تاثیر افزودن نانو الیاف عامل‌دار شده تیتانیا به سیمان دندانی پلیمری نورپخت پایه پلی هیدروکسی اتیل متاکریلات بر خواص مکانیکی و زیست سازگاری

محمد حسن بارونیان*[1]، سعید حصارکی[2]

[1] دانشجوی دکترا، پژوهشکده نانو فناوری و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی

[2] استادیار، پژوهشکده نانو فناوری و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۱/۴/۳، تاریخ دریافت نسخهٔ اصلاح‌شده: ۱۳۹۱/۱۰/۲۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۱۱/۷

چکیده در این تحقیق به بررسی خواص مکانیکی سیمان دندانی تجاری موسوم به Fuji II LC با افزودن نانو الیاف تیتانیا پرداخته شد. سطح نانو الیاف با استفاده از مونومر اسید متاکریلات عامل‌دار شده بود. نمونه‌های سیمانی حاوی مقادیر مختلف افزودنی نانو الیاف تیتانیا مورد بررسی خواص مکانیکی قرار گرفت. نمونه‌های تجاری این سیمان به عنوان نمونه شاهد مورد استفاده قرار گرفت. نتایج خواص مکانیکی نشان داد، به طور کلی با افزایش درصد نانو الیاف تیتانیا تا مقادیر ۵ درصد وزنی خواص مکانیکی بهتری به دست می‌آید. ترکیب بهینه در ۱ درصد وزنی با افزایش قابل توجهی در K_{IC} (۷۳ درصد)، استحکام خمشی (۴۲ درصد) و مدول خمشی (۵۶ درصد) همراه است. با این وجود زیست سازگاری آن با نمونه شاهد (Fuji II LC) متفاوت نبود.

واژه‌های کلیدی: بیوسرامیک، سیمان دندانی، گلاس آینومر، رزین نور پخت، تیتانیا.

Effect of addition of functionalized nano fiberous Titania on mechanical properties and biocompatibility of light-cure polymeric dental cement based of poly hydroxyethylmethacrylate (PHEMA)

M. H. Baroonian*[1] and S. Hesaraki[1]

[1] *Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran*

Abstract In this research, Mechanical and biological properties of the commercial dental cement (Fuji II LC Improved, GC America) was investigated by adding Titania nano fibers. The surface of these fibers was functionalized using a bi-functional monomer, methacrylic acid. Then, the mechanical properties of TiO_2–GICs were investigated with different Titania concentrations. GC Fuji II LC acted as standards for comparison. Results showed that the mechanical properties generally increased with increasing the amount of TiO_2 nano particles until 5 wt.%. Based on the determined mechanical properties, the optimized composition was found at 1 wt.% n-TiO_2 fibers, which provided a significant increase in K_{IC} (73%), FS (42%) and FM (56%). However the biocompatibility were not different from the control.

Keyword: Bioceramics, Dental cement, Glass ionomer, Light-cure resin, Titania.

