

بررسی تاثیر افزودنی‌های پلی وینیل الکل، نانو سیلیکا کلوییدی و نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت بر نانوکامپوزیت کلسیم سیلیکاتی و تعیین مقدار بهینه آن‌ها با استفاده از مدل آماری ناگوچی

خدیجه یوسفی*^۱، حبیب دانش منش^۲، علیرضا خلیفه^۳

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۰/۱۸، ش.ص: ۹۰-۷۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۲/۰۹)

چکیده

Nano Fast Cement (NFC) یک سیمان با زمان گیرش بسیار پایین برای ترمیم کانال ریشه دندان به عنوان جایگزینی برای Mineral Trioxide Agregate (MTA) است. ضعف این ماده ترمیم کننده جدید دندان، کارپذیری یا چسبندگی ضعیف و مقاومت فشاری و خمشی پایین است. برای رفع این مشکلات، در این پژوهش سعی شده با اضافه کردن افزودنی‌هایی از جمله پلی وینیل الکل (PVA)، نانو سل سللیکا و نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت خواص فیزیکی، مکانیکی، زیست‌فعالی و زیست‌سازگاری NFC را بهبود دهیم. بنابراین هدف از این تحقیق، تولید نوع جدیدی از نانوکامپوزیت کلسیم سیلیکاتی، با زمان گیرش پایین، کارپذیری مناسب و استحکام فشاری و خمشی بالا است این نانوکامپوزیت با مخلوط کردن پودر NFC، نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت، نانو سل سللیکا و پلی وینیل الکل ساخته شد و اثر سه افزودنی بر خواص فیزیکی و مکانیکی NFC بررسی شد، با استفاده از روش طراحی ناگوچی، تاثیر سطوح مختلف مواد افزودنی و مقدار بهینه درصد هر افزودنی برای داشتن نانوکامپوزیتی با استحکام فشاری و خمشی بالا، زمان گیرش پایین و کارپذیری یا چسبندگی مناسب تعیین شد و با توجه به نتایج طراحی ناگوچی موثرترین فاکتور بر خواص مکانیکی نانو کامپوزیت تولید شده پلی وینیل الکل است که سطح سه (۶درصد) آن بیش‌ترین مقدار سیگنال به نویز را دارد و نشان دهنده این است که سطح بهینه برای این فاکتور، سطح سه است. همچنین برای فاکتور نانوذرات هیدروکسی آپاتیت مقدار سیگنال به نویز تمامی سطوح تقریباً نزدیک به یکدیگر است که نشان دهنده این است که این فاکتور تاثیر زیادی بر خواص مکانیکی ندارد و با توجه به نتایج آزمون زمان گیرش موثرترین فاکتور بر زمان گیرش NFC، نانو سللیکا کلوییدی است که سطح بهینه برای این فاکتور، سطح ۲ (۵/۰درصد وزنی نانو سللیکا) است. به این ترتیب درصد بهینه برای تولید نانو کامپوزیتی با بالاترین استحکام و کم‌ترین زمان گیرش و کارپذیری مناسب، ۶ درصد پلی وینیل الکل است و نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت تاثیر قابل توجهی بر خواص فیزیکی و مکانیکی NFC ندارد.

واژه‌های کلیدی: نانو کامپوزیت کلسیم سیلیکاتی، بهینه‌سازی، نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت، نانو سل سللیکا، پلی وینیل الکل.

^۱ - دانشجو دکترا-بخش مهندسی مواد- دانشکده مهندسی - دانشگاه شیراز-شیراز-ایران

^۲ - استاد- بخش مهندسی مواد- دانشکده مهندسی - دانشگاه شیراز-شیراز-ایران

^۳ - دکتری مهندسی مواد- دانشکده مهندسی - دانشگاه شیراز-شیراز-ایران

*- نویسنده مسئول مقاله: Khadije.yousefi@gmail.com

پیشگفتار

ظهــــــــور Mineral Trioxide (Aggregate) MTA در دهه نود میلادی به عنوان یک ماده پرکننده ریشه دندان به دلیل توانایی انسداد کامل و مؤثر راهگاه‌های ارتباطی بین سیستم کانالی ریشه و سطوح خارجی دندان، توجه زیادی را به خود جلب کرد [۱]. این ماده شامل تری کلسیم سیلیکات، دی کلسیم سیلیکات، تری-کلسیم آلومینات و تتراکلسیم آلومینو فرات است که مقداری اکسید بیسموت نیز برای رادیوآپک شدن ماده اضافه شده است [۲].

زیست‌سازگاری عالی، رهایش یون کلسیم، میزان بالای pH، میزان بسیار کم ریزسوراخ‌ها به هنگام جای گذاری ماده در ترمیم دندانی، توانایی بسیار عالی در انسداد کانال ریشه، توانایی تحریک بالا به منظور ایجاد بافت سخت جدید، رادیوآپک بودن، توانایی سخت شدن در حضور رطوبت، خاصیت ضدباکتریایی، سمیت و حلالیت بسیار کم در مایع دندانی و تطابق ابعادی بسیار مناسب با دندان سبب شده است تا MTA کاربردهای فراوانی در ترمیم‌ها و عملیات‌های جراحی دندانی داشته باشد [۳-۴]. با این وجود MTA دارای نقایص متعددی است که وجود این مشکلات باعث شده استفاده از این ماده در درمان‌های دندانی محدود گردد [۵]. از جمله مشکلات MTA زمان گیرش اولیه طولانی مدت، فقدان خاصیت چسبندگی پس از مخلوط‌سازی با آب و تمایل به شسته شدن و مقاومت فشاری پایین است [۶].

MTA شامل دو قسمت پودری و مایع می‌باشد که با مخلوط کردن این دو قسمت خمیر اولیه‌ای تشکیل می‌شود [۷]. در کل می‌توان با تغییر ترکیب قسمت پودری و مایع به خواص مطلوب رسید که تحقیقات زیادی در این زمینه انجام گرفته است. از جمله اضافه کردن نانوذرات سیلیس یا نانو اکسید تیتانیوم که باعث افزایش استحکام و کاهش زمان گیرش MTA به میزان کمی شده است [۸].

همچنین نانوسیلیکا کلوییدی به جای آب مقطر به MTA اضافه شد که زمان گیرش را کاهش داد و بر مقاومت فشاری و خمشی تأثیر مثبت گذاشت [۹].

