T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DENTAL KOMPOZİTLERDE KULLANILAN DESTEKLEYİCİ FAZ ORANININ MEKANİK VE FİZİKSEL ÖZELLİKLER ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Büşra ÖZTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Şubat, 2021

Danışmanım Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Dental Kompozitlerde Kullanılan Destekleyici Faz Oranının Mekanik Ve Fiziksel Özellikler Üzerine Etkisinin İncelenmesi" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Büşra ÖZTÜRK

İmza

Bu çalışma, TÜBİTAK TEYDEB Üniversite-Sanayi İş birliği kapsamında 5190009 numaralı projesi ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü' nün FYL-2019-3598 numaralı projesi kapsamında desteklenmiştir

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca her zaman yanımda olup beni destekleyen, bütün çalışmalarımı gerçekleştirebilmem için her türlü yardımı ve özveriyi gösteren, anlayışları ve bilgi birikimleriyle bütün sorunlarıma çözüm getiren, değerli hocam Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca tecrübeleri doğrultusunda verdiği tavsiyeler ve bana kazandırdığı farklı bakış açıları için değerli hocam Öğr. Gör. Dr. Aysu AYDINOĞLU'na bana bu yolda katkı sağladığı değerlerden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Üç sene boyunca birlikte çalıştığım YTÜ Biyoteknoloji Laboratuvarında çalışan değerli arkadaşlarıma yüksek lisans dönemim boyunca her konuda bana yardımcı olup, bütün içtenlikleriyle yanımda oldukları ve bana yol gösterdikleri için teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmama 1505 TÜBİTAK TEYDEB Üniversite-Sanayi İşbirliği projesi kapsamında destek veren TÜBİTAK'a ve FYL-2019-3598 kodlu YÜLAP projesi ile destek veren Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'ne teşekkürlerimi sunarım. Avrupa İmplant San. ve Dış Tic. Ltd. Şti. firmasına tez çalışmalarımda bana sağladıkları imkanlar için teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin hazırlanması esnasında beni cesaretlendirerek, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen ve her koşulda yanımda olan sevgili aileme, arkadaşlarım Sena ERGAN ve Yadigar AYTEKİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Büşra ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ xi

TABLO LİSTESİ xiii

ÖZET xiv

ABSTRACT xvi

1 GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti ... 1
1.2 Tezin Amacı ... 5
1.3 Orijinal Katkı ... 6

2 DİŞ 7

2.1 Diş Yapısı ... 7
2.1.1 Mine ... 7
2.1.2 Dentin ... 10
2.1.3 Sementum ... 11
2.1.4 Pulpa ... 12
2.2 Dişin Mekanik Özellikleri ... 13
2.2.1 Minenin Mekanik Özellikleri ... 15
2.2.2 Dentinin Mekanik Özellikleri ... 16
2.3 Diş Çürükleri ve Tedavi Yöntemleri ... 17
2.3.1 Diş Çürükleri ... 17
2.3.2 Tedavi Yöntemleri ... 19

3 KOMPOZİT ESASLI RESTORATİF DOLGULAR 22

3.1 Dental Kompozitlerin Tarihsel Gelişimi ... 22
3.1.1 Organik Matris Sistemlerinin Tarihsel Gelişimi ... 22

3.1.2 İnorganik Destekleyici Faz Sistemlerinin Tarihsel Gelişimi 23

3.1.3 Kompozit Restorasyonda Güncel Gelişmeler..... 25

3.2 Dental Kompozit Restoratif Malzemelerin Sınıflandırılması 26

3.3 Kompozit Restoratif Malzemelerin Yapısı..... 29

3.3.1 Organik Matris 29

3.3.2 İnorganik Destekleyici Faz Sistemleri 30

3.3.3 Bağlayıcı ajanlar..... 34

3.3.4 Başlatıcı Sistemler..... 36

3.3.5 Diğer Katkı Maddeleri 41

4 DESTEKLEYİCİ FAZ SİSTEMLERİ 43

4.1 Destekleyici Fazların Morfolojik Özelliklerinin Kompozit Üzerine Etkisi .43

4.2 Destekleyici Faz Partikül Boyutu ve Dağılımının Kompozitin Özellikleri Üzerine Etkisi..... 47

5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 56

5.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler, Cihazlar ve Gereçler 57

5.1.1 Kullanılan Sarf Malzemeler ve Kimyasallar 57

5.1.2 Kullanılan Alet ve Teçhizatlar 58

5.2 Materyal ve Metot..... 59

5.2.1 Kurutma Yönteminin Destekleyici Fazların Özellikleri Üzerine Olan Etkisi..... 59

5.2.2 Silika Üretim Yönteminin Destekleyici Fazların Özellikleri Üzerine Olan Etkisi 63

5.2.3 Silika/Zirkonya (Si/Zr) Nanoküme Sentezi..... 67

5.2.4 Üretim ve Kurutma Yöntemlerinin Silika Tozlarının Silanlanabilirliği Üzerine Olan Etkisi..... 68

5.2.5 Dental Kompozit Dolgu Malzemelerinin Üretimi..... 70

5.3 Destekleyici Faz Sistemi ve Dental Kompozitlerin Karakterizasyonu 72

5.3.1 Destekleyici Faz Sistemlerinin Karakterizasyonu..... 72

5.3.2 Dental Kompozitlerin Karakterizasyonu 75

6 SONUÇ VE ÖNERİLER 80

6.1 Nano Silika Üretim ve Kurutma Yöntemlerinin Karakterizasyonu ve Değerlendirilmesi 80

6.1.1 Silika Tozlarının Yüzey Alanı ve Tane Boyutu Ölçümleri..... 80

6.1.2 Mikroyapı İncelemeleri..... 83

6.1.3 XRD Analizi Sonuçları 88

6.1.4 Silika/Silan Yapılarının Islanabilirlik Özelliklerinin Değerlendirilmesi..... 89

6.1.5 Silika/Silan Yapılarının FT-IR Analizi..... 92

6.1.6 Silika ve Silika-Silan Kompozit Malzemelerinin Mekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi..... 95

6.2 Si/Zr Nanoküme Yapılarının Değerlendirilmesi..... 97

6.2.1 Si/Zr Nanoküme Tozlarının Yüzey Alanı Ölçümleri..... 97

6.2.2 Mikroyapı İncelemeleri..... 97

6.2.3 Si/Zr Yapılarının XRD Analizi..... 98

6.2.4 Si/Zr/Silan Yapılarının FT-IR Analizi 99

6.2.5 Silika-Zirkonya ve Silika-Zirkonya-Silan Kompozit Malzemelerin Mekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi 100

6.3 Kompozit Malzemelerin Değerlendirilmesi..... 102

6.3.1 Mekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi..... 102

6.3.2 Fiziksel Özelliklerin Değerlendirilmesi 104

6.4 Genel Sonuçlar ve Öneriler 105

KAYNAKÇA 113

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 123

SİMGE LİSTESİ

Å	Angstrom – Uzunluk Birimi
dak	Dakika - Zaman Birimi
°	Derece – Açı Birimi
GPa	Giga Pascal - Basınç Birimi
g	Gram – Ağırlık Birimi
kDa	Kilo Dalton - Ağırlık Birimi
kV	Kilovolt – Gerilim Birimi
$MPa.m^{1/2}$	Kırılma Tokluğu Birimi
mmol/L	Litrede milimol - Konvensiyonel Derişim Birimi
MPa	Mega Pascal - Basınç Birimi
m^2/g	Metrekare/Gram – Alan Birimi
$\mu g/mm^3$	Mikrogram/Milimetreküp – Hacim Birimi
μm	Mikrometre - Uzunluk Birimi
μN	Mikro Newton - Kuvvet Birimi
mA	Miliamper – Gerilim Birimi
mL	Mililitre – Hacim Birimi
mm	Milimetre - Uzunluk Birimi
mm^2	Milimetrekare - Alan Birimi
mm^3	Milimetreküp – Hacim Birimi
MΩ.cm	Miliohm Santimetre – Direnç Birimi
mW/cm^2	Miliwatt/Santimetrekare – Güç Yoğunluğu Birimi
M	Molarite – Derişim Birimi
nm	Nanometre - Uzunluk Birimi
sa	Saat – Zaman Birimi
s	Saniye - Zaman Birimi
°C	Santigrat Derece – Sıcaklık Birimi
cm^{-1}	Santimetre üzeri (-1) – Dalga sayısı Birimi

KISALTMA LİSTESİ

Ag	Gümüş
Al_2O_3	Alüminyum Oksit
APO	Asilfosfin Oksitler
Ba	Baryum
BaO	Baryum Oksit
BAPO	Phenyl-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxide
BET	Brauner-Emmet-Teller Metodu
BisGMA	2,2-bis[4-(2-hidroksi-3-metakriloksipropoksi) fenil]propan
Bi	Bizmut
BS	Birincil Sementum
CaF_2	Kalsiyum Florür
CNT	Karbon Nanotüp
Cu	Bakır
CQ	Kamforkinon
DBF	Dönüştürücü Büyüme Faktörü
DMADM	Dimetilaminododosil Metakrilat
EDMAB	Dimetilaminoetil Metakrilat
EPS	Hücre Dışı Polimerik Maddeler
LK	Liyofilizatör
FE-SEM	Field Emission Scanning Electron Microscopes
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
FTK	Fiber Takviyeli Kompozit
GICs	Cam İyomer Simanlar
HA	Hidroksiapatit
HEMA	2-Hidroksietilmetakrilat
İS	İkincil Sementum
KÖ	Kürleme Öncesi
KS	Kürleme Sonrası
LED	Işık Yayan Diyot
MD	Monomer Dönüşümü
MDPB	12-metakriloiloksidodesilpiridinyum Bromür
MPC	2-metakriloiloksietil Fosforilkolin
MPTMS	3-metakriloksi Propil Trimetoksisilan
NAg	Gümüş Nanopartikül
NP	Nanopartikül
OHAp	Stokiyometrik Kalsiyum Hidroksiapatit
PB	Polimerizasyon Büzülmesi
PDL	Periodontal Ligament
PMMA	Polimetil Metakrilat
PPRF	Prepolimerize Reçine Dolgu
RBC	Rezin Esaslı Kompozitler
REK	Rotary Evaporatör
RMGIC	Reçineyle Modifiye Edilmiş Cam İyomer
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
$SiCl_4$	Silikon Tetraklorür
SiZr	Silika-Zirkonya

SiZrY	Silika-Zirkonya-İtriya
Sn	Kalay
Sr	Stronsiyum
SrO	Stronsiyum Oksit
SPRG	Yüzey Ön Reaksiyonlu Cam İyomer
TEGDMA	Trietilen Glikol Dimetakrilat
TEOS	Tetraethyl Ortosilikat
TiO_2	Titanyum Dioksit
TPO	Difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin Oksit
TTM	Tris (4-hidroksifenil) Metan Triglisidil Metakrilat
UDMA	1,6-bis(metakriloksi-2-etoksikarbonilamino)-2,4,4-trimetilhagzan-Üretan Dimetakrilat
Yb	İterbiyum
VK	Vakumlu Etüv
Zn	Çinko
ZnO	Çinko Oksit
Zr	Zirkonyum
ZrO_2	Zirkonyum Oksit
ZrY	Zirkonya-İtriya
XRD	X-Işını Kırınımı (X-ray Diffraction)
QAM	Kuaterner Amonyum
QADM	Kuaterner Amonyum Dimetakrilat
QTH	Kuvars-Tungsten Halojen

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1 Mine dokusuna ait çubuk ve çubuklararası düzenlenmiş apatit kristalitlerinin taramalı elektron mikroskopi görüntü [21].....9
Şekil 2. 2 Mine prizmaları ve prizmaların içerisinde kristallerin dağılımı [27]...9
Şekil 2. 3 Memeli mine topagrafyasına ait taramalı elektron mikrografları a) İnsana ait mine yapısı b) Fare mine yapısı [27]. 10
Şekil 2. 4 Diş yapısı (Gri; mine, Sarı; dentin, Turuncu; kök sementum, Yeşil; periodontal ligament ve Mavi; epitel doku) [28]. 11
Şekil 2. 5 Sementum ile kaplanmış kök yüzeyi [5] 12
Şekil 2. 6 Dentin sınırına bitişik sutün şeklinde dizilmiş odontoblastlar ile diş pulpu [5] 13
Şekil 2. 7 Demineralizasyonun şematik gösterimi ve ardından çürük sürecinde remineralizasyon [46].....18
Şekil 2. 8 Çürük oluşumuna neden olan temel ve çevresel faktörler [47] 19
Şekil 3. 1 Dental kompozitlerde destekleyici faz sistemlerinin partikül boyutu, şekli ve dağılımına göre sınıflandırılması [59] 28
Şekil 3. 2 Benzoil peroksitin serbest radikal oluşumu [84] 36
Şekil 3. 3 Amin grubu hızlandırıcıların kimyasal yapısı [33] 38
Şekil 3. 4 Kamforkinonun kimyasal yapısı [84] 39
Şekil 3. 5 Kamforkinonun fotopolimerizasyon ile serbest radikal oluşturması [59] 40
Şekil 3. 6 Fotobaşlatıcılar için meydana gelen α-klevajı a) BPO, b) APO 41
Şekil 3. 7 Vita renk skalası (A1-D4) 42
Şekil 5. 1 Vakumlu Etüv ile Silika kurutma akış şeması.....60
Şekil 5. 2 Liyofilizatör ile Silika kurutma akış şeması 62
Şekil 5. 3 Rotary Evaporatör ile Silika kurutma akış şeması 63
Şekil 5. 4 Titrasyon prosesine ait akış şeması 65
Şekil 5. 5 Sol-Jel 1 prosesinin akış şeması 66
Şekil 5. 6 Sol-Jel 2 prosesinin akış şeması 67
Şekil 5. 7 Silika/Zirkonya Nanoküme sentezi akış şeması.....68
Şekil 5. 8 Silanlama prosesi akış şeması 70
Şekil 5. 9 Kompozit dolgu.....71
Şekil 5. 10 Washburn kapiler artış test düzeneği.....74
Şekil 6. 1 Silika nanopartiküllerinin yoğunluğa göre boyut dağılımı.....82
Şekil 6. 2 V_0, V_1 ve V_{24} SiO_2 tozlarının FE-SEM görüntüleri.....83
Şekil 6. 3 L_0, L_1 ve L_{24} SiO_2 tozlarının FE-SEM görüntüleri.....84
Şekil 6. 4 R_0, R_1 ve R_{24} SiO_2 tozlarına ait FE-SEM görüntüleri.....85
Şekil 6. 5 Sol-Jel yöntemi deneme S_1'deki deneysel parametrelere göre üretilmiş SiO_2 tozlarına FESEM görüntüleri.....86
Şekil 6. 6 Sol-Jel yöntemi deneme S_2'deki deneysel parametrelere göre üretilmiş SiO_2 tozlarına FE-SEM görüntüleri 87
Şekil 6. 7 Titrasyon yöntemi ile üretilen SiO_2 tozlarına ait FE-SEM görüntüleri 87
Şekil 6. 8 R_0, V_0 ve T_1 Silika yapılarının XRD taramaları 88
Şekil 6. 9 Standart düşük kristobalit SiO_2'e ait XRD paterni [116].....88
Şekil 6. 10 T_1 numunesine ait Scherrer grafiği 89

Şekil 6. 11 Silan A-174'ün silika numunelerinin ıslanabilir özellikleri üzerine etkisi 90
Şekil 6. 12 Temas açısı ve yüzey alanı arasındaki ilişki 90
Şekil 6. 13 V_0, V_0-Azot ve V_0-Silan numunelerinin FT-IR grafikleri 93
Şekil 6. 14 R_0, R_0-Azot ve R_0-Silan numunelerinin FT-IR grafikleri 94
Şekil 6. 15 T_1, T_1-Azot ve T_1-Silan numunelerine ait FT-IR grafikleri 94
Şekil 6. 16 Silika/Zirkonya nanoküme (Si/Zr) destekleyici faz sistemlerine ait FE-SEM görüntüleri 98
Şekil 6. 17 Silika/Zirkonya nanoküme (Si/Zr) destekleyici faz sistemlerine ait XRD taraması 99
Şekil 6. 18 Si/Zr, Si/Zr-Azot ve Si/Zr-Silan numunelerine ait FT-IR grafikleri 100

TABLO LİSTESİ

Tablo 2. 1 İnsan dişinin yapısı [32] 14
Tablo 2. 2 Mine, dentin ve dental restoratif materyallerin elektriksel direnç (Ω cm) değerleri [34] 15
Tablo 3. 1 Farklı partikül boyutuna sahip dental kompozitlerin mekanik özellikleri [60] 28
Tablo 3. 2 Dental kompozitlerin yapısında bulunan bileşenler 29
Tablo 3. 3 Kimyasal başlatıcı sistemleri [33] 37
Tablo 4. 1 Destekleyici fazların morfolojik özelliklerinin kompozit üzerine etkisi 46
Tablo 5. 1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal ürünler 57
Tablo 5. 2 Kompozit üretiminde kullanılan kimyasallar 58
Tablo 5. 3 Kurutma yöntemlerine ait deneysel parametreler 60
Tablo 5. 4 Silis kumu kimyasal bileşimi 65
Tablo 5. 5 Sol-Jel yönteminde silika üretimi için kullanılan malzeme miktarları 66
Tablo 5. 6 Silanlanmış destekleyici faz sistemleri 69
Tablo 5. 7 Dental kompozitlerde kullanılan destekleyici fazlar, oranları ve kod numaraları 71
Tablo 5. 8 Sol-Jel yöntemiyle üretilen destekleyici faz içeren kompozitlerin oran ve kodları 72
Tablo 5. 9 Kompozit grupları 72
Tablo 5. 10 Kristal boyutu hesaplamasında kullanılan parametreler 75
Tablo 6. 1 Silika tozlarının yüzey alanı ve partikül boyutu ölçümleri 80
Tablo 6. 2 Silan A174 molekülüne ait karakteristik absorpsiyon bantları [33] 92
Tablo 6. 3 Farklı silika destekleyici fazı ve oranı içeren dental kompozitler mekanik özellikleri (*: Yetersiz yükleme oranı, **: Fazla yükleme oranı, #: eğme kalıbından çıkmayan örnekler) 95
Tablo 6. 4 Sol-jel yöntemiyle üretilen destekleyici faz ve oranını içeren dental kompozitlerin mekanik özellikleri 96
Tablo 6. 5 Si/Zr ve Si/Zr/Silan kompozitlerinin eğme ve basma dayanımları (**: Fazla yükleme oranı) 102
Tablo 6. 6 Farklı destekleyici faz gruplarına sahip kompozit ve grupları 102
Tablo 6. 7 Farklı bileşim ve oranlara sahip kompozit gruplarının basma ve eğme dayanımı değerleri 103
Tablo 6. 8 Seçilen kompozit gruplarının mekanik ve fiziksel özellikleri 105

ÖZET

DENTAL KOMPOZİTLERDE KULLANILAN DESTEKLEYİCİ FAZ ORANININ MEKANİK ve FİZİKSEL ÖZELLİKLER ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Büşra ÖZTÜRK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

İnsan dişinin mekanik özellikleri, dişlerin yapısı ve bileşimine bağlı olarak belirlenir. Dişlerde meydana gelen hasarlar dişin görevini yerine getirmesini engellediği gibi yaşam kalitesini de düşüren bir durumdur. Bu rahatsızlıklar hem genel sağlığımızı hem de estetiği olumsuz yönde etkilediğinden, dişlerdeki çürüğün erken teşhis ve tedavisinin yanı sıra estetik beklentiyi karşılaması oldukça önemlidir. Dişler epitelyum, bağlayıcı doku, sinir hücreleri, kan damarları ve ligamentlerin yanı sıra dentin ve mine gibi özelleşmiş matris yapılarını içermektedir. İnsan dişinin mekanik özellikleri, dişlerin yapısı ve bileşimine bağlı olarak belirlenir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan restoratif dolgular amalgam, rezin esaslı dental kompozitler, cam iyomer simanlar ve kompomerlerdir. Son yıllarda modern dental teknolojideki ilerlemelerle birlikte estetik görünümlü dental restorasyon malzemeleri önemli gelişmeler göstermiştir. Bu gelişmeler günümüzde kompozit dolguların kullanımını arttırmıştır. Kompozit dolgular orijinal diş rengine çok yakın olması nedeniyle doğal görünümün önemli olduğu ön dişler gibi estetik kaygı gerektiren bölgelerde tercih edilir. Kompozit dolgular 4 temel bileşenden meydana gelir. Bunlar; organik polimer matris faz, inorganik destekleyici faz, bağlayıcı ajan ve başlatıcı-hızlandırıcı maddelerdir.

Kompozit dolgularda bulunan inorganik destekleyici faz en önemli yapı bileşenidir. Destekleyici faz içeriği, bileşimi, geometrisi ve partiküllerin dağılımı kompozit dolguların fiziksel ve mekanik özelliklerini büyük ölçüde etkiler.

Tez çalışması kapsamında; kompozit dolgularda destekleyici fazın özelliklerinin kompozit malzemenin performansının üzerine etkisi incelenecek ve kullanılan destekleyici faz sistemlerinin kompozitin hangi özellikleri üzerinde etkili olduğunun anlaşılması ile istenen özelliklere uygun malzeme seçimi mümkün olabilecektir. Organik matris fazı sabit tutularak destekleyici faz bileşimi (SiO_2,

SiO_2/Silan, SiZr, SiZr/Silan) ve oranları (ağ. %65-75) değiştirilecektir. Optimum özelliklere sahip destekleyici faz bileşimi seçilerek, mekanik ve fiziksel özellikler bakımından doğal diş yapısına benzer kompozit malzemeler üretilmiştir. Tez çalışması kapsamında destekleyici fazların kurutma ve üretim yöntemi seçilmiştir. Sonrasında üretilen destekleyici faz yapıları belirli oran ve bileşimlerde kompozit malzemelere yüklenmiştir. Son olarak ise kompozit malzemeler blue led ışık cihazı ile kürlenmiş, mekanik ve fiziksel özellikleri bakımından değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Restoratif kompozitler, dental kompozit, destekleyici faz, silika, silika-zirkonya.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF SUPPORTING PHASE RATIO USED IN DENTAL COMPOSITES ON MECHANICAL AND PHYSICAL PROPERTIES

Büşra ÖZTÜRK

Department of Metalurgy and Material Engineering

Master of Science Thesis

Advisor: Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

The mechanical properties of human teeth are determined depending on the structure and composition of the teeth. Damage to the teeth is a condition that prevents the tooth from performing its duty and also reduces the quality of life. Since these ailments negatively affect both our general health and aesthetics, it is very important to meet the aesthetic expectation as well as the early diagnosis and treatment of caries. Teeth contain specialized matrix structures such as epithelium, connective tissue, nerve cells, blood vessels and ligaments as well as dentine and enamel. The mechanical properties of a human tooth are determined depending on the structure and composition of the teeth. Restorative fillings commonly used today are amalgam, resin-based dental composites, glass ionomer cements and compomers. In recent years, with the advances in modern dental technology, aesthetic looking dental restoration materials have shown significant developments. These developments have increased the use of composite fillings today. Because composite fillings are very close to the original tooth color, they are preferred in areas that require aesthetic concerns such as front teeth where natural appearance is important. Composite fillings consist of 4 basic components. These; organic polymer matrix phase, inorganic supporting phase, binding agent and initiator-accelerator.

The inorganic supporting phase in composite fillings is the most important building component. Supporting phase content, composition, geometry and distribution of particles greatly affect the physical and mechanical properties of composite fillings.

Within the scope of thesis work; In composite fillings, the effect of the properties of the supporting phase on the performance of the composite material will be examined, and it will be possible to select the material suitable for the desired properties by understanding which properties of the supporting phase systems used are effective on the composite. By keeping the organic matrix phase constant,

the supporting phase composition (SiO_2, SiO_2/Silane, SiZr, SiZr/Silane) and ratios (65-75 wt%) will be changed. By selecting the supportive phase composition with optimum properties, composite materials similar to natural tooth structure in terms of mechanical and physical properties were produced. Within the scope of the thesis, the drying and production method of the supporting phases was chosen. The supporting phase structures produced afterwards were loaded onto composite materials in certain ratios and compositions. Finally, composite materials were cured with blue led light device and evaluated in terms of their mechanical and physical properties.

Keywords: Restorative composite, dental composite, ınorganic filler phase, silica, silica-zirconia

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

İnsan dişinin mekanik özellikleri, dişlerin yapısı ve bileşimine bağlı olarak belirlenir. Dişlerde meydana gelen hasarlar dişin görevini yerine getirmesini engellediği gibi yaşam kalitesini de düşüren bir durumdur. Bu rahatsızlıklar hem genel sağlığımızı hem de estetiği olumsuz yönde etkilediğinden, dişlerdeki çürüğün erken teşhis ve tedavisinin yanı sıra estetik beklentiyi karşılaması da oldukça önemlidir. Günümüzde en sık kullanılan dolgu malzemelerinden biri amalgam diğeri ise kompozit dolgulardır.

Amalgam dolgular; gümüş (%65 Ag), bakır (%6 Cu), çinko (%2 Zn), kalay (%29 Sn) gibi metal tozlarının, civa (Hg) ile karıştırılmasıyla oluşan özel bir alaşımdır. Ekonomik oluşu nedeniyle günümüzde halen tercih sebebi olan amalgam restorasyonlarda meydana gelen aşınma, kırılma, korozyon ve renk değişimi metal iyon salınımına yol açar. Amalgam dolgudan ağız ortamına salınan metal iyonları diğer mevcut restorasyonlarla devamlı temas ettiğinde; pulpa, dişeti ve çevre dokuları etkileyen bir galvanik akım ve bazen buna bağlı olarak ağrı oluşturabilmektedir [1],[2]. Zamanla bu galvanik akım korozyon oluşumuna da sebebiyet vermektedir. Amalgam dolgular sağladığı mekanik ve fiziksel özellikler nedeniyle tercih edilse de estetik açıdan güzel görünmemektedir. Bazı araştırmacılar amalgamın içerisinde bulunan civanın insan sağlığına zarar verdiğini ve en fazla beyin dokusunda biriktiğini tespit etmiştir. Beynin, özellikle uyku hormonunun üretildiği Epifiz bölgesi ile vücudun tüm hormonal sisteminin “komuta kontrol merkezi” olan hipofiz alanlarına çöken civa hızlı biçimde buradaki faaliyetleri bozar ve kişinin uyku kalitesini düşürür, bu sebeple sabah yorgunluğu, halsizlik, bitkinlik, unutkanlık, dikkat eksikliği, konsantrasyon bozukluğu gibi sorunlara yol açar. Ayrıca civanın Alzheimer riskini arttırdığını gösteren çeşitli araştırmalar mevcuttur. Amalgamın restorasyonunda ortaya çıkan

bu sıkıntılar araştırmacıları yeni restorasyon malzemeleri arayışına sevk etmiştir[3],[4].

Son yıllarda modern dental teknolojideki ilerlemelerle birlikte estetik görünümlü dental restorasyon malzemelerinde önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Bu gelişmeler günümüzde kompozit dolguların kullanımını arttırmaktadır. Kompozit dolguların rengi, orijinal diş rengine çok yakın olması nedeniyle doğal görünümün önemli olduğu ön dişlerde özellikle tercih edilmektedir. Diş hekimliğinde kullanılan kompozit restoratif materyaller bir organik esaslı polimer matris faz, bir inorganik destekleyici faz, silan esaslı bir bağlayıcı ile başlatıcı ve/veya hızlandırıcı olmak üzere dört temel yapıdan oluşmaktadır. Bu yapılar ayrıca renklendirici, inhibitör, stabilizatör ve aktivatör gibi çeşitli katkı maddeleri de içermektedir.

Dental kompozit dolgularda mekanik ve aşınma özelliklerini belirleyen en önemli faktör destekleyici faz yapılarıdır. Destekleyici fazın bileşimi, partikül geometrisi ve boyutu, kompozit içerisindeki dağılımı, kompozitin fiziksel ve mekanik özelliklerini büyük ölçüde etkiler [5]. Dental kompozitlerde destekleyici faz, radyoopasiteyi arttırmak veya termal genleşme davranışını değiştirmek de dahil olmak üzere nihai restorasyonda birkaç ana role sahiptir. Teorik olarak, destekleyici faz içeriğinin arttırılması, polimerizasyon büzülmesini ve organik faz hacminin azalmasına bağlı olarak büzülme stresini minimalize edebilir. Eğilme mukavemeti ve modülü; sertlik ve kırılma tokluğu, destekleyici fazın morfolojisi ve destekleyici faz oranı tarafından etkilenir [6],[7].

İnorganik destekleyici faz olarak genelde silanla modifiye edilmiş malzemeler, cam fiber ve YbF_3 (İterbiyum Florür) bileşiği kullanılmaktadır. Cam esaslı destekleyici fazların ise, kırılganlık ve düşük mukavemet nedeniyle kullanımı sınırlıdır ve yeterince güçlü olmadıkları için sınırlı takviye sağlar. Cam fiber kompozitlerdeki sorunları ortadan kaldırmak için karbon nanotüpler (CNT) kompozit yapılarına eklenmiştir. Mekanik özellikler bakımından iyi sonuçlar sergilese de CNT siyah renkli olduğu için estetiği olumsuz yönde etkilemektedir. Matris ile zayıf ara yüzey etkileşimi nedeniyle de kullanımı sınırlıdır [8],[9].

Son yıllarda ise silanlı destekleyici faz olarak silika (kollaidal silika, amorf silika), SiZr nanokümeler ve zirkonyum oksitleri kullanılmaktadır. Bu destekleyici faz maddeleri genellikle ticarileşen dental kompozit dolgularda kullanılan inorganik destekleyici fazlardır. Nanokümeler iyi reolojik özelliklere sahiptir ve hafif sinterleme ile kontrollü partikül boyutu dağılımına sahip kümeler oluşturulabilir. Nano silika içeren kompozit malzemeler radyoopak değildir. Dental kompozitlerde, bizmut (Bi), iterbiyum (Yb), baryum (Ba) gibi atom sayısı yüksek olan öğütülmüş cam partikülleri ilave edilerek ya da x-ışınlarını emebilen veya yansıtan zirkonyum (Zr), stronsiyum (Sr), çinko (Zn) ile uygun seviyede radyoopasite elde edilebilir. Son yıllarda radyoopasiteyi arttırmak için kompozitlere tantal ve nano zirkonyum oksit gibi radyoopak nanopartiküller eklenmiştir. Bu tez çalışmasında radyoopasiteyi arttırmak için inorganik destekleyici faz içine nano silika-zirkonya eklenmiştir.

Dental kompozit rezinlerde partikül büyüklüğü genellikle 0,04-50 μm arasında değişmektedir. Partikül büyüklüğü 0,01-1 μm arasında değişen kompozitlerde polisaj işlemi ile iyi sonuçlar alınır. Partikül büyüklüğü 10 μm'den fazla olursa dolgu yüzeyinin pürüzlü olduğu görülür. Yüzey pürüzlülüğü dental kompozit dolgularda pek istenmeyen bir özelliktir. Ağız hijyeninde önemli bir yeri olan pürüzlü yüzeylerde ışık dağılımlarından kaynaklanan renk farklılıkları, organik atıkların birikmesinin bir sonucu olarak da plak birikimi kaçınılmazdır.

Genel olarak, büyük partikül boyutuna sahip destekleyici fazlar daha iyi mekanik özellikler ve düşük termal genleşme katsayısına sahiptir. Kompozit rezinlerin aşınma direnci, ortalama destekleyici faz partikül boyutu azaldıkça ve destekleyici faz oranının artmasıyla önemli ölçüde iyileştirilir. Destekleyici faz oranı arttıkça organik matris oranı düşer ve ısıl genleşme katsayısı, polimerizasyon büzülmesi, su absorpsiyonu gibi sorunlar azalır. Bunlara bağlı olarak dayanıklılık artar ve rezinlerin mekanik özellikleri olumlu yönde etkilenir. Bu nedenle kompozit rezinlerdeki olumsuzlukları en aza indirebilmek için restoratif maddelerin kimyasal, mekanik, biyolojik ve fiziksel özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir.

Dental kompozitlerde bir önemli konu da inorganik destekleyici fazların morfolojisidir. İnorganik destekleyici fazlarında en sık görülen morfoloji küresel ve düzensiz yapıdır. Satterthwaite ve ark.[10] küresel destekleyici faz yapılarına sahip kompozitlerin düzensiz dolgulara kıyasla daha düşük çekme ve gerilme değerlerine sahip olduğunu göstermişlerdir. Bu tez çalışmasında yüksek cilalanabilirlik ve cila tutma özelliklerinin yanı sıra, arttırılmış destekleyici faz yükü düşürülmüş polimer matris içeren nanoboyutlu ve küresel morfolojiye sahip nanokompozit üretimi amaçlanmaktadır. Ayrıca nanoteknoloji ile malzemelerin mekanik ve fiziksel özellikleri geliştirilerek yüksek yüzey/çekirdek oranı elde edilmiştir. Nanopartiküllerin yüzeyinde bulunan çok sayıdaki atom, çekirdek atomlarına kıyasla bağ yapmamış yüzeylere sahiptir. Bu da yeni ve güçlü bağlar oluşturma potansiyeli sunar [11],[12]. Ayrıca nanopartiküllerin geleneksel restoratif malzemelere dahil edilmesi biyokimyasal özelliklerini arttırırken polimerizasyon büzülmesini azaltmıştır. Bununla beraber dişlere daha canlı estetik bir görünüm sağlamaktadır [13].

Dental kompozit dolgularda önemli olan diğer bir unsur ise matris fazı ve inorganik destekleyici fazlar arasındaki ara yüzey bağlantısıdır. Matris fazı ve inorganik destekleyici faz arasındaki ara yüzey bağlantısı mekanik özellikleri etkilemektedir. Dental kompozitlerde ara yüzey kusurlarına bağlı olarak zayıf mekanik tutunma ve kırılma duyarlılığı meydana gelmektedir [14]. Ara yüzey bağlantısını sağlamak ve inorganik destekleyici fazların topaklanmasını azaltıp destekleyici faz yükünü arttırmak için silan bazlı bağlayıcı maddelerinin kullanımına gerek duyulmuştur [15].

Literatürde yapılan bir çalışmada; Bis-GMA (%1-5), HEMA (%5-10), UDMA (%5-10) ve TEGDMA (%15), kolloidal silika çözeltisi, 40 nm partikül büyüklüğünde HS-40 destekleyici faz olarak ve 3-metakriloksi propil trimetoksisilan (MPTMS) silan ajanı olarak kullanılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda; silika destekleyici fazının metakriloksi silan bazlı bağlama maddeleri ile silanizasyonu, silanize edilmiş destekleyici faz ile organik matris arasındaki kimyasal bağlanmayı geliştirerek kompozitin mekanik özellikleri ve monomer dönüşüm yüzdesini önemli ölçüde iyileştirmiştir [16].

Yapılan bir başka çalışmada ise; Bis-GMA, TEGDMA, MPTMS, n-propilamin, 4-EDMAB, CQ, etanol (susuz), saflaştırılmış nano fibril silikat tozu ve inorganik faz olarak geleneksel cam dolgu maddesi (ağ. %7), silanize baryum borosilikat cam tozu ince öğütülerek kullanılmıştır. Bu çalışma; nano fibril silikat tozunun küçük kütle oranlarının dental kompozitlere yüklenmesinin, mekanik özellikleri etkin bir şekilde iyileştirebildiğini göstermiş olup, nano fibril silikat tozunun dental kompozitler için takviye edici nano dolgu maddesi olarak önemli bir değere sahip olduğunu ortaya koymuştur [17].

Bociong ve diğ. [18] deneysel diş kompozitine silanlanmış silikanın destekleyici faz olarak eklenmesinin özellikleri önemli ölçüde etkilediğini ayrıca sertlik ve elastik modül değerlerinin, artan destekleyici faz miktarı ile arttığını belirtmişlerdir.

Krause ve diğ. [19] ile Bayne ve diğ. [20] yaptıkları çalışmalarda; kompozit malzemeye az miktarda kısa veya ağsı fiber eklendiğinde, mukavemet değerinde önemli bir artış meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. Geleneksel destekleyici fazların yanında nano ölçekli destekleyici fazın kullanılmasının, rezin esaslı kompozitlerin mekanik ve biyolojik özelliklerini olumlu yönde etkilediğini belirtmişlerdir.

1.2 Tezin Amacı

Dental kompozitlerin özellikleri, yapısında kullanılan destekleyici faz sistemleri ile yakından ilişkilidir. Kompozitlerde kullanılan destekleyici fazların yapısı ve boyutunun yanı sıra, yükleme oranları da kompozitlerin özelliklerini belirleme açısından oldukça önemlidir. Literatürde destekleyici fazların etkisini inceleyen çeşitli çalışmalar bulunmasına karşın destekleyici fazların tam olarak hangi özellik üzerinde etkili olduğunu belirleyen sistematik bir çalışma bulunmamaktadır. Gerçekleştirilen tez çalışması kapsamında; dental kompozitlerin organik matris bileşenleri sabit tutulmuş ve destekleyici faz üzerinde yapılan modifikasyonların kompozitin özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kullanılan destekleyici faz sistemlerinin kompozitin hangi özellikleri üzerinde etkili olduğunun anlaşılması

ile istenen özelliklere uygun malzeme seçimi mümkün olabilecektir. Tez çalışması kapsamında ulaşılmak istenen hedefler aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Destekleyici fazın bileşiminin etkisinin incelenmesi
- Destekleyici faz yapısının etkisinin incelenmesi
- Destekleyici faz boyutunun etkisinin incelenmesi
- Destekleyici faz yükleme oranının etkisinin incelenmesi

1.3 Orijinal Katkı

Sunulan tez çalışmasında,

- Kompozitlerde kullanılan destekleyici fazların yapısal özelliklerinin kompozitin hangi özellikleri üzerinde etkili olduğu sistematik bir şekilde belirlenmisi

- Mevcut yüksek lisans tezi kapsamında farklı kurutma yöntemleri kullanılmasının destekleyici fazların partikül boyutu ve dağılımına etkisinin incelenmesi

- Farklı yöntemlerle üretilen silikanın, kompozitin mekanik özellikleri ve yükleme oranına etkisinin incelenmesi

- Farklı destekleyici faz bileşimine ve oranına sahip kompozitlerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Sonuç olarak; farklı destekleyici faz oranı ve bileşimleri denenerek optimum özelliklere sahip kompozit formülasyonları belirlenmiştir. Belirlenen kompozit formülasyonlarının ISO 4049 standartlarına uygun mekanik özellikleri sağlayacağı öngörülmektedir. Destekleyici fazların azot atmosferinde silanlanmasıyla destekleyici faz ve organik matris arasındaki ara yüzey bağlantısının geliştirileceği düşünülmektedir.

2
DİŞ

Dişler; epitelyum, bağlayıcı doku, sinir hücreleri, kan damarları ve periodental ligamentlerin (PDL) yanı sıra epitelyum hücreleri tarafından oluşturulan sert, âtıl, aselüler bir mine dokusu ile mineye oranla daha az mineralize olan, daha esnek ve hayati bir öneme sahip sert bağ dokusu içeren dentin tarafından desteklenir. Diş sürmesi organizmada var olan benzersiz bir gelişim sürecidir. Dişler epitelyal-mezenşimal organlar ve alveol (çene) kemikleri gibi çevre dokularla birlikte gelişim göstermektedir. Her iki yapının gelişmesi dinamik bir olay olup, direkt olarak kemik dokusu oluşumuna katkı sağlamaktadır. Yüz ve çenenin büyümesine uyum sağlamak için sınırlı sayıda diş ard arda meydana gelir. Bir çocuğun yüzü ve çenesi küçük olduğundan ve daha az diş taşıyabilir. Bu küçük dişler, süt dişi veya primer dişi oluşturur. Genç ve yetişkin insanlarda çene boyutunda büyük bir artış meydana gelir. Sonuç olarak daha fazla diş gerektirmekle kalmayıp aynı zamanda daha büyük diş boyutu gereksinimi ortaya çıkmaktadır. Diş oluşumunun detaylı bir şekilde anlaşılması, biyomedikal uygulamalar için de gereklidir.

2.1 Diş Yapısı

2.1.1 Mine

Mine, ameloblastlar tarafından oluşan ve çevresindeki dokulardan farklı olarak, kolajen içermeyen polimer matrislerden oluşan sert bir dokudur ve aşınmaya karşı dirençlidir. Dentin ve pulpa dokusunu koruyucu bir örtü gibi saran mine, dentin ve pulpayı mekanik yüklere, asit erozyonuna ve bakterilere karşı korur. Doku hacminin %95'ini oluşturan ince, uzun ve farklı yönelime sahip ya da geniş interprizmatik bölgelerle ayrılan kristal demetleri halinde düzenlenir. Yüksek oranda inorganik bileşenden oluşan mine, vücutta en yüksek oranda mineralize olmuş dokudur. Mine oluşumundan sorumlu olan hücreler, mine tabakasını oluştururken tüm yüzeyi kaplar ancak ağız boşluğuna çıktıkça kaybolur. Bu

hücrelerin kaybı, herhangi bir yolla (genellikle yıpranan veya çürüyen) yenisiyle değiştirilemeyen veya yenilenemeyen duyarsız bir matris oluşturur [21]. Bu doğal sınırlamayı telafi etmek için mine, yüksek derecede mineralizasyon ve karmaşık bir organizasyon kazanmıştır. Bu yapısal ve bileşimsel özellikler, minenin yüksek çiğneme kuvvetlerinin yanı sıra, gıda ve bakteri kaynaklı meydana gelen asitler tarafından sürekli saldırılara karşı dayanıklı olmasını sağlar.

Diş minesi, karbon çeliği ile demir arasında bir sertlik değerine sahiptir. Bu sertlikteki bir malzemeye göre yüksek esneklik sergiler. Elastik özellik, mine yapısında bulunan ve birbiriyle yakın temasta olan çok sayıda kristal yapıdan ileri gelmektedir [22]. Mine içindeki bu apatit kristalleri, mine çubuklarının yapısını oluşturmak için diferansiyel olarak bir araya toplanır (Şekil 2.1). Şekil 2.1'de mine kristallerinin interrod ile ayrılmış çubuklar veya prizmalar halinde organize olduğu görülmektedir. Bu yapılar ortalama 4-5 mikron çapındadır ve diş yüzeyine kadar keskin (dik) açılarda uzanmaktadır. Mine biyolojik anlamda ölü bir doku olmasına rağmen, geçirgendir; tükürük etkisiyle, ağız boşluğu ve mine arasında iyonik değişimler meydana gelmektedir.

Minenin çubuk yapısını oluşturan apatit kristallerinin oluşumuna birden fazla ameloblast hücresi katkıda bulunur. Çubuk ve ameloblast sayısı arasında 1:1 oranında benzerlik vardır. Mine çubuğunun büyüklüğü salgılanan ameloblastın çapı ile ilişkilidir. Mine minerali stokiyometrik olmayan bir karbonatlı kalsiyum hidroksiapatit olarak düşünülmelidir [23], [24]. İnorganik kristallerin atomik yapısı, tek kristalli yapılar için x ışını kırınım analizi ile belirlenir. Minenin yapısına en çok benzeyen stokiyometrik model kalsiyum hidroksiapatittir (OHAp). Mine yapısında hidroksiapatit oluşumu için gerekli kimyasal reaksiyon aşağıda Denklem 2.1'de gösterilmiştir [25].

