

## Investigation of Mechanical Properties of Fibrous Sol Gel Derived Bioglass/Calcium Phosphate Cement Composite

N. Nezafati<sup>1</sup>, F. Moztarzadeh<sup>2\*</sup>, S. Hesaraki<sup>3</sup>, N. Nosoudi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> M.Sc Student, Medical Engineering School, Amir Kabir University, Tehran, Iran, n.nezafati@aut.ac.ir

<sup>2</sup> Professor, Medical Engineering School, Amir Kabir University, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Assistant Professor, Material Energy and Research Center (MERC), Karaj, Iran, saeedhesaraki@yahoo.com

<sup>4</sup> M.Sc Student, Medical Engineering School, Amir Kabir University, Tehran, Iran, n.nosoudi@aut.ac.ir

### Abstract

Calcium phosphate cements are among the formable calcium phosphate cements which are widely used for reconstruction of hard tissue injuries. Unfortunately, due to low mechanical strength, the application of such materials is only limited to non-load bearing like skull.

We have investigated some mechanical and characteristics of a calcium phosphate cement which was reinforced with glass fiber. Compressed strength, setting time, phase composition and microstructure of the composite cement were among the cases which were investigated using appropriate techniques. The results indicated that adding only 15 weight percent of glass fiber (with about 100 $\mu$ m diameter) which was prepared using sol-gel method, does not show any meaningful change in the setting time of calcium phosphate cement. This period of time was estimated about 20 minutes.

Compressed strength of the cements without any fibers was 0.635MPa which was increased by adding fiber to 3.69MPa. The toughness of the cement was changed from 0.098KJ/m<sup>2</sup> for cement without any fibers to 0.545KJ/m<sup>2</sup> cement containing fibers. The XRD pattern of the composite samples which were maintained in the Ringer's solution showed that the reactant materials of the cement have almost thoroughly converted to hydroxyapatite which in this case does not show much difference with the non-fiber samples.

As a whole, it seems that using glass fiber prepared by sol-gel method can considerably increase mechanical strength and toughness of calcium phosphate. This occurs without any effect on the quality of the cement.

**Keywords:** Glass fibers, Sol gel, Calcium phosphate cement, Hydroxyapatite, Toughness

\* Corresponding author

Address: Fatollah Moztarzadeh, Medical Engineering School, Amir Kabir University, Hafez Ave, Tehran, Iran.  
Tel: +98 21 64542370  
Fax: +98 21 66468186  
E-mail: moztarzadeh@aut.ac.ir

## بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت الیاف شیشه زیست فعال تهیه شده به روش سل ژل / سیمان کلسیم فسفات

نادر نضافتی<sup>۱</sup>، فتح الله مضطرزاده<sup>۲\*</sup>، سعید حصارکی<sup>۳</sup>، نسیم نوسودی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناس ارشد، گروه بیومواد، دانشکده مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، تهران n.nezafati@aut.ac.ir

<sup>۲</sup> استاد، گروه بیومواد، دانشکده مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، تهران

<sup>۳</sup> استادیار، گروه سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج saeedhesaraki@yahoo.com

<sup>۴</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه بیومواد، دانشکده مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، تهران n.nosoudi@aut.ac.ir

### چکیده

سیمان‌های کلسیم فسفاتی از جمله سرامیک‌های کلسیم فسفاتی با قابلیت شکل‌دهی هستند که به‌طور وسیعی برای بازسازی آسیب‌های بافت سخت مورد استفاده قرار می‌گیرند اما متأسفانه استحکام مکانیکی کم این دسته از مواد باعث شده است که کاربرد آنها تنها به مکان‌های بدون تنش مانند جمجمه محدود شود. در این تحقیق خواص مکانیکی و برخی از خواص ساختاری سیمان کلسیم فسفاتی تقویت شده با الیاف شیشه‌ای ارزیابی شد. استحکام فشاری، زمان گیرش، ترکیب فازی و ریزساختار سیمان کامپوزیتی از جمله مواردی بودند که با روش‌های مناسب مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که زمان گیرش سیمان کلسیم فسفاتی با افزودن تنها ۱۵٪ وزنی الیاف شیشه‌ای (به قطر حدود  $100\mu\text{m}$ ) که به روش سل ژل تهیه شده بود، تغییر معناداری ندارد و این زمان حدود ۲۰ دقیقه بود. استحکام فشاری سیمان فاقد الیاف  $0.635\text{MPa}$  بود که با افزودن الیاف حدود ۴ برابر ( $3.69\text{MPa}$ ) افزایش یافت. چقرمگی سیمان نیز از  $0.098\text{kJ/m}^2$  برای سیمان فاقد الیاف به  $0.545\text{kJ/m}^2$  برای سیمان حاوی الیاف تغییر یافت. الگوی XRD نمونه‌های کامپوزیتی نگهداری شده در محلول رینگر نشان داد که مواد واکنشگر سیمان تقریباً به هیدروکسی‌آپاتیت تبدیل شده‌اند و از این نظر تفاوت چندانی با نمونه‌های فاقد الیاف ندارند. به‌طور کلی به نظر می‌رسد استفاده از الیاف شیشه‌ای تهیه شده به روش سل ژل توانسته است استحکام مکانیکی و چقرمگی سیمان کلسیم فسفات را به طور قابل توجهی افزایش دهد بدون آنکه بر روی خواص سیمان تأثیرگذار باشد.