* عهده‌دار مکاتبات

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی

تلفن: ۹-۳۶۲۸۰۰۴۰-۰۲۶، دورنگار: -، پیام‌نگار: Baroonian@yahoo.com

۱- مقدمه

خانواده گلاس آینومرها یکی از مهمترین مواد چندمنظوره سیمان اسیدی- بازی است و کاربردهای بسیاری به ویژه در دندانپزشکی و آرتروپلاستی مفاصل دارند. این مواد به عنوان یک ماده ترمیمی، مواد پوشش یا کف‌بند (جایگزین عاج)، یا سیمان درزگیر برای عاج دندان و یا به عنوان پیوند بین یک ماده ترمیمی دیگر با ساختار دندان مورد استفاده است. علاوه بر دندانپزشکی، این مواد به عنوان یک نوع پانسمان و آتل، در سیمان استخوان به عنوان یک جایگزین مناسب برای گچ پاریس در ریخته‌گری دوغابی به اثبات رسیده‌اند. کاربردهای چنین موادی بسیار متنوع است و در سال های اخیر توسعه و بهبود یافته‌اند. گلاس آینومرها به عنوان سیمان شیشه‌ای پلی آلکئونات تعریف می‌شوند که یک ماده اسیدی- بازی هستند؛ اسید آن ترکیب فلوئور آلومینات سیلیکات با فلوراید زیاد است که با پلی (آلکئونیک اسید) واکنش می‌دهد. نتیجه آن سیمانی است که متشکل از ذرات شیشه‌ای در یک زمینه ناشی از انحلال سطح ذرات شیشه‌ای در اسید است. پس از اختلاط دو جزء زنجیرهای کلسیم پلی اکریلات به سرعت، زمینه اولیه را تشکیل می‌دهند که ذرات در آن احاطه شده‌اند [۱].

دسته ای از گلاس آینومرها با نام سیمان‌های گلاس آینومر اصلاح شده (RMGIC) هستند که گیرش آن از طریق واکنش اسید/ باز همانند واکنش پلیمری شدن به صورت تحریک شونده نوری یا شیمیایی رزین با رادیکال آزاد است [۲]؛ با این حال، این کامپوزیت عملکرد مکانیکی ضعیفی دارد که به موجب شکست آن در حین بار گذاری می‌شود [۲]. مهمترین مزیت این سیمان‌ها قابلیت شکل‌دهی آسان در محل مورد نظر و زمان بازیابی سریع برای بیمار همچنین تثبیت اولیه بسیار خوب پس از کاشت می‌باشد [۳]. اما مهمترین محدودیت این ترکیبات استحکام مکانیکی ضعیف آنها می‌باشد که همین مساله عامل مهمی در ایجاد ترک در قطعات به دلیل عدم مقاومت کافی سیمان اکریلیک تجاری است [۴]. این محدودیت باعث شده تا تحقیقات زیادی در خصوص بهبود خواص مکانیکی چنین کامپوزیت‌های پلیمری دندانپزشکی و ارتوپدی صورت پذیرد. تقویت زمینه با الیاف یکی از معروف‌ترین روش‌های بالا بردن خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری است. الیاف سرامیک و فلزی در زمینه رزین ارتوپدی و دندانپزشکی در مطالعات مختلف به منظور بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت مورد بررسی قرار گرفته است [۸-۵]. این تلاش‌ها در برخی موارد هنوز نقص‌هایی دارد که به علت اندازه بزرگ ذرات پرکننده، اتصال ضعیف پرکننده/ زمینه رزین، توزیع ناهمگن مواد پرکننده و همچنین تخلخل‌ها به عنوان محل تمرکز تنش‌ها می‌باشد. مواد نانو در این مقیاس، تغییرات خاصی را در خواص مکانیکی کامپوزیت‌های سیمانی استخوان و دندان با توجه به نسبت سطح به حجم بالا باعث افزایش برهم‌کنش فصل مشترک این مواد با زمینه رزین می‌شود [۴]. نانو الیاف، همانند نانو الیاف، دارای نسبت ابعادی بالا و نسبت سطح به حجم بالا که منجر به افزایش قابل توجه خواص فیزیکی و مکانیکی می‌گردد، زیرا که ساختار نانو الیاف پیوستگی بیشتر با زمینه از طریق هر دو سطح داخلی و خارجی الیاف فراهم می‌کند[۴]. از آنجا که تیتانیا ماده‌ای زیست سازگار است [۹] و در بررسی الیاف نانوساختار تیتانیا با زمینه پلی (متیل متا اکریلات) (PMMA) افزایش قابل توجهی در خواص مکانیکی مشاهده شده است [۱۰]؛ بنابراین در این تحقیق خواص مکانیکی و زیست سازگاری گلاس آینومر تجاری با افزودنی نانو الیاف تیتانیا در مقادیر ۰/۵، ۱/۰، ۱/۵ و ۲ درصد وزنی بررسی شد. فاز مایع سیمان بر پایه هیدروکسی اتیل متا اکریلات (هیما) بود که خود ماده‌ای زیست سازگار است که در طراحی داربست‌های پلیمری برای بازسازی بافت‌های مختلف بدن استفاده می‌شود [۱۱]. برای دستیابی به بهترین خواص مکانیکی سطح نانو الیاف تیتانیا را با پلی اکریلیک اسید عامل‌دار کردیم تا سازگاری بیشتری با زمینه پلیمری داشته

