T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI MODİFİKASYON AJANLARI İLE YÜZEY İŞLEMİ UYGULANMIŞ SELÜLOZ NANO KRİSTAL (SNK) YAPILARIN DENTAL KOMPOZİTLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Merve YAVUZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Eş Danışman

Öğr. Gör. Dr. Aysu AYDINOĞLU

Şubat, 2023

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI MODİFİKASYON AJANLARI İLE YÜZEY İŞLEMİ UYGULANMIŞ SELÜLOZ NANO KRİSTAL (SNK) YAPILARIN DENTAL KOMPOZİTLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Merve YAVUZ tarafından hazırlanan tez çalışması 09.02.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

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

Jüri Üyeleri

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

Prof. Dr. Tarık EREN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

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

Danışmanım Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan ‘Farklı Modifikasyon Ajanları İle Yüzey İşlemi Uygulanmış Selüloz Nano Kristal (SNK) Yapıların Dental Kompozitlerin Mekanik Özelliklere Etkisinin İncelenmesi’ başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Merve YAVUZ

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FYL-2021-4598 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Aileme

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübeleriyle yönlendiren, her türlü yardımı ve özveriyi gösteren değerli danışman hocam Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ'a ve eş danışman hocam Öğr. Gör. Dr. Aysu AYDINOĞLU'na içtenlikle teşekkür ederim.

Tez ve ortak proje çalışmalarımız süresince daima samimi desteklerini esirgemeyen Arş. Gör. Oğuler SAZCI'ya, Met. Malz. Müh. Berkay ÇAĞDAŞ'a ve Biyoteknoloji Laboratuvarı'nda çalışan tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmam için FYL-2021-4598 kodlu YULAP projesi ile destek veren Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'ne teşekkürlerimi sunarım.

Tez yazım sürecimde her koşulda yanımda olan ve her türlü desteği veren sevgili aileme; arkadaşlarım Dilara ÖZKOÇ, Gizem SÖZÜDOĞRU, İrem YÖRÜK ve yol arkadaşım Serhat Acar'a teşekkürü bir borç bilirim.

.

Merve YAVUZ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ x

TABLO LİSTESİ xii

ÖZET xiii

ABSTRACT xv

1 GİRİŞ 17

1.1 Literatür Özeti....17

1.2 Tezin Amacı....20

1.3 Hipotez....21

2 AĞIZ VE DİŞTE GÖRÜLEN HASTALIKLAR 22

2.1 Çürük Oluşumu ve Tedavisi....23

2.2 Çürük Tedavisinde Kullanılan Malzemeler....25

3 KOMPOZİT RESTORATİF MALZEMELER 27

3.1 Kompozit Restoratif Malzemelerin Sınıflandırılması....27

3.2 Kompozit Restoratif Malzemelerin Yapısı....29

3.2.1 Organik Yapı....30

3.2.2 İnorganik Yapı....32

3.2.3 Başlatıcı Sistemleri....40

3.2.4 Bağlayıcı Ajanlar ve Diğer Bileşenler....42

3.2.5 Selüloz Nano Kristalin Yapıların Yüzey Modifikasyonu....44

3.3 Kompozit Restorasyonda Güncel Gelişmeler....47

4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 50

4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler, Cihazlar ve Gereçler. 50

4.1.1 Kullanılan Sarf Malzemeler ve Kimyasallar....50

4.1.2 Kullanılan Alet ve Teçhizatlar....51

4.2 Materyal Metot....52

4.2.1 Selüloz Nano Kristalin Yapıların Yüzey Modifikasyonu....52

4.2.2 Dental Kompozit Dolgu Malzemelerinin Üretimi....57

4.2.3 Selüloz Nano Kristalin Yapıların Özelliklerinin Değerlendirilmesi.... 60

4.2.4 Selüloz Nano Kristalin Yapıların Termal ve Fiziksel Özelliklerinin Değerlendirilmesi 61

4.2.5 Dental Kompozitlerin Karakterizasyonu.....62

5 SONUÇLAR VE TARTIŞMA 67

5.1 Selüloz Nano Kristalin Yapıların Kimyasal Yapısının Değerlendirilmesi.....67

5.2 Selüloz Nano Kristalin Yapıların Termal ve Fiziksel Özelliklerinin Değerlendirilmesi.....74

5.3 Dental Kompozitlerin Karakterizasyonu ve Değerlendirilmesi.....80

5.3.1 Dental Kompozitlerin Mekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi.....80

5.3.2 Dental Kompozitlerin Fiziksel Özelliklerinin Değerlendirilmesi.....85

6 DEĞERLENDİRMELER 89

KAYNAKÇA 91

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 104

SİMGE LİSTESİ

σc	Basma Dayanımı Sembolü
pH	Çözeltilerde Asitlik ve Bazlık Sembolü
dk	Dakika - Zaman Birimi
°	Derece – Açı Birimi
σb	Eğme Dayanımı Sembolü
GPa	Giga Pascal - Basınç Birimi
g	Gram – Ağırlık Birimi
V	Hacim Sembolü
C	Karbon
A	Kesit Alanı Sembolü
F	Kuvvet Sembolü
MPa	Mega Pascal - Basınç Birimi
m^2/g	Metrekare/Gram – Alan Birimi
μm	Mikrometre - Uzunluk Birimi
mm	Milimetre - Uzunluk Birimi
mL	Mililitre – Hacim Birimi
nm	Nanometre - Uzunluk Birimi
sa	Saat – Zaman Birimi
s	Saniye - Zaman Birimi
cm^{-1}	Santimetre üzeri (-1) – Dalga sayısı Birimi
°C	Santigrat Derece – Sıcaklık Birimi
l	Uzaklık Sembolü
h	Yükseklik Sembolü
d	Yarıçap Sembolü

KISALTMA LİSTESİ

Al_2O_3	Alüminyum Oksit
BAPO	Phenyl-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxide
BisGMA	2,2-bis[4-(2-hidroksi-3-metakriloksipropoksi) fenil]propan
BisEMA	Bisfenol A Etoksilat Dimetakrilat
CNT	Karbon Nanotüp
CQ	Kamforkinon
DMADM	Dimetilaminododosil Metakrilat
EDMAB	Dimetilaminoetil Metakrilat
FE-SEM	Field Emission Scanning Electron Microscopes
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
FTK	Fiber Takviyeli Kompozit
GICs	Cam İyomer Simanlar
HA	Hidroksiapatit
LED	Işık Yayan Diyot
MPS	3-metakriloksi Propil Trimetoksisilan
NAg	Gümüş Nanopartikül
NP	Nanopartikül
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
TEGDMA	Trietilen Glikol Dimetakrilat
TPO	Difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin Oksit
UDMA	1,6-bis(metakriloksi-2-etoksikarbonilamino)-2,4,4-trimetilhagzan-Üretan Dimetakrilat
XRD	X-Işını Kırınımı (X-ray Diffraction)
QTH	Kuvars-Tungsten Halojen
CQ	Kamforkinon
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscope)
TG/DTA	Termogravimetrik/Diferansiyel Termogravimetrik Analiz

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Demineralizasyon ve remineralizasyon süreçleri 23

Şekil 2.2 Çürük oluşumuna neden olan dört temel faktör.....24

Şekil 2.3 Amalgam ve dental kompozit dolgular.....26

Şekil 3.1 Destekleyici faz yapılarının tane boyutlarına göre sınıflandırılması.....29

Şekil 3.2 a) β-D-glukopiranoz birimleri b) Sellobiyoz c) Selülozun temel kimyasal yapısı……..……..…..34

Şekil 3.3 Nano kristalin selüloz üretiminin şematik gösterimi 35

Şekil 3.4 Vita renk skalası.....44

Şekil 4.1 Selüloz nano kristalin yapıların 3-metakriloksipropiltrimetoksi (MPS) ile modifikasyonunun şematik gösterimi……..…….54

Şekil 4.2 Selüloz nano kristalin yapıların 3-metakriloksipropiltrimetoksi (MPS) ile yüzey modifikasyonu akış şeması.....54

Şekil 4.3 Selüloz nano kristalin yapıların 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) ile modifikasyonunun şematik gösterimi.....55

Şekil 4.4 Selüloz nano kristal yapıların 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) ile yüzey modifikasyonu akış şeması.....56

Şekil 4.5 Selüloz nano kristal yapıların stearik asit (SA) ile modifikasyonunun şematik gösterimi.....57

Şekil 4.6 Selüloz nano kristal yapıların stearik asit (SA) ile yüzey modifikasyonu akış şeması.....57

Şekil 4.7 Dental kompozit dolgu üretimine ait akış şeması 59

Şekil 4.8 Eğme dayanımı test numunesi 63

Şekil 4.9 Basma dayanımı test numunesi.....64

Şekil 4.10 Mikrosertlik test numunesi.....64

Şekil 5.1 SNK, MPS ve MPS-SNK' ye ait FT-IR spektrumları.....67

Şekil 5.2 SNK ve APTES-SNK' ye ait FT-IR spektrumları 69

Şekil 5.3 SNK, SA ve SA-SNK' ye ait FT-IR spektrumları 70

Şekil 5.4 SNK, MPS-SNK, APTES-SNK ve SA-SNK'ye ait XRD diyagramları.....71

Şekil 5.5 SNK, MPS-SNK, APTES-SNK ve SA-SNK numunelerine ait C 1s pikleri72

Şekil 5.6 MPS-SNK numunesine ait a) Si 2p ve b) C 1s piklerinin yüksek çözünürlüklü taraması……....72

Şekil 5.7 APTES-SNK numunesine ait a) N 1s ve b) S 2p piklerinin yüksek çözünürlüklü taraması 73

Şekil 5.8 SA-SNK numunesine ait C 1s pikinin yüksek çözünürlüklü taraması ..74

Şekil 5.9 SNK yapısına ait TGA/DTG/DSC eğrileri.....75

Şekil 5.10 MPS-SNK numunesine ait TGA/DTG/DSC eğrileri 76

Şekil 5.11 APTES-SNK' ye ait TGA/DTG/DSC eğrileri.....77

Şekil 5.12 SNK ve SA-SNK' ye ait TGA/DTG/ DSC eğrileri.....78

Şekil 5.13 a) SNK, b) MPS-SNK, c) APTES- SNK ve d) SA-SNK numunelerine ait yüzey temas açısı görüntüleri.....78

Şekil 5.14 a) SNK, b) MPS-SNK, c) APTES- SNK ve d) SA-SNK numunelerine ait su etkileşimleri.....79

Şekil 5.15 Hazırlanan %1, %3, %5, %7 ve % 10 SNK ilaveli kompozitlerin eğme dayanımı değerleri.....80

Şekil 5.16 Hazırlanan %1, %3, %5, %7 ve % 10 SNK ilaveli kompozitlerin basma dayanımı değerleri.....83

Şekil 5.17 Hazırlanan %1, %3, %5, %7 ve % 10 SNK ilaveli kompozitlerin mikrosertlik değerleri.....84

Şekil 5.18 Hazırlanan %1, %3, %5, %7 ve % 10 SNK ilaveli kompozitlerin kürleme derinliği değerleri 86

Şekil 5.19 Hazırlanan %3 SNK ilaveli kompozitlerin polimerizasyon büzülmesi değerleri 87

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Diş Yüzeyinin erozyonu ve/veya kaybını etkileyen faktörler 24

Tablo 3.1 Dental kompozitlerin yapısında bulunan bileşenler.....30

Tablo 3.2 Yaygın olarak kullanılan monomerlerin özellikleri.....31

Tablo 3.3 Selüloz nano kristalin yapıların genel sınıflandırılması 36

Tablo 3.4 Selüloz nano kristalin katkılı kompozitlerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması 37

Tablo 3.5 Selüloz nano kristalin yapıların mekanik özelliklerinin endüstriyel fiberlerle karşılaştırılması 39

Tablo 3.6 Yaygın olarak kullanılan başlatıcılar ve özellikleri 42

Tablo 4.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal ürünler.....51

Tablo 4.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal ürünler.....52

Tablo 4.3 Dental kompozit yapısında kullanılan organik matris ve fotobaşlatıcılar.....59

Tablo 4.4 Dental kompozit yapısındaki destekleyici faz yapıları ve oranları 60

Tablo 5.1 MPS bileşiğine ait karakteristik absorpsiyon bantları 68

Tablo 5.2 SNK ve modifiye SNK yapıların TG-DTA analiz sonuçları.....74

ÖZET

Farklı Modifikasyon Ajanları İle Yüzey İşlemi Uygulanmış Selüloz Nano Kristal (SNK) Yapıların Dental Kompozitlerin Mekanik Özelliklere Etkisinin İncelenmesi

Merve YAVUZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

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

Toplumumuzda neredeyse her bireyde görülmekte olan çürüklerin genel sağlığı etkilemesinin yanı sıra estetik görünüm üzerinde de olumsuz etkileri vardır. Çürük sonucu oluşan kayıp diş yapısının tedavisinde altın, amalgam, polimer ve kompozit gibi birçok restoratif materyal kullanılmaktadır. Geçmiş yıllarda estetik görünümü kötü olmasına rağmen mekanik özellikleri ve kullanım kolaylığı nedeniyle amalgam dolgular yaygın olarak kullanılmaktaydı. Ancak günümüzde civa içeren amalgam dolguların güvenliğine dair tartışmalar ve hastalardan estetik görünüm için gelen talep doğrultusunda amalgam dolguların yerine dental kompozit malzemeler tercih edilmektedir. Dental kompozitlere olan ihtiyacın giderek artması ile kullanılan destekleyici faz yapılarının dental kompozitlerin özelliklerini geliştirmesi üzerine yapılan çalışmalar artmıştır. Kompozitin mekanik ve fiziksel özelliklerini geliştirmek amacıyla yaygın olarak kullanılan destekleyici faz yapısı, kolay erişilebilirliği, nispeten ucuz olması, iyi mekanik ve fiziksel özellikler sağlaması nedeniyle silikadır. Fakat bu yapıların organik matrise yeterince yüksek miktarlarda yüklenememesi ve restorasyonun uzun dönemdeki

mekanik stabilitesi göz önüne alındığında istenilen mekanik performansı karşılayamamasından dolayı silika yerine veya silika ile birlikte kullanılacak destekleyici faz sistemi arayışı devam ettirmektedir. Yüksek mekanik özellikleri, toksik olmaması ve biyouyumlu olması nedeniyle Selüloz nano kristalin (SNK), dental kompozitlerin mekanik özelliklerini geliştirmek için de oldukça büyük avantaja sahiptir. Mevcut tez çalışmasında silika içeren kompozit dolguların mekanik özelliklerini iyileştirmek için üstün özelliklere sahip nano kristalin selüloz dental kompozitlere ilave edilerek mekanik ve fiziksel özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bununla birlikte SNK'nin sahip olduğu hidroksil yüzeyin dental kompozitin organik matrisi ile kimyasal olarak bağlanmasını sağlamak amacıyla üç farklı bağlayıcı ajan ile [(3-metakriloksi Propil Trimetoksisilan (MPS), Stearik Asit (SA) ve 3-metakriloksi Propil Trimetoksisilan (APTES)] yüzeyleri modifiye edilerek hidrofobik SNK yüzeyleri elde edilmiştir. Elde edilen SNK'leri organik matrise ilave edilerek dental kompozitler hazırlanmıştır. Dental kompozitlerin mekanik ve fiziksel özellikleri ISO 4049 ve DIN 50133 standartlarına göre değerlendirilmiştir. Hazırlanan kompozitlere uygulanan mekanik ve fiziksel testler Oneway-ANOVA ile istatiksel olarak değerlendirilmiştir. SNK ve modifiye SNK ilavesi basma ve sertlik değerleri üzerinde anlamlı bir değişim göstermemiştir. Öte yandan kompozitin eğme dayanımı ve kürleme derinliği SNK ve modifiye SNK ilavesinden önemli derecede etkilenmiştir. Kontrol grubu ile kıyaslandığında ağırlıkça %3 MPS ile modifiye edilmiş SNK içeren kompozitlerin en yüksek eğme dayanımı ve kürleme değerleri gösterdiği belirlenmiştir. MPS'nin tez çalışması kapsamında kullanılan silanlama ajanı MPS yapısında bulunan fonksiyonel grubun organik matrislerin yapısındaki fonksiyonel gruba benzer gruba benzer olması organik matris destekleyici faz arayüzeyinin bağlanmasında daha etkili olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Dental kompozit, yüzey modifikasyon, silika, selüloz nano kristal, fiziksel, kimyasal, termal ve mekanik özellikler

ABSTRACT

Investigation Of The Effect Of Dental Composites Of Surface Treated With Different Modification Agents On The Mechanical Properties Of Cellulose Nano Crystal (CNC) Structures

Merve YAVUZ

Department of Metallurgical and Materials Engineering

MSc Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Co-advisor: Lect. PhD. Aysu AYDINOĞLU

Dental caries, which are seen in almost every individual in our society, have negative effects on the aesthetic appearance as well as affecting the general health. Many restorative materials such as gold, amalgam, different kind of polymers and composites are used in the treatment of the lost tooth structure caused by the caries. Despite the poor aesthetic appearance, amalgam fillings were widely used in the past years due to their mechanical properties and ease of use. On the other hand, dental composite materials are become more preferable recently instead of amalgam fillings in accordance with the discussions about the safety of mercury-containing amalgam fillings and the demand for aforementioned aesthetic concerns. Stuides about the improving the properties of the dental composites started to attract more attention as the demand on such materials increases. The widely used inorganic fillers is silica because of its easy accessibility and good mechanical and physical properties. However, the search for an inorganic filler to

be used instead of or in combination with silica continues, since these structures cannot be loaded into the organic matrix in high enough amounts and cannot meet the desired mechanical performance considering the long-term mechanical stability of the restoration. Nanocrystalline Cellulose (NCC), which is used as an inorganic filler in industrial composites due to its high mechanical properties; has a great advantage to improve the mechanical properties of the dental composites. In the present thesis, NCC and methacrylate-based dental composites were produced to improve the mechanical properties of silica-containing composite fillings. The hydroxyl surface of NCC limits its use in non-polar organic matrices of dental composite. Therefore, it was modified with three different agents [(3-methacryloxy Propyl Trimethoxysilane (MPS), Stearic Acid (SA) and 3- Amino Propyl Triethoxysilane (APTES)] to obtain hydrophobic surfaces. The obtained SNKs were added to the organic matrix and dental composites were prepared. Properties of dental composites were evaluated according to ISO 4049 and DIN 50133 standards. The mechanical and physical tests applied to the prepared composites were examined by analysis of variance (Oneway-ANOVA) and it was determined that there was a statistically significant difference between the flexural strength values of MPS/NCC-3 additions and the other groups. It has been seen that MPS's similar functional group led more effective interfacial bonding between the matrix and filler. It was also determined that the addition of MPS-NCC improved the mechanical and physical properties of the dental composite. The functional group in the structure of the MPS silaning agent used in the thesis study was similar to the functional group in the structure of the organic matrix, showing that it was more effective in binding the organic matrix-inorganic filler phase interface.

Keywords: Dental composite, surface modification, silica, cellulose nanocrystalline, physical, chemical, thermal and mechanical properties

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Diş kayıplarının en önemli nedenlerinden biri olan diş çürüğü; diş plağı oluşumu ve diyetle alınan karbonhidratlar nedeniyle tükürük yapısı ve ağız içi pH'ın düşmesinden kaynaklanan dinamik bir olaydır. Kayıp diş yapısını restore etmek için altın, amalgam, polimer ve kompozit gibi birçok restoratif materyal kullanılmaktadır. Amalgam, estetik görünümü kötü olmasına rağmen, mekanik özellikleri ve kullanım kolaylığı nedeniyle geçmiş yıllarda en yaygın kullanılan restoratif materyallerden biridir. Amalgam dolgularda civa kullanımının doğrudan bir risk oluşturduğuna dair kesin bir kanıt olmamakla birlikte güvenliğine dair tartışmalar ve hastalardan estetik görünüm için gelen talep gün geçtikçe artmaktadır. Bu nedenle son zamanlarda dental kompozit malzemeler amalgam dolguların yerini almış ve böylelikle yeni araştırmalar dental kompozitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirmek üzerine yoğunlaşmıştır [1].

Dental kompozit malzemeler organik polimer matrisi, destekleyici faz yapısı, bağlayıcı ajan ve katkılar (başlatıcı ve hızlandırıcı sistem) olmak üzere dört (4) ana bileşenden oluşur. Destekleyici faz tipine göre hibrit, nano-dolgu, mikro-dolgu, viskoelastik özelliğe göre evrensel, paketlenebilir ve akışkan kompozitler olarak kategorize edilebilirler [2].