همچنین در سال‌های اخیر ترکیب جدیدی بر پایه سیمان کلسیم سیلیکات توسط سنایی و دانش منش برای بهبود زمان گیرش این ماده معرفی شد. این ایده در کاهش اندازه ذرات در مقیاس نانومتر و بدون استفاده از مواد افزودنی شیمیایی بود. این ترکیب Nano Fast Cement (NFC) نامیده می‌شود [۹]. این ماده جدید همه خواص مطلوب MTA مانند، میزان بسیار کم ریزسوراخ‌ها به هنگام جایگذاری ماده در ترمیم دندانی، توانایی بسیار عالی در انسداد کانال ریشه، توانایی تحریک بالا به منظور ایجاد بافت سخت جدید، رادیوآپک بودن، توانایی سخت شدن در حضور رطوبت، خاصیت ضد باکتریایی، سمیت و حلالیت بسیار کم در مایع دندانی، تطابق ابعادی بسیار مناسب با دندان و انسداد کامل را دارا بوده و خواص مطلوب دیگری مانند زمان گیرش کم را داراست، در واقع، کاهش اندازه ذرات سیمان زمان گیرش را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد؛ اما تأثیر منفی بر قدرت خمشی و فشاری دارد [۱۰].

اشکال دیگر NFC از نظر کارپذیری و چسبندگی است. با توجه به این مسئله، NFC می‌تواند به راحتی توسط آب شسته شود و در درمان بالینی به سختی قابل استفاده باشد [۱۲]. از جمله روش‌های دستیابی به کارپذیری کافی و استحکام بالا در سیمان، استفاده از مواد کاهنده آب مانند پلیمرها برای بهبود جریان و کارپذیری آن است با افزودن متیل سلولز یا کلرید کلسیم، سعی شده کارپذیری سیمان بهبود یابد [۱۱]. همچنین با توجه به اینکه پلی‌وینیل الکل^۱ (PVA) یک الیاف پلیمری آبدوست است که برای تقویت استحکام سیمان استفاده می‌گردد و خواص چسبندگی فیزیکی و شیمیایی مناسبی دارد که ناشی از آبدوستی این پلیمر است [۱۲]، براساس این یافته‌ها، انتظار می‌رود PVA بدون ایجاد اختلال در واکنش گیرش به راحتی با MTA مخلوط شده و پس از گیرش، پایدار بماند، پایداری شکل را بهبود بخشد و خاصیت

^۱ -polyvinyl alcohol

کامپوزیت کلسیم سیلیکاتی با خواص مطلوب فیزیکی و مکانیکی استفاده شده است.

مواد و روش‌ها

مواد استفاده شده در تحقیق حاضر در جدول ۱ نشان داده شده است.

مراحل تولید نانو کامپوزیت به ترتیب زیر است که هر مرحله جداگانه توضیح داده شده است.

- ✓ تهیه پودر کلسیم سیلیکات اولیه (NFC)
- ✓ سنتز نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت
- ✓ تهیه پودر کامپوزیت NFC- نانو هیدروکسی آپاتیت
- ✓ آماده سازی محلول های مختلف با درصدهای مشخص از پلی وینیل الکل- نانو سل سلیکا
- ✓ تهیه دوغاب با مقدار مشخص نسبت پودر به محلول
- ✓ قالب گیری

پودر NFC توسط شرکت صنعت آوران ویستا تهیه شد که دارای ذراتی با میانگین اندازه ۳۰۰ نانومتر است. تصویر میکروسکوپ الکترونی این پودر در شکل ۱ نشان داده شده است که این پودر در واقع همان سیمان پورتلند اصلاح شده و اکسید زیرکونیا است که XRD آن در شکل ۲ نشان داده شده است که شامل دی کلسیم سیلیکات تری کلسیم سیلیکات و اکسید زیرکونیا است. گام بعدی تهیه NHA با روش رسوبی از کلسیم نیترات چهارآبه $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و فسفریک اسید (H_2PO_4) ، خلوص ۸۵٪؛ (سیگما-آلدريج) بود [۲۰]. در نهایت جهت ساخت نانو کامپوزیت ابتدا پودر کامپوزیتی توسط مخلوط کردن نانو کلسیم سیلیکات اصلاح شده (NFC) و NHA با نسبت‌های مشخص تهیه شد.

چسبناک تر MTA را در طی فرآیند اختلاط فراهم کند [۱۳]. از سوی دیگر، شباهت بین هیدروکسی آپاتیت و استخوان طبیعی و دندان در ساختار شیمیایی و کریستالی، آن را به عنوان یک انتخاب منحصر به فرد برای بهبود خواص زیست فعالی MTA تبدیل می‌کند [۱۴]. افزودن نانوذرات هیدروکسی آپاتیت^۱ (NHA) باعث بهبود خصوصیات سیمان‌های پایه کلسیم سیلیکات، سرعت تولید بافت استخوان و پیوند بین سیمان و بافت استخوانی می‌شود [۱۵].

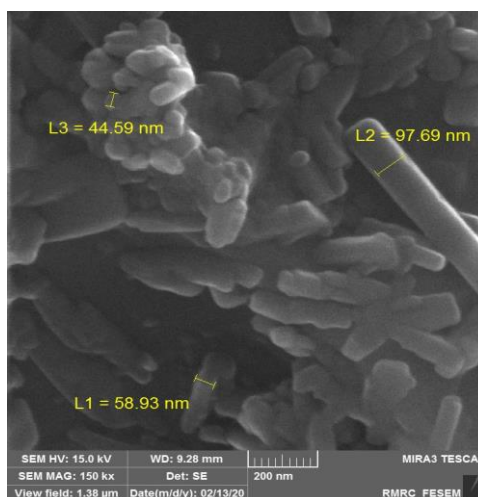
با توجه به موارد ذکر شده در بالا هدف اصلی از این مطالعه، تولید نانو کامپوزیتی با مخلوط کردن پودر سیمان NFC، نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت، محلول پلی وینیل الکل و نانوسیلیکا به منظور بهبود خواص فیزیکی، مکانیکی و زیست فعالی، آن می‌باشد.

