T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

RESTORATİF DENTAL KOMPOZİTLER İÇİN HİDROKSİAPATİT ESASLI NANOÇİÇEK MORFOLOJİLİ DESTEKLEYİCİ FAZ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Kadir SAĞIR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Programı

Danışman

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR

Eş Danışman

Öğr. Gör. Dr. Aysu AYDINOĞLU

Haziran, 2021

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

RESTORATİF DENTAL KOMPOZİTLER İÇİN HİDROKSİAPATİT ESASLI NANOÇİÇEK MORFOLOJİLİ DESTEKLEYİCİ FAZ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Kadir SAĞIR tarafından hazırlanan tez çalışması 17.06.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Öğr. Gör. Dr. Aysu AYDINOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi
Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç.Dr. Hale BERBER, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Ergün KELEŞOĞLU, Üye
Türk Alman Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Restoratif Dental Kompozitler İçin Hidroksiapatit Esaslı Nanoçiçek Morfolojili Destekleyici Faz Üretimi ve Karakterizasyonu 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.

Kadir SAĞIR

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü' nün FBA-2020-3992 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Sevgili Aileme

TEŞEKKÜR

Belirtilen tez çalışması ile birlikte yüksek lisans eğitimimin sonuna gelmiş bulunmaktayım. Bu çalışma Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nün detaylarını öğrenmem ve edindiğim bilgileri pratiğe dökerek mesleki kariyerimde uzmanlaşmam adına çok değerli bir adım olmuştur. Bu kapsamda, yüksek lisans eğitimimin başlangıcından son gününe kadar göstermiş olduğu özveri, emek ve katkılarından dolayı tez danışmanın sayın Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR'a teşekkürlerimi iletirim. Hem mesleki hem de kişisel gelişimime sağladığı katkının yanında zorluklar ile mücadelede göstermiş olduğu çözüm odaklı yaklaşımı ile kendisini her zaman bir rehber olarak örnek alacağımı bildirmek isterim. Farklı çalışma alanlarında eşzamanlı olarak disiplin içerisinde çalışma bilincini bana öğreten ve mesleki gelişimime katkı sağlayan sayın eş danışmanın Öğr. Gör. Dr. Aysu AYDINOĞLU'na teşekkürü borç bilirim. Eğitim sürecim boyunca göstermiş olduğu anlayış ve yol gösterici yaklaşımının benim için çok değerli olduğunu belirtmek isterim. Çalışmalarım esnasından bana her zaman destek olan ve yardımlarını esirgemeyen değerli meslektaşlarım Arş. Gör. Jülide Hazal TÜRKCAN'a, Arş. Gör. Elif EMİL KAYA'ya ve Biyoteknoloji Araştırma Grubu'nda yer alan her bir arkadaşıma katkıları için teşekkür ederim. Ek olarak gerçekleştirmiş olduğum tez çalışmaları süresince göstermiş oldukları anlayış ve yardımlarından dolayı Araştırma Görevlisi olarak görev yapmakta olduğum Türk Alman Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Teknolojileri Bölümü'ne, değerli desteklerinden dolayı YTÜ BİTUAM'da görev yapmakta olan Öğr. Gör. Dr. Hürmüs GÜRSU'ya ve sağladıkları Mikrodalga Yakma Cihazı için Anton Paar firmasından Eylül ŞENCAN'a teşekkürü borç bilirim.

Bugünlere gelmemdeki paha biçilemez katkıları ve değerli emeklerinden dolayı canım babam Mahfuz SAĞIR'a ve canım annem Neriman SAĞIR'a sonsuz minnetlerimi sunarım. Desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan aileme ve değerli dostlarıma bu vesile ile teşekkürlerimi bildiririm.

Kadir SAĞIR

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vii

KISALTMA LİSTESİ x

ŞEKİL LİSTESİ xii

TABLO LİSTESİ xv

ÖZET xviii

ABSTRACT xx

1 GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1

1.2 Tezin Amacı 7

1.3 Hipotez 8

2 DİŞİN VE DENTAL KOMPOZİTLERİN YAPISI 9

2.1 Dişin Yapısı 10

2.1.1 Dişin Organik Yapısı 18

2.1.2 Dişin İnorganik Yapısı 20

2.1.3 Dişin Mekanik Özellikleri 22

2.1.4 Dişte Görülen Hastalıklar 24

2.1.5 Çürük Tedavisi 26

2.1.6 Çürük Tedavisinde Kullanılan Materyaller 28

2.2 Dental Kompozitlerin Yapısı 31

2.3 Organik Faz 32

2.4 İnorganik Faz 36

2.5 Bağlayıcı Faz ve Diğer Bileşenler 41

2.6 Rezin Esaslı Dental Kompozitlerin Avantaj ve Dezavantajları 45

2.7 Dental Kompozitlerde Nanopartiküllerin Kullanımı ve Önemi 48

3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 58

3.1 Kullanılan Sarf Malzemeleri ve Cihazlar 59

3.2 Destekleyici Faz Sistemlerinin Sentezi 65

3.3 Kimyasal Çöktürme ile Biyomimetik Hidroksiapatit Sentezi 66

3.4 Mikrodalga Işınlama Yöntemi ile Nanoçiçek Biyomimetik Hidroksiapatit Sentezi 69
3.5 Sonokimyasal Sentez Yöntemi ile Nanoçiçek Biyomimetik Hidroksiapatit Sentezi 73
3.6 Hidrotermal Sentez Yöntemi ile Nanoçiçek Biyomimetik Hidroksiapatit Sentezi 76
3.7 Silika Sentezi 80
3.8 Destekleyici Faz Sisteminin Silanlanması 81
3.9 Organik Matrisin Hazırlanması 83
3.10 Dental Kompozit Üretimi 84

4 KARAKTERİZASYON VE DEĞERLENDİRME 87

4.1 Destekleyici Faz Sisteminin Karakterizasyonu ve Değerlendirmesi 87
4.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri 87
4.1.2 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizleri 96
4.1.3 X Işını Kristalografisi (XRD) Analizleri 99
4.1.4 Termogravimetrik ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (TGA/DSC) Analizleri 102
4.1.5 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi 103
4.1.6 Brunauer, Emmet ve Teller (BET) Yüzey Alanı Analizleri 105
4.2 Dental Kompozit Malzemenin Karakterizasyonu ve Değerlendirilmesi 106
4.2.1 Eğme Dayanımı 107
4.2.2 Basma Dayanımı 112
4.2.3 Mikrosertlik 116
4.2.4 Kürlenme Derinliği 120
4.2.5 Polimerizasyon Büzülmesi 123

5 SONUÇ VE ÖNERİLER 127

KAYNAKÇA 133

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 145

SİMGE LİSTESİ

Au	Altın
Al	Alüminyum
Å	Angstrom – Uzunluk Birimi
Ar	Argon
N	Azot
Cu	Bakır
σ_c	Basma Dayanımı Sembolü
Be	Berilyum
Bi	Bizmut
B	Bor
h	Boyutsal Değişim Sembolü
Br	Brom
Hg	Cıva
D	Çap Sembolü
Zn	Çinko
pH	Çözeltilerde Asitlik ve Bazlık Sembolü
dk	Dakika - Zaman Birimi
Fe	Demir
°	Derece – Açı Birimi
σ_b	Eğme Dayanımı Sembolü
eV	Elektronvolt – Enerji Birimi
F	Flor
P	Fosfor
KIC	Gerilim Şiddet Faktörü Sembolü
GPa	Giga Pascal - Basınç Birimi
g	Gram - Ağırlık Birimi
Ag	Gümüş
V	Hacim Sembolü
He	Helyum
H	Hidrojen
Y	İtriyum
Ca	Kalsiyum
C	Karbon
A	Kesit Alanı Sembolü
KI	Kırılma Tokluğu Sembolü
kg	Kilogram – Ağırlık Birimi
kV	Kilovolt – Gerilim Birimi
Cl	Klor
Co	Kobalt
Cr	Krom
Pb	Kurşun
F	Kuvvet Sembolü
S	Kükürt
L	Litre – Hacim Birimi
mmol/L	Litrede milimol - Konvensiyonel Derişim Birimi
Li	Lityum

Mg	Magnezyum
Mn	Mangan
MPa	Mega Pascal - Basınç Birimi
m	Metre - Uzunluk Birimi
m^2/g	Metrekare/Gram – Alan Birimi
µN	Mikro Newton - Kuvvet Birimi
µg	Mikrogram - Ağırlık Birimi
$\mu g/mm^3$	Mikrogram/Milimetreküp – Hacim Birimi
µm	Mikrometre - Uzunluk Birimi
mN	Mili Newton - Kuvvet Birimi
mA	Miliamper – Gerilim Birimi
mg	Miligram - Ağırlık Birimi
mL	Mililitre – Hacim Birimi
mm	Milimetre - Uzunluk Birimi
mm^2	Milimetrekare - Alan Birimi
mm^3	Milimetreküp – Hacim Birimi
ppm	Milyonda Bir Birim – Derişim Birimi
M	Molarite – Derişim Birimi
Mo	Molibden
nm	Nanometre - Uzunluk Birimi
Ne	Neon
N	Newton – Kuvvet Birimi
Pa	Pascal – Basınç Birimi
Ni	Nikel
Nb	Niobyum
O	Oksijen
Pd	Paladyum
K	Potasyum
sa	Saat – Zaman Birimi
sn	Saniye - Zaman Birimi
sn/dk	Saniye/Dakika – Hız Birimi
°C	Santigrat Derece – Sıcaklık Birimi
cm	Santimetre - Uzunluk Birimi
cm^{-1}	Santimetre üzeri (-1) – Dalga sayısı Birimi
Si	Silisyum
Na	Sodyum
Sr	Stronsiyum
Tl	Talyum
θ	Teta – Açı Sembolü
Ti	Titanyum
l	Uzaklık Sembolü
V	Vanadyum
HV	Vickers Sertliği Sembolü
d	Yarıçap Sembolü
h	Yükseklik Sembolü
Zr	Zirkonyum

KISALTMA LİSTESİ

ACP	Amorf Kalsiyum Fosfat
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscope)
BET	Brauner-Emmet-Teller Metodu
BHA	Biyomimetik hidroksiapatit
BisEMA	2-hidroksietil metakrilat
BisGMA	2,2-bis[4-(2-hidroksi-3-metakriloksipropoksi) fenil]propan
BMP	Kemik morfogenetik proteini
CDJ	Sementum-Dentin Sınırı (Cementum-Dentin Junction)
CPP	Kazein Fosfopeptid
CPTES	(3-Kloropropil) trietoksi silan
CQ	Kamforkinon
EDMAB	Dimetilaminoetil metakrilat
EDS	Enerji Dağılımı Spektroskopisi (Energy Dispersive Spectroscopy)
FA	Floroapatit
FAS	Floroalüminosilikat
FGF	Fibroblast büyüme faktörü
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
FT-Raman	Fourier Dönüşümlü-Raman Spektroskopi
HA	Hidroksiapatit
HDI	1,6-hegzametilen diizosiyanat
ICDD	Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi (International Centre For Diffraction Data)
IPTES	(3-izosiyanatopropil)-trietoksisilan
IPTMS	3-Izosiyanatopropil trimetoksi silan
İS	İkincil Sementum (Secondary Cementum)
LED	Işık soğurucu diyot (Light Emitting Diode)
MD	Monomer Dönüşümü
MDPB	Metakrilil- dodesilpiridinyum bromür
MDTMD	10-metakriloksipropiltrimetoksisilan
MPS	3-(Trimetoksisilil)propil metakrilat
MPTMS	3-Metakriloksipropil trimetoksi silan; A174
MTT	3-(4,5-dimetilthiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolium bromür
NACP	Amorf kalsiyum fosfat
NAg	Gümüş nano partikülleri
NCPs	Kolajenöz Proteinler (Noncollageneous Proteins)
NÇBHA	Nanoçiçek biyomimetik hidroksiapatit
nFA	Nano floroapatit partikülleri
OTMS	Oktiltrimetoksisilan
PAC	Plazma Ark Işığı (Plasma Ark Light)
PB	Polimerizasyon Büzülmesi
PDL	Periodontal Ligament
PEG	Polietilen glikol
PS	Birincil Sementum (Primary Cementum)
PTES	N-propiltrietoksi silan
PUDMA	Poli(üretan) dimetakrilat

QADMAI	N,N-bis[2-(3-(metakriloiloksi)propanamido)etil]-N-metildodesil amoı iodid
QTH	Kuvars-tungsten-halojen Işık
REK	Rezin Esaslı Kompozitler
SAED	Seçilmiş Bölgede Elektron Kırınımı (Selected Area Electron Diffraction)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
SVS	Sentetik Vücut Sıvısı
SOC	Spiroortokarbonatlar
Sol-gel	Süspansiyon jelleştirme
TCB	Bütan tetrakarboksilik asit
TDI	Toluen 2,4-diizosiyanat
TEGDMA	Trietilen glikol dimetakrilat
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscope)
TG/DTA	Termogravimetrik/Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
TGF	Dönüştürücü Büyüme Faktörü
THF	Tetrahidro furan
TPO	difenil-2,4,6-trimetil benzoil fosfin oksit
UDMA	1,6-bis(metakriloksi-2-etoksikarbonilamino)-2,4,4-trimetilhagzan-Üretan Dimetakrilat
UDMS	Üretan dimetakrilat silan
UME	Üretan-metakriloiloksietil
UV	Ultraviyole
VL	Görünür ışık (Visible Light)
VH	Vicker’s sertliği
XPS	X-Ray Fotoelektron Spektroskopi
XRD	X-Işını Kırınımı (X-ray Diffraction)
XRF	X-Işını Floresans Spektrofotometre

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Dişin anatomik yapısı [57] 10

Şekil 2.2 Diş gelişim safhaları [72] 12

Şekil 2.3 Kalıcı dişler ve gelişimlerini tamamladıkları yaş aralıkları [76] 13

Şekil 2.4 Dişi oluşturan yapılar [81] 14

Şekil 2.5 Mine dentin sınırına ait şematik gösterim, a; dişin kesiti, b; mine dentin sınırına ait SEM görüntüsü, c: mine dentin arasındaki katmanlı yapı, d; minenin yapıtaşları [83] 15

Şekil 2.6 Diş minesine ait SEM görüntüsü [87] 16

Şekil 2.7 Dentinin mikroyapısı; (a) dişin anatomik yapısı, (b) dentinin SEM görüntüsü, (c) dentin tübüllerinin SEM görüntüsü [89] 16

Şekil 2.8 Dentin pulpa sınırı geçiş bölgesi [90] 18

Şekil 2.9 Hidroksiapatit kristalinin kafes yapısı [92] 20

Şekil 2.10 Diş oluşturan yapılar ve özellikleri [110] 24

Şekil 2.11 Diş ve ağız hastalıklarının dünya nüfusunda görülme sıklığı 25

Şekil 2.12 G.V Black diş çürüklerinin sınıflandırılması sistemi [122] 28

Şekil 2.13 BisGMA, UDMA ve TEGDMA monomerlerine ait kimyasal yapı gösterimi [136] 33

Şekil 2.14 Vita Classical renk skalası [130] 36

Şekil 2.15 İnorganik faz sistemlerinin tane boyutlarına göre sınıflandırılması 38

Şekil 2.16 Mine yüzeyinde yer alan hidroksiapatit partikülleri [138] 40

Şekil 2.17 Dental kompozit yapısı 43

Şekil 2.18 Diş yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar [145] 48

Şekil 2.19 Nanoboyutlu partiküller; (a) nanohalka,, (b) nanopelet, (c) nanoçubuk, (d) nanoyay, (e) nanoçivi ve (f) nanoçiçek [143] 50

Şekil 2.20 Nanoboyutlu hidroksiapatit morfolojileri [146] 51

Şekil 2.21 Nanoçiçek yapısının boyutsal gösterimi [148] 52

Şekil 3.1 SVS hazırlama süreçleri; a: kullanılan ekipmanların sterilizasyonu, b:çözelti hazırlama, c: SVS çözeltisi stok şişesi 65

Şekil 3.2 BHA sentez aşamaları; a: çözeltilerin karıştırılması, b: çökeltinin vakumlu filtrasyonu, c: sinterleme 67

Şekil 3.3 Mikrodalga Yakma Cihazı (Anton Paar Microvawe Digestor, Multivawe Go) 68

Şekil 3.4 Mikrodalga sentez aşamaları; a: çözeltinin teflon kaplara yerleştirilmesi, b: kapların rötara eşit uzaklıkta yerleştirilmesi, c: rotarın mikrodalga cihazına yerleştirilmesi 72

Şekil 3.5 Sonikasyon cihazı (İvymen System, CY-500 Homogeneizador)..... 73

Şekil 3.6 Sonokimyasal sentez aşamaları; a: çözücülerin hazırlanması, b: reaksiyon süresine göre grupların ayrılması, c: sonikasyon işleminin gerçekleştirilmesi 73

Şekil 3.7 Hidrotermal reaktör, teflon kalıp ve parçaları 76

Şekil 3.8 Hidrotermal sentez aşamaları; a: reaktörün sinter fırınına yerleştirilmesi, b: reaksiyon sonrası elde edilen çökeltinin çıkarılması, c: vakumlu filtrasyon işlemi 79

Şekil 3.9 Döner buharlaştırıcı; rotary evoporatör cihazı (Buchi R300) 79

Şekil 3.10 HA tozlarının azot atmosferinde silan ile muamele edilmesi..... 80

Şekil 3.11 Organik matrisin hazırlanması; a: BisGMA, TEGDMA, CQ, TPO ve 4-EDMAB hassas terazi ile tartılır, b: tartılan bileşenler kaplara yerleştirilir, c: yüksek hızlı karıştırıcıda karıştırma gerçekleştirilir..... 82

Şekil 3.12 Dental kompozit hazırlanması; a: destekleyici faz sisteminin asetonla muamelesi, b: hassas terazi, c: agat havanda öğütme 83

Şekil 3.13 Dental kompozitlerin üretimi; a: hassas terazi ile ölçülen tozların kademeli eklenmesi, b: kompozitlerin kıvamının kontrolü, c: kompozitlerin ışık geçirmeyecek şekilde stoklanması 84

Şekil 4.1 SEM numunelerinin Au-Pb kaplanması, Quorum SC7620- Mini Sputter Coater/Glow Discharge System 86

Şekil 4.2 SEM analizinin gerçekleştirildiği Taramalı Ekeltron Mikroskobu cihazı (SEM-EDX, Zeiss Sigma 300)..... 87

Şekil 4.3 Mikrodalga sentez çalışması SEM görüntüleri; a: x10.000, b: x20.000, c: x30.000 büyütme..... 88

Şekil 4.4 Mikrodalga sentez çalışmasına ait SEM görüntüleri; a:x1.000, b:x5.000, c: x40.000 büyütme..... 89

Şekil 4.5 Mikrodalga sentez ile üretilen NÇBHA tozlarına ait SEM görüntüleri; a:x10.000, b:x20.000, c:x25.000 büyütme 89

Şekil 4.6 Sonokimyasal sentez ile gerçekleştirilen ilk denemeye ait SEM görüntüleri; a: x2.000, b: x5.000, c:x10.000 büyütme..... 90

Şekil 4.7 Sonokimyasal sentez ile gerçekleştirilen denemelere ait SEM görüntüleri; a :x5.000, b: x15.000, c: x20.000 büyütme..... 90

Şekil 4.8 Sonokimyasal sentez ile gerçekleştirilen optimize edilmiş reçeteye ait SEM görüntüleri; a :x5.000, b: x15.000, c: x25.000 büyütme 91

Şekil 4.9 Hidrotermal sentez ile gerçekleştirilen geliştirilmiş denemeye ait SEM görüntüleri; a: x2.000, b: x5.000, c:x10.000 büyütme 92

Şekil 4.10 Hidrotermal sentez ile gerçekleştirilen ilk denemeye ait SEM görüntüleri; a: x2.000, b: x5.000, c:x10.000 büyütme..... 92

Şekil 4.11 Hidrotermal sentez ile gerçekleştirilen optimize edilmiş reçeteye ait SEM görüntüleri; a :x5.000, b: x15.000, c: x25.000 büyütme 93

Şekil 4.12 Farklı yöntemler ile sentezlenmiş HA tozlarına ait SEM görüntüleri x 20.000 büyütme; a: kimyasal çöktürme, b: mikrodalga sentez, c: sonokimyasal sentez, d: hidrotermal sentez 95

Şekil 4.13 Mikrodalga sentez yöntemi ile sentezlenen MD10 kodlu reçeteye ait TEM görüntüleri; a: x15.000, b: x30.000, c: x50.000 büyütme 96

Şekil 4.14 Sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen S5 kodlu reçeteye ait TEM görüntüleri; a: x15.000, b: x30.000, c: x50.000 büyütme 96

Şekil 4.15 Hidrotermall sentez yöntemi ile sentezlenen S5 kodlu reçeteye ait TEM görüntüleri; a: x15.000, b: x30.000, c: x50.000 büyütme 97

Şekil 4.16 Farklı gruplara ait numunelerin x50.000 büyütmeli TEM görüntüleri; a: Mikrodalga sentez, b: Sonokimyasal sentez, c: hidrotermal sentez 97

Şekil 4.17 XRD analizlerin X'Pert HighScore Plus programında incelenmesi 98

Şekil 4.18 Çalışma gruplarına ait XRD pikleri..... 100

Şekil 4.19 NÇBHA yapısına ait TGA/DSC eğrileri 101

Şekil 4.20 Çalışma gruplarına ait FT-IR pikleri 104

Şekil 4.21 Eğme dayanımı testi; a:Universal çekme cihazı (Shimadzu, AGX-V 100 kN), b: eğme dayanımı aparatları, c: testin gerçekleştirilmesi 106

Şekil 4.22 Üç nokta eğme testi şematik gösterim..... 107

Şekil 4.23 Eğme numunesi kürleme metodu (overlapping) 108

Şekil 4.24 Üretilen dental kompozitlerin kürlenmesi; Blue LED ışık cihazı ve teflon kalıp 111

Şekil 4.25 Basma dayanımı testi şematik gösterimi 112

Şekil 4.26 Mikrosertlik ölçüm cihazı (Bulut Makine, HVS-1000 Microhardness Tester)..... 115

Şekil 4.27 Mikrosertlik ölçümü şematik gösterimi 116

Şekil 4.28 Vicker's sertlik ölçümlerinde numune yüzeyinde oluşan iz görüntüsü 118

Şekil 4.29 Kürlenme derinliği testi şematik gösterimi 120

Şekil 4.30 Polimerizasyon büzülmesi testi şematik gösterimi 122

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Dişi oluşturan yapılar ve özellikleri [99] 19

Tablo 2.2 Mine, dentin, kemik ve HA yapılarına ait kristalografik özellikler [101] 21

Tablo 2.3 Hidroksiapatit kristallerinin mekanik özellikleri [103] 22

Tablo 2.4 Farklı dişlere ait mekanik özellik değerleri [106] 23

Tablo 2.5 Mine, dentin ve çeşitli dental materyallere ait mekanik özellikler [125] 30

Tablo 2.6 Dental kompozitlerin yapısında bulunan bileşenler [128] 31

Tablo 2.7 Dental kompozit yapısına katılan monomerler ve özellikleri [129] 34

Tablo 2.8 Diş ve kemik sert dokularının bileşimsel oranlarının HA ile kıyaslanması [132] 39

Tablo 2.9 Dental kompozitlerde sık kullanılan başlatıcılar ve özellikleri [140] 44

Tablo 2.10 Rezin esaslı dental kompozitlerin sahip olduğu avantaj ve dezavantajlar [142] 47

Tablo 2.11 Nanoçiçek yapısının avantaj ve dezavantajları [149] 53

Tablo 2.12 Nanoçiçek yapılarına ait örnekler ve boyutları; a:gül, b:mavi top(yayla otu), c: şakayık d: ay otu, e: su çiçeği, f: sardunya, g: kartopu çiçeği, h: kadife çieçeği, ı: şevketi bostan. [150] 54

Tablo 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan sarf malzemeleri ve özellikleri 59

Tablo 3.2 Deneysel çalışmalarda ve karakterizasyon işlemlerinde kullanılan makine, teçhizat ve özellikleri 61

Tablo 3.3 SVS içerisindeki kimyasallar ve miktarları 66

Tablo 3.4 Mikrodalga ışınlama yöntemi proses parametrelerinin optimizasyonu için çalışılan reçeteler 70

Tablo 3.5 Sonokimyasal sentez yönteminde proses parametresi optimizasyon 74

Tablo 3.6 Hidrotermal sentez yönteminde proses parametrelerini optimize etmek için hazırlanan reçeteler 77

Tablo 3.7 Dental kompozit yapısına yüklenecek BHA miktarı optimizasyonu 85

Tablo 4.1 Farklı sentez yöntemlerinde denemeler sonucu geliştirilen reçetelerin SEM görüntüleri 94

Tablo 4.2 JCPDS 09-0432 PDF kartları ve literatürde yer alan HA, BHA ve BHA/Silan yapılarına ait kafes parametreleri 99

Tablo 4.3 Silan ajanı ve BHA'ya ait karakteristik FTIR pikleri 103

Tablo 4.4 BET yüzey alanı analiz sonuçları 105

Tablo 4.5 Deneysel ve ticari ürünlere ait eğme dayanımı değerleri 110

Tablo 4.6 Dental kompozitlere ait basma dayanımı değerleri 113

Tablo 4.7 Çalışma gruplarına ait Vicker's Sertlik sonuçları 117

Tablo 4.8 Çalışma gruplarına ait kürlenme derinliği değerleri 121

Tablo 4.9 Deneysel ve ticari dental kompozitlerin polimerizasyon büzülmesi değerleri..... 122

ÖZET

Restoratif Dental Kompozitler İçin Hidroksiapatit Esaslı Nanoçiçek Morfolojili Destekleyici Faz Üretimi ve Karakterizasyonu

Kadir SAĞIR

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Üretim Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR

Eş-Danışman: Öğr. Gör. Dr. Aysu AYDINOĞLU

Dişler omurgalılarda bulunan ve bireylerin yaşam kalitesini doğrudan etkileyen organlardır. Dişlerde en sık görülen hastalık olan çürüklerin tedavisinde bozunmuş doku yapıdan uzaklaştırılır ve yerine dolgu materyalleri yerleştirilir. Dental kompozitler biyouyumluluk, uygulanabilirlik ve estetik görünümü gibi avantajları sayesinde amalgam, cam iyonomer ve seramik dolgu malzemelerine kıyasla daha fazla tercih edilmektedirler. İkincil çürük oluşturması ve mekanik dayanımının istenilen seviyede olmaması kompozit dolguların geliştirilmesi gereken eksikliklerindendir. Mevcut tez çalışmasında diş sert dokusunun yaklaşık %70'ini oluşturmasına rağmen ticari kullanımı olmayan Hidroksiapatit [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$] (HA) kristalleri kimyasal çöktürme, mikrodalga ışınlama, sonokimyasal ve hidrotermal sentez gibi farklı yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir. Böylece yönlendirilmiş çekirdeklenme ile çubuksu parçaların küresel formda bir arada bulunduğu, yüksek yüzey alanı/hacim oranlı nanoçiçek morfolojili biyomimetik HA tozları sentezlenerek kompozitin mekanik dayanımı arttırılması hedeflenmiştir. Sentezlenen tozların morfolojik yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM); kristal yapısı X-

Işını difraktometresi (XRD); bağ yapıları Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi; termal özellikleri TGA/DSC ve yüzey alanı ölçümleri Brunauer, Emmet ve Teller (BET) analizleriyle tespit edilmiştir. İstenilen özellikleri sağlayan nanoçiçek morfolojili biyomimetik hidroksiapatit (NÇBHA) tozları dental kompozitin yapısına katılmış, basma dayanımı, eğme dayanımı, mikrosertlik, kürlenme derinliği ve polimerizasyon büzülmesi testleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçların varyans analizi (ANOVA) istatistik olarak incelenmiş ve kimyasal çöktürme ile sentezlenmiş BHA tozları içeren dental kompozit grubunda 56,04 MPa eğme ve 110,58 MPa basma dayanımı elde edilmiştir. Diğer sentez yöntemlerinde sırasıyla mikrodalga ışınlamada 81,06 MPa eğme ve 139,19 basma dayanımı; sonokimyasal sentez grubunda 68,24 MPa eğme ve 135,05 basma dayanımı; hidrotermal sentez yönteminde 74,01 MPa eğme ve 122,98 MPa basma dayanımı elde edilmiştir. Böylece farklı sentez yöntemleri ile üretilen NÇBHA tozlarının kullanımıyla dental kompozitlerin eğme dayanımında %60'a ve basma dayanımında %30'a kadar iyileştirme elde edilmiştir. Ayrıca NÇBHA ilavesiyle kompozitin mikrosertlik, kürlenme derinliği ve polimerizasyon büzülmesi değerlerinde iyileşme tespit edilmiştir. Sonuçlar nanoçiçek morfolojili BHA tozlarının dental kompozitin biyouyumluluk ve mekanik özelliklerini geliştirilmesi açısından umut vericidir.

Anahtar Kelimeler: Nanopartikül sentezi, nanoçiçek morfolojisi, biyomimetik hidroksiapatit, destekleyici faz, dental kompozit

ABSTRACT

Production And Characterization of Hydroxyapatite Based Inorganic Phase With Nanoflower Morphology for Restorative Dental Composites

Kadir SAĞIR

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Master of Science Thesis

Advisor: Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR

Co-advisor: Dr. Aysu AYDINOĞLU

Teeth are organs in vertebrates that directly affect quality of life of individuals. In the treatment of caries, which is most common disease in teeth, degraded tissue is removed from structure and filling materials are placed instead. Dental composites are preferred more than amalgam, glass ionomer and ceramic filling materials due to their advantages such as biocompatibility, applicability and aesthetic appearance. Secondary caries formation and the lack of mechanical strength at desired level are the shortcomings of composite fillings that need to be developed. In the current thesis, Hydroxyapatite [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$] (HA) crystals, which are not commercially used although they constitute approximately 70% of the dental hard tissue, were synthesized using different methods such as chemical precipitation, microwave irradiation, sonochemical and hydrothermal synthesis. Thus, it was aimed to increase the mechanical strength of composite by synthesizing biomimetic HA powders with high surface area/volume ratio

nanoflower morphology, in which oriented nucleation and rod-like fragments coexist in spherical form. The characteristics of the samples were determined by SEM, TEM, XRD, FTIR, TGA/DSC and BET analysis. Then, compressive strength, flexural strength, microhardness, cure depth and polymerization shrinkage tests of dental composites were performed. Analysis of variance (ANOVA) of the results was analyzed statistically and 56.04 MPa bending and 110.58 MPa compressive strength were obtained in the dental composite group containing BHA powders synthesized by chemical precipitation. The flexural and compression strengths of the other methods were determined as 81.06; 139.19 MPa in Microwave irradiation, 68.24; 135.05 MPa in sonochemical synthesis, and 74.01; 122.98 MPa in hydrothermal synthesis method. Thus, up to 60% improvement in flexural strength, 30% in compression strength and other properties of dental composites has been achieved by using NÇBHA powder. The results are promising in terms of increasing the biocompatibility and mechanical properties of dental composites containing NÇBHA.

Keywords: nanoparticle synthesis, nanoflower morphology, biomimetic hydroxyapatite, filler phase, dental composite

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Dişler omurgalı canlılarda bulunan beslenme, sindirim, telaffuz ve estetik dış görünüm gibi temel vücut fonksiyonlarında görev alan organlarımızdır [1]. Erken embriyolojik dönemde gelişmeye başlayan süt dişleri zaman içerisinde yerini kalıcı dişlere bırakmaktadır [2]. Yaşam boyunca birden çok işlevi yerine getiren dişler kesici dişler, köpek dişleri, azı ve küçük azı dişleri olmak üzere dört temel gruptan oluşmaktadır [3]. Mekanik sindirimde aktif olarak görev alan dişlerin bileşimsel ve yapısal özellikleri de görevli olduğu fonksiyonu yerine getirebilecek şekilde evrilmiştir [4]. Ancak dışarıdan gelebilcek fiziksel ve kimyasal ataklara açık bir yapı olan insan vücudundaki dokuların karakteristik özellikleri çeşitli etkenlere bağlı olarak değişebilmektedir [5]. Beslenme, hijyen alışkanlıkları, cinsiyet, yaş, genetik faktörlerin yanı sıra ülkelerin ekonomik durumu ve refah seviyesi de bireylerin diş ve ağız sağlığı konusunda önemli etkenlerdendir. Dişlerde meydana gelen sağlık problemleri bireyin yaşam kalitesini ve genel sağlık durumunu doğrudan etkilemektedir. Sindirim, dolaşım ve sinir sistemleri ile doğrudan ilintili olan ağız ve diş ortamında yaşanan sorunlar, diğer vücut fonksiyonlarında oluşan hastalıkların habercisi olabileceği gibi ilerlemesi halinde diğer sistemlerde de sağlık sorunu oluşumuna sebep olabilir [6, 7]. Bu sebeple dişlerde oluşan hastalıkların erken teşhisi ve tedavisi büyük önem arz etmektedir.

Dişlerde en sık görülen hastalıklar çürük, diş eti hastalıkları, apse ve diş taşı oluşumudur [8]. Dünya Sağlık Örgütü'nün yayınladığı güncel verilere göre, diş çürükleri yeryüzünde nezleden sonra en sık görülen ikinci hastalıktır [9]. İnfeksiyöz bir hastalık olan çürük, bulaşıcı olmamasına rağmen ilerleyerek daha büyük sağlık sorunlarına sebep olabilir. Çağımızda her on yetişkin bireyden altı ile dokuzunda çürük ve benzeri diş hastalıkları görüldüğü göz önünde bulundurulduğunda, çürüklerin birey ve ülke sağlık sistemlerindeki yeri anlaşılabilmektedir [10]. Çürük tedavisinde başarının sağlanması için özgün dokunun özelliklerinin tespiti ve uygun malzeme seçimi önemlidir.

Dişler organik ve inorganik dokuların bir arada bulunduğu kompozit malzemelere örnek olabilecek kompleks yapılardır [11]. Temel olarak mine, dentin, pulpa ve sement kısımlarından oluşan dişlerin bileşimler ve mekanik özellikleri değişkenlik göstermektedir. Vücudumuzda bulunan sert dokulardan olan mine ve dentin dişin mekanik ve fiziksel olarak korunmasını sağlayan destek yapılarıdır [12]. Dişte bulunan sert dokuların inorganik fazının büyük kısmı hidroksiapatit [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$] kristallerinden meydana gelmektedir [13]. Hidroksiapatit diş ve kemik sert dokularında yer alan osteokonduktif ve biyoaktif bir kalsiyumfosfat bileşenidir [14]. Vücuttaki en sert doku olan mine dişi dış yüzeyinden çevreleyerek koruyucu özellik gösterir. Kesme, koparma ve çiğneme işlemlerinin sıkça gerçekleştiği kesici ve köpek dişlerinde mine tabakası daha kalındır [15]. Dentin dokusu ise mineye kıyasla daha az kalsifiye olmuş ve çeşitli iletim kanallarını barındıran dişin canlı kısımlarındandır [16]. Mine ve dentin dişin kütlesel olarak büyük kısmını oluşturur ve dış ortam ile sürekli temas halindedir. Bu sebeple ağız ve diş sağlığından ilk olarak mine ve dentin dokusu olumsuz etkilenebilmektedir. Gerçekleştirilen çürük tedavileri incelendiğinde çürük oluşumu genellikle yüzeyde karyojenik bakterilerin oluşturduğu biyofilmlerin sebepli kaynaklandığı görülmektedir [17]. Plak oluşturarak ilerleyen bu yapılar uygun koşulları bulması halinde dentinden pulpaya ve semente kadar ulaşabilmektedir. Bu durum hastalığın evresi, bulunduğu diş ve bireyin sağlık durumu gözetilerek direkt veya indirekt restorasyonlar ile tedavi edilebilir. Ancak restorasyonun kalıcılığının ve stabilitesinin sağlanması amacıyla özgün yapıya uygun restoratif materyal seçimine dikkat edilmelidir [18]. Çürük oluşmuş dokunun eski haline dönmesi mümkün olmadığı için bozunmuş doku kavite açılarak yapıdan uzaklaştırılır. Oluşan boşluğa beklenilen performans kriterleri gözetilerek amalgam, cam iyonomer, seramik veya dental kompozit restortifler uygulanır. Böylece dişin fonksiyonlarının yerine getirmesi hedeflenmektedir. Ancak belirtildiği üzere, restorasyon yapılacak diş türü, bölge ve uygulama metodu spesifik beklentileri de beraberinde getirmektedir. Bileşim, porozite, madde iletimine katkı, mekanik özellikler ve biyouyumluluk gibi çeşitli parametrelerin gözetilmesi özgün dokuya uygun bir restorasyon için önemlidir. Yapılan araştırmalar canlı dokulara implante edilen biyomalzemelerde özgün dokuyu taklitin; biyomimikri yaklaşımının tedavi başarısını arttırdığını göstermiştir. Bu kapsamda dişin fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri gözetilerek yapıyı oluşturan kristallerin ve bileşenlerin restoratif malzemede tercih edilmesi faydalı olmaktadır [19].

Çürük tedavisinde kullanılan restoratif materyallerin her birinin farklı avantaj ve dezavantajı mevcuttur. Üstün mekanik özelliklerinden dolayı uzun süre tercih edilmiş olan amalgamın dolgular toksit etki gösterebilmesi ve estetik görünmemesi kullanımını zaman içerisinde sınırlamıştır [20]. Cam iyonomerler restoratiflerin antibakteriyel özelliği ve yüksek termal uyumunun yanında düşük aşınma direnci, çalışma süresinin kısıtlı olması ve mikrosızıntı oluşumu gibi dezavantajları da mevcuttur [21]. Seramik restoratif malzemelerin sertlik ve basma dayanımı gibi mekanik özellikleri istenilen seviyede olsa elastiklik modulü ve canlı dokuyla uyum gibi kullanımını kısıtlayıcı dezavantajları mevcuttur [22]. Belirtilen kriterler göz önünde bulundurulduğunda rezin esaslı dental kompozitler sahip oldukları dezavantajların yanında birçok üstün özelliklerden ötürü günümüzde en çok tercih edilen restoratif haline gelmiştir. Dental kompozitlerin tarihsel gelişimi incelendiğinde sırasıyla silikat simanlar, cam iyonomer esaslı dolgular, akrilik içerikli dolgular ve rezin esaslı kompozit dolguların kullanımı ön plana çıktığı görülmektedir [23]. Rezin esaslı dental kompozitler mükemmel estetik uyum, kolay uygulanabilirlik, yüksek biyouyumluluk, gelişmiş adezyon kabiliyeti, minimum canlı doku kaybı, antibakteriyel özellik ve düşük maliyet gibi avantajlara sahiptirler [24]. Diğer restoratiflerden farklı olarak direkt ve indirekt restorasyonlarda rezin esaslı dental kompozitler kullanılabilmektedir. Uygun teknikler ile her tür kaviteye uyum gösterebilen dental kompozitler, anterior (ön) ve posterior (arka) dişlere uygulanabilir. Kaplama, inlay-onlay gibi restorasyonlarda ana bileşen olarak görev alabildiği gibi zamanla oluşmuş çatlak ve benzeri problemlerin tamirinde de kullanılabilmektedirler. Diş dokusuna benzer olarak organik ve inorganik fazların bağlayıcı ajanlar ile bir arada bulunduğu kompleks yapılar olan dental kompozitler istenilen özelliklere göre modifiye edilebilen malzemelerdir. 1960'lı yılların başında ilk kez Dr. Rafael Bowen tarafından geliştirilen rezin esaslı dental kompozitlerin temel çalışma prensibi kompozit ile dentin ve mine dokuları arasında adezyonun sağlanmasına dayanır [25]. Bowen silan ile muamele edilmiş kuartz tozlarını dimetakrilat ile birlikte ilk kez kullanarak restoratif diş hekimliğinde günümüze kadar kullanılacak rezin esaslı dental kompozitlerin temellerini atmıştır. Yapısal bileşenleri incelendiğinde organik matris içerisinde çeşitli monomer, komonomer, inhibitörler, stabilizatörler ve başlatıcılar bulunmaktadır [26]. Günümüzde sık kullanılan ticari ürünler incelendiğinde akrilik esaslı monomerler organik matris olarak kullanımının yaygın olduğu görülmektedir. Bisfenolglisidilmetaklirat (BisGMA) ve uretandimetaklirat (UDMA) monomerleri renk

stabilitesi ve adezyon mukavemeti gibi avantajlarından dolayı öne çıkan monomerlerdendir [27]. Öte yandan nispeten daha düşük molekül ağırlığına ve viskoziteye sahip olan trietilenglikoldi metaklirat (TEGDMA) belirtilen monomerler ile birlikte kullanılan komonomerlerdendir. Dental kompozitlerin istenmeyen ısı, ışık veya kimyasal etkenler sonucunda polimerize olmasını engellemek amacıyla yapıya fenol türevi inhibitörler ilave edilmektedir. Dental kompozitlerin kimyasal yolla, görünür ışıkla veya her iki yöntem ile polimerize olabilmektedirler. Kimyasal yol ile polimerize olan dental kompozitler genellikle toz ve likit olmak üzere iki pattan oluşmaktadır. Gerçekleştirilen klinik araştırmalar neticesinde bu yöntemin restorasyonda hava kabarcıklarının kalması ve renklenme gibi istenmeyen durumlara sebep olduğu tespit edilmiştir [28]. Günümüzde daha sık tercih edilmekte olan ışık ile polimerize olan dental kompozitler uygulama esnasında diş hekimlerine zamanı kontrol edebilme imkanı tanımaktadır. Fotopolimerizasyon ile sertleşebilen kompozitlerde ortalama 400-500 nm dalga boylarında yapıdaki amin grupları ile etkileşime girip serbest radikal oluşturabilen Kamforkinon (CQ) ve difenil-2,4,6-trimetil benzoil fosfin oksit (TPO) gibi fotobaşlatıcılar tercih edilmektedir [29]. Destekleyici faz olarak da adlandırılan inorganik kısımda ise silika, baryum, borosilikat camlar, stronsiyum gibi elementlerin yanında çeşitli kalsiyum, alüminyum, lityum ve flor içerikli alaşımlar kullanılmaktadır [30]. İnorganik faz bileşenlerinin tane boyutları, şekilleri ve yapıya katılma oranları dental kompozitin fiziksel ve mekanik özelliklerini belirler [31]. İnorganik faz oranının artmasıyla yapıya kütlece daha az organik fazın katılması ve su absorpsiyonu, polimerizasyon büzülmesi ve mekanik dayanım gibi parametrelerde iyileşme elde edilmesi üzerinde sıkça çalışılan konulardandır. Bu amaçla günümüzde organik faz ile inorganik faz bir bütün olarak düşünülmekte ve iki faz birbirleriyle uyum içerisinde olması hedeflenmektedir. Belirtilen iki fazın birbirine bağlanması ve materyalin stabilitesinin arttırılması amacıyla ara bağlayıcı faz yapıya eklenmektedir [32]. Silisyum içerikli olan ve silan olarak adlandırılan bağlayıcı ajanların temel olarak iki fonksiyonları vardır. Organik matristeki metakrilat içerikli bileşenler ile kovalent bağ oluşturarak yapının kararlılığını arttırırlar. Aynı zamanda inorganik faz bileşenlerinin yüzeyinde bulunan –OH grupları ile etkileşime giren silan ajanları destekleyici fazın organik faz içerisinde daha homojen şekilde disperse olmasını sağlarlar [33]. Aydınoğlu ve Yoruç silan ile modifiye edilmiş destekleyici faz sistemlerinin organik faz ile oluşturduğu kuvvetli bağ sayesinde dental kompozitin eğme dayanımı, basma dayanımı,

polimerizasyon büzülmesi, kürlenme derinliği ve elastisitesi gibi mekanik ve fiziksel özelliklerinde iyileşmeye sebep olduğunu tespit etmişlerdir [34].

Belirtilen gelişmeler ve sınırlayıcı etkenler ışığında henüz en ideal dolgu malzemesi tespit edilmemesine karşın dental kompozitlerin kullanımı zaman içerisinde ağırlık kazanmıştır. Dental kompozitlerin polimer esaslı olmalarından kaynaklanan sertleşme sonrası polimerizasyon büzülmesi, su emilimi, çözünürlük, renklenme ve ikincil çürük oluşumu gibi sorunlar kullanımı kısıtlayan temel etkenlerdendir [35]. Özellikle ikincil çürük oluşumu en sık görülen restorasyon yenileme sebebi olarak kabul edilmektedir. Bu durum önlenmesi amacıyla bakteri çoğalmasını önleyici çeşitli ajanların kompozit yapısına yüklenmesi ile antibakteriyel dental kompozitler geliştirilmiştir. Genellikle Flor içerikli olan antibakteriyel dental kompozitlerin temel çalışma prensibi değişken ağız içi pH durumlarında yapıdan kalsiyum ve fosfor bileşenlerinin salınması prensibine dayanır [36]. Demineralizasyon olarak adlandırılan bu mekanizma dişin çürük oluşumuna karşı gösterdiği savunma sistemidir. Ancak diş sert dokularından salınan inorganik fazlar zamanla porozite ve mekanik özelliklerde düşüşe sebep olmaktadır. Bu amaçla diş sert dokularında Ca ve P içerikli minerallerin geri kazanılması ile remineralizasyon mekanizması desteklenerek bir denge atmosferi oluşturulması önemlidir [37]. Bu doğrultuda, hidroksiapatit kristallerinin dental kompozit yapısına yüklendiği birçok deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. Böylece özgün dokuda bulunan kalsiyum fosfat yapılar ile biyoaktif, osteokonduktif ve biyouyumlu restoratif malzeme geliştirilmesi amaçlanmıştır [38]. Ancak sentez metoduna bağlı olarak üretilen HA biyoseramiklerinin morfolojik ve kristal özelliklerinin istenilen gibi olmamasına bağlı olarak beklenen mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikler elde edilememiştir. Bu durumda HA'nın ticari olarak kullanımını kısıtlamaktadır ve sahip olduğu avantajların erişimini engellemektedir. Gelişen teknoloji ile birlikte yüzey reaksiyonlarının ve mekanik özelliklerin önem arz ettiği proseslerde nanoboyutlu malzemelere olan ilgi artmıştır [39]. Böylece malzemelerin kullanımını kısıtlayan kriterler bertaraf edilerek istenilen nitelikte daha hafif, daha stabil, mekanik mukavemeti yüksek üstün materyallerin geliştirilmesi mümkün olmuştur. Nanomalzeme sentezinde kimyasal çöktürme, spreyle kurutma, sol-gel, mikrodalga sentez, sonokimyasal sentez ve hidrotermal sentez gibi çeşitli yöntemler sıkça kullanılmaktadır [40]. Böylece üretilmek istenen komponentlerin hedef yapıları göz önünde bulundurularak yönlendirilmiş çekirdeklenme, kafes parametrelerinin düzenlenmesi ve kristallik seviyelerinin optimizasyonu mümkün olmaktadır. Belirtilen

avantajlar ışığında yüzey reaktivitesi ve mekanik özelliklerin kritik rol oynadığı dental kompozitlerde nanomateryallerin kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Günümüzde destekleyici fazlarda sıkça kullanılan silika (SiO_2), baryum (Ba), stronsiyum (Sr), zirkonya (ZrO_2), alüminyum (Al), gümüş (Ag) ve benzeri yapıların nanoboyutlu taneleri sentezlenerek dental kompozitin performansına etkisi incelenmektedir [41, 42]. Nanofil olarak adlandırılan nanoboyutlu ($<1x10^{-7}m$) inorganik faz partiküllerinin yapıya yüklenmesi ile organik faz oranın kütlesel olarak azaltılması ve buna bağlı çeşitli avantajlar elde edilmesi popüler çalışma konularındandır. Kompozitin mekanik, optik ve cilalanabilirlik özelliklerini geliştirmesi önemli nanopartikül kullanımıının başta gelen avantajlarındandır. Diş hekimliğinde kullanılan nanopartiküller üzerine yapılan araştırmalar belirtilen çıkarımları destekler niteliktedir. Schmalz ve arkadaşları titanyum dioksit (TiO_2), silisyum dioksit (SiO_2), magnezyum oksit (MgO) ve çinko oksit (ZnO) gibi Nanopartiküllerin kullanımının yüksek yüzey alanı/hacim oranı sayesinde yüzey reaktivitesini yükseltmesi sonucu Sitotoksisite ve kontaminasyonu da arttırabileceğini raporlamıştır [43]. Öte yandan Ba, ZrO_2, Sr, iterbiyum (Yb), kalsiyum silikat (Ca_2O_4Si) ve alüminatların nanoboyutlu partikülleri destekleyici faz olarak kullanılan ve kompozitin performansını arttıran bileşenlerdendir [44]. Küresel, çubuk ve iğnemsi gibi birçok farklı geometride sentezlenen nanoboyutlu destekleyici fazlar beklenen avantajlarının yanında çeşitli topaklanma ve toksisite gibi dezavantajları da birlikte getirmiştir.

Geçmişten günümüze yapılan çalışmalar derlendiğinde diş sert dokusunun yapıtaşı olan bileşenlerin kompozit yapısına optimum seviyede katılmasının en popüler araştırma konusu olduğu tespit edilmiştir. Mine ve dentinde en çok bulunan mineralize yapı olan hidroksiapatitin özgün yapıdakine benzer morfolojik ve kristal nitelikte sentezlenememesi sonucu yapıya dahil edilememesi dental kompozitlerde elde edilecek birçok avantajın kaybına sebep olmaktadır [45, 46]. Günümüzde dental kompozitlerin biyouyumluluk ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi üzerine çeşitli deneysel çalışmalar geliştirilse de henüz tam anlamıyla beklenilen seviyede bir ticari ürün üretimi mümkün olmamıştır. Bu sebeple nanoteknolojinin dental malzemelerde kullanımı ve yaygınlaşması klinik beklentileri karşılama açısından önem arz etmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Rezin esaslı dental kompozitler en çok tercih edilen restoratif materyaller olmalarına karşın geliştirilmesi gereken özellikleri bulunmaktadır. Mevcut tez çalışması kapsamında

diş sert dokusunun yapıtaşı olan hidroksiapatit biyoseramiği destekleyici faz sistemi olarak dental kompozit yapısına katılması hedeflenmiştir. Hidroksiapatitin destekleyici faz sistemi olarak kullanımını sınırlayan mekanik ve fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla yapı biyomimetik yöntemle Nanoçiçek morfolojisinde üretilmiştir. Bu amaçla Nanoçiçek morfolojisine sahip biyomimetik hidroksiapatit (NÇBHA) tozları kimyasal çöktürme, mikrodalga sentez, sonokimyasal sentez ve hidrotermal sentez yöntemleri ile sentezlenmiştir. Böylece tez çalışmaları kapsamında;

- Nanoçiçek morfolojisinin eldesi için optimum sentez yöntemi ve proses parametrelerinin belirlenmesi,
- Sentezlenen NÇBHA tozlarının dental kompozit yapısına optimum yükleme miktarının belirlenmesi,
- Sentezlenen destekleyici faz sisteminin karakteristik özelliklerinin morfolojik, mikroskobik, kristalografik ve spektroskopik olarak analiz edilmesi,
- Üretilen dental kompozitin ilgili ISO 4049 ve ISO 10993 standartlarına uygun şekilde eğme dayanımı, basma dayanımı, mikrosertlik, kürlenme derinliği ve polimerizasyon büzülmesi gibi mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin analiz edilmesi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Önerilen tez çalışması kapsamında dört farklı yöntem ile hidroksiapatit sentezi gerçekleştirilerek sentez yönteminin destekleyici faz sisteminin ve dental kompozitin performansına olan etkisi incelenmiştir. Böylece mevcut tez çalışması kapsamında;

- İlk kez dört farklı sentez yöntemi eş zamanlı olarak gerçekleştirilerek proses parametrelerinin nihai ürün üzerindeki etkisi kontrollü deney ve analizler ile tespit edilmiştir,
- Nanoçiçek morfolojisine sahip hidroksiapatit tozlarının optimum sentez parametreleri tespit edilmiştir,
- Nanoçiçek morfolojisine sahip hidroksiapatit tozları sentetik vücut sıvısı (SVS) içerisinde sentezlenmiştir,
- Nanoçiçek morfolojisine sahip biyomimetik hidroksiapatit tozları silanlanarak destekleyici faz olarak dental kompozit yapısına katılmıştır,

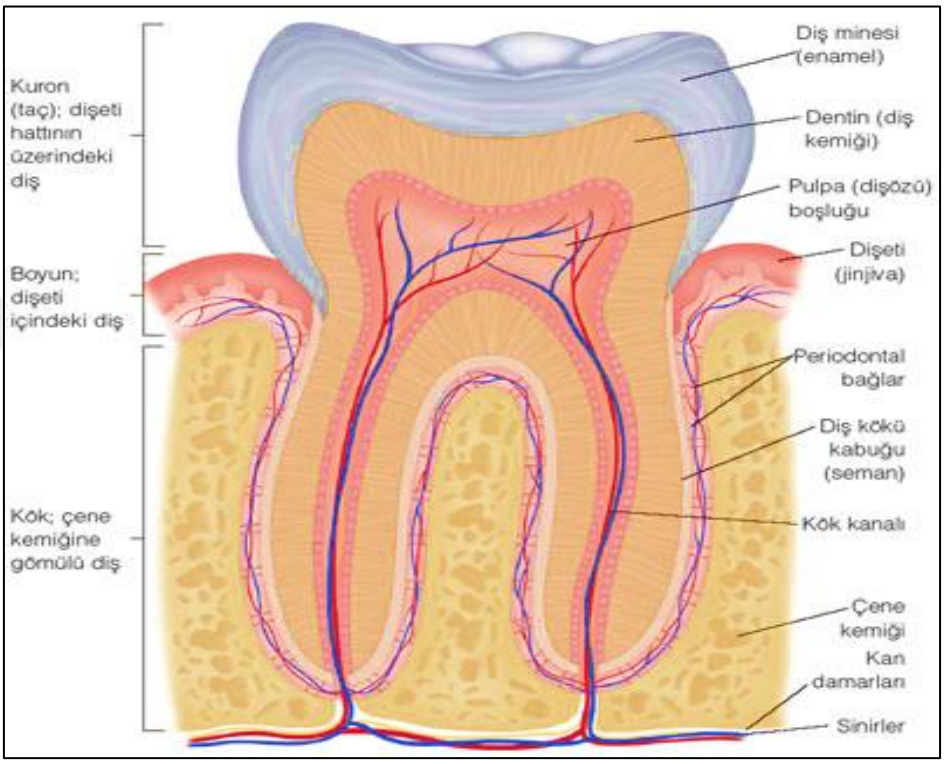
- Rejeneratif ve biyouyumlu özellikteki HA seramikleri nanoçiçek morfolojisinde sentezlenerek dental kompozitin mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri geliştirilmiştir.

