سنتز شده‌ی HA استفاده می‌شود. تحقیقات اندکی در زمینه‌ی سنتز هم‌زمان سُل زیرکونیا و هیدروکسی آپاتیت انجام شده است. بررسی‌های انجام گرفته بر روی نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ نشان می‌دهند که چگونگی تشکیل و جهت‌گیری بلوری، اندازه‌ی ذرات و پایداری فازها به روش سنتز نانو ماده‌ی مرکب وابسته است. به عنوان مثال، فتحی و همکاران نشان داده‌اند که بهترین بلورینگی در نانو ماده‌ی مرکب HA/ZrO<sub>2</sub> کلسینه شده در دمای ۹۵۰ °C مشاهده می‌شود، و ماده‌ی مرکب حاصل متشکل از نانوذرات کروی YSZ به همراه نانوذرات مکعبی HA می‌باشد [15].

نتایج تحقیق دیگری نشان می‌دهند که حضور زیرکونینای پایدار شده در کنار هیدروکسی آپاتیت، سبب افزایش پایداری HA می‌شود [16].

پژوهش‌های انجام گرفته نشان می‌دهند که افزودن ترکیب  $ZrO_2$ ، HA و مخلوط HA/YSZ به میزان ۴ درصد وزنی به ترکیب سیمان دندانی سبب بهبود خواص مکانیکی سیمان می‌شود [4,6,9]. در این میان، علی‌رغم اهمیت آزادسازی فلوراید در کاهش

**طراحی آزمایش‌ها.** به منظور بررسی دقیق تأثیر ترکیب نانو ماده‌ی مرکب بر خواص GIC، آزمایش‌ها طراحی شدند. طراحی آزمایش‌ها به معنای تعیین تعداد آزمایش‌ها و متغیرهای مورد بررسی در هر آزمایش از طریق مطالعه و بررسی هم‌زمان چند متغیر فرایند می‌باشد. به بیان ساده‌تر، انجام آزمایش‌های کامل برای کنترل همه جانبه‌ی فرایند، نیازمند انجام تعداد بی‌شماری از آزمایش‌هاست. بنابراین، یکی از هدف‌های اصلی طراحی آزمایش‌ها، انتخاب مهم‌ترین حالت‌های آزمایشی است که با استفاده از آن، فرایند را می‌توان به بهترین شکل بررسی کرد. در این روش و بر اساس طرح‌های موجود، تعداد مناسبی از آزمایش‌ها طراحی می‌شوند و پس از آن، تحلیل نتایج مربوطه انجام خواهد شد.

شیشه‌ای در بسته به شدت هم زده شد. برای تهیه‌ی YSZ، از دستور کار صالحی، [15]، استفاده شد. برای این منظور، زیرکونیوم پروپوکساید (محلول ۷۰ درصد وزنی) در پروپانول-۱ رقیق گردید. سپس، اسید استیک به شکل قطره‌ای به محلول اضافه شد تا ترکیبی همگن به دست آید. به این محلول، نیترات ایتریوم (III) هگزا هیدرات (۳ درصد مولی) و آب یون زدایی شده اضافه شد، و سُل به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت به شدت هم زده شد. نسبت‌های مولی به کار رفته در سنتز سُل زیرکونیا، در جدول (۲) نشان داده شده‌اند. در مرحله‌ی بعد، سُل  $ZrO_2$  به تدریج به سُل HA اضافه شد. مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در محیط بسته به شدت هم زده شد و پس از پیر سازی در دمای اتاق، در دمای  $80^{\circ}C$  خشک شد. ژل خشک شده به منظور بلورین شدن، به مدت یک ساعت در دمای  $750^{\circ}C$  عملیات حرارتی شد.

جدول ۱ مشخصات مواد اولیه‌ی به کار رفته

نام ماده	درجه‌ی خلوص	کمپانی
ایزوپروپوکساید (IV) زیرکونیوم	محلول ۷۰ درصد وزنی در پروپانول	الدریج
نیترات ایتریوم هگزا هیدرات	٪۹۹/۸	الدریج
کلسیم نیترات تتراهیدرات (CNT)	٪۹۹	مرک آلمان
دی هیدروژن فسفات پتاسیم	٪۹۹/۹۹۵	مرک آلمان
Fuji IX	GP A3 shade	GC corporation, Japan
پروپانول-۱	٪۹۹/۸	مرک آلمان
اسید استیک	٪۹۹	مرک آلمان

جدول ۲ نسبت مولی مواد در سنتز نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ

نسبت مولی	ترکیب
10:1	$H_2O:Zr$
50:1	1-Propanol:Zr
5:1	Acetic acid:Zr

در پژوهش حاضر، ایجاد و تجزیه و تحلیل طراحی مخلوط به وسیله نرم افزار مینی تب-14 انجام شد. برای این منظور، تعداد اجزاء، نقاط تکرار، نام اجزاء و حداقل و حداکثر مقدار هر جزء به نرم افزار داده شدند.

در این پژوهش، سه عامل درصد وزنی HA، درصد وزنی  $ZrO_2$  و درصد وزنی  $Y_2O_3$  به ترتیب دارای حدهای بالایی و پایینی ۷۰-۲۰، ۷۵-۲۸ و ۴-۱ هستند. با توجه به برخی از محدودیت‌ها، روش مرکز ثابت (simplex centered) برای طراحی آزمایش‌ها در نظر گرفته شد. با انتخاب درجه‌ی طراحی یک و استدلال طراحی با نقطه‌ی محوری، پنج مرحله‌ی آزمایشی متفاوت مطابق با جدول (۳)، توسط نرم افزار پیشنهاد شد. لازم به یادآوری است که مجموع اجزای تشکیل دهنده‌ی هر مخلوط در ترکیب ۱۰۰ درصد وزنی می‌باشد.

در شکل (۱)، محدوده‌ی ترکیبی نمونه‌های سنتزی نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ با رنگ خاکستری مشخص شده است. پنج ترکیب سنتز شده در محدوده‌ی فوق داده‌های مورد نیاز برای انطباق داده‌ها و اعتبار سنجی رگرسیون مکعبی کامل را برای رسیدن به ترکیب بهینه فراهم می‌سازد.

**طراحی قالب.** با توجه به استاندارد BS-6039:1981، مربوط به قطعات سیمان دندانی، [20]، برای اندازه‌گیری استحکام فشاری و تنش شعاعی، نمونه‌ی آزمایش باید به ترتیب دارای ابعاد  $6 \times 12 \text{ mm}$  و  $8 \times 4 \text{ mm}$  باشد. در این پژوهش، برای بررسی الگوی آردسازی فلوراید از قالب تنش شعاعی استفاده شد. برای این منظور، قالب از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ فاقد میل به واکنش شیمیایی با مواد پرکننده، طراحی و ساخته شد. همان‌گونه که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، قالب مورد نظر از دو بخش سنبه و ماتریس تشکیل شده است، و با پر شدن قالب نمونه‌های با ابعاد مورد نظر به دست می‌آیند.

به‌طور کلی در این روش، چهار طرح کلی وجود دارند که به ترتیب عبارتند از [18]:

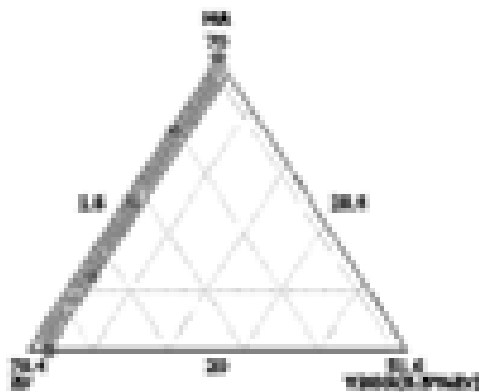
۱. فاکتوریل کامل (full factorial)
۲. سطح پاسخ‌گو (response surface)
۳. طراحی مخلوط
۴. تاگوچی (Taghuchi)

طرح MD یک کلاس خاص از طراحی آزمایش‌هاست. این روش نشان‌گر ارتباط مناسب بین پاسخ تحت بررسی و نسبت اجزای موجود است. برای یک واکنش خاص در مخلوط سه جزئی، چهار روش تحلیل شامل مدل خطی، درجه دوم، مکعبی و مکعبی کامل می‌توانند استفاده شوند. روش MD معمولاً برای مطالعه‌ی بسیار دقیق استفاده می‌شود، و زمانی استفاده از آن پیشنهاد می‌شود که مجموع متغیرها ثابت باشد. روش مکعبی کامل بهترین روش برای مخلوط سه جزئی است. رابطه‌ی مورد استفاده در این روش به شکل زیر است [19]:

