

## اثر افزودن پلیمر کیتوسان بر خواص ساختاری و گیرشی سیمان دندان بر پایه کلسیم سیلیکات

فاطمه پناهی<sup>۱</sup>، سید محمود ربیعی\*<sup>۱</sup>، سمیه غفاری<sup>۲</sup>، رضا شیدپور<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، گروه مهندسی مواد، بابل، ایران.

<sup>۲</sup>دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پزشکی، تهران، ایران.

<sup>۳</sup>دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده نانو فناوری، تهران، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۱۰/۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۱۱/۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۱۱/۱۰

**چکیده** در سالهای اخیر کامپوزیت‌های سیمانی بر پایه کلسیم سیلیکات‌ها برای کاربردهای پزشکی مورد توجه قرار گرفته‌اند. سیمان‌های کلسیم سیلیکاتی جزء دسته سیمان‌هایی هستند که در ترمیم ریشه دندان استفاده می‌شوند. هدف از انجام این پژوهش تهیه سیمان کامپوزیتی کلسیم سیلیکاتی جدیدی جهت حفظ و تقویت خواص مطلوب این سیمان‌ها می‌باشد. در این تحقیق، کامپوزیت سیمان دندان بر پایه کلسیم سیلیکات تهیه گردید و اثر افزودن پلیمر زیست تخریب پذیر و زیست سازگار کیتوسان بر خواص گیرشی و ساختاری آن مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش از ترکیب کلسیم سیلیکاتی، دی کلسیم فسفات (DCP) و اکسید بیسموت ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) به عنوان فاز پودری و از پلیمر کیتوسان به صورت محلول ۲٪ حل شده در اسید استیک ۱٪ به عنوان فاز مایع، استفاده گردید. هم‌چنین نمونه کنترل از طریق مخلوط کردن فاز پودری با آب مقطر به عنوان فاز مایع به دست آمد. براساس نتایج به دست آمده، با افزودن پلیمر کیتوسان، زمان گیرش سیمان کامپوزیتی از ۵۱ دقیقه به ۶۷ دقیقه تغییر یافت. هم‌چنین حضور کیتوسان باعث کاهش جزئی استحکام فشاری گردید. میزان زیست‌فعالی این سیمان‌ها به مدت ۱۴ روز در محلول شبیه سازی بدن (SBF) مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها در قبل و بعد از غوطه‌وری در محلول SBF، توسط دستگاه SEM مورد بررسی ریزساختاری و توسط دستگاه XRD مورد شناسایی فازی قرار گرفتند. ترکیب سیمان در قبل از غوطه‌وری شامل فازهای اولیه (فازهای کلسیم سیلیکاتی و کلسیم فسفاتی) بود که با گذشت ۱۴ روز غوطه‌وری در محلول SBF، به فازهای لایه‌ای شکل هیدروکسی آپاتیت تبدیل شدند و افزودن کیتوسان، تاثیری بر تشکیل فاز نهایی آپاتیت نداشته است.

**کلمات کلیدی:** کامپوزیت، سیمان کلسیم سیلیکاتی، کیتوسان، سیمان دندان، آپاتیت.

## Effect of Chitosan Polymer on Structural and Setting Properties Calcium Silicate Based on Dental Cement

Fateme Panahi<sup>1</sup>, Seyed Mahmood Rabiee\*<sup>1</sup>, Somayeh Ghaffari<sup>2</sup>, Reza Shidpoor<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Noshirvani University of Technology, Department of Materials, Babol, Iran.

<sup>2</sup>Amirkabir University of Technology, Department of Biomedical Engineering, Tehran, Iran.

<sup>3</sup>Shahid Beheshti University, Department of Nanotechnology, Tehran, Iran.

**Abstract** In recent years, cement composites based on calcium silicate have been more generally considered for medical applications. Calcium silicate Cement are among the categories that are used in dental root canal treatment. The aim of this study is to make new calcium silicate cement to preserve and strengthen desirable properties of this type of cements. In this study, composite dental cement based on calcium silicate was prepared. Then effect of adding biodegradable and biocompatible polymer such as chitosan on setting properties and its structure were studied. In this study, a combination of calcium silicate, dicalcium phosphate (DCP) and bismuth oxide ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) as powder phase and 2% solution of the chitosan dissolved in 1% acetic acid solution as liquid phase, was used. As well as control sample was obtained by mixing the powder with distilled water as the liquid phase. Based on the obtained results, setting time of composite cement was changed from 51 to 67 minutes by adding chitosan polymer. Presence of chitosan also reduced the compressive strength a little. the bioactivity of the cement were studied in a solution of simulated body (SBF) for 14 days. the samples were analyzed by SEM to identify the microstructure and by XRD to determine crystal structure. The composition of cement before incubation in SBF was included early phases (phase calcium silicate and calcium phosphate) that after 14 days of immersion in SBF, they were converted to layer-shaped hydroxy apatite and the presence of chitosan had not any influence on the final phase of hydroxy apatite.