Günümüzde çoğu ticari kompozitte kullanılan organik polimer matrisi, metakrilat monomerlerinin karışımını içerir. Dental kompozitlerde en yaygın olarak kullanılan monomerlerden biri Bis-GMA (2,2-bis[4-(2-hidroksi-3-metakrililoksipropoksi) fenil propandır. Bu monomer, onu oldukça viskoz yapan yüksek bir moleküler ağırlığa sahiptir, bu nedenle daha iyi bir malzeme kullanımı elde etmek için genellikle seyreltici olarak TEGDMA (Trietilen glikol dimetakrilat) ile birlikte kullanılır. Kullanılan en yaygın ikinci monomer UDMA (l,6-bis(metakrililoksi-2-etlioksikarbonilamino)-2,4,4-trimetilheksan) veya üretan dimetakrilattır [3].

Reçinelerde kullanılan destekleyici faz yapıları inorganik yapıda, küresel veya düzensiz morfolojide olabilir. Reçineye güç, radyoopasite, parlaklık, termal stabilite ve sertlik sağlayan destekleyici faz yapıları silika, cam, karbon nanotüpler olarak sıralanabilir. Dental kompozit dolgularda kullanılan destekleyici faz yapılarının toplam hacmi, klinik uygulamaya ve bileşime bağlı olarak değişmektedir [4].

Reçine kompozitinin sertleşmesi sırasında, kompozitte gereken özellikleri elde etmek amacıyla destekleyici faz yapısı ile organik matris arasında kimyasal bağ oluşturulması restorasyonun mekanik dayanımını arttırır.Bu bağ; destekleyici faz yapısında, organik matris ile karıştırılmadan önce silan gibi bir bağlama maddesi yardımıyla oluşturulmaktadır [1]. Kompozitlerin polimerizasyonu ise, kimyasal başlatıcılarla veya fotobaşlatıcılarla sağlanmaktadır. Kimyasal yolla polimerizasyon, bir organik amin ve bir peroksit arasındaki reaksiyon ile serbest radikaller üretilmesi ile sağlanırken, fotopolimerizasyonda ise genellikle UV ışını ile aktive olan başlatıcılar ve aktivatörler ile gerçekleştirilir. Fotobaşlatıcı sistemler 400-500 nm aralığında görünür ışık ile aktive olan yapılardır. Kamforkinon, fenantrakinon, furil, benzil gibi bileşikler fotobaşlatıcı olarak dental rezinlerde kullanılmaktadır. Bir fotobaşlatıcı sistemin verimliliği, dental kompozitin polimerizasyon hızı, sertleşme derinliği ve monomer dönüşümü gibi özelliklerini etkilemektedir.

Dental kompozitlerde estetik beklentinin ve eğme dayanımı, basma dayanımı, sertlik, kırılma tokluğu gibi birçok mekanik özelliğin sağlanması gerekmektedir. Bu amaçla dental kompozitlerde farklı destekleyici faz yapıları kullanılmaktadır. En çok kullanılan bileşenlerden biri; kolay erişilebilirliği, nispeten ucuz olması, iyi mekanik ve fiziksel özellikler sağlaması nedeniyle silikadır [5],[6]. Bununla beraber, restorasyonun uzun dönemdeki mekanik stabilitesi göz önüne alındığında istenilen mekanik performansı karşılayamadığından silika yerine veya silika ile birlikte kullanılacak destekleyici faz sistemi arayışı devam etmektedir.

Dünyada en yaygın kullanılan biyopolimer olan selüloz, geleneksel olarak inşaat, kağıt yapımı, tekstil ve gıda alanlarında çoğunlukla düşük katma değerli malzemelerde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, günümüzde yapılan

araştırmalar sonucu selülozun polimer yapısı, çözünürlüğü ve kimyasal modifikasyonu hakkındaki temel bilgiler artmış ve selüloz türevleri, mikro ve nano yapılı selüloz gibi yeni selülozik malzeme formları ortaya çıkmıştır. Yapılan araştırmalara göre doğal selüloz tipik olarak yüksek derecede düzenli kristal bölgeler ve amorf bölgelerden oluşur. Genel olarak selüloz türevleri, selülozun yapısındaki amorf bölgelerin uzaklaştırılması ile elde edilir. Nanoselüloz, nano kristalin (SNK), nanofibrillenmiş selüloz (SNF) ve bakteriyel selüloz (BNS) olmak üzere farklı selüloz çeşitleri mevcuttur. Selülozik nanomalzemelerinin çeşitliliği, çeşitli selüloz kaynaklarından ve selülozun hiyerarşik yapılarına yönelik işleme süreçlerinden kaynaklanmaktadır. SNF yapılar, mekanik işlemler ile selülozun nano ölçekli birimlerine ayrılmasıyla elde edilir. SNF yapıların çoğu bireysel mikrofibriller değil, daha çok polidispers mikrofibril demetleridir. Günümüzde SNF yapılar, yüksek sertlik ve iyi su adsorpsiyon özelliklerinden dolayı filmlerde ve kompozit uygulamalarında kullanılan umut verici biyomalzemelerdir. Bakteriyel nanoselüloz (BNS), hemiselüloz ve lignin gibi başka herhangi bir polimer olmadan bakteriler tarafından sentezlenen selülozik nanomalzemedir. BNS sentezi için kullanılan bazı yaygın bakteri türleri arasında Gluconacetobacter, Agrobacterium, Pseudomonas, Rhizobium, Sarcin bulunmaktadır. Selüloz nano kristalin ise selülozun asit hidrolizi ile izole edilmesiyle oluşan yapılardır. Genellikle, asit hidrolizi ile üretilirler [7]. Yüksek derecede kristallik, yüksek young modülü, düşük termal genleşme katsayısı, yüksek termal kararlılık, yüksek en boy oranı ve düşük yoğunluk gibi özelliklere sahip SNK yapıları kompozit malzemelerin mukavemetini arttırabilmek için ümit verici takviye bileşenleridir. Yapılan araştırmalar küçük miktarlarda nanoselüloz ilavesinin bile, takviyesiz bir matrise kıyasla önemli ölçüde mekanik performansı arttırdığını göstermiştir [8]. Bu nedenle biyouyumlu ve toksik olmayan SNK'nin dental uygulamalarda destekleyici faz olarak kullanılma potansiyeli yüksektir. Mevcut tez çalışmasında SNK ilavesinin dental kompozitin özellikleri üzerine etkisi incelenmiş olup bu alanda yapılmış birkaç çalışmadan biridir. Ancak polar ve higroskopik olan selülozun doğası gereği bir polimer matrisine dahil edilmesi zordur. Geniş bir yüzey alanının ve yüksek yüzey enerjisinin varlığı, kurutma sırasında SNK yapıların topaklanmasına neden olur. Bu da nanopartiküller arasında ek hidrojen

bağlarının oluşmasına neden olarak SNK yapıların hidrofobik polimerler ve düşük polariteye sahip diğer organik sıvılar içinde düzgün bir şekilde dağılmasını zorlaştırır. Bununla birlikte, SNK ve bir monomer çözeltisi arasındaki uyum kritik bir faktördür. Bu uyum ortaya çıkan nanokompozitin fiziksel özelliklerini ve mekanik performansını etkilemektedir. SNK'nin yüzeyi, çeşitli silanlama bileşenleri ile modifiye edilerek polaritesi düşürülebilir. SNK'nin modifikasyonunun amacı, nano kristallerin yüzeyinde bulunan polar hidroksil gruplarını polar olmayan polimerlerle etkileşimleri arttırabilen kısımlara dönüştürerek yüzey enerjisini azaltmak ve dağılım derecesini iyileştirmektir [9]. Literatürde yapılan çalışmalar, modifiye edilmiş nanoselülozun dental uygulamalarda destekleyici faz olarak kullanılma potansiyelini göstermiştir. Yapılan bir çalışmada HEMA/TEGDMA ve Bis-GMA/TEGDMA matrisine sahip dental adezivin modifiye edilimiş SNK ilavesi ile yeterli mekanik özellikleri sağladığı gösterilmiştir [10].

1.2 Tezin Amacı

Mevcut tez çalışması kapsamında dental kompozit dolgularda destekleyici faz olarak yaygın kullanımı olan silikanın üretimindeki uzun işlem süresi, yüksek enerji tüketimi gibi problemler ile beklenen mekanik özellikleri tam olarak karşılayan silika katkılı bir dental kompozitin bulunmaması göz önüne alınarak, silika içeren kompozit dolguların mekanik özelliklerini iyileştirmek için toksik olmayan, biyouyumlu ve yüksek mekanik özelliklere sahip selüloz nano kristaller ile metakrilat bazlı dental kompozitlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Mevcut çalışma; öncelikle uygun bir yüzey modifikasyon ajanı ile hidrofobik SNK yüzeyini elde etmeyi ve ardından, yüzeyi modifiye edilmiş SNK'leri, dental kompozit performansını arttırmak için metakrilat bazlı polimer matrislere ilave ederek elde edilen dental kompozitlerin mekanik ve fiziksel özelliklerini incelemesini amaçlamaktadır.

Tez çalışması kapsamında ulaşılması beklenen hedefler aşağıda sunulmuştur:

- SNK yapıların bağlayıcı ajanlar [(3-metakriloksi Propil Trimetoksisilan (MPS), Stearik Asit (SA) ve 3- Amino Propil Trietoksisilan (APTES)]ile modifiye

edilerek hidrofobikliğe etkisi ve farklı silanlama ajanlarının etkisinin değerlendirilmesi.

- Yüzey modifikasyonu için sentez yöntemi ve proses parametrelerinin belirlenerek polimer matrisi ve SNK yapılar arasındaki uyumun iyileştirilmesi.
- Elde edilen SNK yapıların organik matrise yüklenerek dental kompozitlerin hazırlanması, ISO 4049 ve DIN 50133 standartlarına uygun olarak özelliklerinin değerlendirilmesi.

1.3 Hipotez

Tez çalışmasının hipotezi selüloz nano kristallerinin yüzeylerinin farklı ajanlarla yüzey modifikasyonu sonucunda organik matris ile ara yüzey bağlantısı oluşturarak silika içeren geleneksel kompozitlere kıyasla gelişmiş mekanik ve fiziksel özeliklere sahip dental kompozitlerin elde edilmesinin mümkün olup olmayacağı sorusuna yanıt aranmaktadır. Belirlenen kompozit formülasyonların ISO 4049 ve DIN 50133 standartlarına uygun mekanik özellikleri sağlaması öngörülmektedir.

2
AĞIZ VE DİŞTE GÖRÜLEN HASTALIKLAR

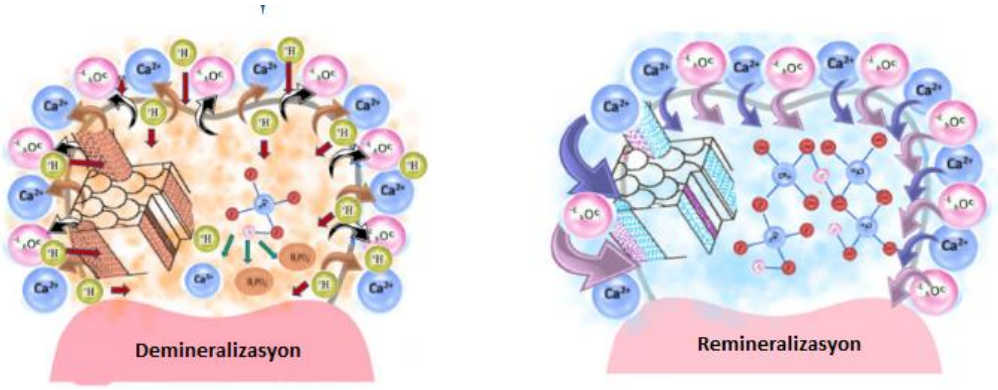
Toplumumuzda neredeyse her bireyde görülmekte olan dünya çapında en pahalı dördüncü hastalık olarak kabul edilen diş ve ağız ortamındaki hastalıklar önemli bir sağlık sorunudur [11]. Bu hastalıklara sahip bireylerin yeme alışkınlıklarında meydana gelen sıkıntılar beslenmeye bağlı genel sağlık sorunlarına neden olur. Günümüzde ağız ve diş hastalıklarının; obezite, kalp hastalıkları, inme, kanser ve diyabet gibi birçok hastalık üzerinde etkili olduğu bilinmektedir [12]. Ayrıca ağız ve diş sağlığının bozulmasına bağlı olarak oluşan hastalıkların genel sağlığı etkilemesinin yanı sıra estetik üzerinde de olumsuz etkileri vardır [13]. Dolayısıyla yaş, cinsiyet, genetik, ekonomik durum, yemek tarzı ve ağız hijyeni gibi birçok farklı faktörden etkilenen ve bireylerin yaşam kalitesi üzerinde büyük etkiye sahip bu hastalıkların tanısı ve tedavisi oldukça önemlidir [14].

Ağız boşluğu insan vücudundaki en büyük mikrop kaynaklarından biridir. İnsan ağzını kolonize eden yaklaşık 700 ila 1000 mikrobiyal tür vardır. Diş çürüğü, diş erozyonu, periodontal hastalık ve ağız kanseri gibi ağız hastalıklarının oluşumu ve gelişimi bu mikroorganizmalardan kaynaklanır [15]. Diş erozyonu, bakteri içermeyen bir süreçle dışsal ve/veya içsel asitler ve/veya diş yüzeyinden kimyasal olarak aşındırılan diş sert dokusunun ilerleyici, geri dönüşü olmayan kaybı olarak tanımlanır. Erozyon, dişlerin boyutunu küçültür ve ciddi vakalarda dişlerin tamamen tahrip olmasına neden olur. Periodontal hastalık ise, orta yaşlarda görülen kronik bir hastalıktır. Periodontal hastalığın oluşumundaki en önemli faktör plak varlığıdır ve önlemek için ağız hijyeni ile beslenmeye dikkat edilmelidir. Ayrıca ağız kokusu ve apse gibi sorunlara neden olan periodontal hastalık sosyal izolasyona neden olur [14]. Plak oluşumunun etkili olduğu bir diğer sorun ise diş çürükleridir. Günümüzde en sık görülen diş hastalığı olan çürük, diş plağı, diyet, çevresel etkenler ve genetik gibi birçok faktörün sonucudur [16]. Diş çürüklerinin erken teşhisi ve doğru bir yöntemle tedavisi sayesinde dişin tamamen kaybedilmesinin önüne geçilebilmektedir. Bu nedenle çürüklerin önlenmesi halk sağlığı yönetiminde önemli bir rol oynamaktadır.

2.1 Çürük Oluşumu ve Tedavisi

Dişlerde meydana gelen en yaygın hasar diş plağı, diyet, çevresel faktörler ve genetik gibi birçok faktörün etkileşiminin neden olduğu diş sert dokularını yıkıma uğratan çürüklerdir [16]. Amerika Birleşik Devletleri'ndeki en yaygın kronik çocukluk hastalığı olan çürük, okul çağındaki tüm çocukların %60-90'ında, 50 yaşın üzerindeki bireylerin ise %29-59'unda görülmektedir [14], [17]. Ayrıca bu hastalığın en sık görüldüğü ülkeler Latin Amerika ve Orta Doğu'daki ülkelerken en az görüldüğü ülke Çin'dir [18]. Türkiye'de ise hem devlet hem hasta tarafından ağız ve diş hastalıkları yeteri kadar dikkate alınmamaktadır. Ülkemizde bir diş hekimine düşen hasta sayısı AB ortalamasının oldukça üstünde olup diş tedavisine giden birey sayısının da oldukça az olduğu bilinmektedir [17].

Dişin çürüme süreci en az iki ana bakteri grubunun (mutans streptococci ve lactobacilli türleri) karbonhidrat içerikli besinleri fermente etmesiyle başlar [18]. Fermentasyon sonucunda üretilen laktik asit, asetik asit, formik asit ve propiyonik asit gibi çeşitli asitler ortamın asitlik değerinde değişimlere neden olur [19]. Ağız ortamının pH değerinin kritik değer olan pH 5,5'in altına düşmesi diş sert dokularının inorganik yapısını bozar. Bu bozunma süreci demineralizasyon olarak adlandırılır ve bu süreçte ortam alkali olana kadar diş sert dokularından kalsiyum ve fosfat iyonları çözünerek ortama salınır. pH değeri yükselmesine bağlı olarak fosfat ve kalsiyum iyonlarının mine yüzeyinden tekrar difüze olması ve diş sert dokularından kaybedilen minerallerin tekrar kompleks oluşturarak çökelme süreci ise remineralizasyon olarak adlandırılmaktadır [20]. Şekil 2.1' de demineralizasyon ve remineralizasyon süreçleri gösterilmektedir.



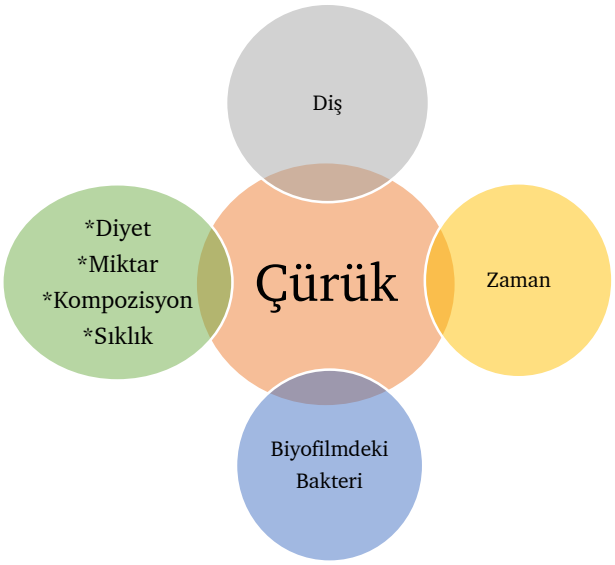
Şekil 2.1 Demineralizasyon ve remineralizasyon süreçleri [20]

Demineralizasyon ve remineralizasyon süreçleri diş yapısında sürekli olarak gerçekleşir ve denge halindedir. Remineralizasyon ile demineralizasyon süreçleri arasındaki denge, diş çürüğünün statik mi kalacağını, ilerlediğini mi yoksa tersine mi döndüğünü belirler. Demineralizasyon ve ardından remineralizasyona karşı diş yüzeyinin erozyonu ve/veya kaybı, Tablo 2.1'de gösterildiği gibi birkaç farklı faktöre bağlı olan dinamik süreçlerdir [21].

Tablo 1.1 Diş Yüzeyinin erozyonu ve/veya kaybını etkileyen faktörler [21]

Biyolojik	**Kimyasal**	**Sağlık ve Eğitim**	**Davranış**
Tükürük Akışı	pH	Mevcut Sağlık	Yeme Alışkanlıkları
Yumuşak Doku Anatomisi	Asit Türü	Sosyoekonomik Durum	İçme Alışkanlıkları
Diş Anatomisi	Şelasyon Potansiyeli	Kullanılan İlaçlar	Diş Fırçalama Sıklığı

Çürük; konak (tükürük ve diş), fermente olan gıdalar, mikroorganizma ve zaman faktörlerinin aynı anda bir araya gelmesi ile oluşur (Şekil 2.2) [20], [22]. Serbest şeker alım oranını azaltmak, plak oluşumunu kontrol etmek, tükürük akış hızını arttırmak, florür gibi önleyici tedavi yöntemleri kullanmak çürük oluşumunun önüne geçebilmek için alınabilecek tedbirlerdir [23].



Şekil 2.2 Çürük oluşumuna neden olan dört temel faktör [23]

2.2 Çürük Tedavisinde Kullanılan Malzemeler

Çürük oluşumunun meydana gelmesi durumunda tedavi için çürüklerin temizlenmesini takiben oluşan boşlukların uygun malzemelerle doldurulması gerekmektedir. Çürük dişin görevlerini yerine getirebilmesi için çürüğün durumuna göre "geçici dolgu maddeleri" veya "daimi dolgu maddeleri" kullanılmaktadır. Diş çürük tedavisinde tedavi tamamlanana kadar hastaya rahatlık sağlamak amacıyla kullanılan geçici dolgu maddeleri çinko, cam iyonomer, çinko fosfat olarak sıralanabilir. Daimi dolgu maddeleri ise restoratif dolgu maddeleri ve bu dolguların altına yerleştirilen kaide dolgu maddeleri olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Dental restoratif materyaller ağız ortamında, statik ve dinamik yorulma yüklerinin yanı sıra çok çeşitli sıcaklıklara ve pH değerlerine maruz kalırlar. Dental amalgam, cam iyonomer siman ve akrilik kompozitler en yaygın olarak kullanılan dental restoratif materyallerdir. [24].

