

## بررسی مقایسه‌ای تأثیر افزودن نانوذرات دی‌پوسید و سیلیکا سولفوریک اسید بر خواص مکانیکی سیمان‌های گلاس آینومر

مائده رضازاده<sup>۱</sup>، محمد رضا سائری<sup>۱\*</sup>، فرهنگ تیرگیر مال خلیفه<sup>۲</sup> و علی دوست محمدی<sup>۱</sup>

۱- دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه شهرکرد

۲- دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی شهرکرد

(دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۹/۴ - دریافت نسخه نهایی ۱۳۹۴/۶/۴)

**چکیده** - هدف از اجرای پژوهش حاضر، بررسی اثر افزودن نانوذرات بوسرام کد د و س کاسولفوریک اسید به جزء سرام کمان گلاس آ منظور ارتقاء خواص مکانیک آن بود. به این منظور، ابتدا نانوذرات د (DIO) یا ترک (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)، به روش سل-ژل و مشخصات ساختاری و مورفولوژی نانوذرات د. چ بررسی کروسکوپی الکترون (SEM) و اندازه گیری توزیع ذرات ل زری (PSA) ابعاد نانومتری د و آ لومره بودن ذرات آن را نشان داد. چ آزمون پراش پرتو ایکس، خالص بودن ترکب نانوذرات د را تأیید نمود. نانوذرات کاسولفوریک اسید (SSA) نیز از طریق اصلاح ش نانوذرات س توسط کلروسولفوریک اسید ساخته شده و از آزمون ط ل فوره فروسرخ (FTIR) برای حضور گروه ی (SO<sub>3</sub>H) بر روی سطح ذرات استفاده شد. در ادامه، با افزودن نانوذرات د و س کاسولفوریک اسید در مقادیر ۰/ و درصد وزن به جزء سرام کمان گلاس آینومر تجاری (Fuji II GIC)، نانوکامپوزیته گلاس آینومر ی و از آزمون ی استحکام فشاری به روش سه نقطه‌ای و کشش ی برای بررسی خواص مکانیک آن استفاده شد. چ آزمون ط فوره فروسرخ، حضور گروه ی (SO<sub>3</sub>H) را در سطح نانوذرات س نشان داد. مقادیر استحکام فشاری، استحکام کشش و استحکام کشش ی مان گلاس آینومر بدون افزودن / / و مگایاسکال بود. اگرچه افزودن ک درصد س کاسولفوریک اسید در حدود درصد این خواص را بهبود داد اما؛ زان افزایش در خواص مکانیک نانوکامپوزیته حاوی درصد د که رشد درصدی را نشان داد.

**واژگان کلیدی:** مان گلاس آینومر، نانوذرات د کاسولفوریک اسید - ژل، خواص مکانیک

\* مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: saeri\_mohammad@yahoo.com

# A Comparative Study of the Addition Effect of Diopside and Silica Sulfuric Acid Nanoparticles on Mechanical Properties of Glass Ionomer Cements

M. Rezazadeh<sup>1</sup>, M.R. Saeri<sup>1\*</sup>, F. Tirgir Malkhlifeh<sup>2</sup> and A. Doostmohammdi<sup>1</sup>

1. Department of Materials Engineering, University of Shahrekord, Shahrekord, Iran

2. Department of Chemistry, Science Faculty, Islamic Azad University, Shahrekord Branch, Shahrekord, Iran

**Abstract:** The aim of the present study is to study the effects of adding diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) as well as silica sulfuric acid nanoparticles to ceramic part of glass ionomer cement (GIC) in order to improve its mechanical properties. To do this, firstly, diopside (DIO) nanoparticles with chemical formula of  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  were synthesized using sol-gel process and then, the structural and morphological properties of synthesized diopside nanoparticles were investigated. The results of scanning electron microscopy (SEM) and particle size analyzing (PSA) confirmed that synthesized diopside are nanoparticles and agglomerated. Besides, the result of X-ray diffraction (XRD) analyses approved the purity of diopside nanoparticles compounds. Silica sulfuric acid (SSA) nanoparticles are also prepared by chemical modification of silica nanoparticles by means of chlorosulfonic acid. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) technique was used to find about the presence of the ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) groups on the surface of silica sulfuric acid nanoparticles. Furthermore, various amounts (0.1, 3 and 5 wt.%) of diopside and silica sulfuric acid nanoparticles were added to the ceramic part of GIC (Fuji II GIC commercial type) to produce glass ionomer cement nanocomposites. The mechanical properties of the produced nanocomposites were measured using the compressive strength, three-point flexural strength and diametral tensile strength methods. Fourier transform infrared spectroscopy technique confirmed the presence of the ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) groups on the surface of silica nanoparticles. The compressive strength, three-point flexural strength and diametral tensile strength were 42.5, 15.4 and 6 MPa, respectively, without addition. Although adding 1% silica sulfonic acid improved nanocomposite mechanical properties by almost 122%, but maximum increase in nanocomposite mechanical properties was observed in the nanocomposites with 3% diopside, in which 160% increase was seen in the mechanical properties.

**Keywords:** Glass ionomer cement, Diopside nanoparticles, Silica sulfuric acid, Sol-gel, Mechanical properties

## ۱- مقدمه

سپس آزاد شدن یون‌های آلومینیوم و کلسیم و نهایتاً تشکیل زنجیره‌های پلی آکریلات کلسیم و آلومینیوم در زمینه سیمان سخت شده، است [۳]. سیمان گلاس آینومر چسبندگی دائمی به مینا و عاج دندان پیدا می‌کند، دارای خاصیت آزادسازی فلوراید به مدت طولانی است و هنگامی که در معرض محلول حاوی فلوراید قرار می‌گیرد، قادر به جذب و ذخیره‌سازی آن است و بنابراین، دارای خاصیت ضد پوسیدگی نیز هست [۱]. زیست سازگاری مناسب در دهان، انطباق رنگ با عاج و مینای دندان، مقاومت در برابر اسید، ضریب انبساط حرارتی مشابه ساختار دندان، عدم انقباض ناشی از خودگیری و عدم سمیت، از ویژگی‌های دیگر این سیمان‌ها به‌شمار می‌آید [۱، ۴]. در کنار مزایای سیمان گلاس آینومر، مهمترین محدودیت طی کاربرد این سیمان خواص مکانیکی ضعیف آن است که استفاده از آن را در کاربردهای تحت تنش بالا محدود می‌سازد. در سال‌های

سیمان گلاس آینومر در سال ۱۹۶۹ میلادی توسط ویلسون و کنت در کشور انگلستان در یک آزمایشگاه شیمی ابداع شد [۱]. این سیمان از زمان ابداع، تاکنون به‌عنوان یک بیوسرامیک ترمیمی و به‌علت برخی ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی مطلوبی که دارد، در دندانپزشکی کلینیکی کاربردهای زیادی را به خود اختصاص داده است. سیمان‌های گلاس آینومر، موادی با پایه آلی هستند و به‌عنوان سیمان‌های پلی آلکنوات<sup>۱</sup> شناخته می‌شوند. اساس کار این مواد، بر پایه واکنش اسید-باز بین بودر شیشه‌ای فلوئوروآلومینوسیلیکات کلسیم و یک محلول آبی از پلی اکریلیک اسید است [۲، ۱]. سخت شدن سیمان گلاس آینومر در طی سه مرحله انحلال<sup>۲</sup>، ژل شدن<sup>۳</sup> و سخت شدن<sup>۴</sup> صورت می‌گیرد. بنابراین مکانیزم سخت شدن سیمان گلاس آینومر شامل حل شدن سطح ذرات شیشه در مایع پلیمری،

اخیر تلاش‌های زیادی در برای بهبود خواص مکانیکی سیمان-های گلاس آینومر انجام شده است [۵، ۶] و پژوهشگران بسیاری در این زمینه و با ایده‌های مختلف کار کرده‌اند. این پژوهش‌ها شامل افزودن ذرات زیرکونیا، شیشه زیستی، هیدروکسی آپاتیت، فلئور آپاتیت، فورستریت و دی اکسید تیتانیم به سیمان گلاس آینومر بوده است [۱].