2
DİŞİN ve DENTAL KOMPOZİTLERİN YAPISI

Dişler omurgalı canlılarda bulunan ve birden fazla fonksiyonu olan hayati öneme sahip organlardır [47]. Dişlerin bir kısmı çene (alveol) kemiğinin maksilla ve mandibula bölümlerinde gömülü halde bulunur iken diğer kısımları ise ağız boşluğu içerisinde yer almaktadır [48]. Dişlerin temel görevi ısırma ve çiğneme işlemleri ile mekanik sindirimi gerçekleştirmektir. Ancak dişler sindirim sistemine yardımcı olmanın yanında, estetik görünüş bütünlüğünü sağlama, seslerin doğru telaffuzu gibi farklı fonksiyonları da gerçekleştirmektedir [49]. Diş ve ağız sağlığı, bireyin genel sağlık durumunu ve yaşam kalitesini doğrudan etkilediği için stratejik öneme sahiptir. Diş ve ağız ortamındaki doku, hastalık ve koruyucu tedaviler ile ilgilenen tıp dalı ise diş hekimliğidir [50]. Günlük hayatımızda sıkça kullanılan dental kelimesi ise diş ve diş hekimliği ile ilgili kavramlar anlamına gelmektedir [51]. Bu kapsamda dental alanda kullanılmak amacıyla malzeme geliştirilirken diş yapısının detaylı olarak araştırılması ve anlaşılması büyük önem arz etmektedir. Dişte en sık rastlanan hastalıkların başında ise çürük gelmektedir [52]. Günümüzde, çürük tedavisinde yaygın olarak kullanılan materyaller ise dental kompozitlerdir [53]. Dental kompozitler organik matris içerisinde yerleşmiş destekleyici faz bileşenlerinden ve bu iki grubu birbirine bağlayan; adezyon mekanizmasını geliştiren ara bağlayıcı fazdan meydana gelir [54]. Diş tedavisinde kullanılacak restoratif materyallerin dişin özgün yapısına benzer özelliklerde olması, biyouyumluluk ve mekanik özellikler kapsamında gereklilikleri sağlaması restorasyonun başarısını etkileyecek temel parametrelerdendir. Bu sebeple, belirtilen bölümde öncelikle dişin özgün yapısı; diş gelişim ve sürme süreçleri, organik yapı, inorganik yapı mekanik özellikleri incelenecektir. Dişin doğal yapısı ve sahip olduğu karakteristikler incelendikten sonra dişte sık görülen hastalıklar, çürük tedavisi ve tedavi amaçlı kullanılan materyaller açıklanacaktır. Ardından en sık kullanılan restoratif materyallerden olan dental kompozitlerin yapısı; organik faz, inorganik faz, bağlayıcı faz, antibakteriyel özellikler ve nanoboyutlu dental kompozitler hakkında bilgi verilecektir. Böylece, belirtilen tez çalışmasının çıkış noktası olan antibakteriyel özelliğe sahip nanoboyutlu partikül içeren dental kompozitlerin kullanımının önemi ve gerekliliği açıklanacaktır.

2.1 Dişin Yapısı

Dişin sahip olduğu yapısal özelliklerin tespit edilmesi için öncelikle oluşum ve gelişme süreçlerinin anlaşılması gerekmektedir. Dişler süt dişleri ve kalıcı dişler olmak üzere temel iki sınıftan oluşmaktadır [55]. Süt dişleri erken embriyonik dönemde oluşmaya başlar ve doğumdan sonra yaklaşık yedinci aydan itibaren sürme sürecine girerler [56].



Şekil 2.1 Dişin anatomik yapısı [57]

Daimi; kalıcı dişlerin sürmesi ise süt dişlerinin düşmesi ile başlayan ve bireyin gelişimsel özellikleri ile doğrudan bağlantılı bir süreçtir [57]. Yetişkin ve sağlıklı bir bireyde alt ve üst çenede eşit sayıda olmak üzere 32 diş bulunur [58]. Bu dişler her bir çenede 4 adet kesici ön diş, 2 adet köpek dişi, 4 adet küçük azı, 4 adet büyük azı ve 2 adet yirmilik dişten oluşmaktadır [59]. Dişler alveol kemiklerinin içerisinde kalan kök, diş etinin üzerinde kalan taç ve bu iki kısım arasında bulunan boyun kısımlarından oluşurlar. [60].

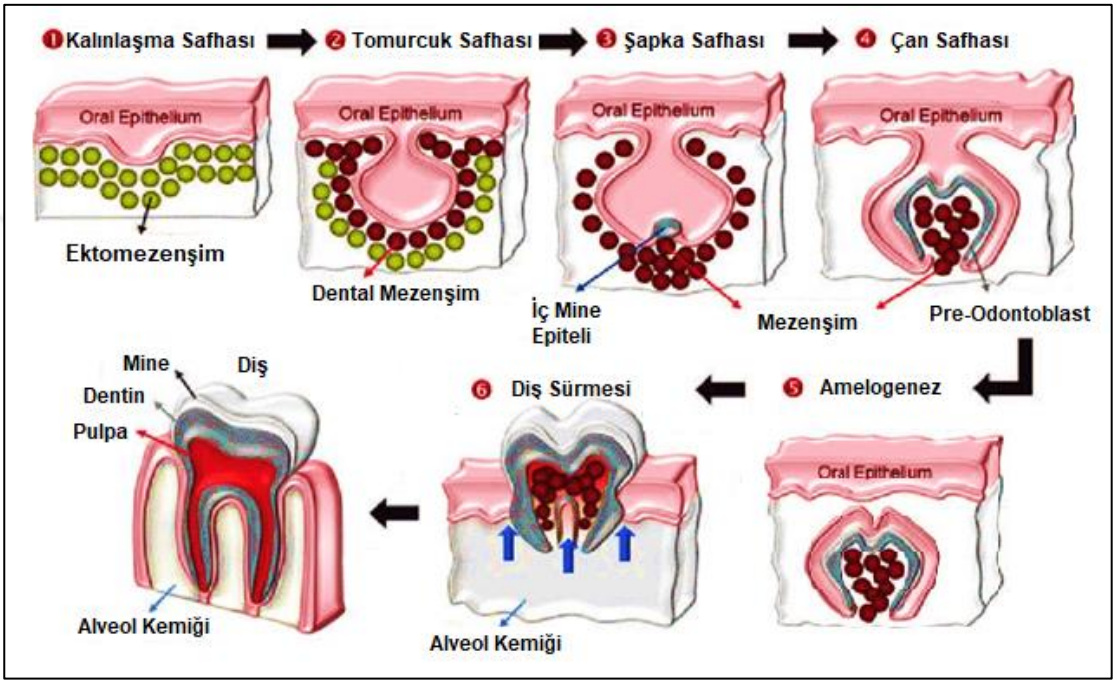
Dişler alveol kemiklerinden ağız içi boşluğuna uzanacak şekilde sement, pulpa, dentin ve mine kısımların oluşur [61]. Dişi oluşturan kısımlar sinir uçlarında gelişen mezenşimal hücreleri ve oral ektoderm hücreleri arasındaki sürekli devam eden farklılaşmalara bağlı olarak gelişmektedir [62]. Dişin sahip olduğu anatomik yapı Şekil2.1'de

gösterilmektedir. Diş yapısının tam anlamıyla anlaşılması amacıyla dişin gelişim evrelerinin kavranması gerekmektedir.

İnsanlarda diş gelişimi diğer adıyla odontojenez, embriyo henüz altı haftalık iken başlamaktadır [63]. Diş gelişimi evresinde süt dişleri ve kalıcı dişler oluşur ve bu süreç diş sürmesi olarak adlandırılır. Diş sürmesi kompleks bir süreç olup dişin fonksiyonel pozisyonuna ulaşana kadar göstermiş olduğu gelişimlerin tümüdür [64]. Embriyolojik süreçteki organ gelişimleri epitel ve mezenşim hücreleri arası indükleyici doku etkileşimleri tarafından organize edilmektedir [65].

Diş sürmesi diğer tüm epitelyal yapılarda olduğu gibi resiprokal sinyallerin etkileşimi sonucunda gerçekleşir [66]. Embriyonun onuncu gününden itibaren dental epitelin nöral krest kaynaklı mezenşimal hücreleri fibroblast büyüme faktörü (FGF), dönüştürücü büyüme faktörü beta (TGFβ), kemik morfogenetik proteini (BMP), Hedgehog ve Wnt gibi protein ailelerine ait büyüme faktörleri aracılığıyla uyarılır [67, 68]. Böylece diş sürmesi süreci tetiklenmiş olur ve gerçekleşen etkileşimleri oral epitel üzerinde oluşan kalınlaşmalar takip eder. Belirtilen süreçte dişlerin konumlanacağı bölgeler belirlenmiş olur [69]. Yapılan çalışmalar göstermektedir ki mine, erken embriyonik evrede başlayan epitel kökenli ameloblastların dönüşüm geçirmesiyle oluşmaktadır [70]. Dişin mine haricindeki tüm yapıları ise embriyonal ilk bağ hücresi olan mezenşimal hücrelerinin farklılaşması sonucu oluşur [71]. Diş oluşum evreleri kalıtsal çeşitlilik, üç yönde büyüme ve eş zamanlı olarak alveol kemiğinin gelişmesi gibi parametrelerden etkilenmektedir. Kompleks bir süreç olan diş gelişim adımları Şekil2.2’ de gösterilmektedir. Genel sınıflandırmada bu evreler tomurcuk, şapka ve çan olmak üzere üç ana basamaktan oluşturmaktadır [72].

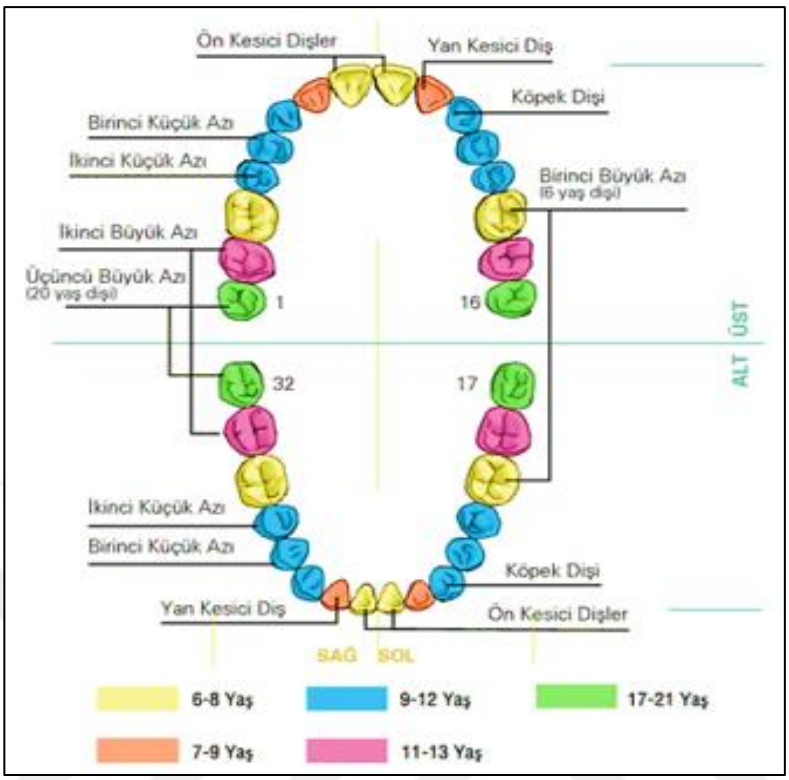
Erken embriyonik dönemi kapsayarak altıncı ve yedinci haftaya kadar olan kısım başlangıç evresi olarak adlandırılmaktadır. Diş gelişimin gerçekleştiği sekizinci haftaya tomurcuk evresi, dokuzuncu ve onuncu haftalara ise şapka evresi denilmektedir. Çan evresi on bir ile on ikinci hafta aralığında gerçekleşmektedir. Embriyonik evrenin altıncı haftasında meydana gelen linear kalınlaşmalar alveol kemiklerini oluşturur [73]. Bu evrede maksilla ve mandibula kemikleri alt nalına benzeyecek şekilde belirginleşmeye başlamaktadır.



Şekil 2.2 Diş gelişim safhaları [72]

Oluşan her bir diş tomurcuğu zaman içerisinde mezenşim hücreleri tarafından bastırılır ve alt kısımda girinti şeklini alır. Tomurcuğun şapka görünümünü kazanmasını sağlayan bu epitelyal kısımda dentin ve diş pulpası meydana gelir. Bu evrede gelişen dişin ektodermal kısmı mine organı olarak kabul edilir ve diş gelişimini organize eden bir sinyal merkezi gibi davranır [74]. Epitelyal yapının büyümesi ile diş geometrisi değişir. Mine organın farklılaşması sonucu diş germini çan şeklini alır. Çan safhası olarak adlandırılan bu evrede iç mine epitelindeki mezenşim hücrelerinin farklılaşmasıyla dentin ve pulpa oluşumu gerçekleşir. Bu evrede gerçekleşen farklılaşmalar sonucu oluşan mine ve dentin dişin tepe kısmından kök kısmına doğru gelişim gösterir [75]. Zaman içerisinde artan dentin miktarı dental pulpayı daraltır, içerisinde sinir ve kan damarlarının olduğu bir kanal haline getirir. Aynı zamanda kökün dentininde bulunan mezenşimal hücreler

farklılaşarak sementoblast oluşturur. Oluşan sement hücreleri diş ve çene kemiğinin gelişiminde aktif rol oynamaktadır.



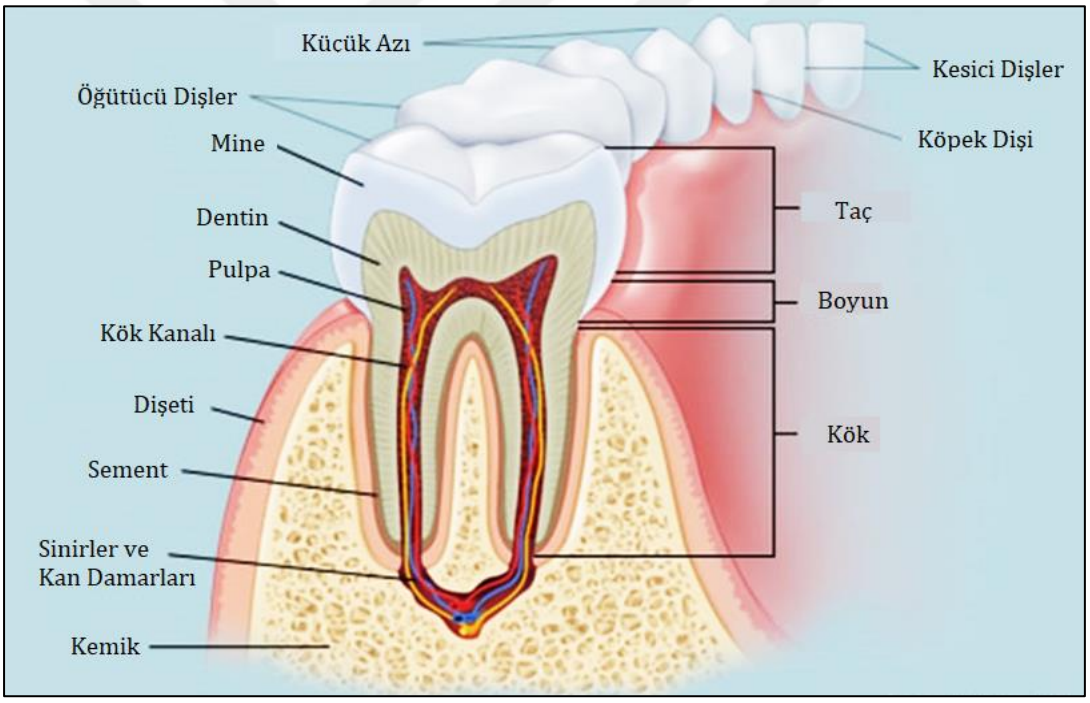
Şekil 2.3 Kalıcı dişler ve gelişimlerini tamamladıkları yaş aralıkları [76]

Süt dişlerinin oluşum ve sürme süreçlerinin ardından zaman içerisinde fonksiyonunu yitirmesi sonucunda kalıcı dişler hayatımıza girer. Kalıcı dişlerin oluşumu, süt dişlerinin oluşum mekanizmasına benzerdir. Kalıcı dişler 5-6 yaşlarından itibaren çıkmaya başlar ve süt dişleri gibi dökülmezler. Kalıcı dişler alveolde geliştiğin bölgeden ağız içerisinde fonksiyonlarını yerine getireceği kısıma kadar hareketini tamamlar. Bu süreç dişin okluzyona, yani karşıt diş ile temas haline gelene kadar devam etmektedir. Kalıcı diş sürmesi öncü süt dişlerinin altında yirminci haftadan itibaren başlar ve yirmilik dişler çıkana kadar devam eder [76]. Kalıcı diş gelişimi sürecinde süt dişlerinin kökleri osteoklastlar tarafından eritilir. Yetişkin bir bireyde, kesici dişler, köpek dişleri, azı ve küçük azı dişleri olmak üzere toplam 4 temel grupta 32 adet diş bulunur. Kalıcı dişlerin ağız içerisinde dizilimleri ve gelişimlerini tamamladıkları yaş aralıkları Şekil 2.3'te gösterilmektedir.

Çene kemiği üzerinde bulunduğu bölgeye ve fonksiyonuna bağlı olarak dişler farklı karakteristik özellikler göstermektedir. Dişlerin temel fonksiyonu olan çiğneme hareketi

beslenme ve sindirim sistemleri için önemlidir [77]. Bu fonksiyonun yerine getirilmesi ise yiyeceklerin doğru şekilde kesilmesi, soyulması ve öğütülmesine bağlıdır. Bu bakımdan dişler görevlerini gerçekleştirmeleri ve özellikle gelişmiş çiğneme hareketlerini sağlaması için belirli elastik ve dinamik özelliklere sahip olmalıdır.

Bu kapsamda yapılan araştırmalar göstermektedir ki dişlerin sahip olduğu mekanik özellikler dıştan içeriye doğru ilerledikçe değişmektedir [78]. Bu sebeple geliştirilen dental restorasyon malzemelerin implante edileceği bölgenin fonksiyonuna ve mekanik özelliklerine uyumlu olmasına dikkat edilmektedir. Bu kapsamda ön ve arka kısımlarda kullanılacak materyaller; anterior ve posterior olarak sınıflandırılmaktadır. Tedavi materyallerinin kullanılacağı kısım estetik olarak uyumlu olmasının yanında dişin yapısına da uyum sağlar nitelikte olması gerekir. Bu sebeple dişi oluşturan yapısal kısımlara dair bilgi sahibi olmak önem arz etmektedir.

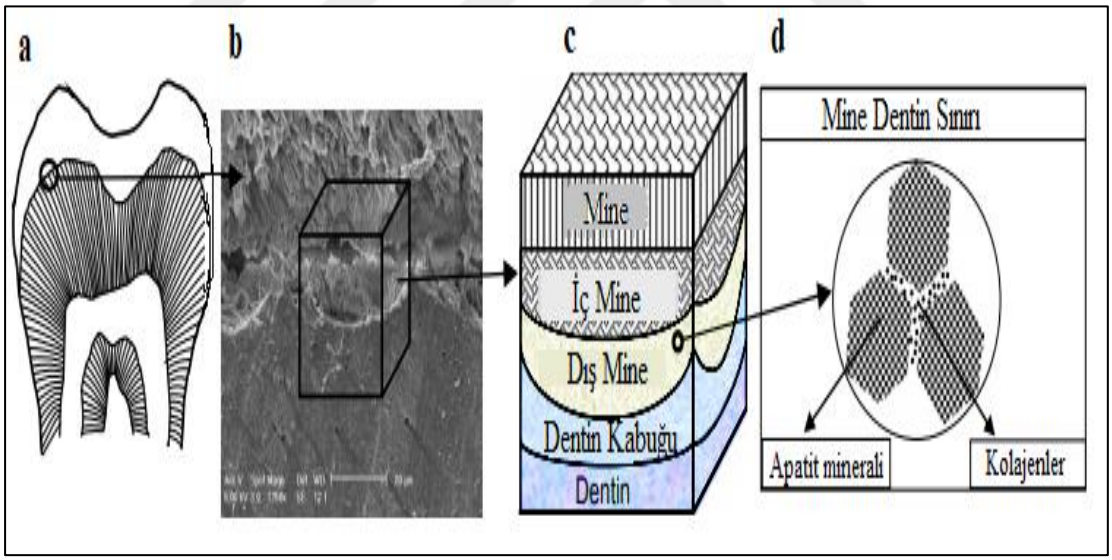


Şekil2.4 Dişi oluşturan yapılar [81]

Dişler belirtildiği üzere mine, dentin, sementum ve pulpa kısımlarından oluşmaktadır [79]. Bu yapılardan mine, dentin ve sement kalsiyum ve kalsiyum fosfat gibi tuzların birikmesiyle oluşmuş sert dokulardır [80]. Pulpa ise periodontal dokuları kök kanalı ile bağlı olan bir yumuşak dokudur. Periodental dokular; periodental ligamentlere ek olarak,

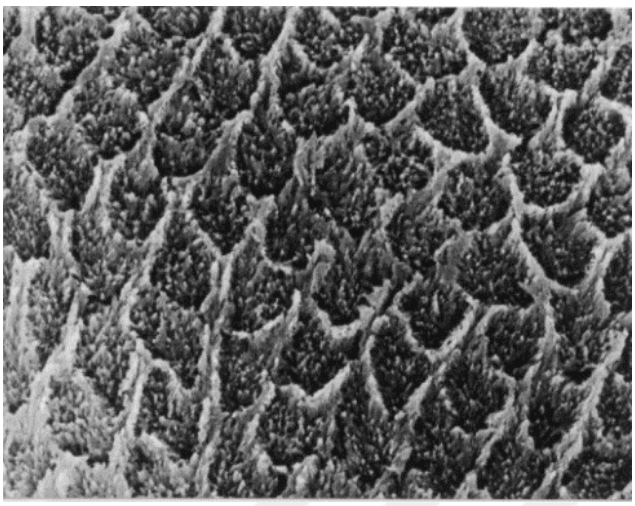
çene kemiği, kök sementumu ve diş etinden oluşmaktadır [81]. Şekil2.4' te dişi oluşturan kısımlar gösterilmektedir.

Cansız olarak kabul edilen mine dokusu ile ilgili son yıllarda yapılan ileri düzey elektron mikroskobu çalışmaları mikromoleküllerin geçişine olanak sağlayan bir yapıda olduğunu göstermektedir [82]. Bu durum diş ile ağız boşluğu arasında gerçekleşen iyon transferleri hareketlerini açıklamaktadır. Mineralleşmiş sert bir doku olan minenin kendini onarma ve yenileme özelliği yoktur. Mine kalınlığı ise bulunduğu diş ve bölgeye göre farklılık gösterir. Dişin kesici kenarlarında ve çiğneme kısımlarını oluşturan oklüzal yüzeylerinde mine daha kalın bir tabaka halindedir. Tüberkül denilen diş tepeciklerinde mine kalınlığı 2.5 mm'ye kadar varabilmektedir [83]. Mine ve sementin kesişim bölgelerine doğru ilerledikçe mine kalınlığı kademeli olarak azalmaktadır. Mine dentin sınırına ait katmanlı geçiş yapısı Şekil2.5' te gösterilmektedir. Diş yapısında süregelen dönüşümlerin sonucunda mine organının farklılaşması ile mine oluşur. Mine, 4-6 µm kalınlığındaki anahtar deliğine benzetilen çubuk şeklindeki mikro yapılardan oluşmaktadır [84]. Sahip olduğu çok yüksek orandaki mineraller ve kristal düzeni mineye yüksek mekanik



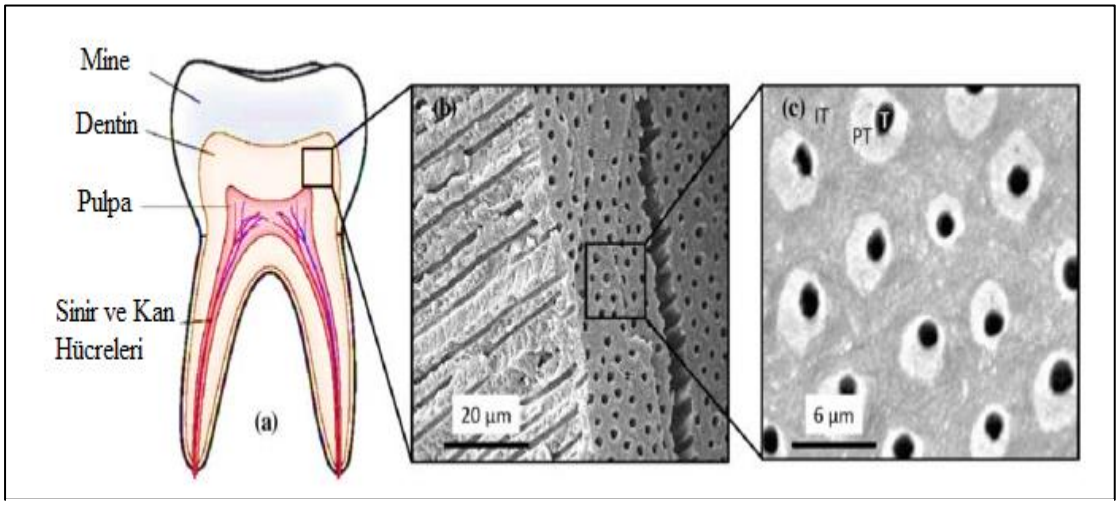
Şekil 2.5 Mine dentin sınırına ait şematik gösterim, a; dişin kesiti, b; mine dentin sınırına ait SEM görüntüsü, c: mine dentin arasındaki katmanlı yapı, d; minenin yapıtaşları [83]

dayanım özellikleri katmaktadır. Minenin dişin taç kısmının sonlarına doğru gösterdiği dalgalı form Şekil2.6'da gösterilmektedir.



Şekil 2.6 Diş minesine ait SEM görüntüsü [87]

Dentin ve pulpa, minedeki gelişim sürecinden farklı olarak dental papilyanın farklılaşması ile meydana gelir. Tübüler; kanallı bir yapıya sahip olan dentin, odontoblast hücreleri tarafından dentinogenez olarak adlandırılan süreçte üretilir [85]. Canlı bir doku olan dentinde, tübüler sıvılar aracılığıyla madde transferi gerçekleştirilir. Yapısında sinir hücreleri bulundurmamasına rağmen tübüler sıvılarının oluşturduğu hidrostatik basınç dentinde hassasiyete neden olabilir [86]. Pulpaya yakın kısımlarda 2,5 μm olan tübül çapı mineye yaklaştıkça ortalama 0,9 μm seviyelerine kadar azalır [87]. Yapısal olarak kompakt kemiğe benzerlik gösteren dentin, mineye kıyasla daha elastiktir. Bu durum ısı ve basınca karşı hassasiyete olanak sağladığı gibi mikrobiyal ataklara karşı dentini açık



Şekil 2.7 Dentinin mikroyapısı; (a) dişin anatomik yapısı, (b) dentinin SEM görüntüsü, (c) dentin tübüllerinin SEM görüntüsü [89]

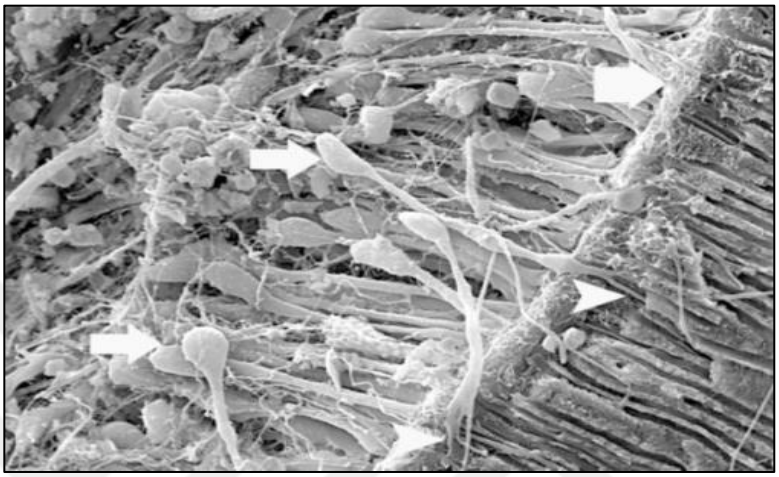
bir hedef haline getirmektedir. Genellikle sarı ve beyaz renk tonlarında olan dentin, ışığı yarıgeçirgen özellik gösterir. Şekil2.7' de dentinin sahip olduğu tübüler yapıya ait SEM görüntüsü gösterilmektedir.

Dental keselerin dönüşüm geçirmesi ile sementum ve periontal dokular meydana gelmektedir. Sementum kısmı, dişin diğer sert dokuları olan mine ve dentine kıyasla daha az mineralize olmuş bir yapıya sahiptir [88]. Sement olarak da adlandırılan sementum dokusu kökünün büyük kısmını kaplar ve dişi alveole bağlar. Fizyolojik diş hareketleri esnasında dişe destek olan sementum; dişin sabitlenmesine ve çiğneme hareketinin gerçekleşmesine katkıda bulunur. Hücreli sement, hücresiz sement, ara sement ve sementoid alt yapılarından oluşan sement; kolede 20-50 μm, apekste ise 150-200 μm ortalama büyüklüğe sahiptir ve açık sarı renktedir [89]. Dental restorasyonlar esnasında abrazyon, erozyon, cila ve çürük dolgusu bitirme gibi işlemlerde hasar gören sementum tabakası duyarlılık yaratabilir. Öte yandan kendini onarma özelliği olan sementum yapısı, kök ucunda aşırı sement birikmesine; hipersementoza yol açabilir.

Diş özü olarak da adlandırılan pulpa; dişin kuron ve kök kısımlarında bulunan özelleşmiş yumuşak bir bağ dokudur [90]. Dentin ile benzer gelişim sürecine sahip olan pulpa dental papilyadan evrilmiştir. Farklı yaş aralıklarında içeriği değişen pulpa yapısında; odontoblast, bağ doku ve sinir fibrilleri, kılcal damarlar ve hücreler arası sıvı barındırır [91]. Diş özü; pulpanın besleyici, koruyucu, onarıcı ve şekillendirici görevleri bulunmaktadır. Çevresindeki mineralize dokulara sıvı ve besin temininde görev alır. Dışardan gelen basınç, sıcak ve soğuk etkilere karşı ağrı oluşturarak uyarıcı işlev görür. Dişin savunma mekanizmasında da görev alan pulpanın yapısında bulunan odontoblast hücreleri olası bakteriyel ataklarda dentin oluşturarak risk altındaki bölgede savunma hattı oluşturur. Pulpa dişin dentin ile çevrelenmiş kısmının içi doldurur ve dentin üretimde aktif rol üstlendiği için dişin şekline benzer görünümdedir [92]. Şekil2.8' de pulpa dentin sınırındaki geçiş bölgesi gösterilmektedir. Pulpa kısmında oluşacak çürük ve iltihaplanma çevresi dentin dokusuyla kaplı olduğu için yapıdan uzaklaşamaz ve sinirler üzerinden basınç yaparak şiddetli ağrılara sebep olur. Ayrıca pulpa yapısındaki A, B, C fibrilleri insan vücudunda bulunan en yüksek iletim hızına sahip sinirlerdir [93]. Bu sebeple pulpaya ulaşan çürükler dayanılmaz diş ağrılarına sebep olur. Çürük bakterilerinin

oluşturduğu zararlı asitlerin pulpadan uzaklaştırılamaması durumunda pulpa ölür ve kanal tedavisi uygulanarak yapıdan uzaklaştırılması gerekir.

Dişi oluşturan sert dokular farklı organik ve inorganik yapılara sahiptir. Bu durum her bir katmanın farklı mekanik ve biyolojik özelliklere sahip olmasını sağlamaktadır. Dişin özgün dokusuna uygun materyal üretimi için, dişi oluşturan sert dokuların organik ve inorganik yapısının incelenmesi faydalı olacaktır.



Şekil 2.8 Dentin pulpa sınırı geçiş bölgesi [90]

2.1.1 Dişin Organik Yapısı

Dişler farklı organik, inorganik ve özelleşmiş dokuları yapısında bulunduran kompleks yapılardır. Mine, dişi dışarıdan kaplayan koruyucu bir dokudur. Minenin ağırlıkça %95'i inorganik yapı, %1-1.5'i organik yapı ve kalan %3-3.5'lük kısmı sudan oluşmaktadır [94]. Minenin organik yapısında kalsifikasyonda rol oynadığı düşünülen fosfor ve bazı polisakkaritler bulunmaktadır. Organik bağa sahip olan fosfor yüksek konsantrasyona sahiptir ve mukopolisakkaritler ile yapıda birlikte bulunurlar [95]. Minenin organik yapısında dentin ve diğer kemik dokuların aksine kolajen bulunmaz. Belirtilen sert dokulardan farklı olarak minen organik yapısında lösin, amelogenin, enomelin gibi özel proteinler bulunur [96].

Dentin kütlesel olarak dişin yaklaşık %75'ini oluşturan kısımdır. Bu sebeple gerçekleştirilen restorasyonların çoğunda dentin yapısı dişten uzaklaştırılmaktadır. Dentinin ağırlıkça %70'i inorganik madde, %20'si organik madde ve %10'u sudur [97]. Organik kısmının yaklaşık %90'ı dentinin mineralizasyonunda aktif rol oynayan Tip I

kolajenlerden oluşur. Belirtilen kolajenlere ek olarak çeşitli mukopolisakkaritler, protein, yağ, sitrik asit ve büyüme faktörleri de yapıda bulunur [98].

Tablo 2.1 Dişi oluşturan yapılar ve özellikleri [99]

Diş Dokusu	Bileşim	Fiziksel Özellik	Protein	Hücre Bileşenleri	Fonksiyon
Mine	%95 inorganik %1-1.5 organik %3-3.5 su	Cansız doku Yarı saydam Sarımsı, gri veya beyaz renkler	Amelogenin (% 90), ameloblas-tin, enomalin, tuftelin	Diş epitel hücreleri tarafından oluşturulur(am eloblastlar)	Basma dayanımı Çiğneme, aşınma ve yıpranmaya karşı koruma
Dentin	%70 inorganik %20 organik %10 su	Gözenekli Kalsifiye canlı doku Açık sarı renk	sialoprotein fosfo-protein Tip I	Odonto-blastlar tarafından oluşturulur	Canlı dokular arasında madde iletimi
Pulpa	odontoblast, bağ doku, sinir fibrilleri, kılcal damarlar	Yumuşak doku Dentinin içerisindeki boşluk	-	Fibroblastlar, makrofajlar T lenfositler mezenşimal hücrelerinden oluşur	Dentin için besin sağlar Dişte hissiyat Savunma sistemi
Sementum	%40-45 inorganik %50-55 organik, Su	Diş kökünü kaplayan Açık sarı renk Mineralize doku	Tip I kolajen proteinleri	Sementoblast hücrelerinden oluşur	Dişi koruma Çene kemiğine bağlantı

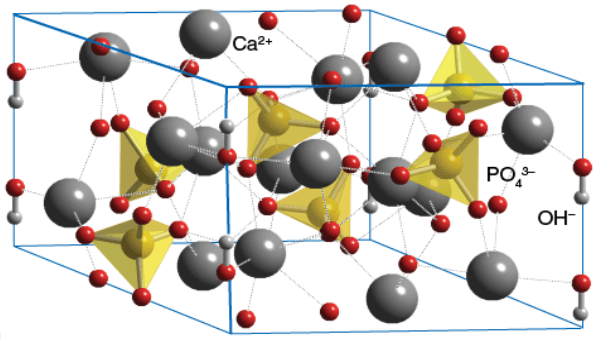
Dişin fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından kemiğe çok benzer yapısı olan sement; ağırlıkça %40-45 inorganik madde, %50-55 organik madde ve sudan meydana gelmektedir [99]. Diğer sert dokulara kıyasla daha az mineralize olmasından ötürü mine ve dentinden daha yumuşaktır. Sementin organik yapısı çoğunlukla kolajenlerden ve glikoproteinlerden oluşmaktadır. Dişi oluşturan yapılarına bileşimleri, fiziksel özellikleri ve fonksiyonları Tablo2.1'de gösterilmektedir.

2.1.2 Dişin İnorganik Yapısı

Dişi çevreleyen doku olan minenin inorganik kısmının yaklaşık %90'ını hegzagonal yapıdaki hidroksiapatit (HA) [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$] kristalleri oluşturur [100]. Karmaşık bir yapıya sahip olan minenin inorganik kısmında eser miktarda sodyum (Na), magnezyum

(Mg), potasyum (K), klor (Cl), flor (F), stronsiyum (Sr), altın (Au) ve gümüş (Ag) gibi iyonlar da bulunmaktadır [101].

Yapılan çalışmalar göstermektedir ki, inorganik kısmın büyük bölümünü oluşturan hidroksiapatit kristallerinin organik yapıdaki moleküller ile yaptığı kimyasal bağlar minenin pH 5.5'den büyük değerlikteki asitlerden etkilenmemesine sebep olmaktadır [102].



Şekil 2.9 Hidroksiapatit kristalinin kafes yapısı [92]

Dişin kütlesel olarak büyük kısmını oluşturan dentin yapısının inorganik kısmının ağırlıkça %70'i; ortalama 20nm uzunluk ve 3.5 nm genişlikteki HA kristallerinden oluşturmaktadır [103]. Hidroksiapatit kristalleri minedeki düzenli dizilimlerinin aksine dentinde daha küçük boyutta ve dağınık halde bulunmaktadırlar. İçerik olarak mineye kıyasla daha az kalsiyum ve karbonat içeren dentin asit ataklarına karşı daha savunmasızdır. Bu durum dentinde çürüklerinin daha hızlı ilerlemesine sebep olmaktadır. Mineye göre daha düşük sertlik değerlerine; 3-4 Mohs sahip olan dentinin elastisite modülü daha yüksektir ve gelen darbelere karşı dayanımı arttırır [104]. Bu özelliği sahip olduğu organik-inorganik yapıya borçlu olan dentin organik bileşenlerin mineraller ile birlikte görev aldığı bir yapıya sahiptir. Sementumun da inorganik kısmının büyük çoğunluğu amorf yapıdaki kalsiyum fosfatlardan oluşmuş apatit kristalleridir [105]. HA kristallerine ait kafes yapısı Şekil2.9' da gösterilmektedir.

Bilindiği üzere apatit benzer yapıdaki bileşenlerin oluşturduğu kümelere verilen isimdir. Apatit yapısı ($M_{10}(XO_4)_6Y_2$), Ca^{+2}, P^{+2}, OH ve benzeri çeşitli iyon ve moleküllerin bir araya gelmesi oluşmuştur. Apatit ailesi içerisinde yer alan hidroksiapatitin Ca/P oranı (1.67) diş ve sert dokulara çok yakındır. Diş sert dokulara oranla daha yüksek oranda

florür bileşimine sahip olan sementum yapısında eser miktarda magnezyum (Mg), sodyum (Na), çinko (Zn) ve bakır (Cu) gibi elementler bulunmaktadır [106].

Tablo 2.2 Mine, dentin, kemik ve HA yapılarına ait kristalografik özellikler [101]

Kafes Parametreleri	Mine	Dentin	Kemik	Hidroksiapatit
a-ekseni	0.9441 nm	0.9421 nm	0.941 nm	0.943 nm
c-ekseni	0.688 nm	0.688 nm	0.689 nm	0.689 nm
Kristalite	70-75	33-37	33-37	100

Diş sert dokularında bulunan organik ve inorganik faz bileşenleri ve oranları Tablo2.1' de belirtilmiştir. Hegzagonal yapıda olan HA kristallerinin latis parametreleri mine, dentin ve kemik dokuları ile kıyaslandığında çok yakın değerlere sahip oldukları görülmektedir. Tablo2.2'de gösterildiği üzere kristalite değeri HA'nın yüz kabul edildiğinde diğer sert dokuların daha düşük değerlere sahiptirler.

HA yapısındaki büyüme faktörleri lokal olarak sert dokulardaki proteinler ile kimyasal bağ kurma eğilimindedir [107]. Yapılan araştırmalar vücuda implante edilen HA içerikli materyallerde 4-8 hafta içerisinde sert doku oluşumunun başladığını göstermektedir [108, 109]. Bu durum Toksik olmadığı bilinen HA tozlarının yüksek biyouyumluluğunu ispatlar niteliktedir. Düşük esneklik değerine ve kırılgan bir karakteristiğe sahip olsa da HA biyoseramiği, kimyasal olarak kararlıdır ve vücut içerisinde istenmeyen reaksiyonlar oluşturmaz [110, 111]. HA biyoseramiğinin sahip olduğu mekanik özellikler Tablo2.3'te belirtilmektedir. Vücutta yer alan sert dokuların önemli kısmını oluşturan HA kristallerinin gözenekli yapısı kan ve besin iletimine imkan tanıyarak dokunun canlılığını korumasını da destekler. Bu sebeple dental kompozit yapısına HA yüklenmesi restorasyonun rejeneratif yapıda olmasına ve biyouyumluluğunun artmasına katkı sağlayabilecektir.

Tablo 2.3 Hidroksiapatit kristallerinin mekanik özellikleri [103]

Sertlik	550-850 Vicker's
Yoğunluk	3,156 g/cm^3
Kırılma Tokluğu	0,9-1,1 MPa/m$^{1/2}$
Eğme Dayanımı	25-85 MPa
Basma Dayanımı	150-950 MPa
Çekme Dayanımı	45-110 MPa
Elastisite Modulü	60-125 GPa

2.1.3 Dişin Mekanik Özellikleri

Dişin mekanik özellikleri incelenirken yapıyı oluşturan temel birimlerin sahip olduğu karakteristik özelliklerin incelenmesi gerekmektedir. Dişlerimiz günlük hayatımızda ısırma, parçalama, çiğneme ve öğütme gibi birçok mekanik işlemi gerçekleştirmemizde görev alan organlarımızdır [112]. Bu kapsamda canlı ve dinamik bir yapıya sahip olan dişlerimiz görev aldığı bölgeler de göz önüne alındığında farklı mekanik gereksinimleri sağlamak durumundadır. Bu gereksinimlerin sağlanması amacıyla dişin doğal yapısının sahip olduğu aşınma, sertlik, elastiklik ve kırılma mekaniği davranışlarının tespiti önem arz etmektedir.

Mine dışı kaplayan ve en dış katmanda yer alan koruyucu özelliğe sahip bir dokudur. Kendisinden daha alt katmanlarda yer alan dentin ve pulpa gibi kısımları dışarıdan gelebilecek çeşitli mekanik yüklere ve asit saldırılarına karşı korur. Vücutta bulunan en sert yapı olan mine; mineral sertlik birimi olan Mohs skalasındaki seviyesi 5'tir [113]. Yapılan araştırmalar minenin mekanik özelliklerinin yaş, cinsiyet beslenme, bulunduğu diş ve bölgeye göre değişiklik gösterdiğini bildirmektedir. Mine ortalama olarak 0,8–1,2 GPa sertlik ve 17-22 GPa elastik modülüne sahiptir [114]. Dişin en dış kısmını saran bu koruyucu katman, iç kısımda bulunan dentin ve pulpayı uygulanacak mekanik yüklenmelere karşı koruyucu görev üstlenir. Aynı zamanda dişi asit ve bakteri kaynaklı saldırılara karşı korur. Ağız ortamında fiziksel kuvvetlere ek olarak bakteriyel ataklar için de açık bir hedef olan minenin aşınma ve bozunmaya karşı direnci hayati öneme sahiptir.

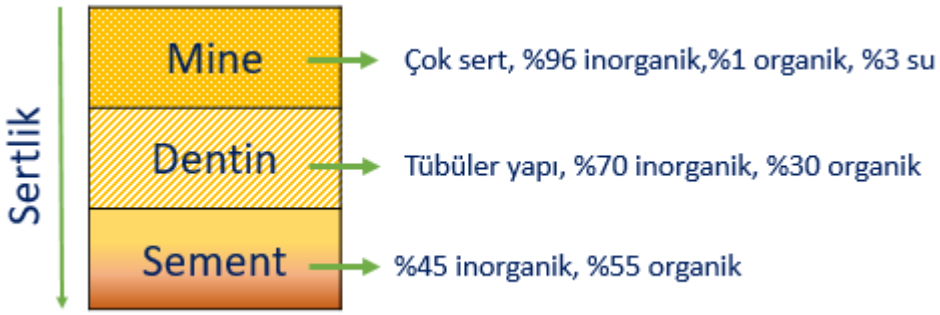
Mineralize olmuş bir yapıya sahip olan mine, 4-6 μm ebatındaki çubukların protein matrikse gömülü halde görev aldığı kompozit benzeri bir dokudan meydana gelmektedir [115]. Ancak yapılan literatür çalışmaları göstermektedir ki minenin mekanik özelliklerinin tespitinde birbirinden farklı sonuçlar elde edilmektedir [116-118]. Minenin mekanik özellikleri yaş, bulunduğu diş ve yer aldığı yüzeye bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bileşiminde yer alan özellikle Ca içeriğine bağlı olarak minenin sertliği 3.5-5 GPa arasında olduğu bilinmektedir.

Tablo 2.4 Farklı dişlere ait mekanik özellik değerleri [106]

		Elastiklik Modulü	**Basma Dayanımı**	**Vicker's Sertlik**
Diş	**Doku**	**(MPax10^4)**	**(MPa)**	**(kg.mm^{-2})**
Azı	**Dentin**	1.2	305	45-54
	Mine	4.6	261	315-354
Köpek Dişi	**Dentin**	1.4	276	48-60
	Mine	4.8	288	280-348
Kesici Diş	**Dentin**	1.3	232	54-62
	Mine	-	-	272-366

Benzer şekilde elastisite modülünün tespitine dair çalışmalarda da sonuçlar 80-120 GPa arasında değişiklik göstermektedir [119]. Dinamik ve statik yüklere mağruz kalan minenin kırılma davranışları da değişkenlik gösterebilmektedir. Bu kapsamda incelenen bölgenin kompozisyonuna bağlı olarak minenin sahip olduğu kırılma tokluğu değerleri 0.6-4 MPa·m$^{1/2}$ aralığındadır [120].

Dentinin sahip olduğu mekanik özellikler mine yapısına benzer şekilde bulunduğu diş, bölge, cinsiyet, beslenme ve mikroyapısal faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Mine ve pulpa arasında kalan kısımlarda dentinin sahip olduğu mekanik özellikler sırasıyla düşük, yükse ve tekrar düşük değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durum dental restorasyonlarda göz ardı edilemeyecek kadar ciddi farkların tespit edildiği bir olgudur. Yapılan araştırmalar göstermektedir ki, belirtilen parametrelere bağlı olarak dentin ortalama olarak; 0.5-2.5 GPa sertlik, 13-29 GPa elastiklik modülü ve 3-4 seviyesinde Mohs skalası değerlerine sahiptir [121]. İlerleyen yaş ile birlikte biriken mineraller dentinin mekanik özelliklerinde azalmaya; kırılganlığın artmasına sebep olur ve bu durum çatlak oluşumu ve kırılmalara yol açabilmektedir. Kompozit malzemelere mükemmel bir örnek olan dişlerin farklı türlerinin sahip olduğu mekanik özellikler Tablo 2.4'te gösterilmektedir. Dişi oluşturan yapılarına katmanlı olması ve bileşimlerinin farklı olması neticesinde başta Sertlik değerleri olmak üzere mekanik ve fiziksel özellikleri değişkenlik göstermektedir. Bu durum Şekil2.10'da gösterildiği gibi Sertlik değerlerinde yüzeyden köke doğru azalmaya sebep olmaktadır.

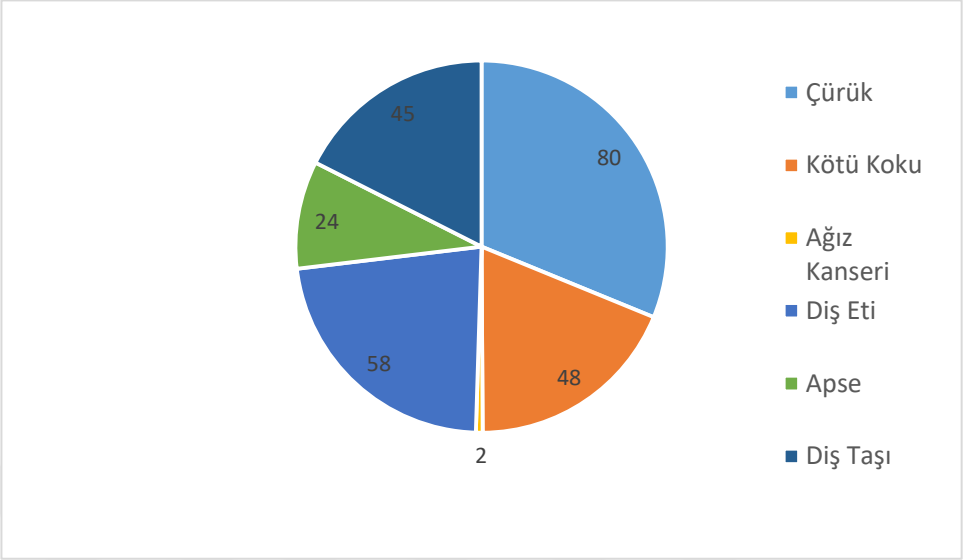


Şekil 2.10 Diş oluşturan yapılar ve özellikleri [110]

2.1.4 Dişte Görülen Hastalıklar

Diş ve ağız ortamında görülen hastalıklar günümüzde sıkça rastlanılan hastalıklardandır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 'ne göre yetişkin bireylerin neredeyse tamamında herhangi bir diş hastalığı görülmektedir [10]. Okul çağındaki çocukların %60-90'ında benzer şekilde diş hastalıklarına rastlanılmaktadır. Birçok farklı değişkene bağlı olan bu durum bireylerin yaşam kalitesi ve bulundukları ülkenin refah seviyesine göre farklılık

gösterebilmektedir. Genel itibariyle dünya nüfusunun yaklaşık %90'ını için risk oluşturan oral hastalıkların tedavisi için hastalıkların teşhisi ve tanısı önem arz etmektedir.



Şekil 2.11 Diş ve ağız hastalıklarının dünya nüfusunda görülme sıklığı

En sık görülen diş hastalıkları incelendiğinde çürük ve diş eti hastalıklarının sıralamanın başında yer aldığı görülmüştür. Bu hastalıkların ülser ve kalp rahatsızlıkları gibi ciddi rahatsızlıkları tetikleyici etkiye sahip olduğu için tedavisine gereken önemin verilmesi mecburidir [10]. Periodental; diş eti hastalıkları, ağız kanseri, diş taşı oluşumu, kötü koku ve apse en sık görülen diğer hastalıklardandır. WHO'nun yayınladığı veriler derlendiğinde, diş ve ağız ortamında oluşan hastalıkların global bir sorun olduğu görülmektedir. En sık oluşan hastalıkların dünya nüfusunda görülme oranı hesaplandığında diş çürüklerinin nüfusun büyük kısmını etkilediği anlaşılmaktadır. Bu kapsamda en sık yaşanan dental hastalıkların dünya nüfusunda görülme sıklığı Şekil2.11'de gösterilmektedir. Diş çürükleri yaş, cinsiyet, beslenme, temizlik alışkanlıkları, genetik faktörler gibi birçok farklı parametreye bağlı olduğu için oluşum mekanizmasının iyi analiz edilmesi gerekir. Zira diş çürüğü ilerleyici ve kronik bir hastalık olduğunda zaman içerisinde çiğneme hareketlerinde farklılaşma, telaffuzda zorluk, hassasiyet, ağrı ve doku bozunmasına bağlı diş kaybı gibi istenmeyen sonuçlara yol açabilirler [9]. Çürük tedavisinde kullanılan materyal, teşhis ve tedavi yöntemleri de önem arz eden diğer parametrelerdendir. Zamanında ve doğru bir metot ile tedavi edilmeyen çürükler zaman içerisinde ilerleyerek kanal tedavisi, inlay-onlay ve implant

operasyonlarına sebep olabileceği gibi kalıcı diş kaybına da yol açabilir. Dünya sağlık örgütüne göre nezleden sonra en sık görülen hastalık olan diş çürüklerinin tedavisi amacıyla kullanılan yöntemler ve materyaller detaylı şekilde açıklanacaktır [122].

2.1.5 Çürük Tedavisi

Diş çürüğü ekonomik, sosyal, psikolojik ve fiziksel etkenler gibi birçok parametreye bağlı olan bir hastalıktır. Diş çürüğü temel olarak ağız yer alan çeşitli bakteriler tarafından diş sert dokularının bozunması olarak tanımlanır [123]. Karyojenik bakteriler tarafından beslenme yolu ile alınan karbonhidrat içerikli besinler çeşitli enzimler ile etkileşime girmesi ile ortamın asitlik değerinde değişimler meydana gelir. Diş sert dokuları her ne kadar mineralize yapıda olsalar da sürekli olarak ağız ortamının kritik eşik kabul edilen pH5.5' in altında olması inorganik yapının bozunmasına yol açar. Demineralizasyon olarak adlandırılan bu süreçte diş sert dokularından ortama Ca^{2+} iyonları salınır ve bu durum ortam alkalen olana dek sürer. Benzer şekilde diş yüzeyinden kaybedilen minerallerin tekrar kompleks şekilde yapıya geri kazanılması sürecine remineralizasyon denmektedir. Diş sert dokuları içerisinde sürekli olarak devam eden demineralizasyon-remineralizasyon süreci belirli bir uyum içerisindedir. Bu dengenin demineralizasyon yönünde bozulması çürük başlangıcı olarak kabul edilir [124]. Çürük oluşumunda streptococcus mutans (S. Mutans) ve benzeri streptokoklar ve bazı laktobasiller görev almaktadır [125]. Buna bağlı olarak konak, karyojenik bakteriler, tüketilen gıdalar ve zaman çürük oluşumunda en önemli etkenlerdir.

Dişi oluşturan kısımların farklı kimyasal ve yapısal özelliklere sahip olması diş çürüklerinin oluşumunda çeşitliliği sebep olabilmektedir. Çürükler temel olarak düz yüzey çürükleri, dentin çürükleri, kök çürükleri ve ikincil çürükler olarak sınıflandırılmaktadır. Düz yüzey çürükleri mine çürüğü olarak adlandırılır. Mine çürükleri diş yüzeyinde plak birikimi ile başlar ve dişin en dış katmanında oluştuğu için renk değişimine sebep olur [126]. Tükürükteki Ca ve P iyonları remineralizasyon ile dokuyu düzeltebilir ve erken teşhis ile çürük ilerlemeden çeşitli operasyonlar ile tedavi edilebilir.

Mine kısmını aşan çürük dentine ulaştığı zaman daha hızlı ilerlemeye başlar. Bu durumun oluşmasında dentin yapısındaki HA kristallerinin anisotropik olarak dağılmış daha küçük tanelere sahip olması etkilidir. Böylece çürük oluşturucu asitler dentin dokusunda daha

kolay şekilde bozunmaya sebep olmaktadır [127]. İlerleyici bir hastalık olan çürük kök kısmına ulaşabilir. Sementum ve dentin dokularının mineden daha az inorganik bileşenlere sahiptir. Kök çürükleri kanal tedavisi gibi geniş kavitelerin açılmasını gerektirebileceğinden canlı doku kaybına ve dayanılmaz ağrılara sebep olabilir. Bu sebeple çürüğün erken teşhis edilip yayılmasının önüne geçilmesi önemlidir. En sık rastlanan dental hastalıklardan biri de ikincil çürüklerdir [128]. Restorasyon uygulanmış dişlerde tekrar çürük oluşması sonucu ortaya çıkan bu durumda kullanılan materyal, uygulama yöntemi ve bireyin hijyen ve beslenme alışkanlıkları rol oynamaktadır.

