

بررسی اثر اکسید گرافن بر استحکام خمشی، الاستیک مدولوس و ریزسختی پلی اتیل متاکریلات

دکتر مهناز حاتمی^۱، دکتر عباس فلاح تفتی^۱، دکتر سولماز قنبرنژاد^۲، دکتر معصومه باقری^{۳*}

۱- استادیار، بخش پروتز های دندان، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد

۲- استادیار، دانشکده مهندسی مواد دانشگاه آزاد اسلامی تهران

۳- دستیار تخصصی، بخش پروتز های دندان، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد

پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۲/۱۸

وصول مقاله: ۱۴۰۰/۸/۵ اصلاح نهایی: ۱۴۰۰/۱۰/۱۶

Influence of graphene oxide on flexural strength, modulus of elasticity and micro hardness of poly ethyl methacrylate

Mahnaz Hatami¹, Abbas Fallah Tafti², Solmaz Ghanbarnejad³, Masoumeh Bagheri⁴

1- Assistant Professor, Prosthodontics Dept, School of Dentistry, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

2- Assistant Professor, Material Science of Engineering Dept, Science of Research Branch of Islamic Azad University, Tehran, Iran

4- Post Graduate Student, Prosthodontics Dept, Faculty of Dentistry, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran.

Received: NOV 2021 ; Accepted: May 2022

Abstract

Background and Aim: graphene is a two-dimensional nanostructure consist of a single layer of SP2 carbon atoms that arranged by covalent bonds in a hexagonal bee web. The reinforcement by GO is due to functional groups that lead to strong interaction, dispersion and stress distribution. Due to lower mechanical properties and strength of PEMA than PMMA, we evaluate effect of GO on mechanical properties of PEMA.

Materials and methods: In this invitro-exprimental study, flexural strength, elastic modulus, Knoop micro hardness and SEM examination of 30 acrylic sample with dimensions 2(width)×2(height)×2(length) in 3 groups was evaluated.

Results: The maximum mean Knoop micro hardness was related to 0.25%wt GO and the lowest value was related to 0.5%wt GO groups. The mean flexural strength and modulus of elasticity of the control group were higher.

Conclusion: GO can increase micro hardness of PEMA in low value, thus the use of GO can be recommended to improve mechanical properties of PEMA. GO did not increase elastic modulus and flexural strength.

Key words: Graphene oxide, Poly ethyl methacrylate, Flexural strength, Elastic modulus, Knoop micro hardness.

*Corresponding Author: masoumehbagheri88@gmail.com

J Res Dent Sci.2022;19(2):119-130

خلاصه:

سابقه و هدف: گرافن، نانو ساختاری دو بعدی شامل تک لایه ای از اتم های کربن SP2 است که با پیوند کوالانسی در یک شبکه ی زنبوری هگزاگونال مرتب شده اند. تقویت ایجاد شده توسط اکسید گرافن (GO) به علت وجود گروه های فانکشنال می باشد که منجر به بر هم کنش های مستحکم تر، پراکندگی و انتقال بهتر استرس می شود. به علت ویژگی های مکانیکی و استحکام پایین تر PEMA نسبت به PMMA، تاثیر GO را در مقادیر مختلف بر ویژگی های مکانیکی پلی اتیل متا کریلات (PEMA) بررسی کردیم.

مواد و روش ها: در این مطالعه تجربی-آزمایشگاهی، 30 نمونه آکرلی با ابعاد ۲×۲ (عرض)×۲۵ (ارتفاع) میلی متر در سه گروه PEMA فاقد GO، ۰/۲۵ و ۰/۵ درصد وزنی GO، از نظر استحکام خمشی، الاستیک مدولوس و میکروهاردنس نوپ و نیز SEM مورد ارزیابی قرار گرفتند.

یافته ها: بیشترین میانگین میکروهاردنس نوپ مربوط به گروه ۰/۲۵ wt GO/ (۲۴/۴۳۹۰ kgf.mm⁻²) و کمترین میزان مربوط به گروه ۰/۵ wt GO/ (۱۵/۸۳۷۷ kgf.mm⁻²) بود. میانگین استحکام خمشی و الاستیک مدولوس گروه کنترل بیشتر بود. **نتیجه گیری:** افزودن GO به PEMA در غلظت های پایین، به صورت معنی داری می تواند منجر به افزایش میکروهاردنس شود و به این ترتیب میتوان استفاده از GO را برای بهبود ویژگی مکانیکی ماده ی PEMA توصیه نمود. افزودن GO موجب افزایش الاستیک مدولوس و استحکام خمشی PEMA نشد.

کلید واژه ها: اکسید گرافن، پلی اتیل متا کریلات، استحکام خمشی، میکروهاردنس نوپ، الاستیک مدولوس

مقدمه

الکترون آزاد باقی مانده است. در نتیجه گرافن، نانو ساختاری دو بعدی شامل تک لایه ای از اتم های کربن SP2 است که با پیوند کوالانسی در یک شبکه ی زنبوری هگزاگونال مرتب شده اند^(۳،۱). مهم ترین ویژگی های گرافن عبارتند از چگالی پایین، سطح ویژه ی بسیار بزرگ، تحرک پذیری بسیار بالای ناقل های بار الکتریکی، رسانایی الکتریکی بالا، رسانایی گرمایی بالا، خواص مکانیکی عالی و خواص نوری^(۱-۵)

اکسید گرافن (GO)، ورقه هایی از اکسید گرافیت یا اسید گرافیتی بوده، که محصول اکسید شدن گرافیت است. اکسید گرافن شامل بعضی گروه های عاملی اکسیژن دار از قبیل اپوکسی و هیدروکسیل روی صفحه ی بنیادی و گروه های کربوکسیلیک اسید در جوانب صفحات است که این گروه ها باعث پراکندگی عالی اکسید گرافن در محلول آبی می شود^(۶-۱۰). تقویت ایجاد شده توسط GO در نانو کامپوزیت ها که به علت وجود گروه های فانکشنال می باشد منجر به بر هم کنش های مستحکم تر، پراکندگی و انتقال بهتر استرس

گرافن آلوتروپ دوبعدی کربن است که به علت خواص متنوع و منحصر به فرد، مورد توجه محققین قرار گرفته است. کربن عنصری غیرفلزی در جدول تناوبی با نشان C و عدد اتمی ۶ می باشد. این عنصر ۵ دگر شکل شامل الماس، گرافیت، نانولوله ی کربنی (CNT)، کربن آمورف و فولرن دارد که همگی جامد اند. اتم های کربن از نظر ترتیب پر شدن اوربیتال ها، دارای ساختار الکترونی ۱s² 2s² 2p² هستند. بنابراین ۴ الکترون آزاد دارند که امکان تشکیل چهار پیوند را برای آن ها مهیا می سازد^(۳،۱). در گرافیت، هر کدام از اتم های کربن با سه پیوند کوالانسی به سه اتم کربن دیگر متصل شده اند و یک شبکه ی گسترده را تشکیل داده اند. این لایه خود بر روی لایه ای کاملاً مشابه قرار گرفته است و به این ترتیب چهارمین الکترون ظرفیت نیز، یک پیوند شیمیایی تشکیل داده است. اما این پیوند از نوع واندروالسی است که پیوندی ضعیف می باشد. گرافن ماده ای است که در آن یکی از لایه های گرافیت وجود دارد و به عبارتی چهارمین الکترون پیوندی کربن به عنوان

