

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**SİLİKA BAZLI NANOCLUSTER KATKILI DENTAL NANO-
KOMPOZİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

Faustin HATEGEKİMANA

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AĞUSTOS 2021

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**SİLİKA BAZLI NANOCLUSTER KATKILI DENTAL NANO-
KOMPOZİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

Faustin HATEGEKİMANA

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AĞUSTOS 2021

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİLİKA BAZLI NANOCLUSTER KATKILI DENTAL NANO-KOMPOZİT
MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Faustin HATEGEKİMANA

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 27/08/2021 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Dr. Öğr.Üyesi Nadir KİRAZ (Danışman)

Doç. Dr. Önder TOPEL

Doç. Dr. Uğur CENGİZ

ÖZET

SİLİKA BAZLI NANOCLUSTER KATKILI DENTAL NANO-KOMPOZİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Faustin HATEGEKIMANA

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr.Üyesi NADİR KİRAZ

Ağustos 2021; 56 sayfa

Dolgu maddelerinin miktarı ve türü, dental reçine kompozitlerinin özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu çalışmada, silika nanocluster sentezlenmiş ve bu nanoclusterların UDMA / BisGMA / TEGDMA bazlı dental kompozitlerin özellikleri üzerindeki etkilerini değerlendirilmiştir. Nanoclusterler, yüzeyi modifiye edilmiş ticari silika nanoparçacıkların (Aerosil OX50 ve Aerosil R709) TEGDMA monomeri ile polimerizasyon ile hazırlanmıştır. Polimerizasyon sonunda elde edilen kompozit bilyeli değirmen ile toz haline getirildikten sonra bir mikro elek (75 µm) ile elenmiş ve böylece elde edilen nanocluster daha sonra diş kompozitlerin hazırlamak için dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Kompozitlerde, UDMA /BisGMA /TEGDMA monomer oranı 55:25:20 (ağırlıkça) ve dolgu yük oranı ağırlıkça %40-70 olacak biçimde hazırlanmıştır. Hazırlanan nanocluster yapıları ve kompozitler, SEM, TGA ve FTIR ile karakterize edilmiştir.

Sentezlenen silika nanoclusterlerin katkılamaıyla elde edilen kompozitlerin su emilimi, çözünürlüğü ve eğilme direnci değerini iyileştirdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, nanocluster, dolgu yükündeki artış, polimerizasyon büzülmesinde azalışa ve eğilme direncinde artışa neden olmuştur. Dolgu malzemesi olarak nanoclusterlar ile nanoparçacıklar kıyaslandığında dolgu yükü artışı kompozitlerin hem su emilimi hem de çözünürlük değerlerinin azalmasına neden olmuştur. Eğilme direnci ise, belirli bir kritik dolgu yüküne ulaşılan kadar artmış; daha sonra azalmaya başlamıştır. %50'lik dolgu yükünde, nanoclusterlar katkılı kompozitlerin, eğilme direnci nanoparçacık katkılı kompozitlerden daha iyi performans göstermiştir. Dolgu malzemesi olarak nanoparçacık ve nanoclusterlar birlikte kullanıldığında elde edilen kompozitin en düşük hacimsel büzülme (%2,2) ve en yüksek eğilme direncine 113,91 MPa değerine sahip olduğu bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELER: Dental Kompozit, dental reçine, Kompozit, Nanocluster

JÜRİ: Dr. Öğr.Üyesi Nadir KİRAZ

Doç. Dr. Önder TOPEL

Doç. Dr. Uğur CENGİZ

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SILICA BASED NANOCLUSTER DENTAL NANOCOMPOSITE MATERIALS

Faustin HATEGEKIMANA

MSc Thesis in Chemistry

Supervisor: Asist. Prof. Nadir Kiraz

August 2021; 56 pages

The amount and type of fillers have a significant influence on the properties of dental resin composites. In this study, silica nanoclusters were synthesized and their effect on the properties of UDMA / BisGMA / TEGDMA based dental composites were evaluated. Nanoclusters were prepared by polymerization of surface modified commercial silica nanoparticles (Aerosil OX50 and Aerosil R709) with TEGDMA monomer. The composite obtained at the end of the polymerization was pulverized with a ball mill and sieved with a micro sieve (75 μm), and the nanoclusters obtained were then used as a filler to prepare dental composites. The composites were prepared using UDMA/BisGMA/TEGDMA (55:25:20 weight ratio) monomers as matrix system with varying proportions of filler loading (between 40 wt.% and 70 wt.%). The prepared clusters and composites were characterized by SEM, TGA and FTIR.

The results have shown that the composites obtained by doping synthesized silica nanoclusters improve water absorption, solubility, and flexural strength. In addition, increase nanocluster filler load caused a decrease in polymerization shrinkage and increase in flexural strength. When nanoclusters and nanoparticles were used as filler material, the increase in filler load caused a decrease in both water absorption and solubility values of the composites. The flexural strength, on the other hand, increased until a certain critical filling load was reached; then it started to decrease. At 50% filler load, composites filled with nanoclusters outperformed composites filled with nanoparticles in flexural strength. When nanoparticles and nanoclusters were used together as filling material, it was found that the obtained composite had the lowest polymerisation shrinkage of 2,2% and the highest bending strength of 113,91 MPa.

KEYWORDS: Dental Composite, dental resin, Composite, Nanocluster.

COMMITTEE: Assist.Prof. Nadir KIRAZ

Assoc. Prof. Önder TOPEL

Assoc. Prof. Uğur CENGİZ

ÖNSÖZ

Diş çürükleri her yaştan insanın karşılaştığı yaygın sorunlardan biridir. Diş dolgu malzemeleri sorunun üstesinden gelmek için mevcut en iyi çözümlerden biri gibi görünmektedir. Diş hekimliği, tıpkı herhangi bir tıp mesleği gibi, sürekli değişiklikler, iyileştirmeler ve yenilikler yaşar. Ve elbette, tüm bunlar tüm dünyada diş bakımının iyileştirilmesine hizmet ediyor. Ancak sürekli yenilik ve değişime ayak uydurma ihtiyacı ile diş hekimleri meslekte sayısız zorlukla karşılaşmaktadır. Bu zorlukların üstesinden gelmek için yeni bilimsel fikirler, son teknolojik gelişmelerle buluşmak için çok önemlidir.

Nanoteknoloji ilerledikçe, piyasaya yeni diş reçinesi formülasyonları tanıtılmaktadır. Dolgu maddesi olarak nanoparçacıkların ve nanoclusterlerin kullanımının, güvenlik ve kullanım kolaylığı açısından dental nanokompozitlerin klinik performansını önemli ölçüde iyileştirdiği gösterilmiştir. Nanoparçacıklar, daha küçük boyut ve yüksek yüzey alanı gibi benzersiz özelliklere sahiptir. Bu özellikleriyle, kompozitlerin polimerizasyon büzülmesi, aşınma direnci, eğilme mukavemeti, eğilme modülü vb. gibi kompozitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirdikleri için dolgu maddeleri yaygın kullanıma sahiptirler. Bu çalışma, diş kompozitlerinde dolgu maddesi olarak silika nanoclusterlerin ve nanoparçacıklarının kullanılmasının dental kompozitlerin mekanik özelliklerini nasıl etkilediğini ayrıntılı olarak ele almıştır. Silika nanoclusterleri öğütme bilyesi teknikleri kullanılarak hazırlandı. Performansları, UDMA/TEGDMA/BisGMA bazlı reçine kompozitlerinde dolgu maddesi olarak kullanılarak değerlendirildi.

Tez çalışmalarım süresince, her şeyden önce, bana böyle bir alanda çalışma fırsatı verdiği ve bu çalışma boyunca benimle olduğu için her şeye gücü yeten Tanrı'ya teşekkür etmek istiyorum. İkinci olarak, bu tez boyunca özverili ve vazgeçilmez desteği için danışmanım Dr. Öğr.Üyesi Nadir Kiraz'a teşekkür ederim. Üçüncüsü, Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümü'nün tüm laboratuvar birimlerine çalışma ortamını ve ekipmanını sağladıkları için teşekkür ederim. Laboratuvarlarında TGA ve mekanik test analizleri yapmamıza izin veren Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümüne teşekkür ederim. Ayrıca yüksek lisans eğitimim boyunca maddi destekleri için Yurtdışı Türkler ve Akraba Topluluklar Başkanlığı (YTB)'ye özel teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmayı ailem ve arkadaşlarım da dahil olmak üzere beni şu ya da bu şekilde destekleyen herkese adıyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
AKADEMİK BEYAN	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK TARAMASI.....	3
2.1. Dental Kompozitlerin Tarihçesi	3
2.2. Dental Kompozitlerin Bileşimi	3
2.2.1. Reçine Matrisi	4
2.2.2. Dental Kompozitlerde Dolgular	5
2.2.3. Dolgu Maddelerinin İşlevi	7
2.3. Silanlama ve Silan Bağlama Maddeleri	7
2.4. Polimerizasyon Büzülmesi	10
2.5. Prepolimerize Dolgu Maddelerinin Polimerizasyon Çekmesi ve Mekanik Özellikler Üzerine Etkisi	10
2.6. Cluster ve Nanocluster	11
3. MATERYAL VE METOT.....	13
3.1. Materyal ve Cihazlar	13
3.2. Metot	15
3.2.1. Silika Nanopartiküllerin Silanlaması	15
3.2.2. Silika Nanoclusterinin Hazırlanması.....	15
3.2.3. Kompozitlerin Hazırlanması	16
3.2.4. FTİR Spektrometrik Analizi.....	18
3.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	19
3.2.6. TGA Analizi.....	19
3.2.7. Su Emme ve Çözünürlük Testleri	19
3.2.8. Polimerizasyon Büzülmesinin Ölçülmesi	20
3.2.9. Eğilme Direnci Testi	21

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	22
4.1. Silanize Silika Nanopartiküller ve Nanocluster Karakterizasyonu	22
4.2. Hazırlanan Nanocluster ve Kompozitlerin Morfolojisi İncelenmesi	24
4.3. TGA Analiz Sonuçları.....	32
4.4. Su Emme ve Çözünürlük Testi.....	41
4.5. Kompozitlerin Polimerizasyon Büzülmesi.....	45
4.6. Hazırlanan Kompozitlerin Eğilme Direncileri	47
6. SONUÇLAR	51
7. KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	



AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Silika Bazlı Nanocluster Katkılı Dental Nano-Kompozit Malzemelerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

27/08/2021

Faustin HATEGEKIMANA

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

μm	: Mikrometre
g	: gram
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat Derece
δ	: Eğilme direnci
MPa	: Megapaskal
GPa	: Gigapaskal
Wsp	: Su emme
Wsl	: Su çözünürlüğü

Kısaltmalar

AÜ	: Akdeniz Üniversitesi
BisGMA	: Bisfenol A glisidil dimetakrilat
BisEMA	: fenol A Diglisidil Metakrilat Etoksillenmiş
CQ	: Kamforkinon
DAEM	: Dimetil Aminoetil Dimetakrilat
DRC	: Diş Reçine Kompozit
DTGA	: Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HA	: Hidroksiapatit
ISO	: Uluslararası standart organizasyon
MPTS	: Metakriloxypiltrimetoksilan
NC	: Nanocluster
NP	: Nanopartikül
OTMS	: Octiltrimetoksisilane
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu

TEGDMA : Trietilen Glikol Dimetakrilat

TGA : Termogravimetrik Analiz

UDMA : Üretan Dimetakrilat



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. BisGMA'nın molekül yapısı	4
Şekil 2.2. TEGDMA'nın molekül yapısı.....	5
Şekil 2.3. UDMA'nın molekül yapısı	5
Şekil 2.4. Dental kompozitlerin parçacık boyutu ve yapısına göre sınıflandırılması	6
Şekil 2.5. Silanize edici bir maddenin genel kimyasal yapısı.....	8
Şekil 2.6. Yüzeyi modifiye edilmiş silika kullanılarak diş kompozitlerinin hazırlanması için prosedürler	9
Şekil 2.7. Silika yüzey modifikasyonu sırasında idealize edilmiş MPTS hidroliz ve kendi kendine kondenzasyon	9
Şekil 2.8. γ -MPTS'nin kimyasal yapısı	9
Şekil 2.9. Silika nanoclusterlerin hazırlanmasını gösteren şematik diyagram ile farklı tipte dolgu maddelerine sahip DRC'lerin olası iç yapıları ve enine kesit yüzeylerine ait SEM görüntüleri.....	12
Şekil 3.1. Silika nanoparçacıkların silanlama tepkimesi	15
Şekil 3.2. Silika nanocluster hazırlanmasına ait şematik gösterimi.....	16
Şekil 3.3. CQ ve DAEM ile TEGDMA (R), BisGMA (R ¹) ve UDMA (R ²) monomerlerinin kopolimerizasyon ideal şeması.....	17
Şekil 3.4. Su emme ve çözünürlük test numuneleri hazırlanmak için kullanılan kalıplara ait model ve fotoğraf	19
Şekil 3.5. Hassas terazi yoğunluk ölçüm kitiyle hava ve suda yoğunluk ölçümü	20
Şekil 3.6. Eğilme direnci test numuneleri hazırlamak için kullanılan kalıp modeli ve fotoğrafı.....	21
Şekil 4.1. Aerosil R709 nanopartikülleri (siyah) ve R709 nanoclusterlerin (kırmızı) ait FTIR sonuçları	22
Şekil 4.2. Aerosil OX50 nanopartikülleri (siyah) ve OX50 nanoclusterlerin (kırmızı) ait FTIR Sonuçları.....	23
Şekil 4.3. Aerosil OX50 nanoclusterlerin SEM görüntüsü. a) 100 kat büyütmede, b) 20000 kat büyütmede, c) 50000 kat büyütmede	24
Şekil 4.4. Aerosil R709 nanoclusterlerin SEM görüntüsü. a) 1000 kat büyütmede, b) 20000 kat büyütmede, c) 50000 kat büyütmede	25

Şekil 4.5. RC50 cluster kompozitlerin SEM görüntüsü. a) 1000 kat büyütmede, b) 10000 kat büyütmede	27
Şekil 4.6. OC50 cluster kompozitler SEM görüntüsü. a) 1000 kat büyütmede, b) 10000 kat büyütmede	28
Şekil 4.7. Yalnızca cluster yüklü kompozitin, RC 50 (a),cluster ve nanopartikül yüklü kompozitlerin, RCP (b) SEM görüntüsü.....	30
Şekil 4.8. Hem nanoclusterler hem de nanopartiküller bazlı kompozitlere ait SEM görüntüsü RCP (a) ; OCP (b)	31
Şekil 4.9. Aerosil R709 nanoclusterleri katkılanan kompozitlerin TGA (a) ve DTGA (b) grafikleri	34
Şekil 4.10. Aerosil OX50 nanocluster katkılanan kompozitlerin TGA (a) ve DTGA (b) grafikleri.....	36
Şekil 4.11. %50 dolgu yükünde nanopartikül ve nanoclusterler katkılanan kompozitlerin TGA (a) ve DTGA (b) grafikleri	38
Şekil 4.12. Nanoclusterler ve nanopartikül kombinasyonu ile katkılanan kompozitlerin TGA (a) ve DTGA (b) grafikleri.....	40
Şekil 4.13. Aerosil R709 ve OX50 nanocluster katkılanan kompozitlerin su emme diyagramı.....	43
Şekil 4.14. Aerosil R709 ve OX50 nanocluster katkılanan kompozitlerin çözünürlük diyagramı.....	43
Şekil 4.15. Hazırlanan kompozitlerin polimerizasyon büzülmesi grafiği	46
Şekil 4.16. Aerosil R709 silika nanocluster (mavi çubuk), nanopartikül (kırmızı çubuk) ve cluster- nanopartikül kombinasyonu (sarı çubuk) katkılı kompozitlerin eğilme direnci.....	48
Şekil 4.17. Aerosil OX50 nanocluster (mavi çubuk), nanopartikül (kırmızı çubuk) ve cluster- nanopartikül kombinasyonu (sarı çubuk) katkılı kompozitlerin eğilme direnci	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Kullanılan Kimyasallar ve molekül yapıları.....	13
Çizelge 3.2 Tez çalışmasında kullanılan cihazlar	14
Çizelge 3.3. Hazırlanan kompozitlerin isimleri ve içerikleri.....	18
Çizelge 4.1. Hazırlanan kompozitler için TGA sonuçları	33
Çizelge 4.2. Kompozitlerin standart sapması ile su emme ve çözünürlük sonuçları.....	42
Çizelge 4.3. Hazırlanan kompozitlerin polimerizasyon büzülmesi sonuçları	45
Çizelge 4.4. Hazırlanan kompozitlerin eğilme direnci sonuçları.....	47



1. GİRİŞ

1963 yılında piyasaya sürülmelerinden bu yana, doğrudan diş restorasyonu için kompozitler önemli ölçüde gelişti ve gelişmelerin çoğu dolgu teknolojisine odaklanmıştır. Dental kompozitlerin önemli gelişimi, uygulamalarını daha önce sadece amalgamlarla restore edilmiş daha büyük diş arka restorasyonlara genişletmiştir. Günümüzde birçok ülke cıva bazlı ürünlerin kullanımını yasakladığı / kısıtladığı için dental reçine bazlı kompozitler, mevcut dental araştırmaların odak noktası olmaya devam etmektedir.

Reçine bazlı kompozit teknolojinin restoratif diş hekimliğine girmesi, son yüzyılda diş hekimliğine yapılan en önemli katkılardan biridir. Bu tip kompozitle günümüzde özellikle estetik diş rengi sağlayan diş restorasyonlarında kabul görmekte ve metalik dental amalgamlara göre giderek daha popüler hale gelmektedir. Metalik dental amalgamlarla karşılaştırıldığında, dental kompozitler genellikle daha güvenlidir, daha estetik bir görünüm sergilerler ve mekanik özellikleri sürekli iyileştirilmektedir (Timpea 2014).

Dental kompozitler iki ana bileşenden oluşur: reçine matrisi ve inorganik dolgular. Reçine matrisi, monomer, foto başlatıcısı, katalizör, inhibitör ve renklendirme bileşiklerinden meydana gelir. İnorganik dolgu maddeleri, bir polimer matris içinde birbirine bağlanır. Dental kompozitlerde organik matris, metakrilatlardan, özellikle çapraz bağlanan dimetakrilatlardan oluşturulur. Yaygın kullanılan metakrilatlar, Bisfenol A glisidil dimetakrilat (BisGMA), Trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA), Üretan Dimetakrilat (UDMA) ve bisfenol A etoksillenmiş dimetakrilat (BisEMA) bileşiklerdir.

Reçine matrisinin dışında kompozitlerin performansını arttırmak için diğer katkı maddeleriyle birlikte farklı formlarda (küresel, lifli, gözenekli vb.) çok sayıda inorganik dolgu maddesi kullanılmaktadır. Kompozitler diğer bileşenlerde önemli değişiklik olmaz, bunun yerine en büyük değişiklik dolgu maddelerinin modifikasyonu ile elde edilir. Özellikle kullanılan inorganik dolgu maddelerinin türü, boyutu ve dağılımı önemlidir. Farklı dolgu maddelerinin boyut, şekil ve boyut dağılımındaki değişimlerin diş eritrositlerinin özellikleri üzerindeki etkileri oldukça fazla araştırılmıştır (Cramer vd. 2011).

Dental kompozit reçineler son yıllarda estetik restoratif materyaller olarak önemli bir rol oynamalarına rağmen, yüksek polimerizasyon büzülmesi, düşük aşınma direnci ve düşük kırılma direnci gibi pek çok problemle hala karşı karşıyadır (Aminoroaya vd. 2021). Bu sorunları çözmek için, uygun dolgu maddelerinin, reçine monomerlerinin, polimerizasyon başlatıcılarının ve silan bağlama maddelerinin geliştirilmesi üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalar kompozit reçinenin mukavemetini, elastik modülünü, aşınma direncini, renk eşleştirmesini ve polimerizasyon büzülmesini iyileştirmek için bir kompozit reçine formülasyonu içindeki dolgu maddesi içeriğinin, boyutunun ve morfolojisinin modifikasyonunu içerir. Bu çabalara rağmen, istenen klinik performansa sahip ideal dental kompozitlerinin tasarımı henüz elde edilememiştir (Alireza vd. 2021).

Günümüzün kompozit reçineleri, birçok endikasyon için oldukça estetik, uzun ömürlü

restorasyonlar üretir. Gelişmiş katmanlama tekniklerinin anlaşılmasıyla, mikro sızıntı ve kırılma oranı endişeleri önemli ölçüde azalmıştır. Ön ve arka restorasyonlar için kullanılan kompozit reçineler önemli ölçüde gelişmiştir. Modern kompozit reçineler daha fazla dayanıklılık, daha iyi kullanım özellikleri, daha az büzülme, gelişmiş cilalama, gelişmiş bağlanma mukavemetleri ve oldukça estetik sonuçlar sergiler. Ancak, kompozit yerleştirme tekniğe duyarlıdır ve polimerizasyon sonrası büzülme hala önemli bir sorundur (Frank vd. 2011).

Diş hekimliğinde dolgu maddesi olarak, silika, metal oksitler ve hidroksitler (alüminyum oksit, titanyum dioksit, çinko oksit ve zirkonyum oksit), polimerler (çoğunlukla akrilatlar) ve ağır metaller içeren çeşitli seramikler gibi kullanılmaktadır. Dental dolgu maddesi olarak silika nanoparçacıklar / nanoclusterler kullanımının kompozit performansını önemli ölçüde artırdığı gösterilmiştir. Silika nanoparçacıkların bir ayrılma matrisine dahil edilmesi, mekanik özellikleri önemli ölçüde iyileştirir parçacıklar ne kadar küçük olursa, performans o kadar iyi olur (Fujita 2011). İncelenen dolgular dışında kompozit özelliklerini iyileştirmek için prepolimerize partikül dolgular kullanılmıştır. Ancak, literatürde bunlarla ilgili yeterli çalışmaya rastlanmamıştır. Ön polimerize edilmiş partiküller katılaştırılır ve öğütülmüş polimerler, mikron altı boyutlu dolgu partikülleri ile çok fazla yüklenir. Önceden polimerize edilmiş partiküllerin kullanımının, polimerizasyon stresini ve polimerizasyon büzülmesini azalttığı bilinmektedir (Kwon vd. 2014).

Reçinenin klinik performansını iyileştirmenin diğer alternatif yönteminin, nanocluster formunda partikül dolgu maddelerinin kullanılması olduğu bulunmuştur (Rodríguez vd.2015). Bu iyileştirme, daha yüksek dolgu yükü, aşınma direnci ve eğilme direncinde artış, yüksek basınç mukavemeti ve kompozitlerin aşınma hacmini içerir. Bu önemli gelişmeye rağmen, literatürde bulunan silika / polimer cluster şeklinde prepolimerize edilmiş dolgu maddelerinin kullanımı hakkında çok az çalışma vardır veya hiç çalışma yoktur.

Dental reçine kompozitlerinde kullanılacak nanoclusterleri hazırlamak için mevcut süreçler, 1300 °C'de sinterleme (Wang vd. 2015), birleştirme (Atai vd. 2012) ve solvent buharlaştırmayı (Rodríguez vd. 2015) içerir. Bu yöntemler karmaşık, zaman alıcı, yüksek enerji tüketimi ve gerektiren endüstriyel uygulamalar açısından düşük verim uygulamalarıdır.