Bu kapsamda çürük tedavisinde izlenen adımların ve kullanılan materyallerin doğru anlaşılması önemlidir. Çürükler kendi kendilerine iyileşemez ve belirli bir seviyeyi aştıktan sonra diş kayıplarına yol açabilirler. Bu sebeple çürüklerin tedavi edilmesi için oluştuğu bölgeye ve türüne uygun bir yöntem seçilmelidir. Sert dokuların bozunması ile meydana gelen çürükleri yapıdan uzaklaştırmak amacıyla freze adı verilen elmas uçlu kesici aletler kullanılır. Diş hekimleri tarafından hastada aşırı ağrı oluşmaması için lokal anestezi uygulanabilir. Tedavi esnasında çürük yapı dokudan uzaklaştırılır ve bu adıma kavite açma denir. Çeşitli kavite açma aparatları ve yöntemleri mevcuttur. Kavitenin büyüklüğü ve bulunduğu bölge kullanılacak materyalin seçimini etkiler. Günümüzde çürüklerin sınıflandırılmasında G.V Black sistemi kullanılmaktadır. Şekil 8’ de gösterilen sınıflandırma metodunda 6 adet sınıf bulunmaktadır [129]. Çürük doku yapıdan uzaklaştırıldıktan sonra gerekli dezenfektasyon prosesleri uygulanır ve ardından dental restoratif yapıya doldurulur. Restorasyonda başarının sağlanması amacıyla kavite içerisine katmanlı şekilde uygulanan restoratif materyalde hava kabarcığı kalmamasına özen gösterilir. Dental kompozitlerin uygulandığı restorasyonlarda ışık kaynağı ile kürleme gerçekleştirilir. Ardından fazla materyaller yapıdan uzaklaştırılır. Polisaj işlemi ile yüzey parlaklığı ve pürüzlülüğü istenilen seviyeye getirilerek marjinal adaptasyon ve karşıt diş ile olan uyumuna dikkat edilir.

2.1.6 Çürük Tedavisinde Kullanılan Materyaller

Çürük tedavisi amacıyla açılan kaviteler dişin fonksiyonunu devam ettirebilmesi amacıyla dolgu maddeleri ile doldurulur. Kısa süreli kullanım için uygulanan materyallere geçici dolgu materyalleri (çeşitli siman ve çinko bileşenleri), sürekli olarak kullanılacak olanlara kalıcı dolgu materyalleri denmektedir [130]. İdeal bir dolgu materyali biyouyumlu, marjinal adaptasyonu yüksek, mekanik gereksinimleri ve estetik beklentileri karşılayan nitelikte olmalı [130]. Günümüzde en sık kullanılan kalıcı dolgu materyalleri amalgam, cam iyonomer simanlar ve kompozitlerdir [131]. Kullanılan materyallerin birbirleri ile kıyaslandığında çeşitli avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Gümüş, kalay, bakır ve civa alaşımından oluşan amalgamın fiziksel özellikleri bileşimindeki metallerin oranına bağlıdır. Kolay uygulanabilirliği, ekonomik olması, yüksek basma ve aşınma direncine sahip olması amalgamın artılarındandır [132]. Öte yandan gri renkte olması, korozyona uğraması, galvanik akım oluşturması, dişe bağlanma özelliğinin düşük olması gibi dezavantajları da mevcuttur [133]. Özellikle biyouyumluluk ve estetik özellikleri karşılayamaması zaman içerisinde amalgam kullanımının azalmasına sebep olmuştur.



Şekil 2.12 G.V Black diş çürüklerinin sınıflandırılması sistemi [122]

Cam iyonomerler ise sağladıkları renk uyumu sayesinde dental restorasyonlarda amalgamdan daha başarılı alternatiftirler. Yüksek flor içeriği sayesinde çürük oluşumuna karşı etkili koruma sağlayan cam iyonomerlerin, aşınma ve basma dayanımları düşüktür [134]. Düşük mekanik özellikleri sebebiyle ön dişlerde kullanımı kısıtlıdır [135]. Bu sebeple ClassI ve ClassII tür çürüklerin tedavisinde cam iyonomerlerin kullanımı kısıtlanmaktadır. G.V Black sistemi olarak adlandırılan diş çürüklerinin oluşumlarına göre sınıflandırılma metodu Şekil2.12'de gösterilmektedir. Çeşitli türleri olan cam

iyonomer simanlar kullanım özelliklerine göre yapıştırma simanı, estetik restoratif siman, güçlendirilmiş restoratif siman, yüksek viskoziteli siman ve fissür örtücü siman gibi türlere sahiptir. Toz ve likit fazdan oluşan simanların cam kompozisyonu silika, alümina ve florid; sıvı kısmı ise genellikle poliakrilik asit çözeltisinden oluşur. Cam iyonomer kullanılan restorasyonlarda toz ve likit fazın karıştırılması ile asit baz reaksiyonu gerçekleşir ve sertleşme meydana gelir.

Günümüzde en sık kullanılan dental dolgu materyallerinden olan kompozit rezinlerin geniş bir kullanım alanı vardır. Reçine bazlı olan kompozit dolgu materyalleri renk çeşitliliğine sahip oldukları için diş yapısına estetik olarak uyum sağlarlar. Manipülasyonu kolay olan dental kompozitler göreceli olarak ekonomiktirler [136]. Marjinal tutunma ve yüzey pürüzlülüğü gibi avantajlarının yanında yapısında bulunan özellikle metakrilat esaslı monomerlerin polimerizasyonu sonucunda oluşan büzülme dental kompozitlerde görülen dezavantajların başında gelmektedir [53]. Dehidrasyon özelliklerinin iyi olmasına karşın polimerizasyon büzülmesi sonucu mikrosızıntı ve mikroçatlak oluşumu gözlenebilen dental kompozitler geliştirilmesi gereken karakteristik özellikleri de bulunmaktadır [137]. Makro, mikro, nano ve hibrid tipte çeşitli partiküller içerebilen dental kompozitlerin mekanik ve antibakteriyel özelliklerinin geliştirilmesi yönünde birçok çalışma mevcuttur [138].

Dental restorasyonlarda en sık karşılaşılan problemlerden olan ikincil çürük oluşumu birey ve ülke ekonomisini olumsuz etkilemektedir. Bu amaçla her geçen gün özgün yapıya uyumlu ve tekrar çürüme oluşturmayan dental kompozit geliştirilmesi çalışmalarına bir yenisi eklenmektedir. Bu amaçla biyoaktif ajan içeren destekleyici fazların geliştirilmesi hız kazanmıştır. Biyomimikri yaklaşımı ile doğal yapının taklit edildiği bu metotta demineralizasyon-remineralizasyon mekanizmasını dengeleyici komponentlerin kullanımı tercih edilmektedir.

Tablo 2.5 Mine, dentin ve çeşitli dental materyallere ait mekanik özellikler [125]

Diş Dokusu	Bileşim	Fiziksel Özellik	Protein	Hücre Bileşenleri	Fonksiyon
Mine	%95 inorganik %1-1.5 organik %3-3.5 su	Cansız doku Yarı saydam Sarımsı, gri veya beyaz renkler	Amelogenin (% 90), ameloblas-tin, enomalin, tuftelin	Diş epitel hücreleri tarafından oluşturulur(am eloblastlar)	Basma dayanımı Çiğneme, aşınma ve yıpranmaya karşı koruma
Dentin	%70 inorganik %20 organik %10 su	Gözenekli Kalsifiye canlı doku Açık sarı renk	sialoprotein fosfo-protein Tip I	Odonto-blastlar tarafından oluşturulur	Canlı dokular arasında madde iletimi
Pulpa	odontoblast, bağ doku, sinir fibrilleri, kılcal damarlar	Yumuşak doku Dentinin içerisindeki boşluk	-	Fibroblastlar, makrofajlar T lenfositler mezenşimal hücrelerinden oluşur	Dentin için besin sağlar Dişte hissiyat Savunma sistemi
Sementum	%40-45 inorganik %50-55 organik, Su	Diş kökünü kaplayan Açık sarı renk Mineralize doku	Tip I kolajen proteinleri	Sementoblast hücrelerinden oluşur	Dişi koruma Çene kemiğine bağlantı

Beslenmeye bağlı olarak ağız ortamına alınan karbonhidrat bileşenli gıdaların diş yüzeyindeki karyojenik bakteriler tarafından işlenmesi sonucu ağız ortamının asitliği artar. Demineralizasyon mekanizmasını tetikleyen bu durumu engellemek amacıyla flor (F) gibi reaktivitesi yüksek elementlerin kullanımı artmaktadır. Bu amaçla dişin sert dokularında yer alan HA, Sr, Ag ve F gibi yapıların kullanımı artmaktadır. Ancak artan antibakteriyel özellikle birlikte mekanik özelliklerinde belirli bir seviyede olması gerekmektedir. Tablo2.5' te çeşitli diş dokularına ve dental materyallere ait mekanik özellikler gösterilmektedir. Bu kapsamda özgün diş yapısından beklenen mekanik özelliklere yakın değerlere sahip olan dental kompozitlerin artan antibakteriyel özellikleri ile birlikte mekanik özelliklerinde düşüş olmaması için deneysel ve ticari formülasyonlar geliştirilmektedir [139, 140].

2.2 Dental Kompozitlerin Yapısı

Dental alanda kullanılan rezin esaslı kompozitler, belirli bir organik faz içerisine değişken oranlarda inorganik; destekleyici faz partiküllerinin eklenmesiyle oluşan yapılardır [103]. Dental kompozitler karakteristik özelliklerini bileşiminde bulunan komponentlerin saflık, bileşime katılma yüzdesi, mikroyapısı gibi temel özelliklerinden alırlar [104]. Organik ve inorganik fazın birbiriyle bağlanmasını ve polimerizasyon mekanizmasını gerçekleştirmek amacıyla interfasial faz diğer adıyla bağlayıcı ajanlar yapıda yer almaktadır [105]. Silan olarak adlandırılan organik silisyum (Si) içeren bağlayıcı fazın temel görevi organik faz ile inorganik faz partikülleri arasında kuvvetli bir bağ oluşturmaktır [106]. Rezin esaslı dental kompozitlerin içeriğinde bulunan bileşenler Tablo 2.6'da gösterilmektedir.

Tablo 2.6 Dental kompozitlerin yapısında bulunan bileşenler [128]

Rezin Esaslı Dental Kompozit Bileşenleri
Organik Faz
İnorganik Faz
Bağlayıcı Faz (Silan)
Başlatıcı Sistemleri
Polimerizasyon İnhibitörleri
Renk pigmentleri ve ajanları
Antibakteriyel Ajanlar
Yüzey Aktif Maddeler
UV Absorblayıcılar
İnceltici Ajanlar
Stabilizatörler

Yapılan literatür taramalarında, rezin esaslı dental kompozitlere ait yapısal incelemeler üç ana başlık üzerine gerçekleştirilmektedir. Kompozit yapının bileşimsel yapısını incelemek amacıyla sistem organik faz, inorganik faz ve bağlayıcı faz olarak ele

alınmaktadır [107, 108]. Bu doğrultuda, rezin esaslı dental kompozitlerin yapısı belirtilen 3 ana başlık altında incelenecektir.

2.3 Organik Faz

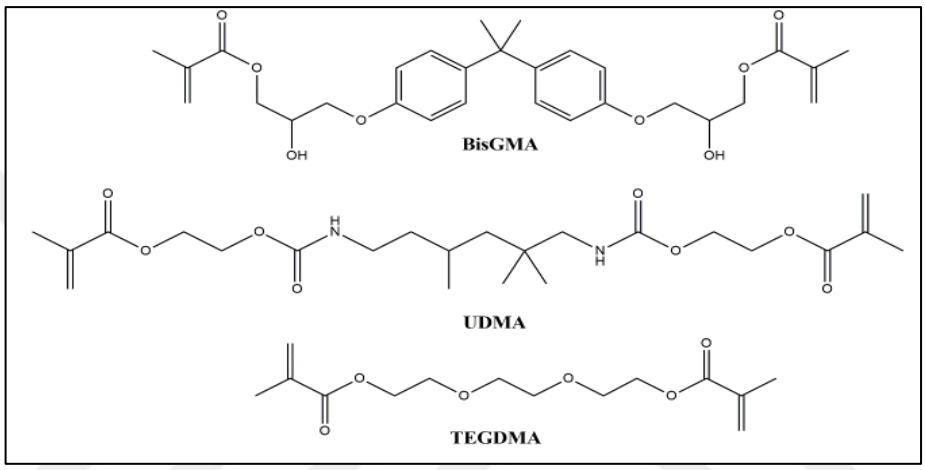
Rezin esaslı dental kompozitlerin temel bileşenlerinden olan organik faz bileşimi, yapının kararlılığı, mukavemeti, reaktivitesi ve toksisitesi gibi önemli birçok özelliğinin tayininde görev almaktadır [109]. Organik faz içerisine belirlenmiş miktarda inorganik faz ve çeşitli katkı maddeleri eklenerek dental kompozit yapısı oluşturulur. Genellikle dimetakrilat içerikli bileşenlerden oluşan organik faz, nihai ürünün özelliklerini doğrudan etkilemektedir [110, 111]. Günümüzde metakrilat esaslı monomerler ticari ürünlerde ve bilimsel araştırmalarda sık olarak kullanılsa da epoksi esaslı monomerler, halka açılma monomerleri, ormoserler, siloranlar ve kompomerler de organik fazı oluşturan bileşenler olarak kullanılmaktadır [108, 112, 113]. Bu kapsamda belirtilen organik faz sistemlerin ve yapıya kattıkları özelliklerin bilinmesi önemlidir.

Organik faz içerisinde monomerler, pigmentler, polimerizasyon inhibitörleri, UV absorblayıcıları ve komonomerler bulunmaktadır [114, 115]. Monomerlerin birbirlerine bağlanması; polimerizasyonu sonucu polimerik yapıda olan organik fazlarda genellikle 2,2-bis[4-(2-hidroksi-3-metakriloksipropoksi)-fenil] propan-BisGMA, 2-hidroksietil metakrilat-BisEMA ve/veya üretan dimetakrilat-UDMA gibi bazik monomer sistemleri kullanılmaktadır [116, 117]. Polimerizasyon reaksiyonuna girmeyen monomerler zaman içerisinde yapıdan salınır ve biyouyumluluğu olumsuz etkiler. Benzer şekilde polimerizasyon mekanizmasına bağlı olarak nihai üründe polimerizasyon büzülmesi, düşük monomer dönüşüm yüzdesi ve artık monomer salınımı gibi istenmeyen durumların yaşanması organik faz bileşenlerinin tayininin önemini göstermektedir [118].

Dental kompozit yapısına belirli oranda; 60-87% eklenen inorganik fazın miktarını da organik fazın yapıya yüklenme değeri belirler. Mikro molekül yapıdaki viskoz malzemeler olan metakrilat esaslı monomerler, yüksek sertlik ve çekme dayanımına sahiptirler. Ancak yapıdaki bileşimsel oranlarının yüksek olması inorganik faz sistemlerinin yapıya yüklenmesini sınırlayabilmektedir [119]. Viskoziteyi azaltmak ve destekleyici faz oranını optimum seviyede tutabilmek amacıyla organik faz bileşiminin yapıya nispeten daha düşük viskoziteli trietilenglikol dimetakrilat-TEGDMA gibi

seyrelticiler eklenmektedir. Seyrelticilerin gereğinden fazla miktarda bileşime katılması sonucu hacimsel büzülme tetikleyebilir ve bu durum dezavantaja sebep olabilir [120].

Dental kompozitlerin en önemli problemlerinden olan polimerizasyon büzülmesidir. Ortalama boyutları 0.3-0.4 nm olan monomer moleküllerinin polimerizasyon işlemi sonucunda aralarındaki mesafenin ortalama 0.15 nm'ye düşmesi kompozit yapının hacminde 1.5-3% azalmaya sebep olur [121, 122]. Yapıdaki BisGMA oranının arttırılmasıyla polimerizasyon büzülmesi yüzdesinin azaldığı yapılan literatür taramalarında tespit edilmiştir [123].



Şekil 2.13 BisGMA, UDMA ve TEGDMA monomerlerine ait kimyasal yapı gösterimi [136]

Öte yandan günümüzde BisGMA'ya ek olarak renk stabilitesi de yüksek olan üretan dimetakrilat (UDMA)'da ticari ürünlerde sıkça kullanılmaktadır [124, 125]. BisGMA' nın aksine nispeten düşük viskozite ve yüksek elastisite özellikleri UDMA'nın kullanımını arttırmıştır. Böylece UDMA içeren dental kompozitlerin sertlik, eğme dayanımı ve elastisite değerlerinde artış meydana gelmektedir [126]. Organik fazda sıkça kullanılan monomerlere ait özellikler Şekil2.13'te ve Tablo2.7'de belirtilmektedir.

Tablo 2.7 Dental kompozit yapısına katılan monomerler ve özellikleri [129]

Monomer	Kimyasal Yapı	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Viskozite (Pa/s)	Kompozit Yapısına Etki
BisGMA	2,2-bis-4-2-(hidroksi-3- metakriloksiprop-1-oksi)propan	$C_{29}H_{36}O_8$	512	1200	Yüksek Viskozite Sertlik ve Dayanım Yüksek Aşınma Direnci Yüksek Eğme Dayanımı Nispeten Yüksek Toksisite Düşük Polimerizasyon Büzülmesi Düşük Monomer Dönüşüm Yüzdesi Düşük Su Emilimi ve Çözünürlük
UDMA	1,6-bis-(metalokriloksi-2-etoksikarbonamino)-2,4,4- trimetileksan	$C_{23}H_{38}N_2O_8$	470	23	Yüksek Viskozite Yüksek Adezyon Düşük Renklenme Yüksek İşlenebilirlik Yüksek Biyouyumluluk Yüksek Mekanik Dayanım Yüksek Monomer Dönüşüm Yüzdesi Düşük Su Emilimi ve Çözünürlük
TEGDMA	Trietilen glikol dimetakrilat	$C_{14}H_{22}O_6$	286	0.01	Elastisite Düşük Viskozite Yüksek Reaktivite Yüksek Renklenme Düşük Mekanik Dayanım Yüksek Su Emilimi ve Çözünürlük Yüksek Polimerizasyon Büzülmesi Yüksek Monomer Dönüşüm Yüzdesi

Epoksi esaslı organik faz sistemlerinin kullanılması polimerizasyon büzülmesi oranını düşürdüğü bilinse de başlatıcı olarak civa buharı lambasının kullanılması gerekliliği epoksi kullanımını sınırlamaktadır [127]. Adezyon ve kürlenme değerleri de istenilen seviyede olmayan epoksi esaslı monomerlerin kullanımında kamforkinon (CQ) gibi hızlandırıcı etkiye sahip bileşenlerin kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır. [128]. Dental kompozitlerin organik yapısında yer alabilen bir başka grup ise Halka açılma monomerleridir. Genellikle iki üyeli halka açılma reaksiyonları sonucunda oluşan polimerizasyon reaksiyonları sonrasında yapıda büzülmenin aksine genleşme gerçekleşir. Spiroortokarbonatlar (SOC), spiroortoesterler ve bihalkalı ortoesterler gibi monomerlerin kullanıldığı halka açılma monomerleri ticari olarak kullanılmasa da literatürde üzerine çalışılan organik faz monomerlerindendir [129].

Genellikle çocuklarda yapılan restoratif tedavilerde tercih edilen kompomerler dental kompozitlerin organik faz yapısına katılabilirler. Kompomer içerikli kompozitler nispeten düşük mekanik özellikler gösterse de flor salımı sağlayarak ikincil çürük oluşumunu azaltmayı hedefler [130, 131]. 2-hidroksietil metakrilat ile bütan tetrakarboksilik asitin diesteri (TCB) gibi asidik monomerlerin yanında bazı reaktivitesi yüksek cam tozları da içerirler [132, 133]. Yapısında bulunan metakrilat grupların ve cam parçacıkların kendi içlerinde girdikleri reaksiyonlar sonucu elde edilen kompomerler sıklıkla meydana gelen yapısal bozulma problemleri sebebiyle istenilen basma ve eğme mukavemetlerine sahip değildirler [133].

Organik olarak modifiye edilmiş seramikler; ormoserler sol-jel (suspension geletion) olarak adlandırılan teknik ile elde edilirler [134]. Organik fazda bulunan polimerik fazlar esneklik ve optik özellikler üzerinde etken iken, inorganik fazını oluşturan cam veya seramik komponentler termal ve kimyasal stabilite üzerinde rol oynamaktadır [135]. Organik ve inorganik kopolimerlerden oluşan Si-O-Si yapısı içeren ormoserlerde iki fazın birbirine bağlanması prensibine dayanan bir mekanizmaya sahiptir. Sahip olduğu avantajlar arasında mine ve dentin yapısına iyi bağlanabilirlik, biyouyumluluk, estetiklik ve uygulanabilirlik gibi özellikler gösterilebilirken, dezavantaları arasında düşük aşınma direnci ve yüksek polimerizasyon büzülme yüzdesi gibi özellikler mevcuttur [136].

Siloran ve oksiran yapılarını içeren siloran yapıdaki organik fazlar, hidrofobik özellik gösteririler [137]. Oksiran molekülleri açık halka polimerizasyon mekanzması ile polimerleştiği için nispeten daha düşük polimerizasyon büzülmesi gösterirler. Siloksan bileşeni ise hidrofobik özelliği sayesinde restorasyon yapıldıktan sonra ağız içi sıvılarına karşı yüksek stabilite göstererek çözünmenin önüne geçer. Genel olarak düşük polimerizasyon yüzdesi ve yüksek renk stabilitesi gibi avantajlara sahip olan siloran bileşenli organik fazların ticari ürünlerde kullanımı mevcuttur [138].



Şekil 2.14 Vita Classical renk skalası [130]

Organik faz yapısında bulunabilen diğer komponentlerden olan polimerizasyon inhibitörleri, monomerler ve serbest radikallerin kimyasal ve fiziksel olarak aktive edilmesi sürecinde rol oynamaktadır [139]. Böylece polimerizasyon mekanizmasında önemli yere sahip olan inhibitörlere örnek olarak başlatıcı etkiye sahip olan dibenzolperoksit ve hızlandırıcı etkiye sahip (N,N-bis(2-hidroksietil)-p- toludin örnek olarak gösterilebilir [129]. Yaklaşık 450-500 nanometre dalga boyundaki görünür ışık ile polimerize olabilen Kamforkinon (CQ) ve 420-430 nanometre dalga boyunda polimerize olabilen trimetilbenzoil-difenil-fosfinoksit (TPO) günümüzde sıkça kullanılmaktadır [140].

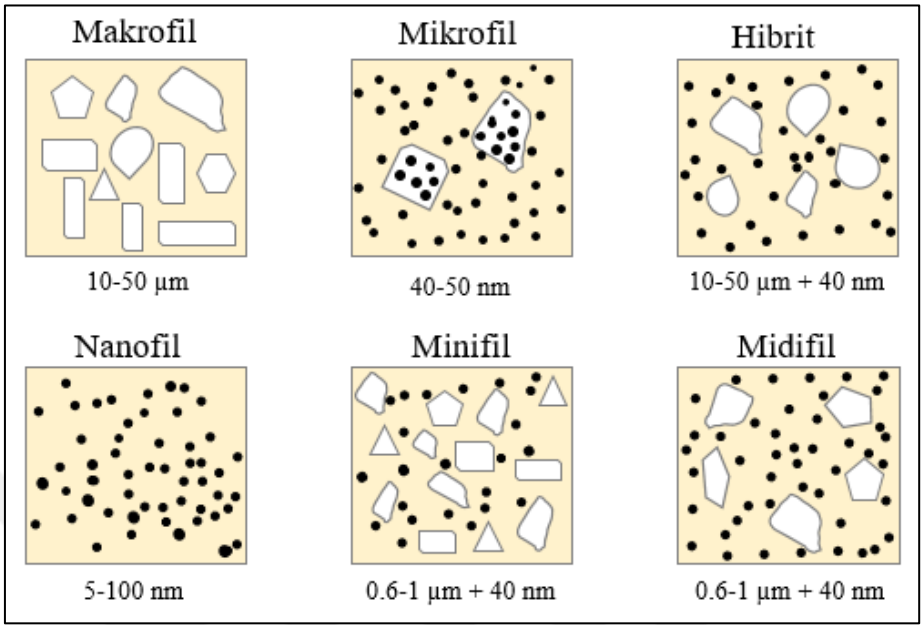
Pigment ilavesi ise, genellikle estetik beklentinin karşılanması amacıyla organik faz yapısına katılmaktadır. İnorganik oksitlerin kullanımıyla restorasyon yapılan diş rengine uygun materyel sentezinde renk tayininde kullanılan pigmentler Vita Classical ve Vita 3D Master renk skalaları baz alınarak geliştirilir. Renk tayininde renk tonu, opasite, saydamlık, ışıma, kırılma ve yansıtma kabiliyetleri göz önünde bulundurularak beklenen estetik özellikler sağlanır. Vita classical renk skalası Şekil2.14'te gösterilmektedir. Özetle, organik faz rezin esaslı dental kompozitlerin sertlik, mukavemet, kararlılık ve

mukavemet gibi özelliklerinde rol oynayan, genellikle metakrilat esaslı monomerlerden meydana gelen yapı olarak tanımlanır [141].

2.4 İnorganik Faz

Rezin esaslı dental kompozitlerde inorganik; destekleyici faz sistemleri, matriks içerisinde dağılmış çeşitli ebat ve şekillerdeki moleküllerden oluşmaktadır. İnorganik fazlar dental kompozitlerin elastisite, mekanik mukavemet, işlenebilirlik, aşınma ve radyoopaklık gibi özelliklerine ek olarak polimerizasyon büzülmesi, termal stabilite, su emilimi ve çözünürlük özellikleri belirleyen fazdır. Genellikle kuartz, borosilikat, silisyum, alüminyum ve lityum gibi metallerin silikatlarına ek olarak stronsitum, baryum, çinko ve iterbiyum gibi elementlerden oluşan inorganik faz sistemleri nihai ürünün performansında doğrudan etkilidir [142]. Geçmişte ortalama 25-30 mikron tane boyutu büyüklüğüne sahip olan destekleyici faz sistemleri komponentleri günümüzde 0.01-3 mikron seviyeleri gibi daha küçük tane boyutlarında kullanılmaktadır [143, 144]. Yapılan çalışmalar göstermektedir ki, optimum polimerizasyon büzülmesi ve mekanik mukavemet gibi özellikleri karşılamak amacıyla destekleyici faz kütlece %60-87 aralığında yapıya yüklenmesi gerekmektedir [145]. Teknikte görülen tane boyutu küçültme çalışmalarındaki temel amaç, yüzdesel olarak mümkün olduğunca en düşük hacimde maksimum ağırlık değerlerine ulaşmaktır. Böylece mikro ve nanoboyutlu tanelerin kullanılması ile, ana yapıya hacimce %50 oranında katılan bir destekleyici faz sistemi, ağırlıkça yaklaşık %70-80 aralığında bir değere sahip olabilmektedir. Böylece yapıdaki organik faz oranı ağırlıkça olması gereken optimum değerde tutulabilmektedir. Henüz beklenen tokluk ve stabilite değerlerine ulaşılamamış olması, dental kompozitlerde kullanılan destekleyici faz sistemleri; filler yani doldurucu partikülleri geliştirilmesine olan ilgiyi arttırmaktadır. Rezin esaslı dental kompozitler için yapılan birçok sınıflandırma mevcuttur. Bu sınıflandırmalarda çeşitlilik göstermekte olup, aralarında en kabul göreni inorganik faz tane boyutu ve bileşimsel yüzdeleri üzerine olandır. Bu durum da aslında destekleyici faz sisteminin önemini gösteren bir olgudur. Belirtilen sınıflandırma prensibine göre dental kompozitler partikül boyutlarına göre Megafil (50-100 mm), Makrofil (10-50 mm), Midifil (1-10 mm), Minifil (0,01-1 mm) ve Nanofil (<0,01mm) olarak sınıflandırılmaktadır.

Farklı büyüklüklerde tane boyutlarına sahip partiküllerin aynı yapıda kullanılması durumuna ise hibrit kompozit adı verilmektedir. İnorganik fazların tane boyutlarına göre sınıflandırılmasına dair şematik gösterim Şekil2.15'te belirtilmektedir.



Şekil 2.15 İnorganik faz sistemlerinin tane boyutlarına göre sınıflandırılması

Destekleyici faz sistemelerinde en çok tercih edilen komponentlere bakıldığında, karşımıza kuartz, hidroksiapatit (HA), silanlanmış alüminyumoksit (Si-Al2O3), zirkonyumoksit (ZrO2) ve bazı özelleştirilmiş metaloksit grupları çıkmaktadır [146]. Yapıya eklenen her bir bileşen dental kompozite karakteristik bir özellik kazandırmaktadır. Sr, Ba, Zn, Yb ve tantalyum (Ta) gibi elementlerin kullanımı yapıya opaklık kazandırır. Bu durum estetik beklentilerin yüksek olduğu dental restorasyonlarda özgün diş renk tonunu yakalamak için önemli bir avantaj sağlayabilmektedir [147]. Saydamlık ve kürlenebilirlik özelliklerini doğrudan etkileyen radyoopak materyal kullanımı hem görüntüleme hem de fiziksel özelliklerin geliştirilmesi için önemlidir. Silika kullanımı ise yapının basma ve eğme mukavemeti gibi mekanik özelliklerini geliştirir. Ancak kristalin yapıdaki silikanın yüksek sertlik değerlerine sahip olması ve ısısal genleşme gerçekleştirmesi restorasyonlarda uygulanabilirliği ve polisaj işlemini olumsuz etkileyebilmektedir [148]. Bu amaçla, amorf yapıdaki ve kollodial silika bileşenlerinin kullanımı zaman içerisinde artmıştır. Cam fiber, biyoaktif ve radyoopak gibi çeşitli destekleyici faz sistemleri günümüzde ön plana çıkmış ve ticari kullanıma

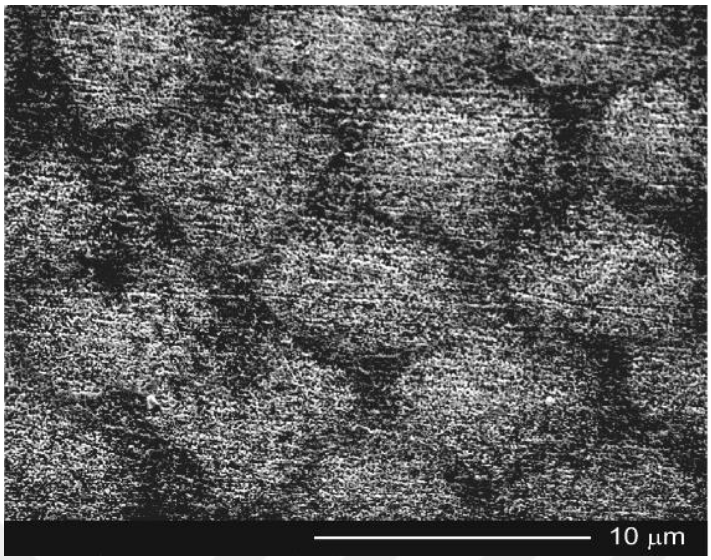
sahip sistemlerdir. Fiber ile güçlendirilmiş materyallerin kullanımı birçok mühendislik alanında olduğu gibi dental alanda da artmaktadır [149]. Özellikle estetik beklentilerin karşılanması ve minimal invaziv operasyonların gerçekleştirilebilmesine olanak sağlayan yüksek mekanik mukavemete sahip bu materyallerin adezyon özellikleri de gelişmiştir. Diş hekimliğinde kullanılan fiber içerikli destekleyici faz sistemleri genellikle polietilen, cam ve karbon fiberlerden oluşmaktadır.

Tablo 2.8 Diş ve kemik sert dokularının bileşimsel oranlarının HA ile kıyaslanması [132]

Yapı	Ca	P	Ca/P
Mine	36.5	17.1	1.63
Dentin	35.1	16.9	1.61
Kemik	34.8	15.2	1.71
Hidroksiapatit	39.6	18.5	1.67

Kompozit yapının gelişmiş mekanik özelliklerinin yanı sıra antibakteriyel özelliğe sahip olması da önem arz etmektedir. Bu amaçla destekleyici faz sistemleri içerisine çeşitli antibakteriyel ajanların yerleştirilmesi gerekmektedir. Florür salınımını destekleyen Sr, B, florosilikat gibi bileşenlerin inorganik faz içerisinde kullanımı remineralizasyon mekanizmasını destekler. Literatürde yapılan çalışmalar göstermektedir ki, HA, Al, Sr, F gibi bileşen içeren dental kompozitler kendini yenileme ve antibakteriyel özelliğe sahiptirler [150]. Biyomimetik yöntem ile üretilen çeşitli destekleyici faz sistemleri biyouyumluluk özelliklerini geliştirdiği bilinmektedir. Diş sert dokularında yer alan Ca ve P iyonlarının bileşimsel oranları incelendiğinde HA ile büyük oranda benzerlik gösterdiği görülmektedir. Tablo2.8'de görüldüğü üzere, HA ve sert dokular benzer Ca/P oranlarına sahiptir ve destekleyici faz sistemlerinde HA kullanımı restorasyonun biyouyumluluk ve rejeneratif özelliklerine katkı sağlayabilmektedir. Bilindiği üzere vücudumuzda bulunan sert dokular kendini yenileyebilme özelliğine sahiptir. Kemiklerde oluşan kırıkların osteoiletken özellik sayesinde kemik oluşumuna destek vermesi ile açıklanır. Kemik ve diş sert dokularında yer alan kalsiyum fosfat içerikli biyoseramik olan HA tozlarının destekleyici faz sistemlerinde kullanılması bu sebeple önem arz etmektedir. Böylece restorasyon esnasında açılan kavite ile kaybedilen canlı mine ve

dentin dokuları yerine osteoiletken özellikte HA içerikli restoratif materyalinin doldurulması çeşitli avantajlara yol açabilecektir.



Şekil 2.16 Mine yüzeyinde yer alan hidroksiapatit partikülleri [138]

Vücut ile uyumlu, biyoaktif özellikteki HA kritalleri biyouyumluluğu ve rejeneratif özellikleri geliştirir. Ancak geleneksel yöntemler ile üretilen mikro boyutlarda HA kristalleri istenilen mekanik mukavemeti sağlayamaz. Bu durumda çeşitli üretim yöntemleri ile nano boyutta HA partiküllerinin sentezlenip destekleyici faz olarak kullanılmasının gerektirmiştir. Kantharia ve arkadaşları nanoboyutta sentezlenen HA partiküllerinin biyouyumluluk değerlerini arttırdığını raporlamışlardır [151]. Shojai ve arkadaşları ise nanoçubuk morfolojisine sahip HA partiküllerinin dental kompozitte kullanımının materyalin dentine adezyonu arttırdığını ve bu sayede mekanik mukavemeti arttırdığını tespit etmişlerdir [152]. Nanoboyutlu HA kullanımı yüzey aktivitesini arttırarak remineralizasyon mekanizmasına olumlu katkı sağlar. Ancak henüz istenilen seviyede mekanik özellikleri sağlanmamış olması nanoboyutlu HA tozlarının ticari ürünlerde kullanılmasını engellemektedir. Sahip olduğu avantajlardan optimum seviyede faydalanmak için destekleyici faz olarak nanoboyutlu HA tozlarının üretim yöntemlerini geliştirilmesi önem arz etmektedir. Şekil2.16'da mine yüzeyinde yer alan HA partiküllerinin boyutları ve dağılımı gösterilmektedir. Görsel mikronaltı boyutlara sahip olabilen ve homojen dağılım göstermiş HA yapısının taklit edilmesi açısından önem arz etmektedir. Mevcut tez çalışmasında farklı sentez yöntemleri gerçekleştirilerek Nanoçiçek morfolojisine sahip biyomimetik hidroksiapatit (BHA) tozları sentezlenmesi

amaçlanmıştır. Böylece yüksek biyouyumluluk özelliklerinin yanında mekanik özelliklerde de iyileştirme elde edilmesi hedeflenmiştir.

Deteskleyici faz sistemlerinde kullanılan ve antibakteriyel ajan olarak adlandırılan bileşenler ikincil çürük oluşumuna karşı savunma gerçekleştirirler. Flor içerikli biyoaktif destekleyici faz sistemleri de benzer çalışma prensibine sahip olan antibakteriyel ajanlar yüzeyden iyon salımı prensibine dayanır. Alkali toprak elementlerinin Si ve F ile alaşımlanması ile oluşan asit reaktif sistemler, ağız içi ortamının kritik pH (3.8-4.5) değerin altına düşmesi durumunda florür salımı gerçekleştirirler. Geliştirilen asit reaktif bileşenin reaksiyon verimi yüzey alanı ile doğrudan ilişkili olduğu için proses verimini arttırmak amacıyla nanoboyuta sahip antibakteriyel ajan geliştirilmesi avantaj sağlamaktadır [153]. Belirtilen biyolojik avantajlarına ek olarak, yüzeyden iyon salımının gerçekleştiği biyoaktif destekleyici faz sistemlerinde zaman içerisinde oluşacak porozite sonucu mekanik mukavemette azalma meydana gelebilmektedir. Bu sebeple yüksek reaktivite değerine ve mekanik dayanıma sahip destekleyici faz sistemi geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

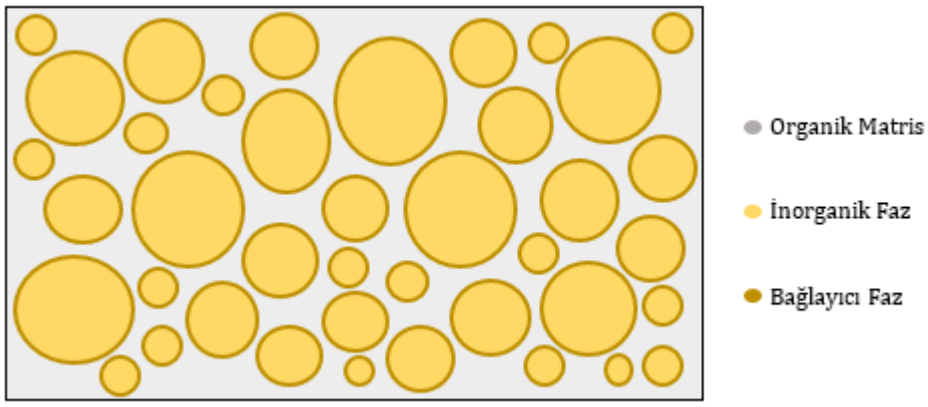
2.5 Bağlayıcı Faz ve Diğer Bileşenler

Destekleyici faz sistemleri ile organik matris arasında güçlü bir bağ kurulması kompozitin performansı açısından önemlidir. Rezin esaslı dental kompozit geliştirilmesinde sahip olduğu avantajlardan faydalanmak amacıyla birçok farklı komponent yapıya dahil edilmektedir. Hedeflenen performansın elde edilmesi sürecinde çoğunlukla beklenenden daha düşük mekanik mukavemet eldesi, tedavi sürecini olumsuz etkileyebilmektedir. Organik ve inorganik faz sistemlerinin birbirleriyle kuvvetli bir şekilde bağlanması ve kompozit yapının stabilitesinin arttırılması restorasyon ömrü açısından çok önemlidir. Dental kompozit yapısında bulunan organic faz, inorganik faz ve silan ajanlarının şematik gösterimi Şekil2.17'de belirtilmektedir. Silan içerikli bağlayıcı faz kullanımı hem deneysel çalışmalarda hem de ticari ürünlerde sıkça karşımıza çıkmaktadır [154]. Dental kompozitlerde 3-metakrilolpropiltrimetoksisilan (MPTS), γ-Metakriloksipropiltrimetoksi silan (A174), üretan dimetakrilat silan (UDMS), 10-metakriloksipropiltrimetoksisilan (MDTMD), ve oktiltrimetoksisilan (OTMS) gibi yüksek bağlanma kapasitesine silanlama ajanlarının kullanımı kompozit yapıda iki temel mekanizmanın gerçekleştirilmesini sağlar. İnorganik faz yapısında bulunan OH

gruplarının adsorbsiyonu ve organik fazda yer alan akrilik esaslı yapılar ile kovalent bağ oluşturulması sayesinde daha kompakt ve stabil bir yapı eldesi. Silan kullanımı sayesinde özellikle suya karşı çözünme direnci, kimyasal kararlılık ve inertlik özellikleri kazanan yapının tedavi ömrüne olumlu katkı yaptığı bilinmektedir. Aydınoğlu ve Yoruç destekleyici faz sistemlerinin silanlanması ile dental kompozitlerde daha yüksek mekanik ve kimyasal özelliklerin elde edildiğini tespit etmişlerdir [12].

Rezin esaslı dental kompozitlerde sertleşme polimerizasyon ile sağlanır. Yapıda bulunan monomerler polimerizasyoon öncesinde C=C çift bağ yapısına sahiptirler. Polimerizasyon esnasında bu çift bağların açılıp monomerlerin birbirleri ile daha uzun bağlar oluşturarak polimer zincirlerini meydana getirmesi gerekir. Doymamış çift bağları olan monomerler ile reaksiyona giren serbest radikaller, monomerleri aktive eder ve birbirleri ile zincirleme olarak bağlanmasını sağlar [155]. Belirtilen mekanizmanın gerçekleştirilmesi için başlatıcı ve hızlandırıcı olarak adlandırılan reaktiviteleri yüksek komponentlerin kullanımı önemlidir. Başlatıcı sistemlerinin temel görevi polimerizasyonun istenen seviyede gerçekleşmesi amacı ile kimyasal reaksiyonlar veya görünür/UV ışık etkisiyle kürlenmenin sağlamasıdır [156]. Kimyasal etki ve ışık etksiyle polimerize olabilen (dual-cure) kompozitler de mevcuttur. Organik faz içerisine yerleştirilen başlatıcılar belirtilen fiziksel veya kimyasal etki ile polimer zincirlerinin oluşmasını sağlarlar.

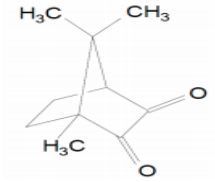
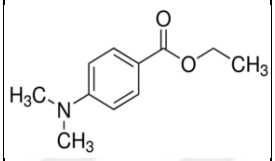
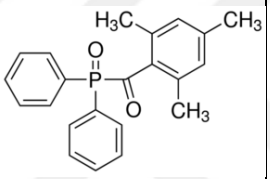
Kimyasal olarak aktive olabilen kompozitler, otopolimerizan kompozitler olarak da adlandırılırlar. Kimyasal başlatıcı olarak günümüzde dibenzol peroksit başta olmak, organik peroksitler, hidroperoksitler ve barburitik asit gibi çeşitli bileşenler kullanılmaktadır. Bu başlatıcılar genellikle hızlandırıcı ajanlar ile birlikte yapıya katılırlar. Aktifleştirici etkisi olan hızlandırıcılara örnek olarak etil4dimetilaminobenzoat (4-EDMAB), dimetilaminofeniletanol, N,N-dimetil-p-toluidin, bishidroksietil-p-toluidin ve trietanolamin gibi tersiyer aromatik aminler gösterilebilir. Otopolimerizan kompozitler genellikle ayrı iki pat halinde bulunurlar. Bu iki patın tedavi esnasında karıştırılması ile sertleşme; polimerizasyon süreci de başlamış olur.



Şekil 2.17 Dental kompozit yapısı

Diğer bir başlatıcı sistemi olan fotobaşlatıcılar günümüzde dental tedavilerde tercih edilen ticari ürünlerde sık olarak kullanılmaktadır. Görünür bölge veya mor ötesi (ultraviyole; UV) bölge ışıklarıyla polimerize olabilen kompozitler mevcuttur. Kimyasal etki ile polimerize olan kompozitlerden farklı olarak ışıklı polimerize olabilen kompozitler tek fazdan oluşurlar. Fotobaşlatıcı içeren dental kompozitler, ortalama 400-500 nm dalga boyundaki ışık ile kürlenirler. Günümüzde daha kısa sürede daha derin mesafeleri verimli bir şekilde kürleyebilen UV kürleme cihazları klinikte kullanımaktadır. Kuartz, tungsten, halojen ışık kaynaklarına ek olarak LED (light-emitting diode) tipi kürleme cihazları günümüzde kullanılmaktadır. Belirtilen dalga boyunca istenilen sürede ışık üretebilen kürleme cihazları sayesinde tedavi gören hasta da herhangi bir yan etki oluşumu da minimize edilir. Bu doğrultuda kamforkinon (CQ), etil4-dimetilaminobenzonat (4-EDMAB), Difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfinoksit (TPO) ve iyanoetilmetilanilin gibi ışığa duyarları fotobaşlatıcılar kullanılmaktadır [156]. Ticari ürünlerde sıkça kullanılması ve istenilen kürlenme özelliklerine katkı sağlaması açısından belirtilen tez çalışması kapsamında kullanılan fotobaşlatıcılar Tablo 2.9’ da belirtilmiştir.

Tablo 2.9 Dental kompozitlerde sık kullanılan başlatıcılar ve özellikleri [140]

Başlatıcı	Kısaltma	Kimyasal Yapı	Özellik
Kamforkinon	CQ		Fotobaşlatıcı Düşük Reaksiyon Hızı 450-490 nm Sarı Renk
Etil4-dimetilamino benzonat	4-EDMAB		Eş başlatıcı Hızlandırıcı Etki
Difenil(2,4,6-trimetil benzoil)fosfin oksit	TPO		Fotobaşlatıcı 390-410 nm Renk Stabilitesi Yüksek Monomer Dönüşüm Yüzdesi

Kompozit yapıya katılan bir diğer bileşen ise renklendiricilerdir. Dental kompozit yapı içerisine yerleştirilen renklendirici ajanların birden çok fonksiyonu vardır. Restorasyonun estetik açıdan başarılı olması için renk ve tonların özgün diş yapısı ile yüksek uyumluluk içerisinde olması gerekir. Işık geçirgenliği polimerizasyon mekanizmasını etkileyen temel parametrelerdendir. Bu doğrultuda kullanılan renklendiriciler polimerizasyon mekanizmasında da aktif rol oynamaktadırlar. Literatürde nihai ürünün sahip olduğu renk tonunun mekanik ve fiziksel özelliklerini olumlu ve olumsuz yönde etkileyebileceğine dair birçok çalışma bulunmaktadır. Radyoopak özelliğe sahip Ba, Sr, Zr gibi ağır metallerinde yapıya katılması, dental kompozit için restorasyon sonrası görüntülenebilme özelliğini arttırır [157]. Renklenme konusunda bir diğer beklenti ise zaman içerisinde koyulaşma ve benzeri estetik görünümü bozucak gelişmelerin yaşanmamasıdır. Renk stabilitesini arttırmak amacıyla optimum bileşimin tespit edilmesi gereklidir. Genellikle demiroksit (Fe_2O_3) kullanımıyla kırmız, demirhidroksit (Fe(OH)) kullanımı ile sarı renkleri tonlanarak estetik bir görüntü elde edilmeye çalışılır [114, 158]. Benzer

inorganikoksitler pigment olarak tercih edilmektedir. Renklendirici pigmentlere ek olarak, özellikle restorasyonlarda diş hekimleri tarafından kolay fark edilmesi amacıyla termokromik boyalar da mevcuttur. Vücut sıcaklığında renksiz olan bu boya türleri, aşırı sıcak veya aşırı soğukta renk değiştirirler. Aromatik, organik kimyasal bileşen olan kumarin ve bazı floranlar dental kompozitlerde termokromik renklendirici olarak kullanılmaktadır.

Yapıya çok düşük miktarlarda katılan diğer bileşenler ise inhibitörlerdir. Temel kullanım amaçları kompozitin stabilitesi arttırmak ve kendi kendine polimerize olmasını engellemektir. Böylece üretilen dental kompozitin rafta bekleme süresi artmaktadır. Günümüzde dental kompozitlerde en sık kullanılan inhibtörler hidrokinon ($C_6H_6O_2$) ve fenol (C_6H_6O) türevleridir.

2.6 Rezin Esaslı Dental Kompozitlerin Avantaj ve Dezavantajları

Hasar görmüş canlı diş dokusunun restorasyonu amacıyla birçok dental restoratif dolgu materyali kullanılmaktadır. Bu dental restoratifler temel olarak metal, seramik, kompozit ve siman matriksli materyallerden oluşmaktadırlar. Her birinin kendine özgü avantajları olduğu gibi kullanımını sınırlayan dezavantajları da mevcuttur. Tedavinin verimini arttırmak için restore edilecek diş bölgesi; posterior-anterior, çürük tipi gibi olgulara en uygun materyal seçimi gerçekleştirilmelidir. Dental dolgu materyallerinden olan rezin esaslı kompozitlerin sahip olduğu biyouyumluluk özellikleri ve benzeri birçok avantaj, günümüzde en sık tercih edilen dolgu malzemesi olmasını sağlamıştır. Çeşitli renk ve ton seçeneklerine sahip oldukları için estetiktirler. Bu sayede ön ve arka dişlerin restorasyonunda rahatlıkla kullanılabilirler. Diş hekimleri açısından önemli bir parametre olan uygulanabilirlik açısından da son derece elverişlidirler. Restorasyon sonrası görüntülenebilir ve canlı dokuya çok zarar vermeden yapıdan uzaklaştırılabilirler. Isıl iletkenleri düşüktür ve genellikle toksik etki göstermezler [98, 159, 160]. Diş dokularına bağlanabilme özellikleri sayesinde dişin mukavemetini de korurlar. Diğer dolgu materyalleri ile kıyaslandığında minimal kavitelere uygulanabilirlik ve düşük maliyet gibi özellikler rezin esaslı dental kompozitlerin sahip olduğu başlıca avantajlardandır.

Belirtilen avantajlara ek olarak, dental kompozitlerin sahip olduğu dezavantajlar restorasyon başarısını olumsuz etkilemektedir. Başarılı bir restorasyon gerçekleştirmek amacıyla kullanılacak materyalin yapısı ve kullanılacağı ortamın dinamik yapısı iyi analiz

edilmesi gerekir. Ağız ortamında dişler günlük ihtiyaçlarımızı karşılamak amacıyla birçok farklı fonksiyonu yerine getiriler. Sıcaklık, beslenme, pH ve farklı yükler gibi değişken ortam koşullarına uyum sağlayacak materyallerin kullanımı uzun sürede avantaj sağlayacaktır. Aksi takdirde yüz estetiği, fonasyon ve çiğneme fonksiyonlarında yaşanacak kayıp kaynaklı beslenme ve sindirim sisteminde yaşanacak aksaklıklar yaşam kalitemizi olumsuz etkiler. İlgili kısımlarda anlatıldığı üzere, dental kompozitin ana yapıtaşlarından olan organik fazı oluşturan monomerler polimerizasyon sürecinde hacimce %1-3 oranında bir büzülme meydana gelir. Birçok farklı parametreye bağlı olan polimerizasyon büzülmesi en sık karşılaşılan restorasyon yenileme sebeplerindendir [161]. Tedavinin gerçekleştirildiği kavitenin boyu ve geometrisi büzülme sürecinde temel faktörlerdendir. Diğer bir etken ise uygulama tekniğidir. Tek bir büyük parça yerine tabakalar halinde yerleştirilen dental kompozitlerin kürlenme verimliliği artmaktadır [162]. Öte yandan uygulama esnasında tercih edilecek ışık cihazı, dalga boyu ve kürleme süresi de polimerizasyon büzülmesini doğrudan etkileyen parametrelerdendir. Genel olarak ne kadar az kompozit kullanılırsa o kadar az polimerizasyon büzülmesi gerçekleşmektedir. Son zamanlarda cam iyonomer siman içerikli dental restoratiflerin kullanımıyla, derin kavitelerde daha az kompozit materyal kullanımı hedeflenmektedir. Belirtilen faktörlere ek olarak tercih edilecek dental restoratif materyalin tane boyut dağılımı ve elastisite modülü (E) büzülmeyi etkilemektedir [163]. Bu kapsamda mümkün olduğunca küçük tane boyutlu ve yüksek elastisite modülüne sahip materyaller kullanımı ile büzülme oranı belirli seviyede azaltılabilmektedir. Bu amaçla belirtilen tez çalışması kapsamında homojen dağılımlı nanoboyutlu BHA tozları sentezlenip dental kompozitin özellikleri üzerinde etkisi incelenmiştir.

Tablo 2.10 Rezin esaslı dental kompozitlerin sahip olduğu avantaj ve dezavantajlar [142]

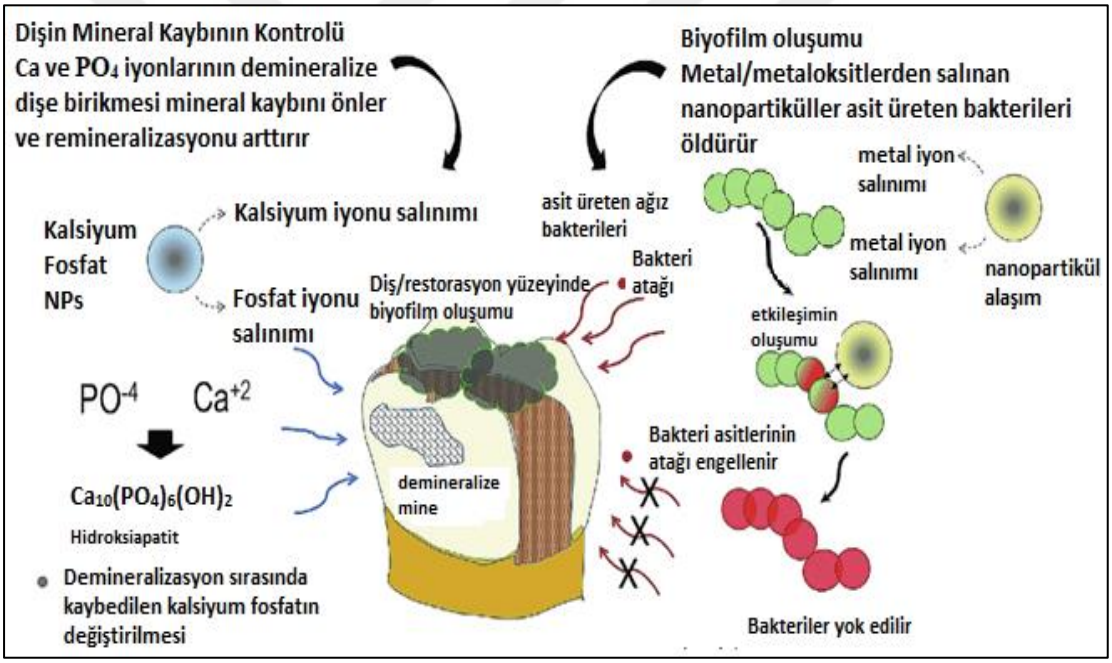
Avantajlar	**Dezavantajlar**
Uygulanabilirlik	Polimerizasyon Büzülmesi
Estetik Görünüm	İkincil Çürük Oluşumu
Düşük Termal İletkenlik	Su Emilimi
Biyouyumluluk	Çözünürlük
Toksik Olmama	Mikrosızıntı
Yüksek Adezyon	Hassasiyet Oluşumu
Yüksek Elastisite	Düşük Mekanik Mukavemet
Minimum Canlı Doku Kaybı	Uygulama Tekniği
Kimyasal Bağ Oluşturma	Pürüzlülük
Renk Çeşitliliği	Servis Ömrü
Maliyet	Renklenme
Görüntülenebilirlik	Aşınma

Dental kompozitlerin sahip olduğu diğer bir dezavantaj ise renklenmedir. Hastanın beslenmesine ve bakım alışkanlıklarına bağlı olarak zaman içerisinde restorasyon yüzeyinde renklenmeler oluşmaktadır. Literatürde yer alan çalışmalar su emilimi ve çözünürlük değerleri açısında da istenilen seviyelerde olamayan ticari ürünlerin varlığını belirtmektedir. Yapıda bulunan hidrofilik komponentler kaynaklı oluşan su emilimi servis ömrünü kısıtlar [164]. Bu olumsuzluğu ortadan kaldırmak amacıyla genellikle inorganik faz oranı arttırılır ve homojen dağılım daha küçük tane boyutlu bileşenler tercih edilir. En önemli ve en sık restorasyon yenilemeye sebep olan dezavantajlardan bir diğeri de plak birikimine bağlı olarak ikincil çürük oluşumudur. Mikrosızıntı oluşumu ve polimerizasyon büzülmesi kaynaklı oluşabilecek ikincil çürükler tekrar restorasyon gerektirdiğinden materyal içerisine antibakteriyel özelliğe sahip florür salımı yapabilen komponentler katkılandırılmaktadır. Restorasyonun son basamaklarından olan polisaj ve cila işlemleri sayesinde yüzeyden ortalama 250 μm'lik bir kısım uzaklaştırılır. Bu işlemin

amacı ise yüzey pürüzlüğü olarak adlandırılan diğer bir dezavantajı bertaraf etmektir. Böylece kompozit yapı plak oluşumu ve renklenmeye karşı direnç kazanır. Detaylı şekilde anlatılan rezin esaslı dental kompozitlerin sahip olduğu avantajlar ve dezavantajlar Tablo2.10'da belirtilmektedir.