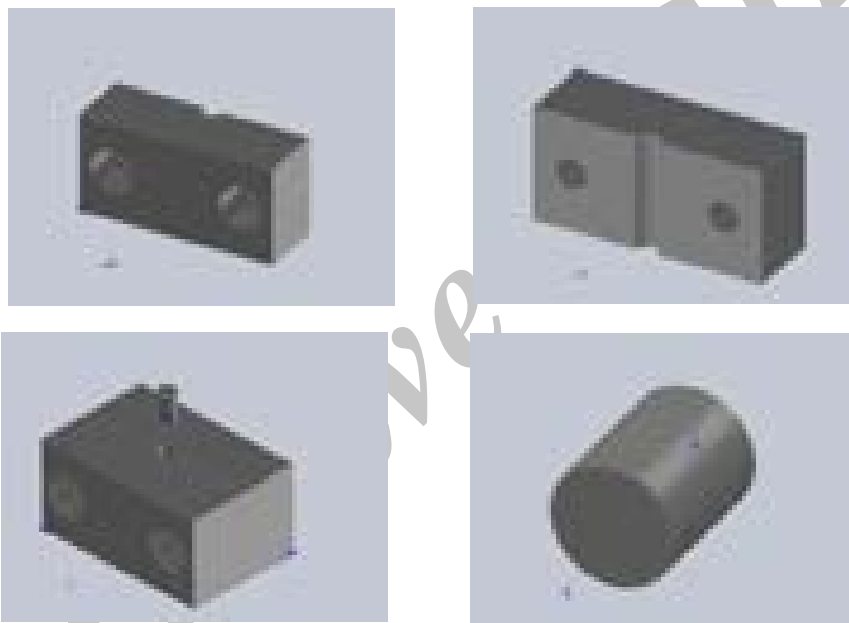
$$Y = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 + \beta_1 2 X_1 X_2 (X_1 - X_2) + \beta_1 3 X_1 X_3 (X_1 - X_3) + \beta_2 3 (X_2 X_3) (X_2 - X_3) \quad (1)$$

همان‌گونه که در این رابطه مشاهده می‌شود، سه معادله‌ی درجه یک برای هر یک از اجزاء، سه معادله‌ی درجه دوم مربوط به برهم کنش دو جزء و چهار معادله‌ی درجه دوم برای برهم کنش سه جزء وجود دارند.

استراتژی طراحی مخلوط‌ها بر پایه‌ی تجزیه و تحلیل آماری است، به طوری که در این روش از تعداد محدودی آزمایش برای بررسی سیستم‌های پیچیده استفاده می‌شود. همان‌گونه که پیش از این اشاره شد، در این روش مجموع اجزای موجود ثابت است، و محدوده‌ی آزمایش‌ها یک مثلث ترکیبی را تشکیل می‌دهد به طوری که هر نقطه در این مثلث ترکیبی، مجموع اجزای ترکیب می‌باشد.



شکل ۱ ترکیب درصد اجزای نانو ماده‌ی مرکب در مثلث ترکیبی HA-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>



شکل ۲ طرح‌واره‌ای از هندسه‌ی قالب طراحی شده در این تحقیق؛ ماتریس (الف و ب)، سنبه (پ)، و قالب نهایی (ت)

وزنی از نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ مطابق با جدول (۳)، جای‌گزین پودر GIC شد. برای این منظور، نانو ماده‌ی مرکب با پودر سیلیکات فلورو-آلومینو به‌روش دستی کاملاً مخلوط شد و سپس، مایع پلی‌اسید به ترکیب اضافه شد. نسبت پودر به مایع مطابق با استاندارد BS-6039:1981، برای سیمان دندانی انتخاب شد [20]. ترکیب حاصل پس از انتقال به قالب، به‌مدت یک ساعت در دمای ۳۷ °C نگهداری شد و پس از

**آماده‌سازی ماده‌ی مرکب HA/YSZ/اضافه شده**  
به GIC. شیشه‌ی اینومر مورد استفاده در این پژوهش، شامل دو بخش پودر و مایع می‌باشد. بخش پودری سیمان، از شیشه‌ی سیلیکاتی فلورو-آلومینو (Fluoro-alumino-silicate glass) تشکیل شده است و بخش مایع آن، شامل اسید پلی‌آکرلیک (Polyacrylic)، اسید پلی‌بیسیک کربوکسیلیک (Polybasic carboxylic) و آب می‌باشد. پنج درصد

شکل گیری، از قالب خارج شد.

آزادسازی فلوراید با اندازه گیری غلظت یون فلوراید در محلول های غوطه وری، تعیین شد.

جدول ۳ نسبت های به کار رفته از  $HA:ZrO_2:Y_2O_3$

بر اساس MD

کد نمونه	نسبت های اجزاء		
	HA (wt %)	ZrO <sub>2</sub> (wt %)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt %)
301	70	28.44	1.56
302	20	75.83	4.17
303	45	52.13	2.87
304	57.5	40.28	2.22
305	32.5	63.9	3.52

### نتایج

**شناسایی پودر.** رفتار حرارتی هم زمان (TG - DTA) نانو مادهی مرکب HA/YSZ، در شکل (۴) مشاهده می شود. منحنی TG مربوط به نانو مادهی مرکب HA/YSZ شامل پنج مرحلهی کاهش وزن در محدوده های دمایی  $^{\circ}C$  ۱۰۰-۲۵،  $^{\circ}C$  ۳۰۰-۱۱۰،  $^{\circ}C$  ۶۰۰-۳۰۰،  $^{\circ}C$  ۸۰۰-۶۰۰ و  $^{\circ}C$  ۱۲۰۰-۸۰۰ می باشد. مطالعات نشان می دهند که در اولین مرحله، افت وزنی (۲) در محدوده دمای  $^{\circ}C$  ۱۰۰-۲۵ به دلیل تبخیر آب سطحی نانو ذرات، رخ می دهد. این فرایند با حضور پیک گرمایگر در منحنی DTA، تأیید می شود [21].

در دومین مرحله، کاهش وزن نانو مادهی مرکب به میزان ۱۵ درصد وزنی در بازه ی دمایی  $^{\circ}C$  ۳۰۰-۱۱۰ مشاهده می گردد. در این مرحله، تبخیر آب مقید بوده و ترکیبات آلی نظیر پروپانول-۱، عامل افت وزنی نانو مادهی مرکب می باشد. این کاهش وزن با حضور پیک گرمایگر در نزدیکی دمای  $^{\circ}C$  ۳۰۰ در نمودار DTA، هم خوانی دارد [21].

دو پیک گرمایگر در دماهای  $^{\circ}C$  ۵۵۰ و  $^{\circ}C$  ۶۰۰ که به ترتیب معرف تشکیل هیدروکسی آپاتایت و زیرکونیا با فاز تتراگونال ( $t-ZrO_2$ ) می باشند، در منحنی DTA مشاهده می شود [15]. با توجه به نمودار TG، در این مرحله نانو مادهی مرکب HA/YSZ با ۲۰ درصد افت وزنی روبرو می شود.

در نزدیکی دماهای بین  $^{\circ}C$  ۸۰۰-۶۰۰، چهارمین مرحله از افت وزن در نمودار TG با افت وزنی به میزان ۱۰ مشاهده می شود. این رخداد را می توان به دلیل شروع تجزیه ی هیدروکسی آپاتایت و تشکیل تری کلسیم فسفات و  $CaZrO_3$  دانست. وقوع این فرایند با ظهور دو پیک گرمایگر در دماهای  $^{\circ}C$

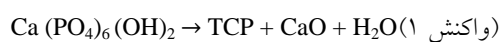
### روش های شناسایی و اندازه گیری.

رفتار حرارتی ژل خشک شده به وسیله ی دستگاه Bahar 503 STA در بازه ی دمایی  $^{\circ}C$  ۲۰-۱۲۰۰ و با سرعت  $^{\circ}C/min$  ۱۰ بررسی شد. نوع فاز بلوری با استفاده از دستگاه پراش اشعه ی X از نوع XMD-300(Unisantis) با لامپ  $CoK\alpha$  (فیلتر Mn) در محدوده زاویه ی ۱۰ تا ۷۰ درجه، تعیین شد. طیف سنجی FT-IR با دستگاه Nicolet FTIR صورت گرفت. برای انجام XPS از دستگاه VG Microtech مدل twinanode XR3E2 با منبع اشعه X  $eV$  1486.6  $Al, K\alpha$ ، استفاده شد. میکروسکپ الکترونی عبوری مورد استفاده در این پژوهش، از نوع Zeiss مدل Leo 912AB و نوع روبشی آن، مدل Leo 440i بود. اندازه گیری فلوراید با استفاده از دستگاه Hach DR 5000 صورت گرفت.