Bu tezin amacı, silika nanoparçacıklar içeren farklı boyutlarda akrilat prepolimerize nanocluster yapıları hazırlamak ve bunları dental kompozit malzeme geliştirmek için kullanmaktır. Nanocluster, silika nanoparçacıklar ile TEGDMA monomeri polimerleştirildikten sonra bilyeli öğütüp elenmesi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozitler SEM, TGA ve FTIR kullanılarak karakterize edilmiş ve daha sonra mekanik özellikleri, su absorpsiyonu ve çözünürlük gibi gelişmiş özellikleri araştırılmıştır.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Dental Kompozitlerin Tarihçesi

Dental reçineler, biyouyumluluk ve mekanik özelliklerdeki ihtiyaçlara yanıt olarak gelişen önemli bir biyomalzeme ailesini temsil eder. Dental kompozitlerin piyasaya sürülmesinden önce, Çin ve Almanya'daki Tang Hanedanlığı döneminde 1500'lerde diş restorasyonları için dental amalgamlar kullanılmıştır. 1800'lü yıllarda gümüş amalgam dolgular Avrupa'da popülerlik kazandı ve dişler için tercih edilen restoratif malzemeler haline geldi diş amalgam dolgular çürümesini önlemek için kolay bir tedavi yöntemi olarak kabul edilmiş ve son derece dayanıklı malzemeler olarak kabul edilmiştir. 1900'lerin başlarında, dolguyu bozduğu tespit edilen oksidasyonu önlemek için amalgam karışımına Çinko ve bakır eklenmiştir. Hastaların daha sonraları amalgam dolgu yapılan dişlerin renk değiştirerek dolgular düşmeye başladığı ve kısa bir süre sonra dişler kırılmaya başladığı gözlenmiştir. Bu olaylar olduğunda o yıllarda insanlar dolandırıldığını düşünmeye başlamışlardır. Dolayısıyla bu zamanlarda amalgam dolgular kötü bir üne kavuşmaya başlamış, ancak sonunda daha fazla çalışma yapıldığında ve uygun elemanlar kullanıldığında güvenli bir malzeme oldukları kanıtlanmıştır (Gambacourt ve Lorraine 2019).

Dental reçine kompozitler, ön dişlerin restorasyonu için ilk defa 1960'ların ortalarında ticari olarak piyasaya sürülmüştür (Rafael 1962, 1965). Ortaya çıktıklarından bu yana, kompozit restorasyonlarının uzun ömürlü olduğunu ortaya koyan önemli gelişmeler meydana gelmiştir (Peutzfeldt 1997). Erken reçine karışımları kolayca cıılanmasa da cıva ve gümüşün kullanılmasını gerektiren amalgam dolgulardan çok daha iyi performans göstermiştir.

1978'de, kompozit reçineler ve akrilik reçine değişimleri, daha iyi renk stabilitesine sahip oldukları, dişe daha uzun süre yapıştıkları ve diş dokusunun rengiyle eşleşmeleri daha olası olduğu için oldukça elverişliydi. Ancak, zamanla bu reçineler de sık sık parçalanmaya başladı. 1980'lerde reçine ve cam iyonomer karışımlarının getirdi kullanımı daha önceki kullanımlardan daha kaliteli sonuçlar getirdi. 1990'larda ve 2000'lerde geliştirilen hibrit kompozitler o kadar önemli gelişme getirdi ki, bu malzemeler arka dişlerde bile başarıyla kullanılmaya başlandı. Günümüzde bu tipi kompozitler artık diş hekimlerinin çoğu tarafından kullanılmaktadır. Kompozit malzemeler bir dişin düzensizliğe uyum sağlamasını kolaylaştırılabilir, diş yapısına uyumlanmak için kalınlıkları ayarlanabilir. Ayrıca, mevcut dişlere uygun geniş bir renk yelpazesi mevcuttur ve oldukça esnekler (Minguez vd. 2003).

2.2. Dental Kompozitlerin Bileşimi

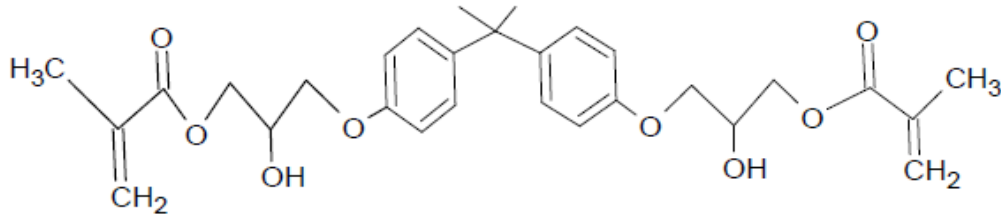
Dental kompozitlerin üç ana bileşeni vardır: Bir organik reçine matrisi, bir inorganik dolgu maddesi ve bir bağlama maddesi.

2.2.1. Reçine Matrisi

Reçine, başlangıçta akışkan bir monomer olan ancak polimerizasyon yoluyla sert bir polimere dönüşen kompozitin kimyasal olarak aktif bileşenidir. Reçine matrisi, dispersiyon ortamı olarak organik polimerlerden yapılmıştır. Matris sistemi için en yaygın kullanılan monomerler Bisfenol A glisidil dimetakrilat (BisGMA), trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA), üretan dimetakrilat (UDMA) ve bisfenol A etoksillenmiş dimetakrilattır (BisEMA). Reçine matrisi ayrıca kütleme için aktivatör/başlatıcı sistemleri (genellikle Kamforkinon ve dietilaminometil metakrilat) ve kompozit için yeterince uzun bir raf ömrü sağlamak için bir inhibitör (örneğin hidrokinon) içerir. Dental kompozitlerin polimerizasyonu kimyasal yollarla (kendi kendine sertleşme) veya harici enerji aktivasyonu (ısı veya ışık) ile sağlanabilir (Hammadi 2014).

BisGMA, diş formülasyonlarında yıllardır kullanılan yüksek viskoziteli bir reçinedir. Metakrilik asit ve bisfenol A glisidil eterden türetilen bir diesterdir. Polimerleştirilebilir iki grupla diş restorasyonlarında kullanılabilecek çapraz bağlı bir polimer oluşturur. BisGMA, diş malzemelerinde kullanılan diğer monomere göre malzemenin viskozitesini artıran ve ona daha az esnek hale getiren yapısında iki aromatik grup içerir. Böylelikle BisGMA ile daha düşük bir dönüşüm derecesi elde edilir.

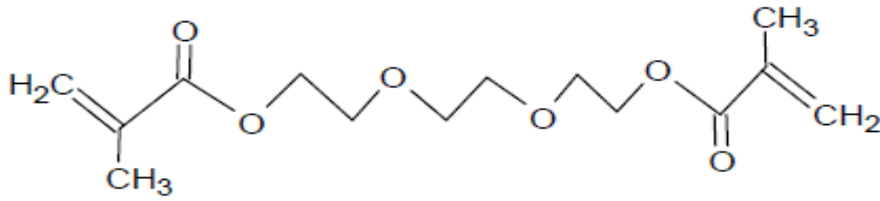
Dental reçine kompozitlerinin ana bileşenleri olmasına rağmen, BisGMA'nın ilgili bileşik bisfenol A'ya parçalanma veya bununla kontamine olma potansiyeli hakkında endişeler ortaya çıksa da bununla birlikte, BisGMA'nın diş reçinelerinde kullanımı sonuca olumsuz sağlık etkileri tespit edilmemiştir.



Şekil 2.1. BisGMA'nın molekül yapısı

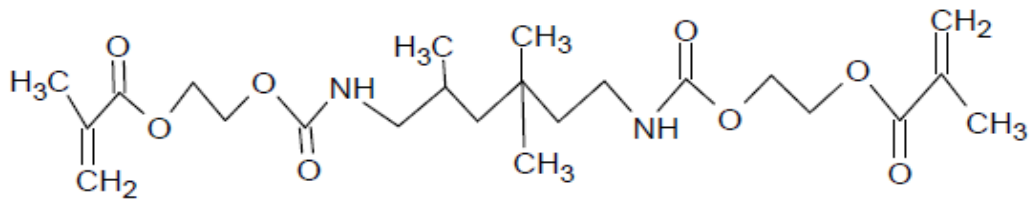
Trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA), çürük veya kırıklar nedeniyle bozulmuş diş yapılarını eski haline getirmek için esas olarak kompozit reçinelerde kullanılan bir reçine monomeridir. BisGMA'dan daha düşük moleküler ağırlığına ve daha düşük viskoziteye sahip olan TEGDMA kompozite daha fazla inorganik dolgu dahil etmeyi kolaylaştırır. Bununla birlikte, düşük molekül ağırlığı ve bunun sonuç olarak molekül birimi başına yüksek sayıda çift bağ, yüksek derecede çapraz bağlanma ve nispeten yüksek miktarda büzülme yaratır. TEGDMA bir miktar hidrofiliktir ve bir kompozit macunun kıvamından ortamın neminden etkilenebilir.

Hidrofilik yapısı nedeniyle hidroliz TEGDMA'nın bozunma süreçlerinde önemli bir rol oynar. Özellikle ağız içi sıvılar ve mekanik etkiler sonucu oluşan kimyasal etkileşimler reçine monomerlerinin bozulmasına neden olabilir. TEGDMA'nın sitotoksositeye, bozuk hücresel fonksiyonlara, pulpal enflamatuvar tepkilere ve bağışıklık sisteminde değişikliklere neden olduğu bildirilmiştir (Osman vd. 2009). Ayrıca, TEGDMA mineralizasyonla ilgili genlerin ekspresyonunu azaltarak pulpa hücrelerinin mineralizasyon kapasitesini azaltabilir. Tüm bu bulgular TEGDMA'nın farklı biyolojik yolları ve bazen de olumsuz etkileri etkileyerek canlı hücrelerle etkileşime girebileceğini göstermektedir. Ancak, bu yan etkiler ancak yüksek miktarda TEGDMA kullanıldığında belirgin hale gelmektedir (Torun vd. 2017).



Şekil 2.2. TEGDMA'nın moleküler yapısı

Kısaca, UDMA olarak adlandırılan üretan dimetakrilat, bisfenol içermeyen, yüksek molekül ağırlıklı, fotopolimerleştirilebilir alifatik bir monomerdır. BisGMA ile karşılaştırıldığında UDMA'nın avantajı, düşük viskozitesidir; böylece daha yüksek dolgu yüklemesine izin verir. Ayrıca, üretan bağlantısı güçlü hidrojen bağları oluşturabilir ve böylece hem kompozit matrisinin dayanıklılığını hem de dış yapısına bağlanmayı kolaylaştırır. UDMA'nın düşük viskozitesi ve dolayısıyla daha yüksek mobilitesi nedeniyle organik matrisin harmanlanması sırasında BisGMA'nın yerini kısmen veya tamamen alabilir (Flavia vd. 2011).



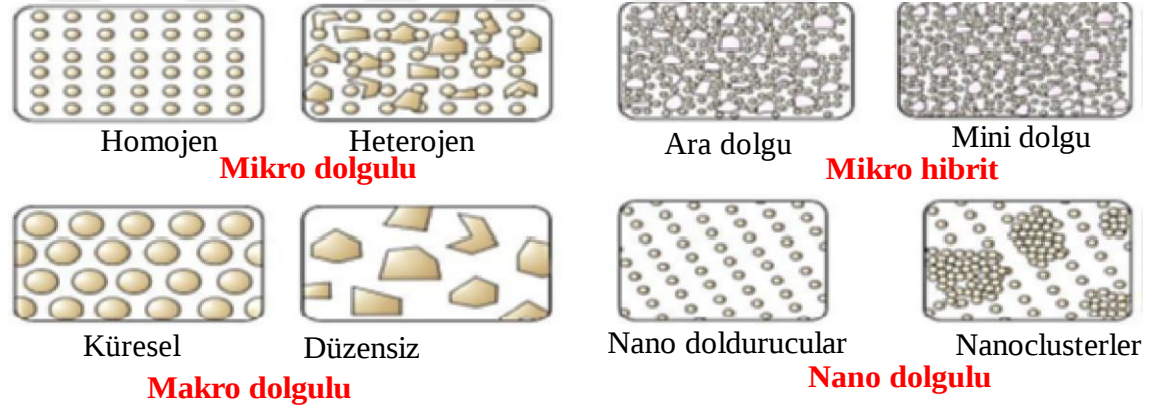
Şekil 2.3. UDMA'nın moleküler yapısı

2.2.2. Dental Kompozitlerde Dolgular

Dolgu maddeleri, daha pahalı bağlayıcı malzeme tüketimini azaltmak ve karışık kompozit malzemelerin bazı özelliklerini iyileştirmek için malzemelere (plastikler,

kompozitler vb.) eklenen parçacıklardır. Diş hekimliğinde kullanılan malzemelerin çoğu bileşimlerinin bir parçası olarak dolgu maddeleri içerir. Dolgular fiziksel direnci, ısı genleşme katsayısını ve radyopasiteyi artırarak kimyasal ve mekanik özellikleri iyileştirir. Ayrı ayrı dağıtılmış nano boyutlu dolgu partiküllerinin ve nanoclusterlerin kombinasyonu estetiği geliştirir. İnorganik dolgular, partikül boyutu, performansı, türü ve kimyasal bileşen gibi kriterlere göre sınıflandırılır. Parçacık boyutuna göre şu şekilde sınıflandırılırlar:

- Megafiller veya çok büyük parçacık boyutu: 0,5-2 mm
- Makrofiller: 10 - 100 μ m
- Midifill: 1-10 μ m
- Minifill: 0,1 - 1 μ m
- Mikro dolgu: 0,1 - 0,01 μ m
- Nanofill: 0,005 - 0,1 μ m
- Hibrit: karışık partikül boyutları



Şekil 2.4. Dental kompozitlerin parçacık boyutu ve yapısına göre sınıflandırılması (Zohaib 2015)

Performansa göre fonksiyonel dolgular ve genişletilmiş dolgular olarak sınıflandırılabilirler. Tiplere göre, partikül dolgular, hırsız dolgular ve lifli dolgular vardır. Ayrıca kimyasal olarak şu şekilde sınıflandırılırlar:

- Silika, alümina, titanya, zirkonya gibi oksitler
- Baryum camı, stronsiyum camı gibi alkali silikatlar
- Hidroksiapatit gibi biyomimetik dolgu malzemeleri
- SiO₂-polimerden yapılan ORMOCER'ler gibi organik-inorganik hibritler

Çizelge 2.1. Dolgu tipi, örnek ve kimyasal bileşim

Dolgu tipi	Örnek	Kimyasal bileşim
Oksitler	Silika, alümina, titanya, zirkonya	M_xO_y
Alkali silikat cam	Baryum camı, stronsiyum camı	$M_xO_ySiO_2$
Biyomimetik dolgu	Hidroksiapatit	$Ca_5(PO_4)_3OH$
Organik-inorganik melezler	ORMOCERler	SiO_2 -polimer

2.2.3. Dolgu Maddelerinin İşlevi

Diş hekimliğinde dolgu maddeleri birkaç amaç için kullanılır: İlk olarak, dolgu yükünü artırarak, basınç dayanımı, çekme dayanımı, esneklik modülü ve tokluk gibi klinik performansı ve dayanıklılığı belirleyen fiziksel ve mekanik özellikleri iyileştiren takviye olarak kullanılırlar. İkinci olarak, yüksek dolgu yükünün kullanılması, diş reçinelerinin polimerizasyon çekmesini önemli ölçüde azaltır. Üçüncüsü, arayüzey gerilimi azaltan kompozitin toplam ısıl genleşme katsayısını azaltarak ısıl genleşmeyi ve büzülmeyi azaltır. Dolgu maddelerinin rolü şu şekilde özetlenebilir:

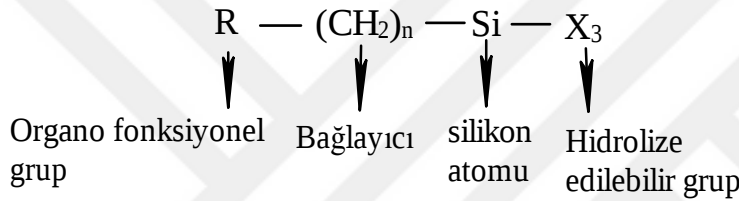
- Büzülmenin azaltılması
- Isıl genleşme katsayısının azaltılması
- Mekanik özelliklerde iyileştirme
- Radyopasite sağlanması
- Renk, yarı saydamlık ve floresan gibi çeşitli estetik özellikleri kontrol edilmesi.
- Su emiliminin azaltılması

2.3. Silanlama ve Silan Bağlama Maddeleri

Silanlama, titanyum, hidroksiapatit ve diğer birçok metal oksit yüzey gibi hidroksil grupları açısından zengin malzeme yüzeyini modifiye etmek için düşük maliyetli ve etkili bir kovalent kaplama yöntemidir. Silisyum esaslı moleküllerin metal yüzeylere bağlanması, metal yüzeylerdeki hidroksil gruplarının silikon atomlarına sabit bir şekilde bağlanması sonucu oluşur. Ticari olarak temin edilebilen hidroksillenmiş yüzey ile reaksiyona girmesi kolay ve yüzeye aktif gruplar (örneğin, amino grubu ve karboksil grubu) sokan çeşitli tiplerde silan bağlama maddeleri vardır. Sentetik hibrit inorganik-organik bileşikler olan silan birleştirme ajanları, benzer olmayan malzemeler

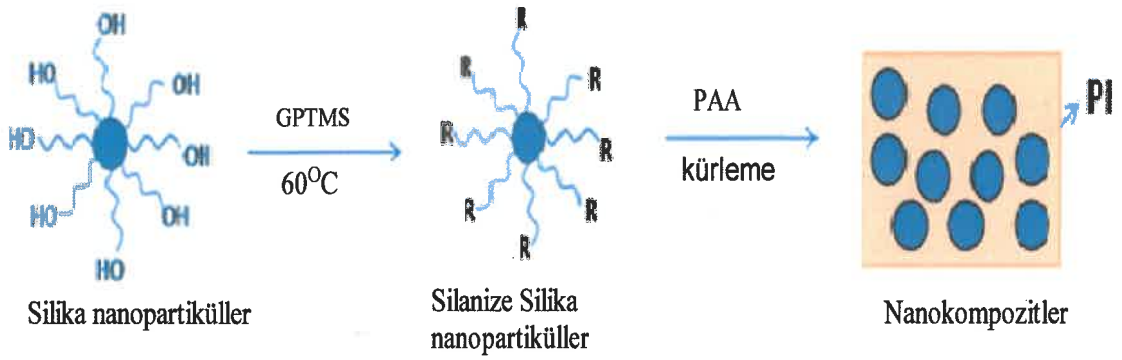
arasındaki yapışmayı artırmak için kullanılır. Dental kompozitler ve porselen gibi silika bazlı malzemelerde yapışmayı teşvik etmede iyidirler.

Dolgu maddesi bileşimi ve morfolojisi son kompozitin özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir, ancak birleştirme ajanları ara yüzey özelliklerini belirler. Bir silan birleştirme ajanı iki fonksiyonel grup içerir. Hidrolize edilebilir grup (tipik olarak alkoksi, asiloksi, halojen veya amin) ve organofonksiyonel grup. Silanlama işlemi, hidroliz ve kondenzasyon adı verilen iki adımda gerçekleşir. Hidroliz sırasında, siloksan bağları oluşturmak için diğer silanol gruplarıyla örneğin silisli dolguların yüzeyindekilerle kondenzasyona tepkimesi verebilen reaktif bir silanol grubu oluşur. Bu aşamadan sonra yüzeyde bir silika tabakası oluşur, böylece silan birleştirme ajanı, silika bazlı olmayan malzemelerle sağlam bir bağ oluşturmak için kimyasal olarak reaksiyona girebilir (Şekil 2.6). Dahası, bu işlem yüzey pürüzlülüğünü artırır ve bu da yapıştırma için gerekli mikromekanik kenetlenmeyi sağlar (Lung 2012).

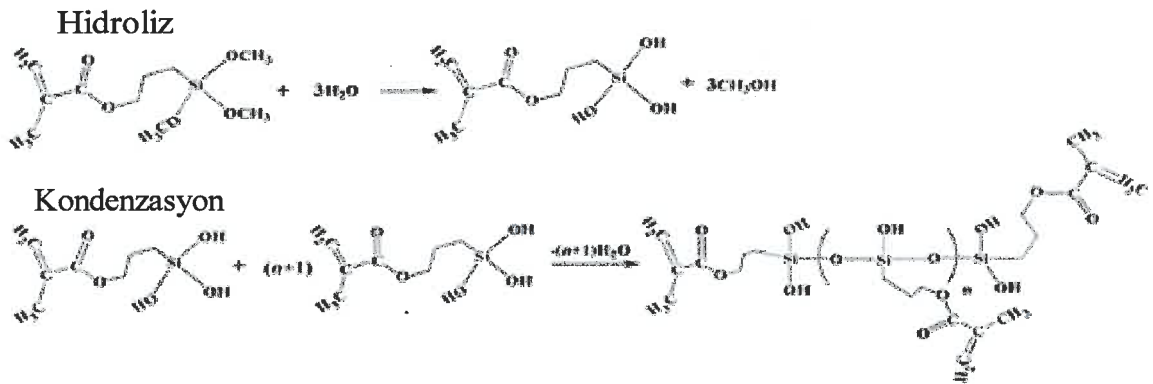


Şekil 2.5. Silanize edici bir maddenin genel kimyasal yapısı

Yaygın olarak kullanılan çoğu silan ajanı bir organik gruba ve üç hidrolize edilebilir gruba sahiptir. Yüzey modifikasyonlarının büyük çoğunluğunda trialkoksi silanların alkoksi grupları silanol içeren türler oluşturmak üzere hidrolize edilir. Bu silanların reaksiyonu dört adımdan gerçekleşir. Başlangıçta, üç kararsız grup hidrolizi olur ve daha sonra oligomerler oluşumu için kondanzasyon meydana gelir. Oluşan oligomerler daha sonra substratın -OH grupları ile hidrojen bağı oluşturur (Şekil 2.7). Son olarak, kurutma veya sertleştirme adımlarında, su kaybıyla birlikte substratla kovalent bir bağ oluşumu gerçekleşir (Wang vd. 2017).

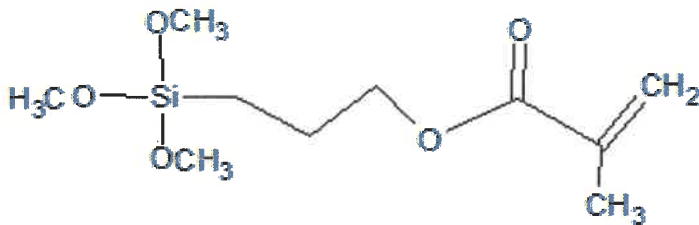


Şekil 2.6. Yüzeyi modifiye edilmiş silika kullanılarak diş kompozitlerinin hazırlanması için prosedürler (Wu vd. 2014)



Şekil 2.7. Silika yüzey modifikasyonu sırasında idealize edilmiş MPTS hidroliz ve kendi kendine kondenzasyon (Jiang vd. 2018)

Dental kompozit sentezinde, silika yüzey modifikasyonu için en çok kullanılan silan bağlama maddesi, çift fonksiyonlu grupları nedeniyle γ -metakriloksipropil trimetoksisilandır (MPTS) (Şekil 2.8). Sulu çözelti içinde hidrolize edilebilir ve hidroliz ve kondanzasyon arasındaki denge, hidroliz süresi gibi hidroliz koşulları değiştirilerek ayarlanabilir (Pantoja vd. 2009).



Şekil 2.8. γ -MPTS'nin kimyasal yapısı

2.4. Polimerizasyon Büzülmesi

Reçine kompozitinin polimerizasyon büzülmesi, monomer moleküllerinin Van der Waals boşluklarının kovalent bağlarla değiştirilmesi sonucu polimer yapısındaki serbest hacmin azalması olarak tanımlanır (Sunbul 2016). Akıcı (düşük viskoziteli) reçine kompozitlerinin, daha az dolgu maddesi yüklendiği için daha yüksek polimerizasyon büzülmesine sahip olduğu bildirilmiştir (Labella vd. 1999). Polimer büzülmesini etkileyen faktörler, inorganik dolgu içeriği, monomer sistemin molekül ağırlığı ve monomer sistemin dönüşüm derecesidir. Birkaç çalışma, büzülmenin neredeyse %90'ının ilk saatlerde gerçekleştiğini göstermiştir (Kleverlaan ve Feilzer 2005).