دیوپسید با ترکیب شیمیایی  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  یکی از بیوسرامیک‌های مهم است که به گروه پیروکسین‌ها<sup>۵</sup> تعلق دارد. نونامی و همکارانش [۷] در سال ۱۹۹۰ میلادی، دیوپسید را به‌عنوان یک بیوسرامیک معرفی کردند. آن‌ها پیشنهاد کردند که سرامیک دیوپسید با توجه به زیست سازگاری و خواص مکانیکی خوب می‌تواند گزینه مناسبی برای کاربردهای دندانپزشکی، ارتوپدی و به خصوص کاشتنی‌های تحت بار باشد [۷، ۸]. دیوپسید به طور گسترده از طریق فرایندهای حالت جامد، سل-ژل<sup>۶</sup> و رسوب‌دهی ساخته شده است. روش سل-ژل به دلایلی همچون یکنواختی شیمیایی بالا، دماهای عملیاتی پایین، کنترل ترکیب و اندازه کوچک بلورهای ساخته شده، به‌عنوان روش مناسبی برای تهیه نانوذرات دیوپسید در نظر گرفته شده است [۹]. سرامیک دیوپسید گزینه مناسبی به‌منظور استفاده به‌عنوان فاز ثانویه در ایجاد کامپوزیت با سایر سرامیک‌ها است. تاکنون پژوهش‌هایی در این زمینه انجام شده است که در ادامه به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود. در پژوهشی، ژانک و همکارانش [۱۰] به‌منظور ایجاد ترکیبی با قابلیت زیست‌فعالی مناسب و خواص مکانیکی مطلوب، سرامیک دیوپسید را به‌عنوان فاز ثانویه در سرامیک آلومینا وارد کردند. آن‌ها با ایجاد کامپوزیتی از درصدهای وزنی مختلف دیوپسید در آلومینا، خواص این کامپوزیت را مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که خواص مکانیکی و بیولوژیکی کامپوزیت حاوی یک درصد وزنی از سرامیک دیوپسید، تا حدود زیادی نسبت به سرامیک آلومینای خالص افزایش یافته است. در پژوهشی دیگر، ژانک و همکارانش [۱۱] سرامیک دیوپسید را به‌عنوان فاز ثانویه در سرامیک هیدروکسی آپاتیت

وارد کردند. نتایج آن‌ها حاکی از افزایش در خواص مکانیکی و زیست‌فعالی سرامیک هیدروکسی آپاتیت بود. در پژوهشی دیگر، زیه‌وا و همکارانش [۱۲] اثر افزودن سرامیک‌های دیوپسید و آلومینا را بر خواص مکانیکی سرامیک هیدروکسی آپاتیت مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها مشاهده کردند که کامپوزیتی با ترکیب ۴۰ درصد حجمی آلومینا، ۵۸ درصد حجمی هیدروکسی آپاتیت و ۲ درصد حجمی دیوپسید بیشترین خواص مکانیکی را در پی خواهد داشت. لیو و همکارانش [۱۳] در پژوهش خود اثر افزودن سرامیک‌های دیوپسید و  $\text{AlTiB}$  را بر رفتار سیتترینگ و ریزساختار سرامیک آلومینا مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها مشاهده کردند که اضافه کردن دیوپسید و  $\text{AlTiB}$  به سرامیک آلومینا باعث بهبود رفتار سیتترینگ و کاهش میزان تخلخل در ریزساختار کامپوزیت شده است. از طرفی امروزه به‌طور وسیعی از سیلیس در دندانپزشکی استفاده می‌شود [۱۴]. نانوذرات سیلیس، به‌علت داشتن ویژگی‌هایی همچون استحکام بالا، زیست سازگاری، غیرسمی بودن و خاصیت ضد میکروبی به‌طور گسترده در کامپوزیت‌های دندان‌زمینه پلیمری و سیمان‌های گلاس آینومر اصلاح شده با رزین مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۵، ۱۶].

به‌علت وجود گروه‌های  $(\text{Si-OH})$  بر روی سطح ذرات سیلیس، امکان اصلاح شیمیایی سطح ذرات سیلیس با ترکیبات آلی و غیرآلی و کاربرد آن به‌عنوان کاتالیست‌های واکنش‌های شیمیایی وجود دارد [۱۲، ۱۳]. کاتالیست نوین سیلیکا سولفوریک اسید، به‌دلیل داشتن ساختاری مشابه با گروه‌های کربوکسیلیک اسید واقع بر زنجیره پلیمری اکریلیک اسید، می‌تواند منجر به توزیع یکنواخت ذرات پودر شیشه در بافت پلیمر شود، در واکنش اسید-باز بین ذرات غیر آلی شیشه و مایع پلیمری آلی شرکت کند و نیز به‌عنوان تقویت کننده در ماتریکس زمینه‌ای سیمان گلاس آینومر عمل نماید و بنابراین می‌تواند به‌عنوان فاز ثانویه در سیمان گلاس آینومر به کار رود و منجر به بهبود خواص مکانیکی این سیمان شود. در پژوهشی با افزودن هم‌زمان نانوذرات هیدروکسی آپاتیت

و فلوتور آپاتیت به سیمان گلاس آینومر (Fuji II GC)، استحکام فشاری، خمشی و کششی قطری سیمان گلاس آینومر به ترتیب حدود ۱۲، ۴۳ و ۵۶ درصد افزایش یافت [۱۷]. هم‌چنین گیو و همکارانش [۱۸]، با افزودن چهار درصد حجمی هیدروکسی آپاتیت و زیرکونیا به سیمان گلاس آینومر (Fuji IX GP)، استحکام فشاری و کششی قطری را حدود ۴۰ و ۲ درصد افزایش دادند. سیدان و همکارانش [۱۹]، با افزودن یک درصد نانوذرات فورستریت به سیمان گلاس آینومر (Fuji II GC)، استحکام فشاری را حدود ۷۵ درصد و استحکام خمشی را حدود ۸۰ درصد و استحکام کششی قطری را حدود ۳۰ درصد نسبت به نمونه کنترل افزایش دادند. بنابراین ایده استفاده از دیوپسید در سیمان گلاس آینومر به همراه سیلیس مطرح شد [۲۰] که تا به حال گزارشی از آن‌ها در این کاربرد منتشر نشده است.

هدف از اجرای پژوهش حاضر، ساخت و مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت سیمان گلاس آینومر- دیوپسید و سیمان گلاس آینومر- سیلیکا سولفوریک اسید و بررسی مقایسه‌ای اثر افزودن این نانوذرات به جزء سرامیکی سیمان گلاس آینومر، به منظور ارتقاء خواص مکانیکی آن است. گسترش کاربرد این سیمان‌ها در دندانپزشکی و ارتوپدی به دلیل بهبود خواص مکانیکی و زیست‌فعالی از دستاوردهای مهم این پژوهش است.

## مواد و روش پژوهش

### ۱-۲- ساخت و مشخصه‌یابی نانوذرات دیوپسید

برای ساخت نانو پودر دیوپسید به روش سل-ژل از نیترات کلسیم چهار آبه ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Merck, 99%)، نیترات منیزیم شش آبه ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Merck, 99%) و تترااتیل اورتو سیلیکات (TEOS, Merck, 99%) به عنوان پیش ساز اولیه و از اسید نیتریک ( $\text{HNO}_3$ , Merck, 98%) به عنوان کاتالیزور استفاده شد. ابتدا TEOS در اتانول، آب دوبار یونیزه شد و اسید نیتریک با نسبت‌های استوکیومتری مشخصی، با استفاده از هم‌زن مغناطیسی در دمای محیط و به مدت ۳۰ دقیقه، هیدرولیز شد. پس از آن نمک‌های کلسیم و منیزیم حل شده در آب مقطر

به صورت قطره قطره به محلول TEOS هیدرولیز شده، اضافه شدند. عملیات خشک کردن ژل حاصل در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت در یک گرم‌کن انجام گرفت. پس از آسیاب کردن دستی، پودر با ذرات سفید رنگ به دست آمد که سپس در یک کوره قابل برنامه ریزی با نرخ ده درجه سانتی‌گراد بر دقیقه به مدت دو ساعت در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد تا محصول نهایی حاصل شود [۹، ۲۰]. پس از ۴۰ دقیقه آسیاب توسط آسیاب ستاره‌ای، به منظور شناسایی ساختار فازی پودر حاصل، آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) انجام گرفته و نتایج با استفاده از نرم افزار High ScoreX Pert بررسی شد. ریزساختار و مورفولوژی سطحی نانوذرات دیوپسید ساخته شده با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SUPRA 40 VP FESEM, Carl Zeiss AG, Germany) بررسی شد. هم‌چنین از اندازه‌گیری اندازه دانه لیتری<sup>۷</sup> (HORIBA LB-550-Japan) برای برآورد توزیع اندازه نسبی دانه‌های نانو سایز پودر دیوپسید حاصل استفاده شد.