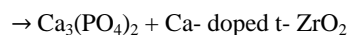
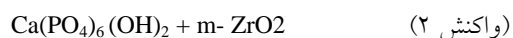
### آزادسازی فلوراید.

نمونه های تهیه شده به ابعاد  $8 \times 8 \times 4$  mm به مدت زمان های ۱ ساعت، ۱، ۲، ۴، ۷، ۱۴، ۲۱، ۲۷، ۵۶ روز درون ۲۵ میلی لیتر آب یون زدایی شده در ظرف در بسته و دمای  $^{\circ}C$  ۳۷، غوطه ور شدند. نمونه ها پس از خروج از آب یون زدایی شده و خشک شدن توسط فیلتر کاغذی، به سرعت درون ۲۵ میلی لیتر آب یون زدایی شده ی تازه غوطه ور شدند. میزان

و در نتیجه‌ی آن، CaO و  $\beta$ -TCP به‌عنوان محصولات تجزیه‌ی هیدروکسی آپاتایت و زیرکونیای پایدار شده به‌میزان جزئی با ساختار تتراگونال تشکیل می‌شوند [24]. واکنش تجزیه‌ی هیدروکسی آپاتایت به‌شکل زیر است:

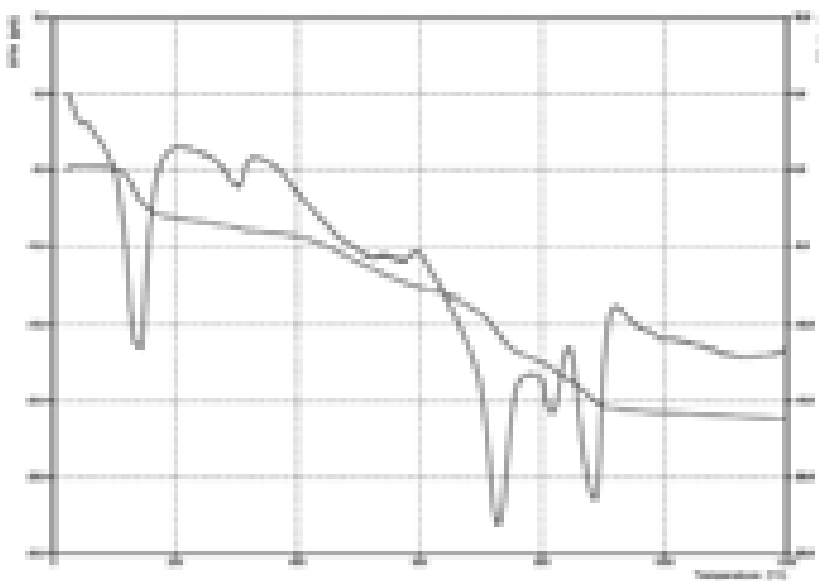


در مجاورت زیرکونیا در نقش فاز تقویت کننده، CaO حاصل از تجزیه‌ی هیدروکسی آپاتایت درون شبکه‌ی زیرکونیا حل می‌شود، و مطابق با نمودار فازی CaO-ZrO<sub>2</sub>، ساختار زیرکونیا تغییر یافته و به‌صورت تتراگونال یا مکعبی در دمای اتاق پایدار می‌شود [15]. در غیاب پایدار کننده، کلسیم حاصل از تجزیه‌ی هیدروکسی آپاتایت در ساختار زیرکونیای مُنوکلینیک حل شده و زیرکونیای پایدار شده به‌میزان جزئی با ساختار تتراگونال را ایجاد می‌کند، [15]، (واکنش ۲).



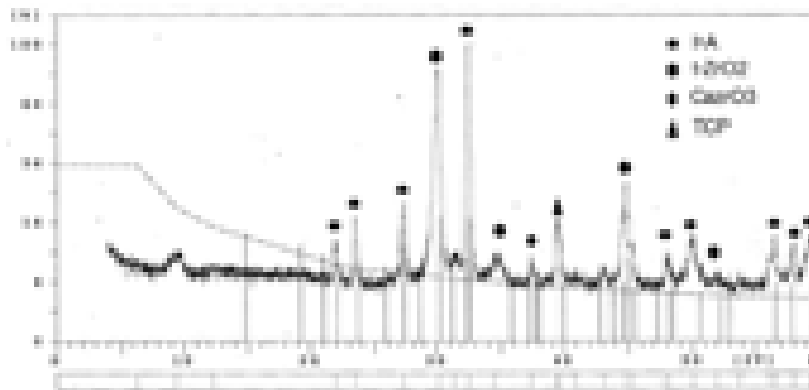
۷۵۰ و ۸۰۰ °C در منحنی DTA تأیید می‌شود [22]. آخرین مرحله از کاهش وزن نانو ماده‌ی مرکب شامل افت وزنی ناچیز با شیب تند در محدوده دمایی ۸۰۰-۹۰۰ °C می‌باشد. این کاهش وزن با ظهور پیک گرما گیر در منحنی DTA در دمای ۹۰۰ °C هم‌خوانی دارد. این پیک نشان‌دهنده‌ی وقوع استحالته‌ی فاز تتراگونال به مُنوکلینیک در نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ است [23].

با افزایش دما در نزدیکی ۱۰۰۰ °C و به‌دلیل تجزیه‌ی کامل هیدروکسی آپاتایت و تشکیل تری‌کلسیم فسفات و تتراکلسیم فسفات، مساحت سطح زیر پیک منحنی DTA افزایش می‌یابد [19]. با توجه به نتایج STA، به‌نظر می‌رسد که ۷۵۰ °C دمای مناسبی برای کلسینه کردن نانو ماده‌ی مرکب باشد. منحنی XRD مربوط به نانو ماده‌ی مرکب کلسینه شده در دمای ۷۵۰ °C در شکل (۵) مشاهده می‌شود. ثابت شده است که زیرکونیا با فاز مُنوکلینیک به‌دلیل مهاجرت CaO از ساختار HA به شبکه‌ی زیرکونیا، سبب کاهش دمای تخریب هیدروکسی آپاتایت می‌شود



شکل ۴ منحنی STA نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ

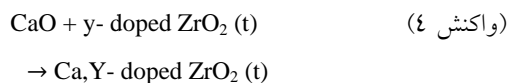




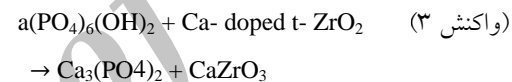
شکل ۵ الگوهای پراش پرتوی X مربوط به نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ کلسینه شده در دمای ۷۵۰°C

باقی می‌ماند و به دلیل به اشباع رسیدن غلظت آن، ترکیب  $\text{CaZrO}_3$  را در سطح زیرکونیا تشکیل می‌دهد [24]. بنابراین، YSZ در مقایسه با زیرکونیای خالص واکنش پذیری کم‌تری نسبت به  $\text{CaO}$  دارد [24]. دمای تشکیل  $\text{CaZrO}_3$  در ماده‌ی مرکب حاوی زیرکونیای خالص  $1300^\circ\text{C}$  است. کاهش این دما در نوع پایدار شده‌ی زیرکونیا، به دلیل عدم نفوذ اکسید کلسیم در شبکه و ایجاد غلظت فوق اشباع در سطح زیرکونیا است. نتایج حاصل از این بررسی با دست‌آوردهای سایر محققان در این زمینه مشابهت دارند [15].

در ماده‌ی مرکب مورد مطالعه، الگوی پراش نشان می‌دهد که فاز هیدروکسی آپاتایت تا حدودی تجزیه و درصد بسیار کمی از آن به فاز TCP تبدیل شده است [25]. وقوع تجزیه‌ی هیدروکسی آپاتایت در حضور زیرکونیا، علی‌رغم پایداری هیدروکسی آپاتایت تک فاز تا  $1300^\circ\text{C}$ ، به کاهش پایداری آن در حضور جزء ثانویه نسبت داده می‌شود [15]. در ماده‌ی مرکب حاوی زیرکونیای پایدار شده با ایتیریا، اکسید کلسیم حاصل از تجزیه، مطابق با واکنش زیر در ساختار زیرکونیا حل می‌شود [15].