**Keywords:** Composite, Calcium silicate cement, Chitosan, Dental cement, Apatite.

## ۱- مقدمه

ریشه دندان به دلیل عوامل گوناگون دچار پوسیدگی می‌شود و نیازمند ترمیم است. یک ماده پرکننده ریشه دندان، باید غیرسمی و زیست‌سازگار باشد، از ثبات رنگی و ابعادی خوبی برخوردار باشد، به رطوبت حساس نباشد، تحریک کننده تشکیل سمثوم بوده و در مایع بافتی حل نشود و به سهولت قابل جای گذاری در موضع معیوب باشد [۱ و ۲ و ۳]. تاکنون ماده‌ای که تمام این خصوصیات را دارا باشد در دسترس قرار نگرفته است و علم دندان پزشکی همواره به دنبال ماده‌ای مطلوب و ایده‌آل به این منظور بوده است. سیمان‌های MTA (Mineral Trioxide Aggregate) دسته‌ای از سیمان‌های کلسیم سیلیکاتی هستند که به دلیل زیست سازگاری مناسب در علم دندان پزشکی مورد استفاده قرار گرفته است. این سیمان‌های کلسیم سیلیکاتی، نخستین بار توسط دکتر تراپی نژاد و همکاران در سال ۱۹۹۳ در ساخت سیمان MTA مورد استفاده قرار گرفته است [۴ و ۵]. چهار جزء اصلی این سیمان شامل تری کلسیم سیلیکات، دی کلسیم سیلیکات، تری کلسیم آلومینات و تتراکلسیم آلومینو فریت می‌باشد [۶]. گیرش و سخت شدن این سیمان، نتیجه یک سلسله واکنش‌های شیمیایی هیدراتاسیون هم‌زمان و پی‌درپی بین مایع و اجزای پودری سیمان می‌باشد. در پدیده هیدراتاسیون واکنش شیمیایی اصلی، بین تری کلسیم سیلیکات و دی کلسیم سیلیکات با آب رخ می‌دهد که منجر به تولید ژل سیلیکات کلسیم هیدراته و کلسیم هیدروکساید می‌شود [۷]. کلسیم هیدروکساید مهم‌ترین فرآورده بیولوژیک واکنش هیدراتاسیون سیمان می‌باشد. این ماده علاوه بر زیست‌سازگاری عالی سبب تشکیل هیدروکسی آپاتیت در محیط بیولوژیک بدن می‌گردد. هیدروکسی آپاتیت با فرمول  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  زیست‌سازگار بوده و می‌تواند با بافت سخت بدن پیوندی مستقیم ایجاد کند و چسبندگی مطلوبی را به وجود آورد. به همین دلیل استفاده از این سیمان در اندودنتیک از محبوبیت زیادی برخوردار شده است [۸ و ۹ و ۱۰]. متأسفانه زمان گیرش طولانی و کاربری سخت در این نوع سیمان کلسیم سیلیکاتی سبب محدودیت کاربرد آن شده است.

رفتار هیدراتاسیون MTA به شدت متأثر از محیط اطراف خود است. بنابراین، تحقیقاتی با موضوع ارتباط بین محیط و

رفتار هیدراتاسیون MTA انجام شد تا خواص کاربردی و ضد باکتریایی آن را بهبود بخشند. در تحقیقی که توسط لی و همکاران انجام شد [۱۱]، دیده شد که هرچه pH محیط کمتر باشد (کمتر از ۵)، حل شدن اجزاء مشخصی مانند  $C_2S$ ،  $C_3S$  و  $C_3A$  در MTA به تعویق می‌افتد. بنابراین واکنش هیدراتاسیون MTA به تاخیر می‌افتد. استو و همکاران نیز سعی کردند با استفاده از کلروهگزیدین گلوکونات (۰/۱۲٪) به جای آب استریل به عنوان جزء مخلوط شونده با سیمان، فعالیت ضدباکتریایی MTA را افزایش دهند [۱۲]. در تحقیقی دیگر، کوگان و همکاران با اضافه کردن ۵٪  $CaCl_2$  و نیز استفاده از محلول ژل NaOCl و ژل K.Y، زمان گیرش سیمان MTA را به حدود ۲۰-۲۵ دقیقه کاهش دادند، اما استحکام فشاری نیز به میزان زیادی کاهش یافت [۱۲]. در تحقیقی که توسط هوانگ و همکاران انجام شد [۱۳]، از ترکیباتی مانند بافر Tris-HCl، ۱۵٪ NaOH،  $Na_2HPO_4$ ، ۱۵٪ CaOH،  $Na_2HPO_4$  و به عنوان سرعت‌دهنده به گیرش سیمان استفاده شد. علاوه بر این، مشاهدات مورفولوژیک نشان دادند که MTA ای که با آب استریل هیدراته شده باشد، الگوی رشد هم بافت دارد، که در آن کریستال‌های مکعبی و سوزنی شکل حضور دارند. ساختار مکعبی به عنوان ساختار غالب در محصول MTA حضور دارد، در حالی که ساختار سوزنی شکل کمیاب‌تر است و تمایل دارد تا در فواصل بین دانه‌های بین کریستال‌های مکعبی قرار بگیرد. هنگامی که MTA در محلول نمک نرمال هیدراته شود، تعداد بیشتری از کریستال‌های سوزنی شکل مشاهده می‌شوند، زیرا مکان‌های جوانه‌زنی بیشتری با افزایش غلظت یون‌های سدیم و کلر در محلول نمک به وجود می‌آیند. از سوی دیگر، هنگامی که MTA در EDTA (اتیلن دی آمین تترا استیک اسید) هیدراته شود، هیچ‌گونه ساختار کریستالی در محصولات آن مشاهده نمی‌شود. این موضوع بیانگر این نکته است که هیدراتاسیون MTA دچار مشکل شده و به علت انجام واکنش کی لیت (نوعی واکنش پلیمری است که در آن یون‌های فلزات در داخل حلقه‌های پلیمری حبس می‌شوند) بین یون‌های کلسیم و EDTA، جلوی پیشرفت واکنش هیدراتاسیون گرفته می‌شود. در سال‌های اخیر استفاده از پلیمر کیتوسان به دلیل زیست سازگاری مناسب مورد توجه محققین علم مهندسی پزشکی قرار گرفته است. پلیمر کیتوسان متشکل از گلوکز و N-استیل گلوکز آمین است که از دی‌استیل‌سیون کیتین به دست

به قرارگیری این نوع سیمان‌ها در استخوان فک، رفتار این ماده در محلول شبیه سازی شده با بدن مورد ارزیابی قرار گرفت.