2.7 Dental Kompozitlerde Nanopartiküllerin Kullanımı ve Önemi

Nanoboyutlu materyaller, bir veya daha fazla tanesinin dış boyutunun 1-100 nm aralığında olan maddelerdir. Nanoboyutta üretilen materyallerin fiziksel, kimyasal, optik, mekanik ve antibakteriyel özelliklerinde iyileşme gerçekleşmektedir. Bu doğrultuda literatürde yer alan nanoboyutlu materyallerin dental kompozitlerde kullanımına dair derleme yapılmıştır. Yapılan araştırmalar aşağıda belirtilen şekilde özetlenmiş ve HA'nın nanoboyutlu morfolojilerinden olan Nanoçiçek yapısının dental kompozitin destekleyici faz sistemine katılması uygun görülmüştür.



Şekil 2.18 Diş yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar [145]

Mevcut tez çalışması kapsamında dental kompozitlerde kullanılmak üzere biyomimetik yöntemle sentezlenmiş Nanoçiçek morfolojili HA tozlarının yapıya yüklenmesine dair oluşturulan mantık çerçevesi aşağıda açıklanmıştır.

Diş hekimliğinde nanoboyutlu partiküllerin kullanımı güçlü mekanik özelliklerin yanında cilalanabilirlik, biyouyumluluk ve arttırılmış adezyon kuvvetleri gibi çeşitli avantajları sebebiyle artmaktadır. Mitra ve arkadaşları, destekleyici faz olarak ortalama 20-75 nm

çaplı zirkonyum ve silika kümelerini kullanarak yapıdaki organik faz miktarını azaltıp, malzemenin aşınma direnci ve basma dayanımını arttırdıklarını rapor etmişlerdir [165].

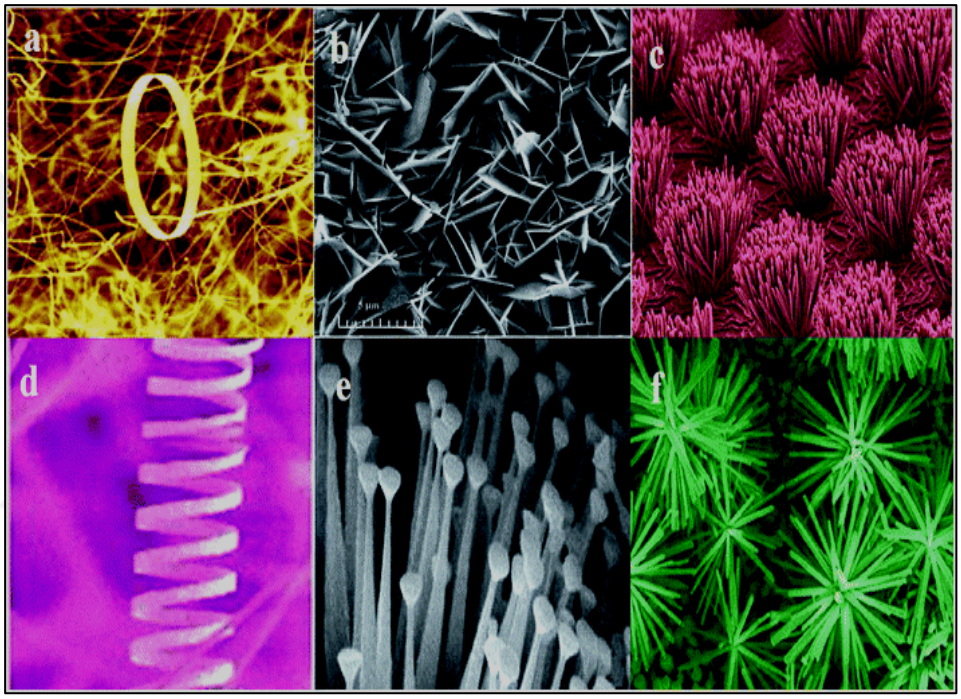
Balhaddad ve arkadaşları dental restorasyonlarda başarı sağlanması için dişin özgün yapısının ve meydana gelen reaksiyonların iyi analiz edilmesi gerektiğini vurgulamışlardır. Gerçekleştirdikleri çalışmada diş sert dokusunu oluşturan bir numaralı mineral olan hidroksiapatit yapısının işlevlerini ve özelliklerini irdelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki ağız ortamında karyojenik bakteriler ile meydana gelen reaksiyonlarda yüksek yüzey reaktivitesine sahip ve remineralizasyonu destekleyen komponentlerin varlığı çürük oluşumunu engellemek için hayati öneme sahiptir. Diş yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar Şekil2.18' da gösterilmektedir. Bu kapsamda nanoboyutlu kalsiyum fosfat bileşenlerinin restoratif materyal yapısına katılması hem özgün yapının taklit edilmesi hem de yüzeyde biofilm oluşumunu engellemesi açısından faydalı olacağı bildirilmiştir [166].

Sun ve arkadaşları nanoboyutlu titanyum dioksit partiküllerinin destekleyici faz olarak kompozite yüklenmesinin kompozitin performansı üzerine etkisini incelemişlerdir. Gerçekleştirilen 3 nokta eğme (≈%40), nanoindentasyon, elastiklik modülü (≈48%), sertlik ve kesme dayanımı gibi mekanik ölçümler sonucunda nanopartikül ilavesinin belirtilen performans kriterlerinde ciddi bir artışa sebep olduğunu tespit etmişlerdir. Ancak çalışma göstermektedir ki, elde edilen nanopartiküllerin morfolojisinin ve yapıya katılma miktarının nihai ürün performansında önemli bir etkiye sahiptir. Optimum miktardan fazla katkılanan Nanopartiküllerin aglomerasyon sonucunda oluşturdukları yapılar istenmeyen sonuçlara yol açabileceğine dikkat çekilmiştir [141].

Foong ve arkadaşlarının dental alanda kullanılan nanboyutlu partiküller üzerine gerçekleştirdikleri araştırmada, mine ve dentinde yer alan minerallerin de nanoboyutta olduklarına dikkat çekmişlerdir. Bölgeden bölgeye farklılık gösteren biyolojik ve mekanik özelliklerin temel sebeinin yönlendirilmiş ve homojen dağılımlı nanopartiküllerin olduğu bildiren çalışmada, özellikle sert dokuda yer alan minerallerin nanoboyutta sentezlenmesi ile antibakteriyel, biyomekanik ve aşınma özelliklerini ileri seviyede arttırdıklarını raporlamışlardır. Bu çerçevede, dental alanda kullanılması uygun görülen çeşitli nanoyapılar Şekil2.19' da gösterilmektedir

Chen ve arkadaşları nanoboyutlu dental kompozitler üzerine yaptıkları araştırmada, nanopartikülere sahip destekleyici faz sistemlerin yapıya ağırlıkça %90-95'e kadar katılabildiklerini bildirmişlerdir. Böylece organik matris kaynaklı meydana gelen polimerizasyon büzülmesi sorununu azalması sağlanabileceği belirtilmektedir [105].

HA'nın sahip olduğu morfolojinin mekanik özellikler, kullanım ömrü, kararlılık ve biyolojik özellikler üzerine etkisi popüler bir araştırma konusudur. Taheri ve arkadaşları nanoçubuk yapısındaki HA destekleyici faz sistemleri kompozitten beklenen eğme dayanımı ve eğme modülü değerlerlerini karşılamada başarılı olmuştur [142].



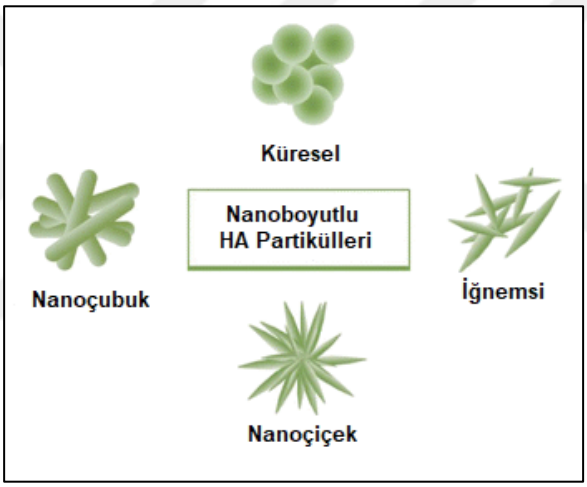
Şekil 2.19 Nanoboyutlu partiküller; (a) nanohalka,, (b) nanopelet, (c) nanoçubuk, (d) nanoyay, (e) nanoçivi ve (f) nanoçiçek [143]

Hidroksiapatit nanoçubukların eğme dayanımını yaklaşık 35 MPa'dan yaklaşık 75 MPa' ya kadar yükseltebildiği bildirilen çalışmada, mekanik özellikleri beklenen değerde karşılamış olmasına karşın kompozite yüksek oranda yüklenmeleri sebebi ile agregasyona uğradığı vurgulanmıştır. Bu sebeple seçilen morfoloji ve yapıya yükleme miktarlarının optimize edilmesi performansın arttırılması için önem arz etmektedir.

Liu ve arkadaşları yüksek biyouyumluluk ve osteokondaktif özellikleri neticesinde dental kompozit yapısına çeşitli morfolojilerde sentezlenmiş HA partiküllerin yüklenmesinin basma, aşınma, eğme dayanımları ve mikrosertlik değerlerinde artışa sebep olduğunu ispatlamışlardır. Mikrodalga ışınlama yöntemi ile sentezledikleri deniz kestanesi

formundaki nanoyapı ile dental kompozitin çiğneme kuvvetine karşı dayancının ve çatlak ilerleme hızında azalmanın sağlandığını bildirmişlerdir. Çalışma esnasında çeşitli morfolojilerde nanopartiküller sentezlenmiş ve optimum değerlerin Nanoçiçek benzeri deniz kestanesi morfolojisinde elde edildiği raporlanmıştır [143]. Farklı gruplarının sentezlenmesi sonucu meydana gelen agregasyonlar mekanik defektler oluşturur ve sonuç olarak dental kompozitin mekanik özellikleri zayıflatır. Bu sebeple dental kompozitlere istenen özellikleri kazandırma potansiyeline ve uygun morfolojik yapıya sahip HA üretimine yönelik çalışmalar devam etmektedir.

Hidroksiapatit küresel (spherical), nanoçubuk (nanorod), iğnemsi (whisker) ve nanolif (nanofiber) gibi çeşitli morfolojik yapılarda üretilmiş ve dental resin kompozitlerde kullanılmıştır. Nanoboyutlu HA partiküllerine ait bazı morfolojiler Şekil2.20'de gösterilmektedir.



Şekil2.20 Nanoboyutlu hidroksiapatit morfolojileri [146]

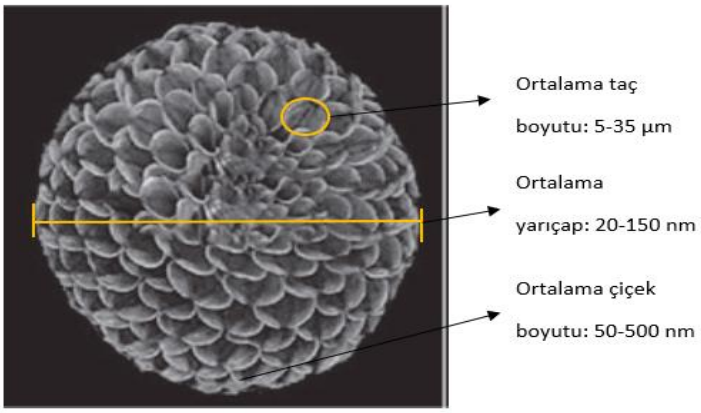
Qi ve arkadaşlarının sonokimyasal yöntem ile nanoçiçek yapılı hidroksiapatit sentezledikleri çalışmalarında, yayılmış çubuk kümelerinin küresel bir form halinde bulunduğu yapının yüksek yüzey alanı/hacim oranı sayesinde protein ve ilaç taşınma sistemlerinde yüzeyde gerçekleşen reaksiyonlara olumlu katkı sunabileceğini raporlamışlardır [144].

Chen ve arkadaşları ise benzer şekilde sol-gel yöntemi ile sentezledikleri HA Nanoçiçek tozlarını silanlayarak dental kompozit yapısına yüklemişlerdir. Gerçekleştirilen optimum yükleme denemeleri sonucunda (%10, %30, %50, %70) optimum yükleme miktarını tayin eden çalışma grubu, geometrik özellikleri sayesinde Nanoçiçek yapısının organik

faz ile daha fazla temas alanı sağladığını ve adezyon mekanizmasına olumlu etkilediğini bildirmiştir [145].

Qian ve arkadaşlarının hidrotermal sentez yöntemi ile ürettikleri Nanoçiçek yapılı HA tozlarının kompozite ağırlıkça %30 yüklenmesi ile basma dayanımında iyileşme gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Bu durumun sebebi olarak merkezden dallanarak büyüyen çubuksu Nanoçiçek kollarının aglomerasyona karşı direnç oluşturduğu ve BisGMA, TEGDMA gibi organik matrisler ile güçlü adezyon bağları kurarak mekanik performansa olumlu katkı sunduğu tespit edilmiştir .

Shende ve arkadaşlarının Nanoçiçek yapıları hakkında gerçekleştirdikleri kapsamlı araştırmada yapının gelecekte birçok alanda kullanılabileceğini bildirmişlerdir [146].Yüksek stabilitesi ve yüzey reaksiyonlarında sağladığı verimlilik önemli bir yapının en önemli artılarındandır [147].



Şekil 2.21 Nanoçiçek yapısının boyutsal gösterimi [148]

Yapısal olarak çiçeğin kısımlarına benzer dokular içeren ve 10-500 nm ölçekli parçalardan oluşan nanoçiçeklerin sahip olduğu çeşitli avantajlar ve dezavantajlar belirtilen çalışma kapsamında derlenmiştir. Nanoçiçek yapısının sahip olduğu bazı avantajlar ve dezavantajlar Tablo2.11'de belirtilmektedir. Morfolojinin çiçeğe benzetilmesinin temelinde yapısındaki taç benzeri yaprakların birleşerek bir bütünü oluşturmasından kaynaklanmaktadır [148]. Sahip oldukları yönlenmiş içyapıların boyutlarına göre çiçek benzeri, mikroçiçek ve nanoçiçek olarak farklı adlandırmalara sahip olan morfolojiye sahip çeşitli organik ve inorganik materyal sentezi gerçekleştirilmektedir.

Dental restoratif materyaller başta olmak üzere birçok alanda kullanılan malzemelerden beklenilen özelliklerde farklılaşma söz konusudur. Genel olarak daha hafif, daha stabil, özgün yapıya daha uyumlu ve multifonksiyonel malzeme ihtiyacı malzemelerin performanslarının iyileştirilmesine sebep olmuştur. Malzeme biliminde gerçekleşen gelişmeler sonucunda 2000'li yılların başından itibaren nanoboyutlu malzemelerin geliştirilmesine olan ilgi ve kullanım alanları artmıştır. Yapılan araştırmalar göstermiştir ki nanoboyutlu materyal sentezinde malzemenin çekirdek kabuk ilişkileri, kafes yapıları, latis parametreleri, Janus molekül yapısı, morfolojik ve topografik birçok parametre etken olmaktadır.

Geliştirilen küresel, çubuk, iğnemsi ve benzeri nanoyapıların sahip oldukları birçok avantajın yanında aglomere; topaklanmaya sebep olması ve yüzey alanı / hacim oranlarının istenilen seviyede olmaması üstün performans bekleyen çeşitli çalışma alanlarında olumsuz sonuçlara sebep olmuştur [149]. Nispeten daha yeni bir morfoloji olan çiçek yapılı mikro ve nano yapıların özellikleri, yüzey etkileşimlerinin ve mekanik özelliklerin önem arz ettiği çalışmalarda avantaj sağlayabileceği öngörülmektedir [150].

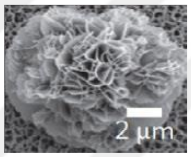
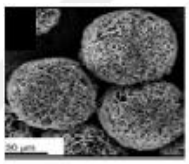
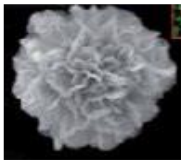
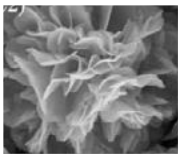
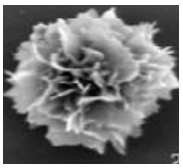
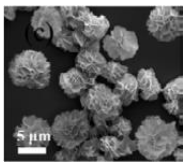
Tablo 2.11 Nanoçiçek yapısının avantaj ve dezavantajları [149]

Avantalar	**Dezavantajlar**
• Yüksek Yüzey Alanı/Hacim Oranı • Yüzey reaksiyonlarında yüksek verim • Yüksek Yük Taşıma kapasitesi • Yüksek absorpsiyon kapasitesi • Görüntülenebilirlik • Aglomerasyonu Önleme • Organik-İnorganik Madde Sentezi • Yüksek yüzey stabilitesi • Katalizör, biyosensör, ilaç taşıma sistemleri, enzim saflaştırma, biyomalzeme sentezi ve bezeri uygulama alanı	• Proses parametrelerinin hassas olması • Geometrik ve boyutsal doğruluğun eldesi zorluğu • Organik madde sentezinde yan ürün oluşabilmesi

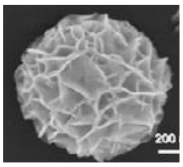
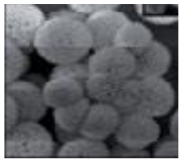
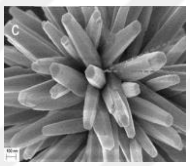
Yapılan literatür taraması göstermektedir ki çiçek benzeri mikro ve nano yapıların farklı boyutları ve çeşitleri mevcuttur [149]. Mevcut tez çalışması kapsamında dental restorasyonlarda kullanılacak dental kompozit materyallerin geliştirilmesi hedeflendiği için restoratif materyalden beklenen performans ölçütleri gözetilerek Nanoçiçek yapısının istenilen özellikleri sağlayacağı öngörülmüştür. Gerçekleştirilen sentez

çalışmaları sonucunda elde edilen Nanoçiçek morfolojileri literatürde yer alan morfolojiler ile kıyaslanmıştır. Özgün dişin yapısındaki mekanik özelliklerin ve yüzey reaksiyonlarının karşılanabileceği karakteristik özellikleri sağlayabilecek bir nanoyapı olan Nanoçiçek morfolojisine ait çeşitli alanlarda yapılan çalışmalar taranmıştır. Elde edilen sonuçlar neticesinde Nanoçiçek yapısına ait çeşitli morfolojiler tespit edilmiştir. Farklı deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen Nanoçiçek yapıları ve benzetildiği çiçek türleri Tablo2.12'de gösterilmektedir.

Tablo 2.12 Nanoçiçek yapılarına ait örnekler ve boyutları; a:gül, b:mavi top(yayla otu), c: şakayık d: ay otu, e: su çiçeği, f: sardunya, g: kartopu çiçeği, h: kadife çieçeği, ı: şevketi bostan. [150]

No	Çiçek Türü	SEM Görüntüsü	Boyut	Referans
1.			1-3 µm	[150]
2.			15-20 µm	[151]
3.			10-30 µm	[152]
4.			10-20 µm	[153]
5.			1-4 µm	[154]
6.			2-10 µm	[155]

Tablo2.12 Nanoçiçek yapılarına ait örnekler ve boyutları; a: gül, b: mavi top(yayla otu), c: şakayık d: ay otu, e: su çiçeği, f: sardunya, g: kartopu çiçeği, h: kadife çieçeği, ı: şevketi bostan. (devamı)

No	Çiçek Türü	SEM Görüntüsü	Boyut	Referans
7.			1-5 µm	[156]
8.			1-10 µm	[157]
9.			1-10 µm	[158]

Dental kompozitlere katılan destekleyici faz sisteminin optimum seviyede arttırılmasının faydalı olacağı tespit edilmiştir. Yapıya katılan organik matris kütlesinin azaltılması ile polimerizasyon büzülmesi ve aşınma direnci konularında avantaj sağlanacağı tespit edilmiştir. Restorasyon sürecinde dolgu materyali olarak kullanılan restoratiflerin dişin özgün yapısına uyum sağlaması, yüzeyde oluşacak reaksiyonlara uygun yapıda olması, mekanik beklentileri ve estetik beklentileri karşılayabilir olması araştırmacıları destekleyici faz sistemlerinde çeşitli modifikasyonlar yapmaya yöneltmiştir. Mevcut tez çalışması kapsamında dişin ve dental kompozitlerin yapısı detaylı şekilde incelenmiştir. Dişi oluşturan temel mineral olan hidroksiapatit içerikli bir dolgu materyali kullanımının avantaj sağlayabileceği tespit edilmiştir. Ostekonduktif, biyouyumlu ve biyoaktif bir mineral olan HA tozları mevcut hali ile istenilen mekanik değerlere sahip olmamasından ötürü literatürde yer alan çeşitli nanopartikül sentez yöntemleri irdelenmiştir. Bu kapsamda çeşitli nanoboyutlu morfolojiler kendi içerisinde proses verimliliği ve nihai ürün performansı açısından araştırılmıştır. Elde edilen verilen sonucunda biyomimetik yöntem ile üretimiş nanoçiçek yapısına sahip destekleyici faz sistemi üretilmesinin çeşitli avantajlar sağlayacağı tespit edilmiştir. Boyutlarına göre rod (870 nm), fusiform (150 nm)

ve petal (600nm) gibi çeşitleri bulunan Nanoçiçek morfolojisi hâlihazırda ilaç salınımı ve protein taşıma sistemlerinde başarılı şekilde kullanılmaktadır. Sahip olduğu yüksek yüzey alanı / hacim oranı sayesinde yüzeyde oluşan reaksiyonlarda maksimum verimlilik sağlamaktadır.

Benzer şekilde, antibakteriyel özelliğe de katkı sağlayan bu morfoloji yüzeyden Ca ve P iyonlarının salınmasında etkin rol almaktadır. Belirtilen tez çalışması kapsamında Nanoçiçek morfolojisine sahip biyomimetik HA tozları mikrodalga ışınlama, Sonokimyasal ve Hidrotermal sentez yöntemleri ile sentezlenmiştir. Silanlanarak Tip2 dental kompozit yapısına katılan üç farklı tozun kimyasal, fiziksel, mekanik ve mikroyapısal özellikler ilgili analizler gerçekleştirilerek tespit edilmiştir. Böylece farklı üretim yöntemlerinin ve parametrelerinin Nanoçiçek yapılı biyomimetik HA eldesine etkisi, optimum yükleme miktarları ve nihai ürünün performansı tespit edilmiştir.

3
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Mevcut tez çalışması kapsamında dental kompozitlerin destekleyici faz olarak kullanılmak üzere Nanoçiçek morfolojili biyomimetik hidroksiapatit tozları 3 farklı yöntem ile sentezlenmiştir. Böylece kimyasal çöktürme metoduna ek olarak sırasıyla mikrodalga ışınlama, Sonokimyasal ve Hidrotermal sentez yöntemleri ile üretilen HA tozları gerekli deneysel aşamaları takiben dental kompozit yapısına yüklenmiştir. Belirtilen yöntemleri ile sentezlenen nanoboyutlu HA tozları geleneksel kimyasal çöktürme metodu ile üretilen biyomimetik hidroksiapatit tozları ile fiziksel, kimyasal, mekanik ve mikroyapısal özellikler açısından kıyaslanarak performansları irdelenmiştir. Bu kapsamda gerçekleştirilmiş deneysel çalışmalar aşağıda belirtildiği gibi özetlenebilir.

- Nanoçiçek morfolojili biyomimetik hidroksiapatit tozlarının mikrodalga ışınlama, Sonokimyasal ve Hidrotermal sentez yöntemleri ile sentezlenmesi
- Sentezlenen NÇBHA tozlarının karakteristik özelliklerinin tayin edilmesi amacıyla ilgili SEM, XRD ve benzeri karakterizasyon işlemlerinin gerçekleştirilmesi
- Sentezlenen beklenen özellikleri sağlayan NÇBHA tozlarının silan esaslı modifiye ajanları ile muamele edilmesi
- Silanlanan destekleyici faz sistemlerinin mikroyapısal özelliklerinin karakterize edilip literatürdeki veriler ile kıyaslanması
- İstenen özellikleri sağlayan silanlanmış destekleyici faz sistemlerinin hazırlanan organik matrise yüklenerek dental kompozitin üretilmesi
- Üretilen dental kompozitin sertlik, basma dayanımı, eğme dayanımı, kürlenme derinliği ve polimerizasyon büzülmesi testlerinin gerçekleştirilmesi.

Gerçekleştirilen kontrollü deneyler sonunda tayin edilen optimum sentez parametrelerinin belirlenmesinin ardından, elde edilen Nanoçiçek morfolojili biyomimetik hidroksiapatit (NÇBHA) tozları dental kompozit yapısına yüklenmiş ve ilgili standartlara uygun şekilde dental kompozitin performansı analiz edilmiştir. Bu bölümde sırasıyla tez çalışması esnasında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda kullanılan sarf malzemeleri ve cihazlar tanıtılacaktır. Ardından NÇBHA tozlarının sentez

yöntemleri, Silanlanması, organik matrisin hazırlanması ve dental kompozitin üretim aşamaları açıklanacaktır. Dental kompozit materyalin üretilmesinin ardından karakterize edilmesi için gerçekleştirilen mekanik, kimyasal ve mikroyapısal analiz yöntemleri açıklanacaktır. Karakterizasyon işlemleri sonucunda elde edilen veriler Sonuçlar ve Öneriler kısmında detaylıca irdelenecektir.

3.1 Kullanılan Sarf Malzemeleri ve Cihazlar

Belirtilen tez çalışmasının ilk kısmında destekleyici faz sistemi olarak kullanılacak NÇBHA tozlarının sentezi gerçekleştirilmiştir. Dental kompozitlerde kullanılmak amacıyla sentezlenen ürünlerin sterilizasyonuna ve kullanılan sarf malzemelerinin yüksek saflıkta olmasına özen gösterilmiştir. Bu kapsamda deneysel çalışmalar esnasında kullanılan sarf malzemeleri, saflık değerleri, ürün kodları ve markaları aşağıda Tablo3.1'de belirtilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallara ekstra saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. Deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesi amacıyla kullanılmış olan makine ve teçhizat ise Tablo3.2' de marka model ve kullanım gerekçesi açıklanarak belirtilmiştir.

Tablo 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan sarf malzemeleri ve *özellikleri*

Sarf Malzemesi		Marka	CAS No	Saflık	Kullanım Gerekçesi
1.	$Ca(NO_3)_2.4H_2O$ (kalsiyumnitrattetrahidrat)	Merck	13477-34-4	≥ 99.0	NÇBHA ve sentetik vücut sıvısı (SVS) sentezinde kullanılmıştır.
2.	Diamonyum Hidrojen Fosfat $(NH4)_2HPO_4$	Acros	7783-28-0	≥ 98.0	NÇBHA ve SVS çözeltisinin hazırlanmasında fosfat kaynağı olarak kullanılmıştır.
3.	Sodyum Sülfat (Na2SO4)	Merck	7757-82-6	≥ 97.0	Sentetik Vücut Sıvısı (SVS) sentezinde kullanılmıştır.
4.	Sodyum Klorür (NaCl)	Merck	7647-14-5	≥ 99.5	Sentetik Vücut Sıvısı (SVS) eldesinde kullanılmıştır.
5.	Sodyum hidrojen karbonat ($NaHCO_3$)	Merck	144-55-8	≥ 99.0	Sentetik Vücut Sıvısı (SVS) eldesinde kullanılmıştır.
6.	Potasyum Klorür (KCl)	Merck	7447-40-7	≥ 99.5	Sentetik Vücut Sıvısı (SVS) eldesinde kullanılmıştır.
7.	Disodyum Hidrojen Fosfat Dihidrat ($Na_2HPO_4.2H_2O$)	Merck	10028-24-7	≥ 99.0	Sentetik Vücut Sıvısı (SVS) sentezinde kullanılmıştır.
8.	Magnezyum Klorür Hekza Hidrat ($MgCl_2.6H_2O$)	Merck	7791-18-6	≥ 98.0	Sentetik Vücut Sıvısı (SVS) sentezinde kullanılmıştır.
9.	Kalsiyum Klorür ($CaCl_2$)	Merck	10043-52-4	≥ 97.0	Sentetik Vücut Sıvısı (SVS) sentezinde kullanılmıştır.
10.	Etanol (CH_3CH_2OH)	Merck	64-17-5	≥ 98.0	Kimyasal reaksiyolarda elde edilecek çökeltileri yıkamak için kullanılmıştır.

Tablo 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan sarf malzemeleri ve özellikleri (devamı)

Sarf Malzemesi		Marka	CAS No	Saflık	Kullanım Gerekçesi
11.	Triaminometan $(CH_2OH)_3CNH_2$	Merck	77-86-1	≥ 98.0	Sentetik Vücut Sıvısı (SVS) sentezinde kullanılmıştır.
12.	Hidroklorikasit (HCl)	Merck	7647-01-0	≥ 97.0	Sentetik Vücut Sıvısı (SVS) sentezinde, reaksiyonun pH ayarlamasında kullanılmıştır.
13.	Asetik Asit (CH_3CO_2H)	Merck	64-19-7	≥ 99.0	Destekleyici faz sisteminin silanlanması işleminde.
14.	Amonyum Hidroksit NH4OH	Merck	1336-21-6	≥ 99.0	pH ayarlamasında kullanılmıştır.
15.	BisGMA	Aldrich	1565-94-2	≥ 98.0	Organik matris olarak kompozite yüklenmiştir.
16.	TEGDMA	Aldrich	109-16-0	≥ 95.0	Organik matris olarak kompozite yüklenmiştir.
17.	Kaforkinon (CQ)	Aldrich	10373-78-1	≥ 97.0	Fotobaşlatıcı olarak kompozit yüklenmiştir.
18.	4-EDMAB	Aldrich	10287-53-3	≥ 99.0	Fotobaşlatıcı olarak kompozit yüklenmiştir.
19.	TPO	Aldrich	75980-60-8	≥ 97.0	Fotobaşlatıcı olarak kompozit yüklenmiştir.
20.	Etilendiamintetraaseti kasit EDTA	Merck	60-00-4	≥ 99.0	Çekirdekleyici ajan olarak destekleyici faz yapısına katılmıştır.

Tablo 3.2 Deneysel çalışmalarda ve karakterizasyon işlemlerinde kullanılan makine, teçhizat ve özellikleri

Kullanılan Cihaz		Marka/Model	Kullanım Gerekçesi
1.	Etüv Fırını	JP SELECTA/ 2005141	Sentezlenen ürünlerin kurutulması amacıyla kullanılmaktadır.
2.	Vakum Etüvü	NÜVE/EV-018	SentezlenenüÜrünlerin vakum uygulanarak kurutulması amacıyla kullanılmaktadır.
3.	Sinter Fırını	PROTHERM	SentezlenenüÜrünlerin yüksek sıcaklıkta sinterlenmesi amacıyla kullanılmaktadır.
4.	Hassas Terazi	AND/GR-200	Kimyasalların hassas bir şekilde tartılabilmesi amacıyla kullanılmaktadır.
5.	Dijital Kumpas	Mitutoyo	Numune ebatlarının 0.1mm hassasiyette ölçülmesi için kullanılmıştır.
6.	Manyetik Karıştırıcı	Heıdolph Instruments/Mr Hei-Standard	Çözeltilerin karıştırılması için kullanılmaktadır.
7.	Bilyalı Değirmen	MSE Bilyalı Değirmen	Sentezlenen NÇBHA tozlarının öğütülmesi amacıyla kullanılmaktadır.
8.	Rotary Evoporatör	Buchi R300	Destekleyici faz sistemlerinin reaksiyon sonrası kurutma işlemleri için kullanılmaktadır.
9.	Ultrasonik Banyo	BANDELIN/RK512H	Yüksek frekansta ses dalgaları ile parçalama işlemi için kullanılmaktadır.
10.	pH Metre	INOLAB/ PH 730	pH ölçümünde kullanılmaktadır.

Tablo 3.2 Deneysel çalışmalarda ve karakterizasyon işlemlerinde kullanılan makine, teçhizat ve özellikleri (devamı)

Kullanılan Cihaz		Marka/Model	Kullanım Gerekçesi
11.	Homojenizatör	Bandelin UW 2200	Çözeltinin karıştırılması için kullanılmaktadır.
12.	Mekanik Karıştırıcı	WISE STIR HS-100D	Çözeltinin karıştırılması için kullanılmaktadır.
13.	Vorteks	STUART-VORTEX MIXER SA8	Kuvvetli titreşim altında karıştırma sağlanması amacıyla kullanılmaktadır.
14.	Speed Mixer	SpeedMixer DAC 150.1	Dental kompozitin üretiminde homojen karıştırma sağlanması amacıyla kullanılmaktadır.
15.	Ultra Saf Su Cihazı	ULTRA PURE WATER/DIRECT-Q 3UV	Gerekli saf suyun elde edilebilmesi amacıyla kullanılmaktadır.
16.	Blue-LED ışıklı polimerizasyon cihazı	Elipar S10, 3M ESPE	Üretilen dental kompozitlerin istenilen süre boyunca kürlenmesinde kullanılmıştır.
17.	Mikrodalga Yakma Cihazı	Anton Paar Microvawe Digestor, Multivawe Go	Mikrodalga ışınlama sentez reaksiyonlarında NÇBHA eldesi için kullanılmıştır.
18.	Hidrotermal Reaktör	Özel Üretim, 316 paslanmaz çelik 100 ml polipropilen	Hidrotermal sentez reaksiyonunda NÇBHA eldesi için kullanılmıştır.
19.	Sonikatör	İvymen System, CY-500 Homogeneizador	Sonokimyasal sentez reaksiyonlarında NÇBHA eldesi için kullanılmışıtr.
20.	Universal Çekme Cihazı	Shimadzu 100kN AGX-V	Üretilen dental kompozitlerin istenilen standarda uygun şekilde basma dayanımı ve 3 nokta eğme dayanımı testlerinin gerçekleştirilmesinde kullanılmıştır.

Tablo 3.2 Deneysel çalışmalarda ve karakterizasyon işlemlerinde kullanılan makine, teçhizat ve özellikleri (devamı)

Kullanılan Cihaz		Marka/Model	Kullanım Gerekçesi
21.	Mikrosertlik Cihazı	Bulut Makine, HVS-1000 Microhardness Tester	Üretilen dental kompozitlerin mikrosertlik değerlerinin tespitinde kullanılmıştır.
22.	Taramalı Ekeltron Mikroskobu (SEM-EDX)	Zeiss Sigma 300	Üretilen destekleyici faz sistemlerinin tane yapısı, morfoloji ve elementel analizinde kullanılmıştır.
23.	Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM)	Hitachi HighTech HT7700	Sentezlenen destekleyici faz sisteminin kristal ve nanoboyuttaki yapısının analizinde kullanılmıştır.
24.	X-Işını Kırınım (XRD) Cihazı	PANalytical Empyrean XRD	Üretilen destekleyici faz sisteminin saflıkları, mineralojik yapıları ve kristallik seviyelerinin analizi için kullanılmıştır.
25.	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi FT-IR	Spectrum One, PERKİN ELMER	Üretilen destekleyici faz sistemlerinin kurduğu kimyasal bağları tespit etmek amacıyla kullanımıştır.
26.	Termogravimetrik/ Diferansiyel Analiz(TG/DTA)	LINSEIS STA PT 1600 (TGA-DSC)	Sentezlenen destekleyici faz sistemlerine uygulanacak ısıl işlem reçetesinin çıkarılması ve yüksek sıcaklıklarda kütlede meydana gelen kayıpların tespitinde kullanılmıştır.
27.	Yüzey Alanı Ölçüm (BET) Cihazı	Micromeritics 3Flex	Sentezlenen destekleyici faz sisteminin yüzey alanı ve mikrogözenek boyutunun tespitinde kullanılmıştır.

3.2 Destekleyici Faz Sistemlerinin Sentezi

Belirtilen tez çalışmasının deneysel süreçleri üç ana kısımdan oluşmaktadır. Öncelikle istenilen Nanoçiçek morfolojisine sahip biyomimetik hidroksiapatit destekleyici faz sisteminin sentezi mikrodalga ışınlama, Sonokimyasal sentez ve hidrotermal sentez olmak üzere 3 farklı üretim metodundan faydalanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen NÇBHA tozlarının karakteristik özelliklerini kıyaslamak amacıyla geleneksel kimyasal çöktürme yöntemi ile referans grubu olan BHA tozları sentezlenmiştir. Gerekli ısıl işlem ve mikroyapısal karakterizasyon işlemlerinden sonra istenilen morfolojik özellikleri sağlayan numunelerin silan ajanıyla yüzey modifikasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise silanlanmış hidroksiapatit ile organik matris birleştirilerek Tip2 dental kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen kompozit yapısına optimum yükleme miktarı tayini testlerinde kompozitin kıvamı ve eğme dayanım değerleri göz önünde bulundurulmuştur. ISO 4049 ve ISO 10993 standartlarına uygun şekilde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda beklenen kriterleri sağlayan dental kompozitlerin ilgili fiziksel, kimyasal, mekanik ve mikroyapısal analizleri gerçekleştirilmiştir.

Belirtilen deneysel çalışmalarda izlenilen yol haritası sırasıyla aşağıda belirtilmektedir.

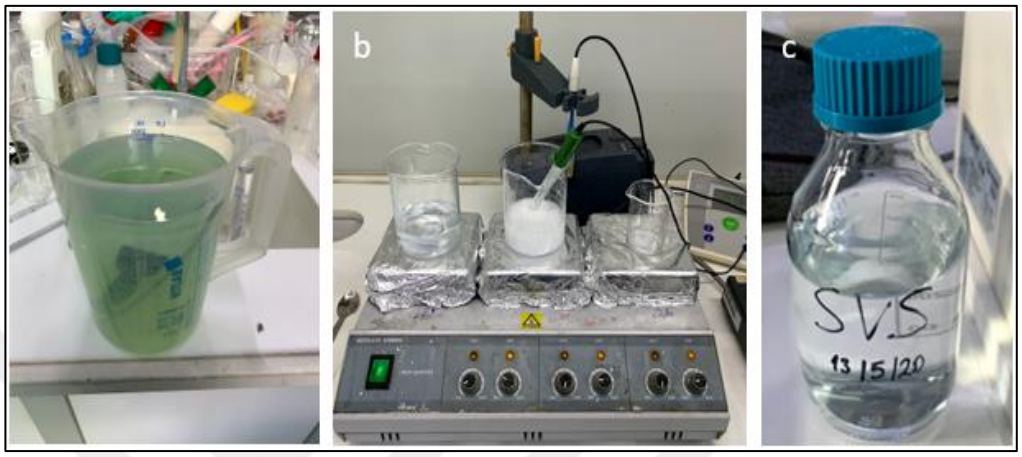
- Destekleyici faz sistemlerinin sentezlenmesi
- Sentezlenen destekleyici faz sistemlerinin silanlanması
- Organik matrisin hazırlanması
- Dental kompozitin üretilmesi
- Destekleyici faz sisteminin ve üretilen dental kompozitin karakterizasyonu

Belirtilen tez çalışması kapsamında Tip2 dental kompozit yapısına katılmak üzere Nanoçiçek morfolojili biyomimetik hidroksiapatit tozlarının farklı üretim yöntemleri ile sentezi ve silika sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda belirtilen bölümde sırasıyla kimyasal çöktürme ile destekleyici faz sistemi sentezi, mikrodalga ışınlama yöntemi ile destekleyici faz sistemi sentezi, Sonokimyasal sentez yöntemi ile destekleyici faz sistemi sentezi ve Hidrotermal sentez yöntemi ile destekleyici faz sistemi sentezi yöntemleri ile gerçekleştirilen işlem adımları açıklanacaktır.

3.3 Kimyasal Çöktürme ile Biyomimetik Hidroksiapatit Sentezi

Biyomimetik hidroksiapatit sentezi temel olarak hazırlanan anyon ve katyon çözeltilerinin sentetik vücut sıvısı (SVS) içerinde çöktürülmesi ile gerçekleştirilmektedir.

Biyouyumluluğu arttırmak amacıyla hazırlanan SVS çözeltisinde kullanılan



Şekil 3.1 SVS hazırlama süreçleri; a: kullanılan ekipmanların sterilizasyonu, b:çözelti hazırlama, c: SVS çözeltisi stok şişesi

kimyasalların yüksek saflıkta olmasına dikkat edilir. Kullanılacak sarf malzemelerin temas edeceği tüm ekipman bir gün öncesinden sterilizasyon işlemine tabi tutulmuştur. SVS hazırlanmasında izlenilen sterilizasyon işlemi ve deneysel adımlar Şekil3.1'de gösterilmektedir. İzlenilen deneysel adımlar aşağıda belirtildiği gibidir.

- SVS sentezinde kullanılacak beher, spatül, manyetik balık ve benzeri ekipman iyice yıkanır ve 2 saat süresince HCl çözeltisinde bekletilir.
- Ultra saf su ile durulanan ekipmanlar, dezenfektan özelliği olan seyreltilmiş %2'lik glutaraldehit izopropil alkol çözeltisi içerisinde 1 gece bekletilir.
- Tekrar ultra saf su ile durulanan ekipmanlar ile SVS çözeltisi hazırlanır. Başlangıçta 1500 mL ultra saf su ısıtıcılı manyetik karıştırıcıya yerleştirilir. Reaksiyon süresi boyunca sıcaklı 37 ^{0}C'de ve pH 7.4'te sahip olarak tutulur.
- Tablo 11' de belirtilen saflıkta ve miktarda kimyasal sırası ile ultra saf su içerisine katılarak çözülür.
- Ani pH dalgalanmalarını önlemek amacıyla 1M HCl ve Tris çözeltisi hazırlanır ve pH 7.4' te sabit tutulur.

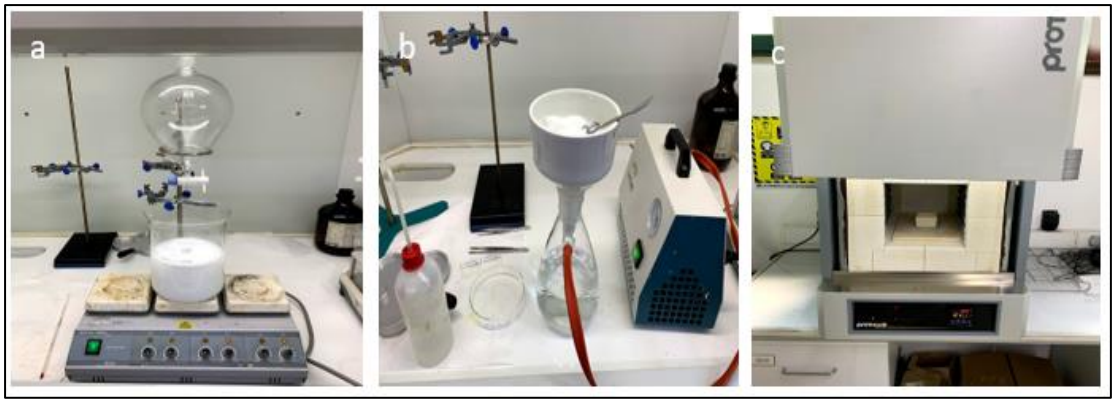
- Berrak ve renksiz SVS çözeltisi elde edildikten sonra, çözelti 2000 mL' lik balon jojeye alınır.
- SVS çözeltisi 2000 mL oluncaya kadar ultra saf su ile tamamlanır.
- Oda sıcaklığına kadar kendi ısısıyla soğuyan SVS buzdolabında 4-10 ^{0}C' de saklanır.

SVS çözeltisi hazırlanması esnasında kullanılacak çeşitli kimyasalların 1 litre için gerekli olan miktarları ve özellikleri Tablo3.3'de belirtilmektedir.

Tablo 3.3 SVS içerisindeki kimyasallar ve miktarları

Kimyasallar	**Saflık**	**Miktar (g/L)**
Sodyum Klorür NaCl	%99.5	6.547
Sodyum hidrojen karbonat $NaHCO_3$	%99.7	2.268
Potasyum Klorür KCl	%99.5	0.373
Disodyum Hidrojen Fosfat Dihidrat $Na_2HPO_4.2H_2O$	%99.5	0.178
Magnezyum Klorür Hekza Hidrat $MgCl_2.6H_2O$	%99.0	0.305
Kalsiyum Klorür $CaCl_2$	%98.0	0.278
Sodyum Sülfat Na_2SO_4	%99.0	0.071
Triaminometan $(CH_2OH)_3CNH_2$	%98.0	6.057

Vücutta yer alan sert dokuların temel minerali olan hidroksiapatit kalsiyum fosfat ailesin üye bir biyoseramiktir. Biyomimetik hidroksiapatit (BHA) sentezinde kalsiyum kaynağı olarak $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ ve fosfor kaynağı olarak $(NH_4)_2HPO_4$ kullanılır. Hidroksiapatit oluşumu esnasında gerçekleşen reaksiyon Denklem3.1'de belirtilmektedir.



Şekil 3.2 BHA sentez aşamaları; a: çözeltilerin karıştırılması, b: çökeltinin vakumlu filtrasyonu, c: sinterleme

$$10\ Ca(NO_3)_2.4H_2O + 6(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 12\ NH_4NO_3 + 8\ HNO_3 \qquad (3.1)$$

HA sentezinde Ca/P oranının 1.67'de sabit tutulmasına dikkat edilir. Reaksiyon süresince sıcaklık 37 ^{0}C'de, pH 7.4' te sabitlenir. Proses devamlılığının sağlanması için reaksiyon parametrelerine dikkat edilir. Geleneksel kimyasal çöktürme yöntemi ile SVS içerisinde üretilen BHA tozları için deneysel işlem adımları sırasıyla aşağıda belirtilmektedir.

- İlk olarak kalsiyum ve fosfor kaynakları kullanılarak çözeltiler hazırlanır. 1M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 1000 mL SVS içerisinde; 1.2M $(NH_4)_2HPO_4$ 500 mL SVS içerisinde çözülür. Reaksiyon ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 37 ^{0}C' de ve 500 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilir.
- Reaksiyon süresince pH ayarlaması yapmak amacıyla 2:1 oranında hazırlanmış SVS: NH_3 çözeltisi hazır bulundurulur ve $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ çözeltisi pH 8' e ayarlanır.
- Yaklaşık 30 dk karıştırma sonrasında $(NH_4)_2HPO_4$:SVS çözeltisi 4 mL/dk hızla $Ca(NO_3)_2.4H_2O$:SVS çözeltisine aktarılır ve nihai çözelti 1 saat süresince karıştırılır.
- Elde edilen çözelti 24 saat boyunca 37^0 C etüvde yaşlandırılır ve ardından vakumlu filtrasyona tabii tutulur.
- Filtre edilen kıvamlı çökelti 2 saat boyunca 80 ^{0}C' de kurutulur ve ardından sinter fırınında 1 saat süresince 900 ^{0}C' de kalsine edilir.
- Sinterlenmiş BHA tozları agat havanda öğütülür.

Gerçekleştirilen deneysel aşamalarda belirtilen sıcaklık, indirgenme hızı, kurutma ve sinterleme süreleri ve benzeri parametrelere uyulmasına özen gösterilmiştir. Kimyasal çötürme yoluyla BHA sentezine ait deneysel aşamalar Şekil3.2'de gösterildiği gibidir.

3.4 Mikrodalga Işınlama Yöntemi ile Nanoçiçek Biyomimetik Hidroksiapatit Sentezi

Mikrodalga ışınlama sentez yönteminde boyutları 1mm ile 1 m arasında değişen elektromanyetik dalgalar kullanılarak ışıma gerçekleştirilir. Organik maddelerin sentezinde sıkça kullanılan bu yöntemde, mikrodalga kaynağından salınan dalgalar ile malzemeler ısıtılarak kimyasal reaksiyon gerçekleştirmesi sağlanmaktadır. Endüstride ve ev tipi mikrodalga cihazlarında kullanılan 12.2 cm (2450 MHz) veya 33.3 cm (900 MHz) dalga boyu aralığındaki ışımalar sayesinde malzeme içerisindeki moleküllerde dönme ve titreme hareketleri gerçekleşir. Moleküllerin gelen ışımaları absorblaması sonucu açığa ısı enerji çıkmaktadır. Böylece geleneksel ısıtma işlemleri ile kıyaslandığı zaman ısınmanın merkezden yüzeye doğru gerçekleşmesi mikrodalga yöntemine özgü bir



Şekil 3.3 Mikrodalga Yakma Cihazı (Anton Paar Microvawe Digestor, Multivawe Go)

özelliktir. Diğer yöntemlere kıyasla 1 saniye 100C gibi çok yüksek ısıtma hızlarına sahip olması mikrodalga sentez yönteminde dikkat edilmesi gerekilen parametrelerdendir. Mevcut tez çalışması kapsamında mikrodalga Yakma Cihazı kullanılarak (Anton Paar

Microvawe Digestor, Multivawe Go) sentez işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kullanılan mikrodalga cihazına ait görsel Şekil3.3'te gösterilmektedir.

Günümüzde çeşitli nanoboyutlu organik ve inorganik materyallerin sentezinde mikrodalga cihazı kullanılmaktadır. Mikrodalga ışıma yönteminin sahip olduğu başlıca avantajlarda aşağıda belirtilmiştir. Buna ek olarak, aşırı hızlı ısınmadan dolayı yanma ve patlamalardan kaçınmak için reaksiyon süresine dikkat edilmesi önem arz etmektedir.

- Malzeme merkezinden yüzeyine doğru homojen ısıtma
- Yüksek reaksiyon hızı sayesinde zamandan tasarruf
- Kolay kullanım ve daha az ekipman ihtiyacı
- Fazla miktarda çözücüye ihtiyaç duyulmaz
- Yüksek reaksiyon reaktivitesi
- Basınç kontrolü

Mikrodalga ışınlama yöntemi ile Nanoçiçek morfolojili hidroksiapatit sentezi için gerçekleştirilen deneysel adımlar ve proses verimine etki eden parametreler aşağıda açıklanmaktadır.

Nanoçiçek yapısının eldesinde etkili olan çözücü türü, sıcaklık, pH, molarite, reaksiyon süresi ve çekirdekleyici ajan (EDTA) ilavesi gibi proses parametrelerinin optimizasyonu için kontrollü deneyler gerçekleştirilmiştir. Belirtilen deneysel çalışmalarda gözetilen kriterler Tablo 3.4' de özetlenmiştir.

Mikrodalga sentez ile gerçekleştirilen reçetelere MD kodu verilmiştir. Bu kapsamda farklı reçetelere kod isimler verilerek aralından en iyi sonuç tercih edilerek sentez işlemlerine devam edilmiştir.

Tablo 3.4 Mikrodalga ışınlama yöntemi proses parametrelerinin optimizasyonu için çalışılan reçeteler

No	Kod	İçerik	Çözücü	Sıcaklık(^{0}C)	pH	Süre (dk)	EDTA	Morfoloji
1.	MD1	1M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.6M $(NH_4)_2HPO_4$	Saf Su	100	10	20	-	Küresel
2.	MD2	1M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.6M $(NH_4)_2HPO_4$	Saf Su	100	11	25	-	Küresel
3.	MD3	1M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.6M $(NH_4)_2HPO_4$	Saf Su	100	12	30	-	Küresel
4.	MD4	1M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 1.2M $(NH_4)_2HPO_4$	Saf Su	100	12	30	1 M	Küresel
5.	MD5	0.5M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.3M $(NH_4)_2HPO_4$	Saf Su	110	12	30	0.5 M	Nanoçiçek
6.	MD6	1M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.6 $(NH_4)_2HPO_4$	SVS	100	10	20	-	Küresel
7.	MD7	0.1M $Ca(NO_3)2.4H_2O$ 0.6M $(NH_4)_2HPO_4$	SVS	100	11	25	-	Küresel
8.	MD8	0.5M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.3M $(NH_4)_2HPO_4$	SVS	100	12	30	1M	Küresel
9.	MD9	0.5M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.3M $(NH_4)_2HPO_4$	SVS	110	12	30	0.1 M	Küresel
10.	MD10	0.5M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.3M $(NH_4)_2HPO_4$	SVS	110	12	30	0.5 M	Nanoçiçek

Gerçekleştirilen kontrollü deneyler sonucunda Nanoçiçek morfolojisine en benzer yapı MD10 kodlu SVS ve EDTA içerikli reçetede elde edilmiştir. Belirtilen denemeye ait gerçekleştirilen deneysel aşamalar aşağıda belirtilmektedir.

- 0.3M $(NH_4)_2HPO_4$ çözeltisi manyetik karıştırma ile 50 ml SVS içerisinde çözülür.
- 0.5M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ ve 0.5M EDTA manyetik karıştırma ile 50 ml SVS içerisinde çözülür.
- $Ca(NO_3)_2.4H_2O$:EDTA çözeltisi 0.5M NaOH ilave edilerek pH 12'e ayarlanır.
- $(NH_4)_2HPO_4$ çözeltisi 3 dakika süresince yavaşça $Ca(NO_3)_2.4H_2O$:EDTA çözeltisine damlatılarak eklenir.
- Elde edilen nihai çözelti 1 saat boyunca karıştırılır.
- Ardından çözelti mikrodalga yakma cihazının teflon kalıplarına yerleştirilir.
- Cihazın sıcaklık rejimi 110 ^{0}C'ye 20 dakikada çıkıp sabit sıcaklıkta 30 dakika kalacak şekilde ayarlanır.
- Reaksiyon sonucunda elde edilen çözeltiye mavi bant filtre kağıdı ile vakumlu filtrasyon uygulanır.
- Elde edilen beyaz renkli toz vakumlu fırında 70 ^{0}C' de 2 saat bekletilir.
- Kurutulmuş tozlar sinter fırınında 1 saat süresince 900 ^{0}C' de kalsine edilir ve öğütülür.
- Kalsine edilmiş tozlar MD10 kodlu Nanoçiçek morfolojili biyomimetik hidroksiapatit (NÇBHA) olarak adlandırılır.