باشد. پیش‌بینی می‌شود افزودن نانو الیاف تیتانیا موجب افزایش قابل توجه خواص مکانیکی گلاس آینومر جدید شود.

۲-فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

نانو الیاف تیتانیا با استفاده از تکنیک هیدروترمال قلیایی سنتز و در دمای ۴۰۰ ℃ برای دستیابی به فاز آناتاز و مورفولوژی الیاف کلسینه شد. برای عامل‌دار کردن نانو الیاف به ازای هر ۰/۱ گرم پودر کلسینه شده در ۳۵ میلی لیتر ۲-پروپانول در دستگاه التراسونیک قرار داده و در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت با ۳ میلی لیتر اسید متا اکریلیک همزده شد. pH محلول فوق در محدوده ۵ با چند قطره هیدروکسید پتاسیم (۰/۳ N) تثبیت و سپس رسوب در دمای محیط خشک شد.

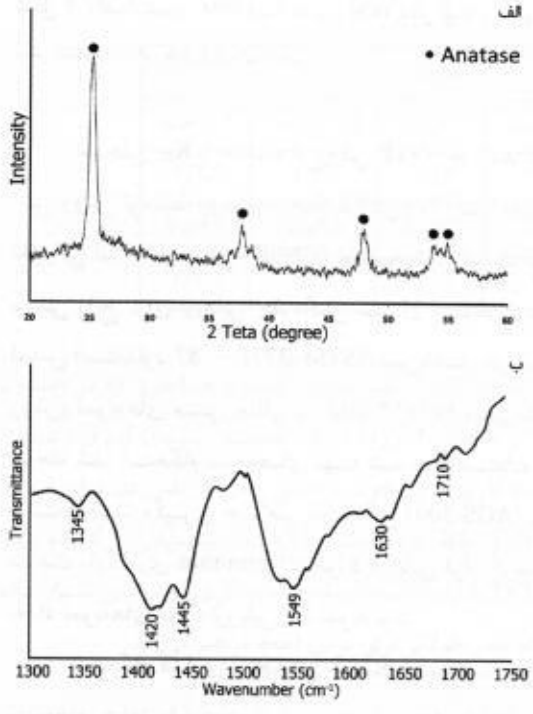
۲-۲- تهیه کامپوزیت گلاس آینومر و نانو تیتانیا

به‌منظور تهیه نمونه‌های کامپوزیتی با استفاده از مکانیزم پلیمری شدن تحریک شونده با نور از دستگاه لایت کیور (محصول شرکت فراز مهر اصفهان) استفاده گردید. بدین‌ترتیب که ابتدا مقداری پودر شیشه با وزن مشخص با درصدهای مختلف نانو تیتانیا در استون (محصول Merck) مخلوط شد. سپس در دمای محیط استون تبخیر و پودر حاصل مورد استفاده قرار گرفت. به منظور تهیه نمونه‌های قرصی شکل، ابتدا فاز پودر به مایع با نسبت ۳/۲ (طبق پیشنهاد سازنده) مخلوط و خمیر حاصل با استفاده از سرنگ به شکل استوانه شکل‌دهی شد. باید توجه داشت که سیمان تجاری Fuji II LC بدون هیچ افزودنی به عنوان نمونه شاهد در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفت.