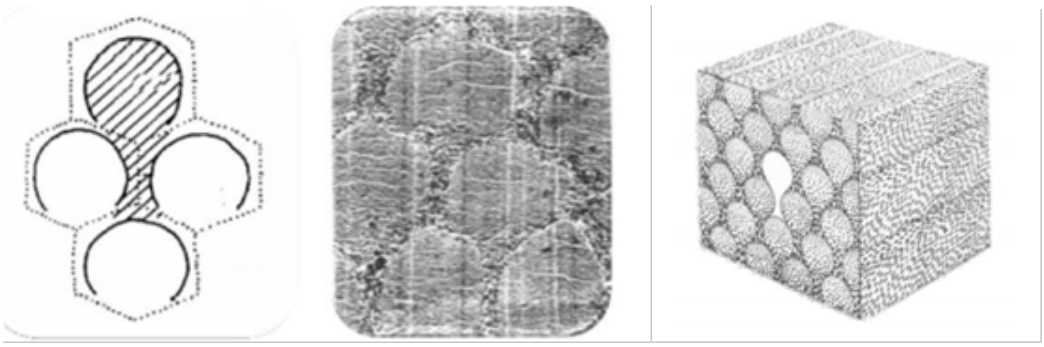
$$10\ Ca^{+2} + 6\ PO_4^{-3} + 2\ OH^- \leftrightarrows Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \qquad (2.1)$$



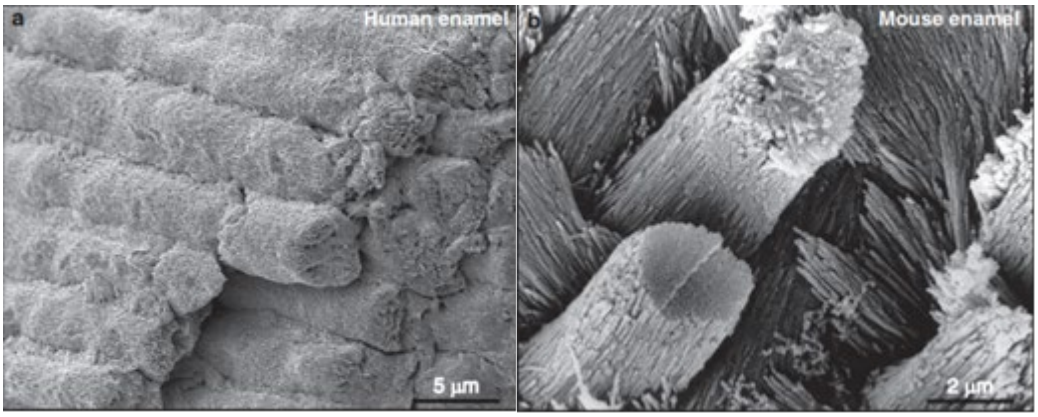
Şekil 2.1 Mine dokusuna ait çubuk ve çubuklararası düzenlenmiş apatit kristalitlerinin taramalı elektron mikroskopi görüntü [21]

Hegzagonal hidroksiapatit kristalleri eksenel bir yön boyunca homojen olarak düzenlenmezler. Mine kristalleri, iyonların kristal yüzeylerinde birikmesiyle büyür ve en hızlı büyüme (001) düzleminde gerçekleşir. (010) düzlemindeki büyüme oranı çok daha kısıtlıdır ve en yavaş büyüme (100) düzlemi üzerinde gerçekleşir.

Şekil 2.2'de verilen SEM görüntüleri; minenin, prizmalar halinde düzenlendiğini ve apatit kristallerinin yoğun olarak paketlendiğini göstermektedir. Ayrıca her prizmanın altında bireysel apatit alt birimleri gözlenmektedir [26].



Şekil 2. 2 Mine prizmaları ve prizmaların içerisinde kristallerin dağılımı [27]

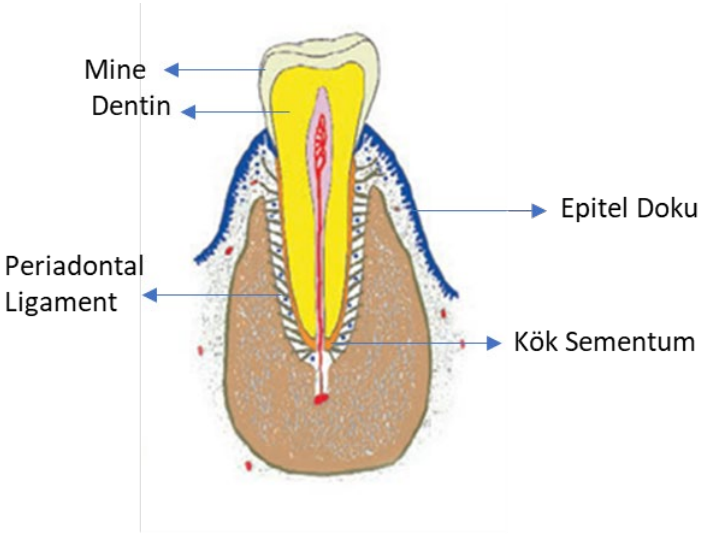


Şekil 2.3 Memeli mine topagrafyasına ait taramalı elektron mikrografları a) İnsana ait mine yapısı b) Fare mine yapısı [27].

Mine prizmaları genellikle anahtar deliğine benzemekte ve organik yapıda olan prizmalar arası matris ise minenin geçirgenliğini belirlemektedir. Apatit kristalleri prizmanın uzun eksenine paralel olarak dizilmekte ve kuyruk kısmı yaklaşık 65 derecelik bir açı ile bu eksenden saparak yelpaze gibi açılmaktadır (Şekil 2.3).

2.1.2 Dentin

Dentin; diş kütlesinin büyük bir kısmını oluşturur ve mineyi destekleyerek, minenin kırılganlığını telafi eder. Aynı zamanda pulpanın etrafını saran, elastik, sarımsı beyaz renkte ve avasküler bir dokudur. Odontoblastlar tarafından oluşturulan dentin özel bir kemik türü olup, kemik yapısından farklı olarak hücre yerine hücresel uzantılar (sitoplazmik uzantılar) içermektedir. Dentin ve diş pulpası arasında bulunan sınırdan dentin ve mine arasındaki bağlantıya kadar olan bölge odontoblastik hücreler tarafından çevrelenmiştir. Bu bölge şekilde sarı renk ile gösterilmiştir (Şekil 2.4). Odontoblastik hücrelerin bulunduğu kanallar, eşit aralıklı "tübül" olarak tanımlanır. Bu tübüller, mine-dentin sınırında en düşük, predentin bölgesinde en yüksektir.



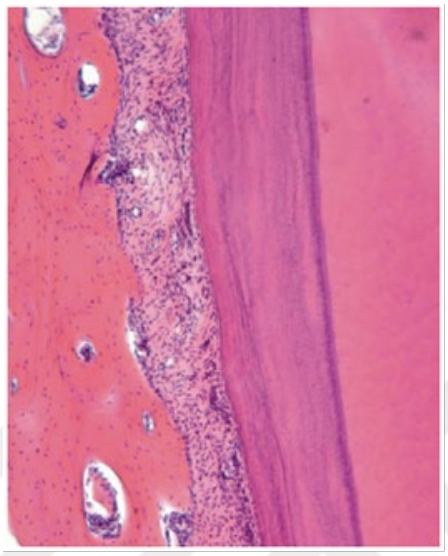
Şekil 2.4 Diş yapısı (Gri; mine, Sarı; dentin, Turuncu; kök sementum, Yeşil; periodontal ligament ve Mavi; epitel doku) [28].

Dentin dokusu, mine dokusuna göre bünyesinde daha az mineral bulundurur. Dentin hacimsel olarak %45-50 inorganik, %30 organik ve %20-25 sudan oluşan biyolojik bir dokudur. Dentin ağırlık olarak; %70 inorganik madde, %20 organik madde ve %10 su içerir [29]. Dentinin inorganik kısmının %91-93'ü kolajen olup, organik yapıda proteinler, yağlar, mukopolisakkaritler, sitrik asit ve büyüme faktörleri bulunur. Organik-inorganik kompozit yapıda olan dentin, hidroksiapatit (HA) ve kolajen moleküllerine göre daha sağlam bir yapıya sahiptir.

2.1.3 Sementum

Sementum dentin kökünü kaplayan kalsifiye olmuş ince bir dokudur (Şekil 2.5). Sementogenez süreci diş kökü oluşumuna bağlıdır. Diş kökünün oluşumu başladığında, mine epiteli çoğalır ve iki katmanlı Hertwig'in epitelyal kök kılıfını oluşturur. Dentin kökü oluşumundan sonra, Hertwig'in epitelyal kök kılıfı delinir ve yeni oluşan dentin kökü diş folikülü hücreleriyle temas eder. Hertwig'in epitelyal kök kılıfından gelen epitel sinyallerinin, dental folikül öncü hücrelerinin sementum oluşturmak için sementoblastlara ayrılmasından sorumlu olduğu düşünülmektedir [30]. Sementoblastlar tarafından salgılanan sementum, periodontal ligament liflerine bağlanarak dişin desteklenmesine ve dişe uygulanan yükleri absorblamaya yardımcı olmaktadır. Kemik yapı gibi vasküler değildir ve

yaşam boyunca yüzeyde yavaşça büyür [31]. Genel olarak sementum, birincil ve ikincil sementum olmak üzere ikiye ayrılır. Birincil sementum (BS), kökün ikinci ve üçüncü tacını kaplar ve dişin kemiğe bağlanmasını sağlayan en önemli yapıdır. İkincil sementum (İS) ise, kökün birincil kısmını kaplar ve diş kökünde çiğneme esnasında oluşan yükleri absorbladığı düşünülmektedir.



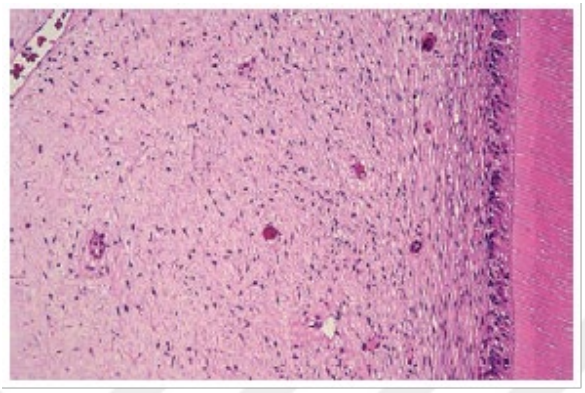
Şekil 2. 5 Sementum ile kaplanmış kök yüzeyi [5]

Sementum dentin gibi açık sarı renktedir ancak dentin yapısında bulunan tübüller sementum yapısında bulunmamaktadır. Bu sayede sementum, dentin yapısından kolayca ayırt edilebilir [5]. Bununla birlikte, dentinden çok daha yumuşak ve daha geçirgendir. Dokunun yumuşaklığı ve inceliği nedeniyle aşınma ile kolayca çıkarılabilir. Sementum ağırlıkça %45-50 inorganik yapı (çoğunlukla apatit kristalleri), %50-55 organik yapı (çoğunlukla kolajen ve glikoprotein) ve su içerir.

2.1.4 Pulpa

Pulpa, kuronun ve kökün içindeki pulpa boşluğu olarak adlandırılan ve dişin iç çekirdeğini oluşturan yumuşak bağ dokusudur. Dental pulpa, zengin bir kan damarı ve sinir ağı içeren kalisifiye ve mineralize olmamış bir dokudur. Jelatinimsi bir kıvama sahiptir ve dişin merkezindeki pulpa boşluğunu kaplar. Konumuna bağlı olarak koronal kısım ve radiküler kısım olarak bölünür. Kök ucunda, pulpanın radiküler kısmı periodontal ligament ile birleşir. Bu bölgede kan

damarları ve sinirler dişe girer. Pulpa ve dentin ara yüzeyinde sürekli devam eden odontoblast sırası bulunur (Şekil 2.6). Diş yaşadığı sürece devam eden fizyolojik bir süreç olarak dentin matrisinin birikmesinden sorumludurlar [5]. Yeni çıkmış dişlerde diş pulpaları büyüktür, ancak dişler yaşlandıkça pulpa boşluğu daralır, yani pulpa giderek küçülür [6].



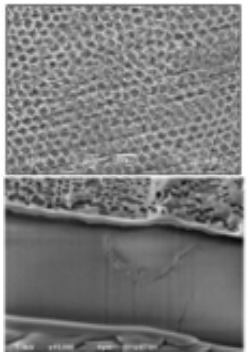
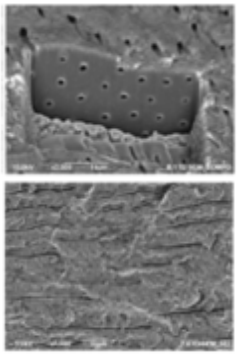
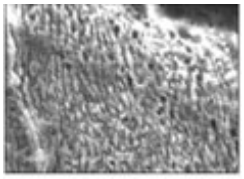
Şekil 2. 6 Dentin sınırına bitişik sutün şeklinde dizilmiş odontoblastlar ile diş pulpu [5]

2.2 Dişin Mekanik Özellikleri

Dental malzemelerin ya da diş yapısının uygulanan kuvvetlere verdiği tepkileri gösteren özelliklere "mekanik özellikler" denir. Dişin mekanik özellikleri, dişlerin yapısına ve bileşimine bağlı olarak belirlenir. Dişler çiğneme sırasında yiyeceklerin kesilmesi, yırtılması ve öğütülmesi sırasında maruz kaldıkları kuvvetleri karşılama kabiliyeti nedeniyle benzersiz mekanik özelliklere sahiptir. Daha önce bahsedildiği üzere dişler; mine, dentin, sementum ve pulpa olmak üzere dört farklı yapıdan meydana gelir. Bunlardan ilk üçü insan dişinin sert dokusunu oluşturur ve benzersiz mekanik özellikler ile karakterize edilir. Dişlerin bileşimi ve yapısı Tablo 2.1'de sunulmaktadır [32]. Dişlerin mekanik özellikleri; kırılma davranışları, elastisite, viskoelastisite ve sertlik ile belirlenir [33]. Bugüne kadar biyolojik ve mekanik özellikler bakımından insan dişlerinin yerini tamamen alabilecek bir malzeme henüz geliştirilmemiştir. Ticari ve yeni üretilecek ürünlerden beklenen en temel özellik; benzer veya yakın özellikler sergilemesidir. İnsan dişleri, sentetik reçine malzemeleri, seramik malzemeler ve alaşımlar da dâhil olmak üzere tüm restoratif materyallerden daha karmaşık bir yapıya sahiptir. Doğal dişlerin

mekanik ve biyouyumluluk özellikleri, geliştirilen tüm sentetik malzemelere kıyasla daha iyidir.

Tablo 2. 1 İnsan dişinin yapısı [32]

Dental Doku	**Mine**	**Dentin**	**Sementum**
Kompozisyon	%96 inorganik madde, geri kalanı su ve organik madde	%65-70 inorganik madde, geri kalanı organik madde	%45-50 inorganik madde, %50-55 su ve organik madde
Mikroyapı	Mine çubukları, Mine çubuklarının kılıfı	Dentin tübülleri, Peritübüler dentin, İntertübüler dentin	Hücreli sementum Hücreli sementum
Mikroyapı Görünümü			

Diş yapısında bulunan sıvının yer değiştirmesine bağlı olarak meydana gelen ağrı eşiği algısını belirlemede; yapının direnci, uygulanan elektriksel uyaranlar ve iyonik hareketler çok önemlidir. Dental dokuların özdirenç değerleri tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2 Mine, dentin ve dental restoratif materyallerin elektriksel direnç (Ω cm) değerleri [34]

Malzeme	**Elektriksel Direnç (Ω cm)**
İnsan Minesi	$2.9\text{-}3.6 \times 10^6$ ve $2.6\text{-}2.9 \times 10^6$
İnsan Dentini	$0.7\text{-}6.0 \times 10^4$ ve $1.1\text{-}5.2 \times 10^4$
Cam İyonomer	$0.8\text{-}2.5 \times 10^4$
Çinko Oksit	$10^9\text{-}10^{10}$
Çinko Fosfat	2×10^5

2.2.1 Minenin Mekanik Özellikleri

Mine üzerine gerçekleştirilen ilk çalışmalar minenin yönden bağımsız, izotropik bir malzeme olduğunu ifade ederken, güncel çalışmalar ise minenin anizotropik mekanik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir [32],[35],[36],[37]. İnsan dişleri için Young modülü, mine ve dentinin elastik deformasyon karşısında gösterdiği direnci ifade eder. Cuy ve ark. [38] minenin mekanik özelliklerinin, mine çubuklarının düzenlenmesi ve kimyasal bileşimlerine bağlı olduğunu belirtmiştir. Minenin maksimum sertliği (3.5 GPa) yüzeyde gözlenir. Alt tabakalara inildikçe minenin sertliği azalır fakat yine de mine dentin arası bağlantı sınırında (100-600 μm derinlikte) sertliğini (2-2.5 GPa) korur. Dentin-mine bağlantı yüzeyinde kademeli olarak azalan nano sertlik ve elastik modülü kalsiyum içeriği ile pozitif korelasyon göstermekte, yani kalsiyum miktarı arttıkça sertlik ve elastik modülü artmaktadır. Aynı zamanda minenin sertliği ve elastik modülü, mine çubuklarının dizilim yönüyle ilişkilidir [32],[38],[39]. Jeng ve diğ. [40] mine çubuklarının anizotropik nano-mekanik özellikleri üzerinde daha fazla araştırma yapmış ve mine çubuklarının uç bölgelerinin sertlik ve elastik modülünün, kuyruk ve enine kesitten belirgin şekilde daha büyük olduğunu bulmuştur.

Minenin kırılma mekaniği özellikleri üzerinde yapılan çalışmalar, minenin çatlak büyüme yasasına odaklanmaktadır. Minenin içinde meydana gelen ilk çatlak,

hipokalsifiye mine-dentin bağlantısı ve mine prizmasında üretilir. Yapılan bazı çalışmalarda mine çatlağı incelenmiş, çatlak büyümesi ve direncinin artan çatlak uzunluğuyla arttığı bulunmuştur [41]. Bu çalışmada çatlakların mikroyapısının yarım daire şeklinde olduğu ve mine çubuklarının yönü boyunca büyüdüğü bildirilmiştir. Araştırmacılar, iç ve dış minenin kırılma tokluğunu, mekanik kırılma yöntemi kullanarak sırasıyla 1.13 ± 3.93 MPa.m$^{1/2}$ ve 0.67 ± 0.12 MPa.m$^{1/2}$ olarak belirlemişlerdir. Bu değerler çatlak direncinin dıştan içe doğru arttığını, yani çatlak büyümesinin dışarıdan içeriye doğru zorlaştığını göstermektedir. Bu durum ise yüzeyden içeri doğru inildikçe sertlik değerinin azaldığını ifade etmektedir.

2.2.2 Dentinin Mekanik Özellikleri

Dentinin mekanik özellikleriyle ilgili yapılan çalışmalar genellikle mikroyapı özellikleri üzerine yoğunlaşmıştır. Dentin mineye kıyasla daha karmaşık bir yapıya sahiptir. Dentin tübüllerinin yönü, yoğunluğu ve yeri, mineral fazın ortalama yoğunluğu ile kolajen liflerinin yönü, dentinin mekanik özelliklerini etkileyen faktörler arasında yer almaktadır. Wang ve ark. dentin-mine bağlantı bölgesinde dentinin mikro sertliğinin düşük olduğunu, dentinin orta kısımlarına doğru hızlı bir şekilde tepe noktasına yükseldiğini ve pulpa boşluğuna geldikçe sertlik değerinin yavaşça azaldığını bildirmişlerdir [42]. Özetle; dentinin orta kısımları dış bölgelerinden daha yüksek sertlik ve elastik modülüne sahiptir. Diğer bir çalışmada ise dentinin mikroyapısal mekanik özellikleri değerlendirilmiş ve peritübüler dentin, peritübüler-intertübüler dentin bağlantısı ve intertübüler dentin arası bölgede elastisite modülü ve sertlik değerleri ölçülmüştür. Ölçülen değerler dentinin mikroyapısal mekanik özelliklerinin yönelimlere bağlı olarak değiştiğini göstermiştir [43]. Sertlik, dentin tübüler boşluğu duvarından intertübüler dentine doğru mineral içeriğindeki azalmayla orantılı olarak azalır. Yüksek oranda mineralize olan peritübüler dentinin Young modülü 40-42 GPa arasında iken, düşük oranda mineralize olan peritübüler dentinin Young modülü 17 GPa'dır [44]. Dentin yapısında meydana gelen çürük oluşumunun dentinin sertlik ve elastisite modülünü nasıl etkilediği incelenmiş ve mineral içeriğindeki azalma ile doğru orantılı olarak mikro sertliğin azaldığı belirlenmiştir. Dentinin

yaşıyla mineral konsantrasyonu ve şeffaflık artarken, elastisite modülü önemli ölçüde değişmemektedir. Dentinin mekanik özellikleri, iç yapısı ve bileşimi dış ortamla ilişkilidir. Bazı çalışmalarda dentinin nemli ortamda anizotropik olduğu ve sulu ortamda ise sertliğinin %30, elastik modülünün %35 azaldığı doğrulanmıştır [33].

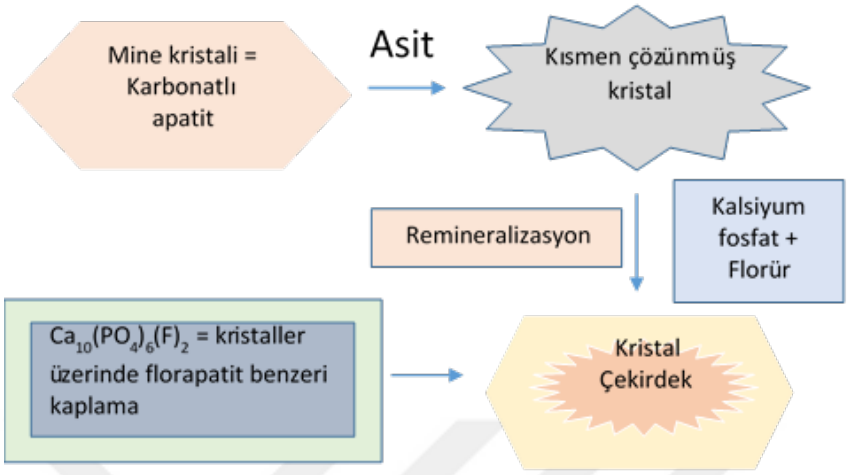
Dentinin kırılma mekaniği özellikleri üzerine yapılan çalışmalarda ise, dentin tübülleri ile çatlak büyüme yönünün farklı açılar oluşturması durumunda kırılmanın anizotropik olduğu bulunmuştur. Dentinin kırılma özellikleri mikroyapısı ile ilişkili olup, kök dentin, peritübüler dentin eksikliğinden dolayı koronal dentinden daha yüksek kırılma direncine sahiptir. Dentinde meydana gelen çatlak büyümesi sürecinde karmaşık bir iç ve dış sertleşme mekanizması meydana gelir. Çatlak ucunda meydana gelen plastik deformasyon, iç sertleşme mekanizmasında daha fazla enerji kaybına neden olur. Dentinin kırılma mekaniği davranışı yaş, nem ve girinti yönü ile dentinin karmaşık mikroyapısından etkilenir.

2.3 Diş Çürükleri ve Tedavi Yöntemleri

2.3.1 Diş Çürükleri

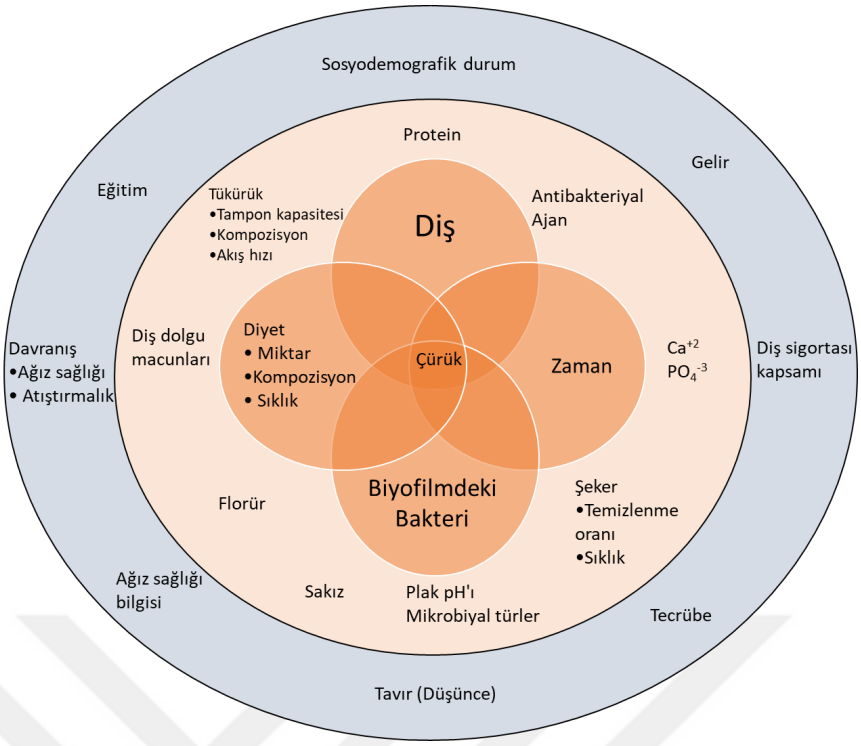
Dental çürük olarak bilinen diş çürükleri, dünya çapında insanların en sık karşılaştığı kronik hastalıklardan birisidir ve insanlar yaşamları boyunca bu hastalığa duyarlıdır. Çürük oluşum mekanizması tüm çürük türleri için benzerdir. 100 yılı aşkın bir süredir diş çürüklerinin asit üreten bakteriler ile fermente olan gıdaların ve diş mineralinin çözünmesi gibi birçok konakçı faktörden kaynaklandığı bilinmektedir [45]. Yan ürün olarak ortaya çıkan asit, lokal pH değerinin kritik bir değerin altına düşmesine neden olur. Böylece dişlerde demineralizasyon işlemi başlar (Şekil 2.7). Kalsiyum, fosfat ve karbonatın dişten difüzyonuna izin verildiği taktirde diş yüzeyinde kavitasyon gerçekleşir. Demineralizasyonun erken aşamalarında bu demineralizasyon süreci kalsiyum, fosfat ve florür alımıyla tersine çevrilebilir. Hastalık, dişlerin hem kronlarında hem de köklerinde gelişir. Bu hastalık erken çocukluk döneminde süt dişlerini etkileyen agresif bir diş çürüğü olarak ortaya çıkabildiği gibi, yetişkinlikten yaşlılık çağlarına

kadar olan süre boyunca da meydana gelebilir [46], [47]. Dental çürük sebebiyle ortaya çıkan problemler pek çok ülkede hem maddi hem de insan sağlığı açısından önemli bir yük oluşturmaktadır.



Şekil 2.7 Demineralizasyonun şematik gösterimi ve ardından çürük sürecinde remineralizasyon [46]

Çürük oluşum mekanizması dört ana etkene bağlanmaktadır. Bu etkenler konak dediğimiz genellikle tükürük ve diş, mikroorganizma veya diyet (fermente olabilen gıdalar) ve zamandır. Bu dört faktörler üst üste çakışan daireler ile gösterilmektedir (Şekil 2.8) ve dental çürük oluşumu için bu dört etkenin aynı zamanda bir arada bulunması gerekmektedir.



Şekil 2. 8 Çürük oluşumuna neden olan temel ve çevresel faktörler [47]

2.3.2 Tedavi Yöntemleri

Koruyucu (önleyici) restoratif dental malzemeler, dişler ve destek dokulardaki hastalıkları veya yaralanmaları önlemek için tasarlanmıştır [48]. Bu malzemelerin en yaygın kullanım ve araştırma alanı diş çürüklerinin önlenmesidir. Restoratif tedavilerden sonra tekrarlayan ikincil çürüklerin varlığı ve doğrudan restoratif malzemelerle ortaya çıkan terapötik etkiler, araştırmacıların önleyici tedaviye odaklanmasını sağlamıştır [49].

Çürük oluşumuna neden olan ana etkenlerden biri bakteriyel biyofilm oluşumudur. Biyofilmler, sert dokuya yapışan mikrop kümeleridir. Bu mikroplar, kendilerini çevreden ve antibiyotiklerden koruyan aşırı hücre dışı polimer maddeler (EPS) üretirler. Ürettikleri EPS malzemeleri onları antibiyotiklere dirençli hale getirir [50]. Restoratif kompozitler zamanla mine ve diğer restoratif malzemelere kıyasla daha fazla biyofilm biriktirir. Antibakteriyel aktiviteye sahip yeni restoratif materyallerin araştırılması dahil olmak üzere, bu restorasyonların çevresinde meydana gelen ikincil çürüklerin neden olduğu çürükleri kontrol etmek

veya önlemek için alternatif klinik yöntemler önerilmiştir [49]. Biyofilm oluşumu ve bakteri büyümesinin farklı antibakteriyel maddelerle, örneğin kuaterner amonyum bileşikleri (QAM), inorganik nanopartiküller (NP) veya doğal florür ürünleri [50] ile önlenebileceği bilinmektedir. Düşük toksisiteleri ve geniş bir antimikrobiyal aktivite spektrumu nedeniyle, yaygın olarak kullanılan QAM bileşiklerinin bakterileri öldürmede veya biyofilmleri inhibe etmede etkili olduğu kanıtlanmıştır. Hem kuaterner amonyum dimetakrilat (QADM) hem de gümüş nanopartiküller (NAg) içeren yeni bir antibakteriyel dentin primerinin geliştirilmesini amaçlayan in vitro bir çalışma, kürlenmemiş primerin diş çürüğü boşluğundaki planktonik bakterileri öldürebileceğini ve diş biyofilmlerini inhibe edebileceğini göstermiştir. Yakın zamanda, QAM ailesine ait farklı konsantrasyonda yeni bir malzeme olan dimetilaminododesil metakrilat (DMADDM) içeren cam iyonomer sementinin (GIC) farklı antibakteriyel etkilere sahip olduğu ortaya çıkmıştır [51]. Yeni tekniklerle, antibakteriyel aktiviteye sahip polimer kompozitler geliştirmek için reçine matrisinde ve dolgu bileşenlerinde değişiklikler yapılmıştır. Bu kompozitlerin kopolimerleri arasında akrilik asit, metakrilat ve polidimetilsiloksan kopolimerleri ve pektin, kaplı lipozom, karbopol bulunur. Organik matris bileşenlerindeki değişiklikler iki temel prensibe dayanmaktadır. Birincisi; reçine matrisinde çözünen antimikrobiyal maddelerin eklenmesi, ikincisi ise destekleyici faz bileşenlerinin gümüş ilavesiyle değiştirilmesi olarak karşımıza çıkmaktadır [49].

Restoratif kompozitlerin antibakteriyel etkileri, öncelikle restoratif malzemelerin yüzeylerinde ve restorasyonu çevreleyen diş yapılarında plak oluşumunu önlemede önemlidir. Reçine matrisine eklenen çözünür antimikrobiyal ajanlar, ıslak bir ortama maruz bırakıldıklarında restoratif malzemeden salınma eğilimindedir. Böylece plak oluşumu önlenir. Klorheksidin, reçine matrisine dahil edilen en yaygın antibakteriyel ajandır ve antibakteriyel ajanların salınmasına bağlı olarak güçlü antibakteriyel aktivite oluşur.

Organik matrise ilave edilen antibakteriyel bileşenler, restoratif malzemeleri çürük oluşumuna karşı dirençli hale getirmek dental kompozitleri modifiye

etmeye yönelik başka bir girişim örneğidir. Bu yaklaşım, herhangi bir antibakteriyel bileşen salımı yapmayan antibakteriyel kompozitler elde etmek için kullanılır. Bu amaçla, 12-metakriloiloksidodesilpiridinyum bromür (MDPB) gibi dörtlü amonyum dimetakrilat monomerleri, antibakteriyel aktivite vermek üzere organik matris ile kopolimerize edilmiştir. MDPB ve kuaterner amonyumun geniş bir antibakteriyel aktivite spektrumu ve kompozit matriste bulunan bir metakriloil grubu ile birleştirilmesiyle geliştirilmiştir. Antibakteriyel ajanlar, kompozitteki diğer monomerlerle kopolimerize edilir, böylece antibakteriyel bileşen polimerik ağa kovalent olarak bağlanır [50].

Başka bir çalışmada ise Carvalho ve Lussii [52]; florür, kalay ve kitosan-(F/Sn/Chitosan) maddelerinin mine erozyonu üzerindeki önleyici etkileri araştırmıştır. F/Sn/Chitosan içeren diş macununun erozyon ve yıpranma nedeniyle diş yüzeyi kaybını azaltmada umut verici sonuçlar ortaya koyduğunu bildirmişlerdir. Kitosanın erozyona ve mine demineralizasyonuna karşı koruyucu potansiyeli, tükürükten gelen müsin varlığında diş yüzeyinde koruyucu birçok katman oluşturma kabiliyetine bağlanmaktadır. Diş minesi üzerindeki bu katman aside dirençlidir ve korozif saldırılara karşı daha iyi koruma sağlamaktadır.

Literatürde dental kompozitler üzerine yapılan çalışmalar genellikle ikincil çürüklerin oluşumlarının engellenmesi üzerine yoğunlaşmaktadır. Öte yandan kompozitlerde yük taşıma görevini üstlenen ve kompozitin dayanımından sorumlu olan ana destekleyici faz sistemlerinin kompozit özelliklerini nasıl etkilediği sorusu günümüzde halen kesin olarak cevaplanmamıştır. Birbiri ile kıyaslanan farklı çalışmalarda değişkenlerin fazla olması, etkin bir karşılaştırma yapılmasını mümkün kılmamaktadır. Mevcut tez çalışmasında Bölüm 4'te destekleyici faz sistemlerinin özelliklerinin, kompozitin hangi özellikleri üzerine etkili olduğunu belirten literatür taraması verilmiş ve tez çalışması kapsamında bu bilgilerin uygunluğu ve doğruluğu değerlendirilmiştir.

3
KOMPOZİT ESASLI RESTORATİF DOLGULAR

Dental kompozitler yaklaşık yarım yüzyıldır klinik olarak ön ve arka bölgedeki dental kusurların tedavisinde kullanılmaktadır. Kompozit dolgular, amalgam dolgulara kıyasla klinikte daha yeni bir uygulama olmasına rağmen, estetik görünümü ve diş rengine olan benzerliği nedeniyle kısa sürede popüler hale gelmiştir. Kompozit dolgular 50 yıldan daha uzun bir süre kullanılmakta olup, kimyasal yapısı büyük ölçüde değişiklik göstermiştir. Başlangıçta organik matris olarak metakrilatlar ve destekleyici faz olarak cam esaslı destekleyici faz sistemleri kullanılırken son yıllarda cam esaslı destekleyici faz sistemleri yerini silika, zirkonya gibi seramik destekleyici faz sistemlerine bırakmıştır. Aynı zamanda destekleyici faz partikül büyüklüğü makro boyuttan mikro boyutlara indirgenmiş ve daha sonra hibrit destekleyici faz sistemleri (mikro ve mikron altı destekleyici faz) kullanılmaya başlanmıştır. Böylece yüksek mukavemet, düşük aşınma oranı gibi çeşitli özellikler sağlanmıştır [7]. Nanoteknoloji alanındaki ilerlemeyle birlikte nanohibrid ve nano partiküller, destekleyici fazın yüksek oranda kompozite yüklenmesine olanak sağlamış ve daha iyi parlatılabilirliğe sahip kompozit malzemeler geliştirilmiştir. Günümüzde dental kompozitlerde; nano boyutlu destekleyici faz sistemleri kompozit yapının mekanik, fiziksel ve biyouyumluluk özelliklerini nasıl etkilediği, organik matris ve destekleyici faz arasındaki arayüzey bağlantısı, destekleyici faz içeriğinin arttırılmasının kompozit yapıya etkisi halen temel araştırma konularını oluşturmaktadır [8].

3.1 Dental Kompozitlerin Tarihsel Gelişimi

3.1.1 Organik Matris Sistemlerinin Tarihsel Gelişimi

Organik matrislerin ilk kullanımı J. Redtenbacher isimli Alman kimyagerin 1843'te akrilik asidi keşfetmesinden sonra başlamıştır. 1900'lere gelindiğinde ise metakrilik asit, metil metakrilat ve izopropil metakrilat dahil olmak üzere birçok

katkı maddesiyle birlikte akrilik asit türevleri sentezlenmeye başlamıştır. 1937 yılında otopolimerize akrilik reçine protez diş hekimliğine toz (polimer) ve sıvı (monomer) sistemleri içeren protez bazlı bir reçine olarak tanıtılmıştır. Bu polimerik yapı yüksek boyutsal kararlılığı, iyi görünümü ve işlem kolaylığı nedeniyle diş hekimleri tarafından kolaylıkla kabul edilmiştir. Otopolimerize akrilik reçinenin keşfinden sonra 1941 yılında Alman kimyagerler tarafından kendiliğinden sertleşebilen akrilik reçineler keşfedildi. Metakrilat polimerizasyon reaksiyonlarının başlayabilmesi için benzoil peroksit içeren tersiyer aminlerin kullanıldığı bu sistemler 1948'de polimetil metakrilatın metil metakrilat ile karıştırıldığı akrilik dolgu malzemelerinin gelişmesine yol açmıştır. Bu malzemelerin en büyük sıkıntısı yüksek polimerizasyon büzülmesi (%25), sınırlı sertlik, diş yapısına tam yapışmama ve zayıf renk stabilitesi olmuştur. 1950'lerde dolgu malzemelerinin fiziksel ve mekanik özelliklerinde bir miktar iyileşme sağlayacağı düşünülen alüminosilikat cam dolguları geliştirilmiştir. Ancak gelişmiş özelliklerine rağmen, akrilik reçineden kaynaklanan sorunlar nedeniyle tekrar bozunma ve yüksek polimerizasyon büzülmesi problemleri çözülememiştir.

3.1.2 İnorganik Destekleyici Faz Sistemlerinin Tarihsel Gelişimi

Dental reçineler, biyouyumluluk ve mekanik özelliklerdeki ihtiyaçlara yönelik gelişen önemli bir biyomalzeme ailesini temsil eder. Bu kompozit malzemeler, çoğunlukla bir polimer matris ile birbirine bağlanmış destekleyici faz sistemlerinden oluşur. Dolgu maddeleri; çekme ve basma dayanımı, elastik modülü, aşınma direnci, radyoopasite, estetik ve kullanım gibi mekanik özellikleri iyileştirmek için eklenen inorganik veya organik esaslı maddelerdir.

Başta kil olmak üzere silikatlar, metal oksitler (örn: demir oksitler) ve karbonatlar (kalsit, aragonit vb.) gibi farklı bileşime sahip diğer mineraller, hibrit malzemeler üretmek için kullanılan ilk destekleyici faz sistemleridir. Günümüzde dental kompozitlerde kullanılan ve ilk destekleyici faz olma özelliği taşıyan, kristalin silika veya kuvars olarak adlandırılan silikon dioksittir [53].

17. yüzyıl, modern hibrit malzemelerin geliştirilmesi açısından büyük bir öneme sahiptir ve bu dönem ”silikon çağının” başlangıcı olarak tanımlanabilir. MÖ 3000'den beri bir "cam teknolojisi" var olmakla birlikte, bu yeni silikon kimyası, organik muadillerine bir alternatif oluşturabilmesi açısından önem kazanmıştır.

Bu yenilik ilk olarak modern kimyanın kurucularından İsveçli kimyager JJ Berzelius'a atfedilebilir. 1824'te Berzelius, alanın gelişimini hızlandıracak iki işaretleme reaksiyonu geliştirdi. İzole silikondan başlayarak, inorganik polimerizasyonun önemli bir öncüsü olan silisyumun sentezini geliştirdi [54]. Cam dolgu maddeleri aynı zamanda silikat ve diğer elementleri içerdiğinden, diğer birçok dolgu türünün temeli olarak kabul edilmektedir. Bu dolgu sınıfı, birçok farklı dolgu bileşimini kapsar. Malzeme öncelikle silikon dioksitten oluşur ve silika ağına giren baryum oksit (BaO) ve stronsiyum oksit (SrO) gibi bir alkali oksit fraksiyonu içerebilir.

Silikon dioksit günümüzde en kapsamlı olarak araştırılan detekleyici faz olsa da alüminyum oksit (Al_2O_3), titanyum dioksit (TiO_2), çinko oksit (ZnO) ve zirkonyum oksit (ZrO_2) dahil olmak üzere birçok başka metal oksit de destekleyici faz sistemi olarak kullanılmak üzere incelenmektedir. Alümina, titanya ve çinko oksit ticari olarak çok fazla kullanım görmemişken, 3M ESPE'den ticari olarak temin edilebilen kompozitlerin çoğu, özellikle önemli miktarlarda nanoküme yapısına sahip zirkonya-silika destekleyici faz sistemi içerir. Zirkonyayı diğer dolgu türleriyle doğrudan karşılaştıran çok az literatür çalışması vardır. Ancak raporlar, zirkonyumun yüksek sertliğinin yorgunluğa bağlı olarak daha fazla kas aşınmasına yol açabileceğini öne sürmektedir [55], [56].

Diğer saf veya ikili metal oksit karışımlarının kullanımına ek olarak mika, feldispat ve lösit dahil olmak üzere geleneksel destekleyici faz takviyesi olarak denenmiş çeşitli kristalin mineraller de bulunmaktadır. Kristalin formda kullanılan bu mineral yapılarının, geleneksel silika destekleyici fazlardan daha yüksek aşınma ve mukavemet özelliklerine sahip olduğu gösterilmiştir.

3.1.3 Kompozit Restorasyonda Güncel Gelişmeler

Yaygın bir ağız hastalığı olan diş çürükleri, bakterilerin ürettiği asit sonucu meydana gelen sürekli demineralizasyonun bir sonucudur. Restoratif amaçlı olan polimer esaslı dental kompozitler, son 60 yıldır restoratif diş hekimliğinde ve diş çürüklerinin tedavisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu kompozitler temel olarak polimer ve seramik yapılar içerir [53]. Daha önce kullanılan amalgam dolguların civa salımı ve toksisite gibi dezavantajları, mükemmel estetik ve biyouyumluluk özelliklerine sahip reçine kompozitlerinin yaygınlaşmasına yol açmaktadır. Bu restorasyonlar kolaylıkla tamir edilebilir, diş rengini taklit edebilir ve yüksek kırılma direnci ile karakterize edilmektedir. Ağız sıvısında çözünmezler ve amalgam dolgudan daha az toksiktirler [54]. Reçine esaslı dental kompozitler genellikle metakrilat monomer içeren organik bir matris, silan esaslı bağlayıcı ajanlar ile muamele edilmiş inorganik destekleyici faz/fazlar, foto başlatıcı ve diğer katkı maddelerinden oluşur. 2020 yılında yapılan bir çalışmada organik matris olarak Bisfenol A esaslı malzemeler yerine tris (4-hidroksifenil) metan triglisidil metakrilat (TTM) polimeri kullanılmış ve TTM monomerinin BisGMA monomerine benzer mekanik ve biyolojik özelliklere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışma ile TTM monomerinin, dental kompozit dolgu formülasyonlarında BisGMA'ya alternatif olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğu sonucuna varılmıştır [61].

Kireeva ve ark.[62] tarafından yapılan bir çalışmada, dental kompozitler karboksi fosfazen metakrilat ile modifiye edilmiştir. Fosfozen esaslı modifiye ediciler toksik değildir ve diş dokusuna iyi afinite gösterir. Bileşiklerin viskozitesine ve maddelerin çalışma özelliklerine önemli ölçüde katkıda bulunur. Bununla birlikte, fosfazen ile moifiye edilmiş diş kompozitlerinin bazı dezavantajları vardır. Bu malzemeler yapışmayı önemli ölçüde artırsa da yine de yetersizdir. Sonraki çalışmalarında hem karboksi hem de metakrilat grupları (MCP) içeren ariloksifosfazenleri geliştirilmiş ve bu ariloksifosfazen gruplarının diş kompozitlerinin doldurulmasında katkı maddesi olarak umut vaat ettiğini belirtmişlerdir.