ادامه‌ی حل شدن  $\text{CaO}$  در ساختار زیرکونیا مطابق با واکنش ۳، سبب تشکیل فاز  $\text{CaZrO}_3$  می‌شود:



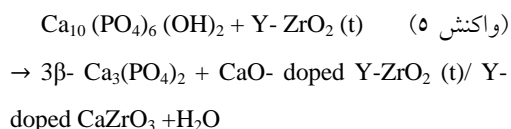
ادامه‌ی واکنش  $\text{CaZrO}_3$  با  $t\text{-ZrO}_2$  موجب ورود بیش‌تر کلسیم به ساختار زیرکونیا و پایداری آن به شکل مکعبی خواهد شد [15].

مواد مرکب حاوی زیرکونیای پایدار شده با ایتیریا، رفتار دیگری را نشان می‌دهند. با توجه به شکل (۵)، زیرکونیا در حضور ۳ درصد مولی ایتیریا به طور کامل در فاز تتراگونال پایدار شده است. این نتیجه با نمودار فازی زیرکونیا-ایتیریا تأیید می‌شود [14]. افزون بر این، عدم حضور ایتیریا در طیف XRD نمایان‌گر حل شدن ایتیریا در ساختار زیرکونیا و تشکیل محلول جامد ایتیریا-زیرکونیا می‌باشد. این رخداد موجب پایدار شدن زیرکونیا با ساختار تتراگونال شده است [14]. حضور ایتیریا در ساختار زیرکونیا، استحاله‌ی فازهای تتراگونال در دمای بالای را محدود می‌کند. ایتیریا علاوه بر پایدار نمودن زیرکونیا، با قرارگیری در جاهای خالی در ساختار زیرکونیا، راه‌های نفوذ را مسدود کرده و سبب کاهش سرعت نفوذ  $\text{CaO}$  در ساختار آن می‌شود.  $\text{CaO}$  به جای نفوذ در ساختار  $\text{ZrO}_2$ ، در سطح زیرکونیا

حاصل از طیف XRD هم خوانی دارد. حالت‌های ارتعاش خمشی P-O و O-H به ترتیب در  $439 \text{ cm}^{-1}$  و  $569 \text{ cm}^{-1}$  از طیف IR دیده می‌شوند [22].

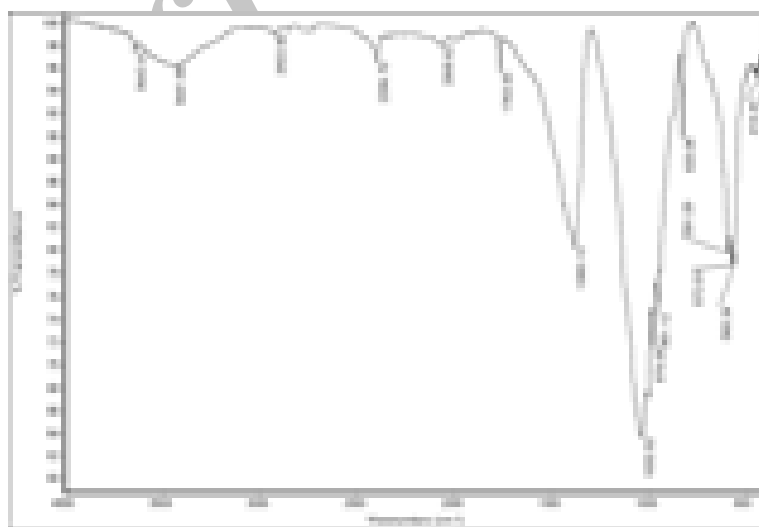
حضور زیرکونیای پایدار شده در فاز تتراگونال، با ظهور پیک در  $480 \text{ cm}^{-1}$  در طیف IR تأیید می‌شود. پیک مربوط به  $\text{CO}_2$ ، در حدود  $2300 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. حضور گروه‌های  $\text{CO}_2$  در ساختار HA، شباهت ساختاری آن را با بافت استخوان بیش‌تر کرده و خواص زیست‌سازگاری آن را بهبود می‌بخشد [22]. برای مطالعه‌ی بیش‌تر ترکیب و حالت شیمیایی نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ، از روش XPS استفاده شد. منحنی نمایش داده شده در شکل (۷)، بر اساس انرژی اتصال الکترون C1s که در  $285 \text{ eV}$  قرار دارد، تفسیر می‌شود. مقادیر O1s برای  $\text{ZrO}_2$  و گروه‌های OH مربوط به هیدروکسی آپاتایت، به ترتیب برابر با  $530 \text{ eV}$  و  $531.85 \text{ eV}$  می‌باشند. جذب Zr(3d) برای حالت استوکیومتری در  $182.1 \text{ eV}$ ، و برای حالت غیراستوکیومتری، در  $183.6 \text{ eV}$  رخ داده است [26].

به این ترتیب، واکنش کلی واکنش تجزیه به صورت زیر خواهد بود:

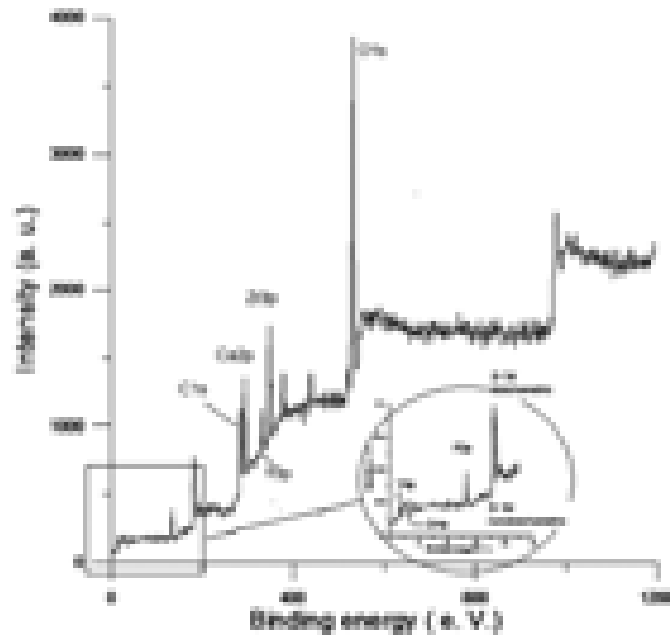


تشکیل زیرکونیا در فاز تتراگونال در دماهای پایین‌تر از حد انتظار را می‌توان به تأثیر گروه‌های هیدروکسیل در ساختار HA مربوط دانست [25]. با تطبیق پیک‌های شاخص فازهای هیدروکسی آپاتایت و زیرکونیا با پیک‌های استاندارد، حضور پیک‌های مربوط به این دو ترکیب در طیف XRD به وضوح قابل مشاهده خواهد بود.

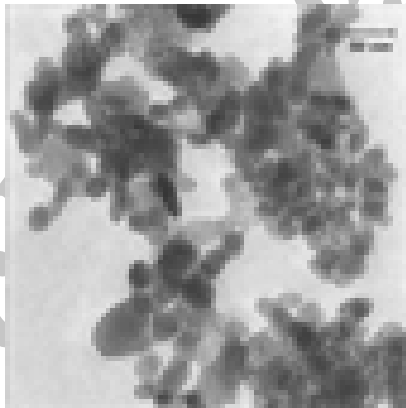
بررسی پیوندهای شیمیایی در نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ با استفاده از روش FT-IR انجام شده است. طیف IR مربوط به نانو ماده‌ی مرکب سنتز شده، در شکل (۶) مشاهده می‌شود. در این شکل، باند ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل مربوط به HA به دلیل وجود  $\text{ZrO}_2$ ، به جای  $3575 \text{ cm}^{-1}$  در  $3441 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود [22]. باند جذبی مربوط به کشش O-H در ترکیب زیرکونیا، به دلیل وجود هم‌زمان  $\text{ZrO}_2$  و  $\text{CaZrO}_3$ ، مشاهده نمی‌شود. این نتیجه با نتایج