2011'de Flávia ve ark. farklı BisGMA/TEGDMA oranlarını içeren yirmi formülasyonu analiz ederek, BisGMA/TEGDMA oranının ve dolgu içeriğinin kompozitlerin büzülme stresi üzerindeki etkilerini rapor etmiştir. Reçine matrisinin, polimerizasyon stresi, dönüşüm ve reaksiyon hızı üzerinde daha güçlü bir etki gösterdiğini ve daha yüksek BisGMA:TEGDMA oran kullanıldığında, polimerizasyon stresinin azalttığı bildirilmiştir. BisGMA:TEGDMA oranındaki artış, daha kısıtlanmış reaksiyon ortamından kaynaklanan düşük dönüşüm nedeniyle büzülmeyi azaltırken, TEGDMA bakımından zengin matrisler, polimer zincirlerinin daha yakın bir şekilde paketlenmesine izin veren bir antiplastikleştirici etkiden dolayı büzülmeyi arttırmıştır (Flávia vd. 2011).

Ellakwa ve çalışma arkadaşları (2007), reçine matris bileşiminin dental kompozitlerin polimerizasyon çekmesi ve reolojik özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir (Ellakwa 2007). Değişen BisGMA, TEGDMA ve UDMA oranlarından oluşan altı farklı kompoziti analiz edildikten sonra, %17,5 BisGMA ve %4,4 TEGDMA içeren kompozitin en düşük büzülme ve en yüksek viskozite sergilediği, % 8,7 BisGMA ve %13,1 TEGDMA içeren kompozitlerin ise, en yüksek büzülme ve en düşük viskozite ile sonuçlandığını göstermişlerdir. Ayrıca, UDMA'nın TEGDMA yerine kullanılmasının büzülme seviyesini düşürdüğünü, ancak viskoziteyi ise artırdığını da belirlemişlerdir. Bulguları, sonucunda artan TEGDMA içeriği ile polimerizasyon büzülmesinin arttığını, ancak viskozitenin azaldığını ve TEDMA'nın bir kısmını UDMA ile değiştirerek küçülmenin azaltılabileceğini vurgulamışlardır (Ellakwa 2007).

2.5. Prepolimerize Dolgu Maddelerinin Polimerizasyon Çekmesi ve Mekanik Özellikler Üzerine Etkisi

Kompozit reçinelerinde polimerizasyon büzülmesi, monomer moleküllerinin Van der Waals boşluklarının kovalent bağlarla değiştirilmesi sonucu farklı bir polimer yapısına dönüşmesi sonucu meydana gelir ve bu da serbest hacmin azalmasına yol açar (Carlos vd. 2017). Bağlama arayüzündeki kusurlar, restorasyon sırasında oluşan polimerizasyon büzülme geriliminden ve bunu takip eden termal, fonksiyonel ve mekanik gerilimlerden kaynaklanmaktadır. Polimerizasyon stresi ve hacimsel büzülmenin büyüklüğü, restoratif materyalin bileşimine bağlıdır. Daha yüksek polimerizasyon hızının

daha büyük bir polimerizasyon gerilimine yol açtığı tespit edildiğinden, gerilim oluşumu polimerizasyon kinetiğinden etkilenir. Ek olarak, artan dolgu miktarı ile polimerizasyon büzülmesinin azalması arasında doğrudan bir korelasyon vardır. Bu nedenle, önceden polimerize edilmiş dolgu maddelerinin eklenmesi, polimerizasyon işlemi sırasında reçinelerin hacimsel büzülmesini azaltır. Bir kaç çalışma, önceden polimerize edilmiş dolgu maddeleri içeren kompozitlerin düşük polimerizasyon büzülmesi sergilediğini göstermiştir.

2009'da Blackham ve arkadaşları, önceden polimerize edilmiş dolgu partikülleri ile hibrit reçine kompozitlerin özelliklerini geleneksel hibritler ve mikro dolgu kompozitlerle karşılaştırdı (Blackham vd. 2009). Farklı tipte dolgu maddeleri içeren, ticari olarak temin edilebilen farklı reçine kompozit restoratif grupları üzerinde çalışmalar yapıldıktan sonra, her kompozit grup için, özellik başına gruplar arasında önemli farklılıklar gösteren fiziksel özellikler belirlenmiştir. Geleneksel hibrit kompozitlerin, önceden polimerize edilmiş dolgu maddeleri içeren hibrit kompozitlerden daha yüksek mukavemet ve elastik modül değerini sahip olduğunu belirlemişler ve önceden polimerize edilmiş dolgu maddelerini içeren kompozitlerin geliştirilmiş estetik ve cila tutuşuna ve aynı zamanda düşük polimerizasyon büzülmesine sahip olduğu bulmuşlardır.

Kim ve çalışma arkadaşları (2000), ön polimerize edilmiş partikül dolgu maddelerinin dört ticari reçine kompozitinin kırılma dayanıklılığı üzerindeki etkisini incelemişlerdir (Kim vd. 2000). Kullanılan ticari reçineler Matafil CX (ağırlıkça %41,88 dolgu maddeleri ile), Silux plus (ağırlıkça %55,14 dolgu maddeleri), Heliomolar (ağırlıkça %59,31 dolgu maddeleri) ve Palfique estelit (ağırlıkça %68,55 dolgu maddeleri) dir. Yaptıkları çalışmalar, kırılma tokluğunun en yüksek dolgu yüklemesine (PE) sahip kompozitte daha yüksek ve en düşük dolgu yüklemesine sahip olanda daha düşük olduğunu göstermiştir (Kim vd. 2000).

Diğer dental kompozit malzemelerin klinik performansını iyileştirmek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Silika, alüminyum oksit, titanyum dioksit, çinko oksit ve zirkonyum oksit dahil olmak üzere farklı dolgu maddeleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Kullanılan her dolgunun boyutu, yapısı ve miktarı, kompozit direncinin fiziksel, reolojik ve mekanik özellikleri üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Son zamanlarda Mahdi ve Ali (2020), çeşitli miktarlarda nano boyutlu dolgu maddelerinin (HA, ZrO₂ ve SiO₂) %60 BisGMA ve %40 TEGDMA- (BisGMA) içeren bir monomer sistemde doymamış monomerler ile elde ettikleri sonuçlar, çok daha düşük dolgu içeriğinde nano boyutlu dolgu partikülleri içeren numunelerde mekanik özelliklerde bir artış olduğunu göstermiştir (Mahdi ve Ali 2020).

2.6. Cluster ve Nanocluster

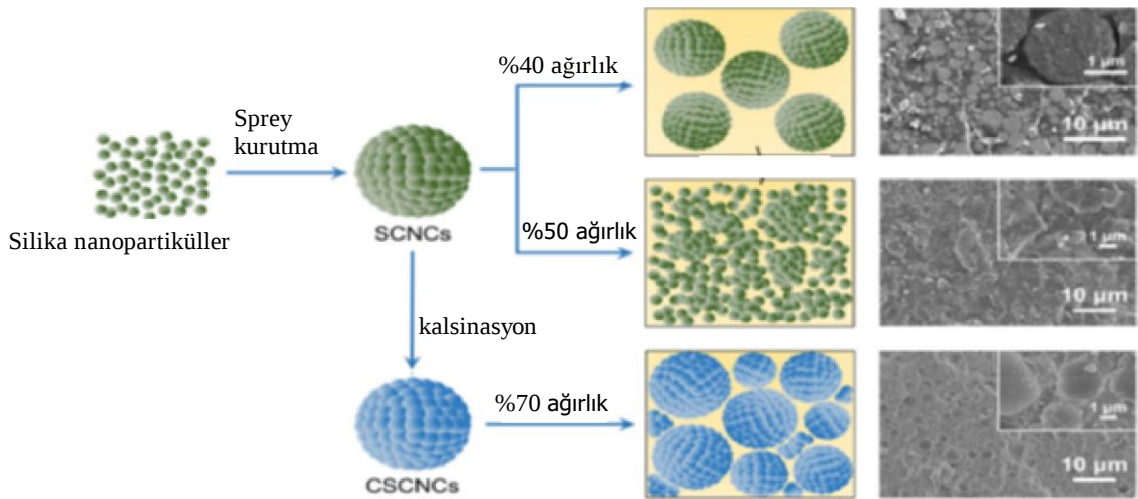
Nanocluster, özellikleri moleküllerinkine benzeyen ve boyutları nanoparçacık ile atom arasında değişen daha küçük nanoparçacıklardır. Nanoteknolojide clusterleri, birkaç

bin birimden oluşan ve nanometre ölçeğinde çaplara sahip küçük atom ve molekül yığınları olarak tanımlanır.

Nanocluster (NC'ler), hem nanopartiküllerin hem de mikropartiküllerin avantajlarını birleştiren mikron ölçekli nanopartikül kümeleri olarak tanımlanır (Yang vd. 2020). Nanoclusterler, ticari ağız boşluğu onarım malzemelerinde kullanılmış ve hibrit dolgu sistemleriyle karşılaştırıldığında herhangi bir saklama ve test koşullarında uzun ömürlü ve dikkate değer bir güçlendirme mekanizması sergilemiştir.

Rodríguez vd. (2015), solvent buharlaşması modifiye edilmiş nanoclusterleri sentezlemiş ve bunların dental kompozit reçinelerin fizikokimyasal özelliklerini incelemişlerdir (Rodríguez vd. 2015). Silika nanoparçacıklarını silanladıktan sonra izopropanol buharlaştırılmış ve modifiye silika nanoclusterler bir UDMA-izopropanol karışımına eklenmiştir. Yalnızca MPS ile modifiye edilen nanocluster hem MPTS hem de OTMS ile modifiye edilene göre daha iyi mekanik özellikler ancak daha yüksek su emme göstermiştir.

Son zamanlarda 2020'de Yang ve ark. silika koloidal nanoparçacık cluster ile güçlendirilmiş diş reçine kompozitlerinin özelliklerini incelemişlerdir (Yang vd.). Silika koloidal nanoclusterler (SCNC), kalsinasyon işlemi vasıtasıyla püskürtmeli kurutma tekniği ile hazırlanmıştır. Sonuçlar, 500°C'de kalsine edilen SCNC'lerin, kalsine edilmemiş SCNC'lere kıyasla basınç dayanımının azalması dışında, diş reçine kompozitlerin (DRC) bükülme özellikleri ve sertliği üzerinde önemli bir güçlendirme etkisine sahip olduğunu göstermiştir.

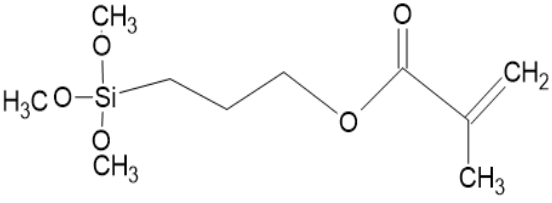
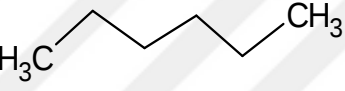
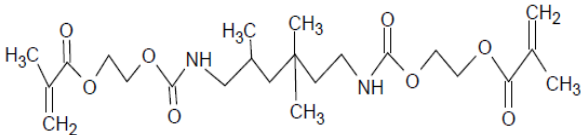
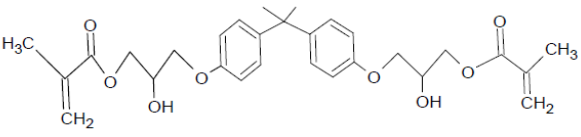
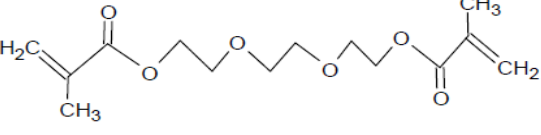
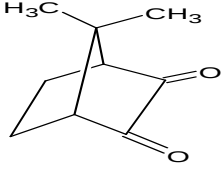


Şekil 2.9. Silika nanoclusterlerin hazırlanmasını gösteren şematik diyagram ile farklı tipte dolgu maddelerine sahip DRC'lerin olası iç yapıları ve enine kesit yüzeylerine ait SEM görüntüleri (Rodríguez vd. 2015)

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal ve Cihazlar

Çizelge 3.1. Kullanılan Kimyasallar ve molekül yapıları

Kimyasalın adı	Kimyasal Formülü	Üretici Firma
Silika (Aerosil R709 ve Aerosil OX50 füme silika)	SiO_2	Evonik Industries
Metakriloksipropiltrimetoksisilan (γ -MPTS)		Sigma Aldrich
n-hekzan		Emplura
n-propil amin		Sigma Aldrich
Üretan dimetakrilat (UDMA)		ESSCHEM
Bisfenol glisidil dimetakrilat (BisGMA)		
Trietilen glkol dimetakrilat (TEGDMA)		
Kamforkinon		Sigma Aldrich

Dimetilamino etil metakrilat (DAEM)		Abcr Germany
-------------------------------------	--	--------------

Çizelge 3.2. Tez çalışmasında kullanılan cihazlar

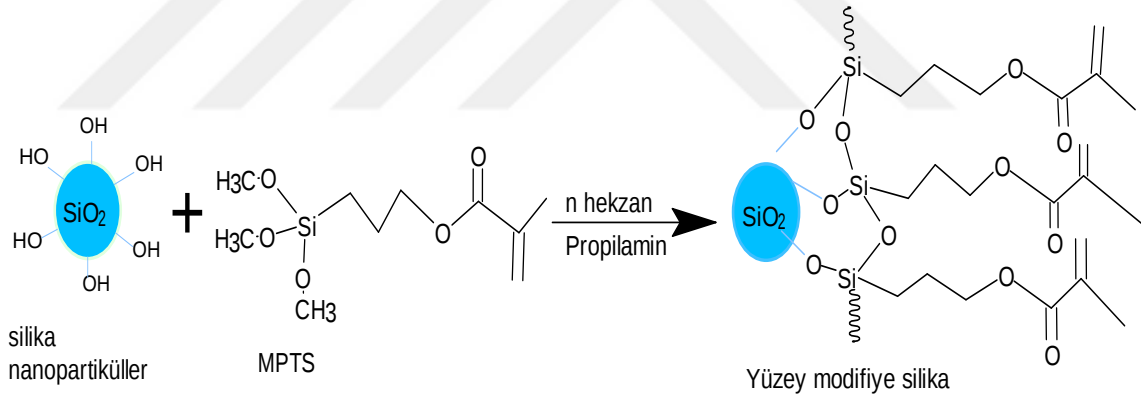
Cihazın Adı	Cihaz Marka	Çalışmalardaki Kullanım Alanı
Hassas Terazı	Xb220A	Tartım işlemlerinde ve polimerizasyon büzülmesinin ölçülmek için kullanıldı
Karıştırıcı	Motion Alginate mixer F	Karıştırma işlemlerinde kullanıldı
Bilyalı değirmen	Vibratory grinder, Retsch	Öğütme işlemlerinde kullanıldı
LED ışığı	Woodpecker	Kürleme işlemlerinde kullanıldı
Üniversal test makinesi	SHIMADZU , AGS-X	Mekanik testler için kullanıldı
Taramalı elektron mikroskobu	LEO 1430, UK	Kompozitlerin karakterizasyonu için kullanıldı.
Sputter kaplayıcı	CG 7620	Kompozitlerin altın kaplamak için kullanıldı
TGA Cihazı	PerkinElmer STA 600	Kompozitlerin termal stabilitesini incelemek için kullanıldı
Desikatör	Isolab	Kompozitlerin nemin giderilmesi amacıyla kullanıldı
Etüv	Thermostable oven 30 Memmert UM400	Numunelerin su emilimi ve çözünürlüğü için tutulması ve sabit sıcaklığın korunması

FT-IR spektrometresi	Bruker Tensor 27	Silanize silika nanopartiküllerin ve nanoclusterlerin karakterizasyonu amacıyla kullanıldı.
Vakumlu fırın	Daihan Scientific oven	Kurutma işlemlerinde kullanıldı

3.2. Metot

3.2.1. Silika Nanopartiküllerin Silanlaması

Silanlama işlemi, literatürde sıklıkla karşılaşılan bir işlem olup kompozit malzemelerin hazırlanması için oldukça önemli basamaklardan biridir. Silanlama işlemi için metakrilat fonksiyonel grubuna sahip bir silanlama ajanı seçilerek miktarı silika ağırlığının ağırlıkça %10'u kadar kullanılmıştır. Füme Silika, Aerosil OX50 (25 g), γ -MPTS (2,5 g), propilamin (1.5 mL), n-hekzan (250 mL) içinde oda sıcaklığında bir gece karıştırılmıştır. Silanlama işlemi yapılan silika, bir santrifüj kullanılarak çözücünden ayrılmış ve 22 saat boyunca vakumlu fırında 90 °C'de kurutulmuştur.



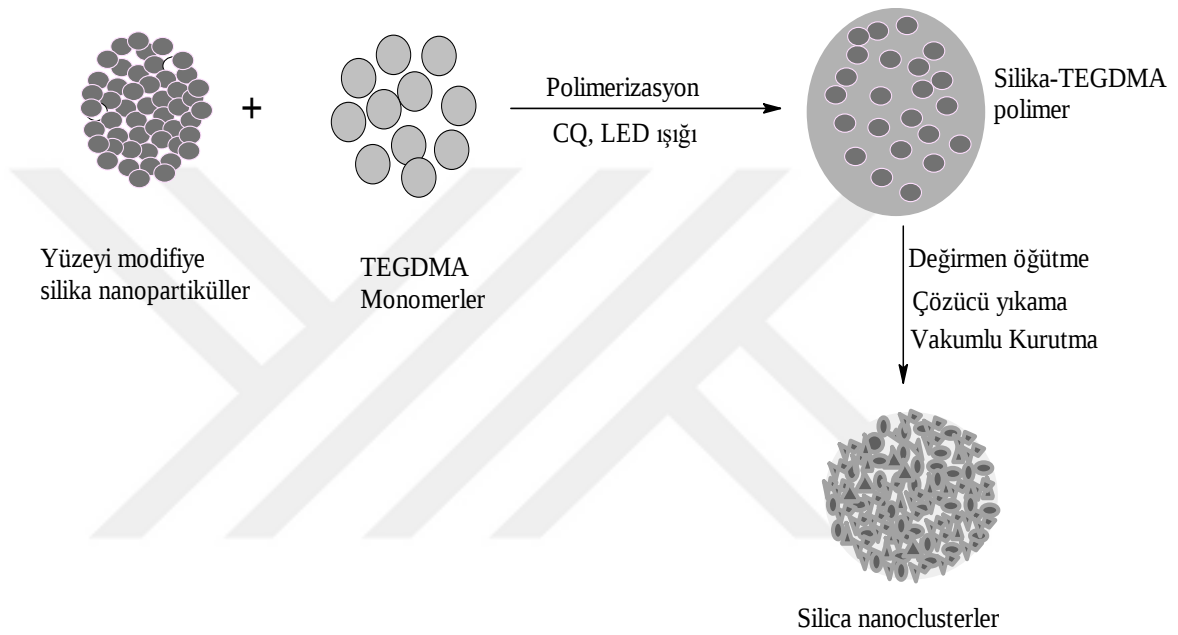
Şekil 3.1. Silika nanoparçacıkların silanlama tepkimesi

Aerosil 709 isimli nanometrik boyuttaki silika, ticari olarak silanizasyon işlemi yapılarak satıldığından dolayı ek bir işlem yapılmamıştır.

3.2.2. Silika Nanoclusterinin Hazırlanması

Silika nanocluster hazırlamak için metakrilat fonksiyonel grubuna sahip TEGDMA monomer olarak seçilmiştir. Bir foto başlatıcı olan kamforkinon (CQ), TEGDMA içerisinde homojen hale gelene kadar karıştırılmıştır. Daha önce silanlama işlemi yapılmış nanometrik boyuttaki silika (ağırlıkça %45) ilave edilmiş ve homojen macun

elde edilene kadar karıştırılmıştır. Elde edilen macun kıvamındaki karışım LED ışık lambası kullanılarak 5 dakika süreyle foto polimerizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Polimerleştirilerek hazırlanan kompozit yapı küçük parçacıklar halinde ezildikten sonra bilyalı değirmen kullanılarak toz haline getirilmiştir. İstenilen dokuya sahip toz elde etmek için, öğütülmüş parçacıklar, polimerizasyona katılmamış monomerlerin uzaklaşmasını sağlamak için n-hekzan çözücü ile muamele edilmiştir. Çözeltinin kuruması için çözelti 2 gün oda sıcaklığına bırakılmış ve ardından 1 gün vakumlu fırına alınmıştır. İşlemden geçirilen parçacıklar, bir öğütme makinesinde tekrar öğütülmüş ve istenen boyutta dolgu elde etmek için 75 µm gözenekli elekten geçirilmiştir.



Şekil 3.2. Silika nanocluster hazırlanmasına ait şematik gösterimi

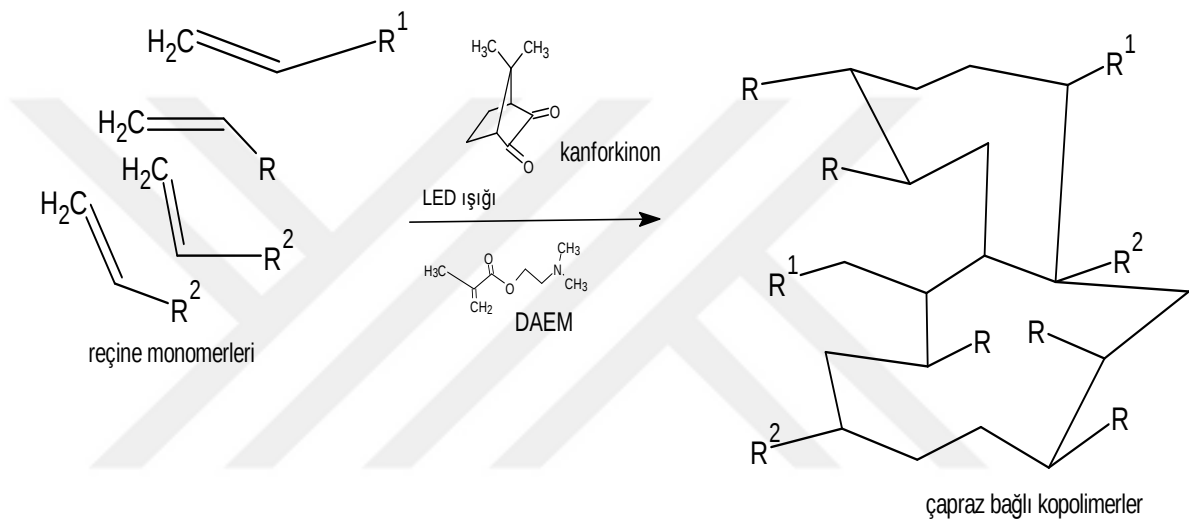
3.2.3. Kompozitlerin Hazırlanması

Kompozitler hazırlanırken monomer sistemi olarak literatürde birçok çalışmada sıklıkla karşılaşılan, ağırlıkça %25/55/20 oranında TEGDMA/UDMA/BisGMA bileşimi model olarak seçilmiştir. Bu monomer sistemine foto başlatıcı olarak ağırlıkça %0,5 oranında kamforkinon (CQ) ve katalizör olarak ağırlıkça %0,5 oranında Dimetilaminometil metakrilat (DAEM) eklenmiştir.