قسمت جامد شامل پودر نانو سیمان کلسیم سیلیکاتی (که به عنوان NFC معرفی شده و همچنین نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت و قسمت مایع شامل (محلولی با درصدهای مختلف از پلی وینیل الکل و نانو سیلیکا کلوییدی) است. از آنجایی که برای ساخت نانو کامپوزیتی با استحکام بالا و زمان گیرش پایین با استفاده از افزودنی‌های ذکر شده نیاز به ساخت نمونه‌های کامپوزیتی زیادی است، استفاده از یک روش طراحی مناسب، باعث کاهش تعداد آزمایشات و صرفه جویی در هزینه و زمان است در این راستا با انتخاب طراحی تاگوچی می‌توان برای بدست آوردن نانو کامپوزیتی با خواص مطلوب تعداد کمتری آزمایش انجام داد [۱۶] و بهینه‌ترین حالت را به دست آورد. روش تاگوچی که ترکیبی از تکنیک‌های آماری و ریاضی است، می‌تواند با کم‌ترین تعداد آزمایش شرایط بهینه را تعیین نماید که این روش به اصول مهندسی کیفیت اشاره داشته و شامل فرآیند کنترل آماری و روش‌های جدید مدیریت کیفیت می‌شود که مزیت اصلی آن کاهش در مدت زمان تولید محصولات می‌باشد [۱۷-۱۹]. بنابراین در این پژوهش از روش طراحی آزمون تاگوچی برای تولید نانو

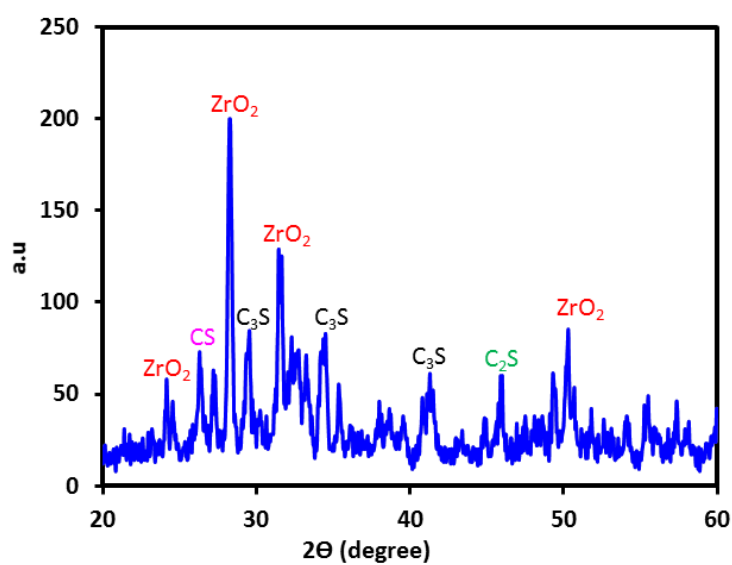
¹ -Nano Hydroxyapatite

جدول ۱- مواد مورد استفاده در تحقیق

شماره	نام ماده	شرکت تولید کننده	نوع کاربرد
۱	پودر نانوکلسیم سیلیکات	صنعت آوران ویستا	ماده اولیه
۲	پودر اکسید زیر کونیا	مرک	اکسید رادیو پسیته
۳	پودر نانو هیدروکسی آپاتیت	سنتز شده توسط محقق	افزودنی
۴	سوسپانسیون نانو سیلیکا	صنعت آوران ویستا	افزودنی
۵	پلیمر پلی وینیل الکل	مرک	افزودنی
۶	اتانول	مرک	حلال
۷	آب مقطر	حلال



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی پودر اولیه



شکل ۲- نتایج آنالیز فازی پودرهای اولیه

مخلوط شد و برای هر یک از آزمون‌های فیزیکی و مکانیکی از هر ماده، سه نمونه تهیه شده و در قالب‌های سیلیکونی با سایز مشخص قالب‌گیری شد.

زمان گیرش با استفاده از سوزن Gilmore بر اساس استاندارد ۲۱۱۱ ISO ۶۸۷۶ اندازه‌گیری گردید. برای بررسی خواص مکانیکی نانو کامپوزیت سه ویژگی بارز و مهم نانو کامپوزیت از جمله مقاومت فشاری، خمشی و میزان انعطاف‌پذیری، چسبندگی یا خاصیت کاربری مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا آزمون استحکام فشاری و خمشی توسط ماشین یونیورسال با سرعت 1min/mm صورت پذیرفت. (SANTAM Co. STM-400 serial No:818408). کارپذیری نمونه‌های آزمون به وسیله رفتار گیرش با استفاده از آنالیزر بافت با نیرو ۴/۵kg، ارزیابی شد.

در مرحله بعد محلول‌های آبی AVP با حل کردن پودر AVP (محدوده وزن مولکولی ۱۸۶۰۰۰-۱۴۶۰۰۰ گرم در مول، درجه هیدرولیز $99/10\%$) در آب با دمای ۸۰ درجه سانتیگراد، تحت هم زدن شدید تهیه شده و محلول آبی نانو سیلیکا کلونیدی با ۳۰٪ وزنی نانو SiO_2 استفاده شد.

بر اساس روش تاگوچی برای بررسی تاثیر نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت، نانو سیلیکا سل و پلیمر پلی وینیل الکل بر خواص نانو کامپوزیت سه سطح برای سه فاکتور فوق در نظر گرفته شده که در جدول ۲ نشان داده شده است. با توجه به سه فاکتور (نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت (A)، نانو سیلیکا سل (B) و پلیمر پلی وینیل الکل (C)) که هر کدام دارای ۳ سطح هستند، ماتریس تاگوچی L_9 انتخاب شد که در جدول ۳ نشان داده شده است. پس از آماده سازی محلول‌ها، پودر کامپوزیتی با محلول‌ها طبق جدول ۳

جدول ۲- فاکتورها و سطوح تاثیرگذار در روش تاگوچی

سطح ۳	سطح ۲	سطح ۱	فاکتور تاثیر گذار
۲۰ درصد	۱۰ درصد	صفر درصد	نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت
یک درصد	نیم درصد	صفر درصد	نانو سل سیلیکا
شش درصد	سه درصد	صفر درصد	پلی وینیل الکل

جدول ۳- ترکیب ۹ نمونه آزمایش بر اساس طراحی تاگوچی

شماره آزمایش ها	%HA	%Sio2	%Pva
1	0%	0%	0%
2	0%	0.50%	3%
3	0%	1%	6%
4	10%	0%	3%
5	10%	0.50%	6%
6	10%	1%	0%
7	20%	0%	6%
8	20%	0.50%	0%
9	20%	1%	3%

$$S / N_B = -10 \text{Log}_{10} \left(\frac{1}{n} \sum \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (3)$$

که در این روابط y_i مقدار عددی پارامتری است که برای بهینه سازی مورد نظر و n تعداد تکرار از هر آزمایش می‌باشند.

نتایج و بحث

زمان گیرش اولیه و ثانویه

وقتی سیمان با آب مخلوط می‌شود، هیدراته شده و خمیر سیمان تشکیل می‌شود. زمان گیرش اولیه مدت زمان سپری شده از لحظه اختلاط قسمت مایع و قسمت جامد سیمان می‌باشد که از این بعد رشد کریستال‌های ناشی از هیدراسیون سیمان به اندازه‌ای است که روانی خمیر رو به کاهش می‌گذارد. زمان گیرش نهایی مدت زمان سپری شده از لحظه اختلاط آب و سیمان تا زمانی است که کارایی خمیر به کلی از بین می‌رود.