### ۲-۲- تهیه و مشخصه‌یابی نانوذرات سیلیکا سولفوریک اسید

اصلاح سازی نانوذرات سیلیس با استفاده از کلروسولفوریک اسید، بر اساس شیوه پژوهش ترکیان و همکارانش [۲۱] انجام شد. به منظور اصلاح سازی نانوذرات سیلیس از نانوذرات سیلیس (۲۰-۳۰ نانومتر) ( $\text{SiO}_2$ , America, 99%) و کلرو سولفونیک اسید ( $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , Merck, 97%) استفاده شد. کلرو سولفونیک اسید با گروه‌های هیدروکسیل روی سطح نانوذرات سیلیس، پیوند کووالانسی برقرار نموده [۲۱] و نهایتاً ترکیب غیرسمی سیلیکا سولفوریک اسید تشکیل شده به داخل یک ظرف حاوی آب منتقل شد. برای بررسی تغییرات فازی نانوذرات سیلیس اصلاح سازی شده، این نانوذرات قبل و بعد از اصلاح سازی، توسط آزمون پراش پرتو ایکس (Philips X Pert System-PW3040, XRD) مورد ارزیابی قرار گرفت. هم‌چنین از روش طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) (Bruker, Germany, Equinox 33) در محدوده

$4000-4000\text{ cm}^{-1}$ ، به منظور تأیید حضور گروه عاملی ( $\text{HSO}_3$ ) در سطح نانوذرات، در اثر واکنش گروه‌های هیدروکسیل ( $\text{OH}$ ) سطح نانوذرات سیلیس با کلرو سولفونیک اسید، استفاده شد.

### ۳-۲- ساخت نمونه‌های نانو کامپوزیتی

سیمان گلاس آینومر تجاری Fuji II GC (محصول شرکت Corporation GC ژاپن) خریداری شد. برای آماده سازی نانو کامپوزیت‌ها، نانوذرات دیویدسید و نانوذرات سیلیکا سولفوریک اسید با مقادیر ۰، ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی به پودر سیمان گلاس آینومر افزوده و سپس با مایع پلیمری مخلوط شدند. ابتدا پودر سیمان گلاس آینومر با درصد‌های وزنی مختلف از نانوذرات دیویدسید و سیلیکا سولفوریک اسید به مدت ۳۰ ثانیه در آمالگاماتور<sup>۱</sup> مخلوط شد. سپس پودرهای مخلوط شده بر روی صفحه شیشه‌ای توزیع شدند و در پایان خمیر به دست آمده به قالب آلومینیومی حاوی شیارهایی با ابعاد مشخص مطابق استانداردهای مربوطه انتقال یافت. نمونه‌ها پس از خشک شدن کامل از قالب‌ها خارج شده و برای انجام آزمون‌ها مورد استفاده قرار گرفتند.

### ۴-۲- آزمون‌های مکانیکی

برای بررسی خواص مکانیکی (استحکام فشاری، استحکام خمشی و استحکام کششی قطری) سیمان گلاس آینومر و مقایسه آن با نمونه‌های نانو کامپوزیتی، ابتدا نمونه‌هایی در چهار گروه حاوی ۰، ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی نانوذرات دیویدسید و نانوذرات سیلیکا سولفوریک اسید آماده‌سازی شدند و سپس تحت آزمون‌های مکانیکی با دستگاه (Hounsfield, H25KS, England) قرار گرفتند. برای انجام آزمون استحکام فشاری، نمونه‌های استوانه‌ای شکل با قطر  $4 \pm 0.1$  میلی‌متر و ارتفاع  $6 \pm 0.1$  میلی‌متر مطابق استاندارد ISO9917-1 تهیه و سپس با استفاده از رابطه ۱ استحکام فشاری برحسب مگاپاسکال تعیین شد.

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

که در این رابطه، C استحکام فشاری برحسب مگاپاسکال، P

حداکثر نیروی شکست برحسب نیوتن و d قطر نمونه برحسب میلی‌متر است.

برای انجام آزمون استحکام خمشی، نمونه‌هایی با ابعاد  $25 \times 25 \times 2$  میلی‌متر مطابق استاندارد ISO4049 تهیه شد. نیرو در راستای محور طولی با سرعت ۰/۵ میلی‌متر بر دقیقه به نمونه وارد شد و سپس با استفاده از رابطه ۲ استحکام خمشی برحسب مگاپاسکال تعیین شد.

$$\sigma = 3F1/2bh^2 \quad (2)$$

که در این رابطه  $\sigma$  استحکام خمشی برحسب مگاپاسکال، F حداکثر نیروی شکست برحسب نیوتن و l، b و h به ترتیب فاصله بین دو تکیه گاه، پهنا و ضخامت نمونه برحسب میلی‌متر است. پس از پایان آزمون مکانیکی استحکام فشاری، بررسی مورفولوژی سطح شکست نمونه‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (LEO 435 VP) انجام شد.

برای انجام آزمون استحکام کششی قطری، نمونه‌های دیسکی شکل با قطر  $9 \pm 0.1$  میلی‌متر و ضخامت  $4/5 \pm 0.1$  میلی‌متر مطابق استاندارد ANSI/ADA66 تهیه شد. هر کدام از نمونه‌ها در محل مخصوص خود در دستگاه قرار داده شد، به نحوی که نیرو در راستای محور طولی با سرعت ۰/۵ میلی‌متر بر دقیقه به نمونه وارد شود. سپس با استفاده از رابطه ۳ استحکام کششی قطری برحسب مگاپاسکال تعیین شد.

$$DT = 2P/\pi DT \quad (3)$$

که در این رابطه، DT استحکام کششی قطری برحسب مگاپاسکال، P حداکثر نیروی شکست برحسب نیوتن و d و t به ترتیب قطر و ضخامت نمونه برحسب میلی‌متر است.

در هر آزمون مکانیکی، سه نمونه از هر گروه مورد آزمایش قرار گرفته و نتایج به صورت میانگین و انحراف معیار گزارش شد. برای مشخص شدن این امر که بین گروه‌های آماری مورد مطالعه، تفاوت معناداری وجود دارد یا خیر، تحلیل آماری با استفاده از تحلیل واریانس یک سویه (ANOVA) انجام شد و تفاوت‌ها بین مقادیر نتایج در صورتی که  $p < 0.05$  بود، از نظر

آماری معنادار در نظر گرفته شد.

### ۳- نتایج و بحث

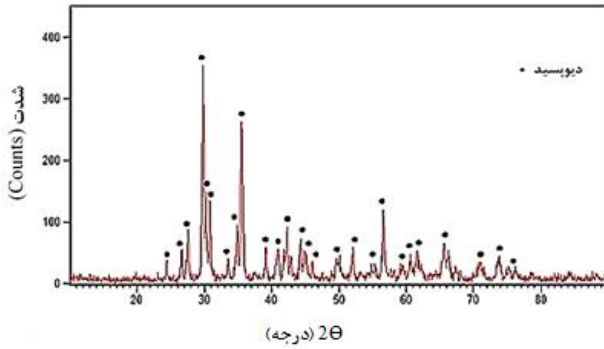
#### ۳-۱- مشخصه‌یابی نانوذرات دیوپسید

الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات دیوپسید تهیه شده به روش سل-ژل، پس از عملیات کلسینه کردن در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، در شکل ۱ ارائه شده است. تشکیل فاز خالص و کاملاً بلوری ذرات دیوپسید از طریق مقایسه زاویه و شدت پیک‌های پراش با اطلاعات موجود در کارت‌های استاندارد JCI<sup>۹</sup>، با شماره کارت ۰۱۱-۴۵۶۰-۰۰ تأیید شد و مشابه نتایجی است که از پژوهش ایواتا و همکارانش [۹] در سال ۲۰۰۴ میلادی و یارعلی [۲۰] در سال ۲۰۱۳ میلادی حاصل شده است.

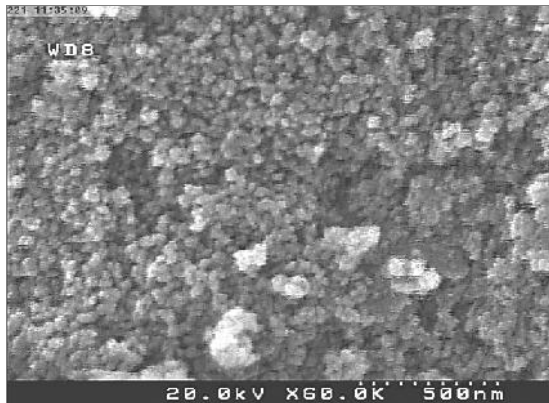
تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ذرات دیوپسید در شکل ۲ نشان می‌دهد که نانوذرات در ابعاد بسیار کوچک (نانو) و با آگلومره‌های درشت (میکرو) شکل گرفته‌اند. دلیل به دست آمدن این شکل و اندازه برای ذرات دیوپسید به دلیل روش ساخت (روش سل-ژل) و انرژی سطحی بسیار بالای آن‌هاست و این نتایج به همراه یافته‌های مطالعات فازی ذرات ساخته شده با نتایج سایر پژوهشگران تطابق دارد [۲۲]. علاوه بر این، برای تعیین توزیع دقیق اندازه نانوذرات دیوپسید از اندازه‌گیری لیزری استفاده شد. نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری لیزری نانوذرات ساخت شده در شکل ۳ نشان می‌دهد که اگرچه بعضی از ذرات یا کلوخه‌ها تا اندازه‌های ۵ تا ۶ میکرومتری نیز در پودر وجود دارد، اما بیشترین فراوانی مربوط به دانه‌هایی با اندازه زیر ۱۵۰ نانومتر است.