Örneğin, ağırlıkça %40 oranında nanocluster içeren kompozit yapıyı hazırlamak için, 1,5 g TEGDMA, 3,3 g UDMA, 1,2 g BisGMA, 0,03 g CQ, 0,03 g DAEM ve 4 g silika nanocluster karıştırılmıştır. İlk olarak CQ ve DAEM, TEGDMA içerisinde eklenmiş ve ultrasonik banyo içerisinde 2 dakika homojen oluncaya kadar karıştırılmıştır. Daha sonra UDMA ve BisGMA eklenerek homojen karışım elde edilene kadar aynı ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Karışım homojen hale getirildikten sonra, eklenecek

olan nanoclusterlar karıştırma sırasında kademeli olarak ilave edilmiştir. Kompozit bileşim, tüm dolgu maddeleri monomer sistemi içerisinde homojen bir şekilde dağılıncaya kadar hareketli aljınat karıştırıcı cihazı kullanılarak kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır.

Kompozit karışımı dikkatli bir şekilde kalıba yerleştirilmiş ve fazla olan miktar dikkatli bir şekilde temizlenmiştir. 1 dakika boyunca dikey olarak LED ışık uygulanarak polimerizasyon başlatılmıştır. Daha sonra polimerleştirilen kompozitler kalıptan dikkatlice çıkarılmış ve 3-4 dakika arasında ışık ile tekrar polimerleştirilmiştir.



Şekil 3.3. CQ ve DAEM ile TEGDMA (R), BisGMA (R¹) ve UDMA (R²) monomerlerinin kopolimerizasyon ideal şeması

Kompozit formülasyonu, ağırlık yüzdesi ve dolgu maddesi yükü aşağıdaki tabloda özetlenmiştir. Kompozit formülasyonlarına isimlendirme yapılırken aşağıdaki gibi bir yöntem izlenmiştir.

RC40 (R: R709 olduğunu, **C**: Cluster olduğunu, **40**: ağırlıkça %40 katkılama)

RP40 (R:R709 olduğunu, **P**: partikül olduğunu, **40**: ağırlıkça %40 katkılama)

Çizelge 3.3. Hazırlanan kompozitlerin isimleri ve içerikleri

Kompozit Adı	Dolgu Yüklemesi % (a/a)	Dolgu Bileşimi
RC40	40	Aerosil R709 cluster
RC50	50	
RC60	60	
RC70	70	
RP40	40	Aerosil R709 nanopartiküller
RP50	50	
OC40	40	Aerosil OX50 cluster
OC50	50	
OC60	60	
OC70	70	
OP40	40	Aerosil OX50 nanopartiküller
OP50	50	
RCP	70	Aerosil R 709 cluster (ağırlıkça% 70) + nanopartiküller (ağırlıkça% 30)
OCP	70	Aerosil OX50 cluster (ağırlıkça% 70) + nanopartiküller (ağırlıkça% 30)

3.2.4. FTIR Analizi

FTIR analizi için, potasyum bromür içine numuneden ağırlıkça yaklaşık %2 oranında ilave edilerek bir karışım hazırlanmıştır. Bu karışım, saçılma kayıplarını ve absorpsiyon bandı bozulmalarını azaltmak için çok ince toz halinde öğütülmüş ve KBr pellet yöntemine göre FTIR ölçümleri Bruker Tensor 27 FTIR spektrometre cihazı ile alınmıştır.

3.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

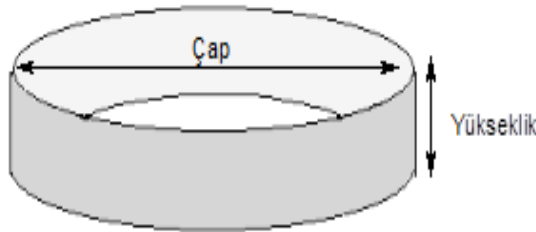
Sentezlenen silika nanoclusterler ve bunlar kullanılarak hazırlanan kompozitlerin Taramalı elektron mikroskobu (LEO 1430, UK) ile morfolojileri incelenmiştir. İlk olarak, numuneler iletken bir yüzeye sahip olmaları için bir püskürtme kaplayıcı (Sputter kaplayıcı CG 7620) ile paladyum ile kaplanmış daha sonra numuneler analiz için SEM'e alınmıştır.

3.2.6. TGA Analizi

Hazırlanan kompozitlerin termostabiliteleri termogravimetrik analiz ile incelenmiştir. TGA analizi için hazırlanan kompozitler toz haline getirildikten sonra az bir miktarı TGA analizörüne alınmıştır. Zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ağırlık değişimi, 20 ml/dk'lık bir akış hızında nitrojen içinde 10 °C/dk'lık ısıtma hızında 30-800 °C arasında ısıtılarak belirlenmiştir.

3.2.7. Su Emme ve Çözünürlük Testleri

Suda çözünürlük ve su emme testi, dental polimer bazlı materyallerin gerekliliklerini belirleyen Uluslararası ISO 4049:2009 standardı izlenerek gerçekleştirilmiştir. Kompozitler Şekil 3.5'te görülen (15,0±0,1) mm çapında ve (1,0±0,1) mm kalınlığındaki teflon kalıplara yerleştirilerek polimerleştirilmiştir. Kürlendikten sonra elde edilen polimer (37±2) °C'deki fırında 22 saat tutulduktan sonra desikatöre aktarılmıştır. Bu sürenin sonunda numuneler fırından çıkarılmış ve oda sıcaklığında (yaklaşık 23 °C) tutulmuştur ve 0,2 mg hassasiyetle tartılmıştır. Ağırlık M1 olarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.4. Su emme ve çözünürlük test numuneleri hazırlanmak için kullanılan kalıplara ait model ve fotoğraf

Daha sonra numune çapı ve kalınlığı 0,01 mm hassasiyetle ölçülmüş ve hacim V olarak kaydedilmiştir. Örnekler aralarında 3mm boşluk olacak biçimde 37±2 °C'deki bir su banyosuna dikey olarak yerleştirilmiş ve 7 gün beklemeye bırakılmıştır. 7 günün sonunda numuneler sudan çıkarılmış ve yüzey suyu nemden arınana kadar kurutulmuştur.

Daha sonra numuneler tartılmış ve ağırlıkları M2 olarak kaydedilmiştir. Örnekler, sabit bir ağırlığa ulaşılan kadar desikatöre tutulmuştur. Kaydedilen son ağırlık M3 olarak kaydedilmiştir. Su emilimi (W_{sp}) ve çözünürlük (W_{sl}) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır:

$$W_{sp} = \frac{M2-M3}{V} \quad (3.1)$$

$$W_{sl} = \frac{M1-M3}{V} \quad (3.2)$$

3.2.8. Polimerizasyon Büzülmesinin Ölçülmesi

Polimerizasyon büzülmesi, Presisca Xb220 elektronik terazisi kullanılarak polimerleşme öncesi ve sonrası ağırlık ve yoğunluk değerleri ölçülerek belirlenmiştir. Yoğunluk, numune ağırlığının hem havada hem de suda ölçüldüğü Arşimet prensibine göre yapılarak elektronik terazi tarafından otomatik olarak hesaplanmıştır. Kompozitin hacmi eşitlik 3.3'teki, yoğunluk kütle ilişkisi formülüyle hesaplanmıştır:

$$V_1 = \frac{W_1}{d_1}, \quad V_2 = \frac{W_2}{d_2} \quad (3.3)$$

burada V₁, W₁ ve d₁ kompozitin polimerizasyon öncesi hacmini, ağırlığını ve yoğunluğunu temsil ederken, V₂, W₂ ve d₂ polimerizasyondan sonraki hacmi, ağırlığı ve yoğunluğu temsil eder.

Polimerizasyon büzülme, VS, Eşitlik 3.4 kullanılarak hesaplanmıştır:

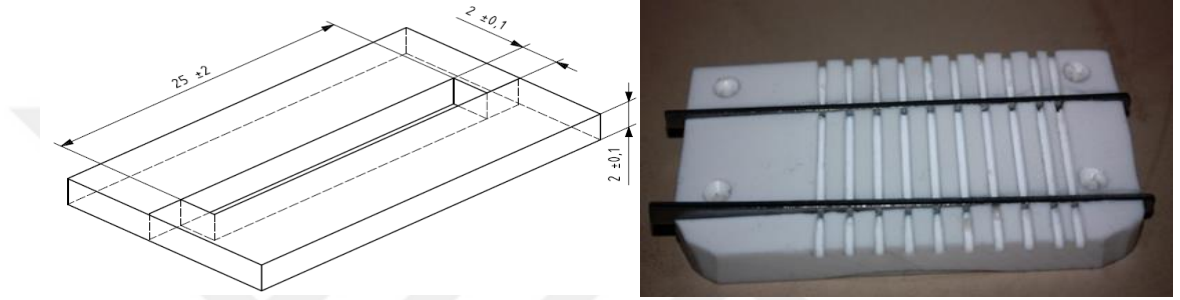
$$VS = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times 100 \quad (3.4)$$



Şekil 3.5. Hassas terazi yoğunluk ölçüm kitiyle hava ve suda yoğunluk ölçümü

3.2.9. Eğilme Direnci Testi

Kompozitlerin eğilme direncinin belirlenmesi için kullanılan numuneler ISO 4049 standardına göre hazırlanmıştır. Kompozitler Şekil 3.6'da görülen $25 (\pm 2) \times 2 (\pm 0,1) \times 2 (\pm 0,1)$ mm kalıpta kürlenmiştir. Polimerizasyondan sonra numuneler kalıptan çıkarıldı ve teste alınmadan önce 1 saat suda bekletilmiştir. Test sırasında numune boyutlarının dikkatlice ölçüldüğü ve açıklığın uzunluğunun 20 mm'ye ayarlandığı makineye yerleştirilmiştir. Her test için makine kalibre edilmiş ve test hızı 0,75 mm/dakikaya ayarlanmıştır.



Şekil 3.6. Eğilme direnci test numuneleri hazırlamak için kullanılan kalıp modeli ve fotoğrafı

Eğilme direnci δ Eşitlik 3.5 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\delta = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (3.5)$$

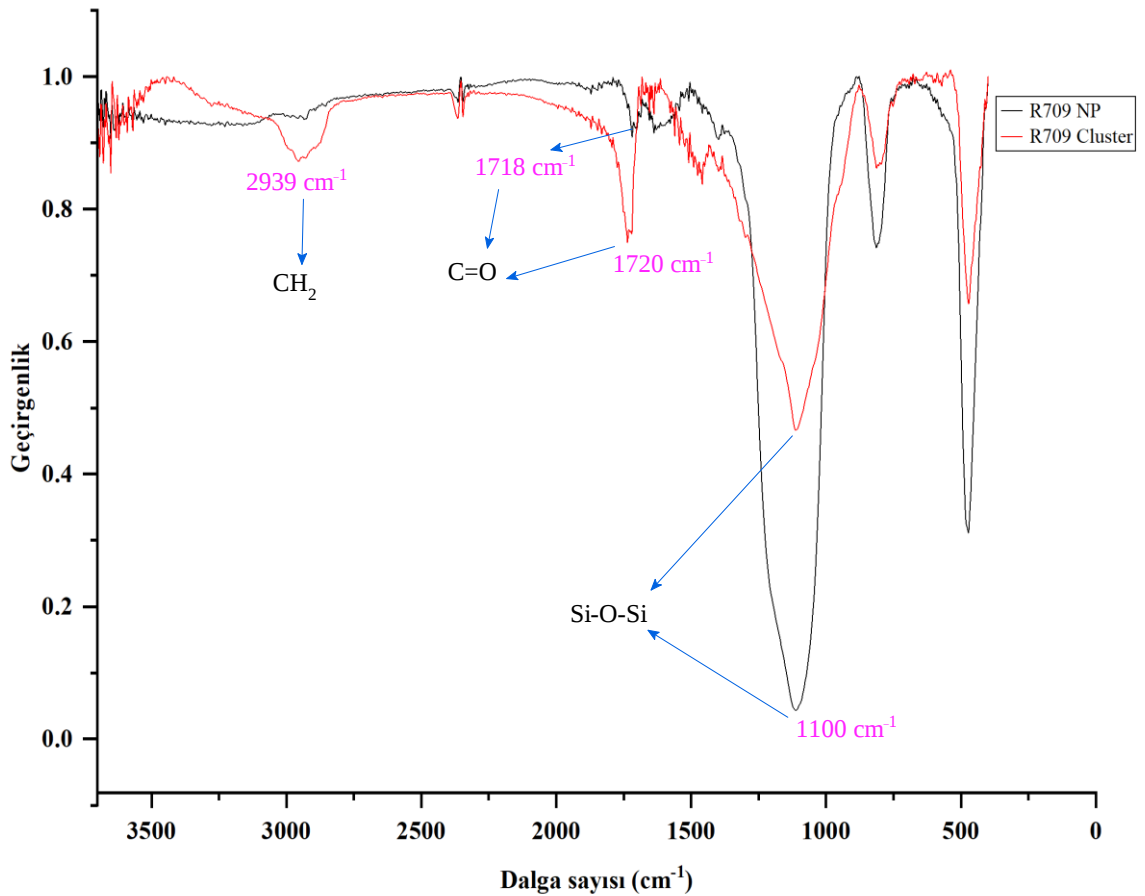
Eşitlikte, F uygulanan maksimum yük, L spam'in uzunluğudur, b numune genişliğini ve h numune kalınlığını ifade etmektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

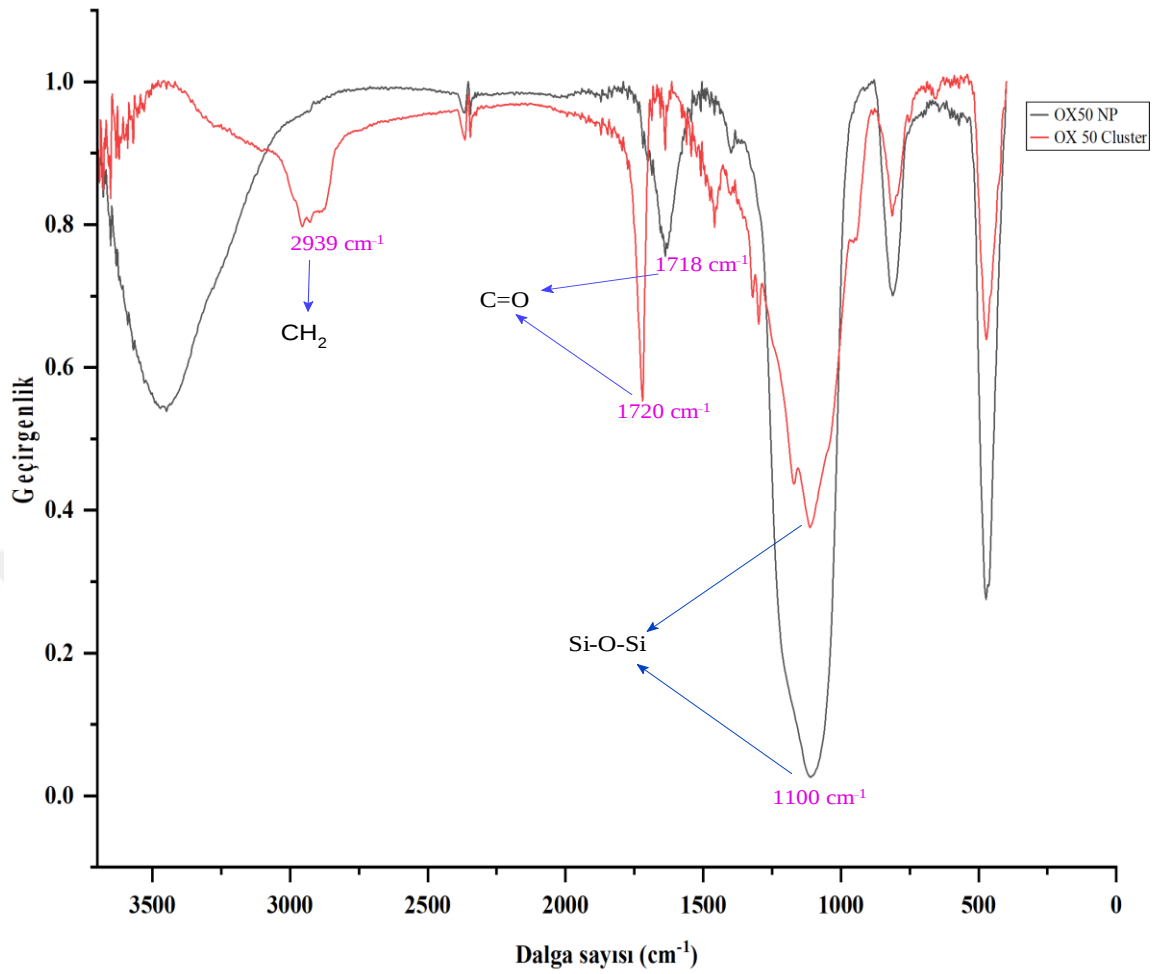
4.1. Silanize Silika Nanopartiküller ve Nanocluster Karakterizasyonu

Dolgu maddesinin ile organik matris arasındaki ara yüzey yapışmasını artırmak için, dolgu partiküllerinin bir silanlama reaktiflik modifiye edilmesi bağlama maddeleri ile işlenmesi gerekir. Bu çalışmada, silika yüzeyi γ -MPTS ile modifiye edilmiştir. Aerosil OX50'nin silanizasyonu, katalizör olarak %1 n-propilamin varlığında n-hekzan içinde %10 γ -MPS ile karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. n-propilamin kullanımı, silikanın silanizasyonunu hızlandırır ve en kararlı arayüzey silikon-silan bağları oluşmasını sağlar. Kullanılan diğer silika parçacıklar Aerosil R709'in yüzeyi modifiye edilmiş olarak satın alındığı için herhangi bir modifikasyon işlemi uygulanmadan doğrudan kullanılmıştır.

Aerosil R709 ve Aerosil OX50 nanopartikülleri ve bu parçacıklarla hazırlanan nanoclusterlere ait FTIR spektrumları, sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de görülmektedir.



Şekil 4.1. Aerosil R709 nanopartikülleri (siyah) ve R709 nanoclusterlerin (kırmızı) ait FTIR sonuçları

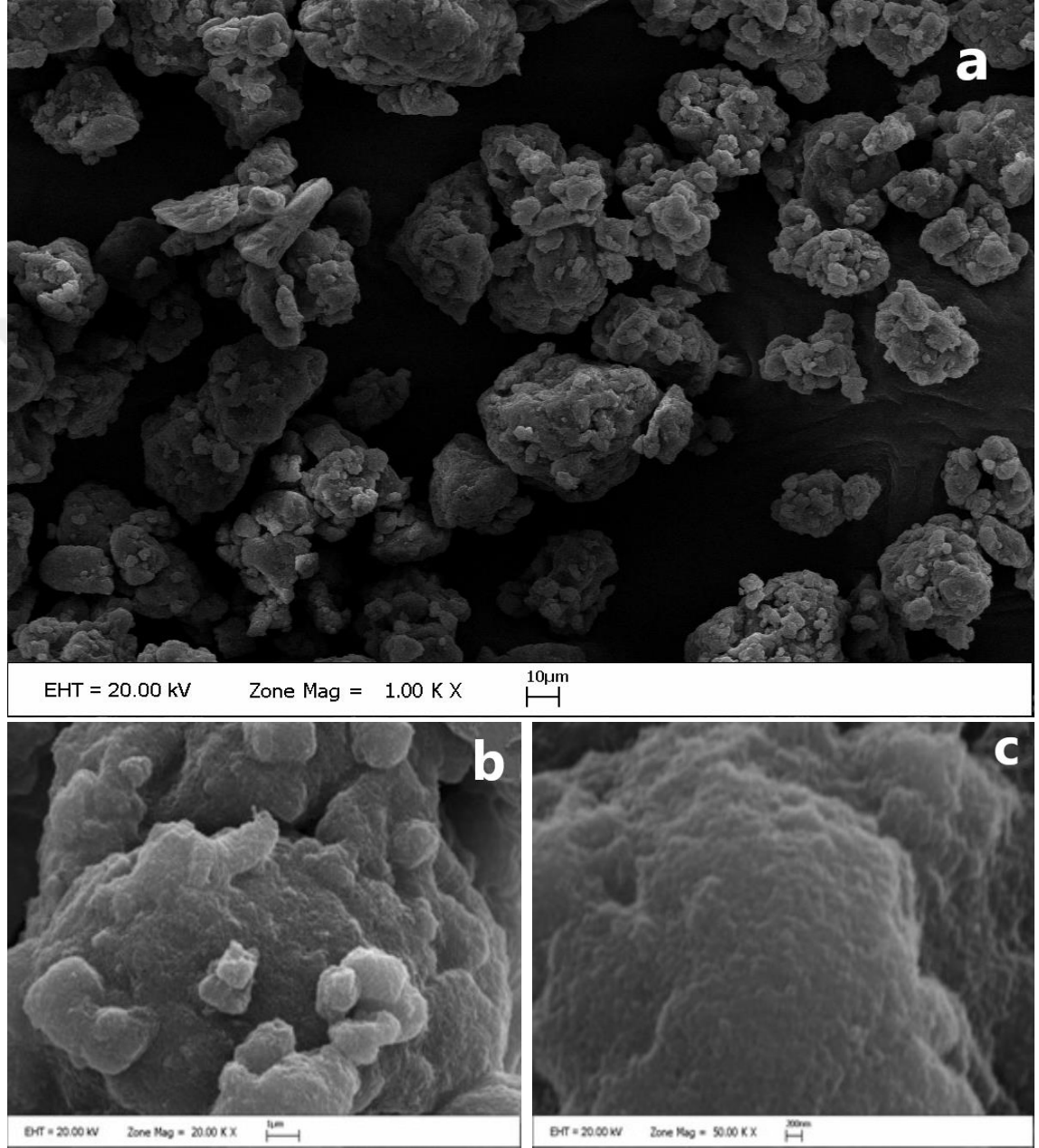


Şekil 4.2. Aerosil OX50 nanopartikülleri (siyah) ve OX50 nanoclusterlerin (kırmızı) ait FTIR Sonuçları

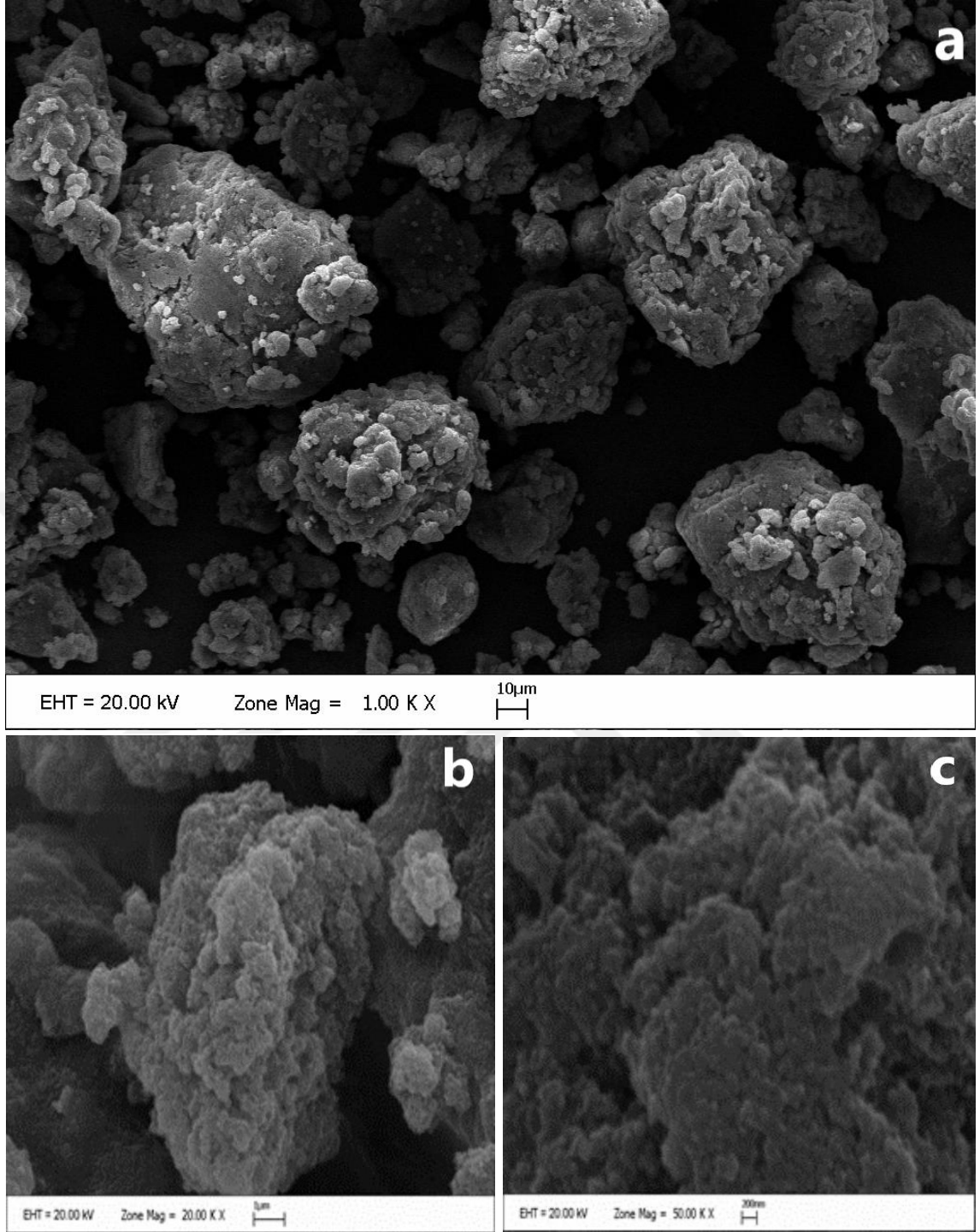
Şekil 4.1 ve 4.2'ye bakıldığında hem nanoparçacıklarda hem de nanoclusterde gözlemlenen 1718 cm⁻¹ ve 1720 cm⁻¹'deki absorpsiyon bandı, Aerosil R709 nanopartikülleri için γ -MPTS'nin C=O bağlarının ve TEGDMA'da bulunan C=O bağlarının gerilme titreşimi ile ilişkilidir. Aerosil OX50 nanopartiküller için, C=C bağının gerilme titreşimi ile ilişkili 1631 cm⁻¹'de bir absorpsiyon bandı vardır ve bu, γ -MPTS'nin silika yüzeyine başarıyla aşılandığını gösterir. Bu bant Aerosil OX50 kümesinde gözlenemez, bu da C=C bağının polimerizasyon sırasında C-C bağına dönüştüğü anlamına gelir. Her iki nanoclusterde de gözlenen 2939 cm⁻¹'deki absorpsiyon bandı, TEGDMA'nın -CH₂ gruplarının gerilme titreşimi ile ilişkilidir. Son olarak, 1100 cm⁻¹'de gözlenen daha yüksek yoğunluğa sahip absorpsiyon bandı, silanizasyon işlemi sırasında oluşan Si-O-Si bağlarından kaynaklanmaktadır.

