T.C.

AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ

ANTİBAKTERİYEL VE HİDROFOB ÖZELLİKLİ YENİ NESİL KOMPOZİT YAPAY DİŞ GELİŞTİRİLMESİ

Zerin YEŞİL ACAR

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

OCAK 2018

ANTALYA

T.C.

AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ

ANTİBAKTERİYEL VE HİDROFOB ÖZELLİKLİ YENİ NESİL KOMPOZİT YAPAY DİŞ GELİŞTİRİLMESİ

Zerin YEŞİL ACAR

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

OCAK 2018

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTİBAKTERİYEL VE HİDROFOB ÖZELLİKLİ YENİ NESİL KOMPOZİT YAPAY DİŞ GELİŞTİRİLMESİ

Zerin YEŞİL ACAR

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

(Bu tez Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı tarafından 0158.STZ.2013-1 nolu proje ile desteklenmiştir.)

OCAK 2018

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTİBAKTERİYEL VE HİDROFOB ÖZELLİKLİ YENİ NESİL KOMPOZİT YAPAY DİŞ GELİŞTİRİLMESİ

Zerin YEŞİL ACAR

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Bu tez 22/01/2018 tarihinde jüri tarafından Oybirliği/~~Oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Nadir KİRAZ (Danışman) .....

Prof. Dr. Kürşat ER .....

Prof. Dr. Sedat YAŞAR .....

Doç. Dr. Mehmet Galip İÇDUYGU .....

Doç. Dr. Önder TOPEL .....

ANNEM'E ve BABAM'A

ÖZET

ANTİBAKTERİYEL VE HİDROFOB ÖZELLİKLİ YENİ NESİL KOMPOZİT YAPAY DİŞ GELİŞTİRİLMESİ

Zerin YEŞİL ACAR

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nadir KİRAZ

İkinci Danışman: Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK

Ocak 2018; 135 sayfa

Bu çalışmada; organik matris, matris içinde dağılan anorganik partikül ve organik-anorganik fazları bir arada tutan bağlayıcı ajan üçlüsünden oluşan enjekte edilebilir karışımın ısısal polimerizasyonu sonucu antibakteriyel ve hidrofob özellikli kompozit yapay diş malzemeleri geliştirilmiştir.

Geliştirilen kompozit diş malzemelerinin özellikleri üzerine matrisi oluşturan monomer tür ve oranının, toplam matris oranının, partikül boyutunun ve miktarının, toplam anorganik partikül oranının, modifikasyon ajan oranının, başlatıcı oranının, polimerleştirme süre/sıcaklık ikilisinin etkileri incelenmiştir. BS EN ISO 4049 numaralı standarda göre hazırlanan organik matris ve kompozit malzemelere Üç Nokta Eğme Testi üniversal test cihazı ile yapılmıştır. Hazırlanan malzemelerin Su Emilimi ve Suda Çözünürlük testleri de aynı standarda göre yapılmıştır.

Üç veya dört katmandan oluşan yapay dişte her bir katman için istenen/beklenen özelliklere bağlı kalarak seçilen kompozit diş malzemelerine antibakteriyel ve/veya hidrofob özellik kazandırılmıştır. Seçilen kompozit sistemlere antibakteriyel özellik kazandırmak için antibakteriyel özellikli nano-ZnO partikülleri sentezlenmiştir. Sentezlenen nano-ZnO partiküllerinin karakterizasyonunda; Partikül Boyutu, X-ışını Kırınımı ve Yüzey Alanı analizinden yararlanılmıştır. Antibakteriyel özellik kazandırılmış kompozit diş malzemelerinin antibakteriyel özelliği *Streptococcus mutans* (gram pozitif) türüne karşı incelenmiştir. Hidrofob özellik kazandırmak için yapısında alkil zinciri veya flor grubu olan metakrilat monomerleri kullanılmıştır. Hidrofob özellik kazandırılan kompozit sistemlerin davranışları Su Emilimi ve Suda Çözünürlük testleri ile takip edilmiştir. Geliştirilen kompozit diş malzemelerinin ve hazırlanan dört katmanlı kompozit yapay dişlerden alınan kesitlerin yüzey morfoloji özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-ışını tekniği ile incelenmiştir.

Geliştirilen kompozit diş malzemelerinin kullanılmasıyla üç ya da dört katmandan oluşan ve her bir katmanı için istenen/beklenen özelliklere sahip kompozit yapay diş üretimi gerçekleştirilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Antibakteriyel özellik, Biyokompozit, Dental kompozit, Hidrofobik özellik

JÜRİ: Yrd. Doç. Dr. Nadir KİRAZ

Prof. Dr. Kürşat ER

Prof. Dr. Sedat YAŞAR

Doç. Dr. Mehmet Galip İÇDUYGU

Doç. Dr. Önder TOPEL

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF NEW GENERATION COMPOSITE ARTIFICIAL TEETH HAVING ANTIBACTERIAL AND HYDROPHOBIC PROPERTIES

Zerin YEŞİL ACAR

Phd. Thesis in Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Nadir KIRAZ

The Second Supervisor: Prof. Dr. Meltem ASILTURK

January 2018; 135 pages

In this thesis, antibacterial and hydrophobic composite artificial dental materials were developed using thermal polymerization of injectable mixture which was composed of an organic matrix, an inorganic particle dispersed in matrix and a coupling agent holding organic-inorganic phases together.

The effects of the ratio of the monomer systems, total matrix ratio, particle size and ratio, total inorganic particle ratio, modifying -coupling- agent ratio, polymerization time/temperature on properties of developed composite dental materials were examined. Organic matrix and composite materials that were prepared according to BS EN ISO 4049 were subjected to three point bending test and the flexural strength was measured by using Universal testing machine. The water sorption and solubility tests of these materials were made according to the same standard.

Antibacterial and/or hydrophobic properties were imparted to the selected composite dental materials without altering the desired properties of each layer of the artificial tooth composed of three or four layers. The nano-ZnO particles were synthesised to impart antibacterial properties in order to give antibacterial properties to the selected composite materials. The particle sizer, X-ray diffraction and surface area analyzer were used to characterize the synthesised nano-ZnO particles. The antibacterial activities of the composite dental materials were investigated using *Streptococcus mutans* (gram positive). Fluorine-containing or alkyl-containg methacrylate monomers were used in order to give hydrophobic properties to the selected composite materials. Behaviours of composites which were given hydrophobic properties were monitored using water sorption and solubility tests. Surface morphology of developed composite tooth materials and composite artificial teeth having four layer were observed with Scanning Electron Microscope-Energy-Dispersive X-ray technique (SEM-EDX).

Production of composite artificial teeth which were composed of three or four layers and whose each layer had the desired properties was performed.

KEY WORDS: Antibacterial property, Biocomposite, Dental composite, Hydrophilic property

COMMITTEE: Asst. Prof. Dr. Nadir KİRAZ

Prof. Dr. Kürşat ER

Prof. Dr. Sedat YAŞAR

Assoc. Prof. Dr. Mehmet Galip İÇDUYGU

Assoc. Prof. Dr. Önder TOPEL

ÖNSÖZ

Günümüzde ağız ve diş sağlığı, telaffuz fonksiyonunun doğru şekilde yerine getirilmesi, çiğneme verimi ve estetik görünüm kaygısı doğal diş kayıplarında protetik tedaviyi zorunlu hale getirmektedir. Yapay dişler, sabit/hareketli protetik diş tedavisinin temel elemanları olup tarihsel süreçte çok ciddi değişimlere uğramış ve ayrı bir malzeme grubu haline gelmiştir. Son yüzyılda akrilik ve porselen esaslı olan bu malzemeler zamanla yerini kompozitlere bırakmıştır. Temel olarak organik matris, anorganik partikül ve organik-anorganik fazları birarada tutan bağlayıcı ajandan oluşan kompozit yapay dişlerde de başlangıçtan bu yana önemli gelişmeler görülmüştür.

Lisansüstü eğitimim süresince yanımda olduğuna inandığım ve enerjisi ile hayatıma dokunan değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Nadir KİRAZ'a (Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümü), hayata ve mesleğime bakışımı şekillendiren ve yeni deneyimler kazanma yolunda ışık tutan San-Tez proje yürütücüsü değerli eş danışman hocam (Akdeniz Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü) Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK'e, bu çalışmayı 0158.STZ.2013-1 proje numarası ile destekleyen T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı'na, Arma Dental Üretim Sistemleri San. ve Tic. Ltd. Şti.'ye ve A. Mekki KUTLU ve Hasan MOTORCU'ya, termal çevrim cihazının imalatını yapan Akdeniz Üniversitesi T.B.M.Y.O çalışanları Öğr. Gör. Mehmet ÖZTÜRK, Muhittin BİLGİN, Yrd. Doç. Dr. İlker ÜNAL ve Öğr. Gör. Mehmet KEMER'e, antibakteriyel testlerin yapılmasında laboratuvar olanaklarını sunan (Akdeniz Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü) Yrd. Doç. Dr. Ayça ERDEM'e, SEM-EDX ölçümleri için cihaz kullanımını sağlayan (Sabancı Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü) Prof. Dr. Mehmet Ali Gülgün'e ve ölçümlerin yapılmasında katkılarını esirgemeyen laboratuvar sorumlusu (Sabancı Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi) Turgay GÖNÜL'e**,** X-ışını Kırınımı ve Partikül Boyut ölçümlerini gerçekleştiren doktora öğrencisi (İnönü Üniversitesi Kimya Bölümü) Emrah AKGEYİK'e, çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen ve destek olan arkadaşım Şeref OKAY'a, bitmek tükenmek bilmeyen sevgileri ile her an yanımda olan, desteklerini benden esirgemeyen, varlıklarından güç aldığım sevgili YEŞİL ve ACAR AİLELERİ'ne, bu yolda ilerlerken elimi hiç bırakmayan, bana hep inanan, sabrını, sevgisini ve ilgisini hep hissettiğim ve gülen yüzünü birgün olsun esirgemeyen canım EŞİM'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT iii
ÖNSÖZ v
İÇİNDEKİLER vi
AKADEMİK BEYAN ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ x
ŞEKİLLER DİZİNİ xii
ÇiZELGELER DİZİNİ xvii
1. GİRİŞ 1
1.1. Amaç-Kapsam 2
2. KAYNAK TARAMASI 5
2.1. Doğal Diş 5
2.1.1. Doğal diş anatomisi 5
2.1.2. Doğal diş dokuları 6
2.1.3. Çürük mikrobiyolojisi 8
2.2. Yapay Diş 11
2.2.1. Yapay dişlerin tarihsel/bilimsel gelişimi 11
2.2.2. Yapay dişe genel bakış 12
2.2.3. Yapay dişlerde bulunması gereken özellikler 13
2.3. Kompozitler 14
2.3.1.Dental reçine esaslı kompozitler 14
2.3.2. Dental reçine esaslı kompoziti oluşturan bileşenler 16
2.3.2.1. Organik matris 16
2.3.2.2. Anorganik partiküller 18
2.3.2.3. Bağlayıcı ajan 19
2.3.2.4. Diğer bileşenler 20
2.3.3. Dental reçine esaslı kompozit özellikleri 21
2.3.3.1. Dental reçine esaslı kompozitin fiziksel özellikleri 21
2.3.3.2. Dental kompozit malzemelerin mekanik özellikleri 22

2.3.3.3. Dental kompozit malzemelerin optik özellikleri 24
2.3.4. Dental kompozit malzemelerin sınıflandırılması 25
2.3.4.1. Polimerizasyon yöntemlerine göre sınıflandırma 25
2.3.4.2. Anorganik partikül boyutlarına ve dağılımlarına göre sınıflandırma 25
2.3.4.3. Kompozit bileşimlerinin viskozitelerine göre sınıflandırma 27
2.4. Dental Kompozitlere Antibakteriyel Özellik Kazandırılması 28
2.5. Dental Kompozitlere Hidrofob Özellik Kazandırılması 29
3. MATERYAL VE METOT 30
3.1. Materyal 30
3.1.1. Kullanılan kimyasallar 30
3.1.2. Kullanılan cihazlar 33
3.2. Metot 34
3.2.1. Başlatıcı oranının belirlenmesi 34
3.2.2. Organik matris hazırlanması 36
3.2.3. Partikül yüzey modifikasyonu 41
3.2.4. Kompozit yapay diş malzemelerinin hazırlanması 42
3.2.5. ZnO partikül sentezi 50
3.2.6. Kompozit yapay diş malzemelerine antibakteriyel ve hidrofob özelliklerin kazandırılması 51
3.2.6.1. Antibakteriyel özellikli kompozit yapay diş malzemesi hazırlanması 52
3.2.6.2. Hidrofob özellikli kompozit yapay diş malzemesi hazırlanması 52
3.2.6.3. Antibakteriyel ve hidrofob özellikli kompozit yapay diş malzemesi hazırlanması 53
3.2.7. Kompozit malzemelerin kalıplanması ile yapay diş geliştirilmesi 54
3.2.8. Kullanılan analiz yöntemleri 56
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 61
4.1. Organik Matris Geliştirilmesi 61
4.2. Kompozit Geliştirilmesi 76
4.2.1. Partikül yüzey modifikasyonu 76
4.2.2. Kompozit sistemlerin hazırlanması 79
4.2.2.1. Organik Matris-I'in kullanılması ile kompozitlerin hazırlanması 80
4.2.2.2. Organik Matris-II'nin kullanılması ile kompozitlerin hazırlanması 93

4.3. Antibakteriyel ve hidrofob özellikli kompozit geliştirilmesi 98
4.3.1. Antibakteriyel özellik kazandırılması 98
4.3.1.1. ZnO partikül sentezi ve karakterizasyonu 98
4.3.1.2. Antibakteriyel özellikli kompozitlerin geliştirilmesi 101
4.3.2. Hidrofob özellik kazandırılması 103
4.3.3. Antibakteriyel ve hidrofob özellik kazandırılması 109
4.4. Yapay Diş Geliştirilmesi 112
5. SONUÇ 125
6. KAYNAKLAR 129
ÖZGEÇMİŞ

AKADEMİK BEYAN

Doktora Tezi olarak sunduğum "Antibakteriyel ve hidrofob özellikli yeni nesil kompozit yapay diş geliştirilmesi" adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak bulunduğunu belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

22./01/ 2018

Zerin YEŞİL ACAR

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

σ : Eğme dayanımı

F : Maksimum yük

L : Destekler arası mesafe

b : Genişlik

h : Yükseklik

Kısaltmalar

TBMYO : Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu

WHO : World Health Organization

FDI : World Dental Federation

HIV : Human Immunodeficiency Virus

CAP : Calcium phosphate

UDMA : Üretan dimetakrilat

BISGMA : Bisfenol A glisidil dimetakrilat

BISEMA : Bisfenol A etoksilat dimetakrilat

DEGDMA : Dietilen glikol dimetakrilat

TEGDMA : Trietilen glikol dimetakrilat

TeEGDMA : Tetraetilen glikol dimetakrilat

PMMA : Polimetil metakrilat

BOP : Benzoil peroksit

MPTS : 3-metakriloksi propil trimetoksi silan

BM : Bütil metakrilat

HM : Hekzil metakrilat

LM : Lauril metakrilat

TFM	: 2,2,2-trifloro etil metakrilat
ISO	: International Organization for Standardization
XRD	: X-ray Diffraction
BET	: Brunauer, Emmett and Teller
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
SEM	: Scanning Electron Microscope
EDX	: Energy-dispersive X-ray Spectroscopy

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. a) Doğal diş anatomisi, **b)** Yapay diş anatomisi 3

Şekil 2.1. Klinik ve biyolojik açıdan doğal diş anatomisi (Nanci 2008) 5

Şekil 2.2. Bilgisayar programında üretilen dişe ait minenin nano-mikro skala seviyelerinde görüntüleri: **a)** Yumuşak ve sert dokular, **b)** Mineyi oluşturan birlikte paketlenmiş "keyhole" şekilli prizma bantları, **c)** Mine prizmalarından oluşan tek "keyhole", **d)** Çoklu apatit nanokristallerden oluşan mine prizması, **e)** Tek apatit nanokristalinin atomik bileşeni (Eimar vd. 2012). 6

Şekil 2.3. "Keyhole" şekilli mine prizmalarına ait şematik gösterim (Craig ve Powers 2012) 7

Şekil 2.4. Dentin yapısına ait SEM görüntüsü (Craig ve Powers 2012) 7

Şekil 2.5. Periradiküler dokuyu oluşturan bileşenler (Garg ve Garg 2013) 8

Şekil 2.6. Plak oluşumuna ait basamaklar: **a)** Pelikül oluşumu, **b)** Bakteri kolonizasyonu, **c)** Biyofilmin olgunlaşması (Garg ve Garg 2013) 10

Şekil 2.7. a) Altın bantlı Etrüks köprüsü, **b)** Altın teller ile insan dişlerinden yapılmış Fenike köprüsü, **c)** Tellerle sabitlenen protez, **d)** Kramponlu porselen dişler (Özdemir 2002) 12

Şekil 2.8. Partikül boyutundaki değişime göre reçine esaslı kompozitlerin tarihsel gelişimi (Curtis vd. 2008) 15

Şekil 2.9. BISGMA ana monomerine ait yapısal özellikler 17

Şekil 2.10. UDMA ana monomerinin molekül yapısı 17

Şekil 2.11. Seyreltici/çapraz bağlayıcı TEGDMA monomerinin molekül yapısı 18

Şekil 2.12. Anorganik partiküllerin boyutlarına göre sınıflandırılmaları (Ferracane 1995) 19

Şekil 2.13. $R^1R^2Si(OR)_2$ genel formülüne sahip organofonksiyonel bağlayıcı ajan 20

Şekil 2.14. Organik-anorganik bileşenler arasında oluşan siloksan bağlarının şematik gösterimi 20

Şekil 2.15. Yük altında malzeme üzerinde meydana gelen gerilimler 23

Şekil 2.16. Eğme dayanımı test türleri a) Üç nokta, b) Dört nokta, c) Biaksiyel 24

Şekil 2.17. Partikül boyutu ve dağılımı değişimine dayanan dental kompozit formülasyonlarındaki son kronolojik gelişmeler (Ferracane 2011) 26

Şekil 2.18. Anorganik partikül boyutlarına göre dental kompozit sınıflandırılması 27

Şekil 3.1. Radikalik katılma polimerizasyonu mekanizması 34

Şekil 3.2. Organik matris ve kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan **a)** Aljinat mikser, **b)** Karıştırma kabı 35

Şekil 3.3. Organik matris ve kompozitlerin polimerleştirilmesinde kullanılan **a)** Sıcak pres, **b)** Soğuk pres 36

Şekil 3.4. Yapay diş geliştirilmesinde kompozit malzemelerin kalıplanması amacıyla kullanılan kalıplar 55

Şekil 3.5. Üç nokta eğme dayanımı test örneklerini hazırlamak için kullanılan kalıplar 57

Şekil 3.6. Su emilimi ve çözünürlük test örneklerini hazırlamak için kullanılan kalıplar 58

Şekil 3.7. Bağ dayanımı test örneklerini hazırlamak için kullanılan kalıplar 59

Şekil 4.1. Başlatıcı oranının belirlenmesi için hazırlanan matris sistemleri ve sonuçları 61

Şekil 4.2. Ağırlıkça farklı oranlarda ikili [ana monomer:seyreltici/çapraz bağlayıcı monomer] karışımı içeren organik matrislere ait eğme dayanımı grafiği 62

Şekil 4.3. Ağırlıkça farklı oranlarda ikili monomer karışımı içeren seçili organik matris sistemlerine ait eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük grafiği 64

Şekil 4.4. Ağırlıkça farklı oranlarda üçlü [(ana monomer(1:1)):seyreltici/çapraz bağlayıcı monomer] karışımı içeren organik matrislere ait eğme dayanımı grafiği 65

Şekil 4.5. Ağırlıkça farklı oranlarda üçlü monomer karışımı içeren seçili organik matris sistemlerine ait eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük grafiği 67

Şekil 4.6. Ağırlıkça farklı oranlarda başlatıcı içeren organik matris sistemlerine ait eğme dayanımı grafiği 68

Şekil 4.7. Ağırlıkça farklı oranlarda başlatıcı içeren ve ana monomer olarak UDMA kullanılan seçilmiş organik matris sistemlerine ait eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük grafiği 69

Şekil 4.8. Ağırlıkça farklı oranlarda başlatıcı içeren ve ana monomer olarak BISGMA kullanılan seçilmiş organik matris sistemlerine ait eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük grafiği 70

Şekil 4.9. Ağırlıkça farklı oranlarda başlatıcı içeren ve ana monomer olarak BISEMA kullanılan seçilmiş organik matris sistemlerine ait eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük grafiği 71

Şekil 4.10. Farklı polimerleşme sürelerinin uygulanması sonucu elde edilen organik matris sistemlerine ait eğme dayanımı grafiği 72

Şekil 4.11. Hazırlanan organik matris bileşimlerinin farklı sürelerde polimerleştirilmesi sonucu elde edilen sistemlerine ait eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük grafiği 73

Şekil 4.12. Ağırlıkça %2 oranında başlatıcı kullanılarak 120°C/15dk'da polimerleşme sonucu hazırlanan monomer üçlülerine ait eğme dayanımı grafiği 74

Şekil 4.13. Ağırlıkça farklı oranlarda [(UDMA:BISGMA):TEGDMA] monomer üçlüsünden oluşan organik matris sistemlerine ait eğme dayanımı grafiği 76

Şekil 4.14. M3500 partikülünün modifikasyon öncesi ve modifikasyon sonrasına ait TGA eğrileri 77

Şekil 4.15. Ağırlıkça [(40:40):20] oranında [(UDMA:BISGMA):TEGDMA] monomer üçlüsü içerisinde %60 (a/a) oranında [R709-M3000-M3500] partikül üçlüsünün dağılımının a) 100X büyütme, b) 500X büyütmesine ait SEM görüntüleri .. 79

Şekil 4.16. R709, M8000, farklı oranlardaki [R709-M8000] partikül ikilisini ve [R709-M8000] ile diğer mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu partikül üçlüsünü içeren kompozitlere ait eğme dayanımı grafiği 80

Şekil 4.17. R709, M6000, farklı oranlardaki [R709-M6000] partikül ikilisini ve [R709-M6000] ile diğer mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu partikül üçlüsünü içeren kompozitlere ait eğme dayanımı grafiği 81

Şekil 4.18. R709, M4000, farklı oranlardaki [R709-M4000] partikül ikilisini ve [R709-M4000] ile diğer mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu partikül üçlüsünü içeren kompozitlere ait eğme dayanımı grafiği 82

Şekil 4.19. R709, M3500, farklı oranlardaki [R709-M3500] partikül ikilisini ve [R709-M3500] ile diğer mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu partikül üçlüsünü içeren kompozitlere ait eğme dayanımı grafiği 83

Şekil 4.20. R709, M3000, farklı oranlardaki [R709-M3000] partikül ikilisini ve [R709-M3000] ile diğer mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu partikül üçlüsünü içeren kompozitlere ait eğme dayanımı grafiği 84

Şekil 4.21. Organik matris veya PMMA oranı düşürülerek toplam anorganik partikül miktarının arttırılmasıyla hazırlanan kompozitlere ait eğme dayanımı grafiği . 86

Şekil 4.22. %42 ve %60 oranında nano-mikron anorganik partikül içeren kompozitlere ait eğme dayanımı grafiği 87

Şekil 4.23. M3000 esaslı partikül ikililerinin ve üçlülerinin kullanılmasıyla toplam anorganik partikül içeriğinin %42 ve %60'a çıkarıldığı kompozitlere ait eğme dayanımı grafiği..... 88

Şekil 4.24. [R709-M3000-M3500] partikül üçlüsünü içeren ÇEK-1 kodlu kompozitin a) 100X büyütme, b) 500X büyütmesine ait SEM görüntüleri 89

Şekil 4.25. Değişen başlatıcı oranı ile polimerleşme sıcaklık/süre etkisi çalışmaları için hazırlanan kompozit sistemlere ait eğme dayanımı grafiği 90

Şekil 4.26. Yapay diş katmanlarından KÖK ve ÇEK'te kullanılmaya uygun kompozit diş malzemelerine ait eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük grafiği 93

Şekil 4.27. Organik matris veya PMMA oranı düşürülerek anorganik partikül oranının arttırılmasıyla hazırlanan kompozit sistemlere ait eğme dayanımı grafiği 94

Şekil 4.28. Ağırlıkça farklı [nm/µm] partikül oranına sahip organik matris veya PMMA oranı düşürülerek hazırlanan kompozit sistemlere ait eğme dayanımı grafiği 95

Şekil 4.29. Ağırlıkça [nm/µm] partikül oranının 0,40 ve 0,57 olduğu ve R709 ile mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu ikililerle hazırlanan kompozitlere ait eğme dayanımı grafiği 96

Şekil 4.30. [R709-M8000] partikül ikilisini içeren BOY-1 kodlu kompozitin a) 100X büyütme, b) 500X büyütmesine ait SEM görüntüleri 97

Şekil 4.31. R-4 kodlu ZnO partikülüne ait XRD spektrumu 98

Şekil 4.32. ZnO partiküllerine ait hacimce boyut dağılımı grafiği 99

Şekil 4.33. ZnO partiküllerine ait partikül boyut dağılımı-yüzey alanı grafiği 100

Şekil 4.34. ZnO partiküllerine ait yüzey alanı-gözenek boyutu/hacmi grafiği 101

Şekil 4.35. Yüzeyi farklı oranlarda modifiye edilmiş ZnO partiküllerinin kullanılmasıyla hazırlanan kompozit diş malzemelerine ait eğme dayanımı grafiği 102

Şekil 4.36. *Streptococcus mutans* bakterisine karşı yapılan antibakteriyel teste ait görüntüler 103

Şekil 4.37. Farklı türde ve oranda hidrofob ajan içeren kompozit diş malzemelerine ait eğme dayanımı değerleri 104

Şekil 4.38. BM içermeyen ve BM içeren KÖK için seçilen kompozitlerin eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük grafiği 105

Şekil 4.39. HM içermeyen ve HM içeren KÖK için seçilen kompozitlerin eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük grafiği 106

Şekil 4.40. TFM içermeyen ve TFM içeren KÖK için seçilen kompozitlerin eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük grafiği 107

Şekil 4.41. [R709-M8000] partikül ikilisini içeren KÖK-1 kodlu kompozitin a) 100X büyütme, b) 500X büyütmesine ait SEM görüntüleri 108

Şekil 4.42. Antibakteriyel-hidrofob ajan içermeyen ve içeren KAK için seçilen kompozitlerin eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük grafiği 109

Şekil 4.43. *Streptococcus mutans* bakterisine karşı yapılan antibakteriyel teste ait görüntüler 110

Şekil 4.44. [R709-M8000] partikül ikilisini içeren KAK-1 kodlu kompozitin SEM görüntüsü (500X büyütme) 111

Şekil 4.45. Dört katmanlı dişi oluşturan her bir kompozit bileşimi ikilisinin bağ dayanımı testi sonuçları 113

Şekil 4.46. Kompozit malzemelerin kalıplanması ile hazırlanan dört katmanlı yapay dişler 114

Şekil 4.47. Dört katmanlı dişte KÖK-ÇEK bağlanma arayüzünü içeren SEM görüntüsü 114

Şekil 4.48. Dört katmanlı dişte ÇEK-BOY bağlanma arayüzünü içeren SEM görüntüsü 115

Şekil 4.49. Dört katmanlı dişte KAK-ÇEK bağlanma arayüzünü içeren SEM görüntüsü 115

Şekil 4.50. Dört katmanlı dişte KÖK-ÇEK bağlanma arayüzünün a) 500X, b) 1000X büyütmelerine ait SEM görüntüleri 116

Şekil 4.51. KÖK-1 kompozit diş malzemesine ait EDX analizi sonucu elde edilen element dağılımı sonuçları 118

Şekil 4.52. ÇEK-2 kompozit diş malzemesine ait EDX analizi sonucu elde edilen element dağılımı sonuçları 120

Şekil 4.53. BOY-1 kompozit diş malzemesine ait EDX analizi sonucu elde edilen element dağılımı sonuçları 122

Şekil 4.54. KAK-1 kompozit diş malzemesine ait EDX analizi sonucu elde edilen element dağılımı sonuçları 123

Şekil 5.1. Kompozit malzemelerin kalıplanması ile hazırlanan dört katmanlı yapay dişler 127

ÇiZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Dental kompozitlere antibakteriyel özellik kazandırılmasında kullanılan ajanlar (Beyth vd. 2014).....28

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....30

Çizelge 3.2. Ana monomer ve seyreltici/çapraz bağlayıcı monomerlere ait fiziksel özellikler.....32

Çizelge 3.3. Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları.....33

Çizelge 3.4. Monomer türü ve oranı etkisinin incelenmesi için hazırlanan ikili monomerlerden oluşan organik matrislere ait ayrıntılı bilgiler.....37

Çizelge 3.5. Monomer türü ve oranı etkisinin incelenmesi için hazırlanan üçlü monomerlerden oluşan organik matrislere ait ayrıntılı bilgiler.....38

Çizelge 3.6. Başlatıcı oranı etkisinin incelenmesi için hazırlanan ağırlıkça [80:20] oranında ikili monomer karışımından oluşan matrislere ait ayrıntılı bilgiler 39

Çizelge 3.7. Polimerleşme süresi etkisinin incelenmesi için hazırlanan ağırlıkça [80:20] oranında ikili monomer karışımından oluşan matrislere ait ayrıntılı bilgiler.....40

Çizelge 3.8. Monomer türünün etkisinin incelenmesi için hazırlanan ağırlıkça [(40:40):20] oranında üçlü monomer karışımından oluşan matrislere ait ayrıntılı bilgiler 40

Çizelge 3.9. [(UDMA:BISGMA):TEGDMA] matris karışımında üçlü monomer oranının etkisinin incelenmesi için hazırlanan sistemlere ait ayrıntılı bilgiler 41

Çizelge 3.10. ZnO ve SiO_2 partikül yüzey modifikasyon oranları.....42

Çizelge 3.11. Ağırlıkça [nm/µm] partikül oranı ve partikül boyutu etkisinin incelenmesi için hazırlanan yalnızca R709, [R709-M8000] partikül ikililerini ve [R709-M8000] ile diğer mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu partikül üçlülerini içeren kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler 43

Çizelge 3.12. Ağırlıkça [nm/µm] partikül oranı ve partikül boyutu etkisinin incelenmesi için hazırlanan yalnızca R709, [R709-M6000] partikül ikililerini ve [R709-M6000] ile diğer mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu partikül üçlülerini içeren kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler 43

Çizelge 3.13. Ağırlıkça [nm/µm] partikül oranı ve partikül boyutu etkisinin incelenmesi için hazırlanan yalnızca R709, [R709-M4000] partikül ikililerini ve [R709-M4000] ile diğer mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu partikül üçlülerini içeren kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler 44

Çizelge 3.14. Ağırlıkça [nm/µm] partikül oranı ve partikül boyutu etkisinin incelenmesi için hazırlanan yalnızca R709, [R709-M3500] partikül ikililerini ve

[R709-M3500] ile diğer mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu partikül üçlülerini içeren kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler 44

Çizelge 3.15. Ağırlıkça [nm/µm] partikül oranı ve partikül boyutu etkisinin incelenmesi için hazırlanan yalnızca R709, [R709-M3000] partikül ikililerini ve [R709-M3000] ile diğer mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu partikül üçlülerini içeren kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler 45

Çizelge 3.16. Toplam anorganik partikül miktarı etkisinin incelenmesi için hazırlanan matris ve PMMA miktarının azaltılıp toplam partikül oranının ağırlıkça %50, 60 ve 65'e çıkarıldığı kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler 46

Çizelge 3.17. Mikron partikül boyutu etkisinin incelenmesi için hazırlanan toplam anorganik partikül oranının %60'a çıkarıldığı kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler 46

Çizelge 3.18. Mikron partikül boyutu etkisinin incelenmesi için hazırlanan M3000'ün diğer mikron boyuttaki partiküller ile oluşturduğu partikül üçlülerinin kullanılarak toplam anorganik partikül oranının %60'a çıkarıldığı kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler 47

Çizelge 3.19. Değişen başlatıcı oranı ve polimerleşme sıcaklığı/süresi etkisinin incelenmesi için hazırlanan [R709-M8000] partikül ikilisinin kullanıldığı kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler 47

Çizelge 3.20. Modifikasyon oranı etkisinin incelenmesi için hazırlanan R709 ile yüzeyleri farklı oranlarda modifiye edilmiş mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu ikililerin kullanıldığı kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler 48

Çizelge 3.21. Düşük başlatıcı oranında polimerleşme sıcaklığı/süresi etkisinin incelenmesi için hazırlanan [R709-M8000] partikül ikilisinin kullanıldığı kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler 48

Çizelge 3.22. Toplam partikül miktarı etkisinin incelenmesi için matris ve PMMA miktarının azaltılıp toplam partikül oranının ağırlıkça %50, 60 ve 65'e çıkarılarak hazırlanan kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler 49

Çizelge 3.23. Ağırlıkça [nm/µm] partikül oranı etkisinin incelenmesi için hazırlanan [R709-M8000] partikül ikilisinin kullanıldığı kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler 50

Çizelge 3.24. Mikron partikül boyutu etkisinin incelenmesi için hazırlanan [nm/µm] oranının 0,40 ve 0,57 olduğu, partikül ikililerinin kullanılarak toplam anorganik partikül oranının %60'a çıkarıldığı kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler 50

Çizelge 3.25. ZnO partikül sentezlerine ait deneysel değişkenler 51

Çizelge 3.26. ZnO partikül sentezlerinde kullanılan bileşenlere ait oranlar 51

Çizelge 3.27. ZnO ilave edilerek hazırlanan antibakteriyel özellikli kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler 52

Çizelge 3.28. Hidrofob ajan ilave edilerek hazırlanan hidrofob özellikli kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler 53

Çizelge 3.29. Antibakteriyel ve hidrofob ajan ilave edilerek hazırlanan antibakteriyel/hidrofob özellikli kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler 54

Çizelge 4.1. Mikron boyuttaki partiküllere ait BET analizi sonuçları 78

Çizelge 4.2. Eğme dayanımı üzerine anorganik partikül yüzey modifikasyon oranının etkisinin incelenmesi için hazırlanan kompozitlere ait eğme dayanımı sonuçları 91

Çizelge 4.3. Dört katmanlı yapay diş geliştirilmesinde kullanılmak üzere geliştirilen kompozit diş bileşimlerine ait detaylı bilgiler 112

Çizelge 4.4. Yapay diş katmanlarında kullanılmak üzere geliştirilen kompozitlere ait özellikler 113

Çizelge 5.1. Dört katmanlı yapay diş geliştirilmesinde kullanılmak üzere geliştirilen kompozit diş bileşimlerine ait detaylı bilgiler 126

Çizelge 5.2. Yapay diş katmanlarında kullanılmak üzere geliştirilen kompozitlere ait özellikler 127

1. GİRİŞ

Uluslararası çalışmalar genel tıp ile diş hekimliği arasındaki yakın ilişkiyi her geçen gün daha çok kanıtlamaktadır. Çalışmalar doğrultusunda Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Dünya Diş Hekimleri Federasyonu (FDI) gibi çatı sağlık örgütlerine ait raporlarda, ağız ve diş sağlığı genel sağlığın ayrılmaz bir parçası olarak kabul edilmektedir. Birçok sağlık araştırma kuruluşu ağız sağlığının sadece dişlerle değil aynı zamanda tüm vücut sağlığı ile yakın ilişkisi olduğunu ortaya koymuştur. Genel sağlık ile ilgili hastalıkların ağız sağlığını etkilediği gibi, diş hastalıklarının da genel sağlığa etkileri olabileceği kabul edilmektedir. Kanıta dayalı araştırma sistematiği; ağız hastalıkları ile şeker, kalp-dolaşım, romatoid, kronik solunum yolu ve gastroenterolojik hastalıkları arasında artan oranda ilişkinin varlığını ortaya koymaktadır. Ayrıca, ağız hastalıklarının hamilelik sırasında ortaya çıkacak komplikasyon riskini arttırdığı ifade edilmekte olup insan bağışıklık yetmezlik virüsünde (HIV) ve çeşitli kanser türlerinde olduğu gibi birçok ciddi hastalığın teşhisinde ağız boşluğu çok önemli rol oynamaktadır. Uluslararası çalışmalar esas alındığında, ağız sağlığı ve genel sağlık arasında çok yakın bir ilişki olup diş hekimliği tıbbın bütünleyici bir parçası olarak kabul görmüştür (Imamura vd. 2008, Tdbb 2012).

Ağız sağlığı, bireyin vücut sağlığının korunması ve tüm sağlığı yansıtması nedeniyle bağışıklık sistemine ana katkı sağlayıcıdır. Ağız-yüz kompleksinin ilk savunma hattı olup korunmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Sindirim sisteminin başlangıcını oluşturan ağız boşluğu; önde dudaklar, yan taraflarda yanaklar, üstte sert ve yumuşak damak, altta dil ve ağız tabanı denilen kas ve zarlardan yapılmış yumuşak duvarla sınırlanmış bir boşluktur (Kong vd. 2006, Aydın ve Ulusoy 2010). Bu bölge için dişler enfeksiyonlara karşı bir kalkan görevi görür. Diş; sindirim sisteminin başlangıcında besinlerin kesilmesine, ufalanmasına, koparılmasına ve kendini destekleyen dokuların korunmasına ve gelişmesine yardımcı bir organdır. Bulunduğu bölgede fonksiyon, fonasyon ve estetik açısından son derece yararlı olan bu organ alt ve üst çene kemikleri içindeki "Alveolus Dentales" adı verilen boşluklara yerleşmiş ve "Paradontium" ile desteklenmiş durumdadır (Yavuzyılmaz 2001). Dinamik bir ortam olan ağız içi boşluğunda kaybolan fonksiyonların tekrar kazanılmasında diş ve diş destek dokuları önemli rol oynar (Yavuzyılmaz 2001, Ekici 2010). Sahip olduğu fonksiyonların kaybı, medikal ve estetik kaygılar gerekli durumlarda doğal dişlerin hareketli veya sabit protez şeklinde yapay dişlerle değişimini zorunlu kılmıştır (Ghazal vd. 2008). Diş hekimliğinde protez ile ilgili tarihçe incelendiğinde konu ile ilgili en eski belgelerin milattan önce 3000 yıllarına ait olduğu saptanmıştır. Mısır'da yapılan kazılarda sallanan dişlerin sabitlenmesi amacıyla ligatür adı verilen altın tellerin kullanıldığı belirlenmiştir. Çeşitli sebeplerle kaybedilmiş dişlerin protezlerle tamamlanması fikri ligatürlerden de eski olmasına rağmen ilk yapılan protezler kemik, taş veya balmumu olması nedeniyle zamanımıza kadar gelememiştir (Aydın 2010).

Doğal diş kayıplarında porselen ve akrilik esaslı yapay dişler kullanılmaktadır. Ancak, bu iki malzeme sınıfı ideal yapay dişin gereksinimlerini karşılayamamaktadır. Porselen dişler yüksek çiğneme verimi ve renk değişimine direnç göstermelerine rağmen akrilik esaslı damağa zayıf şekilde bağlanırlar ve bu diş-damak arayüzeyinde lekelenmelere sebep olabilir. Buna karşın akrilik esaslı dişler ise damağa kuvvetli şekilde bağlanır ve diş-damak arayüzeyinde oluşan renklenme kabul edilebilir

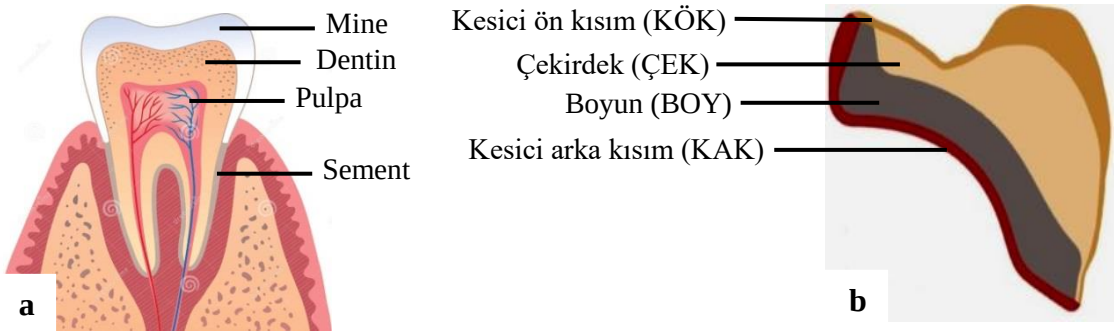
derecededir. Fakat akrilik dişler aşınmaya karşı zayıf direnç gösterirler. Bu sorunları ortadan kaldırmak için akrilat esaslı organik monomerler anorganik partiküllerle birarada kullanılarak "Dental reçine esaslı kompozitler" geliştirilmeye başlanmıştır (Imamura 2008). Bunlar yüksek mekanik özelliğe ve üstün estetik görünüme sahiptirler. Porselen dişe oranla kırılmaya dirençli olması, ezme kolaylığı sağlaması ve kolay parlatılması; akrilik diş ile kıyaslandığında ise aşınmaya direnç göstermesi kompozit dişten beklenen özellikler arasındadır. Ancak, akrilikler ve porselenler ile kıyaslandığında renk değişimine direnci zayıftır (Ghazal 2008, Tanaka vd. 2013). Yapılan çalışmalar ile kompozit dişin renklenmesini etkileyen faktörler (partikül tipi, yüzey dokusu, polimerizasyon metotları vb.) belirlenmesine rağmen lekelenme sorunu çözümlenememiştir. Bu durum biyofilm/dental plaka oluşumuna da neden olmaktadır (Tanaka vd. 2013).

1.1. Amaç-Kapsam

Eksik veya kaybedilmiş dişlerin işlevlerinin yerine getirilmesi olarak bilinen protetik diş tedavisinde kullanılan diş malzemelerinin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar incelendiğinde, organik matris olarak akrilat esaslı monomerler ve dolgu malzemesi olarak anorganik partiküllerin kullanımı dikkat çekmektedir. Söz konusu malzemelerin kullanılması ile geliştirilen dental kompozitler hem yüksek mekanik özelliğe sahip hem de estetik açıdan doğal dişin gereksinimlerini karşılamaktadır.

Kompozit esaslı yapay diş ile ilgili daha çok ticari yapay dişlerin özelliklerini ve kompozisyonal bilgilerini değerlendirmek üzere yapılmış çalışmalar olup sayıları oldukça sınırlıdır. Yapay diş malzemesi geliştirmeye yönelik alınan patentler ise yeni matris bileşiminin ve farklı boyut/miktarda anorganik partikül içeren kompozit malzeme bileşiminin geliştirilmesi, diş seti çizimleri, yapay diş katmanlarının oluşturulması ve kompozit malzemenin kalıplanma metotları ile ilgilidir. Buna karşın, tüm dental kompozitler ile ilgili organik matris, anorganik partikül ve bağlayıcı ajan bileşenlerinin tipleri, miktarları, işlenmelerini içeren parametrik çalışmalar literatürde bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasında; organik matris, matris içinde dağıtılan anorganik partikül ve organik-anorganik fazları bir arada tutan bağlayıcı ajandan oluşan kompozit yapay diş malzemelerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Geliştirilecek kompozit malzemelerin kullanılarak radikalik polimerizasyonu ile üç ya da dört katmandan oluşan ve her bir katmanı için istenen özelliklere sahip yapay diş üretimi amaçlanmıştır. Doğal diş, bileşimleri farklı kompozit esaslı katmanlardan oluşmaktadır ve yüzeyden kök kısmına doğru değişim gösteren bu bileşimler dişe bölgesel olarak spesifik özellikler kazandırmıştır (Şekil 1.1.a). Dört katmanlı yapay diş geliştirilmesinde de kesici ön kısımdan kesici arka kısma doğru kullanılacak her bir kompozit bileşimi belirlenirken doğal diş yapısı esas alınmıştır (Şekil 1.1.b). Kompozit diş malzemelerinin geliştirilmesinde, ön dişler için estetik görünüm ile arka dişler için çiğneme kuvvetlerine karşı koyabilen mekanik dayanım yol göstermiştir.



Şekil 1.1. a) Doğal diş anatomisi, **b)** Yapay diş anatomisi

Ağız ortamında meydana gelebilecek su emilimi ve suda çözünürlük sonucu kompozit malzemelerde organik matrisin yumuşaması, reaksiyona girmeyen monomer kalıntılarının ve monomer safsızlıklarının salınımı gibi ciddi problemlerle karşılaşılmaktadır. Salınan maddeler bakteri büyümesi, alerjik reaksiyon gelişimi, ikincil çürüklere sebebiyet vermesi, biyouyumluluğun düşmesi gibi istenmeyen durumların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu sebeple geliştirilen kompozit malzemelerinin su emiliminin ve suda çözünürlüğünün düşürülmesi son derece önemlidir. Bu amaçla, tez çalışması kapsamında, kompozit dişin ağız ortamında su ile temas edeceği kesici ön kısım (KÖK) ve kesici arka kısıma (KAK) hidrofob özellik kazandırılması hedeflenmiştir.

Ağız ortamında istenmeyen bir başka durum ise karyojenik -çürük yapıcı- bakteriler tarafından meydana gelebilecek diş çürükleridir. Diş çürüğünün hayatı doğrudan tehdit etmediği düşünülmesine karşın, diş kayıplarından kalp ile ilişkili rahatsızlıklara kadar çeşitli problemlere yol açtığı bilinmektedir. Çürümeye karşı alınacak önlemler ile diş kayıpları engellenebilir/geciktirebilir ya da ortaya çıkabilecek rahatsızlıklar minimize edilebilir. Çürük riskinin azaltılmasında karyojenik bakteri sayısının düşürülmesi izlenebilecek yollardan biridir. Yapılan araştırmalar ile kompozit diş malzemelerine antibakteriyel özellik kazandırılmasının ikincil çürük oranının azaltılmasında, biyofilm/dental plaka oluşumunun minimize edilmesinde ve protezlerin yenilenme sürelerinin uzatılmasında etkili olduğu ortaya konulmuştur (Melo vd. 2013).

Diş kökünde oluşan çürükler diğer bölgelerdekilere göre daha tehlikelidir. Çünkü, diğer bölgelere göre çürüme prosesi daha hızlı ilerler ve sıklıkla sempton (hastalık belirtisi) vermezler. Kökün sinirlerin geçtiği pulpa katmanına çok yakın olması restorasyonlarını da zorlaştırır. Dental çürüklerin diş kökünde ve dişetiyle ilişkili bölgelerde yaygın görülmesinden dolayı doğal diş ve ağız içi sağlığının korunması amacıyla, geliştirilen kompozit yapay dişin kesici arka kısmına (KAK) antibakteriyel özellik kazandırılması tez kapsamındaki hedeflerden bir diğeridir.

Tez çalışmasında, yukarıda bahsedilen özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesi için uygulanacak deneysel işlemler dört bölümden oluşmaktadır. İlk bölüm, kompozit malzemenin sürekli fazını oluşturan organik matris geliştirilmesini içermektedir. Bu kapsamda;

- Ana monomerler ile seyreltici/çapraz bağlayıcı monomerlerden oluşan organik matrisin hazırlanması,
- Olası organik matris bileşimlerinden BS EN ISO 4049 no'lu standardına göre eğme dayanımı testlerinin yapılması,
- Eğme dayanımı değerleri yüksek olan (≥100 MPa) organik matris bileşimlerinin kullanılmasıyla aynı standarda göre su emilimi ve suda çözünürlük testlerinin yapılması amaçlanmıştır.

İkinci bölümde,

- Seçilen organik matris ile nano ve/veya mikron boyuta sahip anorganik partiküllerin bir araya getirilmesinden oluşan kompozit malzemelerin geliştirilmesi,
- Kompozit bileşimlerinden BS EN ISO 4049 no'lu standardına göre eğme dayanımı testlerinin yapılması,
- Uygun eğme dayanımı değerlerine (≥110 MPa) sahip kompozit bileşimlerinin kullanılmasıyla aynı standarda göre su emilimi ve suda çözünürlük testlerinin yapılması,
- Geliştirilen kompozitlerde partiküllerin organik matris içerisindeki dağılımının SEM tekniği ile incelenmesi amaçlanmıştır.

Üçüncü bölümde,

- Kompozit yapay diş malzemelerine antibakteriyel özellik kazandırmak için kullanılacak olan ZnO nanopartiküllerinin sentezi ve karakterizasyonu,
- Antibakteriyel özellik kompozit yapay diş geliştirmek için nano-ZnO ilaveli yapay diş bileşimlerinin hazırlanması,
- Kompozit diş malzemelerinin antibakteriyel özelliğinin *Streptococcus mutans* (gram pozitif) türüne karşı incelenmesi,
- Hidrofob özellik kompozit yapay diş geliştirmek için hidrofob ajan ilaveli yapay diş bileşimlerinin hazırlanması,
- Antibakteriyel ve/veya hidrofob özellikli kompozit malzemelerinin aynı standarda göre eğme dayanımı, su emilimi ve suda çözünürlük testlerinin yapılması hedeflenmiştir.

Dördüncü bölümde,

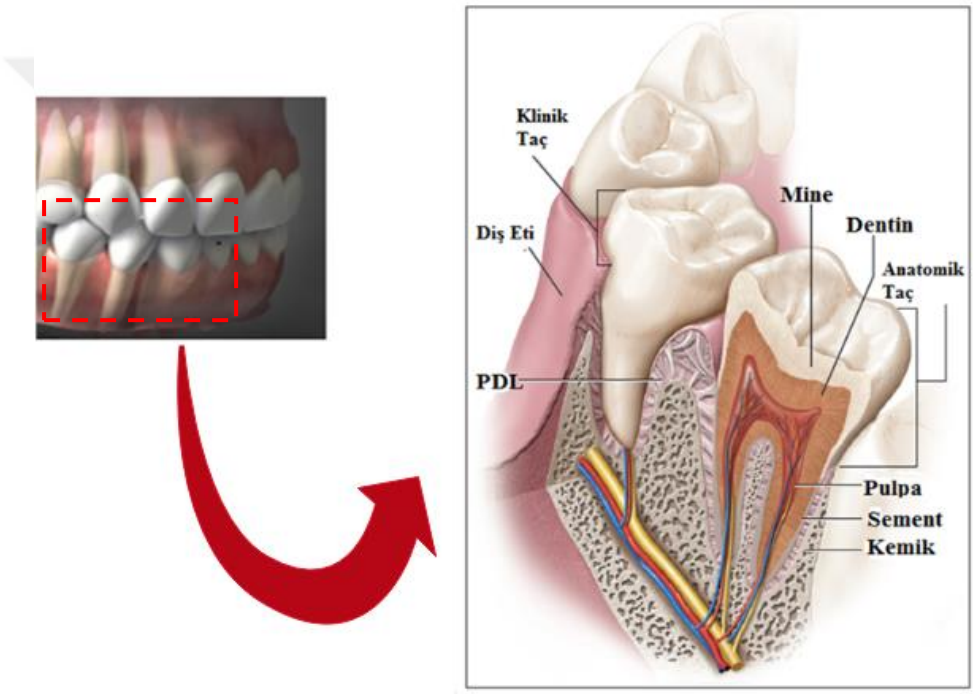
- Kesici ön kısım, çekirdek, boyun ve kesici arka kısım için geliştirilen kompozit diş malzemelerinin kullanılmasıyla dört katmanlı kompozit yapay diş geliştirilmesi,
- Geliştirilen dört katmanlı yapay dişi oluşturan farklı iki kompozit bileşiminin bağlanma arayüzlerinde kimyasal olarak bağlanmanın belirlenmesi için bağ dayanımı testinin yapılması,
- Hazırlanan dört katmanlı kompozit yapay dişlerden alınan kesitlerin SEM-EDX tekniği ile incelenmesi amaçlanmıştır.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Doğal Diş

2.1.1. Doğal diş anatomisi

Diş klinik olarak taç, boyun ve kök olmak üzere üç kısımdan meydana gelir. Taç ağızda görünen ve mineyle kaplı kısımdır. Boyun, taç-kök arasında yer alan dişetiyle sarılı mine-sement birleşim bölgesini kapsar. Dişin kök kısmı ise periodontal bağ dokusu tarafından kemiğe bağlandığı bölgeyi içerip çene kemiği içinde kalan kısımdır. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi diş biyolojik açıdan ise mine, dentin, sement ve pulpa olmak üzere dört temel doku bileşeninden oluşur. Mine, dentin ve sement kalsifiye sert diş dokularını oluştururken pulpa ise yumuşak diş dokusudur.



Şekil 2.1. Klinik ve biyolojik açıdan doğal diş anatomisi (Nanci 2008)

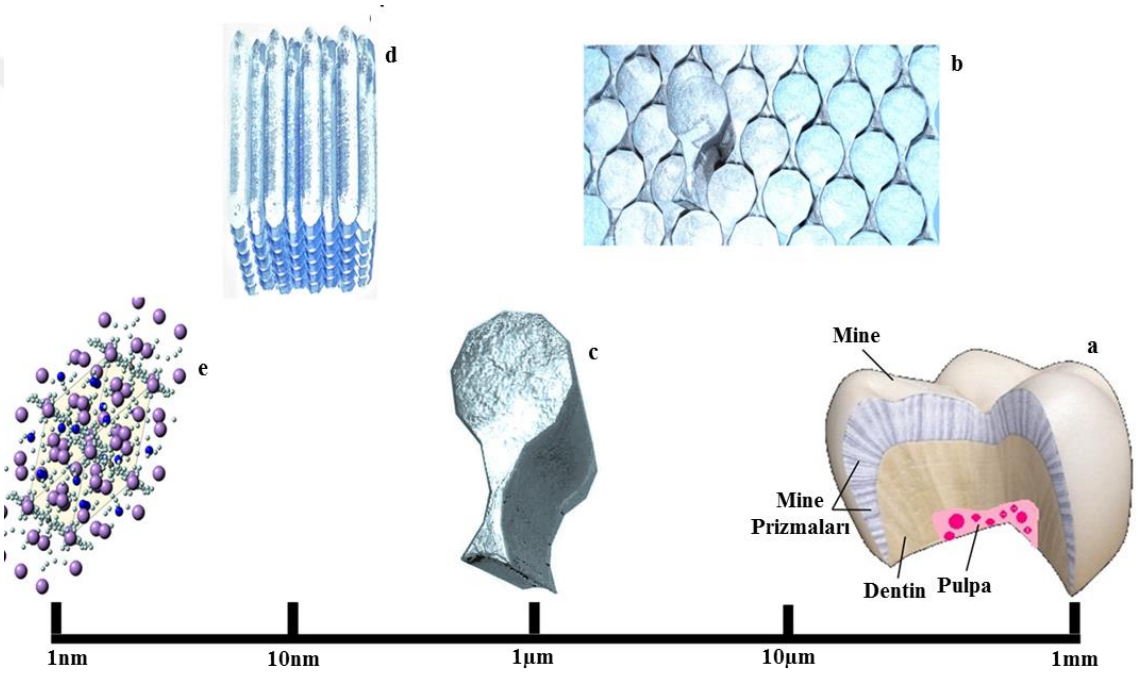
Mine, vücuttaki en yüksek kalsifiye doku olması bakımından eşsiz olup diğer dokulara kıyasla yapısında daha az organik bileşen içerir ve tacın sert dış kaplamasını oluşturması nedeniyle verimli çiğnemeyi sağlar. Dentin ve sement, apatit olarak isimlendirilen kalsiyum fosfat minerali ile güçlendirilmiş kollajen tipi-I matrisinden oluşur. Söz konusu biyolojik kompozit yapılar kemik gibi canlı olup su içeriğine sahiptir. Dişin büyük kısmını oluşturan dentin, mineye dentin-mine bağlantısıyla bağlanır. Dişin kök kısmına doğru dentin sement ile kaplı olup, sement dişin periodontal bağlarla kemiğe bağlanmasını sağlar. Söz konusu dokuların yapıları iyi bilinmesine rağmen sahip oldukları özellikleri yeterince açıklanmamıştır. Sahip oldukları bu özelliklerin anlaşılması, doku işlev mekanizmalarının anlaşılması ve taklit edilmesi açısından önemlidir. Protetik diş tedavileri başta olmak üzere tedavi performansları yapay dişin geliştirilmesinde kullanılacak malzemelerin bu dokularla uyumu ile

doğrudan ilişkilidir. Dolayısıyla, bu dokuların yapısı ve özellikleri hakkında bilgi edinmek hem protez materyalinin özelliklerini belirlemek ve performansını ölçmek için bir ölçüt olmasından hem de yapılarını ve işlevlerini taklit edecek materyalin geliştirilmesine rehberlik edecek olmasından dolayı çok önemlidir (Craig ve Powers 2012).

2.1.2. Doğal diş dokuları

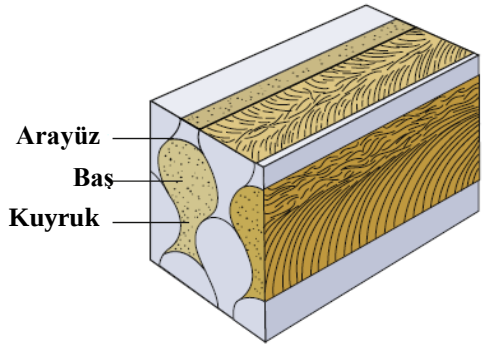
i) Mine

En yüksek kalsifiye doku olduğundan çiğneme hareketi nedeniyle meydana gelebilecek aşınmaya dirençli mine, Şekil 2.2'de görüldüğü gibi yaklaşık 5 µm olan prizma veya çubuk geometriye sahip yapılardan oluşan anahtar deliği şeklindeki prizma bantlarından oluşmaktadır.



Şekil 2.2. Bilgisayar programında üretilen dişe ait minenin nano-mikro skala seviyelerinde görüntüleri: **a)** Yumuşak ve sert dokular, **b)** Mineyi oluşturan birlikte paketlenmiş "keyhole" şekilli prizma bantları, **c)** Mine prizmalarından oluşan tek "keyhole", **d)** Çoklu apatit nanokristallerden oluşan mine prizması, **e)** Tek apatit nanokristalinin atomik bileşeni (Eimar vd. 2012).

Mine kompozisyonunun yaklaşık ağırlıkça %96'sı mineral, %1'i yağ ve protein olup geri kalanı ise sudur. Mineral içeriğini sentetik olarak çoğaltılamayan 40 nm çapındaki altıgen şeklindeki uzun kristaller oluşturmaktadır. Şekil 2.3'de görüldüğü gibi, nanometrik ölçekli bu yapılar yaklaşık 5 µm boyutunda olan mine prizmaları veya çubukları içerisine doldurulmuştur.



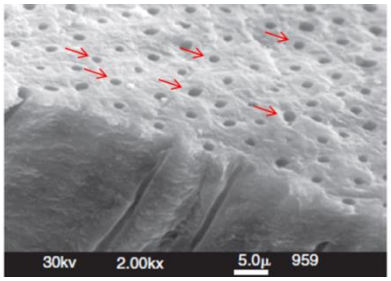
Şekil 2.3. "Keyhole" şekilli mine prizmalarına ait şematik gösterim (Craig ve Powers 2012)

Dentin-mine bağlantısına dik şekilde konumlanmış bu yapılar mineye kadar sıkı bir şekilde dizilmiştir. Bir prizma çapını uzatmak için yaklaşık yüz mineral kristaline ihtiyaç duyulmaktadır. Mine yapısının organik bileşenlerini içeren prizmalar arasındaki arayüz ise su ve iyonik hareketler için geçit görevi görüp bu alanlar prizma kılıfları olarak adlandırılmaktadır. Bu bölgeler demineralizasyon prosesleri ve bağlanma ile ilgili aşındırma işlemlerinde hayati öneme sahiptir.

ii) Dentin

Mine ve pulpa dokuları arasında bulunan dentin, diş özünün temel hücreleri kabul edilen odontoblast uzantılarının yoğunlukta olduğu diğer bir sert dokudur. Organik-anorganik içeriği bakımından kemiğe benzeyen bu doku fizyolojik ve anatomik olarak kompleks bir tabakadır (Katzenberg ve Saunders 2008). Dişe sarı rengi veren dentin dokusunun miktarı dişin yaşlanması ile artar, bu da dişlerin zamanla daha sarı görünmesine neden olur. Dişin büyük kısmını oluşturan bu yapı fizyolojik, yaşlanma ve hastalık süreçleri nedeniyle farklılaşmaktadır. Bunlar birincil, ikincil, onarıcı veya üçüncül, sklerotik, şeffaf, çürük, mineralden arındırılmış, yeniden minerallerle zenginleştirilmiş ve hiper mineralize edilmiş dentin dokuları olarak adlandırılır. Farklılaşan yapı ve kimyası ile dişteki değişiklikleri yansıtırlar. Dentin kompozisyonunun hacimce %50'si karbonatça zengin-kalsiyumca eksik apatit, %30'u organik (büyük kısmı tip I kolajen) ve geri kalan kısmı ise plazmaya benzer sıvıdır.

Dentin dokusunda bulunan ve diş özünün temel hücreleri olarak kabul görmüş odontoblastların izlerini temsil eden kanallar Şekil 2.4'de görülmektedir.



Şekil 2.4. Dentin yapısına ait SEM görüntüsü (Craig ve Powers 2012)

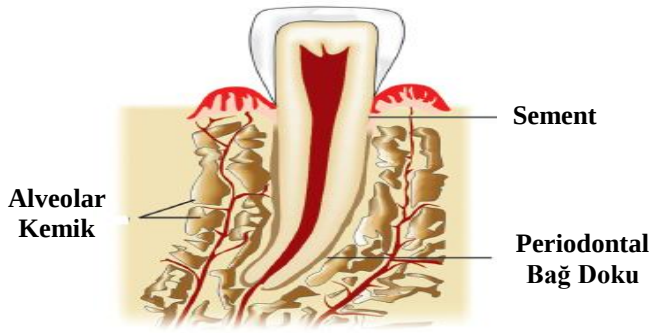
Pulpa odasında birleşen, yoğunlukları ve yönleri bölgeye göre değişen bu kanalların sayısı dentin-mine bağlantısında predentin (tip 1 kollagen fibril ve organik maddeden oluşan mineralize olmamış yapı) yüzeyinden daha düşüktür.

iii) Pulpa

Dişin merkezinde bulunan pulpa mezenkimal kök hücrelere, kan damarlarına ve sinirlere sahip yumuşak bir dokudur ve dentin matrisi ile doğrudan temas eden periferal olarak düzenlenmiş odontoblastlardan oluşur. Odontoblastlar ve pulpa arasındaki bu ilişki "pulp-dentin kompleksi" olarak bilinir (Katzenberg ve Saunders 2008). Bağ dokusuna sahip ve dişin özünü oluşturan pulpa; dişin basınç ve termal etkileri algılamasını, kanlanmasını sağlar. Yapısında yaş ile ters orantılı olarak azalan odontoblast, fibroblast, kılcal damarlar, sinirler ve doğru orantılı olarak artan bağ dokusu vardır.

iv) Sement

Sement, kök çevresi dokulardan biri olup dişin kök kısmını örten sert, damarsız, üçüncü sert bağ dokusudur (Katzenberg ve Saunders 2008). Pulpa kanalından ve dış kök yüzeyinden gelen kimyasal ajanlara ve boyalara geçirgendir. Sement kompozisyonunu yaklaşık ağırlıkça %45-50 anorganik, %50-55 organik madde ve su oluşturur. Kök çevresi dokuyu oluşturan diğer iki bileşen periodontal bağ doku ve alveolar kemiktir (Şekil 2.5). Alveolar kemik ve sement arasındaki bağlantıyı sağlayan periodontal bağ dokusunun yapısında hücreler, kan damarları ve sinirler vardır. Alveolar kemik ise, anorganik fazlardan oluşan diğer bir özel bağ dokusudur.



Şekil 2.5. Periradiküler dokuyu oluşturan bileşenler (Garg ve Garg 2013)

2.1.3. Çürük mikrobiyolojisi

Diş çürüğü acıya, ağrıya, diş kaybına, enfeksiyona ve dünya çapında tüm yaş gruplarında ölüme bile neden olabilen yaygın kronik rahatsızlıklardan biri olup dişin sağlığını yitirmesi olarak tanımlanır. Dişin multifaktöriyel bir hastalığı olan çürüğün etiyolojisine (hastalık sebeplerini inceleyen bilim dalı) ait evrensel olarak kabul edilmiş üç teori vardır. 1878-1879 yıllarında Heider Bodecker ve Abbott ilk olarak "Proteolitik teori"yi, Schatz ve çalışma arkadaşları "Proteoliz-şelat oluşumu teori"sini ve diş çürüğü konusunda bilinen ilk araştırmacı WD Miller ise üçüncü ve en kabul gören "Asidojenik teori"yi bilim dünyasına kazandırmıştır (Welbury vd. 2012). Teorisine ait sonuçları

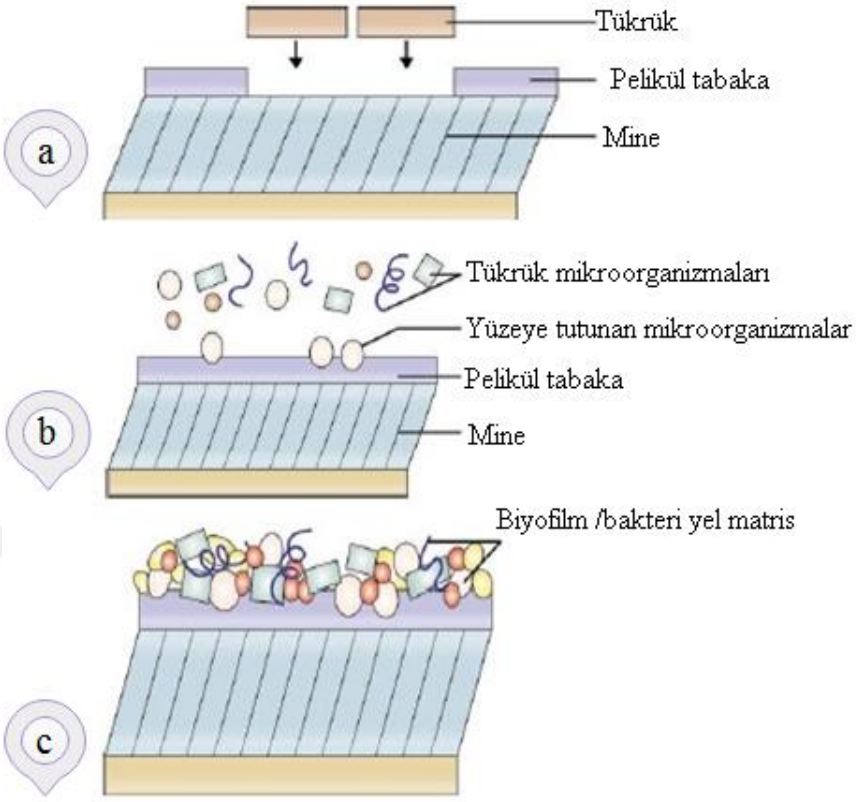
1882'de yayınlanan Miller'e göre diş çürüğü, "Mine parçalanmasıyla sonuçlanan bozunma ile mineye ve dentine ait yumuşatılmış kalıntıların çözünmesi şeklinde iki aşamadan oluşan kimyasal-parazitik bir süreçtir".