در جدول ۴ زمان گیرش اولیه و ثانویه ۹ نمونه تاگوچی نشان داده شده است. همچنین در شکل ۳ نمودارهای سیگنال به نویز سه فاکتور نسبت به سه سطح آن‌ها آورده شده است. با توجه به نتایج جدول ۴ و شکل ۳ ملاحظه می‌گردد با افزایش میزان پلی وینیل الکل زمان گیرش اولیه و ثانویه نانو کامپوزیت تا حدودی افزایش می‌یابد. باید بیان نمود که با استفاده از PVA ایجاد پوشش پلیمر بر دانه‌های سیمان دسترسی آب به سیمان محدود شده که باعث تاخیر هیدراسیون و افزایش زمان گیرش می‌شود [۲۱]. PVA سطح دانه‌های هیدراته و بدون هیدراته سیمان را می‌پوشاند و مانع از دسترسی مولکول‌های آب برای تماس با ذرات سیمانی و در نتیجه باعث تاخیر هیدراتاسیون می‌شود [۲۲]. همچنین نانو سیلیکا سل به دلیل خاصیت پوزولانی باعث افزایش واکنش هیدراتاسیون و در نتیجه کاهش زمان گیرش می‌شود [۲۳]. نتایج نشان می‌دهد که نانو ذرات SiO_2 نه تنها به عنوان یک پرکننده برای بهبود ریزساختار بلکه به عنوان یک فعال کننده برای ارتقاء واکنش پوزولانی رفتار می‌کند. در کل واکنش پوزولانی یک واکنش شیمیایی است که در سیمان پرتلند حاوی پوزولان رخ می‌دهد [۸]. واکنش فوق در MTA نیز به دلیل همین ساختار انتظار می‌رود. فرض این است که شتاب فرآیند هیدراتاسیون بر

نتایج و تحلیل‌های روش تاگوچی با اندازه‌گیری خواص فیزیکی (زمان گیرش اولیه و ثانویه، رادیوپستیته) و خواص مکانیکی (استحکام فشاری خمشی و خاصیت کاربری) نمونه‌ها و سپس به دست آوردن نسبت سیگنال به پارازیت (N/S) مقدار بهینه هر پارامتر) درصد وزنی PVA، نانو سیلیکا سل و نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت و همچنین میزان مشارکت هر پارامتر در تاثیرگذاری بر خواص مکانیکی و فیزیکی نانو کامپوزیت حاصل مقایسه شده با استفاده از این روش می‌توان شرایط آزمایشی که کم‌ترین واریانس را دارد شناسایی کرد و به عنوان شرایط بهینه معرفی نمود. واریانس را می‌توان بصورت نسبت سیگنال به پارازیت (S/N) معرفی کرد. به طور خلاصه می‌توان گفت، پارامترهایی که بیش‌ترین مقدار (S/N) را دارا می‌باشند به عنوان پارامتر بهینه شناسایی می‌شوند [۹].

نسبت‌های S/N مختلفی وجود دارند. بر اساس نوع پارامتری که می‌خواهد بهینه شود می‌توان یکی از سه نوع نسبت زیر را انتخاب نمود [۱۱ و ۱۲]:

نوع N: زمانی که نیاز باشد پارامتر بهینه مورد نظر به یک مقدار عددی خاص نزدیک‌تر شود. به عنوان مثال اگر مقدار بهینه از کارپذیری باشد می‌توان از این رابطه استفاده کرد.

$$S / N_N = 10 \text{Log}_{10} \frac{\frac{1}{n} (\sum y_i)^2 - \frac{\sum y_i^2}{n-1}}{\frac{\sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n}}{n-1}} \quad (1)$$

نوع S: زمانی که نیاز باشد پارامتر بهینه مورد نظر به حداقل مقدار ممکن نزدیک‌تر شود. به عنوان مثال، زمان گیرش سیمان

$$S / N_S = -10 \text{Log}_{10} \frac{1}{n} (\sum y_i^2) \quad (2)$$

نوع B: زمانی که نیاز باشد پارامتر بهینه مورد نظر به حداکثر مقدار ممکن نزدیک‌تر شود. به عنوان مثال، استحکام فشاری و خمشی

خواص فیزیکی و مکانیکی NFC مشخص شده است که استحکام نمونه‌ها با ۳٪ و ۶٪ PVA نسبت به نانوکامپوزیت بدون PVA بیش‌تر است، هنگامی که پلیمر با سیمان مخلوط می‌شود، ذرات پلیمر کروی به طور مستقل فاصله بین ذرات سیمان را پر کرده و تخلخل کاهش می‌یابد [۱۲].

مقاومت مکانیکی مواد سیمانی عمدتاً مربوط به توزیع تخلخل است. نتایج پژوهش‌های قبلی نشان داده است که کاهش توزیع تخلخل در MTA منجر به افزایش مقاومت فشاری می‌شود [۲۵]. تصاویر میکروسکوپ روبشی (SEM) از نانوکامپوزیت هیدراته شده در غیاب و حضور PVA در شکل ۵ نشان داده شده است. چنانکه مشاهده می‌شود، افزودن پلیمر PVA باعث کاهش تخلخل و کاهش تنوع در توزیع اندازه منافذ در کامپوزیت می‌شود، در این میان مقدار تخلخل کلی بیش‌تر کاهش می‌یابد که نشان دهنده فردگی ساختار بوده و در نتیجه افزایش استحکام فشاری و خمشی به دنبال خواهد داشت. همانطور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود تا درصد مشخصی با افزایش میزان نانو سیلیکا سل استحکام افزایش می‌یابد و سپس با افزایش میزان نانو سیلیکا استحکام کاهش پیدا می‌کند.