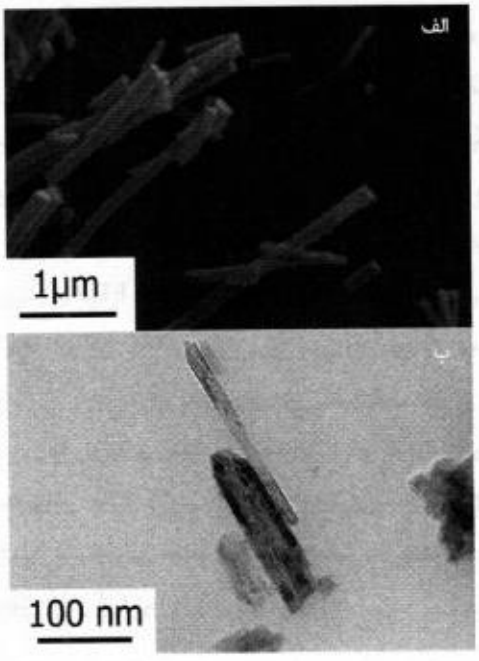
۲-۳- آزمون‌های انجام شده

اندازه‌گیری میزان تبلور فاز جامد پودر با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل PW3710 (فیلتر دستگاه از جنس Ni، نوع آند Cu و با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم) و بررسی عامل‌دار شدن سطح پودر نانو تیتانیا با استفاده از دستگاه FTIR مدل Brucker Vector 33 در محدوده $1800-1300\ cm^{-1}$ به دلیل پیش‌بینی حضور گروه‌های عامل دار شده در این محدوده، صورت گرفت (شکل ۱).

مورفولوژی نمونه‌ها و همچنین نانو الیاف تیتانیا با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Philips XL30 مشاهده و ابعاد آن با نرم افزار Image J مورد تحلیل قرار گرفت (حداقل ۱۰۰ رشته).



شکل ۱. (الف) الگوی پراش اشعه ایکس و (ب) طیف FTIR پودر نانو الیاف تیتانیای عامل‌دار شده.



شکل ۲. (الف) تصویر SEM (ب) تصویر TEM نانو الیاف تیتانیای سنتز شده به روش هیدروترمال قلیایی.

سنجش K_{IC} با استفاده از روش NTP، اجرا شد که این روش توسط روسه و همکارانش [۲۷] با اعمال تغییراتی اندک در روش (CNSR) تصحیح شده است که روشی رایج برای ارزیابی چقرمگی سیمان استخوان بر اساس استاندارد ASTM B771 – 87 می‌باشد. در این روش، نمونه‌های منشور مثلثی در ابعاد ۱۲×۶×۶ میلی‌متر ساخته شد. استحکام نمونه‌های تهیه شده با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری خواص مکانیکی (AGS-500) با سرعت بارگذاری ۰/۱ mm/min مورد ارزیابی قرار گرفت. تعداد نمونه‌های مورد ارزیابی ۱۲ نمونه بود.

استحکام فشاری و خمشی سیمان تقویت شده و نمونه‌های شاهد با استفاده از تست خمش چهار نقطه‌ای بر اساس استاندارد ISO 5833 تعیین شد. نمونه‌های مستطیلی (۱۲ نمونه) با ابعاد ۳۲×۳/۱۵×۲ میلی‌متر با سرعت بارگذاری ۵ mm/min مورد ارزیابی قرار گرفت. تمام آزمون‌ها در دمای اتاق صورت گرفت و نمونه‌ها در آب دیونیزه در ۳۷°C به مدت ۷ روز قبل از آزمون، در آب مقطر غوطه‌ور گردید.