## ۲-۲ بررسی ریزساختاری و فازی سیمان‌ها

جهت شناسایی فازی سیمان کامپوزیتی، آزمایش (XRD- Siemens D-500) بر روی نمونه‌های اولیه و غوطه‌ور شده در محلول SBF انجام گرفت. همچنین به کمک آزمایش SEM؛ (MIRA3 -TE-SCAN) بررسی‌های مورفولوژیکی سطح سیمان کامپوزیتی صورت پذیرفت.

## ۲-۳ مشخصه‌یابی سیمان کامپوزیتی با استفاده از FTIR<sup>۷</sup>

گروه‌های عاملی موجود در سطح نمونه‌های سیمانی در قبل و بعد از غوطه‌وری در محلول SBF در زمان ۱۴ روز به وسیله دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز انتقال فوریه (FTIR) مدل TENSOR27 شرکت BRUKER آلمان شناسایی شد. طیف در گستره طول موج بین  $400\text{ cm}^{-1}$  و  $4000\text{ cm}^{-1}$  جمع‌آوری شد.

## ۲-۴ بررسی خواص فیزیکی نمونه‌ها

به منظور بررسی زمان گیرش سیمان کامپوزیتی، از استاندارد ISO 9917 استفاده شد. همچنین استحکام فشاری سیمان کامپوزیتی با استفاده از دستگاه یونیورسال (SANTAM) با سرعت حرکت فک  $1\text{ mm/min}$  انجام شد. این آزمون برای پنج نمونه از هر گروه انجام گرفت. تمامی یافته‌های ثبت شده با استفاده از آنالیز واریانس و آزمون TTEST برای تعیین اختلاف بین گروه‌های مورد مطالعه مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفتند.  $P \leq 0.05$  به عنوان سطح معنی‌داری در نظر گرفته شد. جهت بررسی میزان تخریب‌پذیری این سیمان در محیط شبیه‌سازی شده با بدن، مقدار کلسیم ناشی از تخریب سیمان در محلول SBF توسط آزمون جذب اتمی<sup>۸</sup> (AAS) مورد بررسی قرار گرفت.

## ۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ و ۲ به ترتیب نتایج حاصل از آزمایش XRD سیمان‌های کامپوزیتی با فاز مایع آب و کیتوسان، قبل و بعد از

می‌آید. این پلیمر که کاربردهای فراوانی در صنایع غذایی، کشاورزی، محصولات آرایشی، پزشکی و دارویی دارد، علاوه بر دارا بودن زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری مناسب از خاصیت آنتی باکتریالی و آنتی آلرژیک نیز برخوردار است [۱۴ و ۱۵]. هدف از تحقیق حاضر، ساخت و بررسی سیمان کامپوزیتی کلسیم سیلیکات- کیتوسان جهت دستیابی به خواصی نظیر، زیست‌سازگاری و زیست‌فعالی بالا و حفظ و تقویت خواص مطلوب سیمان می‌باشد که با بررسی و تحلیل نتایج حاصله، میزان دستیابی به اهداف ذکر شده مشخص می‌گردد.

## ۲- روش تحقیق

مواد اولیه و آماده‌سازی نمونه سیمان کامپوزیتی دارای دو بخش پودری و مایع است که جزء پودری شامل سیمان کلسیم سیلیکاتی (سیمان سفید، ایران)، اکسید بیسموت ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )، سیلیکات (Core) و دی کلسیم فسفات (DCP, Merk) و از پودر کیتوسان و آب مقطر جهت ساخت فاز مایع استفاده گردید (BDC-C و BDC-W). جهت آماده‌سازی فاز پودری، مواد اولیه به‌طور همگن با نسبت‌های معین: ۲۰٪ اکسید بیسموت، ۳۰٪ دی کلسیم فسفات (DCP) و ۵۰٪ سیمان کلسیم سیلیکاتی به مدت ۲۰ دقیقه در آسیاب فست‌میل خردایش و مخلوط شدند و سپس از الک ۳۲۵ مش عبور داده شدند. جهت آماده‌سازی فاز مایع، محلول پلیمر کیتوسان ۲٪ در حلال اسید استیک ۱٪ ساخته شد. در این تحقیق نسبت فاز پودری به فاز مایع  $P/L=3.5\text{ (gr/ml)}$  در نظر گرفته شد.

## ۲-۱ بررسی زیست‌فعالی سیمان کامپوزیتی در محلول شبیه سازی بدن<sup>۱</sup> (SBF)

جهت بررسی زیست‌فعالی سیمان کامپوزیتی، نمونه‌های استوانه‌ای شکل ( $5 \times 12\text{ mm}^2$ ) به مدت ۱۴ روز درون محلول SBF با  $\text{pH}=7$  در انکوباتور با دمای  $37^\circ\text{C}$  قرار گرفتند. نمونه‌ها پس از گذشت ۱۴ روز، از محلول SBF خارج و به آرامی با آب مقطر شستشو داده شدند و برای آنالیز فازی و مورفولوژی در دمای اتاق خشک شده و مورد بررسی قرار گرفت. با توجه

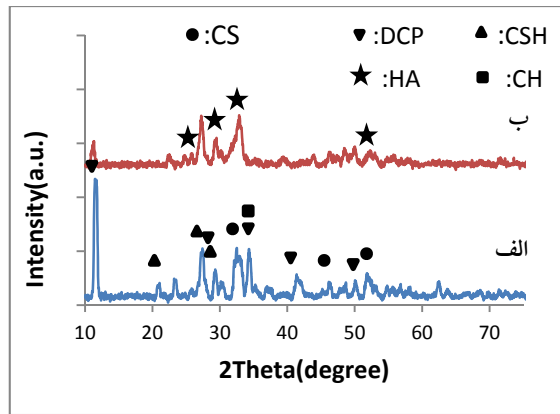
<sup>7</sup> Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

<sup>8</sup> Atomic absorption spectroscopy (AAS)