#### ۳-۲- مشخصه‌یابی نانو ذرات سیلیکا سولفوریک اسید

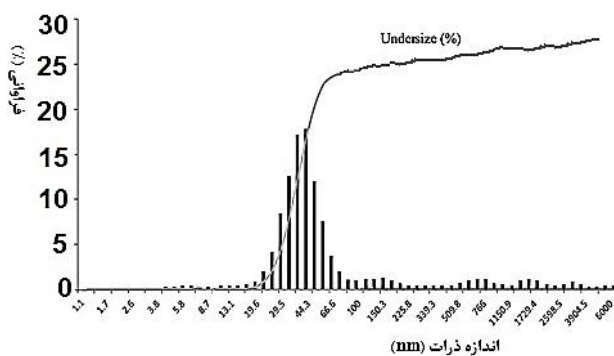
الگوی پراش پرتو ایکس از نانوذرات سیلیس و سیلیکا سولفوریک اسید به ترتیب در شکل‌های ۴-الف و ۴-ب ارائه شده‌اند. همان‌طور که در شکل ۴-الف مشاهده می‌شود در الگوی پراش نانوذرات سیلیس هیچ پیک آشکاری دیده



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات دیوپسید پس از عملیات کلسینه کردن در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد (کلیه پیک‌ها مربوط به دیوپسید می‌باشد)



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشان‌دهنده اندازه ذرات دیوپسید



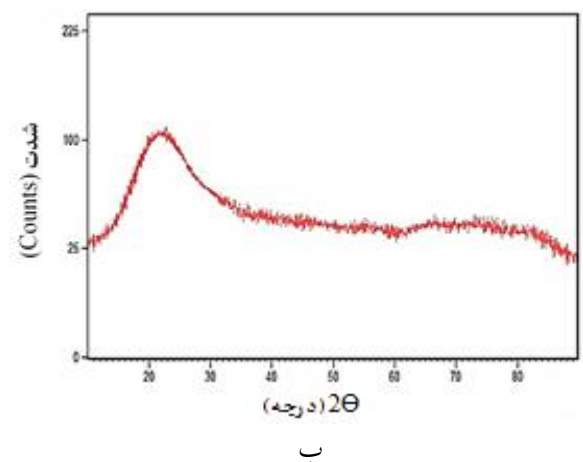
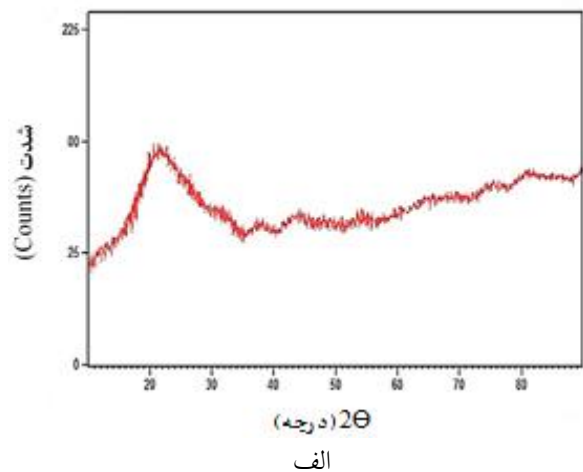
شکل ۳- توزیع اندازه ذرات نانوذرات دیوپسید ساخت شده به روش سل-ژل

نمی‌شود. این واقعیت، نشان‌دهنده آمورف بودن ساختار نانوذرات سیلیس است. همان‌گونه اشاره شد، کلروسولفونیک

عملکرد را با نانوذرات سیلیسی که دارای ساختار آمورف هستند، دارد [۲۳،۲۱]. با توجه به شکل ۴-ب، شدت و زوایای الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات سیلیکا سولفوریک اسید، مطابق با شدت و زوایای الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات سیلیسی است و هم‌چنان دارای ساختار آمورف است. با توجه به نتایج به‌دست آمده از الگوی پراش پرتو ایکس، اصلاح شیمیایی سطح نانوذرات سیلیسی توسط کلروسولفونیک اسید، تأثیر به‌سزایی بر ساختار آمورف نانوذرات سیلیسی ندارد و به‌نظر می‌رسد نانوذرات سیلیسی اصلاح‌سازی سطحی شده است.

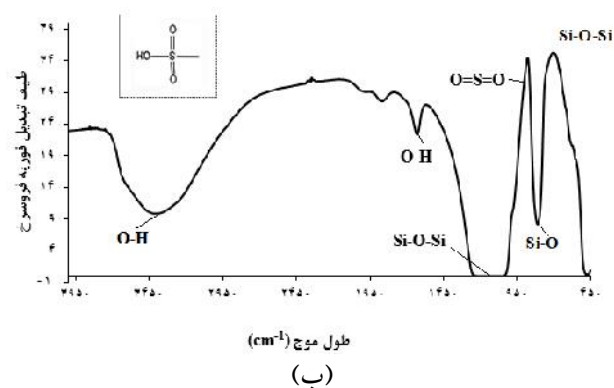
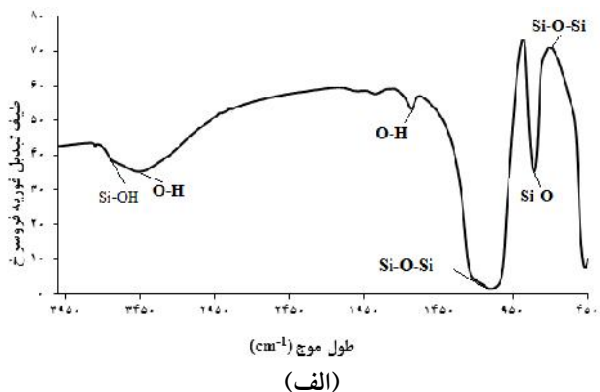
در شکل ۵-الف و ۵-ب به ترتیب طیف‌های تبدیل فوریه فروسرخ نانوذرات سیلیسی و نانوذرات سیلیکا سولفوریک اسید در محدوده طول موج  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  آورده شده‌اند. همان‌طور که در شکل ۵-الف مشاهده می‌شود، پیک‌های مشاهده شده در طول موج‌های محدوده  $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ ،  $498\text{ cm}^{-1}$  و  $800\text{ cm}^{-1}$ ، به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن گروه‌های (Si-O-Si) و ارتعاشات خمشی گروه‌های (Si-O) است. هم‌چنین پیک مربوط به ارتعاشات کششی متقارن (Si-O-Si)، نزدیک به طول موج  $800\text{ cm}^{-1}$  است. پیک‌های مشاهده شده در محدوده  $3500-3000\text{ cm}^{-1}$  و  $1630\text{ cm}^{-1}$ ، به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی گروه‌های عاملی (OH) پیوندی است که با اتم Si پیوندهای (Si-OH) را تشکیل داده‌اند [۲۴، ۲۵].

در شکل ۵-ب، علاوه بر پیک‌های مربوط به گروه‌های Si-O-Si و Si-O مشابه با طیف قبلی (شکل ۵-الف)، پیوندهای محدوده  $1110-1240\text{ cm}^{-1}$  و  $1020-1080\text{ cm}^{-1}$  نیز به‌وجود آمده‌اند که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های سولفوریک اسید (O=S=O) هستند. مقایسه این دو طیف نشان می‌دهد که باندهای کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های O=S=O و باندهای کششی گروه‌های Si-O-Si در طیف تبدیل فوریه فروسرخ سیلیکا سولفوریک اسید با یکدیگر همپوشانی دارند. هم‌چنین پیک‌های مشاهده شده در

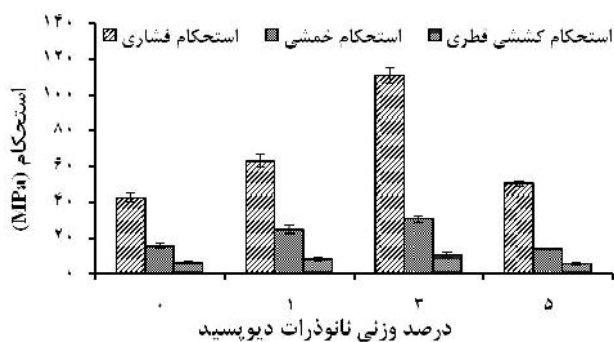


شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس از الف) نانوذرات سیلیسی و ب) نانوذرات سیلیکا سولفوریک اسید