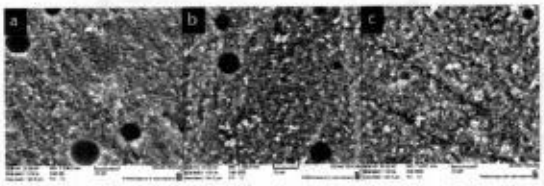
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تیتانیای سنتز شده

نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، فاز آناتاز در تیتانیای سنتز شده به روش هیدروترمال قلیایی قابل شناسایی می‌باشد. پیک‌های طیف FTIR در عددهای موجی cm^{-1} ۱۵۴۹ و ۱۴۴۵ و ۱۴۲۰ نشان از همسایگی دوگانه اتم‌های تیتانیم و گروه‌های کربوکسیلاتی موجود در اسید متا اکریلات دارد. پیک مشاهده شده در cm^{-1} ۱۶۳۰ دلیلی بر پیوند وینیل (C=C) اسید متا اکریلات با نانو الیاف تیتانیا است [۱۰و ۱۳].

در شکل ۲ تصویر SEM و TEM نانو الیاف تیتانیا مشاهده می‌شود، ساختار نانو الیاف عامل‌دار شده به صورت الیاف باقی مانده است و توزیع طول آنها به صورت نرمال در محدوده ۱/۷۸ میکرومتر (انحراف معیار ۰/۵۶) است و قطر آنها نیز در محدوده ۱۲ نانومتر (انحراف معیار ۱/۴۳) تخمین زده شده است.

تصاویر SEM مقاطع شکست آزمون چقرمگی شکست نمونه‌های کامپوزیتی در شکل ۳ آورده شده است. مقاطع نشان داده شده در شکل ۳a برای نمونه شاهد و شکل ۳b و ۳c نمونه‌های ۱ و ۲ درصد تیتانیا را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود ذرات بیوگلاس در بستر پلیمری احاطه شده ولی این اتصال محکم نمی‌باشد و حفرات مشاهده می‌شود. در نمونه‌های حاوی نانوتیتانیا مشاهده می‌شود که نانو الیاف کاملاً در بستر پلیمری قرار گرفته‌اند. هرچند در نمونه حاوی ۲ درصد اگلومره شدن مشاهده می‌شود.



شکل ۳. تصاویر SEM مقاطع شکست آزمون چقرمگی شکست نمونه‌های (a) شاهد (b) حاوی ۱ درصد (c) حاوی ۲ درصد نانو تیتانیا (پیکان‌های کوتاه بیانگر ذرات زمینه و پیکان‌های بلند تخلخل‌ها و پیکان‌های خط‌چین نانو الیاف در زمینه است.)

۳-۲- بررسی چقرمگی شکست

در جدول ۱ مقادیر K_{IC} نمونه‌های مختلف کامپوزیتی و شاهد آورده شده است. می‌توان نتیجه گرفت سیمان حاوی ۱ درصد وزنی نانوتیتانیا افزایش قابل ملاحظه‌ای در حدود ۷۳ درصد بیشتر از سایر نمونه‌ها دارد؛ درحالی‌که در مقادیر بیشتر K_{IC} کاهش می‌یابد.

۳-۳- نتایج استحکام خمشی و مدول خمشی

در جدول ۱ مقادیر استحکام خمشی و مدول خمشی نمونه‌های مختلف کامپوزیتی و شاهد نیز آورده شده است. همانند بخش قبل برای K_{IC}، سیمان حاوی ۱ درصد وزنی نانوتیتانیا افزایش قابل ملاحظه‌ای نسبت به سایر نمونه‌ها دارد؛ درحالی‌که در مقادیر بیشتر نانو تیتانیا استحکام خمشی و مدول خمشی کاهش می‌یابد.

جدول ۱. خواص مکانیکی نمونه شاهد و کامپوزیتی.