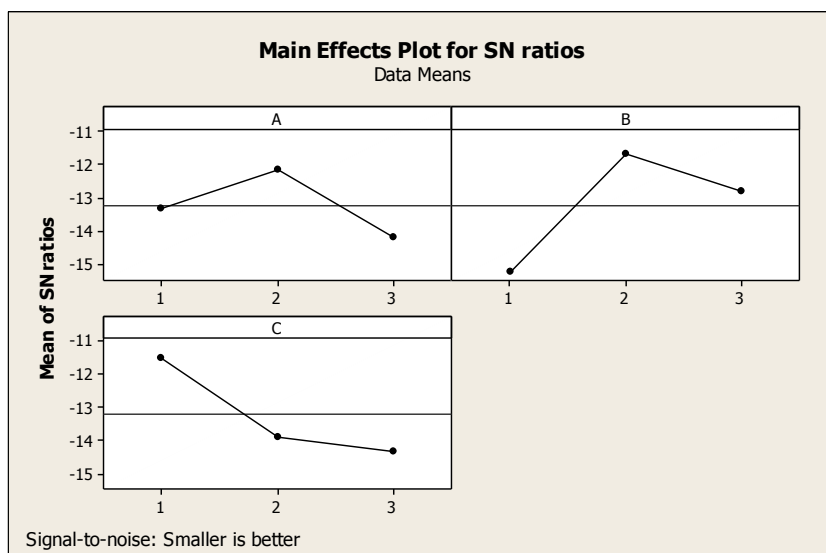
خصوصیات فیزیکی سیمان تأثیر می‌گذارد. سیلیس آمورف یا شیشه‌ای که عنصر اصلی یک پوزولان است، با هیدروکسید کلسیم واکنش می‌دهد تا هیدراتاسیون کلسیم سیلیکات را تشکیل دهد [۲۴]. در این میان میزان واکنش پوزولان متناسب با مقدار مساحت سطح موجود برای واکنش است. بنابراین، اضافه کردن نانو ذرات SiO_2 برای ساختن نانو کامپوزیت کلسیم سیلیکاتی با زمان گیرش پایین قابل قبول است [۹]. در جدول و شکل فوق فاکتور C و A که نشان دهنده نانوذرات هیدروکسی آپاتیت و پلی وینیل الکل است، تغییرات مقدار سیگنال به نوبت سطح سه سطح خیلی چشمگیر نیست که نشان دهنده آن است که این دو فاکتور تأثیر زیادی بر زمان گیرش ندارد؛ اما چنان که مشاهده می‌شود، نمودار سیگنال به نوبت فاکتور B ابتدا تا سطح مشخصی افزایش یافته و سپس شروع به کاهش کرده است. که در ۵٪ درصد بیش‌ترین مقدار S/N را دارد. بنابراین، این سطح به عنوان سطح بهینه برای مقدار نانو سیلیکا مشخص می‌گردد.

استحکام فشاری و خمشی

نتایج استحکام فشاری و خمشی برای ۹ نمونه طراحی شده تاگویی در جدول ۴ آورده شده است. با توجه به نتایج پژوهش‌های قبلی مبنی بر اثر جداگانه پلی وینیل الکل بر

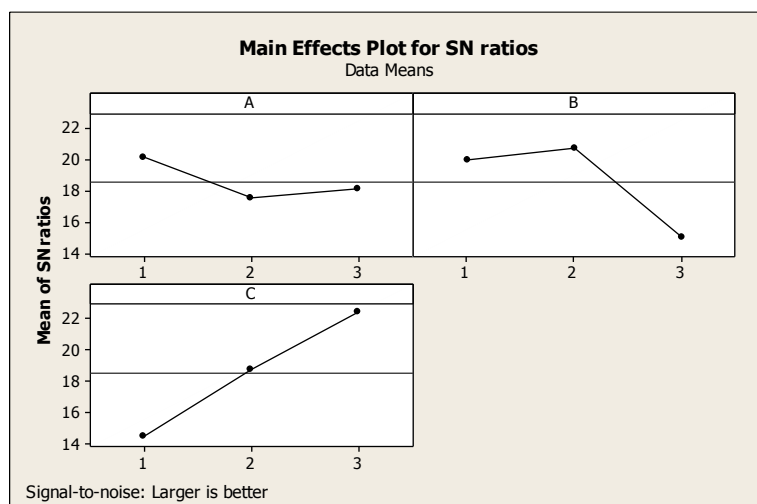
جدول ۴- نتایج زمان گیرش اولیه- ثانویه، استحکام فشاری- خمشی و کارپذیری نمونه‌های مختلف

آزمایش	%H A	%SiO ₂	%Pva	زمان گیرش اولیه (دقیقه)	زمان گیرش ثانویه (دقیقه)	استحکام فشاری (مگا پاسکال)	استحکام خمشی (مگا پاسکال)	کارپذیری(گرم)
1	0%	0%	0%	4.0	15	8.3	5.87	1123.0
2	0%	0.50%	3%	4	10	10.5	6.66	714.4
3	0%	1%	6%	6	9	11.8	8.9	165.8
4	10%	0%	3%	6	14	10.1	6.7	204.6
5	10%	0.50%	6%	7.5	12	16.7	16.7	426.7
6	10%	1%	0%	5	11	2.5	2.26	672.2
7	20%	0%	6%	10	45	11.7	8.36	253.2
8	20%	0.50%	0%	6	15	7.2	4.3	780.1
9	20%	1%	3%	9.5	25	6.1	3.34	504.4



شکل ۳- نمودار سیگنال به نویز زمان گیرش نانوکامپوزیت تولید شده با اضافه کردن افزودنی (A) هیدروکسی آپات

یت (B) نانو سیلیکا (C) پلی وینیل الکل



شکل ۴- نمودار سیگنال به نویز استحکام فشاری و خمشی نانوکامپوزیت تولید شده با اضافه کردن افزودنی (A) هیدروکسی

آپاتیت (B) نانو سیلیکا (C) پلی وینیل الکل

شود [۲۳]. بنابراین نانوسیلیکا به دلیل مساحت بالا، سطح آن به عنوان مرکز هسته عمل می‌کند، بنابراین هیدراتاسیون را تسریع می‌بخشد [۲۷]. همچنین به دلیل انرژی سطح بالا، افزایش مقدار نانوسیلیس باعث تجمع و در نتیجه جلوگیری از توزیع یکنواخت ذرات نانوسیلیکا در نانوکامپوزیت شده، در نتیجه افزایش استحکام فشاری و خمشی با افزایش بیش از حد نانوسیلیکا کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج جدول ۴، نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت تاثیر زیادی بر خواص مکانیکی از جمله استحکام فشاری و