Dişin demineralizasyonuna neden olan karyojenik plak oluşumu sonucu meydana gelen enfeksiyöz bir hastalık olan çürük, diş minerali ve plak arasındaki fizyolojik dengenin bozulmasıyla oluşur. Ağız içi oluşan plak, konak yüzeylerinde birbirine oldukça yakın yaşayan genetik olarak farklı bakterilerden, anorganik (kalsiyum, fosfor ve florür) ve organik (karbonhidrat, protein ve yağ) bileşenlerden oluşan "biyofilm" adı verilen ince bir tabakadır. Dişlerin sert dokularının demineralizasyonuna sebep olan diş plakası, çürüklerin başlamasında bakterilere asit oluşturmaları için ortam sağladığından mikrobik veya mikrobiyolojik plak olarakta bilinir. Sert dokudan yumuşak dokuya kadar farklı yüzeylerde meydana gelebilecek plak oluşumu üç basamakta gerçekleşebilir:

Pelikül oluşumu: Şekil 2.6-a'da görüldüğü üzere, dişin mine yüzeyinde oluşan pelikül tabaka (proteinimsi film) tükürükten türeyen hücresiz yapıdır. Pelikül oluşumu, diş yüzeyine tutunan farklı bakterilerin neden olduğu çok tabakalı özellikli biyofilm oluşumunun başlangıcını oluşturur.

Bakteri kolonizasyonu: Pelikül tabakasının oluşması ile yüzeye tutunan bakteriler bu basamakta bölünmeye başlar ve mikro koloniler oluşmaya başlayıp bu basamak Şekil 2.6-b'de gösterilmiştir.

Biyofilm olgunlaşması: Zamanla daha olgun hale gelen plak yüzeyinde mikro koloniler büyümeye başlayıp bu basamak Şekil 2.6-c'de görülmektedir. Oluşan biyofilm içeriğinin bölgeden bölgeye farklılık göstermesi çürüğün ilerlemesini etkileyen bir faktördür.



Şekil 2.6. Plak oluşumuna ait basamaklar: **a)** Pelikül oluşumu, **b)** Bakteri kolonizasyonu, **c)** Biyofilmin olgunlaşması (Garg ve Garg 2013)

Ağız boşluğunda ortalama 300 tür bakteri olmasına karşın karyojenik olanlar çürük oluşumunda aktif olarak görev alırlar. Karyojenik bir organizma olan *Streptococcus mutans,* fizyolojik ve metabolik etkileşimlerinin yanı sıra fiziksel etkileşimler yoluyla da diş yüzeyine bağlanır. Bu canlıların şeker taşıyabilme ve onları aside dönüştürebilme (asidojenik yapı), düşük pH'da gelişebilme (asidürik yapı), hücre içi/dışı polisakkarit üretebilme gibi kendine özgü özelliklere sahip olması çürüğün başlamasına neden olur. Bu bakterilerin enerji sağlamak için karbonhidratları metabolize ederken açığa çıkardıkları organik asitler, dişin kristal yapısının çözünmesini (kalsiyum ve fosfat kaybı) sağlayarak çürük lezyonu oluşturur. Çürük aktivitesindeki artış, bakteri aktivitesinin yüksek ve diş yüzeyindeki plak pH'sının düşük olduğunu gösterir. Karbonhidrat olmadığı zaman bakteri aktivitesi düşer ve diş yüzeyi çevresinde pH artar, sonrasında zarar görmüş diş yüzeyi remineralize olmaya başlar. Karyojenik bakterilerin dışında *Fusobacteria* fizyolojik köprülerle mikro çevreyi genişletirken *Lactobacillus* ise dentinin daha ileri yıkımı için primer ajan olarak görev alır. Mikroorganizma hücrelerinin diş yüzeyinde kendi aralarında bağlanması ile oluşan agrega formu bölgeye özgü çürükler meydana getirir.

Bütün bu süreç karbonhidratların, mikroorganizmaların, diş plaklarının ve asidin varlığı ile desteklenmektedir. Bu her bir bileşen diş çürümesinde önemli işleve sahiptir. Çürümeye sebep olan mikroorganizmalar karbonhidrat alma sıklığı, kimyasal bileşim

(örneğin; monosakkaritler ve disakkaritler polisakkaritlerden çürümeye daha çok etki eder.) ve diş ile temas süresi gibi faktörlere bağlı olarak karyojenik etki gösterir.

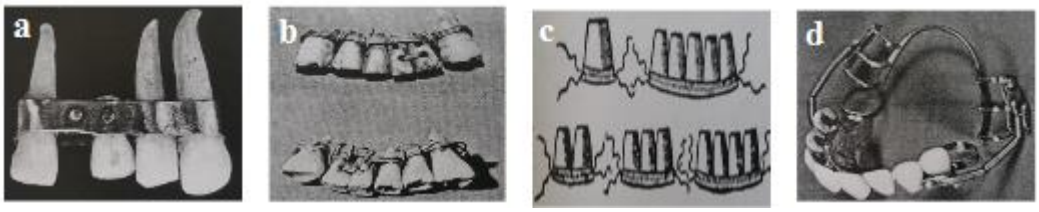
2.2. Yapay Diş

2.2.1. Yapay dişlerin tarihsel/bilimsel gelişimi

Protetik diş hekimliği, eksilen veya işlevini kaybetmiş dişlerin yapay taklitleri ile değiştirilmesi bilimi ve sanatıdır. Günümüz diş hekimliğinin protezle ilgili konularını tarihi süreç içinde incelemek gelişmelerin bugün geldiği noktayı anlamak açısından önemlidir. M.Ö. 3000 yıllarında Mısır kralı Zoser zamanında yaşamış olan kraliyet hekimi Hesi-Re bilinen tarihin ilk diş hekimi olup, Sycomore ağacından yontarak yapay diş hazırlamış ve bunları gümüş tellerle komşu dişlere bağlayarak çekim boşluklarına yerleştirmiştir. İlk protez kemik, taş, balmumu gibi dayanıklı olmayan malzemelerden yapılmıştır. Günümüze kadar gelebilen en eski protez ise M.Ö. 500 yıllarında yapıldığı düşünülen Etrüsklere ait altın bantlı köprü olup Şekil 2.7-a'da gösterilmiştir. Eski Roma mezarında da yine o döneme ait benzer bir buluntu elde edilmiştir. Tarihi araştırmalar Etrüskler'in protez ile ilgili çalışmaları Eski Mısır'dan onlarında eski Romalılardan aldığını göstermektedir. Şekil 2.7-b'de görüldüğü gibi, yapılan kazı çalışmaları sonucu ağızdan çıkarılan doğal dişlerin ince altın tellerle komşu dişlere bağlandığı protezlere rastlanmıştır.

M.S. 1. yüzyıl şiir ve düz yazılardaki ifadelerden bu dönem için protez sanatında önemli gelişmelerin olduğu anlaşılmaktadır. 936-1013 yılları arasında ilk implantı uygulayan ağız cerrahı Abul Kasım'dır. Gelişmeleri, sallanan dişlerin ligatürlerle bağlanması ve inek kemiğinden yontulmuş dişlerin altın tellerle komşu dişlere bağlanması takip etmiştir. Fransa kralının özel hekimi 1517-1590 yılları arasında protezle ilgili önemli uygulamalardan biri olan ağız içi/dışı ilk çene-yüz protezlerini geliştirmiştir. Şekil 2.7-c'de görüldüğü gibi, Fransız hekim kemikten hazırladığı dişleri altın veya gümüş tellerle komşu dişlere bağladığı protezler de kullanmıştır.

Sonraki yıllarda dişin renklendirilmesi için emaye kaplama kullanılarak porselen diş tekniği geliştirilmiştir. 1716-1780 yılları arasında "Büyük Friedrich'in Diş Hekimi" olarak bilinen Philipp Pfaff mum malzemesi ile ölçü alma işlemini hayata geçirmiştir. 1786 yıllarında porselen diş kullanılmaya başlanmış ve 1714-1792 yılları arasında protezin tek parça halinde porselenden yapılması sağlanmıştır. 18. yüzyıl diş hekimliğinde gelişmelerin daha hızlı yaşandığı bir dönem olmuştur. Menteşe prensibine dayanan ilk artikülatör, ilk sürgülü diş, ilk immediat protez yapılmıştır. Dişlerin porselenden tek tek dizayn edilmesi ve arkasına platin tellerin eklenmesi sonucu hazırlanan kramponlu porselen diş (Şekil 2.7-d) gelişimi de yine bu döneme rastlamıştır.



Şekil 2.7. a) Altın bantlı Etrüks köprüsü, **b)** Altın teller ile insan dişlerinden yapılmış Fenike köprüsü, **c)** Tellerle sabitlenen protez, **d)** Kramponlu porselen dişler (Özdemir 2002)

19. yüzyılın ikinci yarısından itibaren diş hekimliğinde kauçuk ilk defa kullanılmaya başlanmış, fil ve gergedan dişi yontularak protezler hazırlanmıştır. Daha sonraları selüloit, porselen, vulkanit, altın veya gümüş plakalar kaide malzemesi olarak kullanılmıştır. İlerleyen yıllarda protez diş çalışmalarının yanısıra el veya ayak ile çalışan preparasyon aletleri geliştirilmiştir. Çağımızda ise bilgisayar destekli, yüksek devirli turların uygulanabildiği diş hekimliği üniteleri kliniklerde yerini almıştır. Bu gelişmeler şüphesiz şu an ve gelecekte devam edecektir (Özdemir 2002).

2.2.2. Yapay dişe genel bakış

Protez tedavisinde kullanılan yapay dişler sabit ve hareketli (bölümlü veya tam) protezlerin önemli bileşenleridir. Yapay dişin işlevlerini yerine getirebilmesi için mekanik dayanımı ve estetik görünümü önemlidir. Ağız boşluğunda kullanılacakları bölgeye göre de istenen özellikler değişmektedir. Ön bölgede kullanılan dişte estetik gereksinim öne çıkarken arka bölgede kullanılanlarda ise çiğneme kuvvetlerine dayanabilecek yapısal sağlamlık aranmaktadır (Anusavice 1996). Arka dişler çiğneme eylemini, arklar arası ilişkinin korunmasını ve kaybedilmiş yüz konturunun restorasyonunu sağlarken ön dişler çiğneme fonksiyonuna yardım eder, estetiğin düzeltilmesinde önemli rol oynar ve fonasyonun kazanılmasına destek olur (Özak 2012). Dişlerin kapanışı olarak bilinen oklüzyonun rehabilite edilmesinde ise hasta ile ilgili fiziksel ve biyolojik faktörler göz önünde bulundurularak uygun yapay diş seçilmektedir. Amaç; çiğneme fonksiyonunu tam olarak yerine getirebilen, konuşma sırasında seslerin normal şekilde çıkmasına yardımcı olabilen, estetik açıdan memnun edici ve rezidüel kreti (diş çekildikten sonra çene kemiği üzerinde kalan kısım) rahatsız etmeyen protezler yapmaktır. Bunların yanı sıra, diş seçimini etkileyen faktörler arasında hastanın beklentisi ve ekonomik durumu da yer alır (Fenton 2004).

Günümüz diş hekimliği protez tedavisinde kullanılan dişler porselen ve akrilik olmak üzere ikiye ayrılır. Porselen dişler, 19. yüzyılın ilk yıllarında akrilik dişler ise 1940'larda kullanılmaya başlanmıştır. Porselen dişlerin kırılma dayanımının düşük olmasından dolayı akrilikler popülarite kazanmıştır. Ancak akrilik dişlerin hızlı aşınmalarından dolayı porselen olanlarda kullanılmaya devam edilmiştir. Günümüzde akrilik dişler porselenlere oranla daha fazla tercih edilmektedir (Fenton 2004). İnteroklüzal aralık, alt çene dinlenme konumundayken alt ve üst çene dişleri arasındaki birkaç milimetrelik mesafeyi tanımlar. Özellikle hareketli bölümlü protezlerde bu mesafenin yetersiz olması nedeniyle oklüzyonun yeniden oluşturulmasında akrilik dişlerin uygulama kolaylığı vardır. Uygun oklüzyonun sağlanabilmesi ve devamlılığının

korunabilmesi, akrilik dişlerin yüzey sertliği değerine bağlıdır. Akrilik dişler mine ve porselenden daha düşük sertlik değerine sahiptir. Yapılan araştırmalar karşıt doğal dentisyon (diş çıkarma) ile oklüzyon sağlamada ve implant üstü protetik restorasyonların yapımında stres azaltıcı etkilerinden dolayı akrilik dişlerin yaygın şekilde tercih edildiğini göstermiştir (Hirano vd. 1998, Diaz-Arnold vd. 1999). Diğer taraftan oklüzyon dikey boyut kaybı, çiğneme etkinliğinin azalması ve kapanış bozuklukları sonucu çoğu zaman karşıt dişlerde restorasyon yenilenmesi gerekmektedir (Abe vd. 1997). Yapay dişlerin hiçbirinde ideal prostetik diş için istenen özellikler tam anlamıyla sağlanamamıştır. Özellikle akrilik esaslı yapay dişlerin aşınma dirençleri protetik diş tedavilerinde önemli sınırlayıcıdır. Takma diş parafonksiyonel hareketlere dayanıklı olmayabilir ve zamanla oklüzyondaki uygunluk ortadan kalkar. Akrilik dişlerindeki söz konusu yetersiz fiziksel özellikler zaman içerisinde geliştirilmiştir (Zuccari vd. 1997, Abe vd. 2001, Shahdad vd. 2007). Daha sonraları akrilik diş kompozisyonuna çapraz bağlayıcı ajan ilave edilmesi sonucu modifiye akrilik esaslı yapay diş elde edilmiştir. Daha sonraları anorganik partiküller ile akrilik esaslı reçinenin birarada kullanıldığı kompozit yapay dişler geliştirilmiştir. Yapay dişlerin yeni tipleri, özellikleri ve kompozisyonları konusunda yeni ve sistematik çalışmalara ihtiyaç vardır.

Kompozitler; bileşenleri modifiye edilmiş, güçlendirilmiş, aşınmaya karşı dirençli yeni diş malzemeleri olarak kullanıma sunulmuştur (Powers ve Sakaguchi 2006, Heintze vd. 2012). Mevcut reçine esaslı kompozit yapay dişler sahip oldukları özellikleri açısından farklılık gösterirler. Anorganik partikül şekli ve miktarı ile monomer tipi ve çapraz bağlılık derecesi farklılığı yaratan bileşenlerdir. Dental reçine esaslı kompozit yapay diş, oldukça iyi fiziksel özelliklere sahip olmasına rağmen renklenmeye karşı çok dirençli değildir (Imamura vd. 2008). Ayrıca, kompozit yapay dişlerin klinik performansları ile ilgili yeterli bilgi de bulunmamaktadır. Bu nedenle ticari kompozit esaslı yapay dişlerin klinik değerlendirmelerini içeren çalışmalara gerek vardır (Loyaga-Rendon vd. 2007).

2.2.3. Yapay dişlerde bulunması gereken özellikler

Sabit ve hareketli (tam ve bölümlü) protezlerin yapımında kullanılan yapay dişlerin ön ya da arka bölgelerde kullanılmalarına göre sahip olmaları istenen özellikler farklıdır (Philips ve Anusavice 1996). Oluşturulan oklüzyonun korunması, çiğneme etkinliğinin devamlılığı ve estetik gereksinimler yapay dişlerde aranan birçok özelliğin başında gelmektedir. Renk, şekil ve translusensi yönünden doğal dişlerden ayırt edilemez olmalıdırlar. Protez kaidesi ile yapay diş arasında iyi bir bağlanma olmalı yani yapay diş ve kaide materyali uyumlu olmalıdır. Ayrıca, yapay dişlerin yoğunluğu protezin ağırlığını fazla arttırmamalıdır. Kırılmaya dirençli olabilmeleri için güçlü ve sağlam, ağızdaki aşındırıcı kuvvetlere karşı da sert özellikte olmalıdırlar (Mccabe ve Walls 2008). Sonuç olarak, yapay diş üretiminde kullanılan malzemelerin üstün renk kararlılığı, pürüzsüz yüzey ve aşınma direnci gibi mekanik ve fiziksel özelliklere sahip olması beklenir (Kawano vd. 2002).

2.3. Kompozitler

Günümüzde malzeme bilimi mühendislik dalı olmaktan çıkıp teknolojik gelişmelerin temelini oluşturan ilerlemeler kaydetmektedir. Malzeme bilimi metal, ametal, organik, anorganik, polimer ve kompozitler gibi alt kollara ayrılmıştır. Bunlardan kompozit sınıfı malzemeler genel olarak bileşenlerinin kolay temin edilebilir, düşük maliyetli, kolay imal edilebilir, diğer malzemeler ile uyumlu olmaları ve istenen fiziksel/kimyasal özelliklere uygun cevap verebilmeleri nedeniyle artan talep ile ilişkili olarak geniş bir uygulama alanı bulmuştur (Wang 2007). Havacılık, otomotiv, tekstil, sağlık gibi önemli endüstri kolları kompozit malzemelerin önemini benimsemiş ve sürekli gelişmelerden kendilerine düşen payı almışlardır.

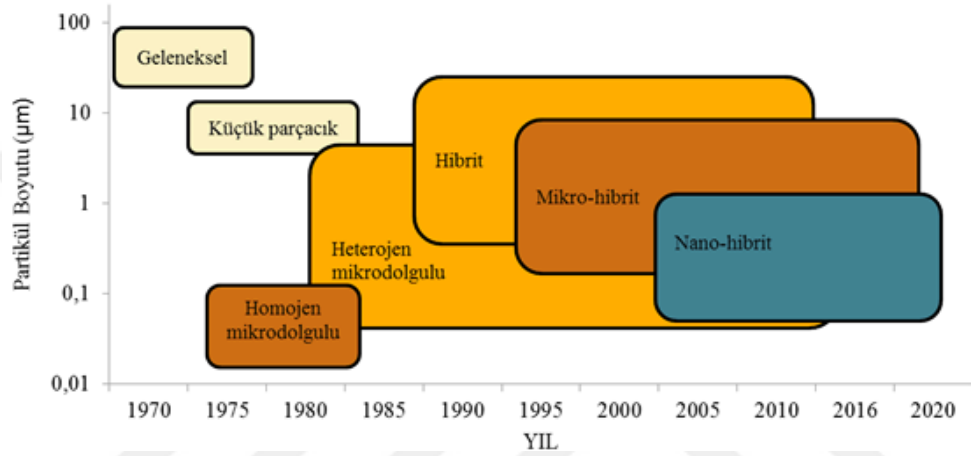
Genel olarak, kompozitler fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı iki veya daha fazla malzemenin bir araya gelerek oluşturduğu, üstün özelliklere sahip olan malzemelerdir. Kompozit yapılar matris ve çatı olmak üzere iki farklı oluşumun uygun yollarla bir araya getirilmesiyle elde edilirler. Kompozit yapının mekanik dayanımından sorumlu olan kısım çatı olarak tanımlanmıştır. Kompozitlerde çatıyı teşkil eden uygun malzemelerin iplikçik ve tanecik halindeki formlarıdır. Matris ise; çatıyı bir arada tutan ve yapının içerisindeki gerilim aktarımını sağlayarak kompozit yapının sahip olacağı mekanik özellikleri dolaylı olarak etkileyen ve çatıyı fiziksel ve kimyasal dış etkenlerden koruyarak kompozit yapının bir sistem olarak ortaya çıkmasını sağlayan kısımdır (Wang 2007).

Matris içeriklerine göre metal, seramik ve polimer matrisli olmak üzere sınıflandırılan kompozitlerden polimer matris esaslılar, travma geçirmiş veya dejenere olmuş organ veya dokuların yenisi ile yer değiştirmede ve/veya restorasyonunda yer alan dental biyomalzemelerin geliştirilmesinde yaygın kullanılır (Ramakrishna vd. 2001).

2.3.1.Dental reçine esaslı kompozitler

Bitmiş yapı içinde ayrı ve/veya belirgin farklı fiziksel ve kimyasal özellikler sunan iki veya daha fazla bileşenin kullanılmasıyla elde edilen ve bir mühendislik malzemesi olan kompozitten beklenen, onu oluşturan bileşenlerin her birinden daha iyi özelliklere sahip olmasıdır (Wang 2007). Kompozitlerin bir sınıfı olan polimer matrisli –reçine esaslı- olanlar dental biyomalzemeleri geliştirmekte yaygın şekilde kullanılır. Dental reçine esaslı kompozitler restorasyon veya yapay diş malzemesi olarak kullanılmaktadır. Yapay diş malzemeleri, ağız içi yerleştirilme pozisyonuna göre ön ve arka diş grubu için dizayn edilen kompozitler olmak üzere ikiye ayrılır. Bu iki sınıfa ait dental kompozit performans gereksinimleri birbirinden farklıdır. Ön diş grubu için değişen tonlama ve translüsens dereceleri gibi estetik açıdan nitelikli kompozitler tercih edilirken arka diş grubu için ihtiyaç duyulan estetik gereksinim daha azdır. Arka diş grubunda kullanılan kompozitler için ise çatlama ve aşınma olmaksızın ağız ortamında uzun periyotlardaki yüksek çiğneme kuvvetlerine karşı dayanım gereklidir. Tabakalı bir yapıya sahip kompozit yapay dişin seçiminde her bir katman için maruz kalacağı kuvvetlere ne kadar karşı koyabildiği önemlidir (Awan 2010).

Dişçilikte kullanılan polimer esaslı bu dental kompozitler organik matris, anorganik partiküller ve bunları bir arada tutan bağlayıcı ajan olmak üzere üç ana bileşenden oluşur. Bir veya daha fazla kesikli anorganik fazın sürekli organik faz içine gömdürülmesi ile elde edilen bu malzemeler "reçine kompozitler" olarak diş hekimliği tarihine geçmiştir (Mccabe ve Angus 2008). Kompozitin her bileşeni nihai ürünün başarısında kritik öneme sahip olmasına rağmen günümüz ticari kompozitlerin gelişimi ve değişimindeki en önemli kısım kullanılan anorganik partikül boyutlarının değişimi sonucunda olmuştur (Ferracane 1995). Öyleki, 1960'lı yıllardan günümüze dek geliştirilmiş ticari reçine esaslı kompozitler partikül boyutlarına göre de sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Partikül boyutundaki değişime göre reçine esaslı kompozitlerin tarihsel gelişimi (Curtis vd. 2008)

Dental reçine esaslı kompozitlerde organik matris, prepolimer ve komonomer olmak üzere iki bileşenden oluşur. Prepolimerler, sertlik ve dayanım sağlamak için kullanılan yüksek molekül ağırlıklı aromatik reçinelerdir. Bunlara bisfenol-A glisidil dimetakrilat (BISGMA), bisfenol-A etoksilat dimetakrilat (BISEMA) ve üretan dimetakrilat (UDMA) gibi difonksiyonel organik monomerler örnek verilebilir. Prepolimerlerin kullanılmasıyla geliştirilen organik matris kompozitin kimyasal olarak aktif kısmını oluşturur. Trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA) gibi glikol metakrilatları ise prepolimer viskozitesini düşürmek için seyreltici/çapraz bağlayıcı monomer olarak tercih edilmektedir (Noort ve Barbour 2013). Kompozitlerin anorganik fazında ise 20 nm-0,05 µm'den 0,5 µm-60 µm'ye kadar değişen boyut aralığına sahip silisyum dioksit, lityum, baryum, stronsiyum içeren çeşitli partiküller kullanılmaktadır. Ayrıca, dental reçine esaslı kompozitler organik matris ve anorganik partikülü birarada tutan bağlayıcı ajanda içermektedir (Wang 2007). En yaygın kullanılan bağlayıcı ajanlar, organofonksiyonel trialkoksisilan bileşikleri (3-metakriloksi propil trimetoksi silan-MPTES)'dir. Partikül yüzey modifikasyonu bağlayıcı ajanın yapısında yer alan reaktif kısım üzerinden gerçekleşir. Bu işlem yüzeyi modifiye edilen anorganik partikülün organik matris içinde ıslatılmasını ve işlenmesini kolaylaştırmaktadır. Ana bileşenlerin dışında polimerleşme tipine bağlı olarak dental kompozitlerde başlatıcı, aktivatör ve inhibitör de kullanılmaktadır (Noort 2013).

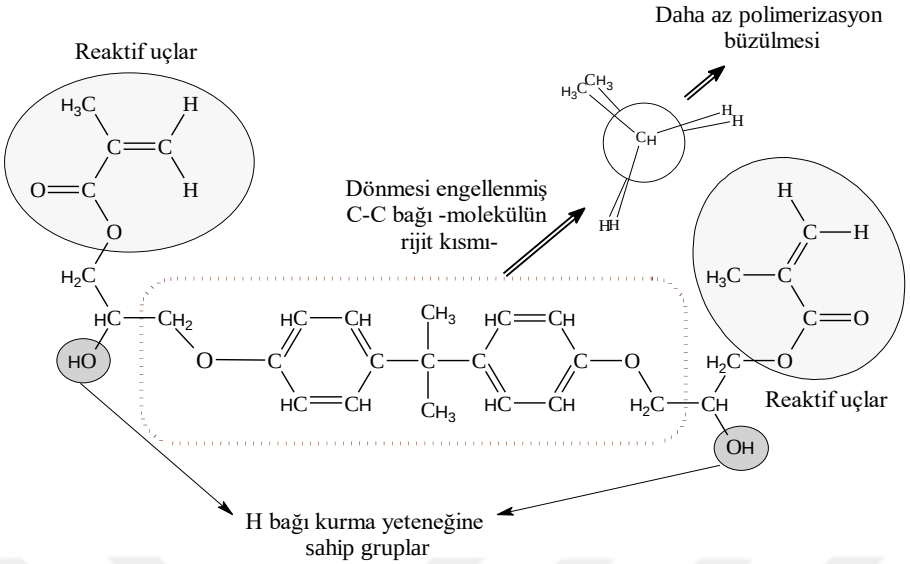
2.3.2. Dental reçine esaslı kompoziti oluşturan bileşenler

Dental reçine esaslı kompozitler organik matris, anorganik partikül ve bağlayıcıdan oluşan üç boyutlu ağsı yapılar olup özellikleri bileşenleri ile ilişkili birçok faktöre bağlı olarak değişmektedir (Awan 2010).

2.3.2.1. Organik matris

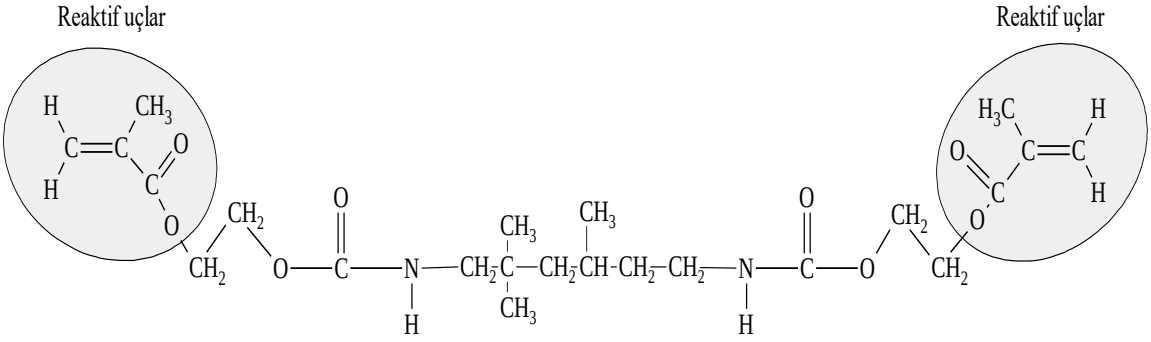
1930'lu yıllardan beri dental reçine olarak kullanılan en eski monomer metil metakrilatlardır. Bowen, 1960'lı yılların başında metil metakrilat ile kıyaslandığında mekanik özellikleri açısından daha üstün olan "Bowen Bis-GMA" veya "Bowen's reçine" olarak da adlandırılan BISGMA dimetakrilat monomerini literatüre kazandırmıştır. Aromatik yapılı ve yüksek molekül ağırlıklı BISGMA; kısmen düşük polimerizasyon büzülmesine (uzunluk veya hacimsel değişimin orijinal uzunluk veya hacme oranı), hızlı sertleşmeye, düşük buharlaşmaya, yüksek refraktif indekse, çok iyi tutunmaya ve kürleşme sonrası yüksek mekanik özelliğe sahiptir (Metil metakrilatın polimerizasyon büzülmesi %21 iken BISGMA'nın %6,1). Yüzeyleri silan bileşikleri ile modifiye edilmiş inert anorganik partiküllerle bir araya getirildiğinde kimyasal olarak bağlanan BISGMA, polimerleşmesi sırasında partikül içermeyen reçineden daha az hacimsel büzülmeye ve yüksek aşınma direncine sahiptir. Geliştirilmiş mekaniksel ve fiziksel özellikleri, daha iyi aşınma direnci, azalan polimerizasyon büzülmesi ve termal genleşme katsayısı, daha iyi renk görünümü ve kolay işlenebilirliği nedeniyle "Dental Komite" tarafından kullanılabilirliği kabul edilmiştir (Hasanain 2012). Şekil 2.9'da görüldüğü gibi, BISGMA monomeri iki reaktif uç, hidroksil grubu içeren alkil zinciri ve molekülün merkezinde yer alan aromatik yapıdan oluşur. Molekül üzerindeki hidroksil grupları arasında oluşan hidrojen bağı yüksek viskoziteye neden olmaktadır. Monomerin polimerizasyonu reaktif uç olarak tanımlanan metakrilat gruplarının karbon-karbon çift bağı üzerinden meydana gelir. BISGMA'nın bağıl sertliği, hem monomerin viskoz olması hem de yapısındaki bağların etrafında dönmesine engel olan aromatik gruptan kaynaklanmaktadır (Borbia 2013).

Monomere ait metakrilat gruplarının dönüşüm derecesinin maksimuma çıkarılması ile (monomer kompozisyonuna bağlı olarak) matrisin mekanik dayanımı iyileştirilmektedir. BISGMA molekülünün esnekliğinin azaltılması polimer belkemiğinin sertliğini de arttırmaktadır.



Şekil 2.9. BISGMA ana monomerine ait yapısal özellikler

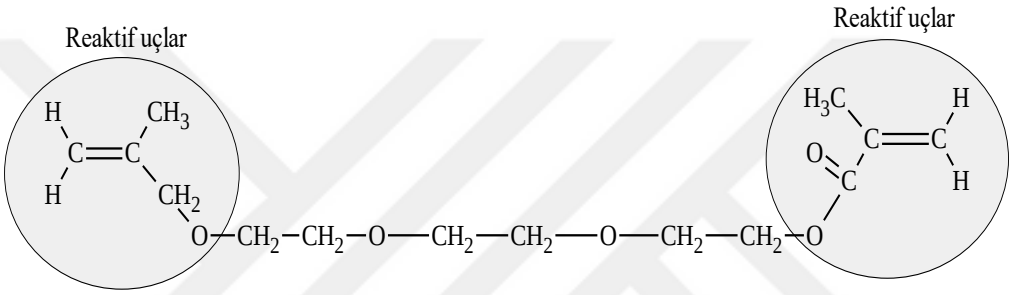
Kompozit özelliklerini geliştirme yollarından biri şüphesiz reçine modifikasyonlarıdır. BISGMA'nın yapısında yer alan hidroksil gruplarının etoksi grupları ile yer değiştirilmesi sonucu BISEMA monomeri elde edilmiştir. Birbirleri ile kıyaslandığında etoksillenmiş BISGMA olarakta bilinen BISEMA içeren kompozitlerin işlenme kolaylığına sahip olduğu ve daha az yapışkanlık sergilediği rapor edilmiştir. Daha sonraları Foster ve Walker tarafından UDMA ana monomeri geliştirilmiştir.



Şekil 2.10. UDMA ana monomerinin molekül yapısı

Şekil 2.10'da görüldüğü gibi, UDMA monomeri iki reaktif uç ve molekülün merkezinde yer alan üretan bağlarından oluşur. Monomerin polimerizasyonu, reaktif uç olarak tanımlanan metakrilat gruplarının karbon-karbon çift bağı üzerinden meydana gelir. Yapıdaki esnek üretan bağları UDMA'nın kullanıldığı kompozitlerin tokluğunu arttırır (Hasanain 2012). Daha düşük polimerizasyon büzülmesine sahip olan UDMA, dental reçine esaslı kompozitlerde matris olarak BISGMA monomeri ile birlikte veya tek başına kullanılmaktadır (Yap vd. 2000). Kompozitlerin daha esnek özellikli malzeme olmasına olanak sağlar.

TEGDMA, seyreltici/çapraz bağlayıcı olarak yaygın kullanılan düşük molekül ağırlıklı monomerlerden biridir. Şekil 2.11'de görüldüğü gibi, TEGDMA monomeri iki reaktif uç ve molekülün merkezinde yer alan eter bağlarından oluşur. Monomerin polimerizasyonu diğer akrilat esaslı monomerlerde olduğu gibi reaktif uç olarak tanımlanan metakrilat gruplarının karbon-karbon çift bağı üzerinden meydana gelir. Yüksek viskozite, artan yapışkanlık ve elde edilen malzemenin işlenme özelliklerindeki zorluklar nedeniyle kullanımı sınırlanan BISGMA monomerinde istenilen viskoziteyi elde etmek için TEGDMA gibi glikol dimetakrilat monomerleri kullanılmaktadır (Wang 2007). Glikol dimetakrilat içeren polimerlerin oluşumu üzerine yapılan araştırmalarda metakrilat grupları arasındaki mesafe arttıkça monomer reaktivitesinin de arttığı bildirilmiştir. Uzun zincirli glikollerin esnek dimetakrilat grupları kısa zincirli olanlara kıyasla daha yüksek dönüşüm derecesi göstermiştir. Bu durum sahip oldukları sterokimyalarındaki farklılıktan da kaynaklanmaktadır (Floyd ve Dickens 2006).



Şekil 2.11. Seyreltici/çapraz bağlayıcı TEGDMA monomerinin molekül yapısı

Molekül ağırlığına göre sıralama yaptığımızda söz konusu monomerlerden en yüksek molekül ağırlığına sahip olan BISGMA'dır. BISEMA ikinci büyük molekül ağırlığına sahip monomer olmasına karşın, birim ağırlık başına çift bağ sayısı daha az olmasından dolayı en düşük molekül ağırlıklı TEGDMA'dan daha az polimer büzülmesine sahiptir. Birçok kompozitte sebep olduğu polimer büzülmesinin yanı sıra nem, asit ve sıcaklık değişimleri gibi çevresel faktörlerin negatif etkilerini azaltmak için TEGDMA yerine UDMA ve BISEMA kullanılmıştır (Hasanain 2012).

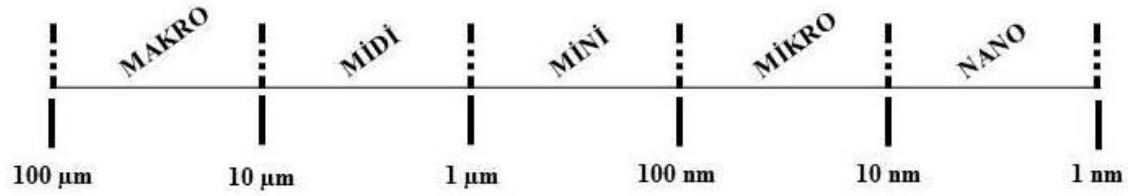
2.3.2.2. Anorganik partiküller

Anorganik partiküller, yapıyı mekaniksel olarak kuvvetlendirme görevine sahip olan reçine esaslı kompozit ana bileşenlerden bir diğeridir. Farklı boyut ve oranlarda kullanılan partiküller; mekanik dayanımın yanı sıra polimerizasyon büzülmesini, termal genleşme katsayısını ve su sorpsiyonunu düşürür (Borbia 2013). Yüklenen partikül miktarındaki artış geliştirilen kompozit üzerinde ayırt edici etkilere sahiptir.

Matris içinde bir araya gelebilecek partikül miktarı için limit bir değer vardır. Yüklemeye, partiküllerin bir araya gelmesi ve matris tarafından tamamen ıslatılabilirliği sağlanana dek devam edilir (Hasanain 2012). Dental kompozitlerde kullanılan anorganik partiküller, kompozitlerde mekanik dayanımı ve sertliği arttırırken ısıtıldığı veya soğutulduğu zaman boyut değişimini azaltır. Örneğin; ağırlıkça %45-67 partikül yüklemesine sahip akışkan kompozitler hacimce %4-5,5; ağırlıkça %74-79 partikül yüklemesine sahip hibrit kompozitler ise ortalama olarak hacimce %1,9-3,5

polimerizasyon büzülmesine sahiptir. 10-100 nm boyut aralığına sahip partiküllerin kullanıldığı, ağırlıkça %82 veya daha fazla oranda partikül içeren kompozit sistemlerde ise polimerizasyon büzülmesi hacimce %1,7'ye kadar düşürülebilir. Partikül yüklemesi aynı zamanda radyoopasite sağlayarak kompoziti estetik açıdan iyileştirir.

Şekil 2.12'de görüldüğü gibi anorganik partiküller boyutlarına göre sınıflandırılmaktadır. Geliştirilen kompozit malzemenin mekanik ve fiziksel özelliklerinde organik matrisin yüklenmesinde kullanılan anorganik partikülün tipi ve boyutu son derece önemlidir. Çoğu zaman farklı boyutlardaki partiküller bir arada kullanılır. Ancak, mevcuttaki yüksek partikül çeşitliliği kompozit üretiminde kullanılacakların seçimini zorlaştırmaktadır (Ferracane 1995).



Şekil 2.12. Anorganik partiküllerin boyutlarına göre sınıflandırılmaları (Ferracane 1995)

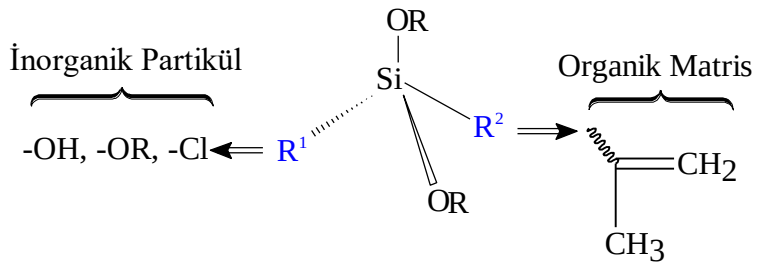
Dental kompozitlerde her biri farklı özelliklere sahip kolloidal silika, baryum silikat, stronsiyum borosilikat cam, kuartz (kristalin silika), çinko silikat, lityum alüminyum silikat ve silikon dioksit partikülleri kullanılmaktadır. Kimyasal olarak inert ve refraktif indeksinin yüksek olmasından dolayı 1970'lerden bugüne kadar en çok kullanılan partikül kuartz olmuştur. Ancak, ısısal genleşme katsayısı ve aşındırma oranının yüksek olması ile radyoopak olmaması kuartz kullanımını sınırlamaktadır. Baryum silikat ise orta derecede sertliğe sahip olup radyoopaktır. Günümüzde halen kullanılan kolloidal inert silikaların boyutları 0.1 µm'den küçük olup ısısal genleşme katsayıları düşüktür (Ferracane 1995).

2.3.2.3. Bağlayıcı ajan

20. yüzyılın ikinci yarısında Vanderbilt ve Simko tarafından silan grubu bileşiklerin bağlayıcı ajan olabileceği ve kaplanmış cam partiküllerinin plastik malzeme üretiminde kullanılabileceği bulunmuştur. Bu bilgiden yola çıkan Bowen, silan bileşiğiyle kaplanmış silika partiküllerini kullanarak dental reçine esaslı kompozit malzemeleri geliştirmiştir (Papacchini 2006).

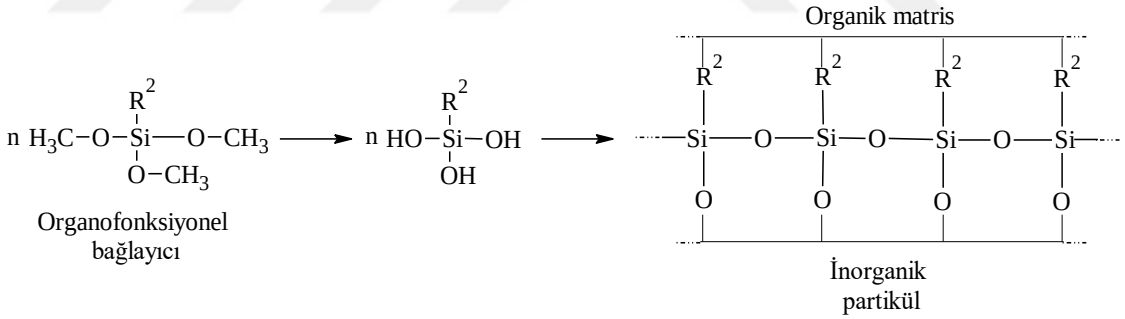
En yaygın kullanılan bağlayıcı ajanlar "organosilan" olarak isimlendirilen anorganik-organik bileşikleridir. Silan ajanlarının bir ucunda bulunan hidroksil grupları silika esaslı partikül yüzeyindeki hidroksil gruplarına diğer ucunda bulunan metakrilat grupları ise matriste yer alan karbon çifte bağına kovalent olarak bağlanır (Bkz. Şekil 2.13). Matris ve partikül arasındaki bağın kuvvetli olmaması, kompozit malzemenin bozunmasına ve kullanım ömrünün kısalmasına sebep olan boşluklar ve/veya mikro çatlaklara neden olabilir (Santerre vd. 2001).

Dental uygulamalarda en yaygın kullanılan silan bileşiği MPTS'dir. Bu seçim kompozit teknolojisinde kullanılan matris dimetakrilatları ile silan metakrilat grubunun uyumuna dayandırılmaktadır. Şekil 2.13'de açık yapısı görülen $R^1R^2Si(OR)_2$ genel formülüne sahip organofonksiyonel trialkoksisilanlar, hidrofobik organik matris ve hidrofilik anorganik partikül arasında bağlanmayı sağlar.



Şekil 2.13. $R^1R^2Si(OR)_2$ genel formülüne sahip organofonksiyonel bağlayıcı ajan

Ajanlar, hem matris hem de partikül özelliklerini içeren ve bir ucunda hidrofilik hidroksil grupları diğer ucunda hidrofobik metakrilat grubu yer alan fonksiyonel bileşikleridir. Bu ajanlar kompozit ve cam endüstrisinde "kapling ajan" olarakta yerini almıştır. Kapling mekanizması silan bileşiği yapısındaki iki reaktif kısmın varlığına dayandırılmaktadır: Organik matris, organofonksiyonel grup R^2 üzerinden kopolimerize olur. Geri kalan grupların su ile hidroliz tepkimeleri sonucunda silanol grupları (Si-OH) oluşur.



Şekil 2.14. Organik-anorganik bileşenler arasında oluşan siloksan bağlarının şematik gösterimi

Şekil 2.14'de verilen reaksiyon şemasından da anlaşılacağı üzere, kondenzasyon reaksiyonlarının sonucunda siloksan bağları (Si-O-Si) oluşarak silan tabakaları meydana gelmektedir (Papacchini 2006).

2.3.2.4. Diğer bileşenler

Kompozitlerde bulunan diğer bileşenlerden biri polimerizasyonu başlatan bileşiklerdir. Isı ile polimerize olan organik matrislerde benzoil peroksit ve tersiyer amin başlatıcı ajan olarak kullanılır. Dimetakrilat esaslı monomerleri oda koşulları altında kendiliğinden polimerleşmektedir. Söz konusu monomerlerden oluşan

kompozitlerin raf ömrünü uzatmak amacıyla hidrokinonun monometileteri ve bütillenmiş hidroksitoluen gibi inhibitörler kullanılır. Dental reçinelerde elektromanyetik radyasyonu absorplayarak bozunmaya sebep olabilecek gruplar mevcuttur. Renklenmeye sebep olan söz konusu bozunmayı önlemek amacıyla kompozit içinde ultraviyole radyasyon emici bileşenler de yer almaktadır (Garcia vd. 2006).

2.3.3. Dental reçine esaslı kompozit özellikleri

2.3.3.1. Dental reçine esaslı kompozitin fiziksel özellikleri

-Polimerizasyon özelliği

Dental reçine esaslı kompozitlerin oluşumu dimetakrilat monomer karışımlarının polimerleştirilmesi (sertleştirilmesi-kürleştirilmesi) esasına dayanır. Uygun başlatıcı varlığında metakrilat grubunda yer alan çift bağın(C=C) radikalik polimerizasyonu ile üç boyutlu bir yapı oluşur ve aynı polimerizasyon tipi üzerinden ağ oluşumu devam eder.

BISGMA/TEGDMA monomer karışımındaki dimetakrilatlarının polimerizasyonunda reaksiyona girmeyen çift bağların (C=C) miktarının TEGDMA'dan daha fazladır. Bu, sistem içinde BISGMA'nın miktarı ile ilişkilidir. TEGDMA monomerinin dönüşüm derecesi (monomerin polimere dönüşümü) Bis-GMA'ya göre yaklaşık %10 daha fazladır. Isıl olarak polimerleştirilen dental kompozitlerde yaygın olarak görülen dönüşüm derecesi %5-70 seviyesindedir. Isıl olarak sertleştirilen reçinelerin dönüşüm dereceleri ultraviyole (morötesi) veya görünür ışıkla sertleştirilenlerden daha yüksektir (Papacchini 2006).

-Termal özellikler

Yiyecek ve içecek alımı nedeniyle ağız ortamında 0°C ile 67°C arasında değişebilen ısı değerleri oluşmaktadır (Palmer vd. 1992). Bu ısı değişimleri yapay-doğal diş yapısı ve diş-damak arasındaki bağlantıyı etkileyebilecek önemli bir faktördür. Ağırlıkça yüksek oranda anorganik partikül içeren kompozitlerin termal özellikleri, termal genleşme katsayısının düşük olması nedeniyle diş dokusuna daha yakındır (Verluis vd. 1996). İlave olarak, yapay dişi oluşturan katmanlar arasındaki termal genleşme katsayısındaki farklılık mikrosızıntı olma olasılığını arttırır. Yapay dişte bu ihtimal restorasyon malzemelerine kıyasla oldukça azdır (Bayne ve Thompson 2011).

-Su emilimi

Emilim, terminolojik olarak bir katıya sıvı moleküllerinin difüzyonla geçmesi olayıdır. Dental kompozitlerin su emilimi mekanik özelliklerini etkilemektedir (Bayne ve Thompson 2011). Kompozitlerin klinik olarak uzun ömürlü olabilmesi için sulu ortamda bozulmaya karşı direnç göstermesi gereklidir. Kompozitlerde absorplanan su miktarı, organik matrisi oluşturan hidrofilik monomer miktarına bağlıdır (Schneider vd. 2011). Hidrofilik monomerler su emiliminin etkisiyle hidrolitik bozunmaya uğrayarak ağız ortamına geçer. Polimerizasyona katılmamış monomerlerin matriste su ile yer

değiştirmesi sonucunda da pulpada veya çevre dokularda istenmeyen reaksiyonlar oluşabilir (Porto vd. 2011). Ayrıca, partikül ile matris arasındaki bağların kopmasıyla kompozitin mekanik özelliklerinde zayıflama meydana gelir (Santerre ve 2001).

-Suda çözünürlük

Kompoziti oluşturan bileşenlerin ayrılıp suda dağılması olarak tanımlanan "suda çözünürlük" kompozitin bozulmasına ve mekanik özelliklerinin zayıflamasına neden olur. Dental kompozitlerin suda çözünmesi matrisi oluşturan monomer tipi ve oranına bağlıdır. Kompozit malzemelerde polimerizasyon süresinin kısaltılması çözünürlük ve restorasyon ömrünü olumsuz etkilediği için klinik açıdan önemlidir (Pearson ve Longman 1989). Polimerleşme derecesinin yüksek olduğu kompozitlerin sudaki çözünürlüğü önemsenmeyecek kadar düşüktür. Düşük polimerizasyon derecesine sahip kompozitlerin çözünürlüğü artar, aşınma direnci azalır ve renk değişimi hızlanır (Dayangaç 2000).

-Renk kararlılığı

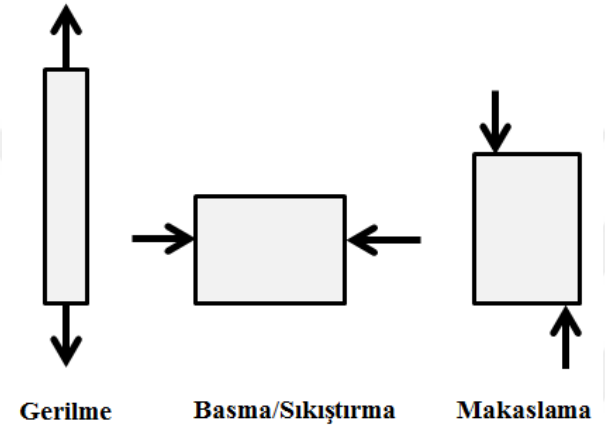
Protezlerde estetik görünüm sağlamak için önemli faktörlerden biri yapay diş malzemesinin renk kararlılığıdır (Doray vd. 2001, Köksal ve Dikbaş 2008, Silva vd. 2011). Renk kararlılığı, bir malzemenin belli bir ortamda rengini korumasıdır. Geleneksel akrilik dental malzemeler renk pigmentlerinden daha kolay etkilenirler ve uzun dönem kullanımlarında gıda pigmentleri tarafından boyanırlar. Estetik açıdan bu dezavantajı elimine etmek için porselen ve kompozit yapay dişler geliştirilmiş olup klinikte restoratif amaçlı kullanılmaktadır (Denli vd. 1996, Mutlu vd. 2001). Dental kompozitlerin renklenmesi materyalin kimyasal stabilitesi ve polimer matrisinin oksidasyon özellikleri gibi iç kaynaklı ve boyalı gıdaların adsorpsiyon veya absorbsiyonu ile diyet alışkanlıkları gibi dış kaynaklı faktörlere bağlıdır (Hasanreisoğlu vd. 1988, Um ve Ruyter 1991, Büyükyılmaz ve Ruyter 1994, Denli vd. 1996, Jin vd. 2003, Kolbeck vd. 2006, Çörekçi vd. 2010).

2.3.3.2. Dental kompozit malzemelerin mekanik özellikleri

Yapay diş ve restoratif malzemelerin maruz kalacakları kuvvetler karşısında sergileyecekleri davranışları incelemesi, malzeme biliminin dental alandaki en önemli uygulamalarından biridir. Dental alanda yapılan çok sayıdaki çalışmada gerinim ölçer, telemetrik cihaz veya sayısal simülasyon gibi yöntemler ile dişler üzerindeki ısırma kuvvetlerinin ölçülmesinden bahsedilmekte olup bu değerlerin 200'den 3500 N'a kadar değişim gösterdiği rapor edilmiştir. Yetişkin birey dişlerinde ısırma kuvvetleri azı dişten (öğütücü diş) ön dişlere doğru azalır. Örneğin, birinci ve ikinci azı dişte bu aralık 400-800 N şeklinde değişim gösterir (Craig 2012). Geliştirilen yapay dişler çiğneme esnasında maruz kalacakları dış kuvvetlere karşı koyabilmelidir. Bu durumda yapay dişi oluşturan malzemelerin bu kuvvetler karşısındaki davranışını anlamak ve öngörmek önemlidir.

Mekanik özelliklerin prensiplerini anlamak malzemenin işlevinden maksimum seviyede faydalanmak açısından önemlidir. Uygulama noktası, büyüklüğü ve uygulamanın yönü gibi parametrelerle tanımlanan kuvvet, malzemenin gerilme

dayanımı, sertliği, sürtünme ve aşınma direnci gibi malzeme özelliklerinin belirlenmesini sağlar. Bu özellikler malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişir. Kuvvete, başka bir deyişle yüke maruz kalan durağan haldeki bir malzemede deformasyon veya şekil değişimi meydana gelir. Yüke maruz kalan malzemede oluşan karşı kuvvete ise gerilim (stres) adı verilir. Malzemenin birim alanına uygulanan bu kuvvetin yönüne göre çekme, basma ve makaslama gerilimlerinin nasıl meydana geldiği Şekil 2.15'de görülmektedir. Malzemeyi uzatmak ya da germek için uygulanan yükün yarattığı deformasyona karşı oluşan dirence çekme gerilimi, sıkıştırmaya veya kısaltmaya çalışan bir yüke maruz bırakılan malzemede bu yüke karşı çıkan iç kuvvetlere ise basma gerilimi adı verilir. Makaslama ise çevirme hareketine veya bir kütleyi diğeri üzerinden kaydırmaya karşı çıkan gerilimdir.

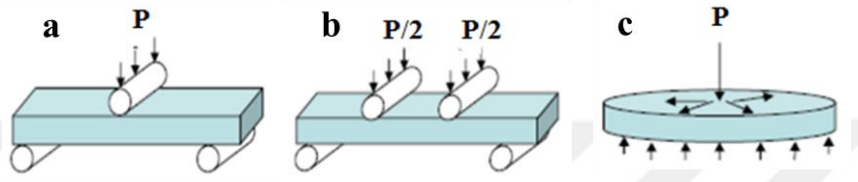


Şekil 2.15. Yük altında malzeme üzerinde meydana gelen gerilimler

Malzemeye uygulanan yüke karşı oluşan gerilimle birlikte malzemede meydana gelen boyut değişimi gerilme (gerinim) olup elastik ve plastik olmak üzere ikiye ayrılır. Elastik gerilmede yük kaldırıldığında malzeme eski haline geri dönerken plastik gerilmede ise cismin içindeki atomlar kalıcı bir şekilde yer değiştirir. Gerilim ve gerilme birbirinden tamamen farklı olup, gerilim büyüklüğü ve yönü olan bir kuvvet iken gerilme sadece bir büyüklüktür. Gerilimin gerilmeye oranı olarak tanımlanan elastisite modülü gerilme ile ters orantılı olarak değişir. Örneğin, eğme direncinin yüksek olduğu malzemelerde, görünür bir eğme veya deformasyon oluşturmak için yüksek gerilim uygulamak gerekir. Bu tür bir malzemede çok yüksek gerilim uygulansa bile meydana gelebilecek boyut değişimi az ve elastisite modülü yüksektir.

Malzeme dayanımının bir göstergesi olarak tanımlanan mekanik özellikler dental kompozit malzemelerin performansını belirler ve klinik başarılarının tespitinde önemli rol oynar. Kompozit malzemelerin sahip olduğu dayanım özellikleri mekanik test yöntemleri ile belirlenir. Söz konusu özelliklerin belirlenmesinde kullanılan test yöntemlerinde, örneklerin kontrollü bir şekilde kırılmaları esas alınmaktadır. Kompozit dayanımı üzerinde her bir test yöntemindeki değişkenlerin (içerik, boyut, geometri, saklanma koşulları, elastiklik katsayısı, termal çevrim) önemli etkileri vardır. Mekanik özelliklerin belirlenmesinde kullanılan bu yöntemlerden biri olan eğme dayanımı testi ile tekrarlanabilir ve güvenilir sonuçlar elde edilebilir. Basma, çekme ve makaslama kuvvetlerinin aynı anda meydana geldiği eğme dayanımı testinde, Şekil 2.16'da

şematize edilen üç nokta, dört nokta ve biaksiyal yöntemleri kullanılır. Üç nokta eğme dayanımı testi, örneğin merkezinden kırılma gerçekleşene kadar dikey yük uygulaması esnasında ulaşılan maksimum kuvvetin ölçülmesi esasına dayanır ve homojen olmayan merkezi stres alanı meydana gelir. Dört nokta eğme dayanımı testinde, hazırlanan örneğin iki noktasından üç nokta eğme dayanımı testindekine benzer şekilde yük uygulanır ve bu esnada ulaşılan maksimum kuvvet ölçülür ve burada homojen merkezi stres alanı oluşur. Biaksiyal eğme dayanımı testinde ise, disk şeklindeki örneğin merkezinden kırılma gerçekleşene kadar dikey yük uygulaması esnasında ulaşılan maksimum kuvvet ölçülür. Malzemenin diğer yüzeyinin kenar noktalarından simetrik karşı kuvvetler oluşur ve böylece merkezi yükleme alanında maksimum gerilim kuvvetleri meydana gelir.



Şekil 2.16. Eğme dayanımı test türleri a) Üç nokta, b) Dört nokta, c) Biaksiyel

Dental kompozit malzemelerin dayanımlarının belirlenmesinde tercih edilen diğer bir test yöntemi olan makaslama dayanım testi, farklı iki kompozit malzemenin birbirlerine bağlanma dayanımlarının tespiti esasına dayanır. Test, sabit bir taşıyıcıya gömülmüş örneğin birleşme noktasından kopmayı sağlayan kuvvetin ölçülmesi esasına dayanır. Bu testte yük uygulamasında kullanılabilecek uçlar farklılık göstermesine rağmen daha çok keskin uçların kullanımı önerilmektedir. Makaslama dayanımı testi diğer testlere kıyasla daha karmaşıktır. Örneğin, malzeme hazırlama işlemleri ile yükün uygulanma açısı makaslama dayanımı sonuçlarını etkiler.

2.3.3.3. Dental kompozit malzemelerin optik özellikleri

Dental uygulamalarda kullanılan kompozit malzemelerin optik özellikleri translusensi, porözite ve pürüzlülük olup, estetik görünümün sağlanması açısından önemlidirler (Mayekar 2001, Terry vd. 2001). Işık geçirgenlik seviyelerine göre saydam olmayan malzemelere opak saydam olanlara ise transparant adı verilir. Translusensi, transparan-opak arası geçirgenlik derecesine sahip translusent malzemelere ait bir özelliktir. Belli dalga boyundaki ışığı yansıtabilen ve nispeten daha opak görünümlü bu malzemeleri içeren dental kompozitler yüksek saydamlık ve açık renk görünümüne sahiptirler. Yapılan araştırmalarda, nanometrik boyuta sahip partikül içeren kompozitlerin translusensi değerinin en yüksek kapsül yapısındaki cam iyonomer içerenlerin ise en düşük olduğu görülmüştür. Optik özelliği belirlemede kullanılan diğer bir parametre ise pürüzlülük ve pörözite gibi unsurları içeren yüzey özellikleridir. Kompozit malzemenin ışığı geçirebilmesi için, pürüzlülük ve pörözite değerlerinin ışığın absorbe olmasını ve geçmesini engellemeyecek seviyede olması gerekir. Söz konusu yüzey özellikleri kompozit malzemenin kimyasal içerik, partikül boyutu ve miktarına bağlıdır. Küçük boyuta sahip partikül (yaklaşık 0.1 μm çapında) içeren dental kompozitler büyük boyuta sahip partikül içerenlere kıyasla daha düşük pürüzlülük, pörözite, opaklık ve daha iyi ışık geçirgenliğine sahiptir.

2.3.4. Dental kompozit malzemelerin sınıflandırılması

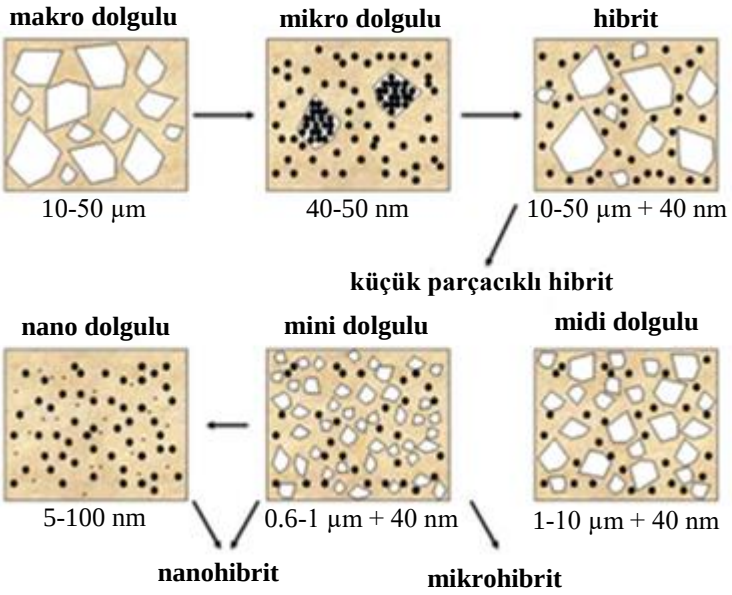
2.3.4.1. Polimerizasyon yöntemlerine göre sınıflandırma

Tekrarlanan monomer birimlerinin kimyasal bağlanması sonucu ortaya çıkan zincir yapıların oluşum mekanizmasına polimerizasyon adı verilmektedir (Ekici 2010). Polimerizasyonu başlatmak için kullanılan bileşenler, kimyasal ve/veya fiziksel aktivasyon aracılığıyla yüksek enerjili serbest radikal oluştururlar. Radikal oluşumu ısı, fotokimyasal, radyasyon veya çeşitli başlatıcılar aracılığıyla sağlanır. Dental kompozitlerin ana matris bileşeni olan metakrilatların yapısında bulunan aktive edilebilir çift bağa radikallerin katılmasıyla zincir büyümesi başlar, devam eder ve sonlanır. Bu reaksiyon polimer kimyasında "radikalik polimerizasyon" olarak adlandırılmaktadır. Dental kompozit malzemeler radikal oluşumuna bağlı olarak kimyasal yolla, ışıkla ve hem kimyasal hem de ışıkla polimerize olabilenler şeklinde üç sınıfa ayrılmaktadır. Kimyasal yolla polimerize olabilen kompozitlerde kullanılan başlatıcılardaki aktif radikalik uç oluşumu, tersiyer amin (N,N-dimetil-p-toluidin, p-tolil dietanolamin) ya da sülfirik asit türevleri gibi aktivatörlar aracılığı ile kimyasal olarak sağlanmaktadır. Işıkla polimerize olabilen kompozitlerde aktivasyon işlemi için ultraviyole ya da görünür ışık kullanılır. Komforkinon bu amaçla yaygın olarak kullanılan bir bileşik olup, uygun dalga boyu ve şiddetteki elektromanyetik enerjiye maruz kaldığında aktive olur (Fan vd. 1987, Zaimoğlu vd. 1993). Monomerlerin oda ışığına maruz bırakılması ile rastlantısal veya kendiliğinden oluşan polimerizasyonun söz konusu olduğu ışıkla polimerize olan kompozitlere ağırlıkça yaklaşık %0,01 oranında inhibitörler de ilave edilir. İnhibitörler, kompozit raf ömrünü uzatıp yeterli çalışma süresi de sağlarlar (Dunne vd. 1996). Hem kimyasal hem de ışık ile polimerize olabilen kompozitlerde ise polimerizasyon kimyasal ve ışık ile başlatılır. Bu sistemlerde benzoil peroksit ve diğer aromatik tersiyer aminler ile komforkinon birarada kullanılmaktadır. Kompozitin uygulandığı bölgeye göre ışıkla başlatılan polimerizasyonu ışığın ulaşamadığı -polimerize olamayan- bölgelerde 8-24 saat içinde kimyasal polimerizasyon takip eder (Deliktaş 2006, Ekici 2010).

2.3.4.2. Anorganik partikül boyutlarına ve dağılımlarına göre sınıflandırma

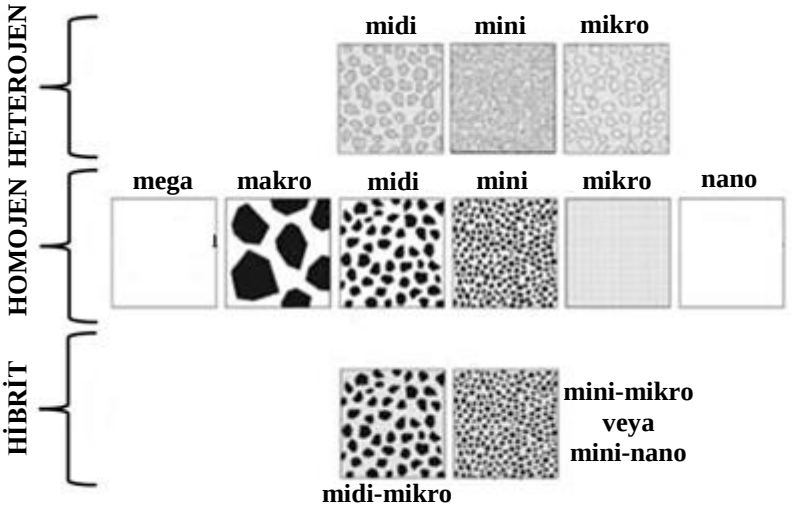
Dental kompozitler ana bileşenlerden biri olan anorganik partiküllerin boyut ve dağılımlarına göre de sınıflandırılmaktadır. Şekil 2.17'de de görüldüğü üzere; içerdiği partiküllerin boyutları 10-50 μm olanlara "makro dolgulu", 40-50 nm olanlara "mikro dolgulu", 1-10 μm ve 40 nm ise "midi dolgulu" kompozitler adı verilmektedir. Makro dolgulu ve midi dolgulu kompozitler "geleneksel kompozitler" sınıfında yer alırlar. Partikül boyutları 5-100 nm olanlar da "nano dolgulu" sınıfı kompozitleri oluşturmaktadır. Farklı boyut veya dağılıma sahip partiküllerin kullanıldığı kompozitlere ise "hibrit kompozitler" adı verilir. Dental kompozitlerin çoğunluğu geleneksel hibrit, mikrohibrit ve nanohibrit olmak üzere alt sınıflara ayrılan "hibrit kompozitler" sınıfında yer almaktadır. 0,04 μm ve 1-4 μm boyutlarına sahip partikül karışımlarının kullanıldığı geleneksel hibrit kompozitlerde fiziksel özelliklerin geliştiği ve parlatılabilirliğin arttığı gözlemlenmiştir (Ferracane vd. 1998). Mikron altı boyutlara (<1 μm) sahip partiküllerin kullanıldığı kompozit sınıfı mikrohibritlerdir (Mitra vd. 2003, Özak 2012). Mikrohibrit kompozitlerdeki partikül boyutlarının geleneksel hibrit kompozitlerdekine kıyasla daha küçük olmasından dolayı parlatılabilirliğin arttığı ve

klinik uygulanma kolaylığı sağladığı bulunmuştur (Sarac vd. 2006). Nanometrik boyuttakiler (0.005-0.01 μm) ile geleneksel boyuta sahip partiküllerin birleştirilmesiyle nanohibrit kompozitler sınıfı oluşmuştur (Özak 2012).