İnorganik destekleyici faz sistemleri ilave edilmemiş dental kompozitler, kürlenme aşamasında yüksek polimerizasyon büzülmesi gösterir ve ikincil çürüklere yol açabilecek marjinal adaptasyon problemleri meydana getirir. Bu nedenle, inorganik dolgu maddelerini reçine kompozitlerine dahil etmek oldukça büyük öneme sahiptir.

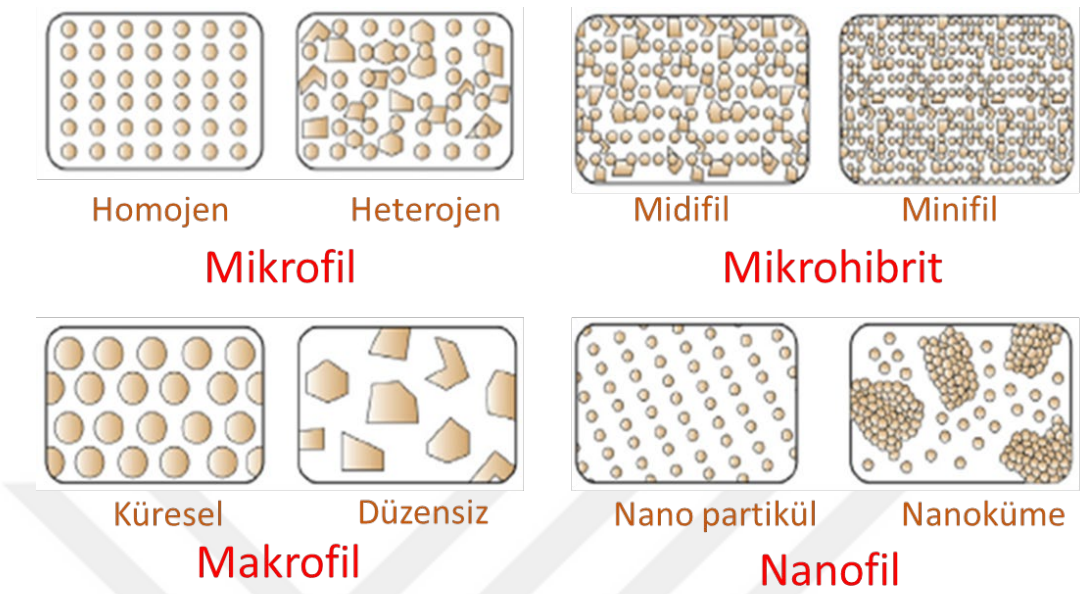
Dişlerin ara yüzeyinde oluşan ikincil çürük oluşumunu çözmek ve tekrarlayan bozunma sürecini yavaşlatmak için biyoaktif kompozitler önerilmiştir. Bir biyopolimer olan kitosan, dental kompozitlerde kullanılan doğal bir antimikrobiyal ajandır. Kitosan; biyoaktif özelliği, biyolojik olarak parçalanabilirliği, biyouyumluluğu ve düşük toksisite özellikleri nedeniyle oldukça çekici bir malzemedir. Ancak kitosanın diğer polimerler gibi bazı dezavantajları vardır. Suda çözünürlüğü kitosanın kullanımını ciddi bir şekilde sınırlandırmaktadır. Bu sınırlamanın üstesinden gelmek için farklı üretim yöntemleri uygulanmıştır. Son zamanlarda, SiO_2 [14-16], Ta_2O_5 [17], TiO_2 [4,18] ve ZrO_2 [19] gibi nano yapılı destekleyici faz partikülleri, restoratif dental kompozit dolgu malzemelerinin üretiminde kullanılmaya başlamıştır. Nanomalzemeler, ideal mekanik özellikleri, yüksek optik özellikleri, düşük aşınma ve yüksek radyoopasiteleri nedeniyle dental reçine kompozitlerinde destekleyici faz olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, diş klinik uygulamalarında önemli bir faktör olan zayıf mekanik özelliklere neden olabilen düşük destekleyici faz içeriği dahil olmak üzere hala bazı eksiklikler vardır. Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için, çeşitli çalışmalarda gözenekli destekleyici faz sistemlerinin kullanımı değerlendirilmiştir [57],[58].

3.2 Dental Kompozit Restoratif Malzemelerin Sınıflandırılması

Günümüzde dental kompozitler çeşitli şekillerde sınıflandırılabilmektedir. Bunlar inorganik esaslı destekleyici faz sistemlerinin partikül boyut dağılımına, kompozitin viskozitesine (kıvamına), kürleme yöntemine, kompozitin paketlenme tekniğine ve organik matris monomerlerine göre sınıflandırılabilir. Dental

kompozitler genellikle aynı organik matrise sahiptir. Bu nedenle yapılan sınıflandırmaların çoğu destekleyici fazın partikül boyutu dağılımına göre yapılır. Dental kompozitlerin partikül boyutu dağılımına göre sınıflandırılması Şekil 3.1'de verilmiştir. Destekleyici faz sistemlerinin partikül boyutu, şekli ve dağılımı kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. İlk geliştirilen kompozitler yaklaşık olarak 20-30 μm (makrofil) boyutunda küresel partiküllere sahiptir. Makrofil kompozitlerin mekanik dayanımları yüksek olmasına karşın parlatılabilirlik özellikleri zayıftır ve estetik görünüm açısından iyi sonuç vermemesi sebebiyle mikrofil kompozitler geliştirilmiştir. Destekleyici fazlar mikrofil olarak adlandırılsa bile aslında birer nano kompozittir. İçerisinde bulunan nano silika partiküllerinin ortalama boyutu 40 nm civarında olup, 1 ile 100 nm boyut dağılımına sahiptir. Kompozitte kullanılan nano partikül miktarının düşük olması ve mikro yapılı pre-polimerize inorganik faz sistemlerinin yapıya yüklenmesinden dolayı mikrofil adını almışlardır. Mikrofil kompozitler makrofil kompozitlere kıyasla estetik kaygı ve parlatılabilirlik gibi problemleri ortadan kaldırmış olmasına karşın organik matrise yüklenen destekleyici faz miktarının düşük olması nedeniyle beklenen mekanik özellikleri karşılayamamıştır. Daha sonra geliştirilen kompozitler ise düzensiz şekilli, mikro partiküller ve mikrohibrit partikül boyutları içermektedir. Mikrohibrit kompozitler, düzensiz şekilli cam (borosilikat, lityum veya alüminyum silikat, stronsiyum veya çinko cam) veya düzenli kuvars partikülleri içermektedir. Genelde mikrohibrit kompozitler geniş bir boyut dağılımına sahiptir. Bu dağılım, daha iyi paketlenmeye izin verirken, küçük partiküller büyük partiküllerin arasındaki boşlukları doldurur. Mikrohibrit kompozite ağırlıkça %77 ile %84 oranında destekleyici faz içerirler. Son yıllarda geliştirilen dental kompozitler ise, 100 nm ile 5 nm (nanofil) arasında bir partikül boyut dağılımına sahip nano kompozitlerdir. Mikrohibrit kompozitlerin içerisindeki nano partikül oranı arttırılarak nanohibrit kompozitler elde edilmiştir. Mikrohibrit kompozitler ile nanohibrit kompozitleri birbirinden ayırmak oldukça zordur. Aralarındaki farklılık kenar uyumundan gelir ve nanohibrit kompozitlerin kenar uyumu daha iyidir. Nanohibrit kompozitlerin eğme dayanımı ve eğme modülü birbirine yakın olmasına karşın her ikiside mikrofil kompozitlere kıyasla

daha yüksektir. Tablo 3.1'de farklı partikül boyut dağılımına sahip dental kompozitlerin mekanik özellikleri verilmektedir.



Şekil 3. 1 Dental kompozitlerde destekleyici faz sistemlerinin partikül boyutu, şekli ve dağılımına göre sınıflandırılması [59]

Tablo 3. 1 Farklı partikül boyutuna sahip dental kompozitlerin mekanik özellikleri [60]

Tip	Destekleyici Faz İçeriği	Partikül Boyutu	Eğme Dayanımı (MPa)	Elastik Modülü (GPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Basma Dayanımı (MPa)
Makrofil	Ağırlıkça %78, Hacimce %55	10–50 μm	100	-	-	236
Mikrofil	Ağırlıkça %35-80, Hacimce %20-59	0.04–0.75 μm	73.5 (±10.9)	3.8 (±0.8)	24.2 (±3.8)	60.7 (±4.0)
Mikrohibrit (Minifil)	Ağırlıkça %72-87, Hacimce %58-74	0.6-1 μm ve 0.04 μm	116.6 (±23.9)	7.3 (±2.3)	32.5 (±8.0)	79.0 (±3.2)
Nanohibrit (Nanofil)	Ağırlıkça %72-87, Hacimce %58-71	0.4-0.9 μm ve 0.005-0.01 μm	125 (±19)	8.9 (±0.8)	40.5 (±8.3)	78.4 (±2.5)

3.3 Kompozit Restoratif Malzemelerin Yapısı

Dental kompozitler, iki veya üç fonksiyonel gruba sahip monomer sistemlerinin polimerizasyon reaksiyonları ile çapraz bağlanması sonucu oluşur. Dental kompozitler silanlanmış silika, cam/cam seramik ve seramik gibi çeşitli inorganik esaslı destekleyici faz sistemleri içermektedir. Dental kompozitlerin yapısında bulunan bileşenler Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3. 2 Dental kompozitlerin yapısında bulunan bileşenler

Organik Matris
İnorganik Destekleyici Faz
Başlatıcı Sistemler
Bağlayıcı Ajanlar
Polimerizasyon İnhibitörleri
Renk Pigmentleri
Çürük İnhibe Edici Ajanlar
UV Absorblayıcı
Yüzey Aktif Malzemeler
Stabilizatörler
İnceltici Ajanlar

3.3.1 Organik Matris

Organik matris (reçine), bileşiğin kimyasal olarak aktif kısmıdır. Başlangıçta sıvı monomer, radikallerin eklenmesiyle sert bir polimere dönüşür. İlk kullanılan metakrilatlar, dönüşüm sırasında yüksek polimerizasyon büzülmesine ve mikro sızıntıya neden olmuştur. Alman araştırmacılar, polimerizasyon büzülmesini

azaltmak için kendi kendine sertleşen metakrilat reçinesine inorganik destekleyici faz sistemleri eklemiştir. Bu çalışmanın in vitro sonuçları oldukça ümit verici olmuştur. Ancak nemin varlığı epoksi reçinenin polimerizasyon süresini olumsuz etkilemiştir [31]. Bu sorunun üstesinden gelmek için Bowen, metil metakrilat gruplarını epoksi reçinesinin uç gruplarına bağlayarak epoksi reçinesini bir dimetakrilata dönüştürerek bisfenol A glisidil metakrilat (BisGMA) adı verilen yeni bir monomer sistemi geliştirmiştir [55]. Bowen'in reçinesi, daha az büzülme göstermiş ve polimerizasyon sırasında çapraz bağlar oluşturma yeteneği önemli avantajlar sağlamıştır [13] [56]. Bununla birlikte, BisGMA'nın yüksek viskozitesi, monomere destekleyici faz eklenmesini ve kompoziti karıştırmayı zorlaştırmıştır. Yüksek viskoziteli BisGMA monomeri, TEGDMA ve UDMA ile seyreltilebilir, ancak seyrelticilerin eklenmesi zincirler arasında daha fazla dönüşüme neden olur [55]. Artan dönüşüm derecesi ve çapraz bağlanma, polimerizasyon büzülmesinin artmasına neden olur. Polimerizasyon büzülmesi dental kompozitlerde karşılaştığımız en büyük sorunlardan biridir [57], [58]. Reçine esaslı dental kompozitlerde en yaygın kullanılan organik matris; BisGMA, TEGDMA, UDMA, HEMA ve BisEMA monomerlerini içermektedir [26]. Son yıllarda, azaltılmış polimerizasyon büzülmesi, iyileştirilmiş kürleme derinliği veya bir dereceye kadar dönüşüm ile geliştirilmiş mekanik özellikler ve estetik görünüm, diş hekimliği ve malzeme bilimi araştırmacıları için öncelikli konular arasındadır.

3.3.2 İnorganik Destekleyici Faz Sistemleri

Reçine esaslı dental kompozitlerde kullanılan, kompozite sertlik, mukavemet ve aşınma direnci sağlayan inorganik yapıdaki bileşiklere inorganik destekleyici faz sistemleri denir. Genellikle dental filler olarak da bilinen bu sistemler diş dolgularında ağırlıkça %70-80 oranında kullanılırlar. Destekleyici faz oranındaki artış ile dental kompozitlerin mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin geliştirilebileceği pek çok çalışmada ortaya konulmaktadır. Dental kompozitlerdeki en büyük problemlerden biri olan polimerizasyon büzülmesi ve su emiliminin de azalmasına sebep olur [61].

3.3.2.1 Mikronaltı Destekleyici Faz Sistemleri

Cilalanabilirlik ve daha iyi estetik görünüm sağlamak için geliştirilen mikronaltı destekleyici faz sistemleri aynı zamanda dental kompozitlerde yüzey aşınma değerlerini en aza indirdiği için tercih edilmektedir [62]. Bu destekleyici fazlar 0,04-0,08 μm partikül boyutuna sahiptir. Destekleyici faz partiküllerinin geniş yüzey alanı, yüzeyi ıslatmak için gerekli olan organik matris ihtiyacını arttırmaktadır. Bu da dolgu içeriğini sınırlayan yüksek viskozite ile sonuçlanmaktadır [63]. Bu destekleyici faz sistemlerini içeren kompozit malzemelerin yüzeyi klinik çalışmalarda kolaylıkla parlatılabilir [33].

3.3.2.2 Cam Fiber

Cam fiberler silis için kum, alümina için kil, kalsiyum oksit için kalsit ve bor oksit için kolemanit gibi hammaddelerin miktarı değiştirilerek çeşitli bileşimlerde üretilir. Bu nedenle, farklı cam fiber türleri, çeşitli miktarlarda silika veya diğer kaynaklar kullanılarak alkali direnci veya yüksek mekanik özellikler gibi farklı performanslar gösterebilir [64].

Tek bir cam elyafı esnek ve yumuşaktır. Bir demet cam elyaf sentetik reçine matrisine yüklendiğinde son derece esnek hale gelirler ve neredeyse hiçbir ağırlıkları yoktur. Dahası, cam elyaflar şeffaftır, bu nedenle estetik diş hekimliği için çok uygundur. Lifler silanlandığında kompozite kimyasal olarak bağlanır ve ayrı bir katman oluşturmaksızın ışıkla sertleştirdikten sonra katı bir tabaka oluştururlar. Fiziksel özellikleri ve iyi adaptasyonları nedeniyle ağız içi florada iyi bir direnç gösterirler. Cam elyaflar modern estetik diş hekimliğinde hem doğrudan hem de dolaylı uygulamalar için kullanılmaktadır [65].

Bazı uygulamalarda, seramikler ve cam fiber, dayanıklılık, esneklik ve estetik taleplerini karşılayabilen 3 üniteli bir köprü oluşturmak için de bir araya getirilebilir. Ayrıca cam fiberlerin kullanıldığı molar kronlar tatmin edici uzun vadeli performans göstermiştir [66],[67].

3.3.2.3 Biyoaktif Destekleyici Faz Sistemleri

Koruyucu dental materyaller, diş ve destek dokudaki hastalıkları veya yaralanmaları önlemek için tasarlanmıştır. Restoratif tedavi sonrasında tekrarlayan ikincil çürüklerin varlığı araştırmacıların önleyici tedavi yöntemleri ve koruyucu malzemelere yönelmesini sağlamıştır. Bu durum dolgu malzemesinin tipinden bağımsız olup zamanla dolgu malzemesinin aşınması ve dolgunun etrafında oluşan boşluklarda meydana gelen plak birikmesiyle ikincil çürük oluşumuna sebep olmaktadır. İkincil çürük oluşumunu azaltmak için yapılan bir uygulama antibakteriyal aktiviteye sahip yeni materyallerin dolgu malzemesine ilave edilerek, mine ve komşu bölgelerde oluşabilecek demineralizasyonun önlenmesi ve bu bölgedeki yapıların remineralizasyona teşvik edilmesi üzerinedir [49]. Bu nedenle antibakteriyal etkiye sahip mine remineralizasyonunu kolaylaştıracak kompozit malzemeler gereklidir. İkincil çürüklere bağlı demineralizasyon oranını azaltmak ve diş dokusunun asit saldırısına karşı direncini arttırmak için en sık tercih edilen iyonlar; kalsiyum, fosfat ve florürdür. Silikat simanların piyasaya sürülmesiyle birlikte restoratif materyallerde florür salınımının remineralizasyon oranını arttırdığı ve ikincil çürük oluşumunu önleyebildiği savunulmuştur. Florür iyonları salındığında, restorasyon-diş yüzeyi ara yüzeyinde ve çevresinde sıvı fazı doyurabilir. Bu da kalsiyum florür (CaF_2) kristallerinin çökelmesine neden olarak demineralizasyon olasılığını azaltır ve remineralizasyon sürecini hızlandırır. Bu süreç biyoaktif bir süreç olarak kabul edilebilir [68]. Yüksek florür konsantrasyonları ise bakteriyel metabolizmayı durdurarak ve plak büyümesini etkileyecektir [69]. Cam iyonomer simanlar (GIC, RMGIC) ve kompomerler, günümüzde florür salımında kullanılan başlıca malzemelerdir. İlk günlerde GIC malzemelerinden salınan florür miktarı başlangıçta yüksektir ve sonraki aylarda oldukça hızlı bir şekilde düşerek nihayet stabilize olur [70].

Son yıllarda ise yüzey ön reaksiyonlu cam iyonomer (SPRG) dolgu, restoratif materyallere biyoaktif fonksiyonlar kazandırmak için önceden reaksiyona girmiş cam iyonomer teknolojisi ile geliştirilmiştir [71]. SPRG dolgu, floralüminosilikat

cam ve alüminyum (Al^{+3}), borat (BO_3^{-3}), sodyum (Na^+), silikat (SiO_3^{-2}), Sr^{+2} ve florür (F^-) gibi altı iyon salma kabiliyetine sahip bir poliakrilik asit çözeltisinden oluşur. Ayrıca çalışmalar, SPRG'den salınan iyonların potansiyel antibakteriyel etkilerle ilişkili olduğunu, ancak etkilerin bakteriyel adezyonu ve hatta biyofilm oluşumunu inhibe etme açısından sınırlı olduğunu göstermiştir [72][73].

Zwitteriyonik malzemeler hem katyonik hem de anyonik gruplara sahip kimyasal yapılar içerir ve kirlilik önleyici özellikleri nedeniyle biyomalzeme olarak kullanılmıştır [9], [10], [11]. 2-metakriloiloksietil fosforilkolin (MPC), en popüler zvitteriyonik malzemelerden biridir; proteinlerle etkileşimi en aza indirerek elektrostatik çekim yoluyla protein adsorpsiyonunu ve bakteriyel yapışmayı büyük ölçüde inhibe edebilen bipolar fonksiyonel gruplara sahiptir [12], [13]. MPC ortodontik simanlar, dental kompozitler ve dentin bağlayıcı ajanlar gibi dental materyallerde kullanılmıştır [14], [15], [16]. Son zamanlarda, MPC'nin kullanımı, anti-biyo-kirlenme özelliği ile ışıkla sertleşen florür verniğinin uzun ömürlülüğü[17] veya kalsiyum silikat bazlı malzemenin mineralizasyonu [11] gibi özellikler arasındaki sinerjik etkilere ilişkin araştırmalarla genişlemiştir. Özellikle Kwon ve ark.[11], kalsiyum silikat esaslı malzemelerin biyoaktif bileşenleri ile ağırlıkça %1,5-%10 arasındaki konsantrasyonda MPC ilavesiyle sinerjik etki gözlemlenmiştir. Çalışma, yalnızca kalsiyum silikat bazlı malzemeye antibakteriyel özelliklerin eklenmesini değil, aynı zamanda bileşenlerin zwitteriyonik doğası nedeniyle biyoaktif özelliklerde bir artış olduğunu da göstermiştir.

Günümüzde hala ikincil çürüklerin oluşumunu engelleyerek remineralizasyonu destekleyen çeşitli malzeme araştırmaları devam etmektedir. Bu gereksinimi karşılamada biyoaktif malzemelerin kullanımı önemlidir.

3.3.2.4 Radyoopak Destekleyici Faz sistemleri

Diş hekimlerinin mevcut kullandığı ekipmanlarla çekilen bir röntgen fotoğrafında, diş hekiminin mevcut bir diş dolgusunu görmesi veya dolguyu çevreleyen diş malzemesinden ayırt edebilmesi mümkün değildir. Mevcut dolgunun incelenmesi, özellikle dolgu uzun bir süre yerinde kaldıktan sonra yalnızca

yüzeysel olarak mümkündür. Kenarlarda marjinal boşlukların veya çatlakların oluşması, çevreleyen diş materyalindeki değişiklikler ve materyal kaybı, radyoopak olmayan dental kompozisyonlarla diş hekimi tarafından kontrol edilemez; bu nedenle, bu tür bileşimler hastanın dişlerine zamanla zarar verebilir. Ayrıca, görülmesi zor konumlara (örneğin aproksimal bölgede) neden olabilen fazla dolgu malzemesinin bir X-ışını fotoğrafında görünmüyorsa keşfedilmesi genellikle zordur. Bu nedenlerle dental materyallerin radyoopasitesi, dental restoratif materyalleri diğer diş ve çevre yapılardan ayırt etmek için önemlidir. Başka bir deyişle optimum bir uygulama için radyoopak diş bileşimleri insan dentinine göre daha fazla X ışını görünürlüğüne sahip olmalıdır. Radyoopak katkı maddelerinin örnekleri arasında ise baryum sülfat, zirkonyum oksit veya lantan oksit bulunur. Bu örneklerin yanı sıra hafniyum oksitleri ve lantanid serisi metalleri içeren seramik dolgu bileşikleri de bu amaçlarla kullanılırlar [74],[75],[76].

3.3.3 Bağlayıcı ajanlar

Dental reçine kompozitlerinde organik, faz tipik olarak monomerden üretilir. Destekleyici faz ise, daha yumuşak organik fazın mekanik özelliklerini geliştirmek için tasarlanmıştır ve genellikle farklı bileşimlere, boyutlara ve boyut dağılımlarına sahip cam/cam seramik veya seramik partiküllerden oluşur [77].

Kompozit yapısına gelişmiş özellikler kazandırmak ve doğal dişlerin organik-inorganik faz bütünlüğüne daha yüksek oranda benzerlik gösteren kompozit yapıların üretimi “silan esaslı bağlayıcı ajanlar” yardımıyla gerçekleştirilebilmektedir. Fazlar arası bağlantıyı sağlamak için silan esaslı bağlayıcı ajanları kullanılır. Bu ajanlar, bir ucu ile organik faza ve diğer bir ucu ile destekleyici fazlara kimyasal olarak bağlanır. Organosilanlardan türetilen bu ajanlar bir ara faz olmasına rağmen kompozitlerin fiziko-mekanik özellikleri üzerinde önemli etkilere sahiptir. Organik faz ile cam esaslı destekleyici faz arasındaki etkili birleşme, dolgu yüzeyini kırılmaya karşı korumak için bozunma süreçlerini yavaşlattır ve ayrıca esnek reçine matrisinden daha sert ve daha güçlü inorganik dolgu partiküllerine sahip matris oluşturur. Silanlama ajanlarının

hidrofobik doğası nedeniyle, kompozitlerin hidrolitik stabilitesi silanlar kullanılarak geliştirilebilir. Saraçoğlu ve ark. 2004'de seramiklere uygulanan yüzey işlemlerinden sonra yüzeydeki gerilim düşerek yüzey bağlanmaya daha yatkın hale geldiğini açıklamışlardır. Barghi, 2000 yılında silan uygulanmasının birçok seramik tipi için gerekli olduğunu ayrıca silika esaslı seramiklerde rezin bağlanmasında çok önemli rol oynadığını belirtmiştir [78].

Silanlar sınıfsal olarak organik moleküllere dahil olup; bir veya daha fazla silikon atomu içermektedir. Fonksiyonlarına ve substratlarına göre "primerler" veya "bağlayıcı ajanı" olarak adlandırılırlar. Diş hekimliğinde kullanılan silanlar genellikle %90-95 etanol veya isopropanol solüsyonları olarak kullanılır. Metakrilik reçine esaslı diş kompozitlerinde, polimerik matris ile takviye dolgu maddesi arasındaki yapışma genellikle silan bağlama maddesi, 3-metakriloksipropiltrimetoksisilan kullanılarak elde edilir [79].

Silanların organik ve inorganik substratların arayüzeyinde bağlayıcı ajanı olarak görev yapabilmesi ve seramik yüzeyleri ile kimyasal olarak etkileşebilmesi için, önce hidrolize (aktive) olmaları gerekmektedir. Asetik asit genellikle silanı aktive etmek için kullanılmaktadır. Silanın hidroksil grupları, seramik yüzeyinde bulunan hidroksil grupları ile reaksiyona girer. Bununla beraber karşıt hidroksil grupları birbirleri ile hidrojen bağı aracılığı ile etkileşime girer. Kondenzasyon polimerizasyonu reaksiyonuyla (suyun kaybı) seramik ile silan arasında kovalent bağlanma oluşur. Bu durumda silan sadece porselen yüzeyine direk bağlanmakla kalmaz; aynı zamanda her bir silan molekülü diğer bir moleküle bağlanarak seramik yüzeyinde polimer ağı oluşturur. Kondenzasyon polimerizasyonunun temel prensibi suyun tamamen yok olmasıdır. Bu prensip silanın seramiğe tam olarak bağlanabilmesini sağlayarak önemli bir rol oynamaktadır. Molekülün inorganik ucu seramik yüzeyine kimyasal olarak bağlanırken; diğer uçta yer alan metakrilat grubu ise serbest radikal ilave polimerizasyon aracılığı ile rezin esaslı dental materyal ve adezivlerin metakrilat grupları ile bağlanmaktadır [78],[80].

Dolgunun istenilen etkiyi sağlayabilmesi için dolgu yüzeyinde emilen silan miktarı optimum olmalıdır. Dolgu yüzeyinde oluşan emilmemiş silan kaplaması, reçineyle

yetersiz bağlanmaya yol açarak, homojen olmayan dolgu dispersiyonuna, artan viskoziteye ve elde edilen kompozitlerin düşük mekanik özelliklerine neden olur. Yani optimal miktarı aşan silan, mekanik özelliklerde de bozulmaya neden olabilir [77].

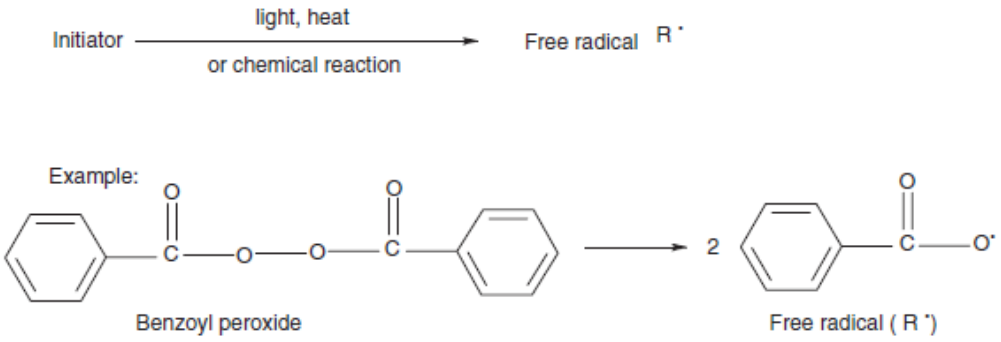
Özetle, silan esaslı bağlayıcı ajanları, organik matris ile destekleyici faz arayüzünde ara yüzey yapışmasını iyileştirmek, işleme sırasında viskoziteyi azaltmak, sürekliliği sağlamak, yüzeylerin katalitik etkisini değiştirmek ve destekleyici faz dağılımını iyileştirmek için kullanılmaktadır [81],[82].

3.3.4 Başlatıcı Sistemler

Dental kompozitlerde kullanılan başlatıcı sistemlerin görevi reçineyi sertleştirmek ve çapraz bağlanmayı sağlamaktır. Polimerizasyon reaksiyonlarında kimyasal ve fotobaşlatıcılar olmak üzere iki tip başlatıcı kullanılmaktadır.

3.3.4.1 Kimyasal Başlatıcılar

Kimyasal kürleme, oda sıcaklığında organik peroksit ve organik aminin reaksiyona girmesi sonucu serbest radikaller üretmesi ile gerçekleşir. Bu da karbon çift bağlarına saldırır ve polimerizasyon işleminin gerçekleşmesini sağlar [83]. Genellikle kimyasal başlatıcı benzoil peroksit (BPO) içeren katalizör ve N, N-dimetil-p-toluidin içeren aromatik bir üçüncül amin grubundan oluşur. Üçüncül amin grubu, ortam sıcaklığında BPO'nun ayrışmasını indüklemek için gereklidir. Tablo 3.3'de kimyasal başlatıcı sistemleri görülmektedir.

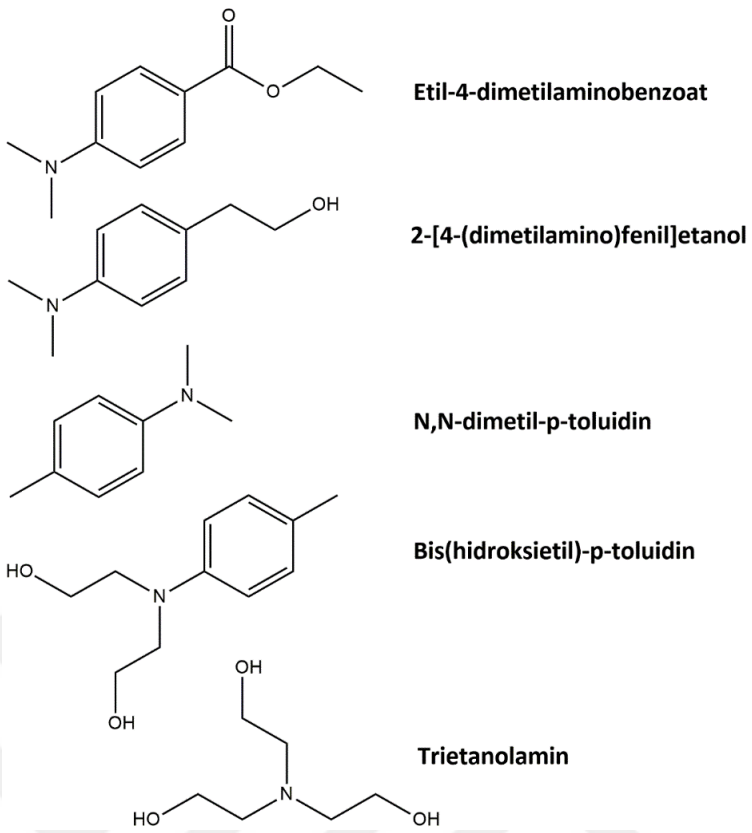


Şekil 3. 2 Benzoil peroksitin serbest radikal oluşumu [84]

Tablo 3. 3 Kimyasal başlatıcı sistemleri [33]

Katalizör	Aktifleştirici
Dibenzoil peroksit	Tersiyer aromatik aminler 4-(*N,N*-Dimetilamino)fenentil alkol
Organik peroksitler	Kobalt tuzu
Hidroperoksitler	Tiyoüre
Peroksitler	Askorbik asit
Barbitürik asit	Cu^{2+} Cl^{-} bileşikleri
Aril borat	Asit
Tri-n-n-bütilboran	Oksijen

Peroksit-amin sistemlerinde peroksit başlatıcılar ve amin grubu içeren hızlandırıcılar kullanılır. Peroksit gruplarına örnek olarak benzoil peroksit (BPO) ve dibenzoil peroksit verilebilir. Amin grubunda sık kullanılan hızlandırıcılar arasında etil-4-dimetilaminobenzoat (EDMAB), *N,N*-dimetil-*p*-toluidin ve trietanolamin gösterilebilir. Barbürik asit esaslı başlatıcılar ise, vücut üzerinde zararsız olması ve ticari olarak hazır sistemler olduğundan dental kompozitlerde sıkça kullanılır. Bu sistemlere örnek olarak 1-Benzil-5-fenilbarbitürik asit verilebilir.



Şekil 3. 3 Amin grubu hızlandırıcıların kimyasal yapısı [33]

Boran ve borat esaslı başlatıcı sistemleri kimyasal olarak çok aktiftirler ancak kimyasal olarak kararlı bir yapıda olmadıkları için daha az tercih edilirler. Bu başlatıcılara örnek olarak trietilboran verilebilir. Bu başlatıcı sistemi, metil metakrilatların polimerizasyonunu hızlı bir şekilde başlatır. Hibrit başlatıcı sistemleri epoksi ve akrilik grubu içeren monomerlerin bir karışımıdır. Akrilik grup içeren monomerler radikalik reaksiyon ile kürlenirken, epoksi içeren monomerler katyonik reaksiyon ile kürlenirler.

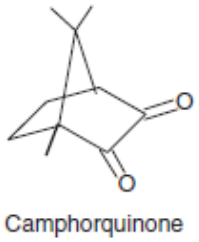
3.3.4.2 Fotobaşlatıcılar

Reçine esaslı dental kompozitlerin çoğunu polimerize etmek için ışıkla sertleşebilen fotobaşlatıcılara ihtiyaç vardır. Polimerizasyonda kullanılan başlatıcı çeşidine uygun olarak UV ışığın dalga boyu seçilir. Fotobaşlatıcılarda bu dalga boyu aralığında ışık tercih edilmesinin nedeni klinik uygulamalarda hasta açısında herhangi bir yan etki oluşturmamasıdır. Standart kürleme ünitesi olarak kuvars-tungsten halojen (QTH) kullanılırken son yıllarda QTH'nin yerini ışık yayan diyot

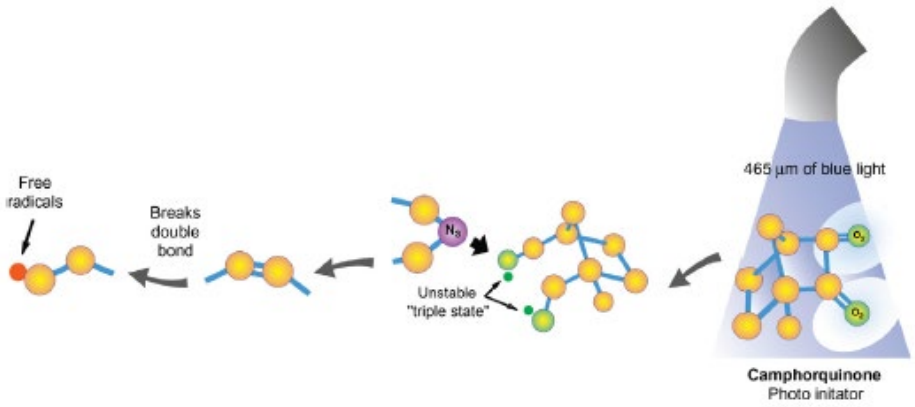
(LED) cihazları almaktadır. LED kürleme üniteleri çok dar bir dalga boyu aralında ışık yayar. LED kürleme üniteleri ışık yayınımı sırasında enerjinin %10 ile %15'ini ışık enerjisine dönüştürürken, QTH sadece %7'sini ışık enerjisine dönüştürebilir [34]. Lambanın emisyon spektrumları ile örtüşen absorpsiyon spektrumlarına sahip fotobaşlatıcıların seçilmesi esastır. LED kürleme cihazlarında, geniş emisyon spektrumu 380-480 nm arasında maksimum emisyonla 380 ile 515 nm arasındadır. Emilim aralığı ise 400-500 nm (λmax = 470 nm) arasındaki görünür mavi ışığa karşılık gelir [85]. Fotobaşlatıcılar kompozite genellikle %0,1 ile %1 oranında ilave edilirler.

Kamforkinon

Kamforkinon dental kompozit formülasyonlarında en sık kullanılan ve mavi dalga boyu aralığında bulunan fotobaşlatıcıdır. Şekil 3.4'de kamforkinonun kimyasal yapısı gösterilmektedir. Kamforkinon 166,2 molekül ağırlığına sahip di-2,3-diketo-l, 7, 7-trimetilnorkamptandır ve tepe noktası 469 nm civarında olan emilime sahiptir. Her ne kadar dental kompozitlerde en çok kullanılan fotobaşlatıcı olsa da kompozite sarı renk vermesi kompozitin rengini olumsuz etkileyebilmektedir. Ayrıca pik emiliminin görünür ışıkta olması, ortam koşullarında floresan lambanın altında fotopolimerizasyonun başlamasına ve kısa bir çalışma süresi vermesine neden olur. Bu da komforkinon kullanılırken yaşanan en büyük sorunlardan biridir [59]. Şekil 3.5'de kamforkinonun ışık aktivasyonu ile serbest radikal oluşumu görülmektedir.



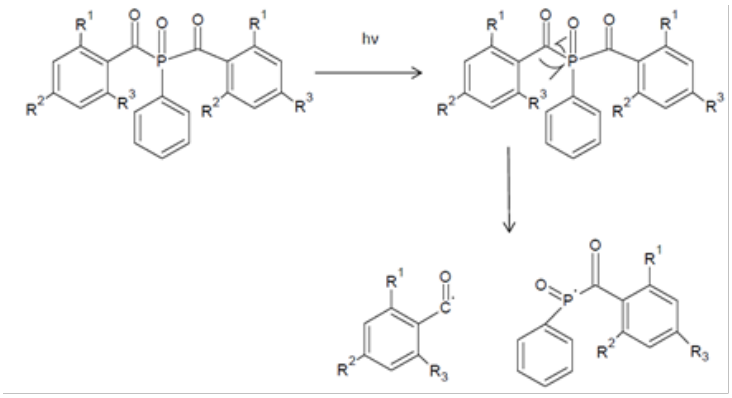
Şekil 3. 4 Kamforkinonun kimyasal yapısı [84]



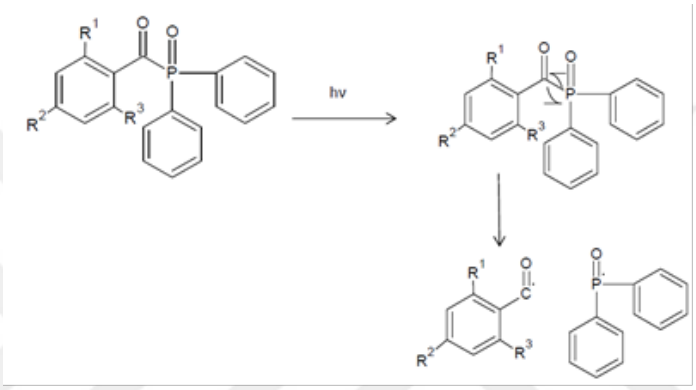
Şekil 3. 5 Kamforkinonun fotopolimerizasyon ile serbest radikal oluşumu [59]

Fosfinoksit

Katyonik polimerizasyon genellikle difeniliyodonyum, trifenilsülfonyum ve alkoksipridinyum gibi bazı onyum tuzları fotobaşlatıcıların kullanımına dayanmaktadır. Onyum tuzların emilimi (~300 nm) çok düşüktür bu nedenle tuz yapısına kromoforlar ilave edilmelidir. Bu işlemler çok aşamalı sentetik ve saflaştırma işlemleri gerektirmektedir. Kamforkinonda meydana gelen sarı rengi ortadan kaldırabildikleri için özellikle beyazlaştırılmış dişlerde difeniloksit gibi açilfosfin oksitler (APO) ve 9-antrasen (BAPO) reçine esaslı dental kompozitlerde tercih edilebilir. APO, organik iki serbest radikal üretmek için karbonil fosfor bağında α-yarılmaya maruz kalır ve UV görünür ışık aralığında gelişmiş absorpsiyon gösterir. Emilimin tepe noktası 350-380 nm civarındadır. BAPO; stiren ve akrilat gibi monomerlerin polimerizasyonunu başlatmada çok iyi kabilite ve reaktivite gösterir. Şekil 3.6'da BPO ve APO fotobaşlatıcılarına ait α-klevajı gösterilmektedir. Ayrıca bu grupta yer alan Lucirin-TPO (2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfin oksit) ve fenilpropandin fotobaşlatıcıları bir halojen veya polidalga ışık kontrol üniteleri ile kürlendiğinde TPO, Kamforkinona göre daha yüksek dönüşüm derecesine sahiptir. TPO, ekstra beyazlık istenen reçine kompozitleri için kullanışlıdır. Emilimi yaklaşık olarak 380-425 nm aralığındadır [59].



(a)



(b)

Şekil 3. 6 Fotobaşlatıcılar için meydana gelen α-klevajı a) BPO, b) APO

3.3.5 Diğer Katkı Maddeleri

3.3.5.1 İnhibitörler

Dental kompozit dolgularda polimerizasyon inhibitörü olarak en sık kullanılan malzemeler hidrokinon monometil eter veya 2,6-metilfenol gibi fenollerdir. Bu malzemeler çok az miktarlarda ilave edilir ve kompozitin kimyasal kararlılığını ve raf ömrünü arttırılması sağlanır.

3.3.5.2 Antibakteriyel Ajanlar

Dental çürükler, minerali çözündüren bakteriyel metabolizmanın neden olduğu mine ve dentine yayılan bakteriyel bir hastalıktır. Antibakteriyel ajan içiren dental materyaller, dişler ve destek dokulardaki hastalıkları önlemek için tasarlanmıştır.

Bu malzemelerin en yaygın kullanımı dental çürüklerin önlenmesidir. Ana sorunlardan biri bakteriyel biyofilm oluşumudur. Restoratif kompozitler zamanla mine ve diğer restoratif materyallere kıyasla daha fazla biyofilm biriktirir. [49]. Biyofilm oluşumu ve bakteri büyümesinin farklı antibakteriyel maddelerle, örneğin QAM, inorganik nanopartiküller (NP) veya doğal florür ürünleri [50] ile önlenebileceği bilinmektedir.

3.3.5.3 Renklendirici Ajanlar

%1 veya daha az oranda dental kompozite ilave edilen ve kompozitin renklendirilmesini sağlayan ajanlardır. Bu malzemeler genellikle radyoopaktır. Ba, ZrO_2 ve Sr gibi malzemeler dental kompozite radyoopak özellik kazandırmak için eklenebilmektedir.

3.3.5.4 Termokromik Boyalar

İnsanlarda diş renkleri farklılık göstermektedir. Her bir bireyin kendine özgü bir diş rengi olup, bu renk diyete bağlı olarak da değişebilir. Uygulanacak kompozit renginin belirlenmesi için Vita renk skalası (Şekil 3.7) gibi çeşitli skalalar kullanılır. Renklendirme amacıyla termokromik boyalar veya pigmentler kullanılmaktadır. Bu malzemeler dental kompozite ağırlıkça %0,1-0,5 oranında ilave edilir. 3-dietilamino-6-metil-7-klorofuran, 3,3'-bis(p-dimetil-aminofenil)-7-fenilaminof¬loran ve 3-dietil-amino-6-metil-7-fenilamino-floran gibi floranlar ve kumarinler dental kompozitte termokromik boya olarak kullanılan başlıca malzemelerdir.