واژه‌های کلیدی: الیاف شیشه‌ای، سل ژل، سیمان کلسیم فسفاتی، هیدروکسی‌آپاتیت، چقرمگی

\*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: تهران، خیابان حافظ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پزشکی

تلفن: ۶۴۵۴۲۳۷، دورنگار: ۶۶۴۶۸۱۸۶، پیام‌نگار: moztarzadeh@aut.ac.ir

## ۱- مقدمه

سیمان‌های کلسیم فسفاتی دسته‌ای از مواد زیستی هستند که از زیست سازگاری و هدایت استخوانی مناسب و نیز قابلیت شکل‌پذیری بالایی برخوردارند [۱]. از جمله کاربردهای این سیمان‌ها در جراحی گوش میانی و ستون فقرات، جراحی ترمیم سر و نیز به‌عنوان پرکننده استخوان است. مهمترین ویژگی‌های مطلوب سیمان‌های کلسیم فسفاتی عبارت‌اند از: قابلیت شکل‌دهی، امکان تشکیل فاز آپاتیت در دمای محیط، امکان به‌کارگیری عوامل زیستی در ترکیب سیمان برای افزایش سرعت رشد استخوان. اما متأسفانه مهمترین محدودیت این سیمان‌ها استحکام مکانیکی کم و مقاومت خستگی پایین تحت بارهای مکانیکی است که کاربرد آنها را به محل‌های بدون بار محدود کرده است [۲، ۳].

تاکنون تلاش‌های بسیاری در زمینه بهبود خواص مکانیکی و رفع نقص استحکام سیمان، صورت گرفته است. از جمله کارهایی که در این زمینه انجام شده، استفاده از الیاف باز جذب پلیمری در ماتریس سیمانی است. زو<sup>۱</sup> و کوئین<sup>۲</sup> در مطالعه‌ای از الیاف پلیمری باز جذب با قطر زیاد (۲۲ μm) و درصد حجمی ۲۵٪ در ماتریس سیمانی استفاده کردند، مشاهده گردید که مقاومت خمشی ۳ برابر و چقرمگی حدود ۱۰۰ برابر بیشتر از حالت سیمان بدون تقویت کننده شد [۴]. از جمله فعالیت‌های دیگری که برای افزایش استحکام سیمان استخوانی انجام گرفته، قرار دادن میکرو ذرات PLGA<sup>۳</sup> درون ماتریس سیمانی کلسیم فسفاتی است. در این تحقیق که به‌وسیله لینک<sup>۴</sup> و همکاران صورت گرفت، کامپوزیت حاصل تحت آزمون مکانیکی (تست کشش<sup>۵</sup>)، بعد از ۴ و ۸ هفته کاشت درون عیوب جمجمه موش صحرایی، قرار گرفت. نتایج نشان داد که میزان استحکام برشی کامپوزیت نسبت به سیمان بدون میکروذرات افزایش قابل ملاحظه‌ای داشته است [۵]. فعالیت دیگری که این افراد برای افزایش استحکام مکانیکی انجام دادند، به‌کارگیری سیمان کلسیم فسفاتی تزریق‌پذیر حاوی فاکتور رشد β<sub>1</sub> است که با میکروذرات ژلاتین پر شده و در

استخوان ران خرگوش قرار گرفت [۶]. کار دیگری که در این زمینه صورت گرفته است، ساخت خمیر کامپوزیتی زیست تخریب پذیر<sup>۶</sup> قابل تزریق "پلی پروپیلن فومارات / بتا تری کلسیم فسفات"<sup>۷</sup> است که به دلیل ایجاد پیوند عرضی، خصوصیات و ویژگی‌های مکانیکی بهبود یافت [۷]. شیشه‌های زیست‌فعال<sup>۸</sup> دسته‌ای از مواد زیستی هستند که می‌توانند از طریق تشکیل یک لایه غنی از فسفات کلسیم در فصل مشترکشان با بافت‌های زنده بدن به آن بافت‌ها اتصال یابند [۸]. اخیراً الیاف شیشه‌ای با استفاده از ترکیب زیست‌فعال و به روش سل‌ژل تهیه و عوامل مؤثر بر شکل‌گیری الیاف مورد بررسی قرار گرفته است [۹].