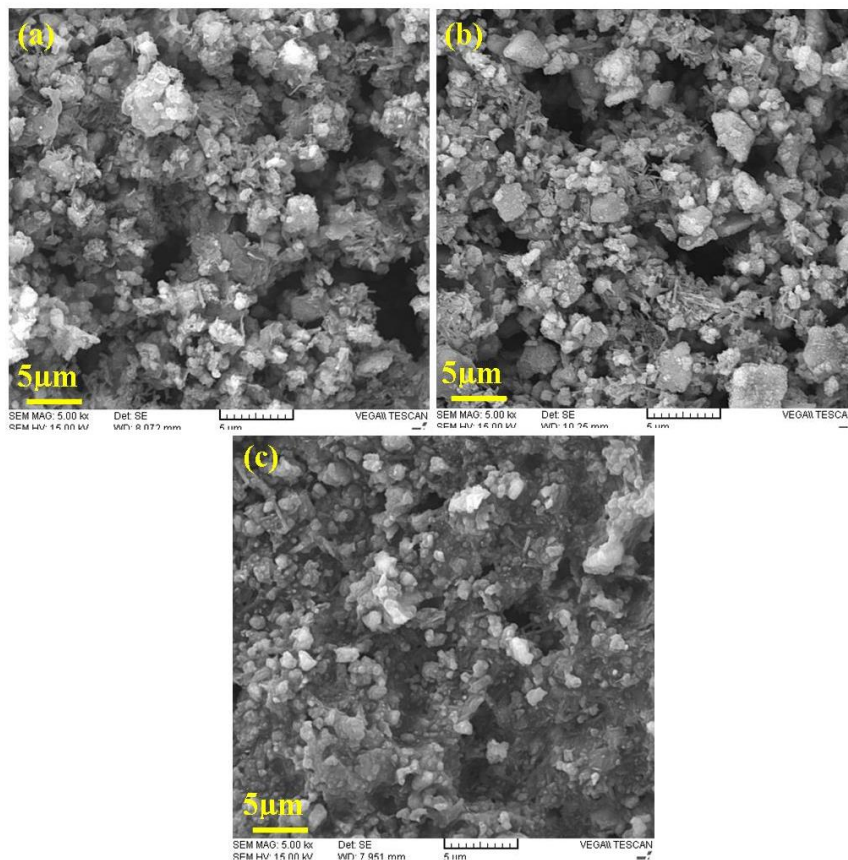
تصاویر میکروسکوپ روبشی (SEM) از نانوکامپوزیت در غیاب و حضور نانوسیلیکا در شکل ۶ نشان داده شده است. بهبود خصوصیات مکانیکی و دوام نانوکامپوزیت حاوی نانو سیلیکا به دلیل اندازه ذرات بسیار ریز و سطح ویژه بسیار زیاد آن است. در این راستا ذرات نانوسیلیکا حفره‌های میکروسکوپی بین سیمان را پر کرده و بنابراین ساختار متراکم ایجاد می‌کنند [۲۶]. در این میان هیدروکسید کلسیم تولید شده در حین هیدراتاسیون با نانوسیلیکا واکنش می‌دهد تا C-S-H بیشتری ایجاد

کامپوزیت حضور پلی وینیل الکل و بعد از آن نانو سیلیکا می‌باشد.

کارپذیری

چنانکه بیان گردید، کارپذیری نمونه‌های نانو کامپوزیتی به وسیله رفتار گیرش با استفاده از دستگاه آنالیزر بافت با نیرو ۴/۵Kg، ارزیابی شدند. پس از مخلوط شدن، پروب آنالیز با قطر ۵ mm به هر نمونه آزمون با حجم یک سانتی-متر مکعب تا عمق ۴mm با نرخ ۰/۰۲ mm/s فشرده شد. ماکزیمم نیروی تماس لازم برای اعمال فشار به وسیله پروب تا یک عمق مشخص نمونه آزمون، اندازه‌گیری شد [۲۱]، شایان ذکر است میانگین مقادیر نیروی تماس هرچه کم‌تر باشد، کارپذیری نانو کامپوزیت بهتر است.

خمشی ندارد و به میزان کمی باعث کاهش آن نیز می‌شود. و با توجه به نتایج شکل ۴، NHA باعث کاهش اندک خاصیت مکانیکی نانو کامپوزیت شده و به این ترتیب موثرترین فاکتور بر استحکام نانو کامپوزیت پلی وینیل الکل است که سطح سه آن بیشترین مقدار سیگنال به نویز را دارد که نشان دهنده آن است که سطح بهینه برای این فاکتور، سطح ۳ است. همچنین برای فاکتور A که نشان دهنده نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت است، مقدار سیگنال به نویز تمامی سطوح تقریباً نزدیک به یکدیگر است که نشان دهنده آن است که این فاکتور تاثیر زیادی بر استحکام فشاری و خمشی نانو کامپوزیت ندارد. مشاهده می‌شود که نمودار سیگنال به نویز فاکتور B (نانو سیلیکا) ابتدا افزایش یافته تا سطح مشخصی و سپس شروع به کاهش می‌یابد. که در ۰.۵ درصد بیشترین مقدار N/S را دارد. بنابراین این سطح به عنوان سطح بهینه برای مقدار نانو سیلیکا مشخص می‌گردد. در نهایت به این ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که موثرترین فاکتور بر استحکام فشاری و خمشی نانو

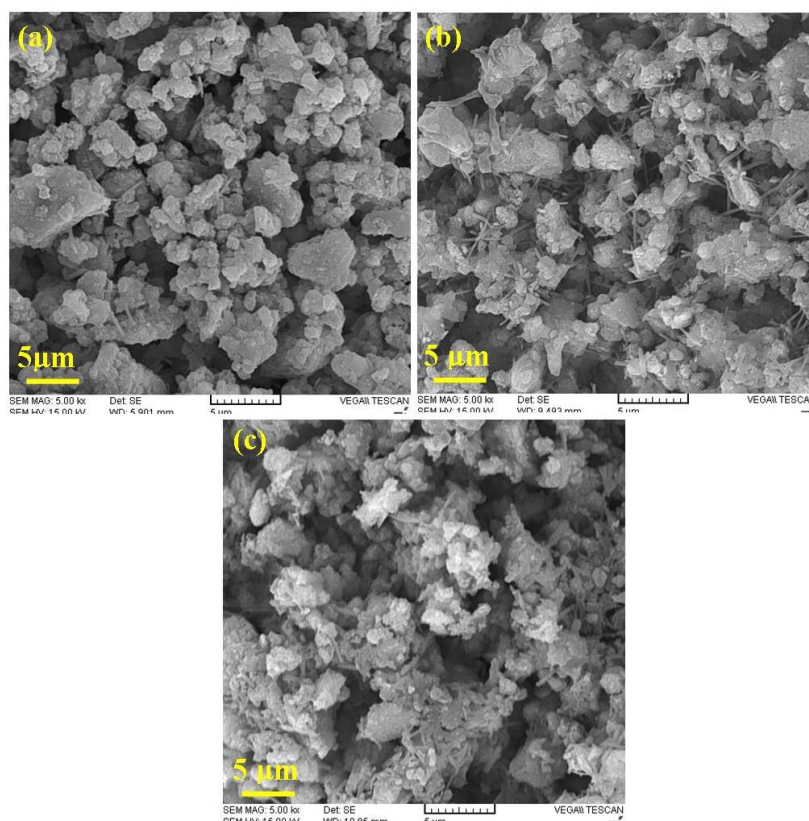


شکل ۵- تصاویر SEM نمونه تولید شده با درصد وزنی متفاوت پلی وینیل الکل. (الف) ۰٪، (ب) ۳٪، (ج) ۶٪.