اسید می‌تواند با گروه‌های هیدروکسیل روی سطح نانوذرات سیلیسی، پیوند کووالانسی برقرار کند و ترکیب غیر سمی سیلیکا سولفوریک اسید را تشکیل دهد. از طرفی با کاهش اندازه ذرات سیلیسی، تعداد اتم‌های موجود در سطح ذرات افزایش می‌یابد. از اینرو، اصلاح شیمیایی سطح ذرات سیلیسی به غلظت گروه‌های سیلانول (Si-OH) در هر گرم از ذرات سیلیسی وابسته است. چون غلظت گروه‌های سیلانول وابسته به مساحت سطح ذرات سیلیسی است می‌توان پیش‌بینی نمود که با کاهش اندازه ذرات سیلیسی، این غلظت افزایش می‌یابد. بنابراین، نانوذرات سیلیسی از لحاظ شیمیایی بسیار واکنش‌پذیرند. پس می‌توان نتیجه گرفت، ترکیب کلرو سولفونیک اسید بهترین



شکل ۵- طیف تبدیل فوریه فروسرخ از الف) نانوذرات سیلیس و ب) نانوذرات سیلیکا سولفوریک اسید



شکل ۶- نمودار ستونی مقادیر استحکام فشاری، خمشی و کششی قطری برای نمونه های سیمان گلاس آینومر کامپوزیتی حاوی درصد های وزنی مختلف نانوذرات دیوپسید

دیوپسید به عنوان فاز ثانویه در زمینه مشاهده شده است [۱۰-۱۲]. با افزودن ذرات دیوپسید ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) به جزء سرامیکی سیمان گلاس آینومر، این ذرات در مکانیزم سخت شدن سیمان گلاس آینومر شرکت می کنند، به گونه ای که در واکنش اسید و

محدوده  $3500-3000 \text{ cm}^{-1}$  و  $1630 \text{ cm}^{-1}$ ، به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی گروه های عاملی (OH) پیوندی است که با اتم های S پیوندهای ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) را تشکیل داده اند. این مقایسه هم چنین نشان می دهد که پس از اصلاح سطحی، شدت نسبی ارتعاشات مربوط به گروه های عاملی OH و Si-O افزایش یافته است. این نتایج انجام اصلاح شیمیایی سطح نانوذرات سیلیس توسط کلروسولفوریک اسید را تأیید می کند و با نتایج سایر پژوهشگران نیز تطابق دارد [۲۴، ۲۵].

### ۳-۳- ارزیابی خواص مکانیکی

#### ۳-۳-۱- اثر افزودن نانوذرات دیوپسید بر خواص مکانیکی

##### سیمان گلاس آینومر

نتایج حاصل از آزمون های استحکام فشاری، خمشی به روش سه نقطه ای و کششی قطری سیمان گلاس آینومر و هم چنین نانوکامپوزیت حاوی درصد های وزنی مختلف نانوذرات دیوپسید، در شکل ۶ ارائه شده است. بر اساس مطالعات آماری انجام شده با استفاده از تحلیل واریانس یک سویه، اختلاف مقادیر نتایج بین تمامی گروه های آماری معنادار بود.

نتایج آزمون استحکام فشاری در این شکل نشان می دهد که با افزایش درصد وزنی نانوذرات دیوپسید تا ۳ درصد وزنی، استحکام فشاری از  $42/5$  تا  $110/8$  مگاپاسکال افزایش یافته و به میزان حدود ۱۶۰ درصد افزایش رخ داده است. اما در مقادیر بالاتر یعنی پنج درصد وزنی نانوذرات دیوپسید اگرچه استحکام فشاری نسبت به نمونه بدون دیوپسید ۱۸ درصد افزایش می یابد اما درصد افزایش روند نزول می یابد. نتایج آزمون استحکام خمشی و استحکام کششی قطری نیز روند مشابهی را نشان می دهند و در نانوکامپوزیت حاوی ۳ درصد وزنی دیوپسید به ترتیب ۹۷ درصد افزایش در استحکام خمشی (از  $15/4$  به  $30/4$  مگاپاسکال) و ۷۳ درصد افزایش در استحکام کششی قطری (از  $6$  به  $10/4$  مگاپاسکال) نسبت به نمونه فاقد دیوپسید را نشان می دهند. در بیش تر پژوهش هایی که هدف بهبود خواص مکانیکی بیوسرامیک ها بوده،



باز بین ذرات شیشه و مایع پلیمری آکرلیک اسید، سطح ذرات دیوپسید در اثر حمله پروتون اسیدی (مایع پلیمری)  $H^+$  دچار انحلال می‌شود و یون‌های  $Ca^{2+}$  از سطح ذرات دیوپسید آزاد می‌شود. بنابراین، یون‌های کلسیم بیش‌تری برای تشکیل پیوندهای عرضی و پلی‌نمک‌های آکریلات در دسترس خواهد بود که این عامل، زمینه‌ی سیمان گلاس آینومر را تقویت خواهد کرد و منجر به افزایش استحکام سیمان خواهد شد [۱۷، ۲۶-۲۸]. نانوذرات دیوپسید تهیه شده به روش سل-ژل، ساختار فازی بلوری دارند. بنابراین، دلیل دیگر افزایش خواص مکانیکی سیمان گلاس آینومر در حضور نانوذرات دیوپسید، تشکیل فازهای بلوری در زمینه آمورف سیمان گلاس آینومر است [۲]. با افزودن ذرات دیوپسید با اندازه نانومتری به پودر سیمان گلاس آینومر با اندازه ذرات بزرگ‌تر از ذرات دیوپسید، توزیع وسیع‌تری از اندازه ذرات در ساختار سیمان گلاس آینومر به وجود خواهد آمد که این امر، تراکم بیش‌تر ذرات پودر مخلوط شده با زمینه پلیمری سیمان و به دنبال آن خواص مکانیکی بهتر سیمان را به همراه خواهد داشت. ذرات دیوپسید فضاهای خالی بین ذرات شیشه‌ای سیمان را اشغال می‌کنند و با ایجاد مکان‌های بیش‌تر برای برقراری پیوند با گروه‌های کربوکسیلیک اسید، زمینه سیمان را تقویت می‌کنند [۱۸، ۱۹، ۳۰-۳۰].

افت استحکام در نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوذرات دیوپسید در مقادیر بیش‌تر از سه درصد وزنی برای استحکام فشاری، استحکام خمشی و استحکام کششی قطری، می‌تواند به دلیل کاهش نیروهای پیوندی و اتصال دهنده میان جزء سرامیکی و پلیمری سیمان گلاس آینومر باشد. در اینجا ذرات خارجی دیوپسید همانند یک مانع عمل می‌کند و از اتصال کامل اجزای سیمان گلاس آینومر ممانعت می‌کنند [۱۸، ۲۶، ۳۰]. دیوپسید با اندازه ذرات نانومتری، در مقایسه با پودر شیشه با اندازه ذرات میکرونی، مساحت سطح بیش‌تری دارد. در حضور مقادیر بیش از حد نانوذرات دیوپسید، انحلال سطحی این ذرات توسط مایع پلیمری، بیش‌تر از انحلال سطحی ذرات

شیشه است. این امر منجر به کاهش تشکیل پلی‌آکریلات‌های آلومینیوم که نقش بسیار مهمی در استحکام نهایی سیمان گلاس آینومر دارند، می‌شود [۱۸، ۳۱]. از سوی دیگر احتمال می‌رود، کاهش استحکام در حضور مقادیر بیش از حد نانوذرات دیوپسید، نشان دهنده عدم ترشوندگی مناسب در فصل مشترک زمینه و ذرات تقویت کننده باشد، چرا که با افزایش میزان نانوذرات در زمینه سیمان و با افزایش مساحت سطح، تعداد گروه‌های کربوکسیلیک اسید در دسترس برای برقراری پیوند با نانوذرات، کاهش می‌یابد [۲۶، ۲۹]. در این حالت دور نانوذرات دیوپسید ترک‌هایی ایجاد می‌شود که با افزایش نانوذرات دیوپسید، تعداد ترک‌ها در فصل مشترک زمینه و تقویت کننده بیش‌تر می‌شود. این ترک‌ها به‌عنوان تمرکز تنش عمل می‌کنند و افت خواص مکانیکی را به دنبال دارند [۱۹]. بنابراین نتایج آزمون مکانیکی نشان داد که از بین نمونه‌های مورد بررسی، بهترین مقدار افزودن نانوذرات دیوپسید به سیمان گلاس آینومر از لحاظ استحکام، ۳ درصد است.