شکل ۶. طیف FT-IR مربوط به نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ



شکل ۷ منحنی XPS مربوط به نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ



شکل ۸ تصویر TEM مربوط به نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ

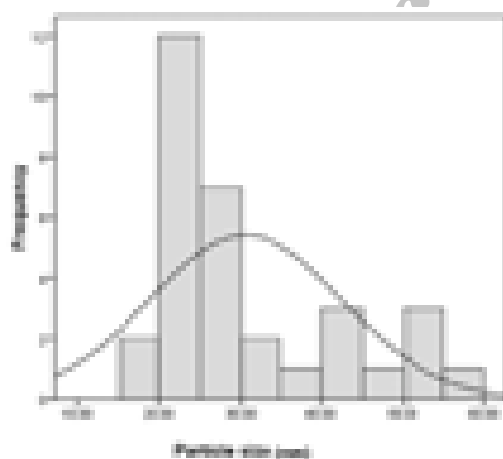
کروی تیره‌تر مربوط به زیرکونیا و ذرات مکعبی روشن‌تر مربوط به هیدروکسی آپاتایت هستند. پایدار شدن زیرکونیا در فاز تراگونال با ایتریا، دلیل اصلی کروی شدن ذرات YSZ است [15]. جاذبه‌ی حاصل از نیروی واندروالس بین ذرات مکعبی HA، تا حدودی سبب آگلومره شدن آن‌ها شده است [17]. افزون بر این، تصویر TEM نمایان‌گر توزیع یکنواخت ذرات  $ZrO_2$  در ساختار HA است، به طوری که ذرات کروی

ظهور پیک‌های نواحی  $132/8 \text{ eV}$ ،  $134/2 \text{ eV}$ ،  $347/2 \text{ eV}$  و  $351/03 \text{ eV}$  که به ترتیب مربوط به انرژی‌های هسته‌ی  $P2p3/2$ ،  $P2p1/2$ ،  $Ca2p3/2$  و  $Ca2p1/2$  هستند، مؤید حضور HA در ساختار نانو ماده‌ی مرکب می‌باشند. وجود پیک‌های انرژی اتصال در  $16/16 \text{ eV}$  را می‌توان به انرژی هسته‌ی  $Y4p$  نسبت داد [26]. تصویر TEM از نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ در شکل (۸) مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد که ذرات

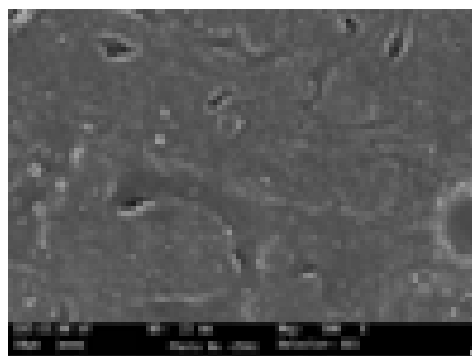
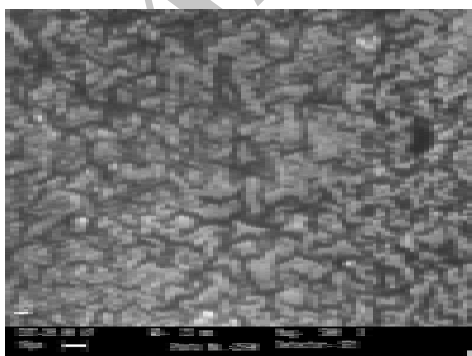
نانوذرات در تصویر (۱۰-ب) بزرگ‌تر از نانوذرات در تصویر TEM (شکل ۸) می‌باشند. دلیل این تفاوت را می‌توان به آگلومره شدن نانوذرات و یا ایجاد لایه‌ای از نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ بر روی سطح ذرات سیلیکات فلورو-آلومینو نسبت داد. در این فرایند، ذرات کروی با هسته‌ی سیلیکات فلورو-آلومینو و سطح نانوذرات HA/YSZ به‌دست می‌آیند [27]. این رخداد سبب ایجاد چسبندگی مناسب بین ذرات نانو ماده‌ی مرکب و شبکه‌ی نمکی می‌شود. افزون بر این، در نمونه‌ی دارای افزودنی در مقایسه با سیمان خالص یکنواختی بیش‌تری مشاهده می‌شود.

YSZ بین ذرات سوزنی شکل HA آگلومره شده محبوس شده‌اند.

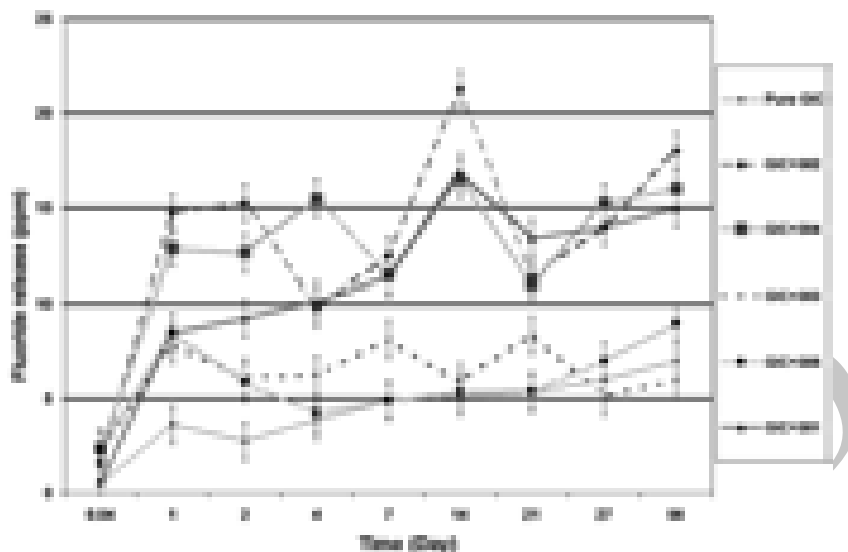
منحنی توزیع اندازه‌ی ذرات نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ در شکل (۹) نشان داده شده است. نتایج این منحنی اندازه‌ی ذرات را در محدوده‌ی ۱۵ تا ۶۰ نانومتر نشان می‌دهند. دو محدوده‌ی متفاوت در این منحنی وجود دارند؛ (۱) محدوده‌ی ۱۵ تا ۳۰ نانومتری که مربوط به اندازه‌ی ذرات YSZ می‌باشد، و (۲) محدوده‌ی ۳۰ تا ۶۰ نانومتری که به اندازه‌ی ذرات HA نسبت داده می‌شود. در این شکل، تصویر (۱۰-الف) مربوط به ساختار سیمان دندانی GIC و تصویر (۱۰-ب) مربوط به ساختار HA/YSZ-GIC می‌باشد.



شکل ۹ منحنی توزیع اندازه‌ی ذرات HA/YSZ



شکل ۱۰ تصویرهای SEM از GIC فاقد افزودنی (الف) و مربوط به GIC حاوی ۵ درصد وزنی نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ (ب)



شکل ۱۱ الگوی آزادسازی فلوراید در GIC خالص و HA/YSZ-GIC

فلوراید سیمان GIC خواهد شد و در این میان، افزودن نانو ماده‌ی مرکب با ترکیب ۲۰ درصد وزنی HA به‌همراه ۷۵/۸۳ درصد وزنی  $ZrO_2$  و ۴/۱۷ درصد وزنی  $Y_2O_3$  باعث افزایش میزان آزادسازی فلوراید شده است. افزون بر این، مواد مرکب NBC304 و NBC301 در مقایسه با مواد مرکب NBC303 و NBC305 به‌میزان قابل توجهی آزادسازی فلوراید در GIC را افزایش داده است. تفاوت قابل ملاحظه‌ای در زمینه‌ی تأثیر کدهای NBC303 و NBC305 بر میزان آزادسازی فلوراید GIC وجود ندارد.

آزادسازی فلوراید اصولاً فرایندی پیچیده است و به عوامل زیادی نظیر نسبت پودر به مایع، نوع افزودنی و قطر نمونه‌ها وابسته است. اندازه‌ی نمونه‌های مورد استفاده در بررسی آزادسازی فلوراید در GIC محدوده‌ی وسیعی را در بر می‌گیرد، و استاندارد هم در این زمینه وجود ندارد. در این مطالعه، به‌منظور نزدیک‌تر بودن میزان آزادسازی فلوراید در نمونه‌ها به شرایط کلینیکی، از دیسک‌هایی به ابعاد  $8 \times 4 \text{ mm}$  استفاده شده است.