Şekil 2.17. Partikül boyutu ve dağılımı değişimine dayanan dental kompozit formülasyonlarındaki son kronolojik gelişmeler (Ferracane 2011)

Anorganik doldurucu partikül büyüklükleri ve yüzdelerine göre kompozitlerin bir başka sınıflandırılması Şekil 2.18'de gösterildiği gibidir. Farklı büyüklükteki doldurucu partikül karışımını içeren kompozitler hibrit olarak tanımlanmaktadır. Bu kompozitlerde partiküller silanlama dışında hiçbir işlem uygulanmadan matriste dağıtılmışlardır. Bu tür kompozitlere ise "homojen kompozitler" denir. Viskozite sorununu çözmek amacıyla önceden polimerize edilmiş mikrofil kompozit kitlesi 1-20 μm büyüklüğünde partiküller elde edilecek biçimde öğütülmüş ve bu partiküller modifikasyon sonrası matrise eklenmiştir. Uygulanan işlemlerden dolayı bu tür kompozitlere ise "heterojen kompozitler" adı verilir (Chung 1990, Willems vd. 1993, Dayangaç 2000, Ekici 2010).



Şekil 2.18. Anorganik partikül boyutlarına göre dental kompozit sınıflandırılması

Nano dolgulu kompozitler sadece nanometrik boyuta sahip partikül içerirken nanohibrit kompozitler nano ve 0.4-5 mikron arası boyuta sahip partikül içermektedirler (Mitra 2003). Nanohibrit kompozitlerin kullanılmasıyla yüksek translüense sahip dental malzemeler elde edilmiştir. Partikül boyutlarının görünür ışık dalga boyundan daha küçük olmasından dolayı, bu partiküller ışığı absorbe edemez ve saçmazlar. Kompozitlerde nanopartikül kullanımı malzemede hem istenilen optik özelliklerin elde edilmesi hem de yüksek stres alan bölgelerde iyi mekanik özellik göstermesi nedeniyle ticari ürünlerde de tercih edilmektedir (Hegde vd. 2011).

2.3.4.3. Kompozit bileşimlerinin viskozitelerine göre sınıflandırma

Dental kompozitler viskozitelerine göre kondanse (packable) ve akışkan (flowable) olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Kondanse kompozitlerin farklı boyutlara sahip yüksek oranda partikül içermeleri fiziksel ve mekanik özelliklerinin geleneksel/hibrit kompozitlere kıyasla daha iyi olmasına neden olur. Bu kompozitler yapışkan olmamaları nedeniyle restorasyon amaçlı çalışmalarda kaviteye bir seferde yerleştirilir ve anatomik forma uygun şekilde işlenebilir. Bunun sonucu olarak restorasyona ait son düzeltme işlemleri azaltılmış olur (Leinfelder vd. 1998, Jackson ve Morgan 2000, Manhart vd. 2000). Ancak, hibrit kompozitlere oranla daha büyük boyutta partiküllere sahip olması polisaj işlemlerinden sonra pürüzlü yüzey oluşma riskini arttırmaktadır.

Akışkan kompozitler ise adeziv preparasyonları gibi dental uygulamalarda polimerizasyon büzülmesini engellemek ve stres oluşumuna karşı bariyer oluşturmak amacıyla geliştirilmişlerdir (Labella vd. 1999, Jackson 2000, Ekici 2010). Kondanse kompozitlerin altında stres azaltıcı görevi sebebiyle kullanılırken restorasyonların çevresinde kalan mikroçatlakların giderilmesinde de kullanılır. Sahip oldukları viskozite akışkan kompozitlerin klinikte kullanımını cazip hale getirerek kullanım alanlarını genişletirken akıcılıklarından dolayı kontrol edilmelerindeki zorluk bazı dental uygulamalarda kısıtlamalara neden olur (Jackson 2000).

2.4. Dental Kompozitlere Antibakteriyel Özellik Kazandırılması

Ağız kavitesinde oluşan enfeksiyonlar yaygın sağlık sorunlarından biridir. Ulusal sağlık kuruluşlarına ait bildirilere göre, mikrobiyal enfeksiyonların %80 veya daha fazlası ağız içi bakterilerin neden olduğu biyofilmlerden kaynaklanmaktadır. Mikrobiyal enfeksiyon temelli sağlık sorunlarını ortadan kaldırmanın yolu karyojenik bakteri kaynaklı çürük dişin tedavi ve yenilenmesini içeren bir süreci gerektirir. Bu zorlu durum, birey üzerinde mental, fiziksel ve ekonomik stresin artmasına neden olur (Shinonaga ve Arita 2012). Gelişmiş ülkelerdeki çocuklarda son yirmi yılda önemli derecede azalan diş çürüğü, hala dünyanın her yerinde yetişkin ve çocuklar için önemli bir problemdir (Çakır vd. 2010). Yapılan araştırmalar; tükürük, kalsiyum, fosfat, protein, florür ve antibakteriyel bileşenler veya ajanlar gibi koruyucu faktörler aracılığıyla çürüğün önlenebileceğini ya da azaltılabileceğini bildirmektedir (Featherstone 2000). Çürük riskinin azaltılmasında karyojenik bakteri (*S. mutans*) sayısının düşürülmesi izlenecek yollardan biridir. Dental alanda antibakteriyel özelliğe sahip malzemelerin kullanılması sekonder çürüklerin azaltılması ve restorasyon/protez yenilenme süresinin uzatılması açısından da büyük avantaj sağlar. Dental kompozitlere antibakteriyel özellik kazandırmak için Çizelge 2.1'de verilen salınabilen ve salınamayan ajanlar kullanılmaktadır. Salınabilen –çözünebilen- ve salınamayan –çözünemeyen- ajanların kompoziti oluşturan bileşenlerden doldurucuya ve matrise ilave edilmesi olarak tanımlanan modifikasyon işlemleri ile gerçekleşmektedir (Beyth vd. 2014).

Çizelge 2.1. Dental kompozitlere antibakteriyel özellik kazandırılmasında kullanılan ajanlar (Beyth vd. 2014)

	Anorganik partikül modifikasyonu	Organik matris modifikasyonu
Salınabilen ajanlar	-Stronsiyum florür (SrF_2) -İtterbiyum triflorür (YbF_3) -Gümüş iyonları (Ag^{+2}) -Ag-Si camı - ZnO	-Akrilik-Amin-HF tuzları -Akrilik-Amin-BF_3 -Klor heksidin -Benzalkonyum klorür -Setil piridinyum klorür (CTAC) -Kitosan
Salınamayan ajanlar	-Gümüş destekli partiküller -Metakriloksi dodesil piridinyum bromür (MDPB)	-Triklosan -Quaterner amonyum polietil imin (QPEI)

Antibakteriyel özellikli bu bileşikler demineralizasyonun azalmasını ve remineralizasyonun artmasını sağlarken mikrobiyal büyümeyi ve metabolizmasını inhibe eder.

Yapılan çalışmalar yaygın olarak kullanılan ZnO nanopartiküllerinin nano gümüşe (nano-Ag) benzer şekilde antibakteriyel etki gösterdiğini ortaya koymuştur (Jones vd. 2008). Nano-Ag partikülleri içeren kompozitlerin antibakteriyel etkisi nano-ZnO içerenlerinkinden daha yüksektir. Ancak, nano-Ag partikülleri dental kompozitlerde renklenmeye sebep olur ve bu durum kullanımı sınırlar (Sevinç ve Hanley 2010). Nano-ZnO partiküllerinin antibakteriyel etkinliği için farklı mekanizmalar önerilmektedir. Nano-ZnO partikülünün antibakteriyel etki mekanizmalarından biri modifiye edilmiş hücre membran aktivitesi ve oksidatif stres şeklindedir. Bu partiküller planktonik mikropların büyümesini inhibe eden hidrojen

peroksit gibi aktif oksijen türlerini üretirler (Xie vd. 2011). Nano-ZnO partikülleri insan hücreleri üzerinde minimal etkili iken bakteriye karşı selektif toksisiteye sahiptir (Sharma vd. 2009). Nano-ZnO partikülleri için önerilen bir diğer antibakteriyel etki mekanizması ise, bakterinin büyüme ortamına geçen Zn^{+2} iyonlarının dental biyofilmlerin enzimatik aktivitesini sağlayan magnezyum iyonları ile yer değiştirmesi sonucu enzimin etkisiz hale gelmesiyle şeker sindirimi ve aktif taşınımın yavaşlaması şeklindedir (Gu vd. 2012).

2.5. Dental Kompozitlere Hidrofob Özellik Kazandırılması

Katı yüzeylerin özelliklerinden biri olan yüzey ıslanabilirliği, sıvının katı yüzey ile temas kurabilme becerisidir. Sıvının katı yüzeyindeki temas durumunu Yunancadan gelen -phobos ve -philia ön eklerini kullanarak sınıflandırmak mümkündür. Yunancada "hydro" kelimesi su, "phobos" kelimesi korku, "philia" kelimesi ise arkadaşlık anlamına gelir. Bu kelimelerin sırası ile birleşiminden hidrofobik; su sevmeyen, hidrofilik ise su seven anlamına gelir. Hidrofilik ve hidrofobik özellik sırasıyla moleküllerin polar ve apolar yapıda olmaları ile doğrudan ilişkilidir.

Dental kompozitlerin organik matrisini oluşturan dimetakrilat esaslı monomerlerin polar yapıda olması %0,02-0,6 arasında değişebilen su emilimine ve hidroskobik genleşmesine sebep olmaktadır (Peutzfeldt 1997). Yapılan araştırmalarda kompozitlerde meydana gelen hidroskobik genleşmenin polimerizasyon büzülmesinden kaynaklanan stresi ve çatlakları azalttığı bildirilmiştir (Asmussen ve Jorgensen 1972). Diğer taraftan su emilimi ve çözünürlük kompozit mekanik özelliklerinin azalması, partikül ile bağlayıcı ajan arasındaki bağın hidrolitik bozunması, partikül-matris bağının zayıflaması, organik matrisin yumuşaması, reaksiyona girmeyen monomer kalıntılarının ve monomer safsızlıklarının salınımı gibi problemlere neden olmaktadır (Soderholm 1981, Soderholm vd. 1984, Soderholm ve Roberts 1990). Çözünürlük sonucu salınan bu maddeler bakteri büyümesine, alerjik reaksiyon gelişimine, ikincil çürüklerin oluşumuna, biyouyumluluğun düşmesine neden olmaktadır. Geliştirilen kompozit malzemelerde su emilimi ve çözünürlük değerlerinin düşürülmesi son derece önemli olduğundan, dental kompozitlerde kullanılmak üzere hidrofobik karakterli dimetakrilat esaslı monomerler geliştirilmiştir. Örneğin, yapısında bulunan hidroksil gruplarından kaynaklı hidrofilik karakterin azaltılması amacıyla BISEMA gibi BISGMA'nın hidroksillenmemiş homologları geliştirilmiştir. Hidrofobik karakterli monomer üretimindeki temel sebep kompozitin işlenmesini kolaylaştırmak ve çapraz bağlanmayı arttırmak olsa da sonuç olarak su emilimini de azaltmıştır (Draughn ve Harrison 1978).

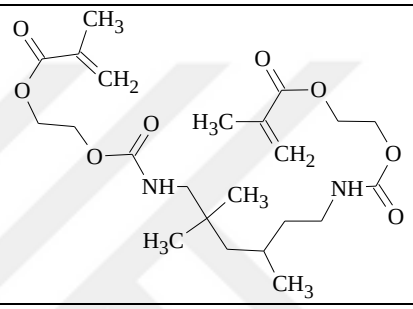
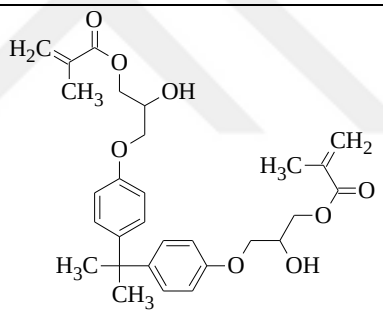
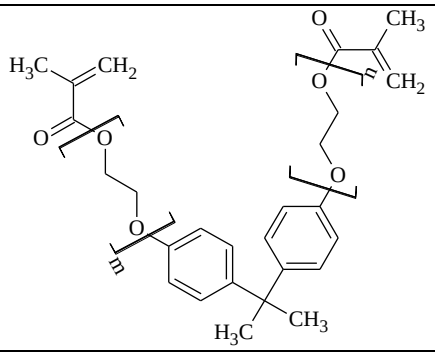
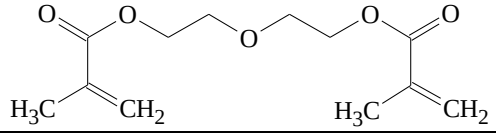
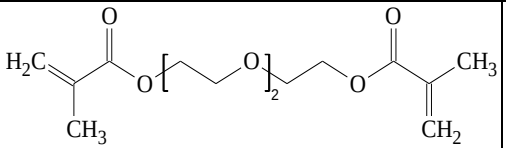
3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

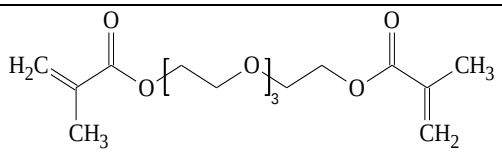
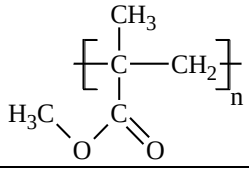
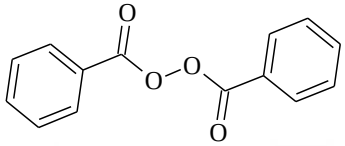
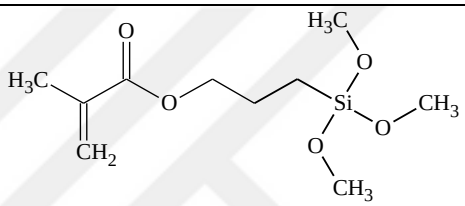
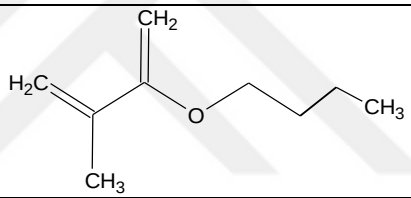
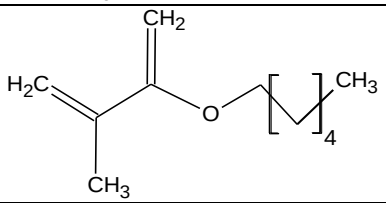
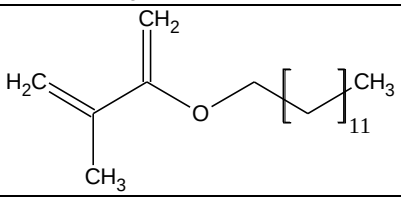
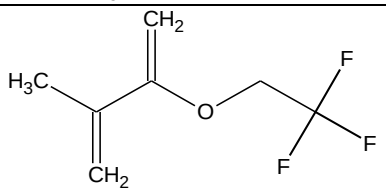
3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Çalışmalar sırasında kullanılan kimyasallar Çizelge 3.1'de verilmiştir. Tüm kimyasallar ticari olarak satın alındıkları saflık derecesinde kullanılmış olup herhangi bir saflaştırma tekniği kullanılmamıştır.

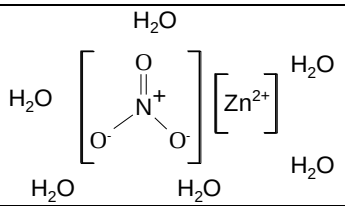
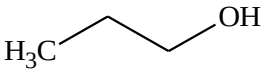
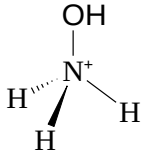
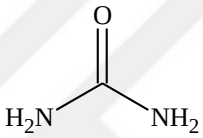
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Kısaltma	Kimyasal Yapı/Formül	Üretici Firma
Üretan dimetakrilat	UDMA		Esschem
Bisfenol A glisidil dimetakrilat	BISGMA		Esschem
Bisfenol A etoksilat dimetakrilat (m+n=3)	BISEMA		Esschem
Dietilen glikol dimetakrilat	DEGDMA		Esstech
Trietilen glikol dimetakrilat	TEGDMA		Esschem

Çizelge 3.1'in devamı

Tetraetilen glikol dimetakrilat	TeEGDMA		Esschem
Polimetil metakrilat	PMMA		-
Benzoil peroksit	BOP		Merck
3-metakriloksi propil trimetoksi silan	MPTS		abcr
Bütil metakrilat	BM		A. Aesar
Hekzil metakrilat	HM		Aldrich
Lauril metakrilat	LM		Aldrich
2,2,2-Trifloro etil Metakrilat	TFM		Aldrich
Silisyumdioksit	M3000-14 µm	SiO_2	Sibelco
Silisyumdioksit	M3500-11 µm	SiO_2	Sibelco
Silisyumdioksit	M4000-5 µm	SiO_2	Sibelco
Silisyumdioksit	M6000-3 µm	SiO_2	Sibelco
Silisyumdioksit	M8000-1,8 µm	SiO_2	Sibelco
Silisyumdioksit	Aerosil R709-40 nm	SiO_2	Evonik

Çizelge 3.1'in devamı

Çinko nitrat hekzahidrat	-		Acros
1-Propanol	-		Sigma
Hidroklorik asit	-	HCl	Merck
Amonyum hidroksit	-		Merck
Sodyum hidroksit	-	NaOH	Merck
Üre	-		Merck

Çalışmalar sırasında kullanılan ana monomerlere (UDMA, BISGMA, BISEMA) ve seyreltici/çapraz bağlayıcı monomerlere (DEGDMA, TEGDMA, TeEGDMA) ait fiziksel özellikler Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Ana monomer ve seyreltici/çapraz bağlayıcı monomerlere ait fiziksel özellikler

Kimyasal Adı	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Viskozite (cP) 25°C
Üretan dimetakrilat	470.563	8500
Bisfenol A glisidil dimetakrilat	512.599	700000
Bisfenol A etoksilat dimetakrilat	496.582	775
Dietilen glikol dimetakrilat	242.271	-
Trietilen glikol dimetakrilat	286.324	-
Tetraetilen glikol dimetakrilat	330.377	-

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Çalışmalar sırasında kullanılan cihazların markaları ve kullanım amaçları Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları

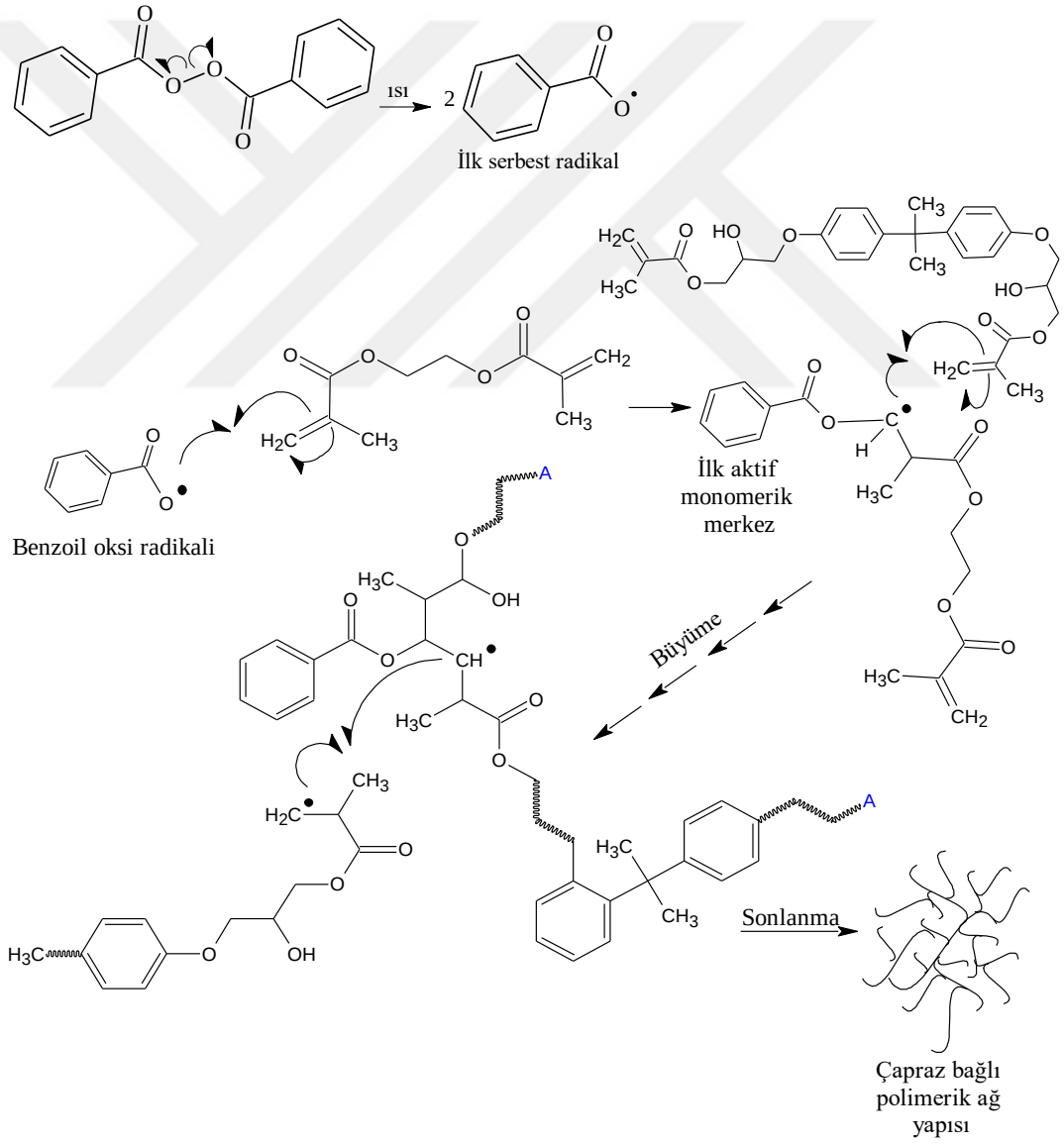
Cihazın Adı	Cihazın Markası	Kullanım Amacı
Terazi	Precisa XB 1220 M	Tartım işlemlerinde kullanılmıştır.
Hassas Terazi	Mettler Toledo TLE204	Tartım işlemlerinde kullanılmıştır.
Magnetik Karıştırıcı	IKA RCT basic	Karıştırma işlemlerinde kullanılmıştır.
Aljinat Mikser	Motion alginate mixer F1	Matris ve kompozit hazırlanmasında kullanılmıştır.
Dijital Kumpas	Bts 150 mm 12403	Kompozitlerin uzunluk, çap ve derinlik ölçümü için kullanılmıştır.
Etüv	Heratherm	Isıtma işlemlerinde kullanılmıştır.
Vakum Etüvü	BINDER	Kurutma işlemlerinde kullanılmıştır.
Hidrotermal Ünite	Berghof BTR 2000	ZnO partiküllerinin sentezlenmesinde kullanılmıştır.
Kül Fırını	Nabertherm	Sentezlenen ZnO partiküllerinin kalsinasyon işleminde kullanılmıştır.
Hidrolik Pres-Sıcak	Yerli üretim	Kalıp içerisinde radikalik polimerizasyonu sağlamak için kullanılmıştır.
Hidrolik Pres-Soğuk	Yerli üretim	Kalıp içerisinde polimerizasyonunun sonlandırılmasında kullanılmıştır.
Mikromotor El aleti	Strong207B/35K	Kompozitlerin kesme işlemlerinde kullanılmıştır.
Zımparalama-Parlatma Cihazı	METKON GRIPO 1V Grinder-Polisher	Kompozitlerin mikroskobik incelemeye uygun hale getirilmesi amacıyla zımparalama ve parlatma işlemlerinde kullanılmıştır.
Üniversal Test Cihazı	SHIMADZU Autograph AGS-X 5kN	Üç nokta eğme ve basma dayanımı ölçümlerinde kullanılmıştır.
Partikül Boyut Ölçüm Cihazı	Malvern Zeta sizer Nano series Nano-ZS	ZnO partiküllerinin boyut analizinde kullanılmıştır.
Termal Gravimetrik Analiz Cihazı	Perkin Elmer STA 8000 Model	Partikül modifikasyon varlığı ve modifikatör miktarının tespitinde kullanılmıştır.
X-ışını Kırınımı Cihazı	Rigaku Geigerflex D Max/B Model	ZnO partiküllerinin kristal yapısının tanımlanmasında kullanılmıştır.
Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı	Micromeritics TriStar II Plus	SiO_2 ve ZnO partiküllerinin yüzey alanlarının ve gözenek dağılımlarının belirlenmesinde kullanılmıştır.
Taramalı Elektron Mikroskobu	Gemini SUPRA 35VP	Kompozit yüzey morfolojisinin ve partiküllerin matris içindeki dağılımlarının belirlenmesinde kullanılmıştır.
Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi	RONTEC GmbH	Kompozit bileşimlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.
Termal Çevrim Cihazı	Akdeniz Üniversitesi Teknik Bilimler MYO (4 TEKNİK)	Kompozitlerin ısıl döngü dayanımının belirlenmesinde kullanılmıştır.

3.2. Metot

Bu bölümde başlatıcı oranının belirlenmesi, organik matris hazırlanması, partikül yüzey modifikasyonu, kompozit yapay diş malzemelerinin hazırlanması, ZnO partikül sentezi, kompozit yapay diş malzemelerine antibakteriyel ve hidrofob özelliklerin kazandırılması ve kompozit malzemelerin kalıplanmasıyla yapay diş geliştirilmesi anlatılmıştır.

3.2.1. Başlatıcı oranının belirlenmesi

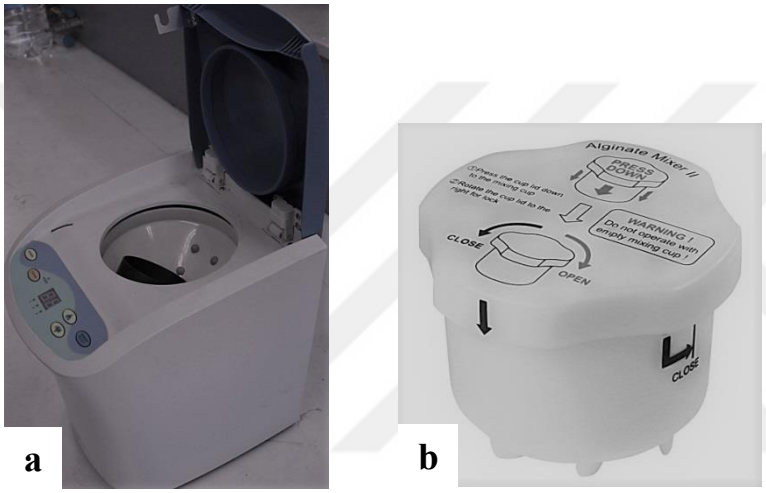
Zincir yapıların oluşum mekanizması olarak bilinen polimerizasyonu başlatmak için kullanılan BOP, ısı aracılığıyla aktivasyon sonucu yüksek enerjili serbest radikal oluşturur. Şekil 3.1'de gösterilen radikalik polimerizasyon mekanizmasına bakıldığında, ilk olarak BOP ısı ile parçalanarak serbest benzoil oksi radikallerini oluşturur.



Şekil 3.1. Radikalik katılma polimerizasyonu mekanizması

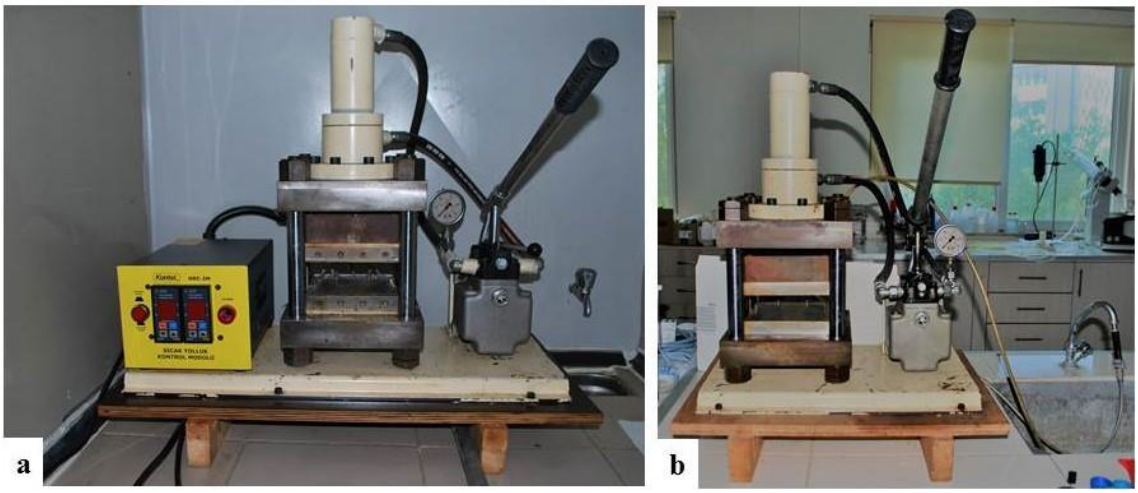
Akrilat esaslı monomer yapılarında bulunan π bağları serbest radikallerle etkileşerek ilk aktif monomerik merkezi verirler. Aktif monomer merkezin diğer monomerlere katılması ile zincir büyümesi başlar ve devam eder. İki aktif merkezin birleşmesiyle polimerleşme sonlanma basamağına geçmiş olur ve böylece zincir büyümesi son bulur.

Organik matris; ana monomer, seyreltici/çapraz bağlayıcı monomer ve ısı ile aktive olan başlatıcıdan oluşmaktadır. Başlatıcı oranının belirlenmesinde ana monomer olarak UDMA, BISGMA, BISEMA ve seyreltici/çapraz bağlayıcı monomer olarak TEGDMA kullanıldı. Radikalik polimerizasyonu başlatmak için ısı ile aktive olan BOP tercih edildi. Karışımların hazırlanmasında Şekil 3.2'de gösterilen aljinat mikser kullanıldı.



Şekil 3.2. Organik matris ve kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan **a)** Aljinat mikser, **b)** Karıştırma kabı

Bu amaç için yapılan çalışmalarda tüm karışımlar aynı şekilde hazırlanmış olup, ağırlıkça %0,025 BOP ile [50:50] oranında [UDMA:TEGDMA] monomer ikilisinden oluşan 10 g organik matris sisteminin hazırlanması örnek olarak verilmiştir: 0,0025 g BOP'un 5 g TEGDMA içinde tamamen çözünmesi sağlandı. Sonra üzerine 5 g UDMA ilave edilerek mikserde 3600 dev/dk dönüş hızında 15 saniye boyunca karıştırıldı. Hazırlanan karışım üçe ayrılıp kalıplara enjekte edildikten sonra her biri 120°C'de 60, 30 ve 15 dakika boyunca sıcak preste polimerleştirildi (Şekil 3.3-a). Ardından polimerleşmenin sonlandırılması için kalıp soğuk prese aktarıldı (Şekil 3.3-b). Örneklerin kalıptan çıkarılmaları ve yapışkanlıkları dikkate alınarak uygun BOP oranı belirlendi.



Şekil 3.3. Organik matris ve kompozitlerin polimerleştirilmesinde kullanılan **a)** Sıcak pres, **b)** Soğuk pres

UDMA, BISGMA ve BISEMA ile TEGDMA'nın ağırlıkça [50:50] oranında oluşturdukları monomer ikililerine ağırlıkça %0,025; %0,25; %0,5 ve %1 BOP ilavesiyle organik matrisler hazırlandı. Değişen matris bileşimlerinde polimerleşmenin tamamlandığı ortak paydada kesişen başlatıcı oranına ve polimerleşme süresine sahip koşul saptandı. Numunelerin görsel değerlendirmeleri sonucunda matris bileşimleri için uygun BOP oranının ağırlıkça %0,5 ve polimerleşme süresinin 60 dk olduğu belirlendi.

3.2.2. Organik matris hazırlanması

Organik matris, kompozitlerin belkemiği olarak tanımlanır. Dental kompozitler sürekli organik faz içerisinde kesikli fazın homojen dağıtılması ile hazırlanır. Bölüm 3.2.1'de uygun başlatıcı oranının belirlenmesinden sonra monomer tür ve oranının etkisinin incelenmesi amacıyla UDMA, BISGMA, BISEMA ana monomerleri ile DEGDMA, TEGDMA, TeEGDMA seyreltici/çapraz bağlayıcı monomerlerinden oluşan ikili [ana monomer: seyreltici/çapraz bağlayıcı monomer] ve üçlü [ana monomer(1:1): seyreltici/çapraz bağlayıcı monomer] karışımlar kullanıldı.

Bu amaç için yapılan çalışmalarda tüm karışımlar aynı şekilde hazırlanmış olup, ağırlıkça %0,5 BOP ile [(40:40):20] oranında [(UDMA:BISGMA(1:1)):TEGDMA] monomer üçlüsünden oluşan 10 g organik matris sisteminin hazırlanması örnek olarak verilmiştir: 0,05 g BOP'un 2 g TEGDMA içinde tamamen çözünmesi sağlandı. Sonra üzerine (1:1) oranda 8 g (UDMA:BISGMA) ilave edilerek mikserde 3600 dev/dk dönüş hızında 15 saniye boyunca karıştırıldı. Hazırlanan karışım kalıplara enjekte edildikten sonra belirli sıcaklık ve sürede sıcak preste polimerleştirildi (Şekil 3.2-a). Ardından polimerleşmenin sonlandırılması için kalıp soğuk prese aktarıldı (Şekil 3.2-b). Örneklerin değerlendirilmesinde ISO 4049 numaralı standartta tanımlanan ilgili testler kullanıldı. Eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük testleri sonuçları dikkate alınarak uygun organik matris sistemleri geliştirildi.

Monomer türü ve oranı etkisinin incelenmesi amacıyla hazırlanan sırasıyla ikili ve üçlü monomerlerden oluşan organik matrislere ait detaylı bilgiler Çizelge 3.4 ve 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Monomer türü ve oranı etkisinin incelenmesi için hazırlanan ikili monomerlerden oluşan organik matrislere ait ayrıntılı bilgiler

Ana monomer türü	Seyreltici/çapraz bağlayıcı monomer türü	[Ana monomer: Seyreltici/çapraz bağlayıcı monomer] oranı
UDMA	DEGDMA	70:30
		80:20
		90:10
	TEGDMA	70:30
		80:20
		90:10
	TeEGDMA	70:30
		80:20
		90:10
BISGMA	DEGDMA	70:30
		80:20
		90:10
	TEGDMA	70:30
		80:20
		90:10
	TeEGDMA	70:30
		80:20
		90:10
BISEMA	DEGDMA	70:30
		80:20
		90:10
	TEGDMA	70:30
		80:20
		90:10
	TeEGDMA	70:30
		80:20
		90:10

Çizelge 3.5. Monomer türü ve oranı etkisinin incelenmesi için hazırlanan üçlü monomerlerden oluşan organik matrislere ait ayrıntılı bilgiler

Ana monomer türü	Seyreltici/çapraz bağlayıcı monomer türü	[Ana monomer(1:1): Seyreltici/çapraz bağlayıcı monomer] oranı
(UDMA:BISGMA)	DEGDMA	(35:35):30
		(40:40):20
		(45:45):10
	TEGDMA	(35:35):30
		(40:40):20
		(45:45):10
	TeEGDMA	(35:35):30
		(40:40):20
		(45:45):10
(UDMA:BISEMA)	DEGDMA	(35:35):30
		(40:40):20
		(45:45):10
	TEGDMA	(35:35):30
		(40:40):20
		(45:45):10
	TeEGDMA	(35:35):30
		(40:40):20
		(45:45):10
(BISGMA:BISEMA)	DEGDMA	(35:35):30
		(40:40):20
		(45:45):10
	TEGDMA	(35:35):30
		(40:40):20
		(45:45):10
	TeEGDMA	(35:35):30
		(40:40):20
		(45:45):10

Geliştirilen dört katmanlı yapay dişin kesici ön yüzeyinde (KÖK) ve çekirdeğinde (ÇEK) kullanılmak üzere hazırlanan kompoziti oluşturan matrisin uygun viskoziteye sahip olması ve ≥100 MPa eğme dayanımı şartını sağlaması nedeniyle [(40:40):20] oranına sahip [(UDMA:BISGMA):TEGDMA] bileşimli Organik Matris-I tercih edilmiştir. Organik matrislerin hazırlanmasında bileşimin işlenebilirliği, kalıplanması ve çıkarılması aşamalarını içeren standarta uygun numunelerin hazırlanması açısından monomer bileşimi oranı [80:20] olarak saptanmıştır.

Arka alt/üst dişlerdeki çiğneme kuvvetlerine karşı koyabilen kompozit sistemin geliştirilmesi için partikül oranının arttırılması gereklidir. Partikül oranı arttırılırken

düşünülmesi gereken en önemli nokta ise partiküllerin matris tarafından ıslatılabilirliği olduğundan düşük viskoziteye sahip ikinci bir matris bileşiminin geliştirilmesi gerekmektedir. Bundan sonraki yapılan parametrik çalışmalarda daha düşük viskoziteye sahip monomer bileşimi/oranı'nın saptanmasının yanısıra tüm endüstriyel alanlarda kısa ısıl işlem süreçlerinde hazırlanabilen kompozitlerin tercih ediliyor olmalarından dolayı polimerizasyon süresinin kısaltılması da amaçlanmıştır. Polimerizasyon süresinin kısaltılması amacıyla ilk olarak başlatıcı oranının etkisi incelenmiştir. Hazırlanan ikili monomer karışımından oluşan organik matrislerine ait detaylı bilgiler Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Başlatıcı oranı etkisinin incelenmesi için hazırlanan ağırlıkça [80:20] oranında ikili monomer karışımından oluşan matrislere ait ayrıntılı bilgiler

Ana monomer türü	Seyreltici/çapraz bağlayıcı monomer türü	Başlatıcı oranı (a/a)% Sıcaklık/Süre (°C/dk)
UDMA	DEGDMA	0,5; 1; 1,5; 2; 2,25 120/15
	TEGDMA	
	TeEGDMA	
BISGMA	DEGDMA	
	TEGDMA	
	TeEGDMA	
BISEMA	DEGDMA	
	TEGDMA	
	TeEGDMA	

Polimer matris içindeki başlatıcı miktarının artması, eğme dayanımı değerlerinin yükselmesine neden olduğundan bundan sonraki hazırlanan sistemlerde ağırlıkça %2 BOP kullanılmasına karar verilmiştir. Polimerizasyon süresinin daha da kısaltılması amacıyla yapılan ikinci parametrik çalışmada ise eğme dayanımı üzerine polimerizasyon süresinin etkisi incelenmiş olup hazırlanan matrislere ait detaylı bilgiler Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Polimerleşme süresi etkisinin incelenmesi için hazırlanan ağırlıkça [80:20] oranında ikili monomer karışımından oluşan matrislere ait ayrıntılı bilgiler

Ana monomer türü	Çapraz bağlayıcı monomer türü	Başlatıcı oranı (a/a)% Sıcaklık/Süre (°C/dk)
UDMA	DEGDMA	2 120/15-120/10-120/5
	TEGDMA	
	TeEGDMA	
BISGMA	DEGDMA	
	TEGDMA	
	TeEGDMA	
BISEMA	DEGDMA	
	TEGDMA	
	TeEGDMA	

Polimerleşme süresinin matrisin fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi çalışmalarında sürenin azaltılması, eğme dayanımlarında düşmelere neden olmuştur. Deneysel bulgular değerlendirildiğinde polimerizasyon süresinin 15 dakika olmasına karar verilmiştir. Monomer oranı, BOP miktarı ve polimerizasyon süresinin belirlenmesinden sonra bileşim olarak işlenebilirliği, kalıplanması ve çıkarılması ile standarta uygun bileşimin saptanması için [(40:40):20] oranında [(ana monomerler(1:1)):seyreltici/çapraz bağlayıcı monomer] bileşimlerinin eğme dayanımı üzerine etkileri incelenmiştir. Hazırlanan matris sistemlerine ait detaylı bilgiler Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.8. Monomer türünün etkisinin incelenmesi için hazırlanan ağırlıkça [(40:40):20] oranında üçlü monomer karışımından oluşan matrislere ait ayrıntılı bilgiler

Ana monomer türü/oranı	Seyreltici/çapraz bağlayıcı monomer türü
UDMA:BISGMA(1:1)	DEGDMA
	TEGDMA
	TeEGDMA
UDMA:BISEMA(1:1)	DEGDMA
	TEGDMA
	TeEGDMA
BISGMA:BISEMA(1:1)	DEGDMA
	TEGDMA
	TeEGDMA

(sabit= %2 BOP; 120°C/15dk)

Bu çalışmaya ait sonuçlara göre; BISGMA'nın sertlik, UDMA'nın esneklik kazandırmasının ve TEGDMA'nın uygun reaktiviteye ve viskoziteye sahip olmasının yanısıra yüksek eğme dayanımı değerine sahip olması nedeniyle detayları Çizelge

3.9'da verilen farklı oranlardaki [(UDMA:BISGMA):TEGDMA] bileşiminin eğme dayanımı üzerine etkileri incelenmiştir.

Çizelge 3.9. [(UDMA:BISGMA):TEGDMA] matris karışımında üçlü monomer oranının etkisinin incelenmesi için hazırlanan sistemlere ait ayrıntılı bilgiler

[(Ana monomerler):Çapraz bağlayıcı monomer] oranı
[(40:40):20]
[(50:30):20]
[(60:20):20]
[(70:10):20]
[(80:10):10]

(sabit= %2 BOP; 120°C/15dk)

Arka alt/üst dişlerdeki çiğneme kuvvetlerine karşı koyabilmesi için beklenen mekanik dayanım boyun kısmında (BOY) ve kesici arka yüzeyinde (KAK) kullanılacak olan kompozit diş malzemelerin hazırlanmasında belirleyici olmuştur. Bu kapsamda hazırlanan kompoziti oluşturan matrisin yüksek miktarlarda partikül ile çalışmaya uygun viskoziteye sahip olması ve ≥100 MPa eğme dayanımı şartını sağlaması nedeniyle [(80:10):10] oranına sahip [(UDMA:BISGMA):TEGDMA] bileşimli Organik Matris-II seçilmiştir.

3.2.3. Partikül yüzey modifikasyonu

Hidrofobik karakterli organik matris ile hidrofilik karakterli anorganik partiküller arasında güçlü bağ oluşturarak arayüzdeki bağlanmanın gerçekleşmesi için partikül yüzeyleri modifiye edildi. Böylece, partikül yüzeylerinde metakrilat fonksiyonel grubun olması sağlandı. Fadeev ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya göre, metal oksit yüzeylerinin farklı silan bileşikleriyle modifikasyonunda 1 nm^2'lik partikül yüzeyinin 3-4.5 grup ile modifiye edilebileceği önerilmektedir (Fadeev vd. 2002). Tez kapsamında yapılan partikül modifikasyonlarında çıkış noktası olarak bu öneri dikkate alınmıştır. Buna göre, önerideki modifikasyon oranının minimum ve maksimum değerleri esas alınarak modifikatör miktarları hesaplandı. Partikül yüzeylerinin fonksiyonel hale getirilmesinde modifikatör olarak 3-metakriloksi propil trimetoksi silan (MPTS) bileşiği kullanıldı.

Bu amaç için yapılan çalışmalarda tüm partikül modifikasyonları aynı şekilde yapılmış olup, mikron boyuta sahip M8000 partikül yüzeyini 3 grup/nm^2 ile modifiye etmek için kullanılan MPTS miktarının hesaplanması örnek olarak aşağıda verilmiştir:

Teorik yüzey alanı 8 m^2/g olan M8000 partikülünün 1 gramını modifiye etmek için gerekli MPTS grup sayısı $= \frac{8x10^{18}\ nm^2/g\ x3\ grup}{1nm^2}$ (3.1)

eşitliğinden $3x10^{19}$ olarak hesaplandı ve mol birimi üzerinden MPTS miktarı 1,0 g olarak bulundu. Partiküller n-hekzan ile karıştırıldı ve üzerine n-hekzanda seyreltilmiş MPTS damla damla ilave edildi. Karışım iki saat boyunca 50°C'de 1200 rpm'de karıştırıldı ve sonrasında 60ºC'de kurutuldu.

Optimum modifikatör miktarının belirlenmesi amacıyla, Çizelge 3.10'da verilen partikül yüzey modifikasyon oranlarını kapsayan çalışmalar yapılmıştır.

Çizelge 3.10. ZnO ve SiO_2 partikül yüzey modifikasyon oranları

Partikül türü	BET yüzey alanı (m^2/g)	Birim yüzey alanı başına düşen modifikatör sayısı (grup/nm^2)	Ağırlıkça modifikasyon oranı (%)
ZnO	41,9	1,2; 2,5; 3; 4,5	2,00; 4,30; 5,20; 7,70
M8000	8,0	3; 4,5; 7,6; 15,1	1,00; 1,50; 2,50; 5,00
M6000	5,0	3; 4,5; 12,1; 24,2	0,63; 1,00; 2,50; 5,00
M4000	3,5	3; 4,5; 6,9; 17,3; 34,6	0,43; 0,65; 1,00; 2,50; 5,00
M3500	2,0	3; 4,5; 9,1; 12,1; 30,3; 60,6	0,25; 0,37; 0,75; 1,00; 2,50; 5,00
M3000	1,5	3; 4,5; 9,7; 16,2; 40,4; 80,8	0,19; 0,28; 0,60; 1,00; 2,50; 5,00

Uygun modifikatör oranının belirlenmesinde, yüzeyleri modifiye edilmiş partikülün organik matris içerisine katkılanması ile hazırlanmış kompozitin işlenme kolaylığı ve BS EN ISO 4049 numaralı standartta tanımlanan eğme dayanımı testinin sonuçları dikkate alındı.

3.2.4. Kompozit yapay diş malzemelerinin hazırlanması

Kompozit yapay diş malzemelerinin geliştirilmesinde kesikli faz olarak nano ve mikron boyutuna sahip anorganik partiküller kullanıldı. Yüzeyi modifiye edilmiş ve ticari olarak temin edilen Aerosil R709 silika nanometrik boyuta sahip anorganik partikül olarak kullanıldı. Mikron boyuta sahip partikül olarak ise yüzey modifikasyonları yapılan ve ticari olarak M8000, M6000, M4000, M3500 ve M3000 kodlarına sahip Çizelge 3.1'de ayrıntıları verilen silika partikülleri kullanıldı.

Kompozitlerin hazırlanması ile ilgili yapılan çalışmalarda tüm karışımlar aynı şekilde hazırlanmış olup, ağırlıkça %42 oranında [R709-M8000(1:1)] partikül karışımı, %28 oranında PMMA organik partikülleri ve %30 oranında [(40:40):20] bileşimine sahip [(UDMA:BISGMA(1:1)):TEGDMA] monomer üçlüsünü içeren 10 g kompozitin hazırlanması örnek olarak verilmiştir:

0,05 g BOP'un 0,6 g TEGDMA içinde tamamen çözünmesi sağlandı. Sonra üzerine (1:1) oranda 2,4 g (UDMA:BISGMA) ilave edilerek mikserde 3600 dev/dk dönüş hızında 15 saniye boyunca karıştırıldı. Hazırlanan organik matrise sırasıyla 2,8 g PMMA ve 4,2 g [R709-M8000] partikül karışımı ilave edildi. Karışım kalıplara enjekte edildikten sonra belirli sıcaklık ve sürede sıcak preste polimerleştirildi (Şekil 3.2-a). Ardından polimerleşmenin sonlandırılması için kalıp soğuk prese aktarıldı (Şekil 3.2-b). Örneklerin değerlendirilmesinde ISO 4049 numaralı standartta tanımlanan eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük testlerinin sonuçları dikkate alınarak uygun kompozitler geliştirildi.

Ağırlıkça [(40:40):20] oranında [(UDMA:BISGMA(1:1)):TEGDMA] içeren Organik Matris-I'in kullanılmasıyla parametrik çalışmalar kapsamında yapılan ve Çizelge 3.11-3.19'da detayları verilen kompozitler hazırlanmıştır.

Ağırlıkça [nm/µm] partikül oranı ve mikron partikül boyutu etkisinin incelenmesi amacıyla yalnızca R709, [R709-mikron] partikül ikililerini ve [R709-mikron] ile diğer mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu partikül üçlülerini içeren kompozitler hazırlanmıştır. 1,8 µm boyuta sahip M8000 ile hazırlanan sistemlere ait detaylı bilgiler Çizelge 3.11'de verilmiştir.

Çizelge 3.11. Ağırlıkça [nm/µm] partikül oranı ve partikül boyutu etkisinin incelenmesi için hazırlanan yalnızca R709, [R709-M8000] partikül ikililerini ve [R709-M8000] ile diğer mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu partikül üçlülerini içeren kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler

Matris bileşimi	Ağırlıkça [nm/µm] oranı	nano-R709 oranı (%)	Mikron partikül türleri/oranı (%)
[(UDMA:BISGMA(1:1)):TEGDMA] [(40:40):20]	-	42	-
	-	-	M8000/42
	1	21	M8000/21
	0,45	13	M8000/29
	0,45	13	M8000-M6000 (1:1)/29
	0,45	13	M8000-M4000 (1:1)/29
	0,45	13	M8000-M3500 (1:1)/29
	0,45	13	M8000-M3000 (1:1)/29

(Sabit= [Matris]: %30; [PMMA]: %28; [toplam partikül]: %42; [MPTS]: %5; [BOP]: %0,5; sıcaklık: 120°C; polimerizasyon süresi: 60 dk)

Mikron boyuttaki bir diğer partikül olan 3 µm boyuta sahip M6000'nin R709 ile oluşturduğu partikül ikilileri ve üçlüleri ile hazırlanan sistemlere ait detaylı bilgiler Çizelge 3.12'de verilmiştir.

Çizelge 3.12. Ağırlıkça [nm/µm] partikül oranı ve partikül boyutu etkisinin incelenmesi için hazırlanan yalnızca R709, [R709-M6000] partikül ikililerini ve [R709-M6000] ile diğer mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu partikül üçlülerini içeren kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler

Matris bileşimi	Ağırlıkça [nm/µm] oranı	nano-R709 oranı (%)	Mikron partikül türleri/oranı (%)
[(UDMA:BISGMA(1:1)):TEGDMA] [(40:40):20]	-	42	-
	-	-	M6000/42
	1	21	M6000/21
	0,45	13	M6000/29
	0,45	13	M6000-M8000 (1:1)/29
	0,45	13	M6000-M4000 (1:1)/29
	0,45	13	M6000-M3500 (1:1)/29
	0,45	13	M6000-M3000 (1:1)/29

(Sabit= [Matris]: %30; [PMMA]: %28; [toplam partikül]: %42; [MPTS]: %5; [BOP]: %0,5; sıcaklık: 120°C; polimerizasyon süresi: 60 dk)

Çizelge 3.13'de ise 5 µm boyutundaki M4000'nin R709 ile oluşturduğu partikül ikilileri ve üçlüleri ile hazırlanan sistemlere ait detaylı bilgiler verilmiştir.

Çizelge 3.13. Ağırlıkça [nm/µm] partikül oranı ve partikül boyutu etkisinin incelenmesi için hazırlanan yalnızca R709, [R709-M4000] partikül ikililerini ve [R709-M4000] ile diğer mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu partikül üçlülerini içeren kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler

Matris bileşimi	Ağırlıkça [nm/µm] oranı	nano-R709 oranı (%)	Mikron partikül türleri/oranı (%)
[(UDMA:BISGMA(1:1)):TEGDMA] [(40:40):20]	-	42	-
	-	-	M4000/42
	1	21	M4000/21
	0,45	13	M4000/29
	0,45	13	M4000-M8000 (1:1)/29
	0,45	13	M4000-M6000 (1:1)/29
	0,45	13	M4000-M3500 (1:1)/29
	0,45	13	M4000-M3000 (1:1)/29

(Sabit= [Matris]: %30; [PMMA]: %28; [toplam partikül]: %42; [MPTS]: %5; [BOP]: %0,5; sıcaklık: 120°C; polimerizasyon süresi: 60 dk)

Çizelge 3.14'te 11 µm boyutundaki M3500'ün R709 ile oluşturduğu partikül ikilileri ve üçlüleri ile hazırlanan sistemlere ait detaylı bilgiler verilmiştir.

Çizelge 3.14. Ağırlıkça [nm/µm] partikül oranı ve partikül boyutu etkisinin incelenmesi için hazırlanan yalnızca R709, [R709-M3500] partikül ikililerini ve [R709-M3500] ile diğer mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu partikül üçlülerini içeren kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler

Matris bileşimi	Ağırlıkça [nm/µm] oranı	nano-R709 oranı (%)	Mikron partikül türü/oranı (%)
[(UDMA:BISGMA(1:1)):TEGDMA] [(40:40):20]	-	42	-
	-	-	M3500/42
	1	21	M3500/21
	0,45	13	M3500/29
	0,45	13	M3500-M8000 (1:1)/29
	0,45	13	M3500-M6000 (1:1)/29
	0,45	13	M3500-M4000 (1:1)/29
	0,45	13	M3500-M3000 (1:1)/29

(Sabit= [Matris]: %30; [PMMA]: %28; [toplam partikül]: %42; [MPTS]: %5; [BOP]: %0,5; sıcaklık: 120°C; polimerizasyon süresi: 60 dk)

Son olarak, 14 µm boyutundaki M3000'ün R709 ile oluşturduğu partikül ikilileri ve üçlüleri ile hazırlanan sistemlere ait detaylı bilgiler Çizelge 3.15'de verilmiştir.

Çizelge 3.15. Ağırlıkça [nm/µm] partikül oranı ve partikül boyutu etkisinin incelenmesi için hazırlanan yalnızca R709, [R709-M3000] partikül ikililerini ve [R709-M3000] ile diğer mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu partikül üçlülerini içeren kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler

Matris bileşimi	Ağırlıkça [nm/µm] oranı	nano-R709 oranı (%)	Mikron partikül türleri/oranı (%)
[(UDMA:BISGMA(1:1)):TEGDMA] [(40:40):20]	-	42	-
	-	-	M3000/42
	1	21	M3000/21
	0,45	13	M3000/29
	0,45	13	M3000-M8000 (1:1)/29
	0,45	13	M3000-M6000 (1:1)/29
	0,45	13	M3000-M4000 (1:1)/29
	0,45	13	M3000-M3500 (1:1)/29

(Sabit= [Matris]: %30; [PMMA]: %28; [toplam partikül]: %42; [MPTS]: %5; [BOP]: %0,5; sıcaklık: 120°C; polimerizasyon süresi: 60 dk)

Sonuçlar değerlendirildiğinde, kompozitlerin hazırlanmasında oluşturulan boyut farklılığı eğme dayanımı değerlerini arttırmıştır. En yüksek eğme dayanımı değerleri R709'un sırası ile M6000-M3500, M6000-M3000 ve M4000-M3500 ile oluşturduğu üçlülerle hazırlanan kompozitlerde görülmüş olup ≥100 MPa'dır.

Yapay diş yapımında kullanılan kompozit malzemelerde estetik görünüm, önemli bir fiziksel özelliğidir. Mikron boyuttaki partikül içeren kompozitler değerlendirildiğinde, M8000'in kullanıldığı sistemler yarı-saydam bir görüntüye sahiptir. Bu nedenle, bundan sonra yapılacak çalışmalar için [R709-M8000] partikül ikilisi kullanılmasına karar verilmiş olup nano-mikron boyuta sahip partiküllerin ağırlıkça [nm/µm] oranı 0,45'te sabit tutulmuştur. Toplam anorganik partikül miktarının etkisinin incelenmesi amacıyla matris ve PMMA miktarının azaltılarak toplam partikül oranının ağırlıkça %50, 60 ve 65'e çıkarıldığı kompozitlere ait detaylı bilgiler Çizelge 3.16'da verilmiştir.

Çizelge 3.16. Toplam anorganik partikül miktarı etkisinin incelenmesi için hazırlanan matris ve PMMA miktarının azaltılıp toplam partikül oranının ağırlıkça %50, 60 ve 65'e çıkarıldığı kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler

Matris bileşimi	Matris oranı (%)	PMMA oranı (%)	Toplam partikül oranı (%)	nano-R709 oranı (%)	Mikron partikül oranı (%)
[(UDMA:BISGMA(1:1)):TEGDMA] [(40:40):20]	30	28	42	13,0	29,0
	22	28	50	15,5	34,5
	30	20	50	15,5	34,5
	12	28	60	18,5	41,5
	30	10	60	18,5	41,5
	7	28	65	20,2	44,8
	30	5	65	20,2	44,8

(Sabit= [nm/µm]: 0,45; M8000; [MPTS]: %5; [BOP]: %0,5; sıcaklık: 120°C; polimerizasyon süresi: 60 dk)

Hazırlanan kompozitlere ait eğme dayanımı sonuçları değerlendirildiğinde, daha sonraki çalışmalarda PMMA miktarının düşürülerek toplam katı oranının %60 olmasına karar verilmiştir. Çizelge 3.17'de ise M8000 yerine diğer mikron boyuttaki partiküllerin kullanılarak toplam katının %42'den %60'a arttırılıp hazırlandığı kompozitlere ait detaylı bilgiler verilmiştir.

Çizelge 3.17. Mikron partikül boyutu etkisinin incelenmesi için hazırlanan toplam anorganik partikül oranının %60'a çıkarıldığı kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler

Matris bileşimi	Mikron partikül türü
[(UDMA:BISGMA(1:1)):TEGDMA] [(40:40):20]	M8000
	M6000
	M4000
	M3500
	M3000

(Sabit= [Matris]: %30; [PMMA]: %10; [toplam partikül]: %60; [nm/µm]: 0,45; [MPTS]: %5; [BOP]: %0,5; sıcaklık: 120°C; polimerizasyon süresi: 60 dk)

Yapılan çalışmalar sonucunda %60 oranında [R709-M3000] partikül ikilisi içeren kompozitin en yüksek eğme dayanımı değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, M3000'ün diğer mikron boyuttaki partiküller ile oluşturduğu üçlülerinin kullanılarak toplam anorganik partikül oranının %60'a çıkarıldığı kompozitler hazırlanmıştır. Sistemlere ait detaylı bilgiler Çizelge 3.18'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.18. Mikron partikül boyutu etkisinin incelenmesi için hazırlanan M3000'ün diğer mikron boyuttaki partiküller ile oluşturduğu partikül üçlülerinin kullanılarak toplam anorganik partikül oranının %60'a çıkarıldığı kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler

Matris bileşimi	Mikron partikül türü
[(UDMA:BISGMA(1:1)):TEGDMA] [(40:40):20]	M3000-M8000 (1:1)
	M3000-M6000 (1:1)
	M3000-M4000 (1:1)
	M3000-M3500 (1:1)

(Sabit= [Matris]: %30; [PMMA]: %10; [toplam partikül]: %60; [nm/µm]: 0,45; [MPTS]: %5; [BOP]: %0,5; sıcaklık: 120°C; polimerizasyon süresi: 60 dk)

Partikül ikilisini ve üçlüsünü içeren kompozitlerde toplam anorganik katı miktarının %42'den %60'a çıkartılması ile eğme dayanımı değerlerinde belirgin bir artma görülmüştür. Toplam katı oranının %60 olduğu kompozitler kendi içinde kıyaslandığında eğme dayanımı değerlerinde belirgin farklılıklar gözlenmemiştir. Hazırlanan kompozitlerin tümü değerlendirildiğinde ise yüksek değere sahip R709-M3000] partikül ikilileri ile [R709-M3000-M3500] partikül üçlüsünü içeren sistemler optik geçirgenliğin daha az olduğu yapay diş katmanlarından ÇEK'te kullanılmaya uygun olduğundan su emilimi ve çözünürlük davranışları değerlendirilmiştir.

Değişen başlatıcı oranı ve polimerleşme sıcaklığı/süresi parametrelerinin incelendiği ve Çizelge 3.19'da ayrıntıları verilen çalışmalar kapsamında hazırlanan kompozitlerde, yapay dişin kesici ön katmanı için gerekli yüksek ışık geçirgenliğini sağlayacak [R709-M8000] partikül ikilisi kullanılmaya devam edilmiştir.

Çizelge 3.19. Değişen başlatıcı oranı ve polimerleşme sıcaklığı/süresi etkisinin incelenmesi için hazırlanan [R709-M8000] partikül ikilisinin kullanıldığı kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler

Matris bileşimi	BOP oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
[(UDMA:BISGMA(1:1)):TEGDMA] [(40:40):20]	0,5	120	60
	0,5	120	30
	0,5	120	15
	1	120	15
	1,5	120	15
	2	120	15
	2	150	15
	2	170	15

(Sabit= [Matris]: %30; [PMMA]: %10; [toplam partikül]: %60; [nm/µm]: 0,45; M8000; [MPTS]: %5)

Eğme dayanımı testi sonuçları değerlendirildiğinde, BOP'un ağırlıkça %2 oranında kullanılmasına ve kompozitlerin 120°C'de 15 dakika polimerleştirilmesine karar verilmiştir.

Mikron boyuttaki anorganik partiküllerin yüzey modifikasyonlarının eğme dayanımı üzerine etkisi incelenerek uygun modifikasyon oranlarının belirlenmesi amacıyla hazırlanan kompozitlere ait detaylı bilgiler Çizelge 3.20'de verilmiştir.

Çizelge 3.20. Modifikasyon oranı etkisinin incelenmesi için hazırlanan R709 ile yüzeyleri farklı oranlarda modifiye edilmiş mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu ikililerin kullanıldığı kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler

Mikron partikül türü	M8000	M6000	M4000	M3500	M3000
Modifikasyon oranı (%)	1,00; 1,50; 2,50; 5,00	0,63; 1,00; 2,50; 5,00	0,43; 0,65; 1,00; 2,50; 5,00	0,25; 0,37; 0,75; 1,00; 2,50; 5,00	0,19; 0,28; 0,60; 1,00; 2,50; 5,00
Matris bileşimi	[(UDMA:BISGMA(1:1)):TEGDMA] [(40:40):20]				

(Sabit= [Matris]: %30; [PMMA]: %10; [toplam partikül]: %60; [nm/µm]: 0,45; [BOP]: %2; sıcaklık: 120°C; polimerizasyon süresi: 15 dk)

Partiküllerin organik matris içerisine katkılanması ile hazırlanmış kompozitin işlenme kolaylığı da göz önünde bulundurulduğunda; M8000 için ağırlıkça %1.5, diğer mikron boyuttaki partiküller için ağırlıkça %1 uygun modifikasyon oranı olarak tercih edilmiştir. Karar verilen modifikasyon oranlarındaki tüm partiküllerin yapay diş katmanlarından hidrofob özellik kazandırılması hedeflenen KÖK'te kullanılma olasılığı nedeniyle, tüm partikülleri içeren kompozitlerin su emilimi ve çözünürlük davranışları da değerlendirilmiştir.

Bundan sonraki düşük başlatıcı oranı (%0,5) ile yüksek polimerleşme sıcaklık/kısa süre parametrelerinin incelendiği ve Çizelge 3.21'de ayrıntıları verilen çalışmalar kapsamında hazırlanan kompozitlerde de yukarıda belirtilen gerekçe nedeniyle [R709-M8000] partikül ikilisi kullanılmıştır.

Çizelge 3.21. Düşük başlatıcı oranında polimerleşme sıcaklığı/süresi etkisinin incelenmesi için hazırlanan [R709-M8000] partikül ikilisinin kullanıldığı kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler

Matris bileşimi	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
[(UDMA:BISGMA(1:1)):TEGDMA] [(40:40):20]	120	30
	120	15
	150	30
	150	15
	170	30
	170	15

(Sabit= [Matris]: %30; [PMMA]: %10; [toplam partikül]: %60; [nm/µm]: 0,45; M8000; [MPTS]: %1,5; [BOP]: %0,5)

Artan sıcaklıkla beraber eğme dayanımı değerleri azalırken sabit polimerleşme sıcaklığında kompozitlerin eğme dayanımı değerlerinde 15 dk'dan 30 dk'ya belirgin değişim gözlenmemiştir. Bu nedenle, sonraki çalışmalarda polimerleşme için ağırlıkça

%2 BOP kullanılıp uygun sıcaklık/sürenin 120°C/15 dk olarak uygulamaya devam edilmesine karar verilmiştir.

Arka alt/üst dişlerdeki çiğneme kuvvetlerine karşı koyabilmesi için beklenen mekanik dayanım BOY ve KAK'ta kullanılacak olan kompozit diş malzemelerin hazırlanmasında belirleyici olmuştur. Bu nedenle, Organik Matris-II şeklinde kodlanan ağırlıkça [(80:10):10] oranında [(UDMA:BISGMA(1:1)):TEGDMA]'nın kullanılmasıyla yapılan parametrik çalışmalar kapsamında Çizelge 3.21-3.23'de detayları verilen kompozitler hazırlanmıştır. İlk olarak, hazırlanan kompozitin ana bileşenlerinden matrisin yüksek miktarlarda partikül ile çalışmaya uygunluğu eğme dayanımı üzerine toplam anorganik partikül miktarının etkisinin incelenmesi ile değerlendirilmiştir. Bu kapsamda, matris ve PMMA miktarının azaltılarak toplam partikül oranının ağırlıkça %50, 60 ve 65'e çıkarıldığı kompozitlere ait detaylı bilgiler Çizelge 3.22'de verilmiştir.