Şekil 3. 7 Vita renk skalası (A1-D4)

4
DESTEKLEYİCİ FAZ SİSTEMLERİ

Günümüzde dental kompozitlere olan ihtiyacın giderek artması, bu kompozitlerde kullanılan destekleyici fazlar üzerine yapılan çalışmaların da paralel olarak artmasına sebep olmuştur. Reçine kompozitlerinin mekanik olarak güçlendirilmesinde dolgu malzemelerinin morfolojisi, partikül boyutu ve bileşimi önemli bir etkiye sahiptir. Organik fazın, kompozit malzemelerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi yadsınamaz olsa da destekleyici fazların kompozit bileşimindeki oranı göz önüne alındığında mekanik özelliklere etkisi daha fazladır. Destekleyici fazların morfolojisi ve konsantrasyonun etkisini inceleyen bir çalışmada, bu özelliklerin kompozit yapıların mekanik özellikleri üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu dahası bu malzemelerin kompozitin klinik performansını belirlediği sonucuna varılmıştır [86]. Destekleyici faz sistemleri daha önce de bahsedildiği üzere nano boyutlu, mikron altı boyutlu, mikro boyutlu ve/veya bu yapıların karışımı ile hibrit olarak kompozitlerde kullanılabilir. Farklı boyut dağılımlarına ek olarak destekleyici faz sistemleri halkasal, iğnemsi (whisker), çubuksu, düzensiz, fiber gibi farklı morfolojik yapılara da sahip olabilir [87][88]. Destekleyici faz sistemlerinin boyut dağılımı ve morfolojik yapısı bu sistemlerin kompozitlere yüklenme yüzdesini belirler ki bu da kompozitlerin mekanik dayanımlarını etkiler. Bu bölümde destekleyici fazın karakteristik özelliklerinin kompozitin özellikleri üzerine olan etkisi incelenecektir.

4.1 Destekleyici Fazların Morfolojik Özelliklerinin Kompozit Üzerine Etkisi

Dental kompozitlerde mekanik özellikleri arttırmak ve kırılma tokluğunu iyileştirmek için yüksek mukavemetli ve yüksek elastik modüllü fiber yapılar ile takviye edilmiştir. Bu tür fiber malzemeler arasında polimer fiberler [89], silika ve cam fiber [90],[91], seramik whisker [92] ve karbon nanotüpler [8] yer

almaktadır. Tablo 4.1'de destekleyici fazların morfolojik özelliklerinin kompozit üzerine etkisine ait bilgiler verilmiştir.

Whisker

Whisker destekleyici faz sistemleri metal oksitlerden seramik ve karbürlere kadar çeşitlilik göstermektedir. Bunlar; hidroksiapatit, çinko oksit ve zirkonya/silika gibi malzemelerdir. Dental kompozitleri güçlendirmek için seramik esaslı whisker yapısındaki destekleyici faz sistemleri kullanılmıştır. Bu yapılar, fiber yapıdaki destekleyici fazlardan daha küçük partikül boyutlarına sahiptir. Partikül boyutunun küçülmesiyle birlikte mukavemet ve kırılma direnci artmaktadır. Xu ve ark. tarafından sadece whisker morfolojisine sahip ya da silika nanopartiküller kaynaştırılmış whisker morfolojisi olmak üzere iki farklı partikül bileşimine sahip destekleyici faz sistemlerinin kompozitin özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Silika ile kaynaştırılmış whisker, sadece whisker morfolojisine sahip destekleyici faza kıyasla aşınma derinliğinde %33 azalma gösterdiği ve kompozitlerin eğme dayanımının neredeyse iki katına çıktığı bildirilmiştir. Sertlik haricinde bu destekleyici faz sistemleri kompozitin mekanik özelliklerini önemli ölçüde geliştirmektedir [55]. Ayrıca whisker morfolojisine sahip silika esaslı cam seramiklerin yüzeylerinin ısı ile pürüzlendirilmesi silanlanma işlemini kolaylaştırarak yapının organik matrise daha iyi tutunmasını sağlar. Bu yöntem, mevcut dental kompozitlere kıyasla kompozitin eğilme mukavemetini iki kat arttırmaktadır. Ancak seramik whisker ve reçine arasındaki kırılma indislerinin uyumsuzluğu yüksek opasiteye sebep olur. Bu da seramik whisker uygulamasını sınırlandırmaktadır [92].

Fiber

Kompozit restorasyonlar; çiğneme sırasında oluşan kuvvetlere, restorasyonun iç yüzeyinin erken dönemde kırılmaya uğramasına ve restorasyon başarısızlığına neden olan yüksek çekme gerilimlerine maruz kalabilmektedir. Bu eksiklikleri gidermek için şerit şeklindeki fiber takviyeli kompozitler (FTK) tanıtılmıştır [93]. FTK, malzeme tasarım gereksinimlerini karşılayana kadar işlenebilme özelliğine sahip genellikle mühendislik uygulamalarında sıkça kullanılan bir malzemedir.

Elektrospinning yöntemi ile üretilir ve poli (vinil asetat) lifleri, polietilen ve aramid lifleri ve naylon 6 liflerini içerir [55]. FTK malzemelerinin dental alanda kullanımının artmasına karşın sistematik bir çalışma bulunmadığı için klinik davranış tam olarak anlaşılamamıştır. FTK destekleyici fazların mekanik davranışı, partikül içerikli destekleyici faz kullanılan kompozitlere göre daha karmaşıktır ve bu destekleyici fazların özellikleri liflerin hacmine, konumuna ve liflerin yönelimlerine bağlıdır [94]. Dental kompozit malzemeleri güçlendirmek için kullanılan farklı lif birleşimleri kompozit manipülasyonunda değişikliklere neden olmaktadır. Çift eksenli fiber liflerine örgü şekli verilerek kompozite yerleştirilebilir. Bu şekilde yerleştirilen lifler kompozit içerisinde yayılarak birbirinden ayrılır. Dental kompozite yerleştirilen örgü kesildiğinde, fiber iplikler yönlerini korur ve diş kıvrımlarına adapte olduklarından dolayı birbirlerinden ayrılmazlar. Dental kompozitlerde en yaygın kullanılan fiberler cam fiberlerdir. Silika destekleyici fazı ile neredeyse aynı kimyasal bileşim ve kırılma indisine sahiptir. Geleneksel küresel partiküllü destekleyici fazlara göre daha gelişmiş mekanik özelliklere sahip olsa da fiber bloklarının reçine ile tamamen ıslatılması zordur. Bu da nihai üründe boşluklara ve heterojen bir yapıya neden olur [55]. Tek yönlü cam elyaf malzemeler, elyafların sertliğinden dolayı diş kıvrımlarına tam olarak uyum sağlayamaz. Elyaf takviyeli kompozitlerin bilimsel kurgusu iyi olsa da dental uygulamalarda yenidir. Malzeme karakterizasyonu, kürleme kinetiği ve takviye ilavesi ile ilgili hususlar da eksiklikler mevcuttur. Ayrıca kalın bırakılan fiber takviyeyi manipüle etmek zordur. Daha fazla manipülasyon uygulandığında fiberlerde gözle görülür bir kırılma gerçekleşir ve cam fiberin ayrılmasına neden olur. Son zamanlarda ise elektrospinning, sol-jel ve kalsinasyon yöntemleriyle Zirkonya-İtriya (ZrY), Silika-Zirkonya (SiZr) ve Silika-Zirkonya-İtriya (SiZrY) seramik nanofiber malzemelerinin kullanımı öne çıkmaktadır. 100 ile 300 nm arası partikül boyutu dağılımına sahip seramik nanofiberler tetragonal kristal yapıya sahiptir. Dental kompozitlerde destekleyici faz olarak iyi birer aday oldukları düşünülmektedir [17]. Fiberlerin kullanımı kompozitlerin sertlik, eğilme dayanımı ve kırılma tokluğunu arttırmasına rağmen, bu malzemelerin kimyasal stabilitesi, estetik görünümü ve kullanım özellikleri yeterli değildir. Cam fiberler

ile güçlendirilmiş kompozitler, uzun süre suda bekletildikten sonra azalmış mekanik özellik sergilemektedir.

Tablo 4. 1 Destekleyici fazların morfolojik özelliklerinin kompozit üzerine etkisi

Organik Matris		Destekleyici Faz içeriği		Kompozit Özelliklerine Etkisi	Kaynak
Tür	(%ağ)	Tür	Morfoloji		
Bis-GMA TEGDMA BPO MEHQ	48,965 48,965 2 0.07	Silikon nitrür (β-Si_3N_4) whisker, SiO_2, MPTMS ve n-propilamin ile silan	Whisker, Silika ilave edilmiş whisker	Aşınma direnci %33 artmıştır Eğme daynanımı 2 katına çıkmış ve Whisker-reçine uyumsuzluğu yüksek radyoopasiteye sebep olmuştur	[95]
Bis-GMA TEGDMA	67 33	SiO_2, Bis-GMA/PMMA ile modifiye edilmiş E-cam fiber, Silanlanmış $BaAlSiO_2$	Fiber	Küresel partiküllü restoratif kompozitler ile karşılaştırıldığında polimerizasyon büzülmesi ve mikro sızıntı değerleri geliştirilmiş	[96]
Bis-GMA TEGDMA CQ 4-EDMAB	50 50 0.5 0.5	SiO_2, A-174 ile muamele edilmiş SiO_2	Küresel	Küresel dolgu oranı arttıkça kompozitin elastisite modülü, eğme ve basma dayanımı artmıştır.	[97]
Bis-GMA TEGDMA UDMA CQ	0.33	Ba-Al-B-silikat cam, SiO_2, A-174 ile muamele edilmiş SiO_2	Düzensiz	Düzensiz şekilli partiküller tek başına yeterli aşınma direncine sahip değildir. Küresel ve farklı partikül boyutlarıyla desteklendiğinde daha iyi aşınma direnci gösterir.	[98]

Küresel

Mukavemet, tokluk ve aşınma direnci gibi kompozit performans özelliklerini iyileştirmek için kullanılan geleneksel destekleyici faz yapılarıdır. Suzuki ve ark. küçük boyutlu küresel şekilli partiküllerin, daha büyük ve düzensiz şekilli olan partiküllere göre daha iyi aşınma direncine sahip olduğunu ve küresel şekilli partiküller de kırılma mukavemetinin daha yüksek olduğu bildirmiştir [99]. Yapılan bir çalışmada kullanılan destekleyici faz sistemlerinde sadece partikül

şekli ve boyutu açısından farklılık gözlenmiş, küresel partiküllerin düzensiz partiküllere göre daha dar bir partikül boyutu dağılımına sahip olduğu görülmüştür. Ancak test edilen farklı partikül boyut dağılımına sahip numunelerde partikül dağılımının büzülme davranışı üzerindeki etkisinin belirsiz olduğu belirtilmiştir.

Düzensiz

Kyo-Han Kim ve ark yaptığı bir çalışmada önceden polimerize edilmiş, düzensiz şekilli hem önceden polimerize edilmiş hem de düzensiz şekilli ve küresel partikül olmak üzere dört farklı partikül morfolojisine sahip destekleyici faz partiküllerini sınıflandırmış ve morfolojilerin mekanik özelliklere etkisini incelemiştir. Önceden polimerize edilmiş destekleyici faz partikülleri içeren kompozitlerin, diğer kompozitlere göre önemli ölçüde daha düşük eğilme mukavemeti ve elastisite modülüne sahip olduğu görülmüştür [88]. Düzensiz partiküllerin geniş boyut dağılımı, partiküller arası matris miktarında azalmaya neden olabilmektedir. Bu etkiyi arttıracak iki veya üç farklı düzensiz partikül boyut dağılımı içeren destekleyici fazlar tek partikül boyut dağılımına sahip destekleyici fazlardan farklı özellikler göstermektedir. Düzensiz yapıda 400 ile 1600 nm partikül boyut dağılımına sahip destekleyici faz içeren kompozitler, genel olarak karışımdaki en büyük partikül boyutu ile aynı boyuttaki destekleyici faz bileşimine karşılık gelen tek partikül boyut dağılımına sahip kompozite göre benzer büzülme-stres değerleri göstermektedir. Düzensiz destekleyici faz partiküllerinin yüzey alanı, benzer boyutlu bir küresel parçacığınkinden önemli ölçüde daha fazladır.

4.2 Destekleyici Faz Partikül Boyutu ve Dağılımının Kompozitin Özellikleri Üzerine Etkisi

Destekleyici faz sistemlerinin boyutu ve dağılımı, malzemenin hem radyoopasitesini hem de mekanik özelliklerini etkiler, özellikle cilalanabilirlik ve parlaklık gibi kullanım özelliklerini değiştirebilmektedir [100].

Makro boyut

Geleneksel dental kompozitler yaklaşık olarak 10-50 μm arasında partikül boyutuna sahiptir. Bu makro boyuta sahip kompozitlerin mekanik özelliklerinin iyi olmasına karşın cilalanabilirliği zor ve yüzey düzgünlüğünü korumak imkansızdır.

Mikro boyut

Makro boyutlu kompozitlerdeki olumsuzlukları gidermek ve estetik bir görünüm elde etmek amacıyla mikro boyutlu destekleyici faz sistemleri geliştirilmiştir. Mikro boyutta destekleyici faz içeren kompozitlerin cilalanabilirlik özellikleri iyidir ancak nispeten düşük destekleyici faz yükleme oranına sahiptir. Bu nedenle mekanik özellikleri zayıftır ve yeterli mukavemet sağlanmamaktadır [54].

Nano boyut

Nano boyutlu destekleyici fazlar 5-100 nm partikül boyutuna sahiptir. İyi parlatma ve estetik bir görünüme sahip olmanın yanında aşınma özellikleri de geliştirilmiştir. Nano partiküller, yüksek yüzey enerjileri nedeniyle kendi aralarında ve diğer partiküllerle çok iyi bağ kurarlar. Son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda nano partiküllerin kompozite eklenmesiyle eğme dayanımı, kırılma tokluğu ve arayüzey bağlantısının iyileştiği bildirilmiştir [101].

Mikrohibrit

Mikro boyuttaki destekleyici faz sistemlerinin kompozite düşük yükleme sorununun çözülebilmesi için geliştirilmiştir. Mikrohibrit destekleyici faz sistemleri 0.6-1 μm ve 40 nm partikül boyutlarına sahiptir. Bu malzemeler güç ve cilalanabilirlik kombinasyonuna bağlı olarak çoğu ön ve arka restorasyonlarda kullanılabilir olması nedeniyle evrensel kompozitler olarak ifade edilir. Mikrohibrit kompozitler; iyi aşınma, cilalanabilirlik ve estetik görünüm gibi üstün özelliklere sahiptir.

Nanohibrit

Nanohibrit kompozitler; nano boyut ve mikro boyutta olmak üzere iki çeşit partikülden oluşmaktadır. Mikrohibrit destekleyici faz sistemlerinin içeriğindeki

nano partikül oranının arttırılması ve minifil destekleyici faz miktarının azaltılması ile elde edilmektedir. Genel olarak nanohibritleri mikrohibritlerden ayırt etmek zordur. Bu destekleyici fazlar daha iyi yüzey yapısına, parlaklık ve cilalanabilirliğe sahiptir. Eğilme mukavemeti ve elastik modülü gibi özellikleri mikrohibrit kompozitlere benzerdir. Bazı araştırmacılar son 2 ve 4 yıldır yapılan klinik çalışmalarda, mikrohibrit ve nanohibrit kompozitlerin sınıf II kavite için benzer özellikler sergilediklerini ve mikrohibrit kompozitlerin daha iyi marjinal adaptasyona sahip olduğunu belirtmiştir. Bindu ve ark., mikrohibrit ve nanohibrit destekleyici faz sistemlerinin kompozitlerin mekanik davranışları üzerindeki etkisini incelenmiş ve sırasıyla iki silika destekleyici faz partikül boyutu 7 nm + 2 μm ve 14 nm + 2 μm kullanılmıştır. Nanohibrit kompozitler ~263 MPa basma dayanımına değerine sahipken, mikrohibrit kompozitler ~235 MPa basma dayanımına sahiptir. Benzer şekilde nanohibrit kompozitler ~55 MPa eğme dayanımı değerine sahipken, mikrohibrit kompoitler ~35 MPa eğme dayanımı değerine sahiptir. Sonuç olarak, nanohibrit kompozitlerin mekanik özelliklerinin mikrohibrit kompozitlere kıyasla daha iyi olduğu görülmektedir [102].

Nanoküme

Dental kompozitlerin estetik görünüm ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için son yıllarda nanoküme olarak anılan destekleyici faz sistemleri geliştirilmiştir. Nanokümeler, SiO2 ve ZrO2 gibi ayrı ayrı dağılmış nanopartiküller ve bunların aglomerasyonlarının kendi kendine birleştirmesiyle elde edilmektedir. Nanoküme destekleyici faz sistemlerini ilk kez 2003 yılında Filtek TM Supreme Universal restoratif kompozit olarak kullanmıştır. Elde edilen nano destekleyici faz içerikli kompozitler hem anterior hem de posterior restorasyonlar için uygulanabilen hibrit kompozitlere kıyasla benzer bir fiziksel-mekanik özellikler sergilerken, mikro dolgulu kompozite göre daha üstün estetik ve cilalanabilirlik özelliği sergilemiştir. Curtis ve ark. ticari mikrohibrit (Filtek Z250), mikroboyut (Filtek Z100 ve Heliomolar), nanohibrit (Grandio ve Grandio Flow) ve nanoküme (FiltekTM Supreme) kompozitlerin mekanik özelliklerini değerlendirmiş ve nanoküme içeren kompozitlerin belirgin bir şekilde üstün performans sergilediğini bildirmiştir [103].

Son yıllarda ticari kompozitlerde kullanılan destekleyici fazların çoğu nano boyutlu partiküllere ve polimerizasyon işlemi sırasında matris ile etkileşim için gerekli olan geniş bir yüzey alanına sahiptir [15,16]. Destekleyici faz partikül boyutu ve şeklinin kompozitin özellikleri üzerindeki etkisi literatürde çok az ilgi görmüştür ve bu alan daha fazla çalışmayı hak etmektedir. Destekleyici faz çeşitliliğinin büzülme-stres üzerine etkileri, destekleyici faz çeşidinin kontrol edildiği ve sınırlı olduğu yerlerde daha kolay incelenmektedir. Üç ve üçten fazla partikül boyut dağılımına sahip destekleyici faz sistemlerinin biraz daha düşük büzülme-stres oranı gösterdiği bildirilmiştir. Bu eğilim, 100 ile 1000 nm küresel partikül boyut dağılımına sahip destekleyici faz sistemlerinde görülmemektedir [27]. Destekleyici faz partiküllerinin boyutu ve dağılımı ilave edildikleri kompozit malzemelerin eğme dayanımı, kırılma tokluğu ve sertlik gibi mekanik özellikler üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

İnsan dentininin ve minesinin mekanik özelliklerinin anlaşılabilmesi, oluşabilecek problemlerin öngörülebilmesi için çok önemli olsa da bu konu hakkında literatürde sınırlı bir bilgi vardır. Kırılmaya karşı direnç, dişler için kritik bir öneme sahiptir. Kırılma tokluğu, bir çatlak oluştuğunda malzemenin mukavemetini tahmin etmek için kullanılan ve malzemenin yeteneğini tarif eden en önemli özelliklerinden biridir. Kritik gerilim yoğunluğu, K_{IC} ile ifade edilir. Uygulanan yük, çatlak boyutu ve geometrisi arasındaki çatlak itici kuvveti ve kırılma tokluğu eşitlenir [104]. Örneğin, açıkta kalan kök yüzeyleri, mine-sementit birleşiminin altında kalan dentinde çentikler sergiler. Bu bölgede meydana gelen lezyonların etiyolojisinin; abfraksiyon, aşınma ve erozyon kombinasyonu barındırdığı düşünülmektedir. Genellikle dişler asite maruz kaldığında erozyon, uygun olmayan diş macunları kullanımında aşınma ve çiğneme işlemiyle ortaya çıkan sürtünmenin neden olduğu abfraksiyon aşınma meydana gelmektedir. Diş de meydana gelen bu sorunlar, genellikle dişin kırıldığı yerlerdir [105]. İnsan dentininin kırılma tokluğu K_c 1.8 $MPa.m^{1/2}$ olduğu bilinmektedir. Kırılma tokluğu testi dental alanda pek çok malzemeye uygulanmaktadır. Çatlak veya kusur içeren malzemelerin davranışları bu yöntemle analiz edilmektedir. Dental kompozitlerin kırılma tokluğu çok önemlidir çünkü amalgamlara kıyasla kompozitlerin daha kısa

ömürlü olmasının ana nedenlerinden biridir. Dental restorasyonlar, karmaşık döngüsel yüklere ve ağız boşluğu gibi değişken biyokimyasal bir ortama maruz kalır. İyi dağılmış nanopartikül boyutuna sahip dental kompozitler daha düzgün gerilim dağılımına sahiptir ve bu da tokluğu arttırır. Organik matris içine destekleyici faz dahil etmek kırılma dayanımı ve gerilme mukavemetini arttırır. Bu nedenle partikül boyutunun, mekanik özellikler üzerinde önemli bir etkisi vardır. Literatürde bulunan pek çok çalışma partikül boyutunun kompozit dolguların kırılma tokluğunu önemli ölçüde etkilediğini bildirmiştir. Tanimato ve ark. göre artan dolgu boyutu, reçine ile modifiye edilmiş cam iyonomerlerin kırılma dayanımını arttırdığını belirtmişlerdir [106].

Asar ve ark. ise, ağırlıkça farklı yüzdelere (%1 TiO_2, %1 ZrO_2, %2 Al_2O_3, %2 TiO_2 ve %2 ZrO_2) ve sırasıyla ortalama 12.4 - 9.6 ve 8.6 μm partikül boyutlarına sahip Al_2O_3, TiO_2 ve ZrO_2 destekleyici faz yapılarının PMMA kompozitlere eklenmesinin önemli ölçüde kırılma tokluğunu arttırdığını bulmuşlardır [107].

Guo ve ark.[17] yaptığı bir çalışmada seramik SiZr ve SiZrY nanofiberleri kullanılmış ve bu destekleyici fazların kırılma tokluğu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Dental kompozitleri güçlendirmek için SiZr ve SiZrY tercih edilme nedeni olarak; zirkonya esaslı seramikleri yüksek tokluğa, iyi kimyasal stabiliteye ve biyouyumluluğa sahip olması gösterilirken, 200 nm den küçük partikül boyutuna sahip nanofiberlerin ise, ışık saçılımını azaltarak mekanik özellikleri ve cilalanabilirliği iyileştirdiği belirtilmiştir. SiZr nanofiberler kompozite eklendiğinde kırılma tokluğunu önemli ölçüde arttırmış ve kırık bölgesinde köprü rolü gördüğünü bildirmişlerdir. Bir dental kompozitte mikro çatlak başladığında SiZr kompozitleri çatlak düzlemi boyunca bozulmadan kaldığı ve uygulanan yükü desteklediği bildirilmiştir. Ayrıca zirkonyumun yarı kararlı bölgelerinden geçerek yayılmaya başlayan bir çatlak oluştuğunda, çatlak ucundaki konsantre stres alanı zirkonyumun tetragonal kristallerinin, stabil ancak daha az yoğun monoklinik zirkonyaya dönüşmesini sağlar. Hacimsel genleşmeyle, çatlağı kapatma ve ucundaki gerilimi azaltma eğilimindedir [108].

Son yıllarda ise, partikül boyutu 20-30 nm arasında değişen ve ortalama çapı 26 nm olan silika nano partikülleri kullanılmaktadır. Kompozite %40 kütle fraksiyonuyla ilave edilen silikanın 1.43 (±0.08) $MPa.m^{1/2}$ kırılma tokluğuna sahip olduğu belirtilmiştir [109]. SiZr içeren kompozitlerde azalan partikül boyutu ve kompozite eklenme oranıyla kırılma tokluğunda bir artış yaşanılacağı düşünülmektedir. Nanopartikül dolgular, mikro-dolgulu polimer kompozitlere kıyasla organik matris içerisine homojen bir şekilde dağıtıldığında kırılma tokluğunu artırır. Özetlemek gerekirse, dolgu partikül boyutu, polimer esaslı dental kompozitlerin kırılma tokluğunu önemli ölçüde etkiler. Dental kompozitlerin bu özelliği, çeşitli faktörlere ek olarak düşük konsantrasyonlarda nanopartikül dolgu maddeleri dahil edilerek geliştirilebilir.

Dental kompozitlerin kırılma tokluğunun yanı sıra eğme dayanımı da kompozitin özelliklerini ve klinik performansını belirlemede önemli bir konudur. Bir malzeme eğme kuvvetine maruz kaldığında malzemenin kırılmadan önce dayanabileceği maksimum gerilmeye eğilme mukavemeti denir. Dental malzemelerin eğilme mukavemeti klinik uygulamalara bağlı olarak değişir. Yüksek çiğneme gerilimlerine maruz bırakılan dolgular için yüksek eğilme mukavemeti istenmektedir. Malzemelerde mevcut olan herhangi bir boşluk veya düzensizlik, numune içinde eşit olmayan gerilim dağılımına neden olacak ve bu da gözlemlenen eğilme mukavemetini etkileyecektir [110]. Dental kompozitlere destekleyici faz olarak seramik esaslı malzemelerin eklenmesi eğilme mukavemetini arttırır. Destekleyici fazların partikül boyutu, reçine esaslı kompozitlerin mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Literatürde yapılan bir çalışmada partikül boyutu 10 μm'den küçük ağırlıkça %50 Al_2O_3 eklenmiş ve eğilme mukavemetinin %100'den daha fazla arttığı belirtilmiştir [111]. Tanimato ve ark. [106] kompozite 3.3 μm partikül boyutuna sahip ağırlıkça %70 $Si0_2$ içeren kompozitlerin daha büyük partikül boyutuna sahip mikropartikül içeren kompozitlere göre eğilme mukavemetinin arttığı belirtilmiştir. Böylece artan partikül boyutu ile eğilme mukavemetinin ters orantılı olduğu anlaşılmaktadır. Bir başka çalışmada ise, 315 μm'den fazla partikül boyutuna sahip mikropartiküller ile güçlendirilmiş kompozitlerin eğilme mukavemeti azalmıştır. Eğilme

mukavemetindeki bu değişim, azalan partikül boyutuyla beraber destekleyici fazların yüzey alanlarının artmasıyla ilişkilendirilir. Bu da inorganik-organik matris arayüzeyinde yüksek yüzey enerjisi ile sonuçlanmaktadır [104]. Eğilme mukavemetinde meydana gelen azalma aşağıdaki faktörlere bağlı olarak gerçekleşmektedir;

1. Artan partikül boyutunun bir sonucu olarak destekleyici faz ve polimer matris arasındaki arayüzeyde artan gerilim konsantrasyonu
2. Polimer matris ve destekleyici faz arasındaki zayıf arayüzey etkileşimi
3. Destekleyici fazda oluşan aglomerasyon, gerilim yoğunlaşma noktaları olarak hareket eder ve verimsiz gerilim dağılımına yol açar. Böylece aglomere olmuş partiküller üzerinde fazla stres yoğunlaşır ve çatlaklara neden olur.
4. Meydana gelen aglomerasyonlar, yük taşıma uygulamalarında polimerdeki moleküler hareketi kısıtladığından dolayı deformasyona neden olur.
5. Nanopartikül içeren dental kompozitlerin, geleneksel kompozitlere kıyasla eğilme mukavemeti gelişmiş özelliklere sahiptir.

Nano boyutlu destekleyici faz sistemleri ilave edilmiş dental kompozitlerin artan eğilme mukavemeti dört nedene bağlanabilir;

1. Nanopartikül, yüzeylerinde reaktif monomer veya polimer segmenti yakalamaya yardımcı olan yüksek özgül yüzey alanına ve yüksek yüzey enerjisine sahiptir.
2. Destekleyici fazlar ve organik matris arasında güçlü bir bağ oluşumu eğilme mukavemetini arttırmaktadır. Bu bağ, dolgu maddelerini matrisle kimyasal olarak bağlamak için A-174 gibi fonksiyonel bir silan bağlama maddesiyle destekleyici fazların kaplanmasıyla oluşturulur. Kimyasal bağlantı, destekleyici faz ve silan arasında bir siloksan bağı ve ayrıca matrisin reaktif grupları ile silanın organofonksiyonel grubu arasında kovalent bir bağ içerir.
3. Aynı hacim fraksiyonunda azalan partikül boyutu, kovalent bağlantı, güçlü fiziksel etkileşim ve artan temas alanı ile sonuçlanır, bu da matris ile nano

partiküle sahip destekleyici faz arasındaki arayüzey yapışmasını artırır. Ayrıca, daha küçük boyutlar, belirli bir bölgede uygulanan gerilimi daha fazla partikülün paylaşmasına neden olur. Bu faktörler, yumuşak reçineden sert nano boyutlu destekleyici faza etkili bir gerilim aktarımı ile sonuçlanır.

4. Düzgün dağılmış nanopartiküller, çatlak yayılmasını önler ve eğilme mukavemetini önemli ölçüde geliştirir.

Dental kompozitlerde destekleyici fazın varlığı sertlik gibi mekanik özellikleri geliştirmektedir. Mikro boyutta Nb_2O_5 partiküllerinin %5, %10 ve %20 oranında kompozite yüklenmesi ile sertlik önemli ölçüde arttırmıştır. En yüksek sertlik değeri ise, %20 oranında gerçekleştirilen yüklemede görülmüştür. Nanopartiküllerle güçlendirilmiş dental kompozitler yüksek sertlik değerleri göstermiştir. Liu ve ark. 30 nm partikül boyutuna sahip, ağırlıkça %1,5 oranında SiO_2 ile güçlendirilmiş dental kompozitlerin sertliğinde önemli bir artış tespit etmişlerdir [112]. Bir başka çalışmada Safarabadia ve ark. 30 nm HA ve 80 nm Al_2O_3 partikül boyutuna sahip nanohibrit ile güçlendirilmiş PMMA protezin sertliğini değerlendirmiştir. Elde ettikleri sonuçlar ağırlıkça %10 HA ve ağırlıkça %8 Al_2O_3'ün sertliği önemli ölçüde artırdığını ortaya çıkarmıştır [113]. Son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda ise, farklı yükleme oranlarında dental kompozite ilave edilen 5-15 nm partikül boyutuna sahip ZrO_2'nin sertliği önemli ölçüde arttırdığı belirtilmiştir. Mikropartiküller, nanopartiküllere göre daha yüksek konsantrasyonda sertliği geliştirirken, nanapartiküllerin az miktarda eklenmesi bile kompozitin sertliğini önemli ölçüde geliştirmiştir [104]. Partikül boyutunun yanı sıra sertliği etkileyen diğer faktörler aşağıdaki gibi listelenebilir;

1. Artan dolgu yüküyle sertlik artar.
2. Modifiye edilmiş nanopartiküller ve polimerler arasında güçlü arayüzey etkileşimleri sertliği arttırır.
3. Nanopartiküllerin homojen dağılımı ve partiküller arası mesafe sertliği arttırır.

4. Al_2O_3, ZrO_2 ve SiO_2 gibi bazı destekleyici fazlar doğal yapıları gereği yüksek sertlik değerlerine sahiptir. Bu destekleyici fazların dental kompozite ilave edilmesi sertliği arttırır.

5
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Son yıllarda dental kompozit dolgu yapısında bulunan destekleyici fazların kırılma tokluğu, arayüzey bağlantısı, eğme dayanımı ve sertlik gibi özelliklerinde yapılan gelişmelere rağmen kompozitlerde hala başarısızlık görülmektedir. Söz konusu başarısızlığa neden olan faktörler göz önüne alındığında; restoratif amaçlı kullanılan dental kompozitlerde kullanılan destekleyici fazların yapısı ve oranının kompozitin fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri üzerine olan etkisi en çok araştırılan konular arasındadır. Bununla birlikte her geçen gün klinik beklenti de artmaktadır. Klinik olarak yeterli performansa sahip dental kompozit dolgu malzemeleri üzerine yapılan temel çalışmalar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Mekanik ve fiziksel özelliklerin iyileştirilmesi
- Biyouyumluluğun geliştirilmesi
- Rejeneratif malzemelerin kompozite ilave

Tez çalışmasının amacı; dental kompozit dolgularda destekleyici fazın bileşimi, oranı, yapısı ve partikül boyutunun dental kompozitlerin mekanik ve fiziksel özellikleri üzerine etkisini belirlemektir.

Mevcut tez çalışması kapsamında dental kompozitlerin organik faz bileşenleri sabit tutulup, destekleyici fazlara uygulanan modifikasyonların kompozitin mekanik ve fiziksel özelliklerini nasıl değiştirdiği değerlendirilmiştir. Bu yönü ile mevcut tez çalışmasında sistematik bir araştırma sunulmuştur. Sistematik bir çalışma ile doğal dişe benzer bir estetik görünüm ve mekanik özelliklere sahip dental kompozit dolgular üretilmiştir.

Tez çalışmasının ilk aşamasında; destekleyici fazların üretim ve kurutma yönteminin destekleyici fazların özellikleri üzerine etkisi ve bu fazların bağlayıcı ajanlar ile silanlanabilirliği incelenmiştir. Ardından organik matris sabit tutulup, üretilen destekleyici faz sistemleri kompozit içerisine belirlenen oranlarda

eklenerek her bir sistem için optimum yükleme oranı belirlenmiştir. 2,2-bis[4-(2-hidroksi-3-metakriloiloksipropil) fenil] propan (Bis-GMA), 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), 1,6-bis-[2-metakriloiloksietoksikarbonilamino)-2,4,4-trimetilhegzan (UDMA) ve trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA) monomerleri organik faz olarak kullanılmıştır. Tez çalışması kapsamında;

- Kurutma yönteminin destekleyici fazların özellikleri üzerine etkisi,
- Üretim yönteminin silika (SiO_2) üzerine etkisinin belirlenmesi,
- Üretim ve kurutma yöntemlerinin silika tozlarının silanlanabilirliği üzerine olan etkisi,
- Silika tozlarının kompozitlerin mekanik ve fiziksel özellikleri üzerine olan etkisi,
- Kompozit malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin incelenmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

5.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler, Cihazlar ve Gereçler

5.1.1 Kullanılan Sarf Malzemeler ve Kimyasallar

Tez çalışması kapsamında kullanılan sarf ve kimyasallar Tablo 5.1 ve Tablo 5.2'de listelenmiştir.

Tablo 5. 1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal ürünler

Sıra No	Malzeme Adı	Cas.No	Saflık (%)	Kullanım Amacı
1	HCl %37	7647-01-0	-	SiO_2 sentezi
2	Kolloidal silika	7631-86-9	-	SiO_2, SiZr sentezi
3	Zirkonil asetat	7585-20-8	-	SiZr sentezi
4	HNO_3 %65 (w/v)	7697-37-2	Ph Eur	SiZr sentezi
5	NH_4OH %32 (w/v)	1336-21-6	≥ 99.0	SiZr sentezi
6	Na_2SiO_3	13517-24-3	-	SiZr sentezi
7	A-174	2530-85-0	98	Silanlama
8	Etanol	64-17-5	Ph Eur	SiO_2, Silanlama
9	Asetik asit	64-19-7	100	Silanlama

Tablo 5. 2 Kompozit üretiminde kullanılan kimyasallar

Organik matris	Marka	Ürün Kodu	Parlama Noktası (°C)	Yoğunluk (g/mL), 25°C	Saflık
TEGDMA	Sigma	109-16-0	62	1.092	> 95%
HEMA	Sigma	868-77-9	107	1.073	≥ 97%
UDMA	Sigma	72869-86-4	> 100	1.110	≥ 97%
BisGMA	Sigma	1565-94-2	> 110	1.161	> 98%
CQ	Sigma	10373-78-1	83	1.070	> 97%
4-EDMAB	Sigma	10287-53-3	115	1.065	≥ 99%

5.1.2 Kullanılan Alet ve Teçhizatlar

Deneysel çalışmalarda kullanılan alet/teçhizat ve cihaz listesi aşağıda verilmiştir.

- Hassas terazi SHIMADZU AUX-320 model marka hassas terazi,
- Çözeltilerin pH değerlerinin ölçülmesinde ±0,005 hassasiyete sahip WTW INOLAB pH 720 marka pH metre cihazı,
- Heidolph MR Hei-Standard marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı,
- Organik matris malzemelerinin ısıtılması ve karıştırılmasında DAIHAN marka ultrasonik banyo,
- Kompozit malzemelerinin karıştırılmasında SpeedMixer DAC 150.1 FVZ cihazı,
- Destekleyici fazların kurutulmasında BUCHI R-300E Rotary Evaporatör, Liyofilizatör ve BINDER marka Etüv,
- Destekleyici fazların kalsine işlemlerinde kullanılmak üzere PLF 130/18, PROTHERM marka kül fırını,
- Öğütme işlemlerinin gerçekleştirilmesi için MSE BM-D38006 marka bilyalı değirmen ve öğütülen tozların boyutlarına göre ayrıştırılabilmesi için ENDECOTTS Elek sallama cihazı ve elek takımı,

- Kompozit malzemelerinin kürlenmesi için Demi-Ultra Blue-LED ışık cihazı kullanılmıştır.

5.2 Materyal ve Metot

Mevcut tez çalışması dört aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada kurutma yönteminin destekleyici fazların üzerine etkisi, ikinci aşamada nanosilika üretim yönteminin etkisi, üçüncü aşamada silanlama yönteminin etkisi ve dördüncü aşamada ise bu destekleyici fazların özelliklerinin kompozitin özellikleri üzerine olan etkisi incelenmiştir.

5.2.1 Kurutma Yönteminin Destekleyici Fazların Özellikleri Üzerine Olan Etkisi

Kontrollü bir kurutma işlemi, homojen dağılmış partiküllerin oluşumunu sağlarken, ortamda su moleküllerinin varlığı, aglomerasyon oluşumuna neden olabilir. Yüksek oranda dağılmış nanopartikül tozunun üretimi, bu partiküllerin işleme koşullarına karşı oldukça hassas olması nedeniyle hala bir zorluk olarak karşımıza çıkmaktadır. Nanokompozitin hazırlanmasında; aglomeratların varlığı, silika yüklemesini önemli ölçüde azaltarak termokimyasal özelliklerin azalmasına neden olabilir. Bununla birlikte, etkili kurutma işlemi yoluyla nano silikanın aglomerasyonunu kontrol etmeye yönelik çalışmalar eksiktir. Bu nedenle mevcut tez çalışması, kurutma işlemi sırasında aglomerasyon seviyesini azaltmak için koloidal sistemden suyun etkili bir şekilde uzaklaştırılmasının önemli olduğunu göstermektedir. Silika tozlarının hazırlanmasında Ludox kolloidal silika çözeltisi kullanılmıştır. Silika tozlarının kurutulmasında Rotary Evaporatör (REK), Liyofilizatör (LK) ve Etüv (VK) kullanılarak gerçekleştirilmiştir [114]. Kurutma yöntemlerinde kullanılan deneysel parametreler Tablo 5.3'de verilmiştir. "R", "L" ve "V" kodlu ürünler sırasıyla Rotary evaporatör, Liyofilizatör ve Vakumlu etüv cihazları kullanılarak Ludox çözeltileri kurutulmasıyla elde edilen silika tozlarıdır. Kurutma yöntemleri incelendiğinde en iyi silanlama performansının vakum altında elde edildiği belirlenmiştir. "0", "1" ve "24" kodları sırası ile bilyalı değirmende hiç öğütülmemiş, 1 saat ve 24 saat süresince öğütülmüş tozları ifade

etmektedir. Öğütme tüm yöntemlerde ıslanabilirliği düşürdüğünden örnekler ilave öğütme işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

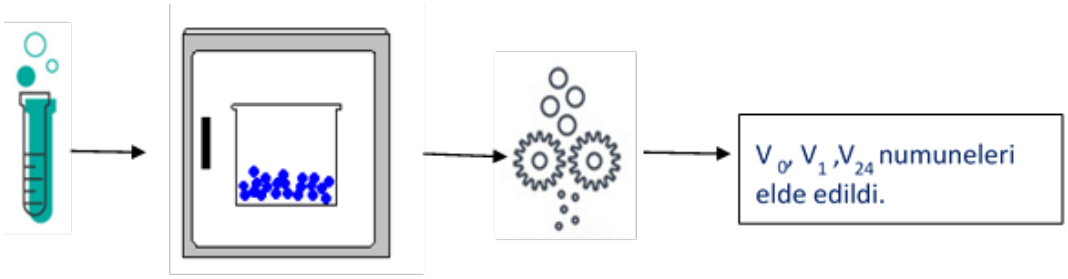
Tablo 5. 3 Kurutma yöntemlerine ait deneysel parametreler

Deneme No	Numune Kodu	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Süre (Saat)	Kurutulan Miktar (mL)
Deneme 1	V_0- V_1-V_{24}	80	48	75
Deneme 2	L_0- L_1- L_{24}	-75	48	75
Deneme 3	R_0 - R_1- R_{24}	60	3	75

5.2.1.1 Vakumlu Etüvde Kurutma (VK) Yöntemi

Vakumlu etüv, ısıya duyarlı malzemelerin hızlı ve etkin bir şekilde kurutulması için akademik ve endüstriyel çalışma alanlarında kullanılmaktadır. Vakumlu etüvün çalışma prensibi; bir vakum pompası kullanılarak ortam basıncını düşürüp, kaynama noktası azalan numunenin kurutulmasıdır. Kaynama noktasının azalmasıyla sıvının buharlaşma hızı artar. Bu sayede numune daha hızlı kurur. Literatürde yapılan çalışmalarda silikanın kurutulması için kullanılan en sık kurutma yöntemleri arasındadır. VK yönteminde izlenen deneysel aşamalar aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir:

- 75 mL kolloidal silika çözeltisi etüvde 80°C'de 48 saat kurutulmuştur.
- Kurutulan silika tozları bilyalı değirmende 1 s ve 24 s süresince mekanik olarak öğütülmüştür.
- Etüvde kurutulmuş ve öğütülmemiş ürünler V_0, 1 saat öğütülmüş ürünler V_1 ve 24 saat öğütülmüş ürünler V_{24} numuneleri elde edilmiştir (Şekil 5.1).



Şekil 5. 1 Vakumlu Etüv ile Silika kurutma akış şeması

5.2.1.2 Liyofilizatörde Kurutma (LK) Yöntemi

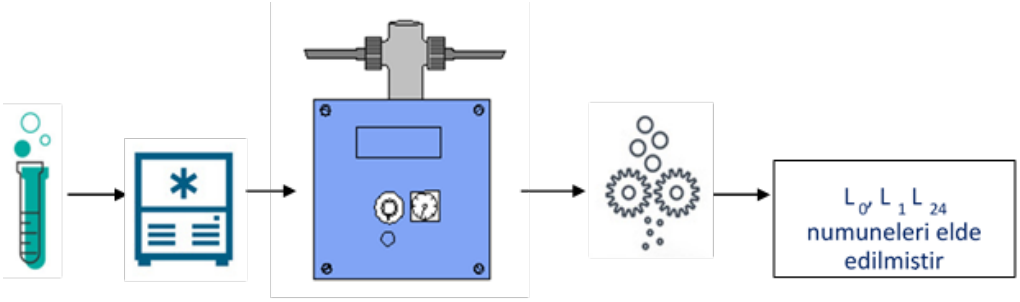
Liyofilizasyon; ürünlerin dondurularak kurutulması işlemi olarak tanımlanabilir. Liyofilizatörde kurutma yönteminin temel prensibi; ürünün vakum atmosferi altında dondurulması ve oluşan buz kristallerinin süblimleştirilmesi işlemidir [115]. Liyofilizasyonda kurutma işlemi 3 ana aşamada gerçekleşmektedir. Bu aşamalar;

1. **Ürünün Dondurulması:** Ürünün ön hazırlık işlemleri tamamlandıktan sonra dondurulması ve kristal forma geçmesi
2. **Süblimleşme (Birincil Kurutma):** Donmuş üründe süblimleşme işleminin gerçekleşebilmesi için gerekli enerjinin oluşturulması ve su içeriğinin %90-95 oranında uzaklaştırıldığı aşamadır.
3. **Desorpsiyon (İkincil Kurutma):** Birincil kurutma aşamasında uzaklaştırılamayan suyun uzaklaştırılması işlemidir.