4.2. Hazırlanan Nanocluster ve Kompozitlerin Morfolojisi İncelenmesi

Sentezlenen clusterler ve bunlar kullanılarak hazırlanan kompozitlerin morfoloji taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Aerosil R709 ve OX50 nanoclusterleri SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de sunulmaktadır.



Şekil 4.3. Aerosil OX50 nanoclusterlerin SEM görüntüsü. a) 100 kat büyütmede, b) 20000 kat büyütmede, c) 50000 kat büyütmede



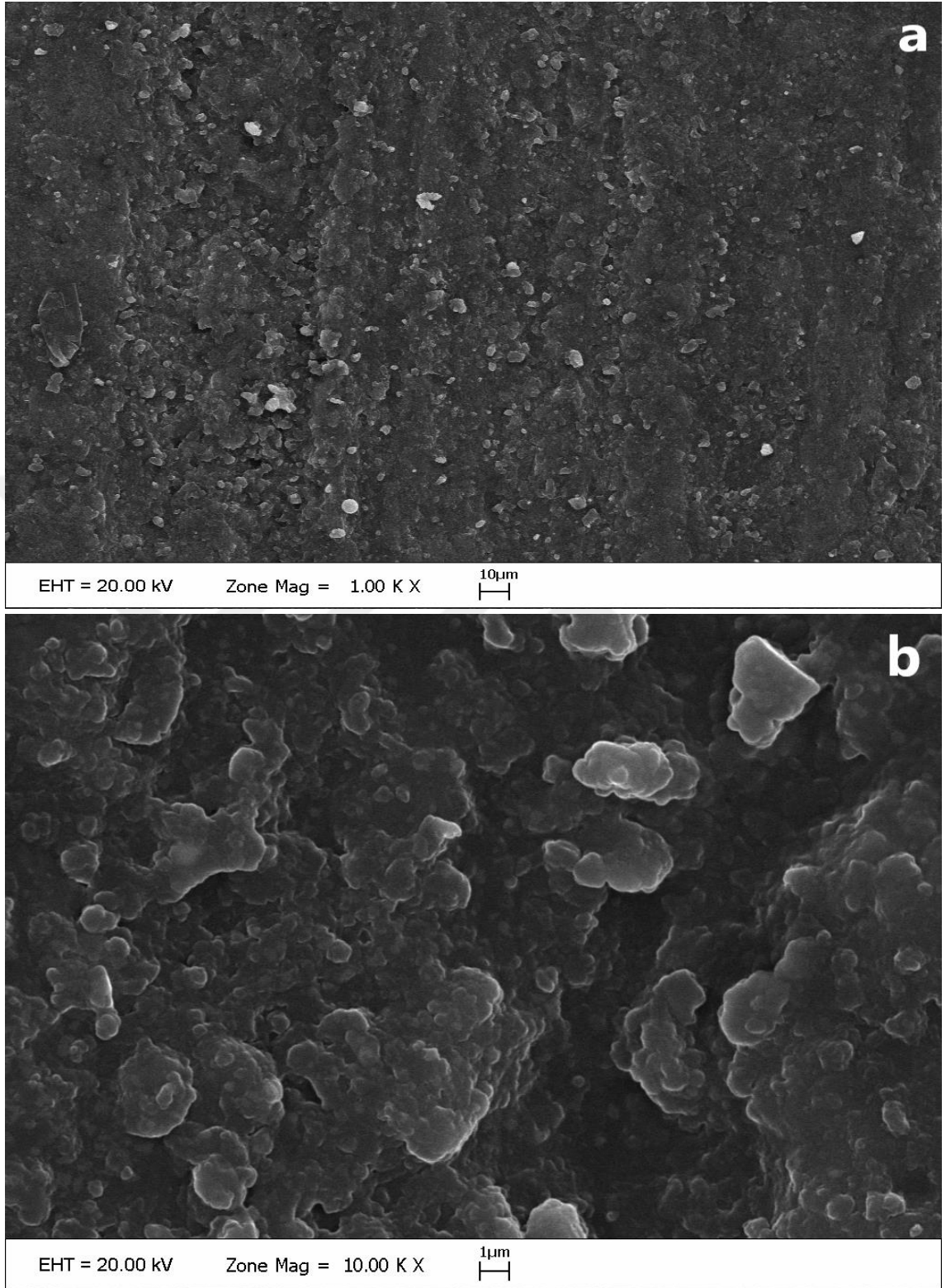
şekil 4.4. Aerosil R709 nanoclusterlerin SEM görüntüsü. a) 1000 kat büyütmede, b) 20000 kat büyütmede, c) 50000 kat büyütmede

Aerosil OX50'nin 40 nm'lik bir partikül boyutuna ve 50m²/g'lik bir spesifik yüzey alanına sahip olduğuna dikkat edilmelidir. Aerosil R709 ise 20 ila 40m²/g arasında bir spesifik yüzey alanına ve 40nm bir partikül boyutuna sahiptir. Daha yüksek yüzey alanına

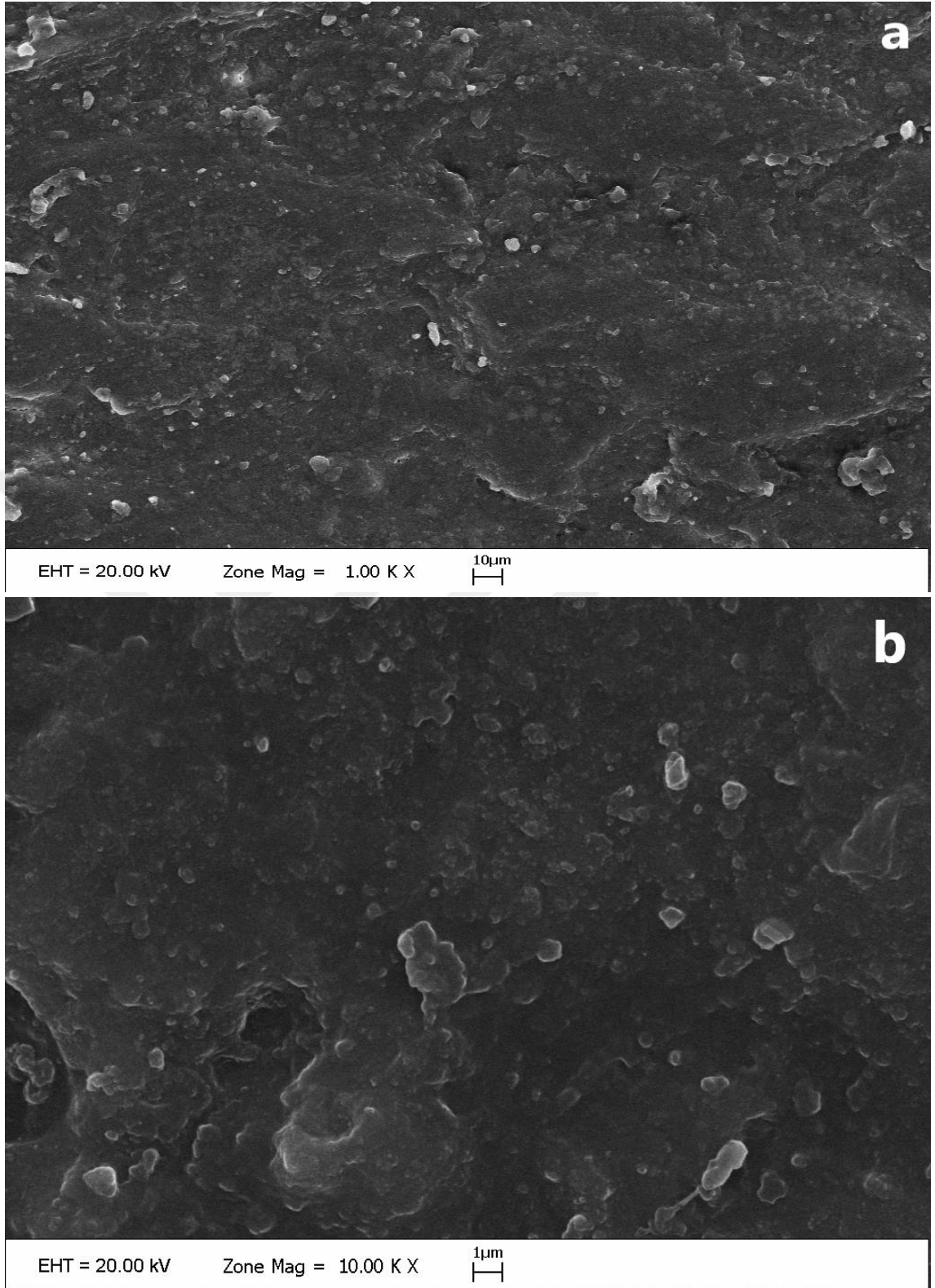
sahip nanopartiküller, silanizasyonun sırasında yüzeylerine daha fazla MPTS aşılır. Nanopartiküller yüzeyine daha fazla MPTS aşılandıkça yüzeyi modifiye edilmiş parçacıkların polimer matris ile etkileşimi artar.

Hazırlanan nanoclusterlerin SEM görüntüleri clusterlerin küreselden çubuk yapısına kadar farklı boyutlara ve çeşitli şekillerde olduğunu göstermiştir (Şekil 4.3a ve Şekil 4.4a). Aerosil OX50 clusterlerin agregat boyutu 4-45µm aralığında değişirken ortalama partikül boyutu 15µm olarak bulunmuştur. Benzer şekilde Aerosil R709 clusterler için ortalama agregat boyutu 5-60 µm aralığında değişirken ortalama parçacık boyutu 20 µm olarak belirlenmiştir. Bunun dışında, nanopartiküller tamamen kaplandığı ve kümeler oluşturduğu gözlenmiştir. Bu, silan birleştirme ajanı aracılığıyla silika nanopartiküllerin TEGDMA monomerine mükemmel arayüzey yapışmasını desteklemektedir. Ayrıca, cluster hazırlama sırasında, silika/TEGDMA polimerize kompozitler öğütülürken ve hekzan işlenirken daha fazla etkileşime girmiş olabilir. Öğütme işlemi ve n-hekzan çözücü içinde dispersiyon sırasında, sadece TEGDMA'ya kovalent olarak bağlanan nanopartiküller cluster sistemini oluşturmuşlardır. Fiziksel kuvvetlerle bağlanan partiküller mekanik kuvvetlerine direnemeyerek parçalandığı clusterlerin SEM fotoğraflarında açıkça görülmektedir. Ayrıca, bu olay cluster kullanılarak hazırlanan kompozitlerde gözlemlenmiş ve bu mekanik karıştırma sırasında kümelerin reçine matrisi içinde dağılması sonucu boyutta küçülme meydana gelmiştir.

Aerosil OX50 ve R709 cluster ile hazırlanan kompozitlerin SEM görüntüleri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'te gösterilmektedir.



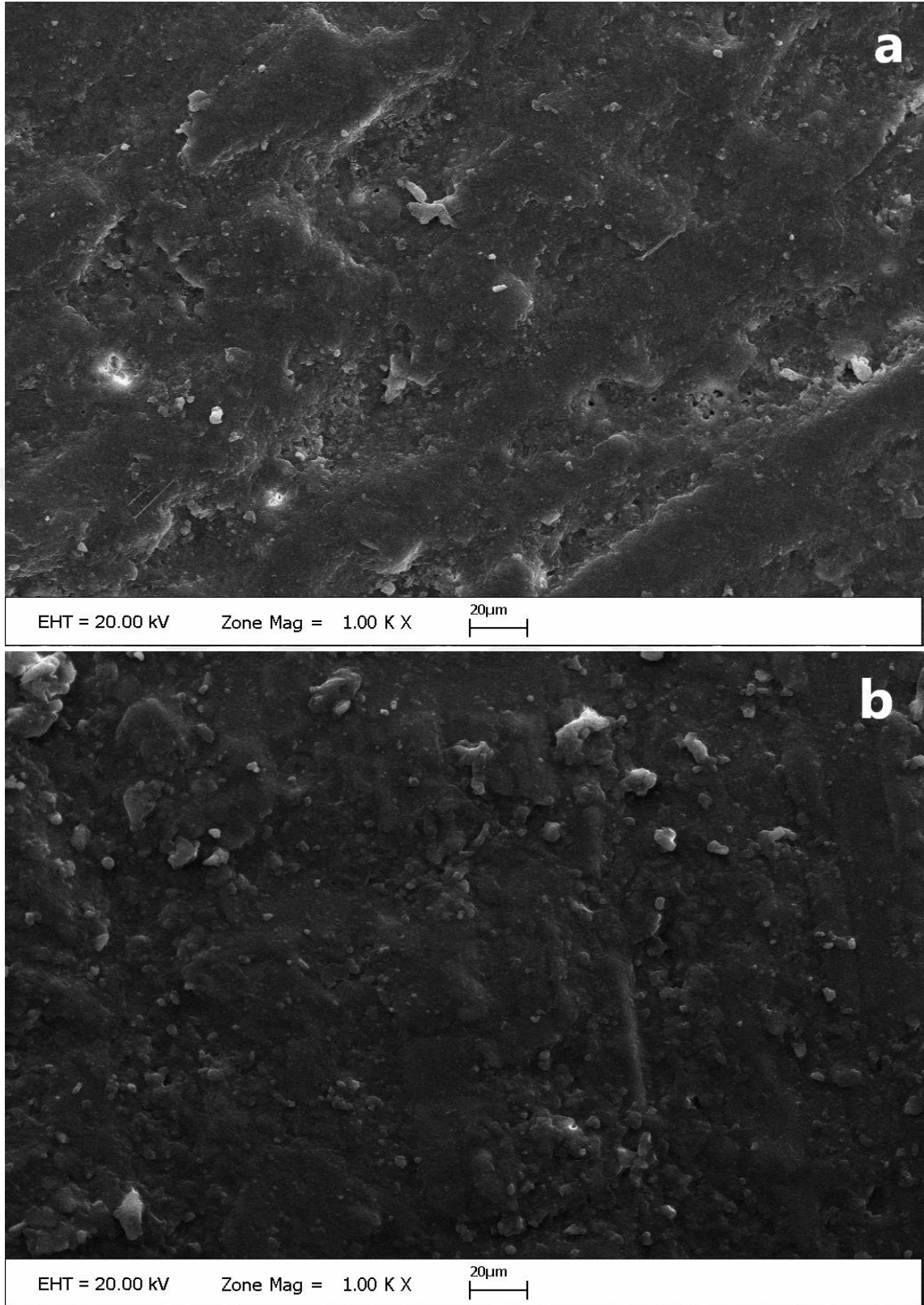
şekil 4.5. RC50 cluster kompozitlerin SEM görüntüsü. a) 1000 kat büyütmede, b) 10000 kat büyütmede



şekil 4.6. OC50 cluster kompozitler SEM görüntüsü. a) 1000 kat büyütmede, b) 10000 kat büyütmede

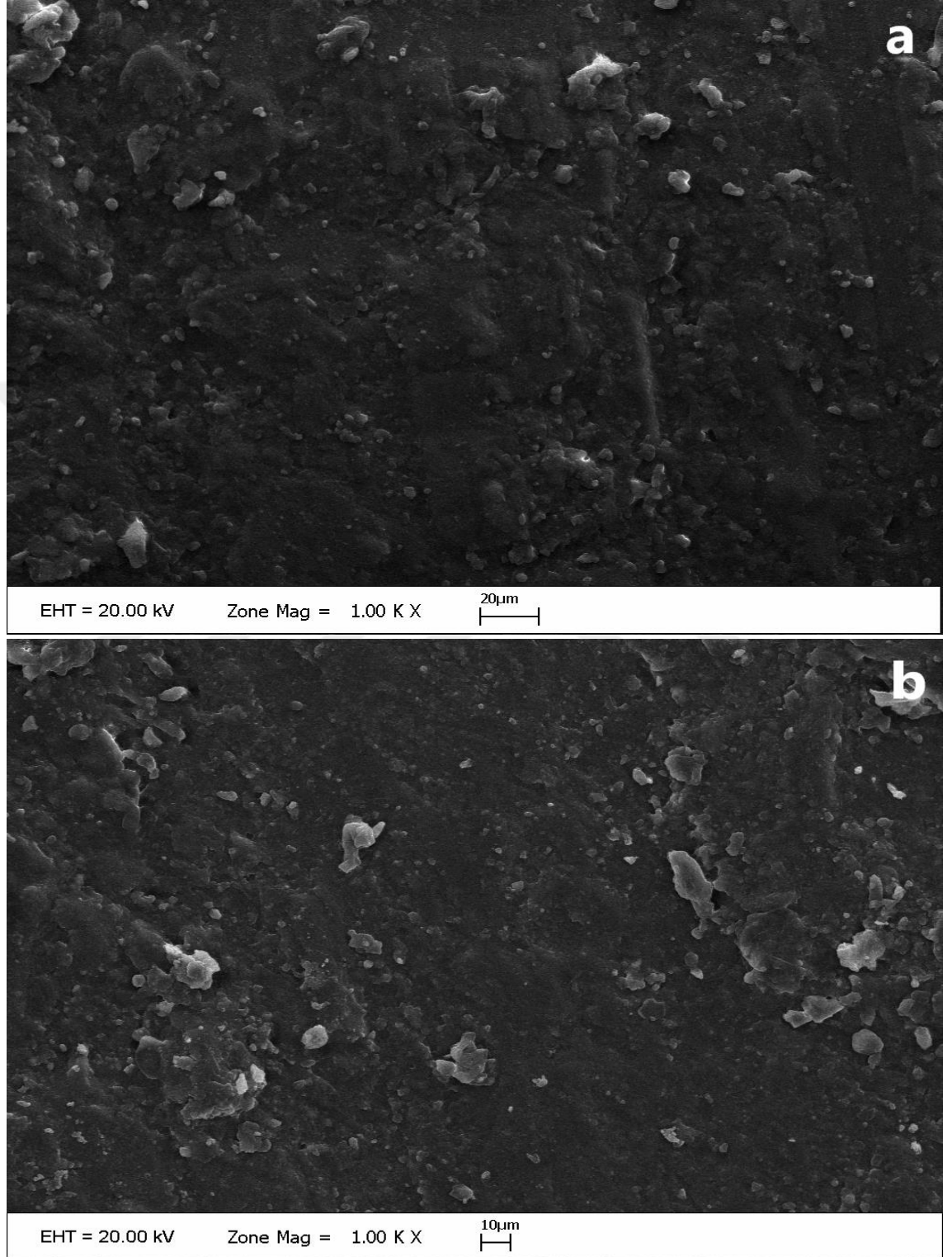
Her iki kompozit sisteminde, nanoclusterler reçine matrisi arayüzeyine çok iyi yapışarak organik matris içinde mükemmel bir şekilde dağılmıştır. Hem R709 hem de OX50 clusterleri ile hazırlanmış kompozitlerde, clusterlerin monomer reçinesi ile homojen bir şekilde karıştırıldığı anlamına gelen bazı küçük boşluklar gözlenmiştir. Normalde boşluk sayısı yüksek olan kompozitler yüksek dolguda partikül kaybı sergiler ve yüzeyleri kolayca zarar görebilir. Dental reçine matrisinde bir dolgu maddesi olarak silika nanocluster oluşturmak için silikanın TEGDMA'ya bağlanması yalnızca matris arasındaki (silan matrisi aracılığıyla) kovalent bağları geliştirmekle kalmaz, aynı zamanda TEGDMA, UDMA ve BisGMA arasındaki zayıf polar ve hidrofobik gibi diğer etkileşimleri de geliştirir.

Polimer matrisinde iyi dağılmış dolgu maddeleri, kompozit reçinenin belirgin mekanik takviyesini sağlamak için temel koşuldur. Aerosil 709 cluster ile hazırlanan kompozitler içinde bazı boşluklar ve kırılmaların olduğu Şekil 4.7a görölmektedir. Dolgu maddesi olarak hem clusterler hem de nanopartiküller kullanıldığında, benzer boşlukların oluşmadığı Şekil 4.7b de açıkça görölmektedir. Bu da yalnızca clusterler kullanıldığında kalan herhangi bir boşluğun partiküller tarafından doldurulduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 4.7. Yalnızca cluster yüklü kompozitin, RC 50 (a), cluster ve nanopartikül yüklü kompozitlerin, RCP (b) SEM görüntüsü

Nanocluster-nanopartikül bazlı kompozitlerin SEM görüntüleri Şekil 4.8'de sunulmuştur.