گزارش شده است^(۱۴). درمان پروتزی وسیع، اغلب اوقات نیاز به ساخت رستوریشن موقت طولانی مدت دارد^(۱۵). امروزه آکريل ها به عنوان شایع ترین ماده برای ساخت رستوریشن های موقت در دسترس می باشند. مزایای پلی متیل متاکریلات (PMMA) شامل قیمت پایین، مقاومت به سایش خوب، سهولت اضافه کردن، زیبایی مناسب، پالیش پذیری بالا، ثبات رنگ خوب و استحکام کافی می باشد، در حالی که دارای معایب مشخصی از جمله حرارت زیاد تولید شده در اثر واکنش گرما و تحریک پالپی در اثر مونومر اضافی در روش مستقیم می باشد. بنابراین PMMA روی دندان زنده ی تراش خورده تحریکات حرارتی و شیمیایی ایجاد خواهد کرد. با وجود مزایای متعدد پلی R متاکریلات ها از جمله پلی اتیل متاکریلات (PEMA) نسبت به PMMA شامل قیمت پایین تر، گرمایی کمتر حین واکنش، زمان کار طولانی تر و انقباض کمتر معایب مشخصی از جمله مقاومت به سایش، سختی سطحی، دوام و استحکام کم تر دارا می باشد^(۱۶،۱۷). با توجه به ویژگی های مکانیکی و استحکام پایین تر PEMA نسبت به PMMA، علی رغم دارا بودن ویژگی های مناسب دیگر جهت ساخت رستوریشن موقت و نیز اهمیت این ویژگی خصوصاً در موارد کاربرد طولانی مدت این رستوریشن ها بر آن شدیم تا در این بررسی تاثیر اکسید گرافن را در مقادیر مختلف بر ویژگی های مکانیکی این آکريل بررسی کنیم. طی جستجو های انجام شده در مطالعات موجود، تاثیر اکسید گرافن بر آکريل PEMA و آکريل های سلف کیور بررسی نشده و اکثر مطالعات تنها روی PMMA بیس دنچر که با حرارت سخت می شود انجام شده است از طرفی نتایج بررسی ها روی مقادیر استحکام مکانیکی حاصل از افزودن اکسید گرافن به PMMA متفاوت بود. همچنین روی درصد وزنی اکسید گرافن افزوده شده که بتواند خصوصیات رزین را به طور معنادار بهبود بخشد توافق نظر وجود نداشت. بنابراین هدف از مطالعه ی حاضر بررسی اثر افزودن اکسید گرافن بر برخی از ویژگی های مکانیکی پلی اتیل متاکریلات می باشد. بنا بر فرضیه ی صفر میانگین استحکام

می شود درواقع ویژگی های اکسید گرافن چیزی علاوه بر مواردی که برای گرافن ذکر شد نمی باشد مگر سهولت نسبی ساخت در مقادیر بالا^(۱۱)

یکی از مهم ترین کاربرد های گرافن و اکسید گرافن که توجهات زیادی را در سال های اخیر به خود جلب نموده است حوزه ی دندانپزشکی می باشد، اکسید گرافن به عنوان پرکننده ی دندان و نیز به صورت کامپوزیت با پلیمرهایی نظیر کایتوسان و یا کلاژن به عنوان غشای بازسازی کننده ی استخوان یا بافت نرم پرپودنتال مورد استفاده قرار می گیرد. مطالعات آزمایشگاهی نشان داده که اکسید گرافن در مقایسه با گرافن سمیت کمتری برای سلول ها و بافت های بدن دارد. نانو ذرات اکسید گرافن دارای خواص آنتی باکتریال و آنتیویژن نیز می باشند^(۱۲)

ویژگی های مواد دارای گرافن و توانایی آن ها در فانکشنال شدن و ترکیب شدن با بیو مولکول ها و مواد، فرصت طراحی بیو کامپوزیت ها با ویژگی های مطلوب را فراهم کرده است^(۱۳). افزودن گرافن به پلی مر از طریق واکنش های شیمیایی قوی در ماتریکس و پراکندگی یکنواخت، موجب توزیع یکنواخت استرس شده و از این طریق افزایش قابل ملاحظه ای در استحکام مکانیکی ترکیب، حاصل خواهد شد^(۱۴)

حوزه های متفاوتی از جمله دندانپزشکی ترمیمی و پروتز به علت نیاز مداوم به مواد غیر سمی با ویژگی های مکانیکی و مقاومت به سایش مناسب از تحقیقات گسترده سود می برند. ویژگی مکانیکی مواد دندانپزشکی نقش حیاتی در عملکرد کلینیکی آن ها داشته و به طور قابل ملاحظه ای مرتبط با ترکیبات و پروسه ی ساخت آن ها می باشد. اکسید گرافن (GO) و نیز اکسید گرافن احیا شده (rGO) به علت وفور گروه های حاوی اکسیژن (اپوکسی، کربوکسیل و هیدروکسیل) به سادگی می توانند وارد عمل شوند، به این ترتیب قادر به استفاده از آن ها در انواعی از نانو کامپوزیت ها یا پلیمر های مختلف با دامنه ی کاربرد وسیع خواهیم شد. مقادیر گرافن افزوده شده در مطالعات مختلف از ۰/۵ تا ۲۰ درصد متفاوت است، گرچه بهترین نتایج برای محتوای فیبری کم

خمشی، الاستیک مدولوس و میکروهندنس نوپ در سه گروه مورد بررسی تفاوتی ندارد.