Çizelge 3.22. Toplam partikül miktarı etkisinin incelenmesi için matris ve PMMA miktarının azaltılıp toplam partikül oranının ağırlıkça %50, 60 ve 65'e çıkarılarak hazırlanan kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler

Matris bileşimi	Matris oranı (%)	PMMA oranı (%)	Toplam partikül oranı (%)	nano-R709 oranı (%)	Mikron partikül oranı (%)
[(UDMA:BISGMA):TEGDMA] [(80:10):10]	30	28	42	13,0	29,0
	22	28	50	15,5	34,5
	30	20	50	15,5	34,5
	12	28	60	18,5	41,5
	30	10	60	18,5	41,5
	7	28	65	20,2	44,8
	30	5	65	20,2	44,8

(Sabit= [nm/µm]: 0,45; M8000; [MPTS]: %1.5; [BOP]: %2; sıcaklık: 120°C; polimerizasyon süresi: 15 dk)

Toplam katının arttırılmasıyla hazırlanan kompozitlere ait eğme dayanımı sonuçları değerlendirildiğinde, daha sonraki çalışmalarda PMMA miktarının düşürülerek toplam katı oranının %65 olmasına karar verilmiştir. Bundan sonraki yapılan çalışmada ise Çizelge 3.23'de ayrıntıları verilen kompozitlerde [nm/µm] oranının hazırlanan kompozitlerin eğme dayanımı değerlerindeki değişime etkisi incelenmiştir.

Çizelge 3.23. Ağırlıkça [nm/µm] partikül oranı etkisinin incelenmesi için hazırlanan [R709-M8000] partikül ikilisinin kullanıldığı kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler

Matris bileşimi	[nm/µm] oranı	nano-R709 oranı (%)	Mikron partikül oranı (%)
[(UDMA:BISGMA):TEGDMA] [(80:10):10]	0,40	18,5	46,5
	0,45	20,2	44,8
	0,57	23,5	41,5

(*Sabit= [Matris]: %30; [PMMA]: %5; [toplam partikül]: %65; M8000,[MPTS]: %1,5; [BOP]: %2; sıcaklık: 120°C; polimerizasyon süresi: 15 dk)*

Kompozitlerde eğme dayanımı üzerine her bir [nm/µm] oranı aynı derecede etki gösterdiğinden 0,40 ve 0,57 olmak üzere alt ve üst oranlar seçilmiştir. Çizelge 3.24'de ise alt ve üst [nm/µm] oranlarının dikkate alındığı, M8000 yerine diğer mikron boyuttaki partiküllerin kullanıldığı ve toplam katının %65'e arttırılarak hazırlandığı kompozitlere ait detaylı bilgiler verilmiştir.

Çizelge 3.24. Mikron partikül boyutu etkisinin incelenmesi için hazırlanan [nm/µm] oranının 0,40 ve 0,57 olduğu, partikül ikililerinin kullanılarak toplam anorganik partikül oranının %60'a çıkarıldığı kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler

Matris bileşimi	[nm/µm] oranı	nano-R709 oranı (%)	Mikron partikül türü /oranı (%)
[(UDMA:BISGMA):TEGDMA] [(80:10):10]	0,40	18,5	M8000/46,5
	0,57	23,5	M8000/41,5
	0,40	18,5	M6000/46,5
	0,57	23,5	M6000/41,5
	0,40	18,5	M4000/46,5
	0,57	23,5	M4000/41,5
	0,40	18,5	M3500/46,5
	0,57	23,5	M3500/41,5
	0,40	18,5	M3000/46,5
	0,57	23,5	M3000/41,5

(Sabit= [Matris]: %30; [PMMA]: %5; [toplam partikül]: %65; [MPTS]: %1,5-1; [BOP]: %2; sıcaklık: 120°C; polimerizasyon süresi: 15 dk)

Daha belirgin eğme dayanımı değerleri her iki [nm/µm] oranında ve [R709-M8000] partikül ikilisinin kullanılarak hazırlandığı kompozitlerde elde edilmiş ve sahip oldukları bu değerlerin yapay diş katmanlarından BOY ve KAK'ta kullanılmaya uygun olması nedeniyle su emilimi ve çözünürlük davranışları değerlendirilmiştir.

3.2.5. ZnO partikül sentezi

Kompozit yapay diş malzemelerinin geliştirilmesi çalışmaları sonucu elde edilen, ilgili testlerden geçmiş uygun sistemlere antibakteriyel özellik kazandırmak için nanometrik boyuta sahip ZnO partikülleri kullanıldı. Bu amaçla hidrotermal ve refluks yöntemle altı ayrı ZnO partikülü sentezlendi. Çizelge 3.25'de ZnO partikül sentezlerine ait deneysel değişkenler yer almaktadır.

Çizelge 3.25. ZnO partikül sentezlerine ait deneysel değişkenler

Kod	Metot	Çözgen	Katalizör	Sıcaklık/Süre (°C/sa)	Kalsinasyon Sıcaklığı/Süre (°C/sa)
HT-1	Hidrotermal	n-PrOH	HCl	225/5	-
HT-2	Hidrotermal	n-PrOH	HCl	225/5	-
R-1	Refluks	H_2O	H_2N-CO-NH_2	70/12	450/3
R-2	Refluks	H_2O	NH_4OH	130/3	450/3
R-3	Refluks	H_2O	NaOH	85/2	450/3
R-4	Refluks	H_2O	H_2N-CO-NH_2	130/3	450/3

Hidrotermal yöntemle H_2O/Zn^{+2} ve katalizör/Zn^{+2} oranları değiştirilerek iki farklı bileşime sahip olarak hazırlanan, sırasıyla HT-1 ve HT-2 olarak adlandırılan çözeltilere ait deneysel oranların detayları Çizelge 3.26'da gösterilmektedir. $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ n-propanol içerisinde oda sıcaklığında çözüldükten sonra sırasıyla katalizör-çözgen ve deiyonize su-çözgen karışımları ilave edildi ve 15 dakika boyunca 500 rpm hızında karıştırıldı. Çözelti hidrotermal reaktör kabına yerleştirilerek 225°C'de 5 saat boyunca bekletildi.

Refluks yönteminde ise H_2O/Zn^{+2} ve katalizör/Zn^{+2} oranları ile ısıl işlem koşulları (sıcaklık/süre) değiştirilerek dört farklı bileşimde çözelti hazırlandı. Sırasıyla R-1, R-2, R-3 ve R-4 olarak adlandırılan bu çözeltilere ait deneysel oranların detayları Çizelge 3.26'da gösterilmektedir. $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ oda sıcaklığında deiyonize içerisinde çözüldükten sonra katalizör-deiyonize su karışımı ilave edildi ve 15 dk boyunca 500 rpm hızında karıştırıldı. Çizelge 3.25'de verilen sıcaklık ve süre koşullarında geri soğutucu altında bekletilerek çöktürülen ZnO partikülleri karışımdan ayrıldıktan sonra yıkandı ve 450°C'de 3 saat boyunca kalsine edildi.

Çizelge 3.26. ZnO partikül sentezlerinde kullanılan bileşenlere ait oranlar

Kod	Katalizör	Zn^{+2}/ çözgen (mol/mol)	Zn^{+2}/H_2O (mol/mol)	katalizör/Zn^{+2} (mol/mol)
HT-1	HCl	$12{,}8x10^{-3}$	$8{,}3x10^{-2}$	5,00
HT-2	HCl	$5{,}7x10^{-3}$	$8{,}3x10^{-2}$	5,00
R-1	H_2N-CO-NH_2	$0{,}9x10^{-3}$	$0{,}9x10^{-3}$	2,00
R-2	NH_3	$0{,}9x10^{-3}$	$0{,}9x10^{-3}$	1,60
R-3	NaOH	$0{,}9x10^{-3}$	$0{,}9x10^{-3}$	0,10
R-4	H_2N-CO-NH_2	$0{,}3x10^{-3}$	$0{,}3x10^{-3}$	0,08

Sentezlenen partiküllerin X-ışını kırınımı, partikül boyutu ölçümü ve yüzey alanı ölçümü analizleri yapıldı, en küçük ve tek tip partikül boyutuna sahip ZnO sentez yöntemi (R-4) seçildi.

3.2.6. Kompozit yapay diş malzemelerine antibakteriyel ve hidrofob özelliklerin kazandırılması

Bu bölüm kapsamında, Bölüm 3.2.4'te detayları verilen kompozitlerin hazırlanmasına ait çalışmaların sonucunda yapay diş katmanlarında kullanılmaya uygun

seçilmiş kompozit yapay diş malzemelerine antibakteriyel ve/veya hidrofob özellik kazandırılması anlatılmıştır.

3.2.6.1. Antibakteriyel özellikli kompozit yapay diş malzemesi hazırlanması

Hazırlanan kompozit yapay diş malzemesinde kullanılan ZnO partiküllerinin matris içindeki dağılımı kompozitin mekanik özelliklerini etkilemektedir. Homojen dağılımı sağlamak ve partikül-matris arayüzey etkileşimini kuvvetlendirmek amacıyla partikül yüzeyleri fonksiyonel silan bileşiği olan MPTS ile modifiye edildi. Modifikasyon işleminde, diğer anorganik partikül yüzeylerinin fonksiyonel hale getirilmesi sırasında kullanılan prosedür uygulandı. Yüzeyi modifiye edilmiş ZnO partikülleri organik matris içerisine organik ve anorganik partikül katkılanması sırasında ilave edildi.

Antibakteriyel özellikli kompozitlerin hazırlanması ile ilgili yapılan çalışmalarda aynı şekilde iki farklı karışım hazırlanmış olup, ağırlıkça %65 oranında R709-M8000 partikül karışımı, %5 oranında PMMA partikülleri ve %30 oranında [(80:10):10] bileşimine sahip [(UDMA:BISGMA(1:1)):TEGDMA] monomer üçlüsü ve ağırlıkça %1 oranında ZnO partikülleri içeren 10 g kompozitin hazırlanması örnek olarak verilmiştir:

0,2 g BOP'un 0,3 g TEGDMA içinde tamamen çözünmesi sağlandı. Sonra üzerine (8:1) oranda 2,7 g (UDMA:BISGMA) ilave edilerek mikserde 3600 dev/dk dönüş hızında 15 saniye boyunca karıştırıldı. Hazırlanan organik matrise sırasıyla 0,5 g PMMA, 6,5 g R709-M8000 partikül karışımı ve 0,1 g ZnO partikülleri ilave edildi. Karışım kalıplara enjekte edildikten sonra belirli sıcaklık ve sürede sıcak preste polimerleştirildi (Şekil 3.2-a). Ardından polimerleşmenin sonlandırılması için kalıp soğuk prese aktarıldı (Şekil 3.2-b). Örneklerin değerlendirilmesinde ISO 4049 numaralı standartta tanımlanan eğme dayanımı sonuçları dikkate alınarak uygun modifikasyon oranı belirlendi. Uygun yüzey modifikasyon oranının belirlenmesinden sonra yapay diş katmanlarından KAK'ta kullanılmak üzere seçilen kompozitlere ilave edildi. Çizelge 3.27'de detaylı bileşimleri verilen kompozitler hazırlanıp eğme dayanımı, su emilimi, çözünürlük ile antibakteriyel aktivite test sonuçları dikkate alınarak uygun antibakteriyel özellikli kompozitler geliştirildi.

Çizelge 3.27. ZnO ilave edilerek hazırlanan antibakteriyel özellikli kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler

Organik Matris	[nm/µm] oranı	nano-R709 oranı (%)	Mikron partikül türü /oranı (%)
Organik Matris-II	0,40	18,5	46,5
	0,57	23,5	41,5

(Sabit= [(UDMA:BISGMA):TEGDMA]; [Matris]: %30; [PMMA]: %5; [toplam partikül]: %65; M8000, [MPTS]: %1,5; [BOP]: %2; sıcaklık: 120°C; polimerizasyon süresi: 15 dk)

3.2.6.2. Hidrofob özellikli kompozit yapay diş malzemesi hazırlanması

Kompozit diş malzemelerine hidrofob özellik kazandırmak için Çizelge 3.1'de ayrıntılı bilgileri verilen bütil metakrilat (BM), hekzil metakrilat (HM), lauril metakrilat (LM) ve 2,2,2-trifloro etil metakrilat (TFM) hidrofob ajanları kullanıldı.

Hidrofob özellikli kompozitlerin hazırlanması ile ilgili yapılan çalışmalarda tüm karışımlar aynı şekilde hazırlanmış olup, ağırlıkça %65 oranında [R709-M8000] partikül karışımı, %5 oranında PMMA partikülleri ve %30 oranında [(80:10):10] bileşimine sahip [(UDMA:BISGMA(1:1)):TEGDMA] monomer üçlüsü ve ağırlıkça %2 oranında BM içeren 10 g kompozitin hazırlanması örnek olarak verilmiştir:

0,2 g BOP'un 0,3 g TEGDMA içinde tamamen çözünmesi sağlandı. Sonra üzerine (8:1) oranda 2,7 g (UDMA:BISGMA) ilave edilerek mikserde 3600 dev/dk dönüş hızında 15 saniye boyunca karıştırıldı. Hazırlanan organik matrise sırasıyla 0,5 g PMMA, 6,5 g R709-M8000 partikül karışımı ve 0,2 g BM ilave edildi. Karışım kalıplara enjekte edildikten sonra belirli sıcaklık ve sürede sıcak preste polimerleştirildi (Şekil 3.2-a). Ardından polimerleşmenin sonlandırılması için kalıp soğuk prese aktarıldı (Şekil 3.2-b). Örneklerin değerlendirilmesinde ISO 4049 numaralı standartta tanımlanan eğme dayanımı dikkate alınarak uygun hidrofob ajan oranı belirlendi. Uygun oranın belirlenmesinden sonra yapay diş katmanlarından KÖK ve KAK'ta kullanmaya uygun ve Çizelge 3.28'de detaylı bileşimleri verilen kompozitlere hidrofob ajan ilave edildi. Eğme dayanımı, su emilimi, çözünürlük testi sonuçlarının değerlendirilmesiyle uygun hidrofob özellikli kompozitler geliştirildi.

Çizelge 3.28. Hidrofob ajan ilave edilerek hazırlanan hidrofob özellikli kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler

Organik Matris	PMMA oranı (%)	Partikül oranı (%)	[nm/μm] oranı	Mikron partikül türü /oranı (%)	Modifikasyon oranı (%)	BOP oranı (%)	Süre (dk)
Organik Matris-I	10	60	0,45	M3500/41,5	5	0,5	60
	10	60	0,45	M3000/41,5	5	0,5	60
	10	60	0,45	M3500-M3000 (1:1)/41,5	5	0,5	60
	10	60	0,45	M8000/41,5	1,5	2	15
	10	60	0,45	M6000/41,5	1	2	15
	10	60	0,45	M4000/41,5	1	2	15
	10	60	0,45	M3500/41,5	1	2	15
	10	60	0,45	M3000/41,5	1	2	15
Organik Matris-II	5	65	0,40	M8000/46,5	1,5	2	15
	5	65	0,57	M8000/41,5	1,5	2	15

(Sabit= [(UDMA:BISGMA):TEGDMA]; [Matris]: %30; sıcaklık: 120°C)

3.2.6.3. Antibakteriyel ve hidrofob özellikli kompozit yapay diş malzemesi hazırlanması

Kompozit diş malzemelerine antibakteriyel özellik kazandırmak için ZnO partikülü; hidrofob özellik kazandırmak için bütil metakrilat (BM), hekzil metakrilat (HM) ve 2,2,2-trifloro etil metakrilat (TFM) hidrofob ajanları kullanıldı.

Antibakteriyel ve hidrofob özellikli kompozitlerin hazırlanması ile ilgili yapılan çalışmalarda tüm karışımlar aynı şekilde hazırlanmış olup, ağırlıkça %65 oranında

R709-M8000 partikül karışımı, %5 oranında PMMA partikülleri ve %30 oranında [(80:10):10] bileşimine sahip [(UDMA:BISGMA(1:1)):TEGDMA] monomer üçlüsü, ağırlıkça %1 oranında ZnO partikülü ve a %2 oranında BM içeren 10 g kompozitin hazırlanması örnek olarak verilmiştir:

0,2 g BOP'un 0,3 g TEGDMA içinde tamamen çözünmesi sağlandı. Sonra üzerine (8:1) oranda 2,7 g (UDMA:BISGMA) ilave edilerek mikserde 3600 dev/dk dönüş hızında 15 saniye boyunca karıştırıldı. Hazırlanan organik matrise sırasıyla 0,5 g PMMA, 6,5 g R709-M8000 partikül karışımı, 0,1 g ZnO partikülleri ve 0,2 g BM ilave edildi. Karışım kalıplara enjekte edildikten sonra belirli sıcaklık ve sürede sıcak preste polimerleştirildi (Şekil 3.2-a). Ardından polimerleşmenin sonlandırılması için kalıp soğuk prese aktarıldı (Şekil 3.2-b). Örneklerin değerlendirilmesinde ISO 4049 numaralı standartta tanımlanan eğme dayanımı, su emilimi, çözünürlük ile antibakteriyel aktivite test sonuçları dikkate alınarak uygun kompozitler geliştirildi.

Yapay diş katmanlarından KAK'ta kullanılmaya uygun bulunan ve Çizelge 3.29'da detaylı bileşimleri verilen kompozitlere antibakteriyel ve hidrofob ajan ilave edildi. Eğme dayanımı, su emilimi, çözünürlük ile antibakteriyel aktivite test sonuçlarının değerlendirilmesi ile uygun antibakteriyel/hidrofob özellikli kompozitler belirlendi.

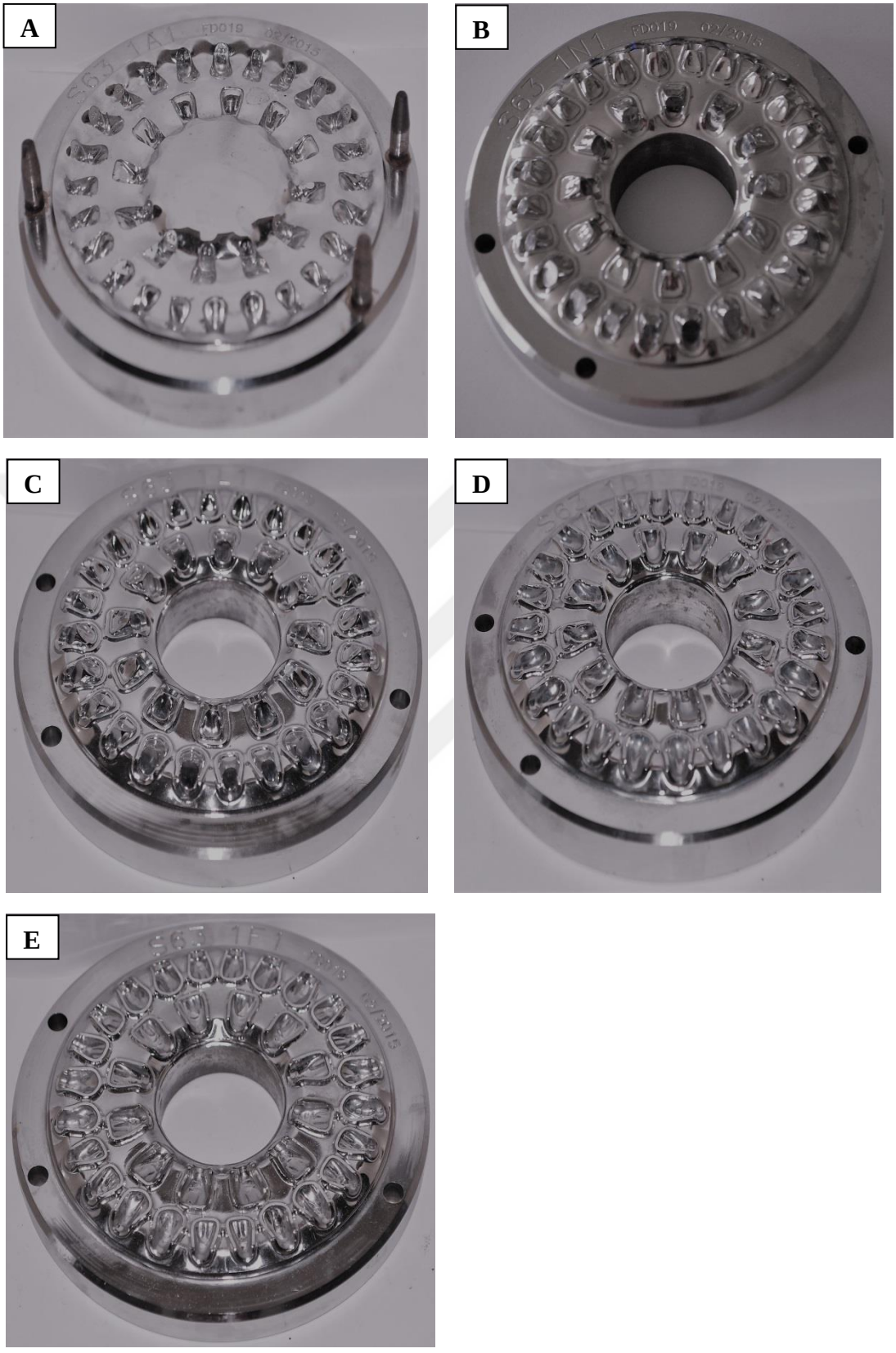
Çizelge 3.29. Antibakteriyel ve hidrofob ajan ilave edilerek hazırlanan antibakteriyel/hidrofob özellikli kompozitlere ait ayrıntılı bilgiler

Monomer oranı	Ağırlıkça [nm/µm] oranı	nano-R709 oranı (%)	Mikron partikül türü /oranı (%)	Antibakteriyel/Hidrofob ajan
[(80:10):10]	0,40	18,5	46,5	ZnO/BM
	0,40	18,5	46,5	ZnO/HM
	0,40	18,5	46,5	ZnO/TFM
	0,57	23,5	41,5	ZnO/BM
	0,57	23,5	41,5	ZnO/HM
	0,57	23,5	41,5	ZnO/TFM

(Sabit= [(UDMA:BISGMA):TEGDMA]; [Matris]: %30; [PMMA]: %5; [toplam partikül]: %65; M8000, [MPTES]: %1,5; [BOP]: %2; sıcaklık: 120°C; polimerizasyon süresi: 15 dk)

3.2.7. Kompozit malzemelerin kalıplanması ile yapay diş geliştirilmesi

Yapay diş geliştirilmesi sırasında uluslararası standartlar esas alınarak gerçekleştirilen testlerin sonucuna göre seçilen kompozit malzemeler istenen formda kalıplandı. Arma Dental Üretim Sistemleri San. Tic. Ltd. Şti. tarafından hazırlanan ve Şekil 3.4'te gösterilen dört katmanlı paslanmaz çelik diş kalıpları kullanıldı.



Şekil 3.4. Yapay diş geliştirilmesinde kompozit malzemelerin kalıplanması amacıyla kullanılan kalıplar

A kodlu erkek kalıp sabit kalmak koşuluyla her katman için seçilen kompozit malzemeler enjekte edilerek sırasıyla farklı kalınlıklara sahip B, C, D ve E kodlu dişi kalıplar erkek kalıp üzerine yerleştirildi. Karışım kalıplara enjekte edildikten sonra belirli sıcaklık ve sürede sıcak preste polimerleştirildi (Şekil 3.2-a). Ardından polimerleşmenin sonlandırılması için kalıp soğuk prese aktarıldı (Şekil 3.2-b). Örneklerin değerlendirilmesinde ISO 4049 numaralı standartta tanımlanan bağ dayanımı testinin sonuçları dikkate alındı. Dört katmanlı kompozit yapay dişlerden alınan kesitlerin yüzey morfoloji özelliklerinin belirlenmesinde SEM analizlerinden yararlanıldı.

3.2.8. Kullanılan analiz yöntemleri

X-ışını kırınımı analizi (XRD)

ZnO partiküllerinin kristal yapısı X-ışını kırınımı tekniği kullanılarak belirlendi. Analiz süresince CuKα ışını kullanılmış olup 2θ değerleri 0-80°, tarama hızı 0.04 cm/s seçildi. XRD analizleri, İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuarı'nda bulunan Rigaku Geigerflex D Max/Bmodel X-Ray difraktometresinde yaptırıldı.

Partikül boyut analizi

ZnO partiküllerinin tanecik boyut ve dağılımları dinamik ışık saçılımı esaslı partikül boyut analizörü ile belirlendi. Boyut analizleri, İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuarı'nda bulunan Malvern Zeta sizer Nano-ZS marka cihazda yaptırıldı.

Brunauer–Emmett–Teller analizi (BET)

Çalışma kapsamında kullanılan tüm anorganik partiküllerinin yüzey alanı dağılımları N_2 adsorpsiyonu-desorpsiyonu temelli BET tekniği ile belirlendi. BET analizlerinde, Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Micromeritics Tristar II plus model yüzey alanı tayin cihazı kullanıldı.

Termal gravimetrik analiz (TGA)

Partikül yüzey modifikasyonunun varlığı ve modifikatör miktarının tespiti için termal analiz tekniği kullanıldı. Termal gravimetrik analizler, Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer STA 8000 Model cihazda yapıldı.

Üç nokta eğme dayanımı testi

Organik matris sistemlerinin ve kompozit malzemelerinin eğme dayanımı performansları BS EN ISO 4049 numaralı standartta tanımlanan üç nokta eğme dayanımı testi kullanılarak değerlendirildi. Standarda göre; (25±2) x (2,0±0,1) x (2,0±0,1) mm boyutlarında, diktörtgenler prizması şeklinde paslanmaz çelik kalıplarda test örnekleri hazırlandı. Eğme dayanımı testinin dayalı olduğu standartta yer alan

ölçülerde numune hazırlanması doğru değerlendirme yapılabilmesi açısından oldukça önemli olup Şekil 3.5'de kalıplara ait tanımlanan fotoğraf yer almaktadır.



Şekil 3.5. Üç nokta eğme dayanımı test örneklerini hazırlamak için kullanılan kalıplar

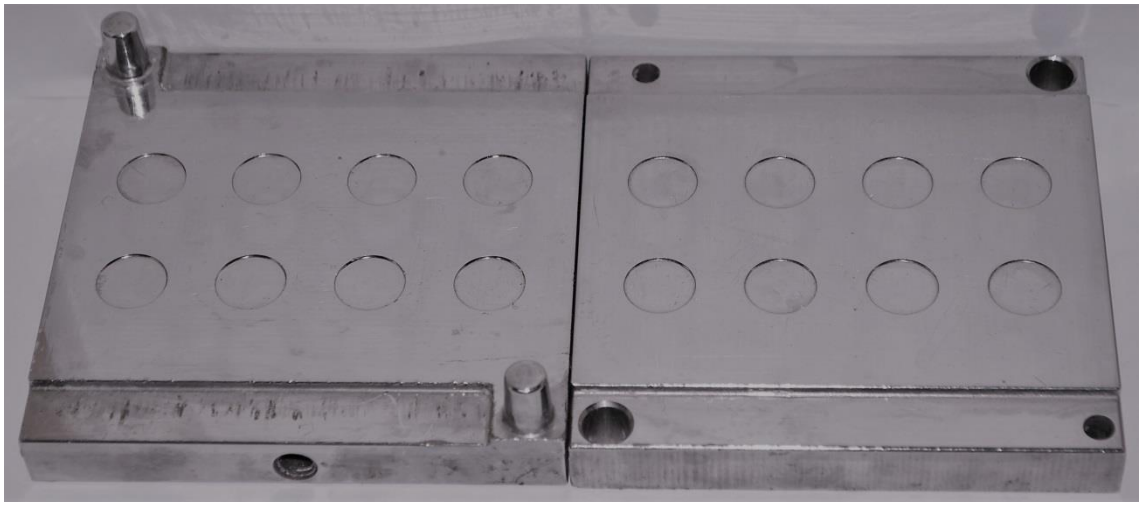
Kalıptan çıkarılan örnekler su içerisine yerleştirildikten sonra (37±1)°C'de 24 saat boyunca bekletildi. Örneklerin 0,01 mm hassasiyetle genişlik (b) ve yükseklik (h) ölçümleri alındı. Üç nokta eğme dayanımı testleri, Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Shimadzu marka AGS-X model üniversal test cihazında yapıldı. Test esnasında destekler arası mesafe (L=20 mm) olarak ayarlandı. Hazırlanan test örneği üç nokta eğme test aparatına yerleştirilerek kırılma gerçekleşene kadar 0,75 mm/dk hızla kuvvet uygulandı. Kırılma gerçekleşinceye kadar geçen sürede ölçülen maksimum yük (F) kullanılarak (3.2) eşitliği ile eğme dayanımı (σ) sonuçları MPa cinsinden hesaplandı.

$$\sigma = \frac{3\times F\times L}{2\times b\times h^2} \qquad (3.2)$$

Anlamlı ve güvenilir test sonuçlarının olması için en az beş örnekle çalışılmış olup test sonuçlarının ortalamaları üzerinden değerlendirme yapıldı. İlgili test standardına göre dental kompozitler için aranan eğme dayanımı değeri ≥80 MPa olmasına karşın tez kapsamında yapılan çalışmalarda organik matris için eğme dayanımı değerleri ≥100 MPa, kompozit diş malzemeleri için ≥110 MPa olan sistemler başarılı kabul edilmiştir.

Su emilimi ve çözünürlük testi

Organik matris sistemlerinin ve kompozit malzemelerinin su emilimi ve çözünürlük performansları BS EN ISO 4049 numaralı standartta tanımlanan testlere göre değerlendirildi. Standarda göre; (15±0,1) mm çap ve (1±0,1) mm kalınlık boyutlarında, disk şeklinde paslanmaz çelik kalıplarda test örnekleri hazırlandı. Su emilimi ve çözünürlük testlerinin temel alındığı standartta numunenin hazırlanması doğru değerlendirme için oldukça önemlidir. (Şekil 3.6'da kalıplara ait tanımlanan fotoğraf yer almaktadır.)



Şekil 3.6. Su emilimi ve çözünürlük test örneklerini hazırlamak için kullanılan kalıplar

Hazırlanan test örnekleri desikatöre yerleştirilerek önce (37±2)°C'de 22 saat ve daha sonra (23±1)°C'de 2 saat boyunca bekletildi. İşlem sonrası örneklerin 0,1 mg hassasiyetle kuru ağırlığı (m_1) ölçüldü. Bu işlem m_1<0,1 mg oluncaya kadar tekrarlandı. Sabit tartıma gelen örneklerin 0,01 mm hassasiyetle iki bölgesinden çap ve beş bölgesinden kalınlık ölçümleri alınarak ortalamaları hesaplandı. Disk şeklinde olan örneklerin mm^3 biriminde hacimleri hesaplandı. Örnekler dikey vaziyette ve aralarında 3 mm uzaklık olacak şekilde su içerisine yerleştirildikten sonra tekrar (37±2)°C'de yedi gün boyunca bekletildi. Yedinci günün sonunda örnek yüzeyinde kalan su peçeteye emdirildi ve hava tutularak kurutuldu. 0,1 mg hassasiyetle örneklerin ağırlıkları tartıldıktan (m_2) sonra sabit kütleye şartlandırıldı. Döngü tamamlandığında tekrar ağırlık ölçümleri (m_3) alındı. Eşitlik 3.3 kullanılarak su emilimi sonuçları $\mu g/mm^3$ biriminde hesaplandı.

$$\text{Su emilimi} = \frac{m_2 - m_3}{V} \qquad (3.3)$$

Sonuçların güvenilirliği açısından için en az beş örnekle çalışıldı ve test sonuçlarının ortalamaları üzerinden değerlendirme yapıldı. İlgili standartta göre test değerlerinin ≤40 $\mu g/mm^3$ olduğu sistemler başarılı kabul edildi.

Aynı örnekler üzerinde uygulanan su emilimi ve çözünürlük testlerinden elde edilen sonuçlar Eşitlik 3.4'te değerlendirilerek çözünürlükler $\mu g/mm^3$ biriminde hesaplandı.

$$\text{Çözünürlük} = \frac{m_1 - m_3}{V} \qquad (3.4)$$

Sonuçların güvenilirliği açısından için en az beş örnekle çalışıldı ve test sonuçlarının ortalamaları üzerinden değerlendirme yapıldı. İlgili standartta göre test değerlerinin ≤7,5 $\mu g/mm^3$ olduğu sistemler başarılı kabul edildi.

Bağ dayanımı testi

Bağ dayanımı testleri, Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Shimadzu marka AGS-X model üniversal test cihazında yapıldı. Kompozit yapay diş malzemelerinin yapışma performansları BS EN ISO 4049 numaralı standartta tanımlanan bağ dayanımı testi kullanılarak değerlendirildi. Standarda göre çap ve yükseklik değerleri sırasıyla 3 mm ve (5±0,1) mm ile 8 mm ve (4,9±0,1) mm boyutlarına sahip birbirine taban yüzeylerinden yapışık silindir şeklindeki örnekler paslanmaz çelik kalıplarda hazırlandı. Bağ dayanımı testinin dayalı olduğu standartta yer alan ölçülerde numune hazırlanması doğru değerlendirme yapılabilmesi açısından oldukça önemli olup Şekil 3.7'de kalıplara ait tanımlanan fotoğraf yer almaktadır.



Şekil 3.7. Bağ dayanımı test örneklerini hazırlamak için kullanılan kalıplar

8 mm ve (4,9±0,1) mm çap ve yükseklik boyutlarına sahip test örneklerinin yan yüzeyinin 5 mm'lik kısmı polimetilmetakrilat reçine içerisine gömüldü. Deiyonize su ortamında termal çevrimin kompozitlerin bağlanma yüzeylerindeki etkisinin incelenmesi için (5±1)°C ve (55±1)°C sıcaklıklarında 30 s bekletilmek koşuluyla 5000 termal çevrim testine maruz bırakıldı. Termal çevrim sonrası test cihazında test aparatına yerleştirilen örneğin birleşme yüzeyi üzerine kırılma gerçekleşene kadar 1 mm/dk hızla yük uygulandı ve kırıldığı andaki yük (F) tespit ölçüldü. Eşitlik 3.5 kullanılarak bağ dayanımı (B) sonuçları MPa biriminde hesaplandı.

$$B = \frac{F}{A} \qquad (3.5)$$

Antibakteriyel Aktivitenin Tayini

Kompozit yapay diş malzemelerinin antibakteriyel aktivitesi *Streptococcus mutans* bakterisine karşı test edildi. Çalışmada kullanılan *Streptococcus mutans* NCTC 10449 suşları Akdeniz Üniversitesi Mikrobiyoloji Ana Bilim Dalı kültür koleksiyonundan temin edildi.

ZnO partikülleri içeren kompozit örneklerin antibakteriyel aktivitesinin belirlenmesinde disk difüzyon metodu kullanıldı. Canlı hücre dışında (in vitro) yapılan standart mikrobiyolojik analizlerde aerobik ve anaerobik, hastalık yapıcı ve yapmayan çeşitli mikroorganizmalar, zor gelişenler de dâhil olmak üzere bakteriler için genel katı

besiyeri olarak kullanılan Brain Heart Infusion (BHI) "Kalp Beyin İnfüzyon agar" olarak da bilinen besiyeri tercih edildi. BHI besiyeri 52,0 g/L olacak şekilde damıtık su içinde hazırlanıp otoklavda 121°C'de 15 dakika sterilize edildi. Stok kültürden alınan bakteri suşu 5,0 ml besiyerine pasajlanarak 37°C'de 24-48 saat süreyle inkübe edildi. İnkübasyon sonunda bakteri süspansiyonlarından 50,0 ml'lik besiyerine seyreltme yapıldı. Seyreltme işleminden sonra bakteri süspansiyonundan 150,0 µl alınarak koyun kanlı agar ortamına dağıtıldı. UV lambada 30 dakika ışınlandırılmış disk şeklindeki örnekler bakteri süspansiyonu dağıtılmış agar üzerine yerleştirildi. Bakterilerin büyümesi için ekim yapılan petri kapları 37°C'de 24-48 saat inkübe edildi ve süre tamamlandığında diskler kaldırılarak ZnO içeren ve içermeyen disklerin temas ettiği yüzeylerdeki bakterilerin büyümeleri değerlendirildi.

SEM-EDX analizi

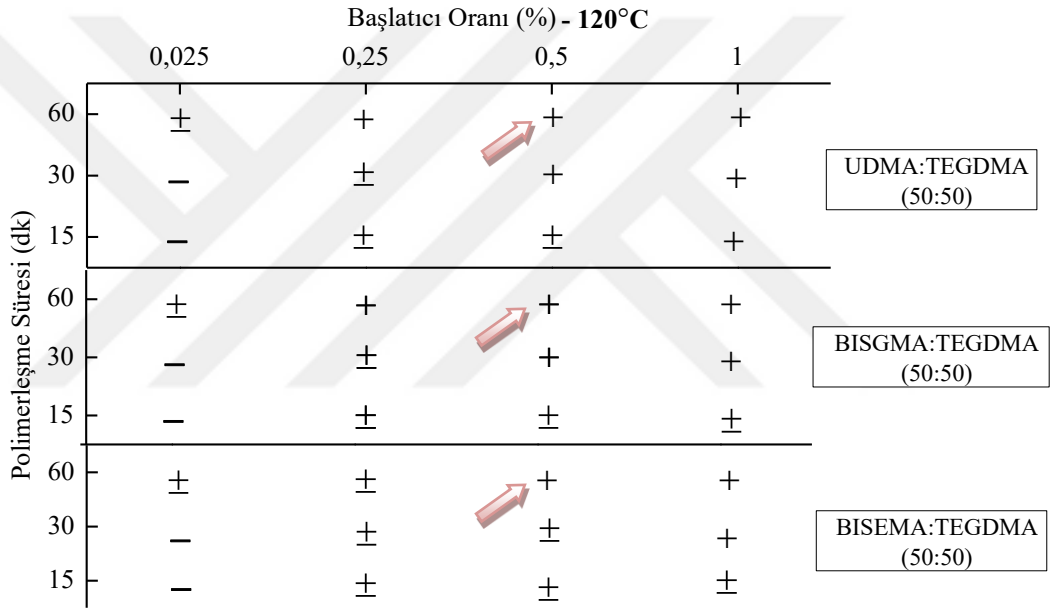
Geliştirilen kompozitlerin kullanılması ile hazırlanan dört katmanlı kompozit yapay dişlerden alınan kesitlerin yüzey morfoloji özelliklerinin belirlenmesinde, bölgesel elementel içeriklerinin nicel ve nitel olarak haritalandırılması ve dağılımlarının incelenmesinde SEM-EDX kullanıldı. SEM-EDX analizleri Sabancı Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Malzeme Analiz ve Karakterizasyon Laboratuvarı'nda bulunan Gemini SUPRA 35VP model cihazda yaptırıldı.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Tezin bu bölümü elde edilen bulguların daha iyi anlaşılabilmesi ve değerlendirilebilmesi amacıyla sırasıyla organik matris geliştirilmesi, kompozit geliştirilmesi, antibakteriyel ve/veya hidrofob özellikli kompozit geliştirilmesi ve yapay diş geliştirilmesi olmak üzere dört başlık altında tartışılmıştır.

4.1. Organik Matris Geliştirilmesi

Bu kapsamda öncelikle polimerleşmeyi sağlayacak başlatıcı oranının belirlenmesi çalışması yapılmıştır. UDMA, BISGMA ve BISEMA ile TEGDMA'nın ağırlıkça [50:50] oranında oluşturdukları monomer ikililerine ağırlıkça %0,025; %0,25; %0,5 ve %1 BOP ilavesiyle hazırlanan organik matrislere ait test sonuçları Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Başlatıcı oranının belirlenmesi için hazırlanan matris sistemleri ve sonuçları

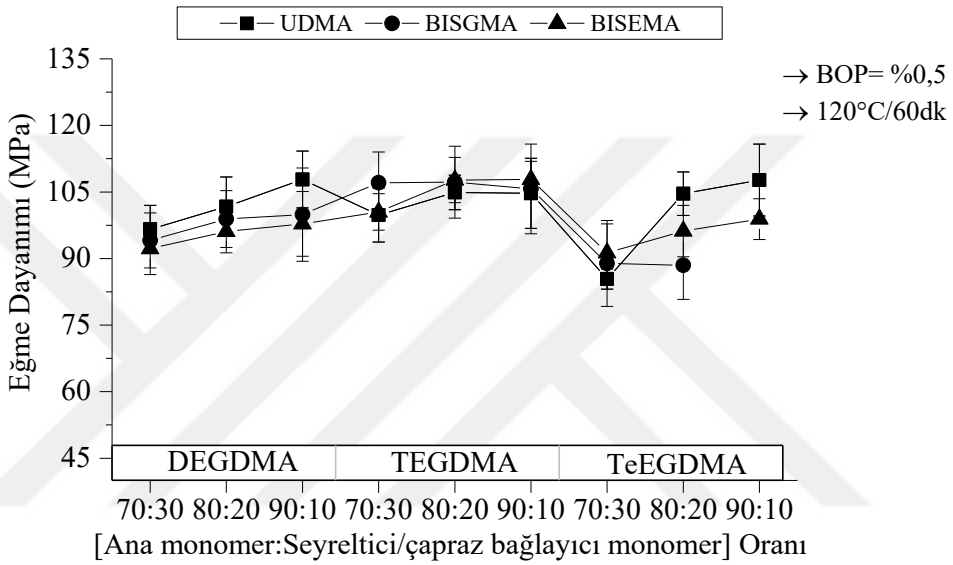
*– *numune kalıptan çıkmıyor ve yapışkan özelliğe sahip*
± *numune kalıptan çıkıyor ve yapışkan özelliğe sahip*
\+ *numune kalıptan çıkıyor ve yapışkan özelliğe sahip değil*

Değerlendirmede üç matris bileşiminde de polimerleşmenin tamamlandığı, ortak paydada kesişen başlatıcı oranına ve polimerleştirme süresine sahip koşul saptanmaya çalışılmıştır. Farklı oranlarda başlatıcı içeren organik matrislerden elde edilen numunelerin görsel değerlendirilmeleri sonucunda, üç matris sistemi için uygun BOP oranının ağırlıkça %0,5 ve polimerleşme süresinin 60 dk olduğu belirlenmiştir.

Monomer türü ve oranı etkisi

Uygun başlatıcı oranının belirlenmesinden sonra dental kompozitlerde sıklıkla kullanılan UDMA, BISGMA ve BISEMA ana monomerleri ve DEGDMA, TEGDMA ve TeEGDMA çapraz bağlayıcı monomerlerinden oluşan, deneysel detayları Çizelge 3.3 ve 3.4'de verilen, ikili ve üçlü monomer kombinasyonlarının organik matris olarak kullanılabilirliği üzerine monomer tür ve oranının etkisi incelenmiştir. İlk değerlendirmeler eğme dayanımı sonuçları üzerinden yapılmıştır.

Çizelge 3.4'de detaylı bileşimleri verilen ikili monomer kombinasyonlarından oluşan organik matrislere ait eğme dayanımı sonuçları Şekil 4.2'de verilmiştir.

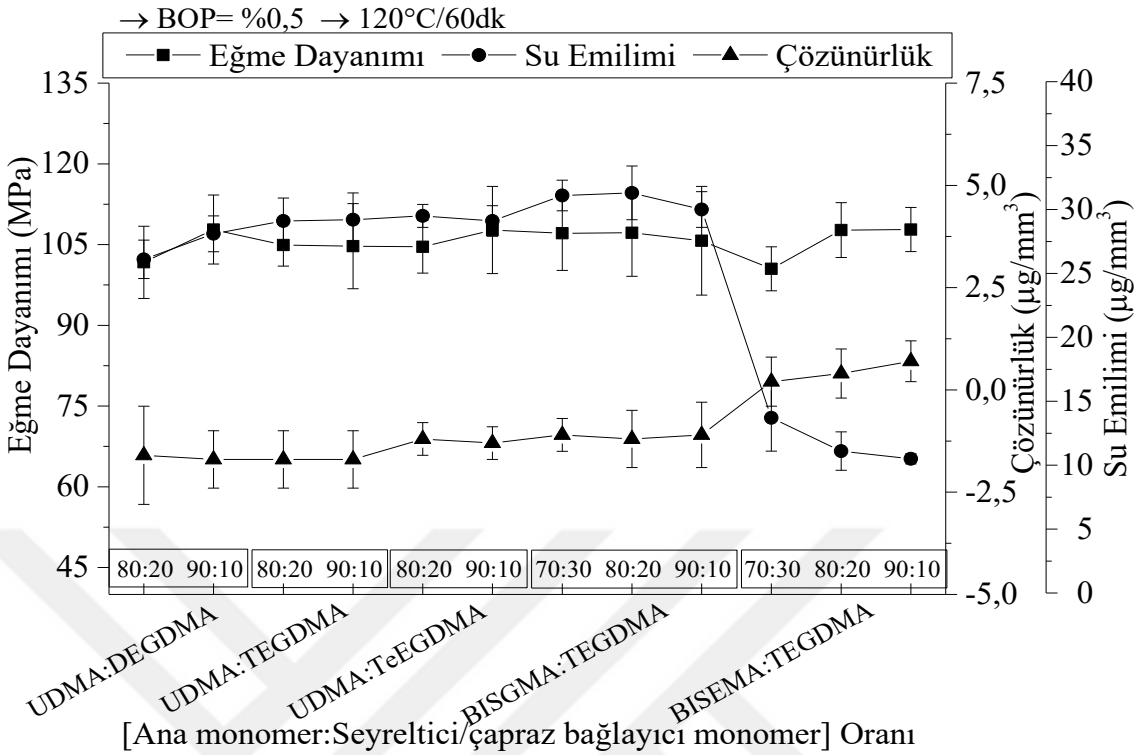


Şekil 4.2. Ağırlıkça farklı oranlarda ikili [ana monomer:seyreltici/çapraz bağlayıcı monomer] karışımı içeren organik matrislere ait eğme dayanımı grafiği

Ana monomerlerden UDMA ve BISEMA'nın her bir seyreltici/çapraz bağlayıcı monomer ile oluşturduğu monomer ikililerinin eğme dayanımı değerlerinde artan ana monomer miktarı ile artma olduğu görülmektedir. BISGMA'nın kullanıldığı sistemlerde eğme dayanımı değerlerindeki eğilim ise artan ana monomer miktarı ile aynı kalma ya da artma/azalma yönündedir. [70:30], [80:20] ve [90:10] oranındaki ikili monomerlerde ortalama eğme dayanımı değerleri ana monomer olarak UDMA kullanıldığında sırasıyla; 94 MPa, 104 MPa ve 107 MPa; BISEMA kullanıldığında; 97 MPa, 98 MPa ve 104 MPa; BISGMA kullanıldığında; 95 MPa, 100 MPa ve 102 MPa'dır. Seyreltici/çapraz bağlayıcılardan DEGDMA'nın ana monomerlerle oluşturduğu üç farklı orandaki tüm monomer ikililerindeki eğme dayanımı değerlerindeki sıralama UDMA>BISGMA>BISEMA şeklindedir. TEGDMA ve TeEGDMA'nın ana monomerlerle oluşturduğu üç farklı orandaki monomer ikililerinde ise bu sıralama değişen viskozite ile değişim sergilemiştir. Tüm seyreltici/çapraz bağlayıcı monomerlerle oluşturulan üç orandaki monomer ikililerinde ortalama eğme dayanımı değerlerindeki sıralama UDMA>BISGMA>BISEMA sırasıyla 102 MPa, 100 MPa ve 99 MPa'dır.

Ağırlıkça [90:10] oranında [BISGMA:TeEGDMA] monomer ikilisinde reaksiyona girmemiş monomer kalıntılar nedeniyle faz ayrımı meydana geldiğinden eğme dayanımı testi yapılamamıştır. Seyreltici/çapraz bağlayıcı monomerlerden TeEGDMA'nın yüksek monomer viskozitesi ile reaksiyon çevresinin hareketliliği azalır ve etkili monomerden polimere dönüşüm gerçekleşmez. Bu çıkarıma göre, TeEGDMA içeren sistemlerde gözle görülür derecede tamamlanmayan polimerizasyon nedeniyle yapışkan bölgeler mevcuttur. Bilhassa düşük çift bağ dönüşüm derecesine sahip BISGMA ana monomeri içeren sistemlerde reaksiyona girmemiş monomer kalıntıları daha yoğun görülmüştür. Seyreltici/çapraz bağlayıcı monomer açısından değerlendirildiğinde, ağırlıkça [70:30] oranına sahip sistemlerde DEGDMA yerine TEGDMA kullanıldığında eğme dayanımları artarken TeEGDMA kullanıldığında beklenildiği gibi azalmıştır. En fazla etilen glikol birimine sahip TeEGDMA monomerinin sahip olduğu esneklikten dolayı da yüksek oranda bulunduğu polimer matrisin mekanik dayanımı diğerlerine kıyasla daha düşüktür. Etilen glikol birim sayısının artması etkili dönüşüme izin vermez. Aynı zamanda esnekliğin arttırmasına neden olduğundan matris dayanımı üzerindeki bu iki etki sinerjiktir. UDMA ve BISEMA'nın TeEGDMA ile oluşturdukları ağırlıkça [80:20] ve [90:10] oranlarındaki ikililerinde ise azalan TeEGDMA oranı ile eğme dayanımları beklenildiği gibi artış göstermiştir. Yükselen reaktivite, polimer matris oluşumu sırasında meydana gelen (-C=C-) yapısının (-C-C-) yapısına dönüşümünün etkili olacağını da ifade etmektedir. Buna karşın, polimer matriste yüksek karbon çift bağ dönüşüm derecesinin artması yüksek polimerizasyon büzülmesine de yol açar (Hasanain 2012). Yüksek molekül ağırlığına sahip ana monomerlerde birim ağırlık başına düşen çift bağ sayısı düşük molekül ağırlığına sahip çapraz bağlayıcılarınkine kıyasla daha azdır. Dolayısıyla UDMA, BISGMA ve BISEMA daha az büzülmeye sahiptir. Yüksek karbon çift bağ dönüşüm derecesi elde edilen polimer matrise yüksek mekanik dayanım sağlar (Ferracane vd. 1998; Uhl vd. 2002; Versluis vd. 2004). BISGMA'nın sahip olduğu yüksek viskozite yapısında bulunan alkil zincirine bağlı hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağları ve rijit aromatik halkalı yapıdan kaynaklanır (Borbia 2013). Organik matris bileşimlerinde BISGMA'nın sahip olduğu yüksek viskozite ve artan yapışkanlık monomerin kullanımını zorlaştırmıştır. Yüksek viskoziteli BISGMA'nın düşük dönüşüm derecesine sahip olması teorik olarak beklenilenin aksine eğme dayanımı değerlerinde artmaya neden olur. Bu sonuç, BISGMA ana monomer iskelet yapısının sert olması ile doğrudan ilişkilidir. UDMA ve BISEMA, BISGMA ile kıyaslandığında işlenme kolaylığına sahip olduğu ve daha az yapışkanlık sergilediği bilinmektedir. Bununla birlikte, UDMA'dan elde edilen malzemelerin daha esnek olduğu çalışmalarda literatürde yer almaktadır (Hasanain 2012).

Geliştirilen organik matris malzemelerinin mekanik özelliklerine ait deneysel bulgular değerlendirilmiştir. Değerlendirme sonucu, eğme dayanımı değerleri 100MPa'a eşit veya yüksek (≥100MPa) olan matris sistemlerine su emilimi testi ve suda çözünürlük testi uygulanmış olup sonuçlar Şekil 4.3'de sunulmuştur.

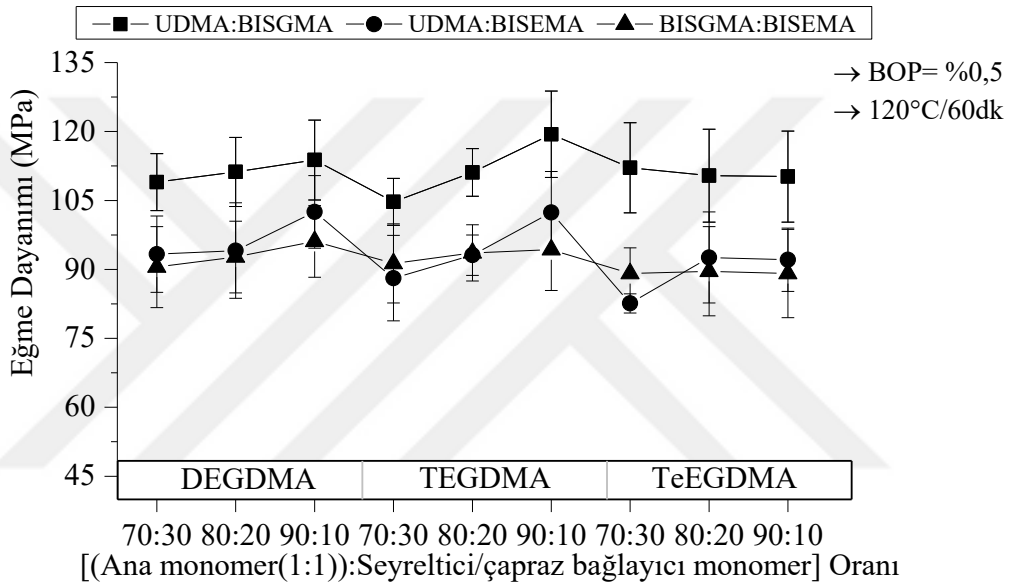


Şekil 4.3. Ağırlıkça farklı oranlarda ikili monomer karışımı içeren seçili organik matris sistemlerine ait eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük grafiği

Seçilen monomer ikilisi içeren sistemlerde UDMA ana monomerinin DEGDMA, TEGDMA ve TeEGDMA seyreltici/çapraz bağlayıcı monomeri ile oluşturduğu [80:20] oranındaki ikililerine ait su emilimlerinde genel eğilim farklı derecelerde artma yönündedir. Bu sonuç hidrojen bağı yapma kabiliyetine sahip hidrofilik eter bağı içeriğinin sırasıyla DEGDMA, TEGDMA ve TeEGDMA monomerlerinde artması ile ilişkilidir (Hasanain 2012). BISGMA ana monomerinin TEGDMA seyreltici/çapraz bağlayıcı monomeri ile oluşturduğu ikililerine ait su emilimleri [UDMA:TEGDMA] monomer ikililerinkine göre daha fazladır. Çünkü her iki ana monomerin yapısında bulunan ester gruplarının yanısıra BISGMA ana monomerinin yapısında bulunan hidroksil grupları UDMA'da bulunan üretan grubundan daha fazla hidrojen bağı yapma eğilimindedir. Bu sonuca göre BISGMA yapısı daha fazla su absorplama yeteneğine sahiptir. Ayrıca, BISGMA monomerine kıyasla daha hidrofilik karaktere sahip TEGDMA monomerinin miktarı azaldıkça su emilimi değeri azda olsa düşmüştür. BISEMA ana monomerinin su emilimi yapısında bulunan ester bağı varlığından dolayıdır. Tüm ana monomerlerde ortak bulunan ester bağının dışında herhangi hidrofilik karakterli bağ bulunmaması nedeniyle emilim değerleri UDMA ve BISGMA monomerlerinkine göre düşüktür. Organik matrisin oluşturduğu polimerik ağın yapısı ve kimyası ile ilişkili ikincil kuvvetler ve monomer türü gibi birçok faktör malzemenin sulu ortamdan etkilenme derecesinin belirlenmesinde önemlidir. Bunlara bağlı olarak organik matrisin absorpladığı suyun tamamını bırakması durumda negatif, absorpladığı sudan fazlasını bırakması durumunda ise pozitif çözünürlük değerine sahip olmasına neden olmaktadır

(Mjosund ve Wikant 2012). Suda çözünürlüklerine baktığımızda UDMA ve BISGMA monomerlerini içeren polimerik matrislerin değerleri sıfırdan küçüktür. Emilim sonucu yapısına absorpladığı suyun bir miktarı matris içerisindedir. Bu sonuç ana monomerlerdeki hidrofilik karakterli bağların suyu tutmaları ile ilişkilidir. BISEMA'nın pozitif çözünürlük değerlerinin monomerin daha az hidrofilik karakterli olmasından kaynaklandığını desteklemektedir (Hasanain 2012).

Elde edilen numunelerde deneysel bulgular ve yapılan çalışmalara ait çıkarımlar sonucunda Çizelge 3.5'de ayrıntılı bilgileri verilen ikili ana monomer ile seyreltici/çapraz bağlayıcı monomerlerinden her birinin bir araya getirilmesiyle hazırlanan monomer üçlüsü içeren organik matrislerin eğme dayanımları üzerine etkisine ilişkin sonuçlar Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Ağırlıkça farklı oranlarda üçlü [(ana monomer(1:1)):seyreltici/çapraz bağlayıcı monomer] karışımı içeren organik matrislere ait eğme dayanımı grafiği

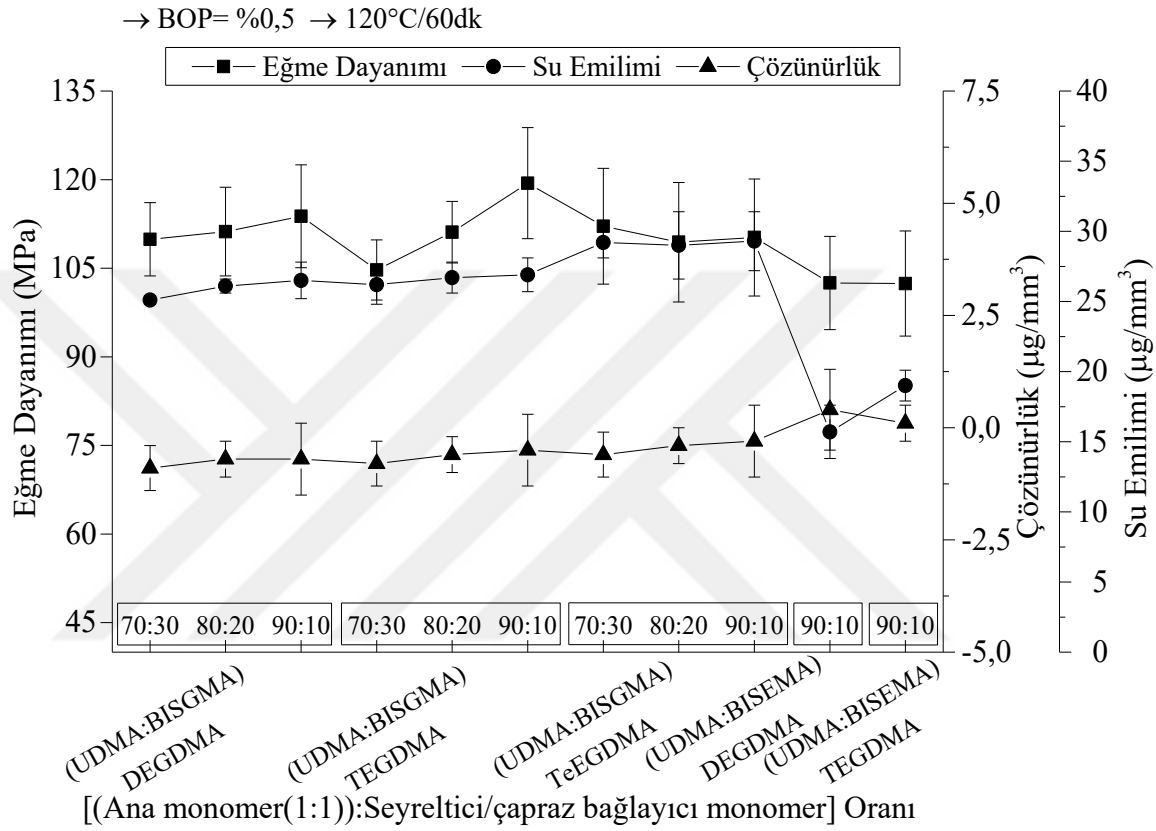
(UDMA:BISGMA), (UDMA:BISEMA) ve (BISGMA:BISEMA) ana monomer ikilileri ile DEGDMA ve TEGDMA kullanılarak hazırlanan monomer üçlülerinin eğme dayanımı değerleri artan ana monomer miktarı ile artarken TeEGDMA kullanılarak hazırlanan üçlülerin eğme dayanımı değerleri artma/azalma yönünde değişim göstermiştir veya aynı kalmıştır. [70:30], [80:20] ve [90:10] oranındaki monomer ikililerinde ortalama eğme dayanımı değerleri ana monomer olarak (UDMA:BISGMA) kullanıldığında sırasıyla; 109 MPa, 110 MPa ve 114 MPa; (UDMA:BISEMA)kullanıldığında; 88 MPa, 93 MPa ve 98 MPa; (BISGMA:BISEMA) kullanıldığında; 90 MPa, 92 MPa ve 93 MPa'dır. DEGDMA, TEGDMA ve TeEGDMA'nın ana monomer ikilileri ile oluşturduğu üç farklı orandaki tüm monomer üçlülerindeki en yüksek eğme dayanımı değerleri (UDMA:BISGMA) kullanıldığında elde edilmiştir. DEGDMA ve TEGDMA'nın ana monomer ikilileri ile oluşturduğu üç farklı orandaki monomer üçlülerinin eğme dayanımı değerlerindeki sıralama (UDMA:BISGMA) > (UDMA:BISEMA) ≥ (BISGMA:BISEMA) şeklinde iken TeEGDMA da ise bu sıralama (UDMA:BISGMA) > (BISGMA:BISEMA) ≥

(UDMA:BISEMA) şeklindedir. Tüm seyreltici/çapraz bağlayıcı monomerlerle oluşturulan üç orandaki monomer ikililerinde (UDMA:BISGM) > (UDMA:BISEMA) ≥ (BISGMA:BISEMA) sırasıyla 111 MPa, 93 MPa ve 92 MPa'dır. (UDMA:BISGMA) ana monomer ikilisinin DEGDMA kullanılması ile hazırlanan monomer üçlülerine ait eğme dayanımı değerlerinde değişim artış yönünde olmuştur. TEGDMA kullanılması ile hazırlanan monomer üçlülerine ait eğme dayanımı değerlerinde sonuçlanan artış biraz daha belirgindir. TEGDMA'nın bu ana monomer ikilisi ile oluşturacağı monomer üçlüsüne, çapraz bağ yoğunluğu ve kolay işlenebilirlik sağlayarak oluşan homojen polimerik ağ ile yüksek dayanım kazandırılmıştır. TeEGDMA kullanılması ile hazırlanan monomer üçlülerinde ise eğme dayanımı değerlerindeki değişim daha az belirgindir ve eğme standart sapmaları yüksektir. Bu durum DEGDMA ve TEGDMA monomerlerine kıyasla TeEGDMA monomerinin birim ağırlık başına düşen çift bağ sayısının az olması ve ikili ana monomerden biri olan BISGMA'nın düşük karbon çift bağ dönüşüm derecesi ile ilişkilidir. (UDMA:BISEMA) ana monomer ikilisinin seyreltici/çapraz bağlayıcı monomerlerden biri ile kullanılması sonucu hazırlanan monomer üçlülerinde artan ana monomer miktarıyla eğme dayanımı değerlerindeki genel eğilim artma yönündedir. UDMA ve BISEMA monomerlerinin viskoziteleri BISGMA ana monomerininkine göre düşüktür. Dolayısıyla seyreltici/çapraz bağlayıcı monomerlerle daha da kolay işlenebilir hale getirilerek homojen polimerik ağ elde edilmesi beklenen bir durumdur (Wang 2007). Bu sonucun doğruluğunu ana monomer ikilisinin tüm etilen glikol dimetakrilatlarla gösterdiği eğme dayanımı değerlerindeki artma davranışının benzer ve standart sapma değerlerinin düşük olması desteklemektedir. (BISGMA:BISEMA) ana monomer ikilisinin seyreltici/çapraz bağlayıcı monomerlerden birinin kullanılması ile hazırlanan monomer üçlülerinde artan ana monomer miktarı ile eğme dayanımı değerlerinde belirgin olmasa da artış göstermektedir. Bununla beraber monomer üçlülerine ait eğme dayanımı değerlerinin standart sapmaları yüksektir. Bu sonuç, yüksek viskoziteye sahip BISGMA ana monomerinin BISEMA monomeriyle kolaylıkla işlenemeyip homojen polimerik ağ yapısı elde edilemediğini gösterir. Sonuç olarak ana monomer ikililerinin seyreltici/çapraz bağlayıcı monomerlerle biraraya getirilmesi sonucu elde edilen matris sistemlerine ait eğme dayanımı sonuçları incelendiğinde, (UDMA:BISGMA) ana monomer ikilisinin yer aldığı monomer üçlüsü matris sistemleri en yüksek eğme dayanımı değerlerine sahiptir. Diğer monomerlerle kıyaslandığında BISGMA molekülü polimerizasyon sonrası oluşan polimerik matrise sertlik kazandırmıştır. Polimerik matris içerisinde UDMA ana monomerinin polimerizasyonu daha esnek malzeme ile sonuçlanmıştır. TEGDMA monomerinin uygun reaktivitesi, viskozitesi ve (UDMA:BISGMA(1:1)) ana monomer ikilisine kazandırdığı işlenebilirlik sonucu elde edilen yüksek eğme dayanımın ve düşük standart sapmanın [(40:40):20] oranında olduğu görülmektedir (Hasanain 2012).

Genel olarak monomer üçlülerinde yüksek oranlarda seyreltici monomer kullanımı matris viskozitesinin oldukça düşmesine neden olmuştur. Bu hazırlanan matris sistemlerin düşük viskoziteye sahip oluşu kalıplama sırasında istenilen ölçülerde numune hazırlanamamasına yol açmıştır. Düşük seyreltici/çapraz bağlayıcı monomer oranlarında ise matris işlenebilirliği sağlanamadığından oluşan polimerik ağ homojen elde edilememiştir. Dolayısıyla matris sistemlerinde seyreltici/çapraz bağlayıcı monomer miktarının azalması ile eğme dayanımı değerlerine ait standart sapma değerleri artmıştır. Bu iki durum nedeniyle parametre çalışmalarında organik matrisi

oluşturan [ana monomer:seyreltici/çapraz bağlayıcı monomer] miktarı ağırlıkça [80:20] oranında sabit tutulmuştur.

Geliştirilen organik matris malzemelerinin mekanik özelliklerine ait deneysel bulgular değerlendirilmiştir. Değerlendirme sonucu, eğme dayanımı değerleri 100 MPa'a eşit veya yüksek (≥100 MPa) olan matris sistemlerine su emilim testi ve suda çözünürlük testi uygulanmış olup sonuçlar Şekil 4.5'de sunulmuştur.