Literatürde nanopartiküllerin başarılı liyofilizasyonunun yalnızca birkaç örneği mevcuttur. Dental kompozitlerde kullanılan nano partiküllü silika destekleyici fazları; kolay, ucuz ve kontrol edilebilir sentez özellikleri ve yüzey alanının çok yönlü kontrolü, tek veya çok fonksiyonlu üretime izin vermesi gibi çeşitli özellikleri nedeniyle kurutma yöntemi olarak liyofilizatör kullanımı açısından umut vericidir [116]. Rahman ve ark. [114] yaptığı bir çalışmada liyofilizatör kurutma yöntemi kullanılarak 10 nm partikül boyutuna ve tek partikül dağılımına sahip silika tozu sentezlenmiştir. Araştırmacılar liyofilizatör cihazı kullanılarak üretilen silikanın, tozun kalitesini arttırdığını bildirmişlerdir. Bu nedenle kurutma yöntemi seçilirken, liyofilizatörde kurutma yöntemi nano silika üretimi için seçilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan parametreler aşağıda listelenmiştir.

- 75 mL kolloidal silika çözeltisi 1 saat süresince -75°C sıcaklıkta dondurulmuştur.
- Dondurulmuş silika çözeltisi liyofilizatörde 96 saat kurutulmuştur.
- Kurutulan silika tozları bilyalı değirmende 1 s ve 24 s süresince mekanik olarak öğütülmüştür.

- Liyofilizatörde kurutulmuş ve öğütülmemiş ürünler L_0, 1 saat öğütülmüş ürünler L_1 ve 24 saat öğütülmüş ürünler L_{24} numuneleri elde edilmiştir.



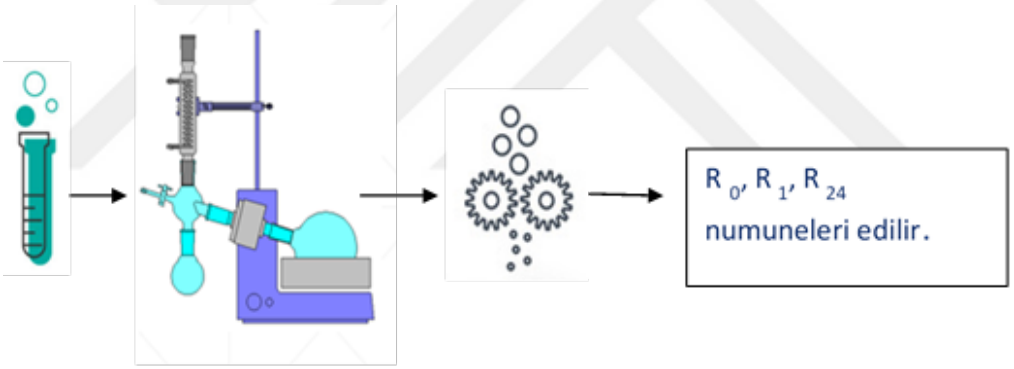
Şekil 5. 2 Liyofilizatör ile Silika kurutma akış şeması

5.2.1.3 Rotary Evaporatörde Kurutma (REK) Yöntemi

Rotary evaporatör cihazı bir ısıtma banyosu, buharlaşan maddenin yoğuşmasını sağlayan soğutucu kondenser, soğutucu sirkülatör, vakum pompası, ürünün kurutulması için cam balon ve toplama balonundan oluşmaktadır. Rotary evaporatör cihazının en önemli bileşenlerinden biri vakum pompasıdır. Vakum uygun sıcaklık değerlerinde sisteme kontrollü bir şekilde verildiğinde yapılan işlemin performansını direkt olarak etkileyen bir parametredir. Aynı zamanda evaporatör sisteminin buhar basıncı düşürülerek çözeltinin daha düşük sıcaklıklarda buharlaşmasını sağlamaktadır. Böylece çözeltinin içerisindeki çözücülerin yapısının bozulmadan ayrılması sağlanır. Vakum pompasının diğer bir avantajı ise buhar basıncının düşürülerek, ana malzemenin kaynama noktasının düşürülmesini ve bu sayede malzemenin yüksek sıcaklıklara maruz kalmadan (yapısının bozulmasına izin vermeden) ortamdan ayrılmasını sağlamaktır. Kontrollü vakum altında buharlaşan çözücü, sistemde bulunan kondenser kısmına geçer ve kondenser de soğuk ortamla karşılaşıp yoğunlaşarak toplama balonunda birikir. Buradaki soğuk ortam soğutucu sirkülatörden gelen saf su ile sağlanmaktadır. Rotary evaporatörde kurutma işleminde, döner cam buharlaştırma balonu ile sıvı numune arasındaki merkez kaç ve sürtünme kuvvetinden yararlanılmaktadır. Literatürdeki çalışmalarda silikanın rotary evaporatörde kurutulmasına ilişkin çalışmalar bulunmamaktadır. Rotary evaporatör cihazının özellikleri kullanılarak nano silika üretiminde aglomerasyonun en az seviyelere düşeceği ön görülmektedir. Bu nedenle deneysel

çalışmalarda silika kurutma yöntemi olarak seçilmiştir. Deneysel parametreler aşağıda listelen ve Şekil 5.3'de prosese ait akış şeması verilmiştir.

- 75 mL kolloidal silika çözeltisi 250 mL'lik cam balona aktarıldıktan sonra cam balon Rotary Evaporatör cihazına yerleştirilmiştir.
- Rotary Evaportör cihazında 60°C'de 120 rpm döndürme hızında 3 saat süresince kurumaya bırakılmıştır.
- Kurutulan silika tozları bilyalı değirmende 1 s ve 24 s süresince bilyalı değirmen cihazında öğütülmüştür.
- Rotary evaporatörde kurutulmuş ve öğütülmemiş ürünler R_0, 1 saat öğütülmüş ürünler R_1 ve 24 saat öğütülmüş ürünler R_{24} olarak kodlanmıştır. Bundan sonra gerçekleştirilecek tüm çalışmalarda bu kodlar kullanılmıştır.



Şekil 5. 3 Rotary Evaporatör ile Silika kurutma akış şeması

5.2.2 Silika Üretim Yönteminin Destekleyici Fazların Özellikleri Üzerine Olan Etkisi

Silika tozlarının üretimi için kompozit ürünün özelliklerini geliştirmek üzere farklı üretim yöntemlerinin etkisi incelenmiştir. "T_1" titrasyon yöntemi ile üretilen silika tozlarını simgelemektedir.

5.2.2.1 Titrasyon Yöntemi

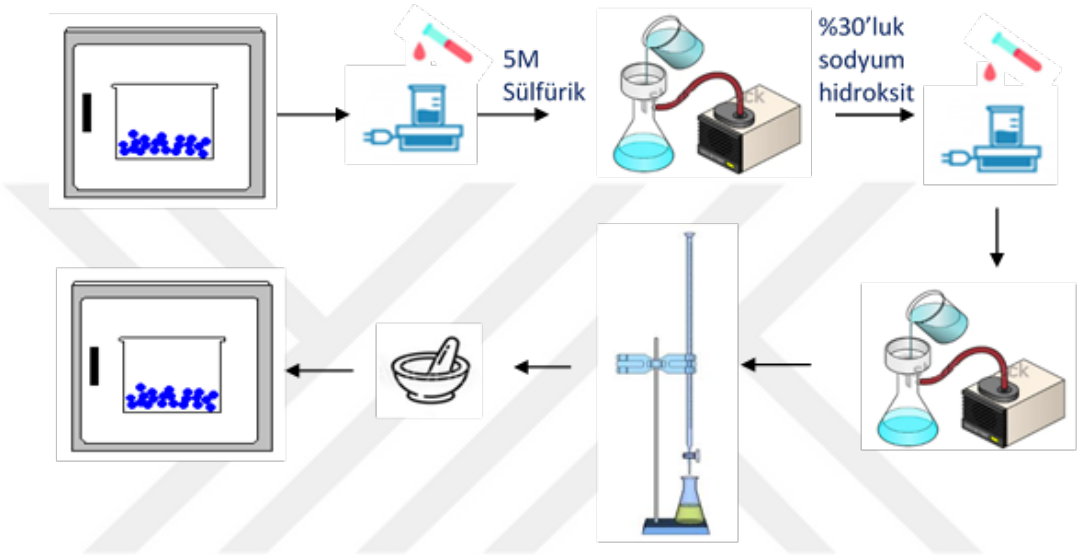
Silisyum yer kabuğunda en çok bulunan ikinci elementtir. Chen ve ark. Tayvan'daki çamurtaşı (mudstone) ile yaptıkları bir çalışmada, titrasyon yöntemi

(T_1) kullanarak 20-40 nm arasında partikül boyutuna sahip silika sentezledikleri bildirilmiştir. Çamurtaşı bir çamur kayası olup, orijinal bileşeni kildir. Kullanılan titrasyon yöntemi ile 13 adımdan %99 saflıkta silika tozu elde edilmektedir. Çamurtaşı, içerisinde bulunan safsızların yapıdan uzaklaştırılması ve çamurtaşının kum haline gelebilmesi için ön işlemlere tabi tutulmalıdır [117]. Türkiye'de çamurtaşı bulunmadığından aynı işlem prosedürü silis kumu için gerçekleştirilmiştir. Silis kumu içerisindeki nemin uzaklaştırılması için kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Çamurtaşına uygulanan prosedür ön işlemler haricinde silika kumu için de aynı prosedür denenmiştir. Silika tozlarının Titrasyon prosesiyle sentezlenmesine ilişkin deney akışı aşağıda sıralanmış ve Şekil 5.4'de verilmiştir.

- Bileşimi Tablo 5.4'de verilmiş olan 50 g Silis kumu içerisindeki safsızlıkları uzaklaştırmak için 800°C'de kalsine edilmiş ve 5M sülfürik asit ile 90°C'de 24 saat süresince titrasyon yöntemi ile muamele edilerek yıkandı. Elde edilen çözelti deiyonize su ile yıkanıp kurutuldu.
- Kurutulan tozlar ağırlıkça %30'luk sodyum hidroksit çözeltisinde 90°C'de 30 saat süresince muamele edilmiş ve ardından vakumlu filtrasyon yöntemi ile süzüldü.
- Oluşan sodyum silikat çözeltisi 300 rpm karıştırma hızında 65°C'de %5 hidroklorik asit çözeltisi ile titrasyon işlemi gerçekleştirildi. Titrasyon işlemi 7 aşamada her bir adımda pH değeri 1 azalacak şekilde pH 7 olana kadar titre edildi.
- Titrasyon işlemi tamamlandıktan sonra 65°C 300 rpm'de 4 saat karıştırma işlemine devam edildi.
- Silisik asit çözeltisi daha sonra deiyonize su kullanılarak yıkandı, 60°C'de kurutuldu ve öğütüldü.
- Silika nanopartikülleri elde etmek için 950°C'de kül fırınında kalsine edildi.

Tablo 5. 4 Silis kumu kimyasal bileşimi

Ürün Kodu			**S1-50-300D**	
Kimyasal Bileşim (%)			**Partikül Boyutu**	
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	500-300 μ	300-106 μ
98,00 min.	0,60 max.	0,050 max.	5,0 max.	2,0 max.



Şekil 5. 4 Titrasyon prosesine ait akış şeması

5.2.2.2 Sol-Jel Yöntemi

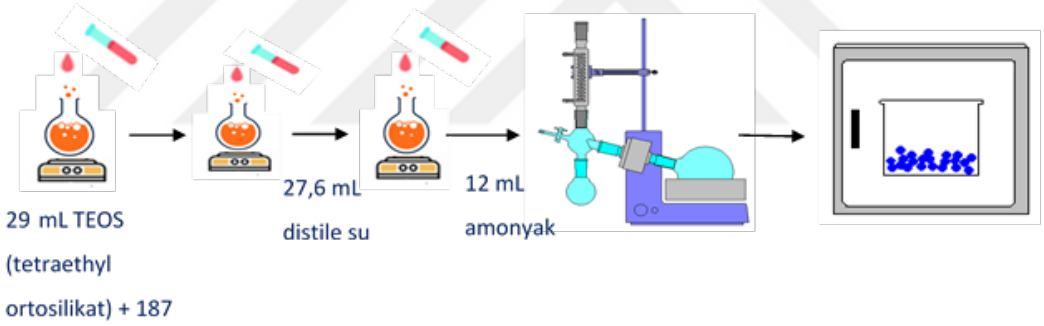
Sol-jel prosesi, reaksiyon parametrelerinin sistematik olarak izlenmesi yoluyla partikül boyutunu, dağılımını ve morfolojisini kontrol etme kabiliyeti nedeniyle saf silika partikülleri üretmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [114]. Mevcut tez çalışması, nano silikanın sentezi ve boyuta bağlı özelliklerinin destekleyici fazların özellikleri üzerine olan etkisine odaklanmaktadır. Tez çalışması kapsamında iki farklı Sol-Jel yöntemi denenmiştir. Bu yöntemlere ait deneysel parametreler Tablo 5.5'de verilmiştir. Silika tozlarının Sol-Jel 1 (S_1) ve Sol-Jel 2 (S_2) prosesiyle sentezlenmesine ilişkin deney akışı aşağıda sıralanmış ve Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da verilmiştir. "S" sol-jel yöntemi ile üretilen silika tozlarını simgelemektedir.

Tablo 5. 5 Sol-Jel yönteminde silika üretimi için kullanılan malzeme miktarları

Sol-Gel Yöntemi	TEOS (mL)	NH_3 (mL)	Etanol (mL)	Distile su (mL)
Deneme S_1	29	12	187	27,6
Deneme S_2	4,5	250	105	114,5

Sol-Jel 1

- 29 mL TEOS (tetraethyl ortosilikat) bir behere alındı ve manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi.
- Üzerine 187 mL etanol eklenerek ve manyetik karıştırıcıda 10 dk. boyunca karıştırıldı.
- Çözeltiye 27,6 mL distile su eklendi ve 90 dk. boyunca karıştırıldı.
- Son olarak karışıma 12 mL amonyak eklendi ve 3 saat süresince karıştırıldı.
- Süspansiyon rotary evaporator cihazı ile 35°C'de kurutuldu.
- Kuruyan silika tozları 600ºC'de 2 saat kalsine edildi.

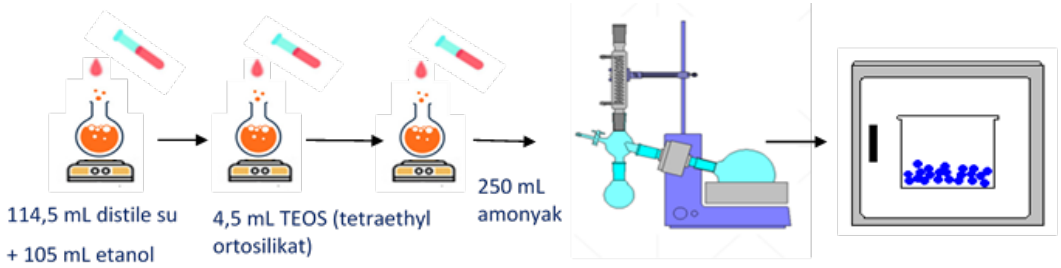


Şekil 5. 5 Sol-Jel 1 prosesinin akış şeması

Sol-Jel 2

- 114,5 mL distile su bir cam balon içerisinde ve geri soğutucu altında yağ banyosuna yerleştirildi.
- İçerisine 105 mL etanol eklendi ve manyetik karıştırıcıda 60°C'de 10 dk. karıştırıldı.
- Çözeltiye 4,5 mL TEOS eklendi ve 60°C'de 20 dk. karıştırıldı.
- Son olarak 250 mL amonyak cam balona eklendi ve 60°C'de 1 saat karıştırıldı.

- Elde edilen silika çamuru rotary evaporator cihazında kurutuldu.
- Kuruyan tozlar havanda öğütüldü.



Şekil 5. 6 Sol-Jel 2 prosesinin akış şeması

5.2.3 Silika/Zirkonya (Si/Zr) Nanoküme Sentezi

Tez çalışmasında Si/Zr nanoküme sentezi gerçekleştirilmiştir. Dental kompozit dolgularda diş hekimleri ve hastalar tarafından en çok talep edilen özelliklerden biri estetik beklentiyi karşılamasıdır. Si/Zr nanokümeleri, yüksek termal ve kimyasal kararlılık, üstün mekanik ve optik özelliklere sahip olması sebebiyle estetik beklentiyi karşılamada oldukça iyi bir destekleyici fazdır [118]. Pek çok farklı yöntemle sentezlenebilen Si/Zr nanokümeleri bu tez çalışmasında kimyasal çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Şekil 5.7'de senteze ait akış şeması verilmiştir.

Si/Zr Sentezi

- 100 mL suyun pH'ı 0.1M'lık HNO_3 çözeltisi kullanılarak 2,5'a ayarlandı ve içerisine 40 g silika eklendi ve manyetik karıştırıcıda karıştırıldı.
- Süspansiyona 46,13 mL zirkonil asetat çözeltisi damla damla eklenerek 300 rpm de 60 dk. süresince karıştırıldı.
- Süspansiyon Rotary Evaporatör'de kurutulmuş ve kuruyan tozlar 550°C'de 4 saat kalsine edildi.
- Kalsine edilen Si/Zr seramik tozları bilyalı değirmende 1 gün öğütüldü.



Şekil 5. 7 Silika/Zirkonya Nanoküme sentezi akış şeması

5.2.4 Üretim ve Kurutma Yöntemlerinin Silika Tozlarının Silanlanabilirliği Üzerine Olan Etkisi

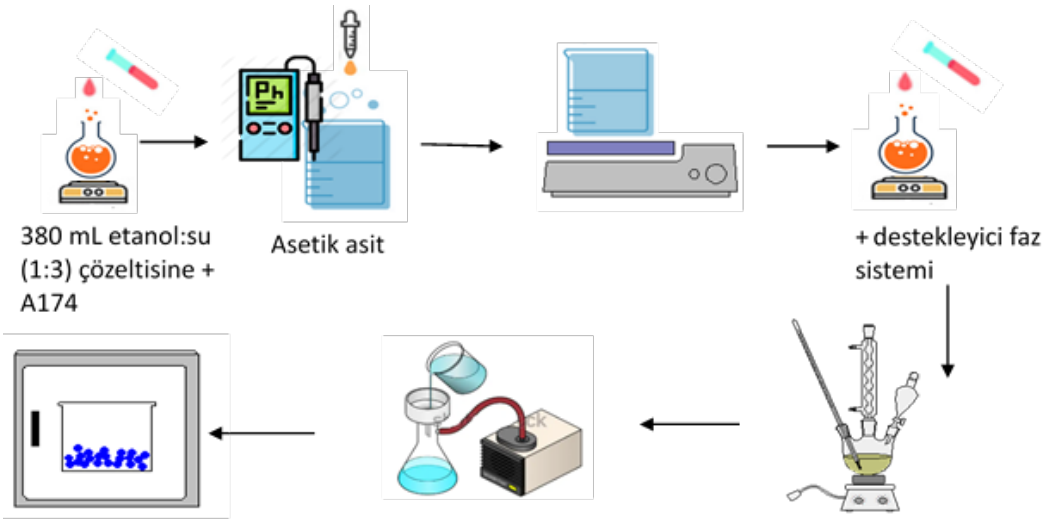
Destekleyici faz nanopartikülleri topaklanma eğiliminde olduğundan kompozit içerisine homojen olmayan bir şekilde dağılabilir. Destekleyici faz partiküllerinin kompozit içerisinde homojen dağılımını sağlamak için yüzey modifikasyon işlemleri kullanılmaktadır. Kimyasal modifikasyonlar sayesinde destekleyici faz partikülleri ile silan birleştirme ajanlarının küçük moleküller arasındaki kimyasal reaksiyonu veya partiküllerin hidroksil gruplarına kovalent bağlanmasıyla polimer zinciri oluşturarak destekleyici faz sistemlerinin yüzey özellikleri geliştirilmektedir. Dental kompozit malzemelerin dayanıklılığı, organik ve destekleyici faz arasındaki arayüzey özelliklerinin iyileştirilmesiyle önemli ölçüde geliştirilmektedir. Bu nedenle arayüzey bağlantısının kalitesi, dental kompozitin monomer dönüşüm derecesini, destekleyici faz partiküllerinin dağılımını, destekleyici faz yükleme miktarını ve mekanik özellikleri geliştirmede çok önemli bir rol oynar. Fazlar arası silan bağlama maddesi olarak kullanılan bağlayıcı ajanlar, organik ve destekleyici fazı kimyasal olarak bağlanmak için tasarlanmış olan organosilanlardan türetilmiştir [77]. Orgonasilanların kimyasal yapısı "RnSiX(4-n)" genel formülü ile gösterilmektedir. Organosilan yapısındaki X grupları reaksiyona girme eğilimine sahip olup, X ve Si atomları yer değiştirerek Si ve inorganik bileşik arasına yerleşmektedir. Orgonasilan yapısında bulunan R grupları ise, hidroliz olmayan organik grupları temsil eder ve organik matrise bağlanır. 3-metakriloksipropiltrimetoksi silan (MPTMS-A174), dental kompozitler en sık kullanılan silanlama ajanıdır [33]. Bu molekülün yapısında iki fonksiyonel

grup bulunup, molekülün yapısında yer alan metoksisilan grupları destekleyici faz ile reaksiyona girerken metakrilat grupları organik matris ile reaksiyona girmektedir. Tez çalışması kapsamında silanlama işlemine tabi tutulan destekleyici faz sistemleri Tablo 5.6'da verilmiştir. Destekleyici faz sistemlerinin silanlama işlemi azot atmosferi ve normal atmosfer koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Atmosferik koşullarda gerçekleştirilen silanlama işlemleri azot altında gerçekleştirilerek destekleyici faz sistemlerinin silanlanabilirliği değerlendirilmiştir.

Tablo 5. 6 Silanlanmış destekleyici faz sistemleri

Silanlanmış Destekleyici Faz Sistemleri
SiO_2/Silan
Si/Zr/Silan

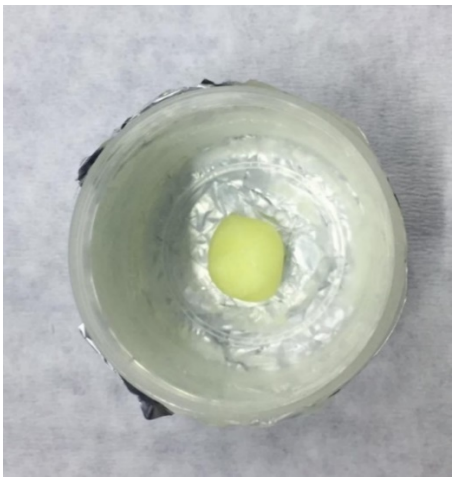
- Ağzı kapalı bir cam şişede 380 mL etanol:su (1:3) çözeltisine uygun miktarda A174 eklendi ve çözeltinin pH değeri asetik asit çözeltisi ile 3.5'e ayarlanarak 30 dk. karıştırıldı.
- Daha sonra bu çözeltiye şiddetli karıştırma altında modifiye edilecek destekleyici faz sistemi eklendi ve ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 30 dak ve ultrasonik su banyosunda 10 dak karıştırıldı.
- Karıştırmanın ardından 3 sa süreyle 80°C'de geri soğutucu altında muamele edildi.
- Vakumlu filtrasyon yöntemiyle süzülen karışım, reaksiyona girmeyen silanlama ajanını uzaklaştırmak için etanol/su çözeltisi ile yıkandı.
- Son olarak elde edilen çökeltiler vakumlu etüvde 3 sa boyunca 60°C'de kurutuldu. Prosese ait akış şeması Şekil 5.8'de verildi.



Şekil 5. 8 Silanlama prosesi akış şeması

5.2.5 Dental Kompozit Dolgu Malzemelerinin Üretimi

- BisGMA ve UDMA 40°C'de ultrasonik banyoda ısınmaya bırakıldı.
- BisGMA, UDMA, TEGDMA ve HEMA hassas terazide tartılıp karıştırma kabına ilave edildi.
- Hazırlanan organik matris karışımına %70, 72.4, 80 ve 90 oranlarında destekleyici faz eklendi.
- Hazırlanan karışıma kamforkinon (%0,2) ve 4-EDMAB (%0,8) eklendikten sonra SpeedMixer cihazında 2000 rpm'de 6 dk. süreyle karıştırılmaya bırakıldı.
- Kompozit dolgular uygulama öncesi oda sıcaklığına getirilerek spatül ile teflon kalıplara yerleştirildi.
- Teflon kalıpların her iki yüzü cam levha yerleştirilip kıskaçlar ile sabitlendi.
- Örnekler 20 s boyunca Blue-LED ışık cihazı kullanılarak kürlenmiş ve kompozit dolgular elde edildi.



Şekil 5. 9 Kompozit dolgu

Dental kompozitlerde kullanılan destekleyici fazlar, oranları ve kod numaralarıyla birlikte Tablo 5.7'de verilmektedir. Sol-Jel yöntemiyle üretilen destekleyici faz içeren kompozitlerin oran ve kodları Tablo 5.8'de verilmektedir. Seçilen destekleyici faz yapıları sonucunda oluşturulan kompozit grupları Tablo 5.9'de verilmiştir.

Tablo 5. 7 Dental kompozitlerde kullanılan destekleyici fazlar, oranları ve kod numaraları

Destekleyici Faz Türü		**65**	**70**	**75**
	R_0	K1	K2	K3
	R_0/SA	K4	K5	K6
	R_0/SN	K7	K8	K9
	V_0	K10	K11	K12
	V_0/SA	K13	K14	K15
	V_0/SN	K16	K17	K18
	T_1	K19	K20	K21
	T_1/SA	K22	K23	K24
	T_1/SN	K25	K26	K27
	Si/Zr	K28	K29	K30
	Si/Zr/SA	K31	K32	K33
	Si/Zr/SN	K34	K35	K36

Tablo 5. 8 Sol-Jel yöntemiyle üretilen destekleyici faz içeren kompozitlerin oran ve kodları

Destekleyici Faz Türü		60	62,5
	S1	K37	K38
	S2	K39	K40

Tablo 5. 9 Kompozit grupları

Kompozit Grupları
Silika-Si/Zr
Silika Silan -Si/Zr
Silika Silan-Si/Zr Silan
Si/Zr - Si/Zr Silan

5.3 Destekleyici Faz Sistemi ve Dental Kompozitlerin Karakterizasyonu

5.3.1 Destekleyici Faz Sistemlerinin Karakterizasyonu

5.3.1.1 Mikroyapı İncelemeleri

Destekleyici faz sistemlerinin yüzey morfolojisi FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopes, Zeiss Sigma 300) ile incelenmiştir. Elektron akışının sağlanabilmesi için incelenecek numuneler altın (Au) ile kaplanmıştır. Görüntüler 50.000, 100.000, 150.000 ve 300.000 büyütmede alınmış olup, partiküllerin tane boyutu ölçümü gerçekleştiriliştir.

5.3.1.2 Yüzey Alanı ve Tane Boyutu Ölçümleri

Destekleyici faz sistemlerinin süspansiyonlardaki partikül boyutu ve zeta potansiyelini ölçmek için Zeta-Sizer cihazı (Nano ZS, Malvern) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler, deiyonize su kullanılarak %0.001'lik (w/v) kolloidal silika çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler ultrasonik homojenizatör

kullanılarak 4 dak süresince karıştırıldı. Her ölçüm üç kez tekrarlanarak ortalama nihai sonuç olarak 6. Bölüm'de verilmiştir.

Nanosilika numunelerinin yüzey alanı ölçümleri ise BET (AUTOSORB-6B, QUANTOCHROME) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. BET ölçümü için silanlanmamış tozlar 300°C'de ve 3 sa süresince degaz edilmiştir. (5.1)'de verilen formül kullanılarak BET ile elde edilen yüzey alanı değerlerinden teorik partikül büyüklüğü hesaplanmıştır.

$$\boldsymbol{d = \frac{6000}{A_{BET}\rho}} \qquad (5.\ 1)$$

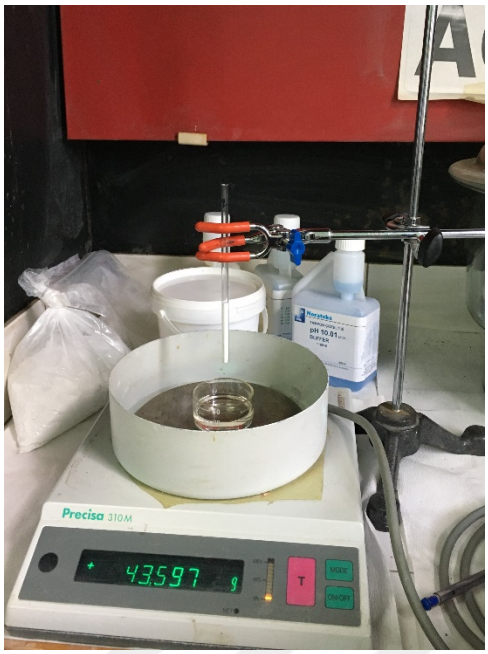
A_{BET} : BET analizi ile elde edilen tozun yüzey alanı (m^2/g)

d: Tane boyutu (nm)

ρ: Malzemenin yoğunluğu (g/cm^3)

5.3.1.3 Islanabilirlik Özellikleri

Silika destekleyici faz sistemlerinin silan ile ıslanabilirliği Washburn kapiler artış test yöntemi (Şekil 5.10) kullanılarak gerçekleştirildi. Toz numuneler uç kısımları pamuk ile kapatılmış kapiler tüplere 2'şer g doldurudu. Hassas terazinin üzerine sırasıyla silan (A174) ve heptan dolu beher yerleştirilen her bir numune 3 dak behere daldırılır. Bu süre zarfında meydana gelen ağırlık değişimleri not edilir ve çıkan sonuçlar Excell'e aktarılır.



Şekil 5. 10 Washburn kapiler artış test düzeneği

5.3.1.4 FTIR Analizi

FT-IR analizi PERKİN ELMER'in Spectrum One isimli spektrometre kullanılarak, 4 cm^{-1} çözünürlük ve 800-4000 cm^{-1} dalga boyu değerleri arasında gerçekleştirilmiştir. 3-metakriloksipropiltrimetoksi silan (A-174) ile modifiye edilmiş destekleyici faz sistemlerinin bağlayıcı ajan ile kimyasal bağlanma oranını belirlemek için FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir.

5.3.1.5 XRD Analizi

Silika destekleyici faz sistemleri 2θ bölgesi, 0.02° aralıklarla ve 0,5 s/dk hızla taranmıştır. Tarama sırasında kullanılan X-ışınları, parabolik filtre ve Cu-Kα radyasyonu kullanılarak, RIGAKU MiniFlex 600 cihazında, 40 kV ve 15 mA modunda elde edilmiştir. Destekleyici faz yapılarının ortalama kristal boyutu (5.2)'de yer alan Scherrer eşitliği ile belirlenmiştir.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{1/2} cos\theta} \qquad (5.\ 2)$$

D: (0 0 2) yansıması kullanılarak hesaplanan Å birimindeki kristal boyutu;

k: yapı faktörü, 0,9;

λ: X-ışınlarının dalga boyu, 1.54059 Å;

θ: (0 0 2) yansımasındaki kırılma açısı;

$\beta_{1/2}$: kırılma piki genişliğinin yarısı, radyan.

Tablo 5. 10 Kristal boyutu hesaplamasında kullanılan parametreler

Kristal Boyutu Parametreleri			
k*	λ (Å)	θ	β (FWHM)
0.94	1.54178	21,52	0,28521

*: K değeri 0.68 ile 2.08 arasında bir değer olmalıdır. Genellikle 0,94 olarak alınır.

5.3.2 Dental Kompozitlerin Karakterizasyonu

Tez çalışması kapsamında üretilen destekleyici faz yapıları kullanılarak elde edilen kompozitler son teknoloji ürünü olan nanohibrit kompozitler sınıfında yer almaktadır. Kompozit malzemelerin mekanik ve fiziksel özellikler değerlendirilirken ISO 4049 ve DIN 50133 standardı esas alınarak belirlenmiştir.

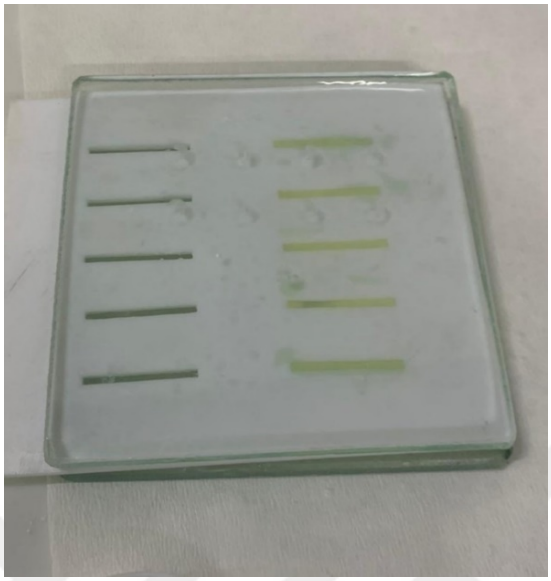
5.3.2.1 Mekanik Özellikler

Eğme Dayanımı Testi

Kompozitlerin eğme dayanımı ISO 4049:2019 kapsamında belirlenmiştir. Bu kapsamda standardın belirlediği 25*2*2 mm boyutlarında teflon kalıplar kullanılarak eğme dayanımının belirleneceği test örnekleri (n=3) hazırlanmıştır. Tablo 5.7'de belirtilen farklı destekleyici fazlara sahip 18 kompozitin her biri teflon kalıp kullanılarak 3 adet numune hazırlandı. Şekil 5.10'de gösterildiği gibi tüm malzemeler kalıplara yerleştirildi ve iki adet cam arasına klips ile sabitlenerek Şekil 5.11'de gösterildiği gibi kürleme işlemi gerçekleştirildi. Hazırlanan numuneler standartta belirtildiği gibi deiyonize su içerisine kalıpla birlikte 37°C'de 15 dak bekletildikten sonra kalıptan çıkarıldı. Daha sonra 37°C'de 1 gün kurutulan malzemelere (0,75 ± 0,25) mm/dak hızda yük uygulanarak eğme dayanımı test edildi. Her bir kompozit için alınan 3'er örneğin ortalama eğme dayanımı (5.3)'de verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\sigma e = 3\ F\ l/(2bd^2) \qquad (5.3)$$

σe: Eğme dayanımı (MPa), F: Kırılma anında uygulanan maksimum kuvvet (N), l: Destekler arası uzaklık (20 mm), b: Örneğin genişliği (mm), d: Örneğin kalınlığı (mm)



Şekil 5. 10 Eğme dayanımı testi için teflon kalıpta hazırlanan numuneler



Şekil 5. 11 Dental kompozitlerde eğme dayanımı testi için gerçekleştirilen kürleme işleminin gösterimi

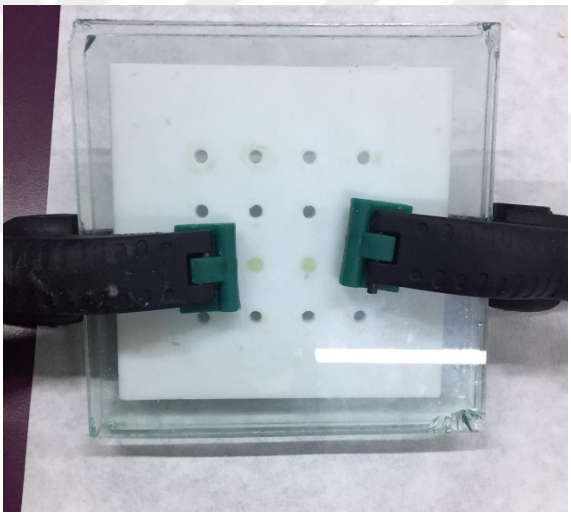
Basma Dayanımı Testi

Basma dayanımı örnekleri, ISO 4049 standardına uygun olarak 4 mm çapında ve 6 mm yüksekliğinde teflon kalıplara yerleştirildi. Tablo 5.7'de belirtilen farklı

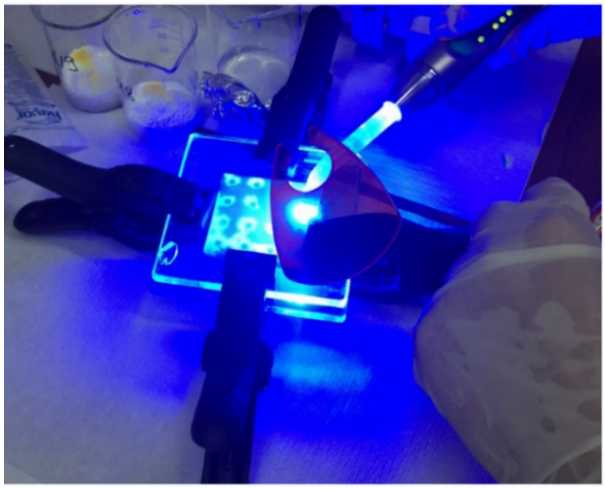
destekleyici fazlara sahip 18 kompozitin her biri teflon kalıp kullanılarak 5 adet numune hazırlandı. Şekil 5.12'de gösterildiği gibi tüm malzemeler kalıplara yerleştirildi ve iki adet cam arasına klips ile sabitlenerek Şekil 5.13'de gösterildiği gibi 20 sn süresince Blue LED ışık cihazı kullanarak kürleme işlemi gerçekleştirildi. Hazırlanan numuneler standartta belirtildiği gibi 7 gün süresince ve 37°C'de distile su içerisinde bekletildi. Daha sonra 37°C'de 1 gün kurutulan malzemelere, (0,75 ± 0,25) mm/dk hızda yük uygulanarak basma dayanımı test edildi. Her bir kompozit için alınan 5'er örneğin ortalama basma dayanımı (5.4)'de verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\sigma b = F/A \tag{5.4}$$

σb: Basma dayanımı (MPa), F: Kırılma anında uygulanan maksimum kuvvet (N), A: Örneğin kesit alanı (mm^2)



Şekil 5. 12 Basma dayanımı testi için teflon kalıpta hazırlanan numuneler



Şekil 5. 13 Dental kompozitlerde basma dayanımı testi için gerçekleştirilen kürleme işleminin gösterimi

5.3.2.2 Fiziksel Özellikler

Üretilen kompozitlerin fiziksel özellikleri kürleme derinliği ve monomer dönüşüm yüzdesi özellikleri ile değerlendirilmiştir.

Kürleme Derinliği Testi

ISO 4049 standardı kapsamında kürleme derinliği testi, 4 mm çağında ve 6 mm yüksekliğinde teflon kalıp kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kürleme derinliğini değerlendirmek için numune tek taraftan 20 sn boyunca Blue LED ışık cihazı kullanılarak kürlenmiştir. Kürlenen numuneler kalıptan çıkarılıp kürlenmeyen kısım spatül ile kazınmıştır. Kazıma işlemi tamamlandıktan sonra kalan kısmın boyu dijital kumpas kullanılarak ölçülmüştür. Kürleme derinliği testi için kompozit numunelerinin her birinden 3'er adet hazırlanmış ve alınan ölçümlerin ortalaması hesaplanarak ortalama kürleme derinliği bulunmuştur.

Monomer Dönüşümü Testi

Kompozit malzemelerin monomer dönüşüm yüzdeleri FT-IR analizi ile belirlenmiştir. Monomer dönüşüm yüzdesi (%MD) belirleyebilmek için numuneler teflon kalıplara yerleştirilerek 40 sn boyunca Blue LED ışık cihazı ile kürlenmiştir. Hazırlanan örnekler kürleme öncesi ve sonrası spektrumları 4 cm^{-1} çözünürlükte ve 64 tarama ile kaydedilmiştir. %MD belirlemek amacıyla kürleme

öncesi (KÖ) 1636 cm^{-1} bölgesinde yer alan ve alifatik karbon-karbon çift bağının (C=C) absorbans şiddeti ile kürleme sonrası (KS) 1618 cm^{-1} ve 1605 cm^{-1} bölgelerinde yer alan monomerin aromatik açılması nedeniyle C=C bağının absorbans şiddetinden kaynaklanan pikler referans olarak alınmıştır. Referans alınan pikler kullanılarak (5.5)'de yer alan formül kullanılarak monomer dönüşüm yüzdesi hesaplanmıştır:

$$\%\, MD = \frac{[Abs\ (alifatik\ C{=}C)/Abs\ (Aromatik\ C{=}C)_{ks}]}{[Abs\ (alifatik\ C{=}C)/Abs\ (Aromatik\ C{=}C)_{kö}]}\ x\ 100 \qquad (5.\ 5)$$

6
SONUÇ ve ÖNERİLER

6.1 Nano Silika Üretim ve Kurutma Yöntemlerinin Karakterizasyonu ve Değerlendirilmesi

6.1.1 Silika Tozlarının Yüzey Alanı ve Tane Boyutu Ölçümleri

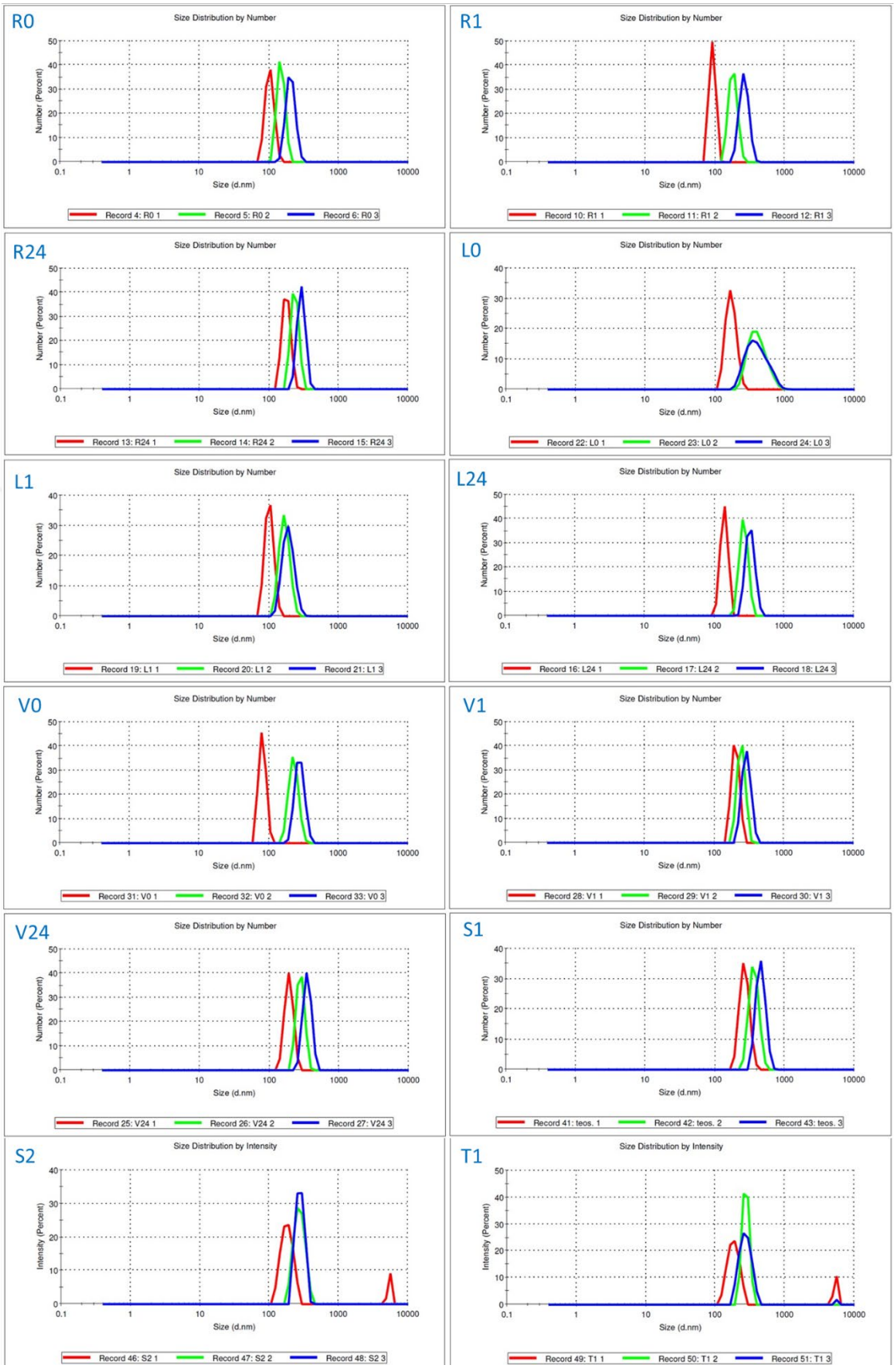
Silika destekleyici faz sistemlerinin yüzey alanı ve tane boyutu özellikleri değerlendirilmiştir. Farklı üretim teknikleri ile elde edilmiş silika tozlarının yüzey alanı ve partikül boyutu ölçümleri Tablo 6.1'de verilmiştir.