مواد و روش ها

این مطالعه به روش تجربی - آزمایشگاهی و با طراحی موازی انجام شده است به این ترتیب که گروه کنترل فاقد GO بوده و گروه دوم و سوم میزان مشخصی از GO داشتند. مزیت اصلی این روش، تصادفی بودن آن می باشد که موجب افزایش دقت نتایج مطالعه و کاهش ریسک بایاس می شود. جامعه ی مورد بررسی شامل ۳۰ عدد نمونه ی PEMA سلف کیور می باشد که تعداد نمونه ها بر اساس مطالعات قبلی^(۱۳) و حداکثر امکانات موجود تعیین شد. جهت آماده سازی نمونه های آکریلی با ابعاد ۲(عرض) × ۲(ارتفاع) × ۲۵ میلی متر مطابق با استاندارد ISO 4049/2000^(۱۷) نیاز به ساخت مولد هایی از جنس پلاستر می باشد. بدین منظور نمونه های مستطیل شکل مومی با همین ابعاد آماده شده و با پلاستر استون درون فلاسک اینوست شد. سپس درب فلاسک بسته شد تا پلاستر استون تحت فشار هیدرولیک ست شود پس از ستینگ استون، مدل مومی با استفاده از آب جوش حذف شد. رزین آکریلی مورد استفاده در این مطالعه، PEMA توپولی مریزه (Cibacron، Acropars, Marlic Medical Industries Co, Iran) سیستم پودر(پلی مر) و مایع(مونومر) و رنگ A3 بود اکسید گرافن تحقیقاتی (Research grade graphene oxide, Made by United Nanotech) با مقادیر ۰/۵ و ۰/۲۵ درصد وزنی تحت vibration به صورت یکنواخت در پودر PEMA توزیع شد^(۱۴). پس از ۶۰ ثانیه هم زدن پودر و مایع در داخل ظرف پلاستیکی مخصوص روی ویبراتور توسط اسپاتول فلزی، واکنش شیمیایی بین ذرات اکسید گرافن به واسطه ی داشتن گروه های فانکشنال (هیدروکسیل، کربوکسیل و اپوکسی) با آکریل آغاز گردید. مقداری از مخلوط حاصل درون سرنگ تزریق قرار گرفته و به سرعت درون مولد های گچی که از قبل ماده ی جدا کننده جهت تسهیل جداسازی آکریل روی آن ها اعمال شده بود، تزریق شد. بقیه ی مولد به وسیله ی اسپاتول از آکریل پر شد سپس زمان داده شد تا آکریل پلی مریزه شود.

نسبت وزنی پودر ۱ به ۷ و مایع ۱ توسط شرکت سازنده مشخص شده، پودر با ترازو و مایع با پیپت مدرج برداشته شده و وزن گرافن هم با توجه به درصد وزنی مشخص شده نسبت به وزن پودر محاسبه شده و به مایع اضافه شد (حجم به صورت میلی لیتر و وزن با استفاده از ترازوی دیجیتال اندازه گیری شد). بر روی قسمت فوقانی مولد گچی، درب فلاسک قرار گرفته و یک وزنه ی ۱/۵ کیلو گرمی بر روی آن گذاشته شد تا قسمت فوقانی آکریل هم تراز با مولد گچی شود. در ادامه اکسید گرافن با انجام واکنش شیمیایی همراه با آکریل، درون مولد های گچی پلی مریزه شد. نمونه ها پس از پلی مریزاسیون جهت حذف رزین آکریلی اضافه، با کاغذ سمباده ی سیلیکون کارباید با سایز ذرات ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ میکرون (Silicium carbid P 200,400,600, Starcke Co, Germany) به ترتیب- پالیش شدند. (شکل ۱-۴)

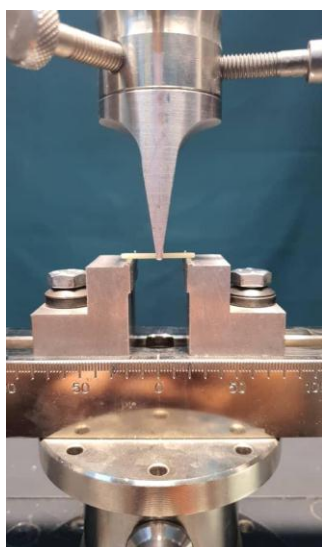


شکل ۱- الگوهای مومی درون گچ ست شده



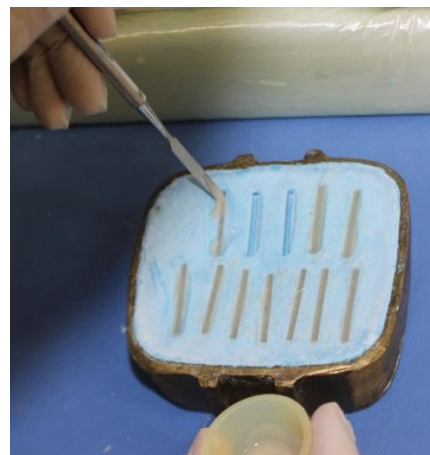
شکل ۲- مولد گچی پس از حذف موم

به منظور بررسی خواص مکانیکی شامل استحکام خمشی، الاستیک مدولوس و میکروهاردنس نوپ، نمونه ها مطابق با استاندارد ISO 4049/2000 و قوانین بین المللی جامعه دندانپزشکان متخصصان آمریکا شماره ۲۷ (ISO4049/2000 and international norms "American Dental Association's Specification" No. 27)^(۱۷) شدند. بررسی استحکام خمشی نمونه ها با تست خمش سه نقطه ای به کمک دستگاه تست یونیورسال Zwick roell 2020 (Zwick roell group, 2020, Germany) انجام شد (شکل ۵).

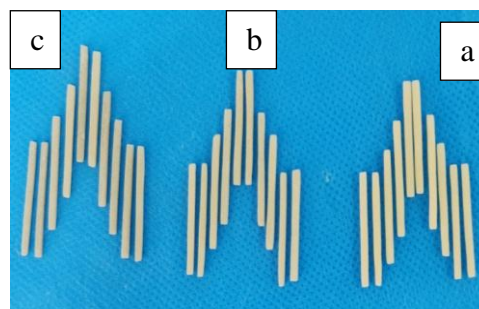


شکل ۵- نمونه قرار گرفته در دستگاه تست استحکام خمشی ۳ نقطه ای

نمونه ها توسط یک نگه دارنده با دو پین لودینگ طرفی و یک پین لودینگ مرکزی در مرکز اعمال نیروی دستگاه قرار گرفتند. پیش از انجام هر تست، ضخامت و عرض نمونه ها توسط یک میکرومتر دیجیتال (EJ 303, AND) ساخت کشور ژاپن اندازه گیری شد تا دقت ابعاد مورد نظر نمونه ها پس از پالایش اندازه گیری شود. همچنین هر بلوک از طول با کولیس اندازه گیری شد تا قسمت میانی هر بلوک مشخص شود. این خطوط را برای هر نمونه رسم کرده تا نقطه ی اعمال نیرو بر روی هر نمونه مشخص گردد. سپس نمونه ها روی جیگ با دو پایه ی طرفی به نحوی قرار گرفت که پین لودینگ