با توجه به این‌که نانو ماده‌ی مرکب اضافه شده

با مقایسه‌ی دو تصویر (۱۰-الف) و (۱۰-ب) مشاهده می‌شود که با افزودن نانوذرات HA/YSZ به GIC، بستر سیمان دارای مرفولوژی یکنواخت و متراکم شده و هیچ‌گونه جدایش و یا عدم تطابقی بین نانوذرات HA/YSZ و سیمان مشاهده نمی‌شود.

#### بررسی تأثیر نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ بر

آزادسازی فلوراید GIC. میزان آزادسازی فلوراید در پنج نمونه از سیمان تقویت شده در هفت بازه‌ی زمانی، در شکل (۱۱) مشاهده می‌شود. بررسی الگوی آزادسازی فلوراید میزان‌های متفاوت آزادسازی را در نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد. سیمان تقویت شده با HA/YSZ در مقایسه با نمونه‌های خالص میزان بیش‌تری از آزادسازی فلوراید را از خود نشان می‌دهد. افزون بر این، بالاترین میزان آزادسازی فلوراید در این شکل در فاصله‌ی زمانی چهارده روز غوطه‌وری مشاهده می‌شود و پس از آن، میزان آزادسازی فلوراید با افزایش زمان کاهش می‌یابد.

بررسی نتایج شکل (۱۱) و میزان کل فلوراید آزاد شده نشان می‌دهد که حضور ۵ درصد وزنی از نانو ماده‌ی مرکب سبب افزایش میزان آزادسازی

کاهش غلظت فلوراید با افزایش زمان را می‌توان به سازوکار آزادسازی فلوراید نسبت داد. احتمالاً آزادسازی فلوراید با سازوکار تعادلی در جهت غلظت کم فلوراید صورت می‌گیرد، و زمانی که شیب غلظتی نیروی محرکه برای آزادسازی فلوراید است، انتظار می‌رود که با گذشت زمان و به دلیل کاهش شیب غلظتی، میزان آزادسازی فلوراید کاهش یابد. نشان داده شده است که آزادسازی فلوراید در دراز مدت موجب تغییر نامطلوب ساختار و کاهش استحکام سیمان نمی‌شود [31]. پژوهش انجام گرفته توسط لوکاس و همکاران نشان داده است که افزودن نانوذرات هیدروکسی آپاتایت به GIC سبب بهبود آزادسازی فلوراید در سیمان دندانی می‌شود. نتایج پژوهش حاضر با نتایج این گروه تشابه زیادی دارد [6].

روش *M.D* در این پژوهش، طراحی آزمایش‌ها و تحلیل نتایج با استفاده از روش MD صورت گرفته است. در آزمایش‌ها، آزادسازی فلوراید به شکل تابعی از درصد وزنی HA و YSZ بررسی شده است.

مدل به دست آمده از آزادسازی فلوراید با استفاده از *trace plot* به صورت گرافیکی در شکل (۱۲) نشان داده شده است. در این شکل، هر *overlaid plot* معرف یک جزء تشکیل دهنده از نانو ماده‌ی مرکب می‌باشد، و مقدار معین پاسخ برای هر جزء رسم شده است. این منحنی‌ها تأثیر تغییر هر جزء بر آزادسازی فلوراید در فرایند ۷ و ۲۷ روز غوطه‌وری را نشان می‌دهند. اگر دو جزء با نسبت یکسان در نزدیکی مرکز ثابت در نظر گرفته شوند، جزء سوم از میزان حداقل تا حداکثر در ناحیه‌ی محدود شده متغیر خواهد بود.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، آزادسازی فلوراید در سیستم به شدت متأثر از درصد حضور  $ZrO_2$  در ترکیب است، به طوری که با افزایش آن میزان آزادسازی فلوراید افزایش می‌یابد. بر خلاف انتظار، HA در مقایسه با زیرکونیا تأثیر اندکی بر آزادسازی فلوراید دارد. این تأثیر شاید به دلیل متراکم‌تر شدن

فازد یون فلوراید می‌باشد، سیمان دندانی منشاء فلوراید آزاد شده است. میزان فلوراید موجود در سیمان دندانی GIC در حدود ۱۰ تا ۲۳ درصد است و یک رابطه‌ی خطی میان آزادسازی فلوراید با میزان فلوراید درون GIC وجود دارد.

با جای‌گرینی پودر با نانو ماده‌ی مرکب از یک سو، به دلیل تغییر نسبت شیشه/اسید پلی‌کربوکسیلیک که همان نسبت پودر به مایع می‌باشد، میزان حمله به فاز شیشه‌ای افزایش می‌یابد و از سوی دیگر، به دلیل انحلال HA در محلول اسیدی، [28]، میزان آزادسازی فلوراید افزایش می‌یابد [29]. مخلوط کردن نانو پودر HA/YSZ با اسید پلی‌آکرلیک باعث خروج یون کلسیم از سطح HA می‌شود. این واکنش بسیار شبیه به واکنش سیمان با سطح دندان است که سبب تولید یون‌های پلی‌آکرلیک شده و منجر به تشکیل اتصالات عرضی مستحکم از جنس پیوند یونی بین گروه‌های اسید کربوکسیلیک و یون‌های کلسیم می‌شود [29]. در نتیجه‌ی این فرایند، یک فاز پیوسته ایجاد می‌شود که نفوذ فلوراید در آن به راحتی صورت گرفته و میزان آزادسازی فلوراید افزایش می‌یابد.

به طور کلی، یون‌های فسفر، فلوراید و فلزات قلیایی به عنوان عوامل بازدارنده‌ی ایجاد پیوند عرضی هستند و برای اتصال با گروه‌های کربوکسیل با Ca و Al رقابت دارند. استفاده از نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ سبب می‌شود تا یون‌های کلسیم در این رقابت بر یون فلوراید پیروز شده و در نتیجه، یون‌های فلور کم‌تری با گروه‌های کربوکسیلات واکنش داده و میزان آزادسازی فلوراید افزایش یابد [11].

در شکل (۱۱)، آزادسازی فلوراید در GIC در بازه‌ی زمانی ۱۵ هفته بررسی شده است. نفوذ فلوراید در ساختار شبکه و/یا تجزیه‌ی یون‌های کمپلکس فلوراید و ساختار پلی‌کربوکسیلات سبب آزادسازی فلوراید در بازه‌ی زمانی طولانی می‌شود [30].

همان‌گونه که در شکل (۱۱) مشاهده می‌شود،

خطی ساده‌ی مفروض مدلی قابل اطمینان است. در این نمودار، همه‌ی عواملی که در طول خط قرار می‌گیرند، قابل چشم پوشی‌اند، در حالی که عوامل بزرگ دور از خط واقع شده‌اند. عوامل مهمی که در این تحلیل آشکار می‌شوند، درصد وزنی زیرکونیا و برهم کنش زیرکونیا با ایتریا و هیدروکسی آپاتایت هستند.

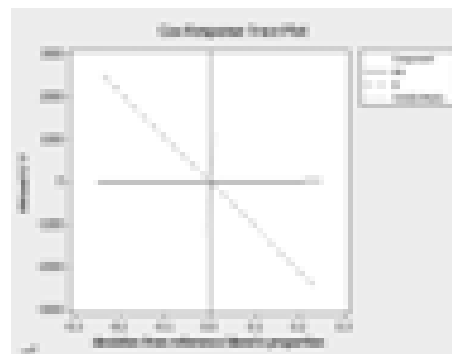
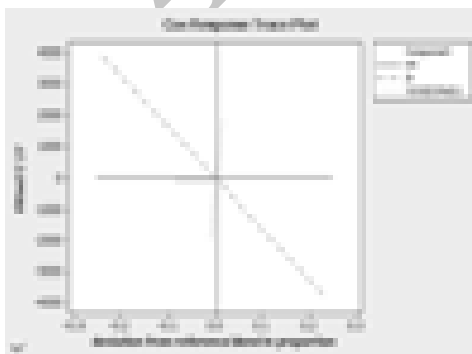
با توجه به این که در شکل (۱۳) مقدار  $p$  در توزیع باقی مانده بزرگ‌تر از ۰/۰۵ نرمال می‌باشد، مدل آزادسازی فلوراید به خوبی منطبق شده است.

نرم افزار مینی تب قادر است که با منطبق کردن مدل‌های آزادسازی فلوراید در زمان‌های مختلف غوطه‌وری، بهترین منطقه‌ی ترکیبی را مشخص کند. با توجه به شکل (۱۴) و با قرار گرفتن ۸ مدل مختلف بر روی هم، بهترین منطقه‌ی ترکیبی برای HA/YSZ که مناسب‌ترین عمل کرد در زمینه‌ی آزادسازی فلوراید را دارد، نشان داده شده است.