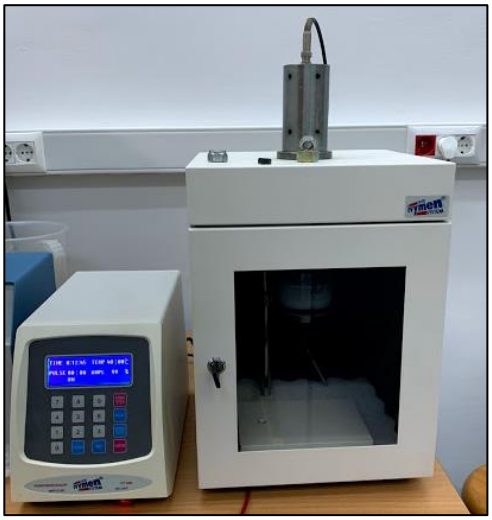
Mikrodalga sentez işlemleri esnasında homojen ve güveni bir sentez gerçekleştirilmesi amacıyla 50 ml'lik teflon kalıplar tamamen dolmayacak şekilde kullanılmıştır. Gerçekleştirilen deneysel aşamalara ait görseller Şekil3.4'te gösterilmektedir.



Şekil 3.4 Mikrodalga sentez aşamaları; a: çözeltinin teflon kaplara yerleştirilmesi, b: kapların rötara eşit uzaklıkta yerleştirilmesi, c: rotarın mikrodalga cihazına yerleştirilmesi

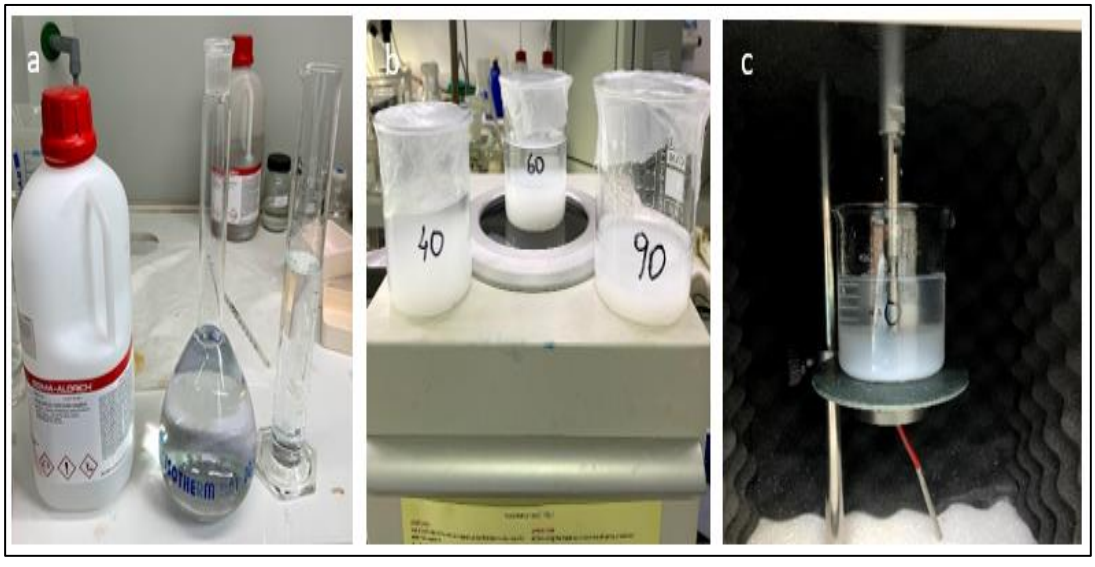
3.5 Sonokimyasal Sentez Yöntemi ile Nanoçiçek Biyomimetik Hidroksiapatit Sentezi

Sonokimyasal sentez, ultrason enerjisinin kimyasal reaksiyonlara uygulanmasıdır. Belirtilen yöntemde çözelti içerisinde yer alan kimyasalların yüksek enerjili sonikatör cihazları kullanarak ultrasonik dalgalara tabii tutulur. Sonikasyon işlemi yardımıyla çözelti içerisindeki yapıların çökelme, toparlanma, birleşme ve yönlendirilmiş büyüme işlemleri kontrollü şekilde gerçekleştirilebilir. Reaksiyon esnasında çözeltiye uygulanan akustik kavitasyonlar ile hızlı bir şekilde yüksek sıcaklıklara çıkılır. Lokal olarak yaklaşık 5000C ve 20 MPa basınç değerlerine ulaşılabilinen yöntemde kullanılan cihazın frekansı, güç değeri, kullanılan probun çapı ve reaksiyon süresi optimize edilmesi gereken parametrelerdir. Sonokimyasal sentez amacıyla kullanılan Sonikasyon cihazı Şekil3.5'te gösterilmektedir.



Şekil 3.5 Sonikasyon cihazı (İvymen System, CY-500 Homogeneizador)

Sonokimyasal sentez yöntemi ile nanoçiçek biyomimetik hidroksiapatit sentezi için çeşitli proses parametreleri değiştirilerek Nanoçiçek morfolojisinin elde edildiği reçete tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen kontrollü deneyler aşağıdaki tabloda belirtilmiş ve Sonokimyasal yöntem ile sentezlenen reçetelere S kodu verilmiştir. Sonokimyasal sentez işlemleri esnasında gerçekleştirilen deneysel çalışmalara ait görseller Şekil3.6'da gösterilmektedir. Reçete çalışmalarına ait proses parametreleri Tablo3.5'te belirtildiği gibi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6 Sonokimyasal sentez aşamaları; a: çözücülerin hazırlanması, b: reaksiyon süresine göre grupların ayrılması, c: sonikasyon işleminin gerçekleştirilmesi

Tablo 3.5 Sonokimyasal sentez yönteminde proses parametresi optimizasyon

	Kod	İçerik	Çözücü	Güç	pH	Süre (dk)	EDTA	Morfoloji
1.	S1	1M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.6M $(NH_4)_2HPO_4$	Saf Su	28 kHz 200 W	7.4	40	-	Çubuksu
2.	S2	1M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.6M $(NH_4)_2HPO_4$	Saf Su	28 kHz 200 W	7.4	60	-	Çubuksu
3.	S3	1M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.6M $(NH_4)_2HPO_4$	Saf Su	28 kHz 200 W	7.4	90	-	Çubuksu
4.	S4	0.5M $CaCl_2$ 0.3M Na_2HPO_4	Saf Su	28 kHz 200 W	7.4	40	1 M	Çubuksu
5.	S5	0.5M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.3M Na_2HPO_4	Saf Su	28 kHz 200 W	7.4	90	0.5 M	Nanoçiçek
6.	S6	1M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.6 $(NH_4)_2HPO_4$	SVS	28 kHz 200 W	7.4	40	-	Çubuksu
7.	S7	0.1M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.6M $(NH_4)_2HPO_4$	SVS	28 kHz 200 W	7.4	60	-	Çubuksu
8.	S8	0.5M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.3M $(NH_4)_2HPO_4$	SVS	28 kHz 200 W	7.4	90	1M	Çubuksu
9.	S9	0.5M $CaCl_2$ 0.3M Na_2HPO_4	SVS	28 kHz 200 W	7.4	40	0.1 M	Çubuksu
10.	S10	0.5M $CaCl_2$ 0.3M Na_2HPO_4	SVS	28 kHz 200 W	7.4	90	0.5 M	Nanoçiçek

Gerçekleştirilen sentez çalışmalarının ardından elde edile SEM görüntüleri doğrultusunda saf suda çözülmüş ve 90 dk sonikasyona tabii tutulmuş S5 kodlu reçetede Nanoçiçek yapısına yakın hidroksiapatit tozları elde edilmiştir. Belirtilen reçete için gerçekleştirilmiş deney aşamaları aşağıda belirtilmiştir.

- 0.5M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ ve 0.5M EDTA manyetik karıştırma ile 100 ml Saf Su içerisinde çözülür.
- 0.3M $(NH_4)_2HPO_4$ çözeltisi manyetik karıştırma ile 100 ml Saf Su içerisinde çözülür.
- $Ca(NO_3)_2.4H_2O$:EDTA çözeltisi 0.5M NaOH ilave edilerek pH 7.4'e ayarlanır.
- $(NH_4)_2HPO_4$ çözeltisi yavaşça $Ca(NO_3)_2.4H_2O$:EDTA çözeltisine damlatılarak eklenir.
- Elde edilen nihai çözelti 28 kHz frekansta 200 W güç üreten sonikatör yardımıyla 90 dakika süresince reaksiyona tabii tutulur.
- Reaksiyon sonucunda elde edilen çözeltiye mavi bant filtre kağıdı ile vakumlu filtrasyon uygulanır.
- Elde edilen beyaz renkli toz vakumlu fırında 80 ^{0}C' de 2 saat bekletilir.
- Kurutulmuş tozlar sinter fırınında 1 saat süresince 900 ^{0}C' de kalsine edilir ve öğütülür.
- Kalsine edilmiş tozlar S5 kodlu Nanoçiçek morfolojili hidroksiapatit (NÇHA) olarak adlandırılır.

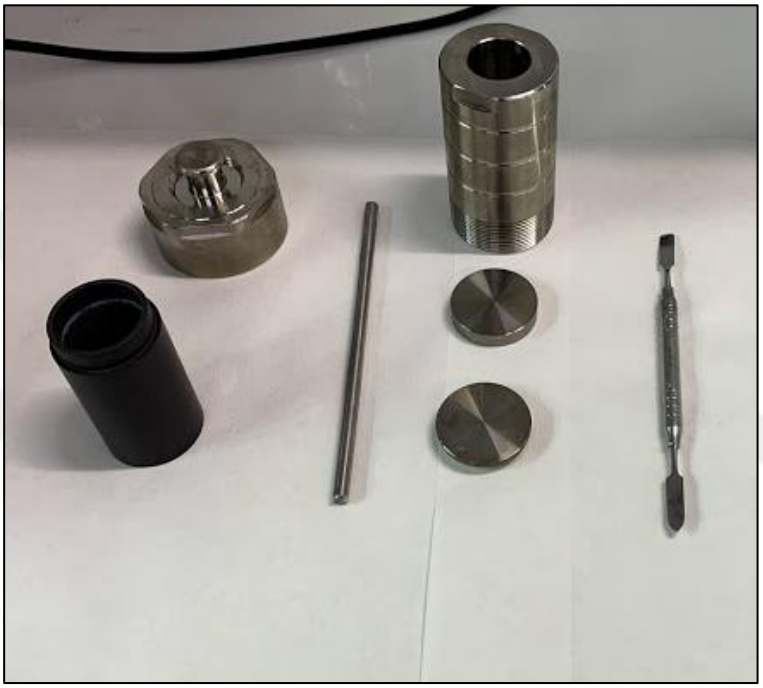
3.6 Hidrotermal Sentez Yöntemi ile Nanoçiçek Biyomimetik Hidroksiapatit Sentezi

Hidrotermal veya diğer adıyla solvotermal sentez sabit sıcaklık ve basınçta sulu çözeltiden kristalize edilmesi işlemidir. Çözücü olarak su kullanılması durumda Hidrotermal yöntem olarak adlandırılan bu teknikte belirli bir sıcaklığa ısıtılmış çözeltide malzemeler çözülür. Ardından çözelti genellikle 316 paslanmaz çelikten yapılmış otoklav içerisindeki teflon kalıba yerleştirilir. Otoklav olarak adlandırılan bu basınç kabı sayesinde reaksiyon dış etkenlerden izole biçimde gerçekleşir.

- Kolay uygulanabilir olması ve fazla ekipmana ihtiyaç duymaması
- Reaksiyonun sabit basınç ve sıcaklıkta gerçekleşmesi
- Reaksiyonun dış etkenlerden izole şekilde gerçekleşmesi
- Yönlendirilmiş tane oluşumu ve büyümesine elverişli olması
- Kararlı olmayan kristal fazların oluşumuna elverişli olması
- Elde edilen tozların kristalitesinin yüksek olması

- Aglomerasyon ve safsızlık oluşumunu azaltması
- Nanoboyutlu partikül sentezine elverişli olması

Hidrotermal sentez yönteminde reaksiyon süresi, sıcaklık, pH ve çözelti molaritesi gibi proses parametrelerine dikkat edilmesi gerekir. Bu kapsamda, mevcut tez çalışması süresince Nanoçiçek morfolojisini elde etmek amacıyla çeşitli reçeteler geliştirilmiştir. Gerçekleştirilen denemeler aşağıdaki Tablo3.6'da HT (hidrotermal) kodu ile belirtilmiştir. Deneysel çalışmalar esnasında kullanılan Hidrotermal reaktör, teflon kalıp ve ekipmanlar Şekil3.7'de gösterilmektedir.



Şekil 3.7 Hidrotermal reaktör, teflon kalıp ve parçaları

Gerçekleştirilen sentez çalışmalarının ardından elde edilen HA tozlarının SEM görüntüleri doğrultusunda optimum Nanoçiçek yapısı SVS'de çözülmüş ve 190 ^{0}C' de 5 saat reaksiyona tabii tutulmuş HT14 kodlu reçetede elde edilmiştir. Belirtilen reçete için gerçekleştirilmiş deney aşamalarında aşağıda adımlar izlenmiştir.

- 0.08M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ ve 0.08M EDTA manyetik karıştırma ile 20 ml SVS içerisinde çözülür.
- 0.0479M Na_2HPO_4çözeltisi manyetik karıştırma ile 20 ml SVS içerisinde çözülür.
- $Ca(NO_3)_2.4H_2O$:EDTA çözeltisi 0.5M NaOH ilave edilerek pH 12'ye ayarlanır.

- Na_2HPO_4 çözeltisi $Ca(NO_3)_2.4H_2O$:EDTA çözeltisine yavaşça 3 dakika boyunca damlatılarak eklenir.
- Nihai çözeltinin sıcaklığı 60 ^{0}C'de sabitlenir ve 30 dakika boyunca karıştırılır.
- Ardından çözelti paslanmaz çelik otoklav içerisindeki teflon kalıba yerleştirilir ve 190 ^{0}C' de 5 saat süresince Hidrotermal reaksiyon gerçekleştirilir.
- Reaktör kendi ısısı ile oda sıcaklığına kadar soğutulur. Elde edilen beyaz kıvamlı çözelti saf su ile birkaç kez yıkanır.
- Reaksiyon sonucunda elde edilen çözelti mavi bant filtre kağıdı ile vakumlu filtrasyona tabii tutulur.
- Elde edilen beyaz renkli toz vakumlu fırında 60 ^{0}C' de 24 saat süresince kurutulur.
- Kurutulmuş tozlar sinter fırınında 1 saat süresince 900 ^{0}C' de kalsine edilir ve öğütülür.
- Kalsine edilmiş HT14 kodlu tozlar Nanoçiçek morfolojili biyomimetik hidroksiapatit (NÇBHA) olarak adlandırılır.

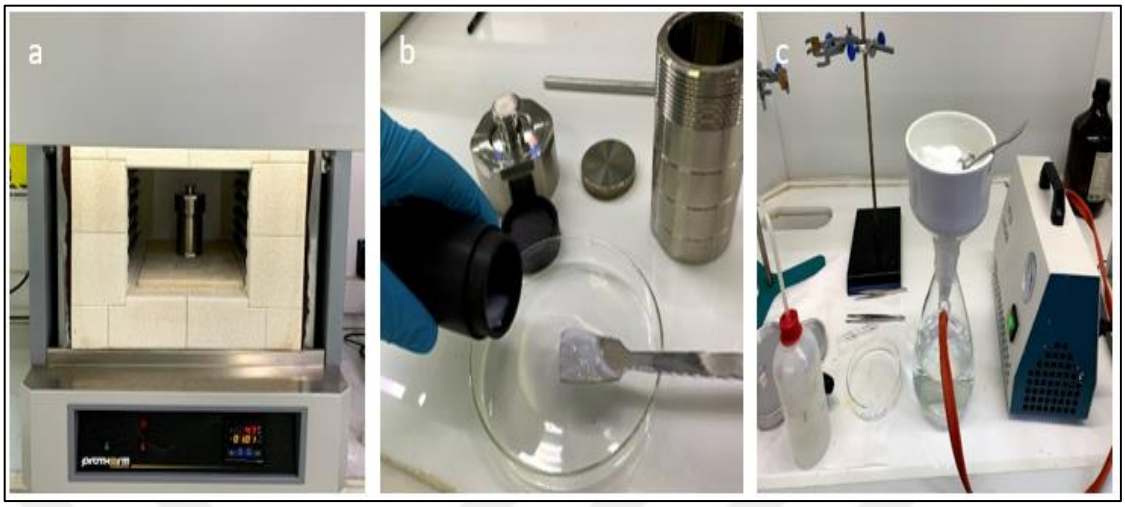
Tablo 3.6 Hidrotermal sentez yönteminde proses parametrelerini optimize etmek için hazırlanan reçeteler

No	Kod	İçerik	Çözücü	pH	Sıcaklık(^{0}C)	Süre (saat)	EDTA	Morfoloji
1.	HT1	1M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.6M Na_2HPO_4	Saf Su	10	180	12	1M	İğnemsi
2.	HT2	1M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.6M Na_2HPO_4	Saf Su	11	180	12	1M	İğnemsi
3.	HT3	1M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.6M Na_2HPO_4	Saf Su	12	180	12	1M	Çiçek benzeri

Tablo 3.6 Hidrotermal sentez yönteminde proses parametrelerini optimize etmek için hazırlanan reçeteler (devam)

No	Kod	İçerik	Çözücü	pH	Sıcaklık(^{0}C)	Süre (saat)	EDTA	Morfoloji
4.	HT4	0.5M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.3M Na_2HPO_4	Saf Su	12	170	18	0.5M	İğnemsi
5.	HT5	0.5M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.3M Na_2HPO_4	Saf Su	12	180	5	0.5M	Çiçek benzeri
6.	HT6	0.5M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.3M Na_2HPO_4	Saf Su	12	190	5	0.5M	Çiçek benzeri
7.	HT7	0.08M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.068M Na_2HPO_4	Saf Su	12	190	5	0.08M	Çiçek benzeri
8.	HT8	1M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.6M Na_2HPO_4	SVS	12	190	5	1M	İğnemsi
9.	HT9	1M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.6M Na_2HPO_4	SVS	12	190	5	1M	İğnemsi
10.	HT10	1M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.6M Na_2HPO_4	SVS	12	190	5	1M	Çiçek benzeri
11.	HT11	0.5M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.3M Na_2HPO_4	SVS	12	190	5	0.5M	İğnemsi
12.	HT12	0.5M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.3M Na_2HPO_4	SVS	12	190	5	0.5M	Çiçek benzeri
13.	HT13	0.5M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.3M Na_2HPO_4	SVS	12	190	5	0.5M	Çiçek benzeri
14.	HT14	0.08M $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ 0.068M Na_2HPO_4	SVS	12	190	5	0.08M	Nanoçiçek

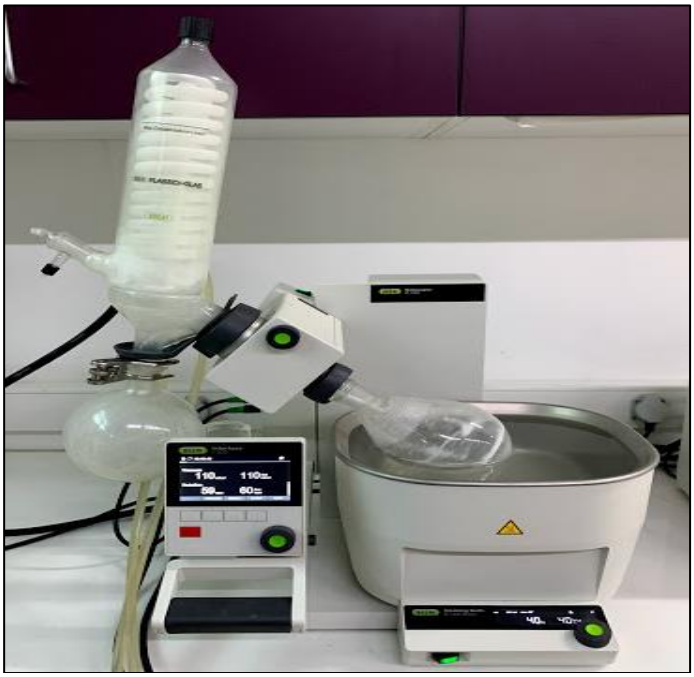
Gerçekleştirilen hidrotermal sentez çalışmaları esnasında izlenilen aşamalara ait görseller Şekil3.8’ de gösterilmektedir.



Şekil 3.8 Hidrotermal sentez aşamaları; a: reaktörün sinter fırınına yerleştirilmesi, b: reaksiyon sonrası elde edilen çökeltinin çıkarılması, c: vakumlu filtrasyon işlemi

3.7 Silika Sentezi

Mevcut tez çalışması kapsamında üretilmiş Tip2 dental kompozitlerde destekleyici faz sistemi olarak kullanılmak üzere silika sentezi gerçekleştirilmiştir. Ticari kullanımı olan kollodial silika çözeltisi Ludox HS-40’dan silika tozları elde edilmiştir. Gerçekleştirilen



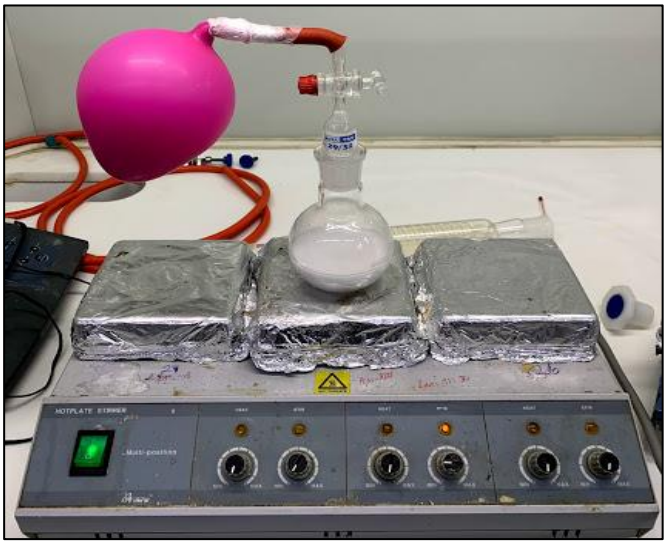
Şekil 3.9 Döner buharlaştırıcı; rotary evoporatör cihazı (Buchi R300)

deneysel aşamalar aşağıda belirtildiği gibidir. Silika çözeltisinin kurutulması için kullanılan rotary evaporatörüne ait görsel Şekil3.9' da gösterilmektedir.

- Rotary evaporatörün 250 mL'lik cam haznesine 100 mL kollodial silika çözeltisi yerleştirilir.
- Kurutma işlemi süresince sıcaklık kademeli olarak 160 ^{0}C' den 40 ^{0}C' e düşürülür. Sıcaklık 40 ^{0}C' e sabitlendikten sonra 3 saat süresince kurutmaya devam edilir.
- Kuruyan silika tozları 24 saat süresince Bilyalı değirmen yardımıyla mekanik olarak öğütülür.
- Öğütülen tozlar 250 mesh'lik elekten geçirilir ve destekleyici faz olarak kullanılır.

3.8 Destekleyici Faz Sisteminin Silanlanması

Destekleyici faz sistemlerinin yüzeyinde bulunan –OH grupları organik matris içerisinde homojen dağılmasını ve güçlü şekilde bağlanmasını engeller. Destekleyici faz ile organik matris arasında adezyon bağlarının güçlendirilmesi ve destekleyici fazı hidrofilik yapıdan hidrofobik yapıya yönlendirmek amacıyla silanlama gibi yüzey modifikasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Organosilan moleküllerinde ($R_nSiX_{(4-n)}$) yer alan metoksisilan ve metakrilat fonksiyonel grupları mevcuttur. Reaktivitesi yüksek olan bu gruplar sırasıyla hidroliz, kondenzasyon, H bağı ve kovalent bağ oluşumu aşamalarından geçerek inorganik faz ve organik matris ile etkileşime girer.



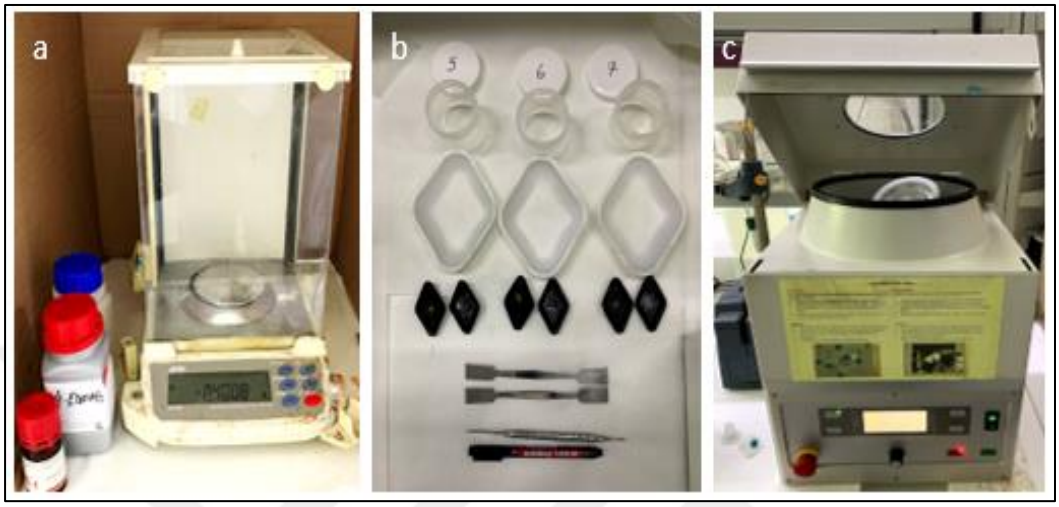
Şekil 3.10 HA tozlarının azot atmosferinde silan ile muamele edilmesi

Metoksisilan grupları destekleyici faz ile, metakrilat grupları ise organik matris ile reaksiyona girer ve belirtilen iki fazın birbiri içinde daha homojen şekilde tutunmalarını sağlar. Dental kompozitlerde kullanılan destekleyici faz sistemlerinin silanlanmasında su emilimi ve çözünürlük değerlerine olumlu katkı yapması ve adezyon mekanizmasını güçlendirmesi sebebiyle 3-metakriloksipropiltrimetoksi silan (MPTMS-A174) silanlama ajanı olarak sıkça kullanılmaktadır. Destekleyici faz sistemlerinin Silanlanması işlemleri esnasında takip edilen deneysel aşamalar aşağıda belirtilmektedir. Azot atmosferinde gerçekleştirilen silanlama işlemine ait görsel Şekil3.10' da gösterilmektedir.

- Deneysel adımlar yüksek saflıkta azot gazı ortamında gerçekleştirilir.
- 100 mL'lik saf su:aseton (70:30) çözeltisi manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılır.
- Çözeltinin içerisine 1mL A-174 eklenir ve karıştırmaya devam edilir.
- Silanlanma uygulanacak destekleyici faz sistemleri (NÇBHA veya Silika) hassas terazi 10g olarak tartılır ve tozların ince taneli olmasına dikkat edilir.
- Çözeltiye eklenen destekleyici faz sistemleri 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda azot ortamında karıştırılır.
- Elde edilen kıvamlı çözelti vakumlu filtrasyona tabii tutulur ve aseton ile birkaç kez yıkanır.
- Silanlanmış destekleyici faz sistemleri rotary evaporatörün cam haznesine yeteri kadar saf su ilave edilerek yerleştirilir.
- Kurutma işlemi süresince sıcaklık kademeli olarak 160 ^{0}C' den 40 ^{0}C' e düşürülür. Sıcaklık 40 ^{0}C' e sabitlenir ve kuruma gerçekleşene kadar beklenilir.
- Kurumuş tozlar agat havanda öğütülür ve silanlanmış destekleyici faz sistemi olarak adlandırılır.

3.9 Organik Matrisin Hazırlanması

Günümüzde klinik beklentileri karşılamak amacıyla metakrilat esaslı monomerler organik faz olarak sıkça kullanılmaktadır. Belirtilen tez çalışması kapsamında organik matris olarak ticari kullanıma sahip olan BisGMA ve TEGDMA kullanılmıştır. Yapılan



Şekil 3.11 Organik matrisin hazırlanması; a: BisGMA, TEGDMA, CQ, TPO ve 4-EDMAB hassas terazi ile tartılır, b: tartılan bileşenler kaplara yerleştirilir, c: yüksek hızlı karıştırıcıda karıştırma gerçekleştirilir

literatür taramaları sonucunda inorganik faz oranın %60-85 aralığında olmasına dikkat edilerek organik matris içerisine eklenecek destekleyici faz sistemleri kontrollü denemeler sonucunda tayin edilmiştir. Belirtilen aşama içerisinde gerçekleştirilen organik matris ve Fotobaşlatıcı olarak kullanılan CQ, TPO ve 4-EDMAB bileşenlerinin hazırlanması esnasında izlenen deneysel adımlar aşağıda belirtilmiştir. Deneysel çalışmalara ait görseller Şekil3.11'de gösterilmektedir.

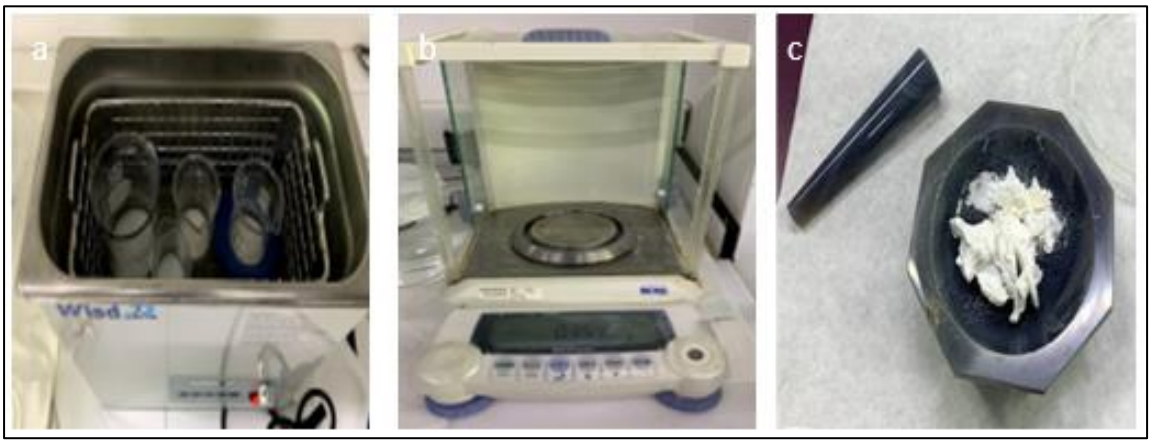
- Tartım işlemleri gerçekleştirilmeden 1 saat önce BisGMA ve TEGDMA 37 ^{0}C ' deki etüve yerleştirilerek ön ısıtma işlemi gerçekleştirilir.
- Yeterli miktarda BisGMA ve TEGDMA hassas terazi ile tartılır ve karıştırma için Speedmixer cihazının kabına yerleştirilir.
- Üretilecek dental kompozitin mavi ışık fotokürleme cihazı ile kürlenebilmesi için CQ, TPO ve 4-EDMAB isimli fotobaşlatıcılar bileşimsel oranlarına sadık kalınacak şekilde hassas terazi ile tartılır.

- Organik fazlar ile fotobaşlatıcılar aynı kap içerisine yerleştirilir ve 2000 rpm de 5 dakikalık periyotlar halinde 3 kez kuvvetli karıştırmaya tabii tutulur. Elde edilen karışım organik matris olarak adlandırılır.

3.10 Dental Kompozit Üretimi

Silanlanmış destekleyici faz sistemleri organik matris yapısına katılmadan önce ultrasonik banyoda aseton ile muamele edilir. Yeterince kuruyan destekleyici faz sistemi tozları agat havanda tekrar öğütülür ve hassas terazi ile tartılarak yeterli miktarları tartım kabına yerleştirilir. Belirtilen ön hazırlık işlemleri Şekil3.12' de gösterilmektedir.

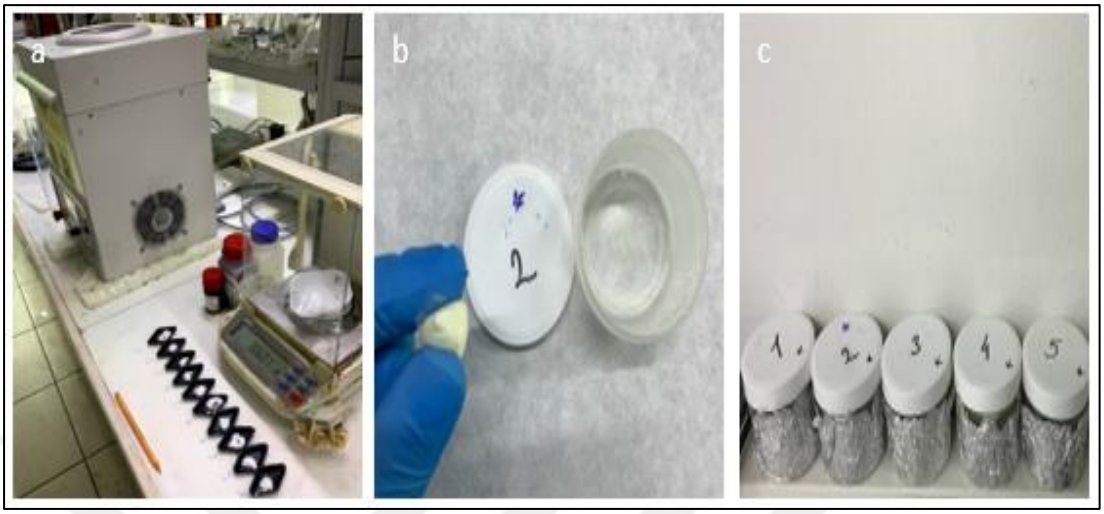
Dental kompozit üretiminde klinik beklentilerin karşılanması amacıyla işlenebilirlik,



Şekil 3.12 Dental kompozit hazırlanması; a: destekleyici faz sisteminin asetonla muamelesi, b: hassas terazi, c: agat havanda öğütme

yapışkanlık, eğme dayanımı, renk ve opaklık benzeri çeşitli kriterlerin sağlanması zorunluluğu mevcuttur. Üretilen dental kompozit yapısında yüklenecek optimum destekleyici faz miktarı belirtilen kriterler gözetilerek oluşturulmuştur. Kıvam ve işlenebilirlik özellikleri açısından kabul edilebilir öngörülen numunelerin eğme dayanımı testleri ISO 4049 standardına uygun şekilde gerçekleştirilmiştir. Böylece, öncelikle geleneksel kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak üretilen BHA tozlarının Tip2 dental kompozit yapısına optimum yükleme miktarı tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen yükleme miktarı tayini çalışmaları ve sonuçları Tablo3.7' de gösterilmektedir. Dental kompozitler üretilirken gerçekleştirilen deneysel aşamalar Şekil3.13' te gösterilmektedir.

Gerçekleştirilen deneyler sonucunda maksimum eğme dayanımı destekleyici faz sisteminin %3'ünün BHA dan oluştuğu 1 numaralı reçetede elde edilmiştir. Ancak Tip2 dental kompozitlerde kullanılması amaçlanan mevcut reçete çalışmalarında öncelikli



Şekil 3.13 Dental kompozitlerin üretimi; a: hassas terazi ile ölçülen tozların kademeli eklenmesi, b: kompozitlerin kıvamının kontrolü, c: kompozitlerin ışık geçirmeyecek şekilde stoklanması

hedef yapıya maksimum biyoaktif BHA yüklenmesidir. Bu doğrultuda elde edilen veriler sonucunda biyouyumluluğun arttırılması ve sentezlenmiş Nanoçiçek morfolojili BHA tozlarının etkisinin geleneksel yöntemle daha sağlıklı bir şekilde kıyaslanması amacıyla %30 yükleme miktarı optimum değer olarak tayin edilmiştir. Bu kapsamda destekleyici faz sisteminin %30'unun sırasıyla BHA; MD10 kodlu mikrodalgada sentezlenmiş NÇBHA, S5 kodlu Sonokimyasal yöntem ile sentezlenmiş NÇHA ve HT14 kodlu Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş NÇBHA tozlarından oluştuğu destekleyici faz sistemleri hazırlanmıştır. Dental kompozitlerin üretiminde izlenen deneysel adımlar aşağıda özetlenmiştir.

- Hazırlanan organik matris ultrasonik su banyosunda 40°C'de 10 dk bekletilir
- Destekleyici faz sistemi ağırlıkça %66.5 olacak şekilde hassas terazi ile tartılır.
- Tartılan destekleyici faz sistemi kademeli olarak her defasında 0.1g olacak şekilde organik matrise yüklenir ve 2000 rpm'de 1 dakika süresince karıştırılarak destekleyici fazın matriste dağılması sağlanır.
- Destekleyici faz sistemlerinin (BHA/Silan, Silika/Silan) kademeli olarak organik matrise yüklenmesi ile dental kompozit üretilmiş olur.

- Üretilen dental kompozit 5 dakika süresince 200 rpm'de karıştırılır ve ardından ultrasonik su banyosunda 10 dakika süresince bekletilir.
- Üretilmiş dental kompozit ışık geçirmeyen kaplarda muhafaza edilir.

Tablo 3.7 Dental kompozit yapısına yüklenecek BHA miktarı optimizasyonu

No	Kod	Organik Faz	İnorganik Faz	Foto-başlatıcı	Renk	Kıvam	Eğme Dayanımı(MPa)
1.	%3 BHA	BisGMA TEGDMA	BHA/Silan Silika Silan	CQ, TPO, 4-EDMAB	Sarı	Aşırı Yoğun	62,13
2.	%5 BHA	BisGMA TEGDMA	BHA/Silan Silika Silan	CQ, TPO, 4-EDMAB	Sarı	Aşırı Yoğun	56,21
3.	%6 BHA	BisGMA TEGDMA	BHA/Silan Silika Silan	CQ, TPO, 4-EDMAB	Sarı	Yoğun	41,68
4.	%10 BHA	BisGMA TEGDMA	BHA/Silan Silika Silan	CQ, TPO, 4-EDMAB	Krem	Yoğun	44,74
5.	%20 BHA	BisGMA TEGDMA	BHA/Silan Silika Silan	CQ, TPO, 4-EDMAB	Krem	Yoğun	40,09
6.	%30 BHA	BisGMA TEGDMA	BHA/Silan Silika Silan	CQ, TPO, 4-EDMAB	Krem	Yoğun	52,81
7.	%35 BHA	BisGMA TEGDMA	BHA/Silan Silika Silan	CQ, TPO, 4-EDMAB	Krem	Yoğun	40,1
8.	%40 BHA	BisGMA TEGDMA	BHA/Silan Silika Silan	CQ, TPO, 4-EDMAB	Kırık Beyaz	Akışkan	52,57
9.	%50 BHA	BisGMA TEGDMA	BHA/Silan Silika Silan	CQ, TPO, 4-EDMAB	Beyaz	Akışkan	41,76

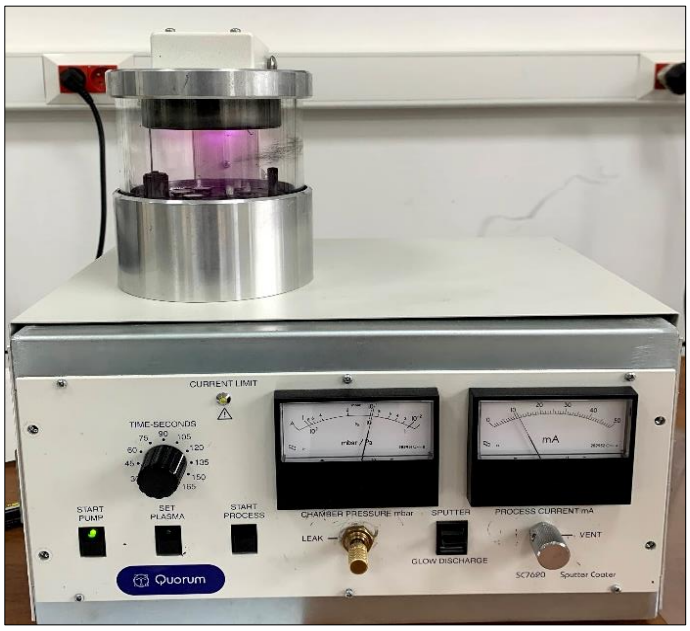
4
KARAKTERİZASYON VE DEĞERLENDİRME

4.1 Destekleyici Faz Sisteminin Karakterizasyon ve Değerlendirmesi

Mevcut tez çalışması kapsamında sentezlenen destekleyici faz bileşenlerinin morfolojik, kristalografik ve karakteristik özellikleri bu kısımda irdelenmiştir.

4.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), numuneye gönderilen elektron demetlerinin yüzeydeki atomlar ile etkileşerek malzemenin morfolojik, topografik ve kimyasal yapısı ile ilgili bilgi edinmemize yardımcı olur. Yüksek büyütmelere çıkılması durumunda mikron altı boyutlarda görüntü alınarak nanoboyutlu morfolojiler tespit edilebilmektedir. Mevcut tez çalışması kapsamında hedef Nanoçiçek morfolojisinin tespiti amacıyla sıkça SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen her reçeteden sonra uygun şekilde hazırlanan numuneler SEM analizi için ilgili merkeze iletilmiştir. Numunelerin iletkenliğinin arttırılması amacıyla analiz öncesinde, saçtırma ile biriktirme prensibiyle



Şekil 4.1 SEM numunelerinin Au-Pb kaplanması, Quorum SC7620- Mini Sputter Coater/Glow Discharge System

çalışan Magnetron Sputter cihazı ile 20-30 nm kalınlığında altın paladyum (Au-Pb) kaplanmıştır. Kaplamanın homojen şekilde gerçekleştirilmesine özen gösterilmesi elde edilen görüntü kalitesinde etkili olduğu tespit edilmiştir. Analiz esnasında enerji seviyesi görüntü eldesine göre 7-10 kV arasında optimize edilmiştir. Numunelerin Au-Pb kaplanmasına dair görüntü Şekil4.1' de belirtilmektedir. Kaplaması gerçekleştirilen numunelerin çoklu numune tutucuya yerleştirilerek SEM cihazına konumlandırılmasına dair görüntü Şekil4.2' de belirtilmektedir.



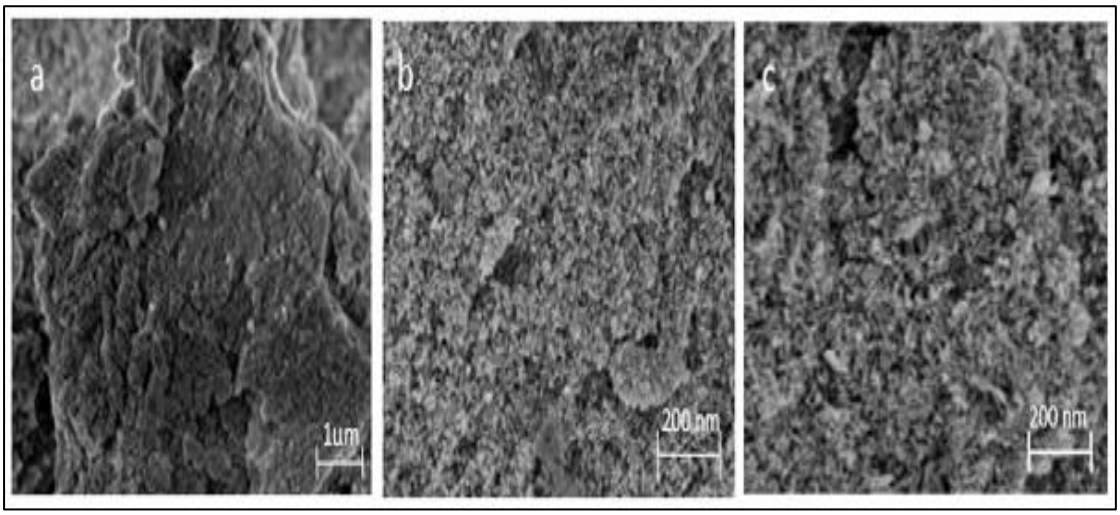
Şekil 4.2 SEM analizinin gerçekleştirildiği Taramalı Ekeltron Mikroskobu cihazı (SEM-EDX, Zeiss Sigma 300)

Gerçekleştirilen sentez çalışmaları sonucunda Nanoçiçek morfolojisine yakın yapıların eldesi gerçekleştirilmiştir. Morfoloji çalışmalarında elde edilen yapının analizinde en sık kullanılan yöntem SEM analizidir. Bu sebeple mevcut tez çalışmasının farklı yöntemler ve proses parametreleri ile üretilen HA tozlarının SEM analizleri detaylıca irdelenmiştir. Böylece, elde edilen morfolojik yapıların hangi parametreye bağlı olduğunun anlaşılması hedeflenmiştir. Bilindiği üzere HA molekülleri düzensiz dağılıma sahip poroz bir

yapılıdırlar. Literatürde yapılan çalışmalar BHA tozlarının kimyasal çöktürme ile sentezlenen HA tozlarından daha küçük tane boyutlarında ve düzgün dağılıma sahip olabileceğini göstermektedir [159].

Mikrodalga Sentez Yöntemine Ait SEM Analizleri

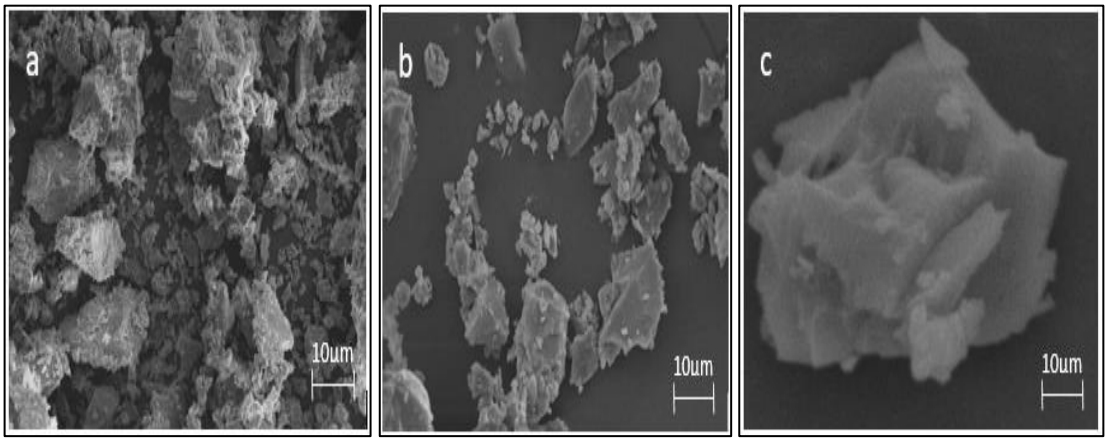
Mikrodalga sentez çalışmasının ilk denemelerinde kalsiyum ve fosfat kaynakları yüksek molaritede saf su ve SVS içerisinde çözündürülerek HA tozları sentezlenmiştir. İlk denemelerde elde edilen SEM görüntüleri Şekil4.3' te gösterilmektedir. Elde edilen görüntüler sonucunda reçete çalışmaları geliştirilmiş ve daha düşük molaritede sentezler gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.



Şekil 4.3 Mikrodalga sentez çalışması SEM görüntüleri; a: x10.000, b: x20.000, c: x30.000 büyütme

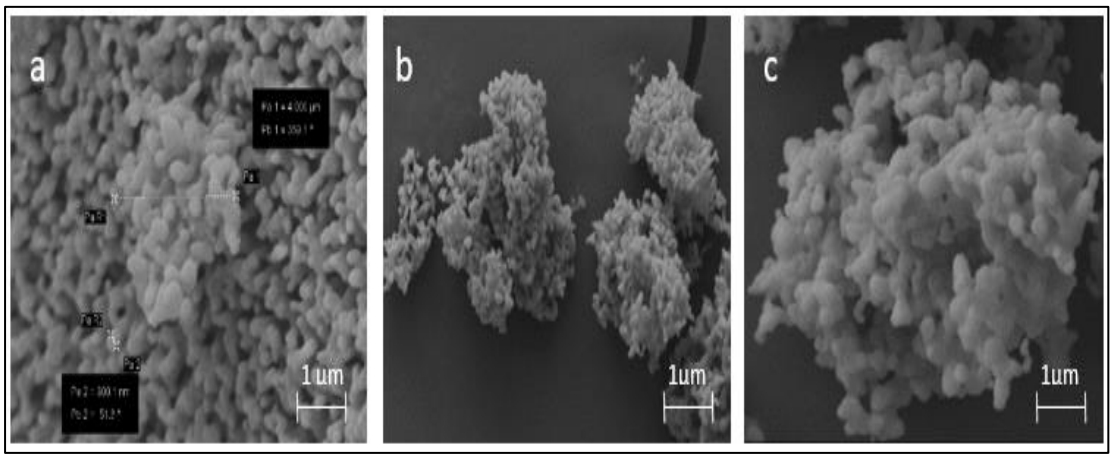
Mikrodalga sentez yönteminde kalsiyum ve fosfor kaynakları, molarite, sıcaklık, pH, reaksiyon süresi, çözücü türü ve çekirdekleyici ajan ilavesi proses parametrelerini oluşturmaktadır. İlk yapılan deneme sonucunda elde edilen SEM görüntülerinden yola çıkılarak molarite azaltılmış, 20 dakika olan reaksiyon süresi 30 dakikaya çıkarılmıştır.

Belirtilen kondisyonda gerçekleştirilen reçetelere ait SEM görüntüleri Şekil4.4'te gösterilmektedir.



Şekil 4.4 Mikrodalga sentez çalışmasına ait SEM görüntüleri; a:x1.000, b:x5.000, c: x40.000 büyütme

Gerçekleştirilen deneme sonrasında yapının süngerimsi bir yapıdan daha küçük taneli ve dallanmaların oluşmaya başladığı tespit edilmiştir. Belirtilen denemenin ardından reçetede çeşitli geliştirmeler gerçekleştirilmiştir. Biyouyumluluğu arttırma amacıyla kimyasallar SVS içerisinde çözündürülmüş ve çekirdekleyici ajan ilavesi gerçekleştirilmiştir.

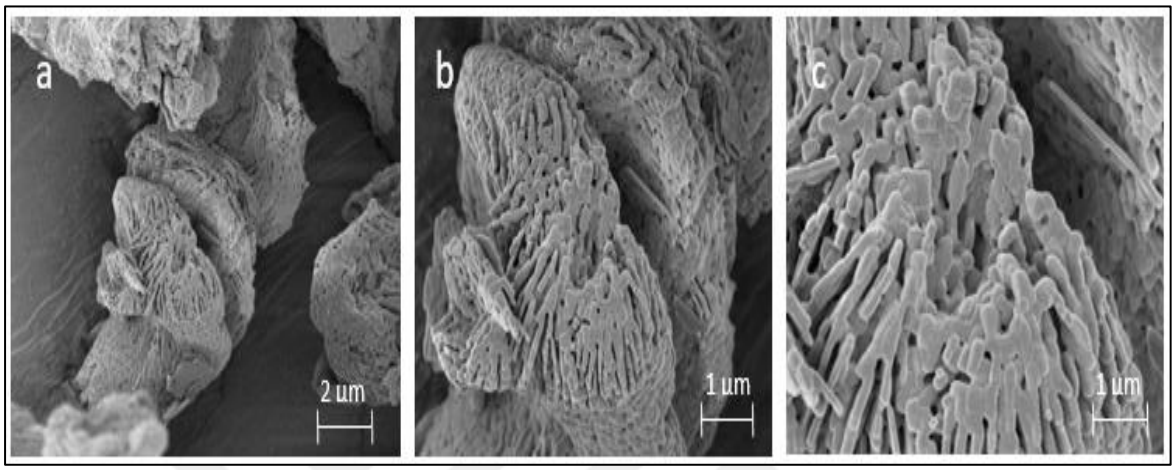


Şekil 4.5 Mikrodalga sentez ile üretilen NÇBHA tozlarına ait SEM görüntüleri; a:x10.000, b:x20.000, c:x25.000 büyütme

Böylece daha homojen dağılmış, Nanoçiçek morfolojisi olarak kabul edilebilecek seviyede dallantılı ancak küresel bir morfoloji elde edilmiştir. Mikrodalga yöntemi ile sentezlenmiş, Nanoçiçek yapılı biyomimetik hidroksiapatit tozlarının optimize edilmiş reçetesine ait SEM görüntüleri Şekil4.5'te gösterilmektedir.

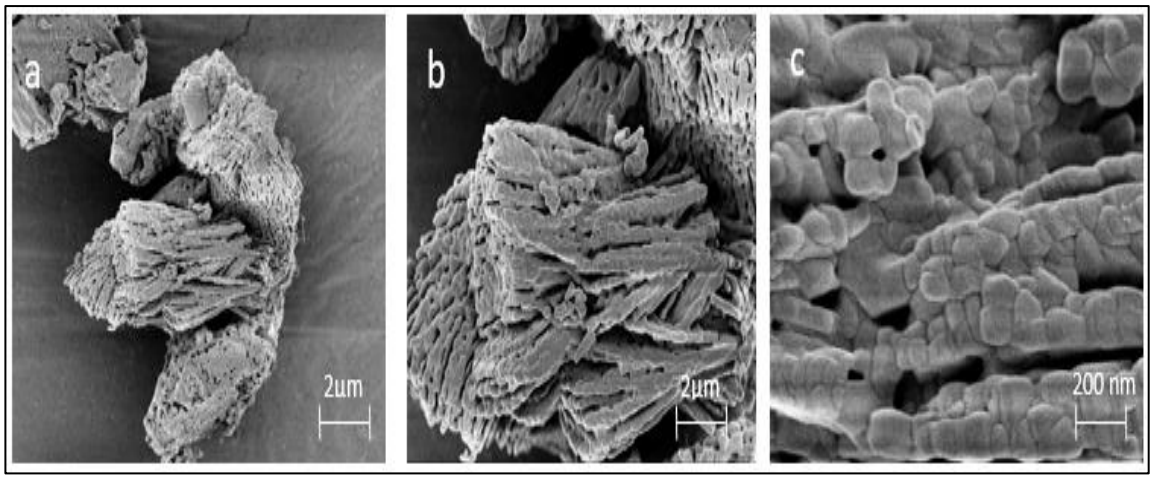
Sonokimyasal Sentez Yöntemine Ait SEM Analizleri

Sonokimyasal sentez yönteminde kullanılan Ca ve P kaynakları, molarite, çözücü türü, sonikatörün gücü ve frekansı, sonikasyon süresi, pH ve çekirdekleyici ajan ilavesi gibi proses parametreleri mevcuttur. Gerçekleştirilen ilk sentez çalışmasında elde edilen SEM görüntüleri Şekil4.6'da gösterilmektedir.