شکل ۳- پر کردن مولد های گچی از آکريل



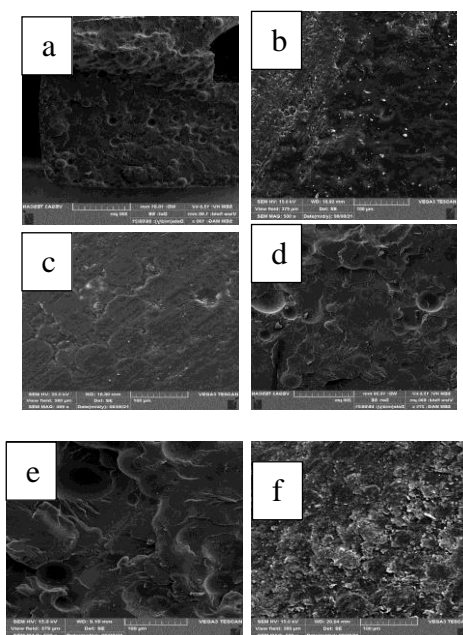
شکل ۴- نمونه های پالایش شده سه گروه مورد مطالعه پس از پایان زمان پلی مریزاسیون اعلام شده توسط شرکت سازنده و پیش از انجام آزمایش، جهت اشباع کامل، نمونه ها به مدت 2 ± 50 ساعت در آب مقطر 37°C درجه ی سانتی گراد نگه داری شدند (ISO Specification 10477)^(۱۸). اکسید گرافن مورد استفاده به شکل پودر با چگالی 0.43 gr/cc و وزن مولکولی $4239/481 \text{ gr/mol}$ و درصد خلوص بالای 99% بود. سایز نانو ذرات بین $3/4$ تا 7 نانومتر و تعداد لایه ها بین 6 تا 10 لایه می باشد. نمونه ها پس از آماده سازی، به روش تصادفی به 3 گروه 10 تایی تقسیم شدند:

- (۱) گروه کنترل شامل 10 نمونه آکريلي فاقد اکسید گرافن
- (۲) 10 نمونه آکريلي با 0.25 درصد وزنی اکسید گرافن
- (۳) 10 نمونه آکريلي با 0.5 درصد وزنی اکسید گرافن

بودن داده های حاصل از تست های میکروهندرس نوپ و استحکام خمشی، از آزمون آماری ANOVA و به علت نرمال نبودن داده های حاصل از الاستیک مدولوس، از آزمون Kruskal-Wallis استفاده شد. در مرحله ی بعد نیز اختلافات معنی دار گروه ها از نظر آماری شناسایی شد ($P < 0.05$)

یافته ها

تصاویر میکروسکوپ اسکن الکترونی سطح و کراس سکشن نمونه های سه گروه در شکل ۶ دیده می شود. سطح مقطع شکستگی نمونه ها از نمای کدر در گروه کنترل به براق در نمونه های حاوی GO تبدیل شده است. در نمونه های کنترل، ساختار نرمال آکريل، شامل لوله های پلی مری دیده می شود



شکل ۶: a و b به ترتیب سطح کراس سکشن گروه ۱

c و d به ترتیب سطح و کراس سکشن گروه ۲

e و f به ترتیب سطح و کراس سکشن گروه ۳

اکسید گرافن که در سطح نمونه ی آکريلي انتشار یافته اند، به چشم می خورد. در واقع علاوه بر آگلومراسیون ذرات اکسید

مرکزی در قسمت فوقانی، در مرکز نمونه نیرویی با Cross Head Speed ۵ میلی متر بر دقیقه وارد کنند تا زمانی که نمونه بشکند. مقادیر استحکام خمشی با استفاده از فرمول مقابل محاسبه شد: $F_s = 3Fl/2bh^2$ (F: حداکثر نیرو (N)، b: عرض نمونه ها (mm)، h: ضخامت نمونه ها (mm)، l: الاستیک مدولوس نیز مطابق با فرمول مقابل محاسبه شد: $EM = Fl^3/4bh^3d$ (d: خمشی (mm)).

سپس نمونه ها جهت بررسی مورفولوژی سطحی، مورفولوژی ساختاری در مقطع عرضی ناحیه ی شکستگی و نیز نحوه ی توزیع ذرات اکسید گرافن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM) (VEGA3, TESCAN, Czech Republic) با ولتاژ بین ۲۰۰ و ۳۰ کیلو ولت با بزرگنمایی ۵۰۰ و ۱۰۰۰ برابر مورد بررسی قرار گرفتند.

از نمونه های شکسته شده جهت تعیین میکروهندرس نوپ استفاده کردیم. سختی سطحی هر نمونه پس از مانت آن ها در دستگاه Digital Micro hardness Tester (Digital micro hardness tester, SCTMC, China) به وسیله ی اعمال ۵۰ گرم نیروی ایندنتر برای مدت ۱۵ ثانیه تعیین شد^(۱۹). با استفاده از: Knoop diamond indenter، ۳ علامت لوزی شکل به فاصله ی حداقل ۱ میلی متری روی هر نمونه ایجاد شد و تصویر آن با کمک یک میکروسکوپ به همراه دستگاه تست میکروهندرس به مانیتور کامپیوتر منتقل گشت. قطر بزرگ ایندنتیشن الماسی مشخص شده و در صورت نزدیک بودن سه مقدار به دست آمده برای هر نمونه، میانگین اندازه ی قطرهای بزرگ گرفته شد، در غیر این صورت تا حداکثر ۵ نقطه روی نمونه ایجاد شد تا میانگین مقادیر نزدیک به هم تعیین شود. به این ترتیب عدد هاردنس با کمک نرم افزار محاسبه گردید.

داده ها پس از جمع آوری و کنترل در محیط نرم افزار SPSS17 به کامپیوتر وارد شده و جداول و شاخص های مورد نیاز تهیه و جهت محاسبات آماری پس از تعیین نرمالیتی متغیر های کمی با آزمون کولموگروف اسمیرنف، به علت نرمال

گرافن، مورفولوژی ویژه ی اکسید گرافن چین خورده با تعداد لایه های کم و شکل نامنظم هم دیده می شود. (شکل ۶-d) در تصاویر کراس سکشن نمونه های گروه (۱) جدایی ساختاری به وضوح دیده می شود و این نما برگرفته از ذراتی است که از سطح کنده شده اند یعنی سطحی تشکیل داده اند که نرم نیست (شکل ۶-b)

نرمالیتی داده ها

با توجه به کمی تعداد نمونه، نخست نرمالیتی داده ها به وسیله ی آزمون های Kolmogorov-Smirnov و Shapiro-Wilk آزمون شد (جدول ۱).

جدول ۱- میانگین میکروهاردنس نوپ (KHN) در سه گروه مورد

گروه	تعداد نمونه	انحراف معیار میانگین	حدود اعتماد ۹۵٪		حداقل	حداکثر
			پائین	حد بالا		
گروه ۱	۱۰	0.86 ± 21.14	۲۰/۵۲	۲۱/۷۵	۱۹/۷۲	۲۲/۵۲
گروه ۲	۱۰	24.43 ± 2.08	۲۲/۹۴	۲۵/۹۲	۲۲/۰۴	۲۷/۴۶
گروه ۳	۱۰	0.46 ± 15.83	۱۵/۵۰	۱۶/۱۷	۱۵/۱۶	۱۶/۴۹
جمع	۳۰	20.47 ± 3.82	۱۹/۰۴	۲۱/۹۰	۱۵/۱۶	۲۷/۴۶

نتیجه این که نرمالیتی ریزسختی نوپ (KHN) و استحکام خمشی (FS) دارای توزیع نرمال بودند لذا از آزمون پارامتری ANOVA جهت مقایسات آماری استفاده شد ولی متغیر الاستیک مدولوس (EM) با از توزیع نرمال انحراف داشت لذا از آزمون Kruskal-Wallis جهت مقایسات بین گروهی استفاده گردید.