Şekil 4.5. Ağırlıkça farklı oranlarda üçlü monomer karışımı içeren seçili organik matris sistemlerine ait eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük grafiği

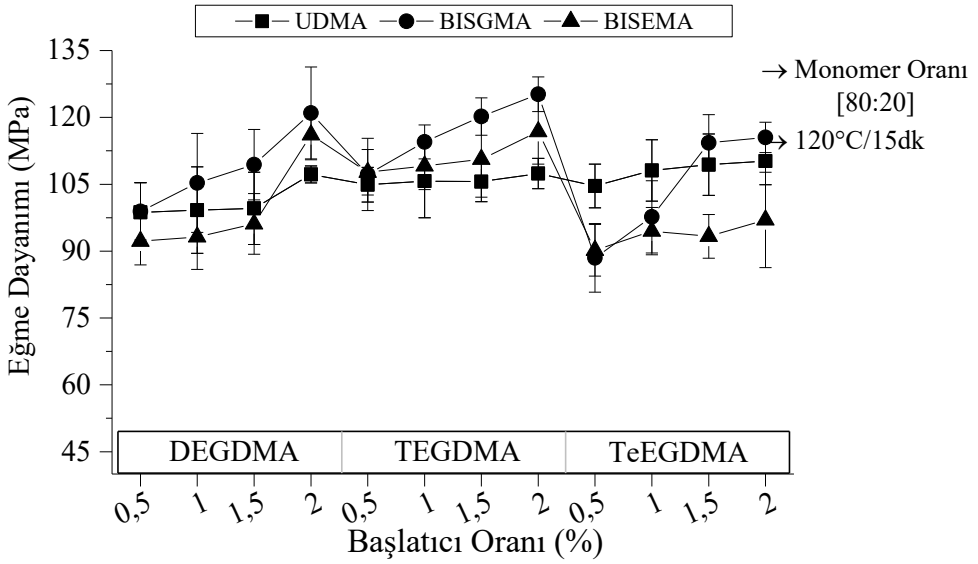
Seçilen sistemlerde (UDMA:BISGMA) ana monomer ikilisinin DEGDMA, TEGDMA ve TeEGDMA seyreltici/çapraz bağlayıcı monomeri ile oluşturduğu üçlülerine ait su emilimlerinde genel eğilim artış yönündedir. Bu sonuç hidrojen bağı yapma kabiliyetine sahip eter bağı içeriğinin sırasıyla DEGDMA, TEGDMA ve TeEGDMA monomerlerinde artması ile ilişkilidir. Çözünürlük değerlerine bakıldığında ise, standartta tanımlanan değerden küçük olup su emilimi değerlerindeki azda olsa sergiledikleri artış oranı ile bünyelerindeki suyu -absorpladıkları suyu- bırakma davranışları ile benzerdir. (UDMA:BISEMA) ana monomer ikilisinin DEGDMA ve TEGDMA seyreltici/çapraz bağlayıcı monomeri ile oluşturduğu üçlülerine ait su emilimleri daha azdır. Bu sonuç BISEMA monomerinin UDMA, BISGMA ana mononerlerinde de bulunan ester bağlarının dışında hidrojen bağı yapma kabiliyetine sahip herhangi bir grup içermemesi ile ilişkilidir (Hasanain 2012). Suyu tutma yeteneğine sahip grubun az olmasından dolayı suda çözünürlük değerleri daha

yüksektir. Geliştirilen dört katmanlı yapay dişin kesici ön yüzeyinde ve çekirdeğinde kullanılabilmeye uygun viskozite ve eğme dayanımı (≥100 MPa) özelliği sergileyen [(40:40):20] oranına sahip [(UDMA:BISGMA):TEGDMA] bileşimli Organik Matris-I olarak seçilmiş olup su emilimi ve çözünürlük değerleri sırasıyla 26,7±1,1 ve -0,6±0,4 $\mu g/mm^3$'tür. Organik matris sistemlerin hazırlanmasında bileşimin işlenebilirliği, kalıplanması ve kalıptan çıkarılması aşamalarını içeren standarta uygun numunelerin hazırlanması açısından üçlü monomer bileşimleri ikililerden daha uygundur. Ana monomer olarak uygun viskoziteye sahip UDMA ile sertlik sağlayıcı BISGMA'nın ağırlıkça (1:1) oranı, seyreltici/çapraz bağlayıcı olarak ise TEGDMA monomeri seçilmiştir. Düşük standart sapmaya sahip yüksek mekanik dayanım, su emilimi ve suda çözünürlük değerleri ile standarta uygun numunelerin hazırlanma kolaylığı açısından bu üçlü monomer bileşimi diğerlerine kıyasla daha uygundur.

Arka alt/üst dişlerdeki çiğneme kuvvetlerine karşı koyabilen kompozit sistemin geliştirilmesi için partikül oranının arttırılması gereklidir. Partikül oranı arttırılırken düşünülmesi gereken en önemli nokta ise partiküllerin matris tarafından ıslatılabilirliği olduğundan düşük viskoziteye sahip ikinci bir matris bileşiminin geliştirilmesi gerekmektedir. Bundan sonraki yapılan parametrik çalışmalarda daha düşük viskoziteye sahip monomer bileşimi/oranı'nın saptanması ve beraberinde kısa ısıl işlem süreçlerinde hazırlanabilen kompozitlerin tüm endüstriyel alanlar için tercih ediliyor olmalarından polimerizasyon süresinin kısaltılması amaçlanmıştır.

Başlatıcı oranı etkisi

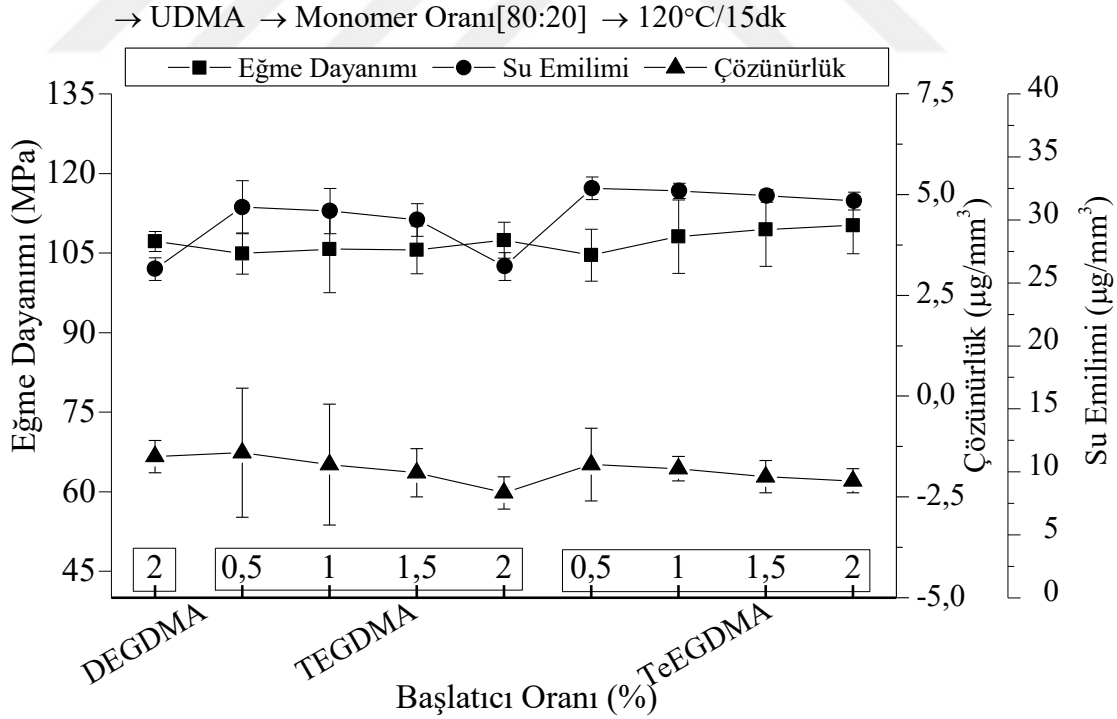
Başlatıcı oranının organik matrisin eğme dayanımı üzerine etkisi incelenerek en uygun başlatıcı oranının belirlenmesi amacıyla, ağırlıkça farklı oranlarda (0,5; 1; 1,5; 2; 2,25) başlatıcı içeren, [80:20] oranındaki ikili monomer bileşimleri hazırlanarak öncelikle eğme dayanımları değerlendirilmiştir.



Şekil 4.6. Ağırlıkça farklı oranlarda başlatıcı içeren organik matris sistemlerine ait eğme dayanımı grafiği

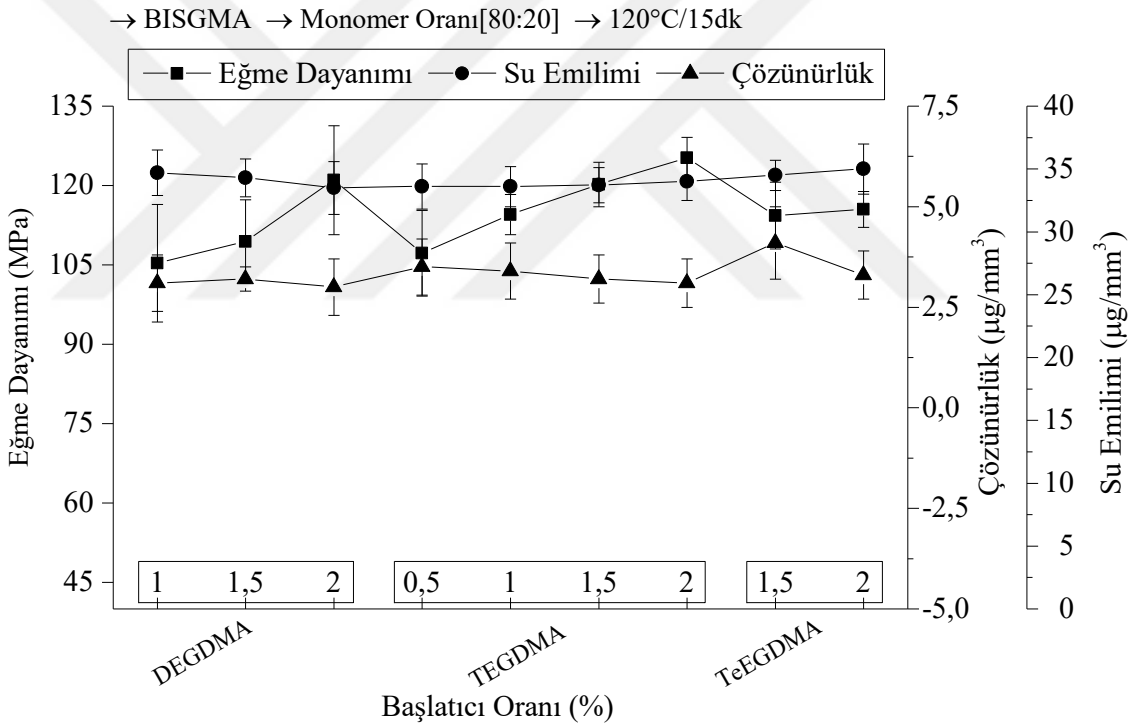
Başlatıcı oranı etkisi çalışmasının amacı polimerizasyon için uygulanan sürenin kısaltılmasıdır. Bu kapsamda farklı BOP oranlarında hazırlanmış Çizelge 3.6'da detaylı bileşimleri verilen organik sistemlere ait eğme dayanımı sonuçları Şekil 4.6'da görülmektedir. Polimer matris içindeki başlatıcı miktarının artması eğme dayanımı değerlerinin yükselmesine neden olmuştur. Başlatıcı oranı %2'nin üzerine çıkarılmak istendiği zaman seyreltici içerisinde BOP dağılmamıştır. Bu nedenle ağırlıkça %2,25 BOP içeren matris sistemleri hazırlanamamıştır. Genel olarak rijit yapıya sahip BISGMA ana monomerinin DEGDMA, TEGDMA ve TeEGDMA monomerleri ile seyreltilmeleri sonucu elde edilen matris sistemlerin eğme dayanım değerleri yüksektir. Düşük başlatıcı oranlarında DEGDMA ve TEGDMA monomerleri ile kıyaslandığında seyreltici/çapraz bağlayıcı TeEGDMA monomeri ile hazırlanan polimerik sistemlerin eğme dayanımları düşüktür. Bu sonuç DEGDMA ve TEGDMA'ya kıyasla TeEGDMA'nın yüksek monomer viskozitesi sonucu reaksiyon çevresinin hareketliliği azalması ve monomerden polimere etkili dönüşümün yeterli olmaması ile beraber yapıya kazandırdığı esneklik doğrudan ilişkilidir. UDMA ve BISEMA ana monomerleri her bir çapraz bağlayıcı monomer ile oluşturdukları monomer ikililerinde artan başlatıcı oranı ile dayanım değerleri artış göstermiştir.

Başlatıcı oranının matrisin eğme dayanımı üzerine etkisi incelenmesinden sonra seçilen sistemlerin (eğme dayanımı değeri≥100 MPa) su emilimi ve çözünürlük davranışları değerlendirilmiştir. Şekil 4.7-4.9'da ana monomer olarak sırasıyla UDMA, BISGMA ve BISEMA monomerlerinin kullanılmasıyla hazırlanan seçilmiş matris sistemlerine ait eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük grafikler yer almaktadır.



Şekil 4.7. Ağırlıkça farklı oranlarda başlatıcı içeren ve ana monomer olarak UDMA kullanılan seçilmiş organik matris sistemlerine ait eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük grafiği

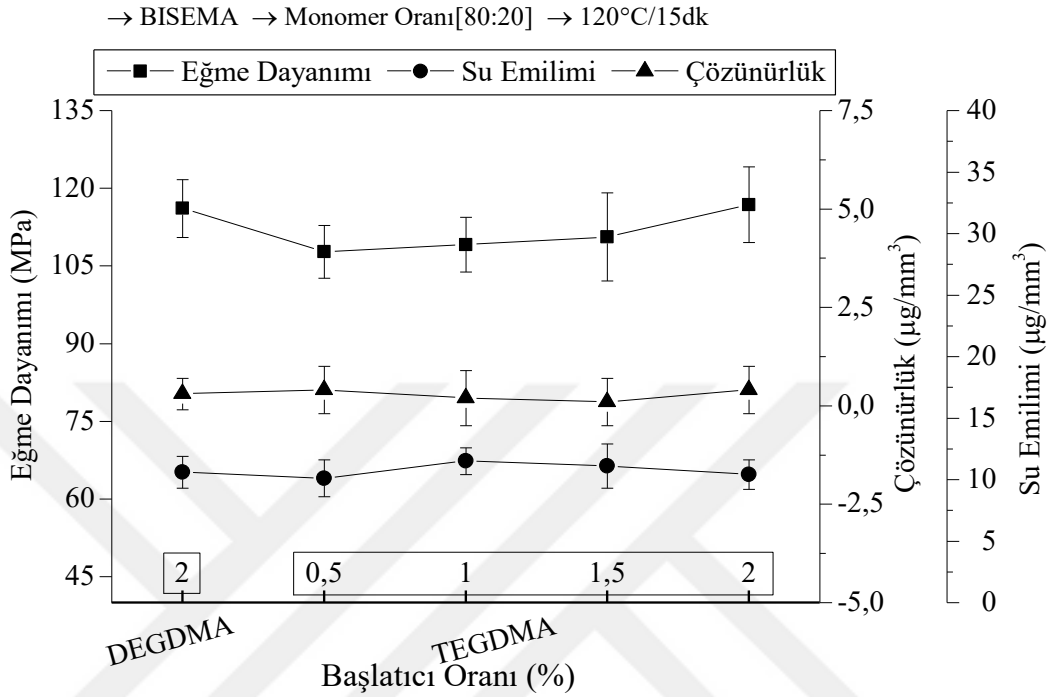
UDMA, BISGMA ve BISEMA monomerleri ve onlardan oluşan polimerlerin çok hidrofilik oldukları düşünülmesede su absorplarlar. Polimer matris su içerisine batırıldığı zaman polimerize edilmiş ağın özelliği su emilimini ve salınımını belirlemede önemli rol oynar (Hasanain 2012). Diğer bir faktör ise karbon çift bağ dönüşüm derecesidir. %0,5 BOP içeren UDMA monomerinin TeEGDMA ile hazırlanan sisteme ait su emilimi değerinde TEGDMA'ya kıyasla azda olsa artma görülmektedir. Her ne kadar çapraz bağlanma arttırılsa da çapraz bağlayıcı monomerlerin hidrofilik karakterleri daha etkili olmuştur. Bu sonuca seyreltici/çapraz bağlayıcı monomerlerde yer alan hidrofilik karakterli eter bağlarının artan sayısı yol açmıştır. TEGDMA ve TeEGDMA monomerlerinin kullanıldığı matrislerde polimerizasyon için gerekli başlatıcı miktarının artan oranı ile emilimi değerleri azda olsa azalmıştır. Bu sonuç artan başlatıcı oranlarında polimerizasyonun tamamlanması ile doğrudan ilişkilidir. Çözünürlük değerleri negatif elde edilmiştir. Su emilimi ile benzer şekilde çözünürlük değerleri de yüksek başlatıcı oranlarında azalmıştır. Düşük başlatıcı oranlarında polimerizasyonu tamamlanamaması nedeniyle ortamdaki mevcut monomer kalıntıları ve su varlığı ile yapıda bozulmalardan kaynaklı salınım söz konusu olabilir.



Şekil 4.8. Ağırlıkça farklı oranlarda başlatıcı içeren ve ana monomer olarak BISGMA kullanılan seçilmiş organik matris sistemlerine ait eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük grafiği

Ağırlıkça farklı oranlarda başlatıcı içeren ana monomer olarak BISGMA kullanılarak hazırlanan seçilmiş organik matris sistemlerine ait eğme dayanımı grafiği Şekil 4.8'de gösterilmiştir. UDMA ve BISEMA ana monomerlerinin ihtiva ettiği polimerik sistemler ile kıyaslandığında BISGMA ana monomerinin yer aldığı sistemlerin artan emilim değerleri yapısında yer alan hidrofilik karakterli hidroksil grupları ile ilişkilidir. Ana monomerlerin suda çözünürlüklerine bakıldığında BISGMA

ana monomerinin bulunduğu matris sistemlerin en yüksektir. BISGMA'nın düşük karbon çift bağ dönüşüm derecesine sahip olması nedeniyle reaksiyona girmeyen monomer kalıntılarının salınımına işaret etmektedir. Bu durum çözünürlük değerlerinin pozitif olarak artışına sebep olmuştur.

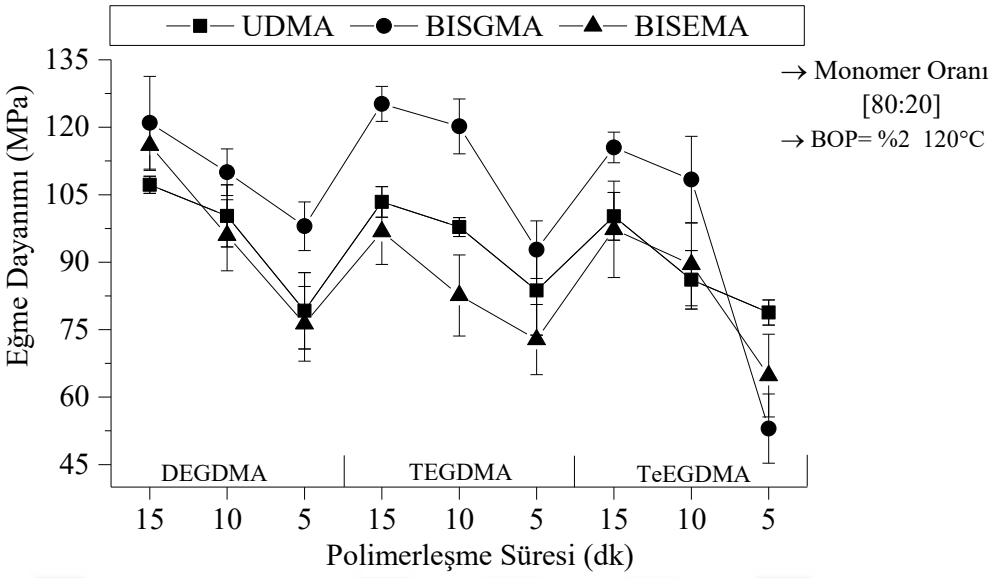


Şekil 4.9. Ağırlıkça farklı oranlarda başlatıcı içeren ve ana monomer olarak BISEMA kullanılan seçilmiş organik matris sistemlerine ait eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük grafiği

Şekil 4.9'da görüldüğü gibi, BISGMA'nın hidrofilik karakterli hidroksil gruplarını ve UDMA'nın üretan bağlantılarını içermeyen etoksillenmiş BISGMA yapısındaki BISEMA en düşük su emilimine sahiptir. Ana monomer olarak BISEMA'nın düşük hidrofilik karakteri yer aldığı ağ içerisinde emilen suyun UDMA'ya nazaran daha kolay bırakmasına ve dolayısıyla yüksek çözünürlüğe sahip olmasına neden olmuştur (Hasanain 2012).

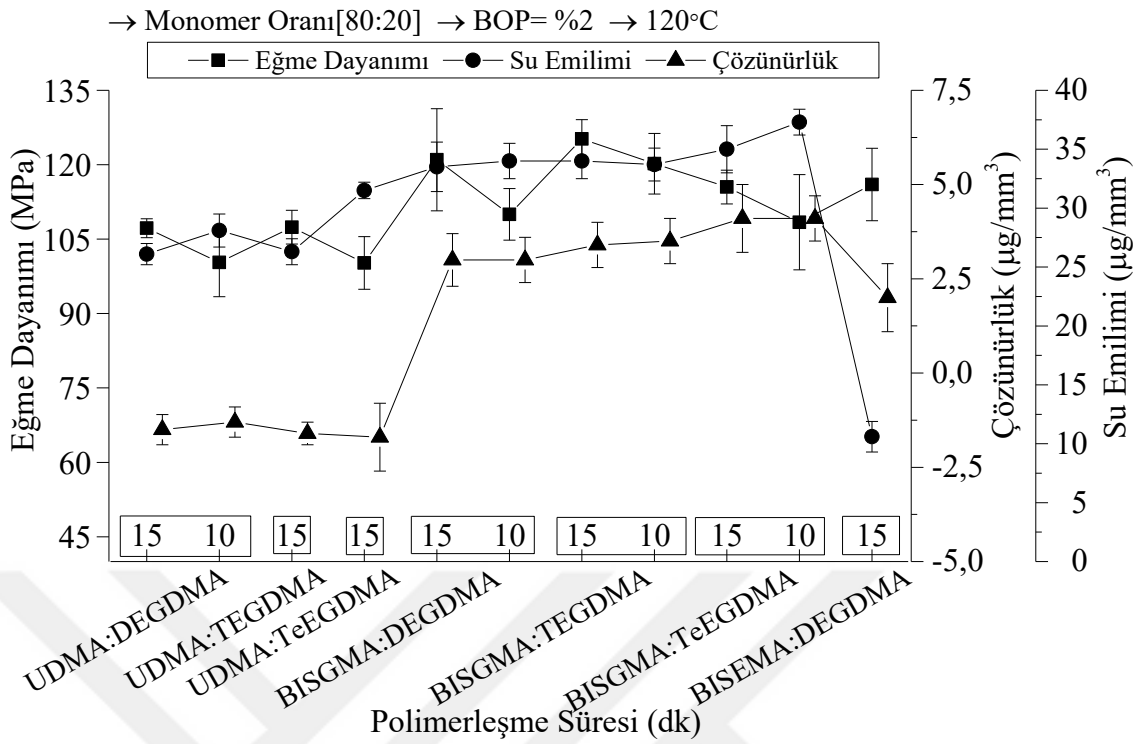
Polimerleşme süresi etkisi

Değerlendirmeler sonucu ağırlıkça %2 oranında kullanılmasına karar verilen sabit başlatıcı oranında olmak üzere, polimerleşme süresinin organik matrisin fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, öncesinde yapılan değerlendirmeler sonucu Çizelge 3.7'de ayrıntılı bileşimleri verilen ikili monomer karışımlarının farklı sürelerde polimerleştirilmesiyle elde edilen matris sistemlerine ait eğme dayanımları Şekil 4.10'da sunulmuştur.



Şekil 4.10. Farklı polimerleşme sürelerinin uygulanması sonucu elde edilen organik matris sistemlerine ait eğme dayanımı grafiği

Her bir ana monomerin seyreltici/çapraz bağlayıcı monomerler ile hazırlanan matrislerinin polimerleşme süreleri azaldıkça eğme dayanımı değerlerinde azalma olduğu görülmektedir. Bu durum, polimerleşme prosesinin tamamlanması için uygulanan sürenin yetersiz olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak, BISGMA'nın seyreltici/çapraz bağlayıcı monomerlerle ile hazırlanan monomer ikililerine ait eğme dayanımı değerleri UDMA ve BISEMA'lılara kıyasla en yüksektir. Bu sonuç, BISGMA yapısında bulunan aromatik halkanın sağladığı sertlik ile doğrudan ilişkilidir (Sideridou vd. 2003) Polimerleşme süresinin 5 dk olduğu [BISGMA:TeEGDMA] polimerik sistemin eğme dayanımı diğerlerine kıyasla çok daha düşüktür. Bu, birim ağırlık başına düşen çift bağ sayısı düşük TeEGDMA ve dönüşüm derecesi düşük BISGMA'nın negatif sinerjik etkisinden kaynaklanmaktadır. Polimerleşme süresi ile ilgili sistemlerin eğme dayanımı (≥ 100 MPa), su emilimi ve çözünürlük davranışları değerlendirilmiş olup, sonuçlar Şekil 4.11'de verilmiştir.

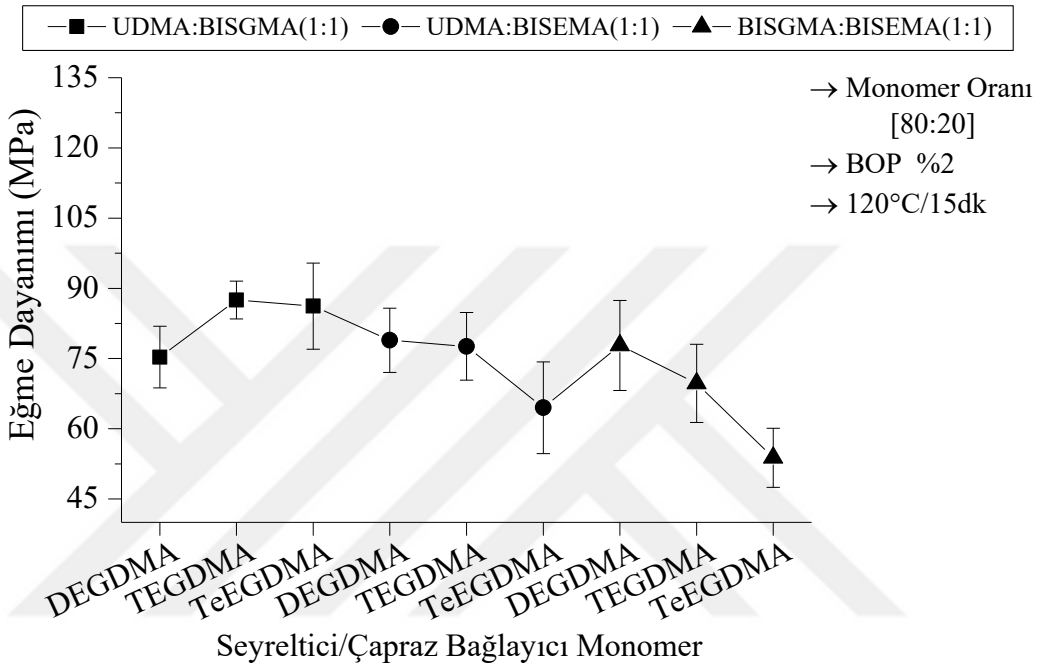


Şekil 4.11. Hazırlanan organik matris bileşimlerinin farklı sürelerde polimerleştirilmesi sonucu elde edilen sistemlerine ait eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük grafiği

UDMA ana monomeri ile çapraz bağlayıcı monomerlerin oluşturduğu organik matris bileşimleri farklı sürelerde polimerleştirilmiştir. [UDMA:DEGDMA] sistemine ait su emilimi değerlerinde azalan polimerleşme süresi ile artma görülmüştür. Bu artış polimerizasyonun tamamlanamaması ile ilişkilidir. Yine UDMA ana monomerinin sırasıyla DEGDMA, TEGDMA ve TeEGDMA çapraz bağlayıcılar ile 15 dakika boyunca polimerleştirilen örneklerinde su emilimleri TeEGDMA'ya doğru gidildikçe artmaktadır. Bu sonuçta hidrofilik karakterin sırasıyla DEGDMA, TEGDMA ve TeEGDMA monomerlerinde artması ile bağlantılıdır. BISGMA'ya ait sistemlerin emilim değerlerinde de artma görülmektedir. Bilhassa TeEGDMA yapısının DEGDMA ve TEGDMA'ya kıyasla esnek olması yapıya suyun girişimi daha olası kılar. BISGMA yapısında bulunan polar grupların etkisiyle polimer zincirinde hidrojen bağı oluşumuyla molekül içi etkileşimler yoğundur. Özellikle yakın çapraz bağlantıların olduğu bölgelerde zincirler arası serbest hacim bölgeleri ihtiva ettiği için polimer hacminde değişim olmaksızın su emilimi olabilir. Ancak, matrisin haciminde azalmaya neden olabilecek reaksiyona girmemiş bileşenlerin kaybı söz konusudur (Sideridou 2003). Su emilimini bu iki olay aynı anda zıt yönde etkileyebilir. BISGMA'lı sistemlerin tamamı pozitif çözünürlük değerlerine sahiptir. Bu sonuç, düşük dönüşüm derecesine sahip BISGMA'nın kısalan polimerleşme süresi sonucunda daha fazla reaksiyona girmemiş momomer kalıntılarının kaybı ile ilgilidir. BISEMA'nın yer aldığı son sisteme ait su emilimi değeri beklenildiği gibi düşüktür. Alınan su miktarı, polimer matris ve su molekülleri arasındaki emilim ve çözünürlüğün fonksiyonudur. BISEMA'lı sisteme ait pozitif çözünürlük değeri, ana monomerin yapısında ester gruplarının dışında absorplanan suyun yapıda tutulmasını sağlayacak polar grup yer almaması ve emilen su ile birlikte reaksiyona girmemiş monomerlerin de salınmasından kaynaklanabilir

(Özböler 2015). Deneysel bulgular ve değerlendirmeler sonucunda polimerizasyon süresinin 120°C'de 15 dakika olmasına karar verilmiştir.

Çizelge 3.8'de detaylı bileşimleri verilen ana monomer ikilisi ve her bir seyreltici/çapraz bağlayıcı monomerden oluşan monomer üçlülerine ait eğme dayanımı değerleri Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Burada, belirlenen BOP oranında ve polimerleşme süre/sıcaklığı'nda ana monomer ikilisinin eğme dayanımı üzerine çapraz bağlayıcı türünün etkisi incelenmek istenmiştir.



Şekil 4.12. Ağırlıkça %2 oranında başlatıcı kullanılarak 120°C/15dk'da polimerleşme sonucu hazırlanan monomer üçlülerine ait eğme dayanımı grafiği

Çapraz bağlayıcılar arasındaki tek fark yapılarındaki metakrilat grupları arasındaki bulunan etilen glikol birim sayısıdır. Birim sayısının artması ile; (i) reaksiyon çevresinin hareketliliğinin azaltılarak etkili dönüşüme izin vermemesi ve (ii) polimerleşecek metakrilat gruplarının arasındaki zincir uzunluğunu arttırarak daha kolay hareket edebilen esnek bir yapının elde edilmesi şeklinde iki durum söz konusudur. Bunlardan hangisinin ne kadar etkili olacağı ise ana monomerin kimyasal yapısıyla yakından ilişkilidir.

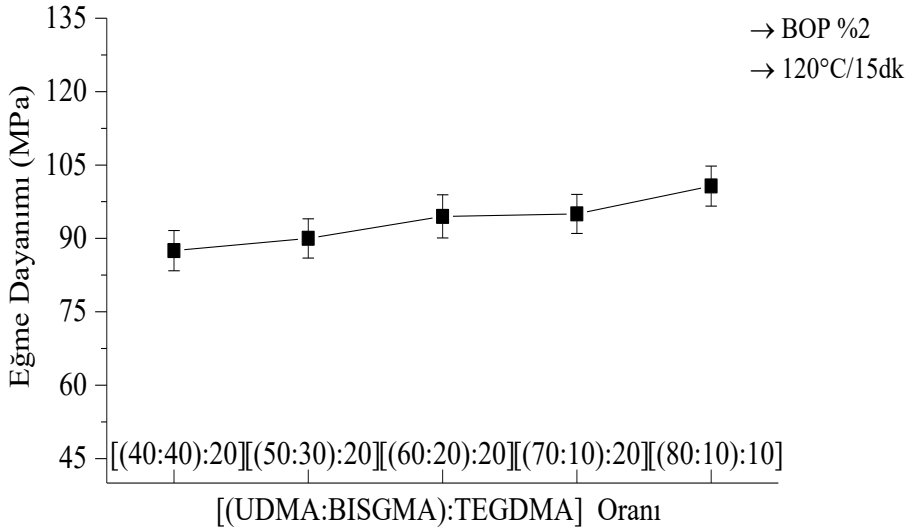
Şekil 4.12'den de görüleceği üzere, (UDMA:BISGMA) monomer ikilisinin eğme dayanımı DEGDMA'dan TEGDMA'ya geçişte belirgin bir artış göstermiştir. Buna TEGDMA monomerinin uygun reaktivitesi, viskozitesi neden olmuştur. Ancak, etilen glikol sayısının iki katına çıktığı TeEGDMA'lı matris için çapraz bağlayıcılar için yukarıda bahsedilen iki durumda etki etmeye başlamıştır. Sonuç olarak, TeEGDMA'lı sistemin eğme dayanımının TEGDMA'lı ile benzer olmasına rağmen standart sapmasının daha yüksek çıkmasına sebep olmuştur. (UDMA:BISEMA) sistemlerinin eğme dayanımı değerleri ise DEGDMA ve TEGDMA'da aynı iken TeEGDMA'da belirgin şekilde düşmüştür. UDMA ve çapraz bağlayıcının aynı olduğu sistemi etkileyen

şey diğer ana monomerin kimyasal yapısıdır. (UDMA:BISGMA) ikilisini içeren organik matrisin daha yüksek eğme dayanımına sahip olması BISGMA'nın yapısında bulunan aromatik halkanın monomere kazandırdığı sertlik ile ilişkilidir. Diğer iki ana monomer ikilisine bakıldığında, çapraz bağlayıcılardaki metakrilat grupları arasında bulunan etilen glikol birimlerinin artması sonucu beklenildiği gibi eğme dayanımı değerlerinde azalma olduğu görülmüştür. Bu sonuç DEGDMA, TEGDMA ve TeEGDMA monomerlerinin yapıya kazandırdıkları esneklik ve etkili dönüşüme izin vermemesi ile ilişkilidir. Aynı zamanda, BISEMA ana monomerinde birim ağırlık başına düşen çift bağ sayısı fazladır ve dolayısıyla 15 dk olan polimerleşme süresinden dolayı seyreltici/çapraz bağlayıcı monomerlerin polimere optimum dönüşümü gerçekleştirememeleri eğme dayanımı değerlerinde azalmaya neden olmuştur.

Ana monomer ikilisi ve seyreltici/çapraz bağlayıcı monomerlerin birbiriyle oluşturduğu monomer üçlüsü ile hazırlanan matris sistemlerine ait eğme dayanım değerleri ≥100MPa koşulunu sağlayamadığından, su emilimi ve çözünürlük testleri yapılmamıştır. Ancak, organik matrislerin hazırlanmasında bileşimin işlenebilirliği, kalıplanması ve çıkarılması ile standarta uygun numunelerin hazırlanması açısından üçlü monomer bileşimleri daha uygundur. Ayrıca, kompozitin hazırlanması esnasında partiküllerin matris tarafından tam olarak ıslatılabiliyor olması da göz önünde bulundurulduğunda uygun viskoziteye sahip olabilen üçlü monomer bileşimleri tercih edilmiştir. Polimer matrisi oluşturmak üzere uygun viskoziteye sahip UDMA ile sertlik kazandırıcı BISGMA ana monomer olarak, TEGDMA ise seyreltici/çapraz bağlayıcı monomer olarak seçilmiştir.

[(UDMA:BISGMA):TEGDMA] bileşiminde monomer oranı etkisi

Tez kapsamında geliştirilen dört katmanlı kompozit yapay dişin her bir katmanı için gerekli olan farklı toplam partikül miktarı ile çalışmaya uygun viskozite de [(UDMA:BISGMA):TEGDMA] bileşimine sahip monomer üçlülerinin hazırlanması amacıyla bileşimindeki monomer oranının matrisin eğme dayanımı üzerine etkisi incelenmiştir. Detayları Çizelge 3.9'da verilen sistemlere ait değişen monomer oranlarına karşı eğme dayanımı değerlerini gösteren grafik Şekil 4.13'de görülmektedir.



Şekil 4.13. Ağırlıkça farklı oranlarda [(UDMA:BISGMA):TEGDMA] monomer üçlüsünden oluşan organik matris sistemlerine ait eğme dayanımı grafiği

Başlangıçta, hem viskozitesi hem de su emilimi düşük olan UDMA ana monomerinin oranı arttırılmıştır. İlk dört matris sistemi için (sabit seyreltici/çapraz bağlayıcı oranında) UDMA miktarının artması ile eğme dayanımında çok az bir değişim olmasına karşın, BISGMA'ya göre düşük viskoziteye sahip UDMA monomeri matris işlenebilirliğini geliştirmiştir. Elde edilen homojen polimerik ağ ve UDMA monomerinin polimerik matrise kazandırdığı esnek yapı eğme dayanımını pozitif yönde etkilemiştir. Son organik matris sisteminde ise TEGDMA monomer miktarının düşürülmesi ile eğme dayanımında artış görülmektedir. TEGDMA monomerine kıyasla yüksek molekül ağırlığına sahip UDMA yapısında birim ağırlık başına daha az çift bağ olması, uygulanan polimerleşme sıcaklığı süresinde polimer dönüşüm derecesinin daha yüksek olmasını sağlamıştır (Hasanain 2012). Hazırlanan matrislerden sadece ağırlıkça [(80:10):10] oranına sahip sistem eğme dayanımı koşulunu sağlamıştır. Bu matrisin su emilimi ve çözünürlük değerleri sırasıyla 23,1±1,2 μg/mm^3 ve -3,1±1,2 μg/mm^3'tür. Geliştirilen dört katmanlı yapay dişin boyun ve kesici arka yüzeyinde kullanılmak üzere hazırlanan kompoziti oluşturan matrisin uygun viskoziteye sahip olması ve ≥100 MPa eğme dayanımı şartını sağlaması nedeniyle [(80:10):10] oranına sahip [(UDMA:BISGMA):TEGDMA] bileşimli Organik Matris-II olarak seçilmiştir.

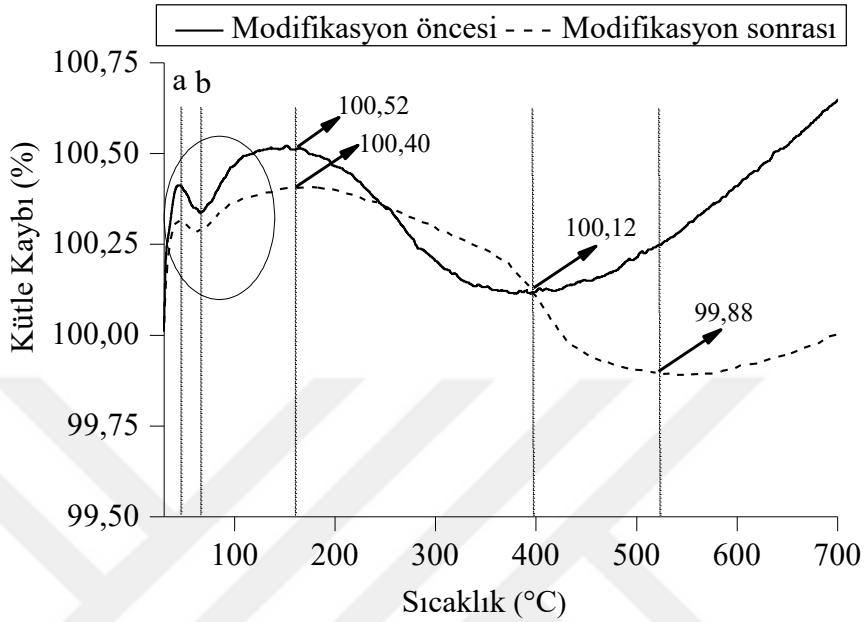
4.2. Kompozit Geliştirilmesi

Bu bölümde, dolgu malzemesi olarak kullanılan partiküllerin yüzey modifikasyonuna ve kompozitlerin hazırlanmasına ait çalışmalarla ilgili sonuçlara yer verilmiştir.

4.2.1. Partikül yüzey modifikasyonu

Partikül yüzeylerini modifiye etmek için kullanılan bileşikler –modifikaör, modifikasyon ajanı- onların organik matrise bağlanarak arayüz oluşmasını sağlamakta, matris içerisinde dispersiyonunu ve ıslanabilirliğini geliştirmekte ve böylece kompozitin sahip olacağı mekanik özellikleri doğrudan etkilemektedir (Dafar vd. 2016). Bu

özellikler, partikül yüzeyine bağlanan etkin modifikatör miktarı ile doğrudan ilişkilidir. Partikül yüzey modifikasyonunun varlığı ve modifikatör miktarı TGA ölçümleri ile belirlenmiştir. Şekil 4.14'de M3500'ün modifikasyon öncesi ve modifikasyon sonrasına ait termogramları verilmiştir.



Şekil 4.14. M3500 partikülünün modifikasyon öncesi ve modifikasyon sonrasına ait TGA eğrileri

Termal analiz sonucunda elde edilen grafik üç bölgede incelenmiştir. 50-60°C aralığını kapsayan bölgede, gözenekli bir yapıya sahip partiküllerin gaz moleküllerini adsorbe (a) ve desorbe (b) etmesine bağlı kütle değişimleri gözlenmiştir. Modifiye edilmiş ve edilmemiş partiküller içinde aynı sıcaklık aralığında gözlenen bu değişim, modifiye edilmiş partiküllerdeki gözenekliliğin azalmasından dolayı daha düşük görülmüştür. Modifikasyon sonrası partikülün yüzeyinde hem fiziksel olarak tutunan hem de kimyasal olarak bağlanmış modifikatör varlığı nedeniyle a noktasına kadar gerçekleşen gaz adsorpsiyonu daha azdır. Buna modifikasyon sonrası partikülün azalan yüzey alanı neden olmuştur. Aynı zamanda gaz moleküllerinin adsorpsiyon-desorpsiyon miktarı (Δ=(a-b)) modifikasyon öncesi daha fazladır. Modifikasyon sonrası partikülde adsorplanan gaz molekülleri yapıdan uzaklaşırken (50ºC'de) değişim 0,04 birim daha azdır (ΔM3500mod-ΔM3500). Bu miktar yapıda fiziksel tutunan modifikatöre karşılık gelmektedir. 50-150ºC arası tekrar gaz adsorpsiyonu ile beraber modifikasyon sonrası partikülün yüzeyinden fiziksel tutanan modifikatör uzaklaşmıştır (Sideridou ve Karabela 2009)

160°C'de modifikasyon öncesi ve sonrası, gaz adsorpsiyonundan hemen sonra aralarındaki kütle farkı 0,12 birimdir (modifikasyon sonrası partikül yüzeyindeki kimyasal olarak bağlanmış modifikatör miktarı). 160-397°C aralığında her iki partikül içinde şiddetli bir kütle kaybı görülmektedir. Modifikasyon öncesi için 160°C'de başlayıp devam eden kütle kaybı 397°C'de son bulmuştur. 0,40birimlik kütle kaybına yapıdaki gaz molekülerinin uzaklaşması neden olmuştur. Modifikasyon sonrası kütle

kaybı 160°C'de başlayıp 523°C'ye kadar devam etmiştir. Bu partikül için kütle kaybı 0,52 birim olup yapıda varolan gaz molekülleri ve modifikatörden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ağırlıkça %1'i modifiye edilmiş partikül için kullanılan MPTES miktarı 0,16 mg'dır. TGA'da gözlenen kütle kayıplarının dikkate alınmasıyla hesaplanan, fiziksel ve kimyasal olarak bağlanmış ajan miktarı sırasıyla 0,04 mg ve 0,12 mg olup toplamları teorik olarak kullanılan MPTS değerine eşittir. Bu sonuç, yüzey modifikasyonunun varlığını ispat etmektedir.

Mikron boyuttaki tüm partiküllerin modifikasyon öncesi ve sonrasındaki BET yüzey alanı dağılımlarını içeren sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir. Modifikasyon öncesi ve sonrası tüm partiküller hem mikro- hem de mezo-gözenek yüzey alanına sahiptir.

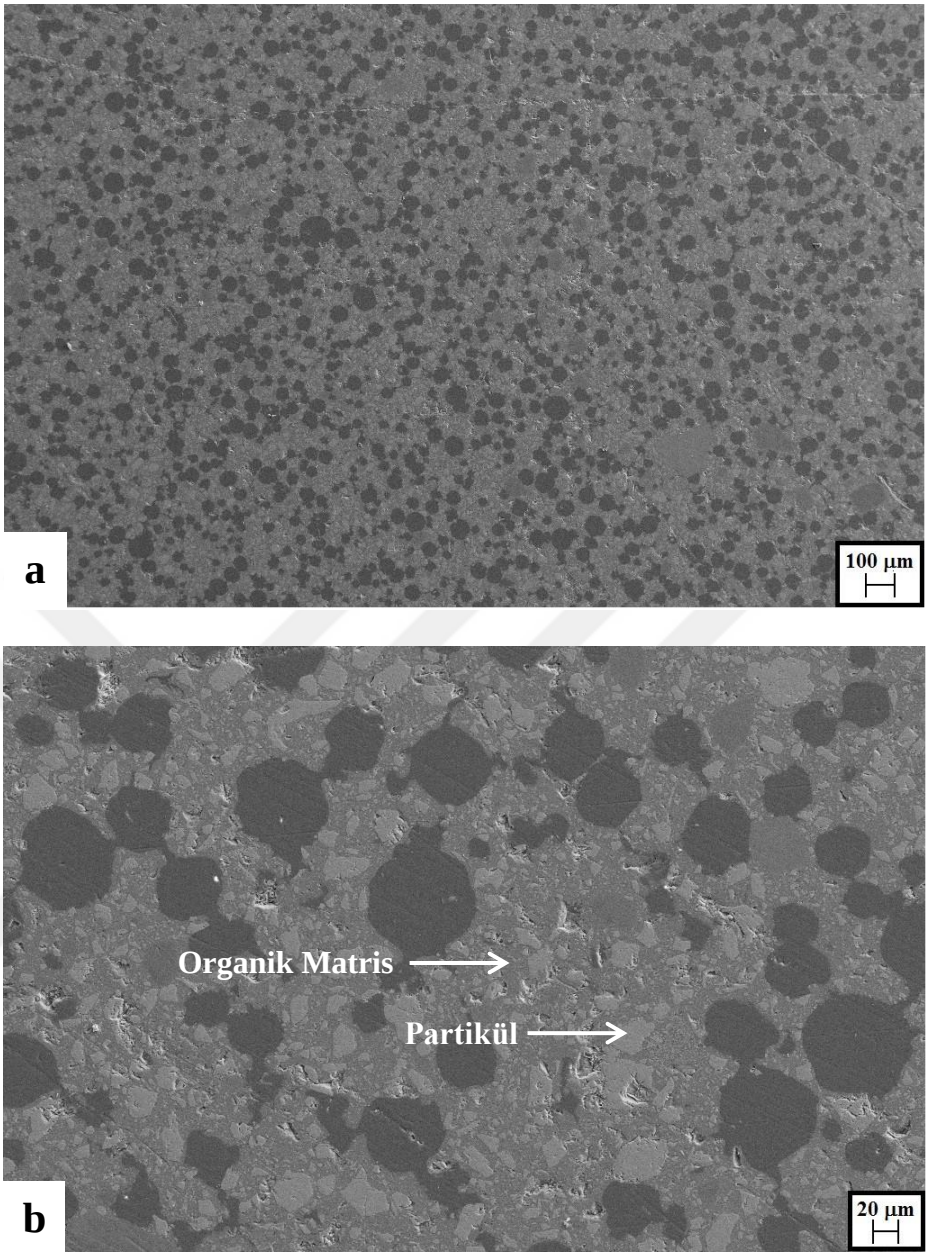
Çizelge 4.1. Mikron boyuttaki partiküllere ait BET analizi sonuçları

Partikül-Modifikasyon oranı (%)	S_{BET} (m^2/g)	$S^a_{DIŞ}$ (m^2/g)	$S_{MİKRO}$ (m^2/g)
M8000	7,899	5,747	2,152
M8000-1,5	7,528	7,513	0,015
M6000	4,745	2,150	2,595
M6000-1	3,598	2,411	1,187
M4000	3,597	2,209	1,388
M4000-1	2,699	3,037	-
M3500	2,440	1,684	0,756
M3500-1	1,556	1,565	-
M3500-5	0,811	0,679	0,132
M3000	1,309	0,639	0,670
M3000-1	0,729	0,288	0,440
M3000-5	0,498	0,184	0,313

$S^a_{DIŞ} = S_{MEZO}$

Modifikasyon öncesi farklı mikron boyuttaki partiküllerin yüzey alanları karşılaştırıldığında, M8000'den M3000'e doğru artan partikül boyutu ile birlikte yüzey alanlarında azalma gerçekleşmektedir. Modifikasyon sonrası partikül yüzey alanları modifikasyon öncesi partiküllerinkine kıyasla daha düşük çıkmıştır. Ayrıca M3500 ve M3000 partiküllerinin yüzey alanı, yüzey modifikasyonunda kullanılan ajanın oranı (%1'den %5'e) arttıkça daha da azalmıştır. Bu, modifikasyondan sonra partikül yüzeyine modifikatörün kaplanması/tutturulmasından kaynaklanmaktadır. Bu ilişki, partikül yüzey modifikasyonu için gerekli modifikatör miktarının teorik olarak hesaplanmasında söz konusu eşitliklerin (Bkz. Denklem 3.1) kullanılabilirliğini doğrulamaktadır (Ukaji vd. 2007).

Yüzeyleri modifiye edilen partiküllerin organik matris içerisindeki dağılımının incelenmesinde SEM görüntülerinden yararlanılmıştır. Şekil 4.15'de verilen SEM fotoğrafında ağırlıkça [(40:40):20] oranında [(UDMA:BISGMA):TEGDMA] monomer üçlüsü içerisinde %60 (a/a) oranında [R709-M3000-M3500] partikül üçlüsünün dağılımı görülmektedir.



Şekil 4.15. Ağırlıkça [(40:40):20] oranında [(UDMA:BISGMA):TEGDMA] monomer üçlüsü içerisinde %60 (a/a) oranında [R709-M3000-M3500] partikül üçlüsünün dağılımının a) 100X büyütme, b) 500X büyütmesine ait SEM görüntüleri

Kompozit diş malzemesinin farklı iki büyütmelerine ait SEM görüntülerinden, partiküllerin matris içinde homojen dağılım sergilediği görülmektedir. Modifikasyon öncesi meydana gelebilecek tanecikler arası birleşmenin gözlenmemesi modifikasyon işleminin istenilen şekilde gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

4.2.2. Kompozit sistemlerin hazırlanması

Organik matris sistemlerine ait eğme dayanımı, su emilimi ve suda çözünürlük testlerinin değerlendirilmesi sonucu uygun özelliklere sahip matrisler belirlenmiştir.

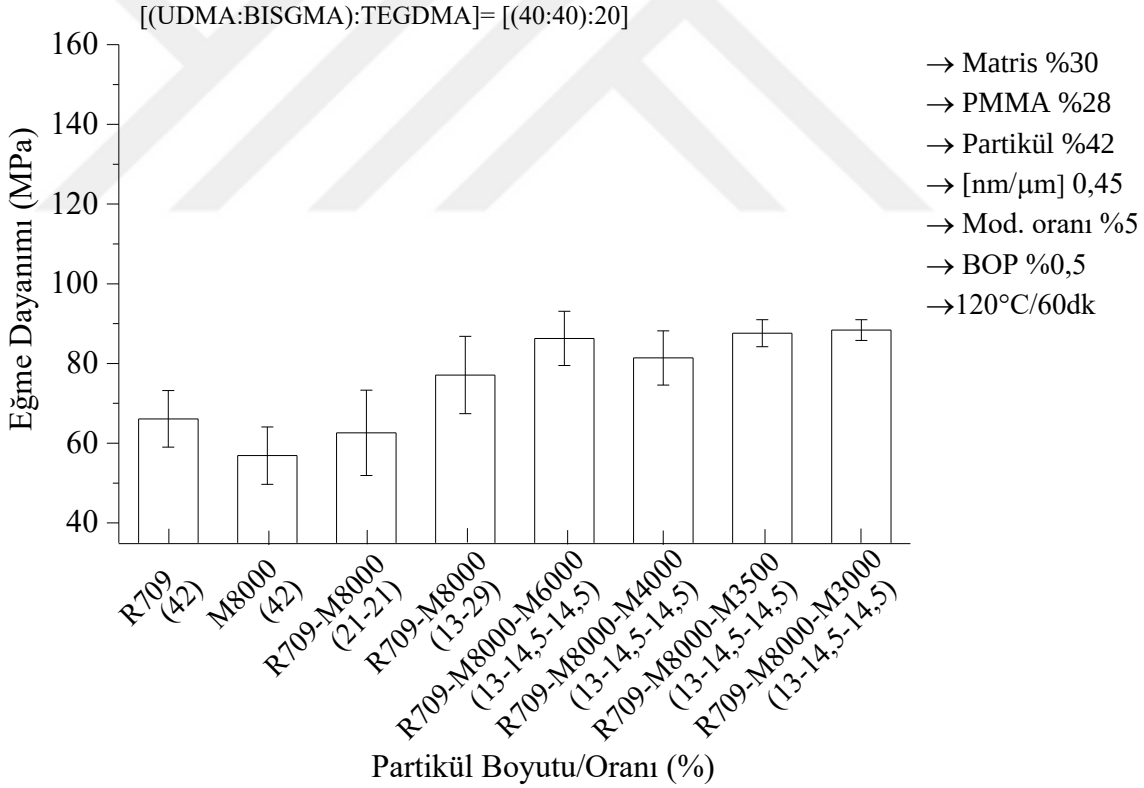
Kompozitlerin geliştirilmesinde [(UDMA:BISGMA):TEGDMA] monomer üçlüsünün ağırlıkça [(40:40):20] (Organik Matris-I) ve [(80:10):10] (Organik Matris-II) oranında iki ayrı organik matris bileşimi kullanılmıştır.

4.2.2.1. Organik Matris-I'in kullanılması ile kompozitlerin hazırlanması

Ağırlıkça [(40:40):20] oranında [(UDMA:BISGMA):TEGDMA]'dan oluşan organik matris kullanılarak hazırlanan kompozitlerin eğme dayanımı değerleri üzerine anorganik partikül boyutunun ve oranının, toplam anorganik partikül miktarının, değişen başlatıcı oranı ile polimerleşme sıcaklığının/süresinin, mikron boyuttaki anorganik partiküllerin yüzey modifikasyon oranlarının ve sabit/düşük başlatıcı oranında polimerleşme sıcaklığının/süresinin etkileri incelenmiştir.

Anorganik partikül boyutu ve oranı etkisi

Anorganik partikül boyut ve oranının kompozitin eğme dayanımı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla, detayları Çizelge 3.11'de verilen mikron boyuttaki partiküller ile nano ve/veya mikron boyuttaki partikül ikililerini ve üçlülerini içeren kompozit sistemler hazırlanarak eğme dayanımı değerleri Şekil 4.16'da verilmiştir.

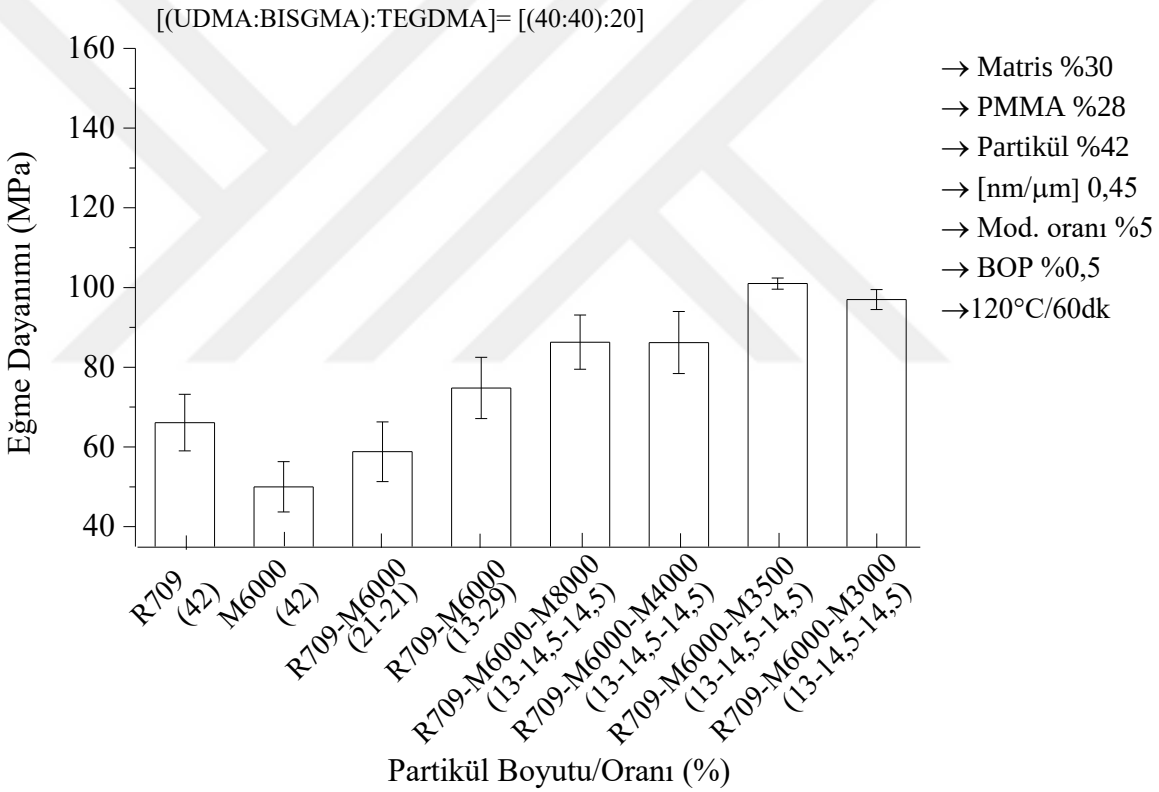


Şekil 4.16. R709, M8000, farklı oranlardaki [R709-M8000] partikül ikilisini ve [R709-M8000] ile diğer mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu partikül üçlüsünü içeren kompozitlere ait eğme dayanımı grafiği

M8000 partikülü ile nano ve/veya mikron boyuta sahip partikül ikililerini ve üçlülerini içeren kompozit sistemler hazırlanmıştır. Sadece R709 içeren kompozitin

eğme dayanımı M8000 içeren kompozite kıyasla biraz daha yüksektir. Nanopartiküllerin yüzey alanı/hacim oranının yüksek olmasına bağlı olarak partikül-matris arayüzeydeki etkileşimin artması bu sonucu açıklamaktadır (Wang 2007, Özak 2012). M8000 ve R709 ikililerini içeren kompozit sistemlerde artan M8000 miktarı ile eğme dayanımı değerlerinde artma görülmüştür. Bu nedenle hazırlanan partikül üçlüsü içeren kompozitlerde R709 oranı ağırlıkça %13 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Farklı mikron boyuttaki partikülleri içeren bu sistemler kendi içlerinde benzer sonuçlar verirken yalnızca M8000 içeren kompozite kıyasla biraz daha yüksek eğme dayanımı değerlerine sahiptir. Genel olarak, partikül boyut farklılığının oluşturulması kompozitin eğme dayanımı değerini olumlu yönde etkilemiştir.

Yukarıda bahsedilen kompozitlerdeki M8000 yerine M6000 partikülü kullanılarak hazırlanan ve bileşimleri Çizelge 3.12'de verilen kompozitlerin eğme dayanımı değerleri Şekil 4.17'de verilmiştir.

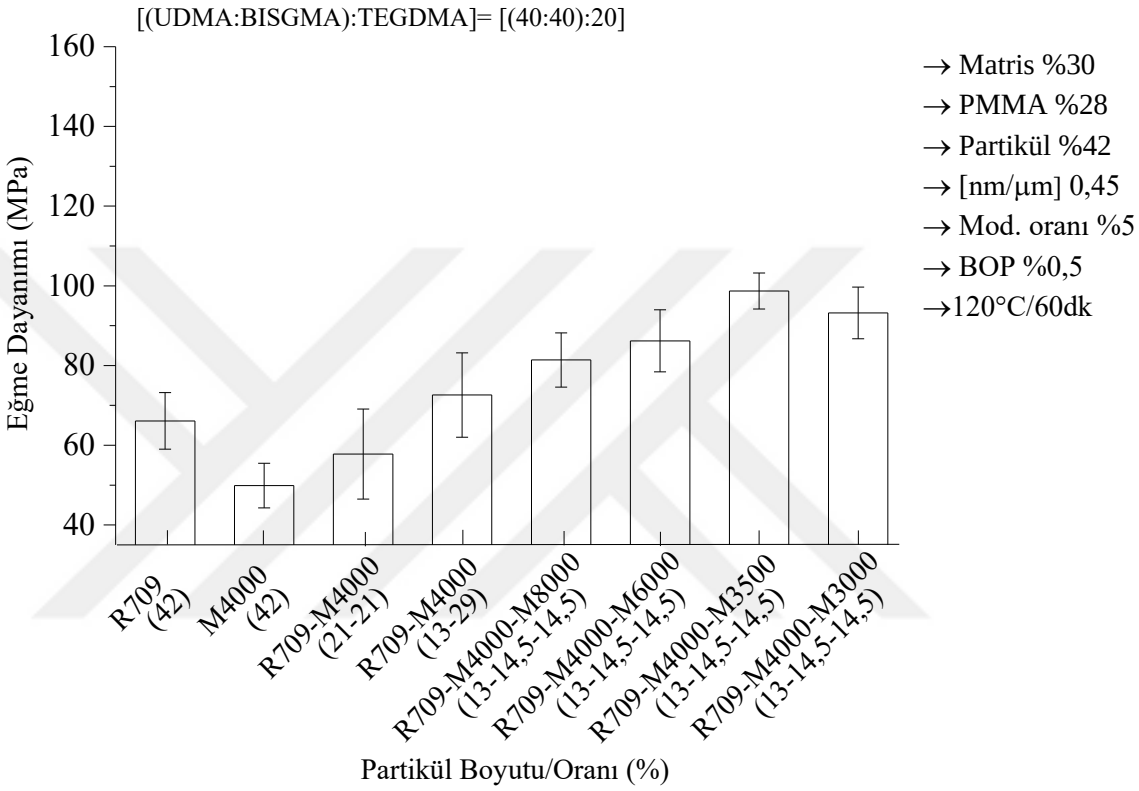


Şekil 4.17. R709, M6000, farklı oranlardaki [R709-M6000] partikül ikilisini ve [R709-M6000] ile diğer mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu partikül üçlüsünü içeren kompozitlere ait eğme dayanımı grafiği

Ağırlıkça %42 oranında R709 içeren kompozitin eğme dayanımı değeri M6000 içeren kompozite kıyasla daha yüksek olması M8000 içeren kompozit için yapılan yorumlar dikkate alındığında beklenen bir durumdur. M6000 ve R709 ikililerini içeren kompozit sistemlerde artan M6000 miktarı ile eğme dayanımı değerlerinde artma görülmüştür. Bu nedenle hazırlanan partikül üçlüsü içeren kompozitlerde R709 oranı ağırlıkça %13 olacak şekilde sabit tutulmuştur. M8000'den M3000'e doğru gidildikçe

partikül boyutundaki artma birlikte eğme dayanımı değerlerinde belirgin artış görülmüştür. Şekil 4.16'de verilen sonuçlara benzer olarak partikül boyut farklılığının oluşturulması eğme dayanımı değerini olumlu yönde etkilemiştir.

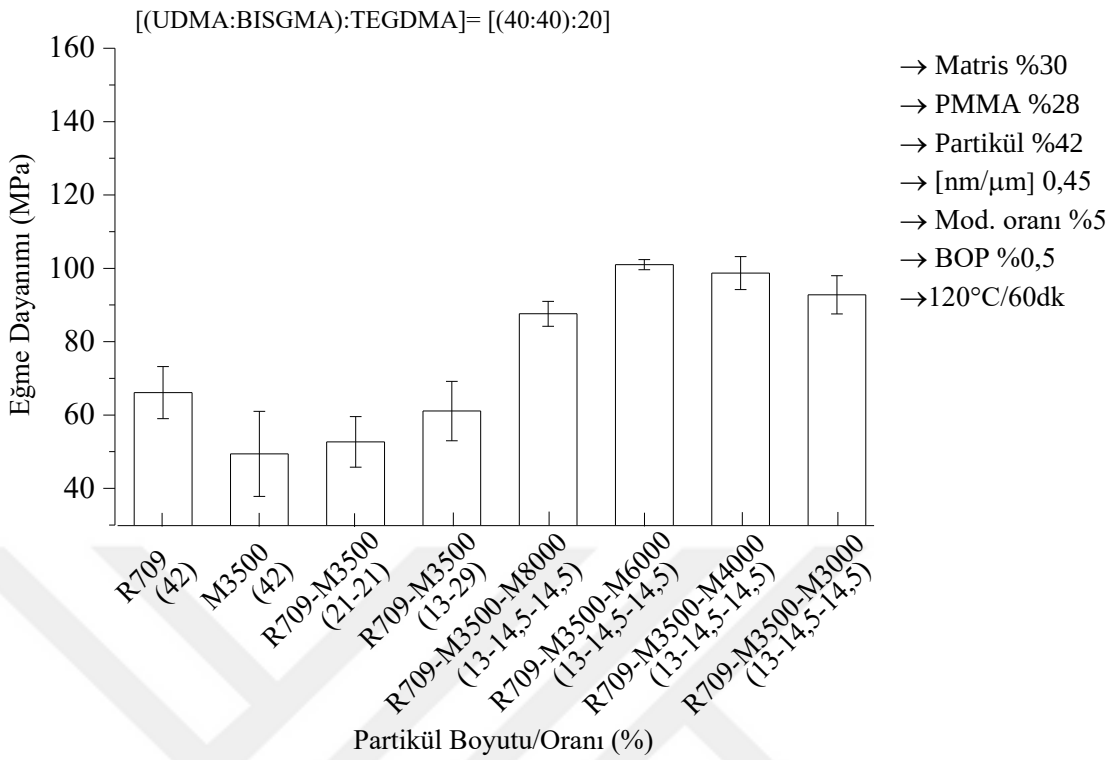
Yukarıda bahsedilen kompozitlerdeki M6000 yerine M4000 partikülü kullanılarak hazırlanan ve bileşimleri Çizelge 13'de verilen kompozitlerin eğme dayanımı değerleri Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18. R709, M4000, farklı oranlardaki [R709-M4000] partikül ikilisini ve [R709-M4000] ile diğer mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu partikül üçlüsünü içeren kompozitlere ait eğme dayanımı grafiği

Ağırlıkça %42 oranında R709 içeren kompozitin eğme dayanımı değeri beklenildiği gibi M4000 içeren kompozite kıyasla daha yüksek ölçülmüştür. M4000 ve R709 ikililerini içeren kompozit sistemlerde artan M4000 miktarı ile eğme dayanımı değerlerinde artma görülmüştür. Bu nedenle hazırlanan partikül üçlüsü içeren kompozitlerde R709 oranı ağırlıkça %13 olacak şekilde sabit tutulmuştur. M8000'den M3000'e doğru gidildikçe partikül boyutundaki artma birlikte eğme dayanımı değerlerinde artış görülmüştür. Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de verilen sonuçlara benzer olarak partikül boyut farklılığının oluşturulması eğme dayanımı değerini olumlu yönde etkilemiştir.