Amalgam dolgular; gümüş (%65 Ag), bakır (%6 Cu), çinko (%2 Zn), kalay (%29 Sn), civa (Hg) içeren bir karışımdır. Uygun fiyatlı ve kolay uygulama özelliğine sahip bu materyalin hoş bir estetik görüntü sergilememesi tercih edilmeme nedenidir. Ayrıca metalik yapıdaki amalgam dolgular ağızdaki sıcaklık değişimlerinden çok daha çabuk etkilendiğinden bu ani değişimler hastada hassasiyete sebep olur [25]. Bunlara ek olarak amalgam dolgunun bir dezavantajı da ağız ortamına salınan civa ve diğer metalik bileşenlerin uzun vadede biyolojik ortama salınarak toksik etki yaratmasıdır. Bazı araştırmalar ise bu dolguların alzheimer gibi çeşitli hastalıklara sebep olabileceğini göstermiştir [24].

Bir diğer dental restoratif materyal olan cam iyonomerler ise suda çözünür bir organik polimer ve reaktif alüminosilikat camlardan yapılmış katı bir toz bazdan oluşur. Sağladıkları renk uyumu sayesinde başarılı bir alternatiftir [26]. Sahip olduğu yüksek flor içeriği sayesinde de çürük oluşumuna karşı etkili koruma sağlayan cam iyonomerlerin düşük mekanik özelliklere sahip olması ise en önemli dezavantajıdır [27]. Bu sebeple total bir restorasyonda alt kaide olarak tercih edilir ve genelde üzerine akrilat esaslı dental kompozitler yerleştirilir [28].

Dental kompozitler ise hem uygulama kolaylığı hem de estetik görünümleri nedeni ile günümüzde en çok kullanılan materyallerdir. Şekil 2.3'de görüldüğü

gibi amalgam dolgunun aksine kompozitler hastanın diş rengiyle daha uyumludur [29]. Dental kompozitler yüksek mukavemet, sertlik, tokluk, rijitlik ve dayanıklılık, kimyasal stabilite ve sıvıların düşük emilimi gibi doğal diş özelliklerine benzer birçok özelliğe sahiptir. Bu özelliklerin dışında dental kompozitlerin biyouyumlu, toksik olmayan, bakteri üremesine dirençli, orta maliyetli ve kolay temizlenebilir olması da başlıca tercih sebepleridir.



Şekil 2.3 Amalgam ve dental kompozit dolgular [29]

3
KOMPOZİT RESTORATİF MALZEMELER

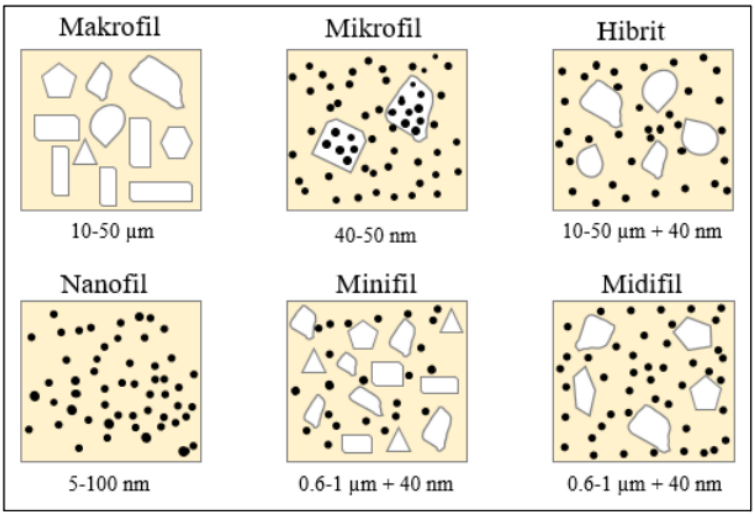
İdeal bir restoratif materyal ısırma kuvvetinin en çok ulaştığı ağzın arka bölgesinde çiğneme hareketine dayanabilecek kuvvete sahip olmalı, klinisyenler tarafından dişe uygulanırken kolaylıkla manipüle edilebilmeli, biyouyumlu ve stabil olmalı, özellikle ağız ön bölgesi gibi estetiğin önemli olduğu yerlerde uygun optik özelliklere sahip olmalıdır. Kompozit restoratif malzemeler, beklenen özellikleri karşılaması açısından modern biyomateryal araştırmalarının başarılı çalışmaları arasında yer almaktadır. Kompozit restoratif malzemelerin geliştirilmesi ve uygulanması, kompozitin her bir bileşeninin kapsamlı bir şekilde anlaşılmasına ve her bir bileşeni değiştirme yönteminin dikkate alınmasına dayanmaktadır. Kompozitler, temel olarak her biri malzeme özelliklerini belirlemede kendi rolü olan farklı bileşenlerden oluşmaktadır. Bunlar organik matris, inorganik destekleyici faz ve bu iki faz arasındaki bağlantıyı sağlayan bileşenlerdir. Görünür ışığa maruz kaldığında polimerizasyon sonucu sertleşen reçine kompozit malzemelerin matrisi, metakrilat bazlı monomerlerden oluşur. İnorganik destekleyici faz yapıları ise, radyoopasiteyi arttırmak, termal genleşme davranışını değiştirmek ve polimerizasyon büzülmesini azaltmak dahil olmak üzere çeşitli rollere sahip yapılardır. Bununla birlikte, destekleyici faz yapılarının partikül dağılımı, tipi ve boyutu elde edilen dental kompozitin özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir [5]. Son olarak, bir dental kompozitinin gelişmiş dental klinik performansa sahip olması için, polimerizasyon sırasında inorganik destekleyici faz yapıları ile organik matris arasında iyi bir kimyasal bağ oluşmalıdır. Bu kimyasal bağı oluşturmak için kullanılan birleştirici maddeler, polimerize olabilen kısımları partikül yüzeyine bağlayarak bir köprü görevi görür [30].

3.1 Kompozit Restoratif Malzemelerin Sınıflandırılması

Günümüzde dental kompozitler inorganik esaslı destekleyici faz sistemlerinin büyüklüklerine, kompozitin viskozitesine ve organik matris monomerlerine göre

sınıflandırılabilir. Ancak dental kompozitler genellikle benzer organik matrislere sahip olduklarından ve organik matrislere ait basitleştirilmiş kullanılabilir bir sınıflandırma yöntemi bulunmamasından dolayı yapılan sınıflandırmaların çoğu destekleyici fazın partikül boyutuna göre yapılır.

Dental kompozitlerde kullanılan partiküllerin boyutları makro, mikro, nano ve hibrid olarak sınıflandırılabilir [31]. Makrofiller yüksek mekanik dayanıma sahip 10-50 mikron partikül boyutundaki yapılardır. Ancak zayıf parlatılabilirliklerinden dolayı kötü bir estetik görünüm sergilemesi nedeniyle mikrofil kompozitler geliştirilmiştir. Mikrofiller nano ve mikro boyuttaki partiküllerin karışımıdır. İçerisinde 1 ile 100 nm boyut dağılımına sahip partiküller bulunur. Kullanılan nano partiküllerin mikro partiküllerden az olması sebebiyle mikrofil olarak adlandırılmaktadır. Ancak estetik problemi ortadan kaldıran mikrofiller organik matrise düşük oranlarda yüklenmelerinden dolayı yeterli mekanik özellikleri sağlayamamıştır. Bu problemler göz önüne alınarak geliştirilen kompozitler ise düzensiz şekilli, mikro partiküller ve mikrohibrit partikül boyutları kullanılarak elde edilmiştir. Geniş bir boyut dağılımına sahip mikrohibrit kompozitler düzensiz şekilli cam veya düzenli kuvars partikülleri içerir. Farklı boyut dağılımındaki partiküller küçük partiküllerin büyük partiküller arasındaki boşlukları doldurmasıyla daha iyi paketlenmeye imkan verir. Son yıllarda geliştirilen dental kompozitlerde ise, mikrohibrit kompozitlerin içerisinde düşük oranda bulunan nano partiküllerin arttırılmasıyla elde edilen nanohibrit partiküller kullanılmaktadır. Mikrohibrit kompozitler ile nanohibrit kompozitler arasındaki en temel farklılık nanohibrit kompozitlerin sahip oluğu kenar uyumu özelliğidir [31], [32]. Şekil 3.1'de farklı partikül boyut dağılımına sahip inorganik fazların şematik gösterimi verilmektedir [33].



Şekil 3.1 Destekleyici faz yapılarının tane boyutlarına göre sınıflandırılması [33]

Günümüzde dental kompozitler hibrit, akışkan ve yoğuşabilir kompozitler olmak üzere viskozitelerine göre de sınıflandırılmaktadır. Düşük viskoziteye sahip akışkan kompozitler düşük destekleyici faz oranına ve göreceli akış kolaylığına sahiptir. Bu yüzden bu malzemeler ulaşılması zor alanlarda ve amalgam, porselen veya kompozit restorasyonların onarımlarında kullanılmaktadır. Yüksek büzülme değerlerine ve zayıf mekanik mukavemete sahip olmaları ise başlıca dezavantajlarıdır [34]. Hibrit kompozitler yoğun viskoziteye sahip daha az büzülme ve daha iyi mekanik özellikler sergileyen kompozitlerdir. Ön ve arka diş ayrımı olmadan kullanılabilmeleri ve geniş renk kompozisyonları sayesinde diş rengine uyumları bu kompozitlerin günümüzde yaygın olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Yoğuşabilir kompozitler ise, fiziksel ve mekanik davranışları gümüş amalgamınkine benzeyen, hibrit kompozitlerin özelliklerini geliştiren yüksek oranda dolgu maddesi içeren kompozitlerdir. Başlıca dezavantajları; bir kompozit tabaka ile diğeri arasındaki uyum zorlukları, klinik uygulama zorlukları ve ön dişlerde kötü estetik görüntüye sahip olmalarıdır [35].

3.2 Kompozit Restoratif Malzemelerin Yapısı

Diş hekimliğinde kullanılan rezin esaslı dental kompozitler farklı oranlarda organik faz, inorganik faz ve bu fazlar arasında kuvvetli bir bağ oluşturmak için silan esaslı bağlayıcı içerirler. Dental kompozitler çeşitli inorganik destekleyici faz ilavesi içeren organik fazın yapısında bulunan iki veya üç fonksiyonel gruba sahip

monomer ve oligomer sistemlerinin fotopolimerizasyonu sonucu oluşurlar [29]. Rezin esaslı dental kompozitlerin yapısında bulunan bileşenlerin tümü Tablo 3.1'de verilmektedir.

Tablo 3.1 Dental kompozitlerin yapısında bulunan bileşenler

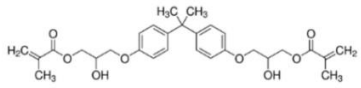
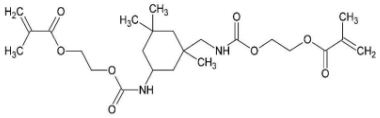
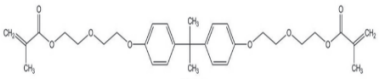
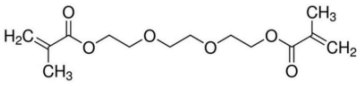
Rezin Esaslı Dental Kompozit Bileşenleri
Organik Faz
İnorganik Faz
Bağlayıcı Faz (Silan)
Başlatıcı Sistemleri
Polimerizasyon İnhibitörleri
Renk Pigmentleri ve Ajanları
Antibakteriyel Ajanlar
Yüzey Aktif Maddeler
Stabilizatörler

3.2.1 Organik Yapı

Dental kompozitlerin omurgasını oluşturan organik matris çoklu fonksiyonel gruplara sahip monomerlerden oluşmaktadır. Bu monomerler klinik kullanımda sağlam ve uzun ömürlü bir matris oluşturmak için görünür ışık tarafından başlatılan serbest radikal polimerizasyon sonucu sertleşmektedirler. Dental kompozit dolgular içerisinde yaygın olarak kullanılan monomerler Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA ve UDMA olarak sıralanmaktadır [36]. Yüksek viskoziteli hidrofobik bir monomer olan BisGMA, yüksek moleküler ağırlığı nedeniyle hızlı sertleşme sağlar ve ortaya çıkan polimer üstün mekanik özelliklerle karakterize edilir. Yapısında iki aromatik halka bulunması nedeniyle oldukça serttir ve yapısındaki polimerize olabilen metakrilat gruplarının modifikasyon ajanında uygun bir metakrilat grubu bulmakta zorluk çekmesi dönüşüm oranını olumsuz etkiler [37]. BisGMA'nın aksine nispeten düşük viskoziteye ve yüksek elastisiteye sahip UDMA ise BisGMA'ya göre daha iyi renk stabilitesine sahip olmasından dolayı dental dolgu malzemelerinde sıkça kullanılmaktadır [36]. Başka bir alternatif ise, BisGMA'ya göre moleküler ağırlığı daha yüksek, ancak verilen güçlü ikincil moleküler etkileşimler olmadığı için daha az viskoz BisGMA'nın

etoksillenmiş hali olan BisEMA' dır [38]. Organik faz yapısında yaygın olarak kullanılan monomerlere ait özellikler Tablo 3.2'de belirtilmektedir[38], [30].

Tablo 3.2 Yaygın olarak kullanılan monomerlerin özellikleri [38],[30]

Monomer	Kimyasal Yapı	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Viskozite (Pa/s)	Kompozit Yapısına Etki
BisGMA		512	1200	Sertlik ve Dayanım Yüksek Aşınma Direnci Yüksek Eğme Dayanımı Düşük Polimerizasyon Büzülmesi Düşük Monomer Dönüşüm Yüzdesi Düşük Su Emilimi
UDMA		470	23	Yüksek Adezyon Düşük Renklenme Yüksek İşlenebilirlik Yüksek Biyouyumluluk Yüksek Mekanik Dayanım Yüksek Monomer Dönüşüm Yüzdesi Düşük Su Emilimi
BisEMA		540	0.9	Yüksek Eğme Dayanımı Yüksek Mikrosertlik Düşük Su Emilimi Düşük Polimerizasyon Büzülmesi
TEGDMA		286.3	0.011	Düşük viskozite Yüksek çapraz bağlanma Yüksek Su Emilimi Esneklik Düşük Mekanik Özellik

3.2.2 İnorganik Yapı

Dental kompozitlerde organik polimer yapısını güçlendiren ve kompozitin belirli özelliklerini geliştiren farklı boyut ve şekillerde partiküller destekleyici faz yapıları olarak kullanılmaktadır. İnorganik destekleyici fazlar eğme dayanımını ve kırılma direncini arttırırlar. Bu yapılar mekanik özelliklerin geliştirilmesinin yanı sıra estetik, optik gibi birçok özelliğin geliştirilmesini sağlamaktadır [39]. Genelde polimer matris içerisinde silika, cam, karbon nanotüpler ve YbF_3 bileşiği gibi destekleyici faz yapıları kullanılarak dental kompozitlerin özellikleri geliştirilmeye çalışılmaktadır. YbF_3 bileşiğinin yüksek su emilim değerine sahip olması sebebiyle iyon salımının yüksek olması [40], cam esaslı destekleyici fazların düşük mukavemete sahip olması ve mekanik özellikler bakımından iyi değerlere sahip olsa da karbon nanotüplerin siyah renkli olması estetiği olumsuz yönde etkilemekte ve adı geçen destekleyici fazların kullanımlarını kısıtlamaktadır [41].

Genel olarak, küçük tane boyutları, belirli bir oranda daha fazla parçacığın uygulanan stresi paylaşması sağlayarak eğme ve basma dayanımı gibi özelliklerini iyileştirirler [39]. Azalan partikül boyutu ile partikül miktarı artar ve organik matris oranı düşer. Böylece kompozitin ısıl genleşme katsayısı, polimerizasyon büzülmesi, su absorpsiyonu gibi sorunları da azalır. Bunlara bağlı olarak da dayanıklılık artar [42].

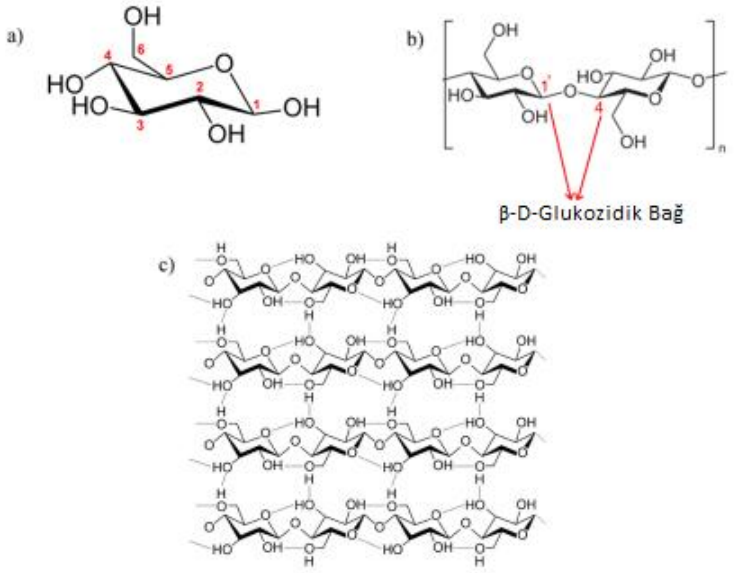
Dental kompozitlerin performansını etkileyen bir diğer parametre destekleyici fazların morfolojileridir. Destekleyici faz yapıları iğnemsi (whisker), fiber, küresel ve düzensiz olmak üzere birçok farkı morfolojiye sahip olabilirler. Destekleyici fazların kimyasal bileşimleri büyük oranda değişse de, esas olarak morfolojileri ve en boy oranlarındaki farklılıklar ile ayırt edilirler. Nanofiberler çok yüksek bir en boy oranına sahip ve genellikle esnek olan yapılardır. Nanotüpler de yüksek bir en-boy oranına sahiptir ancak içi boş bir merkeze sahiptir; iğnemsi ise, üçünün en düşük en-boy oranına sahiptir [43]. İğnemsi, doğal veya yapay koşullar altında tek bir kristal şeklinde büyütülen, tane sınırlarından yoksun bir yapıdır. Küçük partikül boyutuna sahip bu yapılar mukavemet, tokluk ve kırılma direnci gibi mekanik özellikleri arttırmaktadır [44]. İğnemsi takviyeli bir kompozitin özellikleri fiber takviyeli bir kompozite göre izotropiktir ve aşınma uygulamaları

için daha uygundur. Aşınma direnci dental kompozit reçinelerin uzun ömürlü olması için önemli bir paremetre olduğundan, iğnemsi takviyeli nanokompozitler klinik araştırmalar için daha umut verici bir adaydır. Xu et al. [45] silisyum nitrür ve silisyum karbür iğnemsi yapıların türü ve silikaya oranının dental kompozitlerin dayanım ve tokluk gibi mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. Liu et al. [46] hidroksiapatit iğnemsi yüzeyini poli Bisfenol A glisidil metakrilat (Bis-GMA) ile modifiye ederek kompozitin mukavemetini arttırmış ve polimerizasyon büzülmesini azaltmıştır. Ayrıca iğnemsi morfolojisine sahip destekleyici fazların yüzeylerinin ısı ile pürüzlendirilmesi silanlanma işlemini kolaylaştırarak yapının organik matris arayüzeyi ile bağlanmasını kolaylaştırmaktadır. Geleneksel olarak kullanılan küresel yapıdaki partiküller ise düzensiz şekilli partiküllere göre daha iyi aşınma direnci ve kırılma mukavemetine sahip özellik göstermektedir [44].