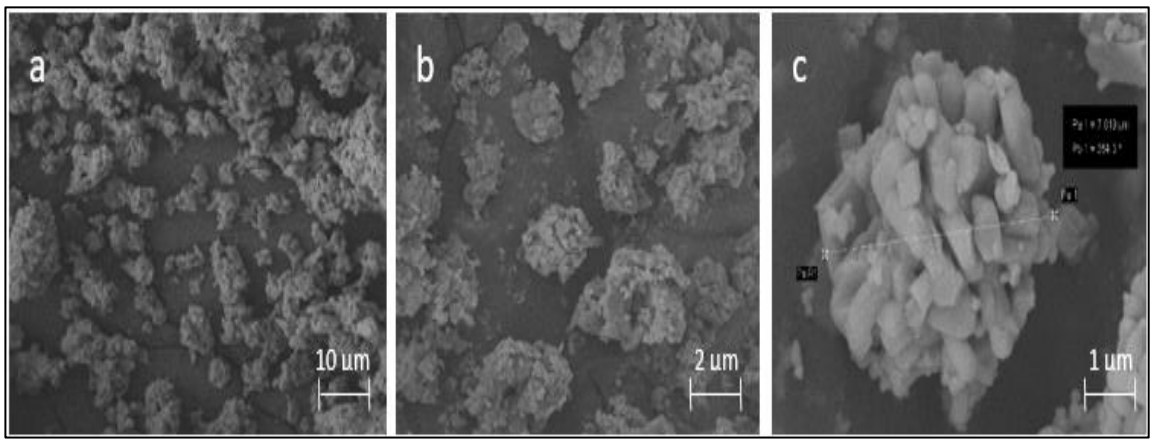
Şekil 4.6 Sonokimyasal sentez ile gerçekleştirilen ilk denemeye ait SEM görüntüleri; a: x2.000, b: x5.000, c:x10.000 büyütme

İlk sentez denemesinin ardından elde edilen görüntülerde istenilen dallantılı tanecikler tespit edilse de küresel formda bir çiçek yapısına rastlanılmamıştır. Bu kapsamda proses parametreleri geliştirilerek sonikasyon süresi arttırılmıştır. İlk denemede 40 dakika olan



Şekil 4.7 Sonokimyasal sentez ile gerçekleştirilen denemelere ait SEM görüntüleri; a :x5.000, b: x15.000, c: x20.000 büyütme

sonikasyon süresi 60 dakikaya çıkarılmıştır. Elde edilen ikinci denemeye ait SEM görüntüleri Şekil4.7'de gösterilmektedir.



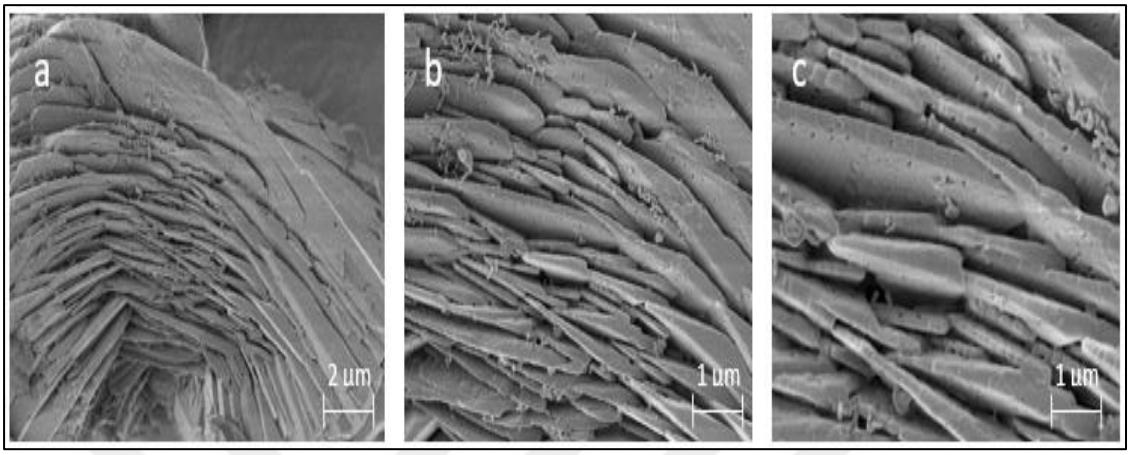
Şekil 4.8 Sonokimyasal sentez ile gerçekleştirilen optimize edilmiş reçeteye ait SEM görüntüleri; a :x5.000, b: x15.000, c: x25.000 büyütme

Kademeli olarak değiştirilen proses parametreleri neticesinde istenilen nanoboyutlu küresel taneciklerin yapıda belirmeye başladığı ancak kümelenme sonucunda çiçek yerine çubuksu bir geometriye sahip oldukları tespit edilmiştir. Devam eden denemelerde HA tozlarının biyouyumluluğunun arttırılması için kimyasallar SVS içerisinde çözündürülmesine karar verilmiştir. Ancak SVS içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar neticesinde hedef morfolojiye benzer yapılar elde edilmemiştir. Bu sebeple denemeler çözücü olarak saf su kullanılarak devam edilmiştir. Çekirdekleyici ajan ilavesi ve Sonikasyon süresinin 90 dakikaya çıkarılmasının ardından elde edilen Nanoçiçek morfolojili HA tozlarına ait SEM görüntüleri Şekil4.8'deki gibidir.

Hidrotermal Sentez Yöntemine Ait SEM Analizleri

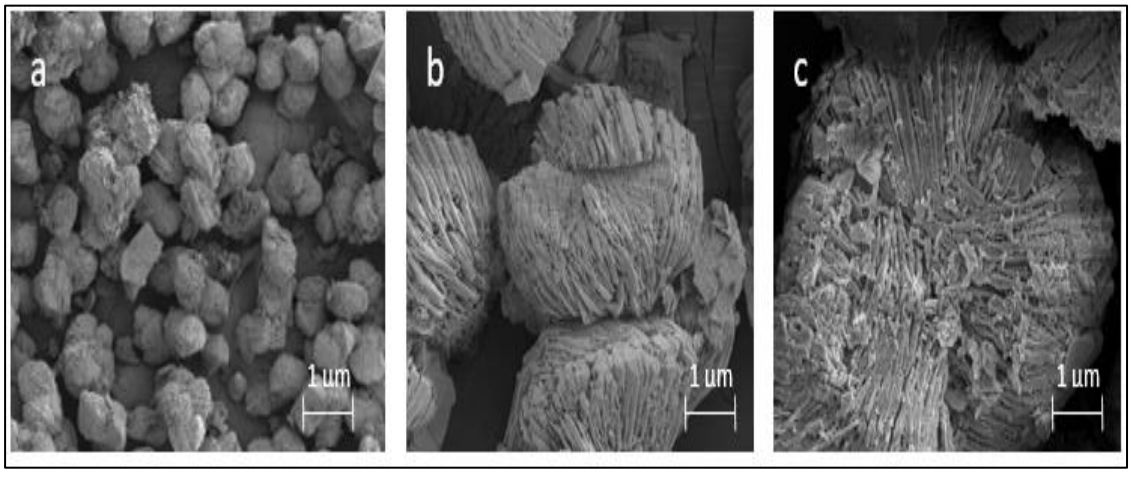
Hidrotermal sentez yönteminde Ca ve P kaynakları, molarite, çözücü türü, pH, reaksiyon sıcaklığı, süre ve çekirdekleyici ajan ilavesi gibi proses parametreleri mevcuttur. Daha önce Hidrotermal sentez reçeteleri tablosunda belirtildiği üzere deneysel çalışmalar saf suda çözündürülmüş nispeten daha yüksek molaritedeki çözeltiler ile gerçekleştirilmiştir. İlk reçetelere ait SEM görüntüleri Şekil4.9'da gösterilmektedir.

İlk reçetelere ait SEM görüntülerinde dentritlerin çubuksu şekilde büyüme gösterdikleri ancak hedeflenen Nanoçiçek morfolojisindekine benzer bir küresel kümelenme gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Geliştirilen reçeteler sonucunda çözücü olarak SVS seçilmiş ve pH 11-12 aralığında denemeler hazırlanmıştır. Belirtilen kondisyonlara sahip



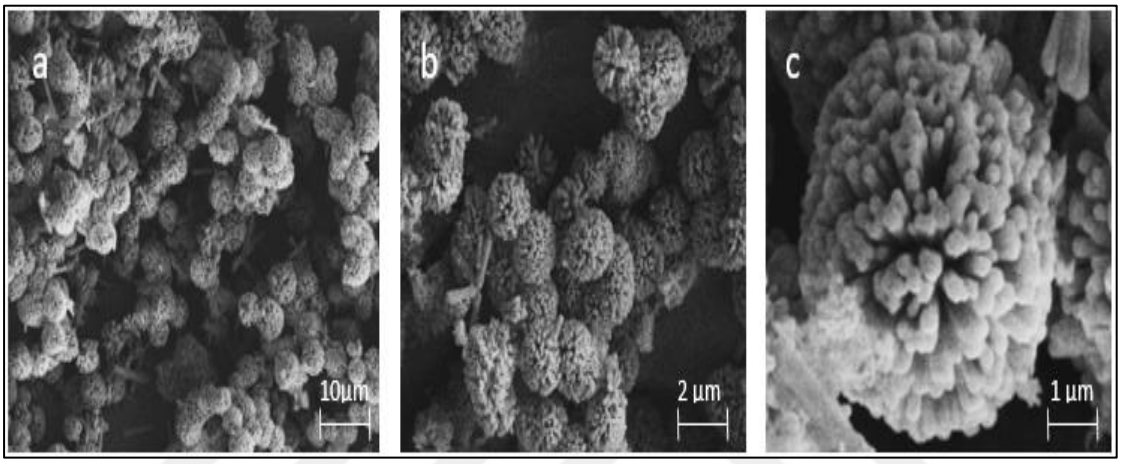
Şekil 4.10 Hidrotermal sentez ile gerçekleştirilen ilk denemeye ait SEM görüntüleri; a: x2.000, b: x5.000, c:x10.000 büyütme

reçetelere ait SEM görüntüleri Şekil4.10'da gösterilmektedir. Kademeli olarak geliştirilen formüller neticesinde optimum sıcaklık, pH, reaksiyon süresi ve çözücü türü tespit edilen Hidrotermal proseste hedef morfolojiye uygun yapılar elde edilmiştir. Homojen dağılımlı ortalama partikül boyutları benzer şekilde olan NÇBHA tozları HT14 kodlu reçete parametreleri ile elde edilmiş ve SEM görüntüleri Şekil4.11'degösterilmektedir.



Şekil 4.9 Hidrotermal sentez ile gerçekleştirilen geliştirilmiş denemeye ait SEM görüntüleri; a: x2.000, b: x5.000, c:x10.000 büyütme

Elde edilen SEM analizleri göstermektedir ki, Nanoçiçek morfolojili biyomimetik hidroksiapatit eldesinde konsantrasyon, reaksiyon süresi, sıcaklık, pH, çekirdekleyici ajan ve üretim metodu kritik öneme sahiptir. Tablo4.1' de gösterilen aşamalar göz önüne alındığında proses parametresinin hedef yapı eldesine sunduğu katkı adım adım görülmektedir. Homojen dağılımlı nanoboyutlu NÇBHA tozlarının dentin ve mine de yer alan hidroksiapatit kristalleri ile benzer tane boyutlarına sahip olması biyouyumluluk ve osteokonduktif etkisi ile birlikte dental kompozitin rejeneratif özelliğine olumlu katkı sağlayacaktır.

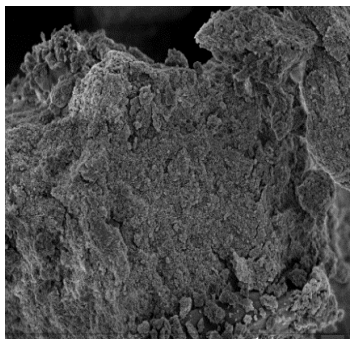
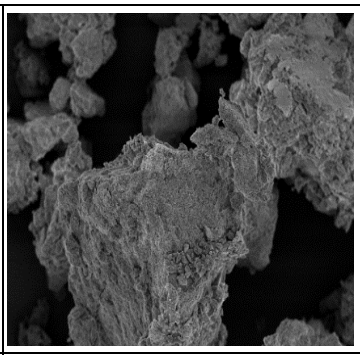
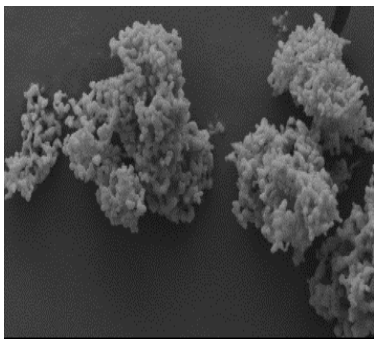
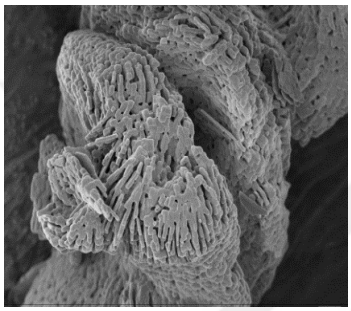
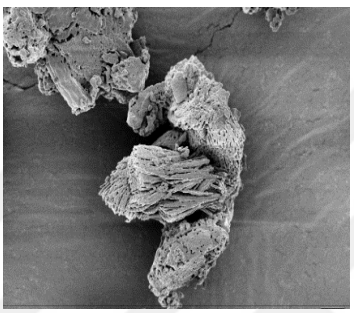
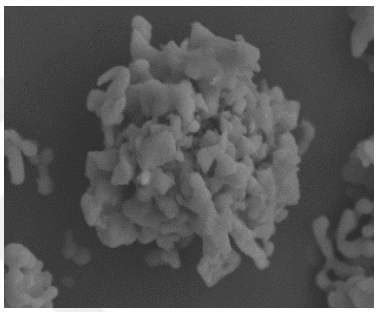
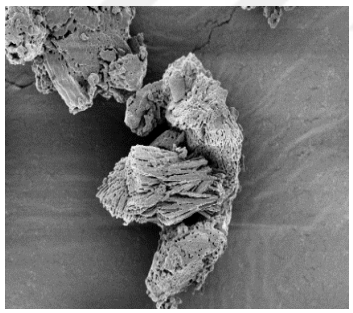
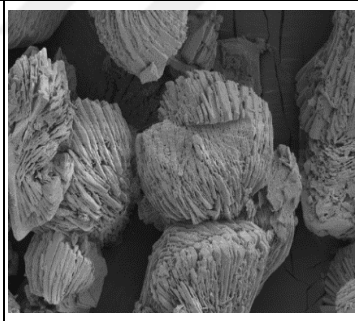
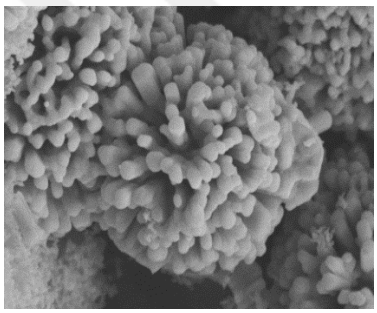


Şekil 4.11 Hidrotermal sentez ile gerçekleştirilen optimize edilmiş reçeteye ait SEM görüntüleri; a :x5.000, b: x15.000, c: x25.000 büyütme

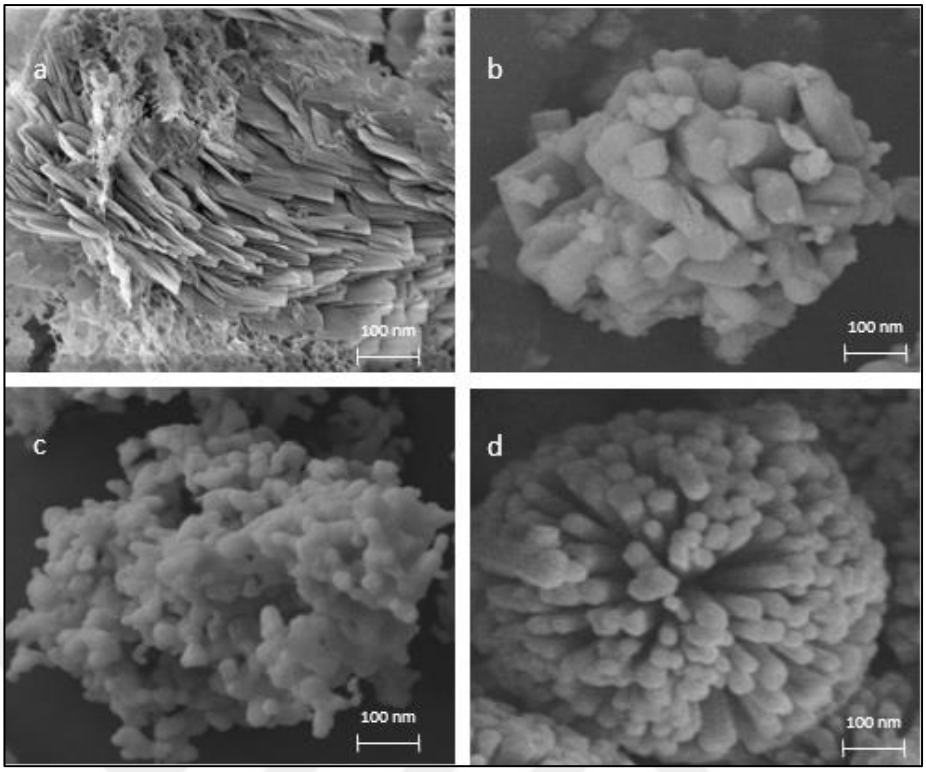
Farklı sentez yöntemlerinin optimizasyonu sonucunda Nanoçiçek morfolojisine sahip tozlar elde edilmiştir. İncelenen SEM görüntüleri sonucunda literatürde tespit edilmiş Nanoçiçek morfolojisine benzer geometride partiküller elde edilmiş ve sonuçlar Şekil4.12'de derlenmiştir. Böylece Nanoçiçek morfolojisine sahip destekleyici faz sistemi dental kompozite yüklenerek mine ve dentinin sahip olduğu porozlu yapı taklit edilmesi amaçlanmıştır.

Farklı yöntemler sentezlenmiş HA tozlarının kimyasal çöktürmeye kıyasla daha homojen ve küresel tanelerden oluştuğu tespit edilmiştir. Hidrotermal sentez metodu ile sentezlenen HA tozlarında Nanoçiçek morfolojisinin literatürdeki örneklere yüksek derecede benzerlik göstermektedir. Bu sebeple morfoloji çalışmaları için hidrotermal sentezin tercih edilebilir bir alternatif olabileceği tespit edilmiştir.

Tablo 4.1 Farklı sentez yöntemlerinde denemeler sonucu geliştirilen reçetelerin SEM görüntüleri

		
Mikrodalga Sentez Başlangıç	Mikrodalga Sentez Geliştirme	Mikrodalga Sentez Nihai
		
Sonokimyasal Sentez Başlangıç	Sonokimyasal Sentez Geliştirme	Sonokimyasal Sentez Nihai
		
Hidrotermal Sentez Başlangıç	Hidrotermal Sentez Geliştirme	Hidrotermal Sentez Nihai

Yapılan literatür taramaları sonucunda diş sert dokularının önemli bölümünü oluşturan HA minerallerinin ortalama 100 nm ile 100 µm boyutlarında olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen NÇBHA tozlarının da benzer boyut değerlerine sahip olması biyouyumluluğa katkı sağlayabilecektir. Bu sayede dental kompozitin özgün yapıya uyumluluğu artabilecektir. Öte yandan, diğer Nanopartiküllerin aksine, Nanoçiçek morfolojisinin taneli yapısının topaklanmaya karşıda malzemeye direnç vermesi gözetilmiş ve mekanik testlerde elde edilen sonuçlar ile bu beklenti kanıtlanmıştır.

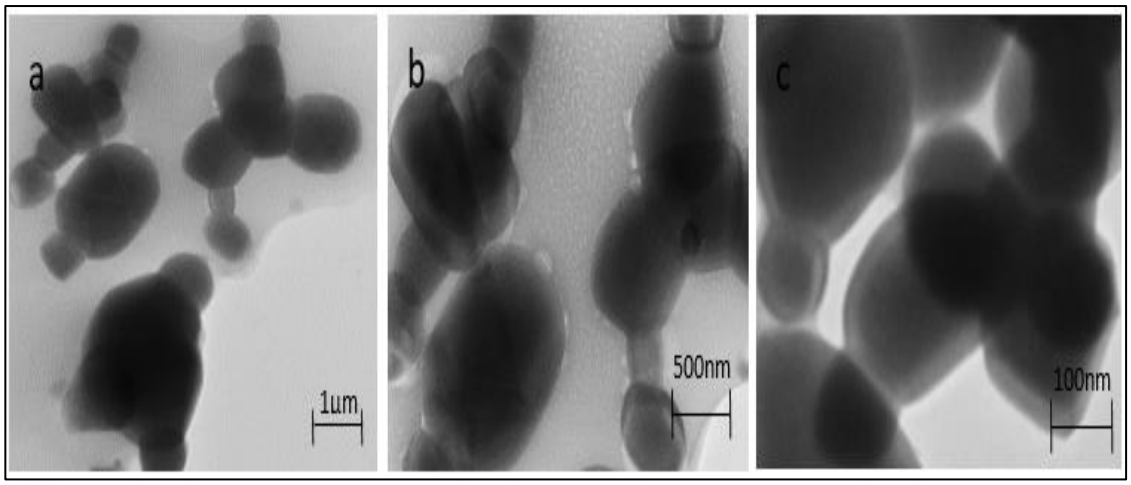


Şekil 4.12 Farklı yöntemler ile sentezlenmiş HA tozlarına ait SEM görüntüleri x 20.000 büyütme; a: kimyasal çöktürme, b: mikrodalga sentez, c: sonokimyasal sentez, d: hidrotermal sentez

4.1.2 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizleri

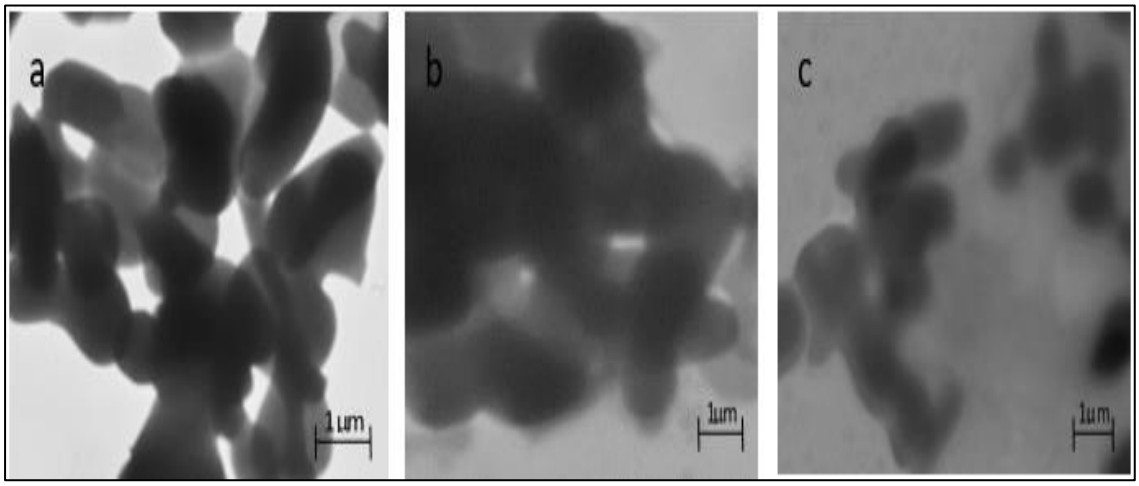
Geçirimli elektron mikroskobu çok yüksek büyütmelere çıkarak malzemenin nanometre mertebesinde morfolojik ve kristalografik özelliklerinin tespitinde kullanılan bir analiz tekniğidir. TEM analizinde numuneye gönderilen kırınıma uğrayan ve uğramadan devam eden elektron demetlerinden oluşan ışınlar toplanarak görüntü elde edilir. Böylece oluşan karanlık ve aydınlık bölgeler yorumlanarak numunenin morfolojik ve kristalografik yapısı analiz edilir. Sentezlenen Nanoçiçek morfolojili HA tozlarının tane boyut ve dağılımlarının tespit edilmesi amacıyla 3 farklı gruba ait TEM analizleri, Transmisyon Elektron Mikroskobu (Hitachi HighTech HT7700) cihazında gerçekleştirilmiştir. Analiz

esnasında cihaz 120 kV güçte, x10.000 ile x60.000 arasındaki büyütmelere çıkmıştır. Mikrodalga sentez yöntemine ait TEM görüntüleri Şekil4.13'te derlenmiştir.



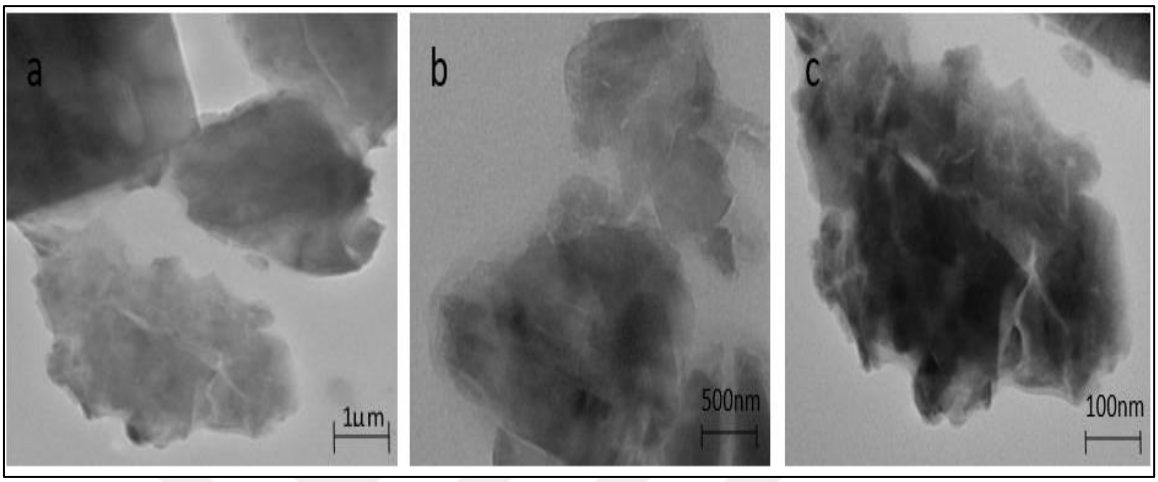
Şekil 4.13 Mikrodalga sentez yöntemi ile sentezlenen MD10 kodlu reçeteye ait TEM görüntüleri; a: x15.000, b: x30.000, c: x50.000 büyütme

Elde edilen SEM analizleri sonucunda Sonokimyasal Sentez Yöntemine Ait Nanoçiçek morfolojisine en yakın reçete S5 kodlu NÇHA tozlarında görülmüştür. Elde edilen yapının tane boyutu analizinin gerçekleştirilmesi amacıyla gerçekleştirilen TEM analizleri Şekil4.14'te gösterilmektedir.



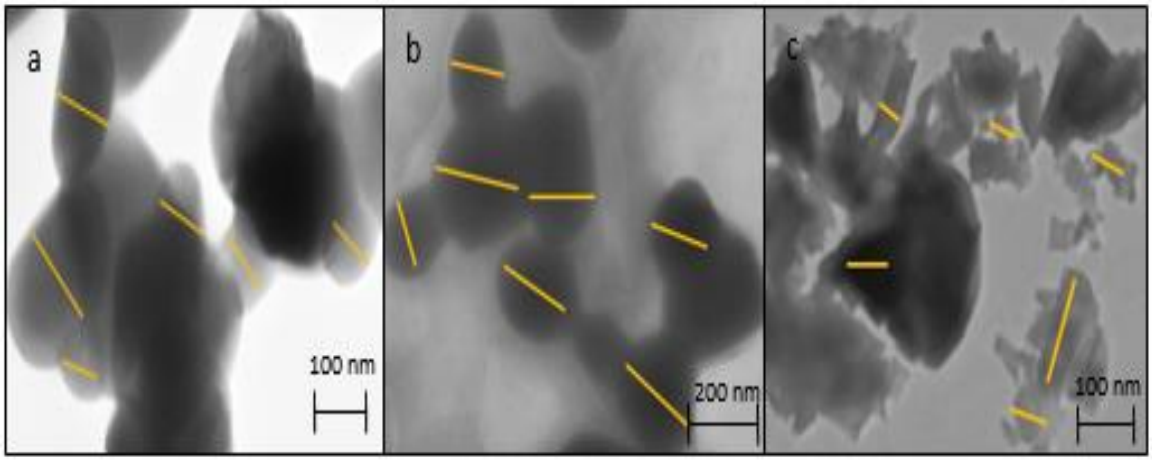
Şekil 4.14 Sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenen S5 kodlu reçeteye ait TEM görüntüleri; a: x15.000, b: x30.000, c: x50.000 büyütme

Hidrotermal sentez yönteminde optimize edilmiş reçetelerden olan HT14 kodlu NÇBHA tozlarına ait TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen görüntülerde diğer numunelere benzer olarak nanoboyutlu küresel taneciklerin birleşerek kümeler oluşturduğu tespit edilmiştir. HT14 kodlu numunenin farklı büyütmelerdeki TEM görüntüleri Şekil4.15'te gösterilmektedir.



Şekil 4.15 Hidrotermall sentez yöntemi ile sentezlenen S5 kodlu reçeteye ait TEM görüntüleri; a: x15.000, b: x30.000, c: x50.000 büyütme

Yapılan literatür taramaları göstermektedir ki, nanoçiçek morfolojisine ait numunelerin TEM görüntülerinde küresel ve çubuk geometrili şekiller tespit edilmektedir. Elde edilen TEM görüntüleri incelendiğinde nanoboyutlu küresel ve çubuk şeklindeki partiküller her üç yöntemde de tespit edilmiştir. özellikle hidrotermal sentez yönteminde çubuk benzeri formların daha diğer yöntemlerden daha yoğun şekilde elde edilmiş olması aynı grubun

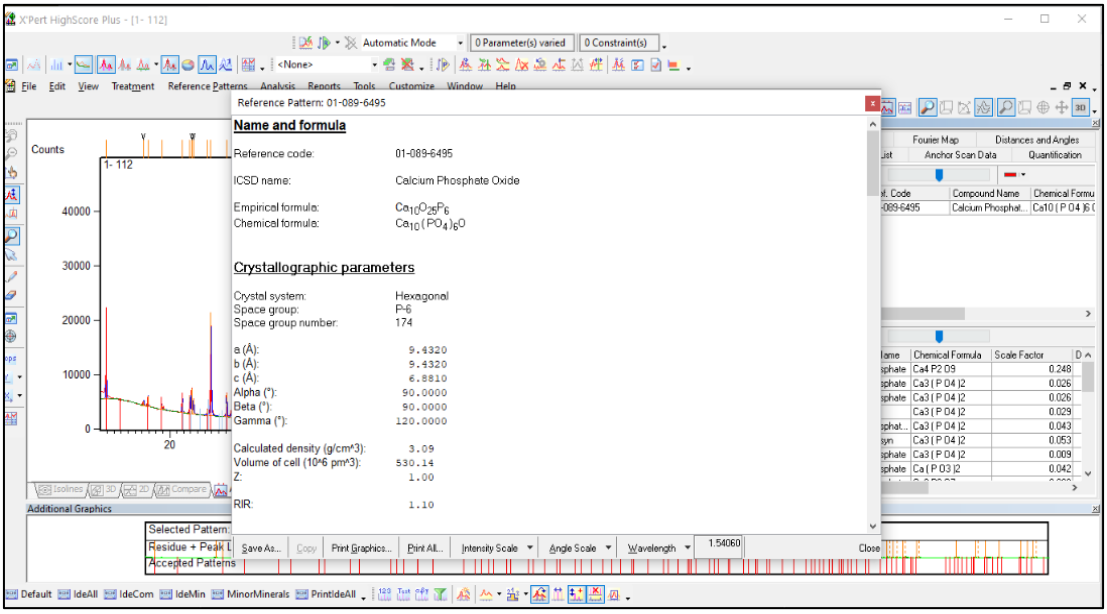


Şekil 4.16 Farklı gruplara ait numunelerin x50.000 büyütmeli TEM görüntüleri; a: Mikrodalga sentez, b: Sonokimyasal sentez, c: hidrotermal sentez

SEM analizinde de tespit edilmiştir. Şekil4.16'de gösterilmekte olan görsellerde belirtilen taneler işaretlenmiş ve literatüre benzer tane boyutları elde edildiği görülmüştür. Numune yapısındaki özellikle küresel formlar üst üste gelerek daha büyük yuvarlak yapılar oluşturmuştur. Karanlık alan analiz yöntemi tercih edilmesinden ötürü bu karartıların içerisindeki ve etrafındaki yapılar incelenerek, ortalama 50-300 nm boyutlu tanecikler tespit edilmiştir.

4.1.3 X Işını Kristalografisi (XRD) Analizleri

X Işını Kristalografisi, kristal yapıdaki atomların veya moleküllerin yapısal özelliklerinin tespitinde kullanılır. Atomların sahip oldukları geometrik dağılımları ve birbirlerine olan mesafeleri XRD cihazından gönderilen X ışınlarının kırılmasında karakteristik bir kırınıma sebep olur. Böylece numunenin atomsal seviyede analizi gerçekleştirilebilir. Mevcut tez çalışması kapsamında geliştirilen destekleyici faz sisteminin dental kompozit yapısına katılabilmesi için yapısındaki safsızlıklar, mineralojik oluşumu ve kristallik seviyesi tespit edilmesi gerekmektedir. XRD analizlerinde tarama aralığı 2Θ olarak belirlenmiş ve tarama Hızı 4° derece/dakika, çalışma voltajı 5kV, çalışma akımı 40mA olarak ayarlanmıştır. XRD cihazından (PANalytical Empyrean) elde edilen ham datalar X'Pert HighScore Plus programında programında işlenerek karakteristik pikler, latis parametreleri, kafes yapıları ve tarama detayları elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar program kütüphanesi ve literatürde yer alan HA tozlarına ait XRD dataları ile kıyaslanmış



Şekil 4.17 XRD analizlerin X'Pert HighScore Plus programında incelenmesi

ve yüksek oranda uyum tespit edilmiştir. Sonuçların doğruluğu literatürde yer alan yayın ve ICDD (International Center for Diffraction Data) standartınca yayınlanmış JCPDS 9-432 kodlu Hidroksiapatit'e ait PDF kartları ile kıyaslanarak kontrol edilmiştir. Belirtilen XRD analiz programına ait arayüz Şekil4.17'de gösterilmektedir.

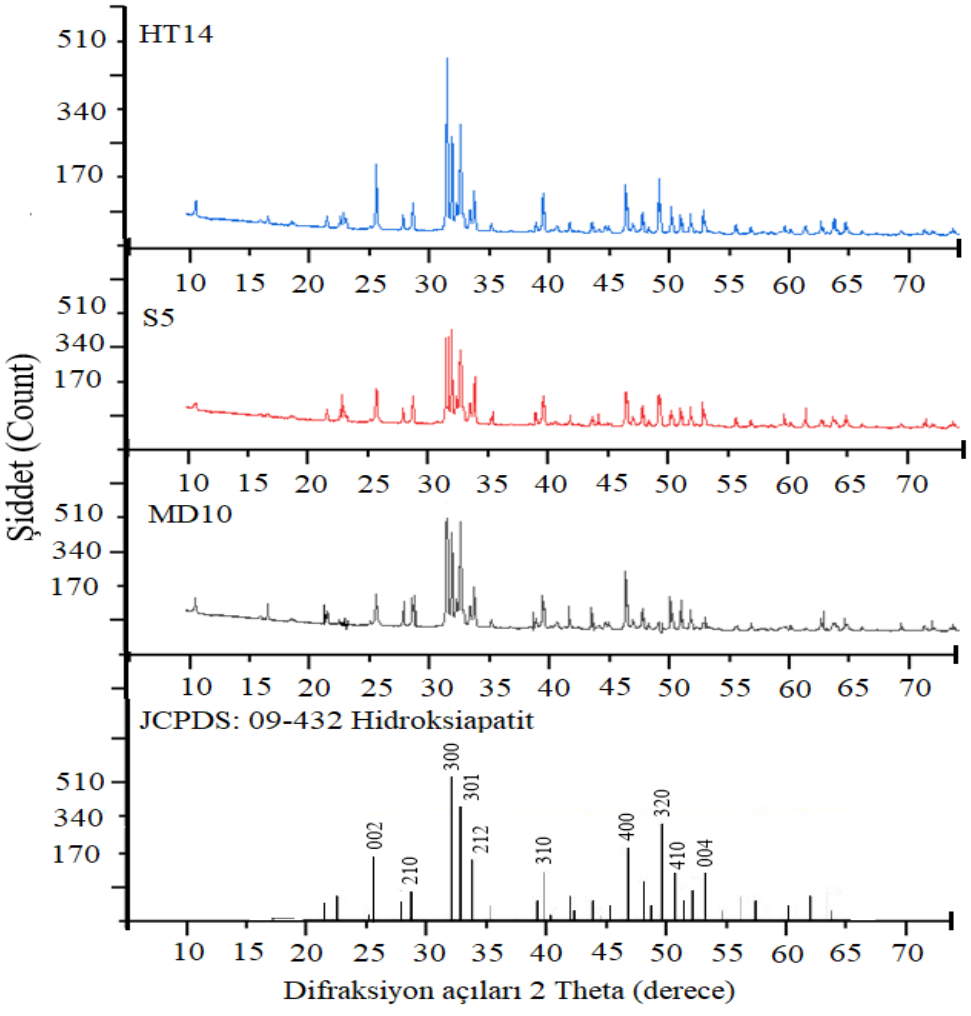
Üç farklı sentez yöntemine ait optimize edilmiş numunelerin XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Kademeli olarak gerçekleştirilen analiz işlemleri sırasında sinterleme sıcaklığı gibi sentez parametrelerin optimize edilmesinin yapıdaki safsızlıkları uzaklaştırarak XRD piklerinde daralma sağladığı tespit edilmiştir.

X'Pert HighScore Plus programında X-ışını difraksiyon analizi ile faz analizleri 2θ=10° - 90° arasında yapılmış olup, sentezlenen nanoyapılı çiçek hidroksiapatit tozlarının referans patern numarası 01-089-6495 olarak belirlenmiştir. Hegzagonal kristal sistemine ait olduğu, uzay grubunun P-6 olduğu, uzay grup numarasının ise 174 olduğu tespit edilmiştir. Latis parametreleri a=b=9.4320 Å ve c=6.8810 Å olarak belirlenmiştir. X- ışını difraksiyon analizine göre 2θ = 10.8°, 21.7°, 25.8°, 28.8°, 31.7°, 32.1°, 32.8°, 34.0°, 39.7°, 46.6°, 48.0°, 49.4°, 50.4° ve 53.2° piklerin sırasıyla (100), (200), (002), (210), (211), (112), (300), (202), (130), (222), (132), (213), (321) ve (004) düzlemlerine ait olduğu kanıtlanmıştır.

Tablo 4.2 JCPDS 09-0432 PDF kartları ve literatürde yer alan HA, BHA ve BHA/Silan yapılarına ait kafes parametreleri

Kafes Parametreleri			**Hidroksiapatit**			**BHA**			**BHA/Silan**		
h	k	l	*d(Å)*	a(Å)	c(Å)	*d(Å)*	a(Å)	c(Å)	*d(Å)*	a(Å)	c(Å)
0	0	2	3.440	-	6.882	3.446	-	6.884	3.450	-	6.880
4	0	0	2.040	9.418	-	2.060	9.442		2.065	9.420	-

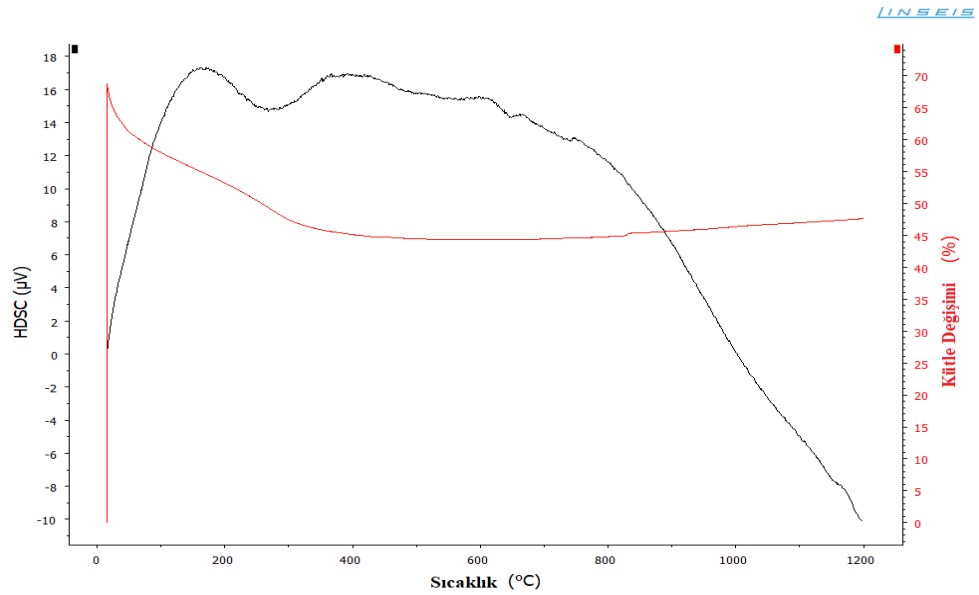
Sentez yöntemindeki değişimlere rağmen, kristal sisteminde herhangi bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca belirlenen kalsinasyon sıcaklığının, hidroksiapatitin kristalleşebilmesi için uygun sıcaklıkta olduğu kanısına varılmıştır. Belirtilen standarta göre BHA'nın sahip olduğu kafes parametreleri aşağıda derlenmiş ve analizden elde edilen sonuçlar ile kıyaslanarak sentezlenen HA tozlarının sahip olması gereken değerlerin doğruluğu tespit edilmiştir. HA, BHA ve BHA/Silan yapılarına ait kafes verileri Tablo4.2' de berlirtilmektedir. Deneysel Çalışma gruplarına ait XRD analizlerinden elde edilen pikleri Şekil4.18'de gösterilmektedir.



Şekil 4.18 Çalışma gruplarına ait XRD pikleri

4.1.4 Termogravimetrik ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (TGA/DSC) Analizleri

Termogravimetrik analiz yöntemi ile malzemelerde sıcaklık ve zamanın fonksiyonu şeklinde meydana gelen değişimler tespit edilir. Böylece değişen sıcaklıklarda malzemenin kütlesinde meydana gelen değişimler ile numunenin termal kararlılığı, yapısındaki organik-inorganik maddelerin bağıl miktarları ve etkileşimleri, numune içerisindeki nem, uçucu maddeler ve safsızlıklar gibi birçok karakteristik özellik tespit edilebilir. Belirtilen çalışma kapsamında destekleyici faz sisteminin silanlanmasında kullanılan silan ajanının (A174) miktarının tespit edilmesi amaçlanmıştır. TGA/DSC (LINSEIS STA PT 1600) cihazı kullanılarak gerçekleştirilen analizde öncelikle numune hassas terazi ile tartılır. Ardından soğutma sistemleri ve azot gaz bağlantısı aktif edilen cihaza numune yerleştirilerek kütle doğrulaması gerçekleştirilir. Ardından 10^0C/dakika hız ile numune 1200^0C' ye kadar ısıtılmıştır. TGA/DSC analizi sonucunda elde edilen grafik Şekil4.19'da gösterilmektedir. Silanlanmış BHA numunesine ait beklenen kütle kaybı değeri silan ajanının yapıya katılma oranı hesaba katılarak tespit edilmiştir. Böylece silan ile modifiye edilen numunelerdeki kütle kaybı değerlerinden silan ajanlarının hangi sıcaklık değerinde yapıdan uzaklaştıkları ve destekleyici faz sistemi ile olan bağlarının kararlılığı hakkında bilgi elde edilmiştir.



Şekil 4.19 NÇBHA yapısına ait TGA/DSC eğrileri

Elde edilen TGA-DSC eğrisi incelendiğinde 1200^0C'ye ısıtılan BHA yapısının kütle kaybının büyük kısmının 300 ^{0}C'nin altında gerçekleştiği tespit edilmiştir. Silan ajanı olarak tercih edilen A-174 ise 190 ^{0}C'de buharlaşmaktadır. 100-150 ^{0}C aralığında yapıda bulunan fiziksel suyun buharlaştığı göz önünde bulundurulduğunda, silanlanmış BHA tozlarının kimyasal olarak kararlı yapıda olduğu gözlenmektedir. Yaklaşık 800 ^{0}C'de tespit edilen pik ise yapıda endotermik bir reaksiyon gerçekleştiğini işaret etmektedir. Belirtilen sıcaklıkta yapıda bulunan hidroksil gruplarında bozunma yaşanacağı öngörülmüştür. Ancak XRD analizleri neticesinde tercih edilen sinterleme sıcaklığında HA'dan ß-TCP'ye bir dönüşüm gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Böylece silanlanmış BHA tozlarının yüksek sıcaklıkta ısıl işleme tabii tutulması ile daha kararlı ve kristalitesi yüksek bir yapı eldesi mümkün olmuştur.

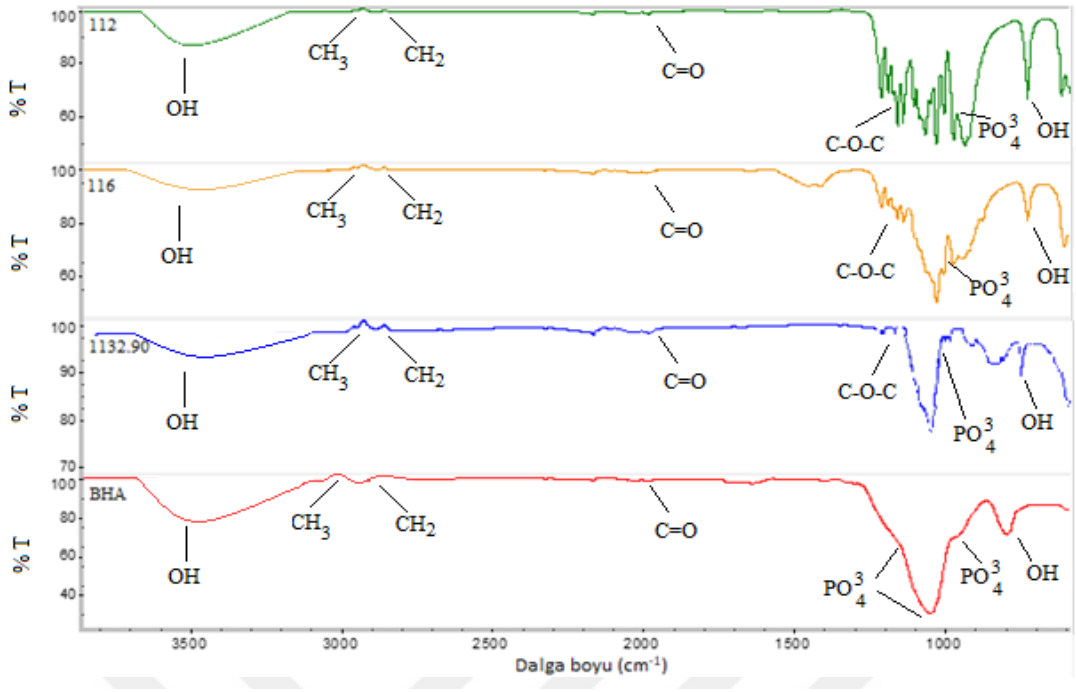
4.1.5 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi

FTIR analizi katı, sıvı ve toz numunlere gönderilen kızıl ötesi ışıkların numune tarafından soğurulması prensibi ile çalışmaktadır. İncelenen numune moleküllerinin bağlarındaki titreşim ve dönüşüm hareketleri gönderilen ışınların bir kısmını soğurur. Böylece numunenin yapısında bulunan bağlar hakkında bilgi elde edilmektedir. Mevcut tez çalışmaları kapsamında çöktürme, mikrodalga, Sonokimyasal ve Hidrotermal sentez yöntemleri ile üretilen HA tozları ile silanlama ajanı arasında oluşması hedeflenen bağların tespiti yapılmıştır. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen analizde 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında 4 cm^{-1} çözünürlük ile tarama yapılmıştır. Yapılan literatür taramaları sonucunda kullanılan silan ajanına ve BHA'ya ait karakteristik FTIR pikleri tespit edilmiş ve Tablo4.3'te belirtilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen FT-IR spektrumları Şekil4.20'de gösterilmektedir.

Tablo 4.3 Silan ajanı ve BHA'ya ait karakteristik FTIR pikleri

	Bağ	**Titreşim Türü**	**Dalga Boyu (cm^{-1})**
Silan (A174)	$-CH_3$ (Alkil grupları)	Gerilme	2957
	$-CH_3$ (Yan gruplar)	Dalgalanma	1299
	$-OCH_3$	Gerilme	2850
	$-CH_2$ (Alkil grupları)	Gerilme	2894
	C=O (Karboksi grupları)	Gerilme	1720
	C=C	Gerilme	1637
	C-O-C	Dalgalanma	1320
	Si-O-Si	Bükülme	1200-1000
	Si-O-C	Gerilme	1168
	Si-O-C	Bükülme	1000
	Si-O-H	Gerilme	3450-3200
BHA	O-H	Gerilme	3569
	O-H	Titreşim hareketi	632
	P-O	Asimetrik gerilme	1091, 1044-1032
	P-O	Simetrik gerilme	962
	O-P-O	Bükülme	602, 575-561

BHA tozlarının FTIR pikleri incelendiğinde sonuçların literatür ile benzer olduğu görülmektedir. Yaklaşık 3500 cm^{-1} ve 600 cm^{-1} dalga boylarında absorbe su molekülerinde dolayı pikler tespit edilmiştir. Bu pikler SVS yapısında bulunan saf su moleküllerinden kaynaklanan O-H gerilme ve titreşim hareketleri neticesinde oluşmaktadır. HA yapısının sahip olduğu karakteristik pikler incelendiğinde, PO_4^{3-} yapısı tespit edilmektedir. Geniş bir spektrumda yer alan fosfat ailesine ait pikler 1091-962 cm^{-1} dalgaboyu değer aralığında tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalar esnasında pH'ın farklı metodlarda 7.4-12 aralığında sabitlenmiş olması çözeltelerin bazik karakteristiğe sahip olmasına yol açmıştır. Bu sebeple yapıda bulunan CO_2 molekülleri çözünerek yapıda CO_3^{2-} iyonlarının oluşmasına sebep olmuştur. FTIR pikleri incelendiğinde 1300-1450 cm^{-1} dalga boyu aralığında görülen C-O-C pikleri yapıda oluşan CO_3^{2-} iyonlarını ispatlamaktadır.



Şekil 4.20 Çalışma gruplarına ait FT-IR pikleri

Ayrıca FTIR spektrumlarında piklerin daha keskin ve dar olması yapının kristalinitesinin yüksekliğini işaret etmektedir. Farklı sentez yöntemlerine ait FTIR pikleri incelendiğinde hidrotermal sentez metodu ile sentezlenen BHA tozlarının daha keskin piklere sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu duruma hidrotermal sentez esnasında diğer yöntemlere kıyasal daha yüksek sıcaklıklara çıkılması ve dış ortamdan izole bir yöntemi olmasının etkili olduğu ön görülmüştür.

4.1.6 Brunauer, Emmet ve Teller (BET) Yüzey Alanı Analizleri

Deneysel çalışmalar kapsamında sentezlenen destekleyici faz sistemlerinin yüzey alanlarının ölçümünde BET analizinden yararlanılmıştır. Katı ve toz numunelerin yüzey alanı, makro ve mikro gözenek boyutlarının tayini BET analizi ile gerçekleştirilmektedir. Analiz esnasında toz numuneler 3 saat süresince 300 ^{0}C'de degaz işlemine tabii tutulmuştur. Elde edilen BET yüzey alanı ve por büyüklükleri sonuçları aşağıda Tablo4.4' te gösterilmektedir. Çöktürme yöntemi ile sentezlenen BHA tozlarına ait yüzey alanı (1,8785 m²/g) ve por hacmi (0,003522 cm³/g) değerlerini dikkate alındığında sentez yönteminin tanecik ve gözenek boyutunda etkili olduğu görülmektedir.

Tablo 4.4 BET yüzey alanı analiz sonuçları

Kod	Numune	Yüzey Alanı (m^2/g)	Por Hacmi (cm^3/g)
MD10	Mikrodalga NÇBHA	2,9536	0,008248
S5	Sonokimyasal NÇHA	1,8543	0,005499
HT14	Hidrotermal NÇBHA	0,7931	0,002904

Mollazadeh ve arkadaşlarının HA sentezi ve karakterizasyonu ile ilgili çalışmalarında numunelerin BET analizi sonucunda hesaplanan yüzey alanı değerlerinden ortalama tane boyutu hesaplanmıştır [160]. Belirtilen çalışmada HA tozları üretim yöntemlerine göre farklı tane boyutlarına sahip olmuştur. BET analizi sonucunda elde edilen ortalama partikül büyüklüğü değerleri literatür ile kıyaslandığında kabul edilebilir seviyede olduğu görülmektedir. BET analizi sonucunda elde edilen nanopartikül büyüklükleri karşılaştırıldığında, mikrodalga ışınlama (2.031 nm), Sonokimyasal sentez (3.235 nm) ve hidrotermal sentez (7.565 nm) sentez yönteminin partikül boyutunda değişikliğe yol açtığı tespit edilmiştir. Literatürdeki çalışmalari ile kıyaslandığında, SEM analizinden hesaplanan ortalama tane boyutlarının BHA tozlarında benzer boyutlarda olduğu görülmüştür. Bu kapsamda mikrodalga ışınlama ile sentezlenen HA tozlarının en küçük tane boyutuna sahip olduğu tespit edilmiştir.

4.2 Dental Kompozit Malzemenin Karakterizasyonu ve Değerlendirilmesi

Mevcut tez çalışması kapsamında üretilen Tip2 dental kompozitler polimer bazlı restoratif malzemeleri kapsayan ilgili ISO 4049 ve ISO 10993 standartlarına uygun şekilde test edilmiştir. Bilindiği üzere apatit kristalleri mineral sertlik skalası Mohs 5 değerine sahiptir. Sert bir yapıya sahip olan hidroksiapatit mineralinin plastisitesinin ve mekanik dayanımının düşük olması ticari ürünlerde kullanımını kısıtlamaktadır. Bu

amaçla nanoboyutlu HA tozları sentezlenerek dental kompozit yapısına katılmış, standartlara uygun şekilde fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri test edilmiştir.

4.2.1 Eğme Dayanımı

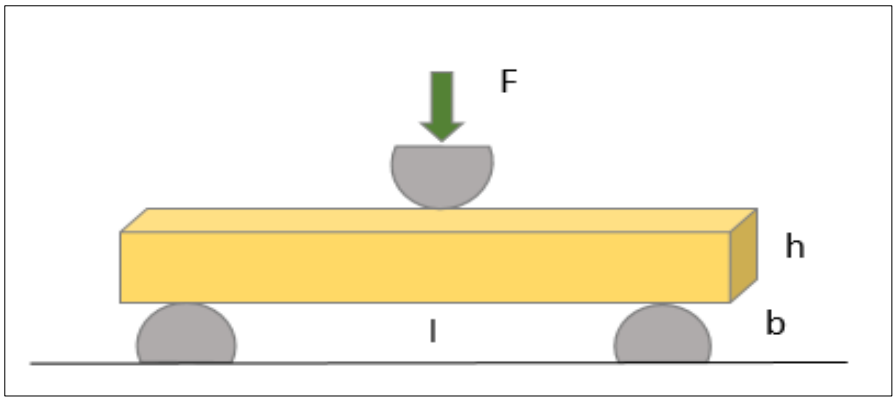
Eğme dayanımı testi, merkeze eşit uzaklıktaki iki adet mesnet üzerine yerleştirilen silindirik veya dikdörtgen numunenin ortasından uygulanan kuvvet ile birlikte gerçekleştirdiği şekil değişiminin ölçümüdür. Eğme dayanımı dental kompozitlerin çiğneme, ısırma ve koparma benzeri fonksiyonlarını yerine getirirken karşılaşabileceği kuvvetlere karşı malzemenin tepkisini analiz etmek açısından önemlidir. Universal çekme cihazının (Shimadzu, AGX-V 100 kN) 3 nokta eğme aparatları kullanılarak gerçekleştirilen eğme dayanımı testinde malzemede kırılmanın oluştuğu maksimum kuvvet ilgili bağıntı kullanılarak yüzey alanına bölünür. Universal çekme cihazı ve eğme testine ait görseller Şekil4.21' de gösterilmektedir.