Tablo 6. 1 Silika tozlarının yüzey alanı ve partikül boyutu ölçümleri

Silikanın Yapısal Özellikleri	Üretim Yöntemleri											
	Liyofilizasyon			Rotary Evaporatör ile Kurutma			Vakum Etüvde Kurutma			Sol-Jel Yöntemi		Titrasyon Yöntemi
	L_0	L_1	L_{24}	R_0	R_1	R_{24}	V_0	V_1	V_{24}	S_1	S_2	T_1
Yüzey alanı (m^2/g)	130	130	131	131	129	130	115	114	112	7,50	158	0,012
Teorik partikül boyutu (nm)	17	17	17	17	17	17	19	19	20	308	14	-
Ölçülen partikül boyutu (nm)	179	178	269	107	186	238	237	297	284	276	181	184
Pdl	0,58	0,88	1,00	0,83	1,00	0,79	1,00	0,90	0,82	0,47	0,58	0,575

VK tekniği ile kurutulmuş silika nanopartiküllerinin daha düşük yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. VK tekniği, silika sol konsantrasyonunda bir artışa neden olur ve partiküller birbirine yakınlaşır. VK tekniğinde, silika

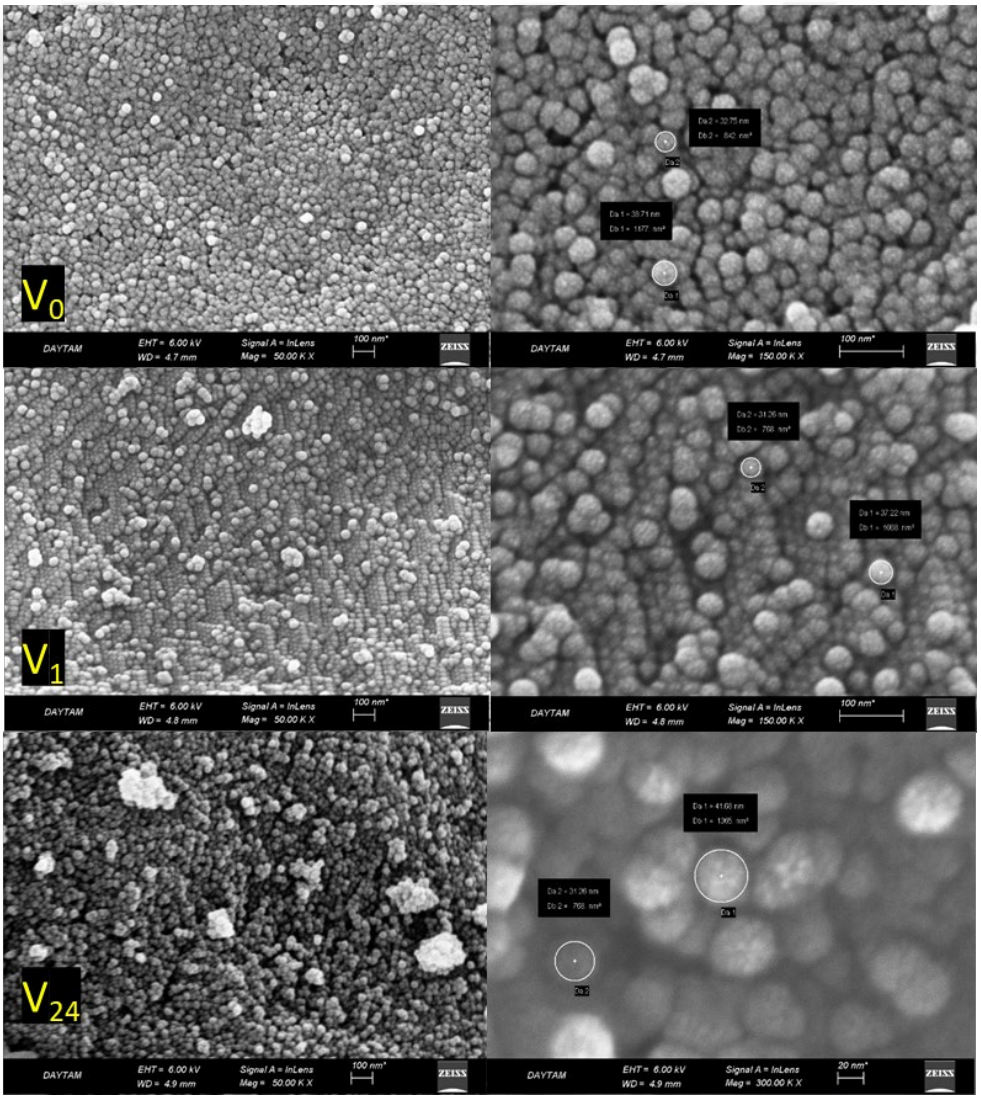
gözeneklerinden buharlaşma yoluyla sıvı kaybı hacimde azalmaya neden olmuştur. Ancak diğer yöntemlerle kıyaslandığında gözenek boyutu daha büyüktür [119]. Kritik kurutma noktasında, partiküllerin birbirine yakınlaşmasıyla topaklanma oluşur. Bu nedenle yüzey alanı azalmıştır. Ayrıca öğütme süresi arttığında yüzey alanında azalma gözlenmiştir. Liyofilizatörde ve Rotary Evaporatörde kurutulmuş silika nanopartiküllerinin yüzey alanları etüvde kurutulmuş silika nanopartiküllerinin yüzey alanlarına göre daha yüksek değerlerde olduğu gözlenmiştir. Zeta ölçümleri sırasında silika tozlarının partikül boyutu BET ve SEM sonuçlarından elde edilen partikül boyutuna göre daha büyük çıkmaktadır. Partikül boyutlarındaki bu farklılık, partiküllerin çözelti içerisinde stabil olarak askıda kalmamasından kaynaklanır. Belirli bir noktadan sonra partiküllerde topaklanma meydana gelir ve partikül boyutu artar. Şekil 6.1'de verilen yoğunluğa göre partikül dağılımları göz önüne alındığında tüm numunelerin başlangıçta daha düşük partikül boyut dağılımına sahip olduğu, zaman geçtikçe partiküllerin topaklanmasıyla partikül boyutu ve dağılımının arttığı görülmektedir. Ayrıca polidispersite (Pdl) değeri ne kadar sıfıra yakın olursa partikül boyut dağılımının o kadar homojen ve dar bir dağılıma sahip olduğu bilinmektedir. Zeta analizi sonucunda elde edilen Pdl değerleri incelendiğinde L_0, L_1 ve L_{24} numunelerinin artan öğütme süreleri ile homojen partikül boyut dağılımından uzaklaştığı ve artan öğütme süreleri ile partiküllerde topaklanma meydana geldiği görülmektedir. V_0, V_1 ve V_{24} numuneleri ise artan öğütme süresi ile daha homojen partikül boyut dağılımı sergilemiştir. Sol-jel ve titrasyon yöntemleriyle üretilen silika tozları ise diğer yöntemlere göre daha homojen bir boyut dağılımına sahip olduğu Şekil 6.1 ile doğrulanmaktadır. R0 numunesi zeta analizi sonucunda en düşük partikül boyutuna sahip olduğu gözlenmiştir. Diğer silika tozlarına kıyasla en az topaklanma eğilimine sahip numunelerin rotary ile kurutulmuş silika tozları olduğu görülmektedir. Topaklanma eğilimin daha az olmasının nedeni, REK prensibi gereği tozların kuruma esnasında gerçekleştirdiği dönme hareketidir. Bu dönme hareketiyle, tozların homojen bir şekilde kuruyarak partikül boyut dağılımının en aza indirgenmesi sağlanmaktadır.



Şekil 6. 1 Silika nanopartiküllerinin yoğunluğa göre boyut dağılımı

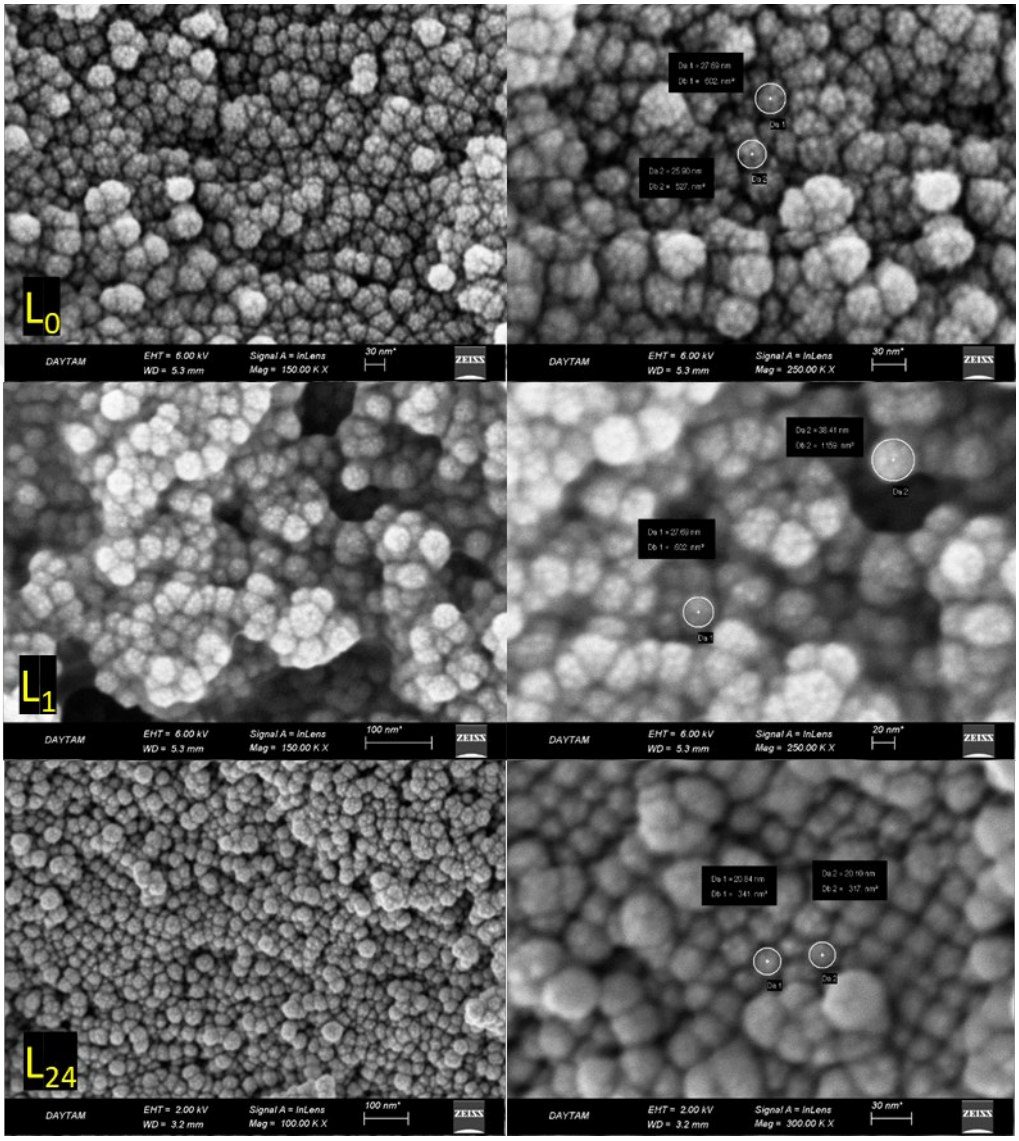
6.1.2 Mikroyapı İncelemeleri

Şekil 6.2'de vakumlu etüv cihazında kurutulan silika numunelerine ait FE-SEM görüntüleri verilmiştir. V_0, V_1 ve V_2 örneklerinin partikül boyut dağılımının sırası ile 32-38 nm, 31-40 nm ve 31-42 nm aralığında olduğu belirlenmiştir. FE-SEM görüntülerinden, öğütme süresinin artmasının partiküllerin yüzey enerjilerinin artmasına bağlı olarak topaklanmayı arttırdığı belirlenmiştir. Artan topaklaşma eğilimiyle birlikte partiküllerin düzensizleştiği görülmüştür. VK numunelerinin topaklanma eğilimi Tablo 6.1' de verilen zeta partikül boyut analizi ile de doğrulanmaktadır. Bu nedenle vakum altında kurutulan örneklerde öğütme yapılmamasına karar verilmiştir.



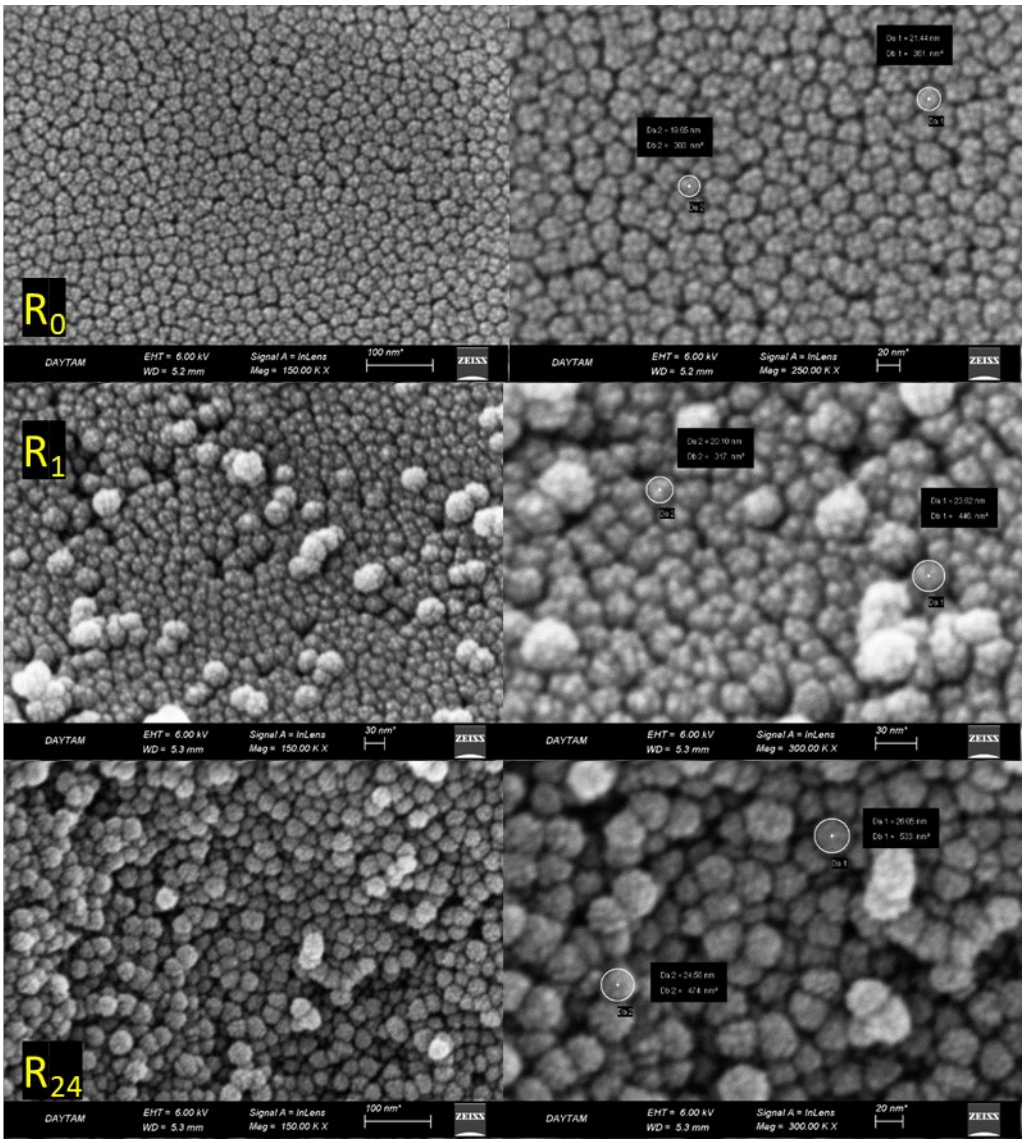
Şekil 6. 2 V_0, V_1 ve V_{24} SiO_2 tozlarının FE-SEM görüntüleri

Şekil 6.3'de liyofilizatör cihazında kurutulan silika numunelerine ait FE-SEM görüntüleri verilmiştir. L_0, L_1 ve L_{24} örneklerinin partikül boyut dağılımının sırası ile 25-27 nm, 27-38 nm ve 20-30 nm aralığında olduğu belirlenmiştir. Öğütme sürelerindeki artış ile partikül boyutu ve Pdl değerlerinde artışına neden olmuştur. Bu sonuçlar zetasizer analizi ile doğrulanmaktadır.



Şekil 6. 3 L_0, L_1 ve L_{24} SiO_2 tozlarının FE-SEM görüntüleri

Şekil 6.4'de rotary evaporatör cihazında kurutulan silika numunelerine ait FE-SEM görüntüleri verilmiştir. R_0, R_1 ve R_{24} örneklerinin partikül boyut dağılımının sırası ile 19-21 nm, 20-24 nm ve 24-28 nm aralığında olduğu belirlenmiş ve 24 sa öğütmenin topaklanmaya sebep olmadan partikül boyutunu düşürmüştür.

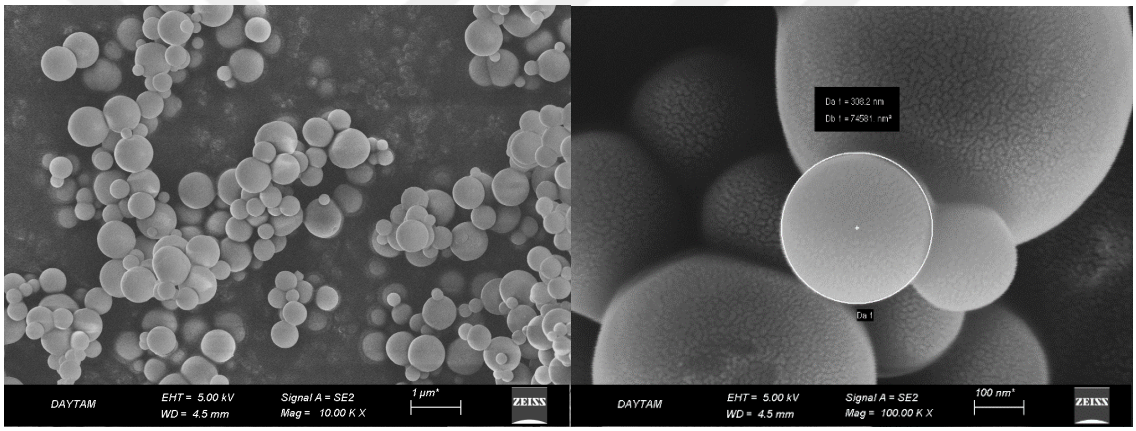


Şekil 6. 4 R_0, R_1 ve R_{24} SiO_2 tozlarına ait FE-SEM görüntüleri

REK'de kurutulan silika tozu, daha küçük gözenek ve tane boyutuna sahiptir. LK ve VK ile kurutulan silika tozları daha büyük tane boyutuna sahip yoğun topaklanma ile karakterize edilmiştir. Bu durum, su moleküllerinin REK ile ortamdan daha iyi uzaklaştırıldığının kanıtıdır. Liyofilizasyon sırasında numuneler hem dondurma hem de kurutma aşamalarının neden olduğu, lokal konsantrasyonun artması (buz oluşumu, çözünen maddenin dışlanmasına yol açar), mekanik stres (buz oluşumundan türetilir), pH ve/veya iyonik güç değişiklikleri gibi çeşitli streslere maruz kalmaktadır. Bu ani ve eşzamanlı değişiklikler, nanopartikül topaklanması ile sonuçlanabilmektedir [120]. FE-SEM

görüntülerinde de görüldüğü üzere 9 numune içerisinde en düzenli tane yapısı Rotary Evaporatör ile üretilmiş öğütmesiz R_0 numunesine aittir. Bu sonuçlar BET ve Zetasizer analizleri ile doğrulanmaktadır. Tablo 6.1'de en düşük partikül boyutuna sahip numune R_0 kodlu numunedir. 19-21 nm aralığında küresel ve düzgün gözenek boyutu dağılımı sergileyen R_0 numunesi sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere seçilmiştir.

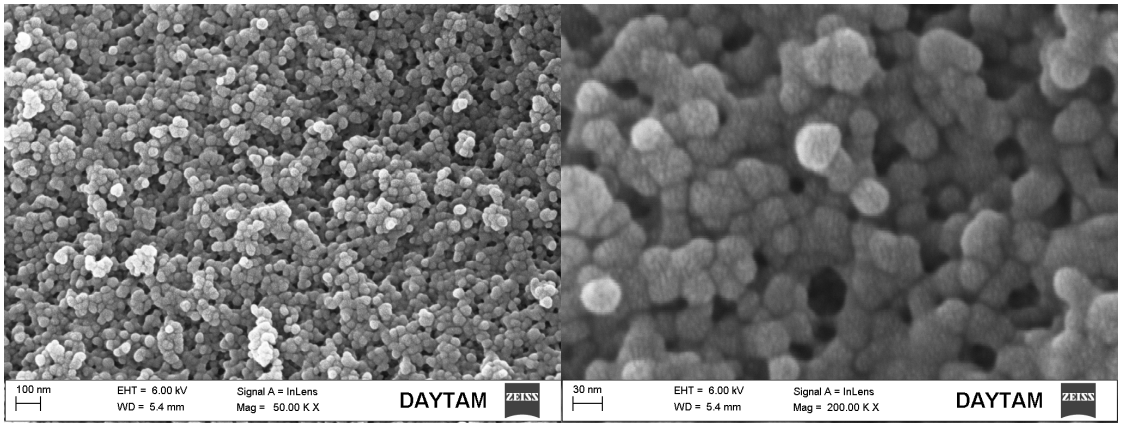
Şekil 6.5'de verilen FE-SEM görüntülerinden S_1 kodlu Sol-Jel yöntemi ile üretilen SiO_2 tozlarının 308 nm tane boyutuna ve küresel yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Silika numuneleri içerisinde en düşük Pdl ve BET değerine sahip numunedir. BET analizi sonuna göre belirlenen teorik tane boyutu ile SEM analizi ile belirlenen partikül boyutu birbiriyle örtüşmektedir.



Şekil 6. 5 Sol-Jel yöntemi deneme S_1'deki deneysel parametrelere göre üretilmiş SiO_2 tozlarına FESEM görüntüleri

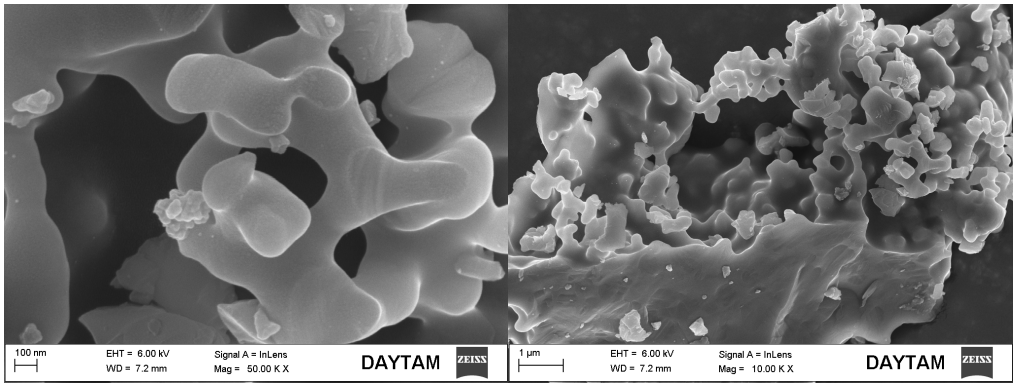
Sol-Jel yöntemi ile üretilen S_2 kodlu SiO_2 tozlarının 14-30 nm arasında tane boyutuna ve küresel yapıya sahip olduğu Şekil 6.6'de verilen FE-SEM görüntüleri ile gösterilmiştir. S_1 yöntemi ile üretilen SiO_2 tozları herhangi bir sıcaklığa maruz bırakılmamıştır. S_2 deney parametreleri ile üretilen SiO_2 tozları ise işlem süresi boyunca 60°C sıcaklığa maruz bırakılmıştır. FE-SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere sıcaklık ve deney parametrelerinin değişmesiyle beraber tane boyutunda küçülme meydana gelmiştir. S_1 numunesi 308 nm tane boyutuna sahipken S_2 numunesi 14 nm tane boyutuna sahiptir. Prosesin sıcaklık altında

gerçekleştirilmesi yüzey alanını arttırarak partikül boyutunun küçülmesine neden olmuştur.



Şekil 6. 6 Sol-Jel yöntemi deneme S_2'deki deneysel parametrelere göre üretilmiş SiO_2 tozlarına FE-SEM görüntüleri

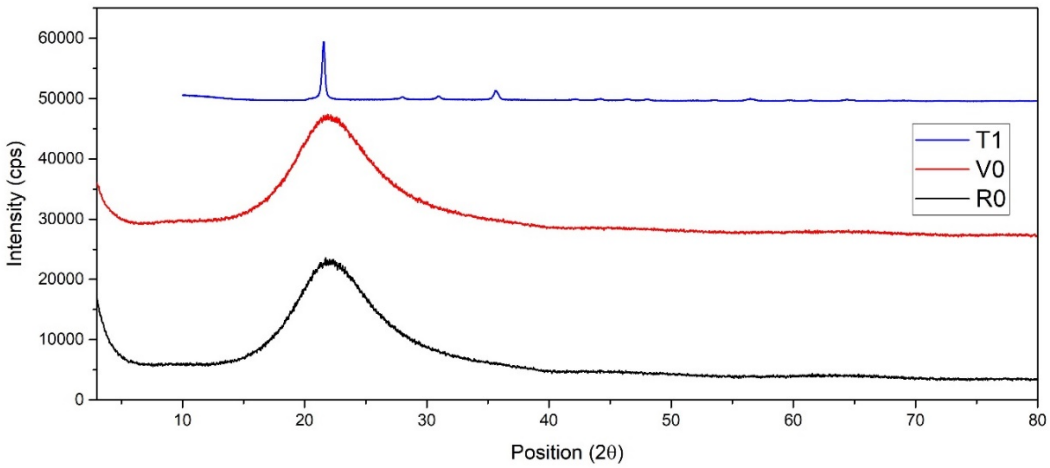
T_1 kodlu silika tozlarının FE-SEM görüntüleri Şekil 6.7'de verilmiştir. Silika tozlarının tutuşma sıcaklığı 450°C'dir. Bu sıcaklığın üzerinde gerçekleşen kalsinasyon işlemleri, silika morfolojisini etkilemiş ve partiküllerin düzensiz bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Partiküllerin morfolojik yapısı deniz süngeri görünümündedir. Yapıdaki bu gözeneklilik organik matrisin gözeneklere yerleşerek, yapıda mekanik tutunma sağlayabileceği düşünülmektedir. Kalsinasyon işlemi SiO_2 partiküllerinin boyutunu arttırmış, partikül boyutu Zeta ve teorik tane boyutu analizi ile doğrulanmıştır.



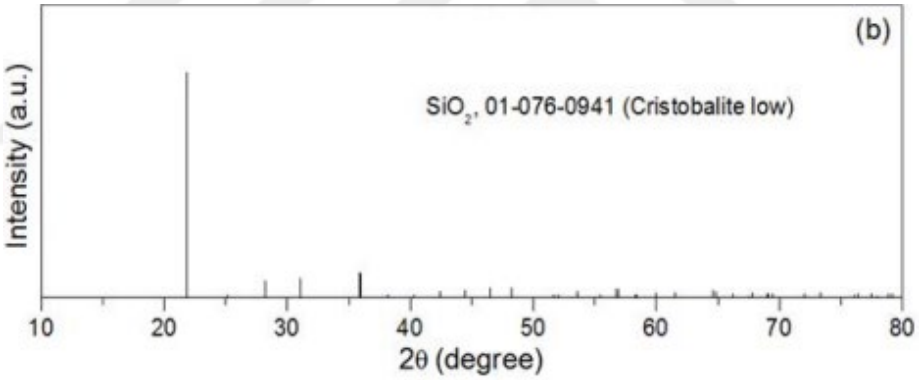
Şekil 6. 7 Titrasyon yöntemi ile üretilen SiO_2 tozlarına ait FE-SEM görüntüleri

6.1.3 XRD Analizi Sonuçları

Tez çalışması kapsamında üretilen destekleyici faz yapılarının saflıkları, minerolojik yapıları ve kristallik seviyeleri XRD analizi ile belirlenmiştir.



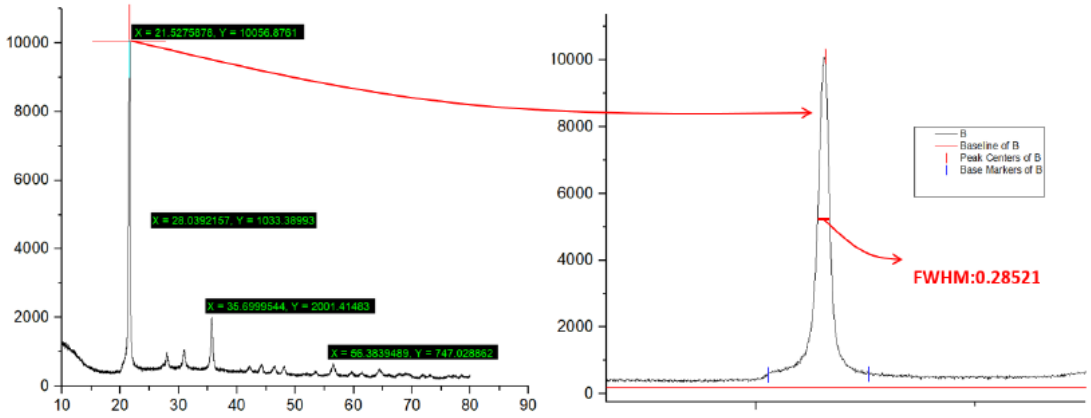
Şekil 6. 8 R_0, V_0 ve T_1 Silika yapılarının XRD taramaları



Şekil 6. 9 Standart düşük kristobalit SiO_2'e ait XRD paterni [116]

Silika numunelerine ait Şekil 6.8'de yer alan XRD spektrumları incelendiğinde R_0 ve V_0 numunelerinin amorf, T_1 numunesinin ise düşük kristobalit yapıyı temsil eden bir kristal yapı sergilediğifoto gözlenmektedir. Şekil 6.9'de standart düşük kristobalit SiO_2'e ait XRD paterni verilmiş ve 01-076-0941 ICSD referans numarası olarak kullanılmıştır. R_0 ve V_0 düzenli bir kristal yapıya sahip değildir. T_1 numunesi yaklaşık olarak %99 SiO_2 içeriğine sahiptir. T_1 numunesinin kristal fazı, kübik kafes parametreleri sırasıyla yaklaşık olarak a ekseni 4.99 Å, b ekseni 4.99 Å ve c ekseni 7.02 Å'dur [121]. 21.8 ° 'de güçlü bir kristobalit zirvesi ile birlikte 27.5° 'de

ek bir zayıf tepe görülmektedir. Şekil 6.9'da görülen bu zayıf zirveler tridimit olarak tanımlandı (ICDD PDF No. 39–1425).

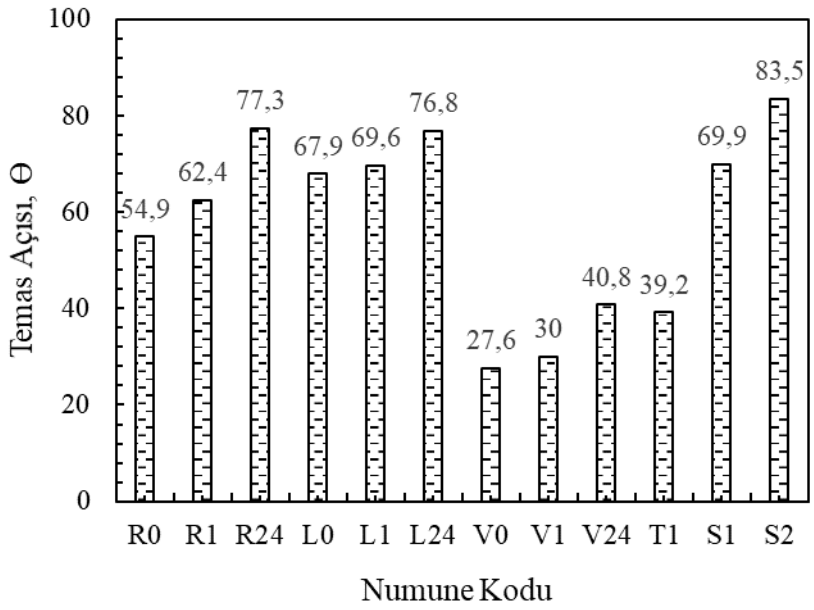


Şekil 6. 10 T_1 numunesine ait Scherrer grafiği

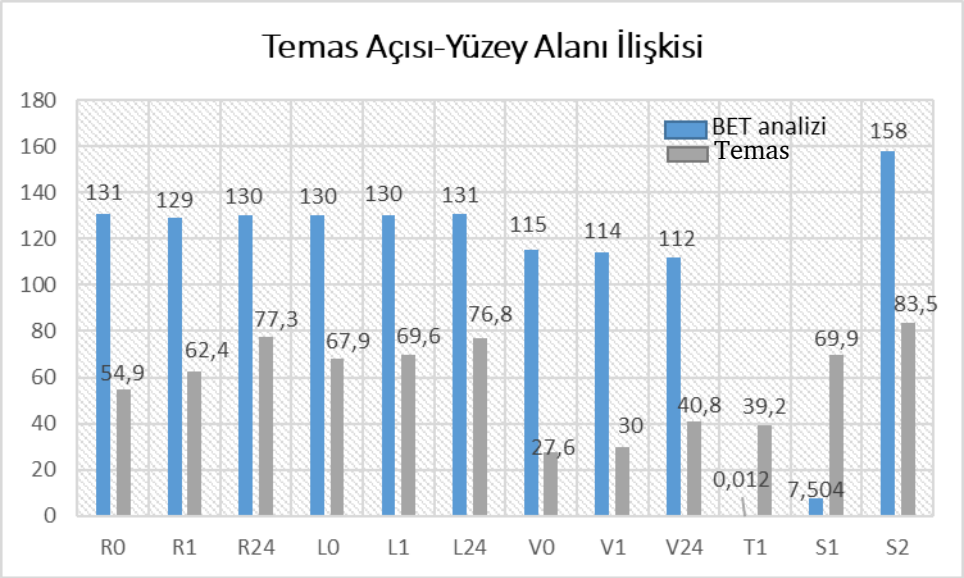
T_1 numunesinin kristal boyutu Debye-Scherer denklemi (Denklem 5.2) kullanılarak hesaplanmıştır. Denklem 5.2'de verilen β değeri yoğun tepe noktasının maksimum yarı tam genişliğini (FWHM) ifade etmektedir. Şekil 6.10'deki hesaplamalara göre SiO_2'nin kristal boyutu 29.928 nm olarak bulunmuştur.

6.1.4 Silika/Silan Yapılarının Islanabilirlik Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Numunelere ait temas açısı sonuçları Şekil 6.11'de verilmiştir. Silika karakterizasyon çalışmaları göz önüne alındığında en iyi sonuçları veren numuneler T_1, V_0 ve R_0 numuneleridir. Bundan sonra yapılan çalışmalara R_0, V_0 ve T_1 numuneleri ile devam edilmiştir. Sol-jel yöntemi ile üretilen silika tozlarının ıslanabilirliği çok düşük olduğundan ilave çalışmalarda kullanılmamıştır.



Şekil 6. 11 Silan A-174'ün silika numunelerinin ıslanabilir özellikleri üzerine etkisi



Şekil 6. 12 Temas açısı ve yüzey alanı arasındaki ilişki

Silikanın temas açısı ve yüzey alanı arasındaki ilişki Şekil 6.12'de verilmiştir. Bu grafik göz önüne alındığında genel olarak yüzey alanı arttıkça temas açısı artmış, silikaların silanlanabilirlik özellikleri azalmıştır. Düzensiz yapıya sahip T_1 numunesi çok düşük yüzey alanı değerinde, küresel yapıda yüksek yüzey alanı

değerlerine sahip numunelere göre düşük temas açısı değeri göstermiştir. Bu yaklaşım, Cassie-Baxter denklemi ile açıklanabilir. Cassie-Baxter denkleminde, ıslanmanın heterojen olduğunu varsayar ve havanın, sıvı tarafından yüzey boşluklarına hapsedildiğinden bahseder. Bu durumda sıvı ile katı arasındaki temas alanı minimum olurken, sıvı ile hava arasındaki alan maksimum değere yaklaşır. Yani boşluklara daha fazla hava hapsedilirse temas açısı artar [122]. Küresel yapıya sahip tozlar arasındaki boşluklar düzensiz yapıya kıyasla daha fazladır. Bu nedenle sıvı ile tozların yüzeyleri arasındaki boşluklara hava daha kolay hapsedilir ve böylece temas açısı artar. Temas açısının artmasıyla tozların ıslanabilirlik özelliklerinde azalma meydana gelir. T_1 numunesinin ıslanabilirlik özellikleri bu nedenle diğer numunelere kıyasla daha yüksektir. T_1 ve V numuneleri vakumlu etüvde kurutulmuş diğer numunelerin kurutma işlemleri rotary evaporatör ve liyofilizatör cihazında gerçekleştirilmiştir. T1 numunesi ve V numunelerinin benzer ıslanabilirlik özellikleri sergilemesi partiküller arasındaki gözenek boyutuna bağlanabilir. REK ve LK yöntemlerinde, VK yöntemine göre buharlaşma yoluyla sıvı kaybı daha fazladır. Yüksek sıvı kaybı hacimde azalmaya neden olur. Meydana gelen kurutma büzülmesi, toplam gözenek sayısını arttırır ve gözenek boyutu küçülür. Artan gözenek sayısına bağlı olarak sıvı tarafından gözeneklere daha fazla hava hapsedilirse ıslanabilirlik azalır ve temas açısı artar. Bu nedenle V numuneleri T_1 numunesine benzer ıslanabilirlik ve temas açısı değerleri göstermiştir. S_1 ve S_2 yöntemleri ile üretilen tozların temas açısı ve yüzey alanındaki farklılık işlem parametrelerinden kaynaklanmaktadır. S_2 yönteminde tüm işlem parametreleri 60°C sıcaklık altında gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle sıcaklığa bağlı olarak yüzey alanı ve temas açısı artmış, ıslanabilirlik özellikleri azalmıştır. Aynı zamanda tane boyutunun küçülmesiyle artan yüzey enerjisi partiküllerin aglomerasyonuna neden olmuştur. Aglomere olan partiküller arasındaki boşluk arttığı için buna bağlı olarak temas açısı da artmıştır. V_0 numunesinin T_1 numunesine yakın temas açısı değerleri göstermesi Şekil 6.1'de verilen partikül yoğunluğuna göre boyut dağılım grafiği ile ilişkilendirmek mümkündür. Bu grafiğe bakıldığında V_0 numunesin geniş partikül boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Böylece farklı küresel boyuta sahip

partiküller taneler arasındaki boşlukları doldurarak temas açısının azalmasına sebep olmuştur. REK yöntemiyle üretilen silikaların temas açıları ve yüzey alanı arasındaki ilişki açısından anlamlı bir fark görülmemektedir. Aynı durum LK yöntemiyle üretilen silika numuneleri içinde geçerli olduğu Şekil 6.12'de görülmektedir.

6.1.5 Silika/Silan Yapılarının FT-IR Analizi

Destekleyici fazların 3-metakriloksipropiltrimetoksi silan (A-174) ile reaksiyonu sonucunda destekleyici faz ve bağlayıcı ajan arasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gerçekleşip gerçekleşmediğini belirlemek için FT-IR (Spectrum One, PERKİN ELMER) analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen spektrumlar Şekil 6.13, Şekil 6.14 ve Şekil 6.15'de verilmiştir. Nano silikaya ait karakteristik absorpsiyon bantları Si-O-Si bağının karakteristik asimetrik gerilme, simetrik gerilme ve eğilme titreşimlerinden kaynaklı olup sırasıyla 1050 (1060) cm^{-1} ve 790 cm^{-1} bölgelerinde görülmektedir. 3383 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1}'de bölgesinde yer alan soğurmalar ise silis yüzeyinde bulunan aktif hidroksil gruplarının gerilme ve bükülme titreşimleri ile ilişkilidir. Silanlamanın başarılı olması neticesinde bu piklere ait absorbans şiddeti artmaktadır. Tablo 6.2'de silan A174 molekülüne ait karakteristik absorpsiyon bantları verilmiştir.