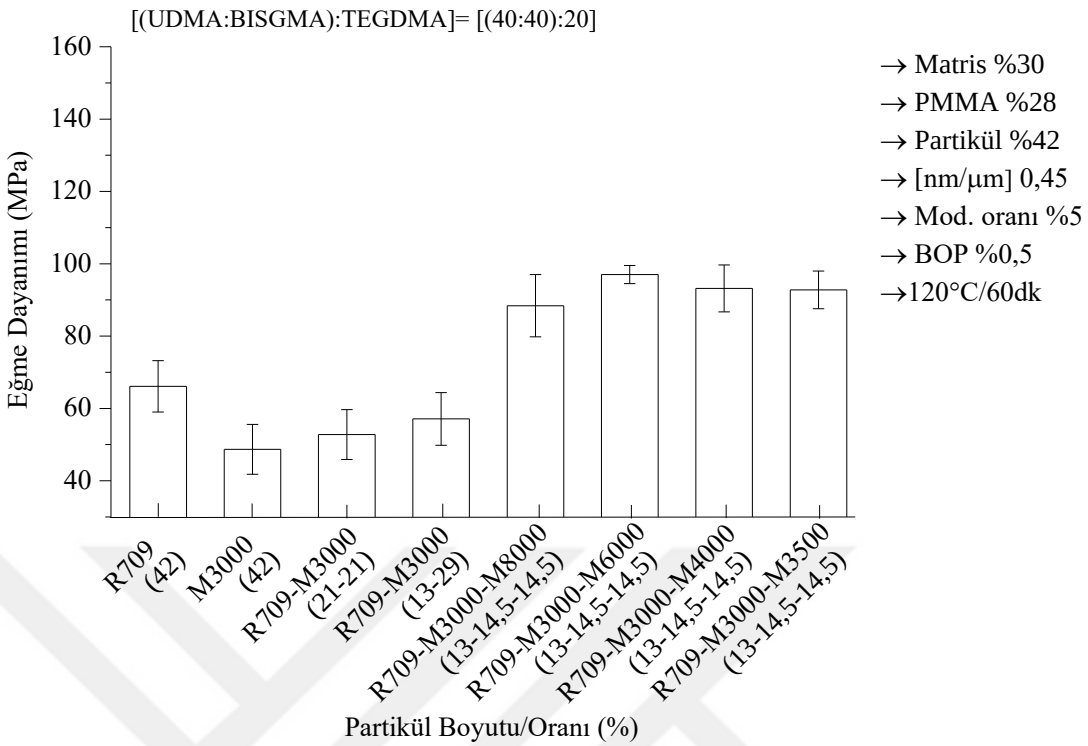
Yukarıda bahsedilen kompozitlerdeki M4000 yerine M3500 partikülü kullanılarak hazırlanan ve bileşimleri Çizelge 14'de verilen kompozitlerin eğme dayanımı değerleri Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19. R709, M3500, farklı oranlardaki [R709-M3500] partikül ikilisini ve [R709-M3500] ile diğer mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu partikül üçlüsünü içeren kompozitlere ait eğme dayanımı grafiği

Ağırlıkça %42 oranında R709 içeren kompozitin eğme dayanımı değeri beklenildiği gibi M3500 içeren kompozite kıyasla daha yüksek ölçülmüştür. Ağırlıkça %13-%29 oranında M8000, M6000 ve M4000'nin R709 ile oluşturdukları partikül ikililerini içeren kompozitlerin eğme dayanımı değerleri ağırlıkça %42 R709 içeren kompozitten daha yüksek iken [M3500-R709] partikül ikilisi içeren kompozitin eğme dayanımı daha düşüktür. Fakat diğer partikül ikilisi ve üçlüsü içeren kompozitler ile karşılaştırma yapabilmek için R709 oranı ağırlıkça %13'te sabit tutulmuştur. Partikül üçlüsü içeren kompozitlerde M8000'den M3000'e doğru gidildikçe partikül boyutundaki artma ile birlikte eğme dayanımı değerlerinde belirgin bir değişim gözlenmemektedir. Partikül ikilisini içeren kompozitlere kıyasla üçlüsünü içerenlerin eğme dayanımı değerlerinde belirgin artış gözlenmiştir.

Yukarıda bahsedilen kompozitlerdeki M3500 yerine M3000 partikülü kullanılarak hazırlanan ve bileşimleri Çizelge 15'de verilen kompozitlerin eğme dayanımı değerleri Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20. R709, M3000, farklı oranlardaki [R709-M3000] partikül ikilisini ve [R709-M3000] ile diğer mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu partikül üçlüsünü içeren kompozitlere ait eğme dayanımı grafiği

Ağırlıkça %42 oranında R709 içeren kompozitin eğme dayanımı değeri beklenildiği gibi M3000 içeren kompozite kıyasla daha yüksek ölçülmüştür. Ağırlıkça %13-%29 oranında [M3500-R709] ikililerini içeren kompozitlere benzer olarak eğme dayanımı değerleri ağırlıkça %42 R709 içeren kompozitlerden daha düşüktür. Fakat diğer partikül ikilisi ve üçlüsü içeren kompozitler ile karşılaştırma yapabilmek için R709 oranı ağırlıkça %13'te sabit tutulmuştur. Partikül üçlüsü içeren kompozitlerde M8000'den M3500'e doğru gidildikçe partikül boyutundaki artma ile birlikte eğme dayanımı değerlerinde belirgin bir değişim gözlenmemektedir. Partikül ikilisini içeren kompozitlere kıyasla üçlüsünü içerenlerin eğme dayanımı değerlerinde belirgin artış gözlenmiştir.

Anorganik partikül boyutu ve oranının kompozitin eğme dayanımı üzerine etkisinin incelenmesi için yapılan çalışmaların sonuçları değerlendirildiğinde;

Yalnızca nano boyuttaki partikül ile hazırlanan kompozitin eğme dayanımı değeri (66.1±7.1) MPa olarak belirlenirken tek tür mikron boyuttaki partiküllerin kullanılması ile hazırlanan kompozitlerin eğme dayanımı değerleri ortalama 50 MPa olarak ölçülmüştür.

Nano-mikron partikül ikilisi içeren kompozitler incelendiğinde ise artan mikron partikül kesri ile eğme dayanımı değerlerinde artma görülmüştür.

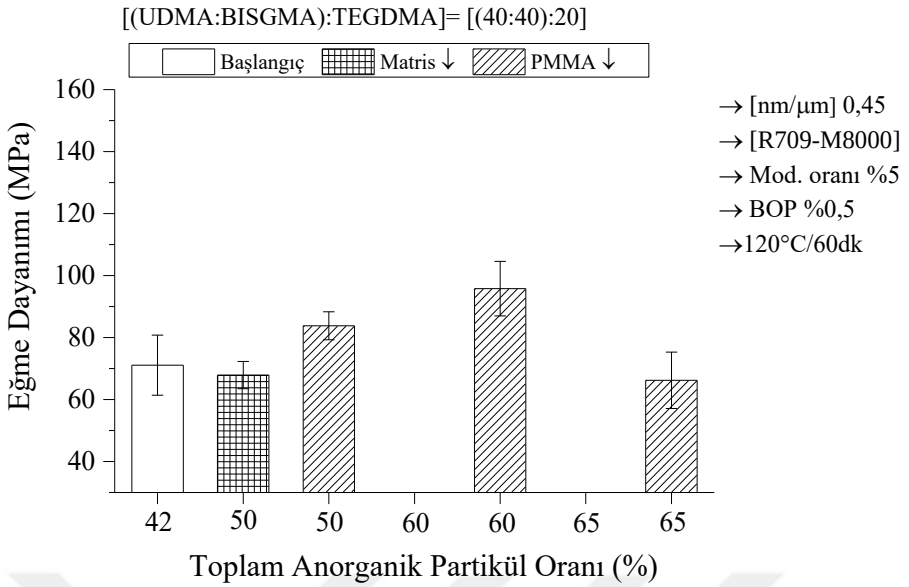
Nano partikül oranının %13 mikron boyuttaki partikül oranının %29 olduğu kompozitler incelendiğinde azalan partikül boyutu ile birlikte eğme dayanımı değerlerinde artma görülmüştür. Kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan partiküllerde boyut farkının oluşturulması eğme dayanımı değerini arttırmıştır. Benzer durum partikül üçlüsü içeren kompozitlerde de görülmüş olup en yüksek eğme dayanımı değerlerine bu sistemlerde ulaşılmıştır. Partikül üçlüsü içeren tüm kompozitler kendi içlerinde değerlendirildiğinde, boyut farklılığına bağlı olarak eğme dayanımı değerinde tek yönlü bir değişim gözlenmemiştir. Bu kompozitler içerisinde mikron boyuttaki partikül olarak M6000-M3500, M6000-M3000 ve M4000-M3500 ile hazırlananların eğme dayanımı değerleri yüksek olup yaklaşık 100 MPa'dır.

Yapılan çalışmalar kompozitin mekanik dayanımının partikül boyutuna ve dağılımına bağlı olduğunu göstermiştir (Sabbagh vd. 2004). Kompozitlerde, organik matris ve partiküllerin birim alanda kapladıkları hacim mekanik özellikleri doğrudan etkilemektedir. Sahip oldukları yüksek yüzey alanı/hacim oranı nedeniyle nanopartikül miktarının belli bir oran üzerine çıkıldığı kompozitlerde, birim alandaki organik matris hacmi azalacağından mekanik özellikler olumsuz yönde etkilenir. Bu nedenle mikron boyuttaki M8000, M6000 ve M4000 partikülleri ile R709'un birlikte kullanıldığı kompozitlerin eğme dayanımı değerlerin daha yüksek çıkmıştır. Benzer durum, tüm mikron boyuttaki partiküller ile boyut farklılığının oluşturulduğu partikül üçlüsü kompozitlerde de gözlenmiştir.

Yapay diş yapımında kullanılan kompozit malzemelerde estetik görünüm önemli bir fiziksel özelliğidir. Kompozitlerdeki mikron boyuta sahip partiküller değerlendirildiğinde, M8000 partikülünün kullanıldığı sistemler yarı-saydam bir görüntüye sahiptir. Bu nedenle, bundan sonra yapılacak çalışmalar için [R709-M8000] partikül ikilisi kullanılmasına karar verilmiş olup nano-mikron boyuta sahip partiküllerin ağırlıkça oranı [nm/µm] 0,45'te sabit tutulmuştur.

Toplam anorganik partikül miktarı etkisi

Toplam anorganik partikül miktarının kompozitin eğme dayanımı üzerine etkisi incelenerek uygun miktarın belirlenmesi amacıyla, [R709-M8000] partikül ikililerini içeren Çizelge 16'da verilen kompozitlerin eğme dayanımı değerleri Şekil 21'de verilmiştir.

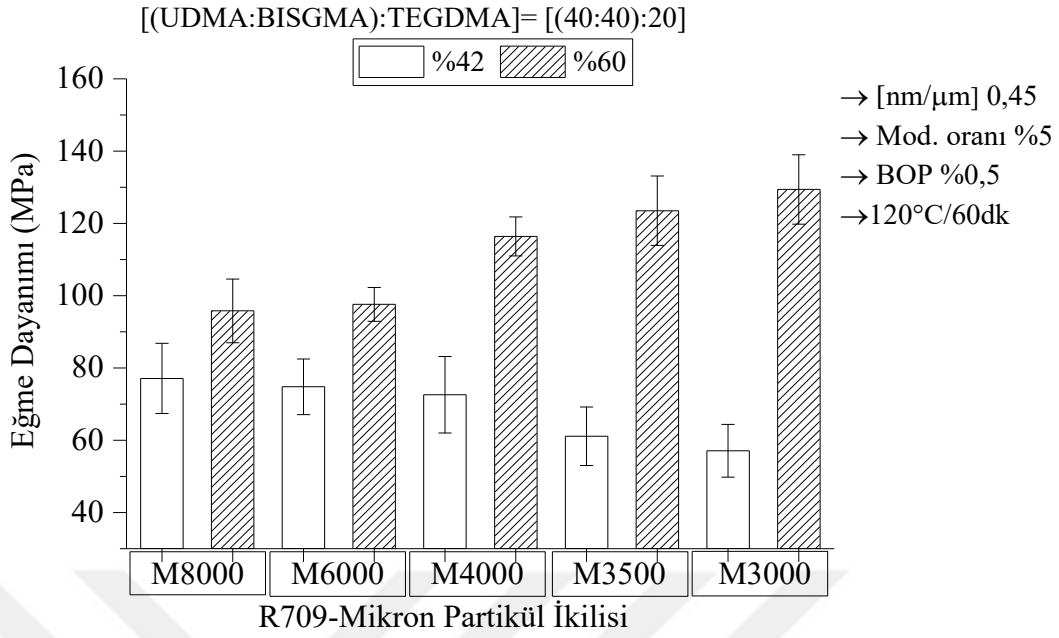


Şekil 4.21. Organik matris veya PMMA oranı düşürülerek toplam anorganik partikül miktarının arttırılmasıyla hazırlanan kompozitlere ait eğme dayanımı grafiği

Organik matris veya PMMA yüzdeleri düşürülerek ağırlıkça [nm/µm] oranı sabit kalacak şekilde toplam katının sırasıyla %50, %60 ve %65 olduğu kompozitlere ait eğme dayanımı sonuçları Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Matris miktarının azaltılarak toplam katının %50'ye arttırılmasıyla hazırlanan kompozitin eğme dayanımı değerinde değişim olmamıştır. Matris miktarının azaltılarak toplam katının %60 ve %65'e çıkartıldığı kompozitler ise hazırlanamamıştır. Kompozitin belkemiğini oluşturan organik matris partikülleri birarada tutan, partiküller arasında gerilim aktarımını sağlayarak kompozit yapının mekanik özelliklerinin oluşumunu etkileyen, partikülleri fiziksel ve kimyasal dış etkilerden koruyarak kompozit yapının bir sistem olarak ortaya çıkmasını sağlayan kısımdır (Wang 2007). Dolayısıyla partikülleri birarada tutmaya ve partikül yüzeylerini sarmaya yetersiz gelen matris miktarı toplam katının %60 ve %65'e çıkartıldığı kompozitlerin hazırlanamamasına neden olmuştur. PMMA miktarının düşürülerek toplam katının sırasıyla %50 ve %60'a çıkarılması sonucu eğme dayanımında artma görülmüştür. Dolgu malzemesi olarak organik esaslı PMMA yerine daha sert anorganik partiküllerin kullanıldığı kompozitlerde mekanik özelliğin artması beklenen bir durumdur.

PMMA miktarının düşürülerek toplam katının %65'e çıkartıldığı kompozitte ise eğme dayanımı değerinde azalma görülmektedir. Daha önce bahsedildiği gibi organik matris oranının belli bir değerin altına düşmesi sistemi olumsuz yönde etkilemiştir. Toplam katının arttırılmasıyla hazırlanan kompozitlere ait eğme dayanımı sonuçları değerlendirildiğinde PMMA miktarının düşürülerek toplam katı oranının %60 olmasına karar verilmiştir.

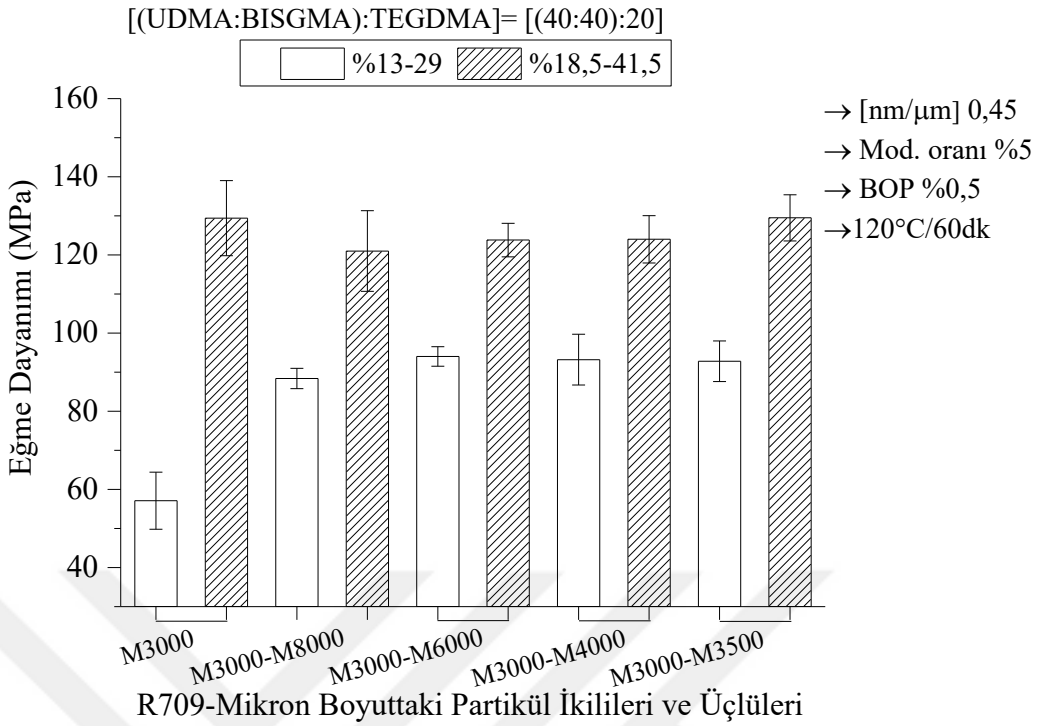
Şekil 4.22'de ise detayları Çizelge 3.17'de verilen M8000 yerine diğer mikron boyuttaki partiküllerin kullanılarak toplam katının %42'den %60'a arttırıldığı kompozitlerin eğme dayanımı değerleri görülmektedir.



Şekil 4.22. %42 ve %60 oranında nano-mikron anorganik partikül içeren kompozitlere ait eğme dayanımı grafiği

Nano-mikron partikül ikililerinin kullanılmasıyla toplam katının %42'den %60'a çıkarıldığı kompozitlerde eğme dayanımı değerleri artmıştır. Kompozit yapı için çatı vazifesi gören partiküller adından da çağrıştırdığı gibi kompozit yapının mekanik mukavemetini sağlamakla yükümlü olup artan partikül miktarı ile kompozitlerin eğme dayanımı değerlerini arttırmıştır (Soanca vd. 2012). Diğer taraftan mikron boyuta sahip M8000'den M3000'e doğru gidildikçe eğme dayanımlarındaki bu artış daha da belirgin olmaktadır. Yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip partiküllerin artan miktarı ile birlikte matrisin birim alanda kapladığı hacim oranında düşme gerçekleşir. M3000 gibi daha büyük boyutta mikron partikül kullanılan kompozitte bu düşüş daha az olup kompozitin eğme dayanımındaki artış daha belirgindir.

Yapılan çalışmalar sonucunda %60 oranında [R709-M3000] partikül ikilisi içeren kompozitin en yüksek eğme dayanımı değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Toplam katı oranının arttırılmasına ilişkin deneylerde partikül boyutu etkisinin de incelenmesi için [R709-M3000] ile farklı mikron boyuttaki partiküllerin biraraya getirilmesi sonucu oluşan partikül üçlüsünün kullanılması ile hazırlanan kompozitlerin eğme dayanımı değerleri belirlenmiştir. Sonuçlar karşılaştırma yapabilmek için Çizelge 3.18'de ayrıntılı bileşimleri verilen partikül ikilisi içeren sistemlerle birlikte verilmiş olup Şekil 4.23'de görülmektedir.

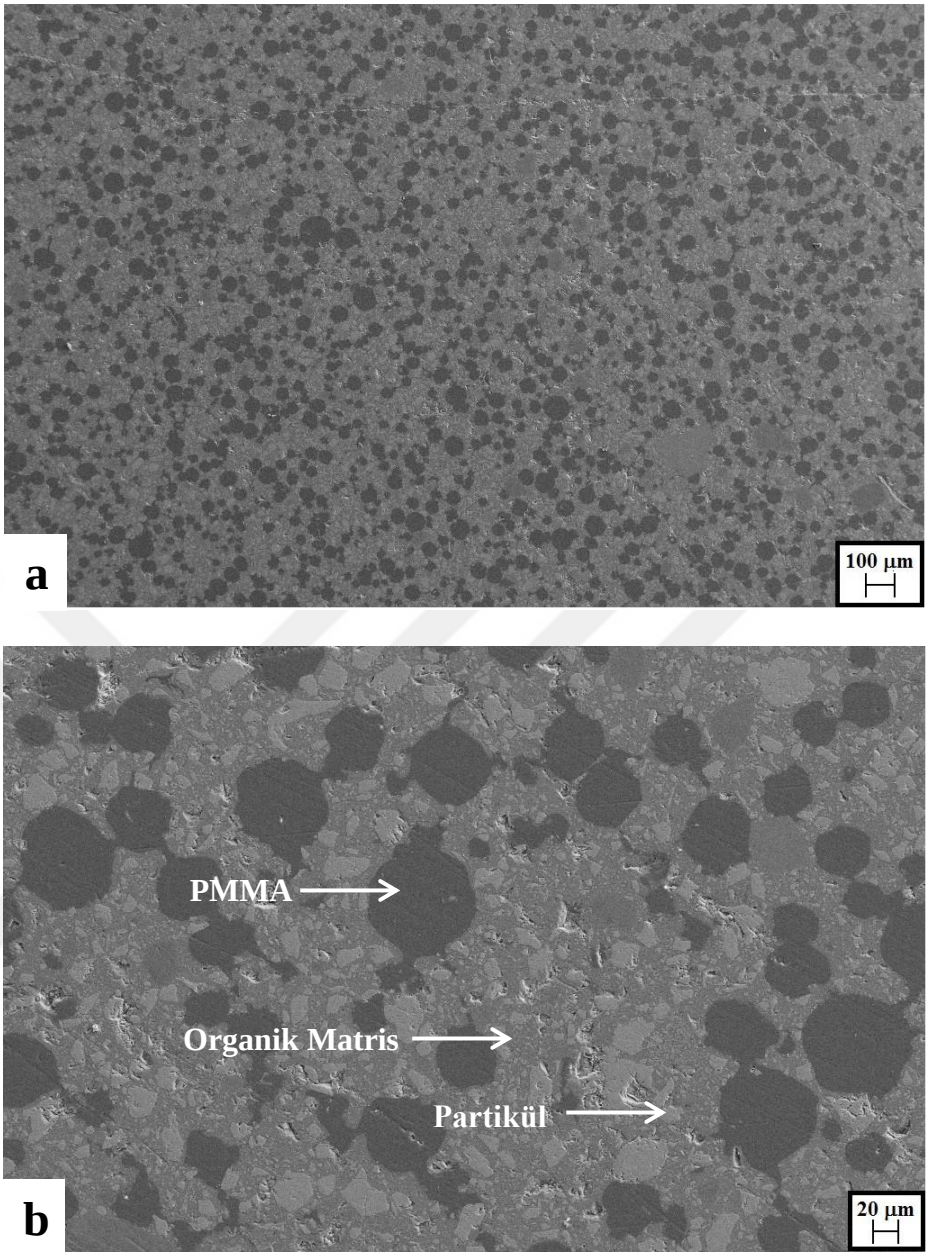


Şekil 4.23. M3000 esaslı partikül ikililerinin ve üçlülerinin kullanılmasıyla toplam anorganik partikül içeriğinin %42 ve %60'a çıkarıldığı kompozitlere ait eğme dayanımı grafiği

[R709-M3000] esaslı partikül ikilisini ve üçlüsünü içeren kompozitlerde toplam anorganik katı miktarının %42'den %60'a çıkartılması ile eğme dayanımı değerlerinde belirgin bir artma görülmektedir. Toplam katı oranının %60 olduğu kompozitler kendi içinde kıyaslandığında eğme dayanımı değerlerinde belirgin farklılıklar gözlenmemiştir.

Hazırlanan kompozitlerin tümü değerlendirildiğinde, eğme dayanımı değerleri yakın olup biraz daha yüksek değere sahip [R709-M3000] partikül ikilisi ile [R709-M3000-M3500] partikül üçlüsünü içeren sistemler optik geçirgenliğin daha az olduğu yapay diş katmanlarından ÇEK'te kullanılmaya uygun bulunmuştur. ÇEK-1 ve ÇEK-2 olarak kodlanan söz konusu kompozitlerin su emilimi ve çözünürlük davranışları değerlendirilmiş olup sırasıyla 20,5±0,6 ve -0,8±0,6; 20,6±0,6 ve -0,9±0,6 μg/mm^3'tür.

Seçilen kompozitlerden dolgu malzemesi olarak kullanılan [R709-M3000-M3500] partikül üçlüsünün matris içerisindeki dağılımına ait SEM görüntüleri Şekil 4.24'de verilmiştir.



Şekil 4.24. [R709-M3000-M3500] partikül üçlüsünü içeren ÇEK-1 kodlu kompozitin a) 100X büyütme, b) 500X büyütmesine ait SEM görüntüleri

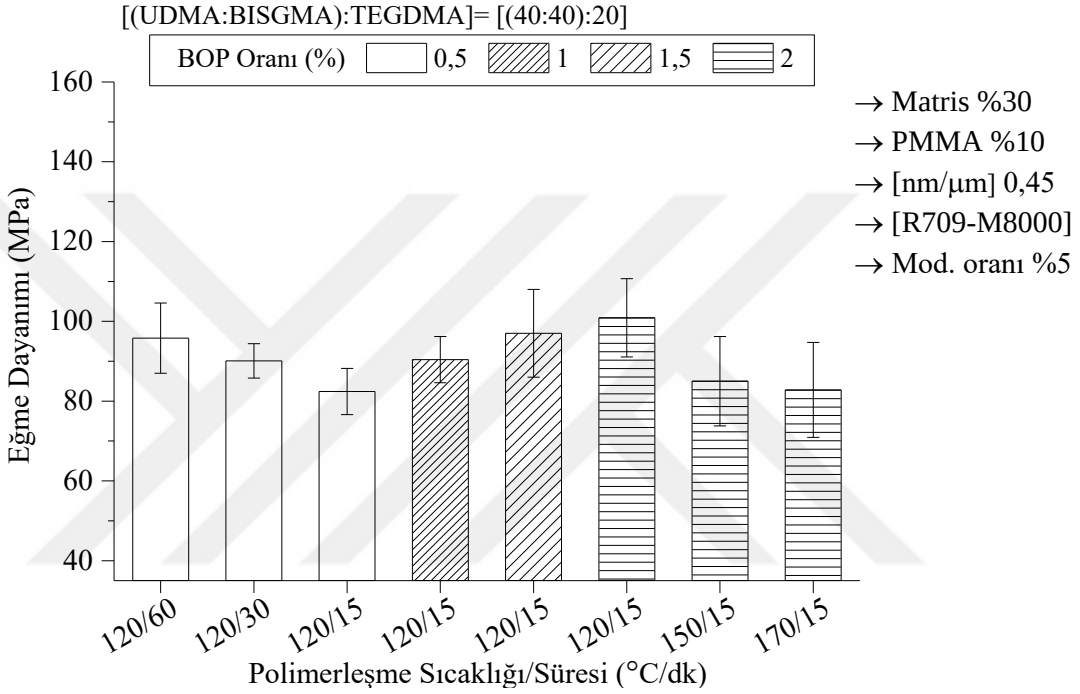
Kompozit diş malzemesinin SEM görüntüleri incelendiğinde matris içinde partiküller homojen dağılım sergilemiştir. Ayrıca, partiküller ve matris-partikül arayüzü her iki büyütmeye ait görüntülerde belirgin şekildedir (Şekil 4.24-b). Yüzeyleri modifiye edilmiş ve ticari olarak temin edilen R709 partikülü ile yüzeyleri modifiye edilen M3000 ve M3500 partiküllerinin matris bileşimindeki fotoğrafında çökelti benzeri görünüm matrise bağlanan silan modifikatör ajanı ile muamele edilmiş partiküller olarak ileri sürülen matrisin yapışma kusurunu göstermektedir.

Bundan sonraki değişen başlatıcı oranı ve polimerleşme sıcaklığı/süresi parametrelerinin incelendiği çalışmalar kapsamında hazırlanan kompozitlerde de, yapay

dişin kesici ön katmanı için gerekli yüksek ışık geçirgenliğini sağlayacak [R709-M8000] partikül ikilisi kullanılmaya devam edilmiştir.

Değişen başlatıcı oranı ile polimerleşme sıcaklık/süre etkisi

Kompozitin eğme dayanımı üzerine değişen başlatıcı oranı ile polimerleşme sıcaklığı/süresi parametrelerinin etkisinin incelenmesi ile ilgili yapılan çalışmalar kapsamında hazırlanan detayları Çizelge 3.19'da verilen kompozitlerin eğme dayanımı değerlerinin değişimini gösteren grafik Şekil 4.25'de verilmiştir.



Şekil 4.25. Değişen başlatıcı oranı ile polimerleşme sıcaklık/süre etkisi çalışmaları için hazırlanan kompozit sistemlere ait eğme dayanımı grafiği

Başlangıçta, BOP'un ağırlıkça %0,5'de sabit tutularak hazırlanan ilk üç kompozit 120°C'de 60, 30 ve 15 dakika boyunca polimerleştirilmiştir. Polimerleşme süresi kısalmasına rağmen kompozitlerin eğme dayanımı değerlerinde belirgin olmayan bir azalma görülmüştür. İstenilen mekanik dayanıma sahip ve mümkün olduğu kadar kısa ısıl işlem süreçlerinde hazırlanabilen kompozitler tüm endüstriyel alanlar için tercih edilen bir durumdur. Dolayısıyla, daha sonra hazırlanan üç kompozitte BOP miktarı ağırlıkça %1, %1.5 ve %2'ye arttırılarak 120°C'de 15 dakika boyunca polimerleştirilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere, başlatıcı miktarının artması ile eğme dayanımı değerleri de artış göstermiştir. Daha öncede belirtildiği gibi, polimerleşmeyi başlatmak için kullanılan BOP ısı aracılığıyla aktive olarak yüksek enerjili serbest radikaller oluşturur ve bu radikaller monomerin sahip olduğu π bağları ile etkileşerek aktif monomerik merkezleri meydana getirir. O halde, BOP miktarı arttıkça eğme dayanımının artmasının nedeni, aynı anda fazla sayıda oluşan aktif merkezin daha çok monomere katılması ve böylece daha etkili zincir büyümesinin başlaması-devam etmesinden kaynaklanmaktadır. Yüksek BOP (%2) miktarı ve

polimerleşme süresi (15dk) sabit tutularak 120°C, 150°C ve 170°C'de polimerleştirilen kompozitlere ait eğme dayanımı değerlerinin ise sıcaklık artışı ile ters yönde değiştiği görülmüştür. Bu azalmanın polimerleşme sıcaklığının arttırılmasıyla kompozit yapıda meydana gelen bozulmalardan kaynaklandığı (Sideridou ve Karabela 2009) düşünülmektedir.

Değişen başlatıcı oranı ile polimerleşme sıcaklık/süresi parametrik çalışmalarına ait sonuçlar değerlendirildiğinde, yüksek sıcaklıklarda 15 dakikadan daha kısa sürelerde çalışmanın mümkün olmamasından dolayı BOP'un ağırlıkça %2 oranında kullanılmasına ve kompozitlerin 120°C'de 15 dakika polimerleştirilmesine karar verilmiştir.

Mikron boyuttaki anorganik partiküllerin yüzey modifikasyon oranlarının etkisi

Mikron boyuttaki anorganik partiküllerin yüzey modifikasyonlarının kompozitin eğme dayanımı üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar kapsamında hazırlanan kompozitlere ait eğme dayanımı değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Eğme dayanımı üzerine anorganik partikül yüzey modifikasyon oranının etkisinin incelenmesi için hazırlanan kompozitlere ait eğme dayanımı sonuçları

Mikron Partikül Tipi								
	M8000	Modifikasyon oranı (%)	1,00	1,50	2,50	5,00		
		Eğme Dayanımı (MPa)	105,8±3,6	**115,3±4,9**	115,0±8,2	110,0±8,8		
	M6000	Modifikasyon oranı (%)	0,63	1,00	2,50	5,00		
		Eğme Dayanımı (MPa)	110,0±5,3	**112,0±2,9**	108,3±4,9	107,5±2,2		
	M4000	Modifikasyon oranı (%)	0,43	0,65	1,00	2,50	5,00	
		Eğme Dayanımı (MPa)	109,7±7,8	116,6±10,5	**119,8±5,7**	113,8±7,5	107,2±11,0	
	M3500	Modifikasyon oranı (%)	0,25	0,37	0,75	1,00	2,50	5,00
		Eğme Dayanımı (MPa)	113,0±5,2	111,8±5,6	111,2±8,2	**115,8±6,9**	108,3±2,9	106,3±7,8
	M3000	Modifikasyon oranı (%)	0,19	0,28	0,60	1,00	2,50	5,00
		Eğme Dayanımı (MPa)	110,5±8,7	110,5±9,1	112,4±6,7	**112,8±3,2**	111,1±7,9	96,6±10,1

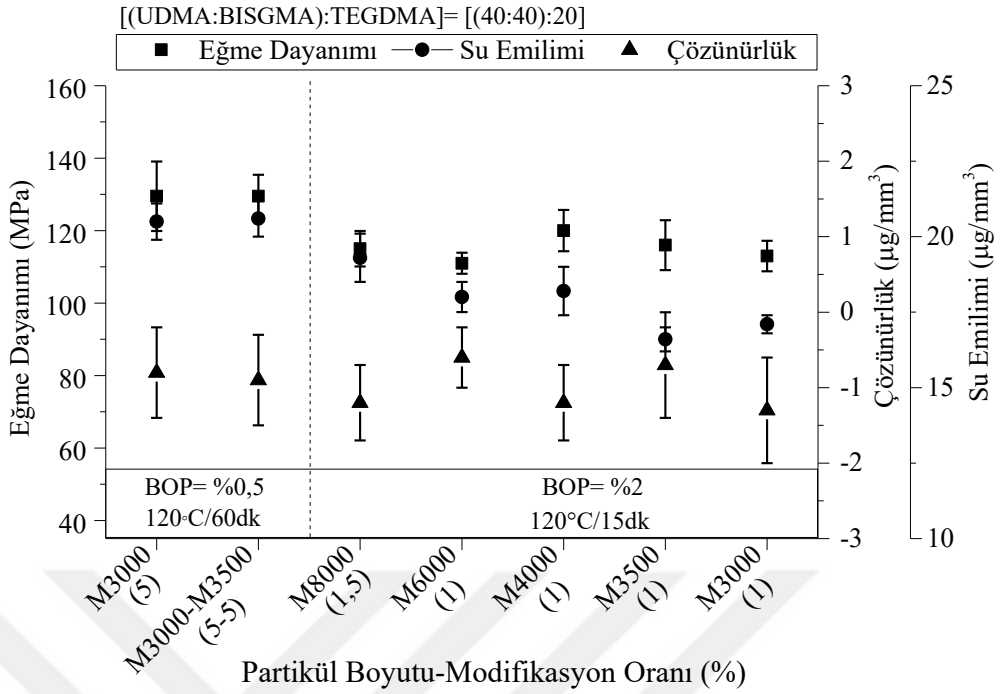
(Sabit= [(UDMA:BISGMA):TEGDMA];[(40:40):20]; [Matris]: %30; [PMMA]: %10; [toplam partikül]: %60; [nm/µm]: 0,45, [MPTS]; [BOP]: %2; sıcaklık: 120°C; polimerizasyon süresi: 15 dk)

Bu çalışma kapsamında hazırlanan kompozitlerde, yüzeyleri farklı oranlarda modifiye edilmiş mikron boyuttaki partiküllerin R709 ile oluşturdukları partikül ikilileri kullanılmıştır. Partikül ikililerinin kullanıldığı kompozitlerin tümünde eğme dayanımı

değerlerinde belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Genel olarak, partikül yüzeyine bağlanan modifikatör ajan ile kompozitin mekanik özellikleri arasında korelasyon vardır. Ancak, partikül yüzeyine bağlanan etkili silan miktarı optimum olmalıdır. Düşük modifikatör oranlarından yüksek oranlara gidildikçe kompozitlerin eğme dayanımı değerlerinde ilk olarak artma ardından azalma meydana gelmiştir. Yüksek eğme dayanımı değerlerine, M8000'nin ağırlıkça %1.5, diğer mikron boyuttaki partiküllerinin ağırlıkça %1 oranında modifiye edilerek kullanıldığı kompozitler sahiptir. Bu oranlardan daha düşük oranlarda modifiye edilen partiküllerin kullanıldığı kompozitlerde ise artan viskoziteden dolayı kompozitin ısıl işlem öncesinde ortaya çıkan işlenme zorluğu, uniform olmayan partikül dağılımı ve matrise yetersiz bağlanma sebebiyle eğme dayanımı değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Daha yüksek oranlarda ise partikül yüzeyine kovalent olarak bağlanmış silan tabakası üzerine ikinci bir silan tabakası daha oluşması nedeniyle hem enjekte edilemeyecek derecede viskozite düşüşüne hem de partikül matris arasındaki mesafenin artması nedeniyle oluşan uzun ara yüzey bağları kompozitlerin eğme dayanımlarını zayıflatmıştır (Sideridou ve Karabela 2009). Kompozitin ısıl işlem öncesi hazırlık aşamasındaki işlenme kolaylığı göz önünde bulundurulduğunda; M8000 için ağırlıkça %1.5, diğer mikron boyuttaki partiküller için ağırlıkça %1 uygun modifikasyon oranı olarak tercih edilmiştir. Karar verilen modifikasyon oranlarındaki tüm partiküllerin yapay diş katmanlarından hidrofob özellik kazandırılması hedeflenen KÖK'te kullanılma olasılığı nedeniyle, belirlenen oranlarda modifiye edilen partikülleri içeren kompozitlerin su emilimi ve çözünürlük davranışları da değerlendirilmiş olup sırasıyla 19,3±0,8 ve -0,8±0,5; 18,0±0,5 ve -0,6±0,4; 18,2±0,8 ve -1,2±0,5; 16,4±0,4 ve -0,7±0,7; 17,1±0,3 ve -1,3±0,7 $\mu g/mm^3$'tür.

Daha önceki başlatıcı oranı ve polimerleşme sıcaklık/süre etkisi çalışmasında belirlenen polimerleşme sıcaklık/sürede (120ºC/15 dk) belirlenen BOP miktarından (%2) daha düşük bir oranda (%0.5) başlatıcı kullanımının mümkün olup-olmadığının anlaşılması amacıyla [R709-M8000] partikül ikilisini içeren kompozitler hazırlanmış ve düşük başlatıcı oranında (%0.5) uygun polimerleşme sıcaklık/süresi belirlenmeye çalışılmıştır. Hazırlanan kompozitlerin eğme dayanımı değerlerinde belirgin/önemli değişiklikler gözlenmemiştir.

Matris olarak, ağırlıkça [(40:40):20] oranında [(UDMA:BISGMA):TEGDMA] monomer üçlüsü kullanılarak hazırlanan yapay kompozit diş malzemelerinin eğme dayanımı değerleri üzerine belirlenen değişkenlerin etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak, diş katmanlarından KÖK ve ÇEK'te kullanılmaya uygun eğme dayanımı ve optik geçirgenliği sağlayabilecek yedi farklı kompozit tercih edilmiş olup bunlara ait eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük testi sonuçları Şekil 4.26'da verilmiştir.



Şekil 4.26. Yapay diş katmanlarından KÖK ve ÇEK'te kullanılmaya uygun kompozit diş malzemelerine ait eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük grafiği

Kompozitlere ait eğme dayanımı değerleri ≥50 MPa, su emilimi değerleri ≤40 µg/mm^3 ve çözünürlük değerleri ≤7,5µg/mm^3 olup, bu kompozitlerin BS EN ISO 4049 numaralı standartın tanımladığı testleri geçtiğini göstermektedir.

Matris olarak ağırlıkça [(40:40):20] oranında [(UDMA:BISGMA):TEGDMA] üçlüsünün kullanıldığı kompozitlerde yapılan parametre çalışmalarına göre;

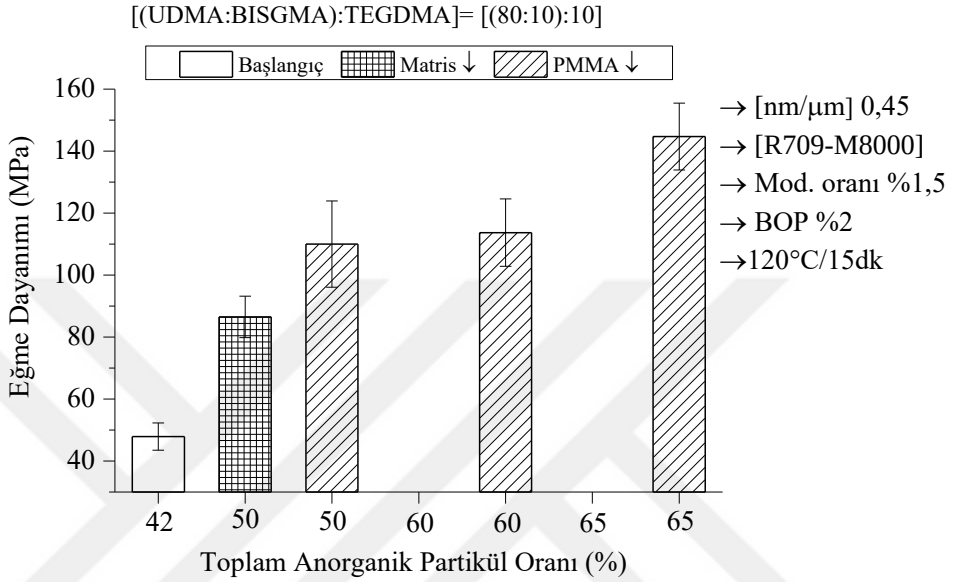
- Yüksek ışık geçirgenliğini sağlayacak [R709-M8000] partikül ikilisi kullanılmasına,
- [nm/µm] oranının 0,45 olarak sabit tutulmasına,
- Toplam anorganik partikül oranının kompozitin ağırlıkça %60'ı kadar olmasına,
- Başlatıcı oranının organik matrisin ağırlıkça %2'si, polimerleşme sıcaklığının/süresinin 120°C/15dk olmasına,
- M8000 partikülünün yüzey modifikasyon oranının ağırlıkça %1,5; diğer partiküller için %1 olmasına karar verilmiştir.

4.2.2.2. Organik Matris-II'nin kullanılması ile kompozitlerin hazırlanması

Organik Matris-I'in kullanılması ile hazırlanan kompozitlerin eğme dayanımı sonuçlarının değerlendirmeleri sonucu sabit tulmasına karar verilen değişken değerleri dikkate alınıp ikinci matris olarak seçilen ağırlıkça [(80:10):10] oranındaki [(UDMA:BISGMA):TEGDMA] monomer üçlüsü kullanılarak kompozitler hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozitlerin geliştirilmesi çalışmaları kapsamında, kompozitlerin eğme dayanımı değerleri üzerine toplam anorganik partikül miktarının ve [nm/µm] oranının etkileri incelenmiştir.

Toplam anorganik partikül miktarının etkisi

Toplam anorganik partikül miktarının kompozitin eğme dayanımı üzerine etkisinin incelenerek uygun katı oranının belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar kapsamında, [R709-M8000] partikül ikilisini içeren detayları Çizelge 3.22'de verilen kompozitler hazırlanmış ve eğme dayanımı aşağıda verilen Şekil 4.27'deki grafik üzerinden değerlendirilmiştir.

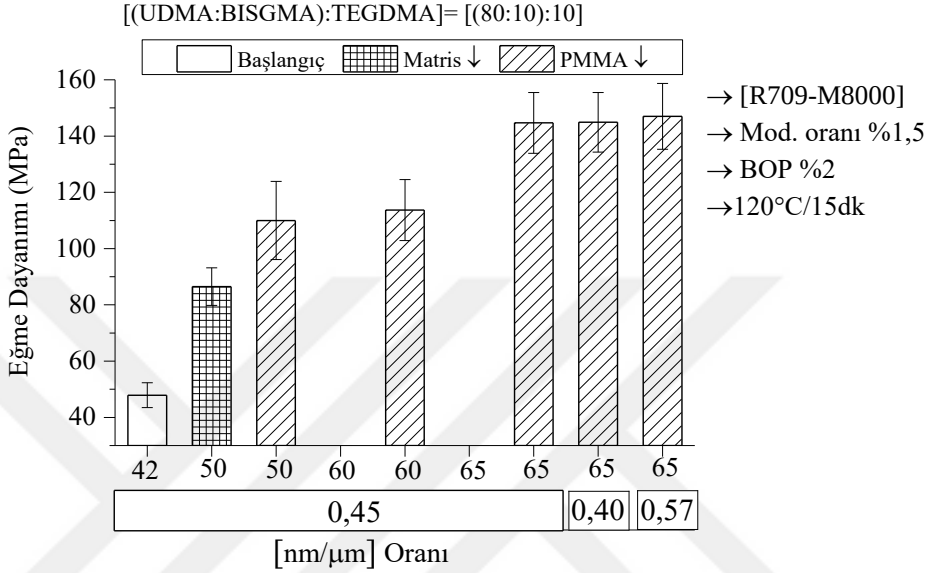


Şekil 4.27. Organik matris veya PMMA oranı düşürülerek anorganik partikül oranının arttırılmasıyla hazırlanan kompozit sistemlere ait eğme dayanımı grafiği

Organik matris veya PMMA yüzdeleri düşürülerek, -[nm/µm] oranı sabit kalacak şekilde- toplam katının sırasıyla ağırlıkça %50, %60 ve %65 olduğu kompozitlere ait eğme dayanımlarının değişimi incelenmiştir. Matris veya PMMA miktarının azaltılarak toplam katının %50'ye arttırılmasıyla hazırlanan kompozitlerin eğme dayanımı değerlerinde artma görülmüştür. Organik matris miktarının daha da azaltılıp toplam katının %60 ve %65 olduğu kompozitler ise hazırlanamamıştır. Kompozitin belkemiğini oluşturan organik matris; partikülleri birarada tutan, partiküller arasında gerilim aktarımını sağlayarak kompozit yapının mekanik özelliklerinin oluşumunu etkileyen, partikülleri fiziksel ve kimyasal dış etkilerden koruyarak kompozit yapının bir sistem olarak ortaya çıkmasını sağlayan kısımdır (Wang 2007). Toplam katının %60 ve %65 olduğu kompozitlerin hazırlanamamasında esas neden, organik matris miktarının partikülleri birarada tutmaya ve partikül yüzeylerini sarmaya yetersiz gelmesidir. PMMA miktarının düşürülerek toplam katının sırasıyla %60 ve %65'e çıkarılması sonucu eğme dayanımında azda olsa artma görülmüştür. Dolgu malzemesi olarak organik esaslı PMMA yerine daha sert anorganik partiküllerin kullanıldığı kompozitlerde mekanik özelliklerde iyileşme beklenen bir durumdur. PMMA miktarının düşürülmesiyle hazırlanan kompozitlerde toplam anorganik katı oranının %65 olmasına karar verilmiştir.

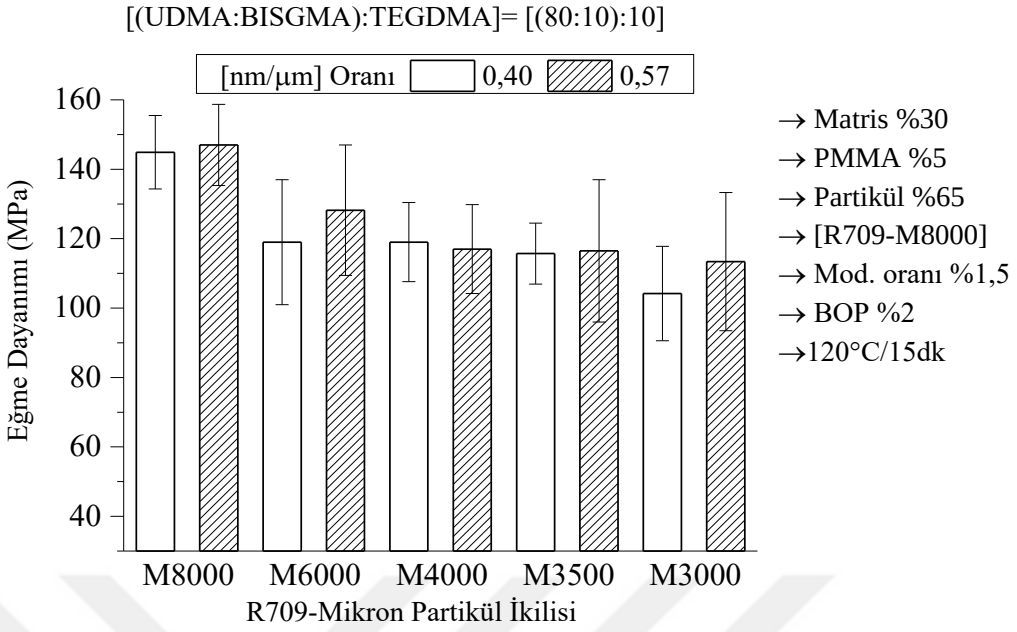
Ağırlıkça[nm/µm] partikül oranı etkisi

Toplam anorganik partikül içeriğindeki [nm/µm] oranının kompozitin eğme dayanımı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla, Çizelge 3.23'de ayrıntılı bileşimleri verilen [R709-M8000] partikül ikilisi kullanılarak hazırlanan kompozitlerin eğme dayanımı değerlerindeki değişim esas alınmış olup, ilgili grafik Şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.28. Ağırlıkça farklı [nm/µm] partikül oranına sahip organik matris veya PMMA oranı düşürülerek hazırlanan kompozit sistemlere ait eğme dayanımı grafiği

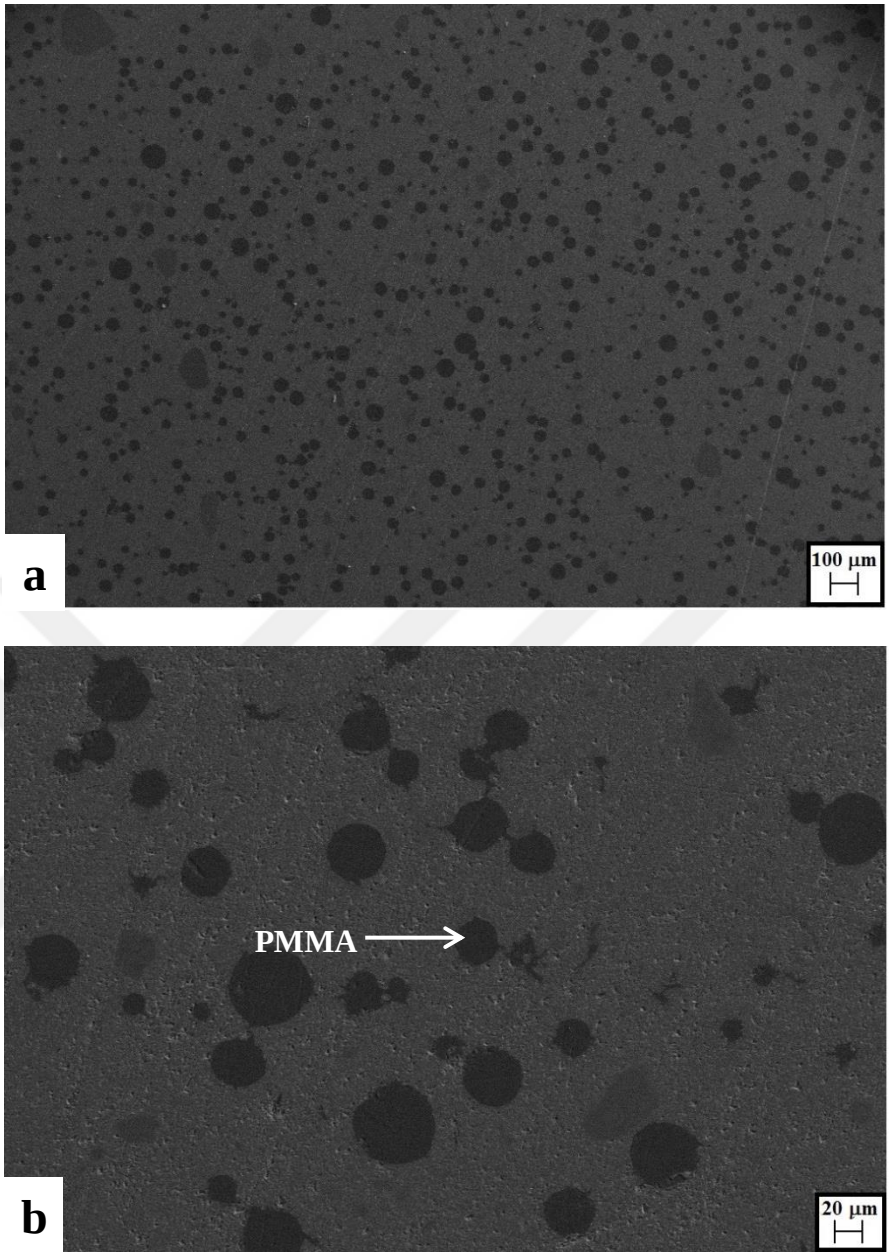
Ağırlıkça [nm/µm] partikül oranının 0,45 olduğu ve toplam katının sırasıyla %50, %60 ve %65'e çıkarıldığı kompozitlere ait eğme dayanımı sonuçları [nm/µm] oranının 0,40 ve 0,57 olduğu ve toplam katının %65'e çıkarıldığı kompozitlerinki ile kıyaslamak için tekrar verilmiştir. [R709/M8000] oranının 0,40; 0,45 ve 0,57 olduğu ve toplam katının %65'e çıkarıldığı kompozitlere ait eğme dayanımı sonuçları benzerlik göstermiştir. Bu nedenle sonraki çalışmada Çizelge 3.24'de ayrıntılı bileşimleri verilen ağırlıkça [nm/µm] partikül oranının sırasıyla -alt ve üst sınır değer- 0,40 ve 0,57 olduğu ve dolgu malzemesi olarak R709 ile diğer mikron boyuttaki partikül ikililerinin kullanılarak hazırlandığı kompozitlerin eğme dayanımı değerleri incelenmiş olup sonuçlar Şekil 4.29'da verilmiştir.



Şekil 4.29. Ağırlıkça [nm/µm] partikül oranının 0,40 ve 0,57 olduğu ve R709 ile mikron boyuttaki partiküllerin oluşturduğu ikililerle hazırlanan kompozitlere ait eğme dayanımı grafiği

Ağırlıkça [nm/µm] partikül oranının 0.40 olduğu kompozitlerde M8000'den M3000'e doğru mekanik dayanım sonuçları değerlendirildiğinde M8000 dışındaki diğer mikron boyuttaki partiküllerin eğme dayanımı değerleri arasında belirgin bir değişim gözlenmemiştir. [nm/µm] oranının 0.57 olduğu kompozitlerde de eğme dayanımlarındaki değişimler [nm/µm] oranının 0.40 olduğu kompozitlerdeki değişimler ile benzerlik göstermiştir. Her iki [nm/µm] oranında ise her bir mikron boyuttaki partikülün kullanılmasıyla hazırlanan kompozitlerinde eğme dayanımı değerleri arasındaki belirgin olmayan değişim benzerdir. Genel olarak, literatürde yapılan çalışmalarda azalan partikül boyutu ve artan yüzey alanı ile beraber mekanik dayanımda artış gözlenmektedir. Bu sonuç, kompozitin ana bileşenlerinden biri olan matrisin partikülleri birarada tutabilmesi ve partiküller arasında gerilim aktarımı sağlıyor olabilmesi ile doğrudan ilişkilidir (Wang 2007). Daha belirgin eğme dayanımı değerlerine sahip olanlar [nm/µm] oranının 0,40 ve 0,57 olduğu ve en küçük mikron boyuttaki partikül olan M8000'in R709 ile oluşturduğu partikül ikilisinin kullanılmasıyla hazırlanan kompozitlerdir. İlgili kompozitlerin yapay diş katmanlarından antibakteriyel ve hidrofob özellik kazandırılması hedeflenen KAK'ta kullanılma olasılığı nedeniyle su emilimi ve çözünürlük davranışları değerlendirilmiş olup sırasıyla 16,2±0,6 ve -2,2±0,2 ve 19,2±1,1 ve -1,9±1,0 µg/mm^3'tür. Bu iki kompozit, sahip oldukları eğme dayanımı değerlerinin yapay diş katmanlarından BOY'da kullanıma uygun olması nedeniyle de tercih edilmiş ve sırasıyla BOY-1 ve BOY-2 olarak kodlanmıştır.

Ağırlıkça [nm/µm] partikül oranının 0,40 olduğu ve dolgu malzemesi olarak [R709-M8000] partikül ikilisinin kullanıldığı BOY-1 kodlu kompozitteki partiküllerin matris içerisindeki dağılımına ait SEM görüntüleri Şekil 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.30. [R709-M8000] partikül ikilisini içeren BOY-1 kodlu kompozitin a) 100X büyütme, b) 500X büyütmesine ait SEM görüntüleri

Kompozit diş malzemesinin SEM görüntüleri incelendiğinde 1,8 µm boyuta sahip M8000 partikülünün matris içinde davranışları belirtilen büyütmelerde izlenememiştir. Ancak, M8000 partikülü diğer mikron boyuttaki partiküllerle karşılaştırıldığında, sahip olduğu yüksek yüzey alanı/hacim oranının bir sonucu olarak matris-partikül arayüz tutunmasını arttırmıştır. Diğer mikron boyuttaki partiküllerin kullanılmasıyla hazırlanan kompozitlerin eğme dayanımları ile karşılaştırıldığında bu artış, M8000'li kompozitin daha yüksek dayanımına sahip olmasını sağlamıştır. Yüksek eğme dayanımı değerine ve PMMA organik partikülünün dağılımına bağlı olarak Organik Matris-II içinde M8000'in homojen dağılım sergilediğini söylemek mümkündür. BOY-1 kodlu kompozitteki PMMA partiküllerinin ÇEK'tekilere göre daha

küçük ve birbirlerinden uzak kürecikler halinde olması durumu daha düşük miktarda PMMA içermesi ile doğrudan ilişkilidir.

4.3. Antibakteriyel ve hidrofob özellikli kompozit geliştirilmesi

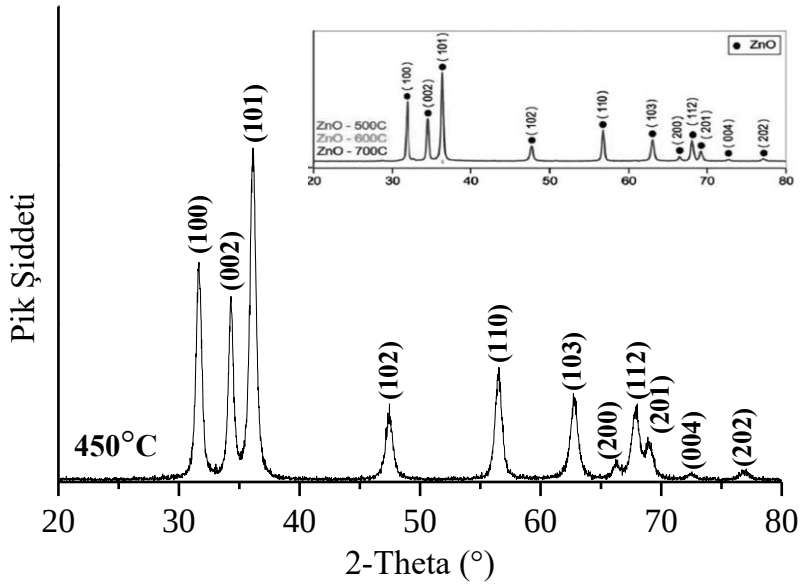
Bu kapsamda, Bölüm 4.2'de optimize edilen kompozitlere diş katmanlarında kullanılacakları bölgeye göre antibakteriyel, hidrofob ve son olarak hem antibakteriyel hem de hidrofob özellik kazandırılması çalışmaları yapılmış ve bunlara ilişkin sonuçlar değerlendirilmiştir.

4.3.1. Antibakteriyel özellik kazandırılması

Daha öncede belirtildiği üzere, antibakteriyel özelliğin kompozit içerisine nanometrik boyutta ZnO partiküllerinin ilavesi ile sağlanması hedeflenmiştir. Bu amaçla, yapay dişin kesici arka kısımında (KAK) kullanılan antibakteriyel özellikli ZnO partikülleri sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve kompozit içerisindeki davranışları değerlendirilmiştir.

4.3.1.1. ZnO partikül sentezi ve karakterizasyonu

Antibakteriyel özellik kazandırmak için sentezlenen nanometrik boyuttaki ZnO partiküllerinin kristal yapı, partikül boyutu ve yüzey alanı/gözenek dağılımı analizleri yapılmıştır. Çizelge 3.24'de deneysel değişkenlere ait detayları verilen ZnO sentezlerinden R-4'ün kristal yapıda olup olmadığı XRD tekniği aracılığıyla belirlenmiştir. Analiz süresince CuKα ışını kullanılmış olup 2θ değerleri 0-80^{o}, tarama hızı 0.04 cm/s seçilmiş olup XRD deseni Şekil 4.31'de verilmiştir.



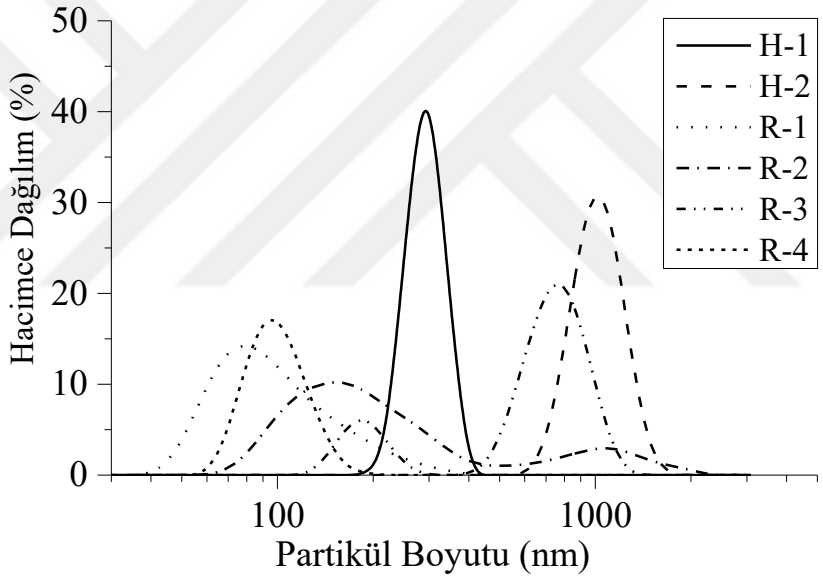
Şekil 4.31. R-4 kodlu ZnO partikülüne ait XRD spektrumu

Taneciklerin XRD spektrumlarında görülen piklere ait 2θ değerlerinin kristal formdaki ZnO için belirlenen (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) ve (202) kristal yansımalarına karşılık geldiği belirlenmiş olup literatürdeki çalışmalarla desteklenmiştir (Hong vd. 2006, Kanade vd. 2006, Hong vd. 2009). XRD sonucu esas alındığında ZnO partikülünün ortalama kristal boyutu,

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times cos\theta} \tag{4.1}$$

Scherrer eşitliği kullanılarak 15,68 nm olarak hesaplanmıştır. Eşitlikte D, ortalama kristal boyutu (nm); K, Scherrer sabiti; λ, kullanılan X-ışınının dalgaboyu (0,1540 nm); β, pik yarı genişliği (rad); θ, Bragg açısı (°)'dir.

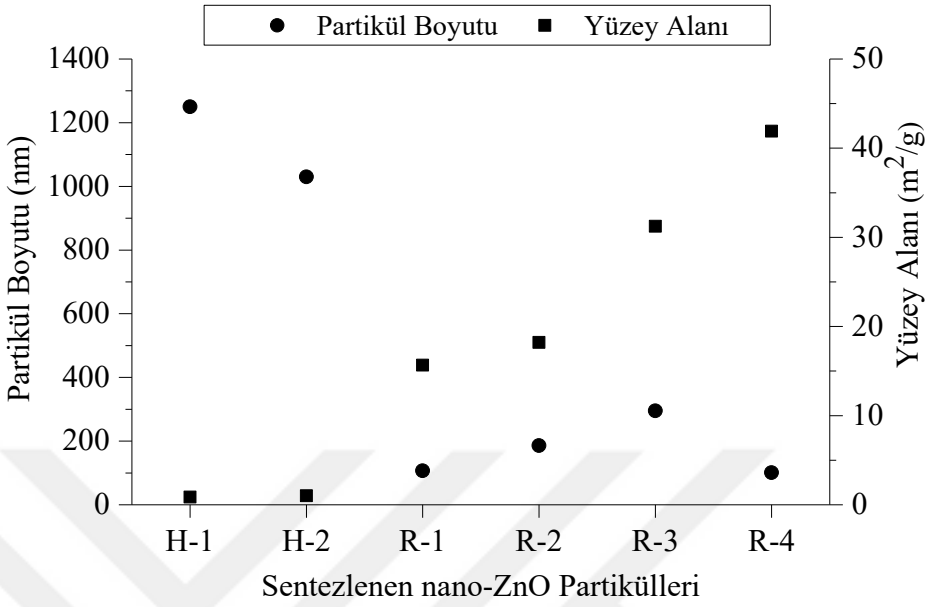
Sentezlenen tüm ZnO partiküllerinin saf su içerisinde hazırlanmış sollerinin kullanılmasıyla belirlenen hacimce tanecik boyut dağılımları Şekil 4.32'de gösterilmiştir.