### ۳-۳-۲- اثر افزودن نانو ذرات سیلیکا سولفوریک اسید بر خواص مکانیکی سیمان‌های گلاس آینومر

نتایج حاصل از آزمون‌های استحکام فشاری، خمشی به روش سه نقطه‌ای و کششی قطری سیمان گلاس آینومر و هم‌چنین نانوکامپوزیت سیمان گلاس آینومر- سیلیکا سولفوریک اسید حاوی درصدهای وزنی مختلف نانوذرات سیلیکا سولفوریک اسید، در شکل ۷ ارائه شده اند. نتایج به صورت میانگین و انحراف معیار گزارش شده است. روند تغییرات و وجود یک بیشینه در خواص مکانیکی با افزودن سیلیکا سولفوریک اسید تقریباً مشابه با افزودن دیوپسید است، به‌جز اینکه برخلاف قبل مقدار بیشینه استحکام خمشی، در کامپوزیت حاوی یک درصد وزنی اتفاق می‌افتد. این در حالی است که استحکام فشاری و استحکام کششی قطری کماکان در ۳٪ سیلیکا سولفوریک اسید بیشینه است. همان‌طوری‌که در شکل ۹ دیده می‌شود، در بهترین حالت با اضافه کردن سیلیکا



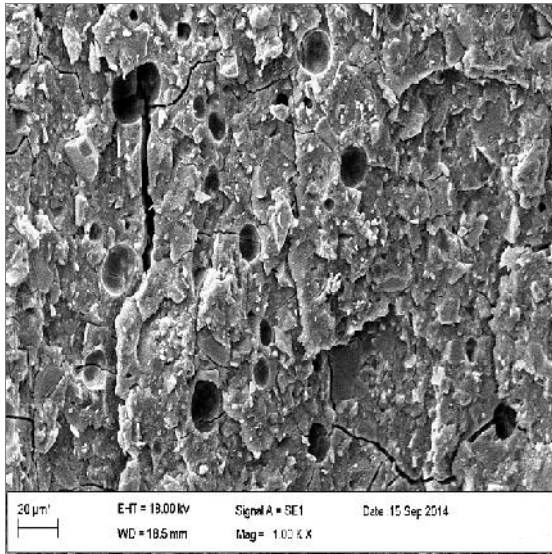
شکل ۷- نمودار ستونی مقادیر استحکام فشاری، خمشی و کششی قطری برای نمونه‌های سیمان گلاس آینومر کامپوزیتی حاوی درصد‌های وزنی مختلف نانوذرات سیلیکا سولفوریک اسید

سولفوریک اسید، مقدار استحکام فشاری از ۴۲/۵ به ۹۴/۳ مگاپاسکال (حدود ۱۲۲ درصد)، استحکام خمشی از ۱۵/۴ به ۳۵/۳ مگاپاسکال (حدود ۱۲۹ درصد) و استحکام کششی قطری از ۶ به ۱۱ مگاپاسکال (به مقدار ۸۳ درصد) افزایش یافته است.

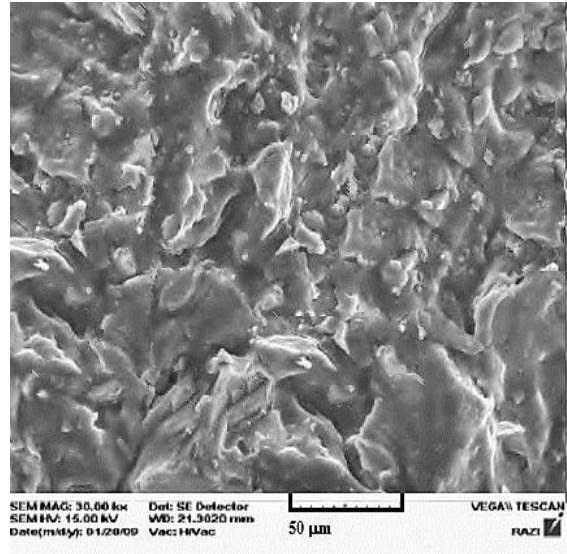
در توجیه بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت سیمان گلاس آینومر- سیلیکا سولفوریک اسید در حضور مقادیر مشخصی از نانوذرات سیلیکا سولفوریک اسید، در ابتدا می‌توان به خواص مکانیکی مطلوب نانوذرات سیلیس اشاره نمود. ذرات سیلیس دارای خواص مکانیکی بالایی هستند. در اکثر پژوهش‌هایی که هدف بهبود خواص مکانیکی ماده بوده است، همواره افزودن سیلیس به‌عنوان فاز ثانویه در زمینه مشاهده شده است [۱۶، ۱۵]. همان‌طور در مقدمه اشاره شد، مکانیزم سخت شدن سیمان گلاس آینومر، واکنش شیمیایی اسید و باز، بین ذرات بازی شیشه و پلیمر آکریلیک اسید است. از آنجایی که امتزاج پذیری بین ذرات پودر معدنی و پلیمر آلی آکریلیک اسید بسیار کم است، این امر منجر به کاهش خواص مکانیکی سیمان خواهد شد. به عبارت دیگر، هموپلیمر یا کوپلیمرهای آکریلیک اسید دارای گروه‌های COOH هستند که این گروه‌ها مستقیماً به زنجیره‌ی اصلی پلیمری اتصال می‌یابند. بنابراین ساختار

پلیمری، ساختاری صلب و محکم است. این امر موجب ایجاد بازدارندگی فضایی<sup>۱</sup> و کاهش قابل توجهی در برهم کنش COO<sup>-</sup> Al<sup>3+</sup> می‌شود و منجر به کاهش خواص مکانیکی سیمان خواهد شد [۳۲-۳۴]. با انجام اصلاح سازی سطحی نانوذرات سیلیس با کلروسولفونیک اسید و سپس افزودن سیلیکا سولفوریک اسید به پودر بازی سیمان گلاس آینومر برای قراردادن گروه‌های مشابه با کربوکسیلیک اسیدهای COOH واقع بر زنجیره پلیمری، ساختار پودر به ساختار پلیمر نزدیک شده، برهم‌کنش و امتزاج‌پذیری پودر و پلیمر افزایش یافته است. به عبارت دیگر، سولفوریک اسید به‌عنوان یک مولکول دو کاره عمل می‌کند که یک انتهای آن قادر به پیوند با گروه‌های هیدروکسیلی است که در تمامی نواحی سطح ذرات سیلیکا موجود است و انتهای دیگر قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی با گروه‌های کربوکسیلیک اسید پلیمر است و به راحتی در زمینه پلیمر به صورت یکنواخت توزیع می‌شود. هم‌چنین باعث تحرک گروه‌های کربوکسیلیک اسید واقع بر زنجیره پلیمری شده و با غلبه بر بازدارندگی فضایی بین COO<sup>-</sup> Al<sup>3+</sup>، منجر به بهبود واکنش اسید و باز بین پودر شیشه و پلیمر و نهایتاً موجب افزایش استحکام سیمان گلاس آینومر می‌شود [۳۵].

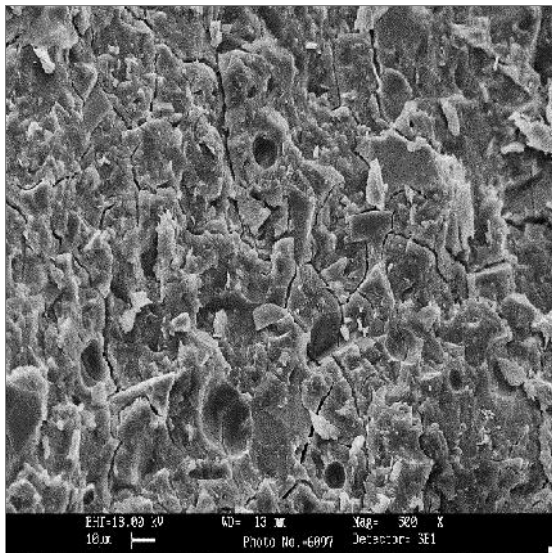
دلیل افت استحکام در نانوکامپوزیت سیمان گلاس آینومر- سیلیکا سولفونیک اسید در مقادیر بالاتر از سه درصد وزنی برای استحکام فشاری و یک درصد وزنی برای استحکام خمشی و استحکام کششی قطری ناشی از ترشوندگی کم‌تر جزء سرامیکی و پلیمری سیمان گلاس آینومر در نمونه‌های حاوی مقادیر بیش‌تر نانوذرات سیلیکا سولفوریک اسید است. این امر به دو دلیل اتفاق می‌افتد. دلیل اول این‌که افزودن مقادیر بیش‌تر نانوذرات سیلیکا سولفوریک اسید به جزء سرامیکی سیمان گلاس آینومر، که هر دو دارای ساختار آمورف هستند، در حضور مقادیر بیش‌تر نانوذرات سولفوریک اسید باعث گسستگی بیش‌تر نیروهای اتصال دهنده بین اجزاء سیمان گلاس آینومر می‌شود [۳۶]. دلیل دوم این‌که می‌تواند باشد