خواص سیمان	نمونه				
	شاهد	۰/۵ درصد	۱ درصد	۱/۵ درصد	۲ درصد
K_{IC} ($MPa.m^{1/2}$)	۰/۸	۱/۱۱	۱/۴۲	۱/۳۴	۱/۲۸
استحکام خمشی (MPa)	۶۳/۷۶	۷۵/۳۱	۹۰/۷۳	۷۵/۹۵	۷۵/۹۲
مدول خمشی (GPa)	۲/۴۴	۳/۲۷	۳/۸۱	۳/۴۶	۳/۳۳

۳-۴- نتایج آزمون تکثیر سلولی

تحلیل تعداد سلول نشان داد که افزایش ۳/۵ برابری در ۴۸ ساعت و افزایش ۶/۵ برابری در ۷۲ ساعت در سطح هر دو سیمان مشاهده می‌شود (شکل ۴). نتایج سنجش درصد سلول‌های زنده موجود بر سطح نمونه‌ها در جدول ۲ آورده شده است. محدوده این مقادیر ۹۵ - ۹۹ درصد بدون هیچ تفاوت معنی‌دار ($P> 0.05$) نشان می دهد که هر دو نمونه شاهد و کامپوزیتی حاوی ۱ درصد نانوتیتانیا، در شرایط آزمایشگاهی بسیار زیست سازگار هستند. شکل ۴ نشان می‌دهد که با اختلاط نانو TiO_2، سازگاری سیمان فوق با سلول‌ها به طور قابل توجهی تغییر نمی‌کند. درصد سلول‌های استئوبلاست به میزان قابل توجهی در سیمان‌های مختلف با ۱ درصد وزنی نانو TiO_2 در مقایسه با نمونه کنترل تغییر نکرده است و همانطور که در جدول ۲ و شکل ۴ آورده شده است، سیمان فوق زیست سازگاری عالی خود را حتی پس از افزودن نانو الیاف TiO_2 حفظ کرده است. با اتصال شیمیایی پرکننده نانو TiO_2 با زمینه سیمان مقاومت بیشتری به سایش نشان داده که عمر طولانی‌تری برای قطعه فراهم می‌کند.

جدول ۲. درصد سلول‌های زنده بر سطح نمونه‌های شاهد و کامپوزیتی حاوی ۱ درصد تیتانیا.

نمونه سیمان	زمان		
	۲۴ ساعت	۴۸ ساعت	۷۲ ساعت
شاهد	۹۷/۲۸	۹۸/۵۳	۹۸/۱
۱ درصد	۹۴/۸۲	۹۶/۸۹	۹۹/۴

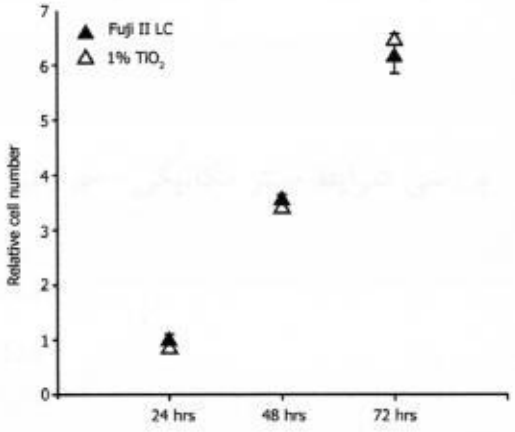
پودر نانو تیتانیا با استفاده از تکنیک هیدروترمال قلیایی، در ۴۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شده تا ساختار بلوری آناتاز به صورت الیاف حاصل شود. نتایج FTIR در شکل ۱b نشان می‌دهد که سطح نانو الیاف با موفقیت با اسید متا اکریلات و ۲-پروپانل از طریق کوردیناسیون کربوکسیلیک اصلاح شده است. منومر متا اکریلات دارای دو گروه عاملی شامل گروه COOH - برای کوردیناسیون با تیتانیا و C-C برای پلیمریزاسیون است. در اینجا، نانو الیاف TiO_2 عامل‌دار، همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، اثر تقویت کنندگی در سیمان استخوان تجاری دارد. نسبت ابعاد بالا (به طور متوسط طول به قطر ۱۴۸) امکان ایجاد برهم‌کنش بهتر با فصل مشترک زمینه را فراهم می‌سازد، درحالی‌که عامل‌دار شدن، چسبندگی قوی بین نانو تیتانیا و زمینه را از طریق اتصال کوردیناسیون فراهم می‌سازد. به همین دلیل است که نانو الیاف TiO_2 در زمینه رزین با استحکام بالا دارند (شکل ۳b)، درحالی‌که ذرات شیشه که ناسازگار با زمینه پلیمری هستند، اتصال ضعیفی با زمینه برقرار کرده‌اند (شکل ۳a).