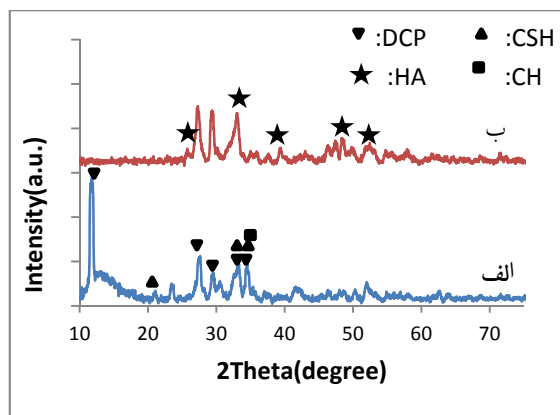
<sup>1</sup> Simulated body fluid (SBF)

<sup>3</sup> X-ray diffraction (XRD)

<sup>4</sup> Scanning Electron Microscope (SEM)



شکل ۱. الگوی XRD سیمان کامپوزیتی با فاز مایع کیتوسان. الف: قبل از غوطه‌وری در SBF، ب: بعد از غوطه‌وری در SBF.



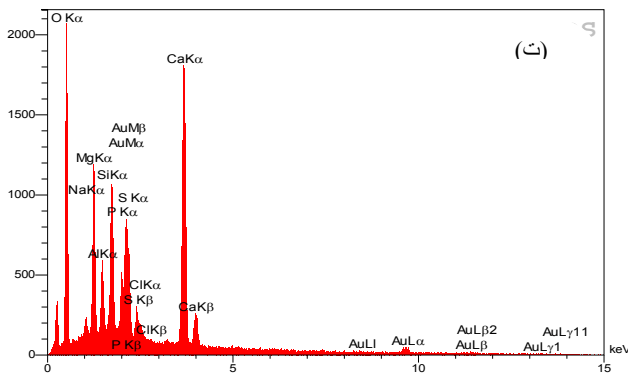
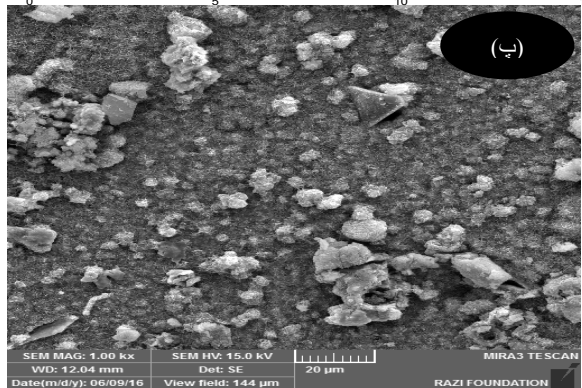
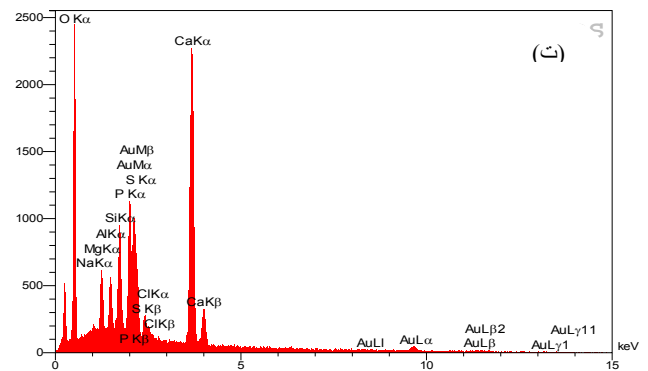
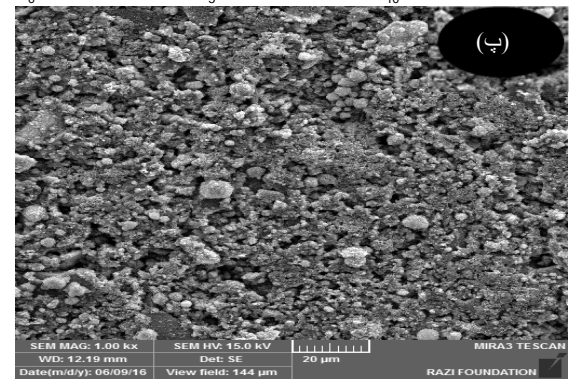
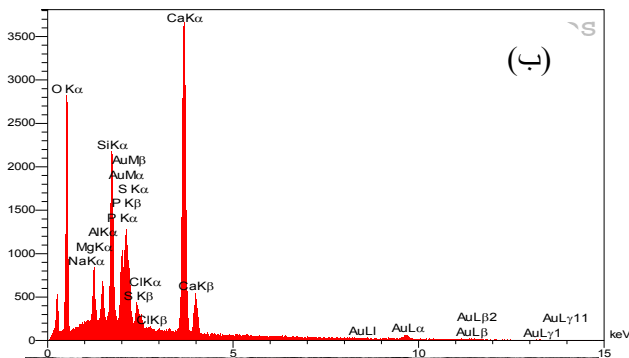
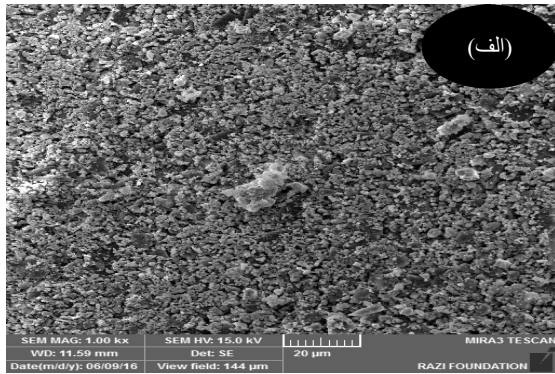
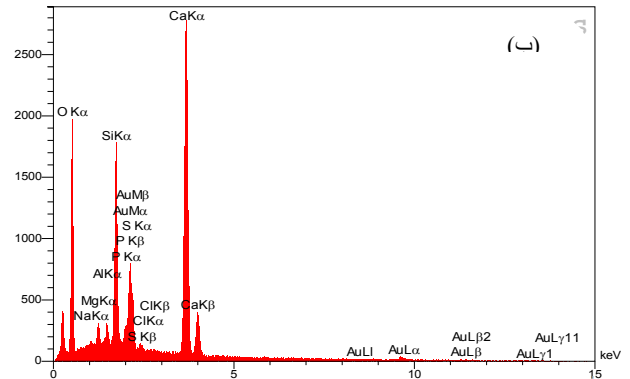
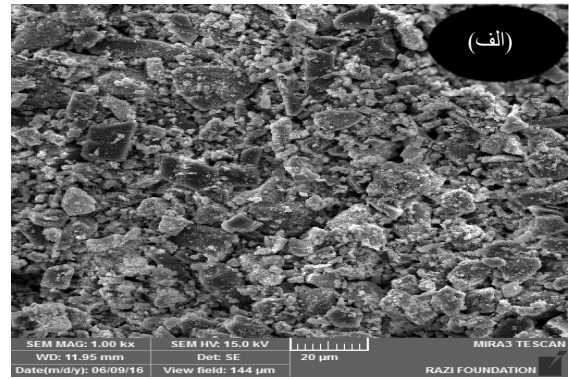
شکل ۲. الگوی XRD سیمان کامپوزیتی با فاز مایع آب مقطر. الف: قبل از غوطه‌وری در SBF، ب: بعد از غوطه‌وری در SBF.