Tablo 6. 2 Silan A174 molekülüne ait karakteristik absorpsiyon bantları [33]

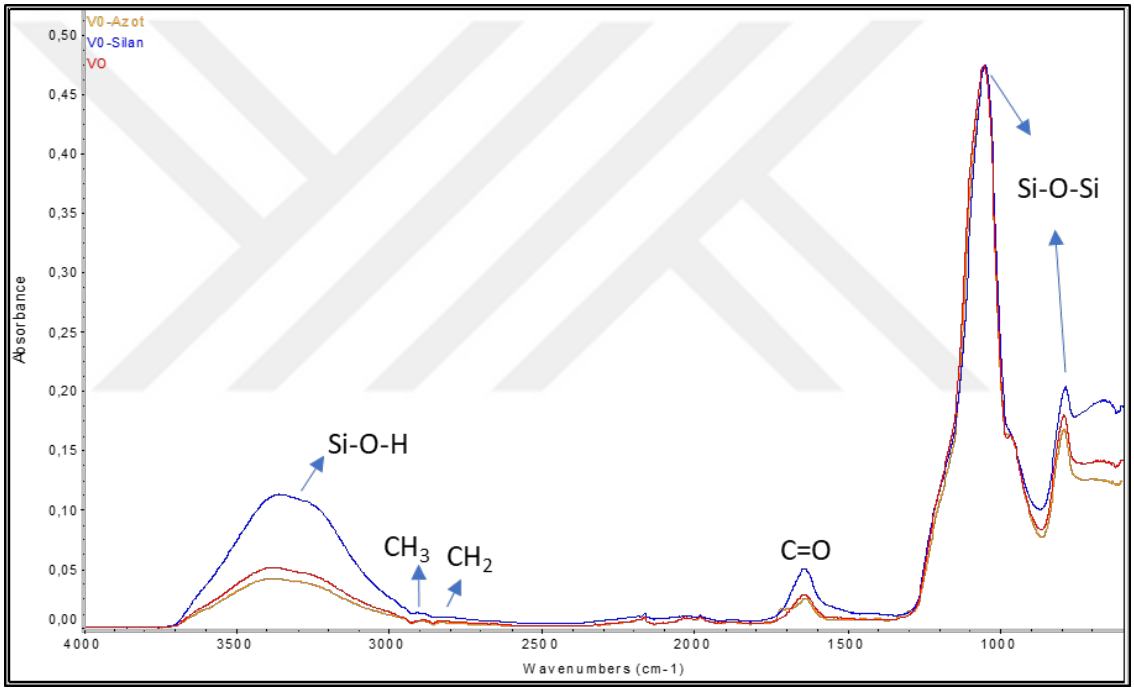
Bağ	Titreşim Türü	Dalga Boyu (cm-1)
-CH_3 (Alkil grupları)	Gerilme titreşimleri	2957
-CH_3 (Yan gruplar)	Dalgalanma titreşimleri	1299
-OCH_3	Gerilme titreşimleri	2850
-CH_2 (Alkil grupları)	Gerilme titreşimleri	2894
C=O (Karboksi grupları)	Gerilme titreşimleri	1720
C=C	Gerilme titreşimleri	1637
C-O-C	Dalgalanma titreşimleri	1320
Si-O-Si	Bükülme titreşimleri	1200-1000
Si-O-C	Gerilme titreşimleri	1168
Si-O-C	Bükülme titreşimleri	1000

Si-O-H	Gerilme titreşimleri	3450-3200

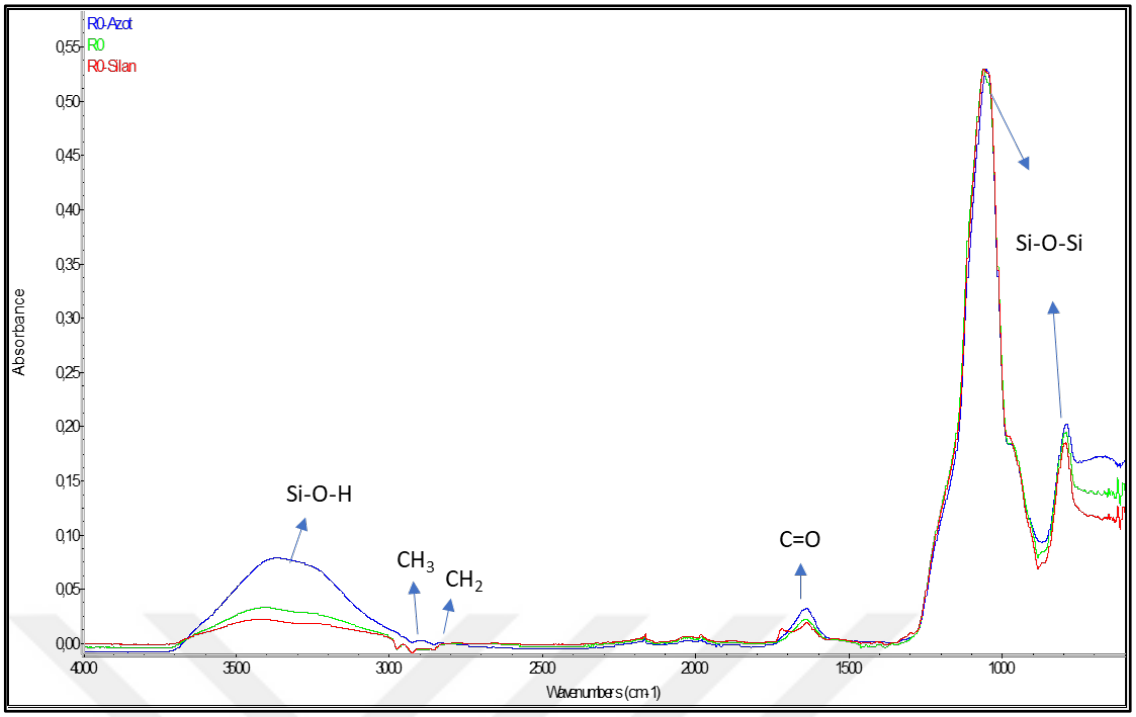
- V_0 örneklerinde silanlama atmosferik şartlarda daha verimli olarak gerçekleşmiştir.

- R_0 kodlu silika tozlarında silanlama çalışmaları azot atmosferinde başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği belirlenmiştir.

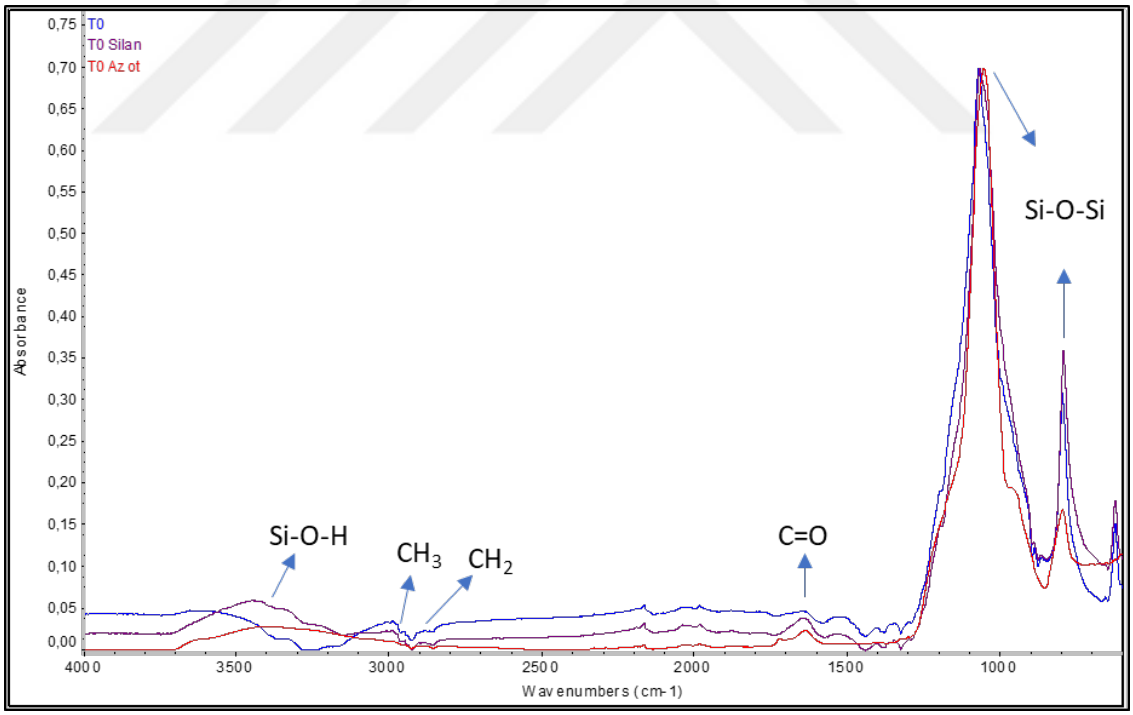
- T_1 kodlu silika tozlarında silanlama çalışmaları atmosferik koşullarda başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği belirlenmiştir. Azot atmosferi koşullarında silanlama performansının düşük olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6. 13 V_0, V_0-Azot ve V_0-Silan numunelerinin FT-IR grafikleri



Şekil 6. 14 R_0, R_0-Azot ve R_0-Silan numunelerinin FT-IR grafikleri



Şekil 6. 15 T_1, T_1-Azot ve T_1-Silan numunelerine ait FT-IR grafikleri

6.1.6 Silika ve Silika-Silan Kompozit Malzemelerinin Mekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi

Mavi ışık kullanılarak sertleştirilen dental kompozitler; mekanik özelliklere, klinik performansa ve kompozitin işlenebilirlik özelliklerine göre ön ve arka dişleri restore etmek için kullanılmaktadır. Dental kompozitin performansını geliştirmek için kompozite yüksek oranda (>%60) destekleyici faz ilave edildiğinde, polimer dönüşüm oranı arttırılarak polimerizasyon büzülmesi en aza indirilir [123]. Klinik başarısızlıklarda polimerizasyon büzülmesinin yanı sıra kompozit restorasyonların kırılması da ana nedenlerden biridir. Restoratif dental kompozitler genellikle basma ve eğme kuvvetine maruz kalmaktadır. Bu nedenle eğme ve basma dayanımı testleri dental kompozitlerin mekanik özelliklerini belirlemede önemlidir. Çiğneme sırasında karşımıza çıkan kuvvetleri basma dayanımı nitelerken, I., II. ve III. Sınıf restorasyonlarda karşılaştığımız ve oldukça yüksek kuvvetlere maruz kalan dental kompozitin kırılma davranışlarını eğme dayanımı nitelemektedir. Yüksek basma ve eğme dayanımına sahip dental kompozitler malzemenin kırılmaya karşı korunmasının yanı sıra diş yapısını da korumaktadır. ISO 4049 standardında basma dayanımına yönelik belirlenmiş kesin bir sınır bulunmamaktadır. Bununla birlikte eğme dayanımı 80 MPa'dan büyük olmalıdır. Kompozitin mekanik özelliklerinin dişin sahip olduğu değerlere yakın olması, kompozitin kalitesini belirlemede önemlidir.

Tablo 6. 3 Farklı silika destekleyici fazı ve oranı içeren dental kompozitler mekanik özellikleri (*: Yetersiz yükleme oranı, **: Fazla yükleme oranı, -: eğme kalıbından çıkmayan örnekler)

		Destekleyici Faz Türü								
		R_0	**R_0/SA**	**R_0/SN**	**V_0**	**V_0/SA**	**V_0/SN**	**T_1**	**T_1/SA**	**T_1/SN**
σ_e	**65**	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	70	55,44	18,22	41,57	-	19,4	-	-	-	-
	75	**	33,56	19,7	9,37	**	22,22	**	**	**
σ_b	**65**	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	70	24,35	68,59	61,77	46,13	26,11	45,37	-	-	-
	75	**	105,09	67,82	33,37	**	48,44	**	**	**

Tablo 6. 4 Sol-jel yöntemiyle üretilen destekleyici faz ve oranını içeren dental kompozitlerin mekanik özellikleri

Destekleyici Faz Türü		σe (MPa)		σb (MPa)	
		60	**62,5**	**60**	**62,5**
	S1	23,33	**	73,84	**
	S2	*	-	*	56,30

Mevcut tez çalışmasında üretilen kompozitlerin destekleyici faz oranı ve kodları Tablo 5.7'de verilmiştir. Tablo 6.3'de farklı filler tiplerinin maksimum yükleme yüzdeleri verilmektedir. X ekseni destekleyici faz çeşidini gösterirken y ekseni filler yüzdesini göstermektedir. Tablo 6.3'de belirtilen "*" işareti yetersiz yükleme oranını, "**" işareti ise fazla yükleme oranını ifade etmektedir. "-" İşareti eğme kalıbından numunenin çıkmadığını ve kırılgan bir yapıda olduğunu ifade etmektedir. Tablo 5.7'deki kodlar ve Tablo 6.2'deki mekanik özellikler göz önüne alınarak; K1 (R_0), K4 (R_0/SA), K7 (R_0/SN), K10 (V_0), K13 (V_0/SA), K16 (V_0/SN), K19 (T_1), K22 (T_1/SA) ve K25 (T_1/SN) kompozitleri yetersiz yükleme oranından dolayı sıvı olmuştur. K11 (V_0), K17 (V_0/SN), K20 (T_1), K23 (T_1/SA) ve K26 (T_1/SN) kompozitlerinin düşük ışık geçirgenliğine bağlı olarak polimerizasyon işlemi tam gerçekleşememektedir. Bu nedenle kompozitin zayıf mekanik özelliklere sahip olması ve eğme dayanımı değerinin ölçülememesi nedeniyle restoratif malzeme olarak kullanıma uygun değildir. Aynı şekilde K5 (R_0/SA), K6 (R_0/SA), K9 (R_0/SN), K12 (V_0), K14 (V_0/SA) ve K18 (V_0/SN) kompozitleri içinde geçerlidir. Bu kompozitlerde yeterli eğme dayanımını sağlayamamıştır. Titrasyon yöntemiyle üretilen destekleyici faz sistemlerinin XRD sonuçları göre alındığında, silikanın kristal yapıda olduğu görülmektedir. Kristal kafes yapısında tanelerin dizilimi daha sıkı olduğundan ışık geçirgenliği daha zayıftır. Buna kıyasla, amorf yapılar (non-kristalin) bağlar arası boşluklara sahip olduğundan daha yüksek ışık geçirgenliğine sahiptir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında T_1, T_1/SA ve T_1/SN kompozitleri sonraki çalışmalarda destekleyici faz olarak kullanılmamıştır. S_1 numunesi 0,1-1 μm boyut dağılımına sahipken, S_2 numunesi ise 0,1-9 μm partikül boyut dağılımına sahiptir. Partikül boyut dağılımının artması kürlenme davranışını

olumsuz etkilemiştir. Bu nedenle S_2 numunesinin destekleyici faz olarak kullanımı uygun değildir. S_1 numunesinin de diğer destekleyici faz sistemleri göz önüne alındığında yeterli eğme dayanımına sahip olmadığı görülmüştür. Bu nedenle S_1 numunesi de sonraki çalışmalarda destekleyici faz olarak kullanılmayacaktır. Destekleyici fazın K3 (R_0) ve K15 (V_0/SA) kompozit yapısına %75 oranında yüklenmesinden dolayı kompozit kıvam almamış ve toz olarak kalmıştır. K2 (R_0) ve K8 (R_0/SN) kompozit malzemeleri diğer kompozitlere kıyasla daha yüksek mekanik özellik sergilemiştir. K2 kompozit malzemesinin basma dayanımı eğme dayanımına kıyasla oldukça düşüktür. Çiğneme kuvvetlerine karşı mukavemeti düşük olduğundan dolayı basma mukavemetini geliştirilmeye yönelik çalışmalar devam etmektedir. Bundan sonraki kompozit çalışmalarına K2 ve K8 destekleyici fazları kullanılarak devam edilmiştir.

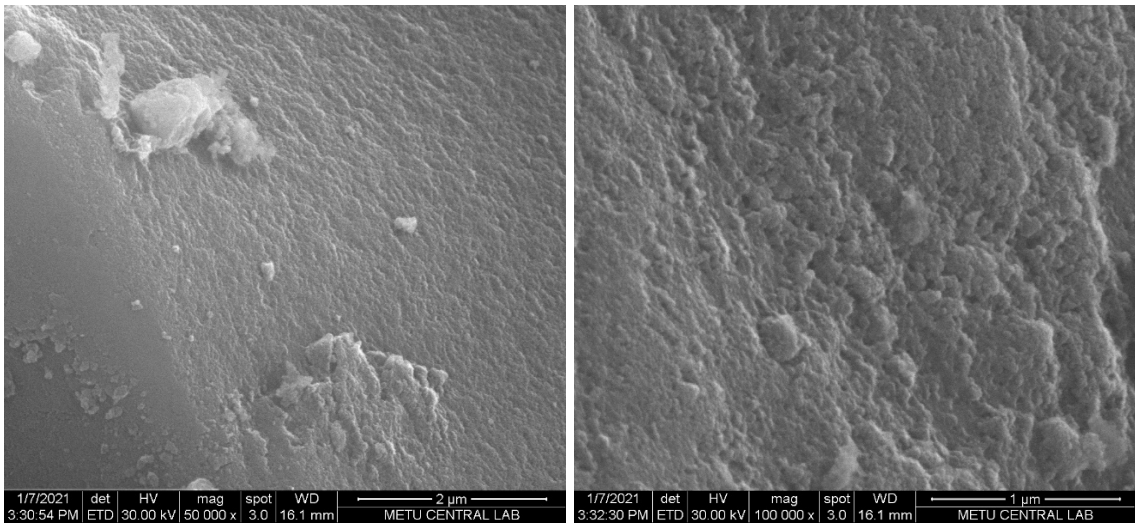
6.2 Si/Zr Nanoküme Yapılarının Değerlendirilmesi

6.2.1 Si/Zr Nanoküme Tozlarının Yüzey Alanı Ölçümleri

Si/Zr nanoküme destekleyici faz sistemlerinin yüzey alanı BET analizi ile değerlendirilmiştir. Si/Zr nanoküme tozlarının yüzey alanı 204,0792 m^2/g olarak ölçülmüştür.

6.2.2 Mikroyapı İncelemeleri

Si/Zr nanoküme destekleyici faz sistemlerinin FE-SEM görüntüleri Şekil 6.16'da yer almaktadır. FE-SEM görüntülerinde görüldüğü üzere Si/Zr destekleyici faz sistemleri küresel morfolojiye sahiptir. Si/Zr nanoküme destekleyici faz sistemlerine ait FE-SEM mikroyapı görüntülerinde gözlemlenen partikül boyutunun, BET analizi verileri ile tutarlı olduğu görülmektedir. Si/Zr üretim yöntemi, küresel tek dağılımlı partiküllerin elde edilmesine izin veren bir yöntem olduğu da göz önüne alınmalıdır. Şekil ve boyut homojenliği dispersiyonların viskozitesini etkileyen faktörler arasındadır. Küresel şekilli partiküllerin homojen dağılımı partiküller arasında yeterli mesafeyi sağlayarak kompozitin sertliğini arttırır [124].

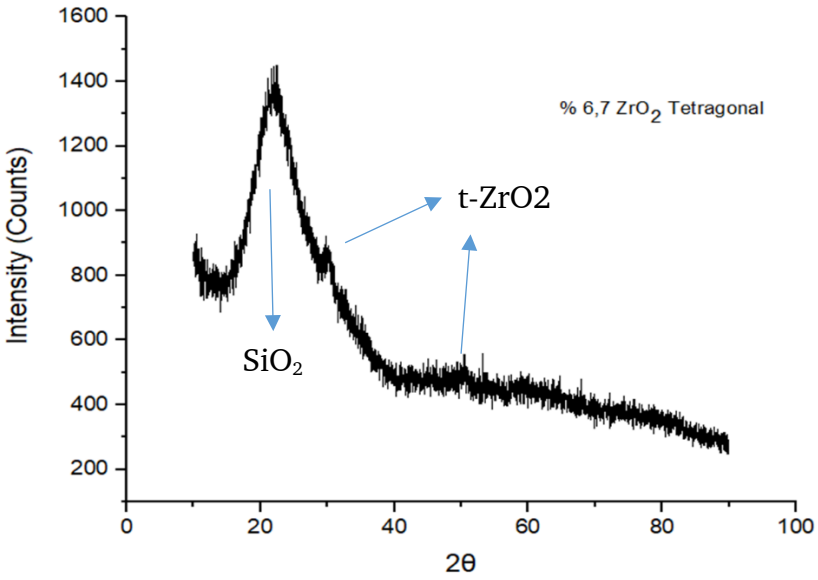


Şekil 6. 16 Silika/Zirkonya nanoküme (Si/Zr) destekleyici faz sistemlerine ait FE-SEM görüntüleri

6.2.3 Si/Zr Yapılarının XRD Analizi

Si/Zr, silika ve zirkonyumun (ZrO_2) stokiyometrik reaksiyonundan oluşur. Genellikle ZrO_2 monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunur. Yüksek aşınma direnci, kimyasal kararlılık, yüksek kırılma tokluğu ve sertlik gibi özelliklerinden dolayı en çok tercih edilen kristal yapı tetragonal ZrO_2 yapısıdır. Tetragonal fazı oda sıcaklığında kararlı olmadığı için bu yapıyı korumak zordur. Bu nedenle stabilizasyonun sağlanabilmesi için CaO, MgO ve Y_2O_3 gibi katkı malzemeleriyle takviye edilmesi gerekir. Son yıllarda ise SiO2 ile stabilizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Diğer stabilize edici ajanların aksine oksijen boşlukları oluşturarak stabilizasyon işlemini gerçekleştirilmez. Si-O-Zr bağlarının ve köprü oluşturmayan oksijen gruplarının (Si-O) oluşmasına neden olmaktadır. Böylece tetragonal ZrO_2 stabilizasyonu sağlanmış olur. Stabilizasyonla beraber hem tetragonal fazın hem de silikanın avantajlarından yararlanılmaktadır [125]. Si/Zr yapılarına ait XRD taramaları Şekil 6.17'de yer almaktadır. Tetragonal ZrO_2 yapılarının karakteristik pikleri 2θ bölgesinin 30° (101), 35° (002), 50° (202), 60° (111) ve 63° (222) konumlarında yer almaktadır. Düşük ZrO_2 içeriğine bağlı olarak, XRD taramalarında 30° ve 50° bölgesinde bulunan ve düşük şiddete sahip karakteristik pikler yer almaktadır. Mevcut tez çalışmasında elde edilen XRD taramaları literatüre uyum sağlamaktadır. Aynı

zamanda 2θ bölgesinde 23.5° değerinde elde edilen karakteristik pik silika yapısının oluştuğunu göstermekte ve silika oluşumu 0PDF Card No: 029-0085 ile doğrulanmaktadır. Ağırlıkça yaklaşık olarak %6.7 oranında ZrO_2 içeren bu yapılarda, PDF Card No: 42-1164'e benzer şekilde tetragonal zirkonya yapısının silika kafesi içerisinde düzenlenebildiği görülmektedir.



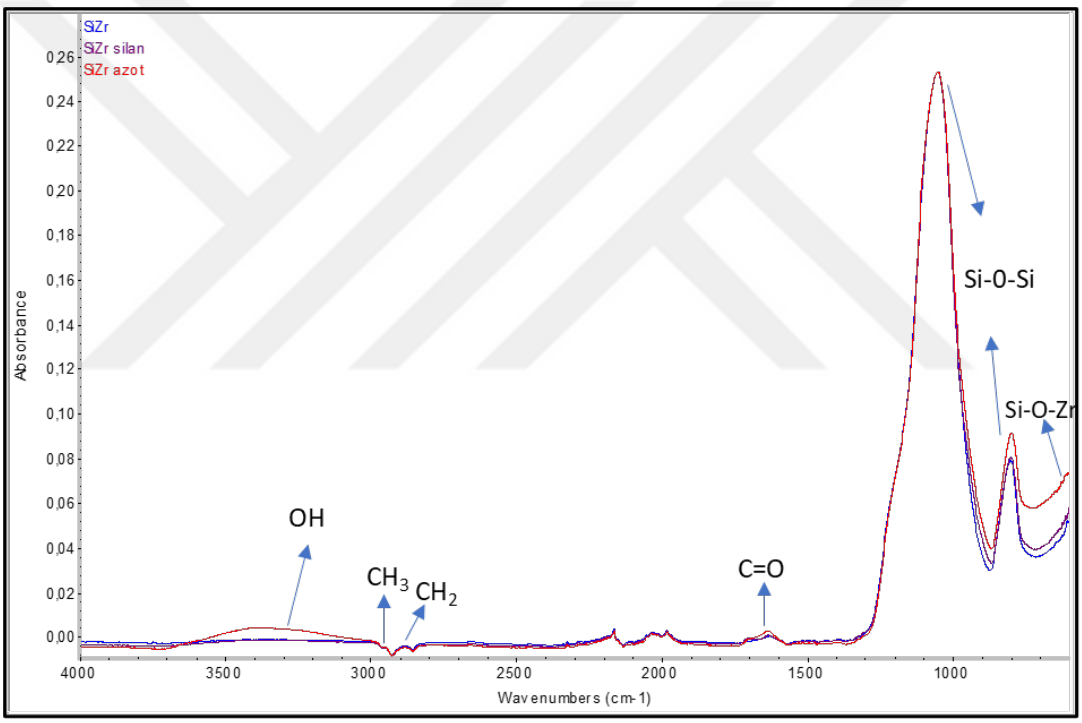
Şekil 6. 17 Silika/Zirkonya nanoküme (Si/Zr) destekleyici faz sistemlerine ait XRD taraması

6.2.4 Si/Zr/Silan Yapılarının FT-IR Analizi

Si/Zr Nanoküme ve Si/Zr/Silan yapılarına ait FT-IR spektrumları Şekil 6.18'de verilmiştir. Silika yapısında bulunan Si-O-Si asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri 1050 cm^{-1} ve 800 cm^{-1} dalga boylarında yer alan soğurma bantları ile ifade edilmektedir. 3340-3380 cm^{-1} aralığında ve 1630 cm^{-1} bölgesindeki soğurmalar destekleyici faz yapısının yüzeyinde bulunan hidroksil gruplarını temsil etmektedir. Monoklinik zirkonya yapısındaki Zr-O-Zr bağları arasında meydana gelen bükülme titreşimlerinin bir sonucu olan soğumalar ise 745 cm^{-1} bölgesinde yer almaktadır. Şekil 6.18'de yer alan FT-IR spektrumunda ZrO_2/SiO_2 oksitlerinin 1100 cm^{-1} bölgesindeki Si-O-Si titreşimlerinin çakışmasından dolayı geniş soğurma bandı olarak meydana gelen pikler Si-O-Zr oluşumunu desteklemektedir. 790-1100 cm^{-1} bölgesindeki absorpsiyon bandı,

SiO_2/ZrO_2/Silan yapısında meydana gelen Si-O-Zr bağı nedeniyle geniş ve daha şiddetli bir bant oluşumuna sebep olmaktadır. $SiO_2.ZrO_2$ bileşiğine ait piklerle birlikte modifiye edilmiş $SiO_2.ZrO_2$/Silan yapısında, 2800 cm^{-1} ($-CH_2$), 2900 cm^{-1} ($-CH_3$) ve 1720 cm^{-1} (C=O) bölgelerinde meydana gelen soğurma bantları, destekleyici faz yüzeyinin silan (A174) ile modifiye edildiğini doğrulamaktadır. 3440 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1} bölgesinde yer alan $SiO_2.ZrO_2$/Silan yapısındaki soğurmaların şiddetinin artması, silika yüzeyinin A174 ile modifiye edildiğini desteklemektedir.

- Si/Zr örneklerinde silanlama azot atmosferinde daha başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6. 18 Si/Zr, Si/Zr-Azot ve Si/Zr-Silan numunelerine ait FT-IR grafikleri

6.2.5 Silika-Zirkonya ve Silika-Zirkonya-Silan Kompozit Malzemelerin Mekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi

Nanokümeler; polimer matris ile daha yüksek arayüzey bağlantısı oluşumuna katkı sağlayarak, kürleme işlemi sırasında ve son üründe oluşan mekanik streslerin dağılımını iyileştirmektedir. Tablo 6.3'de Si/Zr, Si/Zr/SN ve Si/Zr/SA

destekleyici fazlarının maksimum yükleme yüzdeleri verilmektedir. X ekseni destekleyici faz çeşidini gösterirken Y ekseni destekleyici faz yüzdesini göstermektedir. Tablo 6.3'de belirtilen K ise fazla yükleme oranını ifade etmektedir. Tablo 5.7'deki kodlar ve Tablo 6.4'deki mekanik özellikler göz önüne alınarak; K29 (Si/Zr) ve K31 (Si/Zr/SA) kompozitleri yeterli eğme dayanımını sağlayamamıştır. Destekleyici fazlardan K30 (Si/Zr), K32 (Si/Zr/SA), K33 (Si/Zr/SA), K35 (Si/Zr/SN) ve K36 (Si/Zr/SN) kompozit yapısına %70 ve %75 oranında yüklenmesinden dolayı kompozit kıvam almamış ve toz olarak kalmıştır. K34 (Si/Zr/SN) kompozit malzemelerinde diğer kompozitlere kıyasla daha yüksek mekanik özellik sergilemiştir. Destekleyici faz partiküllerinin yükleme oranının arttırılması partiküller arası mesafeyi azaltarak partiküllerin sıkışmasını sağlar. Böylece partiküller üzerine uygulanan etki kuvvetinin konsantrasyonu azalır ve kırılma tokluğu artar. Bununla birlikte destekleyici faz yükleme oranı %65'e çıkarıldığında, eğme dayanımı artmış ancak %75 yüklendiğinde eğme dayanımı azalmıştır. Partiküllerin topaklanmasının eğme dayanımındaki bu azalmaya neden olabileceği düşünülmektedir. Literatürde yapılan benzer bir çalışmada, kompozit içerisine %40 destekleyici faz yüklendiğinde eğme dayanımı artarken %50 yüklemelerde ise eğme dayanımının keskin bir şekilde azaldığı belirtilmiştir. Eğme dayanımındaki bu azalmanın yüksek destekleyici faz içeriğinin partiküllerin dolaşmasına ve topaklanmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır [109]. K34 kompozit malzemesinin basma dayanımı ve eğme dayanımı standarttaki özellikleri sağlamasa da mekanik özelliklerini geliştirilmeye yönelik çalışmalar devam etmektedir. Bundan sonraki kompozit çalışmalarına K34 ve K28 destekleyici fazları kullanılarak devam edilecektir. Devam eden kompozit çalışmaları Tablo 5.8'de verilen kompozit grupları göz önüne alınarak gerçekleştirilecektir.

Tablo 6. 5 Si/Zr ve Si/Zr/Silan kompozitlerinin eğme ve basma dayanımları
(**: Fazla yükleme oranı)

Destekleyici Faz Türü				
		Si/Zr	**Si/Zr/SA**	**Si/Zr/SN**
σ_e	**65**	30,62	32,9	59,82
	70	23,65	**	**
	75	**	**	**
σ_b	**65**	55,89	85,03	88,38
	70	69,63	**	**
	75	**	**	**

6.3 Kompozit Malzemelerin Değerlendirilmesi

6.3.1 Mekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi

Seçilen tozlardan üretilen 4 farklı kompozit yapısı Tablo 5.8'de verilmiştir. Bu kompozitlerin kendi aralarındaki oranları ve kodları Tablo 6.5'de belirtildiği gibi %10 ile %90 arasında değişmektedir.

Tablo 6. 6 Farklı destekleyici faz gruplarına sahip kompozit ve grupları

Destekleyici Faz İçeriği (%10-90 Si/Zr)				
Destekleyici Faz Türü	**Silika-Si/Zr**	**Silika Silan -Si/Zr**	**Silika Silan-Si/Zr Silan**	**Si/Zr Silan - Si/Zr**
Numune Kodları	K41	K50	K59	K68
	K42	K51	K60	K69
	K43	K52	K61	K70
	K44	K53	K62	K71
	K45	K54	K63	K72
	K46	K55	K64	K73
	K47	K56	K65	K74
	K48	K57	K66	K75
	K49	K58	K67	K76

Kompozit numunelerinin basma ve eğme dayanımı değerleri Tablo 6.6'da verilmiştir. Tablo 6.6'deki değerler göz önüne alınarak en iyi eğme ve basma dayanımı özelliğine sahip 4 adet (K43, K56, K67 ve K69) kompozit numunesi seçilmiştir. K43 (Silika-Si/Zr) kompozit numunesi eğme dayanımı standartta belirtilen 80 MPa değerini karşılamaktadır. K56 (Silika Silan-Si/Zr), K67 (Silika

Silan-Si/Zr Silan) ve K69 (Si/Zr Silan-Si/Zr) kompozit numuneleri ISO standardının belirttiği 80 MPa değerinin altında kalmaktadır. Ancak diğer kompozit numuneleri göz önüne alındığında geliştirilebilir olduğu düşünülmektedir.

Gerekli kriterleri sağlayan kompozit malzemelerinin Vickers sertliklerini ölçmek için 2 mm yüksekliğinde ve 19 mm çapında teflon kalıplara yerleştirilmiştir. Farklı destekleyici faz içeren kompozit örneklerinin her biri için 3 adet örnek hazırlanarak 20 s süresince her iki yönden mavi ışık uygulanmıştır. Hazırlanan örnekler 28 gün süresince ve 37°C'de distile su içerisinde bekletilmiştir ve daha sonra 37°C'de 28 gün kurutulan örnekler elmas piramit uç ile 60 süresince 0,5 kg yük uygulanarak test edilmiştir. Numunelerin ölçümü sırasında 5 farklı noktadan yük uygulanan ve elde edilen verilerden ortalama Vickers sertliği belirlenmiştir.

Tablo 6. 7 Farklı bileşim ve oranlara sahip kompozit gruplarının basma ve eğme dayanımı değerleri

Destekleyici Faz İçeriği (ağ. %10-90 Si/Zr)				
Destekleyici Faz Türü	**Silika-Si/Zr**	**Silika Silan -Si/Zr**	**Silika Silan-Si/Zr Silan**	**Si/Zr Silan - Si/Zr**
σ_e (MPa)	30,62	20,2	30,05	46,15
	34,81	21,03	31,42	73,69
	91,48	21,005	35,34	59,8
	37,11	40,08	21,85	53,22
	52,34	44,7	27,35	46,67
	35,86	36,81	24,82	40,98
	34,8	65,5	49,66	42,19
	45,16	62,57	46,72	35,38
	43,41	56,52	64,43	37,40
σ_b (MPa)	80,34	61,95	55,89	64,85
	44,35	64,71	63,97	61,6
	72,15	66,28	73,71	73,96
	76,55	65,43	67,69	55,73
	89,78	70,03	60,21	80,81
	77,81	76,18	47,98	88,41
	75,86	189,49	84,75	78,06
	109,87	88,54	83,75	51,91
	49,77	92,21	93,84	60,53

Kompozit numunelerinin sertlik değerleri Tablo 6.8'de verilmiştir. Kompozit numunelerinin Vickers sertliği ticari ürünler göz önüne alındığında daha düşük olmasına karşın, ortalama 46.3 HV sertliğine sahip dentine yakındır. Kompozitlerin düşük sertlik değerine sahip olması klinik uygulamalarda diş hekimi tarafından uygulanan bitim ve polisaj işlemlerinde daha yararlı olacağı düşünülmektedir.

6.3.2 Fiziksel Özelliklerin Değerlendirilmesi

Dental kompozitlerin polimerizasyon işlemi boyunca karbon çift bağlarının (C=C) tek bağlara (C-C) dönüşme oranı, yani monomerin polimere dönüşüm miktarı "polimerizasyon derecesi" olarak adlandırılmaktadır. Diş hekimleri tarafından dental kompozitlerin klinik uygulamalarda polimerizasyon derecesinin yüksek olması gerektiği düşünülmektedir. Polimerizasyon derecesi arttıkça monomer dönüşüm yüzdesi artacak ve reaksiyona katılmayan monomer miktarı azalacaktır. Buna bağlı olarak da fiziksel özellikler gelişecektir. Dental kompozitlerinlerde Bis-GMA monomerinden oluşan malzemeler için çift bağ dönüşüm yüzdesi %55-75 olarak belirtilmiştir. Bis-GMA/TEGDMA monomer bileşiminde ise bu yüzde %25-60 olarak belirtilirken, UDMA/TEGDMA/Bis-GMA bileşiminde dönüşüm yüzdesi %60-70 oranlarında olduğu belirtilmiştir. Ayrıca serbest radikal polimerizasyon işlemi, monomer ve oligomerlerde bulunan bütün çift bağların tamamen reaksiyona girmesiyle sonuçlanmayabilir. Işıkla aktive olan sistemlerde reaksiyona giren çift bağların yüzdesi %55-80 arasında değişmektedir [126]. Çift bağın dönüşümü; destekleyici fazın geometrisini, rezin kompozisyonunu, fotobaşlatıcı konsantrasyonu, ışığın yoğunluğu ve süresi gibi bazı faktörlerden etkilenmektedir. Yeterli derecede gerçekleşmeyen polimerizasyonlarda, polimerize olmayan toksik monomerler pulpa dokusu üzerinde olumsuz etkilere, restorasyon-diş arasındaki bağlantıda defektlerin oluşmasına, bağlanma başarısızlığının neden olduğu kenar sızıntısına, renklenmeye ve ikincil çürüğe sebep olmaktadır. Bu tez kapsamında üretilen destekleyici faz sistemlerinden K43 (SiO_2/SiZr), K67 (SiO_2-Silan/SiZr-Silan) ve K69 (SiZr/SiZr-Silan) kompozitleri neredeyse %100 e yakın monomer dönüşümü sergilemişlerdir. Monomer dönüşüm yüzdesi sonuçları, kompozit

içerisindeki fotobaşlatıcı ve aktivatör oranının yeterli gelmesi ve kürleme işleminin tamamen gerçekleştirilmesine bağlanabilir. Elde edilen monomer dönüşüm yüzdeleri Filtek Z250 (%75) ve Filtek Suprem XT (%69) gibi ticari ürünlerle kıyaslandığında oldukça yüksek değerler sergilemiştir. K56 (SiO_2-Silan/SiZr) kompoziti de ticari ürünlerin üstünde bir monomer dönüşüm yüzdesi sergilemiştir.

Kompozit malzemelerin kürleme derinliği ISO 4049 standardına göre >1,5 mm olmalıdır. Ticari kompozitlerin kürleme derinliği 2-3 mm arasında değişiklik göstermektedir.

Tablo 6. 8 Seçilen kompozit gruplarının mekanik ve fiziksel özellikleri

Malzeme	Basma Dayanımı (MPa)	Eğme Dayanımı (MPa)	Vickers Sertliği (HV)	Kürleme Derinliği (mm)	Monomer Dönüşüm Yüzdesi (%)
K43	72,15	91,48	39,78	>2,52	98.78
K56	189,49	65,5	27,74	>2,59	79,89
K67	93,84	64,43	36,66	>1.82	96,52
K69	61,6	73,69	31,18	>2.06	98.73

Tablo 6.7'de verilen kompozitlerin kürleme derinliği değerleri incelendiğinde, K43 (SiO_2/SiZr), K56 (SiO_2-Silan/SiZr), K67 (SiO_2-Silan/SiZr-Silan) ve K69 (SiZr-Silan/SiZr-Silan) kompozitlerinin hepsi ISO 4049 standardının belirttiği >1.5 mm kürleme derinliği değerinin üzerinde kalmıştır. Restoratif dental kompozitlerde kürleme derinliğinin yüksek olması, ürünün kalitesini belirleyen önemli etkenlerden biridir.

6.4 Genel Sonuçlar ve Öneriler

Tez çalışması kapsamında, silika ve silika-zirkonya esaslı destekleyici fazlar belirli oranlarda kompozitlere ilave edilmiş ve destekleyici faz yapılarının kompozit malzemelerin fiziksel ve mekanik özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. Aynı

zamanda kompozit malzemelerde destekleyici faz oranı ve bileşiminin optimizasyon çalışmaları yürütülmüştür.

Tez çalışmasının amacı; dental tedavilerde kullanmak için klinik beklentileri karşılayabilecek kompozit esaslı restoratif malzemelerin üretilmesidir. Tez kapsamında ulaşılan sonuçlar;

- Destekleyici faz sistemlerinin yüksek saflıkta ve nano boyutta üretimi
- Silanlama prosesinin optimize edilerek tekrarlı olarak aynı standartta modifiye edilmiş destekleyici faz sistemlerinin üretimi
- Kompozitlerin akışkanlığını koruyarak maksimum oranda destekleyici faz sistemlerinin yüklenebilmesi
- Kompozitlerin ISO 4049 ve ISO 10993 standardında belirtilen özellikleri karşılamasını içermektedir.

Dental restoratif kompozit malzemeleri temelde bir organik matris ve bir destekleyici faz yapısından oluşmaktadır. Organik matris ve destekleyici faz arasındaki kimyasal bağlanma sağlaması, mekanik ve fiziksel özellikleri geliştirmesi için bağlayıcı ajanlar ilave edilmektedir. Dental restoratif kompozit malzemelerde kullanılan destekleyici faz yapıları temel olarak, seramik esaslı malzemelerden oluşmaktadır. Mevcut tez çalışması kapsamında organik matris sabit tutularak (BisGMA, UDMA, HEMA ve TEGDMA) son yıllarda ticari ürünlerde sıkça karşımıza çıkan farklı oran ve bileşimlere sahip SiO_2 ve $SiO_2.ZrO_2$ destekleyici faz yapıları kullanılmıştır. Tez çalışmasında ulaşılmak istenen amaçlar doğrultusunda destekleyici faz yapıları yüksek saflıkta ve nanoboyutta üretimi gerçekleştirilmiştir. Malzemenin sürekliliğini desteklemek amacıyla silanlama çalışmaları gerçekleştirilmiş ve bu çalışmalarda bağlayıcı ajan olarak 3-metakriloksipropil trimetoksi silan bileşiği kullanılmıştır.

A. Destekleyici faz yapılarından silika tozlarının üretimi ve karakterizasyon çalışmalarının genel sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

- Tez çalışması kapsamında silika tozlarının kurutulmasında rotary evaporatör, liyofilizatör ve vakumlu etüv olmak üzere üç farklı kurutma

yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemler arasında rotary evaporatör cihazıyla kontrollü bir şekilde sisteme verilen vakum sayesinde buhar basıncı düşürülerek çözeltinin daha düşük sıcaklıklarda buharlaşması sağlanmaktadır. Buhar basıncının düşürülmesi çözelti içerisindeki ana maddemizin kaynama noktasının düşmesine ve bu sayede maddemizin yüksek sıcaklıklara maruz kalmadan yani yapısını bozulmaya uğratmadan ortamdan ayrılmasını sağlamaktadır. Bu nedenle kurutma yöntemleri arasından zaman, üretim maliyeti ve hassasiyeti göz önüne alındığında Rotary evaporatör cihazı tercih edilmektedir. Yüksek miktarlarda ürün sentezi ve kolay işlem basamakları nedeniyle vakumlu etüvde kurutma yöntemi de silika üretimi için göz önünde bulundurulacaktır.

- Tez çalışması kapsamında ilk kez silika destekleyici faz sistemi rotary evaporatör cihazı kullanılarak kurutulmuştur.
- Silika tozları sol-jel ve titrasyon yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Sol-jel yöntemiyle üretilen silika tozlarının düşük verim de üretilebilir olması maliyet, zaman ve ürün sarfiyatı açısından olumsuz sonuçlar vermiştir. Titrasyon yöntemi ile üretilen silika tozlarının yüksek verim de üretimi, kolay hammadde temini ve yüksek silanlanabilme kabiliyeti nedeniyle tercih edilmiştir.
- Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen temas açısı ölçümü ile destekleyici fazların silanlama kabiliyeti incelenmiş ve ıslanabilirlikleri sırasıyla $V_0 > V_1 > T_1 > V_{24} > R_0 > R_1 > L_1 > S_1 > L_{24} > R_{24} > S_2$ bulunmuştur. Diğer sonuçlar da göz önünde bulundurulduğunda V_0, T_1 ve R_0 numuneleri tercih edilmiştir.
- Tez çalışmasında organik matris ve destekleyici faz yapılarının birbirleriyle kimyasal olarak bağlanabilmesi için asidik koşullarda 3-metakriloksipropil-trimetoksi silan ile modifiye edilmiştir.
- Silanlama çalışmaları atmosferik ve azot atmosferi şartlarında gerçekleştirilmiştir.