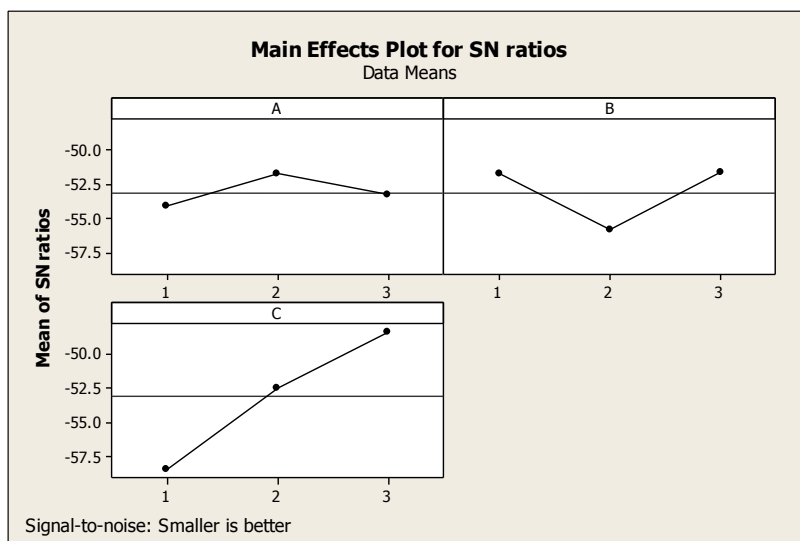
درصد PVA مخلوط سازی مشکل شده و در نتیجه کارپذیری کاهش می‌یابد.

با توجه به نتایج جدول ۴ موثرترین فاکتور بر کارپذیری نانوکامپوزیت مقدار پلی وینیل الکل است که سطح سه آن بیشترین مقدار سیگنال به نویز را داشته و نشان دهنده آن است که سطح بهینه برای این فاکتور، سطح ۳ است و با توجه به شکل ۷ فاکتور A که نشان دهنده نانوذرات هیدروکسی آپاتیت است، مقدار سیگنال به نویز تمامی سطوح تقریباً نزدیک به یکدیگر است که نشان دهنده این است که این فاکتور تاثیر زیادی بر کارپذیری نانوکامپوزیت ندارد. نمودار سیگنال به نویز فاکتور B (نانوسیلیکا) ابتدا کاهش یافته تا سطح مشخصی و سپس شروع به افزایش نماید که در ۱ درصد بیشترین مقدار N/S را دارد، در این راستا این سطح به عنوان سطح بهینه برای مقدار نانو سیلیکا مشخص می‌گردد. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که موثرترین فاکتور بر کارپذیری نانوکامپوزیت کلسیم سیلیکاتی حضور پلی وینیل الکل و بعد از آن نانو سیلیکا می‌باشد.

با توجه به نتایج جدول ۴ که میزان کارپذیری ۹ نمونه تاگوچی را نشان می‌دهد، افزودن نانوسیلیکا به نانوکامپوزیت، باعث کاهش کارپذیری می‌شود چرا که بخشی از آب مخلوط کننده توسط ذرات نانوسیلیکا جذب می‌شود. به دلیل سطح ویژه خاص و واکنش پذیری زیاد، مولکول‌های آب به راحتی به سمت ذرات نانوسلیس جذب می‌شوند. بنابراین، کاهش مقدار آب آزاد که برای بهبود سیالیت مخلوط مورد نیاز است، مشاهده شد. بنابراین ویسکوزیته مخلوط افزایش یافته و باعث کاهش کارپذیری در اثر افزودن نانوسلیس می‌شود [۲۸]. از طرف دیگر در این مطالعه، از PVA به عنوان مصلح مایع نانوکامپوزیت استفاده شد تا به آن چسبندگی بدهد. خاصیت چسبناک بودن PVA از وزن مولکولی و ویژگی آبدوستی آن ناشی می‌شود. در نتیجه با توجه به چسبندگی PVA و با به تاخیر انداختن هیدراسیون نانو کامپوزیت در اثر اضافه کردن پلیمر، کارپذیری نانوکامپوزیت با اضافه کردن PVA تا درصد مشخصی بهبود می‌آید در این میان با زیاد شدن



شکل ۶- تصاویر SEM نمونه تولید شده با درصد وزنی متفاوت نانو سیلیس کلوئیدی. (الف) ۰٪، (ب) ۰.۵٪ (ج) ۱٪



شکل ۷- نمودار سیگنال به نویز کارپذیری نانوکامپوزیت تولید شده با اضافه کردن افزودنی (A) هیدروکسی آپاتیت (B) نانو سیلیکا (C) پلی وینیل الکل

مناسب ۶ درصد و مقدار بهینه نانوسیلیکا ۵/درصد وزنی است.

✓ نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت تاثیر قابل توجهی بر خواص فیزیکی و مکانیکی NFC ندارد و در تحقیقات بعدی تاثیر این نانو ذره بر خواص زیستی NFC بررسی می‌گردد.

نتیجه گیری

✓ با انتخاب مقدار بهینه نانوسیلیکا و پلیمر می توان محلول مناسبی تهیه کرد که به عنوان بخش مایع برای این نوع نانوکامپوزیت استفاده گردد و به این ترتیب استحکام فشاری و خمشی بالا و میزان کارپذیری (چسبندگی) مناسب ایجاد گردد.

✓ مقدار بهینه پلیمر پلی وینیل الکل برای داشتن کامپوزیتی با حداکثر استحکام و خواص کاربری

References:

[1] H. W. Roberts, J. M. Toth, D. W. Berzins, and D. G. Charlton, "Mineral trioxide aggregate material use in endodontic treatment: A review of the literature," *Dent. Mater.*, vol. 24, no. 2, pp. 149–164, 2008.

[2] C. Prati and M. G. Gandolfi, "Calcium silicate bioactive cements: Biological perspectives and clinical applications," *Dent. Mater.*, vol. 31, no. 4, pp. 351–370, 2015.