### ۳-۱ بررسی مورفولوژی سیمان با استفاده از SEM

شکل های (۳) و (۴) به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به همراه EDS آنها از سطح سیمانهای کامپوزیتی با فاز مایع آب مقطر و کیتوسان را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۳-الف و ۴-الف که مربوط به ریزساختار سیمان کامپوزیتی قبل از غوطه‌وری در محلول SBF می‌باشد، ریزساختار محصولات واکنش هیدراتاسیون سیمان کامپوزیتی، شامل ذرات کلسیم سیلیکاتی و کلسیم فسفاتی، دیده می‌شود. سیمان کامپوزیتی حاوی کیتوسان سطوح صاف و هموار ذرات را نشان می‌دهد که می‌تواند ناشی از ویسکوزیته بالای کیتوسان و تشکیل یک لایه پلیمری روی سطح سیمان باشد. همچنین حضور فاز پلیمری کیتوسان مانع از رشد کریستالی و سوزنی شکل فازهای کلسیم سیلیکاتی شده است. حضور فازهای کلسیم سیلیکاتی و کلسیم فسفاتی نیز در EDS مشهود است.

قرار گرفتن در محلول شبیه سازی شده با بدن (SBF) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل‌های ۱-الف و ۲-الف، پراش اشعه X سیمان‌های کامپوزیتی قبل از غوطه‌وری در SBF نشان داده شده است، واکنش‌گرها و محصولات واکنش هیدراتاسیون سیمان کلسیم سیلیکاتی در هر دو سیمان کامپوزیتی قابل مشاهده است. اولین پیک قوی مربوط به فاز کلسیم فسفاتی برآشیت در زاویه  $11/59^\circ$  و  $2\theta = 11/70^\circ$  ظاهر شده است. زل کلسیم سیلیکات هیدراته (CSH) محصول هیدراتاسیون فازهای کلسیم سیلیکاتی موجود در سیمان، با شدت‌های متفاوتی در هر دو سیمان کامپوزیتی ظاهر شده‌اند. همچنین به دلیل هیدراتاسیون فازهای کلسیم سیلیکاتی، پیک مربوط به هیدروکسید کلسیم یا پرتلندیت  $(Ca(OH)_2)$  در هر دو سیمان کامپوزیتی قابل مشاهده است که این پیک‌ها در سیمان کامپوزیتی حاوی کیتوسان در اثر تشکیل محصولات هیدراتاسیون سیمان درون زنجیره‌ی پلیمری کیتوسان، اندکی جابه‌جا شده‌اند [۱۶]. شرط لازم برای پیوند مواد با بافت استخوانی تشکیل یک لایه سطحی هیدروکسی-آپاتیت (HA) در محیط فیزیولوژیکی بدن است [۱۷]. جهت تعیین زیست سازگاری، سیمان‌های کامپوزیتی سنتز شده در محلول SBF قرار گرفت. شکل ۱-ب و ۲-ب الگوی XRD سیمان‌های کامپوزیتی پس از غوطه‌وری در SBF را نشان می‌دهد. براساس پراش اشعه X، پیک هیدروکسید کلسیم در  $2\theta = 34/15^\circ$  پس از قرار گرفتن در SBF ناپدید شده و پس از ۱۴ روز غوطه‌وری، پیک‌های HA ظاهر شدند که این موضوع نشانگر آن است که بلورک‌های هیدروکسی‌آپاتیت توانسته‌اند بر روی سطح سیمان کامپوزیتی تشکیل شوند و سطح نمونه از هیدروکسی‌آپاتیت پوشانده شود. همچنین بعد از غوطه‌وری از شدت فاز برآشیت کاسته شده و مقداری از آن، صرف تشکیل هیدروکسی‌آپاتیت شده است. بنابراین فازهای اولیه با گذشت زمان نگره‌داری نمونه‌ها در SBF به هیدروکسی‌آپاتیت تبدیل شدند به طوری که بعد از ۱۴ روز بیشترین فاز موجود در سیمان آپاتیت بود. حضور پلیمر کیتوسان در سیمان کامپوزیتی، تأثیری در تشکیل فاز آپاتیتی نداشته است و در هر دو سیمان کامپوزیتی پس از گذشت ۱۴ روز غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول SBF، مواد اولیه واکنش‌دهنده مصرف شده و بیشترین فاز موجود در سیمان کامپوزیتی آپاتیت است.