هدف از این تحقیق ساخت سیمان کلسیم فسفاتی تقویت شده با الیاف شیشه‌ای تهیه شده به روش سل‌ژل به منظور بهبود بخشیدن به خواص مکانیکی سیمان بوده است، ضمن اینکه تأثیر الیاف بر سایر خواص سیمان از جمله زمان گیرش، تبدیلات فازی مواد سازنده سیمان وقتی که در رینگ<sup>۹</sup> قرار می‌گیرند و ریز ساختار سیمان نیز مورد بررسی واقع شده است.

## ۲- روش کار و مواد مورد استفاده

## ۲-۱- الیاف شیشه‌ای زیست‌فعال به روش سل‌ژل

برای ساخت الیاف شیشه‌ای به روش سل‌ژل طبق روش آریفیس<sup>۱۰</sup> [۹] عمل شد. به‌طور خلاصه ابتدا تری‌اتیل فسفات<sup>۱۱</sup> به درون محلول آب با pH اسیدی (۱/۵~pH) ریخته شد؛ سل<sup>۱۲</sup> حاصل در دمای اتاق به مدت ۴ ساعت هم زده شد. در ظرف جداگانه‌ای تترا اتیل اورتوسیلیکات<sup>۱۳</sup> به محلول آب و اتانول با pH اسیدی اضافه گردید. مخلوط به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. اتیل فسفات هیدرولیز شده به سل سیلیکا<sup>۱۴</sup> اضافه و برای ۱ ساعت دیگر هم زده شد. سپس کلسیم نترات<sup>۱۵</sup> به سل افزوده و ۱ ساعت هم زده شد. سل حاصله در دمای ۲۰°C و با سرعت ۵۰ دور بر دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم زده شد تا در نهایت ژل با گرانیوی ۴Pa.s - ۵ (مناسب برای شکل‌دهی به روش

<sup>1</sup> Xu<sup>5</sup> Push-out<sup>9</sup> Ringer Solution<sup>13</sup> Triethyorthosilicate<sup>2</sup> Quinn<sup>6</sup> Biodegradable<sup>10</sup> Ore'fice<sup>14</sup> Silica so<sup>3</sup> Poly DL Lactic co Glycolic Acid<sup>7</sup> Polypropilene fumarate/β-tericalcium phosphate<sup>11</sup> Triethyl Phosphate<sup>15</sup> Calcium nitrate<sup>4</sup> Link<sup>8</sup> Bioactive<sup>12</sup> Sol

### ۳- آزمایش‌های انجام شده

#### ۳-۱- آنالیز پراش پرتو ایکس<sup>۱۹</sup>

به منظور بررسی ترکیب فازی سیمان و الیاف موجود در آن، آنالیز فازی با دیفراکتومتر فیلیپس<sup>۲۰</sup> با نرخ روبش<sup>۲۱</sup> اشعه برابر  $\frac{2\theta}{s} = 0.02$  و روبش در محدوده ۵۰-۱۰ $^{\circ}$  انجام گرفت. طول موج اشعه ایکس Ang ۱/۵۴، آند دستگاه مس و فیلتر عنصر نیکل، شدت جریان ۳۰mA میلی آمپر و ولتاژ آن ۴۰kV کیلوولت بوده است.

به منظور انجام مطالعات فازی برای تعیین ترکیب نهایی سیمان حاوی الیاف و بدون آن با استفاده از روش XRD، تمامی سیمان‌های ساخته شده پس از ۲۴ ساعت قرارگیری در انکوباتور (۳۷ $^{\circ}$ C و ۱۰۰٪ رطوبت) و همچنین ۷ روز نگهداری در محلول رینگر مورد مطالعه فازی قرار گرفتند. محلول رینگر ساخت شرکت داروسازی ثامن مشهد به عنوان محلول فیزیولوژیک مشابه بدن استفاده شد. ترکیب مواد موجود در ۱۰۰mlit محلول رینگر در جدول ۱ ارائه شده است. قبل از انجام آنالیز XRD نمونه‌ها با دقت با آب مقطر شستشو و پس از خشک شدن در درجه حرارت محیط، آسیاب شدند. آنگاه مقدار مساوی و توزین شده از هر نمونه برای آزمایش ارائه شد.

#### ۳-۲- مطالعات ریزساختاری

بررسی ریزساختاری از سیمان‌های فسفات کلسیمی حاوی الیاف در زمان‌های مختلف نگهداری در محلول رینگر با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مدل کمبریج استریو اسکن اس ۳۶۰<sup>۲۲</sup> انجام گرفت.

۱- ترکیب محلول رینگر جدول

ترکیب	مقدار (g)
NaCl	۰/۸۶۰
KCl	۰/۸۳۰
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	۰/۰۳۳

اکستروژن<sup>۱۶</sup> حاصل شد. این ژل از سرنگ انسولین عبور داده شد و به صورت الیاف شکل‌دهی شد (شکل ۱) و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ $^{\circ}$ C خشک و سپس به منظور تثبیت در بوتله آلومینایی تا رسیدن به دمای ۷۰۰ $^{\circ}$ C با آهنگ ۳ $^{\circ}$ C/min حرارت داده شد و در نهایت به مدت ۲۴ ساعت در این دما نگهداری شد.