Eğme dayanımı testi için üretilen dental kompozitler 2x2x25 mm ebatındaki dikdörtgen teflon kalıplara yerleştirilir. Dental kompozit kalıba yerleştirilirken içerisinde hava kabarcığı kalmamasına dikkat edilir. Her bir çalışma grubu için 5' er adet numune hazırlanır. Teflon kalıbın iki tarafı cam ile kapatılır ve plastik klipsler yardımıyla



Şekil 4.21 Eğme dayanımı testi; a:Universal çekme cihazı (Shimadzu, AGX-V 100 kN), b: eğme dayanımı aparatları, c: testin gerçekleştirilmesi

sabitlenir. Kürleme işlemine numunenin merkezinden başlanır. Örtüşen daireler şeklinde numune yüzeyinde kürleme gerçekleştirilir.



Şekil 4.22 Üç nokta eğme testi şematik gösterim

Blue LED kürleme cihazı ile her bir adımda 20 sn süresince UV ışık uygulanır. Aynı işlem numunenin alt yüzeyine de uygulanır. Kürleme işleminden sonra numune yüzeyindeki fazla materyaller 600 grit zımpara kağıdı ile uzaklaştırılır. ISO 4049 standartı gereğince numuneler 15 dakika distile suda bekletilir. Distile su içerisinden çıkarılan numuneler kurutular ve 24 saat süresince 37^0 C' de bekletilir. Eğme dayanımın şematik gösterimi Şekil4.22'de ve numune hazırlama esnasında dikkat edilmesi gerekilen örtüşen daireler (overlapping) metodu Şekil 4.23'de belirtilmektedir.

$$\text{Eğme Dayanım} = \frac{3 * F * l}{2 * b * h^2} \ (N/mm^2) \tag{4.1}$$

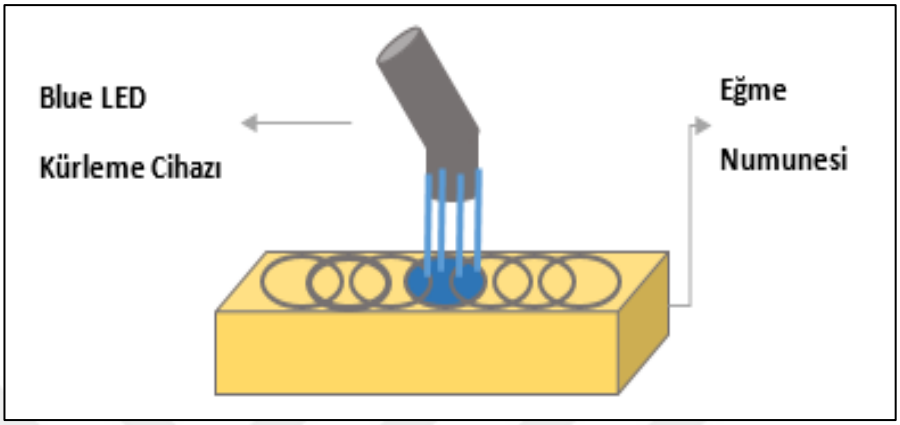
F: Kırılmanın gerçekleştiği maksimum kuvvet (N)

l: Mesnetler arası mesafe (mm)

b: Numune genişliği (mm)

h: Numune yüksekliği (mm)

Eğme deneyi gerçekleştirilirken numune 2 mm çaplı ve 20 mm uzaklıkta bulunan silindirik mesnetler üzerinde yerleştirilir. Kuvvet 2 mm çaplı silindirik yük hücresi ile (0,75 ± 0,25) mm/dk hızlı ile numunenin merkezinden uygulanır. Kırılmanın gerçekleştiği maksimum kuvvet formülde yerine koyulur ve Eğme Dayanımı MPa cinsinden Denklem4.1 yarmıdıyla hesaplanır.



Şekil 4.23 Eğme numunesi kürleme metodu (overlapping)

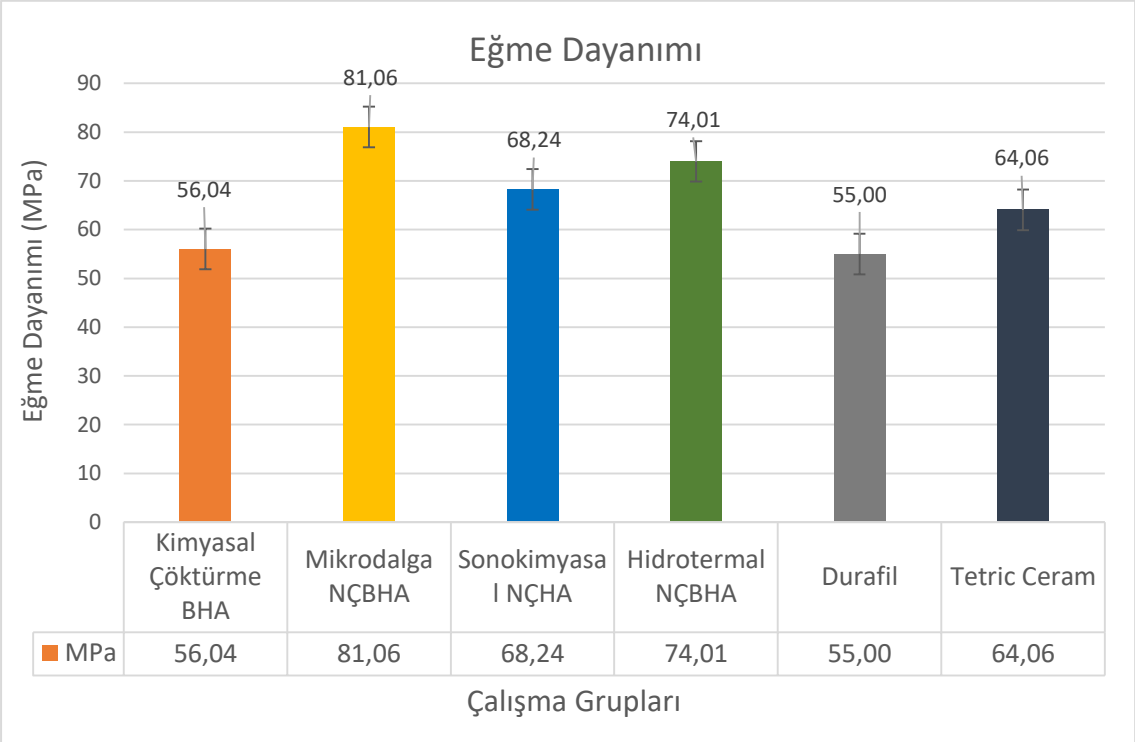
Gerçekleştirilen eğme dayanımı testleri sonucunda farklı sentez yöntemleri ile elde edilen NÇBHA tozlarının morfolojileri, tane boyut ve dağılımına sahip olmaları sonuçları arasında farklılık olmasına yol açmıştır. ISO 4049 standartınca Tip2 (ClassII) dental kompozitlerin minimum 50 MPa eğme dayanımını sağlaması gerektiği göz önüne alınırsa değerlerin standartı karşıladığı tespit edilmiştir. Tablo 22'de gösterilen Çalışma gruplarına ait eğme dayanımı değerleri incelendiğinde en yüksek eğme dayanımı değeri mikrodalga sentez (81,06 MPa) ile üretilen NÇBHA içerikli dental kompozit grubuna aittir. Ardından sırasıyla hidrotermal sentez (74,01 MPa), Sonokimyasal sentez (68,24 MPa) ve kimyasal çöktürme (56,04 MPa) ile sentezlenen HA tozlarını içeren dental kompozitler gelmektedir. Değerler ISO4049 standartının belirlediği değerin (>50MPa) üzerinde olmak ile birlikte, emsal ticari ürünler ile kıyaslandığında; Durafil (55 MPa), Tetric EvoCeram (64,06 MPa) daha üstün eğme mukavemetine sahip oldukları gözlemlenmiştir. Çalışma gruplarına ait eğme dayanımı değerleri arasında anlamlı bir fark olup olmadığı gerçekleştirilen istatistik çalışmalar neticesinde tespit edilmiştir. Istatistik çalışması Tukey HSD programı ile gerçekleştirilmiştir ve çok kıyaslama yöntemi sayesinde gruplar karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonuçlarının daha anlaşılır olması amacıyla sentez yöntemleri aşağıda belirtilen grup isimleri ile adlandırılacaktır.

- **GrupI:** Kimyasal çöktürme ile sentezlenmiş BHA içerikli dental kompozit
- **GrupII:** Mikrodalga ışınlama yöntemi ile sentezlenmiş NÇBHA içerikli dental kompozit
- **GrupIII:** Sonokimyasal sentez ile sentezlenmiş NÇHA içerikli dental kompozit
- **GrupIV:** Hidrotermal sentez ile sentezlenmiş NÇBHA içerikli dental kompozit.

Çalışma grupları arasında gerçekleştirilen istatistik sonuçlarının kıyaslanması neticesinde GrupI'in eğme dayanımı ile diğer tüm Çalışma grupları arasında anlamlı fark ($p<0.005$) olduğu tespit edilmiştir. Bu durum referans grubu olarak kabul edilen birinci grup ile farklı sentez metodları arasında kaydedeğer bir fark olması anlamına gelmesi açısından önemlidir. GrupII ile diğer Çalışma grupları kıyaslandığında yalnızca GrupIV ile arasında anlamlı bir fark olmadığı ($p=0.108$) tespit edilmiştir. Benzer bir durum GrupIII ile GrupIV'e ait eğme dayanımı değerlerinin istatistik olarak kıyaslanması neticesinde elde edilmiş ve anlamlı bir fark olmadığı ($p=0.228$) görülmüştür. Istatistik çalışmaları neticesinde geleneksel yöntemi ile sentezlenen BHA tozları ile tez çalışması kapsamında geliştirilen farklı sentez yöntemlerine ait eğme dayanımı değerleri arasında anlamlı bir fark elde edilmiş olması çalışmanın başarısı açısından önem arz etmektedir.

Mikrodalga sentez yöntemi ile üretilen NÇBHA tozlarını içeren dental kompozitlerin en yüksek eğme dayanımı değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durum yüksek yüzey alanı/hacim oranından kaynaklandığı ön görülmektedir. Elde edilen BET yüzey alanı analizi ve SEM görüntüleri de bu çıkarımı destekler niteliktedir. Mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenen NÇBHA tozlarının homojen dağılımlı nanoboyutlu partiküllerinin silanlama sonrasında organic matrise daha homojen olarak disperse olduğu ve yapının mekanik özelliklerini arttırdığı mekanik test sonuçlarından çıkarılabilinmektedir. Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde nanoboyutlu HA partiküllerinin yapıya katılmasının dental kompozitin eğme dayanımını arttırdığı yönündedir. Chen ve arkadaşları nanoçubuk geometrisinde sentezledikler HA tozlarını destekleyici faz yapısına katarak eğme dayanımında küresel HA partüküllerine kıyasla daha yüksek değer elde ettiklerini raporlamışlardır [161]. Çalışma grubunda yer alan dental kompozitlerin bileşimleri ve partikül boyutları göz önünde bulundurulduğunda aglomere olmayan nanopartiküllerin yapıya katılması ile eğme dayanımında orantısal bir artış meydana geldiği görülmektedir. Çalışma gruplarına ait eğme dayanımı sonuçları Tablo4.5'te gösterilmektedir.

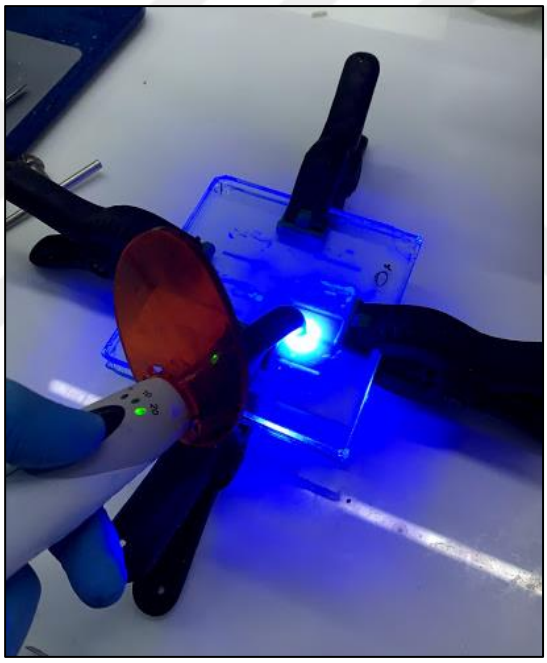
Tablo 4.5 Deneysel ve ticari ürünlere ait eğme dayanımı değerleri



Miao ve arkadaşları dental kompozitler için geliştirdikler nanoboyutlu Ag ve HA partikülleri ile yapıya kütlece daha çok destekleyici faz yükleyebildiklerini tespit etmişlerdir. Daha küçük tane boyutu sayesinde destekleyici faz sistemlerinde gerçekleştirilen nanopartikül sentezinin eğme dayanımı başta olmak üzere mekanik özellikleri geliştirici yönde katkı sağladığı rapor edilmiştir [162]. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda en küçük tane boyutuna sahip NÇBHA tozlarının sentezlendiği mikrodalga ışınlama yönteminin en yüksek eğme dayanımına sahip olması literatür ile uyumlu sonuçları elde edildiğini ispatlamıştır. Öte yandan, Calabrese ve arkadaşlarının nanopartiküllerin dental kompozitin mekanik özelliklerine etkisinin incelendiği çalışmasında HA nanoçubuklarının eğme dayanımında azalmaya sebep olduğunu tespit etmişlerdir [163]. Belirtilen çalışmadaki SEM görüntüleri incelendiğinde aglomere olan nanoçubuk morfolojili HA tozlarının eğme dayanımında düşüşe sebep olduğu tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen literatür taraması sonucunda, mine ve dentin yapısında bulunan poroz yapılı HA kristallerine benzer geometriye sahip Nanoçiçek morfoloji BHA tozlarının Aglomerasyonu engellediği sonucuna varılmaktadır. Böylece HA tozlarının ticari kullanımının önündeki en büyük engel olan mekanik dayanımı probleminin üstesinden Nanoçiçek morfolojisi ile gelinebilineceği öngörülmüştür.

4.2.2 Basma Dayanımı

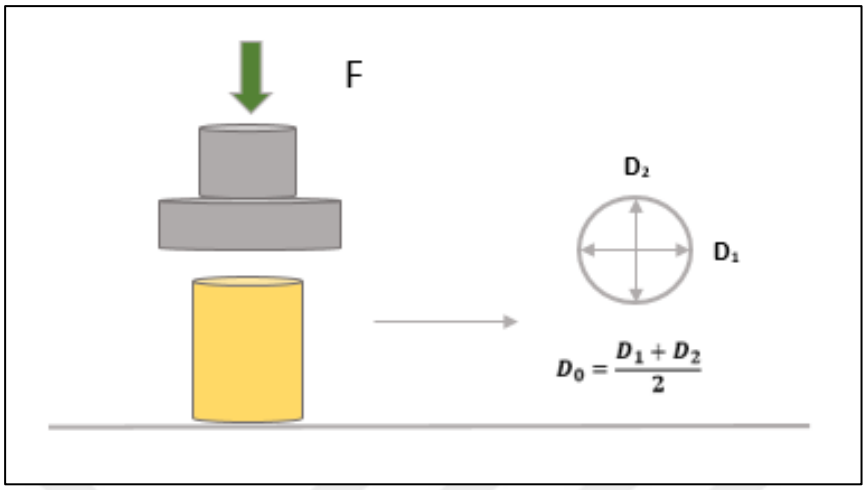
Dental kompozitlerin günlük kullanımda maruz kaldıkları gerilme türleri ve sonrasında oluşan dış kuvvetlerin etkisi mekanik özelliklerin analizinde önemli parametrelerdendir. Dental restorasyon yapılan bölgeye göre kompozitlerden beklenen mukavemet özellikleri değişmektedir. Çiğneme, ısırma ve koparma gibi fonksiyonların yerine getirilebilmesi için dental restoratif malzemenin basma dayanımının tespiti önem arz etmektedir. Basma dayanımı malzeme kırılmadan dayanabileceği maksimum yük miktarı olarak tanımlanır. Böylece üretilen dental kompozitlerin basma dayanımı tespit edilirken kırılmanın hazırlanan silindirik numunelerin üst yüzeyinden yük uygulanır. Kırılmanın gerçekleştiği maksimum yük değerinin yükün uygulandığı yüzey alanına bölünmesi ile basma dayanımı değeri MPa cinsinden hesaplanmış olunur.



Şekil 4.24 Üretilen dental kompozitlerin kürlenmesi; Blue LED ışık cihazı ve teflon kalıp

Basma dayanımı testi için 4 mm çaplı 6 mm yükseklikli teflon kalıplar içerisine her bir çalışma grubunda 5'er addet numune yerleştirilir. Blue LED kürleme cihazı ile çift taraflı olarak 20 saniye boyunca kürleme gerçekleştirilir. Kürleme işlemine ait görüntü Şekil4.24'de gösterilmektedir. Plastik spatula ile kalıptan çıkarılan numunelerin yüzeyinden fazla materyaller 600 grit zımpara kağıdı ile uzaklaştırılır. Elde edilen numuneler 7 gün süresince 37 ^{0}C'deki etüv içerisine yerleştirilmiş distile suda bekletilir.

Ardından numuneler kurutulur ve dijital kumpas yardımı ile çap ölçüleri hesaplanır. Şekil4.25' te gösterildiği üzere 2 ayrı ölçümün ortalaması çap kabul edilir.



Şekil 4.25 Basma dayanımı testi şematik gösterimi

Universal Çekme Cihazı (Shimadzu, AGX-V 100 kN) basma aparatları kullanılarak numuneye dik olacak şekilde (0,75 ± 0,25) mm/dk hız ile basma kuvveti uygulanır. Universal çekme cihazının basma aparatı kullanılarak ile gerçekleştirilen basma dayanımı testi Şekil4.25' te şematik olarak gösterilmektedir. Malzemede kırılmanın görüldüğü maksimum kuvvet not edilir ve yüzey alanına bölünmesi ile basma dayanımı hesaplanır. Basma dayanımı hesabında faydalanılan Denklem4.2 aşağıda belirtilmektedir.

$$\mathrm{BD} = \frac{4 * \mathrm{F}}{\pi \mathrm{d}^2}\ \mathrm{N/mm^2} \tag{4.2}$$

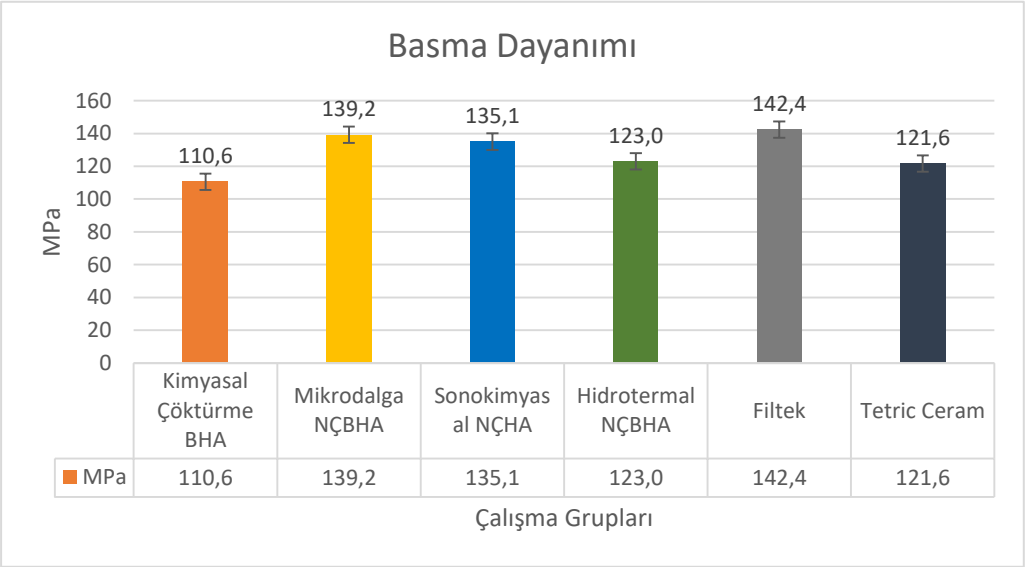
$BD: Basma\ Dayanımı\ (MPa)$

$F: Kırılmanın\ gerçekleştiği\ kuvvet\ (N)$

$d: Numunenin\ çapı\ (mm)$

Elde edilen sonuçları doğrultusunda mikrodalga sentez yöntemi ile üretilmiş NÇBHA tozları içeren dental kompozitlerin basma dayanımlarının en yüksek değere (139,19 MPa) sahip olduğu tespit edilmiştir. Ardından sırasıyla Sonokimyasal sentez (135,05 MPa), hidrotermal sentez (122,93 MPa) ve kimyasal çöktürme ile sentezlenen (110,58 MPa) HA tozları içerikli dental kompozitler gelmektedir. Sonuçlar emsal ticari ürünlerin (ClassII) basma dayanımı ile kıyaslanmış üretilen deneysel kompozitlerin benzer değerleri sahip oldukları tespit edilmiştir. Basma dayanımı testi sonucunda hesaplanan deneysel veriler aşağıdaki Tablo4.6'da gösterilmektedir.

Tablo 4.6 Dental kompozitlere ait basma dayanımı değerleri



Gerçekleştirilen istatistik çalışmaları neticesinde (Anova Tukey HSD) gruplar arasında basma dayanımı değerleri açısından anlamlı bir fark olup olmadığı irdelenmiştir. Bu kapsamda GrupI ile diğer gruplar arasında anlamlı fark ($p<0.005$) olduğu tespit edilmiştir. GrupII ile GrupIII arasında ise anlamlı bir fark olmadığı ($p=0.358$) görülmektedir. Bu durum tezin çıkış noktası olan geleneksel yöntemle BHA sentezine ek olarak fark yöntemler ile NÇBHA tozlarının eldesi göz önünde bulundurulduğunda çalışmanın başarısı açısından umut vaad etmektedir. Böylece GrupI (kimyasal çöktürme) ile GrupII (mikrodalga ışınlama), GrupIII (sonokimyasal sentez) ve GrupIV (hidrotermal sentez) arasında eğme ve basma dayanımları açısından anlamlı bir fark elde edildiği görülmektedir.

Elde edilen deneysel verilerin literatür ile kıyaslanması sonucunda, nanopartikül ilavesinin dental kompozitin eğme dayanımında olduğu gibi basma dayanımında da artışa sebep olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde, Liu ve arkadaşları HA ve Si içerikli Nanopartiküllerin dental kompozite yüklenmesi ile basma dayanımında %60'a kadar artış sağlanabilineceğini raporlamışlardır [164]. Barandehfard ve arkadaşlarının cam iyonomer siman yapısına ekledikleri HA nanopartikülleri ile basma dayanımında yaklaşık %10'luk artışa sebep olduğunu raporlamışlardır. Belirtilen iyileştirmeler sayesinde HA nanopartikül içerikli resin esaslı dental kompozitlerin ClassI (Tip1) ve ClassII (Tip2) restorasyonlar için umut verici olduğunu bildirilmiştir [165]. Öte yandan Lezaja ve arkadaşları küresel, çubuksu ve nanoboyutlu HA tozlarının dental kompozitin mekanik dayanımına etkisini inceledikleri çalışmalarında, nanoboyutlu partikül ilavesinin basma dayanımında %13'lük bir azalmaya sebep olduğunu tespit etmişlerdir [166]. Bu farklı Nanoçiçek benzeri yapılan elde edildiği Çalışma grupları arasındaki basma dayanımı değerleri arasındaki farkı açıklamaktadır. Mekanik özellikler destekleyici fazing organik matris içerisinde disperse olma kabiliyeti, partikül boyutu ve dönüşüm yüzdesi gibi birçok çeşitli faktöre bağlı olabilmektedir. Belirtilen çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda mevcut tez çalışmasında geleneksel metot ile üretilen BHA'dan daha yüksek basma dayanımı değerlerine ulaşılmasında Nanoçiçek morfolojisinin katkısının olduğu görülmüştür. Özellikle aglomerasyon kaynaklı dayanımda yaşanılan azalma tespit edilmemiş aksine minimum tane boyutuna sahip mikrodalga ışınlama grubunda maksimum basma dayanımı elde edilmiştir. Bu durum ticari olarak kullanımı olmayan HA tozlarının dental kompozitlere NÇBHA olarak yüklenebilinmesi adına umut vericidir.

4.2.3 Mikrosertlik

Sertlik analizi malzemeye kendisinden daha sert bir malzeme ile uygulanan aşınma, çizilme ve batma gibi kuvvetlere karşı gösterdiği direncin ölçüldüğü bir mekanik test yöntemidir. Dental kompozitlerin kullanım ağız içerisindeki fonksiyonları düşünüldüğünde aşınma ve batma gibi etkilere karşı dirençli olması beklenir. Mevcut tez kapsamında, üretilen dental kompozitler literatürde kabul gören analiz öncesi ön hazırlık proseslerine uygun şekilde hazırlanılmıştır. Mikrosertlik ölçüm cihazı Şekil4.26'da gösterilmektedir. Gerçekleştirilen ölçüme ait şematik gösterimi Şekil4.27'de belirtilmektedir.

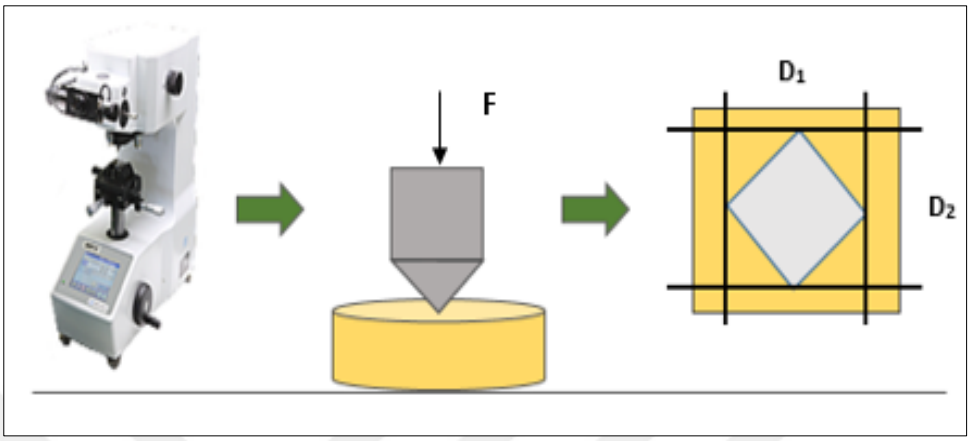
Teflon kalıp yardımıyla hazırlanan 19 mm çap 2 mm yüksekliğe sahip numuneler 7 gün boyunca 37 ^{0}C' de distile suda bekletilmiştir. Kürleme sonrasında oluşan fazlalıklar 600 gritlik zımpara kağıdı ile uzaklaştırılır. Sudan çıkarıldıktan sonra kurutma işlemi gerçekleştirilerek numune yüzeyinden 3 farklı sertlik ölçümü alınarak ortalaması hesaplanır.



Şekil 4.26 Mikrosertlik ölçüm cihazı (Bulut Makine, HVS-1000 Microhardness Tester)

Yenilikçi bir yaklaşım olarak deneysel çalışmalar kapsamında dental kompozitlerin gerçek kullanım koşulları simüle edilmesi amacıyla tek taraflı kürleme gerçekleştirilmiştir. Numuneler üst yüzeylerinden belirlenen süre zarfında kürledikten sonra sertlik ölçümleri hem üst hem de alt yüzeyden alınmıştır.

Mikrosertlik analizi Vicker's Sertlik (HV) metoduyla numune yüzeyine 10 saniye boyunca 100 g yük ayarlanmış elmas piramidin uygulanması ile gerçekleştirilmiştir. Uygulanan yük sonrasında numune yüzeyinde oluşan piramit izler Şekil4.28' de gösterilmektedir.



Şekil 4.27 Mikrosertlik ölçümü şematik gösterimi

Uygulanan yükün boşaltılmasının ardından yüzeyde oluşan kare izin köşegen uzunlukları hesaplanır. Denklem4.3 kullanılarak HV değeri kg/mm^2 cinsinden elde edilir.

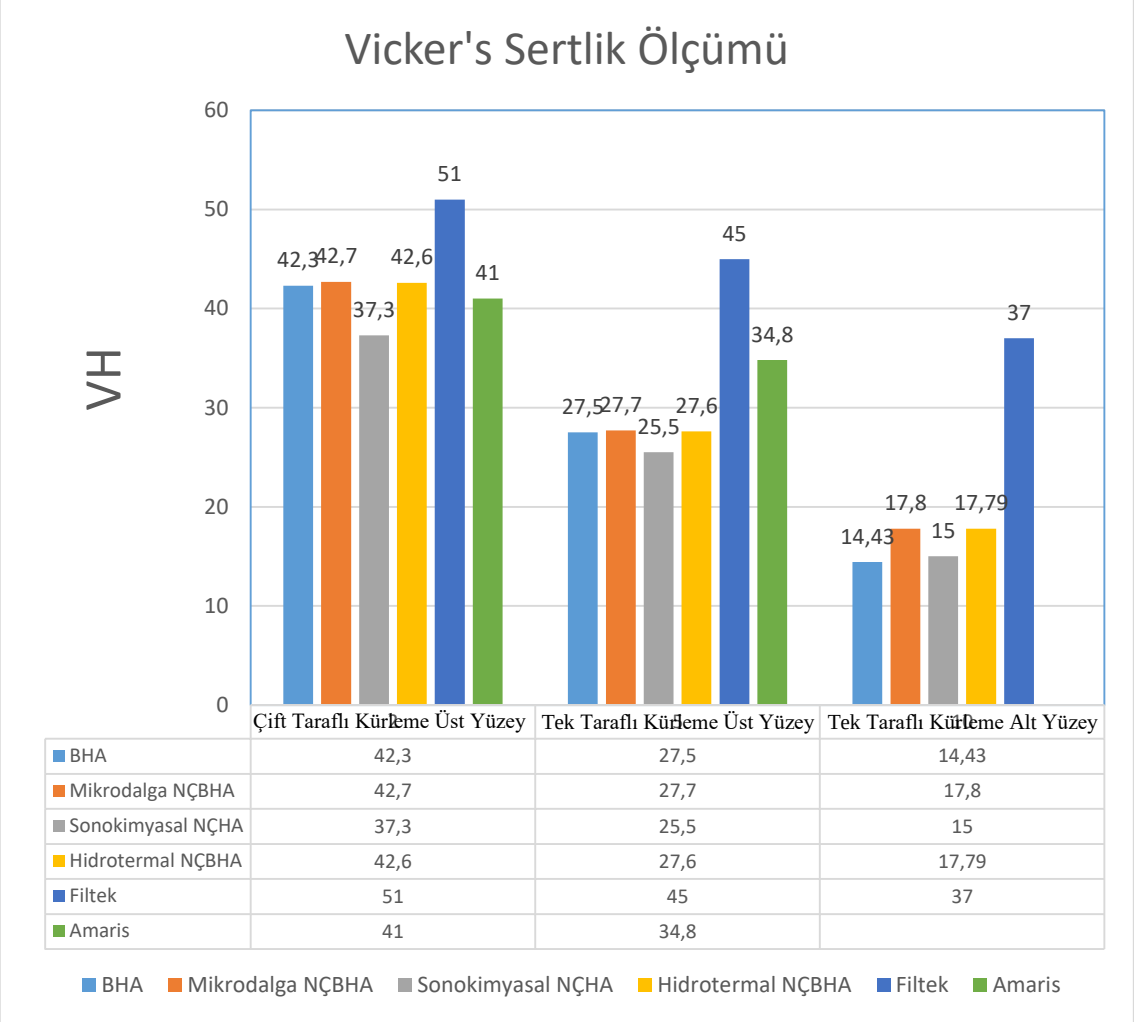
$$\mathrm{HV} = \frac{1{,}854 * \mathrm{F}}{\mathrm{d}^2}\ \mathrm{kg/mm^2} \qquad (4.3)$$

HV: Vicker′s Sertlik değeri kg/mm^2

F: Uygulanan kuvvet (kg)

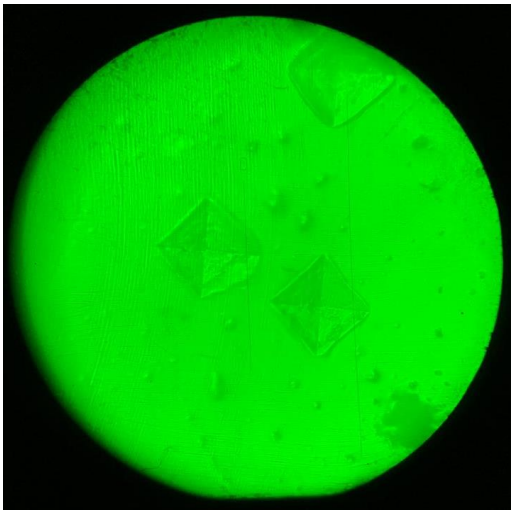
d^2: İz boyutu (mm)

Tablo 4.7 Çalışma gruplarına ait Vicker's Sertlik sonuçları



	Çift Taraflı Kürleme Üst Yüzey	Tek Taraflı Kürleme Üst Yüzey	Tek Taraflı Kürleme Alt Yüzey
BHA	42,3	27,5	14,43
Mikrodalga NÇBHA	42,7	27,7	17,8
Sonokimyasal NÇHA	37,3	25,5	15
Hidrotermal NÇBHA	42,6	27,6	17,79
Filtek	51	45	37
Amaris	41	34,8	

Gerçekleştirilen mikrosertlik ölçümleri sonucunda en yüksek sertlik değeri mikrodalga sentez yöntemi (42,7 VH) ile sentezlenmiş NÇBHA içerikli dental kompozitlerde elde edilmiştir. Ardından sırasıyla hidrotermal sentez (42,6), kimyasal çöktürme (42,3) ve sonokimyasal sentez (37,3) yöntemleri ile üretilmiş BHA içerikli dental kompozitler gelmektedir. Elde edilen sonuçları emsal ticari ürünler; Filtek (51 VH) ve Amaris (41 VH) ile kıyaslandığında deneysel grupların diğer ticari ürünleri ile benzer Sertlik değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Sertlik değerleri Tablo4.7'de gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlar Anova Tukey HSD programı yardımıyla kıyaslanmış ve istatistik değerlendirmesi gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda GrupI ile GrupII ($p=0.988$) ve GrupIV ($p=0.995$) arasında çift taraflı Kürlenmiş numunelerin üst yüzey sertlikleri arasında



Şekil 4.28 Vicker's sertlik ölçümlerinde numune yüzeyinde oluşan iz görüntüsü

anlamlı fark olmadığı tespit edilmiştir. Bu durum çalışma gruplarından sadece Sonokimyasal sentez grubunun diğer gruplardan farklı ve daha düşük Sertlik değerlerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Sertlik ölçümlerinde diğer bir ölçüm grubunu ise tek taraflı Kürlenmiş numuneler oluşturmaktadır. Tek taraflı kürlendikten sonra üst yüzeyden Sertlik ölçümleri gerçekleştirilen ölçümler sonucunda Çalışma gruplarının Vicker's Sertlik değerleri arasında anlamlı bir fark ($p<0.005$) tespit edilmemiştir. Ancak bu durum alt yüzeyden alınan ölçümlerde farklılık göstermektedir. Belirtilen kondisyonda alınan Sertlik ölçümü neticesinde GrupI ile GrupII ve GrupIV arasında anlamlı fark olduğu tespit edilmiştir. Gruplarına kendi aralarında kıyaslanması neticesinde GrupII ile GrupIV arasında ($p=0.998$) ve GrupI ile GrupIII arasında ($p=0.722$) anlamlı bir fark olmadığı görülmüştür.

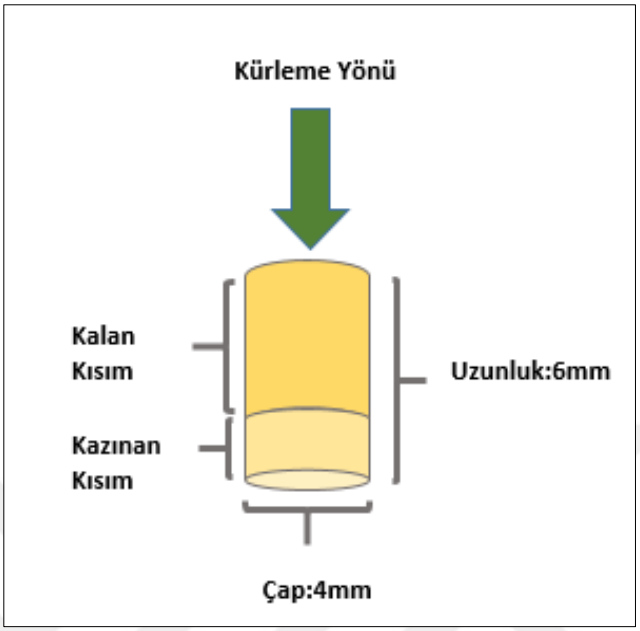
Deneysel veriler literatürde yer alan çalışmalari le kıyaslandığında tutarlı sonuçların elde edildiği görğlmektedir. Arcis ve arkadaşları nanoboyutlu HA partiküllerinin dental kompozitin mekanik özelliklerine etkisini inceledikleri çalışmalarında destekleyici faz yapısına katılan hidroksiapatit kristallerinin yüzey sertliğinde artışa sebep olduğunu tespit etmişlerdir [167]. Eğme dayanımında azalmaya sebep olmalarına karşın optimum yükleme miktarı, kristalinite ve boyut değerlerine sahip HA içerikli dental kompozitlerin Sertlik değerlerinde artış eldesi mümkün olduğu belirtilen çalışma ile anlaşılmaktadır. Safarabadi ve arkadaşları nanoboyutlu HA ve Al_2O_3 destekleyici faz sistemlerini kullandıkları deneysel çalışmalarında kütlece %10 HA ilavesinin dental restoratifin Vicker's Sertlik değerini yaklaşık iki kat arttırabildiğini tespit etmişlerdir [168]. Dental

kompozitlerde en sık karşılaşılan problemlerden olan polimerizasyon büzülmesi sorununun nanopartikül ilavesi ile önüne geçilebilineceği bildirilen çalışmada yüzey sertliğinin arttırılması amacıyla nanoboyutlu HA kullanımının faydalı olabileceği öngörülmüştür. Jardim ve arkadaşları ise nanoboyutlu HA ilavesi ile dental kompozitin Sertlik değerinde azalmanın yaşandığını tespit etmişlerdir [169]. Kontrol numunesi olarak Ba ve Si içerikli destekleyici faz sistemleri seçmiş olmaları HA ilavesinin sertlikte azalmaya sebep olduğunu açıklayabilmektedir. Ancak yine de mevcut tez çalışmasında Nanoçiçek ilaveli dental kompozitlerin kontrol grubundan daha yüksek Sertlik değerlerine ulaşmış olması umut verici bir gelişme olarak Kabul edilebilir. Sadece Sonokimyasal sentez metoduyla üretilen NÇHA tozlarının Sertlik değerlerinin düşük çıkmasını ise FT-IR spektrumlarında tespit edilen pikler ile ilişkisi olabileceği öngörülmektedir. Dental kompozitler polimerizasyon işleminden sonra sertlik kazanmaktadırşar. Yapısındaki C=C bağlarının oluşumunun dönüşüm yüzdesi (Degree of Conversation) hesabı ile doğrudan ilintili olduğu göz önünde bulundurulduğunda, Sonokimyasal sentez grubunda görülen kaymış piklerin dönüşümün istenilen seviyede gerçekleşmemesine bağlı olarak sertlik değerinde azalmaya sebep olduğu varsayılabilir. Benzer şekilde mikrodalga sentez yönteminde ise karakteristik piklerin beklenilen dalgaboylarında elde edilmiş olması monomer dönüşümünün öngörülen seviyede gerçekleştiğini ve Sertlik değerlerinin bu sebeple daha yüksek çıktığını destekler niteliktedir.

4.2.4 Kürlenme Derinliği

Dental kompozitlerin nihai kullanım yeri olan ağız ortamına uygun özellikler göstermesi amacıyla LED ışık kaynağı ile kürlenerek fotopolimerizasyon işlemi gerçekleştirilir. Böylece organik matriste yer alan monomerler forotbaşlatıcılar yardımı ile kürlenerek polimer zincirleri oluşturur ve yapının Stabilitesi sağlanır. Ancak günümüzde dental restorasyonlar yaşanan sorunlarında başında kürleme özellikleri kaynaklı mikrosızıntı, çatlak ve kırılma gibi problemler gelmektedir. Ağız ortamında kürleme işlemi üst kısımdan gerçekleştirilebildiği için Kavitenin alt kısmında kalan materyalin kürlenebilme özelliklerinin tespiti restorasyonun başarısı açısından önem arz etmektedir.

Bu kapsamda ISO 4049 standartına uygun şekilde hazırlanan numunelerin kürlenme derinliği testi gerçekleştirilerek değerlerin optimum aralıkta yer aldıkları tespit edilmiştir. kürlenme derinliği testine ait şematik gösterim Şekil4.29'da belirtilmektedir.

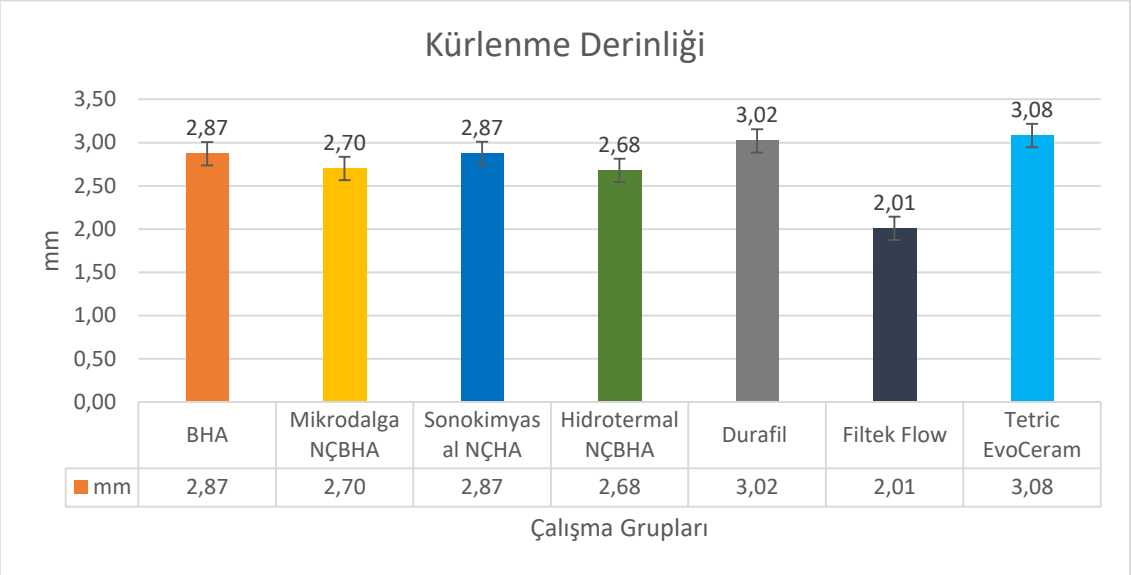


Şekil 4.29 Kürlenme derinliği testi şematik gösterimi

Her bir çalışma grubu için 5'er adet 4mm çapında 6 mm yüksekliğinde numuneler hazırlanmıştır. Numuneler belirtilen ölçülerde teflon kalıplar kullanılarak hazırlanmış ve Blue LED kürleme ışığı kullanılarak üst kısımlarından 20 saniye süresince kürlenmiştir. Kalıptan çıkarılan numunelerin boyutları dijital kumpas yardımıyla ölçülür. Ardından plastik spatül yardımıyla numunelerin alt kısımları kazınarak yapıdan uzaklaştırılır.

Kazınmış numunelerin boyutları tekrar ölçülür ve elde edilen boyut ikiye bölünerek kürleme derinliği değeri mm cinsinden hesaplanır. ISO 4049 standardınca Tip 2 dental kompozitlerin kürlenme derinliği değerinin 1.5 mm' den daha az olmaması gerekmektedir.

Tablo 4.8 Çalışma gruplarına ait kürlenme derinliği değerleri



Gerçekleştirilen deneyler sonucunda deneysel gruplar içerisinde en yüksek kürlenme derinliği değerine kimyasal çöktürme ve Sonokimyasal sentez gruplarında (2,87 mm) varılmıştır. Ardından sırasıyla mikrodalga sentez (2,7 mm) ve hidrotermal sentez (2,68 mm) grupları ile sentezlenmiş NÇBHA içerikli dental kompozitleri gelmektedir. Çalışma gruplarına ait kürlenme derinliği değerleri Tablo4.8'de gösterilmektedir. Deneysel sonuçları ANOVA Tukey HSD programı kullanılarak istatistik olarak incelenmiştir. Elde edilen analiz neticesinde kürlenme değerleri açısından GrupI ve GrupIII arasında anlamlı bir fark ($p=0.991$) olmadığı tespit edilmiştir. Benzer şekilde GrupII ile GrupIV arasında da anlamlı bir fark olmadığı ($p=0.475$) tespit edilmiştir. Bu durum, referans grubu olarak Kabul edilen GrupI ile diğer çalışma grupları arasında GrupIII hariç kaydedeğer bir farklılık elde edilmesi açısından önem arz etmektedir.

Kürlenme derinliği mikrosızıntı, monomer dönüşümü ve polimerizasyon büzülmesi gibi karakteristik özellikler hakkında fikir veren bir analiz metodudur. Deneysel çalışmalar neticesinde incelenen çalışma gruplarının kürlenme derinliği değerlerinin yakın değerleri sahip olduğu tespit edilmiştir. Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğin HA ilavesinin kürlenme derinliğine negatif etkisi olabileceği vurgulanmaktadır. Opak özellikte olan HA kristallerinin yapıya eklenmesi kompozitin ışığı geçirme özelliği azaltacağı için kürlenebilme özelliğini de düşürmesi olasıdır. Shojai ve arkadaşları nanoçubuk morfolojili HA partiküllerinin dental kompozitin kürlenme derinliğine olumsuz etki yaptığını raporlamışlardır [170]. Öte yandan Yadav ve arkadaşları nanoboyutlu HA

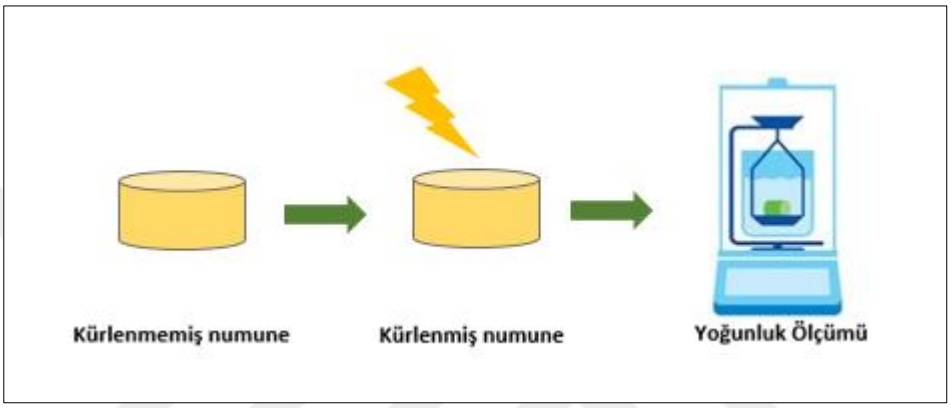
ilavesinin dental kompozitin kürlenme derinliğini arttırdığını tespit etmişlerdir [171]. Kürlenebilirlik ile yapıda bulunan boşluklar arasında yakın bir ilişki olduğunu savunan araştırmacılar destekleyici faz sistmelerinin partikül boyutlarına ek olarak morfolojik yapılarının da kürlenme derinliği üzerinde etkili olduğunu bildirmişlerdir. Bu durum kontrol grubu ile kıyaslandığında daha düşük kürlenme derinliği değerlerine sahip olan çalışma gruplarının mevcut değerlerini açıklamaktadır. Elde edilen BET analizlerine göre en yüksek por hacmine sahip olan mikrodalga ışınlama grubunun kürlenme derinliği değerlerinin diğer gruplar ile kıyaslandığı Kabul edilebilir ölçüde olsa dahi düşük çıkması bu şekilde açıklanabilmektedir. Emsal ticari ürünler ile kıyaslandığında benzer değerleri sahip olan Deneysel gruplar ISO 4049 standartınca belirlenmiş minimum değerin (1.5 mm) üzerinde kürlenme kabiliyetine sahip oldukları tespit edilmiştir.

4.2.5 Polimerizasyon Büzülmesi

Dental kompozitlerin organik matrisindeki monomerler arasında bulunan zayıf Van der Waals bağlarının kürlenme işlemi sonrasında güçlü kovalent bağa dönüşmesi ile hacimsel küçülme meydana gelir. Kullanılan monomer tipi ve yapıdaki oranına bağlı olarak hacimde %1.5-3 aralığında büzülme meydana gelir. Bu durum marjinal adaptasyon, mikrosızıntı, hassasiyet ve ikincil çürük oluşumu gibi birçok soruna yol açabilmektedir. Mevcut tez kapsamında üretilen dental kompozitlerin polimerizasyon büzülmesi testi ISO 17304 standartına uygun şekilde gerçekleştirilmiştir.

Arşimet prensibine göre gerçekleştirilen deneyde, 6 adet 1 gramlık kompozit numunesi üretilir. Hazırlanan hamur kıvamındaki numuneler 37 ^{0} C' de 48 saat süresince bekletilir. Ertesi gün, her bir çalışma grubuna ait 0.5 g ağırlıklı 12 adet numune hazırlanır ve kürlenir. İkinci grupta yer alan numuneler 24 saat süresince 37 ^{0} C' de etüvde bekletilir.

Bekleme süreleri dolan numuneler tartım alınmadan bir saat önce 23 ± 2 °C' de bekletilir. Tartım işlemleri hassas terazinin Arşimet envanteri kullanılarak gerçekleştirilir. Ölçüm esnasında hava ve yüzdürme koşullarında ağırlık ölçümleri alınan numunelerin yoğunlukları hesaplanır. Yüzdürme ortamı sodyum loril sülfat (SLS) çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Hassas terazi yardımıyla hesaplanan yoğunluk ortalamaları kullanılarak Denklem4.4 yardımıyla % polimerizasyon büzülmesi değeri hesaplanmıştır. Polimerizasyon büzülmesi esnasında gerçekleştirilen adımlar şematik olarak Şekil4.30'da gösterilmektedir.



Şekil 4.30 Polimerizasyon büzülmesi testi şematik gösterimi

$$PB = \frac{\rho_c - \rho_u}{\rho_c} x100 \qquad (4.4)$$

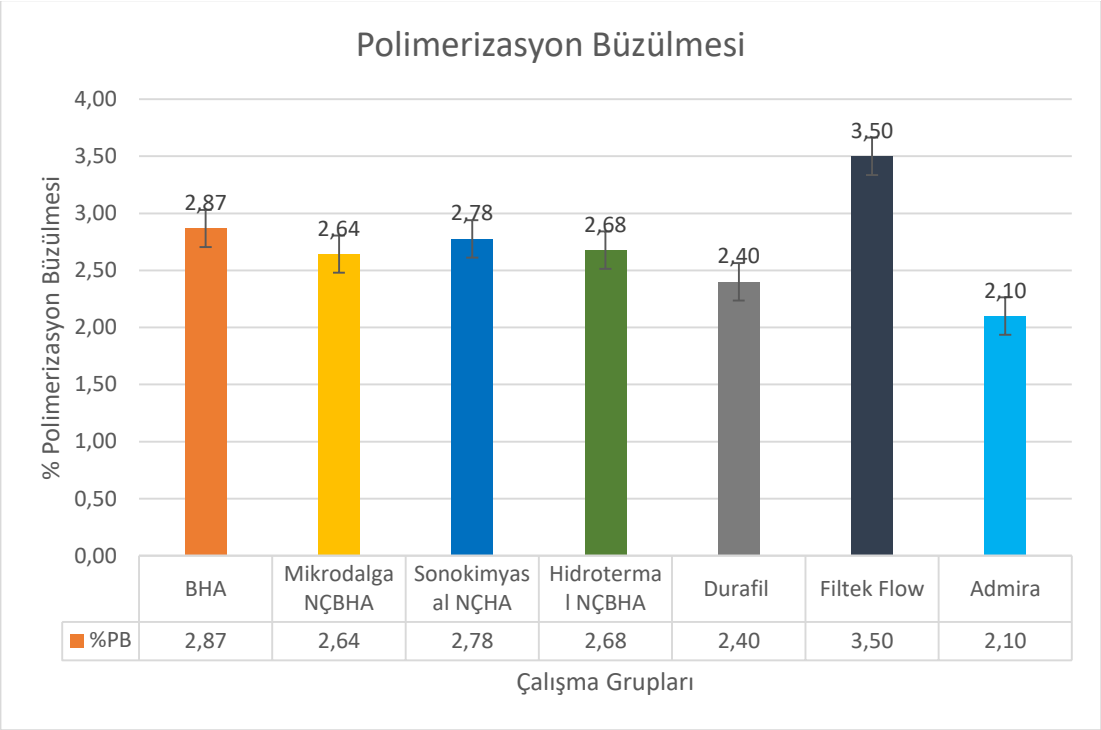
PB: *Yüzde cinsinden polimerizasyon büzülmesi*

ρ_c: *kürlenmiş numunelerin yoğunluk ortalaması*

ρ_u: *kürlenmemiş numunelerin yoğunluk ortalamsı*

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda hesaplanan polimerizasyon büzülmesi değerleri Tablo4.9'da gösterilmektedir.