میکروهاردنس نوپ

بیشترین میزان میانگین میکروهاردنس نوپ مربوط به گروه ۲ (۰/۲۵ wt GO) و کمترین میزان مربوط به گروه ۳ (۰/۵ wt GO) بود. این تفاوت ها به وسیله ی آزمون آنالیز واریانس ANOVA آزمون شد و مشخص شد که با $p < 0.0001$ معنی دار است یعنی میانگین حداقل یکی از این گروه ها با بقیه متفاوت است.

جهت مقایسات دوتایی از روش Scheffe استفاده شد و نتیجه این که هر سه گروه از نظر میانگین میکروهاردنس نوپ با هم متفاوت بوده ($P < 0.0001$) و در سه گروه متفاوت قرار گرفتند. (جدول ۲)

نتایج حاصل از تست خمش سه نقطه ای و الاستیک مدولوس در جدول ۳ نشان داده شده است که این دو متغیر تحت تاثیر افزودن اکسید گرافن به نمونه های آکرلی قرار نگرفتند. اگرچه میزان استحکام خمشی و الاستیک مدولوس در نمونه های گروه ۳ (۰/۵ wt GO) نسبت به گروه ۲ (۰/۲۵ wt GO) بیشتر بود.

نرمالیتی استحکام خمشی (FS) با $P > 0.05$ دارای توزیع نرمال بود لذا از آزمون پارامتری ANOVA جهت مقایسات آماری استفاده شد ولی متغیر EM با $P = 0.0001$ از توزیع نرمال انحراف داشت لذا از آزمون Kruskal-Wallis جهت مقایسات بین گروهی استفاده گردید.

جدول ۲- مقایسه ی دوتایی متغیر میکروهاردنس نوپ با روش

Scheffe				تعداد	گروه
زیرمجموعه برای آلفا = ۰/۵					
۳	۲	۱			
		۱۵/۸۳۷۷	۱۰	C	
	۲۱/۱۴۰۰		۱۰	0.25% wt GO	
۲۴/۴۳۹۰			۱۰	0.5% wt GO	
۱/۰۰۰	۱/۰۰۰	۱/۰۰۰		GO Sig.	

جدول ۳- میانگین استحکام خمشی (F_s) و الاستیک مدولوس (EM) در سه گروه مورد بررسی

گروه	تعداد نمونه	انحراف معیار \pm میانگین	حدود اعتماد ۹۵٪		حداقل	حداکثر
			حد پایین	حد بالا		
گروه ۱	۱۰	$2233/44 \pm 307/16$	۲۰۱۳/۷۱	۲۴۵۳/۱۷	۱۶۹۲/۰۰	۲۸۰۸
گروه ۲	۱۰	$2035/20 \pm 446/021$	۱۷۱۶/۱۳	۲۳۵۴/۲۶	۱۳۶۰/۸۰	۲۷۱۲
گروه ۳	۱۰	$2054/16 \pm 404/86$	۱۷۶۴/۵۳	۲۳۴۳/۷۸	۱۱۷۶/۰۰	۲۵۲۰
جمع	۳۰	$2107/60 \pm 387/48$	۱۹۶۲/۹۱	۲۲۵۲/۲۹	۱۱۷۶/۰۰	۲۸۰۸

بحث:

فرضیه ی صفر ما در این مطالعه رد شد زیرا مطابق با یافته های این مطالعه مبنی بر بررسی میکروهندرس نوپ در نمونه ها، سختی در گروه ۲ (0.25 wt GO %) نسبت به دو گروه دیگر بیشتر بود از طرفی میانگین استحکام خمشی و الاستیک مدولوس در گروه کنترل بیش از دو گروه حاوی اکسید گرافن بود.

به دلیل آن که تهیه ی نانو کامپوزیت ها مقرون به صرفه است، مورد توجه زیادی قرار گرفته اند. از طرفی تهیه ی نانو کامپوزیت های پلیمری به دلیل خواص منحصر به فردی که نسبت به کامپوزیت های پلیمری از خود نشان می دهند، با استقبال زیادی رو به رو شده است. در حال حاضر از تهیه ی نانو کامپوزیت های پلیمری دو هدف عمده دنبال می شود: تهیه ی موادی با خواص مکانیکی و حرارتی بهتر نسبت به پلیمرهای خالص. افزایش مقاومت نفوذ پذیری پلیمرها برای کاربرد های خاص مثلا در صنایع غذایی^(۱۱)

میکروهندرس نوپ

سختی، مقاومت ماده به تغییر شکل پلاستیک تحت تاثیر نیروی ایندنتیشن می باشد. همچنین نشان دهنده ی سهولت فینیشینگ ماده و نیز مقاومت آن به خراش حین استفاده می باشد. به علاوه جهت پیش بینی مقاومت به سایش ماده و نیز توانایی سایش سطح دندانی مقابل می تواند مورد استفاده قرار گیرد^(۱۵). در این مطالعه برای بررسی سختی نمونه ها از روش نوپ استفاده شده زیرا نتایج آن قابل اعتماد می باشد. به علت نفوذ کمتر ایندنتر به داخل نمونه و بزرگتر بودن قطر آن

خطایی کمتر از ۵٪ وجود داشته و قابلیت تکرار این تست نیز بسیار بالا می باشد. عیب استفاده از این روش نیاز به پالیش دقیق و فراوان نمونه ها می باشد^(۲۰)

در مطالعه ی حاضر میکروهندرس نوپ در گروه PEMA دارای 0.25 wt GO % به میزان معنی داری (p-Value < 0.0001) بالاتر از گروه کنترل و گروه PEMA دارای 0.5 wt GO % بود که نشان دهنده ی اثربخشی GO بر افزایش سختی نمونه ها در غلظت های پایین تر می باشد که مشابه نتایج مطالعات پیشین می باشد.

تفسیر تصاویر SEM:

در تصاویر SEM نمونه های حاوی GO به علت رشد صفحات گرافنی و تشکیل پیوند های $C=C$ و $C-O$ شاهد افزایش میکروهندرس نوپ نسبت به گروه کنترل بودیم.

میزان Flake های سفید چروک خورده در گروه ۲ بیشتر بود که نشانگر انتشار بیشتر صفحات اکسید گرافن می باشد. سختی، ویژگی سطحی ماده می باشد از آنجایی که GO به صورت صفحه می باشد و عیوب سطحی را پوشش می دهد بنابراین حضور GO موجب بهبود میکروهندرس نوپ شده است.

علت کاهش میکروهندرس در گروه ۳ (غلظت 0.5 wt GO %) نسبت به گروه ۲ (0.25 wt GO %) را می توان به آگلومراسیون ذرات GO و عدم توزیع یکنواخت آن ها در غلظت های بالاتر نسبت داد که منجر به تشکیل نواقص در ساختار ماتریکس و در نتیجه کاهش میکروهندرس می گردد.