#### ۲-۲- روش تهیه سیمان کلسیم فسفاتی

پودر تتراکلسیم فسفات (TTCP) با فرمول  $Ca_4(PO_4)_2O$ ، از ترکیب ۱mol دی‌کلسیم فسفات دی‌هیدرات<sup>۱۷</sup> و ۱mol کربنات کلسیم تهیه و به مدت ۲ ساعت آسیاب گلوله‌ای<sup>۱۸</sup> شد. سپس در بوتله آلومینایی تا رسیدن به دمای ۱۵۰۰ $^{\circ}$ C با آهنگ ۷ $^{\circ}$ C/min حرارت داده شد و به مدت ۵ ساعت در این دما نگهداری شد، سپس بلافاصله از کوره خارج شد و در دمای محیط خنک شد. سپس مقدار ۱ دی‌کلسیم فسفات آبدار (DCPD) با فرمول  $CaHPO_4.2H_2O$  با مقدار ۱ مول از پودر TTCP به دست آمده در ظرف پلی اتیلنی در آسیاب ماهواره‌ای به مدت ۲۰ دقیقه و با سرعت ۳۲۰ دور بر دقیقه کاملاً مخلوط گردید. بخش مایع سیمان هم شامل ۰/۶ وزنی  $Na_2HPO_4$  بود. برای تهیه سیمان، پودر و مایع با نسبت ۳g/mlit مخلوط گردید.

#### ۲-۳- چگونگی تولید کامپوزیت

در ابتدا الیاف به نسبت وزنی ۱۵٪ وزنی (نسبت به مجموع وزن پودر و مایع به کار رفته) به پودر سیمانی اضافه شد و مایع سیمان به مخلوط پودر و فیبر اضافه شد (وزن الیاف در محاسبات نسبت P/L لحاظ نشد).



شکل ۱- نمونه‌ای از الیاف شیشه‌ای ساخته شده به روش سل ژل

<sup>16</sup> Extrusion  
<sup>20</sup> Philips PW3710

<sup>17</sup> Dicalcium Phosphate Dihydrate  
<sup>21</sup> Scan rate

<sup>18</sup> Ballmill  
<sup>22</sup> Stereoscan S 360, Cambridge

<sup>19</sup> X-ray diffraction

### ۳-۴- اندازه‌گیری زمان گیرش سیمان

مقدار مشخص پودر سیمان با نسبت  $P/L=3$  با جزء مایع  $Na_2HPO_4$  در غلظت‌های مختلف در یک ظرف شیشه‌ای مخلوط شد و خمیر سیمان در قالب تفلونی با ابعاد  $37 \times 22 \times 38$  mm قرار داده شد و زمان گیرش اولیه با استفاده از سوزن گیل‌مور<sup>۲۷</sup> طبق استاندارد ASTM C266-89 تعیین شد. زمان گیرش اولیه زمانی است که پس از آن زمان، سوزن گیل‌مور (با وزن  $113/4$  g و قطر فرورونده  $2/13$  mm) اثر قابل مشاهده‌ای روی سطح خمیر سیمان به وجود نیاورد.

### ۴- نتایج و بحث

جدول ۲ نتایج زمان گیرش و برخی از خواص مکانیکی سیمان تقویت شده با الیاف شیشه‌ای را در مقایسه با نمونه سیمانی بدون الیاف (شاهد) نشان می‌دهد. زمان گیرش سیمان کلسیم فسفات فاقد الیاف حدود ۱۸ دقیقه است که با زمان گیرش سیمان حاوی الیاف تفاوت معناداری ندارد. پایین بودن استحکام مکانیکی عمده‌ترین نقص سیمان‌های فسفات کلسیم است به طوری که این عیب استفاده از آنها را در مناطقی از بدن که تحت بار قرار دارند محدود کرده است و همین موضوع سبب شده تا تلاش‌های زیادی برای رفع این نقص صورت پذیرد. سازوکار گیرش سیمان بر پایه واکنش بین اسید و باز است. این فرایند پیچیده بوده و به همین دلیل هنوز به‌طور کامل شناسایی نشده است اما فرضیاتی در مورد گیرش سیمان وجود دارد. علت اصلی سفت شدن و گیرش سیمان‌های کلسیم فسفاتی رسوب فازهای مختلف مانند برایشیت<sup>۲۷</sup>، آپاتیت، اکتاکلسیم فسفات<sup>۲۸</sup> و ... در خمیر است که استحکام ایجاد شده به دلیل درهم رفتگی بلورهای فازهای یاد شده است.