یکی دیگر از خواص مکانیکی بسیار مهم سیمان استخوان K_{IC} است که به عنوان توانایی سیمان برای در جذب انرژی ترک در زمینه مطرح است که عمدتاً تحت تاثیر چسبندگی پرکننده و زمینه است. همانطور که در شکل ۳a نشان داده شده است، ذرات شیشه در سطح شکست سیمان مشخص است که به علت چسبندگی ضعیف ذرات آن با زمینه است. این چسبندگی ضعیف موجب تسریع جدایش ذرات در حین بارگذاری کششی و در نتیجه میکروتخلخل‌های درون زمینه است.

این میکرو تخلخل‌ها با ترک ادغام شده و انتشار خود را از طریق زمینه سرعت می‌بخشد. نانو الیاف TiO_2 با ایجاد چسبندگی قوی و همچنین افزایش برهم‌کنش فصل مشترک با زمینه موجب افزایش استحکام می‌شوند که این مطلب را می‌توان در شکل ۳b از فصل مشترک منسجم بین نانو الیاف TiO_2 و سیمان زمینه دریافت. این چسبندگی قوی ممکن است به سیمان اصلاح شده در برابر انتشار و در نتیجه انحراف ترک و تولید حفرات ناشی از جدایش ذرات شیشه کمک کند که توسط سطوح شکست ناهموار مشاهده شده تایید می‌شود.

با این حال، در ۲ درصد وزنی، نانو الیاف TiO_2 تمایل به کلوخه شدن و ایجاد اتصال ضعیف زمینه و در پی آن خواص مکانیکی کمتر در مقایسه با کامپوزیت ۱ درصد وزنی دارند (شکل ۳c). نتایج به دست آمده برای استحکام خمشی سیمان تقویت شده و نمونه کنترل در جدول ۱ آورده شده است، که می‌توان با در نظر گرفتن درجه چسبندگی فصل مشترک پرکننده و زمینه توضیح داده شود. بارگذاری خمشی با ایجاد تنش در نمونه سیمان می‌تواند به جدایی پرکننده از زمینه منجر شود.

هنگامی‌که ترک در حین رشد به پرکننده برخورد می‌کند، انتشار بیشتر آن مستلزم انرژی اضافی برای جدا کردن فصل مشترک پرکننده/زمینه است؛ از این رو سیمان تقویت شده با ۱ درصد وزنی نانو الیاف TiO_2 افزایش استحکام خمشی دارد که با افزایش در مدول خمشی همراه است. مقدار استحکام خمشی و مدول کامپوزیت، همانند K_{IC}، در بیش از ۱ درصد وزنی شروع به کاهش می‌کند ولی با افزایش بیشتر نانو الیاف TiO_2 به دلیل آگلومره‌های مشاهده شده در زمینه سیمان کاهش می‌یابد.



شکل ۴. میزان نسبی سلول‌های استئوبلاست بر روی سطح نمونه سیمان شاهد و کامپوزیتی حاوی ۱ درصد نانوتیتانیا.