علت ناتوانی در توزیع یکنواخت صفحات FG در ماتریکس می باشد که منجر به آگلومراسیون و تجمع ذرات و در نتیجه تشکیل وید می گردد که به عنوان نواحی ضعف در ماتریکس سمان عمل کرده و موجب کاهش میکروهاردنس می شود^(۲۲) نتایج این مطالعه نیز تفاوتی با مطالعه ی حاضر نداشت که البته بهبود ویژگی های مکانیکی در غلظت های بالاتر نسبت به مطالعه ی ما را می توان به روش بهتر ترکیب GO در PEMA نسبت داد که موجب توزیع یکنواخت تر GO شده است .

استحکام خمشی و الاستیک مدولوس

خصوصیاتی مانند استحکام خمشی رزین که برای ساخت رستوریشن های موقت کاربرد دارند، می تواند در پیش بینی توانایی این مواد جهت تحمل نیروهای موجود در محیط دهان یاری رساند. این استحکام شاخص مهمی برای رستوریشن های موقت است. اهمیت این شاخص به خصوص در بیمارانی که ملزم به استفاده ی طولانی مدت از این گونه رستوریشن ها بوده یا دارای عادات پارافانکشنال هستند مشخص می شود. در آزمون استحکام خمشی، نمونه ها تحت بارهای عرضی قرار گرفته، شکست نمونه ها در نتیجه اعمال تنش های کششی صورت می گیرد حداقل استحکام خمشی بر اساس استاندارد ISO، 40 مگاپاسکال می باشد^(۲۳)

در مطالعه ی حاضر میانگین استحکام خمشی در گروه کنترل بیشتر از دو گروه دیگر به دست آمد. نتایج نشان داد استحکام خمشی و الاستیک مدولوس در گروه ۳ بالاتر از گروه ۲ می باشد.

تفسیر تصاویر SEM:

ساختار آکریلی فاقد GO مانند یک ساختار اسفنجی حاوی بالشتک های هوایی می باشد که تجمع هوا درون این حفرات باعث می شوند هنگامی که به ساختار آکریل، نیرو وارد می شود دچار خمش شده و موجب بهبود مقاومت در برابر نیرو می گردد. با افزودن GO به آکریل، این حفرات پر شده و خاصیت بالشتکی آن ها از بین می رود بنابراین کاهش استحکام خمشی در نمونه های دارای GO را می توان به این موضوع نسبت داد.

Eslami و همکاران در مطالعه ی خود تأثیر درصد وزنی گرافن بر خواص مکانیکی و الکتریکی نانو کامپوزیت مس-گرافن را بررسی کردند نتایج حاصل از بررسی میکروسختی ویکرز نشان داد سختی نانوکامپوزیت ها با افزایش درصد وزنی گرافن افزایش می یابد اما میزان افزایش روند نزولی دارد و چنین نتیجه گرفتند که احتمالاً در نانوکامپوزیت های تقویت شده با بیش از ۱ درصد وزنی گرافن سختی تغییر چندانی نکند^(۱). نتایج مطالعه ی مذکور مشابه با مطالعه ی حاضر می باشد و علت آن را می توان به آگلومراسیون ذرات GO در غلظت های بالاتر نسبت داد.

Baradaran و همکاران ویژگی های مکانیکی و کاربرد های زیست پزشکی کامپوزیت نانوتیوب هیدروکسی آپاتیت-اکسیدگرافن احیا شده با غلظت های ۰، ۰/۵، ۱، ۱.۵ wt% rGO را مورد بررسی قرار دادند و گزارش کردند که میزان میکروهاردنس، تنها در نمونه های حاوی ۱ wt% کاهش یافت. این نتایج نشان داد که مقادیر کم rGO موجب بهبود قابل توجه ویژگی های مکانیکی کامپوزیت ها شده و کاهش میزان میکروهاردنس در میزان بالای فیلر ها به علت پروژیتی های موجود در اطراف rGO ها پس از سینترینگ می باشد^(۲۱) که نتایج این مطالعه نیز مشابه با نتایج مطالعه ی حاضر می باشد. در مطالعات دیگری ویژگی های مکانیکی، تریبولوژیکال و آنتی باکتریال سمان گلس آینومر حاوی گرافن فلوراید قرار گرفت^(۴) استحکام فشاری و میکروهاردنس ویکرز در نمونه های حاوی ۲ wt% FG افزایش نشان داد که به دلیل ضریب یانگ و استحکام داخلی بالای FG می باشد از طرفی توزیع یکنواخت صفحات FG در ماتریکس سمان GI موجب بهبود شد. ساختار دو بعدی و ناحیه ی سطحی ویژه ی بالای FG موجب قفل شدن مکانیکی با ماتریکس شده و به علت الاستیک مدولوس متفاوت، هنگام شروع ترک، نیرو از ماتریکس به نانوصفات FG منتقل می شود. همچنین طبق مطالعات گذشته بهبود ویژگی های مکانیکی به وسیله ی مواد خانواده ی گرافن را می توان به مکانیسم انشعاب ترک توسط آن ها نسبت داد. کاهش VHN و استحکام فشاری در نمونه های ۰.۴٪ به

الاستیک مدولوس، ویژگی ذاتی ماده بوده که با درجه حرارت تغییر نمی کند. با توجه به عدم افزایش استحکام خمشی در نمونه ها، عدم بهبود الاستیک مدولوس در نمونه های حاوی GO منطقی می باشد. سطح مقطع شکستگی نمونه ها از نمای کدر در گروه کنترل به براق در نمونه های حاوی GO تبدیل شده که نشانگر تبدیل سطح نرم نمونه های گروه کنترل به سطح نیمه ترد در نمونه های حاوی GO می باشد. تشکیل تعداد بیشتر پیوند های واندروالسی ضعیف تر C-O نسبت به پیوند های کووالانسی قوی C=C بین پلی اتیل متاکریلات و اکسید گرافن عامل احتمالی دیگری برای توجیه عدم افزایش استحکام خمشی و الاستیک مدولوس می باشد بنابراین می توان توصیه به استفاده از rGO به جای GO در مطالعات بعدی نمود. پراکندگی آماری نمونه ها و غیر یکنواختی توزیع ذرات اکسید گرافن نیز می تواند منجر به این نتایج شده باشد.