جدول ۲- نتایج زمان گیرش و برخی از خواص مکانیکی سیمان

تقویت شده با الیاف شیشه‌ای در مقایسه با نمونه بدون الیاف

نوع نمونه	تنش نهایی (MPa)	ضریب یانگ (MPa)	چقرمگی شکست ( $KJ/m^2$ )	زمان گیرش (دقیقه)
نمونه حاوی الیاف	$37/69 \pm 0/07$	$144/6 \pm 0/5$	$0/545 \pm 0/001$	$18 \pm 1$
نمونه بدون الیاف	$0/01$ $0/63 \pm$	$97/2 \pm 0/2$	$0/098 \pm 0/001$	$20 \pm 1$

در این مطالعات ریخت‌شناسی ذرات تتراکلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت و نیز الیاف موجود در ماتریس سیمانی مورد بررسی قرار گرفت. به طور کلی، سطوح نمونه‌هایی که با SEM بررسی می‌شوند باید دارای هدایت الکتریکی باشند در غیر این صورت الکترونی که به سطح نمونه تابیده می‌شود دفع نمی‌شود، بنابراین سطح نمونه‌ها قبل از انجام آزمایش با طلا پوشش دهی شد.

### ۳-۳- خواص مکانیکی

مخلوط کامپوزیتی (مخلوط پودر، مایع سیمان و رشته شیشه‌ای) وارد قالب تفلونی (با قطر  $6$  mm و ارتفاع  $12$  mm) شد و در نهایت نمونه‌ها پس از خشک شدن از قالب خارج شدند. قبل از انجام تست فشاری، کامپوزیت‌های ساخته شده به مدت  $24$  ساعت در انکوباتور<sup>۲۳</sup>  $100\%$  رطوبت نگهداری شدند. استحکام فشاری نمونه‌ها توسط دستگاه زوئیک/روئل یونیورسال<sup>۲۴</sup> با آهنگ اعمال نیروی  $1$  mm/min اندازه‌گیری شد. برای به دست آوردن ضریب کشسانی<sup>۲۵</sup> (E) و تنش نهایی (σ)، از روابط (۱) و (۲) استفاده شد:

$$E = \frac{KL}{A} \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2)$$

در این روابط F مقاومت نهایی، K سختی، L طول نمونه و A میانگین سطح مقطع است که خود از رابطه (۳) به دست می‌آید. از آنجا که سطح مقطع نمونه‌های کامپوزیتی استوانه‌ای تهیه شده، به صورت بیضی بود، بنابراین مساحت بیضی محاسبه شد، ضریب  $1/2$  نیز برای منظور کردن میانگین سطح مقطع و احتمال یکسان نبودن دو سطح قاعده استوانه است.  $d_1$  و  $d_2$  قطرهای قاعده استوانه است که به شکل بیضی است:

$$A = \frac{\pi}{2} \times \frac{1}{4} \times (d_1^2 + d_2^2) \quad (3)$$

چقرمگی شکست (میزان انرژی لازم برای شکست نمونه) نیز از طریق محاسبه مساحت زیر نمودار تست خمشی (بار اعمالی نسبت به کرنش ایجاد شده)<sup>۲۶</sup> به دست آمد.

<sup>23</sup> Incubator  
<sup>27</sup> Gilmore needle

<sup>24</sup> Zwick/Roell Universal Testing Machine  
<sup>28</sup> Brashite

<sup>25</sup> Elasticity Modulus  
<sup>29</sup> Octacalcium Phosphate

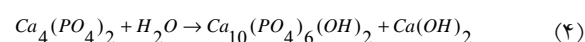
<sup>26</sup> Load (N)-Stroke (mm)

از طرفی برای رفع مشکل ذاتی سیمان‌ها یعنی همان عدم استحکام مناسب از افزودنی‌های مختلفی استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به مواد پلیمری و سرامیکی مختلف اشاره کرد که سبب تشکیل سیمان کامپوزیتی می‌شوند؛ آنچه در مورد استحکام کامپوزیت‌های زمینه کلسیم فسفاتی حائز اهمیت است، عوامل مؤثر در افزایش استحکام زمینه و فاز دوم (به‌عنوان مثال الیاف) است. بنابراین لازم است تا سازوکارهایی را شناخت که سبب افزایش استحکام مکانیکی سیمان در اثر افزودن فاز دومی چون الیاف می‌شوند. سازوکارهایی که باعث افزایش چقرمگی و ممانعت رشد ترک در سیمان می‌گردند عبارت‌اند از ایجاد پلی از الیاف بین سطوح ترک؛ ساز و کار لغزش الیاف در زمینه<sup>۳۱</sup>؛ سازوکار انشعاب ترک و مصرف انرژی ترک در اثر ایجاد سطوح جدید [۱۱].