Şekil 4.8. Hem nanoclusterler hem de nanopartiküller bazlı kompozitlere ait SEM görüntüsü RCP (a) ; OCP (b)

Şekil 4.8’deki görüntülere bakılarak, clusterleri ve nanopartiküller kombinasyonu gibi çeşitli boyutlarda dolgu maddeleri kullanıldığında parçacıklar arası mesafenin tamamen minimize edilebildiği görülmektedir. Dolgu partiküllerinin boyutu ve karakteristiği kompozitlerin aşınma oranında önemli bir faktör olarak kabul edilmiştir. Bu çalışmada aşınma özelliği çalışılmamış olmasına rağmen aşınmanın kompozitlerin özelliklerine bağlı olarak çeşitli kombinasyonlarda yapışma, yorulma gibi farklı işlemlerle malzeme kaybı olacağı belirtilmelidir. Dolgu parçacıklarının eklenmesi aşınma direncini artırır; ancak, aşınma direncinin optimal artışı sadece parçacıkların iyi dağılması ve reçine matrisine bağlanması durumunda elde edilebilir. Ek olarak, partiküller arası mesafenin kompozitlerin aşınma direncini etkileyen bir diğer önemli faktör olduğu kanıtlanmıştır. Bu parçacıklar arasındaki mesafe ne kadar kısa olursa matrisin aşındırıcı faaliyetlere karşı o kadar fazla korunacağı anlamına gelir.

4.3. TGA Analiz Sonuçları

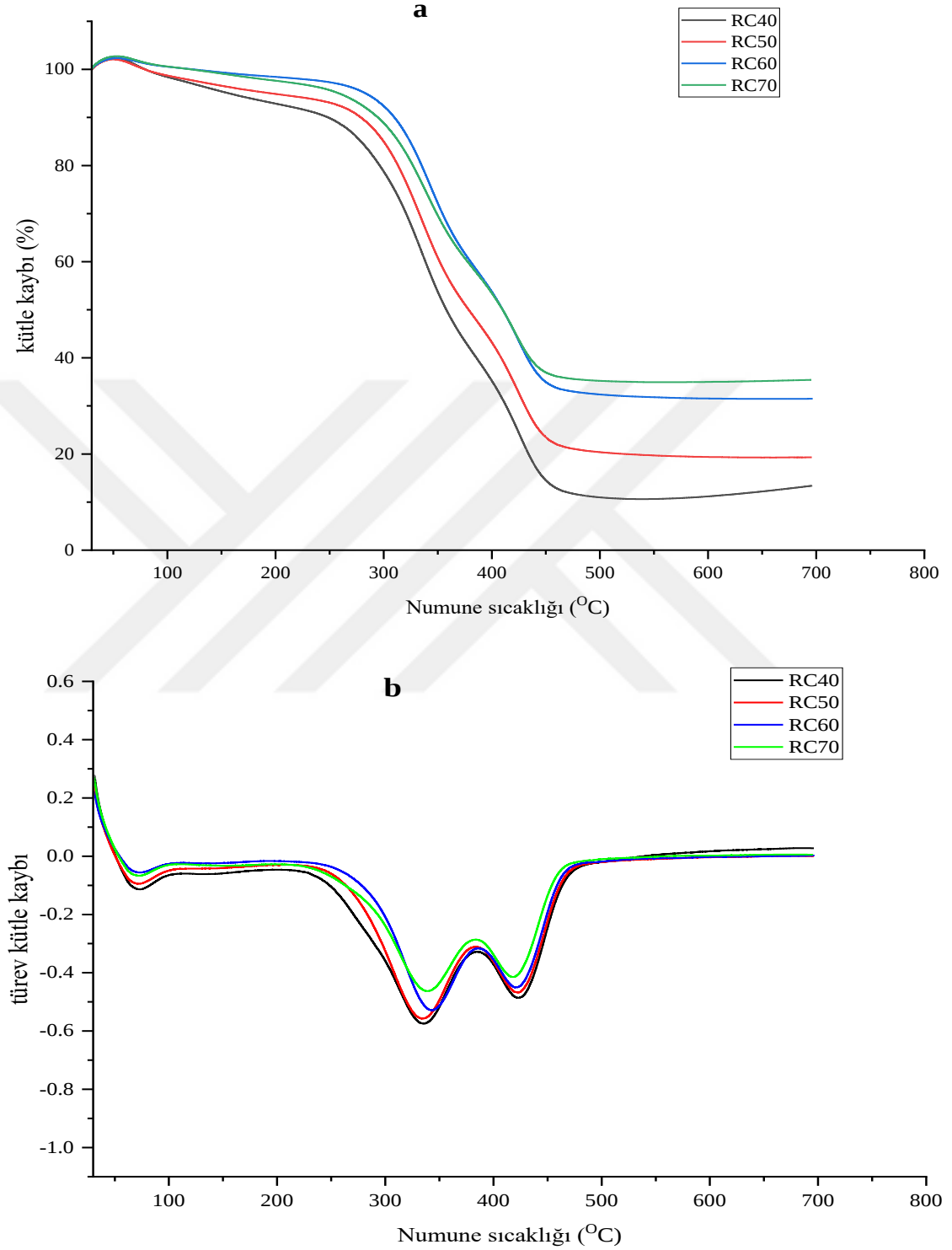
Hazırlanan kompozitlere ait TGA sonuçları Çizelge 4.1’de sunulmuştur. Ağırlık kaybına karşılık gelen sıcaklık, T_n ile verilmiştir. Burada T sıcaklık ve n ise karşılık gelen ağırlık kaybı yüzdesidir.

Çizelge 4.1. Hazırlanan kompozitler için TGA sonuçları

Kompozit	T₅ (°C)	T₂₀ (°C)	T₅₀ (°C)	T₆₀ (°C)	T₇₀ (°C)	T₈₀ (°C)	Toplam Kütle Kaybı % (a/a)
RC40	157	296	357	385	413	433	86,65
RC50	196	313	378	408	430	523	80,69
RC60	283	335	410	432	-	-	68,53
RC70	252	320	410	435	-	-	64,67
RP40	210	325	421	445	-	-	69,24
RP50	285	344	451	-	-	-	56,04
OC40	221	310	370	400	418	435	93,02
OC50	251	314	377	410	435	-	77,06
OC60	265	321	395	423	529	-	70,42
OC70	258	322	415	438	-	-	68,30
OP40	285	330	430	-	-	-	59,37
OP50	279	332	450	-	-	-	55,35
RCP	268	344	459	-	-	-	51,90
OCP	266	333	432	-	-	-	55,57

Genel olarak, dolgu yükündeki artış kompozitlerin termal stabilitesini arttıracak yönde etki etmiştir. Aerosil R709 cluster bazlı kompozitler için dolgu yükündeki ağırlıkça %40'tan %70'e artış, termal stabilitede önemli bir iyileşme ile sonuçlanmıştır. %5, %20 ve %50 ağırlık kayıpları için bozunma sıcaklığı, sırasıyla 157, 296 ve 357 °C'den 252, 327 ve 410 °C'ye yükseltilmiştir. Benzer şekilde, dolgu yükünün ağırlıkça %40'tan %70'a yükseldiği Aerosil OX50 cluster bazlı kompozitlerde de aynı sonuçlar gözlenmiştir. T₅ için 221'den 258 °C'ye, T₂₀ için 310 °C'den 322 °C'ye ve T₅₀ için 370 °C'den 415 °C'ye geçişle sonuçlanmıştır. Toplam ağırlık kaybı ayrıca Aerosil R709 cluster tabanlı kompozitler için %86,65'ten %64,67'ye ve Aerosil OX50 cluster tabanlı kompozitler için %93,02'dan % 68,30'ye düşmüştür.

Aerosil R709 nanocluster katkılanan kompozitler için TGA termogramları Şekil 4.9'de sunulmuştur.

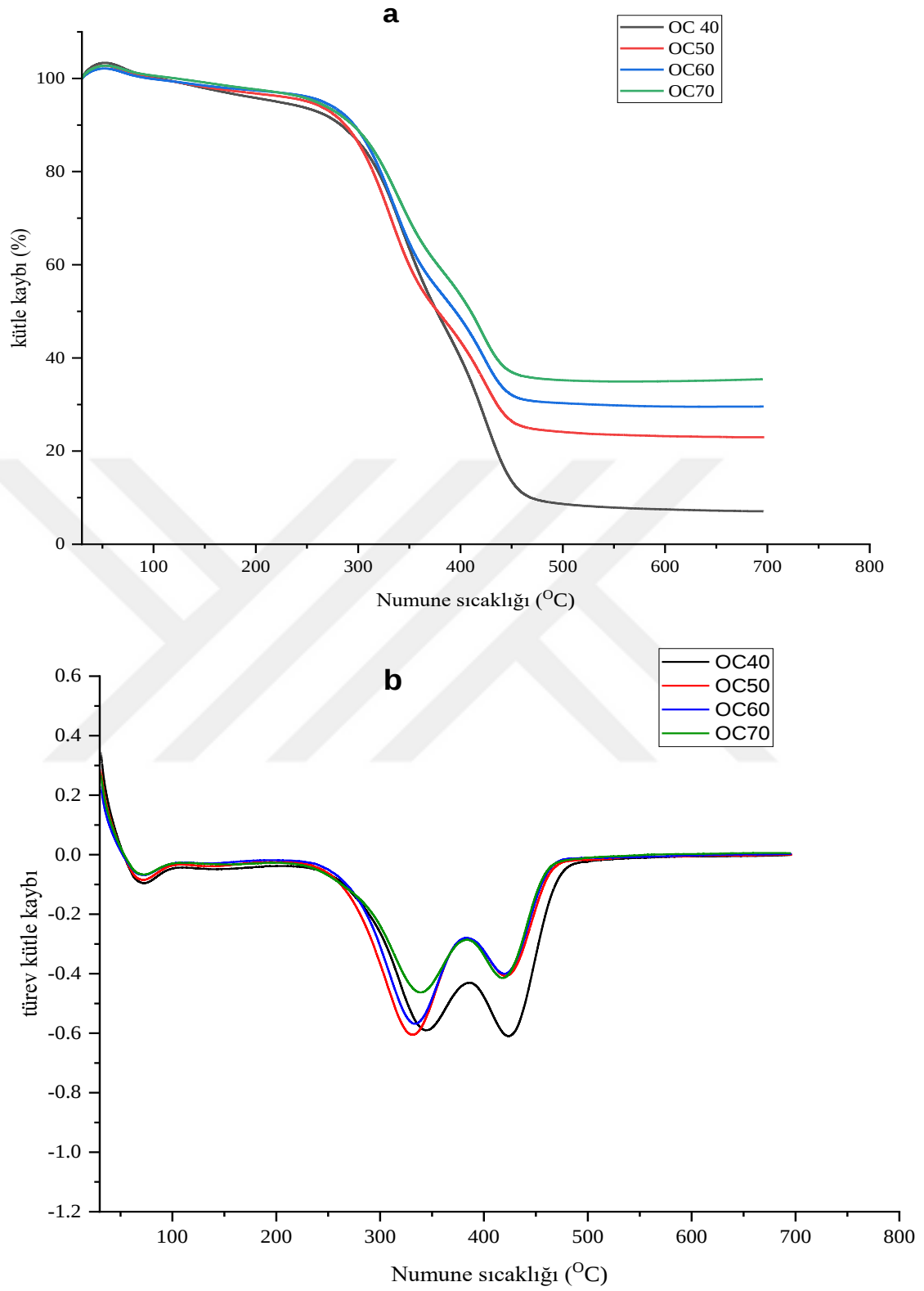


Şekil 4.9. Aerosil R709 nanoclusterleri katkılanan kompozitlerin TGA (a) ve DTGA (b) grafikleri

şekil 4.9'a bakıldığında, dolgu yükündeki artış termal stabilitede artışa neden olmuştur. Ayrıca, ayrışma sırasında tüm kompozitler iki aşamalı bir ağırlık kaybı değişimi sergilemişlerdir. İlk ayrışma 250 ile 380 °C arasında meydana gelmiş ve 336 °C'de zirveye ulaşılmıştır. Bu saf polimerin ayrışmasından kaynaklanmaktadır. Esas olarak hem polimer hem de silan bağının kopmasına bağlı olan ikinci bozunma, 380-480 °C arasında meydana gelmiş ve 424 °C civarında pik yapmıştır.

Aerosil OX50 cluster katkılanan kompozitler için TGA termogramları şekil 4.10'de sunulmuştur.

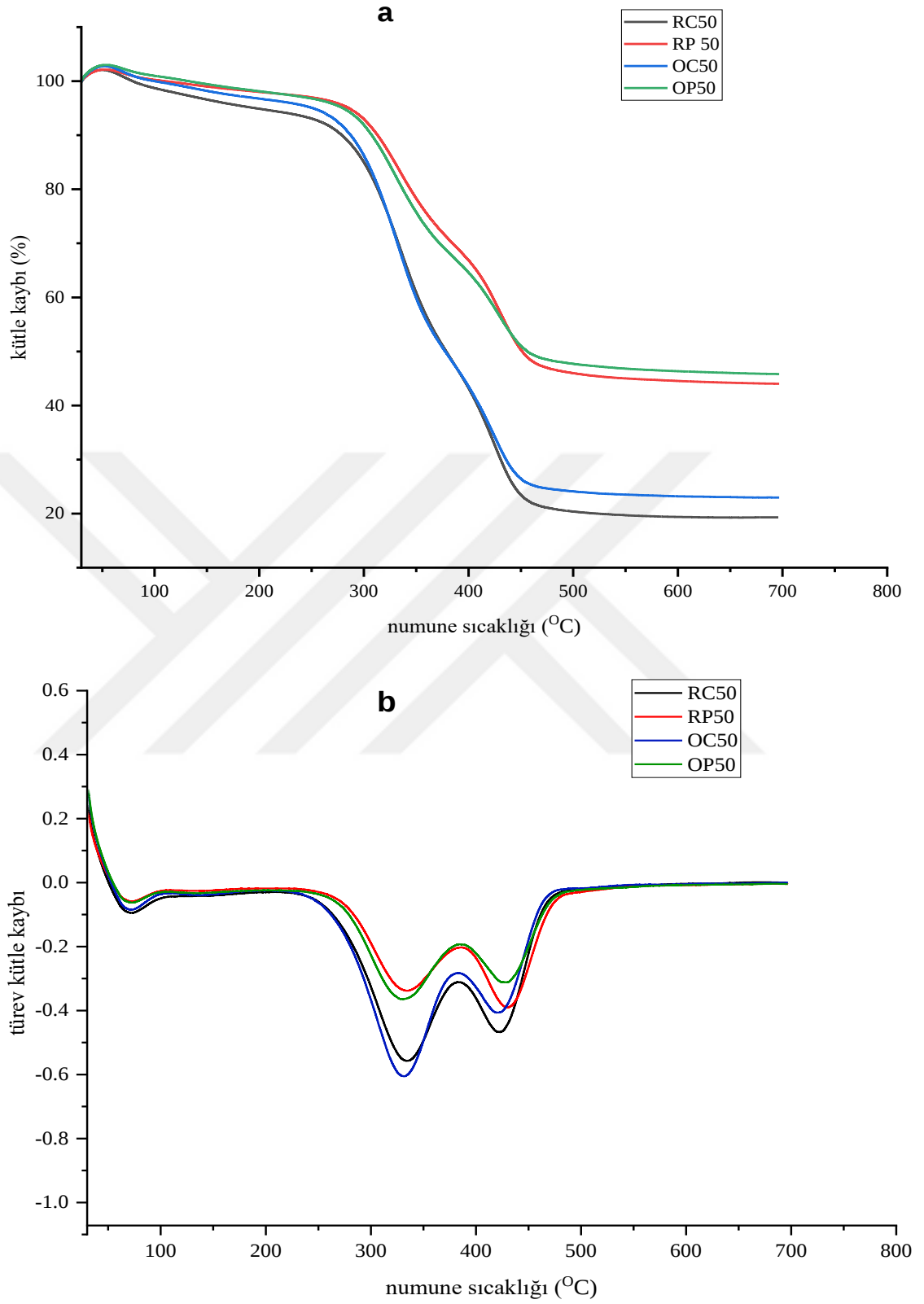




Şekil 4.10. Aerosil OX50 nanocluster katkılanan kompozitlerin TGA (a) ve DTGA (b) grafikleri

Aerosil OX50 bazlı kompozitler Aerosil R709 cluster bazlı kompozitler ile aynı termal davranışı göstermiştir. Ancak, burada daha düşük dolgu yüklemesinde daha yüksek bir ağırlık kaybı gözlenmiştir. İlk ayrışma, 247 ile 380 °C arasında meydana gelmiş ve 330-337 °C’de zirveler görülmüştür. İkinci bozunma, 380-483 °C arasında meydana gelmiş ve 424 °C civarında pik yapmıştır.



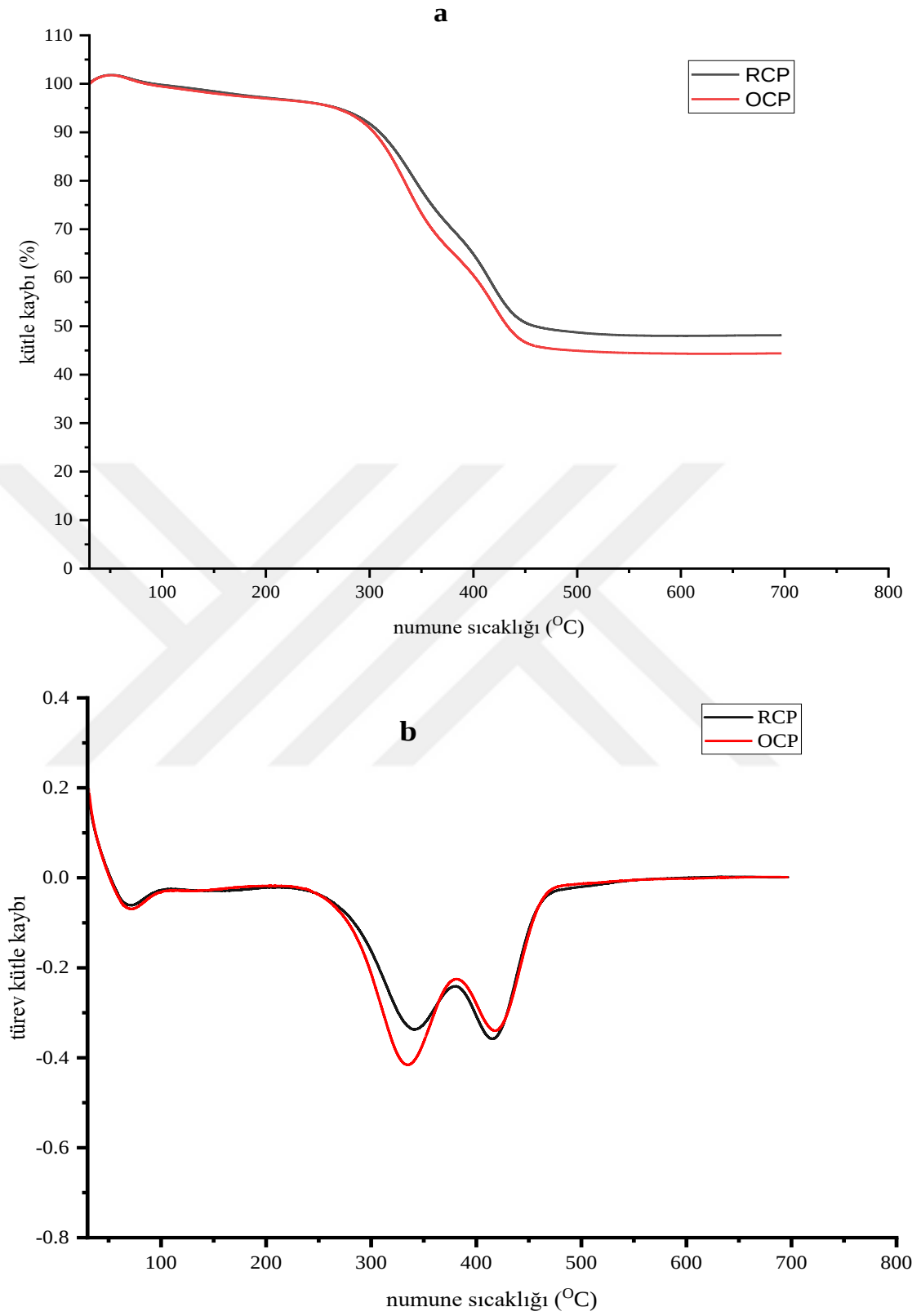


Şekil 4.11. %50 dolgu yükünde nanopartikül ve nanoclusterler katkılanan kompozitlerin TGA (a) ve DTGA (b) grafikleri

Şekil 4.11’de, nanocluster bazlı kompozitlerin termal stabilitesi ile nanopartikül bazlı kompozitler karşılaştırmıştır. Genel olarak, nanopartikül bazlı kompozitler nanocluster bazlı kompozitlerden daha yüksek termal kararlılık gösterir. 250 °C’deki ilk büyük bozunmadan önce kompozitlerde %5 ile %10 arasında bir ağırlık kaybı gözlemlendi. Bunun nedeni bazı uçucu safsızlıklar (en erken sıcaklıklarda gözlenen) ve ayrıca, bazı küçük reaksiyona girmemiş monomerler ve radikaller olabilir. 480 °C’nin üzerinde, cluster bazlı kompozitlerde MPTS’nin Si-Si bağlarının yanı sıra herhangi bir diğer silanol grubunun kırılmasıyla bağlantılı olarak %0,5-1 arasında küçük bir ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. Bu ağırlığın, silika nanoclusterlerine kıyasla yüksek miktarda silika nanopartiküller ve mevcut MPTS nedeniyle nanopartikül bazlı kompozitlerde (%1-3 arasında) daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Ayrıca, nanocluster bazlı kompozitler ve nanopartikül bazlı kompozitler arasındaki ağırlık değişimi ayırt edilebilir. Şekil 4.10’ye yakından bakıldığında, RC50 için ilk adım ağırlık kaybı ikinci adımdan daha fazladır (sırasıyla %44 ve %28). RP50’nin aksine, ikinci kütle kaybı birincisine göre daha yüksektir (birincisinde %26, ikincisinde %34). Aynı sonuçlar OX50 cluster ve nanopartikül bazlı kompozitlerde de gözlenmiştir. Bunun nedeni, silika nanoclusterlerin oranının silika nanopartiküllerinden ve daha düşük sıcaklıkta ayrışan TEGDMA polimerinden yapılmış olmasıdır.

Nanoclusterler ve nanopartiküllerin bir kombinasyonu ile hazırlanan kompozitlerin TGA sonuçları Şekil 4.12 'da sunulmuştur.



Şekil 4.12. Nanoclusterler ve nanopartikül kombinasyonu ile katkılanan kompozitlerin TGA (a) ve DTGA (b) grafikleri

Şekil 4.12'ye göre, her iki kompozit yapısı da diğer kompozitlere göre daha iyi termal stabiliteye sahiptirler. Bu durum daha yüksek dolgu yüklemesinden kaynaklanmaktadır. RCP için, ilk ayrışma 260 ile 382°C arasında gerçekleşmiş ve 340 °C'de zirve yapmıştır. İkinci ayrışma, 382 ile 485 °C arasında, maksimum ayrışma ise 418 °C'de gerçekleşmiştir. Isıtma sırasında ağırlık kaybı hem RCP hem de OCP için %55'ten fazla olmamıştır. Ayrıca, en yüksek kalıntı ağırlığı 690 °C'de sergilenmiştir. Toplam kütle kaybı RCP için %51,9 ve OCP için %55,57 olarak belirlenmiştir.

Normal olarak, UDMA/BisGMA/TEGDMA kopolimerlerinin termal bozunması üç aşamada gerçekleşir. İlk adım, reaksiyona girmemiş monomer birimlerinin ve kopolimer yapısında yakalanan radikalin buharlaşması ve kesilmesi ile ilişkilidir. İkinci adım, polimer ağında molekül içi olarak oluşturulan küçük döngülerin yok edilmesi üçüncüsü ise, ana ağ bozulmasından kaynaklanmaktadır (Irini 2009).