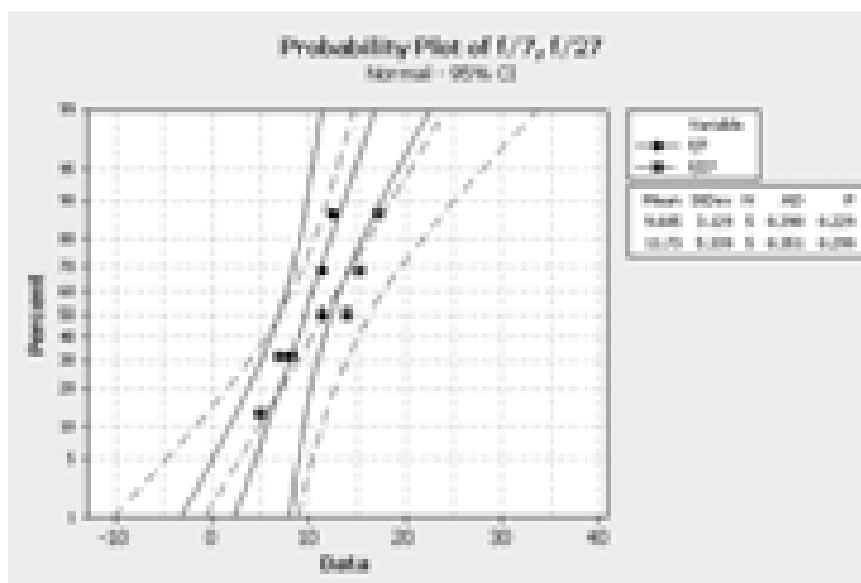
همان‌گونه که در شکل (۱۵) مشاهده می‌شود، با بهینه‌سازی پاسخ‌ها به نظر می‌رسد که ترکیب ۲۵/۸۹۱ درصد وزنی HA به همراه ۷۰/۲۴۶ درصد وزنی  $ZrO_2$  و ۳/۸۶ درصد وزنی  $Y_2O_3$  بهترین الگوی آزادسازی فلوراید را نشان خواهد داد.

ساختار سیمان و در نتیجه، بهبود نفوذ فلوراید در بستر سیمان باشد.

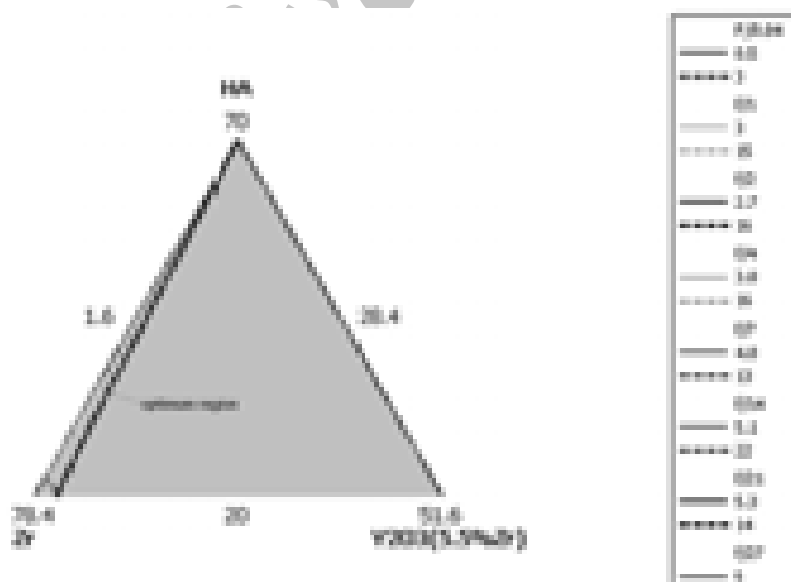
نمودار احتمال نرمال در شکل (۱۳) نشان داده شده است. این نمودار یک الگوی خطی مبتنی بر توزیع نرمال است. از این نمودار برای ارزیابی اعتبار نتایج استفاده می‌شود. در نمودار احتمال نرمال، محور افقی فراوانی نسبی تجمعی داده‌های مورد بررسی برای یک متغیر و در محور عمودی، فراوانی نسبی تجمعی یک توزیع نرمال واقعی برای هر نمونه در نظر گرفته می‌شود. اگر توزیع داده‌ها نرمال باشد، همه‌ی نمونه‌ها بر روی خط ۴۵ درجه یا خط نرمال قرار خواهند گرفت. از روی این نمودار، جوامع فرعی با توجه به جدایش در پیوستگی فضایی نمونه‌ها قابل تشخیص است. نمودار نشان می‌دهد که مقادیر حول خط مرکزی و در محدوده‌ی اطمینان ۹۵ درصد به شکل تصادفی توزیع شده و دارای نظم درونی می‌باشند. بنابراین، فرض نرمال بودن پذیرفتنی است، و از محور می‌توان برای تخمین percentiles استفاده کرد. افزون بر این، اختلاف مقدار متغیرها معنی‌دار نیست. در این نمودار، شاخص اندرسین دارلینگ کوچک است و مقادیر  $P$  کم‌تر از مقدار خطای نوع اول است. با توجه به این نتایج، می‌توان نتیجه گرفت که توزیع نرمال رخ داده است. مجموعه شرایط فوق نشان می‌دهند که مدل



شکل ۱۲. trace Plot مربوط به آزادسازی فلوراید طی فرایند ۷ (الف) و ۲۷ (ب) روز غوطه‌وری

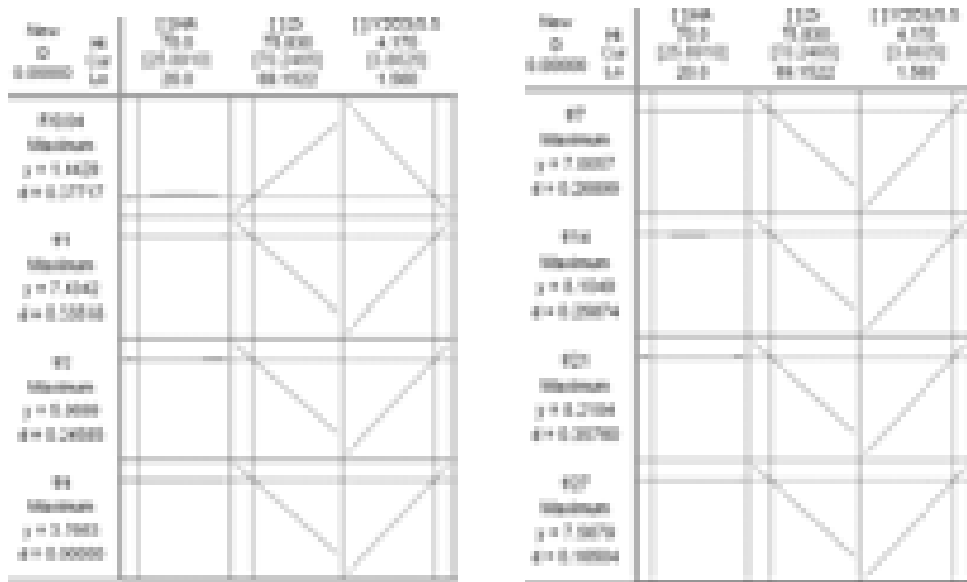


شکل ۱۳ نمودار احتمال نرمال برای آزادسازی فلوراید پس از ۷ و ۲۷ روز غوطه‌وری



شکل ۱۴ نمودار overlaid contour plot





شکل ۱۵ تأثیر ترکیب نانو ماده‌ی مرکب بر الگوی آزادسازی فلوراید GIC

را به میزان دو برابر بهبود می‌بخشد.

از روش MD برای تحلیل داده‌ها و بررسی تأثیر نانو ماده‌ی مرکب بر فرایند آزادسازی سیمان GIC استفاده شد. نتایج حاصل از تحلیل داده‌ها نشان دادند که نانو ماده‌ی مرکبی با ترکیب ۲۵/۸۹ درصد وزنی HA به همراه ۷۰/۲۴ درصد وزنی  $ZrO_2$  و ۳/۸۶ درصد وزنی  $Y_2O_3$  بهترین الگوی آزادسازی فلوراید را نشان می‌دهد. ترکیب بهینه‌ی معرفی شده با استفاده از روش MD، شباهت زیادی با نتایج تجربی داشت.