Şekil 4.32. ZnO partiküllerine ait hacimce boyut dağılımı grafiği

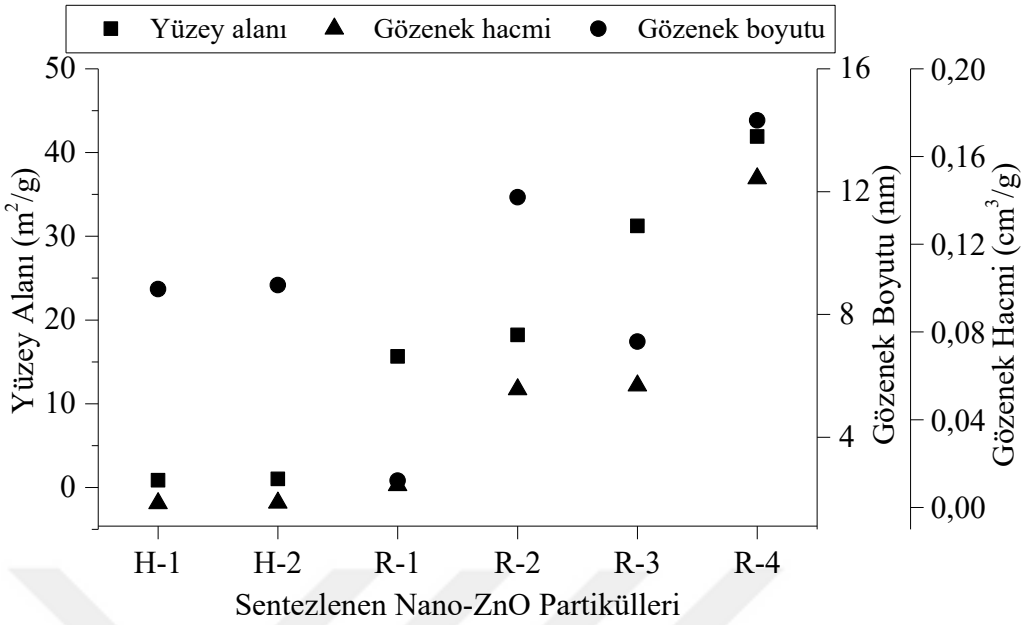
Partikül dağılım eğrilerine bakıldığında H-1, H-2, R-1 ve R-4 tek tip; R-2 ve R3 ise iki tip dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen tüm metal oksitler için partikül boyutu hidroliz ve kondenzasyon basamaklarının hızı ile sentez ortamının pH'ına bağlı olarak değişmektedir. Hidroliz ve kondenzasyon basamaklarından oluşan sol-jel prosesinin hızını kısmen yavaş olan hidroliz basamağı belirler. Asidik katalizör kullanıldığı zaman bu basamak baz katalizör kullanıldığındakinden daha hızlı olması nedeniyle, az dallanmış uzun polimer zincirler oluşur. Dolayısıyla farklı bileşime sahip asidik ortamda sentezlenen partiküllerin boyutları bazik ortamda sentezlenen partiküllerinkine göre daha büyüktür. Bu sonuç, baz katalizörü kullanıldığında hidroliz basamağının kontrollü ve yavaş gerçekleşmesi ve çok dallanmış kısa polimer zincirler oluşması ile doğrudan ilişkilidir (Yeşil 2011).

Partikül boyuttundaki azalma ile beklenen yüzey alanı/kütle oranındaki yükselme Şekil 4.33'de verilen partikül boyut dağılımı-BET yüzey alanı grafiğinden görülmektedir.



Şekil 4.33. ZnO partiküllerine ait partikül boyut dağılımı-yüzey alanı grafiği

ZnO partiküllerine ait ayrıntılı N_2 adsorpsiyonu-desorpsiyonu t-plot sonuçları Şekil 4.34'de verilmiştir. Bazik katalizör kullanıldığı zaman sentezlenen partiküllerin BET yüzey alanı, gözenek boyutu ve hacmi asidik katalizör kullanıldığında sentezlenen partiküllerinkine göre artmıştır. Çizelge 3.25'de ayrıntıları verilen ve asidik katalizörün kullanıldığı H-1 sentezinde elde edilen partiküllerin gözenek hacimleri aynı koşul ve deneysel oranlarda çalışıldığı ve daha seyreltik ortamda hazırlanan H-2'ninkine göre düşüktür (0,00192 cm^3/g<0,00217 cm^3/g). Benzer durum katalizör olarak baz kullanıldığı R-1 ve R-4 sentezleri sonucu elde edilen partiküllerin yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek boyutları sonuçlarında da karşımıza çıkmaktadır.

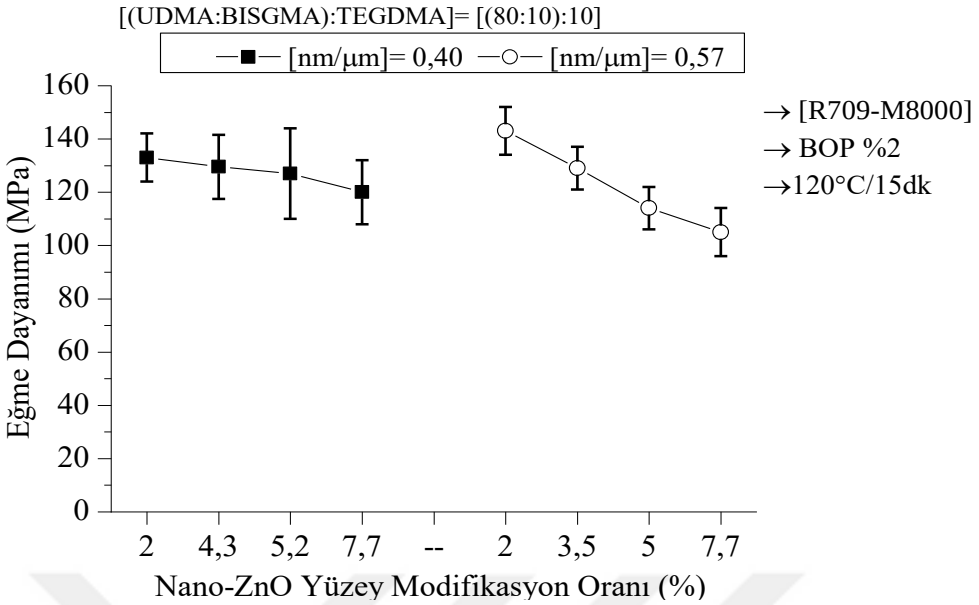


Şekil 4.34. ZnO partiküllerine ait yüzey alanı-gözenek boyutu/hacmi grafiği

Sentezlenen ZnO partiküllerin boyut ve yüzey alanı dağılımlarının bilinmesi antibakteriyel mekanizmanın anlaşılması açısından–önemlidir. Antibakteriyel özelliğe sahip partiküllerin artan yüzey alanı/hacim oranı ile sergiledikleri aktivite daha etkili olmaktadır (Oyar 2014). Bu sonuç, partikülün artan yüzey alanının daha fazla sayıda bakteri ile temas halinde olmasını sağlamasıyla doğrudan ilişkilidir. Analiz sonuçlarına göre, küçük ve tek tip partikül boyutu (100 nm) ve yüksek yüzey alanına sahip R-4 kodlu partikülün antibakteriyel ajan olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

4.3.1.2. Antibakteriyel özellikli kompozitlerin geliştirilmesi

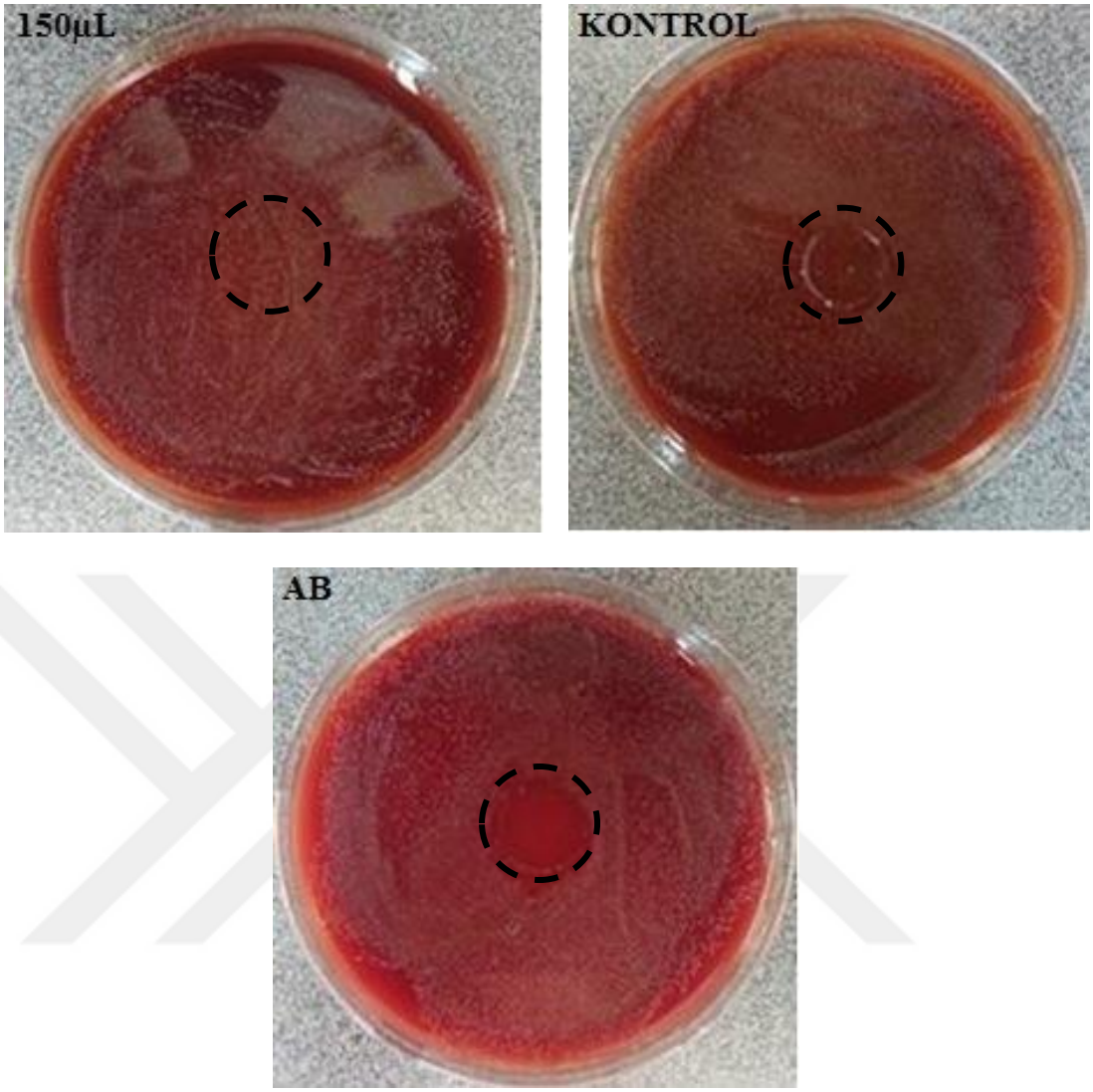
Bu kapsamda, ilk olarak uygun modifikatör oranının belirlenmesi için ZnO partikülleri Çizelge 3.9'da belirtilen oranlarda modifiye edilmiştir. Yüzeyi modifiye edilmiş ZnO partiküllerinin organik matris içerisine katkılanması ile hazırlanmış kompozitin değerlendirilmesinde, ısıl işlem öncesindeki işlenme kolaylığı ve eğme dayanımı değerleri dikkate alınmıştır. Çizelge 3.27'de detaylı bileşimleri verilen antibakteriyel özellikli kompozitlere ait eğme dayanımı değişimini gösteren grafik Şekil 4.35'de verilmiştir.



Şekil 4.35. Yüzeyi farklı oranlarda modifiye edilmiş ZnO partiküllerinin kullanılmasıyla hazırlanan kompozit diş malzemelerine ait eğme dayanımı grafiği

Partikül yüzeyine bağlanan modifikatör miktarı ile kompozitin mekanik özellikleri arasında bir korelasyon olduğu için, partikül yüzeyine bağlanan etkili silan miktarı optimize edilmelidir. ZnO içeren kompozitlerin eğme dayanımı değerleri artan yüzey modifikasyon oranı ile azalmıştır. Modifikasyon miktarı arttıkça, partikül yüzeyindeki silan tabakası kalınlığının artmasına neden olmaktadır. Artan kalınlık partikül matris arasındaki bağın uzamasına ve dolayısıyla kompozitin esnek bir yapı kazanmasına yol açar ki bu mekanik özellikleri zayıflatır. Aynı zamanda artan modifikatör miktarı ile kompozit diş malzemesinin viskozitesi aşırı derecede artış göstermiş olup, kalıplara enjekte ederken istenmeyen işlenme zorlukları ortaya çıkarmıştır. Bu değerlendirmeler sonucunda, [nm/µm] oranının 0,40 ve 0,57 olduğu her iki kompozit diş malzemesi için uygun modifikasyon oranı ağırlıkça %2 olarak belirlenmiştir.

Uygun modifikatör oranının belirlenmesinden sonra KAK'ta kullanılmak üzere seçilen, [nm/µm] oranının 0,40 olduğu ve ZnO ilavesi yapılmış kompozitin *Streptococcus mutans'a* karşı antibakteriyel aktivitesi belirlenmiştir. Bölüm 3.2.8'de ayrıntısı verilen disk difüzyon metodu kullanılarak ZnO içermeyen kontrol grubu ve ZnO içeren kompozit disklerin temas ettiği yüzeylerdeki bakterilerin büyümeleri Şekil 4.36'da gösterilmiştir.



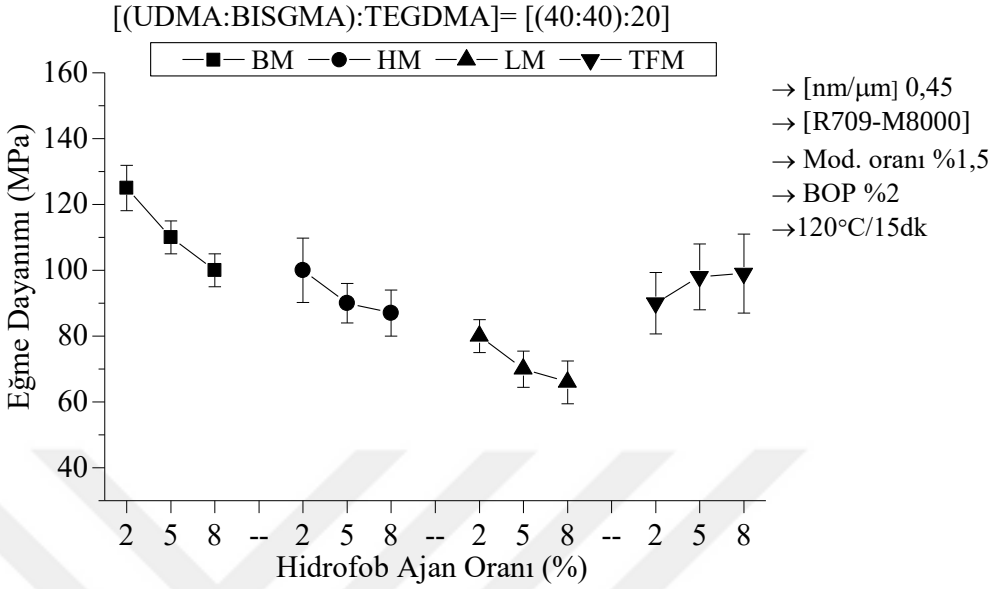
Şekil 4.36. *Streptococcus mutans* bakterisine karşı yapılan antibakteriyel teste ait görüntüler

Kompozit içermeyen bakteri süspansiyonu (150 µl), ZnO içermeyen kompozit (kontrol) ve "AB" olarak kodlanan ZnO içeren kompozitlerin kanlı agarda temasta bulunduğu bölgedeki mikroorganizmaların büyümesi incelendiğinde, ZnO içeren kompozitin bakteri büyümesini inhibe ettiği ve/veya ölmesini sağladığı görülmektedir. Antibakteriyel özelliği ispatlanan bu kompozit bileşimine hidrofob özelliğin kazandırılmasına ilişkin ayrıntılı bilgi Bölüm 3.2.6.2'de anlatılmış olup sonuçları 4.3.3'de tartışılmıştır.

4.3.2. Hidrofob özellik kazandırılması

Öncelikle uygun hidrofob oranının belirlenmesi amacıyla, Bölüm 3.2.6.2'de anlatıldığı şekilde BM, HM, LM ve TFM kullanarak kompozitler hazırlanmıştır. Değerlendirmede, ısıl işlem öncesi kompozitin işlenme kolaylığı ve eğme dayanımı testlerinin sonuçları dikkate alınmıştır. Çizelge 3.27'de detaylı bileşimleri verilen

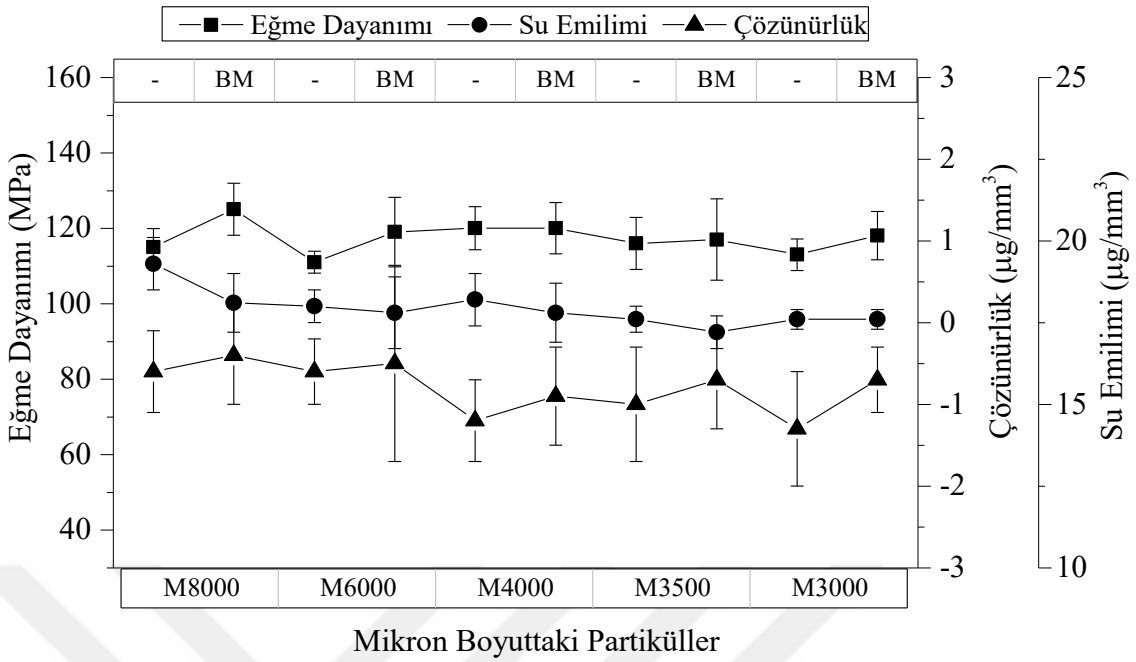
hidrofob özellikli kompozitlerin eğme dayanımı değerlerinin değişimini gösteren grafik Şekil 4.37'de verilmiştir.



Şekil 4.37. Farklı türde ve oranda hidrofob ajan içeren kompozit diş malzemelerine ait eğme dayanımı değerleri

BM, HM ve LM'li kompozitlerde hidrofob ajan miktarının artmasıyla eğme dayanımı azalmıştır. Bu ajanlar arasındaki temel fark alkil zincir uzunluğu olup BM<HM<LM sırasında değişmektedir. Alkil zincir uzunluğunun artması bağların daha uzun ve esnek olmasına yol açtığı için hem vizkozite düşer hem de kompozitin işlenme kolaylığı ortadan kalkar. Bilindiği üzere, esneklik kompozitin eğme dayanımını bir noktadan sonra negatif yönde etkiler. Hidrofob ajanın oranı göz önünde bulundurulduğunda, artan BM miktarı ile kompozitin eğme dayanımı değerinde daha belirgin azalma görülürken HM ve LM içeren kompozitlerinkinde daha az azalma görülmektedir. Flor esaslı TFM'li kompozitlerde ise tam tersi bir durum ile karşılaşılmıştır. Hidrofob ajan miktarı ile eğme dayanımı değerlerinde paralel bir artış görülmüştür. TMF yapısında diğerlerindeki gibi bir alkil zinciri olmamakla birlikte, florların bir alkil zincirine kıyasla daha küçük hacime sahip olması ve H-bağı yapma eğilimlerinin yüksek olması daha sık bir yapının olmasını sağlamaktadır. Sonuçlar değerlendirildiğinde, LM içeren kompozitlerin eğme dayanımı değerlerinin düşük olması nedeniyle elimine edilirken BM ve HM'nin ağırlıkça %2, TFM'nin ise %5 oranında kullanılmasına karar verilmiştir.

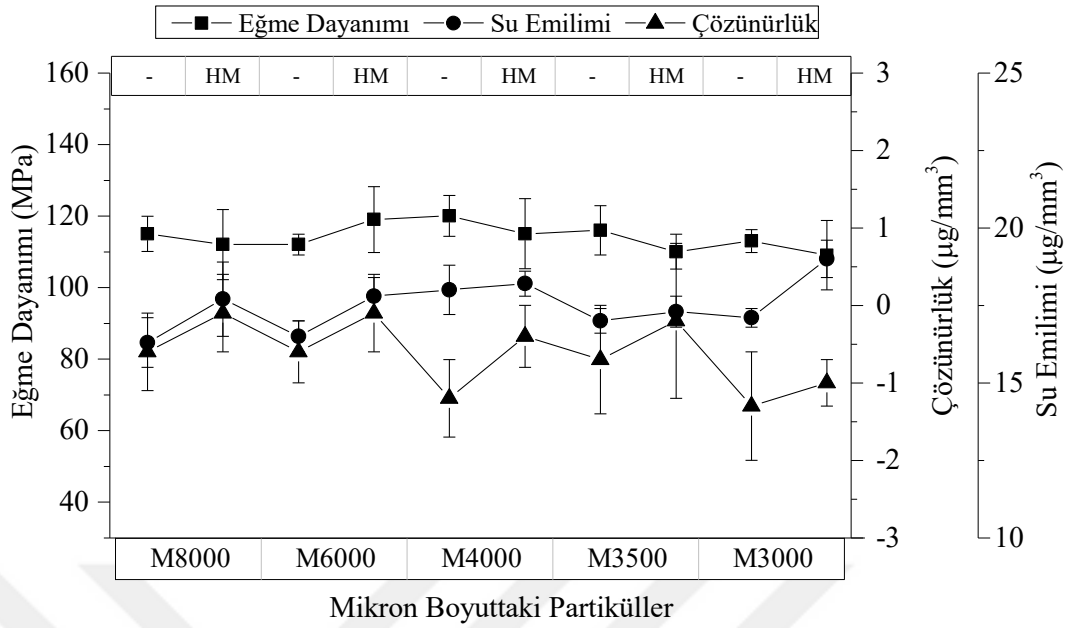
Uygun hidrofob ajan oranının belirlenmesinden sonra KÖK'te kullanmak için tercih edilen kompozitlere sırasıyla BM, HM ve TFM'nin ilave edilerek eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük testleri sonuçları incelenmiştir. Hidrofob ajan içermeyen (-) ve içeren (BM, HM, TFM) kompozitlerin test sonuçlarını gösteren grafikler sırasıyla Şekil 4.38-40'da verilmiştir.



Şekil 4.38. BM içermeyen ve BM içeren KÖK için seçilen kompozitlerin eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük grafiği

BM içeren kompozitlerin eğme dayanımı değerleri içermeyenlerinki ile kıyaslandığında, M8000'li de kabul edilebilir bir artış varken diğer mikron boyuttaki partikül içerenlerinkinde değişim daha az belirgindir. Su emilimleri değerlendirildiğinde ise M8000'li de belirgin eğme dayanımı sonucuna bağlı olarak su emilimi değerinde düşme görülmüştür. Diğer mikron boyuttaki partikülleri içeren kompozitlerinkinde ise değişim azalma yönünde olup yok denecek derecede azdır. Çözünürlük değerleri incelendiğinde, ajan kullanılması ile negatif olarak azda olsa artış göstermiştir. Yani ajan içeren kompozit sistemler absorpladığı suyu ajan içermeyenlere göre daha fazla bırakmıştır. Kompozitin su emilimi ve çözünürlük davranışları kendisini oluşturan matrisin kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişmekte olup mekanik özellikleri üzerinde son derece etkindir. Alkil zincirine sahip hidrofob ajanın kompozit diş malzemesinin hem su emilimini azalttığı –azda olsa- hem de suda bekletilme sonucu absorpladığı suyun bırakılmasında etkili olduğu tespit edilmiştir. BM ajanının ilave edilerek hazırlanan kompozitlerin tümü değerlendirildiğinde, optik geçirgenliğin daha çok istendiği KÖK için; en yüksek eğme dayanımı (düşük su emilimi ve çözünürlük) değerine ve yarı-saydam bir görüntüye sahip olan [R709-M8000] partikül ikilisi içeren sistemlerin kullanılmasına karar verilmiş ve diş malzemesi KÖK-1 olarak kodlanmıştır.

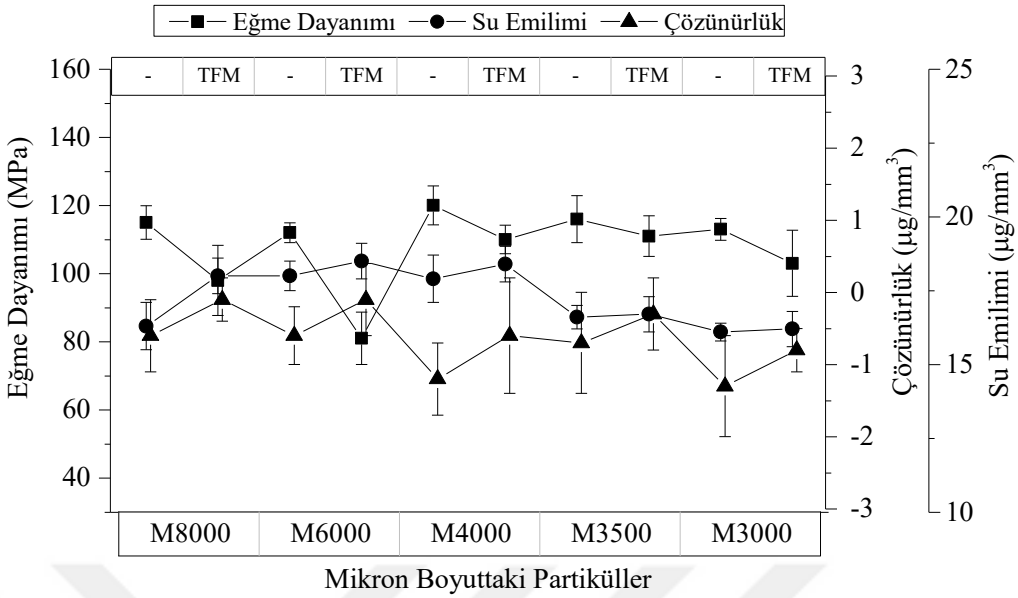
M6000 partikülünün kullanıldığı HM içeren kompozitlerin eğme dayanımı değerlerinde ve su emilimi değerlerinde -içermeyen kompozitlerinkine göre- artış görülmektedir (Şekil 4.39). HM'li M8000, M4000, M3500 ve M3000 içeren kompozitlerin eğme dayanımı değerlerinde ise küçük bir azalma yönünde değişim görülmüştür.



Şekil 4.39. HM içermeyen ve HM içeren KÖK için seçilen kompozitlerin eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük grafiği

Mekanik dayanımdaki zayıflamaya karşın su emilimi değerlerindeki değişim farklı oranlarda artış şeklindedir. Kompozitlere ait çözünürlük değerleri ≤7,5 µg/mm^3 olup, eğme dayanımı değerlerindeki düşüşlerle beraber çözünürlükleri negatif yönde daha fazla artma göstermiştir. Bu sonuç, hidrofob ajan etkisinin yanısıra kompozit içerisinde polimerleşmeden kalan monomer kalıntılarının salınımından da kaynaklanabileceğini göstermektedir. HM ajanının ilave edilerek hazırlanan kompozitlerin tümü değerlendirildiğinde, optik geçirgenliğin daha çok istendiği KÖK için; yüksek eğme dayanımı (düşük su emilimi ve çözünürlük) değerine ve yarı-saydam bir görüntüye sahip olan [R709-M6000] partikül ikilisi içeren sistemin kullanılmasına karar verilmiş ve diş malzemesi KÖK-2 olarak kodlanmıştır.

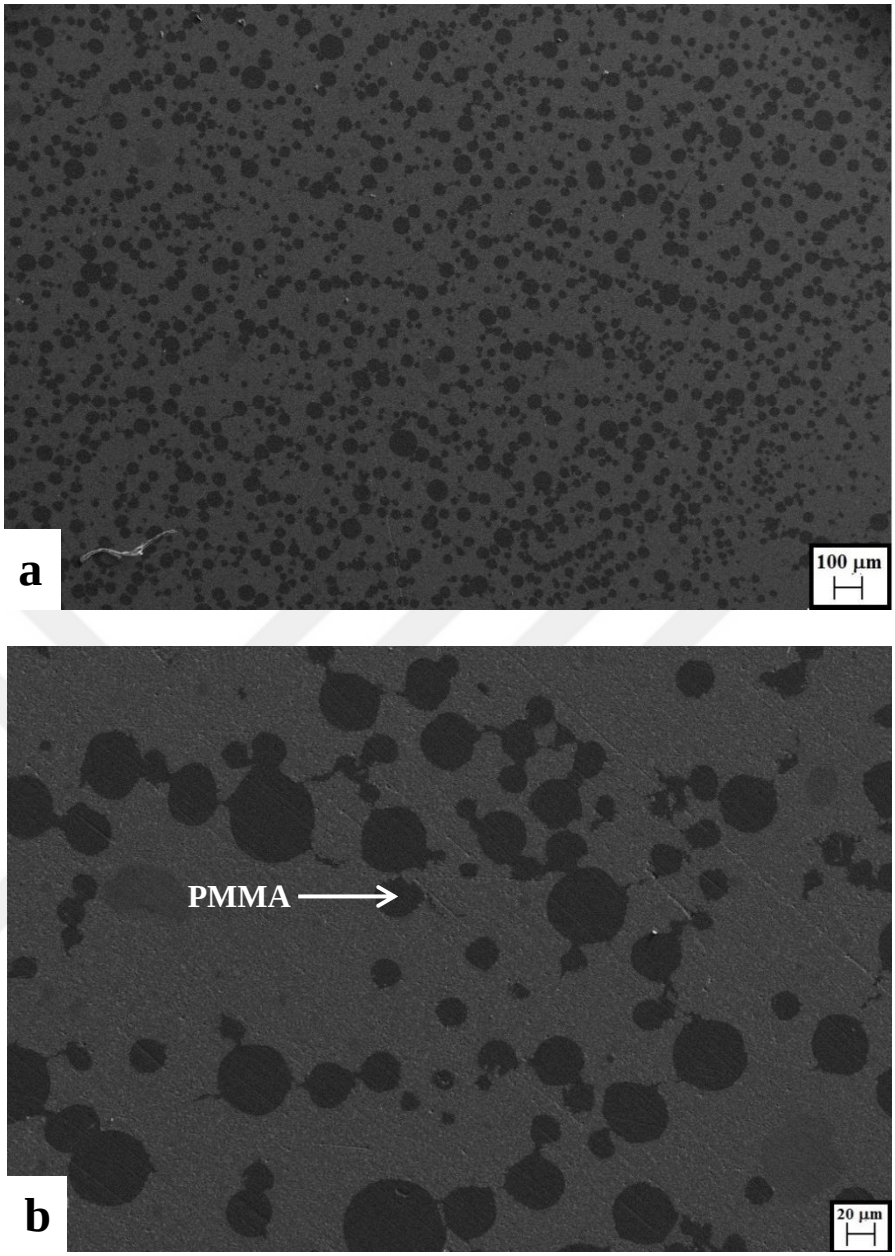
Şekil 4.40'da ise, TFM içeren ve içermeyen kompozitlere ait eğme dayanımı, çözünürlük ve su emilimi değişimlerinin bir arada incelendiği grafik görülmektedir.



Şekil 4.40. TFM içermeyen ve TFM içeren KÖK için seçilen kompozitlerin eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük grafiği

M8000 ve M6000 partiküllerinin kullanıldığı TFM içermeyen ve içeren kompozitlerin eğme dayanımlarındaki değişim azalma yönünde davranış sergilemiştir. Su emilimi değerlerinde ise artış görülmektedir. M4000, M3500 ve M3000 içeren kompozitlerin eğme dayanımı değerlerinde küçük bir azalma görülmüştür. Mekanik dayanımdaki zayıflamaya karşın su emilimi değerlerinde artış belli belirsizdir. Kompozitlere ait çözünürlük değerleri ≤7,5 µg/mm^3 olup, standartta tanımlanan sınır değerin daha da altındadır. TFM ajanı içeren kompozitlerde KÖK'te kullanıma uygun eğme dayanımı değeri ve optik geçirgenliğe ulaşılamadığı için tüm sistemler elenmiştir.

BM içeren ve en küçük mikron boyuttaki partikül olan M8000'in R709 ile oluşturduğu partikül ikilisinin kullanılmasıyla hazırlanan KÖK-1 kodlu kompozitteki partiküllerin matris içerisindeki dağılımına ait SEM görüntüleri Şekil 4.41'de verilmiştir.



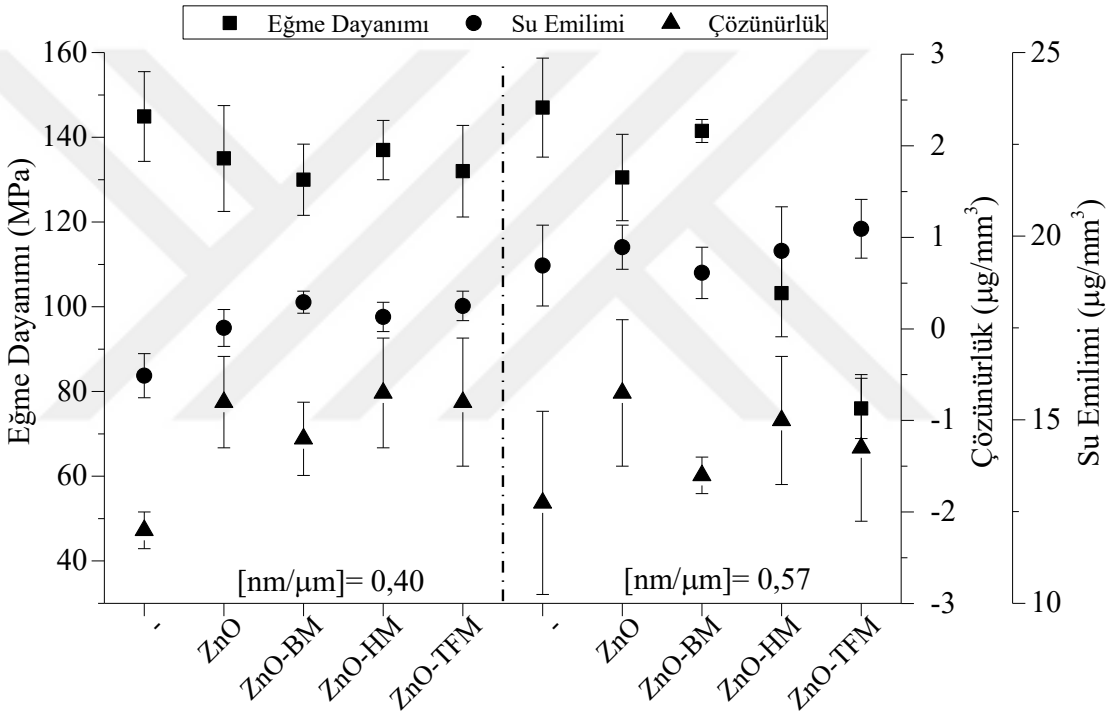
Şekil 4.41. [R709-M8000] partikül ikilisini içeren KÖK-1 kodlu kompozitin a) 100X büyütme, b) 500X büyütmesine ait SEM görüntüleri

Kompozit diş malzemesinin SEM görüntüleri incelendiğinde BOY-1'deki ile benzer şekilde 1,8 µm boyuta sahip M8000 partikülünün matris içinde davranışları belirtilen büyütmelerde izlenememiştir. Ancak, M8000 partikülü diğer mikron boyuttaki partiküllerle karşılaştırıldığında, sahip olduğu yüksek yüzey alanı/hacim oranının bir sonucu olarak matris-partikül arayüz tutunmasını arttırmıştır. Bu artışın bir sonucu olarak, diğer kompozitlerle karşılaştırıldığında eğme dayanımı yüksek çıkmıştır. Yüksek eğme dayanımı değerine ve PMMA organik partikülünün dağılımına bağlı olarak Organik Matris-I içinde M8000'in homojen dağılım sergilediğini söylemek mümkündür. KÖK-1 kodlu kompozitteki PMMA partiküllerinin BOY ve KAK'takilerin

aksine birbirlerine yakın ve fazla sayıda kürecikler halinde olması durumu ağırlıkça %5 daha fazla PMMA içermesi ile doğrudan ilişkilidir.

4.3.3. Antibakteriyel ve hidrofob özellik kazandırılması

Uygun antibakteriyel ve hidrofob ajan oranlarının belirlenmesinden sonra, yapay diş katmanlarından KAK'ta kullanılması amacıyla, Çizelge 3.29'da detaylı bileşimleri verilen [(80:10):10] oranında [(UDMA:BISGMA):TEGDMA] monomer üçlüsü ile [M8000-R709] partikül ikililerinden oluşan sisteme ZnO nanopartikülü ve sırasıyla BM, HM ve TFM hidrofob ajanlarının ilave edilmesiyle hazırlanan kompozitlerin eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük değişimleri incelenmiştir. Ajan içermeyen (-) ve içeren (ZnO-BM, ZnO-HM, ZnO-TFM) kompozitlerin test sonuçlarını gösteren grafik sırasıyla Şekil 4.42'de verilmiştir.

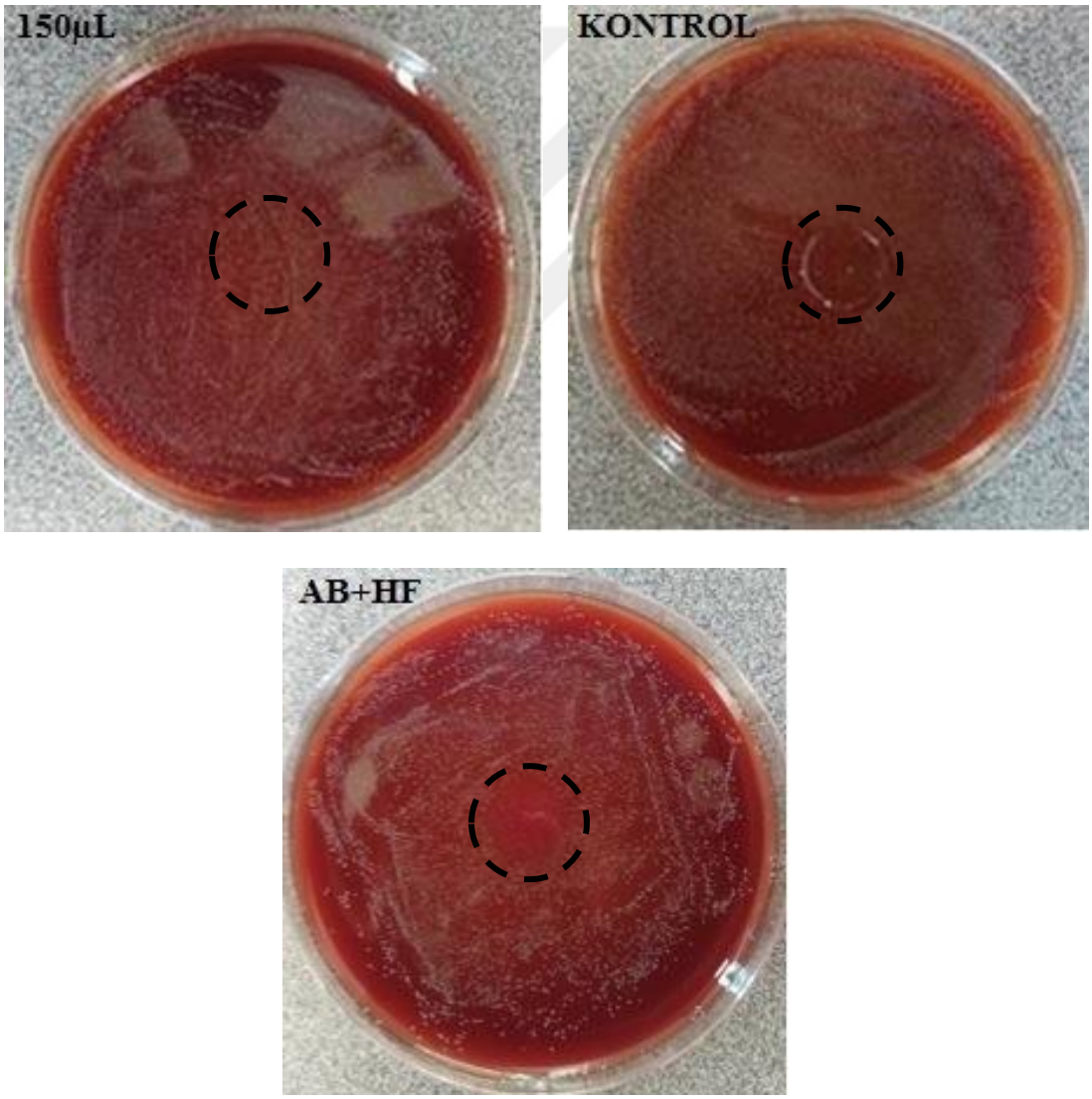


Şekil 4.42. Antibakteriyel-hidrofob ajan içermeyen ve içeren KAK için seçilen kompozitlerin eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük grafiği

[nm/μm] oranının 0,40 olduğu kompozitlerde antibakteriyel ve hidrofob ajan ilavesi eğme dayanımında azda olsa azalma yönünde değişime yol açmıştır. Tüm sistemler, eğme dayanımı ve su emiliminde söz konusu olan ters orantılı davranışı sergilemişlerdir. Sudaki çözünürlük ise ajan kullanılması ile negatif yönde artış göstermiştir. Bu sonuç, hidrofob ajanın kompozitlerin suda bekletilmesi sonucu absorpladığı suyun salınımında etkili olduğunu göstermektedir. Hidrofob ajan içeren kompozit diş malzemelerinden suyun salınımı, yapıda hidrofobik karakterli -suyu sevmeyen- uzun alkil zincirleri ile florun olmasından kaynaklanmaktadır. Söz konusu kompozitlerin değerlendirilmesinde, ısıl işlem öncesi kompozitin işlenme kolaylığı ile eğme dayanımı test sonuçları dikkate alınmıştır. En yüksek eğme dayanımına ve düşük

standart sapmaya sahip ZnO-HM içeren kompozit sistem KAK'ta kullanılmak üzere seçilmiştir ve diş malzemesi KAK-1 olarak kodlanmıştır. [nm/µm] oranının 0,57 olduğu kompozitlerde antibakteriyel ve hidrofob ajan ilave edilmesi eğme dayanımı değerlerinde daha belirgin bir değişime yol açmıştır. Sistemlerin eğme dayanımı ve su emiliminde ters orantılı olarak değişmektedir. Sudaki çözünürlüğü ise ajan kullanılması negatif yönde artmıştır. KAK'ta kullanılmak üzere en yüksek eğme dayanımı değerine sahip ZnO-BM içeren kompozit sistem tercih edilmiştir ve diş malzemesi KAK-2 olarak kodlanmıştır.

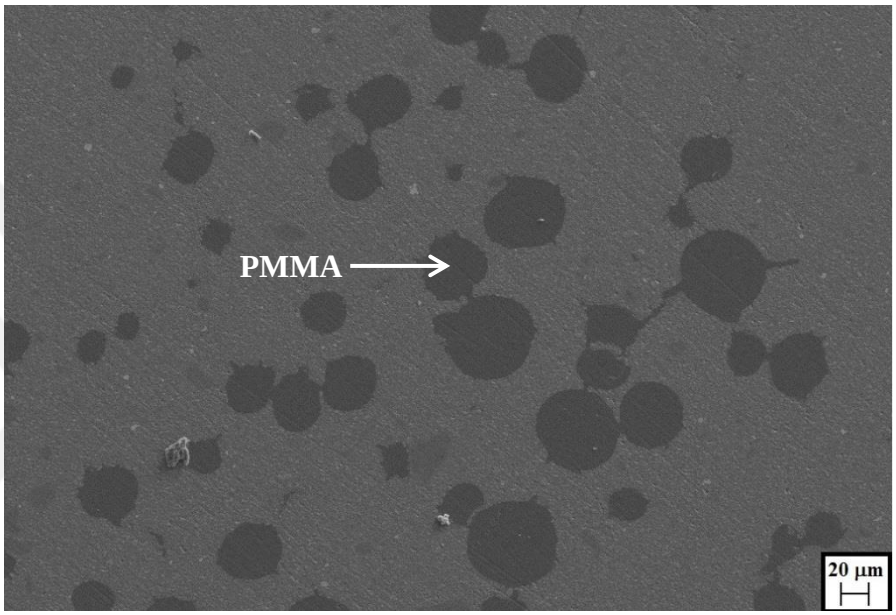
KAK'ta kullanılmak üzere seçilen, [nm/µm] oranının 0,40 olduğu ve ZnO/HM ilavesi yapılmış kompozitin *Streptococcus mutans'a* karşı antibakteriyel aktivitesi belirlenmiştir. Bölüm 3.2.8'de ayrıntısı verilen disk difüzyon metodu kullanılarak kompozit disklerin temas ettiği yüzeylerdeki bakterilerin büyümeleri Şekil 4.43'de gösterilmiştir.



Şekil 4.43. *Streptococcus mutans* bakterisine karşı yapılan antibakteriyel teste ait görüntüler

Kompozit içermeyen bakteri süspansiyonu (150µL), ZnO/HM içermeyen kompozit (kontrol) ve "AB+HF" olarak kodlanan ZnO/HM içeren kompozitlerin kanlı agarda temasta bulunduğu bölgedeki mikroorganizmaların büyümesi incelendiğinde, ZnO/HM içeren kompozitin bakteri büyümesini inhibe ettiği ve/veya ölmesini sağladığı görülmektedir. Antibakteriyel özelliği ispatlanan antibakteriyel ve hidrofob özellikli bu kompozitin yapay diş kesici arka kısımında (KAK) kullanılmasına karar verilmiştir.

ZnO/HM içeren ve en küçük mikron boyuttaki partikül olan M8000'in R709 ile oluşturduğu partikül ikilisinin kullanılmasıyla hazırlanan KAK-1 kodlu kompozitteki partiküllerin matris içerisindeki dağılımına ait SEM görüntüsü Şekil 4.44'de verilmiştir.



Şekil 4.44. [R709-M8000] partikül ikilisini içeren KAK-1 kodlu kompozitin SEM görüntüsü (500X büyütme)

Kompozit diş malzemesinin SEM görüntüleri incelendiğinde BOY-1 ve KÖK-1'deki ile benzer şekilde 1,8 µm boyuta sahip M8000 partikülünün matris içinde davranışları belirtilen büyütmelerde izlenememiştir. Ancak, M8000 partikülü diğer mikron boyuttaki partiküllerle karşılaştırıldığında, sahip olduğu yüksek yüzey alanı/hacim oranının bir sonucu olarak matris-partikül arayüz tutunmasını arttırmıştır ve bu artış, M8000'li kompozitin eğme dayanımı değerinin diğer mikron boyuttaki partikülleri içeren kompozitlerin eğme dayanımı değerlerinden yüksek çıkmasını sağlamıştır. Yüksek eğme dayanımı değerine ve PMMA organik partikülünün dağılımına bağlı olarak Organik Matris-II içinde M8000'in homojen dağılım sergilediğini yani agregasyon –kümelenme- olmadığını söylemek mümkündür. KAK-1 kodlu kompozitteki PMMA partiküllerinin KÖK-1'dekilere kıyasla birbirlerinden uzak kürecikler halinde olması durumu ağırlıkça %5 daha az PMMA içermesi ile doğrudan ilişkilidir.

4.4. Yapay Diş Geliştirilmesi

Dört katmanlı yapay kompozit diş geliştirilmesinde kesici ön kısımdan-çekirdek-boyun-kesici arka kısıma doğru kullanılan her bir kompozit bileşimi belirlenirken doğal diş taklit edilmiştir. Ön alt/üst dişlerdeki istenen estetik görünüm için kesici ön yüzeyde (KÖK) nano partikül ve en küçük boyuta sahip mikron partikül kullanılan kompozit diş malzemesi tercih edilmiştir. Buna ilaveten kompozit yapay dişin ağız ortamında su ile direk temas edebileceği kesici ön yüzeye (KÖK) hidrofob özellik kazandırılmıştır. Arka alt/üst dişlerdeki çiğneme kuvvetlerine karşı koyabilmesi için beklenen mekanik dayanım kesici arka yüzeyde (KAK) kullanılacak olan kompozit diş malzemelerin seçiminde belirleyici olmuştur. Ayrıca, kesici arka yüzeye dental çürüklerin diş kökünde ve dişetiyle ilişkili bölgelerde yaygın görülmesi nedeniyle antibakteriyel özellik ve ağız ortamında su ile temas edeceği yüzey olması nedeniyle hidrofob özellik kazandırılmıştır. Dört katmanlı yapay kompozit diş geliştirilmesinde kesici ön yüzeyden kesici arka yüzeye doğru kullanılmak üzere geliştirilen kompozitlere ilişkin ayrıntılı bilgi Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Dört katmanlı yapay diş geliştirilmesinde kullanılmak üzere geliştirilen kompozit diş bileşimlerine ait detaylı bilgiler

	Geliştirilen kompozit diş bileşimlerine ait kodlar							
	KÖK-1	KÖK-2	ÇEK-1	ÇEK-2	BOY-1	BOY-2	KAK-1	KAK-2
PMMA oranı (%)	10	10	10	10	5	5	5	5
Toplam partikül oranı (%)	60	60	60	60	65	65	65	65
[nm/µm] oranı (%)	0,45	0,45	0,45	0,45	0,40	0,57	0,40	0,57
nano-R709 oranı (%)	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	23,5	18,5	23,5
Mikron partikül türü/oranı (%)	M8000	M6000	M3000	M3000 M3500	M8000	M8000	M8000	M8000
Modifikasyon oranı (%)	1,5	1,0	5,0	5,0	1,5	1,5	1,5	1,5
BOP oranı (%)	2	2	0,5	0,5	2	2	2	2
Süre (dk)	15	15	60	60	15	15	15	15
ZnO (%)	--	--	--	--	--	--	1	1
Hidrofob ajan (%)	BM-2	HM-2	--	--	--	--	HM-2	BM-2
Matris monomer bileşimi oranı (%)	[(40:40):20]				[(80:10):10]			

**KÖK, kesici ön kısım; ÇEK, çekirdek; BOY, boyun; KAK, kesici arka kısım*
(Sabit= [Matris monomer bileşimi]: [(UDMA:BISGMA):TEGDMA], [Matris]: %30; sıcaklık: 120°C])

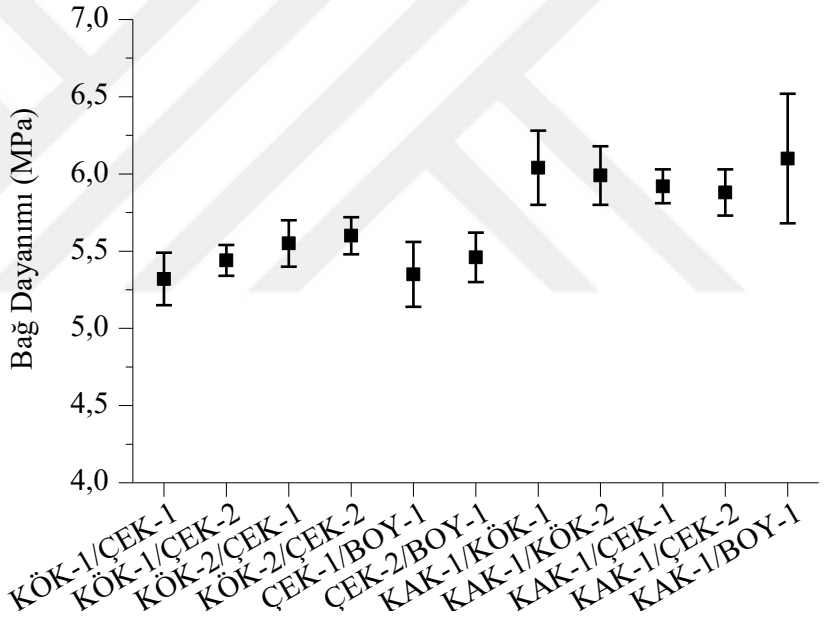
Yapay diş katmanlarında kullanılmak üzere geliştirilen kompozit diş malzemelerine ait eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük değerleri Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Yapay diş katmanlarında kullanılmak üzere geliştirilen kompozitlere ait özellikler

Dört katmanlı yapay diş katmanları	Eğme dayanımı (MPa)	Su emilimi (µg/mm^3)	Çözünürlük (µg/mm^3)
KÖK	125,0±6,9	16,1±0,9	− 0,4±0,6
	119,0±9,2	18,8±1,1	− 0,5±0,3
ÇEK	129,5±9,6	20,5±0,6	− 0,8±0,6
	129,5±5,9	20,6±0,6	− 0,9±0,6
BOY	137,7±9,1	16,2±0,6	− 2,2±0,2
	140,2±10,3	19,2±1,1	− 1,9±1,0
KAK	137,0±12,0	17,8±0,4	− 0,7±0,6
	141,5±2,7	19,0±0,7	− 1,6±0,2

**KÖK, kesici ön kısım; ÇEK, çekirdek; BOY, boyun; KAK, kesici arka kısım*

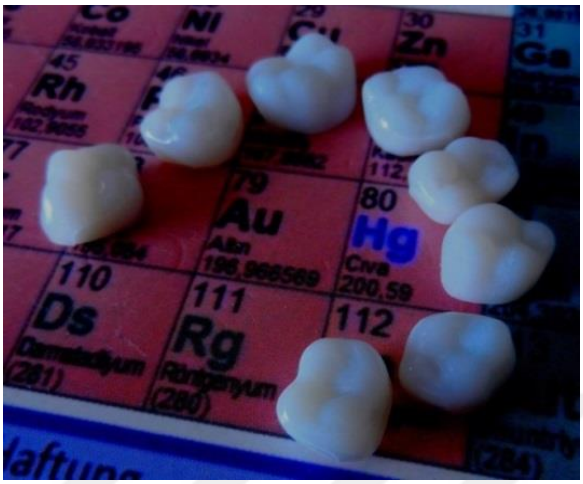
Dört katmanlı dişi oluşturan her bir kompozit bileşimi ikilisinin bağ dayanımı test sonuçlarını gösteren grafik Şekil 4.45'de verilmiştir.



Şekil 4.45. Dört katmanlı dişi oluşturan her bir kompozit bileşimi ikilisinin bağ dayanımı testi sonuçları

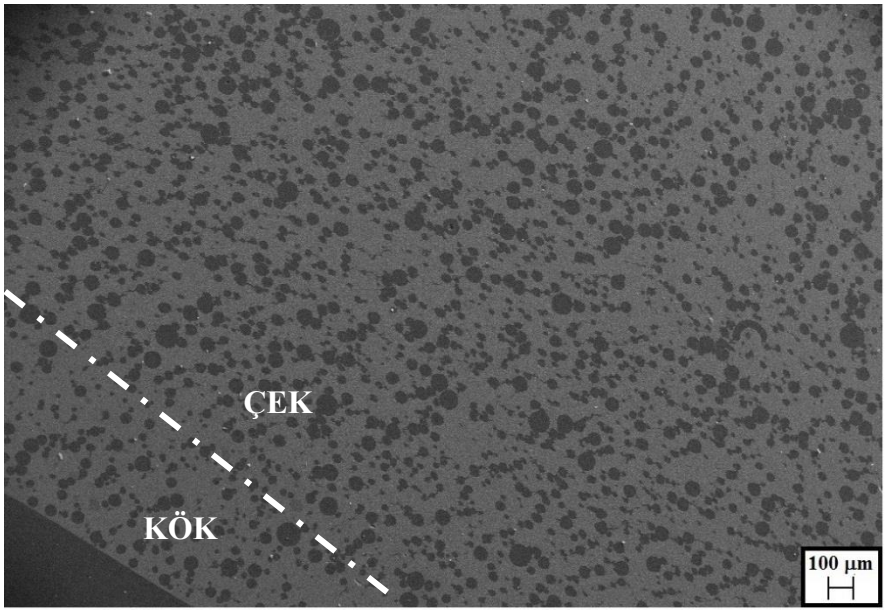
Katmanlı dişi oluşturan kesici arka kısım için seçilen KAK-1 ve KAK-2 yalnızca [nm/µm] oranı açısından farklı olmaları nedeniyle KAK-1'in diğer kompozit bileşimlerle bağlanmaları değerlendirilmiştir. Benzer durumun boyun için seçilen BOY-1 ile BOY-2 içinde geçerli olmaları nedeniyle BOY-1'in diğer kompozit bileşimlerle bağlanmaları değerlendirilmiştir. Dört katmanlı dişi oluşturan farklı iki kompozit bileşiminin bağlanma arayüzlerinde kimyasal olarak bağlanmanın mekanik bir ölçütü olarak tanımlanan bağ dayanımı değerleri ≥5 MPa olup standartta tanımlanan sınır değerin üzerindedir.

Çizelge 4.3'de bileşimleri ayrıntılı olarak verilen kompozitlerin hazırlandıktan sonra farklı kombinasyonlarda arkadan öne (KAK'dan KÖK'e) doğru diş kalıplarına sırasıyla enjekte edilip kalıplanması ile Şekil 4.46'da gösterilen yapay dişler hazırlanmıştır.

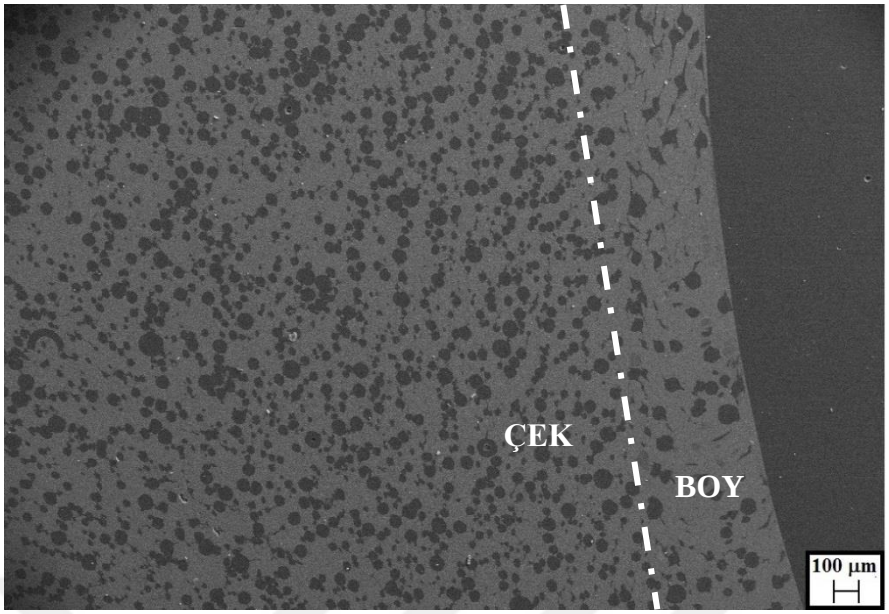


Şekil 4.46. Kompozit malzemelerin kalıplanması ile hazırlanan dört katmanlı yapay dişler

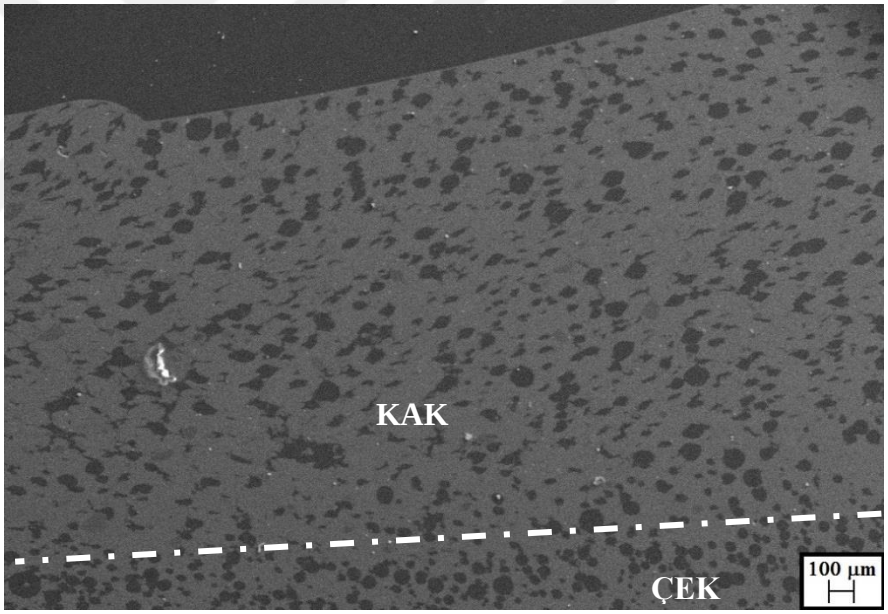
KÖK-1, ÇEK-2, BOY-1 ve KAK-1 kompozit diş malzemelerinin kullanılmasıyla hazırlanan dört katmanlı kompozit yapay dişlerden alınan kesitlerde anorganik partiküllerin polimerik matris yapısı içerisindeki dağılımı ve yüzey morfoloji özelliklerinin belirlenmesinde SEM analizlerinden yararlanılmıştır. Farklı bağlanma arayüzlerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.47-50 arasında verilmiştir.