خورنده بدن، توسط لایه‌هایی از بلورهای هیدروکسی آپاتیت پوشانده شده است که نتایج حاصل از آنالیز XRD نیز گواه این مدعا بوده است. رشد ترجیحی صفحات بلورهای هیدروکسی-آپاتیت سبب لایه‌لایه شدن رسوبات هیدروکسی آپاتیت شده است.

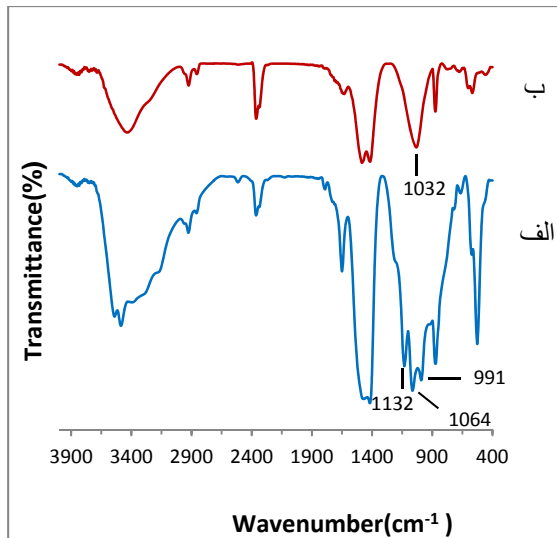


شکل ۳. تصاویر SEM و EDS سیمان کامپوزیتی BDC-W. الف و ب: قبل از غوطه‌وری در SBF، ب و ت: بعد از غوطه‌وری در SBF.

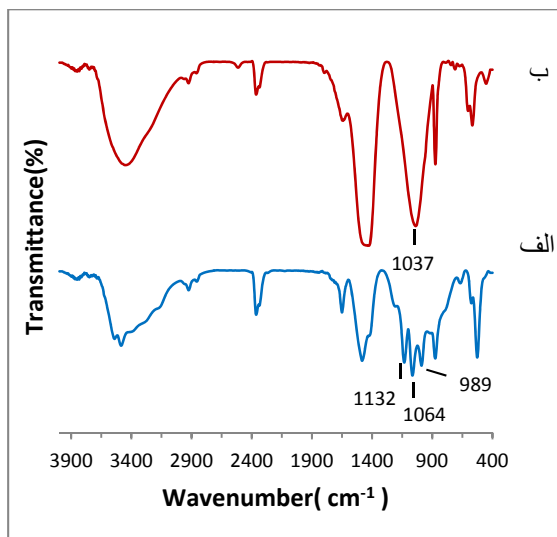
شکل ۳- پ و ۴- پ ریزساختار سیمان کامپوزیتی پس از ۱۴ روز غوطه‌وری در SBF را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، سطح سیمان ضمن تخریب در محیط

شکل ۴. تصاویر SEM و EDS سیمان کامپوزیتی BDC-C. الف و ب: قبل از غوطه‌وری در SBF، پ و ت: بعد از غوطه‌وری در SBF.

## ۲-۳ بررسی آنالیز FTIR سیمان کامپوزیتی



شکل ۵. طیف FTIR سیمان کامپوزیتی BDC-W. الف: قبل از غوطه‌وری در SBF، ب: بعد از غوطه‌وری در SBF.



شکل ۶. طیف FTIR سیمان کامپوزیتی BDC-C. الف: قبل از غوطه‌وری در SBF، ب: بعد از غوطه‌وری در SBF.

## ۳-۳ بررسی خواص فیزیکی و تخریب پذیری سیمان

مدت زمان لازم جهت گیرش سیمان از مهم‌ترین پارامترهای کلینیکی مورد توجه دندان پزشکی می‌باشد. جراح پس از این زمان است که می‌تواند نسبت به بستن و پانسمان زخم اقدام نماید. زمان گیرش و استحکام فشاری هر دو سیمان کامپوزیتی در جدول ۱ مقایسه شده است. با توجه به نتایج به‌دست آمده، حضور کیتوسان در سیمان کامپوزیتی سبب ایجاد تغییر معنی‌داری نشده است اما در زمان گیرش اختلاف معنی‌داری بین نمونه BDC-W و BDC-C مشاهده گردید ( $P \leq 0.05$ ). براساس مطالعات ترابی نژاد و همکاران [۶]، متوسط زمان سخت شدن MTA،  $165 \pm 5$  دقیقه می‌باشد. بنابراین،