#### قدردانی

به این وسیله از پرسنل آزمایشگاه فناوری نانو و آزمایشگاه شیمی پژوهشکده‌ی علوم و صنایع غذایی به‌خاطر مساعدتشان در انجام این پژوهش قدردانی می‌شود.

#### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ به روش سُل-ژل سنتز شد، و با توجه به نتایج حاصل از STA در دمای  $750^\circ C$  به عنوان دمای بهینه، کلسینه شد. تحلیل ساختاری نانو ماده‌ی مرکب کلسینه شده نشان‌دهنده‌ی حضور هیدروکسی آپاتایت پایدار و هم‌چنین، حضور زیرکونیا با ساختار تتراگونال بود. تشکیل زیرکونیا با این ساختار در حضور ۳ درصد مولی ایتریا رخ داد. تأثیر نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ سنتز شده بر آزادسازی فلوراید از GIC مطالعه شد. نتایج نشان دادند که نانو ماده‌ی مرکبی با ترکیب ۲۰ درصد وزنی HA به همراه ۷۵/۸۳ درصد وزنی  $ZrO_2$  و ۴/۱۷ درصد وزنی  $Y_2O_3$  بهترین ترکیب افزودنی برای بهبود آزادسازی فلوراید در سیمان می‌باشد. افزون بر این، یافته‌ها نشان دادند که حضور ۵ درصد وزنی از HA/YSZ در سیمان دندان، الگوی آزادسازی فلوراید

#### مراجع

1. Moshaverinia, A., Ansari, S., Moshaverinia, M., Roohpour, N., Darr, J. A., and Rehman, I., "Effect of

- hydroxyapatite and fluoroapatite nanobioceramic into conventional glass ionomer cement (GIC)", *Acta Biomaterialia*, Vol. 4, pp. 432-440, (2008).
2. Goenka, S., Balub, R., and Kumar, T. S. 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).
  3. Hengrakool, C., Pearson, G. J., and Wilson, M., "Interaction between GIC and S. Sanguis biofilms: Antibacterial properties and changes of surface hardness", *Journal of Dentistry*, Vol. 34, pp.588-595, (2006).
  4. Gu, Y. W., Yap, A. U. J., Cheang P., and Khor, K. A., "Effect of incorporation of HA/ZrO<sub>2</sub> into glass cement (GIC)", *Biomaterials*, Vol. 26, pp. 713-720, (2005).
  5. 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, nano-hydroxy and fluoroapatite to improve mechanical properties", *Dental Material*, Vol. 24, pp. 1381-1390, (2008).
  6. Lucas, M. E., Arita, K., and Nishino, M., "Toughness, bonding and fluoride-release properties of hydroxy-apatite -added glass ionomer cement", *Biomaterials*, Vol. 24, pp. 3787-3794, (2003).
  7. Cales, B., Stefani, Y., and Lilley, E., "Long-term in vivo and in vivo aging of a zirconia ceramic used in orthopaedy", *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 28, pp. 619-624, (1994).
  8. Uo, M., Sjoren, G., Sundh, A., Watari, F., Bergman, M., and Lerner, U., "Cytotoxicity and bonding property of dental ceramics", *Dental Material*, Vol. 19, pp.487-492, (2003).
  9. Gu, Y. W., Yap, A. U. J., Cheang, P., and Khor, K.A., "Development of zirconia-glass ionomer cement composite", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 51, pp. 508-514, (2005).
  10. Lee, T. M., Tsai, R. S., Chang, E., Yang, C. Y., and Yang, M. R., "Biological responses of neonatal rat calvarial osteoblast on plasma-sprayed HA/ZrO<sub>2</sub> composite coating", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol.13, pp. 281-287 (2002).
  11. Chang, J-D., and Billua, K., "Bioceramics and Alternative Bearings in joint Arthroplasty", 12th Biolog Symposium Seoul, Republic of Korea 7-8. (2007).
  12. Sung, Y. M., Shin, Y. K., and Ryu, J. J., "Preparation of hydroxyapatite/zirconia bioceramic nanocomposites for orthopedic and dental prosthesis application", *Nanotechnology*, Vol. 18, pp. 065602, (2007).
  13. Chiu, C.Y., Hsu, H. C., and Tuan, W. H., "Effect of zirconia addition on the microstructural evolution of porous hydroxyapatite", *Ceramic. International*, Vol. 33 pp. 715-718, (2007).
  14. Feng, W., Sena, L. M., Penga, L. Y., and Xin, Q. B. D. Y., "A simple sol-gel technique for preparing hydroxyapatite nanopowders", *Materials Letters*, Vol. 59, pp. 916-919 (2005).
  15. Salehi, S., and Fathi M. H., "Fabrication and characterization of sol-gel derived Hydroxyapatite/zirconia Composite nanopowders with various yttria contents", *Ceramic. International*, Vol. 36, pp.

- 1659-1667, (2010).
16. Chen, Y., Dong, Z., and Miao, X., "The Effect of Yttria-Stabilized Zirconia on the Properties of the Fluorine-Substituted Hydroxyapatite Ceramics Prepared by Pressureless Sintering", *Journal of Biomimetics, Biomaterials and Tissue Engineering.*, Vol. 1, pp57-68, (2008).
  17. Sanosh, K. P., Chu, M. C., Balakrishnan, A., Lee, Y. J., Kim T.N., and Cho, S. J., "Synthesis of nano hydroxyapatite powder that simulate teeth particle morphology and composition", *Current Applied Physics*, Vol. 9, pp 1459-1462, (2009).
  18. Douglas, C.M., "Introduction to Linear Regression Analysis", Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 8-15, (1996).
  19. Armstrong, N. A., "Pharmaceutical experimental design and interpretation", Boca Raton: Taylor & Francis Group; (2006).
  20. Dental Standards Committee, BS 6039:1981 British Standard Specification for Dental Glass Ionomer Cements, British Standard Institution, (1981).
  21. Balamurugan A., Balossier G., and Kannan S., "Electrochemical and structural characterisation of zirconia reinforced hydroxyapatite bioceramic sol-gel coatings on surgical grade 316L SS for biomedical applications", *Ceramic International*, Vol. 33, pp.605-614, (2007).
  22. Silva, V.V., and Lameiras, F.S., "Synthesis and characterization of composite powders of partially stabilized zirconia and hydroxyapatite", *Materials Characterization*, Vol. 45, pp. 51-59, (2000).
  23. Chandradass, J., Han, K-S., and Bae, D-S., "Synthesis and characterization of zirconia-and silica-doped zirconia nanopowder by oxalate processing", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 206, pp. 315-321, (2008).
  24. Guo, H., Khor, K.A., Boey, F.C.C., and Miao, X., "Laminated and functionally graded hydroxyapatite/yttria stabilized tetragonal zirconia composites fabricated by spark plasma sintering", *Biomaterials*, Vol. 24, pp. 667-75, (2003).
  25. Zhan, Z., and Zeng, H.C., "A catalyst-free approach for sol-gel synthesis of highly mixed  $ZrO_2-SiO_2$  Oxide", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 243, pp. 26-38, (1999).
  26. Chandradass, J., Han, K-S., and Bae, D-S., "Synthesis and characterization of zirconia-and silica-doped zirconia nanopowder by oxalate processing", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 206, pp.315-321, (2008).
  27. Lucas, M. E. M., and Nishino, K.A., "Toughness, bonding and fluoride-release properties of hydroxyapatite-added glass ionomer cement", *Biomaterials*, Vol. 24, pp. 3787-3794, (2003).
  28. Aoki, H., "Science and medical application of hydroxyapatite", Tokyo: Takayama Press system center Co., Inc, pp. 27-30, (1991).
  29. Wilson, A. D., and Mclean, J. W., "Glass ionomer cement", Chicago, Quintessence Publishing Co, (1998).
  30. Verbeeck, R. M. H., DeMaeyer, E. A. P., Marks, L. A. M., DeMoor, R. J. G., DeWitte A. M. J. C.,

- and Trimpener, L. M., "Fluoride release process of (resin-modified) glass-ionomer cements versus (polyacid-modified) composite resins", *Biomater.*, 19, pp.509-519, (1998).
31. Yap, A. U., Tham, S. Y., Zhu, L. Y., and Lee, H. K., "Short term fluoride release from various aesthetic restorative materials", *Oper. Dent.* 27, pp.259-265, (2002).

Archive of SID