Geniş yüzey alanı, sabit bileşimi, kimyasal inertliği, toksik olmaması, modifikasyona uygun yapısı, termal kararlılığı, kolay elde edilebilir ve maliyetinin düşük olması gibi özelliklerinden dolayı silika nanopartikülleri yaygın olarak kullanılmaktadır [5], [47], [48]. Küresel ve nano boyutta silika parçacığı elde etmek için kolloidal silika yaygın olarak kullanılmaktadır. Kolloidal silika, 1-1.000 nm arasında olan ince monodispers, amorf, gözeneksiz katı silika parçacıklarıdır. Kolloidal nanosilika, hibrit tip kompozitlerde daha yüksek paketleme kapasitesi elde etmek için daha büyük boyutlu dolgularla birlikte yardımcı dolgu maddeleri olarak nispeten küçük miktarlarda kullanılabilir. Böylece çeşitli polimer sistemleri için takviye görevi görür. Daha büyük hacimli dolgu fraksiyonlarına izin vererek daha büyük partiküller arasındaki bölgeleri doldurabilirler, bu da azaltılmış polimerizasyon büzülmesine neden olur. Ancak silica; uzun işlem süresi, yüksek enerji tüketimi ve işleme sırasında çevre kirliliği gibi bir takım olumsuzluklara yol açmaktadır [6]. Bu nedenle silika içeren kompozit dolguların mekanik özelliklerini iyileştirmek ve silika üretiminin oluşturduğu problemleri azaltmak için bu kompozitlere çeşitli nanopartiküller eklenerek yeni dental kompozit formülasyonları geliştirilmektedir.

3.2.2.1 Selüloz Nano Kristal Yapıların Destekleyici Faz Olarak Kullanımı

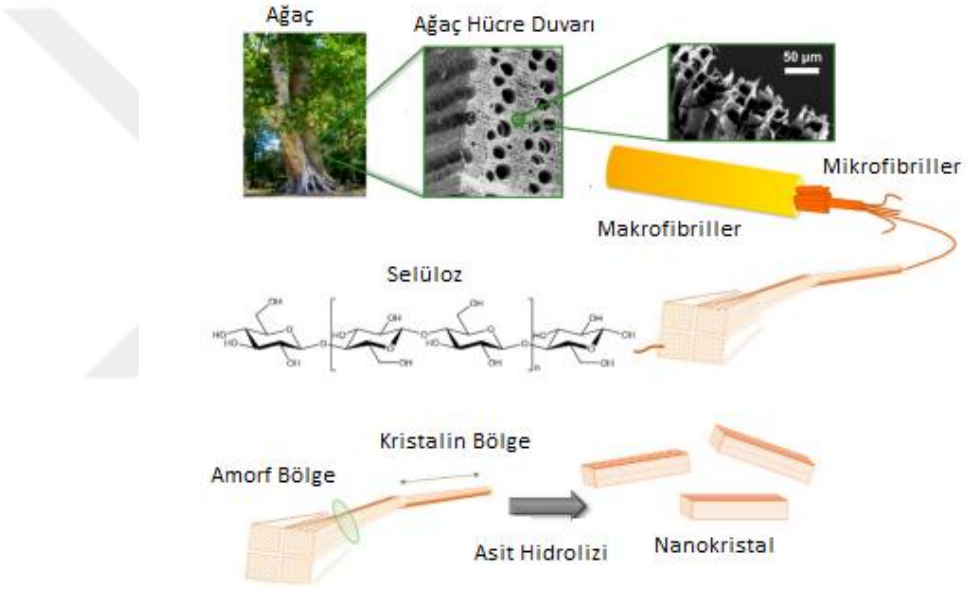
Selüloz, bitki hücre duvarlarının yapısının korunmasında önemli bir role sahip olan sert, suda çözünmeyen ve toksik etkisi olmayan Dünya'da en bol bulunan, doğal ve yenilenebilir bir malzemedir. Selüloz öncelikle orman kaynaklarından, odunsu olmayan lignoselülozlar ile tarımsal atık ve/veya yan ürünlerden elde edilir [49]. Selüloz, β-1-4-bağları ile birbirine bağlanan β-D-glukopiranoz birimlerinden oluşan lineer bir homopolisakkaritten oluşur. Selülozun temel kimyasal yapısı Şekil 3.2'de gösterilmiştir [49]. Selülozun en belirgin özelliklerinden biri, glikoz ünitesinin her birinin içerdiği aktif hisroksil grubu nedeniyle, nanoselüloz yapısına reaktif bir yüzey sağlayan üç hidroksil grubu taşımasıdır. Bu grupların hidrojen bağı oluşturma yetenekleri kristalin paketlenmede ve selülozun fiziksel özelliklerini yönlendirmede önemli bir role sahiptir [49].



Şekil 3.2 a) β-D-glukopiranoz birimleri b) Sellobiyoz c) Selülozun temel kimyasal yapısı [49]

Bitki hücre duvarlarında, yaklaşık 36 ayrı selüloz molekül zinciri van der Waals kuvvetleri ve moleküller arası hidrojen bağları ile 5-50 nm çapında ve birkaç mikrometre uzunluğunda daha büyük mikrofibriller halinde paketlenen, temel fibriller olarak bilinen birimleri oluşturur [50]. Nanoselüloz ise fibrillerden elde edilen selüloz nano kristal (SNK), nanofibrillenmiş selüloz (SNF) ve bakteriyolojik selüloz (BNS) olmak üzere bir grup nano boyutlu selülozik malzeme için

kullanılan genel bir terimdir. Tablo 3.3'te nanoselülozun genel sınıflandırılması verilmiştir [51]. Mikrofibriller düzensiz (amorf) ve oldukça düzenli (kristal) bölgelere sahiptir ve mekanik olarak kesme veya kontrollü asit hidrolizi yöntemleriyle parçalanarak kullanılan yönteme göre SNK ve SNF yapıları olarak adlandırılırlar. Asit hidrolizi sırasında selüloz içindeki amorf ve kristalin bölgeler arasındaki hidroliz kinetiği açısından oluşan farklılıklar nedeniyle selülozun amorf bölgeler tercihen hidrolize edilirken, asit saldırısına karşı daha yüksek dirence sahip olan kristal bölgeler bozulmadan kalır ve SNK olarak adlandırılan nanometre uzunluğunda oldukça kristalin çubuk benzeri yapılar elde edilir (Şekil 3.3)[52].

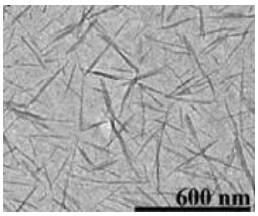
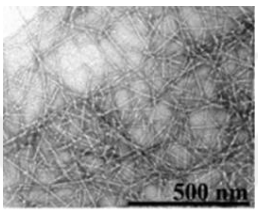
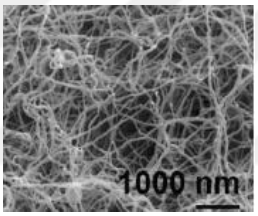


Şekil 3.3 Selüloz nano kristal üretiminin şematik gösterimi [50]

Mekanik kesme teknikleri ise, selüloz liflerini alt yapısal nano ölçekli birimlerine parçalayarak tipik olarak daha uzun mikrometre boyutunda SNF yapıların ortaya çıkmasına neden olur [50]. SNK ve SNF üretiminin aksine, BNS'nin biyosentezi bakteriler (Acetobacter xylinum gibi) tarafından istenmeyen safsızlıkları veya lignin, pektin ve hemiselüloz gibi kirleticileri gidermek için yoğun bir işlem gerektirmeyen saf bir biçimde gerçekleştirilir. BNS'nin biyosentezi sırasında, glikoz zincirleri bakteri gövdesi içinde üretilir ve hücre zarında bulunan küçük gözeneklerden dışarı atılır. Glikoz zincirlerinin kombinasyonu ile mikrofibriller oluşur ve nanofiberler olarak toplanır. Bu nanofiberler daha sonra farklı tipte

nanofiber ağlarla 20-100 nm çapa sahip selülozik liflerle (BNS) ağ şeklinde bir yapı oluşturur[53].

Tablo 3.3 Selüloz nano kristalin yapıların genel sınıflandırılması [51]

Nanoselüloz Türü	Mikroyapı	Kaynak	Üretim	Partikül Boyutu
Selüloz Nano Kristal (SNK)		Ahşap, keten, pamuk, kenevir	Asit hidrolizi	Çap: 5-70nm Uzunluk: 100-2500nm
Nano Fibrillenmiş Selüloz (SNF)		Keten, kenevir, patates yumrusu, şeker pancarı	Mekanik ve/veya kimyasal ve/veya basınç ile parçalama	Çap: 5-60 nm Uzunluk: µm aralığında
Bakteriyolojik Selüloz (BNS)		Rhizobium ve sarcin gibi çeşitli bakteri türleri	Kültür ortamında bakteri sentezi	Çap: 20-100 nm Uzunluk: 1.0-5.0 m

Nanoselülozlar geleneksel malzemelerden farklı olarak yüksek kristallik ve spesifik yüzey alanına, yüksek mekanik dayanıma ve yüzey kimyasal reaktivitesine sahiptir [53]. Son yirmi yılda yapılan kapsamlı araştırmalar, SNK'lerin kompozit malzemelerin mukavemetini arttırabilecek ümit verici takviye bileşenleri olduğunu göstermiştir [54], [55], [56]. Yapılan araştırmalarda küçük hacimli nanoselüloz ilavesi, takviyesiz bir matrise kıyasla önemli ölçüde daha güçlü mekanik performansa sahip bir nanokompozit malzeme elde edilmesini sağlamıştır [8]. Tablo 3.4'de farklı matrisler kullanılarak oluşturulan SNK katkılı kompozitlerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması verilmiştir [50]. SNK yapılar, düşük yükleme seviyelerinde [57] hem sentetik hem de doğal polimer matrislerin güçlendirilmesi için umut vericidir [58].

Tablo 3.4 Selüloz nano kristalin katkılı kompozitlerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması [50]

Matris	Kaynak Çap ve Boy [nm]	SNK [% Ağ.]	Elastisite Modülü Artışı [%]	Çekme Dayanımı Artışı [%]	Kopma Uzaması Artışı [%]
Polietilen oksit	Bakteri [11; 420]	0-0,4	139,9	72,3	-233,3
Poliakrilik asit	Pamuk	0-20	7633,9	5658,6	-99,9
Polietilen oksit	MCC [10; 112]	0-20	392,1	240,8	-37,5
	Pamuk [5-10 ; 40-100]	0-20	190,5	377,5	-33,5
	Tunikat [20; 2000]	0-15	98,8	-	-
Polistiren	Kağıt [10-20; 200]	0-9	60	-	-
Polimetil metakrilat	Bakteriyel [15-20; 300-8]	0-20	-	-	-
	Odun [17; 190-660]	0-41	17	30,2	-1,4
Polilaktik asit	MCC [92; 124]	0-10	37	30,2	-1,4
Polilaktik asit	Pamuk	0-12,5	-	161,9	-
İpek	Ağaç Kabuğu [25-40; 400-500]	0-4	300,3	208,0	-55,6

Literatürde yapılan çalışmalar, nanoselülozun dental uygulamalarda destekleyici faz olarak kullanılma potansiyelini göstermiştir. Silva ve ark. [59], [60] sülfürik asit hidrolizi ile hazırlanan SNK'lerin ticari dental cam iyonomer siman içine dahil edilmesinin mekanik mukavemeti artırdığını göstermiştir. Cam iyonomer simana az miktarda SNK eklenmesi bile (ağırlıkça %1'den az), değerlendirilen tüm mekanik özelliklerde önemli gelişmelere yol açmıştır: hem basma dayanımı hem de elastisite modülü artmıştır.

Yapılan bir başka çalışmada ise, metakrilat bazlı matrislerde SNK'lerin dağılmasını iyileştirmek için sülfürik asit, fosforik asit ve hidroklorik asit kullanılarak üç tip SNK hazırlanmıştır. Hidroklorik asit hidrolizi ile elde edilen SNK'lerin yüzeyinde negatif yük olmadığından sulu süspansiyonlarda dağılma yeteneği sınırlı kalmıştır.

Fosforik asit ve sülfürik asit hidrolizi ile elde edilen SNK'lerde ise suda dağılmayı kolaylaştıran anyonik fosfat yarım ester ve sülfat yarı ester grupları oluşmuştur. Ancak daha düşük yük nedeniyle, fosforik asit hidrolizi ile elde edilen SNK'ler dispersiyonlarda daha az stabil özellik göstermişlerdir. Bununla beraber fosfat gruplarının diş dokularının remineralizasyonuna katkıda bulunma ihtimali nedeniyle fosforik asit hidrolizi ile elde edilmiş SNK'ler tercih edilmiştir. Ardından HEMA/TEGDMA ve Bis-GMA/TEGDMA organik matrisine ilave edilen SNK yapıların kompozitin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Düşük viskoziteye sahip HEMA/TEGDMA matrisi ile hazırlanan nanokompozitin oral streslere direnecek kadar yeterli mekanik mukavemete sahip olmadığı gözlenirken, daha yüksek viskoziteye sahip Bis-GMA/TEGDMA ile hazırlanan nanokompozitte SNK yapılar mekanik özellikleri geliştirerek, elde edilen materyalin monomer dönüşüm derecesini etkilemeden hidrofilik dentin dokusu ile uyumluluğu arttırma potansiyelini göstermiştir [10].

Muhammad Sabir ve ark. destekleyici faz olarak selüloz lifler üzerinde hidroksiapatitin (HAp) in situ sentezini gerçekleştirmiş ve Bis-GMA/TEGDMA/UDMA (40:25:35) organik matrisini kullanarak oluşturdukları dental kompozitlerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda HAp başarılı bir şekilde selüloz fiber üzerinde mikrodalga ışınlama tekniği ile üretilmiş ve sentezlenen destekleyici faz ile oluşturulan dental kompozitin mekanik özelliklerinin (sertlik, eğme dayanımı, basma dayanımı) arttığı belirlenmiştir [54].

3.2.2.2 Selüloz Nano Kristalin Yapıların Mekanik, Fiziksel ve Termal Özellikleri

Kompozit rezinlerdeki olumsuzlukları en aza indirmek için destekleyici faz yapılarının termal, mekanik ve fiziksel özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Selüloz içerisinde amorf bölgelerin daha yüksek bir kısmının çıkarılmasından dolayı %54 ila %88 arasında kristallik derecesine sahip SNK'ler, SNF'ye kıyasla yüksek sertliğe sahiptir. SNK'ler, tipik olarak 3 ila 50 nm genişliğinde ve 50−500 nm uzunluğunda değişen boyutlara sahip çubuklardır. SNK yapıları yüksek eksenel sertlik (105−168 GPa), yüksek Young modülü (20−50 GPa), yüksek gerilme mukavemeti (~9 GPa), düşük termal genleşme katsayısı (~0.1ppm/K),

yüksek termal kararlılık (~260°C), yüksek en boy oranı (~10−70), düşük yoğunluk (1.5−1.6 g/cm^3) gibi özelliklerden dolayı dental kompozitlerin performansını geliştirme potansiyeline sahiptirler [10].

Tablo 3.5'te görüldüğü üzere SNK'nin yoğunluğu kevlar fiberinin yoğunluğuna yakın olmasına rağmen; mekanik mukavvemet bakımından kevlar fiberin 2 katından daha fazla dayanım göstermektedir. Endüstriyel kompozitlerde yaygın olarak kullanılan malzemelere kıyasla hem daha hafif hem daha mukavvemetli olan SNK, karbon nanotüpe göre daha hafif, yenilenebilir ve daha iyi estetik görünüme sahip bir malzemedir [61].

Tablo 3.5 Selüloz nano kristalin yapıların mekanik özelliklerinin endüstriyel fiberlerle karşılaştırılması [61]

Malzeme	Yoğunluk [g/cm^3]	Çekme Dayanımı [GPa]
Kevlar 49 Fiberi	1,1-1,4	3,5
Karbon Fiber	2,5	3,5-4,5
Çelik Tel	7,8	4,1
Karbon Nano Tüp	2,1	11-73
Cam Fiber	2,6	4,8
Nano kristalin Selüloz	**1,6**	**7,5-7,7**

SNK'lerin sahip olduğu yüksek kristallik, kullanıldığı nanokompozitin rijitliğinin ve sertliğinin iyileştirilmesini sağlamaktadır. Follain ve arkadaşları [62], SNK'lerin yüksek kristalliğinin, polimer içerisine gaz veya su gibi moleküllerin nüfuz etmesini zorlaştıracağını ve dolaylı olarak kompozitin bariyer özelliklerini arttıracağını bildirmişlerdir.

Kompozit rezinlerde kullanılan destekleyici fazın yüksek en-boy oranına sahip olması oldukça önemlidir. Dalmas, Chazeau, Gauthier, Cavaillé ve Dendievel [63], yüksek en boy oranına sahip destekleyici faz yapılarının, polimer zincirleri ile çok çeşitli iç içe geçmiş bir mikro yapı oluşturmak için iyi işlenebilirlik gösterdiğini ve polimer zincir hareketlerinin daha iyi kısıtlanmasına neden olduğunu belirtmiştir.

Kullanılan destekleyici faz yapıları arasında, SNK'ler bu kriterlere ve bir polimer matris ile takviye edildiğinde takviye kapasitesi üzerinde dikkate değer bir etkiye sahiptir [64]. SNK'lerin en boy oranının arttırılması, polimer yüzey reaktivitesi ve zincir hareketliliği için polimer matrisi ile daha fazla yüzey teması ve ayrıca daha iyi moleküler seviyede dağılımı sağlayarak kompozitin özelliklerini iyileştirmektedir [65]. Yapılan çalışmalar, SNK'lerin yüksek en boy oranı sayesinde geniş bir yüzey alanına sahip olduğunu ortaya koymuştur. SNK'lerin geniş yüzey alanı, hidrojen bağı yoluyla SNK'ler ve polimer matris arasındaki etkileşimi olumlu yönde etkilemektedir. Hidrojen bağı için aktif bölgeler ne kadar fazla olursa, SNK'nin polimer ile güçlendirici etkisi o kadar yüksek olmaktadır[66].

SNK'ler yüzeylerinde çok sayıda hidroksil (-OH) grubuna sahiptir. Yüzeydeki hidroksil grupları, polar olmayan ve hidrofilik olan polimer matrislerin -OH grupları ile fiziksel kenetlenme yoluyla hidrojen bağı için aktif bölgeler sağlamaktadır. Bunun yanı sıra, SNK yüzeyleri yoğun oranda hidroksil gruplarına sahip oldukları için yüksek reaktiviteye sahiptir ve bu gruplar önemli kimyasal değişikliklere olanak tanımaktadır.

Termal kararlılık, nanokompozitlerin potansiyel kullanımlarını belirlerken göz önünde bulundurulması gereken önemli parametrelerden biridir. Nanoselülozun bozunma sıcaklığı yaklaşık 200–300 °C 'dir; bu nedenle, nanoselülozun bozunmasını önlemek için üretim işlemi sırasında bileşik oluşturma sıcaklığı yaklaşık 200°C 'de kontrol edilmelidir. Nanoselülozun termal stabilitesi genel olarak selüloz kaynağına, nanoselülozu izole etmek için kullanılan işleme yöntemlerine ve termal özellikler üzerinde derin etkileri olabilen nanoselülozun kristalliğine bağlıdır. Yüksek kristalin yapıya sahip SNK'lerin, sıkıca paketlenmiş kristal yapı bölgesindeki zincirler arası hidrojen bağından dolayı yüksek termal direnç oluşturduğu düşünülmektedir. Yapılan araştırmalarda yüksek termal stabilite ile SNK'lerin polimerin termal özelliklerini arttırdığı kanıtlanmıştır[67], [64].

3.2.3 Başlatıcı Sistemleri

Dental kompozitlerde reçinenin sertleşmesi yapıda bulunan monomerlerin sahip oldukları C=C çift bağlarının açılıp birbirleri ile bağlar kurarak polimer zincirlerini

meydana getirmesiyle oluşur. Doymamış çift bağlara sahip monomerlerin aktive olması için reaksiyona giren serbest radikaller bu bağların birbirine bağlanmasını sağlar. Polimerizasyonun gerçekleşmesi ve reçinenin sertleşmesini sağlamak amacıyla kimyasal başlatıcılar ve fotobaşlatıcılar olmak üzere reaktiviteleri yüksek iki çeşit başlatıcı kullanılmaktadır [68].

Kimyasal kürlenme, dibenzoil peroksit başta olmak üzere, organik peroksitlerin organik amin ile reaksiyonu sonucu üretilen serbest radikallerin yapıda bulunan karbon çift bağlar ile reaksiyona girmesiyle gerçekleşmektedir. Genellikle kimyasal kürlenme ile sertleşen kompozitler tedavi sırasında karıştırılan iki pattan oluşmaktadır [68].