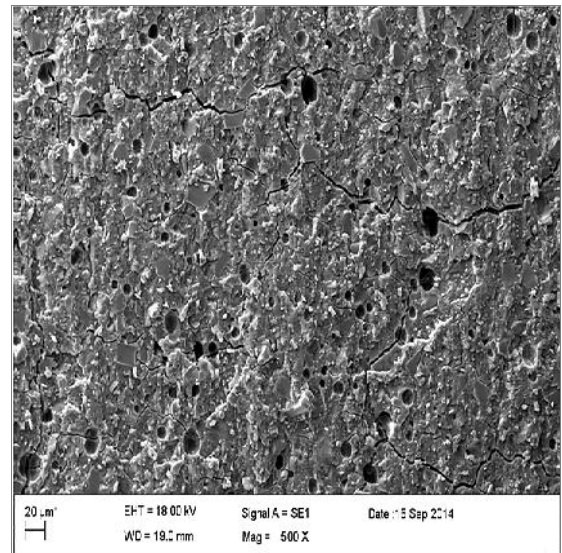
ب



الف



د



ج

شکل ۸. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از الف) سطح نمونه سیمان گلاس آینومر کامپوزیتی GIC-3wt.%DIO و سطوح مقاطع شکست پس از انجام آزمون مکانیکی فشاری روی نمونه‌های ب) سیمان گلاس آینومر بدون افزودنی، ج) سیمان گلاس آینومر کامپوزیتی GIC-3wt.%DIO و د) سیمان گلاس آینومر کامپوزیتی GIC-3wt.%SSA

۳-۳-۳- بررسی مورفولوژی سطح شکست نمونه‌ها  
 برای بررسی مورفولوژی سطح کامپوزیت سیمان گلاس آینومر حاوی ۳ درصد دیوکسید تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح تهیه شد (شکل ۸-الف). با توجه به این تصویر، امکان بررسی چگونگی توزیع ذرات دیوکسید در زمینه پلیمری وجود نداشت و لذا از سطح شکست نمونه‌ها در این رابطه استفاده

که در نمونه کامپوزیتی با ۵ درصد نانوذرات سیلیکا سولفوریک اسید، گروه های COO- در سیمان گلاس آینومر کاهش یافته، و این نهایتاً منجر به کاهش تشکیل پلی آکریلات‌های آلومینیوم، که نقش بسیار مهمی در استحکام نهایی سیمان گلاس آینومر دارد، شده است و بنابراین استحکام کاهش یافته است.

شد. با توجه به نتایج آزمون استحکام فشاری، بدین منظور از سطح شکست سیمان گلاس آینومر (به عنوان نمونه شاهد)، نانوکامپوزیت های GIC-3wt.%DIO و GIC-3wt.%SSA (نمونه هایی با بیشترین استحکام فشاری در مقایسه با سایر نانوکامپوزیت ها) پس از اجرای آزمون استحکام فشاری، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی تهیه شدند (شکل ۸). آن چه که از مقایسه تصاویر سطح شکست نمونه ها پس از آزمون استحکام فشاری قابل استنتاج است، آن است که سطوح شکست سیمان گلاس آینومر، دارای ترک ها و حفرات بیش تری نسبت به سطوح شکست نانوکامپوزیت ها است که این امر نشان دهنده استحکام بیش تر سیمان در حضور نانوذرات است. لازم به ذکر است که وجود حفرات در سطح مقطع شکست نمونه ها ناشی از حبس حباب های هوا در خمیر سیمان در حین مخلوط کردن جزء سرامیکی سیمان گلاس آینومر و مایع پلیمری است که توسط خمیر سیمان به داخل قالب نیز انتقال یافته است [۱۷]. این مسئله هم چنین می تواند ناشی فرایند آبدزایی<sup>۱۱</sup> نمونه ها به منظور آماده سازی برای تحلیل میکروسکوپی الکترونی روبشی باشد [۲۷، ۳۷].

با توجه به تصاویر شکل ۸- ب سیمان گلاس آینومر سطح شکست نامنظمی را نشان می دهد و حاوی تعداد زیادی حفره است. این حفرات طی آزاد شدن ذرات شیشه از سطح شکست سیمان گلاس آینومر ایجاد شده اند، زیرا ذرات شیشه ای، استحکام پیوند قوی با زمینه پلیمری سیمان نداشته اند [۱۷، ۳۷]. فصل مشترک ذرات شیشه ای و زمینه پلیمری سیمان، ضعیف ترین جزء در سیمان گلاس آینومر است که می تواند به عنوان مرکز تمرکز تنش عمل نماید. بنابراین، شکست در فصل مشترک ذرات شیشه ای و زمینه پلیمری رخ می دهد [۱۸، ۲۹].

هم چنین با توجه به تصاویر شکل ۸- ج و ۸- د به ترتیب سطح شکست نانوکامپوزیت سیمان گلاس آینومر- دیوپسید و سیمان گلاس آینومر- سیلیکا سولفوریک اسید، هموارتر است و حفرات کم تری نسبت به سطح شکست سیمان گلاس آینومر

دارند. دلیل این بهبود این است که نانوذرات در ساختار سیمان گلاس آینومر، فضاها ی خالی بین ذرات شیشه را اشغال کرده و به عنوان تقویت کننده [۲۶]، منجر به افزایش استحکام سیمان می شوند. هر چه حفرات در ساختار ماده کم تر باشد، تمرکز تنش و به دنبال آن انتشار ترک نیز کم تر خواهد بود. به عبارت دیگر نانوذرات در زمینه سیمان گلاس آینومر به عنوان یک مانع برای انتشار ترک، عمل می نمایند و انرژی شکست (انرژی لازم برای انتشار ترک) سیمان را افزایش می دهند که این امر نشانه ای از استحکام مکانیکی بالاتر در سیمان است. حضور نانوذرات در سیمان گلاس آینومر، منجر به بهبود پیوند فصل مشترک ذرات شیشه و زمینه سیمان گلاس آینومر می شود. بنابراین، شکست در زمینه ی سیمان رخ می دهد [۱۷، ۲۹، ۳۸].

#### ۴- نتیجه گیری

۱. با توجه به نتایج آزمون های مکانیکی برای افزایش هم زمان استحکام فشاری، خمشی و کششی قطری سیمان گلاس آینومر، درصد وزنی بهینه نانوذرات دیوپسید برابر با سه درصد وزنی است. با افزودن این مقدار دیوپسید به جزء سرامیکی سیمان گلاس آینومر، استحکام فشاری حدود ۱۶۰ درصد، استحکام خمشی حدود ۹۷ درصد و استحکام کششی قطری حدود ۷۳ درصد افزایش می یابد.

۲. نتایج آزمون های مکانیکی نشان دادند که درصد وزنی بهینه نانوذرات سیلیکا سولفوریک اسید، برای افزایش هم زمان استحکام فشاری، خمشی و کششی قطری سیمان گلاس آینومر، برابر با یک درصد وزنی است. با افزودن یک درصد وزنی نانوذرات سیلیکا سولفوریک اسید به جزء سرامیکی سیمان گلاس آینومر، استحکام فشاری حدود ۱۲۲ درصد، استحکام خمشی حدود ۱۲۹ درصد و استحکام کششی قطری حدود ۸۳ درصد افزایش می یابد.

۳. میزان افزایش استحکام فشاری نانوکامپوزیت سیمان گلاس آینومر- دیوپسید نسبت به نانوکامپوزیت سیمان گلاس آینومر- سیلیکا سولفوریک اسید بیش تر است. اما میزان

افزایش استحکام خمشی نقطه‌ای و کششی قطری کم‌تری نسبت به نانوکامپوزیت سیمان گلاس آینومر-سیلیکا سولفوریک اسید دارد.

۴. هم‌چنین با مقایسه نتایج پژوهش حاضر با یافته‌های سایر پژوهشگران، می‌توان نتیجه گرفت که افزودن سه درصد نانوذرات دیوپسید و یک درصد وزنی از نانوذرات سیلیکا سولفوریک اسید به جزء سرامیکی گلاس آینومر، منجر به

۵. در مجموع، نتایج این پژوهش می‌تواند گام مهمی در توسعه و ارتقای خواص سیمان‌های گلاس آینومر و معرفی ترکیبات نوین این مواد برای کاربرد در ترمیم‌های دندانی و کاشت‌های تحت بار باشد.