با مقایسه مطالعات پیشین می‌توان دریافت با وجود افزایش استحکام اولیه حاصل از افزودن ۲۵٪ وزنی فاز دوم (الیاف پلیمری)، استحکام با گذشت زمان به‌طور قابل توجهی کاهش یابد [۶]. در حالی‌که در بررسی انجام شده در این مقاله با توجه به کاهش استحکام در ۲۵٪ وزنی از فاز دوم، میزان فاز دوم کمتر از این مقدار و به میزان بهینه ۱۵٪ وزنی به دست آمد. از طرفی با توجه به تخریب الیاف پلیمری در مطالعه سایر پژوهشگران، در این مقاله به جای الیاف پلیمری از الیاف شیشه‌ای استفاده شد که علاوه بر اینکه دارای استحکام بالاتری است، به جای تخریب در محیط بیولوژیکی، عمل جذب در این محیط صورت می‌گیرد، در نتیجه مشکلات ناشی از دفع محصولات حاصله از فاز دوم را که چالش بسیار مهمی در بحث مربوط به کاشتنی‌ها در پزشکی امروزه مطرح است نخواهیم داشت. در پایان باید خاطر نشان کرد نتایج به دست آمده از این تحقیق، نشان می‌دهد که با ۱۵٪ وزنی فاز دوم، استحکام افزایش چشمگیری در مقایسه با سیمان بدون الیاف داشت.

استحکام و چقرمگی در مورد کامپوزیت‌هایی سرامیکی که با الیافی چون الیاف شیشه تقویت شده‌اند، به عواملی چون نوع، شکل و حجم الیاف به‌کار رفته بستگی دارد. رابطه

به عبارت دیگر، واکنش‌های انحلال- رسوب مجدد، مبنای واکنش سفت شدن سیمان کلسیم فسفاتی آپاتیتی است. حضور بلورهای اولیه آپاتیت به دلیل انحلال ذرات تتراکلسیم فسفات و هیدرولیز آن به هیدروکسی آپاتیت استوکیومتری (رابطه ۴) و رشد بلورهای آپاتیت به دلیل فرایند اسید- باز از طریق واکنش (۵) است. معمولاً فرایند گیرش به‌طور تدریجی ادامه داشته و با گذشت زمان و افزایش اتصالات عرضی یون‌ها، گیرش کامل‌تر شده و استحکام سیمان را سبب می‌شود.

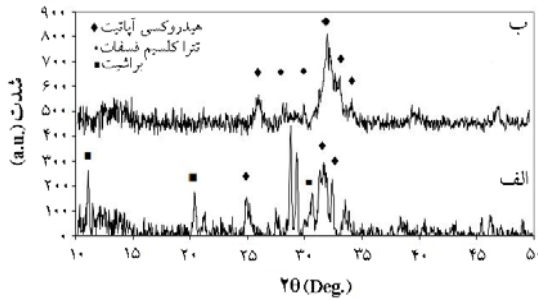


ضریب یانگ سیمان حاوی الیاف ۴۸٪ از ضریب یانگ سیمان بدون الیاف بیشتر است. از طرفی نتایج چقرمگی نشان می‌دهد که با به‌کارگیری ۱۵٪ الیاف در ترکیب سیمان میزان چقرمگی از  $0/098 \text{ kJ/m}^2$  برای سیمان فاقد الیاف به  $0/545 \text{ kJ/m}^2$  افزایش یافته است (حدود ۵/۵ برابر). همچنین استحکام فشاری سیمان نیز به‌طور قابل توجهی افزایش نشان می‌دهد (حدود ۵ برابر شده است).

گیرش و استحکام سیمان‌های فسفات کلسیمی با کاهش اندازه ذرات پودر و افزایش دما به‌طور مؤثری افزایش می‌یابد. در میان تمامی موارد ذکر شده فوق دو عامل نقش بسیار مهم‌تری بر میزان استحکام سیمان دارند [۱۰]:

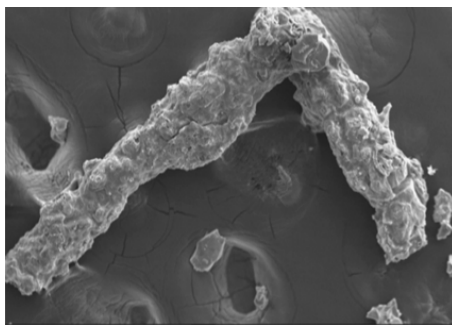
۱. اندازه ذرات تتراکلسیم فسفات و دی کلسیم فسفات که به عنوان مواد اولیه واکنش کننده در ترکیب سیمان فسفات کلسیم استفاده می‌شوند نقش بسیار مهمی در استحکام مکانیکی سیمان دارند.
۲. درجه بلورینگی بلورهای آپاتیت مورد استفاده به عنوان جوانه‌زا<sup>۳۰</sup> در ترکیب سیمان، مستقیماً روی درجه بلورینگی آپاتیت تشکیل شده در سیمان تأثیر می‌گذارد. کاهش درجه بلورینگی بلورهای آپاتیت سبب افزایش استحکام می‌شود. گزارش‌های دیگر نیز نشان داده‌اند کاهش اندازه بلورها باعث ایجاد درهم رفتگی و تراکم بیشتر در ساختار بلورین می‌شود [۱۰] و در نتیجه استحکام افزایش می‌یابد.