Dental kompozitlerin oda sıcaklığında fotopolimerizasyonu genellikle başlatıcı ve yardımcı başlatıcıdan oluşan fotobaşlatıcı sistemi tarafından başlatılır. Fotobaşlatıcı sistemi; polimerizasyon hızı, kürleme derinliği ve monomer dönüşümü gibi dolgu malzemesinin performansında önemli etkiye sahip özellikleri geliştirir [69].

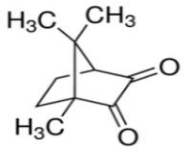
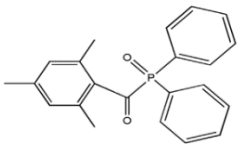
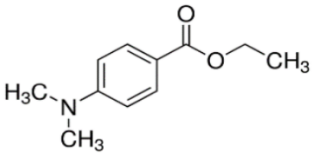
Metakrilat monomerleri, ışık varlığında küçük miktarlarda foto-başlatıcıların yardımıyla radikalik polimerizasyon ile polimerleşir [70]. Kompozit içerisinde kullanılan fotobaşlatıcı çeşidine göre UV ışığın dalga boyu ve bu dalga boyuna uygun kürleme ünitesi seçilir. Standart kürleme ünitesi olarak 400-500 nm dalga boyu aralığına sahip Kuvars-Tungsten Halojen (KTH) veya ışık yayan diyot (LED; Light Emitting Diode) cihazları yaygın olarak kullanılmaktadır. LED ışık kaynaklarının hem kürleme verimliliği hem de üretilen ısı açısından belirgin şekilde üstün olduğu bilinmektedir [71].

Kamforkinon (CQ;camphoroquinone), kanıtlanmış sitotoksisitesine rağmen biyomedikal uygulamalarda en yaygın kullanılan fotobaşlatıcıdır [71], [72]. CQ, 470 nm'de bir tepe noktası ile 360-510 nm dalga boyunda serbest radikaller üretir. CQ'nun kendisi polimerizasyonu düşük bir reaksiyon hızında başlatır. Bu nedenle amin içeren bileşikler, CQ için yardımcı fotobaşlatıcılar olarak yaygın şekilde kullanılır. Yardımcı başlatıcı olarak etil-4-dimetilaminobenzoat (EDMAB), yüksek verimliliği nedeniyle dental restoratif materyallerde yaygın olarak tercih edilir. Ancak, oksijen inhibisyonuna duyarlılık, asidik koşullar altında kararsız olması ve

sonuç olarak asidik diş reçinesi bileşiminde kararsız olması gibi bazı sınırlamaları vardır [73], [74].

Kamforkinon (CQ)' un dental kompozitin rengini etkileyen sarı renkte bir toz olmasından dolayı CQ' dan farklı olarak TPO'da yaygın olarak kullanılır. Yüksek renk stabilitesine ve yüksek monomer dönüşüm yüzdesine sahip TPO 230-430 nm dalga boyunda serbest radikaller üretir [75]. Ancak LED ışıkla sertleşen ünite cihazı, görünür mavi ışık ile dar bir emisyon spektrumuna sahiptir ve CQ ile kullanılması daha optimaldir [37]. Ticari ürünlerde yaygın olarak kullanılan başlatıcılar ve özellikleri Tablo 3.6'da verilmiştir [76], [75].

Tablo 3.6 Yaygın olarak kullanılan başlatıcılar ve özellikleri [76], [75]

Başlatıcı	Kimyasal Yapı	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Özellik
Kamforkinon (CQ)		166	Fotobaşlatıcı Düşük Reaksiyon Hızı 360-510nm Sarı Renk
Difenil (2,4,6-trimetil benzoil)fosfin oksit (TPO)		348	Fotobaşlatıcı 230-430 nm Renk Stabilitesi Yüksek Monomer Dönüşüm Yüzdesi
Etil 4-dimetilamino Benzonat (4-EDMAB)		193	Yardımcı Fotobaşlatıcı Hızlandırıcı Etki

3.2.4 Bağlayıcı Ajanlar ve Diğer Bileşenler

Dental kompozit malzemelerden beklenen özelliklerin sağlanabilmesi için kompozitte kullanılan destekleyici ve organik fazın güçlü bir bağ ile bağlanarak

kompozit yapının stabilitesinin arttırılması gerekmektedir. Dental kompozitin performansı üzerinde büyük etkiye sahip bu bağlanma “silan esaslı bağlayıcı ajanlar” yardımıyla sağlanmaktadır. Dental kompozitlerde yaygın olarak 3-metakrilolpropiltrimetoksisilan (MPS), 3- Amino Propil Trietoksisilan (APTES), üretan dimetakrilat silan (UDMS) ve oktiltrimetoksisilan (OTMS) gibi birçok bağlayıcı ajan kullanılmaktadır [77], [78].

Silan esaslı bağlayıcı ajanlar organik faza ve destekleyici faz yapılarına kimyasal olarak bağlanabilen iki uca sahiptir. Ancak bu bağlanmanın gerçekleşebilmesi için silan ajanlarının önce asetik asit gibi asitlerle hidrolize olmaları gerekmektedir. Hidrolize olan silan ajanının yapısında bulunan hidroksil grupları, destekleyici fazların yüzeyinde bulunan hidroksil grupları ile etkileşime girerken karşıt hidroksil grupları kendi arasında hidrojen bağı ile etkileşime girmektedir. Sonuç olarak oluşan kondenzasyon polimerizasyonu reaksiyonuyla destekleyici faz yapısı ve silan ajanı arasında kovalent bağlanma gerçekleşmektedir. Bu sırada silan ajanının metakrilat grubu içeren diğer ucu serbest radikal ilave polimerizasyon aracılığı ile organik matrise bağlanmaktadır [79], [80].

Silan ajanının kullanımındaki önemli noktalardan biri, destekleyici fazın yüzeyine bağlanan silan ajanı miktarıdır. Eğer silan ajanı optimum değerin üzerinde kullanılırsa destekleyici faz yüzeyi üzerinde oluşan ve bağ yapmamış silan organik matris ile yetersiz bağlanmaya sebep olur. Sonuç olarak organik matris içerisinde homojen olarak dağılmamış, yüksek vizkoziteye ve düşük mekanik özelliklere sahip kompozitler oluşur [81]. Bu nedenle silan ajanının optimum değerlerde kullanılmasına dikkat edilmelidir.

Kompozit yapısında bulunan ve kompozitin estetik açıdan başarılı olması için kullanılan bileşen ise renklendiricilerdir. %1 veya daha az oranda ilavesi bile dental kompozite gerekli radyoopaklığı sağlayan renklendiriciler Ba, ZrO_2 ve Sr gibi malzemeler olarak sıralabilir. Renklendirici pigmentler ve termokromik boyalarda uygulanacak kompozitin diş rengi ile uyumu için kompozitlere ağırlıkça %0,1-0,5 oranında ilave edilen malzemelerdir. Renklendirilmiş kompozit ile diş rengi arasındaki renk uyumunun belirlenebilmesi için Vita renk skalası (Şekil 3.4) gibi çeşitli skalalar mevcuttur.



Şekil 3.4 Vita renk skalası

Kompozitin stabilitesini arttırmak ve kendiliğinden polimerize olmasını önleyerek raf ömrünü uzatan inhibitörler de dental kompozit yapısında kullanılan bir başka bileşendir. Günümüzde en sık kullanılan inhibitörler hidrokinon monometil eter veya 2,6-metilfenol gibi fenollerdir[82].

3.2.5 Selüloz Nano Kristalin Yapıların Yüzey Modifikasyonu

Bir matris içinde destekleyici faz dispersiyonunun etkinliği ve destekleyici faz-matris arayüzey etkileşimlerinin yeterliliğinin, malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerini kritik olarak etkilediği bilinmektedir. Selüloz üzerinde bulunan hidroksil grupları ve sülfürik asit ile hidroliz sırasında katılan sülfat ester ünitelerinin her ikisi de selüloz nano kristallerinin hidrofilik karakterine katkıda bulunmaktadır. Bununla birlikte, SNK'nin elektrostatik karakteri ve yüksek iyonik gücü nedeniyle, en yaygın su dışı organik çözücülerde veya polar olmayan polimerik matrislerde nanoparçacıkların düzgün dağılımını elde etmek zordur. Bu sorun yüksek hidrofobik ortamlarda kolloidal süspansiyonun hızlı bir şekilde toplanmasını veya topaklanmasını indükleyen, yetersiz elektrostatik itme ve nano kristaller arasında güçlü hidrojen bağlarının kurulmasından kaynaklanmaktadır [9]. SNK'lerin yüzey kimyası değiştirilerek, polimerizasyondan önce SNK'nin monomer çözeltisinde iyi dağılabilirliğini elde etmek mümkündür. SNK'lerin kimyasal işlevselleştirilmesi, yüzeyde bulunan bol miktarda hidroksil gruplarının reaksiyonuyla gerçekleşir. Modifikasyondaki ana zorluk, agregasyon veya SNK'nin mekanik özelliklerinde bir kayıp gibi istenmeyen toplu değişiklikler olmaksızın uygun kimyasal reaktifin ve ortamın seçimidir. SNK yüzeyinin işlevselleştirilmesi, kovalent kimyasal modifikasyon yoluyla mümkündür ve bu işlemler esterleştirme, eterleştirme, oksidasyon, sililasyon ve polimer aşılama reaksiyonları olarak

sıralanabilir. Bu modifikasyon yöntemlerinin çoğu zorludur, çünkü SNK'lerin hidroksil grupları, organik çözücülerdeki zayıf dağılım ve zahmetli saflaştırma süreci nedeniyle genellikle diğer karşılık gelen alkollerden daha az reaktiftir. Kimyasal yüzey modifikasyonuna bir alternatif, yüzey enerjisini azaltan ve çözücüdeki kolloidal kararlılığı iyileştirebilen yüzey aktif maddelerin veya polimerlerin SNK yüzeyinde adsorpsiyonudur.

Literatürde silan ajanları, genellikle benzer olmayan malzemeleri birleştirmek için kullanılan sentetik organik-inorganik malzemelerdir ve ayrıca diş hekimliğinde reçineleri silika kaplı metallere, seramiklere ve reçine kompozitlerine bağlamak için yaygın olarak kullanılır. Yeni dental kompozit geliştirmede de önemlidirler. Silanlar, aralarında köprüler oluşturarak farklı fazlara bağlanmalarını sağlayan iki işlevli gruplara sahiptir. Tipik olarak amino, vinil veya metakriloksi grupları gibi farklı organofonksiyonelliklere sahip silanlar, polimere karşı reaktifliklerine veya uyumluluklarına bağlı olarak polimer matrisleri ile etkileşime girerler. Yapılan çalışmalarda alkoksisilanların selülozun hidroksil grupları ile reaksiyona girdiği belirtilmiştir. Sililasyon yoluyla SNK yüzeyine farklı fonksiyonel grupların başarılı bir şekilde eklenmesi ve böylece polimerler ve selülozik malzeme arasındaki uyumluluğun iyileştirilmesi için birçok örnek vardır[83][84].

3-metakriloksipropiltrimetoksi [$H_2C{=}C\ (CH_3)\ CO_2\ (CH_2)_3Si\ (OCH_3)_3$] (MPS), bu tez kapsamında kullanılan organik matrislerin yapısındaki fonksiyonel gruba benzer gruba sahip, ticari olarak temin edilebilen bir silan bileşiğidir. MPS, bir ucunda SNK yüzeyine bağlanabilen fonksiyonel metakrilat ve metoksi ($–O–CH_3$) grubuna ve monomer ile polimerize olabilen bir metakrilat grubu ile kısa bir hidrokarbon zincirine sahiptir. Bu sayede nanokompozit malzemede polimer ile SNK arasında kimyasal bağlar oluşturularak, iki faz arasında yükler aktarılarak kompozitin mukavemeti arttırılır [10].

3-aminopropiltrietoksisilan [$3SiC_3H_6NH_2$] (APTES) ile silanlama selüloz nano kristal yüzeyinin solventsiz silanizasyonu için çevre dostu ve basit bir yöntem olarak yaygın olarak tercih edilmektedir. Yapılan çalışmalarda modifiye SNK'nin yapı ve kimyasal analizleri sonucunda işlevselleştirmenin nano kristallerin yüzey morfolojisini önemli ölçüde etkilemediği, termal kararlılıkta bir artış olduğu ve

SNK'lerin kristal yapısının korunduğunu belirtilmiştir. Ayrıca, bu modifikasyon ile pratik olmayan solvent değişim protokollerine gerek kalmadığı gösterilmiştir [85]. Yapılan bir çalışmada APTES ve su, nanoselüloza göre 1:5:100 ağr./h/h oranında ilave edilmiş ve çözeltinin pH 4'e düşürülmüştür. Bulamaç, oda sıcaklığında 120 dakika karıştırılmıştır. Hidroksil grupları ile silanol grupları arasında yoğunlaşma reaksiyonu meydana gelerek Si–O–C hidrokarbon zinciri nano kristalin yüzeye kovalent olarak bağlanmıştır. Element analizi (EDX), saf nano kristalin selüloza atfedilen karbon ve oksijen dışındaki modifiye selüloz nano kristallerinde ilave bir Si ve N'nin varlığını göstermiştir. Ayrıca, 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) ile yüzey modifikasyonu sırasında selüloz nano kristallerinin morfolojisi ve kristalliğinin etkilenmediği görülmüştür. Ek olarak, yüzeyi modifiye edilmiş selüloz nano kristallerin termal kararlılık davranışı, ilk termal bozunma sıcaklığı 258°C'den 268°C'ye yükselerek iyileşmiştir [84].

Selüloz nano kristallerin esterleştirilmesi, birçok araştırmacı tarafından kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Bir karboksilik asit veya açil halojenürler ile bir alkollü grubun reaksiyonu sonucunda oluşan ester bileşikleri, SNK'nin hidrofobik özellik kazanmasını sağlamaktadır. Yapılan bir araştırmada SNF ve PLA arasındaki yüzey uyumunu geliştirmek için SNF'ler oleik asit ile modifiye edilmiştir. PLA matrisi ve esterlenmiş SNF'ler ile çekme mukavemeti ve Young modülü gibi mekanik özelliklerin geliştiği belrtilmiştir [86]. Ancak SNK kullanımının çevresel faydasını büyük bir oranda kısıtlayan tehlikeli solventlerin kullanılması, SNK'yi yeni uygulamalar için işlevselleştirmenin yanında çevre dostu bir yöntemle modifiye etme önerisini beraberinde getirmiştir. Espino-Pérez ve ark. SNK'lerin doğrudan karboksilik asitlerle yüzeyinin işlevselleştirilmesi için Solreact adı verilen yeni bir yöntem tanımlamıştır. Geliştirilen yöntemde SNK'nin kurumasını önlemek için bir Solvent ve SNK yüzeyine kovalent olarak eklenecek reaktif ajan kullanılmaktadır. Bu reaksiyonun teknik basitliği, yüksek hacimli işlemlerde uygulama imkânı sunmaktadır [87] Reaksiyondaki en önemli nokta, SNK'yi kurutmadan solvent olarak aşılama reaktantını kullanmak için yerinde bir solvent değişim stratejisinin kullanılmasıdır. Reaktant ayrıca kolaylıkla geri dönüştürülebilmekte ve orta dereceli reaksiyon sıcaklıklarından dolayı kimyasal bozunmadan zarar görmemektedir.

Tez kapsamında kullanılan hayvansal ve bitkisel katı ve sıvı yağlardan elde edilen bir tür doymuş yağ asidi olan stearik asit [$CH_3(CH_2)_{16}COOH$] (SA), uzun bir hidrofobik hidrokarbon zincirine sahip tek işlevli bir molekül olup, selülozdaki selülozik hidroksil gruplarıyla ester bağı oluşturabilen büyük miktarda -COOH grubuna sahiptir. Düşük yüzey enerjisi nedeniyle SNK'nin modifikasyonunda kullanılmaktadır [88]. Düşük maliyeti, çevre dostu olması ve biyouyumluğu sayesinde SA, son yıllarda SNK için hidrofobik bir ajan olarak yaygın olarak kullanılmaktadır [88], [89]. Meng He ve arkadaşları, yüksek hidrofobikliğe sahip bir selüloz filmi hazırlamak için selülozu stearik asitle modifiye etmişler ve modifiye edilen filmler yüksek hidrofobiklik, iyi su direnci özellikleri ve biyolojik olarak parçalanabilirlik sergilemiştir [89].

3.3 Kompozit Restorasyonda Güncel Gelişmeler

Dental kompozitlerin piyasaya sunulmasından bu yana gelişmelerin çoğu esas olarak mekanik özelliklerde ve özellikle aşınma direncinde iyileştirmeler üzerine olmuştur [90].

Bu gelişmelere rağmen, bir kompozit restorasyonun ortalama ömrü hala 10 yıl civarındadır. 2000'lerin başından bugüne kadar yalnızca metakrilat kimyasına, daha spesifik olarak BisGMA, TEGDMA, BisEMA, UDMA temelli organik matrisin geliştirilmesine odaklanılmıştır. Polimerizasyon büzülmesini azaltmak için ortak bir amaç ile alternatif monomerler geliştirilmeye başlanmıştır. Yeni monomerler, ya halka açılabilen polimerize edilebilir parçalar ile (tek ticari örnek, siloran kimyasına dayanan Filtek LS'dir) ya da daha yüksek moleküler ağırlıklı moleküller ile polimerizasyon büzülmesini azaltmada başarıyı sağlamıştır [91].

Organik matris bileşimindeki birçok değişikliğe rağmen, dental kompozitler hala fotobaşlatıcı yardımıyla oda sıcaklığında <1 dakika içinde $>\%60$ ila $\%70$ arasında dönüşüm derecesi değerlerine sahip metakrilat monomerlerin vinil bağı yoluyla polimerize edilmesi yöntemi kullanılır. Ancak metakrilatların, daha yüksek sıcaklıklarda ve düşük pH'da hızlandırılabilen bir süreç olan ester bağları yoluyla doğal olarak hidrolize edilebilir olmaları (ağız ortamındaki koşullara benzer) bazı sorunlara yol açmaktadır [92]. Ek olarak, tamamlanmamış dönüşüm ve su absorpsiyon/çözünürlük, polimer matrisinin stabilitesi ve dolayısıyla klinik yaşam

süresini azaltmaktadır [92]. Bu eksiklikleri gidermek için, restoratif kompozitler olarak kullanım için metakrilat kimyasından ayrılan materyaller önerilmektedir. Bunlara metakrilamitler, vinil eterler, azid-alkin, tiyolvinil sülfon ve gelişmiş tiolenler örnek verilebilir. Metakrilamid monomerlerinin asidik koşullar da dahil olmak üzere sulu ortamlarda daha kararlı oldukları gösterilmiştir [93].

Büzülme stresini azaltan malzemeler ise, diş-restoratif malzeme arayüzünde boşluk oluşumunu önlemedeki yararları nedeniyle araştırmaların odak noktası olmaya devam etmektedir. Bununla birlikte, büzülmeyi azaltmaya odaklanmak yerine, mevcut stratejilerin çoğu, polimer ağında, aynı anda stresi azaltabilen mekanik özellikleri ve monomer dönüşümünü sürdürebilen veya geliştirebilen bir tür modifikasyon önermektedir. Gerilim azaltma stratejisinin bir örneği, ticari dolgu malzemesi olan Filtek Bulk Fill (3M ESPE) gibi ilave parçalanma zincir transfer yeteneklerine sahip monomerlerin kullanılmasıdır. Bu üründeki çok işlevli monomerler, bir alil disülfid parçası içerir ve bu daha sonra bir çapraz bağ olarak ağa dahil olur. Bu alil bağı, radikal çoğaldıkça kırılabilir ve yeniden şekillendirilebilirken, net çapraz bağlama yoğunluğunu esasen değişmeden tutar. Sonuç olarak, geleneksel camsı ağ mekanik özellikleri korurken, polimerizasyon stresi azaltılabilir [94].

Yapılan bazı çalışmalarda florür salan nanokompozitler oluşturularak kompozitin fiziksel ve mekanik özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır. CaF_2 ve silika nanoparçacıkları kullanılan çalışmada florür salan nanokompozitin, ikincil çürüklerle mücadele etme ve restorasyon kırılmasını azaltma yeteneğine sahip olduğu belirlenmiştir. Bunlara ek olarak, seramik iğnemsi yapısının kompozitlere dahil edilmesi, ticari dental kompozitlere kıyasla neredeyse iki kat daha yüksek bir eğilme mukavemeti ve kırılma tokluğu göstermiştir [82].