Tüm kompozitlerin TGA ve DTGA grafiklerine bakıldığında ağırlık kaybında sadece iki aşamalı değişiklik gözlemlenmiştir. Bu da önemli miktarda reaksiyona girmemiş monomerlerin ve kalan diğer radikallerin çok az olduğu veya hiç olmadığı anlamına gelmektedir.

4.4. Su Emme ve Çözünürlük Testi

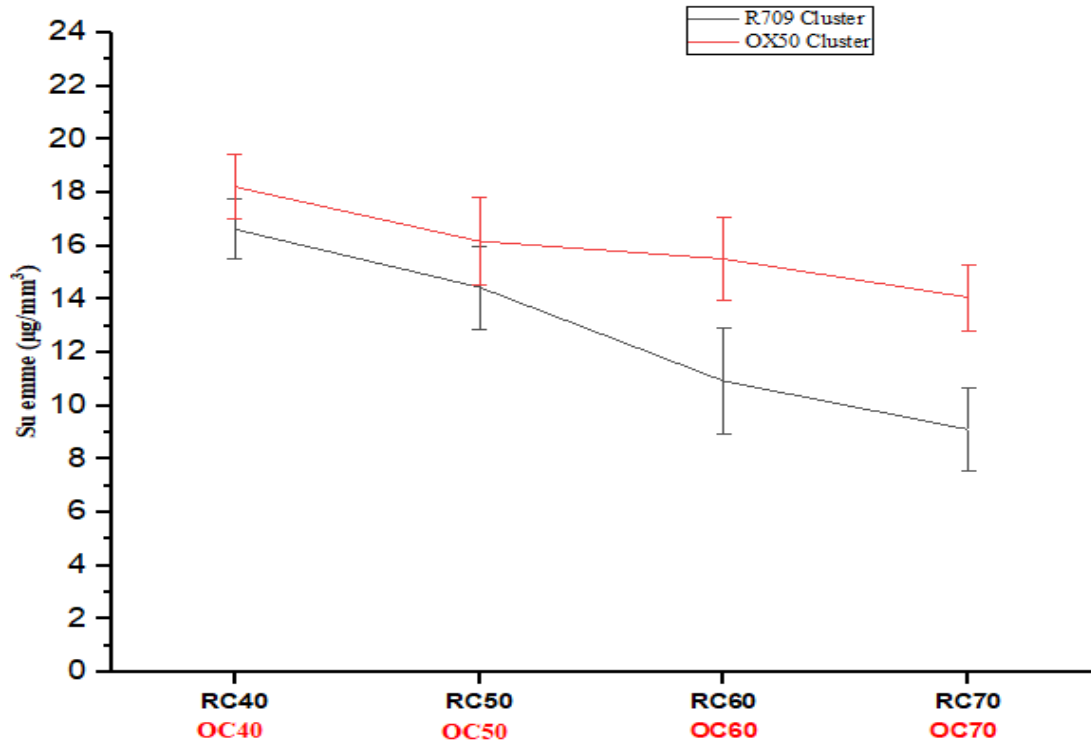
Ağız ortamındaki diş reçineleri, tükürükte veya gıdada bulunan su ve asitler, bazlar, tuzlar, alkoller vb. kimyasalları emebilir ve bu bileşenleri çevresine salabilir. Bir sıvının emilmesi ve desorpsiyonu süreci reçinenin yapısı ve işlevi üzerinde zararlı etki yaratabilir (Sideridou 2011). Bu etkiler plastikleştirme, yumuşama gibi hacimsel değişiklikleri ve oksidasyon ve hidroliz gibi kimyasal değişiklikleri içerebilir (Ferracane 2006).

Uluslararası ISO 4049: 2009 standardının gerekliliğine göre, başarılı su emme ve çözünürlük testi gerekli spesifikasyonu karşılamalıdır. Testin başarılı olabilmesi için numunenin en az dördünün 40 µg/mm³'ten daha az su emme ve 7 µg/mm³'ün altında çözünürlük değerine sahip olması gerekir. Değerlerden üçü 40 µg/mm³'ün altındaysa test tekrarlanmalıdır. Elde edilen değerlerden iki veya daha azı 40 µg/mm³'ten düşükse, malzemenin başarısız olduğu kabul edilir.

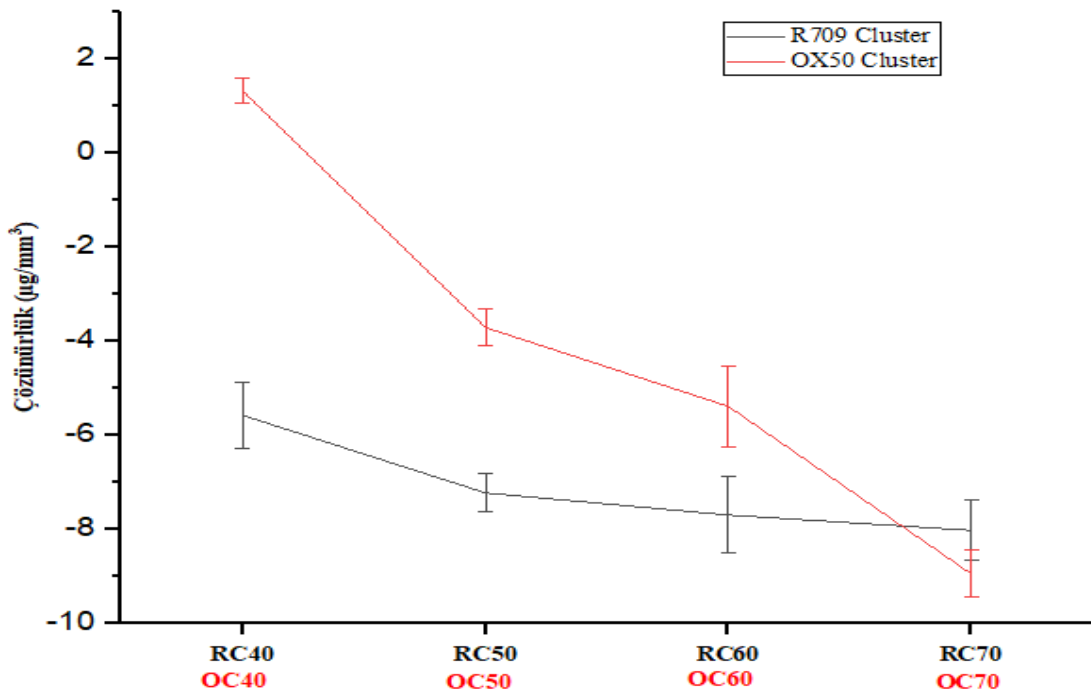
Su emme ve çözünürlük sonuçları Çizelge 4.2, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te sunulmuştur.

Çizelge 4.2. Kompozitlerin standart sapması ile su emme ve çözünürlük sonuçları

Örnekler	Su Emme ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)	Çözünürlük ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)
RC40	$16,63 \pm 1,13$	$-5,58 \pm 0,70$
RC50	$14,45 \pm 1,56$	$-7,23 \pm 0,47$
RC60	$10,93 \pm 2,01$	$-7,70 \pm 0,82$
RC70	$9,11 \pm 1,58$	$-8,03 \pm 0,64$
RP40	$14,22 \pm 2,45$	$-4,24 \pm 0,80$
RP50	$8,92 \pm 1,95$	$1,52 \pm 0,18$
OC40	$18,23 \pm 1,2$	$1,33 \pm 0,26$
OC50	$16,18 \pm 1,67$	$-3,71 \pm 0,41$
OC60	$15,52 \pm 1,54$	$-5,39 \pm 0,85$
OC70	$14,07 \pm 1,24$	$-8,96 \pm 0,59$
OP40	$22,30 \pm 2,29$	$2,17 \pm 0,31$
OP50	$11,45 \pm 1,98$	$1,49 \pm 0,18$
RCP	$14,94 \pm 3,11$	$-1,68 \pm 0,43$
OCP	$19,31 \pm 2,30$	$-0,38 \pm 0,19$



Şekil 4.13. Aerosil R709 ve OX50 nanocluster katkılanan kompozitlerin su emme diyagramı



Şekil 4.14. Aerosil R709 ve OX50 nanocluster katkılanan kompozitlerin çözünürlük diyagramı

Çizelge 4.2, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 incelendiğinde, her iki cluster için, dolgu yükündeki artış çözünürlük ve su emme değerlerini azalmasına neden olmaktadır. Aerosil R709 nanocluster için dolgu yükünde %40'tan %70'e artış, su çözünürlüğün -5,58 'ten -8,03 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ 'e ve su emme değerlerini 16,63'ten 9,11 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ 'e düşmesine neden olmuştur. Benzer şekilde, Aerosil OX50 cluster için, dolgu yükünde %40'tan %70'e artış, suda çözünürlüğün 1,33'ten -8,96 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ 'e ve su emilimi değerlerini 18,23'ten 14,07 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ 'e düşmesine neden olmuştur. Dolgu maddesi olarak Aerosil R709 silika nanopartiküller kullanıldığında, dolgu yükündeki %40'tan %50'ye artış, su emiliminin 14,22 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ 'ten 8,92 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ 'e düşmesine neden oldu; ancak, çözünürlük değeri -4,24 ile 1,52 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ arasında artmıştır. Aerosil OX50 nanopartiküller için, dolgu yükü %40'tan %50'ye yükseltildiğinde su emilimi 22,30'dan 11,45 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ 'e ve çözünürlük 2,17'den 1,49 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ 'e düşmüştür. Her iki clusterde kompozitlerin su emilimini aynı şekilde etkilerken, çözünürlük değerlerini OX50 kümesinden R709 kümesine göre daha fazla etkilendiği belirlenmiştir (şekil 4.13 ve 4.14). Nanopartikül / cluster kombinasyonu için su emme ve çözünürlükteki bu artışa rağmen, sonuç literatürdeki bildirilenlerle uyumludur. Ayrıca, Hazırlanan tüm kompozitler ISO 4049:2009 standardına göre değerlendirildiğinde testlerden başarılı olmuştur.

İncelenen materyallerde su emilimi farklıdır ve su alım değerlerini etkileyen birkaç faktör vardır. Su emilimi, organik reçine matrislerinde meydana gelen difüzyon kontrollü bir süreçtir; ancak, su emmenin kinetiği bazı reçineler için daha yavaştır. Birkaç gün sonra bile dengeye ulaşmamış olabilir (Toledano vd. 2003). Su emilimi esas olarak reçine bileşimlerine bağlıdır. Hidrofilik kısımlar içeren reçine molekülleri gibi hidrofilik bileşenler, su emme değerlerini açıkça artırır (Burrow 1999). Bu çalışmada daha yüksek oranda kullanılan üretilen dimetakrilat (UDMA), bisfenole göre daha hidrofiliktir (Pearson 1979). Bu nedenle, tamamen bir UDMA'ya dayanan ve diğer poliasitle modifiye edilmiş reçine kompozitlerinden daha yüksek bir su emilimi değeri sergileyen daha yüksek su emilimi beklenmektedir.

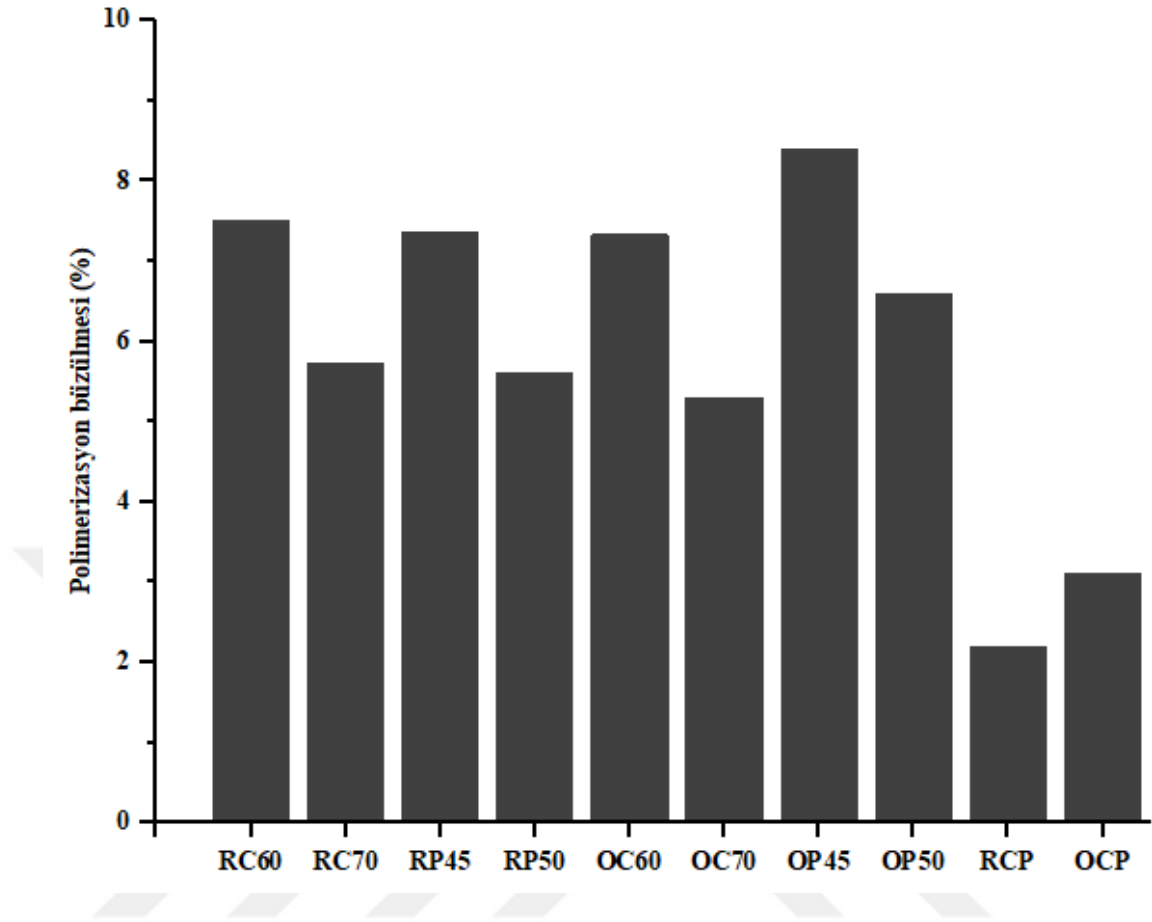
Aynı reçine sistemi içinde, su emilimi dolgu içeriğine de bağlı olabilir (Zui 1986). Sonuçların gösterdiği gibi hem nanoclusterler hem de nanopartiküller için dolgu yükü arttıkça su emilimi azalmıştır. Dolgu partiküllerinin kendileri tarafından kayda değer bir su absorpsiyonu olmadığında bile, partikülat dolgularla doldurulmuş kompozitler kopolimer içeriği üzerinde tahmin edilenden daha fazla su alabilir ve ilave su barınması için en olası yer inorganik dolgu partikülü ile arasındaki arayüzdür. Polimer matris görünüşe göre su reçineden geçer ve dolgu-matris arayüzünde dolgu maddesiyle reaksiyona girer (Kalachandra ve Wilson 1992). Bu, matris ve dolgu partiküllerinin etkili bir şekilde bağlandığı sistemlerde arayüzde su alımının önemli ölçüde azaltılması gerektiği anlamına gelir.

4.5. Kompozitlerin Polimerizasyon Büzülmesi

Kompozit reçinelerin polimerizasyon büzülmesi, monomer moleküllerinin bir polimer yapıya dönüştürülmesinin ardından Van der Waals boşluklarının kovalent bağlarla değiştirilmesiyle meydana gelir; bu da serbest hacmin azalmasına neden olur (Sunbul 2016). Başlangıçta polimerizasyon büzülmesinin kapsamı monomerlerin nispi hareketliliğine, moleküler ağırlığına ve yüzey fonksiyonel gruplarına bağlıdır (Ellakwa 2007). Bu çalışmada, dolgu içeriği değişirken monomer bileşimi sabit tutulmuştur. Birçok araştırma, artan dolgu maddesi miktarı ile polimerizasyon büzülmesinin doğru orantılı olarak azaldığını bildirmiştir (Sunbul 2016). Ayrıca, kompozite önceden polimerize edilmiş reçine dolgu maddelerini (organik dolgu maddeleri) eklenmenin, polimerleştirilmiş reçinelerde hacim azalmasına neden olarak polimerizasyon büzülmesini azalttığı da vurgulanmıştır. Önpolimerizasyon ile sentezlenen nanoclusterler ve nanopartiküller kullanılarak hazırlanan kompozit örneklerine ait polimerizasyon büzülmesi sonuçları Çizelge 4.3 ve Şekil 4.15 sunulmuştur.

Çizelge 4.3. Hazırlanan kompozitlerin polimerizasyon büzülmesi sonuçları

Kompozitler	Polimerizasyon Büzülmesi (%)
RC60	7,51
RC70	5,72
RP45	7,37
RP50	5,60
OC60	7,33
OC70	5,30
OP45	8,40
OP50	6,59
RCP	2,20
OCP	3,11



Şekil 4.15. Hazırlanan kompozitlerin polimerizasyon büzülmesi grafiği

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.15 her bir kompozit formülasyonu için ölçülen polimerizasyon büzülmesi değerlerini göstermektedir. Hazırlanan bazı kompozitlerde çekme değerleri, viskozitelerinin çok düşük olması nedeniyle tam olarak belirlenememiştir. Kompozit reçinelerin polimerizasyon büzülmesi genellikle dolgu maddelerinin miktarı, türü ve boyutu gibi faktörlere bağlıdır (Labella vd. 1999). Reçine matrisindeki dolgu maddelerinin sayısının artırılması, kütleme reaksiyonu için mevcut monomer miktarının azalması nedeniyle kompozit reçinelerin toplam büzülmesini azaltır. Bu hem nanocluster hem de nanopartikül bazlı kompozitlerde gözlemlenebilir. Aerosil R709 nanocluster bazlı kompozitlerde dolgu yükünün %60'tan %70'e artışı polimerizasyon büzülmesi %7,51'den %5,72'ye düşürmüştür. Aynı sonuçlar Aerosil OX50 bazlı kompozitler için de gözlenmiştir. Dolgu yükü %60'tan %70'e yükseldiğinde, polimerizasyon büzülmesi %7,33'ten %5,30'a düşmüştür. Bu azalma, dolgu yükü arttıkça polimerizasyon büzülme için mevcut olan boşluk alanının azalmasıyla ilişkilidir.

En yüksek büzülme, ağırlıkça %45 Aerosil OX50 nanopartikül katkılanmış kompozitlerde (%8,40) görülmüştür. Buna en yakın sonuçlar ağırlıkça %60 Aerosil R709 (%7,51) nanocluster katkılanmış kompozitlerde gözlenmiştir. Bu sonuçlar, daha düşük

viskozite ile ilişkilendirilebilir. Son olarak, en düşük polimerizasyon büzülmesi değerine, kompozitler hem cluster hem de nanopartikül katkılanmış kompozitlerde ulaşılmıştır. Aerosil R709 cluster ve nanopartiküller (RCP) doldurularak hazırlanan reçine en düşük büzülme değerini (%2,2) verirken Aerosil OX50 cluster ve nanoparçacık katkılı OCP örneği %3,11'lik bir polimer büzülmesi sergilenmiştir. Blackham ve ark. (2009) bazı ticari kompozit reçinelerin polimerizasyon büzülmesi değerlerini analiz ettiklerinde sonuçlar, silisyum dioksit ve önceden polimerize edilmiş dolgu ile doldurulmuş mikro dolgulu bir kompozit olan Durafill VS'nin %2,4'lik düşük bir polimerizasyon büzülmesi sergilediklerini bildirmişlerdir (Blackham 2009).

4.6. Hazırlanan Kompozitlerin Eğilme Dirençleri

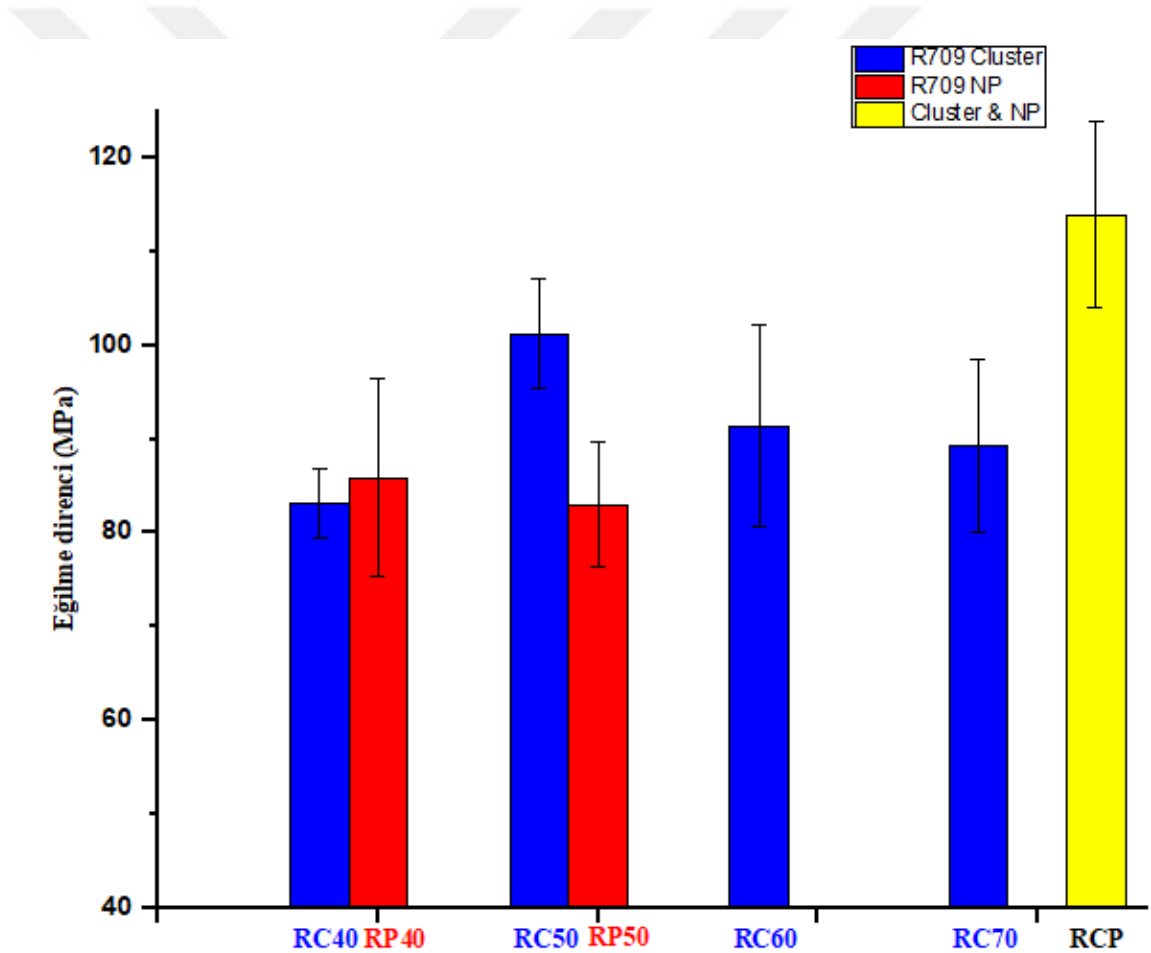
Hazırlanan kompozitlere uygulanan eğilme direnci test sonuçları Çizelge 4.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 4.4. Hazırlanan kompozitlerin eğilme direnci sonuçları

Kompozitler	Eğilme Direnci (MPa)
RC40	83,2 ± 3,7
RC50	101,2 ± 5,8
RC60	91,4 ± 10,8
RC70	89,3 ± 9,2
RP40	85,9 ± 10,6
RP50	83,0 ± 6,6
OC 40	84,2 ± 1,9
OC50	91,1 ± 7,3
OC60	98,9 ± 5,3
OC70	84,6 ± 5,1
OP40	80,8 ± 5,4
OP50	87,1 ± 9,7
RCP	113,9± 9,9
OCP	109,0 ± 6,0

Çizelge 4.4'teki sonuçlara göre hem nanopartikül hem de nanoclusterler için, dolgu yükü belirli optimum ağırlık yüzdesine kadar arttıkça eğilme direnci artmıştır. Aerosil R709 nanocluster kullanılarak hazırlanan kompozitlerde katkılama miktarı ağırlıkça %40'tan ağırlıkça %50'ye çıkarıldığında eğilme direnci 83,2 MPa'dan 101,2 MPa'ya yükselmiştir. Ancak, ağırlıkça %50'nin üzerinde bir dolgu ağırlığında eğilme direnci azalmaya başlamıştır. Aynı davranış, Aerosil OX50 nanocluster ile doldurulmuş kompozitlerde de gözlenmiştir. Daha önce yapılan çeşitli çalışmalar, dolgu içeriğinin artmasıyla aglomerasyon derecesinin arttığını ve eğilme direncinde güçlü bir düşüşe yol açtığını göstermiştir.