<sup>30</sup> Seed<sup>31</sup> Fiber pull out

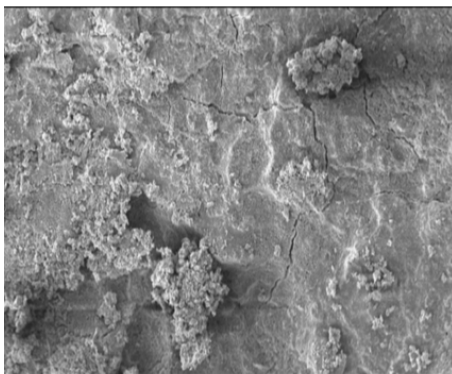


شکل ۳- الگوی XRD نمونه‌های سیمانی حاوی الیاف و بدون الیاف؛ الف) قبل و ب) بعد از نگهداری در رینگر

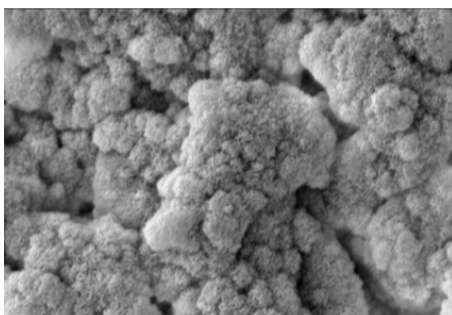
در شکل ۴ تصاویر SEM نمونه‌های حاوی الیاف شیشه با بزرگنمایی ۱۵۰ و ۴۰۰۰ برابر ارائه شده‌اند.



الف



ب



ج

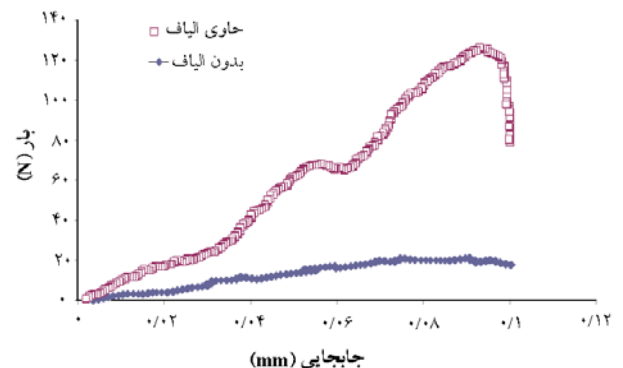
شکل ۴- الف) الیاف تهیه شده به روش سل ژل؛ ب) فرو رفتن الیاف شیشه‌ای در زمینه کلسیم فسفات؛ ج) بلورهای سوزنی شکل فاز آپاتیت در حال رشد و تبدیل به شکل صفحه‌ای

استحکام با چقرمگی رابطه‌ای خطی است به این معنا که در صورتی که عامل یا عواملی سبب افزایش استحکام کامپوزیت شوند، روی چقرمگی نیز اثر مثبت خواهد گذاشت. این رابطه از معادله (۶) پیروی می‌کند:

$$K_{IC} - \alpha \sigma \sqrt{\pi a} \quad (6)$$

که در آن  $K_{IC}$  چقرمگی شکست،  $\sigma$  استحکام،  $a$  میزان طول ترک بحرانی و  $\alpha$  تابعی از شکل نمونه است. شکل ۲ منحنی بار- جابه‌جایی را برای سیمان‌های کلسیم فسفاتی بدون الیاف و حاوی الیاف نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود سطح زیر منحنی که معیاری از انرژی جذب شده به وسیله سیمان قبل از شکست است برای سیمان حاوی الیاف به مراتب بیشتر از سیمان کنترل است.

شکل ۳ الگوی XRD نمونه‌های مورد بررسی در این تحقیق را قبل و بعد از نگهداری در رینگر نشان می‌دهد. قبل از نگهداری سیمان در رینگر مقدار قابل توجهی از فاز واکنشگر در ترکیب دیده می‌شود و البته فاز آپاتیت که محصول واکنش گیرش است در ترکیب به چشم می‌خورد اما پس از ۷ روز نگهداری نمونه‌ها در رینگر تقریباً تمام مواد اولیه به فاز آپاتیت تبدیل شده‌اند. پهنای زیاد نقطه اوج مربوط به آپاتیت نیز بیانگر بلورینگی بسیار کم (شبه آمورف) این فاز است. همان‌طور که در این آزمون نیز دیده می‌شود هیچگونه ممانعتی از طرف فاز شیشه‌ای برای تبدیل مواد واکنش کننده تتراکلسیم فسفات و دی کلسیم فسفات به آپاتیت دیده نمی‌شود.



شکل ۲- منحنی بار- جابه‌جایی برای سیمان‌های کلسیم فسفاتی بدون الیاف و حاوی الیاف

مشاهده شد که محصول تبدیل واکنشگرهای اولیه در محلول رینگر در یک زمینه متخلخل با ابعاد میکرونی هستند.