۴- نتیجه‌گیری

سیمان پلیمری نورپخت حاوی نانوالیاف TiO_2 در زمینه سیمان Fuji II LC به منظور افزایش خواص مکانیکی آن با موفقیت معرفی شد. نسبت ابعادی بالا (۱۴۸:۱) و عامل‌دار کردن نانو الیاف امکان ایجاد چسبندگی و پیوستگی قوی مرزها را فراهم می‌کند. سیمان حاوی ۱ درصد نانو الیاف تیتانیا بهترین خواص مکانیکی را در شرایط غوطه‌وری در میان سایر نمونه‌ها نشان داده شد. افزودن ۱ درصد نانو الیاف هم خواص مکانیکی بهتر و هم خواص زیست‌سازگاری مناسبی برای سیمان کامپوزیتی فوق فراهم می‌سازد که باعث می‌شود این افزودنی یک افزودنی ایده آل برای تقویت استحکام رزین‌های بر پایه پلی هیما با کاربرد دندانی باشد.

سپاسگزاری

وظیفه خود می‌دانیم از راهنمایی‌های ارزنده اساتید صاحبنظر و همکاری مسئولین و کارشناسان محترم آزمایشگاه‌های پژوهشگاه مواد و انرژی تمام افرادی که ما را در انجام این تحقیق یاری نمودند تشکر و قدردانی نماییم.

مراجع

1. G. J. Mount, *An Atlas of Glass-Ionomer Cements*, A Clinician's Guide, Martin Dunitz Pub., (2001).
2. S. Gladys, B. van Meerbeek, M. Braem, P. Lambrechts, G. Vanherle, *Comparative Physico-mechanical Characterization of New Hybrid Restorative Materials with Conventional Glass-ionomer and Resin Composite Restorative Materials*. J. Dent. Res., 76 (1997) 883.
3. V. Lasa, Poly (methylmethacrylate) bone cement: *Chemical Composition and Chemistry*. In: D. Sanjukta, editor. Orthopaedic bone cements. Boca Raton: CRC (2008).
4. B. Marrs, R. Andrews, T. Rantell, D. Pienkowski, *Augmentation of acrylic bone cement with multiwall carbon nanotubes*. J. Biomed. Mater. Res. 77A (2006) 269–76.
5. A. Bowman, T. Manley, *The elimination of breakages in upper dentures by reinforcement with carbon fibre*. Br. Dent. J. 156 (1984) 87–9.
6. H. Stipho, *Effect of glass fiber reinforcement on some mechanical properties of autopolymerizing polymethyl methacrylate*. J. Prosthet. Dent. 79 (1998) 580–4.
7. D. E. Ruddell, M. M. Maloney, J. Y. Thompson, *Effect of novel filler particles on the mechanical and wear properties of dental composites*. Dent. Mater. 18 (2002) 72–80.
8. L. Topoleski, P. Ducheyne, J. Cuckler, *The fracture toughness of titanium-fiber-reinforced bone cement*. J. Biomed. Mater. Res. 26 (1992) 1599–617.
9. K. Goto, J. Tamura, S. Shinzato, S. Fujibayashi, M. Hashimoto, M. Kawashita, et al. *Bioactive bone cements containing nano-sized titania particles for use as bone substitutes*. Biomaterials, 26 (2005) 6496–505.
10. S. M. Khaled, R. Sui, P. A. Charpentier, A. S. Rizkalla, Synthesis of TiO_2-PMMA nanocomposite: *using methacrylic acid as a coupling agent*. Langmuir. 23 (2007) 3988–95.
11. C. Giordano, F. Causa, L. Di Silvio, L. Ambrosio, *Chemical-physical and preliminary biological properties of poly* (2-hydroxyethylmethacrilate) / poly - (ε-caprolactone) / hydroxyapatite composite, J. Mater. Sci. Mater. Med. 18 (2007) 653-660.
12. F. P. Rotzinger, J. M. Kesselman-Truttmann, S. J. Hug, V. Shklover, M. Gratzel, *Structure and vibrational spectrum of formate and acetate adsorbed from aqueous solution onto the TiO_2 rutile (1 1 0) surface*. J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 5004-17.