Chathuranga و همکاران در مطالعه ای آماده سازی نانوکامپوزیت های پلی متیل متاکریلات حاوی اکسید گرافن با الهام زیستی دارای ویژگی های مکانیکی بهبود یافته را مورد بررسی قرار دادند. در این بررسی نانوکامپوزیت های پلی متیل متاکریلات-اکسید گرافن الهام گرفته از گوزن ساخته شدند که دارای میکروساختار مشابه "آجر و ملات" و استحکام بین سطحی بهبود یافته بودند. در این مطالعه بر خلاف مطالعه ی ما استحکام کششی و تافنس مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج نشان داد به ترتیب ۵۵٪ و ۴۲٪ بیشتر از نانوکامپوزیت کانونشنال پلی متیل متاکریلات/اکسید گرافن می باشد. در بنابرین این مطالعه روش ساده ای برای ساخت نانوکامپوزیت های جدید با ویژگی های مکانیکی بهبود یافته فراهم کرده است. بهبود استحکام در این نمونه های آکریلی که برخلاف نتایج مطالعه ی حاضر می باشد را می توان به علت بر هم کنش اینترفیشیال بهبود یافته ناشی از روش ساخت ویژه ی آن دانست. (۲۴)

Xie و همکاران طی یک مطالعه ی مروری تاثیر گرافن بر بهبود نسل جدید بیوکامپوزیت های مورد استفاده در پزشکی و

دندانپزشکی را بررسی نمود. پس از بررسی مطالعات مشخص شد که افزودن ۲ درصد وزنی نانو صفحه های GO به پلی وینیلیدن دی فلوراید (PVDF) موجب افزایش استحکام کششی تا ۹۲٪ و الاستیک مدولوس تا ۱۹۲٪ می گردد. بهبود در ویژگی های ایجاد شده توسط گرافن در بیوپلی مرها نیز دیده شد. افزودن ۵ درصد وزنی به پلی کاپرولاکتون موجب افزایش الاستیک مدولوس از ۳۴۴ به ۶۲۶ MPa به علت کریستالیزه شدن بالاتر پلی مر شد. لایه های نازک چیتوزان ترکیب شده با ورقه های ۶ wt % rGO دارای ساختار لایه ای افزایش قابل توجهی در الاستیک مدولوس (از ۲/۴ تا ۶/۲ GPa) و استحکام کششی (از ۸۸ تا ۲۰۶ MPa) در مقایسه با چیتوزان خالص نشان دادند. (۱۳) ناحیه ی سطحی وسیع ایجاد شده از طریق ساختار صفحات دوبعدی گرافن موجب بهبود اتصال بین سطحی فازها می شود. افزایش الاستیک مدولوس و استحکام کششی در این مطالعه را می توان به نقش اکسید گرافن در القای تشکیل لایه ی آپاتیت یکنواخت و ضخیم تر نسبت داد. از طرفی نانوصفحات گرافن توزیع فضایی کریستال ها را تغییر داده و موجب رشد کریستال ها نزدیک و یا درون تخلخل های هیدروکسی آپاتیت خالص می گردد به طوری که کریستال ها تمام سطح این کامپوزیت ها را دربر می گیرد. (۱۳) نتایج متفاوت این بررسی را می توان به علت تفاوت در سوبسترای مورد بررسی و غلظت های بسیار بیشتر آن نسبت به مطالعه ی حاضر دانست از طرفی عدم توزیع یکنواخت GO در PEMA نیز علت احتمالی دیگر می تواند باشد. Tripathi نیز در مطالعه ی خود ویژگی های مکانیکی و الکتریکی نانوکامپوزیت های PMMA/rGO آماده سازی شده به روش پلیمریزاسیون درجا را بررسی نمود. (۲۵) در این مطالعه مشاهده شد که افزودن rGO منجر به بهبود الاستیک مدولوس شد که نشانگر افزایش stiffness کامپوزیت می باشد. اندازه گیری استحکام کششی کامپوزیت نشان داد که افزایش rGO بیش از ۱ درصد وزنی موجب کاهش استحکام مکانیکی می شود که می توان آن را به آگلومراسیون فیلر ها و انتقال ضعیف استرس نسبت داد. علت احتمالی افزایش الاستیک

جهت ارزیابی ویژگی های مکانیکی رزین های آکریلی PMMA مختلف انجام شده است. نتایج این مطالعات گستره ی وسیعی از تفاوت را بسته به نوع مواد، تنظیمات تست ها، ژئومتری نمونه ها و نوع مواد تقویت کننده نشان داده است. مطالعات منتشر شده در زمینه ی ویژگی های مکانیکی ناشی از گرافن همچنان در ابتدای مسیر بوده و مسائل حل نشده ی مهمی وجود دارند^(۱۸،۱۱). برای مثال ضخامت و سایز گرافن تاثیر قابل توجهی بر ویژگی و عملکرد آن دارند، اما هنوز یک روش تولید قابل سنجش برای سنتز گرافن با کیفیت بالا با ضخامت و سایز قابل کنترل وجود ندارد^(۲۸). عدم انجام تست ها در شرایطی مشابه حفره ی دهان را می توان به عنوان محدودیت این مطالعه ی آزمایشگاهی در نظر گرفت.

نتیجه گیری:

به نظر می رسد که افزودن اکسید گرافن به پلی اتیل متاکریلات در غلظت های پایین، به صورت معنی داری می تواند منجر به افزایش میکروهاردنس شود با توجه به اهمیت این ویژگی در پیش بینی مقاومت به تغییر شکل پلاستیک ماده ی رستوریشن موقت به کار رفته در موارد طولانی مدت و نیز مقاومت به سایش و توانایی پالیش، علی رغم عدم آسیب به پالپ دندان وایتال به علت گرمایی کمتر واکنش ستینگ نسبت به PMMA، می توان استفاده از اکسید گرافن را برای بهبود ویژگی مکانیکی ماده ی PEMA توصیه نمود. افزودن اکسید گرافن موجب افزایش استحکام خمشی و الاستیک مدولوس نمونه های آکریلی نشد.

پیشنهادات:

به علت وجود محدودیت های خاص مطالعات آزمایشگاهی، پیشنهاد می شود که انجام مطالعات بیشتری از جمله مطالعات کلینیکی در این زمینه مورد توجه قرار گیرد. از طرفی به علت اهمیت ویژه ی توزیع یکنواخت اکسید گرافن در ماتریکس جهت ایجاد بهبود در ویژگی های مکانیکی پیشنهاد می شود از روش های مختلف و نیز (اکسید گرافن احیا شده) rGO استفاده گردد.

مدولوس در این مطالعه را می توان استفاده از روش پلی مریزاسیون درجا و نیز rGO به جای GO دانست. Jabari و همکارانش نیز اکسید گرافن احیا شده را به صورت کامپوزیت با فیبروئین ابریشم و کایتوسان به عنوان غشای بازسازی کننده بافت استخوان با روش ریخته گری حلال تهیه نمودند. نتایج بررسی خواص مکانیکی نشان داد که وجود اکسیدگرافن در ساختار موجب تردی غشاها شده و با افزایش غلظت اکسید گرافن، استحکام کششی به شدت کاهش می یابد که مشابه نتیجه ی مطالعه ی حاضر می باشد. علت این نتیجه را می توان به نقش rGO به عنوان فیلر و شکننده کردن غشا در محیط خشک و نیز انتشار در محیط مرطوب و کاهش امتداد ساختاری نسبت داد^(۲۶) Lee و همکارانش ترکیبی از پلی متیل متاکریلات و نانوذرات اکسید گرافن را تهیه نموده و خواص آنتی میکروبی و ضد چسبندگی را مورد بررسی قرار دادند. در این مطالعه اثر افزودن nGO بر استحکام خمشی و میکروهاردنس ویکرز نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. غلظت nGO در نمونه های مورد بررسی شامل ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۲ درصد وزنی بود. نتایج حاصل از تست خمش سه نقطه ای نشان داد که در غلظت ۰/۵ wt nGO استحکام خمشی اندکی افزایش یافت. میکروهاردنس ویکرز نیز در مقادیر بیش از ۰/۵ درصد وزنی نسبت به گروه کنترل افزایش یافت که علت آن را می توان به نقش nGO در انحراف ترک ها و برقراری اتصال با ماتریکس نسبت داد. علت عدم تاثیر قابل توجه nGO بر ویژگی های مکانیکی در این مطالعه در مقایسه با گروه کنترل که مشابه با نتایج از مطالعه ی حاضر می باشد احتمالا عدم برقراری کراس لینک شیمیایی بین nGO و ماتریکس پلی مری می باشد.^(۲۷)