نتایج حاصل از آنالیز FTIR سیمان‌های کامپوزیتی حاوی آب مقطر و کیتوسان، قبل و بعد از غوطه‌وری در محلول SBF در شکل‌های (۵) و (۶) آمده است. براساس آنالیز FTIR نمونه‌ها، قبل از غوطه‌وری در محلول SBF در شکل ۵-الف و ۶-الف، پیک‌های قوی موجود در حوالی عدد موج  $526 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات خمشی Si-O خارج صفحه‌ای مربوط است. پیک‌های مربوط به گروه کربنات‌ها در حوالی عدد موج  $875 \text{ cm}^{-1}$  و عدد موج بین  $1480 - 1420 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که در اثر واکنش  $\text{CO}_2$  موجود در هوا با هیدروکسید کلسیم ایجاد شده است. پیک‌های ایجاد شده در حوالی عدد موج  $3539 \text{ cm}^{-1}$  به گروه عاملی OH و در حوالی  $3485 \text{ cm}^{-1}$  به آب جذب شده توسط سطح سیمان تعلق دارد. پیک‌های ظاهر شده در حوالی عدد موج  $1132, 1064, 989, 875 \text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده ارتعاشات P-O(H) و P-O در گروه‌های  $\text{HPO}_4^{2-}$  است. با توجه به آنالیز FTIR سیمان‌های کامپوزیتی، بعد از غوطه‌وری در محلول SBF در شکل‌های ۵-ب و ۶-ب پیک‌های مربوط به آب جذب شده در سطح سیمان در حوالی عدد موج  $3447 \text{ cm}^{-1}$  در اثر غوطه‌وری به باند پهن و گسترده‌ای تبدیل شده است و محصولات هیدراتاسیون با هم پیوند شدن با آب افزایش یافته‌اند. نوار جذب چندشاخه‌ای مربوط به گروه فسفات‌ها، بعد از غوطه‌وری در محلول SBF در اثر تبدیل برایشیت به هیدروکسی‌آپاتیت به یک نوار جذب تک‌شاخه‌ای در حوالی عدد موج  $1032$  و  $1037 \text{ cm}^{-1}$  تبدیل شده است که این باند قوی  $\text{PO}_4^{3-}$  نشانگر حضور HA است. هم‌چنین پیک موجود در عدد موج  $989 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{HPO}_4^{2-}$ ، بعد از غوطه‌وری ناپدید شده است که نشانگر مصرف فاز برایشیت و تبدیل آن به هیدروکسی‌آپاتیت است. پیک‌های ظاهر شده در نزدیکی عدد موج  $566 \text{ cm}^{-1}$  حرکات خمشی گروه فسفات‌ها در شبکه هیدروکسی‌آپاتیت مربوط است. حضور گروه‌های عاملی هیدروکسیل و فسفات‌ها در ساختار سیمان‌های کامپوزیتی، حضور فاز HA را تایید می‌کنند [۱۸]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، شدت سایر پیک‌ها در مقابل پیک‌های مربوط به گروه‌های عاملی فاز HA ناچیز است که این موضوع بیانگر زیست‌فعال بودن این سیمان کامپوزیتی در محلول فیزیولوژیک است.

کامپوزیتی تهیه شده، به دلیل توانایی تشکیل فاز زیست فعال هیدروکسی آپاتیت بر روی سطح، از پتانسیل خوبی جهت استفاده در درمان ریشه دندان برخوردار خواهد بود.

- حضور کیتوسان سبب افزایش زمان گیرش شده است اما تغییر محسوسی در استحکام فشاری ایجاد نکرده است.

### مراجع

1. Torabinejad, M., Walton, R., Endodontics: Principles & practice. 4th Ed. St. Louis. Missouri: W.B.Sunders, Elsevier, 24 (2009) 424-444.
2. Glickman, G.N., Hartwell, G.R., Endodontic Surgery In: Ingle, J.I., Bakland, L.K., Endodontics. 6th Ed. Hamilton, Ontario: BC-Decker (2008), Chaps 29,33:1019-1054,1233-1294.
3. Chueh, L.H., Ho, T.C., Kuo, T.C., et al. Regenerative endodontic treatment for necrotic immature permanent teeth, Journal of Endodontics, 35 (2009) 160-4.
4. Lee, S.J., Monsef, M., Torabinejad, M., Sealing ability of a mineral trioxide aggregate for repair of lateral root perforations, Journal of Endodontics, 19(11) (1993) 541-4.
5. Torabinejad, M., Watson, T.F., Pitt Ford, T.R., Sealing ability of a mineral trioxide aggregate when used as a root end filling material, Journal of Endodontics, 19(12) (1993) 591-595.
6. Torabinejad, M., Hong, C.U., McDonald, F., Pitt Ford, T.R., Physical and chemical properties of a new root-end filling material, Journal of Endodontics, 21(7) (1995) 349-53.
7. Camilleri, J., Hydration mechanisms of mineral trioxide aggregate, International Endodontic Journal, 40(6) (2007) 462-470.
8. Sarkar, N.K., Caicedo, R., Ritwik, P., Moiseyeva, R., Kawashima, I., Physicochemical basis of the biologic properties of mineral trioxide aggregate, Journal of Endodontics, 31(2) (2005) 97-100.
9. Asgary, S., Eghbal, M.J., Parirokh, M., Ghanavati, F., Rahimi, H., A comparative study of histologic response to different pulp capping materials and a novel endodontic cement, Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod, 106(4) (2008) 609-14.
10. Shackelford, J.F., Bioceramics, Gordon & Breach Sci., (1999).
11. Torabinejad, M., Pitt Ford, T.R., McKendry, D.J., Abedi, H.R., Miller, D.A., Kariyawasam, S.P., Histologic assessment of mineral trioxide aggregate as a root-end filling in monkeys, Journal of Endodontics, 23(4) (1997) 225-8.
12. Lu, Q., Lattanzi, M.W., Chen, Y., Kou, X., Li, W., Fan, X., Unruh, K.M., Chen, J.G., Xiao, J.Q., Supercapacitor Electrodes with High-Energy and Power Densities Prepared from Monolithic NiO/Ni Nanocomposites, Angew. Chem. Int. Ed., 50 (2011) 6847-6850.
13. Kang, J., Hirata, A., Kang, L., Zhang, X., Hou, Y., Chen, L., Li, C., Fujita, T., Akagi, K., Chen, M., Enhanced Supercapacitor Performance of MnO<sub>2</sub> by Atomic Doping, Angew. Chem. Int. Ed., 52 (2013) 1664-1667.
14. Zhuo, L., Wu, Y., Ming, J., Wang, L., Yu, Y., Zhang, X., Zhao, F., Facile synthesis of a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-carbon nanotube composite and its superior performance as an anode