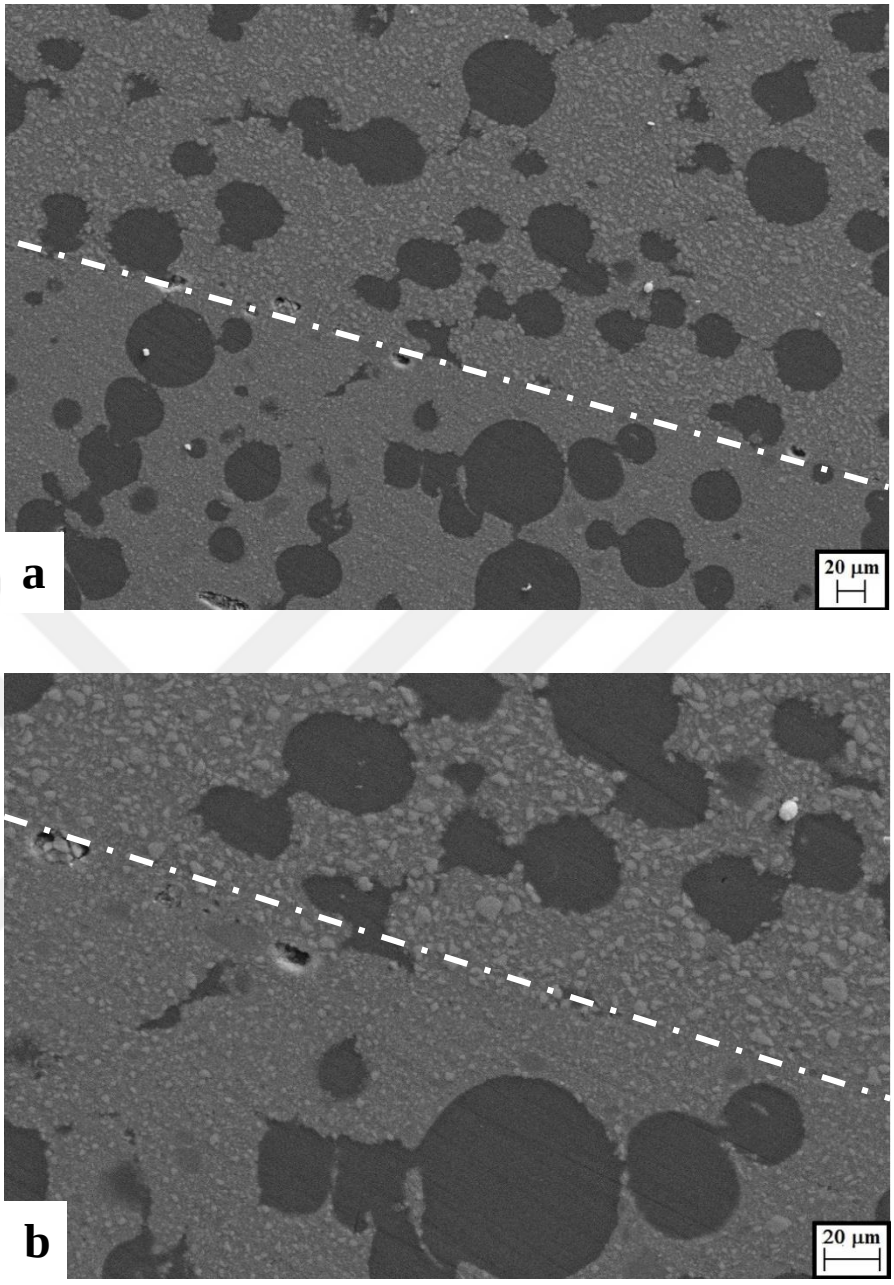
Şekil 4.47. Dört katmanlı dişte KÖK-ÇEK bağlanma arayüzünü içeren SEM görüntüsü



Şekil 4.48. Dört katmanlı dişte ÇEK-BOY bağlanma arayüzünü içeren SEM görüntüsü



Şekil 4.49. Dört katmanlı dişte KAK-ÇEK bağlanma arayüzünü içeren SEM görüntüsü

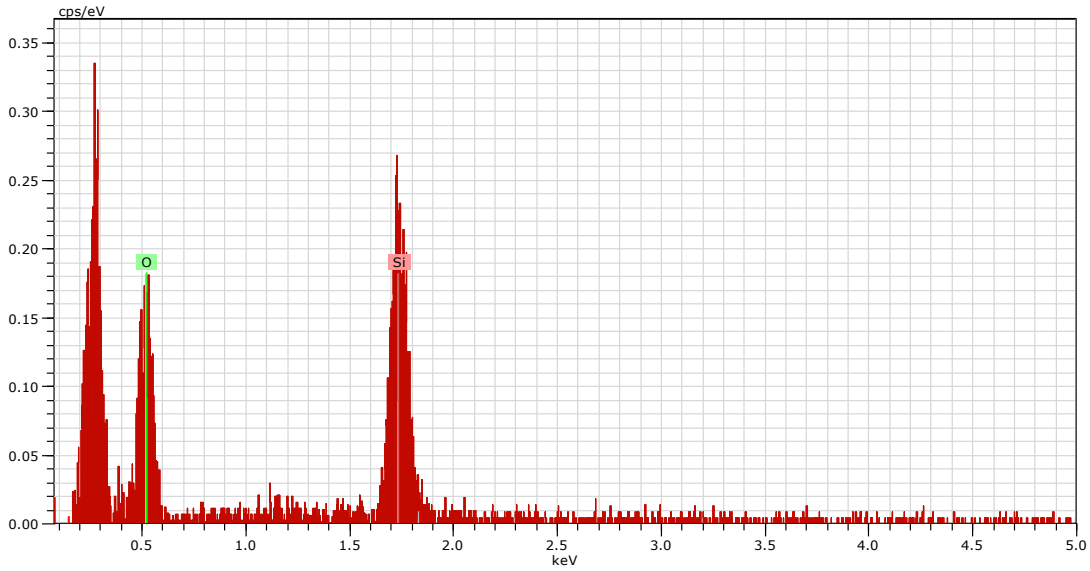


Şekil 4.50. Dört katmanlı dişte KÖK-ÇEK bağlanma arayüzünün a) 500X, b) 100X büyütmelerine ait SEM görüntüleri

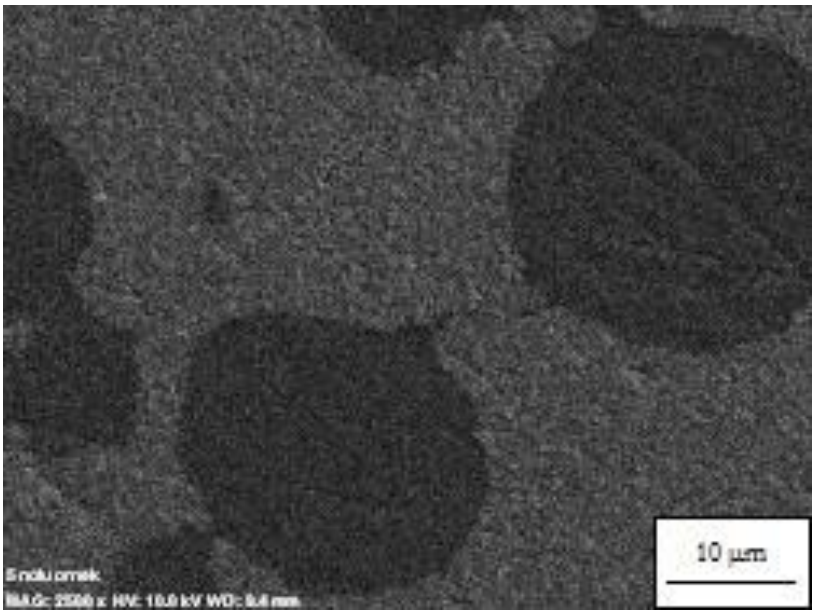
Dört katmanlı dişi oluşturan kompozit diş malzemelerinin bağlanma arayüzlerinde kesikli bir görüntü olmayıp katmanlar sürekli bir yapıya sahiptir. Katmanlar sürekli halde devam ediyor durumdadır. Arayüz görüntüleri bağlanma dayanımı sonuçları ile de örtüşmektedir. Farklı iki kompozit bileşiminin kimyasal olarak bağlanmasının mekanik bir ölçütü olarak tanımlanan bağ dayanımı testi ile de bu durum belirlenmiştir. Katmanlar arası bütünlük ile arayüz dayanımı için gerekli ≥5MPa koşulu hem SEM görüntülerinden hem de bağ dayanımı sonuçlarından ispatlanmıştır.

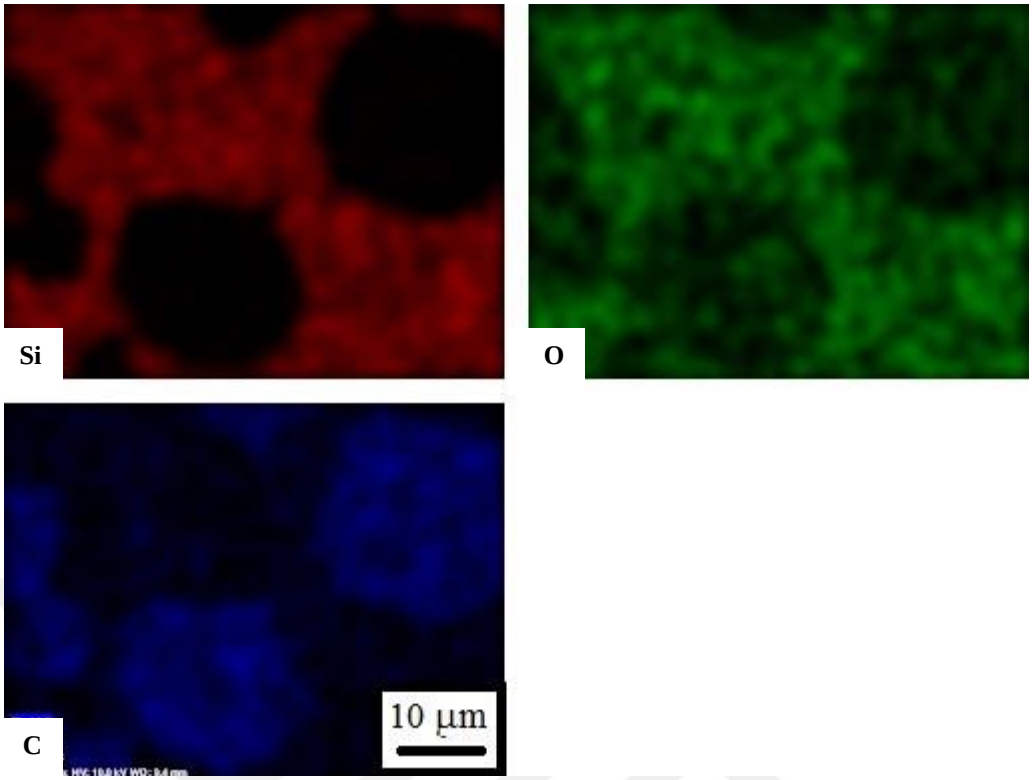
Dört katmanlı kompozit yapay dişlerin hazırlanmasında kullanılan kompozit diş malzemelerinin bölgesel elementel içeriklerinin nicel ve nitel olarak belirlenmesinde ve dağılımlarının incelenmesinde haritalandırmalı SEM-EDX analizinden faydalanılmıştır.

Şekil 4.51'de hidrofob özellikli KÖK-1 kompozit diş malzemesinin SEM görüntüsü genelinde yapılan EDX analiz spektrumu ile element analiz sonuçları bulunmaktadır.



El	AN	Series	unn.C[wt.%]	norm.C[wt.%]	Atom.C[at.%]	Error[%]
O	8	K-series	56.70	66.59	77.77	8.9
Si	14	K-series	28.45	33.41	22.23	1.2
		Total:	85.15	100.00	100.00	

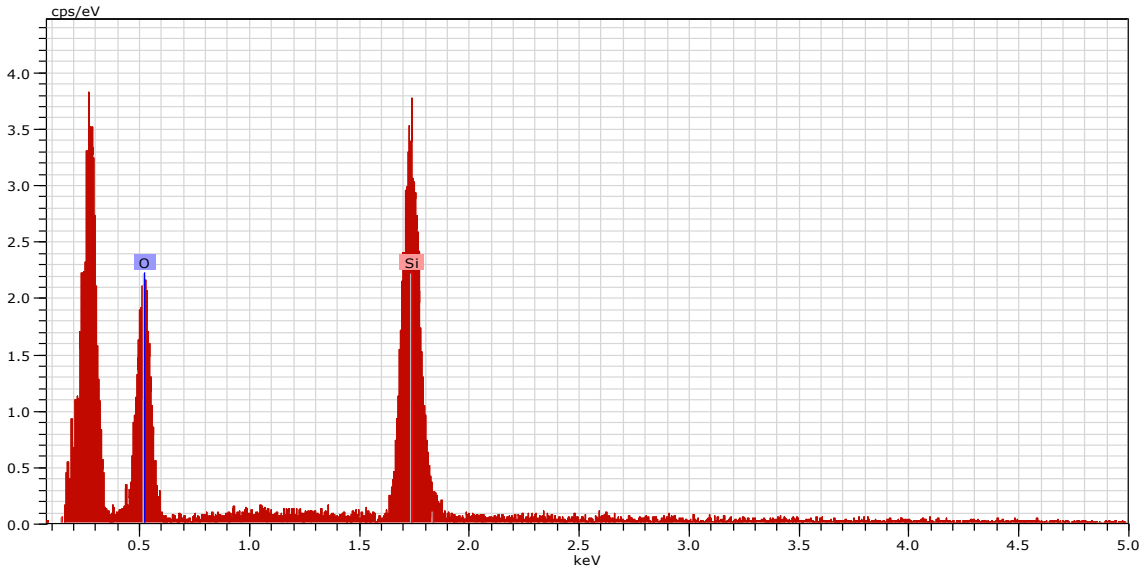




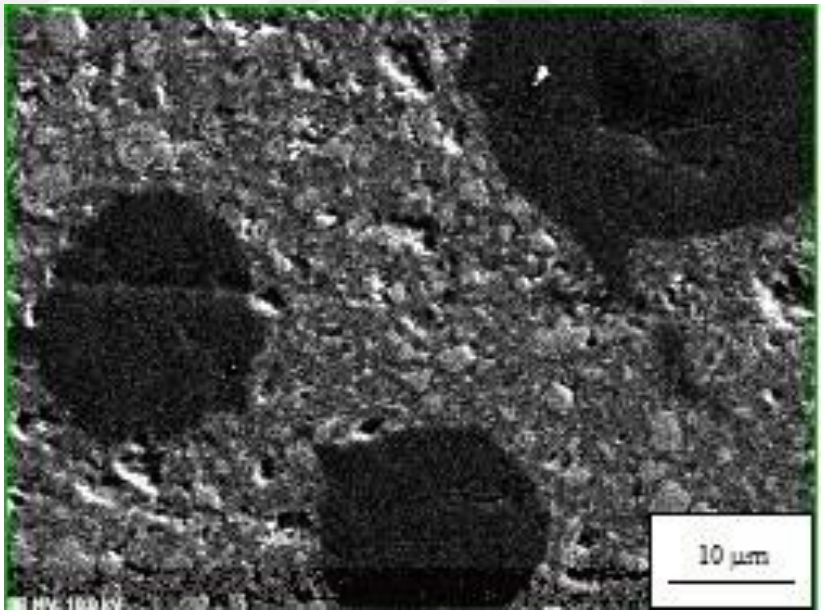
Şekil 4.51. KÖK-1 kompozit diş malzemesine ait EDX analizi sonucu elde edilen element dağılımı sonuçları

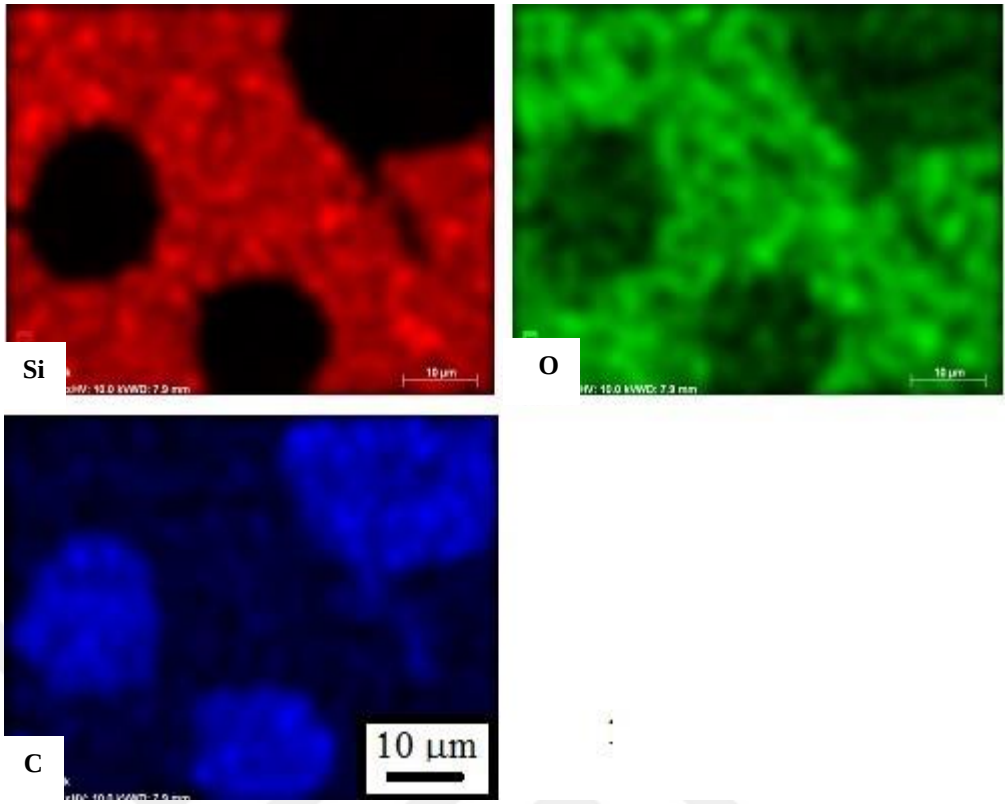
Yapıdaki oksijen atomu organik matris bileşenleri, organik partikül olarak kullanılan PMMA, anorganik partiküller, modifikatör olarak kullanılan MPTS, hidrofob ajan olarak kullanılan BM ve başlatıcı olarak kullanılan BOP'dan kaynaklanmaktadır. Silisyum atomunun miktarını ise R709 ve M8000 silika partikülleri ile MPTS belirlemektedir. Ağırlıkça %60 oranında SiO_2 içeren polimer matrisin teorik olarak ağırlıkça %38,88 oranında silisyum atomu içerdiği hesaplanmıştır.

Şekil 4.52'de ÇEK-2 kompozit diş malzemesinin görüntüsünün genelinde yapılan EDX analiz spektrumu ile elementel analiz sonuçları bulunmaktadır. Oksijen ve silisyum atom kaynakları, KÖK-1 kompozit diş malzemesindeki oksijen ve silisyum atomlarına ait kaynaklar ile aynıdır (BM hariç).



El	AN	Series	unn.C[wt.%]	norm.C[wt.%]	Atom.C[at.%]	Error[%]
O	8	K-series	52.99	62.90	74.85	6.6
Si	14	K-series	31.25	37.10	25.15	1.3
		Total:	84.24	100.00	100.00	



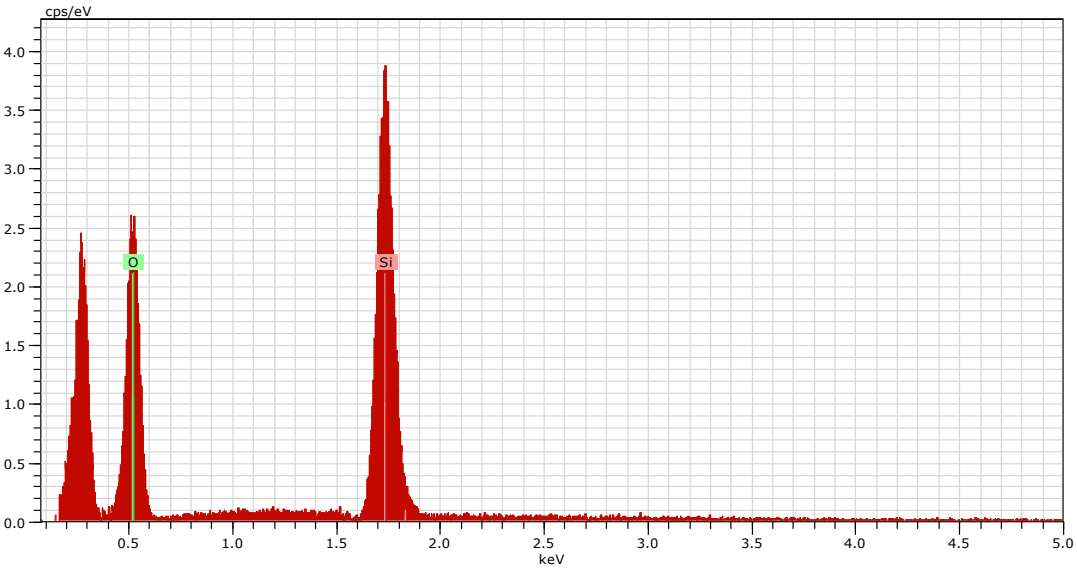


Şekil 4.52. ÇEK-2 kompozit diş malzemesine ait EDX analizi sonucu elde edilen element dağılımı sonuçları

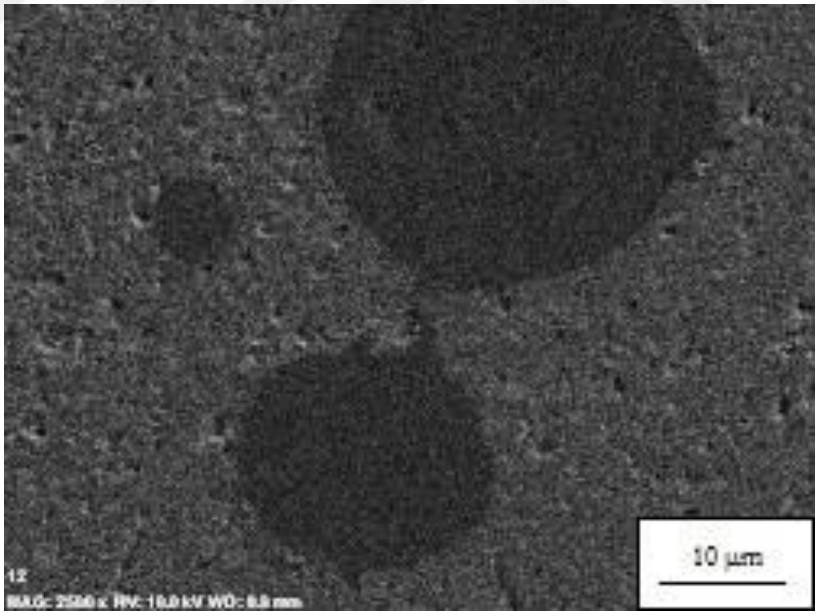
Ağırlıkça %60 oranında SiO_2 içeren polimer matrisin teorik olarak ağırlıkça %38,94 oranında silisyum atomu içerdiği hesaplanmıştır. Sonuçta, hazırlanan bir kompozitin küçük bir bölümünden yapılan EDX analizi sonucunun teorik olarak hesaplanan ile benzer olması, partiküllerin organik matris içerisinde homojen olarak dağıldığını da kanıtlamaktadır. Teorik olarak hesaplanan miktar ile EDX analizden elde edilen değer uyumludur.

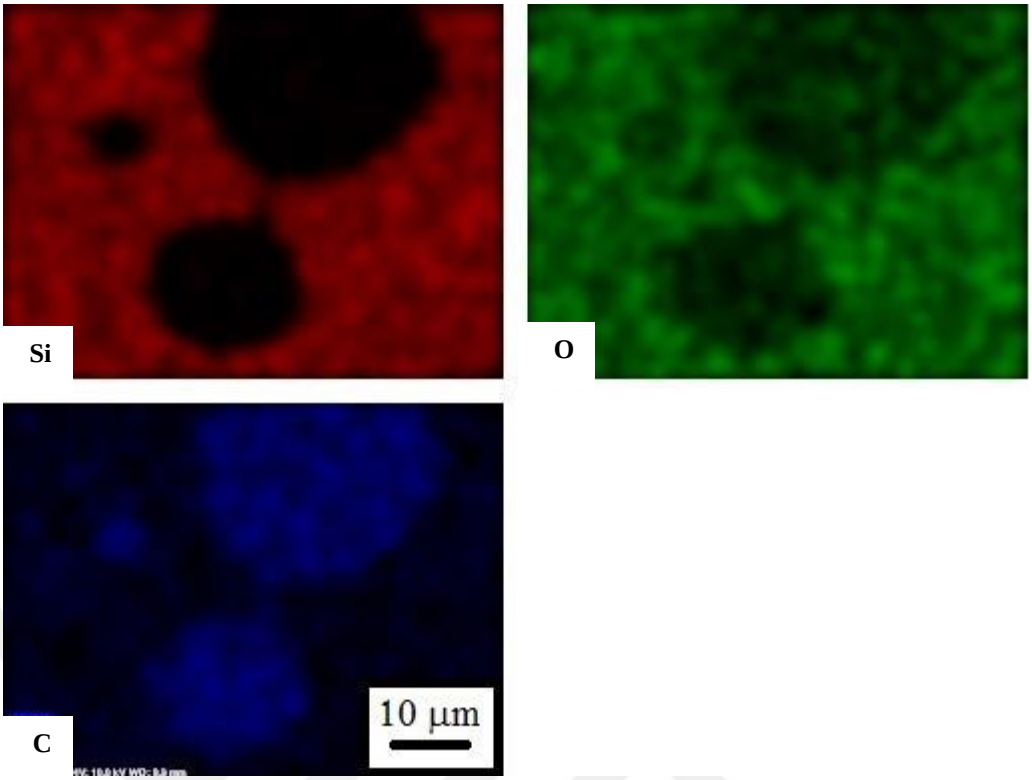
Farklı boyuta sahip silika partiküllerle aynı oranlarda katkılanan ve aynı organik matris bileşimine sahip hidrofob ajan içeren KÖK-1 ile ÇEK-2 kompozit diş malzemelerinin anorganik partikül dağılımları farklılık göstermektedir. Düşük viskoziteli hidrofob ajanın varlığı organik matristeki ortamının hareketliliğini arttırarak daha etkili polimer dönüşümü olmasını sağlar. Ancak, hidrofob özellik kazandırmak için kullanılan BM, KÖK-1 kompozit diş malzemesinin matris içinde partikülün dağılımını negatif yönde etkilemiştir.

Yapay dişin boyun ve kesici arka kısmını oluşturan, daha yüksek partikül katkı oranına sahip olan kompozitlerden biri olan BOY-1 diş malzemesine ait EDX analiz spektrumu ile elementel analiz sonuçları Şekil 4.53'de verilmiştir. Oksijen ve silisyum atom kaynakları, KÖK-1 kompozit diş malzemesindeki oksijen ve silisyum atomlarına ait kaynaklar ile aynıdır (BM hariç).



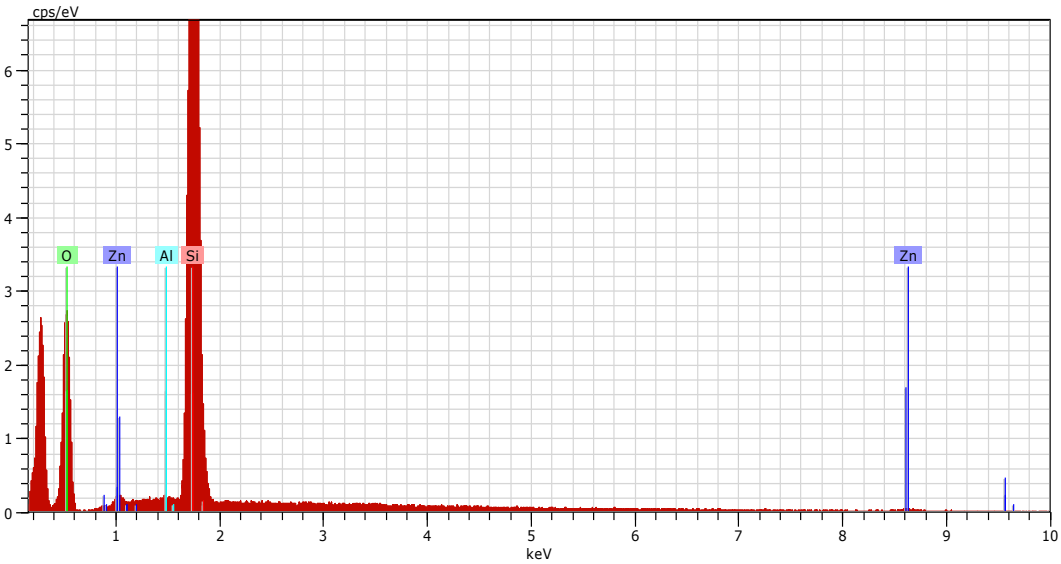
El	AN	Series	unn.C[wt.%]	norm.C[wt.%]	Atom.C[at.%]	Error[%]
O	8	K-series	56.26	60.53	72.91	6.3
Si	14	K-series	36.69	39.47	27.09	1.5
		Total:	92.95	100.00	100.00	



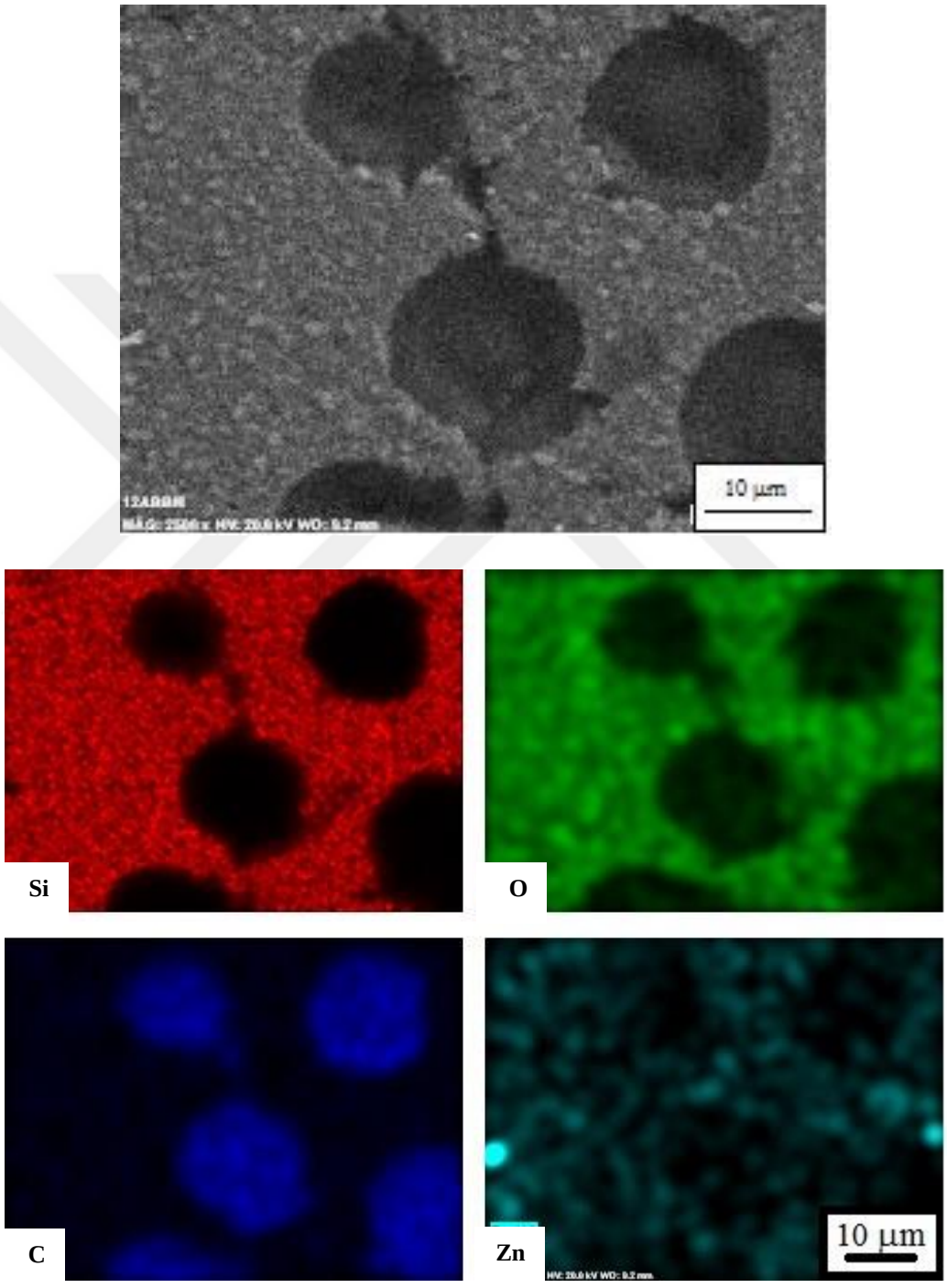


Şekil 4.53. BOY-1 kompozit diş malzemesine ait EDX analizi sonucu elde edilen element dağılımı sonuçları

Düşük viskoziteye sahip organik matris esaslı BOY-1 kompozit diş malzemesi için teorik olarak hesaplanan silisyum atomu miktarı toplam atom miktarının %40,34 oluşturmaktadır. Ağırlıkça %65 oranında [R709-M8000] silika partiküllerini içeren bu kompozitin deneysel olarak bulunan Si atom miktarı (hata sınırları dikkate alındığında) teorik değer ile uyumludur.



El	AN	Series	unn.C[wt.%]	norm.C[wt.%]	Atom.C[at.%]	Error[%]
O	8	K-series	46.44	63.03	75.23	5.1
Al	13	K-series	0.04	0.05	0.04	0.0
Si	14	K-series	26.50	35.96	24.45	1.2
Zn	30	K-series	0.71	0.96	0.28	0.0
		Total:	73.69	100.00	100.00	



Şekil 4.54. KAK-1 kompozit diş malzemesine ait EDX analizi sonucu elde edilen element dağılımı sonuçları

Şekil 4.54'de hidrofob/antibakteriyel özellikli KAK-1 kompozit diş malzemesinin görüntüsünün genelinde yapılan EDX analiz spektrumu ile element analiz sonuçları bulunmaktadır. KAK-1 kompozit diş malzemesinde yer alan oksijen ve silisyum atomu kaynakları BOY-1 kompozit diş malzemesi ile aynıdır. Farklı olarak BM hidrofob ajanı ve nano-ZnO antibakteriyel ajanı bulunmaktadır. Ağırlıkça %65 oranında SiO_2 içeren kompozitteki teorik ve deneysel olarak silisyum atomu miktarı sırasıyla %39,49 ve %35,96'dır. Nano-ZnO partikülünün teorik olarak Zn atomu içeriği %1,06 olup, SEM-EDX analiz sonuçlarının %1-3 hata aralığı göz önünde bulundurulduğunda analiz sonucunun teorik değerle uyumlu olduğu kabul edilmiştir.

5. SONUÇ

Tezde; organik matris ile anorganik partikül ve organik-anorganik fazları bir arada tutan bağlayıcı ajan üçlüsünden oluşan, antibakteriyel ve hidrofob özellikli, enjekte edilebilir yeni nesil kompozit yapay diş geliştirilmiştir.

Bu kapsamda; organik matris geliştirilmesi, kompozit geliştirilmesi, antibakteriyel ve hidrofob özellikli kompozit geliştirilmesi ve yapay diş geliştirilmesi başlıkları altında araştırmalar yapılmıştır. Organik matris geliştirilmesinde bileşimin işlenebilirliği, kalıplanması ve kalıptan çıkarılması aşamalarını içeren ve BSISO4049 numaralı standarta uygun numunelerin hazırlanmasında üçlü monomer bileşimlerinin daha uygun görülmüştür. [(UDMA:BISGMA):TEGDMA] monomer üçlüsünden ağırlıkça [(40:40):20] ve [(80:10):10] oranlarına sahip Organik Matris-I ve Organik Matris-II tercih edilmiştir. Dört katmanlı yapay dişin sırasıyla KÖK-ÇEK ve BOY-KAK kısımları için geliştirilen kompozitlerin hazırlanmasında bu sistemlerin kullanılmasına karar verilmiştir. Tercih edilen ilgili matris sistemlerine ait su emilimi ve çözünürlük değerleri sırasıyla 26,7±1,1 ve -0,6±0,4 $\mu g/mm^3$; 23,1±1,2 ve -3,1±1,2 $\mu g/mm^3$ olarak bulunmuş olup, bunlar temel alınan standartta tanımlanan sınır değerlerin altındadır.

Kompozit geliştirilmesinde ilk olarak anorganik partikül yüzeyleri MPTS bileşiği ile modifiye edilmiştir. Partikül yüzeyinde modifikatör varlığı ve modifikatör miktarı TGA ölçümleri ile saptanmıştır. BET yüzey alanı ölçüm sonuçlarına göre, modifikasyon sonrası partikül yüzey alanının azalması partikül yüzey modifikasyonu için gerekli modifikatör miktarının teorik olarak hesaplanmasında söz konusu eşitliklerin (Bkz. Denklem 3.1) kullanılabilirliğini doğrulamıştır. Organik Matris-I ve Organik Matris-II'nin kullanılması ile hazırlanan kompozitlerin eğme dayanımı üzerine anorganik partikül boyutunun ve oranının, toplam anorganik partikül miktarının, değişen başlatıcı oranı ile polimerleşme sıcaklığının/süresinin, mikron boyuttaki anorganik partiküllerin yüzey modifikasyonu oranının ve sabit/düşük başlatıcı oranında polimerleşme sıcaklığının/süresinin etkileri araştırılarak uygun kompozit diş bileşimleri geliştirilmiştir.

Kompozit yapay diş malzemelerine antibakteriyel özellik kazandırmak için kullanılan ZnO partikülleri refluks yöntemle sentezlenmiştir. Nanometrik boyuttaki partiküllerin kristal yapıda olup olmadığı XRD tekniği aracılığıyla belirlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre, küçük ve tek tip partikül boyutu (100 nm) ve yüksek yüzey alanına sahip bu partiküllerin antibakteriyel ajan olarak kullanılmasına karar verilmiştir. ZnO içeren kompozitlerin kanlı agarda temasta bulunduğu bölgedeki mikroorganizmaların -karyojenik *Streptococcus mutans* türünün- büyümesi incelendiğinde, partikül içeren kompozitin bakteri büyümesini inhibe ettiği ve/veya ölmesini sağladığı görülmüştür. Kompozit diş malzemelerine hidrofob özellik kazandırmak için bütil metakrilat ve hekzil metakrilat hidrofob ajanları kullanılmıştır. Hidrofob özellikli kompozitlere ait su emilimi değerlerinde değişim sistematik bir değişim gözlenmemiştir. Buna karşın ajan içermeyenlerinkine kıyasla kompozitlerin negatif çözünürlük değerleri artmıştır.

Dört katmanlı yapay kompozit diş geliştirilmesinde kesici ön kısımdan-çekirdek-boyun-kesici arka kısıma doğru kullanılan her bir kompozit bileşimi belirlenirken doğal

diş taklit edilmiştir. Ön alt/üst dişlerdeki istenen estetik görünüm için kesici ön yüzeyde (KÖK) nanopartikül ve en küçük boyuta sahip mikron partikül kullanılan kompozit diş malzemesi tercih edilmiştir. Buna ilaveten kompozit yapay dişin ağız ortamında su ile direkt temas edebileceği kesici ön yüzeye (KÖK) hidrofob özellik kazandırılmıştır. Arka alt/üst dişlerdeki çiğneme kuvvetlerine karşı koyabilmesi için beklenen mekanik dayanım kesici arka yüzeyde (KAK) kullanılacak olan kompozit diş malzemelerin seçiminde belirleyici olmuştur. Ayrıca, kesici arka yüzeye dental çürüklerin diş kökünde ve dişetiyle ilişkili bölgelerde yaygın görülmesi nedeniyle antibakteriyel özellik ve ağız ortamında su ile temas edeceği yüzey olması nedeniyle hidrofob özellik kazandırılmıştır. Dört katmanlı yapay kompozit diş geliştirilmesinde kesici ön yüzeyden kesici arka yüzeye doğru kullanılmak üzere geliştirilen kompozitlere ilişkin ayrıntılı bilgiler Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Dört katmanlı yapay diş geliştirilmesinde kullanılmak üzere geliştirilen kompozit diş bileşimlerine ait detaylı bilgiler

	Geliştirilen kompozit diş bileşimlerine ait kodlar							
	KÖK-1	KÖK-2	ÇEK-1	ÇEK-2	BOY-1	BOY-2	KAK-1	KAK-2
PMMA oranı (%)	10	10	10	10	5	5	5	5
Toplam partikül oranı (%)	60	60	60	60	65	65	65	65
[nm/µm] oranı (%)	0,45	0,45	0,45	0,45	0,40	0,57	0,40	0,57
nano-R709 oranı (%)	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	23,5	18,5	23,5
Mikron partikül türü/oranı (%)	M8000	M6000	M3000	M3000 M3500	M8000	M8000	M8000	M8000
Modifikasyon oranı (%)	1,5	1,0	5,0	5,0	1,5	1,5	1,5	1,5
BOP oranı (%)	2	2	0,5	0,5	2	2	2	2
Süre (dk)	15	15	60	60	15	15	15	15
ZnO (%)	--	--	--	--	--	--	1	1
Hidrofob ajan (%)	BM-2	HM-2	--	--	--	--	HM-2	BM-2
Matris monomer bileşimi oranı (%)	[(40:40):20]				[(80:10):10]			

**KÖK, kesici ön kısım; ÇEK, çekirdek; BOY, boyun; KAK, kesici arka kısım*
(Sabit= [Matris monomer bileşimi]: [(UDMA:BISGMA):TEGDMA], [Matris]: %30; sıcaklık: 120°C])

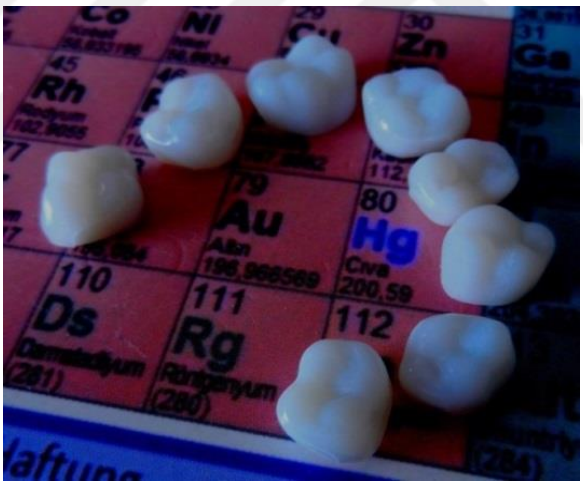
Yapay diş katmanlarında kullanılmak üzere geliştirilen kompozit diş bileşimlerine ait eğme dayanımı, su emilimi ve çözünürlük değerleri Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Yapay diş katmanlarında kullanılmak üzere geliştirilen kompozitlere ait özellikler

Dört katmanlı yapay diş katmanları	Eğme dayanımı (MPa)	Su emilimi (µg/mm^3)	Çözünürlük (µg/mm^3)
KÖK	125,0±6,9	16,1±0,9	− 0,4±0,6
	119,0±9,2	18,8±1,1	− 0,5±0,3
ÇEK	129,5±9,6	20,5±0,6	− 0,8±0,6
	129,5±5,9	20,6±0,6	− 0,9±0,6
BOY	137,7±9,1	16,2±0,6	− 2,2±0,2
	140,2±10,3	19,2±1,1	− 1,9±1,0
KAK	137,0±12,0	17,8±0,4	− 0,7±0,6
	141,5±2,7	19,0±0,7	− 1,6±0,2

**KÖK, kesici ön kısım; ÇEK, çekirdek; BOY, boyun; KAK, kesici arka kısım*

Yapay diş geliştirilmesinde uluslararası standartlar esas alınarak gerçekleştirilen testlerin sonucuna göre seçilen ve Çizelge 5.1'de bileşenleri ayrıntılı olarak verilen kompozit malzemelerin istenen formda arkadan öne (KAK'dan KÖK'e) doğru diş kalıplarına sırasıyla enjekte edilip kalıplanması ile Şekil 5.1'de gösterilen yapay dişler hazırlanmıştır.



Şekil 5.1. Kompozit malzemelerin kalıplanması ile hazırlanan dört katmanlı yapay dişler

Dört katmanlı dişi oluşturan farklı iki kompozit bileşiminin bağlanma arayüzlerinde kimyasal olarak bağlanmanın mekanik bir ölçütü olarak tanımlanan bağ dayanımı değerleri ≥5 MPa olup standartta tanımlanan sınır değerin üzerinde elde edilmiştir. Dört katmanlı kompozit yapay dişlerden alınan kesitlerde anorganik partiküllerin polimerik matris yapısı içerisindeki dağılımı, yüzey morfoloji ve farklı bağlanma arayüzlerine ait özelliklerinin belirlenmesinde SEM görüntülerinden yararlanılmıştır. Dört katmanlı dişi oluşturan kompozit diş malzemelerinin bağlanma arayüzlerinde kesikli bir görüntü olmayıp katmanlar sürekli bir yapıya sahiptir. Arayüz görüntüleri bağlanma dayanımı sonuçları ile de örtüşmektedir. Katmanlar arası bütünlük ile arayüz dayanımı için gerekli ≥5MPa koşulu hem SEM görüntülerinden hem de bağ

dayanımı sonuçlarından ispatlanmıştır. Dört katmanlı kompozit yapay dişlerin hazırlanmasında kullanılan kompozit malzemelerinin bölgesel elementel içeriklerinin nicel ve nitel olarak belirlenmesi ve dağılımlarının incelenmesinde haritalandırmalı SEM-EDX analizinden faydalanılmıştır. EDX analizleri ile her bir katmandaki polimer matrisin SiO_2 içeriğinin -hata sınırları dikkate alındığında- teorik olarak hesaplanan miktar ile uyumlu olduğu görülmüştür. Böylece, partiküllerin organik matris içerisinde homojen olarak dağıldığı kanıtlanmıştır.

6. KAYNAKLAR

Abe, Y., et al. 1997. An in vitro study of high-strength resin posterior denture tooth wear. *International Journal of Prosthodontics name,* **10** (1):

Abe, Y., et al. 2001. An in vitro wear study of posterior denture tooth materials on human enamel. *Journal of oral rehabilitation name,* **28** (5): 407-412.

Asmussen, E. and K. D. Jorgensen. 1972. A microscopic investigation of the adaptation of some plastic filling materials to dental cavity walls. *Acta Odontologica Scandinavica name,* **30** (1): 3-21.

Awan, M. 2010. A study investigating the mechanical testing of a novel dental restorative material and its biocompatibility. University of Birmingham.

Aydın, K. and M. Ulusoy. 2010. Dişhekimliğinde Hareketli Bölümlü Protezler.

Bayne, S. C. and J. Y. Thompson. 2011. Biomaterials.

Beyth, N., et al. 2014. Antibacterial dental resin composites. *Reactive and Functional Polymers name,* **75**: 81-88.

Borbia, M. 2013. Biodegradation of dental resin composites and adhesives by streptococcus mutans: An in vitro study. University of Toronto.

Büyükyılmaz, S. and I. Ruyter. 1994. Color stability of denture base polymers. *International Journal of Prosthodontics name,* **7** (4):

Chung, K. H. 1990. The relationship between composition and properties of posterior resin composites. *Journal of Dental Research name,* **69** (3): 852-856.

Craig, R. G. and J. Powers. 2012. Restorative dental materials

Curtis, A. R., et al. 2008. Water uptake and strength characteristics of a nanofilled resin-based composite. *Journal of Dentistry name,* **36** (3): 186-193.

Çakır, F., et al. 2010. Çürük mikrobiyolojisi. *Hacettepe Diş Hekimliği Fakülte Dergisi name,* **34** (3): 78-91.

Çörekçi, B., et al. 2010. Effects of staining solutions on the discoloration of orthodontic adhesives: an in-vitro study. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics name,* **138** (6): 741-746.

Dafar, M. O., et al. 2016. Reinforcement of flowable dental composites with titanium dioxide nanotubes. *Dental Materials name,* **32** (6): 817-826.

Dayangaç, B. 2000. Kompozit Rezin Restorasyonlar. Güneş Kitabevi.

Deliktaş, D. 2006. Farklı ışık cihazlarıyla polimerize edilen iki kompozit rezinin yüzey sertliği üzerine çeşitli likitlerin etkisi Doktora, Ankara Üniversitesi.

Denli, N., et al. 1996. Resistance of artificial acrylic resin teeth to staining. *Türkiye Klin Di Bil Derg name,* **2**: 38-42.

Diaz-arnold, A. M., et al. 1999. Microhardness of provisional fixed prosthodontic materials. *The Journal of prosthetic dentistry name,* **82** (5): 525-528.

Doray, P. G., et al. 2001. Color stability of provisional restorative materials after accelerated aging. *Journal of Prosthodontics name,* **10** (4): 212-216.

Draughn, R. A. and A. Harrison. 1978. Relationship between abrasive wear and microstructure of composite resins. *The Journal of prosthetic dentistry name,* **40** (2): 220-224.

Dunne, S. M., et al. 1996. A survey of the effectiveness of dental light-curing units and a comparison of light testing devices. *British dental journal name,* **180** (11): 411-416.

Eimar, H., et al. 2012. Regulation of enamel hardness by its crystallographic dimensions. *Acta biomaterialia name,* **8** (9): 3400-3410.

Ekici, A. 2010. Kompozit restorasyonlarda başarısızlık nedenleri. Bitirme Tezi Ege Üniversitesi.

Fadeev, A. Y., et al. 2002. Self-assembled monolayers of organosilicon hydrides supported on titanium, zirconium, and hafnium dioxides. *Langmuir name,* **18** (20): 7521-7529.

Fan, P., et al. 1987. Irradiance of visible light-curing units and voltage variation effects. *The Journal of the American Dental Association name,* **115** (3): 442-445.

Featherstone, J. D. 2000. The science and practice of caries prevention. *The Journal of the American dental association name,* **131** (7): 887-899.

Fenton, A. H. 2004. Selecting and arranging prosthetic teeth and occlusion for the edentulous patient. *Eckert. Jacob. Fenton AH Mericske-Stern, editors. Prosthodontic treatment for edentulous patients. 12th ed. St. Louis: Mosby name*: 310.

Ferracane, J. L. 1995. Current trends in dental composites. *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine name,* **6** (4): 302-318.

Ferracane, J. L. 2011. Resin composite—state of the art. *Dental materials name,* **27** (1): 29-38.

Ferracane, J. L., et al. 1998. In vitro aging of dental composites in water—effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. *Journal of biomedical materials research name,* **42** (3): 465-472.

Floyd, C. J. E. and S. Dickens. 2006. Network structure of Bis-GMA-and UDMA-based resin systems. *Dental Materials name,* **22** (12): 1143-1149.

Garcia, A. H., et al. 2006. Composite resins. A review of the materials and clinical indications. *Med Oral Patol Oral Cir Bucal name,* **11** (2): E215-220.

Garg, N. and Garg, A. 2013. Textbook of operative dentistry. Structure of teeth.

Ghazal, M., et al. 2008. Wear Resistance of Nanofilled Composite Resin and Feldspathic Ceramic Artificial Teeth. *Journal of Prosthetic Dentistry name,* **100** (6): 441-448.

Gu, H., et al. 2012. Effect of $ZnCl_2$ on plaque growth and biofilm vitality. *Archives of oral biology name,* **57** (4): 369-375.

Hasanain, F. 2012. An experimental fibre-reinforced dental resin composite. PhD,

Hasanreisoğlu, U., et al. 1988. Sabit protezlerde kullanılan bazı estetik maddelerde renk stabilitesinin araştırılması. *AÜ Diş Hek. Fak. Derg name,* **15** (3): 289-294.

Hegde, M. N., et al. 2011. An Evalution of compressive strength of newer nanocomposite: An in vitro study. *Journal of conservative dentistry name,* **14** (1): 36.

Heintze, S. D., et al. 2012. Laboratory methods for evaluating the wear of denture teeth and their correlation with clinical results. *Dental Materials name,* **28** (3): 261-272.

Hirano, S., et al. 1998. In vitro wear of resin denture teeth. *The journal of prosthetic dentistry name,* **79** (2): 152-155.

Hong, R. Y., et al. 2009. Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. *Powder Technology name,* **189** (3): 426-432.

Hong, R. Y., et al. 2006. Synthesis and characterization of PMMA grafted ZnO nanoparticles. *Powder Technology name,* **163** (3): 160-168.

Imamura, S., et al. 2008. Effect of filler type and polishing on the discoloration of composite resin artificial teeth. *Dental materials journal name,* **27** (6): 802-808.

Jackson, R. D. and M. Morgan. 2000. The new posterior resins and a simplified placement technique. *The Journal of the American Dental Association name,* **131** (3): 375-383.

Jin, C., et al. 2003. Changes in surface roughness and colour stability of soft denture lining materials caused by denture cleansers. *Journal of oral rehabilitation name,* **30** (2): 125-130.

Jones, N., et al. 2008. Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms. *FEMS microbiology letters name,* **279** (1): 71-76.

Kanade, K. G., et al. 2006. Effect of solvents on the synthesis of nano-size zinc oxide and its properties. *Materials Research Bulletin name,* **41** (3): 590-600.

Katzenberg, M. A. and S. R. Saunders (2008). Dental morphology. Biological anthropology of the human.

Kawano, F., et al. 2002. Shock absorbability and hardness of commercially available denture teeth. *International Journal of Prosthodontics name,* **15** (3):

Kolbeck, C., et al. 2006. Discoloration of facing and restorative composites by UV-irradiation and staining food. *Dental Materials name,* **22** (1): 63-68.

Kong, L. X., et al. 2006. Nanotechnology and its role in the management of periodontal diseases. *Periodontology 2000 name,* **40** (1): 184-196.

Köksal, T. and İ. Dikbaş. 2008. Color stability of different denture teeth materials against various staining agents. *Dental Materials Journal name,* **27** (1): 139-144.

Labella, R., et al. 1999. Polymerization shrinkage and elasticity of flowable composites and filled adhesives. *Dental materials name,* **15** (2): 128-137.

Leinfelder, K. F., et al. 1998. A report on a new condensable composite resin. *Compendium of continuing education in dentistry (Jamesburg, NJ: 1995) name,* **19** (3): 230-232, 234, 236-237.

Loyaga-Rendon, P. G., et al. 2007. Compositional characteristics and hardness of acrylic and composite resin artificial teeth. *The Journal of prosthetic dentistry name,* **98** (2): 141-149.

Manhart, J., et al. 2000. Mechanical properties and wear behavior of light-cured packable composite resins. *Dental Materials name,* **16** (1): 33-40.

McCabe, J. and A. WALLS. 2008. Applied Dental Materials.

McCabe, J. F. and W. G. Angus. 2008. Applied dental materials. *UK: Blackwell Oxford name*: 24.

Melo, M. A. S., et al. 2013. Nanotechnology-based restorative materials for dental caries management. *Trends in biotechnology name,* **31** (8): 459-467.

Mitra, S. B., et al. 2003. An application of nanotechnology in advanced dental materials. *The Journal of the American Dental Association name,* **134** (10): 1382-1390.

Mjosund, H. and A. W. Wikant. 2012. The influence of the Bis-EMA content on the sorption and solubility of dental composite resins. Universitetet i Tromsø.

Mutlu, L., et al. 2001. Color stability of different denture teeth materials: An in vitro study. *Journal of oral science name,* **43** (3): 193-205.

Nanci, A. 2008. Ten Cate's Oral Histology.

Noort, R. and M. E. Barbour. 2013. Introduction to Dental Materials. Elsevier Health Sciences.

Oyar, P. 2014. Diş hekimliğinde kullanılan nanopartiküller, kullanım alanları ve biyouyumluluk. *Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi name,* **24** (1): 125-133.

Özak, Ş. T. 2012. Farklı yapıdaki yapay dişlerin mikrosertlik, yüzey pürüzlülüğü ve renk stabilitesi üzerinde değişik sıvı ortamlarının etkisinin değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi.

Özböler, S. 2015. İlave ışık uygulamasının kompozit rezinin yüzey sertliğine etkisinin in-vitro değerlendirilmesi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi.

Özdemir, K. 2002. Hareketli Protezler-Kliniğe Hazırlık-. Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları.

Papacchini, F. 2006. Dental materials and their clinical applications. PhD, University of Siena.

Pearson, G. J. and C. M. Longman. 1989. Water sorption and solubility of resin-based materials following inadequate polymerization by a visible-light curing system. *Journal of Oral Rehabilitation name,* **16** (1): 57-61.

Peutzfeldt, A. 1997. Resin composites in dentistry: The monomer systems. *European journal of oral sciences name,* **105** (2): 97-116.

Philips, R. W. and K. J. Anusavice. 1996. Phillips' Science of Dental Materials. Saunders.

Porto, I. C., et al. 2011. Cytotoxicity of current adhesive systems: in vitro testing on cell cultures of primary murine macrophages. *dental materials name,* **27** (3): 221-228.

Powers, J. M. and R. L. Sakaguchi. 2006. Craig's Restorative Dental materials, 13/e. Elsevier India.

Ramakrishna, S., et al. 2001. Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. *Composites science and technology name,* **61** (9): 1189-1224.

Sabbagh, J., et al. 2004. Characterization of the inorganic fraction of resin composites. *Journal of Oral Rehabilitation name,* **31** (11): 1090-1101.

Santerre, J. P., et al. 2001. Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products. *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine name,* **12** (2): 136-151.

Schneider, L. F. J., et al. 2011. Degradation resistance of silorane, experimental ormocer and dimethacrylate resin-based dental composites. *Journal of oral science name,* **53** (4): 413-419.

Sevinç, B. and L. Hanley. 2010. Antibacterial activity of dental composites containing zinc Oxide nanoparticles. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials name,* **94** (1): 22-31.

Shahdad, S. A., et al. 2007. Hardness measured with traditional Vickers and Martens hardness methods. *Dental Materials name,* **23** (9): 1079-1085.

Sharma, V., et al. 2009. DNA damaging potential of zinc oxide nanoparticles in human epidermal cells. *Toxicology letters name,* **185** (3): 211-218.

Shinonaga, Y. and K. Arita. 2012. Antibacterial effect of acrylic dental devices after surface modification by fluorine and silver dual-ion implantation. *Acta Biomaterialia name,* **8** (3): 1388-1393.

Sideridou, I., et al. 2003. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials name,* **24** (4): 655-665.

Sideridou, I. D. and M. M. Karabela. 2009. Effect of the amount of 3-methacyloxypropyltrimethoxysilane coupling agent on physical properties of dental resin nanocomposites. *dental materials name,* **25** (11): 1315-1324.

Silva, P. M. B., et al. 2011. Effect of repeated immersion solution cycles on the color stability of denture tooth acrylic resins. *Journal of Applied Oral Science name,* **19** (6): 623-627.

Soanca, A., et al. 2012. Study on thermal behaviour, structure and filler morphology of some indirect composite resins. *Dig. J. Nanomater. Biostruct name,* **7**: 1071-1081.

Soderholm, K. J., et al. 1984. Hydrolytic degradation of dental composites. *Journal of Dental Research name,* **63** (10): 1248-1254.

Soderholm, K. J. M. 1981. Degradation of glass filler in experimental composites. *Journal of Dental Research name,* **60** (11): 1867-1875.

Soderholm, K. J. M. and M. J. Roberts. 1990. Influence of water exposure on the tensile strength of composites. *Journal of Dental Research name,* **69** (12): 1812-1816.

Tanaka, R., et al. 2013. Effect of melamine foam cleaning on the surface condition of composite resin artificial teeth. *Journal of Prosthodontics name,* **22** (8): 626-632.

TDBB. 2012. *Türk Dişhekimlerin Birliği Dergisi name,* (130):

Ukaji, E., et al. 2007. The effect of surface modification with silane coupling agent on suppressing the photo-catalytic activity of fine TiO 2 particles as inorganic UV filter. *Applied Surface Science name,* **254** (2): 563-569.

Um, C. M. and I. Ruyter. 1991. Staining of resin-based veneering materials with coffee and tea. *Quintessence International name,* **22** (5):

Verluis, A., et al. 1996. Thermal expansion coefficient of dental composites measured with strain gauges. *Dental Materials name,* **12** (5): 290-294.

Wang, Y. 2007. High elastic modulus reinforce resin composites for dental composites for dental applications. PhD Thesis, University of Maryland.

Welbury, R., et al. 2012. Paediatric dentistry. Oxford University Press.

Willems, G., et al. 1993. Composite resins in the 21st century. *Quintessence International name,* **24** (9):

Xie, Y., et al. 2011. Antibacterial activity and mechanism of action of zinc oxide nanoparticles against campylobacter jejuni. *Applied and environmental microbiology name,* **77** (7): 2325-2331.

Yap, A. U., et al. 2000. Effect of food-simulating liquids on surface characteristics of composite and polyacid-modified composite restoratives. *Operative Dentistry name,* **25** (3): 170-176.

Yavuzyılmaz, H. 2001. Diş Morfolojisi-Fizyolojisi ve Oklüzyon. Gazi Üniversitesi,

Yeşil, Z. 2011. Synthesis and surface modification of nano-ceriumdioxide particles. M. Sc Thesis, Akdeniz University.

Zaimoğlu, A., et al. 1993. Diş hekimliğinde maddeler bilgisi. *Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara name*: 305-354.

Zuccari, A. G., et al. 1997. Reinforcement of acrylic resins for provisional fixed restorations. *Bio-medical materials and engineering name,* **7** (5): 327-343.

ÖZGEÇMİŞ



ZERİN YEŞİL ACAR

zerinyesil@akdeniz.edu.tr

yesilzerin@gmail.com

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Doktora	Akdeniz Üniversitesi
(2012-2018)	Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 07058, Antalya
Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
(2010-2012)	Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 07058, Antalya
Lisans	Akdeniz Üniversitesi
(2005-2009)	Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 07058, Antalya

ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1. Bingolbali A., Dogan N., Yesil Z., Asilturk M. “Synthesis of magnetic multicomponent nanoparticles $Cu_xNi_{1-x}Fe_2O_4$”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2015, 373, 22-225.

2. Demir E., Turna F., Burgucu D., Kılıc Z., Burunkaya E., Kesmez O., Yesil Z., Akarsu M., Kaya B. "Genotoxicity of different nano-sizes and ions of silica nanoparticles", Fresenius Environmental Bulletin 2013, 22, 901-2909.

3. Burunkaya E., Akarsu M., Camurlu H.E., Kesmez O., Yesil Z., Asilturk M., Arpac E. "Production of stable hydrosols of crystalline TiO_2 nanoparticles synthesized at relatively low temperatures in diverse media", Applied Surface Science 2013, 265, 317-323.

4. Camurlu H.E., Kesmez O., Burunkaya E., Kiraz N., Yesil Z., Asilturk M., Arpac E. "Sol-gel thin films with anti-reflective and self-cleaning properties", Chemical Papers 2012, 66, 461-471.

5. Kiraz N., Burunkaya E., Kesmez O., Camurlu H.E., Asilturk M., Yesil Z., Arpac E. "Preparation of Sn doped nanometric TiO_2 powders by reflux and hydrothermal syntheses and their characterization", Journal of Sol-Gel Science and Technology 2011, 59, 381-386.

6. Sahin M., Yesil Z., Gunel M., Tahiroglu S., Ayrancı E. "Interactions of glycine with polyethylene glycol studied by measurements of density and ultrasound speed in aqueous solutions at various temperatures", Fluid Phase Equilibria 2011, 300, 155-161.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

1. Yesil Acar Z**.**, Kiraz N., Asilturk M. "Effect of total filler content and micron particle size on biomechanical performance of nanohybrid composites developed for potential dental applications", *5th* I*nternational Polymeric Composites Symposium and Workshops* (*ICP)*, November, 2017, İzmir/Turkey.

2. Yesil Acar Z., Asilturk M., Arpac E. "The influences of aging time, reaction temperature and reaction time on the nano-CeO_2 particles and their surface modification", *13th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR)*, October 2017, Antalya/Turkey.

3. Yesil Acar Z**.**, Kiraz N., Asilturk M. "Evaluation of dental resin nanocomposites containing nanosized/microsized fillers and hydrophobic and/or antibacterial agents", *The International Congress on Chemical, Biological and Environmental Sciences* (*ICCBES)*, May 2017, Kyoto/Japan.

4. Yesil Acar Z., Gunay A., Asilturk M. "TiO_2 nanophotocatalayst synthesized with different water and base ratios by hydrothermal method", *3rd International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry (CCESC),* September 2016, Madrid/ Spain.

5. Yesil Acar Z**.**, Kiraz N., Asilturk M. "The effect of using antibacterial agent and size of the inorganic micro fillers on flexural strength of the composite materials and their antibacterial activity", *46th IUPAC World Polymer Congress (MACRO)*, July 2016, İstanbul/Turkey.

6. Yesil Acar Z**.**, Kiraz N., Asilturk M. "The Effect of PMMA type on mechanical behavior of dental composites", *14th International Union of Materials Research Societies-International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM),* October 2015, Jeju/South Korea.

7. Yesil Acar Z., Kiraz N., Asilturk M. "The effect of inorganic fillers size on flexural strength of dental composite materials", *14th International Union of Materials Research*

Societies-International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM), October 2015, Jeju/ South Korea.

8. Yesil Acar Z., Kiraz N., Asilturk M. "The effect of filler modification on mechanical behaviour of dental composite", *47th Meeting of Continental European Division of the International Association for Dental Research (CED-IADR),* October 2015, Antalya/Turkey.

9. Yesil Acar Z., Kiraz N., Asilturk M. "The effect of using prepolymer filler on mechanical behaviour of dental composite", *47th Meeting of Continental European Division of the International Association for Dental Research (CED-IADR),* October 2015, Antalya/Turkey.

10. Yesil Acar Z., Asilturk M., Arpac E. "Synthesis of nano-CeO_2 particles using different bases: A comparison of structural, surface and optical properties", *International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition,* September 2015, İzmir/Turkey.

11. Yavuz E., Akarsu M.**,** Burunkaya E., Kesmez O., Yesil Z., Arpac E. "Synthesis of different shaped hydroxyapatite particles by the emulsion method", *International Participation ,XXVI. National Chemistry Conference*, October 2012, Muğla, Turkey.

12. Guney A., Turna F., Burgucu D., Burunkaya E**.,** Kesmez O., Yesil Z., Demir E., Kaya B. "In vitro, genotoxic potential of silicon dioxide nanoparticles is investigated by the method of the Comet", *21th National Biology Conference,* September 2012, İzmir/Turkey.

13. Arpac E., Akarsu M., Burunkaya E., Kesmez O., Yesil Z. "Nanotechnology antibacterial sprays", *2nd National Biocidal Conference*, November 2011, Antalya/Turkey.

14. Burunkaya E., Yesil Z., Kesmez O., Kiraz N., Camurlu H.E., Arpac E. "Photocatalytic properties of Sn-doped nano-TiO_2/Glymo films", *7th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR)*, June 2011, İstanbul/Turkey.

15. Yesil Z., Kesmez O., Burunkaya E., Kiraz N., Camurlu H.E., Asilturk M., Arpac E. "Sn^{4+} or Ce^{3+} doped TiO_2 photocatalytic nanometric films on antireflective nano-SiO_2 coated glass", *7th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR),* June 2011, İstanbul/Turkey.

16. Kesmez O., Burunkaya E., Yesil Z., Kiraz N., Camurlu H.E., Asilturk M., Arpac E. "Effect of acid and water on sol-gel preparation of antireflective amorphous SiO_2 coating", *7th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR),* June 2011, İstanbul/Turkey.

17. Yesil Z., Kesmez O., Burunkaya E., Kiraz N., Arpac E. "Antibacterial and anticorrosive glassy films prepared on surface by sol-gel method", *6th National Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR),* June 2010, İzmir/Turkey.

18. Kesmez O., Burunkaya E., Kiraz N., Yesil Z., Camurlu H.E., Arpac E. “Effect of tert-amine catalysts on preparation of nano-SiO_2 particles and antireflective Films via sol-gel method”, *6th National Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR),* June 2010, İzmir/Turkey.

19. Burunkaya E., Kesmez O., Kiraz N., Yesil Z., Erinc N., Arpaç E. “Environmental friendly, antibacterial and easy to clean nano-coating”, *6th National Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR),* June 2010, İzmir/Turkey.

Patentler

1. Akarsu E., Kesmez O., Kiraz N., Yesil Z., Arpac E. "Bad anti-odor, anti-bacterial, eco-friendly hydrophobic coating mixture, production and application method", TURKEY, Patent, TR201102940B, March 2015.

2. Akarsu E., Tunalı A., Selli T.N., Guleryuz E., Yesil Z., Kesmez O., Akarsu M., Arpac E. "Hydrophobic coating composition for surfaces and a method for preparing and applying this coating composition to surfaces", TURKEY, Patent, 14193293.9-1302, November 2014.

3. Akarsu E., Akarsu M., Yesil Z., Kesmez O., Arpac E. "Material composition containing ionic liquid”, TURKEY, Patent, 2011/10560, October 2011.

4. Akarsu E., Kiraz N., Yesil Z., Kesmez O., Arpac E. "Bactericidal and/or bacteriostatic surface obtaining method", TURKEY, Patent, 2011/08892, September 2011.

5. Akarsu E., Yesil Z., Kiraz N., Kesmez O., Arpac E. "Antibacterial hybrid coatings and their preparation and application method", TURKEY, Patent, 2011/01058, February 2011.