Kendi kendini iyileştiren malzemeler, hasar meydana geldikten sonra mekanik bütünlüğü geri kazanma yeteneğine sahiptir. Kurtarma her zaman tam değildir ancak malzemelerin hayatta kalmasının uzatılmasına izin verir. Kendi kendini iyileştiren malzemeler genellikle iyileştirici madde yüklü polimerik kapsüllere dayanır. Bu durumda, polimerize edilebilir bir çözelti kapsüllenir ve örneğin matris içinde bir çatlağın yayılmasıyla kapsüller fiziksel olarak hasar gördüğünde

reaktanlar salınır. Monomer ile temasın dışında tutulan aktif bir katalizör de bir kapsülün parçalanmasıyla serbest bırakılır ve polimerin çapraz bağlanmasını sağlar [95].Mikrokapsül yaklaşımını kullanarak kendi kendini iyileştiren dental kompozitler geliştirmeye yönelik ilk girişimler, önemli kırılma tokluğu geri kazanımı gösteren ancak aynı derecede önemli biyouyumluluk endişeleri gösteren materyallerle sonuçlanmıştır. Yapılan bir çalışmada, 6 aylık su depolamadan sonra bile kendi kendini iyileştirme etkinliği korunmuştur, bu da test edilen spesifik bileşimin çatlakları iyileştirme, kırılmaya direnç gösterme ve diş restorasyonlarının dayanıklılığını ve ömrünü arttırma konusunda umut verici olduğunu göstermiştir [90].

Sonuç olarak; estetik diş restorasyonları oklüzal yüklemeye dayanmalı, sert ağız ortamında stabil olmalı, stres gelişimini en aza indirmeli veya önlemeli, biyofilm yapışmasını/büyümesini önlemeli, kendi kendini onarabilmeli ve kullanımı kolay olmalıdır. Genel olarak kompozitlerin aşınma direnci ve mukavemeti yıllar içinde önemli ölçüde artmış ve düşük stres oluşumuna sahip malzemeler geliştirilmiş ve ticarileştirilmiştir. Ancak bugüne kadar, ticari olarak mevcut veya geliştirilmekte olan hiçbir materyal bu özelliklerin hepsini karşılamamaktadır. Nihai hedef, uygulandıkları ortamla daha iyi bütünleşebilen ve ağız boşluğunda maruz kalınan zorluklara dayanabilen materyaller üretmektir.

4
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Günümüzde dental kompozitlere olan ihtiyacın ve klinik beklentinin giderek artması, bu kompozitler üzerine yapılan çalışmaların da paralel olarak artmasına neden olmuştur. Ancak dental kompozit dolguların mekanik ve fiziksel özelliklerinin, biyouyumluluğunun iyileştirilmesi ve rejeneratif etkinin sağlanması doğrultusunda gelişmeler yaşansa da, dental kompozitlerin klinik olarak istenen pek çok özelliği karşılamakta yetersiz kaldığı görülmektedir. Başarısızlık nedenleri incelendiğinde dental kompozitlerin yapısında bulunan destekleyici fazların yapısı ve oranının nihai üründe istenilen özelliklere etkisi açıkça görülmektedir.

Mevcut tez çalışması kapsamında toksik olmayan, biyouyumlu ve yüksek mekanik özelliklere sahip selüloz nano kristalleri kullanılarak mekanik özellikleri geliştirilmiş dental kompozitlerin üretilmesi amaçlanmıştır. Silika içeren kompozit dolguların mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla farklı silan ajanları ile modifiye edilmiş SNK ilavesinin kompozitin mekanik özelliklerine etkisi değerlendirilmiştir. Bu doğrultuda ilk olarak SNK yapıların bağlayıcı ajanlar ile yüzey modifikasyonu için sentez yöntemi ve proses parametreleri belirlenmiştir. Elde edilen SNK'ler polimer matrise ilave edilerek dental kompozitler hazırlanmıştır. ISO 4049 ve DIN 50133 standartlarına uygun şekilde dental kompozitlerin eğme ve basma dayanımı, kürleme derinliği, sertlik ve polimerizasyon büzülmesi gibi mekanik ve fiziksel özellikleri incelenmiştir.

4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler, Cihazlar ve Gereçler

4.1.1 Kullanılan Sarf Malzemeler ve Kimyasallar

Tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasallar Tablo 4.1'de listelenmiştir.

Tablo 4.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal ürünler

Sıra No	Malzeme Adı	Marka	Cas.No	Saflık (%)	Kullanım Amacı
1	Kolloidal Silika	Sigma	7631-86-9	-	SiO_2 sentezi
2	Nano kristalin Selüloz	CelluForce	-	-	Destekleyici Faz
3	3-Trimethoxysilyl propyl methacrylate	Sigma	2530-85-0	98	Silanlama
4	3-(Aminopropyl) triethoxysilane		919-30-2	99	Silanlama
5	Stearik Asit	Acros Organics	57-11-4	97	Silanlama
6	Etanol	Sigma	64-17-5	Ph Eur	Silanlama
7	Asetik asit	Merck	64-19-7	100	Silanlama
8	TEGDMA	Sigma	109-16-0	> 95%	Organik Matris
9	HEMA	Sigma	868-77-9	≥ 97%	Organik Matris
10	UDMA	Sigma	72869-86-4	≥ 97%	Organik Matris
11	BisGMA	Sigma	1565-94-2	> 98%	Organik Matris
12	CQ	Sigma	10373-78-1	> 97%	Fotobaşlatıcı
13	4-EDMAB	Sigma	10287-53-3	≥ 99%	Yardımcı Fotobaşlatıcı
14	TPO	Sigma	75980-60-8	≥ 97.0	Fotobaşlatıcı
15	BHT	Sigma	128-37-0	≥ 99%	Polimerizasyon İnhibitörü

4.1.2 Kullanılan Alet ve Teçhizatlar

Tez çalışması kapsamında kullanılan alet ve teçhizatlar Tablo 4.2'de listelenmiştir.

Tablo 4.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal ürünler

Kullanılan Cihaz	Marka/Model	Kullanım Amacı
Etüv	JP SELECTA/ 2005141	Silanlanan ürünlerin kurutulması Organik matrisin hazırlanması
Santrifüj	NÜVE/ NF800R	Reaksiyona girmemiş silan ajanlarının uzaklaştırılması
Hassas Terazi	AND/GR-200	Kullanılan malzemelerin hassas bir şekilde tartılabilmesi
Dijital Kumpas	Mitutoyo	Numune ebatlarının ölçülmesi
Manyetik Karıştırıcı	Heıdolph Instruments/Mr Hei-Standard	Silanlamada kullanılan kimyasalların karıştırılması
Bilyalı Değirmen	MSE Bilyalı Değirmen	Silika tozlarının öğütülmesi
Rotary Evoporatör	Buchi R300	Kolloidal silikanın kurutulması
pH Metre	INOLAB/ PH 730	pH ölçümleri
Speed Mixer	SpeedMixer DAC 150.1	Dental kompozitin homojen bir şekilde karıştırılması
Ultra Saf Su Cihazı	ULTRA PURE WATER/DIRECT-Q 3UV	Silanlama için gerekli saf suyun elde edilmesi
Blue-LED ışıklı polimerizasyon cihazı	Elipar S10, 3M ESPE	Üretilen dental kompozitlerin kürlenmesi

4.2 Materyal Metot

4.2.1 Selüloz Nano Kristalin Yapıların Yüzey Modifikasyonu

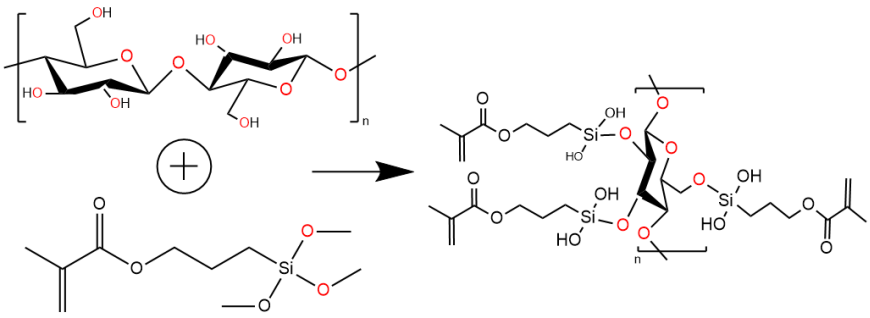
Nano kristalin selüloz yapılar esas olarak selülozik biyokütlelerden sıcaklık ve zaman gibi kontrollü koşullar altında çeşitli asitlerin hidrolizi ile elde edilirler. SNK izolasyonu için en yaygın olarak kullanılan sülfürik asit, SNK yapıların sulu ortamda iyi bir şekilde dağılmasını sağlarken termal stabilitesinin azalmasına neden olmaktadır. Hidroklorik asit hidrolizi ile üretilen SNK'lerin ise çok zayıf kolloidal stabiliteye sahip olması ve kristal bölgeleri arasında elektrostatik itici kuvvetlerin olmaması nedeniyle agregasyon oluşturarak çok kararsız süspansiyonlar elde edildiği görülmüştür. SNK üretimi için kullanılan bir başka asit ise fosforik asittir. Fosforik asit ile üretilen SNK yapıların suda dağılmasını

kolaylaştıran anyonik fosfat yarı ester gruplarına sahip olmasına rağmen genellikle daha düşük yük yoğunluğu nedeniyle, sülfürik asit ile üretilen SNK dağılımlarından daha az kararlıdırlar. Tez çalışması kapsamında sülfürik asit hidrolizi ile elde edilmiş, hidroksil ve sülfat gruplarına sahip SNK (CelluForce, Kanada) kullanılmıştır.

SNK'lerin hidrofobik karakterini arttırmak, termal olarak daha kararlı ve daha az polar hale getirmek amacıyla SNK yüzeylerine çeşitli ajanlarla modifikasyon işlemleri uygulanmaktadır. Tez çalışması kapsamında 3-metakriloksi propil trimetoksi (MPS), 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) ve Stearik asit (SA) yüzey modifikasyon ajanları kullanılarak SNK yapıların organik matris ile bağlantısının arttırılması amaçlanmıştır. SNK yüzeylerine hidrofobik özellik kazandırılması amaçlanmıştır.

4.2.1.1 3-metakriloksipropiltrimetoksi (MPS) ile modifikasyon

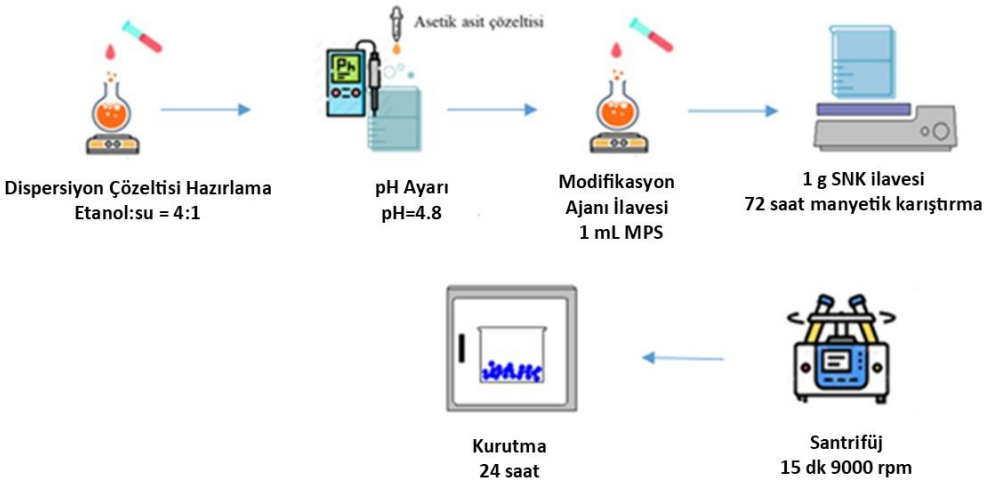
MPS, diş hekimliğinde kullanılan tipik bir silan bileşiğidir. Nano kristalin selüloz modifikasyonunda MPS kullanımı çözücü değiştirilmesi ve yüksek termal işlem gerektirmediğinden, nispeten kolay ve geliştirilmiş bir yüzey modifikasyonuna olanak sağlar. MPS ile modifikasyon işlemi sırasında, MPS'nin metoksi grupları su ile reaksiyona girerek silanol gruplarına dönüşür. Silanol gruplarının nano kristalin selülozun yüzeyindeki hidroksil grupları ile etkileşime girmesi için suyun uzaklaştırılması gerekir. 4-5 pH aralığında ve düşük sıcaklıkta, silanol grupları doğrusal siloksan zincirinde yoğunlaşma eğilimindedir. Bu nedenle, selüloz nano kristallerin modifikasyonu en uygun solvent, su ve ortam pH değeri ise 4.8'dir.MPS'nin hidrolizi ve kondenzasyonunu takiben başlayan modifikasyon MPS ve nano kristalin selüloz arasında H-bağı ve kovalent bağ oluşumu ile tamamlanmaktadır [96]. Reaksiyon mekanizmasının şeması Şekil 4.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1 Selüloz nano kristalin yapıların 3-metakriloksipropiltrimetoksi (MPS) ile modifikasyonunun şematik gösterimi

MPS ile gerçekleştirilen deneysel çalışmanın aşamaları aşağıda verilmiştir (Şekil 4.2) [97].

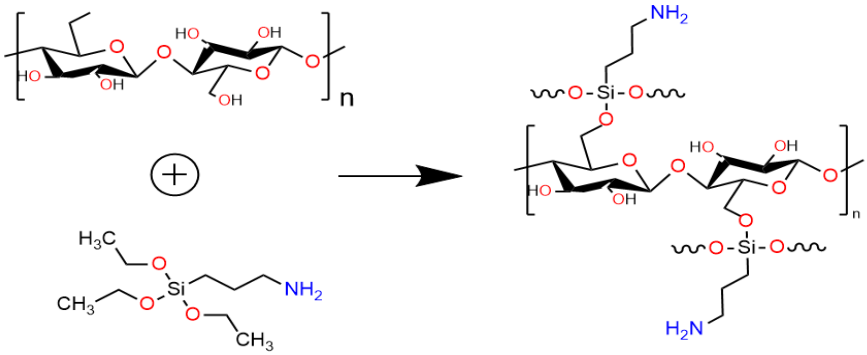
- Asetik asit ile etanol: su (40:10 h/h) çözeltisinin pH değeri 4,8'e ayarlandı.
- 1 ml MPS 1 saat boyunca hazırlanan etanol: su içerisine manyetik karıştırma altında damla damla ilave edildi.
- SNK yapıların neminin uzaklaştırılması için 1 saat 110°C'de vakumlu etüvde kurutularak uzaklaştırıldı.
- 1 gr SNK hazırlanan çözelti içerisine ilave edildi ve oda sıcaklığında 72 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı.
- 120°C' de 4 saat etüvde kürlendi.
- 9000 rpm'de 15 dk süresince santrifüj edilerek, 50°C'de 24 saat kurutuldu.



Şekil 4.2 Selüloz nano kristalin yapıların 3-metakriloksipropiltrimetoksi (MPS) ile yüzey modifikasyonu akış şeması

4.2.1.2 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) ile Modifikasyon

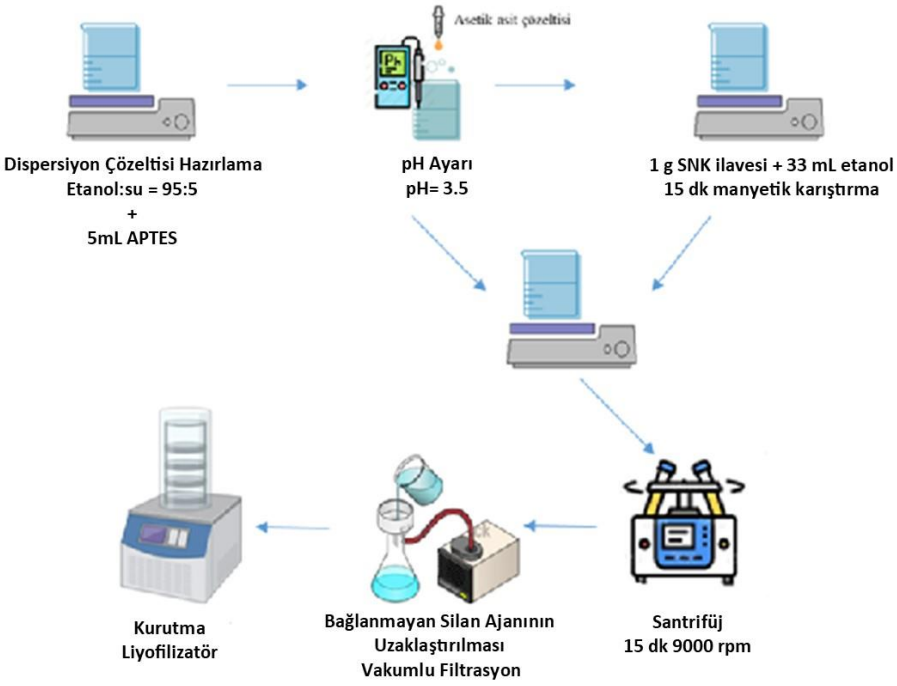
3-aminopropiltrietoksisilan (APTES), yüksek reaktivitesi, düşük toksisitesi, basit yapısı, minimum maliyeti ve amino grubu nedeniyle en yaygın kullanılan silan ajanlarından biridir. Modifikasyon APTES'in hidrolizinden elde edilen silanol grupları ve SNK'nin hidroksil gruplarının kovalent bağlar (Si–O–C) oluşturmak için kimyasal olarak reaksiyona girmesiyle gerçekleşir. Şekil 4.3'de SNK'nin 3-amino propil trietoksisilan (APTES) ile modifikasyonunun şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.3 Selüloz nano kristalin yapıların 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) ile modifikasyonunun şematik gösterimi

APTES ile gerçekleştirilen deneysel çalışmanın aşamaları aşağıda belirtilmiştir (Şekil 4.4) [98].

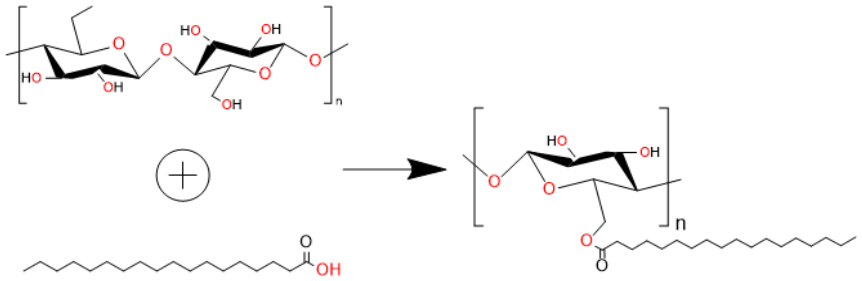
- 100 ml etanol: su (80:20 h/h) çözeltisi içerisine 5 ml APTES ilave edilerek 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı.
- Asetik asit ile pH 3,5'e ayarlandı.
- SNK yapıların neminin uzaklaştırılması için 1 saat 110°C'de vakumlu etüvde kurutuldu.
- Etanol: su = 80:20 (h/h) oranına sahip çözeltinin 33 ml hacmi içerisine 1 g SNK ilave edilerek 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı.
- SNK çözeltisi, hazırlanan APTES çözeltisine ilave edilerek 60 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı.
- 9000 rpm'de 15 dk boyunca santrifüj edildikten sonra vakumlu filtrasyon yöntemiyle süzüldü.
- Elde edilen numune liyofilizatör cihazında kurutuldu.