### مراجع

- [۱] نوجهدیان هانیه، بررسی اثر یون فلوراید بر خواص سیمان فسفات کلسیم آپاتیتی، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۸۴.
- [2] Komath M. and Varma H. K., Medical Use of Calcium Phosphate Ceramics. *Bulletin of Materials science* 2003; 26:415.
- [3] Komath M. and Varma H. K., Injectable calcium phosphate cement for dental applications, *Bulletin of Materials science* 2000; 23:135.
- [4] Xu H.H.K. and Quinn J.B., Calcium phosphate cement containing resorbable fibers for short-term reinforcement and macroporosity, *Biomaterials* 2002; 23: 193-202.
- [5] Link D.P., van den Dolder J., Jurgens W.J.F.M., Wolke J.G.C., Jansen J.A., Mechanical evaluation of implanted calcium phosphate cement incorporated with PLGA microparticles, *Biomaterials* 2006; 27: 4941-4947.
- [6] Link D.P., van den Dolder J., van den Beucken J.J., Wolke J.G., Mikos A.G., Jansen J.A., Bone response and mechanical strength of rabbit femoral defects filled with injectable CaP cements containing TGF-b1 loaded gelatin microparticles, *Biomaterials* 2008; 29: 675-682.
- [7] Peter S.J., Kim P., Yasko A.W., Yaszemski M.J., Mikos A.G., Crosslinking characteristics of an injectable poly(propylene fumarate)/b-tricalcium phosphate paste and mechanical properties of the crosslinked composite for use as a biodegradable bone cement, *Journal of biomedical materials research*, 1999; 44: 314-321.
- [8] Xia W., Chang J., Preparation and characterization of nano-bioactive-glasses (NBG) by a quick alkali-mediated sol-gel method; *Materials Letters* 2007; 61:3251-3253.
- [9] Ore'fice R.L., Hench L.L., Clark A.E., Brennan A.B., Novel sol-gel bioactive fibers 2000: 468-474.
- [10] Hesaraki S., Zamanian A., Moztaarzadeh F., The influence of the acidic component of the gas-foaming porogen used in preparing an injectable porous calcium phosphate cement on its properties: Acetic acid versus citric acid, *Journal of Biomedical Materials Research, Applied Biomaterials*, 2007; 86 (Part B): 208 - 216.
- [11] Hesaraki S., Moztaarzadeh F., Solati-Hashjin M., Phase evaluation of an effervescent-added apatitic calcium phosphate bone cement, *Journal of Biomedical Materials Research* 2006; 79 (Part B): 203-209.

همان‌طور که در شکل ۴-ب (بزرگنمایی پایین) دیده می‌شود، الیاف شیشه‌ای در زمینه کلسیم فسفاتی فرو رفته‌اند. ذرات پراکنده فاز شیشه نیز که احتمالاً در اثر خرد یا کنده شدن الیاف شیشه‌ای هستند در زمینه دیده می‌شوند. شکل ۴-الف تصویر الیاف تهیه شده به روش سل‌ژل را نشان می‌دهد. قطر الیاف کمتر از  $100\mu\text{m}$  و طول آن بیش از ۷ برابر قطر آن است. شکل ۴-ج بزرگنمایی بالاتر از ریزساختار سیمان حاوی الیاف را نشان می‌دهد. در این شکل حضور بلورهای سوزنی شکل فاز آپاتیت که تا حدودی رشد کرده‌اند و در حال تبدیل شدن به شکل صفحه‌ای هستند مشهود است.

### ۵- نتیجه‌گیری

استفاده از الیاف تا میزان ۱۵٪ (نمونه B) سبب افزایش نسبی استحکام فشاری، ضریب یانگ و چقرمگی شکست نسبت به نمونه سیمانی بدون الیاف شده است. نتایج حاصل در مورد نمونه ۱۵٪ وزنی و نمونه شاهد نشان می‌دهد مقادیر استحکامی ارائه شده اختلاف معنادار دارند ( $P_{\text{value}} \sim 0/002$ ). افزایش استحکام پس از افزودن الیاف تا میزان ۱۵٪ وزنی، را می‌توان ناشی از سازوکار انحراف ترک و ایجاد ترک‌های انشعابی در نوک ترک اصلی در ماتریس سیمانی دانست. همچنین با به‌کارگیری الیاف شیشه به جای الیاف پلیمری علاوه بر افزایش استحکام، به دلیل ساز و کار جذب به جای تخریب در این نوع الیاف خطرات ناشی از دفع مواد فاز دوم در بدن کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج حاصل از الگوهای پراش اشعه ایکس، مشاهده می‌شود که هیچ ممانعتی از طرف فاز شیشه‌ای برای تبدیل مواد واکنش‌کننده تتراکلسیم فسفات و دی کلسیم فسفات به آپاتیت دیده نمی‌شود و از این نظر تفاوت چندانی با نمونه‌های فاقد الیاف ندارند. در پایان، بررسی ریزساختار سیمان حاوی الیاف، بلورهای فاز آپاتیتی