- Destekleyici faz yapılarının kimyasal, mekanik ve fiziksel özellikleri BET, FE-SEM, XRD, FT-IR, Basma dayanımı, Eğme dayanımı ve Zeta-Sizer analizleri ile belirlenmiş ve sonuçları aşağıdaki gibi sıralanmıştır:
    - Silanlama yöntemi seçimi için FT-IR analizi gerçekleştirilmiş ve analiz sonuçları göz önünde bulundurularak silika tozlarının silanlama yöntemi belirlenmiştir. A174 silan yapısında bulunan C-O-C gruplarının 1320 cm^{-1}, C=O gruplarının 1720 cm^{-1}, -CH_2 (alkil) ve -OCH_3 gruplarının 2800 cm^{-1}, -CH_3 (Alkil) gruplarının 2900 cm^{-1} bölgesinde yer alan soğurmalar destekleyici faz yapılarının silan ile bağlanmalarını doğrulamaktadır. V_0 örneklerinde silanlama atmosferik şartlarda daha verimli olarak gerçekleşmiştir. R_0 kodlu silika tozlarında silanlamanın azot atmosferinde başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği belirlenmiştir. T_1 kodlu ürünlerin azot atmosferi koşullarda silanlama performansının düşük olduğu belirlenmiştir. T_1 kodlu ürünlerin atmosferik koşullarda silanlanmasına karar verilmiştir.
    - XRD analizi sonucunda REK ve VK yöntemiyle üretilen silika tozlarının literatüre uygun olarak amorf yapıda olduğu ve ikincil faz içermediği belirlenmiştir. Titrasyon yöntemi ile üretilen silika tozları ise kristalin yapıda olup, silis kumunun yapısında bulunan safsızlıkları içerdiği belirlenmiştir.
    - FE-SEM analizi ile destekleyici fazların morfolojik yapısı ve partikül boyutu özellikleri incelenmiştir. FE-SEM analizi ile elde edilen partikül boyutu sonuçları Zeta-sizer cihazı ile yapılan ortalama partikül boyut dağılımı ve BET cihazı ile gerçekleştirilen yüzey ölçümleri ile desteklenmiştir. FE-SEM görüntülerinde görüldüğü gibi SiO_2 destekleyici fazları T_1 numunesi hariç küresel yapıdadır. Silika numunelerinin teorik partikül boyutu BET yüzey alanı ölçümleri kullanılarak hesaplanmıştır. Teorik tane boyutu Tablo 6.1'de belirtildiği gibi teorik tane boyutu hesaplamaları sonucunda S_1 ve T_1 numuneleri dışında anlamlı bir fark bulunmamaktadır.

REK'de kurutularak üretilen silika diğer yöntemlerle üretilen silikalara kıyasla daha homojen bir partikül boyut dağılımına sahiptir. Zeta-sizer analizi sonucunda silika tozlarının partikül boyutu 100-300 nm arasında değişmektedir. Literatürde belirtildiği gibi silika tozları topaklanmaya meyilli olup Zeta-sizer analizi ile topaklanma eğilimi doğrulanmıştır. BET analizinde silika tozlarının yüzey alanı T_1 ve S_1 numuneleri dışında 158-112 m^2/g olarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar silika tozlarının nano partikül boyutuna sahip olduğunu doğrulamaktadır. T_1 ve S_1 tozlarının yüzey alanları ise sırasıyla 0.012 m^2/g ve 7.504 m^2/g olarak ölçülmüştür.

- Silika esaslı destekleyici fazlar kompozite %65, %70 ve %75 oranında ilave edilmiştir. R_0, R_0/SA, R_0/SN, V_0, V_0/SA ve V_0/SN destekleyici fazların kullanıldığı kompozitlerde K2 ve K8 kompozitleri en iyi basma ve eğme dayanımı sonuçlarını vermiştir. K2 ve K8 örneklerinde kullanılan destekleyici fazlar kompozite maksimum %70 oranında yüklenmiştir. Ön değerlendirme için üretilen kompozitlerde basma dayanımı değerleri; K8>K2 olarak sıralanmıştır. Eğme dayanımı değerleri; K2>K8 olarak sıralanmıştır. Bundan sonra gerçekleştirilecek kompozit çalışmalarında silika esaslı destekleyici faz olarak K2 ve K8 örnekleri kullanılacaktır.
- R_0 destekleyici faz yapıları kullanılarak üretilen kompozitler dışında silan ile modifiye edilmiş Si/Zr destekleyici faz yapılarının kullanıldığı dental kompozitlerde basma ve eğme dayanımı değerlerinin önemli oranda arttığı gözlenmiştir.

B. Destekleyici faz yapılarından Silika/Zirkonya tozlarının üretimi ve karakterizasyon çalışmalarının genel sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

- Si/Zr destekleyici fazları kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir.
- Tez çalışmasında organik matris ve destekleyici faz yapılarının birbirleriyle kimyasal olarak bağlanabilmesi için asidik koşullarda 3-metakriloksipropil-trimetoksi silan ile modifiye edilmiştir.

- Silanlama çalışmaları atmosferik ve azot atmosferi şartlarında gerçekleştirilmiştir.
- Destekleyici faz yapılarının kimyasal, mekanik ve fiziksel özellikleri BET, FE-SEM, FT-IR, Basma dayanımı, Eğme dayanımı ve Zeta-Sizer analizleri ile belirlenmiş ve sonuçları aşağıdaki gibi sıralanmıştır:
    - BET analizinde Si/Zr tozunun yüzey alanı 204,0792 m^2/g olarak ölçülmüştür. Elde edilen yüzey alanı Si/Zr tozlarının nano partikül boyutuna sahip olduğunu doğrulamaktadır.
    - 790-1100 cm^{-1} bölgesindeki absorpsiyon bandı, SiO_2/ZrO_2/Silan yapısında meydana gelen Si-O-Zr bağı nedeniyle geniş ve daha şiddetli bir bant oluşumuna sebep olmaktadır. $SiO_2.ZrO_2$ bileşiğine ait piklerle birlikte modifiye edilmiş $SiO_2.ZrO_2$/Silan yapısında, 2800 cm^{-1} ($-CH_2$), 2900 cm^{-1}
      ($-CH_3$) ve 1720 cm^{-1} (C=O) bölgelerinde meydana gelen soğurma bantları, destekleyici faz yüzeyinin silan (A174) ile modifiye edildiğini doğrulamaktadır. 3440 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1} bölgesinde yer alan $SiO_2.ZrO_2$/Silan yapısındaki soğurmaların şiddetinin artması, Si/Zr yüzeyinin A174 ile modifiye edildiğini desteklemektedir. Si/Zr tozlarında silanlamanın azot atmosferinde başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği belirlenmiştir.
    - Silika/Zirkonya esaslı destekleyici fazlar kompozite %65, %70 ve %75 oranında ilave edilmiştir. Si/Zr, Si/Zr/SA ve Si/Zr/SN destekleyici fazların kullanıldığı kompozitlerde K28 ve K34 kompozitleri en iyi basma ve eğme dayanımı sonuçlarını vermiştir. K28 ve K34 örneklerinde kullanılan destekleyici fazlar kompozite maksimum %65 oranında yüklenmiştir. Ön değerlendirme için üretilen kompozitlerde basma dayanımı değerleri; K34>K28 olarak sıralanmıştır. Eğme dayanımı değerleri; K34>K28 olarak sıralanmıştır. Bundan sonra gerçekleştirilecek kompozit çalışmalarında silika/zirkonya esaslı destekleyici faz olarak K34 ve K28 örnekleri kullanılacaktır.

- Silan ile modifiye edilmiş Si/Zr destekleyici faz yapılarının kullanıldığı dental kompozitlerde basma ve eğme dayanımı değerlerinin önemli oranda arttığı gözlenmiştir.

C. Dental kompozit dolgu malzemelerinin mekanik ve fiziksel özelliklerine ait karakterizasyon çalışmalarının genel sonuçları:

- Kompozit malzemelerde kullanılan destekleyici faz yapılarının tane boyutları göz önüne alındığında tez çalışması kapsamında üretilen kompozitler nanohibrit sınıfına girmektedir.
- Kompozit dolgu malzemelerinde organik matris olarak BisGMA, UDMA, HEMA ve TEGDMA monomerleri belirli oranlarda karıştırılarak kullanılmıştır.
- Kompozit üretiminde 450-470 nm dalga boyuna sahip Blue LED ışık cihazı kullanıldığı için fotobaşlatıcı olarak CQ seçilmiştir.
- Tez çalışmasında destekleyici faz olarak son yıllarda en sık kullanılan SiO_2, SiO_2.ZrO_2 ve bu destekleyici fazların silanlı versiyonları kullanılmıştır. Silanlama işlemi kompozitler malzemelerde mekanik özellikleri ve ara yüzey bağlantısını geliştirmek amacıyla 3-MPTMS bileşiği ile modifiye edilmiştir.
- Kompozit malzemeleri hazırlanırken SpeedMixer DAC 150.1 FVZ cihazı kullanılmıştır.
- Sırası ile SiO_2, SiO_2/SN, Si/Zr ve Si/Zr/SN destekleyici faz yapılarının kullanıldığı kompozitlerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin karşılaştırmalı sonuçları aşağıda listelenmiştir:
    - SiO_2, SiO_2/SN, Si/Zr ve Si/Zr/SN destekleyici faz yapılarından en iyi basma ve eğme dayanımı değerlerini sağlayan K2, K8, K28 ve K34 kompozitleri sağlamıştır. Bu destekleyici fazlar göz önüne alınarak Silika-Si/Zr, Silika/Silan-Si/Zr, Silika/Silan-Si/Zr/Silan ve Si/Zr/Silan-Si/Zr kompozit grupları oluşturulmuştur.
    - Farklı destekleyici faz yapıları ve oranları kullanılarak hazırlanan kompozit örnekleri Tablo 6.6'da verilmiştir. Silika-Si/Zr,

Silika/Silan-Si/Zr, Silika/Silan-Si/Zr/Silan ve Si/Zr/Silan-Si/Zr destekleyici faz yapıları kendi aralarında %10'dan %90'a kadar değişmektedir. Kompozitlerin mekanik ve fiziksel özellikleri test edildiğinde K43, K56, K67 ve K69 örnekleri en iyi sonuçları vermiştir. Oluşturulan gruplar içerisinde en iyi sonuçları veren kompozit örneklerine vickers sertliği, monomer dönüşümü ve kürleme derinliği testleri yapılmıştır.

- Kompozitlerin basma dayanımı değerleri: K56 (189.49 MPa)>K67 (93.84 MPa)>K43 (72.15 MPa)>K69 (61.6 MPa) şeklinde sıralanmıştır.
- Kompozitlerin eğme dayanımı değerleri: K43 (91.48 MPa)>K69 (73.69 MPa)>K56 (65.50 MPa)>K67 (64.43 MPa) şeklinde sıralanmıştır. ISO standardının uygun gördüğü 80 MPa eğme değerini K39 kompozit örneği sağladığı için restoratif malzeme olarak kullanıma uygun bulunmuştur. K56, K67 ve K69 kompozitleri 80 MPa değerine yakın olduğu için geliştirilebilir olarak kabul edilmiştir.
- Kompozitlerin Vickers sertliği değerleri: K43 (39.78 HV)>K67 (36.66 HV)>K69 (31.18 HV)>K56 (27.74 HV) şeklinde sıralanmıştır.
- Kompozitlerin kürleme derinliği değerleri: K56 (2.59 mm)>K43 (2.52 mm)>K69 (2.06 mm)>K67 (1.82 mm) şeklinde sıralanmıştır.
- Kompozitlerin monomer dönüşüm yüzdesi değerleri: K43>K69 (98.73)>K67 (%96.52)>K56 (%79.89) şeklinde sıralanmıştır.

KAYNAKÇA

[1] M. D. Martin, S. Broughton, and M. Drangsholt, “Oral lichen planus and dental materials: A case-control study,” *Contact Dermatitis*, vol. 48, no. 6, pp. 331–336, 2003, doi: 10.1034/j.1600-0536.2003.00146.x.

[2] E. J. Sutow, W. A. Maillet, J. C. Taylor, and G. C. Hall, “In vivo galvanic currents of intermittently contacting dental amalgam and other metallic restorations,” *Dent. Mater.*, vol. 20, no. 9, pp. 823–831, 2004, doi: 10.1016/j.dental.2003.10.012.

[3] Ç. Küçükeşmen, “Dental amalgamýn insan organizmasý üzerindeki etkileri,” vol. 14, no. 3, pp. 52–61, 2007.

[4] A. Ala, “Dolgu Maddelerinden Amalgam Dolgu Maddesinin Klinik Uygulama Yöntemleri (Restoratif Tedavisi Dersi) 2- Yüksek Oranda Bakir İçeren Amalgamlar :,” pp. 1–9.

[5] L. D. Randolph, W. M. Palin, G. Leloup, and J. G. Leprince, “Filler characteristics of modern dental resin composites and their influence on physico-mechanical properties,” *Dent. Mater.*, vol. 32, no. 12, pp. 1586–1599, 2016, doi: 10.1016/j.dental.2016.09.034.

[6] H. S. Germain, M. L. Swartz, R. W. Phillips, B. K. Moore, and T. A. Roberts, “Properties of Microfilled Composite Resins as Influenced by Filler Content,” *J. Dent. Res.*, vol. 64, no. 2, pp. 155–160, 1985, doi: 10.1177/00220345850640021301.

[7] S. Gladys, B. Van Meerbeek, M. Braem, P. Lambrechts, and G. Vanherle, “Comparative physico-mechanical characterization of new hybrid restorative materials with conventional glass-ionomer and resin composite restorative materials,” *J. Dent. Res.*, vol. 76, no. 4, pp. 883–894, 1997, doi: 10.1177/00220345970760041001.

[8] F. Zhang, Y. Xia, L. Xu, and N. Gu, “Surface modification and microstructure of single-walled carbon nanotubes for dental resin-based composites,” *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 86, no. 1, pp. 90–97, 2008, doi: 10.1002/jbm.b.30991.

[9] K. D. Jandt and B. W. Sigusch, “Future perspectives of resin-based dental materials,” *Dent. Mater.*, vol. 25, no. 8, pp. 1001–1006, 2009, doi: 10.1016/j.dental.2009.02.009.

[10] J. D. Satterthwaite, A. Maisuria, K. Vogel, and D. C. Watts, “Effect of resin-composite filler particle size and shape on shrinkage-stress,” *Dent. Mater.*, vol. 28, no. 6, pp. 609–614, 2012, doi: 10.1016/j.dental.2012.01.007.

[11] P. Senawongse and P. Pongprueksa, “Surface roughness of nanofill and nanohybrid resin composites after polishing and brushing,” *J. Esthet. Restor. Dent.*, vol. 19, no. 5, pp. 265–273, 2007, doi: 10.1111/j.1708-8240.2007.00116.x.

[12] J. L. Ferracane, C. S. Pfeifer, and T. J. Hilton, “Microstructural Features of Current Resin Composite Materials,” *Curr. Oral Heal. Reports*, vol. 1, no. 4, pp. 205–212, 2014, doi: 10.1007/s40496-014-0029-4.

[13] A. R. Curtis, W. M. Palin, G. J. P. Fleming, A. C. C. Shortall, and P. M. Marquis, “The mechanical properties of nanofilled resin-based composites: The impact of dry and wet cyclic pre-loading on bi-axial flexure strength,” *Dent. Mater.*, vol. 25, no. 2, pp. 188–197, 2009, doi: 10.1016/j.dental.2008.06.003.

[14] B. Kahler, A. Kotousov, and M. V. Swain, “On the design of dental resin-based composites: A micromechanical approach,” *Acta Biomater.*, vol. 4, no. 1, pp. 165–172, 2008, doi: 10.1016/j.actbio.2007.06.011.

[15] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, and R. Kumar, “Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites - A review,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 8, pp. 1232–1261, 2013, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003.

[16] A. Aydınoğlu and A. B. H. Yoruç, “Effects of silane-modified fillers on properties of dental composite resin,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 79, pp. 382–389, 2017, doi: 10.1016/j.msec.2017.04.151.

[17] G. Guo, Y. Fan, J. F. Zhang, J. L. Hagan, and X. Xu, “Novel dental composites reinforced with zirconia-silica ceramic nanofibers,” *Dent. Mater.*, vol. 28, no. 4, pp. 360–368, 2012, doi: 10.1016/j.dental.2011.11.006.

[18] K. Bociong, A. Szczesio, M. Krasowski, and J. Sokolowski, “The influence of filler amount on selected properties of new experimental resin dental composite,” *Open Chem.*, vol. 16, no. 1, pp. 905–911, 2018, doi: 10.1515/chem-2018-0090.

[19] W. R. Krause, S. -H Park, and R. A. Straup, “Mechanical properties of BIS-GMA resin short glass fiber composites,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 23, no. 10, pp. 1195–1211, 1989, doi: 10.1002/jbm.820231008.

[20] Bayne S.C, “Mechanical property analysis of two admixed PRIMM-modified commercial dental composites,” *Acad Dent Mater Trans*, no. 9, p. 238, 1996.

[21] A. NANCI, “Structure of the Oral Tissues,” in *Ten Cate’s Oral Histology (Development, Structure, and Function)*, Elsevier, 2012, pp. 1–13.

[22] A. . Cole and J. . Eastoe, *Biochemistry and Oral Biology for Dentistry*. 1988.

[23] J. C. Elliott, D. W. Holcomb, and R. A. Young, “Infrared determination of the degree of substitution of hydroxyl by carbonate ions in human dental enamel,” *Calcif. Tissue Int.*, vol. 37, no. 4, pp. 372–375, 1985, doi: 10.1007/BF02553704.

[24] R. A. Young, “Implications of Atomic Substitutions and Other Structural Details in Apatites,” *J. Dent. Res.*, vol. 53, no. 2, pp. 193–203, 1974, doi: 10.1177/00220345740530020601.

[25] J. Samachson, “Basic requirements for calcification.,” Springer, 1969, pp.

1247–1248.

[26] M. Pandya and T. G. H. Diekwisch, “Enamel biomimetics—fiction or future of dentistry,” *Int. J. Oral Sci.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1038/s41368-018-0038-6.

[27] M. BAYRAM, “Diş Minesinin Fiziksel Özellikleri İle Diş Çürüğünün Genetik Yatkinliği Arasindaki İlişkinin İncelenmesi,” İstanbul Üniversitesi, 2014.

[28] Pieter J. Slootweg, “Histology of the Teeth and Surrounding Structures,” in *Dental Pathology A Practical Introduction*, Second., Springer International Publishing, 1389, pp. 5–10.

[29] Prof.Dr.Engin Ersöz, “Sert Doku Histolojisi.” [Online]. Available: https://dspace.ankara.edu.tr/xmlui/bitstream/handle/20.500.12575/66569/Sert_doku_histolojisi.pdf?sequence=1.

[30] A. Patodiya and M. N. Hegde, “Dental composites: Past, present and future,” *Natl. J. Community Med.*, vol. 3, no. July, p. 4, 2012.

[31] R. A. Lowe and FASDA FIADE, “Advances in composite resin materials,” *Insid. Dent.*, vol. 11, pp. 1–6, 2015.

[32] Y. R. Zhang, W. Du, X. D. Zhou, and H. Y. Yu, “Review of research on the mechanical properties of the human tooth,” *Int. J. Oral Sci.*, vol. 6, no. 2, pp. 61–69, 2014, doi: 10.1038/ijos.2014.21.

[33] A. Aydınoğlu, “Biyomimetik Yöntemle Yeni Nesil Dental Restoratif Malzemelerin Üretimi,” 2016.

[34] A. El-Banna and D. Sherief, “Resin-based dental composites for tooth filling,” in *Advanced Dental Biomaterials*, vol. 6, 2015.

[35] L. H. He and M. V. Swain, “Influence of environment on the mechanical behaviour of mature human enamel,” *Biomaterials*, vol. 28, no. 30, pp. 4512–4520, 2007, doi: 10.1016/j.biomaterials.2007.06.020.

[36] G. Willems, J. P. Celis, P. Lambrechts, M. Braem, and G. Vanherle, “Hardness and young’s modulus determined by nanoindentation technique of filler particles of dental restorative materials compared with human enamel,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 27, no. 6, pp. 747–755, 1993, doi: 10.1002/jbm.820270607.

[37] S. F. Ang, T. Scholz, A. Klocke, and G. A. Schneider, “Determination of the elastic/plastic transition of human enamel by nanoindentation,” *Dent. Mater.*, vol. 25, no. 11, pp. 1403–1410, 2009, doi: 10.1016/j.dental.2009.06.014.

[38] J. L. Cuy, A. B. Mann, K. J. Livi, M. F. Teaford, and T. P. Weihs, “Nanoindentation mapping of the mechanical properties of human molar tooth enamel,” *Arch. Oral Biol.*, vol. 47, no. 4, pp. 281–291, 2002, doi: 10.1016/S0003-9969(02)00006-7.

[39] M. del P. Gutiérrez-Salazar and J. Reyes-Gasga, “Microhardness and chemical composition of human tooth,” *Mater. Res.*, vol. 6, no. 3, pp. 367–

373, 2003, doi: 10.1590/s1516-14392003000300011.

[40] Y. R. Jeng, T. T. Lin, H. M. Hsu, H. J. Chang, and D. Bin Shieh, “Human enamel rod presents anisotropic nanotribological properties,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 4, no. 4, pp. 515–522, 2011, doi: 10.1016/j.jmbbm.2010.12.002.

[41] S. K. Padmanabhan, A. Balakrishnan, M. C. Chu, T. N. Kim, and S. J. Cho, “Micro-indentation fracture behavior of human enamel,” *Dent. Mater.*, vol. 26, no. 1, pp. 100–104, 2010, doi: 10.1016/j.dental.2009.07.015.

[42] R. Z. Wang and S. Weiner, “Strain-structure relations in human teeth using Moire fringes,” *J. Biomech.*, vol. 31, no. 2, pp. 135–141, 1997, doi: 10.1016/S0021-9290(97)00131-0.

[43] S. R. Cohen *et al.*, “AFM Investigation of Mechanical Properties of Dentin,” *Isr. J. Chem.*, vol. 48, no. 2, pp. 65–72, 2008, doi: 10.1560/ijc.48.2.65.

[44] D. Ziskind, M. Hasday, S. R. Cohen, and H. D. Wagner, “Young’s modulus of peritubular and intertubular human dentin by nano-indentation tests,” *J. Struct. Biol.*, vol. 174, no. 1, pp. 23–30, 2011, doi: 10.1016/j.jsb.2010.09.010.

[45] J. D. B. Featherstone, “The science and practice of caries prevention,” *J. Am. Dent. Assoc.*, vol. 131, no. 7, pp. 887–899, 2000, doi: 10.14219/jada.archive.2000.0307.

[46] J. D. B. Featherstone, “Dental caries: A dynamic disease process,” *Aust. Dent. J.*, vol. 53, no. 3, pp. 286–291, 2008, doi: 10.1111/j.1834-7819.2008.00064.x.

[47] R. Selwitz, A. Ismail, and N. Pitts, “Dental Caries,” *Mol. Med. Microbiol. Second Ed.*, vol. 2–3, no. 4, pp. 945–955, 2014, doi: 10.1016/B978-0-12-397169-2.00052-4.

[48] L. Bubnowicz and R. França, “Preventive Dental Material,” in *Pocket Dentistry*, 2018, pp. 91–124.

[49] T. Thomé, M. C. G. Erhardt, A. A. Leme, I. Al Bakri, A. K. Bedran-Russo, and L. E. Bertassoni, *Emerging Polymers in Dentistry*. 2015.

[50] D. Rokaya, V. Srimaneepong, J. Sapkota, J. Qin, K. Siraleartmukul, and V. Siriwongrungson, “Polymeric materials and films in dentistry: An overview,” *J. Adv. Res.*, vol. 14, pp. 25–34, 2018, doi: 10.1016/j.jare.2018.05.001.

[51] L. C. J. H. L. H. K. X. H. R. Zhou, “Biomaterials in Caries Prevention and Treatment,” *Springer, Singapore*. .

[52] H. R. Rawls, “of Fluoride and Other Therapeutic Agents,” pp. 50–55, 1991.

[53] M. Faustini, L. Nicole, E. Ruiz-Hitzky, and C. Sanchez, “History of Organic–Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 27, pp. 1–30, 2018, doi: 10.1002/adfm.201704158.

[54] J. L. Ferracane, “Resin composite - State of the art,” *Dent. Mater.*, vol. 27, no. 1, pp. 29–38, 2011, doi: 10.1016/j.dental.2010.10.020.

[55] E. Habib, R. Wang, Y. Wang, M. Zhu, and X. X. Zhu, “Inorganic Fillers for Dental Resin Composites: Present and Future,” *ACS Biomater. Sci. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–11, 2016, doi: 10.1021/acsbiomaterials.5b00401.

[56] X. Zhou *et al.*, “Development and status of resin composite as dental restorative materials,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 136, no. 44, pp. 1–12, 2019, doi: 10.1002/app.48180.

[57] Y. Tan, Y. Liu, L. M. Grover, and B. Huang, “Wear behavior of light-cured dental composites filled with porous glass-ceramic particles,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 77–84, 2010, doi: 10.1016/j.jmbbm.2009.04.004.

[58] H. Wang, M. Zhu, Y. Li, Q. Zhang, and H. Wang, “Mechanical properties of dental resin composites by co-filling diatomite and nanosized silica particles,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 31, no. 3, pp. 600–605, 2011, doi: 10.1016/j.msec.2010.11.023.

[59] D. S. and A. S. F. Ahmed El-Banna, “Resin-based dental composites for tooth filling,” in *Advanced Dental Biomaterials*, Elsevier Ltd., 2019, pp. 128–171.

[60] S. Cangul and O. Adiguzel, “The Latest Developments Related to Composite Resins,” *Int. Dent. Res.*, vol. 7, no. 2, p. 32, 2017, doi: 10.5577/intdentres.2017.vol7.no2.3.

[61] A. Aydınoğlu and A. B. H. Yoruç, “Effects of silane-modified fillers on properties of dental composite resin,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 79, pp. 382–389, 2017, doi: 10.1016/j.msec.2017.04.151.

[62] J. L. Ferracane, “Current trends in dental composites,” *Crit. Rev. Oral Biol. Med.*, vol. 6, no. 4, pp. 302–318, 1995, doi: 10.1177/10454411950060040301.

[63] “Synopsis of Restorative Resin Composite Systems (Project 05-06) (8 / 05).”

[64] A. Cevahir, “Glass fibers,” *Fiber Technol. Fiber-Reinforced Compos.*, no. December 2017, pp. 99–121, 2017, doi: 10.1016/B978-0-08-101871-2.00005-9.

[65] S. F. M. Sfu, P. F. M. Pfu, and U. F. M. Pfui, “Esthetic Reconstruction Using Glass Fiber Reinforced Composite.”

[66] I. J. O. Winget, E. Chemistry-process, P. E. T. Carter, A. S. Cohen, and W. S. Brown, “United States Patent A / G 2,” vol. 173, no. 11, pp. 5–8, 1971.

[67] M. Zhang and J. P. Matinlinna, “E-Glass Fiber Reinforced Composites in Dental Applications,” *Silicon*, vol. 4, no. 1, pp. 73–78, 2012, doi: 10.1007/s12633-011-9075-x.

[68] P. K. Vallittu, A. R. Boccaccini, L. Hupa, and D. C. Watts, “Bioactive dental materials—Do they exist and what does bioactivity mean?,” *Dent. Mater.*,

vol. 34, no. 5, pp. 693–694, 2018, doi: 10.1016/j.dental.2018.03.001.

[69] A. Persson, R. Claesson, and J. W. V. Van Dijken, “Levels of mutans streptococci and lactobacilli in plaque on aged restorations of an ion-releasing and a universal hybrid composite resin,” *Acta Odontol. Scand.*, vol. 63, no. 1, pp. 21–25, 2005, doi: 10.1080/00016350510019649.

[70] J. W. V. van Dijken, U. Pallesen, and A. Benetti, “A randomized controlled evaluation of posterior resin restorations of an altered resin modified glass-ionomer cement with claimed bioactivity,” *Dent. Mater.*, vol. 35, no. 2, pp. 335–343, 2019, doi: 10.1016/j.dental.2018.11.027.

[71] S. Imazato, S. Ma, J. H. Chen, and H. H. K. Xu, “Therapeutic polymers for dental adhesives: Loading resins with bio-active components,” *Dent. Mater.*, vol. 30, no. 1, pp. 97–104, 2014, doi: 10.1016/j.dental.2013.06.003.

[72] S. Miki, H. Kitagawa, R. Kitagawa, W. Kiba, M. Hayashi, and S. Imazato, “Antibacterial activity of resin composites containing surface pre-reacted glass-ionomer (S-PRG) filler,” *Dent. Mater.*, vol. 32, no. 9, pp. 1095–1102, 2016, doi: 10.1016/j.dental.2016.06.018.

[73] H. Kitagawa, S. Miki-Oka, G. Mayanagi, Y. Abiko, N. Takahashi, and S. Imazato, “Inhibitory effect of resin composite containing S-PRG filler on Streptococcus mutans glucose metabolism,” *J. Dent.*, vol. 70, pp. 92–96, 2018, doi: 10.1016/j.jdent.2017.12.017.

[74] G. Pekkan, “Radiopacity of Dental Materials: An Overview,” *Avicenna J. Dent. Res.*, vol. 8, no. 2, 2016, doi: 10.17795/ajdr-36847.

[75] F. Mottu, D. A. Rüfenacht, and E. Doelker, “Radiopaque polymeric materials for medical applications: Current aspects of biomaterial research,” *Invest. Radiol.*, vol. 34, no. 5, pp. 323–335, 1999, doi: 10.1097/00004424-199905000-00001.

[76] P. E. J. Lilling, “United States Patent (19),” no. 19, 1989.

[77] I. D. Sideridou and M. M. Karabela, “Effect of the amount of 3-methacyloxypropyltrimethoxysilane coupling agent on physical properties of dental resin nanocomposites,” *Dent. Mater.*, vol. 25, no. 11, pp. 1315–1324, 2009, doi: 10.1016/j.dental.2009.03.016.

[78] D. Tez, D. Dani, and M. A. N. Prof, “Farkli yüzey i̇şlemleri̇ uygulanan zi̇rkonya serami̇ğe üç farkli rezi̇n si̇manin bağlanmasinin i̇ncelenmesi̇,” 2011.

[79] J. M. Antonucci, S. H. Dickens, B. O. Fowler, H. H. K. Xu, and W. G. McDonough, “Chemistry of silanes: Interfaces in dental polymers and composites,” *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, vol. 110, no. 5, pp. 541–558, 2005, doi: 10.6028/jres.110.081.

[80] T. Yavuz and O. Eraslan, “The effect of silane applied to glass ceramics on surface structure and bonding strength at different temperatures,” *J. Adv. Prosthodont.*, vol. 8, no. 2, pp. 75–84, 2016, doi: 10.4047/jap.2016.8.2.75.

[81] A. Ad, “Structural gradient in the silane coupling agent layers,” pp. 25–50, 1985.

[82] M. Dimitriadi, A. Panagiotopoulou, M. Pelecanou, K. Yannakopoulou, and G. Eliades, “Stability and reactivity of γ-MPTMS silane in some commercial primer and adhesive formulations,” *Dent. Mater.*, vol. 34, no. 8, pp. 1089–1101, 2018, doi: 10.1016/j.dental.2018.05.006.

[83] R. L. Sakaguchi and J. M. Powers, *Restorative Dental Materials Restorative Dental Materials*, vol. 135. 2002.

[84] H. Ahmed, *Craig’s restorative dental materials, fourteenth edition*, Fourteenth., vol. 226, no. 1. Elsevier Inc., 2019.

[85] M. B. Alrass and A. Abdullah, “International journal of applied dental sciences An in vitro comparative study of mechanical properties between bulk-fill composite and conventional composite,” vol. 6, no. 1, pp. 90–93, 2020.

[86] G. L. Adabo, C. A. Dos Santos Cruz, R. G. Fonseca, and L. G. Vaz, “The volumetric fraction of inorganic particles and the flexural strength of composites for posterior teeth,” *J. Dent.*, vol. 31, no. 5, pp. 353–359, 2003, doi: 10.1016/S0300-5712(03)00049-6.

[87] H. A. Rodríguez, W. M. Kriven, and H. Casanova, “Development of mechanical properties in dental resin composite: Effect of filler size and filler aggregation state,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 101, no. 52, pp. 274–282, 2019, doi: 10.1016/j.msec.2019.03.090.

[88] C. Implications, “1-s2.0-S0022391302000264-main.pdf,” vol. 87, no. 6, 1992.

[89] W. Sun *et al.*, “Post-draw PAN-PMMA nanofiber reinforced and toughened Bis-GMA dental restorative composite,” *Dent. Mater.*, vol. 26, no. 9, pp. 873–880, 2010, doi: 10.1016/j.dental.2010.03.022.

[90] H. Kurunmäki, R. Kantola, M. M. Hatamleh, D. C. Watts, and P. K. Vallittu, “A fiber-reinforced composite prosthesis restoring a lateral midfacial defect: A clinical report,” *J. Prosthet. Dent.*, vol. 100, no. 5, pp. 348–352, 2008, doi: 10.1016/S0022-3913(08)60235-8.

[91] S. Garoushi, P. K. Vallittu, and L. V. J. Lassila, “Short glass fiber reinforced restorative composite resin with semi-inter penetrating polymer network matrix,” *Dent. Mater.*, vol. 23, no. 11, pp. 1356–1362, 2007, doi: 10.1016/j.dental.2006.11.017.

[92] H. H. K. Xu, “Whisker-reinforced heat-cured dental resin composites: Effects of filler level and heat-cure temperature and time,” *J. Dent. Res.*, vol. 79, no. 6, pp. 1392–1397, 2000, doi: 10.1177/00220345000790060701.

[93] V. M. Karbhari and H. Strassler, “Effect of fiber architecture on flexural characteristics and fracture of fiber-reinforced dental composites,” *Dent. Mater.*, vol. 23, no. 8, pp. 960–968, 2007, doi:

10.1016/j.dental.2006.08.003.

[94] C. C. M. van Heumen, C. M. Kreulen, E. M. Bronkhorst, E. Lesaffre, and N. H. J. Creugers, “Fiber-reinforced dental composites in beam testing,” *Dent. Mater.*, vol. 24, no. 11, pp. 1435–1443, 2008, doi: 10.1016/j.dental.2008.06.006.

[95] H. H. K. Xu, “Whisker-reinforced heat-cured dental resin composites: Effects of filler level and heat-cure temperature and time,” *J. Dent. Res.*, vol. 79, no. 6, pp. 1392–1397, 2000, doi: 10.1177/00220345000790060701.

[96] S. Garoushi, P. K. Vallittu, D. C. Watts, and L. V. J. Lassila, “Polymerization shrinkage of experimental short glass fiber-reinforced composite with semi-inter penetrating polymer network matrix,” *Dent. Mater.*, vol. 24, no. 2, pp. 211–215, 2008, doi: 10.1016/j.dental.2007.04.001.

[97] S. P. Samuel *et al.*, “Mechanical properties of experimental dental composites containing a combination of mesoporous and nonporous spherical silica as fillers,” *Dent. Mater.*, vol. 25, no. 3, pp. 296–301, 2009, doi: 10.1016/j.dental.2008.07.012.

[98] C. P. Turssi, J. L. Ferracane, and K. Vogel, “Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites,” *Biomaterials*, vol. 26, no. 24, pp. 4932–4937, 2005, doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.01.026.

[99] Y. Suzuki, S., Leinfelder, K. F., Kawai, K., & Tsuchitani, “Effect of particle variation on wear rates of posterior composites.,” in *American Journal of Dentistry*, 1995, pp. 173–178.

[100] M. H. Chen, “Critical reviews in oral biology & medicine: Update on dental nanocomposites,” *J. Dent. Res.*, vol. 89, no. 6, pp. 549–560, 2010, doi: 10.1177/0022034510363765.

[101] B. Pratap, R. K. Gupta, B. Bhardwaj, and M. Nag, “Resin based restorative dental materials: characteristics and future perspectives,” *Jpn. Dent. Sci. Rev.*, vol. 55, no. 1, pp. 126–138, 2019, doi: 10.1016/j.jdsr.2019.09.004.

[102] R. Yadav and M. Kumar, “Dental restorative composite materials: A review,” *J. Oral Biosci.*, vol. 61, no. 2, pp. 78–83, 2019, doi: 10.1016/j.job.2019.04.001.

[103] A. R. Curtis, W. M. Palin, G. J. P. Fleming, A. C. C. Shortall, and P. M. Marquis, “The mechanical properties of nanofilled resin-based composites: Characterizing discrete filler particles and agglomerates using a micromanipulation technique,” *Dent. Mater.*, vol. 25, no. 2, pp. 180–187, 2009, doi: 10.1016/j.dental.2008.05.013.

[104] F. Kundie, C. H. Azhari, A. Muchtar, and Z. A. Ahmad, “Effects of filler size on the mechanical properties of polymer-filled dental composites: A review of recent developments,” *J. Phys. Sci.*, vol. 29, no. 1, pp. 141–165, 2018, doi: 10.21315/jps2018.29.1.10.

[105] V. Imbeni, R. K. Nalla, C. Bosi, J. H. Kinney, and R. O. Ritchie, “In vitro fracture toughness of human dentin,” *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 66, no. 1, pp. 1–9, 2003, doi: 10.1002/jbm.a.10548.

[106] Y. Tanimoto, T. Kitagawa, M. Aida, and N. Nishiyama, “Experimental and computational approach for evaluating the mechanical characteristics of dental composite resins with various filler sizes,” *Acta Biomater.*, vol. 2, no. 6, pp. 633–639, 2006, doi: 10.1016/j.actbio.2006.06.006.

[107] N. V. Asar, H. Albayrak, T. Korkmaz, and I. Turkyilmaz, “Influence of various metal oxides on mechanical and physical properties of heat-cured polymethyl methacrylate denture base resins,” *J. Adv. Prosthodont.*, vol. 5, no. 3, pp. 241–247, 2013, doi: 10.4047/jap.2013.5.3.241.

[108] J. W. Stansbury and S. H. Dickens, “Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy,” *Dent. Mater.*, vol. 17, no. 1, pp. 71–79, 2001, doi: 10.1016/S0109-5641(00)00062-2.

[109] M. Hosseinalipour, J. Javadpour, H. Rezaie, T. Dadras, and A. N. Hayati, “Investigation of mechanical properties of experimental Bis-GMA/TEGDMA dental composite resins containing various mass fractions of silica nanoparticles,” *J. Prosthodont.*, vol. 19, no. 2, pp. 112–117, 2010, doi: 10.1111/j.1532-849X.2009.00530.x.

[110] S. M. Chung, A. U. J. Yap, S. P. Chandra, and C. T. Lim, “Flexural Strength of Dental Composite Restoratives : Comparison of Biaxial and Three-Point Bending Test,” pp. 20–23, 2004, doi: 10.1002/jbm.b.30103.

[111] F. Foroutan, J. Javadpour, M. Atai, and H. R. Rezaie, “MECHANICAL PROPERTIES OF DENTAL COMPOSITE MATERIALS REINFORCED WITH MICRO AND NANO-SIZE Al 2 O 3 FILLER PARTICLES,” vol. 8, no. 2, pp. 25–33, 2011.

[112] Y. Xia, F. Zhang, H. Xie, and N. Gu, “Nanoparticle-reinforced resin-based dental composites,” *J. Dent.*, vol. 36, no. 6, pp. 450–455, 2008, doi: 10.1016/j.jdent.2008.03.001.

[113] M. Safarabadi, N. M. Khansari, and A. Rezaei, “An experimental investigation of HA/AL2o3 nanoparticles on mechanical properties of restoration materials,” *Eng. Solid Mech.*, vol. 2, no. 3, pp. 173–182, 2014, doi: 10.5267/j.esm.2014.4.006.

[114] I. A. Rahman and V. Padavettan, “Synthesis of Silica nanoparticles by Sol-Gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocompositesa review,” *J. Nanomater.*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/132424.

[115] A. S. Picco, L. F. Ferreira, M. S. Liberato, G. B. Mondo, and M. B. Cardoso, “Freeze-drying of silica nanoparticles: Redispersibility toward nanomedicine applications,” *Nanomedicine*, vol. 13, no. 2, pp. 16–18, 2018, doi: 10.2217/nnm-2017-0280.

[116] Y. Wang *et al.*, “Mesoporous silica nanoparticles in drug delivery and

biomedical applications," *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, vol. 11, no. 2, pp. 313–327, 2015, doi: 10.1016/j.nano.2014.09.014.

[117] Y.-H. CHEN, P.-J. LAI, and C.-H. LIANG, "METHOD FOR PREPARING SILICA NANOPARTICLES," vol. 1, 2018.

[118] E.-A. Moustafa, A. Noah, K. Beshay, L. Sultan, M. Essam, and O. Nouh, "Investigating the Effect of Various Nanomaterials on the Wettability of Sandstone Reservoir," *World J. Eng. Technol.*, vol. 03, no. 03, pp. 116–126, 2015, doi: 10.4236/wjet.2015.33013.

[119] P. B. Sarawade, J. K. Kim, A. Hilonga, D. V. Quang, and H. T. Kim, "Effect of drying technique on the physicochemical properties of sodium silicate-based mesoporous precipitated silica," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 2, pp. 955–961, 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.09.035.

[120] M. Sameti *et al.*, "Stabilisation by freeze-drying of cationically modified silica nanoparticles for gene delivery," *Int. J. Pharm.*, vol. 266, no. 1–2, pp. 51–60, 2003, doi: 10.1016/S0378-5173(03)00380-6.

[121] I. M. Joni, L. Nulhakim, M. Vanitha, and C. Panatarani, "Characteristics of crystalline silica (SiO2) particles prepared by simple solution method using sodium silicate (Na2SiO3) precursor," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1080, no. 1, 2018, doi: 10.1088/1742-6596/1080/1/012006.

[122] Y. Erayman and Y. Korkmaz, "Süperhidrofob tekstil yüzeylerin florsuz bileşikler kullanilarak sol-jel yöntemi ile modifikasyonu," *Tekst. ve Muhendis*, vol. 24, no. 105, pp. 41–52, 2017, doi: 10.7216/1300759920172410506.

[123] H. A. Rodríguez, W. M. Kriven, and H. Casanova, "Development of mechanical properties in dental resin composite: Effect of filler size and filler aggregation state," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 101, no. 52, pp. 274–282, 2019, doi: 10.1016/j.msec.2019.03.090.

[124] H. A. Rodríguez and H. Casanova, "Effects of Silica Nanoparticles and Silica-Zirconia Nanoclusters on Tribological Properties of Dental Resin Composites," *J. Nanotechnol.*, vol. 2018, 2018, doi: 10.1155/2018/7589051.

[125] J.-H. Choy, J.-B. Yoon, H. Jung, and J.-H. Park, "Structural evolution of SiO2–ZrO2 nano-sol intercalated clays upon pillaring reaction," in *Journal of Materials Chemistry*, 2003, pp. 557–562.

[126] T. A. K. D. Tez and D. Dan, "İki farkli polimerizasyon mekanizmasina sahip rezin simanlarin pulpa odasina diffüze olan hema miktarinin incelenmesi", 2008.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Öztürk B., Aydınoğlu A., Hazar A. B.,"The Effects of Different Drying Methods on The Silica Nanoparticles", The Fifth International Mediterranean Natural Science, Health Sciences and Engineering Congress, Budapest, Hungary, September 2019.

Projeler

1. Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ, FYL-2019-3598, "Dental Kompozitlerde Kullanılan Destekleyici Faz Oranının Mekanik ve Fiziksel Özellikler Üzerine Etkisinin İncelenmesi", Yıldız Teknik Üniversitesi– Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, Araştırmacı Öğrenci**,** 11.04.2019.

2. Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ, 5190009, "Rejeneratif/Antibakteriyel Özellikli Kompozit Dolgu Malzemelerinin Geliştirilmesi ve Performansının Değerlendirilmesi", Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK), Yardımcı Personel, 01.11.2019.