Şekil 4.4 Selüloz nano kristal yapıların 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) ile yüzey modifikasyonu akış şeması

4.2.1.3 Stearik Asit (SA) ile Modifikasyon

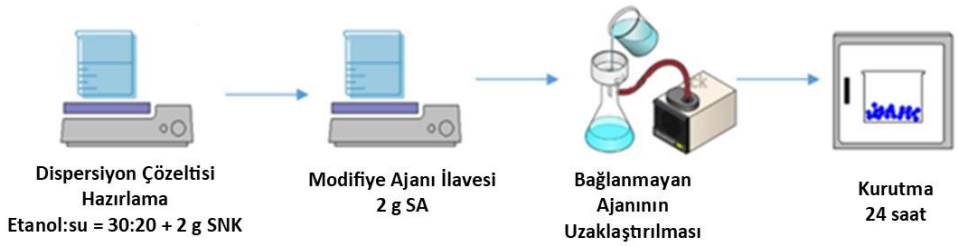
Düşük yüzey enerjisine sahip stearik asit ile SNK'nin yüzey modifikasyonunda SNK-su süspansiyonu, stearik asidin erime noktasından (69.3°C) daha yüksek bir sıcaklığa ısıtılarak su buharlaştırılır. SNK'lerin yüzeyindeki yarım sülfat ester gruplarının katalizör görevi görmesiyle SNK'ler, erimiş asit içerisinde dağıtılır. Stearik asidin karboksilik grupları ile nano kristalin selülozun hidroksil grupları arasındaki reaksiyon sonucu oluşan ester bağları ile nano kristalin selülozun yüzeyine hidrofobik $–CH_3$ grupları katılmıştır [88]. Şekil 4.5'te SNK'nin stearik asit ile modifikasyonunun şematik gösterimi sunulmuştur.



Şekil 4.5 Selüloz nano kristal yapıların stearik asit (SA) ile modifikasyonunun şematik gösterimi

Stearik asit ile gerçekleştirilen deneysel çalışmanın aşamaları aşağıda sunulmuştur (Şekil 4.6)

- SNK yapılar 1 saat 110°C' de vakumlu etüvde kurutularak nemi uzaklaştırıldı.
- Hazırlanan etanol: su (30:20 h/h) çözeltisi içine 2 g SNK ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 30 dakika boyunca karıştırıldı.
- 2g SA ilave edilerek 80°C' de 8 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı.
- Vakumlu filtrasyon yöntemiyle süzülen karışım, reaksiyona girmeyen stearik asidi temizlemek için saf su çözeltisi ile yıkandı.
- 50°C'de 24 saat kurutuldu.



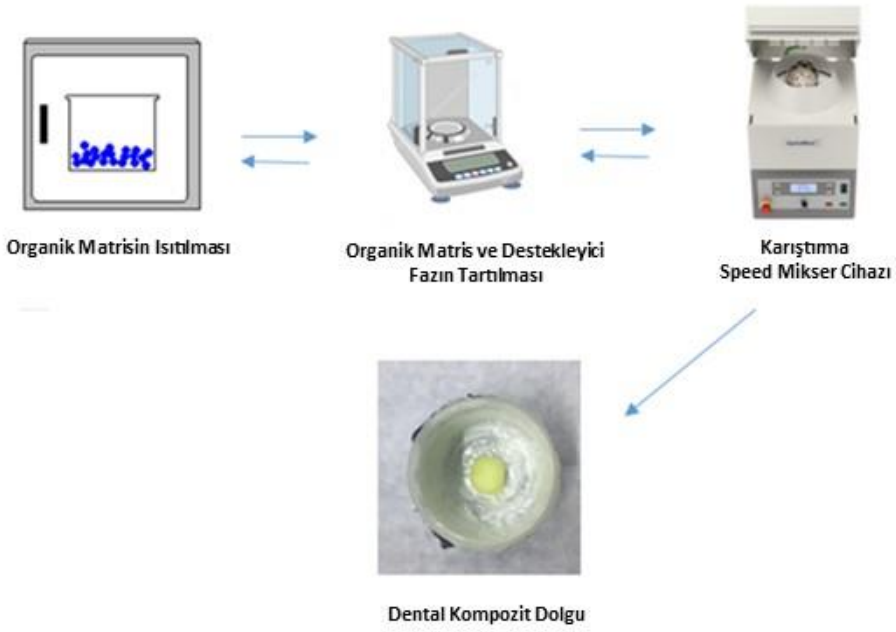
Şekil 4.6 Selüloz nano kristal yapıların stearik asit (SA) ile yüzey modifikasyonu akış şeması

4.2.2 Dental Kompozit Dolgu Malzemelerinin Üretimi

Dental kompozit dolguların klinik beklentileri dental aletlere yapışmaması, yeteri mekanik dayanımı sağlaması, işlenebilir olması ve diş rengi ile uyum göstermesi

olarak sıralanabilir [99]. Tez çalışması kapsamındaki dental kompozitler bu klinik beklentilere uygun olacak şekilde optimum destekleyici faz miktarı ilave edilerek hazırlanmıştır. Hazırlama aşamaları aşağıda verilmiştir:

- BisGMA ve UDMA 60°C'de etüvde bekletildi.
- BisEMA ve BHT hassas terazide tartılıp speed mixer cihazında 2750 rpm'de 3 dakika boyunca karıştırıldı.
- Hazırlanan karışıma kamforkinon (CQ) (%0,2), difenil-2,4,6-trimetil benzoil fosfin oksit (TPO) (%0,2) ve 4-EDMAB (%0,4) eklenerek SpeedMixer cihazında 2750 rpm'de 3 dakika boyunca karıştırıldı. Ve ardından 60°C'de etüvde bekletildi.
- Hazırlanan karışıma Bis-GMA ve UDMA ilave edilerek speed mixer cihazında 2750 rpm'de 3 dakika boyunca karıştırıldı.
- Hazırlanan organik matris karışımına silika ve %1, %3, %5, %7 ve %10 oranlarında SNK kademeli olarak ilave edilerek speed mixer cihazında 2750 rpm'de 3 dakika boyunca karıştırıldı.
- Kompozit dolgular spatül ile teflon kalıplara yerleştirildi.
- Teflon kalıpların her iki yüzüne cam levha yerleştirilip kıskaçlar ile sabitlendi.
- Örnekler 20 s boyunca Blue-LED ışık cihazı kullanılarak kürlenerek kompozit dolgular elde edildi.



Şekil 4.7 Dental kompozit dolgu üretimine ait akış şeması

Dental kompozit yapısında bulunan organik matris ve foto-başlatıcılar Tablo 4.3'te, destekleyici faz yapıları ve oranları Tablo 4.4'de sunulmuştur.

Tablo 4.3 Dental kompozit yapısında kullanılan organik matris ve fotobaşlatıcılar

Organik Matris	Organik Matris Oranı (%)	Fotobaşlatıcı	Fotobaşlatıcı Oranı (%)
BisGMA	5-10	CQ	0.1
UDMA	5-10	TPO	0.1
BisEMA	10-15	4-EDMAB	0.8

Tablo 4.4 Dental kompozit yapısındaki destekleyici faz yapıları ve oranları

Grup	Silika %	SNK %	APTES-SNK %	MPS-SNK %	SA-SNK %
Kontrol	67	-	-	-	-
SNK-1	67	1	-	-	-
SNK-3	67	3	-	-	-
SNK-5	67	5	-	-	-
SNK-7	67	7	-	-	-
SNK-10	67	10	-	-	-
MPS/SNK-1	67	-	1	-	-
MPS/SNK-3	67	-	3	-	-
MPS /SNK-5	67	-	5	-	-
MPS/SNK-7	67	-	7	-	-
MPS/SNK-10	67	-	10	-	-
APTES/SNK-1	67	-	-	1	-
APTES/SNK-3	67	-	-	3	-
APTES/SNK-5	67	-	-	5	-
APTES/SNK-7	67	-	-	7	-
APTES/SNK-10	67	-	-	10	-
SA/SNK-1	67	-	-	-	1
SA/SNK-3	67	-	-	-	3
SA/SNK-5	67	-	-	-	5
SA/SNK-7	67	-	-	-	7
STA/SNK-10	67	-	-	-	10

4.2.3 Selüloz Nano Kristalin Yapıların Özelliklerinin Değerlendirilmesi

4.2.3.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi

Nano kristalin selülozun yüzey modifikasyonu sonucunda SNK ve bağlayıcı ajanlar arasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın incelenmesi için FT-IR (Spectrum One, PERKİN ELMER) analizi 4 cm^{-1} çözünürlük ve 400-4000 cm^{-1} dalga boyu değerleri arasında gerçekleştirilmiştir.

4.2.3.2 X Işını Kristalografisi (XRD) Analizleri

Nano kristalin selülozun kristal yapısı, polimer kompozitlerin mukavemetini arttırmada önemli bir etkiye sahiptir. SNK'nin kristalinitesinin azalması mukavvemetinin de azalmasına sebep olacağından modifikasyon sonrasında kristalliğin korunması oldukça önemlidir [85]. Kimyasal modifikasyonun SNK'nin kristalinitesi üzerindeki etkisi XRD analizi (PANalytical Empyrean) ile incelenmiştir. SNK ve modifiye edilmiş SNK'ler için kristallik oranı (CrI) değerler, aşağıdaki Seger formülüne göre hesaplanmıştır[85]:

$$CrI\ (\%) = \frac{I\ (200) - I\ am}{I\ (200)} \times 100 \qquad \text{(Denklem 4.1)}$$

I (200): kristalin selülozun yüzey alanlarıyla ilişkili maksimum kırınım yoğunluğu

I am: amorf bir selüloz fraksiyonunun kırınım yoğunluğu

4.2.3.3 X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopi (XPS) analizi, selüloz nano kristallerin kimyasal yapısını ve farklı ajanlar ile gerçekleştirilen yüzey modifikasyonu sonucu oluşan bağların özelliklerini belirlemek amacıyla Specs-Flex cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.2.4 Selüloz Nano Kristalin Yapıların Termal ve Fiziksel Özelliklerinin Değerlendirilmesi

4.2.4.1 Termogravimetrik ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (TGA/DSC) Analizi

Farklı ajanlar ile modifiye edilmiş SNK'nin termal kararlılığı TG analizi ile değerlendirilmiş ve modifiye edilmemiş SNK'ye ait TGA eğrisi ile karşılaştırılmıştır. TG analizinden elde edilen sonuçlar, termal bozunmanın sıcaklık değişimine bağlı olarak maddelerin ağırlık kaybını ortaya koyarken, bu eğrinin birinci türevi (DTG) karşılık gelen ağırlık kaybı oranını göstermektedir. Bu eğrinin zirvesi (DTGmax), termal ayrışma sıcaklığı olarak ifade edilmektedir ve farklı malzemelerin termal stabilite özelliklerini karşılaştırmak için kullanılmaktadır. Analiz yaklaşık 10 mg numunenin 10 °C/dk ısınma rejimi ve 50 mL/dk bir N_2 akış hızında 50°C'den 600 °C'ye ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

4.2.4.2 Su ile Yüzey Temas Açısı

Bir katı yüzey ve temas eden sıvı arasında oluşan açıya temas açısı denir. Bir sıvının katıyı ıslatabilirliğinin ölçüsü olan temas açısı, bir yüzeyin hidrofobik ve hidrofilik özelliğini belirlemek için kullanılmaktadır. SNK'nin ıslanabilirliği katıların yüzey yapısını incelemek için bir tür basit teknik olan bu yöntem ile belirlenmiştir. Analiz, Attension Theta Lite temas açısı ölçüm cihazı ile yapılmış olup, numune yüzeyine çift distile saf su damlatılmıştır. Her ölçümde 5 μg/L damla hacmi sarf edilmiştir ve damlatılma işleminin başlaması ile 10 saniye boyunca damlacığın açısı kayda alınmıştır. Sonuçlar kayıt altına alınan 10 saniyelik süreçteki tüm temas açılarının ortalaması alınarak belirlenmiştir.

4.2.5 Dental Kompozitlerin Karakterizasyonu

4.2.5.1 Mekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi

Eğme Dayanımı Testi

Dentin dokusu çiğneme sırasında dişe uygulanan kuvvetleri absorblar. Bu nedenle kuvvet direnci, dentin dokusunun yerini alan dental kompozit için önemli bir özelliktir. Dental kompozitlere uygulanan eğme dayanım testinin amacı ağız içerisinde kompozitlerin maruz kalacağı çiğneme kuvvetlerine karşı göstereceği davranış özelliğini belirlemektir.

ISO 4049:2019 kapsamında kompozitler eğme dayanım testi için 25*2*2 mm boyutlarında teflon kalıplara yerleştirilerek hazırlanmıştır. Her kompozit için hazırlanan 5 numune örtüşen daireler (overlapping) metodu ile her iki yüzeyden 20 s boyunca kürlenmiş ve 37°C'de 15 dakika boyunca deiyonize su içerisinde bekletilip kalıptan çıkarılmıştır (Şekil 4.8). 37°C'de 1 gün boyunca kurutulan çubuk şeklindeki numunelere, numune akma noktasına ulaşana veya kırılana kadar 0.75± 0,25 mm/dak hızında yük uygulanmıştır. Eğme dayanımı MPa cinsinden Denklem 4.2'de verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\sigma_b = 3\ F\ l/(2bd^2) \qquad \text{(Denklem 4. 2)}$$

σ_b: Eğme dayanımı (MPa), F: Kırılma anında uygulanan maksimum kuvvet (N),

l: Mesnetler arası mesafe (20 mm), b: Numunenin genişliği (mm), d: Numunenin kalınlığı (mm)



Şekil 4.8 Eğme dayanımı test numunesi

Basma Dayanımı Testi

Dental kompozitlerin ağız içinde gerçekleşen çiğneme ve koparma hareketlerine karşı göstereceği davranışın belirlenmesi için gereken bir diğer testte basma dayanımı testidir. Basma dayanımı testi dental kompozitin kırılmadan dayanabileceği maksimum orandaki yük miktarını belirlemek amacıyla gerçekleştirilir.

Basma daynımı için numuneler 4 mm çap ve 6 mm yüksekliğine sahip teflon kalıplara, her çalışma grubundan 5 adet olacak şekilde, yerleştirilerek hazırlanmıştır. Her iki yüzeyden de 20 s boyunda Blue LED kürleme cihazı ile kürlenmiştir (Şekil 4.9). Spatula yardımıyla kalıptan çıkartılan numuneler önce 600 grit zımpara kağıdı ile zımparalanmış ardından distile su içerisinde 37°C'de 7 gün boyunca bekletilmiştir. Cihaza dik olarak yerleştirilen numuneye kırılana kadar 0,75 ± 0,25 mm/dk hızda basma kuvveti uygulanmıştır. Her bir kompozitin ortalama basma dayanım değeri Denklem 4.3'de verilen formül ile hesaplanmıştır:

$$\sigma_c = F/A \qquad \text{(Denklem 4.3)}$$

σ_c: Basma dayanımı (MPa), F: Kırılma anında uygulanan maksimum kuvvet (N),

A: Numunenin kesit alanı (mm^2)



Şekil 4.9 Basma dayanımı test numunesi

Mikrosertlik

Dental kompozitlerden ağız içerisindeki kullanımı sırasında aşınmaya karşı belirli bir direnc sahip olması beklenmektedir. Aynı zamanda uygulama sırasında diş hekimlerinin polisaj işlemlerinde de sıkıntı yaşamamaları için belirli bir aşınma direnci göstermeleri istenmektedir. Bu beklentiler doğrultusunda kompozitlerin sertlik değerlerinin diş yapısına benzer bir sertlik değerinde olmasının yanı sıra polisaj işlemlerinin yapılabilmesi için de yeterli yumuşaklığa sahip olması gerekmektedir.

Üretilen dental kompozitler Vickers sertlik değerlerinin ölçülmesi için 19 mm çapında 2 mm yüksekliğinde teflon kalıplar kullanılarak hazırlanmıştır. Numuneler 37°C' de 7 gün boyunca distile suda bekletilmiştir (Şekil 4.10). Numune yüzeyi 600 gritlik zımpara kâğıdı ile fazlalıklarından temizlenmiştir. Numunenin sertlik değeri Vickers sertlik cihazında 5 farklı noktadan 60 s boyunca 0,5 kg yük uygulanarak belirlenmiştir.



Şekil 4.10 Mikrosertlik test numunesi

4.2.5.2 Dental Kompozitlerin Fiziksel Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Kürleme Derinliği Testi

Dental kompozitler ağız ortamında yerleştirildiklerinde çeşitli ışık kaynakları ile kürlenerek fotopolimerizasyon işlemi soncunda sertleştirilir. Yapılan kürleme işlemi dental restorasyonların performansı için oldukça önemlidir. Kürleme işleminde yaşanan sıkıntılar çatlak ve mikrosızıntı gibi problemlere neden olmaktadır.

Kürleme derinliği testi ISO 4049 standardına uygun olarak 4 mm çapında ve 6 mm yüksekliğinde teflon kalıplara her çalışma grubundan 5'er tane kompozit numune olacak şekilde hazırlanan dental kompozitler yerleştirilerek gerçekleştirilmiştir. Kalıplara yerleştirilmiş kompozitler tek tarafından 20 s sürecince Blue LED ışık cihazı ile kürlenmiştir. Kalıptan çıkartılan kompozitlerin kürlenmeyen kısmı spatül ile kazınmıştır. Kalan kısım dijital kumpas kullanılarak ölçülmüştür. Ölçülen değerlerin ortalaması hesaplanmış ve elde edilen değer ikiye bölünerek dental komozitin kürlenme derinliği bulunmuştur. ISO 4049 standardına göre bu değerin 1.5 mm' den yüksek bir değerde olması gerekmektedir.

Polimerizasyon Büzülmesi

Klinik diş hekimliğinin en önemli endişelerinden biri polimerizasyon büzülmesidir. Uygulama sonrasında eğer kompozit aşırı derecede büzülmeye uğrarsa, marjinal adaptasyonun sağlanamamasına bağlı olarak; lekelenme, mikrosızıntı, ikincil çürük oluşumu, mine-dentin mikro çatlakları ve postoperatif hassasiyet gibi sorunlar meydana gelebilir. Uygun polimerizasyon büzülmesi dental kompozitler için gelişmiş mekanik ve fiziksel özellikler sağlar. Polimerizasyon işlemi, dental kompozitlerin belirli bir dalga boyu aralığında ışık absorpsiyonu ile başlar; aktivasyon süreci ve reaksiyon, serbest radikaller üretmek için bileşikte bulunan alifatik amin ile gerçekleşir. Monomerlerde bulunan karbon-karbon çift bağları, polimerizasyon işlemi sırasında polimer zincir oluşumu üzerine tekli bağlara dönüştürülür. Aynı zamanda monomerler arasındaki Van der Waals bağlarının polimerizasyon reaksiyonu sonucu kovalent bağlara dönüşmesi

moleküller arası mesafeyi 0.3-0.4 nm'den, 0.15 nm'ye kadar düşürerek hacimde küçülmeye sebep olur. Kullanılan monomer türüne ve oranına göre yaklaşık %1-3 aralığında hacimde büzülme gerçekleşir. Mevcut tez çalışmasında ISO 17304 standartı doğrultusunda polimerizasyon büzülmesi testi gerçekleştirilmiştir. Test Arşimet prensibine uygun olacak şekilde yapılmış olup, ilk aşamada 6 adet 1 g olacak şekilde dental kompozit üretilmiştir. Hazırlanan numuneler 37°C'de 48 saat boyunca kürlenme gerçekleştirilmeden bekletilmiştir. İkinci aşamada 12 adet 0.5 g olacak şekilde kompozit üretilmiş ve kürlenmiştir. Hazırlanan kürlenmiş numuneler 24 saat süresince 37°C'de etüvde ve ardından tartıma başlamadan 1 saat önce 23 ± 2°C'de bekletilmiştir. Tartım hassas terazinin Arşimet ekipmanı ile yapılmıştır. Hava ve yüzdürme [(sodyum loril sülfat (SLS) çözeltisi)] koşullarında kürlenmiş ve kürlenmemiş numuneler tartılmış ve hassas terazi yardımıyla yoğunluk hesaplanmıştır. Denklem 4.4 ile numunelerin % polimerizasyon büzülmesi hesaplanmıştır.

$$PB = \frac{\rho_c - \rho_u}{\rho_c} \times 100 \qquad \text{(Denklem 4.4)}$$

PB: Polimerizasyon büzülmesi (%)

ρ_c: Kürlenmiş numunelerin yoğunluk ortalaması (g/m^3)

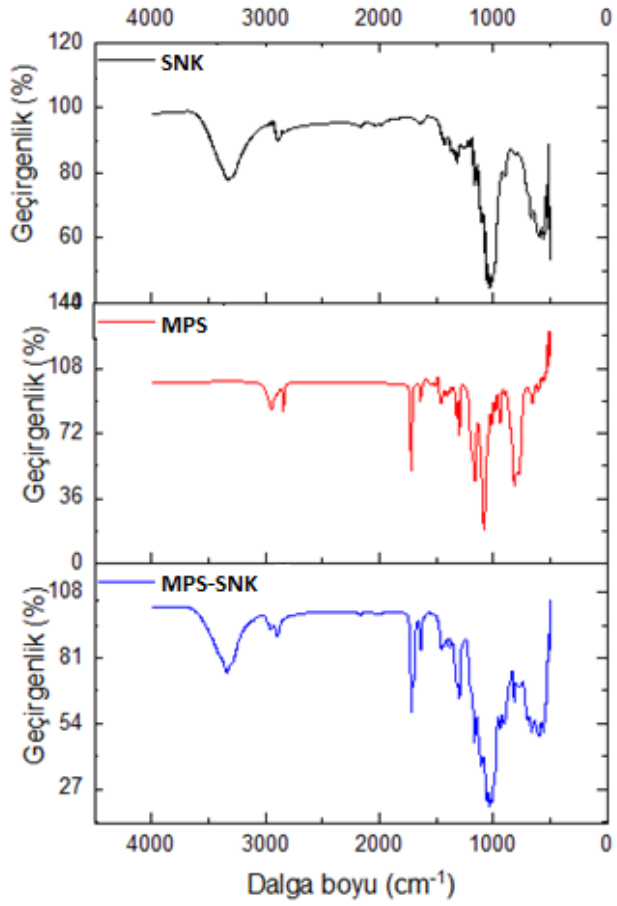
ρ_u: Kürlenmemiş numunelerin yoğunluk ortalaması (g/m^3)

Hazırlanan kompozitlerin eğme ve basma dayanımı, sertlik, kürleme derinliği ve polimerizasyon büzülmesi testleri sonuçları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı incelenmiştir. Değerlendirme öncesinde verilerin normal dağılıma sahip olup olmadığı Normalite Testi ile belirlenmiştir. Homojen dağılım gösteren gruplar Oneway-ANOVA ve Tukey HSD ile incelenmiş, homojen dağılım göstermeyen gruplara ise Kruskal Wallis uygulanmıştır.