سیمان‌های کامپوزیتی تهیه شده در این تحقیق از زمان گیرش مناسب‌تری در مقایسه با MTA برخوردار هستند. میزان تغییرات یون کلسیم موجود در محلول SBF می‌تواند معیاری جهت تخریب‌پذیری سیمان سنتز شده باشد. آزادسازی یون کلسیم از نظر بیولوژیکی در کاربردهای پزشکی مانند اندودسازی پوشش پالپ مهم است. میزان یون کلسیم در محلول SBF اولیه معادل ۹۱ ppm اندازه‌گیری شد. سپس غلظت یون کلسیم در محلول SBF شامل نمونه‌ها پس از ۱۴ روز مورد بررسی قرار گرفت و مقدار غلظت یون کلسیم محلول SBF حاوی سیمان کامپوزیتی محاسبه گردید که نشان‌دهنده تخریب سیمان و رهایش یون کلسیم از سیمان می‌باشد. تغییرات غلظت یون کلسیم در هر دو سیمان کامپوزیتی رخ داده است. افزایش در غلظت یون‌های کلسیم سبب می‌شود تا پوشش لایه‌های آپاتیتی رسوب یافته روی سطح سیمان افزایش یابد [۱۹]. در سیمان کامپوزیتی با فاز مایع کیتوسان، میزان رهایش یون کلسیم در مقایسه با فاز مایع آب مقطر کاهش یافته است که این کاهش غلظت یون کلسیم با گذشت ۱۴ روز، می‌تواند بیانگر مصرف یون کلسیم محلول فوق اشباع با گذشت زمان باشد. این مطلب به این معنی است که یون کلسیم در تشکیل لایه آپاتیتی نقش داشته است و در طی فرآیند رسوب فاز هیدروکسی آپاتیت، مصرف شده است.

جدول ۱. خواص فیزیکی و تخریب‌پذیری سیمان‌های کامپوزیتی.

سیمان کامپوزیتی	زمان گیرش (Min)	استحکام فشاری (Mpa)	رهایش یون کلسیم (ppm)
BDC-W	۵۱±۵/۴۲	۳/۵۸±۰/۱۳۶	۵۷۹
BDC-C	۶۷±۲/۶۳	۳/۵۳±۰/۱۷۰	۳۸۹

### ۴- نتیجه‌گیری

- با توجه به تشکیل فاز آپاتیتی در هر دو سیمان کامپوزیتی، افزودن پلیمر کیتوسان تغییری در نوع فازهای تشکیل شده و محصول نهایی ایجاد نکرده است و هر دو سیمان از زیست‌فعالیت خوبی برخوردار است.

- براساس بررسی فازهای تشکیل شده و نتایج خواص فیزیکی، ریزساختاری، مشخص گردید که سیمان

- material for Li-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 1141-1147.
15. Dong, X.-C., Xu, H., Wang, X.-W., Huang, Y.-X., Chan-Park, M.B., Zhang, H., Wang, L.-H., Huang, W., Chen, P., 3D Graphene-Cobalt Oxide Electrode for High-Performance Supercapacitor and Enzymeless Glucose Detection, *ACS Nano*, 6 (2012) 3206-3213.
  16. Zhang, X., Shi, W., Zhu, J., Kharistal, D.J., Zhao, W., Lalia, B.S., Hng, H.H., Yan, Q., High-Power and High-Energy-Density Flexible Pseudocapacitor Electrodes Made from Porous CuO Nanobelts and Single-Walled Carbon Nanotubes, *ACS Nano*, 5 (2011) 2013-2019.
  17. Huang, H., Liu, Y., Wang, J., Gao, M., Peng, X., Ye, Z., Self-assembly of mesoporous CuO nanosheets-CNT 3D-network composites for lithium-ion batteries, *Nanoscale*, 5 (2013) 1785-1788.
  18. Xiang, J.Y., Tu, J.P., Zhang, L., Zhou, Y., Wang, X.L., Shi, S.J., Self-assembled synthesis of hierarchical nanostructured CuO with various morphologies and their application as anodes for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 195 (2010) 313-319.
  19. Wang, B., Wu, X.-L., Shu, C.-Y., Guo, Y.-G., Wang, C.-R., Synthesis of CuO/graphene nanocomposite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 10661-10664.
  20. Zhou, J., Ma, L., Song, H., Wu, B., Chen, X., Durable high-rate performance of CuO hollow nanoparticles/graphene-nanosheet composite anode material for lithium-ion batteries, *Electrochim. Commun.*, 13 (2011) 1357-1360.
  21. Dubal, D.P., Gund, G.S., Lokhande, C.D., Holze, R., CuO cauliflowers for supercapacitor application: Novel potentiodynamic deposition, *Mater. Res. Bull.*, 48 (2013) 923-928.
  22. Stoller, M.D., Park, S., Zhu, Y., An, J., Ruoff, R.S., Graphene-Based Ultracapacitors, *Nano Lett.*, 8 (2008) 3498-3502.
  23. Hummers Jr, W.S., Offeman, R.E., Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1339-1339.
  24. Fakhri, A., Adsorption characteristics of graphene oxide as a solid adsorbent for aniline removal from aqueous solutions: Kinetics, thermodynamics and mechanism studies. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2013.
  25. Pendashteh, Afshin, Moosavifard, Seyyed Ebrahim, Rahmanifar, Mohammad S., Highly Ordered Mesoporous CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanowires, a Promising Solution for High-Performance Supercapacitors, *Chemistry of Materials*.
  26. Lee, J.W., Hall, A.S., Kim, J.-D., Mallouk, T.E., A Facile and Template-Free Hydrothermal Synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanorods on Graphene Sheets for Supercapacitor Electrodes with Long Cycle Stability, *Chem. Mater.*, 24 (2012) 1158-1164.
  27. Mai, Y.J., Wang, X.L., Xiang, J.Y., Qiao, Y.Q., Zhang, D., Gu, C.D., Tu, J.P., CuO/graphene composite as anode materials for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 2306-2311.
  28. Hu, C. C., Tsou, T. W., *Electrochim. Commun.* 2002, 4, 105.