## واژه‌نامه

- |                  |                           |   |
|------------------|---------------------------|---|
| 1. Polyalkenoate | 5. Pyroxene               | 9. joint committee for powder diffraction and standards |
| 2. dissolution   | 6. sol-gel                | 10. steric hindrance                                    |
| 3. gelation      | 7. particle size analyzer | 11. dehydration   |
| 4. hardening     | 8. amalgamator            |   |

## مراجع

1. Khan, A.S., Khan, M. and Rehman, I., "Nanoparticles, Properties, and Applications in Glass Ionomer Cements", *Nanobiomaterials Clinical Dentistry*, Vol. 5, pp. 94-97, 2013.
2. Moshaverinia, A., Ansari, S., Moshaverinia, M., Roohpour, N., Darr, J.A. and Rehman, I., "Effects of Incorporation of Hydroxyapatite and Fluoroapatite Nanobioceramics into Conventional Glass Ionomer Cements (GIC)", *Acta Biomaterials*, Vol. 4, pp. 432-440, 2008.
3. Wilson, A.D. and Kent, B.E., "A New Translucent Cement for Density of the Glass Ionomer Cement", *British Dental Journal*, Vol. 132, pp. 133-135, 1972.
4. Schmitt, W., Purman, R., Jochum, P. and Gasser, O., "Mixing Component for Dental Glass Ionomer cements", US Patent, No. 4360605, 1982.
5. Urpo, H.Y., Narhi, M. and Narhi, T., "Compound Changes and Tooth Mineralization Effects of Glass Ionomer Cements Containing Bioactive Glass (S53P4), an in vivo study", *Biomaterials*, Vol. 26, pp. 5934-5941, 2005.
6. Xie, D., Brantley, W.A., Culbertson, B.M. and Wang, G., "Mechanical Properties and Microstructures of Glass-Ionomer Cements", *Dental Materials*, Vol. 16, pp. 129-138, 2000.
7. Nonami, T. and Tsutsumi, S., "Study of Diopside Ceramics for Biomaterials", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 10, pp. 475-479, 1999.
8. Wu, C. and Chang, J., "A Review of Bioactive Silicate Ceramics", *Biomedical Materials*, Vol. 8, pp. 1-12, 2013.
9. Iwata, N.Y., Lee, G.H., Tsunakawa, S., Tokuoka, Y. and Kawashima, N., "Preparation of Diopside with Apatite-Forming Ability by Sol-Gel Process using Metal Alkoxide and Metal Salts", *Colloids Surface B*, Vol. 33, pp. 1-6, 2004.
10. Zhang, M., Liu, C., Zhang, X., Pan, S. and Xu, Y., "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Diopside Ceramic Composites and their Behavior in Simulated Body Fluid", *Ceramic International*, Vol. 36, pp. 2505-2509, 2010.
11. Zhang, M., Liu, C., Sun, J. and Zhang, X., "Hydroxyapatite/Diopside Ceramic Composites and their Behaviour in Simulated Body Fluid", *Ceramic International*, Vol. 37, pp. 2025-2029, 2011.
12. Xihua, Z., Changxia, L., Musen, L., Yunqiang, B. and Junlong, S., "Fabrication of Hydroxyapatite /Diopside/Alumina Composites by Hot-Press Sintering process", *Ceramic International*, Vol. 35, pp. 1969-1973, 2009.
13. Liu, C., Sun, J., and Xie, Z., "Microstructures and Sintering Kinetics of Pressureless Sintered Alumina Doped with Diopside and AlTiB", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 546, pp. 102-106, 2013.
14. Luhres A.K. and Geurtsen, W., "The Application of Silicones and Silicates in Dentistry: A Review", in *Biosilica in Evolution, Morphogenesis and Nanobiotechnology, Progress in Molecular and Subcellular Biotechnology*, Muller W.E.G. and Grachev M.A. (eds), pp. 359-380, 2009.
15. Dastjerdi, R. and Montazer, M., "A Review on the Application of Inorganic Nano-Structured Materials in the Modification of Textiles: Focus on Anti-Microbial Properties", *Colloids and Surfaces*, Vol. 79, pp. 5-18, 2010.
16. Hobekast, L.V., Camacho, G.B. and Demarco, F.F.,

- "Tensile Bond Strength and Flexural Modulus of Resin Cements– Influence of the Fracture Resistance of Teeth Restored with Ceramic Inlays", *Journal of Operative Dentistry*, Vol. 32, pp. 488-495, 2007.
17. Elsaka, S.E., Hamouda, I.M. and Swain, M.V., "Titanium Dioxide Nanoparticles Addition to a conventional glass-ionomer Restorative: Influence on Physical and Antibacterial Properties", *Journal of Dentistry*, Vol. 39, pp. 589 – 598, 2011.
  18. Gu, Y.W., Yap, A.U.J., Cheang, P. and Khor, K.A., "Effects of Incorporation of HA/ZrO<sub>2</sub> into Glass Ionomer Cement (GIC)", *Biomaterials*, Vol. 26, pp. 713–720, 2005.
  19. Sayyeddan, F.S., Fathi, M.H., Edris, H., Doostmohammadi, A. and Hanifi, A., "Effect of Forsterite Nanoparticles on Mechanical Properties of Glass Ionomer Cements", *Ceramic International*, Vol. 40, pp. 10743–10748, 2014.
۲۰. یارعلی دارانی، ز.، "ساخت، مشخصه‌یابی و بررسی مقایسه‌ای نانویوسرامیک‌های نوین آکرامنیت، مرونیت و دی‌پسید برای درمان نواقص استخوانی"، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد، ۱۳۹۲.
21. Torkian, L., Salehi, P., Dabiri, M. and Kharrazi, S., "Synthesis and Catalytic Applications of Sulfonic Acid Group–Functionalized-Nano and Microsilica Structures", *Synthetic Communications*, Vol. 41, pp. 2115-2122, 2012.
  22. Razavi, M., Fathi M.H., Savabi O., Vashae D. and Tayebi, L., "In Vitro Study of Nanostructured Diopside Coating on Mg Alloy Orthopedic Implants", *Materials Science and Engineering C*, Vol.41, pp.168-177. 2014.
  23. Rahman, I.A. and Padavettan, V., "Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites- A Review", *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2012, pp. 1-15, 2012.
  24. Patel, B.H., and Patel, P.N., "Synthesis and Characterization of Silica Nano-Particles by Acid Leachin Technique", *Research Journal of Chemical Science*, Vol. 4, pp. 52-55, 2014.
  25. Siddiqui, Z.N., Khan, K. and Ahmed, N., "Nano Fibrous Silica Sulphuric Acid as an Efficient Catalyst for the Synthesis of - Enaminone", *Catalysis Letters*, Vol. 144, pp.623-632, 2014.
  26. 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-Hydroxyandfluoroapatite to Improve Mechanical Properties", *Dental Materials*, Vol. 24, pp. 1381-1390, 2008.
  27. Sumit, G., Rajkamal, B. and Sampath, T.S., "Effects of Nanocrystalline Calcium Deficient Hydroxyapatite Incorporation in Glass Ionomer Cements ", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Vol. 7, pp. 69-76, 2012.
  28. Rajabzadeh, G., Salehi, S., Nemati, A., Tavakoli, R. and Hashjin, M.S., "Enhancing Glass Ionomer Cement Features by Using the HA/YSZ Nanocomposite: A Feed Forward Neural Network Modeling", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Vol. 29, pp. 317-327, 2014.
  29. Khademolhosseini, M.R., Barounian, M.H., Eskandari, A., Aminzare, M., Zahedi, A.M. and Ghahremani, D., "Development of New Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Reinforced Glass-Ionomer Cements (GICs) Nano-Composites", *Journal of Basic Application of Science and Research*, Vol. 8, pp. 7526-7529, 2012.
  30. Gu, Y.W., Yap, A.U.J., Cheang, P. and Kumar, R., "Spheroidization of Glass Powders for Glass Ionomer cements", *Biomaterials*, Vol. 25 pp. 4029–4035, 2004.
  31. Lucas, M.E., Arita, K. and Nishino, M., "Toughness, Bonding and Fluoride Release Properties of Hydroxyapatite-Added Glass Ionomer Cement", *Biomaterials*, Vol. 24, pp. 3787–3794, 2003.
  32. Upadhyaya, P.N. and Kishore, G., "Glass Ionomer Cement The Different Generations", *Trends in Biomaterials Artificial Organs*, Vol. 18, pp. 158-165, 2005.
  33. Culberston, B.M., "Glass-Ionomer Dental Restoratives", *Progress in Polymer Science*, Vol. 26, pp. 577-604, 2001.
  34. Bertolini, M.J., Zaghete, M.A., Gimenes, R., Padovani, G.C. and Cruz, C.A.S., "Preparation and Evaluation of an Experimental Luting Glass Ionomer Cement to be Used in Dentistry", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 20, pp. 1781-1785, 2009.
  35. Ansari, S.M., Moshaverinia, R., Roohpour, N., Chee, W.W.L., Schricker, S.R. and Moshaverinia, A., "Properties of a Proline-Containing Glass Ionomer Dental Cement", *The Journal of Prosthetic Dentistry*, Vol. 110, pp. 409-413, 2013.
  36. Ana, I.D., Matsuya, S., Ohta, M. and Ishikawa, K., "Effects of Added Bioactive glass on the Setting and Mechanical Properties of Resin-Modified Glass Ionomer Cement", *Biomaterials*, Vol. 24, pp. 3061–3067, 2003.
  37. Xie, D., Brantley, W.A., Culbertson, B.M. and Wang, G., "Mechanical Properties and Microstructures of Glass-Ionomer Cements", *Dental Materials*, Vol. 16, pp. 129–138, 2000.
  38. Prentice, L.H., Tyas, M.J. and Burrow, M.F., "The Effect of Particle Size Distribution on an Experimental Glass Ionomer Cement", *Dental Materials*, Vol. 21, pp. 505-510, 2005.