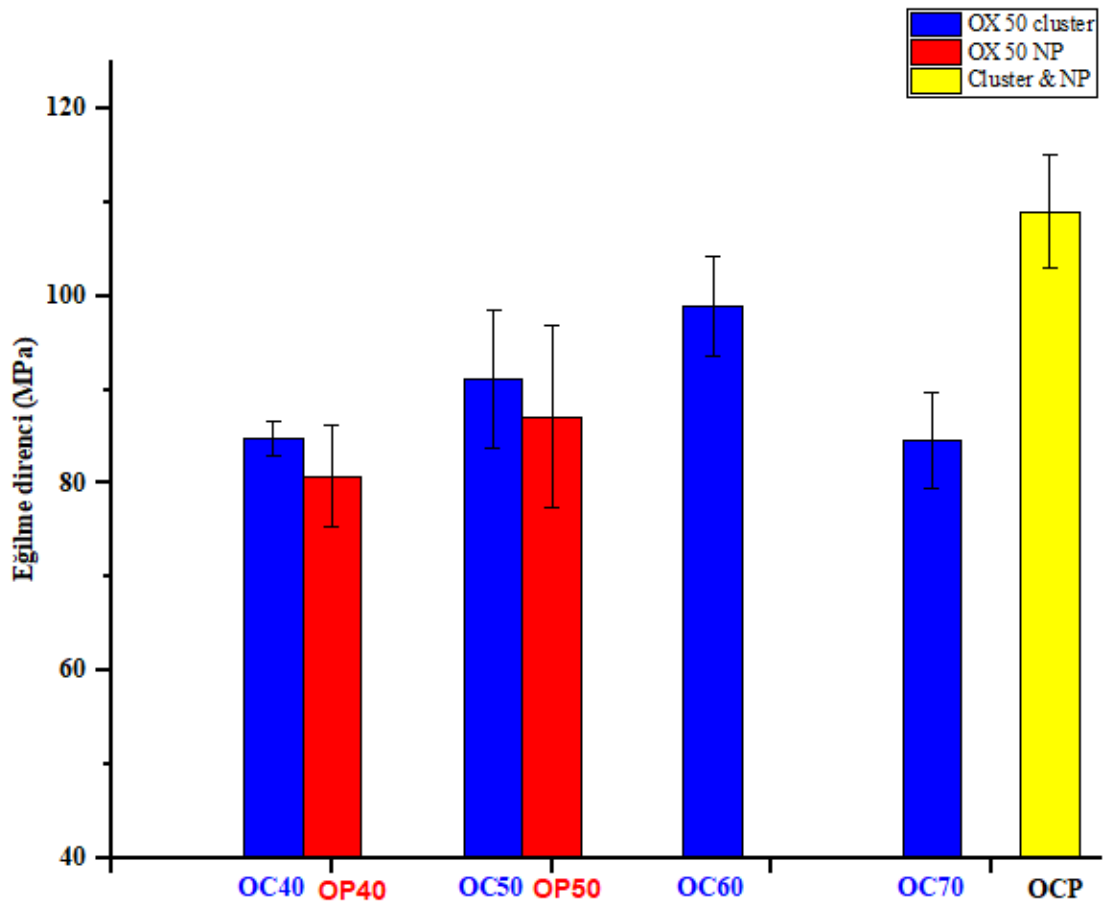
Aerosil R709 clusterlerin ve nanopartiküllerinin eğilme direnci Şekil 4.16'da sunulmuştur.



Şekil 4.16. Aerosil R709 silika nanocluster (mavi çubuk), nanopartikül (kırmızı çubuk) ve cluster- nanopartikül kombinasyonu (sarı çubuk) katkıli kompozitlerin eğilme direnci

Aerosil R709 nanocluster ve nanopartikül ile hazırlanmış kompozitler karşılaştırıldığında, en yüksek eğilme direnci değeri %50 katkılama miktarında gözlenmiştir. RC50 kompoziti 101,2 MPa gibi çok yüksek bir eğilme mukavemeti sergilerken, RP50 için bu değer 83,0 MPa olarak ölçülmüştür. Bu farklılık, nanopartiküllerin ve nanoclusterların parçacık boyutlarında ve farklı arayüzey yapışmasında kaynaklanmış olabilir. Silika-TEGDMA clusterinin kullanımı sadece kompozitlere sertlik kazandırmakla kalmaz aynı zamanda morfolojiyi de yönlendirir. Ayrıca nanokompozitlerde mukavemet artışına yol açan ilave bir enerji dağıtma sürecini ortaya çıkarır.

Aerosil OX50 clusterleri ve nanopartiküllerinin eğilme direnci Şekil 4.17'de sunulmuştur.



Şekil 4.17. Aerosil OX50 nanocluster (mavi çubuk), nanopartikül (kırmızı çubuk) ve cluster- nanopartikül kombinasyonu (sarı çubuk) katkılı kompozitlerin eğilme direnci

Aerosil OX50 bazlı kompozitler için, clusterler %50 dolgu yüklemesinde nanopartiküllerden daha iyi performans göstermiştir. OC50 için eğilme direnci 91,1 MPa

olup OP50 kompozitinden 4,0 MPa daha büyüktür. Ayrıca, en yüksek eğilme direnci (98,9 MPa) %60 OX50 nanocluster içeren kompozitte ulaşılmıştır. Bu açıkça şunu göstermektedir; en yüksek eğilme direnci sahip Aerosil OX50 nanocluster ile doldurulmuş kompozitler Aerosil R709 nanocluster bazlı kompozitlerden daha düşük eğilme direncine sahip olsalar da Aerosil R709 ile daha yüksek dolgu katkısıyla daha mukavemetli kompozitler hazırlanabilir.

Hem nanopartikül hem de nanocluster dolgu maddesi olarak kombinasyon halinde kullanıldığında en yüksek eğilme direnci elde edilmiştir (Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de sarı çubuk). Bu durum, RCP’ün ağırlıkça %70’e kadar Aerosil R709 nanocluster ve nanopartiküllerin doldurulmasıyla hazırlanan RCP ve OCP kompozitlerinde gözlemlenmiştir (Burada nanocluster/nanopartikül ağırlık oranı 70:30 olarak ayarlanmıştır). Benzer şekilde, OCP de aynı ağırlık yüzdesi doldurularak hazırlanmıştır. Hazırlanan RCP 113,9 MPa’lık bir eğilme direncine sahipken, OCP, 109,0 MPa’lık bir eğilme direnci değerine sahiptir. Literatürden elde edilen çeşitli çalışmalar, optimum mekanik özelliklerin reçineye çeşitli boyutlarda dolgu partiküllerinin yüksek konsantrasyonunun eklenmesiyle elde edilebileceğini göstermiştir.

Monomer bileşiminin reçine kompozitlerinin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi üzerine yapılan çeşitli çalışmalar, BisGMA veya TEGDMA’nın UDMA ile değiştirildiğinde eğilme direncinin arttığını bulmuştur (Xavier 2010). Bu çalışmada UDMA’nın daha yüksek oranda kullanılmasının nedeni budur. Dolgu boyutu, bileşimi ve konsantrasyonu, başlatıcıların miktarı ve silanizasyonun kalitesi gibi diğer faktörler de fiziksel ve mekanik özelliklerin gelişimine katkıda bulunabilir.

Sonuçlar, dolgu maddesi içeriğinin, partikül boyutlarının ve silanizasyonun mekanik özellikler üzerindeki etkisini açıkça göstermiştir. Dolgu maddesi ağırlık fraksiyonu arttığında, eğilme direnci artmıştır. Ancak, dolgu fraksiyonunun ağırlıkça %50’nin üzerine çıkarılmasıyla eğilme direnci daha fazla artırılmamıştır. Bu sonuçlar, Ikejima (Ikejima vd. 2003) tarafından bildirilen eğilme direnci dolgu hacmi fraksiyonunun %50’nin üzerine çıkarılmasıyla daha fazla artırılmadığı sonuçlarla uyumludur. Ayrıca, daha fazla boşluk olasılığı nedeniyle dolgu yükü belirli bir kritik değer civarına yükseltildiğinde eğilme direncinin sürekli olarak artmasının beklenmediğini bildiren başka bir çalışmada vardır (Hara ve Nemoto 1986).

Diğer yandan, polimerizasyon büzülmesinin mekanik özelliklerle yakından ilişkili olduğu gözlemlenmiştir. Daha düşük polimerizasyon büzülmesine sahip kompozitler daha yüksek eğilme direnci sergilemiştir. Bu sonuç, polimerizasyon büzülmesi ve dental kompozitlerin mekanik özellikleri arasındaki ilişki ile ilgili literatürde bildirilenle uyumludur (Ellakwa 2007, Oréface 2003).

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada, silika nanocluster katkılanarak dental nanokompozitler sentezlenmiştir. Nanocluster sentezi için nano boyuta sahip R709 ve OX50 silika partikülleri kullanılmıştır. MPTS ile yüzeyi silanlanan nanopartiküller metakrilat fonksiyonel grubuna sahip TEGDMA ile Önpolimerzasyon işlemine tabi tutulmuş ve böylece nanocluster sentezi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan clusterlerin FTIR ölçümleriyle yapılarında gerçekleşen silan ve TEGDMA modifikasyonu aydınlatılmıştır.

Sentezlenen clusterlerin ve bunların katkılanmasıyla hazırlanan kompozitlerin morfoloji SEM ile incelenmiştir. OX50 cluster için ortalama partikül boyut 15 µm ve R709 cluster için ortalama partikül boyutu 20 µm olan kümeler gözlenmiştir. Ayrıca, clusterlerin ve nanopartiküllerin kompozit içinde homojen dağıldığı tespit edilmiştir. TGA sonuçları, dolgu yükünün kompozitlerin termal stabilitesi üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermiştir. Cluster dolgu yükündeki artış, ısıtma sırasında ağırlık kaybının azalmasına neden olmuştur.

Kompozitler için önemli bir değer olan polimerizasyon büzülmesi kompozit bileşenleri için ölçülmüştür. Cluster kullanılarak hazırlanan kompozitler için polimerizasyon büzülmesi değerleri nanopartiküllere kıyasla çok daha düşük ölçülmüştür. Silika nanoparçacıklarla karşılaştırıldığında nanoclusterlar daha iyi polimerizasyon büzülmesi göstermişlerdir. Beklendiği gibi, dolgu yükündeki artış kompozit viskozitesinde azalmaya neden oldu ve bu da hem nanopartiküller hem de nanocluster bazlı kompozitler için polimerizasyon büzülmesinin azalmasına neden olmuştur. Polimerizasyon büzülmenin doğru belirlenmesinde viskozite önemli bir rol oynamıştır. Hem nanocluster hem de nanopartikül içeren OCP ve RCP kompozitlerinde bu değer, sırasıyla %3,11 ve 2,20 gibi oldukça küçük olduğu tespit edilmiştir.

Hazırlanan kompozit bileşenlerin ISO 4009:2009 göre su emme ve çözünürlük testleri yapılmıştır. Tüm bileşenler için yapılan testler başarılıdır. Su emilimi ve çözünürlük hem nanopartikül hem de nanocluster bazlı kompozitler için dolgu yükünden etkilenmiştir. Su sorpsiyonu ve çözünürlüğü esas olarak kompozitlerin polaritesine bağlıdır. Ancak, bu çalışmada hem nanocluster hem de nanopartiküller kullanmanın çözünürlük ve su emilimi değerlerinde orta düzeyde bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur.

Ayrıca mekanik test sonuçları kullanılan dolgu miktarından oldukça etkilenmiştir. Aerosil 709 cluster tabanlı kompozitler için dolgu yükünde ağırlıkça %40'tan %50'ye artış, eğilme direncini 83,2 MPa'dan 101,2 MPa'ya yükselmiştir. Aerosil OX50 cluster için, dolgu yükü ağırlıkça %40'tan %60'a yükseltildiğinde ise eğilme direnci 84,2 MPa'dan 98,9 MPa'ya yükselmiştir. Ağırlıkça %50 dolgu yüklemesinde, nanocluster katkılanan kompozitler nanoparçacık katkılanan kompozitlerden daha iyi performans göstermiştir. Eğilme direnci, RC50 için 101,2 MPa ve RP50 için 83,0 olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde, OC50 için eğilme direnci 91,1 MPa ve OP50 için ise 87,1 MPa olarak

belirlenmiştir.

Genel olarak, dolgu yükü doğrudan mekanik özelliklerle ilgilidir. Öte yandan, polimerizasyon büzülmesi ters orantılıdır. Düşük polimerizasyon büzülmesi sahip olan kompozitler daha yüksek eğilme direnci sergilerken, daha yüksek polimerizasyon büzülmesi sahip olan kompozitler daha düşük eğilme direnci sergilemiştir. Son olarak, nanocluster, eğilme direnci açısından nanoparçacıklardan daha iyi performans göstermiştir.

Bu bulgular, silika nanoclusterin polimerizasyon büzülmesi ve eğilme direnci gibi kompozit özelliklerini iyileştirebileceğinden dış kompozitlerin formülasyonunda dolgu maddesi olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Diğer dolgu maddeleri ile kullanıldıklarında performansları optimize edilebilir.



7. KAYNAKLAR

- Al Sunbul, H., Silikas, N., Watts, D. C. (2016). Polymerization shrinkage kinetics and shrinkage-stress in dental resin-composites. *Dental Materials*, 32(8), 998-1006.
- Aminoroaya, A., Neisiany, R. E., Khorasani, S. N., Panahi, P., Das, O., Madry, H., Ramakrishna, S. (2021). A review of dental composites: Challenges, chemistry aspects, filler influences, and future insights. *Composites Part B: Engineering*, 108852.
- Atai, M., Pahlavan, A., Moin, N. (2012). Nano-porous thermally sintered nano silica as novel fillers for dental composites. *Dental materials*, 28(2), 133-145.
- Bandyopadhyay, S. (1982). A study of the volumetric setting shrinkage of some dental materials. *Journal of Biomedical Materials Research*(16), 135-144.
- Blackham, J. T., Vandewalle, K. S., & Lien, W. (2009). Properties of Hybrid Resin Composite Systems Containing Prepolymerized Filler Particles. *Operative Dentistry*, 34, 697-702.
- Burrow, M. F., Inokoshi, S., Tagami, J. (1999). Water sorption of several bonding resins. *American Journal of Dentistry*, 12(6), 295-298.
- Cramer, N. B., Stansbury, J. W., Bowman, C. N. (2011). Recent advances and developments in composite dental restorative materials. *Journal of Dental Research*, 9(4), 402-416.
- Ellakwa, A., Cho, N., & Lee, I. B. (2007). The effect of resin matrix composition on the polymerization shrinkage and rheological properties of experimental dental composites. *Dental Materials*, 23(10), 1229-1235.
- Ferracane, J. L. (2006). Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dental Materials*, 22(3), 211-222.
- Frank J. Milnar, D. A. (2011). The Evolution of Direct Composites. *Compendium*, 32(1).
- Fujita, K., Ikemi, T., & Nishiyama, N. (2011). Effects of particle size of silica filler on polymerization conversion in a light-curing resin composite. *Dental Materials*, 27, 1079–1085.
- Gambacourt, L. (2019, January). The History of Amalgam Filings and Composite Resins. Retrieved from Parkway dentistry: <https://www.parkwaydentistry.ca/history-of-fillings/>

- Gonçalves, F., Azevedo, C. L., Ferracane, J. L., & Braga, R. R. (2011). BisGMA/TEGDMA ratio and filler content effects on shrinkage stress. *Dental materials*, 27(6), 520-526.
- Hara R, N. K. (1986). Studies on dental restorative composite resins influence of shape and ratio of the filler on the physical properties. *Dental materials*, 1–16.
- Ikejima, I., Nomoto, R., McCabe, J. F. (2003). Shear punch strength and flexural strength of model composites with varying filler volume fraction, particle size and silanation. *Dental Materials*, 19(3), 206-211.
- Jiang, J., Cao, J., Wang, W., Xue, J. (2018). How silanization influences aggregation and moisture sorption behaviours of silanized silica: analysis of porosity and multilayer moisture adsorption. *Royal Society open science*, 5(6), 180206.
- Kalachandra, S., Wilson, T. W. (1992). Water sorption and mechanical properties of light-cured proprietary composite tooth restorative materials. *Biomaterials*, 13(2), 105-109.
- Khurshid, Z., Zafar, M., Qasim, S., Shahab, S., Naseem, M., AbuReqaiba, A. (2015). Advances in nanotechnology for restorative dentistry. *Materials*, 8(2), 717-731.
- Kim, K. H., Kim, Y. B., Okuno, O. (2000). Microfracture Mechanisms of Composite Resins Containing Prepolymerized Particle Fillers. *Dental Materials Journal*, 19(1), 22-33.
- Kleverlaan, C. J., Feilzer, A. J. (2005). Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites. *Dental Materials*, 21(12), 1150-1157.
- Kwon, T. Y., Ha, J. Y., Chun, J. N., Son, J. S., Kim, K. H. (2014). Effects of Prepolymerized Particle Size and Polymerization Kinetics on Volumetric Shrinkage of Dental Modeling Resins. *BioMed Research International* , 1, 703-712.
- Labella, R., Lambrechts, P., Van Meerbeek, B., Vanherle, G. (1999). Polymerization shrinkage and elasticity of flowable composites and filled adhesives. *Dental materials*, 15(2), 128-137.
- Lung, C. Y. K., Matinlinna, J. P. (2012). Aspects of silane coupling agents and surface conditioning in dentistry: an overview. *Dental materials*, 28(5), 467-477.
- Mahdi, M. S., Mutar, M. A. (2020). Synthesis and Characterization of New Dental Composite for Dentistry Based on Unsaturated Monomers and Nano-fillers by Photopolymerization. *Al-Qadisiyah Journal for Engineering Sciences*, 13(1), 22-30.

- Minguez, N., Ellacuria, J., Soler, J. I., Triana, R., Ibaseta, G. (2003). Advances in the history of composite resins. *Journal of the history of dentistry*, 51(3), 103-5.
- Mirmohammadi, H. (2018). Resin-based ceramic matrix composite materials in dentistry. In *Advances in Ceramic Matrix Composites* (pp. 741-762). Woodhead Publishing.
- Oréface, R. L., Discacciati, J. A. C., Neves, A. D., Mansur, H. S., Jansen, W. C. (2003). In situ evaluation of the polymerization kinetics and corresponding evolution of the mechanical properties of dental composites. *Polymer testing*, 22(1), 77-81.
- Öncel Torun, Z., Torun, D., Baykal, B., Öztuna, A., Yeşildal, F., Avcu, F. (2017). Effects of triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA) on the odontoclastic differentiation ability of human dental pulp cells. *Journal of applied oral science*, 25(6), 631–640.
- Pantoja, M., Díaz-Benito, B., Velasco, F., Abenojar, J., & Del Real, J. C. (2009). Analysis of hydrolysis process of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane and its influence on the formation of silane coatings on 6063 aluminum alloy. *Applied Surface Science*, 255(12), 6386-6390.
- Pearson, G. J. (1979). Long term water sorption and solubility of composite filling materials. *Journal of dentistry*, 7(1), 64-68.
- Peutzfeldt, A. (1997). Resin composites in dentistry: the monomer systems. *European Journal of oral Sciences*, 105, 97-116.
- Rafael Bowen. (1962). *US Patent No. 3.066,U2*.
- Rafael Bowen. (1965). *US Patents Patent No. 3.194.783*.
- Rodríguez, H. A., Giraldo, L. F., Casanova, H. (2015). Formation of functionalized nanoclusters by solvent evaporation and their effect on the physicochemical properties of dental composite resins. *Dental Materials*, 31(7), 789-798.
- S. Zui, K. A. (1986). A study on visible light-cured composite resins. The influence of long-term water immersion on physical and mechanical properties. *Dental Materials Journal*, 602-615.
- Sideridou, I. D., Karabela, M. M. (2009). Effect of the amount of 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane coupling agent on physical properties of dental resin nanocomposites. *Dental Materials*, 25(11), 1315-1324.
- Sideridou, I. D., Karabela, M. M. (2011). Sorption of water, ethanol or ethanol/water solutions by light-cured dental dimethacrylate resins. *Dental Materials*, 27(10), 1003-1010.

- Soares, C. J., Rodrigues, M. D. P., Vilela, A. B. F., Pfeifer, C. S., Tantbirojn, D., Versluis, A. (2017). Polymerization shrinkage stress of composite resins and resin cements—What do we need to know?. *Brazilian oral research*, 31.
- Timpe, N., Fullriede, H., Borchers, L., Stiesch, M., Behrens, P., Menzel, H. (2014). Nanoporous silica nanoparticles with spherical and anisotropic shape as fillers in dental composite materials. *BioNanoMat*, 15, 89–99.
- Toledano, M., Osorio, R., Osorio, E., Fuentes, V., Prati, C., Garcia-Godoy, F. (2003). Sorption and solubility of resin-based restorative dental materials. *Journal of dentistry*, 31(1), 43-50.
- Wang, J., Zhou, W., Luo, F., Zhu, D., & Qing, Y. (2017). Mechanical performance of nanosilica filled quartz fiber/polyimide composites at room and elevated temperatures. *Composites*, 52, 12207–12220.
- Wang, R., Zhang, M., Liu, F., Bao, S., Wu, T., Jiang, X., Zhu, M. (2015). Investigation on the physical–mechanical properties of dental resin composites reinforced with novel bimodal silica nanostructures. *Materials Science and Engineering: C*, 50, 266-273.
- Xavier, J. C., Monteiro, G. Q. D. M., Montes, M. A. J. R. (2010). Polymerization shrinkage and flexural modulus of flowable dental composites. *Materials Research*, 13(3), 380-384.
- Yang, D. L., Sun, Q., Niu, H., Wang, R. L., Wang, D., Wang, J. X. (2020). The properties of dental resin composites reinforced with silica colloidal nanoparticle clusters: Effects of heat treatment and filler composition. *Composites Part B: Engineering*, 186, 107791.

ÖZGEÇMİŞ

FAUSTIN HATEGEKİMANA

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2019-2021	Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Antalya
Lisans	American University of Nigeria
2012-2016	Bilim Fakültesi, Petrol kimyası bölümü

ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1- Adams, Feyisayo V., Faustin Hategekimana, and P. Sylvester O'Donnell. "Crude oil contaminated water treatment: development of water filter from locally sourced materials." Procedia Manufacturing 7 (2017): 465-471.