Tablo 4.9 Deneysel ve ticari dental kompozitlerin polimerizasyon büzülmesi değerleri



İlgili formül yardımıyla çalışma gruplarına ait yüzdesel polimerizasyon büzülmesi oranı hesaplanmıştır. En düşük değer mikrodalga sentez (%2,64) ile üretilmiş NÇBHA içerikli dental kompozitler elde edilmiştir. Ardından sırasıyla hidrotermal sentez (%2,68), Sonokimyasal sentez (%2,78) ve kimyasal çöktürme (%2,87) yöntemleri ile sentezlenmiş HA destekleyici faz sistmenini içerien dental kompozitlerde hesaplanmıştır. Elde edilen veriler emsal ticari ürünler ile kıyaslandığında; Admira (%2,10), Durafil (%2,4) ve Filtek Flow (%3,50), deneysel gruplarına benzer değer aralıklarında yer aldığı tespit edilmiştir. Anova Tukey HSD metodu ile gerçekleştirilen istatistik çalışmaları neticesinde çalışma gruplarının polimerizasyon büzülmesi değerlerinde anlamlı bir fark olup olmadığı irdelenmiştir. Elde edilen sonuçlar GrupI ile diğer çalışma grupları arasında anlamlı bir fark olduğunu göstermektedir. Bu durum farklı sentez yöntemleri ile üretilen BHA tozlarının daha düşük polimerizasyon büzülmesi göstermesi açısından önem arz etmektedir. Böylece çalışmanın hedeflerinden bir tanesi olan daha düşük hacimsel büzülmesi değerlerinin eldesinin mümkün olduğunu göstermektedir. Öte yandan Çalışma grupları kendi aralarında kıyaslandığında GrupII ile GrupIV arasında (p=0.125) anlamlı

bir fark olmadığı tespit edilmiştir. Bu durum mikrodalga ışınlama ve hidrotermal sentez yöntemleri ile üretilen NÇBHA içerikli dental kompozitlerin benzer %PB değerlerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

Marjinal adaptasyon, mikrosızıntı ve mekanik mukavemet gibi özelliklerin istenilen seviyede olması açısından dental kompozitlerin polimerizasyon büzülmesi değerleri önem arz etmektedir. Chen ve arkadaşları destekleyici faz olarak HA naofiberlerinin yapıya katılması ile polimerizasyon büzülmesi değerlerinde azalmanın elde edilebilebilineceğini raporlamışlardır [161]. Benzer şekilde Tezvergil ve arkadaşları da nanopartikül ilavesinin üst üste birikme mekanizması sayesinde polimerizasyon büzülmesi değerlerinde azalma sağladığını tespit etmişlerdir [172]. Zhang ve arkadaşları HA partüküllerinin dentine bağlanma mekanizmasının restorasyon başarısı için önemli olduğunu ve HA içerikli restoratiflerin daha düşük polimerizasyon büzülmesi değerleri gösterdiklerini bildirmişlerdir [173]. Daha düşük polimerizasyon büzülmesi gösteren restoratif materyallerin iç yapısında daha az seviyede stress oluşması mekanik mukavemetlerini arttırmaktadır. Bu durum mikrodalga ışınlama ve hidrotermal sentez gruplarının en düşük polimerizasyon büzülmesi ve en yüksek eğme dayanımı değerlerine sahip olmalarını kanıtlar niteliktedir.

5
SONUÇ VE ÖNERİLER

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda dental kompozitlerde kullanılmak üzere rejeneratif Nanoçiçek morfolojisine sahip biyomimetik hidroksiapatit tozları sentezlenmiştir. Farklı sentez yöntemlerinin sentezlenen HA tozlarının morfolojik, boyutsal, kristalografik ve mekaniksel özelliklerinin incelendiği tez çalışması kapsamında proses parametrelerinin nihai ürünün özellikleri üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda elde edilen sonuçları ve değerlendirmeler aşağıda belirtilmektedir.

- Farklı üretim yöntemleri ile sentezlenen HA tozları fiziksel, kimyasal ve mekanik özellik olarak farklı karakteristiklere sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu kapsamda kimyasal çöktürme, mikrodalga ışınlama, sonokimyasal sentez ve hidrotermal sentez metodları ile HA üretimi mümkün olmuştur.
- Farklı metodlar ile sentezlenen BHA tozlarının SEM görüntüleri incelendiğinde kimyasal çöktürme yöntemi ile üretilen tozların daha çubuksu ve aglomere olmuş bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Mikrodalga sentez yöntemi ile sentezlenen BHA tolzarının daha homojen dağılıma sahip ve hedeflenen nanoçiçek morfolojisinin eldesi mümkün olmuştur. Gerçekleştirilen kontrollü deneyler sonucunda SVS içerisinde 110^0C'de reaksiyon sıcaklığında pH 12'de sentezlenen BHA tozlarının Nanoçiçek morfolojisine sahip olduğu tespi edilmiştir. Diğer bir yöntemi olan Sonokimyasal sentez ile üretilen HA tozlarında çözücü olarak SVS kullanılmasının hedef morfoloji eldesine olumsuz etkilediği görülmüştür. Ek olarak sonkiasyon süresinin yapılan denemeler sonucunda 90 dakika olarak optimize edilmiştir. Böylece saf su içerisinde çözünün kalsiyum ve fosfat kaynakları pH 7.4'de sentezlenerek Nanoçiçek morfolojisine benzer yapı kazanmıştır. Ancak elde edilen tane dağılımı homojen olmadığı, farklı geometrilerde taneciklerinde yapıda mevcut olduğu görülmüştür. Hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen HA tozlarında ise SVS içerisinde çözünme gerçekleştirilebilinmiştir. Düşük molaritede ve pH12'de hazırlanan çözeltilerin 190^0C'de 5 saat reaksiyona girmesi ile elde edilen Nanoçiçek morfolojili BHA

tozları homojen dağılımlı ve istenilen tane boyutlarına sahiptir. Böylece, gerçekleştirilen SEM analizleri sonucunda kimyasal çöktürme, mikrodalga ışınlama, sonokimyasal ve hidrotermal sentez yöntemleri içerisinden morfolojik olarak hedef yapıya en uygun tane yapısı ve dağılımı hidrotermal sentez yönemi ile elde edildiği tespit edilmiştir.

- Sentezlenen farklı gruplara ait tozların kristolografik yapısı XRD analizleri ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçları ışığında sinterleme 900 ^{0}C'de gerçekleştirilen sinterleme işleminin yapıdaki safsızlıkları uzaklaştırdığını tespit edilmiştir. Farklı üretim yöntemlerinde farklı Ca ve P kaynakları kullanılsa dahi Ca/P oranının 1.67'de sabit tutulması sonucunda elde edilen yapının hidroksiapatit kristallerine ait olduğu analiz neticesinde tespit edilmiştir. XRD sonuçları literatürde yer alan PDF Kartları ile kıyaslandığında mikrodalga sentez yöntemi ile gerçekleşitirlen sentezlerin %95'in üzerinde HA yapısı ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durum reaksiyon parametreleri göz önüne alındığında mikrodalga sentez yönteminin kristalografik olarak hedef yapının eldesine diğer yöntemlere kıyasla daha iyi sonuç verdiğini göstermektedir.
- Farklı gruplara ait numunelerin tane boyut ve dağılımının tespit edilmesi amacıyla TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Incelen karanlık bölge taramaları sonucunda mikrodalga sentez yönteminde kürsel ve homojen dağılımlı Nanopartiküllerin olduğu tespit edilmiştir. Sonokimyasal sentez yönteminde ise partiküllerin üst üste dizilimlerinin daha fazla olduğu ve nispeten daha büyük tane boyutuna sahip oldukları görülmüştüri hidrotermal sentez yöntemi ile üretilen BHA tolzarının ise çiçek benzeri kıvrımlı tane yapısına sahip olsa dahi homojen olmayan dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Elde edilen TEM analizleri neticesinde mikrodalga sentez yöntemi ile üretilen numunelerin daha küçük tane boyutuna ve daha homojen yapılı küresel partiküllere sahip olduğu tespit edilmiştir.
- Numunelerin kimyasal yapılarının analiz edilmesi için gerçekleştirilen FTIR ölçümleri neticesinde silanlanmış BHA tolzarına ait karakteristik karbon ve fosfat pikler tüm Çalışma gruplarında tespit edilmiştir. Gruplar birbirleri ile kıyaslandığında mikrodalga ışınlama ile sentez grubunda 1000-1500 cm^{-1} dalga boylarında gürültülü olarak adlandırılan diğer gruplardan daha fazla sayıda pik oluşumu tespit edilmiştir. Öte yandan Sonokimyasal sentez yönteminde

uygulanan şiddetli ultrasonik dalgalar neticesinde oluşmuş yapıdaki farklı bağlar da analiz sonucunda görülmüş olsa da karakteristik pikler de yapıda mevcuttur. Hidrotermal sentez yöntemi ile üretilen tozlarda ise karboksil ve alkali gruplara ait piklerin belirgin olduğu görülmektedir.

- Farklı yöntemler ile sentezlenen numunelere ait yüzey alanı ve gözeneklilik değerlerinin tespiti için BET analizi gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga ışınlama, Sonokimyasal ve hidrotermal sentez yöntemlerinden en büyük yüzey alanı değeri mikrodalga ışınlama grubu (2,9536 m^2/g) ile sentezlenen numunelerde tespit edilmiştir. Diğer gruplarda sırasıyla sonokimyasal sentez (1,8543 m^2/g) ve hidrotermal sentez (0,7931 m^2/g) daha düşük yüzey alanı değerleri tespit edilmiştir. Bu durumu hedeflenen yüksek yüzey alanı/hacim oranının eldesi ile mekanik özelliklerde ve yüzey reaktivitesinde artışının eldesi amacına en uygun üretim yönteminin mikrodalga ışınlama yönteminin olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde por hacim değerleri kıyaslandığında en yüksek değerin (0,008248 cm^3/g) ile mikrodalga ışınlama grubunda elde edildiğini göstermektedir. Bu durum diğer gruplar; Sonokimyasal (0,005499 cm^3/g) ve hidrotermal sentez (0,002904 cm^3/g) ile karşılatırıldığında mikrodalga ışınlama yöntemi ile sentezlenen HA tozlarının daha poroz yapıda olması anlamına gelmektedir. Böylece, mikrodalga sentez yöntemi ile sentezlenen numunelerin tübüler yapıda olan dentin dokusuna daha çok uyum gösterebileceği yorumu yapılabilir. Ek olarak birim alanda daha çok tane barındırması sebebiyle mekanik dayanımı ve yüzeyde gerçekleşecek reaksiyonlarda verimliliği arttıracağı da literatürde belirtilmektedir.
- Eğme dayanımı sonuçları incelendiğinde en yüksek mukavemet değeri sırasıyla mikrodalga ışınlama, hidrotermal sentez, Sonokimyasal sentez ve kimyasal çöktürme ile sentezlenen HA tozları içeren dental kompozitlerde elde edilmiştir.
- Çalışma gruplarına ait basma dayanımı sonuçları incelendiğinde en yüksek mukavemet değerine mikrodalga ışınlama yöntemi ile sentezlenen NÇBHA tozları ile ulaşılmıştır. Ardından sırası ile Sonokimyasal sentez ve hidrotermal sentez yöntemleri ile üretilmiş BHA tozları içeren dental kompozitler gelmektedir. Kontrol grubu olarak kabul edilen kimyasal çöktürme grubu ile

kıyaslandığında farklı yöntemler ile sentezlenen HA tozlarında yaklaşık %10-20 arasında basma mukavemetinde artış elde edilmiştir.

- Çalışma gruplarına ait mikrosertlik sonuçları incelendiğinde en yüksek Sertlik değeri mikrodalga ışınlama grubunda elde edilmiştir. Ardından sırasıyla hidrotermal sentez, kimyasal çöktürme ve Sonokimyasal sentez grupları gelmektedir. Benzer şekilde dental kompozitlerin sadece üst yüzeylerinden kürlenmesinden sonra gerçekleştirilen ölçümler neticesinde elde edilen sertlik değerlerinin sıralamasında değişiklik olmamıştır. Bu durum farklı sentez yöntemlerinin materyalin Sertlik değerlerinde değişime yol açtığını göstermektedir.
- Kürlenme derinliği testi sonucunda en yüksek kürlenebilirlik özelliği kimyasal çöktürme ve Sonokimyasal sentez gruplarında elde edilmiştir. Ardından mikrodalga ışınlama ve hidrotermal sentez ile üretilen NÇBHA tozlarını içeren dental kompozitlerin birbirlerine yakın ancak diğer çalışma gruplarından daha az kürlenebilirlik değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir.
- Polimerizasyon büzülmesi testi sonuçları ile çalışma gruplarına ait dental kompozitlerin yüzdesel olarak hacimlerindeki değişim kıyaslanmıştır. Elde edilen verilen neticesinde en düşük büzülme yüzdesine mikrodalga ışınlama grubu numunelerinin sahip olduğu tespit edilmiştir. Ardından sırasıyla hidrotermal sentez, sonokimyasal sentez ve kimyasal çöktürme grubuna ait HA tozlarını içeren kompozitler gelmektedir. Bu durum nanopartikül içerikli dental kompozitlerde polimerizasyon sonrası hacimsel büzülmenin azaldığını ispatlamaktadır.

Belirtilen tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar ışığında aşağıda belirtilen öneriler literatüre katkı olarak sunulabilir.

- Mikrodalga ışınlama, sonokimyasal sentez ve hidrotermal sentez yöntemleri ile Nanoçiçek morfolojisi eldesi için proses parametrelerinin optimize edilmesi kritiktir.
- Mikrodalga ışınlama yöntemi ile nanopartikül sentezinde üretim kapasitesi kısıtlı olduğu için daha büyük ölçekte üretime imkan sağlayacak cihaz veya proseslerin geliştirilmesi faydalı olacaktır.

- Sonokimyasal sentez yönteminde kullanılan sonkiasyon problarının çapının, temizliğinin ve reaksiyon sıcaklığının optimum koşullarda tutulması sentez verimini doğrudan ekilemekte olduğu tespit edilmiştir.
- Hidrotermal sentez prosesinde kullanılan reaktörün hacmi elde edilen numune miktarı ile doğrudan ilişkilidir. Bu sebeple mümkün olduğunca büyük hacimli reaktör kullanılması verimi arttıracaktır. Benzer şekilde reaktörün ve iç haznesinde yer alan teflon kalıbın kalitesi de verim açısından dikkat edilmesi gerekilen parametrelerdendir.
- Sentezlenen toz numunelerin aglomere olmaması için kurutma işlemlerinde dikkat edilmesi gerekmektedir.
- Üretilen destekleyici faz sistemlerinin biriktirilerek yeterli miktarı ulaşınca silanlama işlemine tabii tutulması faydalı olacaktır.
- Sentez işlemleri sonrasında numunelerin kristalitesinin arttırılması için sinterleme koşullarına dikkat edilmesi önem arz etmektedir.
- Dental kompozit üretimi esnasında kullanılacak monomerlerin uygun sıcaklıkta olmasına dikkat edilmelidir.
- Destekleyici faz sisteminin kompozit yapısına yükleneceği optimum miktarın belirlenmesinde ve sonrasında tüm çalışma gruplarının aynı koşullara sahip olması prosesin güvenilirliği açısından dikkat edilmesi gereken etkenlerdendir.
- Karakterizasyon ve analiz işlemleri öncesinde ilgili standartlara uygun şekilde numune hazırlanması sonuçların doğruluğu açısından önemlidir.

• Sentezlenen tozların kimyasal yapıları, yüzeydeki atonların bileşimsel oranları ve sitokiyometrik dağılımlarının tespit edilmesi amacıyla XPS analizi gerçekleştirilebilir.

• Üretilen dental kompozitlerin ağız ortamında uzun dönem performansının incelenmesi amacıyla su emilimi ve çözünürlük deneyleri gerçekleştirilebilir.

• Üretilen dental kompozitin sitotoksik ve antibakteriyel özellikleri Agar Disk Difüzyon yöntemi kullanırak araştırılabilir.

KAYNAKÇA

[1] A. A. Birjandi, V. C. Neves, and P. Sharpe, "Advances in regenerative dentistry; building with biology," ed: Future Medicine, 2021.

[2] X. Shi, J. Mao, and Y. Liu, "Pulp stem cells derived from human permanent and deciduous teeth: Biological characteristics and therapeutic applications," *Stem cells translational medicine,* vol. 9, pp. 445-464, 2020.

[3] J. Krivanek, R. A. Soldatov, M. E. Kastriti, T. Chontorotzea, A. N. Herdina, J. Petersen, *et al.*, "Dental cell type atlas reveals stem and differentiated cell types in mouse and human teeth," *Nature communications,* vol. 11, pp. 1-18, 2020.

[4] C. E. Gorman and C. D. Hulsey, "Non-trophic Functional Ecology of Vertebrate Teeth: A Review," *Integrative and comparative biology,* vol. 60, pp. 665-675, 2020.

[5] Y. Nomura, I. Tsutsumi, M. Nagasaki, H. Tsuda, F. Koga, N. Kashima, *et al.*, "Supplied food consistency and oral functions of institutionalized elderly," *International journal of dentistry,* vol. 2020, 2020.

[6] S. Tahamtan, F. Shirban, M. Bagherniya, T. P. Johnston, and A. Sahebkar, "The effects of statins on dental and oral health: a review of preclinical and clinical studies," *Journal of translational medicine,* vol. 18, pp. 1-42, 2020.

[7] N. Su, A. van Wijk, and C. M. Visscher, "Psychosocial oral health-related quality of life impact: A systematic review," *Journal of Oral Rehabilitation,* vol. 48, pp. 282-292, 2021.

[8] D. Ozdemir, "Dental caries: the most common disease worldwide and preventive strategies," *International Journal of Biology,* vol. 5, p. 55, 2013.

[9] W. H. Organization, *Oral health surveys: basic methods*: World Health Organization, 2013.

[10] J. Breda, J. Jewell, and A. Keller, "The importance of the world health organization sugar guidelines for dental health and obesity prevention," *Caries research,* vol. 53, pp. 149-152, 2019.

[11] I. Mjör, M. Smith, M. Ferrari, and F. Mannocci, "The structure of dentine in the apical region of human teeth," *International Endodontic Journal,* vol. 34, pp. 346-353, 2001.

[12] J. Ten Cate, "Remineralization of deep enamel dentine caries lesions," *Australian dental journal,* vol. 53, pp. 281-285, 2008.

[13] K. Sanosh, M.-C. Chu, A. Balakrishnan, Y.-J. Lee, T. Kim, and S.-J. Cho, "Synthesis of nano hydroxyapatite powder that simulate teeth particle morphology and composition," *Current Applied Physics,* vol. 9, pp. 1459-1462, 2009.

[14] S. Shetty, R. Kohad, and R. Yeltiwar, "Hydroxyapatite as an in-office agent for tooth hypersensitivity: a clinical and scanning electron microscopic study," *Journal of periodontology,* vol. 81, pp. 1781-1789, 2010.

[15] F. Vellini-Ferreira, F. A. Cotrim-Ferreira, J. A. Ribeiro, and R. I. Ferreira-Santos, "Mapping of proximal enamel thickness in permanent teeth," *Brazilian Journal of Oral Sciences,* vol. 11, pp. 481-485, 2012.

[16] M. A. H. De Menezes Oliveira, C. P. Torres, J. M. Gomes-Silva, M. A. Chinelatti, F. C. H. De Menezes, R. G. Palma-Dibb, *et al.*, "Microstructure and mineral composition of dental enamel of permanent and deciduous teeth," *Microscopy research and technique,* vol. 73, pp. 572-577, 2010.

[17] B. Sivapathasundharam and A. Raghu, "Dental caries," *Shafer's Textbook of Oral Pathology E-book,* p. 369, 2020.

[18] S. Datta, N. Chaki, and B. Modak, "A systematic review on the evolution of dental caries detection methods and its significance in data analysis perspective," *Intelligent Data Analysis: From Data Gathering to Data Comprehension,* pp. 115-136, 2020.

[19] M. A. Melo, "Bacterial Interactions with Dental and Medical Materials," ed: Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020.

[20] M. Tuček, M. Bušová, M. Čejchanová, A. Schlenker, and M. Kapitán, "Exposure to mercury from dental amalgam: actual contribution for risk assessment," *Central European journal of public health,* vol. 28, 2020.

[21] F. Schwendicke, A. Müller, T. Seifert, L.-M. Jeggle-Engbert, S. Paris, and G. Göstemeyer, "Glass hybrid (glass ionomer) versus composite for non-carious cervical lesions: Survival, restoration quality and costs in randomized controlled trial after 3 years," *Journal of Dentistry,* p. 103689, 2021.

[22] S. Gracis, V. P. Thompson, J. L. Ferencz, N. R. Silva, and E. A. Bonfante, "A new classification system for all-ceramic and ceramic-like restorative materials," *International Journal of prosthodontics,* vol. 28, 2015.

[23] H. Y. Marghalani, "Resin-Based Dental Composite Materials 13," 2016.

[24] C. Lavigueur and X. Zhu, "Recent advances in the development of dental composite resins," *Rsc Advances,* vol. 2, pp. 59-63, 2012.

[25] R. Bowen, "Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues. II. Bonding to dentin promoted by a surface-active comonomer," *Journal of dental research,* vol. 44, pp. 895-902, 1965.

[26] V. E. Gajewski, C. S. Pfeifer, N. R. Fróes-Salgado, L. C. Boaro, and R. R. Braga, "Monomers used in resin composites: degree of conversion, mechanical properties and water sorption/solubility," *Brazilian dental journal,* vol. 23, pp. 508-514, 2012.

[27] C. J. Floyd and S. H. Dickens, "Network structure of Bis-GMA-and UDMA-based resin systems," *Dental Materials,* vol. 22, pp. 1143-1149, 2006.

[28] T. Mori, K. Takase, K. Yoshida, H. Okazaki, and H. Murata, "Influence of monomer type, plasticizer content, and powder/liquid ratio on setting characteristics of acrylic permanent soft denture liners based on poly (ethyl methacrylate/butyl methacrylate) and acetyl tributyl citrate," *Dental Materials Journal,* pp. 2020-319, 2021.

[29] Ö. G. Cabadağ, T. Misilli, and N. Gönülol, "Bulk-fill Kompozit Rezinlere Güncel Bakış."

[30] A. Hervás García, M. Lozano, J. Cabanes Vila, A. Barjau Escribano, and P. Fos Galve, "Composite resins: a review of the materials and clinical indications," 2006.

[31] T. Rodrigues, A. N. d. S. Rastelli, M. Andrade, and J. R. C. Saad, "Effect of different dental composite resins on the polymerization process," *Laser physics,* vol. 19, pp. 2224-2229, 2009.

[32] C. T. Lin, S. Y. Lee, E. S. Keh, D. R. Dong, H. M. Huang, and Y. H. Shih, "Influence of silanization and filler fraction on aged dental composites," *Journal of Oral Rehabilitation,* vol. 27, pp. 919-926, 2000.

[33] D. Marovic, Z. Tarle, K. A. Hiller, R. Müller, M. Ristic, M. Rosentritt, *et al.*, "Effect of silanized nanosilica addition on remineralizing and mechanical properties of experimental composite materials with amorphous calcium phosphate," *Clinical oral investigations,* vol. 18, pp. 783-792, 2014.

[34] A. Aydınoğlu and A. B. H. Yoruç, "Effects of silane-modified fillers on properties of dental composite resin," *Materials Science and Engineering: C,* vol. 79, pp. 382-389, 2017.

[35] 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 Biomaterialia,* vol. 2, pp. 633-639, 2006.

[36] J. Wu, M. D. Weir, M. A. S. Melo, and H. H. Xu, "Development of novel self-healing and antibacterial dental composite containing calcium phosphate nanoparticles," *Journal of dentistry,* vol. 43, pp. 317-326, 2015.

[37] E. A. Abou Neel, A. Aljabo, A. Strange, S. Ibrahim, M. Coathup, A. M. Young, *et al.*, "Demineralization–remineralization dynamics in teeth and bone," *International journal of nanomedicine,* vol. 11, p. 4743, 2016.

[38] M. D. Weir, J. Ruan, N. Zhang, L. C. Chow, K. Zhang, X. Chang, *et al.*, "Effect of calcium phosphate nanocomposite on in vitro remineralization of human dentin lesions," *dental materials,* vol. 33, pp. 1033-1044, 2017.

[39] S. Priyadarsini, S. Mukherjee, and M. Mishra, "Nanoparticles used in dentistry: A review," *Journal of oral biology and craniofacial research,* vol. 8, pp. 58-67, 2018.

[40] C. Dhand, N. Dwivedi, X. J. Loh, A. N. J. Ying, N. K. Verma, R. W. Beuerman, *et al.*, "Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview," *Rsc Advances,* vol. 5, pp. 105003-105037, 2015.

[41] J. Kim, L. Kim, and C. Kim, "Size control of silica nanoparticles and their surface treatment for fabrication of dental nanocomposites," *Biomacromolecules,* vol. 8, pp. 215-222, 2007.

[42] Y. Wang, H. Hua, H. Liu, M. Zhu, and X.-X. Zhu, "Surface Modification of ZrO2 Nanoparticles and Its Effects on the Properties of Dental Resin Composites," *ACS Applied Bio Materials,* vol. 3, pp. 5300-5309, 2020.

[43] G. Schmalz, R. Hickel, K. L. Van Landuyt, and F.-X. Reichl, "Scientific update on nanoparticles in dentistry," *International dental journal,* vol. 68, pp. 299-305, 2018.

[44] K. Van Landuyt, B. Hellack, B. Van Meerbeek, M. Peumans, P. Hoet, M. Wiemann, *et al.*, "Nanoparticle release from dental composites," *Acta biomaterialia,* vol. 10, pp. 365-374, 2014.

[45] J. Zhao, Y. Liu, W.-b. Sun, and H. Zhang, "Amorphous calcium phosphate and its application in dentistry," *Chemistry Central Journal,* vol. 5, pp. 1-7, 2011.

[46] X. Xie, L. Wang, D. Xing, D. D. Arola, M. D. Weir, Y. Bai, *et al.*, "Protein-repellent and antibacterial functions of a calcium phosphate rechargeable nanocomposite," *Journal of dentistry,* vol. 52, pp. 15-22, 2016.

[47] A. Mills, *Structural and chemical organization of teeth*: Elsevier, 2014.

[48] N. YILDIZ and A. A. DEMİRALP, "PEKİŞTİRME TEDAVİLERİNDE GÜNCEL YAKLAŞIMLAR," *Ankara Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi,* vol. 47, pp. 155-165.

[49] P. S. Ungar, "Origins and Functions of Teeth: From “Toothed” Worms to Mammals," ed: Wiley Online Library, 2016, p. 21.

[50] B. Şenel, "Diş hekimleri için risk taşıyan hastalıklar ve diş hekimlerinin mesleki rahatsızlıkları," *Gülhane Tıp Dergisi,* vol. 49, pp. 204-212, 2007.

[51] P. K. Vallittu, A. R. Boccaccini, L. Hupa, and D. C. Watts, "Bioactive dental materials-Do they exist and what does bioactivity mean?," ed, 2018.

[52] R. P. Langlais, C. S. Miller, and J. S. Gehrig, *Color atlas of common oral diseases*: Jones & Bartlett Learning, 2020.

[53] P. Kadambi, P. Luniya, and P. Dhatrak, "Current advancements in polymer/polymer matrix composites for dental implants: A systematic review," *Materials Today: Proceedings,* 2021.

[54] D.-L. Yang, Q. Sun, H. Niu, R.-L. Wang, D. Wang, and J.-X. Wang, "The properties of dental resin composites reinforced with silica colloidal nanoparticle clusters: Effects of heat treatment and filler composition," *Composites Part B: Engineering,* vol. 186, p. 107791, 2020.

[55] N. Ishkitiev, K. Yaegaki, B. Calenic, T. Nakahara, H. Ishikawa, V. Mitiev, *et al.*, "Deciduous and permanent dental pulp mesenchymal cells acquire hepatic morphologic and functional features in vitro," *Journal of endodontics,* vol. 36, pp. 469-474, 2010.

[56] H. M. Liversidge and T. Molleson, "Variation in crown and root formation and eruption of human deciduous teeth," *American Journal of Physical Anthropology: The Official Publication of the American Association of Physical Anthropologists,* vol. 123, pp. 172-180, 2004.

[57] C. Ertilav, "Diş sürmesi ve sürmeye bağlı problemler," *Ayrıntı Dergisi,* vol. 1, 2013.

[58] B. G. Doğan, "Temel ağız-diş sağlığı göstergeleri," *Toplum Hekimliği Bülteni,* vol. 26, pp. 40-46, 2007.

[59] M. Esposito, Y. Ardebili, and H. V. Worthington, "Interventions for replacing missing teeth: different types of dental implants," *Cochrane database of systematic reviews*, 2014.

[60] L. Paulsson, L. Bondemark, and B. Söderfeldt, "A systematic review of the consequences of premature birth on palatal morphology, dental occlusion, tooth-crown dimensions, and tooth maturity and eruption," *The Angle Orthodontist,* vol. 74, pp. 269-279, 2004.

[61] S. Roy and B. Basu, "Mechanical and tribological characterization of human tooth," *Materials Characterization,* vol. 59, pp. 747-756, 2008.

[62] P. Barlak and F. Seymen, "Molecular, Genetic and Histological Approach to Dental Development," *European Oral Research,* vol. 47, p. 64, 2013.

[63] L. Li, Q. Tang, A. Wang, and Y. Chen, "Regrowing a tooth: In vitro and in vivo approaches," *Current opinion in cell biology,* vol. 61, pp. 126-131, 2019.

[64] T. Yu, A. A. Volponi, R. Babb, Z. An, and P. T. Sharpe, "Stem cells in tooth development, growth, repair, and regeneration," *Current topics in developmental biology,* vol. 115, pp. 187-212, 2015.

[65] T. Ouchi and T. Nakagawa, "Mesenchymal stem cell-based tissue regeneration therapies for periodontitis," *Regenerative therapy,* vol. 14, pp. 72-78, 2020.

[66] P. Pagella, C. Porcheri, and T. A. Mitsiadis, "Exploiting teeth as a model to study basic features of signaling pathways," *Biochemical Society Transactions,* vol. 48, pp. 2729-2742, 2020.

[67] L. N. Ramoshebi and U. Ripamonti, "Osteogenic protein-1, a bone morphogenetic protein, induces angiogenesis in the chick chorioallantoic membrane and synergizes with basic fibroblast growth factor and transforming growth factor-β1," *The Anatomical Record: An Official Publication of the American Association of Anatomists,* vol. 259, pp. 97-107, 2000.

[68] P.-Y. Chen, L. Qin, G. Li, G. Tellides, and M. Simons, "Fibroblast growth factor (FGF) signaling regulates transforming growth factor beta (TGF β)-dependent smooth muscle cell phenotype modulation," *Scientific reports,* vol. 6, pp. 1-11, 2016.

[69] I. Miletich and P. T. Sharpe, "Neural crest contribution to mammalian tooth formation," *Birth Defects Research Part C: Embryo Today: Reviews,* vol. 72, pp. 200-212, 2004.

[70] C. Aris, P. Mahoney, and C. Deter, "Enamel growth rates of anterior teeth in males and females from modern and ancient British populations," *American journal of physical anthropology,* vol. 173, pp. 236-249, 2020.

[71] T. Mammoto, A. Mammoto, Y.-s. Torisawa, T. Tat, A. Gibbs, R. Derda, *et al.*, "Mechanochemical control of mesenchymal condensation and embryonic tooth organ formation," *Developmental cell,* vol. 21, pp. 758-769, 2011.

[72] A. Sadier, S. E. Santana, and K. E. Sears, "The role of core and variable Gene Regulatory Network modules in tooth development and evolution," *Integrative and Comparative Biology,* 2020.

[73] J. Xu, J. Zhou, Y. Yin, L. Chang, and S. Chen, "Alveolar bone modeling and bone modeling/tooth movement ratio during mandibular incisor retraction: a retrospective study," 2020.

[74] R. S. Lacruz, S. Habelitz, J. T. Wright, and M. L. Paine, "Dental enamel formation and implications for oral health and disease," *Physiological reviews,* vol. 97, pp. 939-993, 2017.

[75] M. Bei, "Molecular genetics of tooth development," *Current opinion in genetics & development,* vol. 19, pp. 504-510, 2009.

[76] H. Liversidge and T. Molleson, "Developing permanent tooth length as an estimate of age," *Journal of Forensic Science,* vol. 44, pp. 917-920, 1999.

[77] P. W. Lucas, *Dental functional morphology: how teeth work*: Cambridge University Press, 2004.

[78] P. S. Ungar, *Mammal teeth: origin, evolution, and diversity*: JHU Press, 2010.

[79] G. J. Mount, W. R. Hume, H. C. Ngo, and M. S. Wolff, *Preservation and restoration of tooth structure*: John Wiley & Sons, 2016.

[80] L. Yu and M. Wei, "Biomineralization of Collagen-Based Materials for Hard Tissue Repair," *International Journal of Molecular Sciences,* vol. 22, p. 944, 2021.

[81] M. Shahmoradi, L. E. Bertassoni, H. M. Elfallah, and M. Swain, "Fundamental structure and properties of enamel, dentin and cementum," in *Advances in calcium phosphate biomaterials*, ed: Springer, 2014, pp. 511-547.

[82] A. F. Mahdee, A. H. Ali, and J. I. Gillespie, "Structural and Functional Relations between the Connective Tissue and Epithelium of Enamel Organ and their Role during Enamel Maturation," 2021.

[83] F. Mercado, C. Vaquette, S. Hamlet, and S. Ivanovski, "Enamel matrix derivative promotes new bone formation in xenograft assisted maxillary anterior ridge preservation–a randomized controlled clinical trial," *Clinical Oral Implants Research,* 2021.

[84] C. Wang, Y. Fang, L. Zhang, Z. Su, J. Xu, and B. Fu, "Enamel microstructural features of bovine and human incisors: A comparative study," *Annals of Anatomy-Anatomischer Anzeiger,* vol. 235, p. 151700, 2021.

[85] I. Farooq, S. Ali, S. A. Khurram, and P. Anderson, "Dentin," *An Illustrated Guide to Oral Histology*, pp. 35-53, 2021.

[86] S. H. Abuzinadah and A. J. Alhaddad, "A randomized clinical trial of dentin hypersensitivity reduction over one month after a single topical application of comparable materials," *Scientific Reports,* vol. 11, pp. 1-9, 2021.

[87] S. Mays, *The archaeology of human bones*: Routledge, 2021.

[88] D. Ricucci, J. F. Siqueira Jr, and I. N. Rôças, "Pulp response to periodontal disease: novel observations help clarify the processes of tissue breakdown and infection," *Journal of Endodontics,* 2021.

[89] B. M. Oosterlaken, M. P. Vena, and G. de With, "In Vitro Mineralization of Collagen," *Advanced Materials,* p. 2004418, 2021.

[90] D. B. Sequeira, A. R. Oliveira, C. M. Seabra, P. J. Palma, C. Ramos, M. H. Figueiredo, *et al.*, "Regeneration of pulp-dentin complex using human stem cells of the apical papilla: In vivo interaction with two bioactive materials," *Clinical Oral Investigations,* pp. 1-13, 2021.

[91] C. Liang, L. Liao, and W. Tian, "Stem Cell-based Dental Pulp Regeneration: Insights From Signaling Pathways," *Stem Cell Reviews and Reports,* pp. 1-13, 2021.

[92] N. Nicklisch, O. Schierz, F. Enzmann, C. Knipper, P. Held, W. Vach, *et al.*, "Dental pulp calcifications in prehistoric and historical skeletal remains," *Annals of Anatomy-Anatomischer Anzeiger,* vol. 235, p. 151675, 2021.

[93] L. Laino, M. La Noce, L. Fiorillo, G. Cervino, L. Nucci, D. Russo, *et al.*, "Dental Pulp Stem Cells on Implant Surface: An In Vitro Study," *BioMed Research International,* vol. 2021, 2021.

[94] G. Orilisi, V. Tosco, R. Monterubbianesi, V. Notarstefano, M. Özcan, A. Putignano, *et al.*, "ATR-FTIR, EDS and SEM evaluations of enamel structure after treatment with hydrogen peroxide bleaching agents loaded with nano-hydroxyapatite particles," *PeerJ,* vol. 9, p. e10606, 2021.

[95] S. M. Nagi, S. H. Nabil, and M. H. Zaazou, "Elemental and morphological analysis of enamel following the application of two bleaching systems with amorphous calcium phosphate: effect on enamel erosion susceptibility," *Bulletin of the National Research Centre,* vol. 45, pp. 1-7, 2021.

[96] R. Ohki, M. Matsuki-Fukushima, K. Fujikawa, M. Mayahara, K. Matsuyama, and M. Nakamura, "In the absence of a basal lamina, ameloblasts absorb enamel in a serumless and chemically defined organ culture system," *Journal of Oral Biosciences,* 2021.

[97] Z. Mohammadi and S. Shalavi, "MUTUAL EFFECTS OF CALCIUM HYDROXIDE AND DENTIN: A BRIEF REVIEW," *International Journal of Clinical Dentistry,* vol. 14, 2021.

[98] A. F. M. A. Chowdhury, A. Alam, M. Islam, M. Yamauti, M. S. Alam, M. M. Rahman, *et al.*, "The Influences of Dehydration on the Mechanical Properties of Human Dentin," *Minerals,* vol. 11, p. 336, 2021.

[99] J. Kim, G. Lee, W. S. Chang, S. hyoung Ki, and J.-C. Park, "Comparison and Contrast of Bone and Dentin in Genetic Disorder, Morphology and Regeneration: A Review," *Journal of Bone Metabolism,* vol. 28, p. 1, 2021.

[100] M. Okazaki, *The Book of Teeth and Bones*: Cambridge Scholars Publishing, 2021.

[101] A. Kuczumow, R. Chałas, J. Nowak, W. Smułek, and M. Jarzębski, "Novel Approach to Tooth Chemistry: Quantification of Human Enamel Apatite in Context for New Biomaterials and Nanomaterials Development," *International Journal of Molecular Sciences,* vol. 22, p. 279, 2021.

[102] V. K. Kis, A. Sulyok, M. Hegedűs, I. Kovács, N. Rózsa, and Z. Kovács, "Magnesium incorporation into primary dental enamel and its effect on mechanical properties," *Acta Biomaterialia,* vol. 120, pp. 104-115, 2021.

[103] K. Zheng, B. Sui, K. Ilyas, and A. R. Boccaccini, "Porous bioactive glass micro- and nanospheres with controlled morphology: developments, properties and emerging biomedical applications," *Materials Horizons,* 2021.

[104] D. Labonte, A.-K. Lenz, and M. L. Oyen, "On the relationship between indentation hardness and modulus, and the damage resistance of biological materials," *Acta biomaterialia,* vol. 57, pp. 373-383, 2017.

[105] D. Tziafas, "Composition and structure of cementum: Strategies for bonding," in *Dental Hard Tissues and Bonding*, ed: Springer, 2005, pp. 177-193.

[106] P. F. Gonçalves, E. A. Sallum, A. W. Sallum, M. Z. Casati, S. de Toledo, and F. H. N. Junior, "Dental cementum reviewed: development, structure, composition, regeneration and potential functions," *Brazilian Journal of Oral Sciences,* pp. 651-658, 2016.

[107] H. Eslami, M. Solati-Hashjin, and M. Tahriri, "The comparison of powder characteristics and physicochemical, mechanical and biological properties between nanostructure ceramics of hydroxyapatite and fluoridated hydroxyapatite," *Materials Science and Engineering: C,* vol. 29, pp. 1387-1398, 2009.

[108] X. Miao, D. M. Tan, J. Li, Y. Xiao, and R. Crawford, "Mechanical and biological properties of hydroxyapatite/tricalcium phosphate scaffolds coated with poly (lactic-co-glycolic acid)," *Acta Biomaterialia,* vol. 4, pp. 638-645, 2008.

[109] S. Bose, S. Dasgupta, S. Tarafder, and A. Bandyopadhyay, "Microwave-processed nanocrystalline hydroxyapatite: Simultaneous enhancement of mechanical and biological properties," *Acta biomaterialia,* vol. 6, pp. 3782-3790, 2010.

[110] H. Zhao, W. Dong, Y. Zheng, A. Liu, J. Yao, C. Li, *et al.*, "The structural and biological properties of hydroxyapatite-modified titanate nanowire scaffolds," *Biomaterials,* vol. 32, pp. 5837-5846, 2011.

[111] J. Liuyun, L. Yubao, and X. Chengdong, "Preparation and biological properties of a novel composite scaffold of nano-hydroxyapatite/chitosan/carboxymethyl cellulose for bone tissue engineering," *Journal of biomedical science,* vol. 16, pp. 1-10, 2009.

[112] H. Nilsson, J. S. Berglund, and S. Renvert, "Periodontitis, tooth loss and cognitive functions among older adults," *Clinical oral investigations,* vol. 22, pp. 2103-2109, 2018.

[113] E. Newbrun and W. Pigman, "The hardness of enamel and dentine," *Australian Dental Journal,* vol. 5, pp. 210-217, 1960.

[114] J. P. Simmer, P. Papagerakis, C. E. Smith, D. C. Fisher, A. N. Rountrey, L. Zheng, *et al.*, "Regulation of dental enamel shape and hardness," *Journal of dental research*, vol. 89, pp. 1024-1038, 2010.

[115] K. Delak, C. Harcup, R. Lakshminarayanan, Z. Sun, Y. Fan, J. Moradian-Oldak, *et al.*, "The tooth enamel protein, porcine amelogenin, is an intrinsically disordered protein with an extended molecular configuration in the monomeric form," *Biochemistry*, vol. 48, pp. 2272-2281, 2009.

[116] S. Habelitz, S. Marshall, G. Marshall Jr, and M. Balooch, "Mechanical properties of human dental enamel on the nanometre scale," *Archives of Oral Biology*, vol. 46, pp. 173-183, 2001.

[117] M. Baldassarri, H. Margolis, and E. Beniash, "Compositional determinants of mechanical properties of enamel," *Journal of dental research*, vol. 87, pp. 645-649, 2008.

[118] L. H. He and M. V. Swain, "Understanding the mechanical behaviour of human enamel from its structural and compositional characteristics," *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 1, pp. 18-29, 2008.

[119] C. Lu, "Determination of the monoclinic properties of human tooth enamel microstructure by a periodic three dimensional finite element model," The Graduate School, Stony Brook University: Stony Brook, NY., 2010.

[120] V. Imbeni, J. Kruzic, G. Marshall, S. Marshall, and R. Ritchie, "The dentin–enamel junction and the fracture of human teeth," *Nature materials*, vol. 4, pp. 229-232, 2005.

[121] E. Mahoney, A. Holt, M. Swain, and N. Kilpatrick, "The hardness and modulus of elasticity of primary molar teeth: an ultra-micro-indentation study," *Journal of dentistry*, vol. 28, pp. 589-594, 2000.

[122] R. G. Watt, "Strategies and approaches in oral disease prevention and health promotion," *Bulletin of the World Health Organization*, vol. 83, pp. 711-718, 2005.

[123] J. D. Featherstone, "Dental caries: a dynamic disease process," *Australian dental journal*, vol. 53, pp. 286-291, 2008.

[124] A. I. Ismail, W. Sohn, M. Tellez, A. Amaya, A. Sen, H. Hasson, *et al.*, "The International Caries Detection and Assessment System (ICDAS): an integrated system for measuring dental caries," *Community dentistry and oral epidemiology*, vol. 35, pp. 170-178, 2007.

[125] S. A. Sounah and A. A. Madfa, "Correlation between dental caries experience and the level of Streptococcus mutans and lactobacilli in saliva and carious teeth in a Yemeni adult population," *BMC research notes*, vol. 13, pp. 1-6, 2020.

[126] X. Chen, E. B.-M. Daliri, N. Kim, J.-R. Kim, D. Yoo, and D.-H. Oh, "Microbial etiology and prevention of dental caries: Exploiting natural products to inhibit cariogenic biofilms," *Pathogens*, vol. 9, p. 569, 2020.

[127] A. S. Braga, L. L. de Melo Simas, J. G. Pires, B. M. Souza, L. L. Saldanha, A. L. Dokkedal, *et al.*, "Antibiofilm and anti-caries effects of an experimental mouth

rinse containing Matricaria chamomilla L. extract under microcosm biofilm on enamel," *Journal of Dentistry*, vol. 99, p. 103415, 2020.

[128] I. Nedeljkovic, J. De Munck, A. Vanloy, D. Declerck, P. Lambrechts, M. Peumans, *et al.*, "Secondary caries: prevalence, characteristics, and approach," *Clinical oral investigations*, vol. 24, pp. 683-691, 2020.

[129] D. A. Domenyuk, V. A. Zelensky, S. V. Dmitrienko, O. I. Anfinogenova, and S. Pushkin, "Peculiarities of phosphorine calcium exchange in the pathogenesis of dental caries in children with diabetes of the first type," *Entomology and Applied Science Letters*, vol. 5, pp. 49-64, 2018.

[130] U. Lohbauer, "Dental glass ionomer cements as permanent filling materials?–properties, limitations and future trends," *Materials*, vol. 3, pp. 76-96, 2010.

[131] J. F. McCabe and A. W. Walls, *Applied dental materials*: John Wiley & Sons, 2013.

[132] S. Mulligan, G. Kakonyi, K. Moharamzadeh, S. Thornton, and N. Martin, "The environmental impact of dental amalgam and resin-based composite materials," *British Dental Journal*, vol. 224, pp. 542-548, 2018.

[133] C. D. Lynch, D. Farnell, H. Stanton, I. Chestnutt, P. Brunton, and N. Wilson, "No more amalgams: Use of amalgam and amalgam alternative materials in primary dental care," *British dental journal*, vol. 225, pp. 171-176, 2018.

[134] C. L. Davidson, "Advances in glass-ionomer cements," *Journal of Applied Oral Science*, vol. 14, pp. 3-9, 2006.

[135] D. Xie, W. Brantley, B. Culbertson, and G. Wang, "Mechanical properties and microstructures of glass-ionomer cements," *Dental Materials*, vol. 16, pp. 129-138, 2000.

[136] M. Milosevic, "Polymerization mechanics of dental composites–advantages and disadvantages," *Procedia Engineering*, vol. 149, pp. 313-320, 2016.

[137] M. J. Thali, T. Markwalder, C. Jackowski, M. Sonnenschein, and R. Dirnhofer, "Dental CT imaging as a screening tool for dental profiling: advantages and limitations," *Journal of forensic sciences*, vol. 51, pp. 113-119, 2006.

[138] K. F. Leinfelder, S. C. Bayne, and E. J. Swift, "Packable composites: overview and technical considerations," *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, vol. 11, pp. 234-249, 1999.

[139] N. Beyth, I. Yudovin-Farber, R. Bahir, A. J. Domb, and E. I. Weiss, "Antibacterial activity of dental composites containing quaternary ammonium polyethylenimine nanoparticles against Streptococcus mutans," *Biomaterials*, vol. 27, pp. 3995-4002, 2006.

[140] K. J. M. Söderholm, P. Lambrechts, D. Sarrett, Y. Abe, M. C. Yang, R. Labella, *et al.*, "Clinical wear performance of eight experimental dental composites over three years determined by two measuring methods," *European journal of oral sciences*, vol. 109, pp. 273-281, 2001.

[141] J. Sun, A. M. Forster, P. M. Johnson, N. Eidelman, G. Quinn, G. Schumacher, *et al.*, "Improving performance of dental resins by adding titanium dioxide nanoparticles," *Dental Materials*, vol. 27, pp. 972-982, 2011.

[142] M. M. Taheri, M. R. A. Kadir, T. Shokuhfar, A. Hamlekhan, M. R. Shirdar, and F. Naghizadeh, "Fluoridated hydroxyapatite nanorods as novel fillers for improving mechanical properties of dental composite: synthesis and application," *Materials & Design*, vol. 82, pp. 119-125, 2015.

[143] F. Liu, B. Sun, X. Jiang, S. S. Aldeyab, Q. Zhang, and M. Zhu, "Mechanical properties of dental resin/composite containing urchin-like hydroxyapatite," *Dental Materials*, vol. 30, pp. 1358-1368, 2014.

[144] C. Qi, Y.-J. Zhu, C.-T. Wu, T.-W. Sun, Y.-Y. Jiang, Y.-G. Zhang, *et al.*, "Sonochemical synthesis of hydroxyapatite nanoflowers using creatine phosphate disodium salt as an organic phosphorus source and their application in protein adsorption," *RSC advances*, vol. 6, pp. 9686-9692, 2016.

[145] H. Chen, R. Wang, L. Qian, H. Liu, J. Wang, and M. Zhu, "Surface modification of urchin-like serried hydroxyapatite with sol-gel method and its application in dental composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 182, p. 107621, 2020.

[146] P. Shende, P. Kasture, and R. Gaud, "Nanoflowers: The future trend of nanotechnology for multi-applications," *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, vol. 46, pp. 413-422, 2018.

[147] G. Zhang, C. Deng, H. Shi, B. Zou, Y. Li, T. Liu, *et al.*, "ZnO/Ag composite nanoflowers as substrates for surface-enhanced Raman scattering," *Applied Surface Science*, vol. 402, pp. 154-160, 2017.

[148] R. Ye, C. Zhu, Y. Song, Q. Lu, X. Ge, X. Yang, *et al.*, "Bioinspired synthesis of all-in-one organic–inorganic hybrid nanoflowers combined with a handheld pH meter for on-site detection of food pathogen," *Small*, vol. 12, pp. 3094-3100, 2016.

[149] S. W. Lee, S. A. Cheon, M. I. Kim, and T. J. Park, "Organic–inorganic hybrid nanoflowers: types, characteristics, and future prospects," *Journal of nanobiotechnology*, vol. 13, pp. 1-10, 2015.

[150] J. Ge, J. Lei, and R. N. Zare, "Protein–inorganic hybrid nanoflowers," *Nature nanotechnology*, vol. 7, pp. 428-432, 2012.

[151] J. Sun, J. Ge, W. Liu, M. Lan, H. Zhang, P. Wang, *et al.*, "Multi-enzyme co-embedded organic–inorganic hybrid nanoflowers: synthesis and application as a colorimetric sensor," *Nanoscale*, vol. 6, pp. 255-262, 2014.

[152] Z. Lin, Y. Xiao, L. Wang, Y. Yin, J. Zheng, H. Yang, *et al.*, "Facile synthesis of enzyme–inorganic hybrid nanoflowers and their application as an immobilized trypsin reactor for highly efficient protein digestion," *RSC advances*, vol. 4, pp. 13888-13891, 2014.

[153] Z. Lin, Y. Xiao, Y. Yin, W. Hu, W. Liu, and H. Yang, "Facile synthesis of enzyme-inorganic hybrid nanoflowers and its application as a colorimetric platform for visual detection of hydrogen peroxide and phenol," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, pp. 10775-10782, 2014.

[154] X. Wang, J. Shi, Z. Li, S. Zhang, H. Wu, Z. Jiang, *et al.*, "Facile one-pot preparation of chitosan/calcium pyrophosphate hybrid microflowers," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, pp. 14522-14532, 2014.

[155] L.-B. Wang, Y.-C. Wang, R. He, A. Zhuang, X. Wang, J. Zeng, *et al.*, "A new nanobiocatalytic system based on allosteric effect with dramatically enhanced enzymatic performance," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, pp. 1272-1275, 2013.

[156] R. Hu, X. Zhang, Z. Zhao, G. Zhu, T. Chen, T. Fu, *et al.*, "DNA nanoflowers for multiplexed cellular imaging and traceable targeted drug delivery," *Angewandte Chemie*, vol. 126, pp. 5931-5936, 2014.

[157] J. Shi, S. Zhang, X. Wang, C. Yang, and Z. Jiang, "Preparation and enzymatic application of flower-like hybrid microcapsules through a biomimetic mineralization approach," *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 2, pp. 4289-4296, 2014.

[158] V. Perumal, U. Hashim, S. C. Gopinath, R. Haarindraprasad, K. Foo, S. Balakrishnan, *et al.*, "'Spotted Nanoflowers': gold-seeded zinc oxide nanohybrid for selective bio-capture," *Scientific reports*, vol. 5, pp. 1-12, 2015.

[159] A. H. Yoruç, A. Karakaş, A. Koyun, and T. Yildiz, "Comparison of Properties of Hydroxyapatite Powders Synthesized by Chemical and Biomimetic Techniques," *Acta Physica Polonica A*, vol. 121, pp. 233-235, 2012.

[160] S. Mollazadeh, J. Javadpour, and A. Khavandi, "In situ synthesis and characterization of nano-size hydroxyapatite in poly (vinyl alcohol) matrix," *Ceramics International*, vol. 33, pp. 1579-1583, 2007.

[161] L. Chen, Q. Yu, Y. Wang, and H. Li, "BisGMA/TEGDMA dental composite containing high aspect-ratio hydroxyapatite nanofibers," *Dental Materials*, vol. 27, pp. 1187-1195, 2011.

[162] M. Ai, Z. Du, S. Zhu, H. Geng, X. Zhang, Q. Cai, *et al.*, "Composite resin reinforced with silver nanoparticles–laden hydroxyapatite nanowires for dental application," *Dental Materials*, vol. 33, pp. 12-22, 2017.

[163] L. Calabrese, F. Fabiano, M. Currò, C. Borsellino, L. Bonaccorsi, V. Fabiano, *et al.*, "Hydroxyapatite whiskers based resin composite versus commercial dental composites: mechanical and biocompatibility characterization," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2016, 2016.

[164] F. Liu, X. Jiang, Q. Zhang, and M. Zhu, "Strong and bioactive dental resin composite containing poly (Bis-GMA) grafted hydroxyapatite whiskers and silica nanoparticles," *Composites science and technology*, vol. 101, pp. 86-93, 2014.

[165] F. Barandehfard, M. K. Rad, A. Hosseinnia, K. Khoshroo, M. Tahriri, H. Jazayeri, *et al.*, "The addition of synthesized hydroxyapatite and fluorapatite nanoparticles to a glass-ionomer cement for dental restoration and its effects on mechanical properties," *Ceramics International*, vol. 42, pp. 17866-17875, 2016.

[166] M. Lezaja, D. N. Veljovic, B. M. Jokic, I. Cvijovic-Alagic, M. M. Zrilic, and V. Miletic, "Effect of hydroxyapatite spheres, whiskers, and nanoparticles on mechanical properties of a model BisGMA/TEGDMA composite initially and

after storage," *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials,* vol. 101, pp. 1469-1476, 2013.

[167] R. W. Arcís, A. López-Macipe, M. Toledano, E. Osorio, R. Rodríguez-Clemente, J. Murtra, *et al.*, "Mechanical properties of visible light-cured resins reinforced with hydroxyapatite for dental restoration," *Dental Materials,* vol. 18, pp. 49-57, 2002.

[168] M. Safarabadi, N. Khansari, and A. Rezaei, "An experimental investigation of HA/AL2O3 nanoparticles on mechanical properties of restoration materials," *Engineering Solid Mechanics,* vol. 2, pp. 173-182, 2014.

[169] R. N. Jardim, A. A. Rocha, A. M. Rossi, A. de Almeida Neves, M. B. Portela, R. T. Lopes, *et al.*, "Fabrication and characterization of remineralizing dental composites containing hydroxyapatite nanoparticles," *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials,* vol. 109, p. 103817, 2020.

[170] M. Sadat-Shojai, M. Atai, A. Nodehi, and L. N. Khanlar, "Hydroxyapatite nanorods as novel fillers for improving the properties of dental adhesives: Synthesis and application," *Dental Materials,* vol. 26, pp. 471-482, 2010.

[171] S. Yadav and S. Gangwar, "The effectiveness of functionalized nano-hydroxyapatite filler on the physical and mechanical properties of novel dental restorative composite," *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials,* 2019.

[172] A. Tezvergil, L. Lassila, and P. Vallittu, "The effect of fiber orientation on the polymerization shrinkage strain of fiber-reinforced composites," *Dental materials,* vol. 22, pp. 610-616, 2006.

[173] Y. Zhang and Y. Wang, "Hydroxyapatite effect on photopolymerization of self-etching adhesives with different aggressiveness," *Journal of dentistry,* vol. 40, pp. 564-570, 2012.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. SAĞIR Kadir, AYDINOĞLU Aysu, HAZAR Afife Binnaz Yoruç. "Investigation of the Effects of Production Methods on Hydroxyapatite Morphology and on the Mechanical Properties of Dental Composites". Tam Metin, (26-28.03.21). 14th International European Conference On Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences. Sayfa 44-49.

Projeler

1. **PROJE ADI:** Nanoçiçek Yapılı Hidroksiapatit ve Flor İçeren Antibakteriyel Ajanların Geliştirilmesi ve Dental Kompozitler Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

PROJE TÜRÜ: Yükseköğretim Kurumları Destekli Proje

PROJE KODU: FBA-2020-3992

PROJE EKİBİ: Öğr. Gör. Dr. Aysu AYDINOĞLU, Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR, Kadir SAĞIR