[3] C. Prati and M. G. Gandolfi, "Calcium silicate bioactive cements: Biological perspectives and clinical applications," *Dent. Mater.*, vol. 31, no. 4, pp. 351–370, 2015.

[4] M. Parirokh and M. Torabinejad, "Mineral Trioxide Aggregate: A Comprehensive Literature Review-Part III: Clinical Applications, Drawbacks, and Mechanism of Action," *J. Endod.*, vol. 36, no. 3, pp. 400–413, 2010.

- [5] M. Yamamoto, H. Wanibe, K. Nakata, S. Tsuruta, T. Kawai, and H. Nakamura, "Newly developed mineral trioxide aggregate containing polyvinyl alcohol," *Dent. Mater. J.*, vol. 31, no. 6, pp. 1014–1020, 2012.
- [6] K. S. Coomaraswamy, "SYSTEMATIC ANALYSIS OF MINERAL TRIOXIDE AGGREGATE USING A MODEL CEMENT," no. July, 2016.
- [7] Ö. Malkondu, M. K. Kazandağ, and E. Kazazoğlu, "A review on biodentine, a contemporary dentine replacement and repair material," *Biomed Res. Int.*, vol. 2014, 2014.
- [8] M. Akbari, S. M. Zebarjad, B. Nategh, and A. Rouhani, "Effect of nano silica on setting time and physical properties of mineral trioxide aggregate," *J. Endod.*, vol. 39, no. 11, pp. 1448–1451, 2013.
- [9] M. R. Sanaee et al., "Nanomedicine and Nanotechnology in Healthcare Effect of colloidal nano-silica on setting time, radiopacity and physical properties of a nano cement based compound for endodontic applications," *J Nanomed Nanotechnol*, vol. 8, no. 5, p. 5, 2017.
- [10] M. R. Sanaee et al., "The influence of particle size and multi-walled carbon nanotube on physical properties of Mineral Trioxide Aggregate," *Mater. Res. Express*, vol. 6, Mar. 2019.
- [11] S. Guzman-Puyol et al., "Effect of trifluoroacetic acid on the properties of polyvinyl alcohol and polyvinyl alcohol-cellulose composites," *Chem. Eng. J.*, vol. 277, pp. 242–251, 2015.
- [12] C. C. Thong, D. C. L. Teo, and C. K. Ng, "Application of polyvinyl alcohol (PVA) in cement-based composite materials: A review of its engineering properties and microstructure behavior," vol. 107, pp. 172–180, 2016.
- [13] A. M. El -Dakroury, "Mechanical and chemical properties of polyvinyl alcohol modified cement mortar with silica fume used as matrix including radioactive waste," *Arab J. Nucl. Sci. Appl.*, vol. 47, no. 2, pp. 44–53, 2014.
- [14] A. Szcześ, L. Hołysz, and E. Chibowski, "Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 249, no. April, pp. 321–330, 2017.
- [15] G. Rajabzadeh, S. Salehi, A. Nemati, R. Tavakoli, and M. Solati Hashjin, "Enhancing glass ionomer cement features by using the HA/YSZ nanocomposite: A feed forward neural network modelling," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 29, pp. 317–327, 2014.
- [16] Y. T. Jou, W. T. Lin, W. C. Lee, and T. M. Yeh, "Integrating the taguchi method and response surface methodology for process parameter optimization of the injection molding," *Appl. Math. Inf. Sci.*, vol. 8, no. 3, pp. 1277–1285, 2014.
- [17] ج. وحدتی خاکی، خ. یوسفی و م. زبرجد، " بهینه سازی- شرایط آزمایش با روش آماری تاگوچی برای ساخت نانوذرات هیدروکسی آپاتیت به روش سل ژل، " نشریه مواد- نوین، دوره 4 شماره 15، ص 10 - 1، اردیبهشت 1393.
- [18] ر. معمازاده، س. جوادپور و . پناهی، " بهینه سازی- عوامل موثر بر اندازه نانو ذرات اکسید قلع به روش تاگوچی، " نشریه مواد نوین، دوره 3 شماره 7، ص- 11 20، اسفند 1391.
- [19] س. پایدار، م. شریعت و س. جوادپور، " بهینه سازی- پارامترهای فریند ریخته گری نواری زیرکونیا تثبیت شده با ایتریا به وسیله طراحی تاگوچی به عنوان

- الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد، "نشریه مواد نوین، دوره 7 شماره 4، ص. 47-56 اسفند ۹۶ .
- [20] Y. KHADIJEH, Z. S. MOJTABA, and V. K. JALIL, "COMPARISON OF POLY-ETHYLENE GLYCOL EFFECT ON HYDROXYAPATITE MORPHOLOGY PRODUCED INTO DIFFERENT METHOD: SOL-GEL AND PRECIPITATION," vol. 9, no. 132. *ADVANCED PROCESSES IN MATERIALS*, pp. 55–61, 01-Jan-2015.
- [21] Y. S. Noh et al., "Mechanical properties and microstructure analysis of mineral trioxide aggregate mixed with hydrophilic synthetic polymer," *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 103, no. 4, pp. 777–782, 2015.
- [22] H. Matsuyama and J. F. Young, "Intercalation of Polymers in Calcium Silicate Hydrate: A New Synthetic Approach to Biocomposites?," *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 1, pp. 16–19, 1999.
- [23] P. Aggarwal, R. P. Singh, and Y. Aggarwal, "Use of nano-silica in cement based materials — A review," *Cogent Eng.*, vol. 33, no. 1, 2015.
- [24] J. Björnström, A. Martinelli, A. Matic, L. Börjesson, and I. Panas, "Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 392, no. 1–3, pp. 242–248, 2004.
- [25] N. B. Singh and S. Rai, "Effect of polyvinyl alcohol on the hydration of cement with rice husk ash," *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 2, pp. 239–243, 2001.
- [26] L. Wang, D. Zheng, S. Zhang, H. Cui, and D. Li, "Effect of nano-SiO₂ on the hydration and microstructure of Portland cement," *Nanomaterials*, vol. 6, no. 12, 2016.
- [27] P. Jittabut, S. Pinitsoontorn, P. Thongbai, V. Amornkitbamrung, and P. Chindaprasirt, "Effect of nano-silica addition on the mechanical properties and thermal conductivity of cement composites," *Chiang Mai J. Sci.*, vol. 43, no. 5, pp. 1160–1170, 2016.
- [28] M. Berra, F. Carassiti, T. Mangialardi, A. E. Paolini, and M. Sebastiani, "Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes," *Constr. Build. Mater.*, vol. 35, pp. 666–675, 2012.