مهم ترین هدف هنگام تولید نانوکامپوزیت های پلی مری دارای گرافن اطمینان از توزیع کافی گرافن در ماتریکس می باشد. توزیع یکنواخت منجر به تقویت مکانیکی بهتر ماتریکس خواهد شد. به علاوه طبیعت سطح تماس بین گرافن و ماتریکس همراه با نسبت فیلر جنبه های کلیدی طراحی نانوکامپوزیت های بر پایه ی پلی مری می باشند. در میان مطالعات، تلاش های زیادی

References:

1. Eslami S. Effect of graphene weight percentage on mechanical and electrical properties of copper-graphene nanocomposites. [Dissertation]. Iran. Tabriz Faculty of Mechanical Engineering; 2017. Available in www.irandoc.ac.ir. [Persian]
2. Mohebbi H. Twenty first century magic, Graphene. [Dissertation]. Iran. Ahvaz Faculty of Chemistry; 2011. Available in www.irandoc.ac.ir. [Persian]
3. Edwards RS, Coleman KS. Graphene synthesis: relationship to applications, *Nanoscale* 2013; 5(1): 38-51.
4. Prashantha Kumar HG, Anthony Xavior M. Graphene Reinforced Metal Matrix composite (GRMMC): A Review, *Procedia Eng.* 2014; 97: 1033-1040.
5. Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Ruoff RS, Potts JR. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties and Applications, *Adv. Mater* 2010; 22: 3906-3924.
6. Mohammadi H. Application of modified Alumina and Graphene oxide nanoparticles in PMMA composites and their mechanical properties. [Dissertation]. Iran. Urmia University Part-Time Education center; 2017. Available in www.irandoc.ac.ir. [Persian]
7. Brodie B.C. On the atomic weight of graphite. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lon.* 1859; 249-259.
8. Staudenmaier L. Verfahren zur darstellung der Graphitsaure. , *Berichte der Deutschen gesellschaft, Chem. Ges.* 1898; 31: 1481.
9. Hummers, W. S., Offeman, R. E. Preparation of Graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 1958; 80: 1339.
10. Croft, R. C. Lamellar compounds of graphite. *Quarterly Rev. Chem. Soc.* 1960; 14: 45.
11. Papageorgiou DG, Kinloch IA, Young RJ. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites, *Mater. Sci.* 2017; 90: 75-127.
12. Jabbari F, Bagheri S, Najafi E, Ghorbani M, Ranjpoor Ardehaee N. Graphene Oxide in Dentistry: A Review, *Res Dent Sci.* 2020; 17 (2): 154-161. [Persian]
13. Xiea H, Caoa T, Rodríguez-Lozanob FJ, Luong-Vanc EK, Rosaa V. Graphene for the development of the next-generation of biocomposites for dental and medical applications, *Dent Mater.* 2017; 33(7): 765-774.
14. Bacali C, Badea M, Moldovan M, Sarosi C, Nastase C, Baldea I, Chiorean RS, Constantiniuc R. The Influence of Graphene in Improvement of Physico-Mechanical Properties in PMMA Denture Base Resins, *Mater.* 2019; 12(14): 2335.
15. Hajjaj MS. Evaluation of mechanical properties of provisional fixed partial denture PMMA material containing Alumina nanofibers. [Dissertation]. India. Indiana University school of dentistry; 2012. Available in www.scholarworks.iupui.edu
16. Prasad D, Shetty M, Alva H. Provisional restorations in prosthodontics rehabilitations-concepts, materials and techniques, *Online J. Health Allied Sci.* 2012; 2(2): 72-7.
17. ANSI/ADA Specification No. 27: Direct filling resins. American National Standards Institute, American Dental Association. Revised 1993.
18. ISO 10477, Dentistry-Polymer based crown and bridge materials, 2004; 2th ed: 21.
19. Dighekar sh, Madhav V.N.V, Palaskar J. Evaluation of the flexural strength and microhardness of provisional crown and bridge materials fabricated by different methods. *J. Indian Prosthodont. Soc.* 2016; 16(4): 328-34.
20. Malek Hosseini SV. Evaluation of mineralization of Tricalcium phosphate and tooth mousse plus on enamel with white spot lesion. [Dissertation]. Iran. Dental school of Yazd university of Medical science; 2019. Available in www.irandoc.ir [Persian]
21. Baradaran A, Moghaddam B, Basirun CH, Mehrali AD, Sookhakian E, Hamdi F, et al. Mechanical properties and biomedical applications of a nanotube hydroxyapatite-reduced graphene oxide composite. *Carbon.* 2013; 69: 32-45.
22. Sun L, Yan Z, Duan Y, Zhang J, Liu B. Improvement of the mechanical, tribological and antibacterial properties of glass ionomer cements by fluorinated graphene. *Dent Mater.* 2018; 34(6): e115-27.
23. Zafarfazeli A. Flexural strength of resin methacrylate base temporary restorations. [Dissertation]. Iran. Dental school of Shahed university of Medical science; 2014. Available in www.irandoc.ir [Persian]
24. Chaturanga H, Wasalathilake K.C, Marriam I, Macleod J, Zhang Z, Bai R et al. Preparation of bioinspired graphene oxide/PMMA nanocomposite with improved mechanical properties. *Compos Sci Technol.* 2021; 216: 109046.
25. Tripathi S, Saini P, Gupta D, Choudhary V. Electrical and mechanical properties of PMMA/reduced graphene oxide nanocomposites prepared via in situ polymerization. *J Mater Sci.* 2013; 48(18): 6223-32.
26. Jabari F, Hesarakhi S, Houshmand B. The physical, mechanical and biological properties of silk fibroin/chitosan/reduced graphene oxide composite membranes for guided bone regeneration, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 2019; 30(18): 1779-1802.
27. Lee JH, Jo JK, Kim DA, Patel K. Nano-Graphene oxide incorporated in to PMMA resin to prevent microbial adhesion, *Dent Mater.* 2018; 34(4): e63-72.
28. Leite PIF. The Application Of Graphene In Removable Prosthesis. [Dissertation]. Porto. Faculty of Dental Medicine University of Porto; 2015. Available in www.paginas.fe.up.pt