5
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1 Selüloz Nano Kristalin Yapıların Kimyasal Yapısının Değerlendirilmesi

SNK, MPS ve MPS-SNK'nin FT-IR spektrumları Şekil 5.1' de verilmiştir. 3340 cm^{-1} civarındaki geniş absorpsiyon piki, SNK'nin hidroksil grubunun gerilme titreşimi ile ilişkilendirilirken, 1428 cm^{-1} ve 1372 cm^{-1}'deki absorpsiyon pikleri, metilenin ($-CH_2-$) C-H gerilme titreşimi ve bükülme titreşimi ile ilişkilidir. SNK yüzey modifikasyonunun başarılı olduğu, C=O grubunun 1720 cm^{-1} ve C=C grubunun 1637 cm^{-1}'de gösterdiği gerilme titreşimlerinden ileri gelir [97]. Tablo 5.1'de MPS'ye ait karakteristik FT-IR pikleri belirtilmiştir.

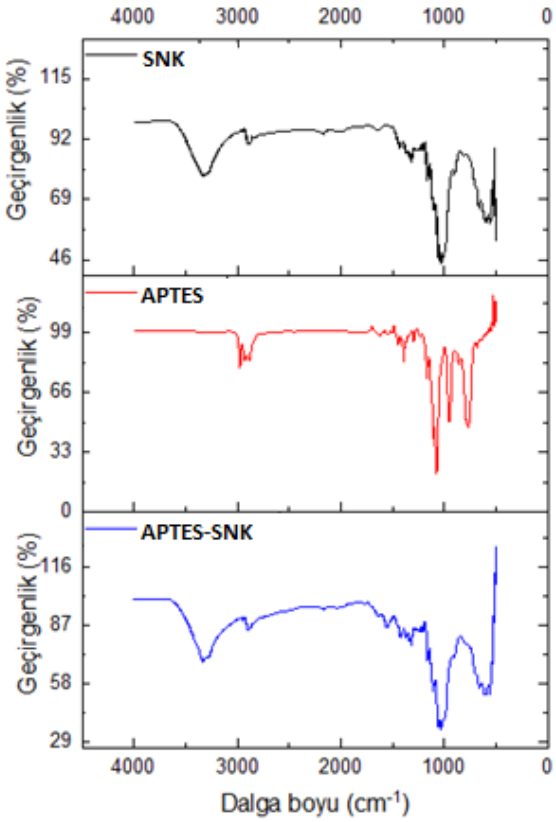


Şekil 5.1 SNK, MPS ve MPS-SNK' ye ait FT-IR spektrumları

Tablo 5.1 MPS bileşiğine ait karakteristik absorpsiyon bantları [100]

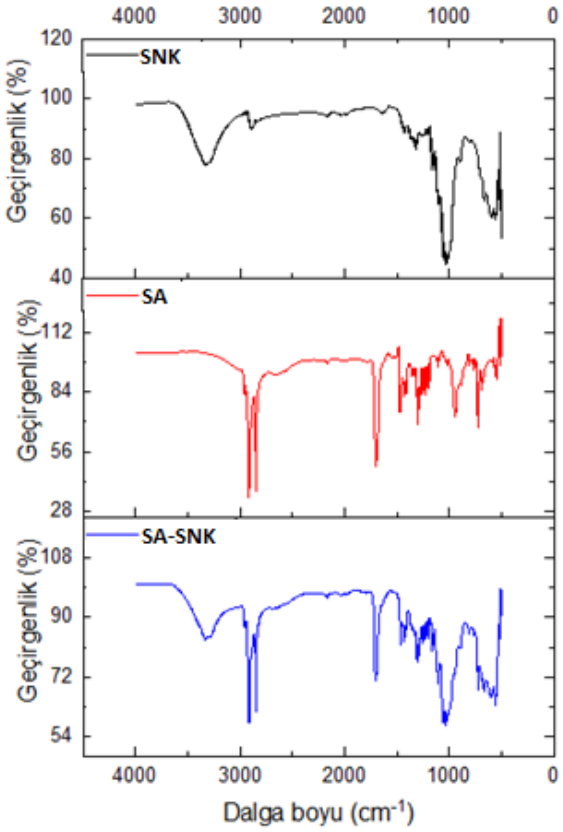
Bağ	Titreşim Türü	Dalga Boyu (cm^{-1})
$-CH_3$	Gerilme titreşimleri	2957
$-CH_3$	Dalgalanma titreşimleri	1299
$-OCH_3$	Gerilme titreşimleri	2850
$-CH_2$	Gerilme titreşimleri	2894
C=O	Gerilme titreşimleri	1720
C=C	Gerilme titreşimleri	1637
Si-O-Si	Bükülme titreşimleri	1200-1000
Si-O-C	Gerilme titreşimleri	1168
Si-O-C	Bükülme titreşimleri	1000
Si-O-H	Gerilme titreşimleri	3450-3200

SNK, APTES ve APTES-SNK'ye ait FTIR spektrumları Şekil 5.2'de sunulmaktadır. 3340 cm^{-1} civarındaki geniş absorpsiyon piki, FT-IR numunelerinin kurutulmasına rağmen, selüloz-su etkileşimi nedeniyle selüloz moleküllerinde absorbe edilen suyun tamamen çıkarılamamasıyla ilişkilendirilmiştir APTES-SNK ve SNK'lerin spektrumlarında yaklaşık 1430 ve 1314 cm^{-1}'de bulunan tepe noktaları, sırasıyla $-CH_2$'nin simetrik bükülmesine ve polisakkaritlerdeki halkaların C-H ve C-O gruplarının bükülme titreşimlerine atfedilir. Ek olarak, 1162-1030 cm^{-1} aralığındaki absorbans pikleri, C-O gerilmesine ve C-H titreşimlerine atfedilir. APTES ile modifikasyondan sonra, ~1640 cm^{-1}'de birincil aminin N-H eğilme titreşimine atfedilebilecek yeni bir bant gözlemlenmiştir, bu da fonksiyonel grupların SNK'lerin yüzeyine başarılı bir şekilde bağlandığını gösterir. Si-O-Si ve Si-O-Selüloz köprülerine (sırasıyla yaklaşık 1135 ve 1150 cm^{-1}) karşılık gelen spesifik bantlar, aynı bölgede selülozun geniş ve yoğun C-O-C titreşim bantları ile örtüşmüştür. Dolayısıyla bu piklerin yorumlanması zordur ve FT-IR analizi ile kolayca görülmezler.



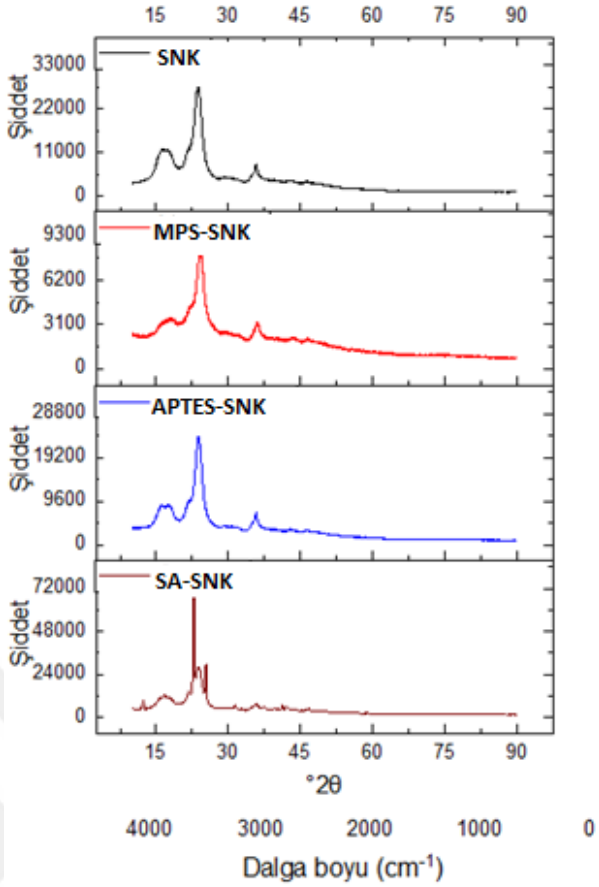
Şekil 5.2 SNK ve APTES-SNK' ye ait FT-IR spektrumları

Şekil 5.3'te sırasıyla, SNK, SA ve SA-SNK'nin FT-IR spektrumları verilmiştir. Her iki numunenin de 3400 cm^{-1} civarında güçlü bir geniş banda sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu band, selülozun O-H gerilme titreşimleri ile ilişkilidir. SNK'de 2908 cm^{-1}'de C-H bandının karakteristik absorpsiyon pikleri vardır. Farklı olarak, SA-SNK, 2916 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1}'de iki absorpsiyon pikine sahiptir. Bu, stearik asit ve selülozun ortak etkisinin sonucudur. Stearik asidin CH_3'ünde C-H bandının orta kuvvette simetrik gerilme titreşimi ile selülozdaki metil ve metilenin C-H titreşimidir. SNK'nin modifiye edilmeden önce 1641 cm^{-1}'de bir tepe noktasına sahip olduğunu gözlemlenmektedir. SA-SNK ise 1704 cm^{-1}'de bir absorpsiyon pikine sahiptir ve bu, esterdeki C-O bağının gerilme titreşimine karşılık gelir. Ayrıca stearik asidin -COOH ve selülozun OH esterleştirilmesinin olduğunu gösterir. SA-SNK'nin FT-IR spektromunda 943 cm^{-1}'de bir absorpsiyon piki vardır. Bu, stearik asidin polar olmayan kısmındaki uzun karbon zincir grupları ile ilişkilendirilir [101].



Şekil 5.3 SNK, SA ve SA-SNK' ye ait FT-IR spektrumları

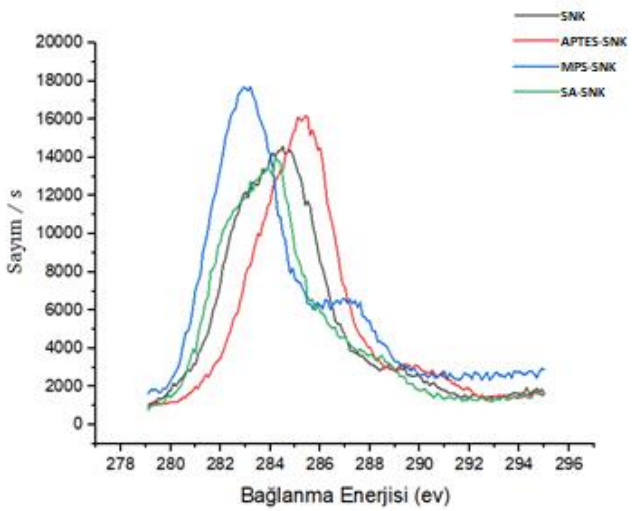
Şekil 5.4, yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş ve gerçekleştirilmemiş SNK'lerin XRD spekturumlarını göstermektedir. SNK, MPS-SNK, APTES-SNK ve SA-SNK için sırasıyla %88.7, %86, %90.8 ve %45 kristallik oranı tespit edilmiştir. MPS-SNK için ait kırınım desenleri incelendiğinde hidroksil gruplarının silanın amino grupları ve hidrokarbon zincirleriyle yer değiştirmesi ile ilişkili olarak SNK'nin kristalin bölgelerinde bir miktar dejenerasyona neden olduğu gözlemlenmiştir[102]. APTES-SNK'ye ait XRD diyagramı incelendiğinde, modifikasyon işleminin suda çözünür maddelerin uzaklaştırılmasıyla daha bireysel nanoselüloz yapısının oluşmasına yol açarak kristallik oranının artmasını sağladığı düşünülmektedir.



Şekil 5.4 SNK, MPS-SNK, APTES-SNK ve SA-SNK'ye ait XRD diyagramları

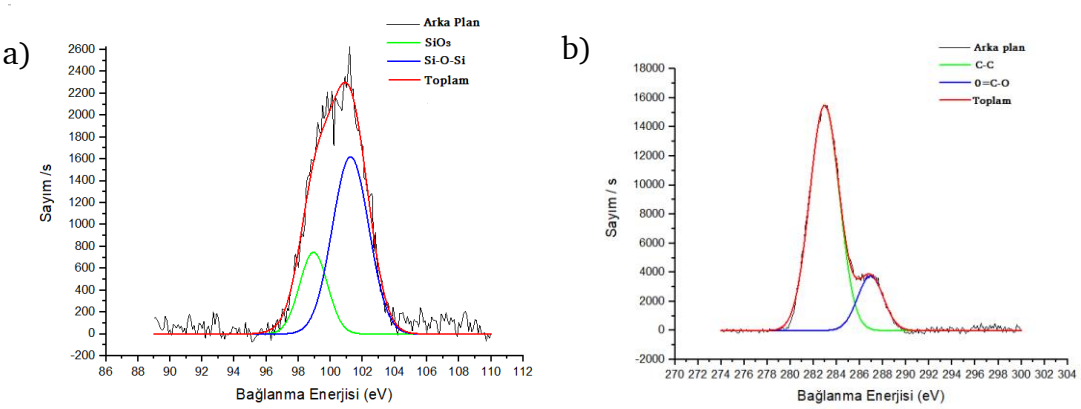
SNK ile karşılaştırıldığında, SA-SNK 12,5° ve 22.5° 2θ civarında güçlü kırınım tepe noktalarına sahiptir. Bu da stearik asit ile modifikasyondan kaynaklanmaktadır. SA-SNK'nin kristal yapısı, sterik engele yol açan uzun karbon zincir yapısından etkilenmiştir [103]. Bu nedenle, SNK'nin kristallik oranı, SNK'nin modifikasyonundan sonra düşmüştür.

Nano kristalin selülozun yüzey modifikasyonundan kaynaklanan kimyasal değişiklikleri araştırmak için SNK, MPS-SNK, APTES-SNK ve SA-SNK' nin yüzey bileşimi XPS ile doğrulanmış ve sonuçlar Şekil 5.5'te gösterilmiştir. Tüm SNK numuneleri için C 1s pikleri tespit edilmiştir.



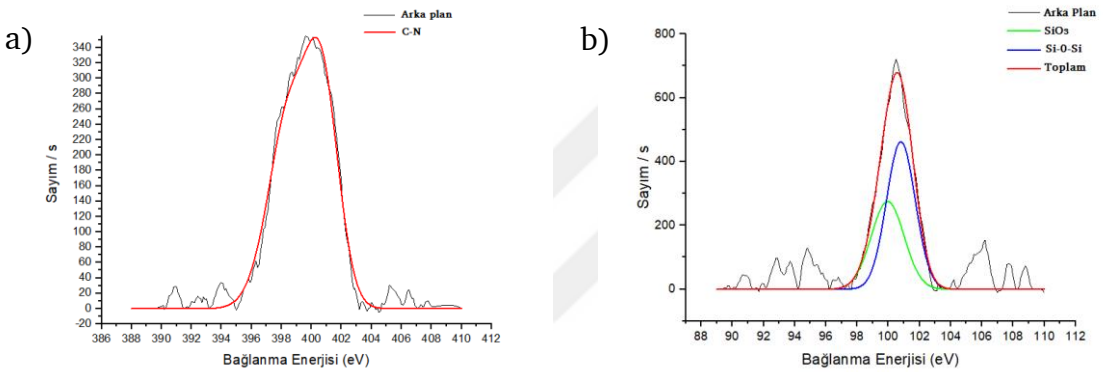
Şekil 5.5 SNK, MPS-SNK, APTES-SNK ve SA-SNK numunelerine ait C 1s pikleri

MPS-SNK numunesinin spektrumunda 100 eV'de yeni pik ortaya çıkmış ve SNK spekturumunda görünmeyen Si 2p'ye atanmıştır. Şekil 5.6'da, MPS-SNK'nin Si 2p ve C 1s piklerinin arka plan düzeltmesi (background correction) ve ters evrişimi (deconvolution) verilmiştir. MPS-SNK'nin Si 2p spektrumu, 98.3 eV'de bulunan SiO_3 ve 102.0 eV'de bulunan Si–O–Si'yi içeren iki tip bağı göstermektedir. Si-O-Si'nin varlığı, SNK yüzeyindeki hidroksil ve sülfat gruplarını kaplamak için gerekli olan silanın kendi kendine çapraz bağlanmasının gerçekleştiği tespit edilmiştir. C 1s spektrumları, C-C/C-H (284.4 eV) ve O=CO (288.4 eV) olarak atanan bileşenlere ayrılmıştır. O=C-O piki, MPS'ye ait karbonil gruplarının SNK'nin yüzeyine bağlanması ile ilişkilendirilmiştir [104]. Bu bağlanma FT-IR analizinde tespit edilen C=0 pikleri ile de doğrulanmaktadır.



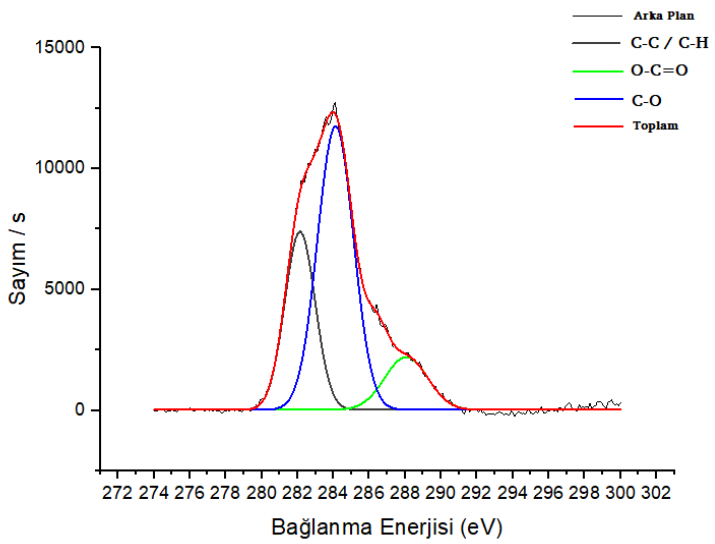
Şekil 5.6 MPS-SNK numunesine ait a) Si 2p ve b) C 1s piklerinin yüksek çözünürlüklü taraması

SNK, APTES ile modifikasyonunun ardından azot ve silisyum atomlarının varlığı, sırasıyla N 1s ve Si 2p'ye atfedilen 399 ve 102 eV'de APTES-SNK spektrumunda iki yeni pikin ortaya çıkmasıyla doğrulanmıştır. Şekil 5.7, APTES-SNK'nin Si 2p pikinin arka plan düzeltmesini (background correction) ve ters evrişimini (deconvolution) göstermektedir. Si 2p piki analiz edildiğinde ise Si-O-C oluşumunun gerçekleştiği görülmüştür. 100 eV ve 101 eV'lik bağlanma enerjileri, Si-O-Si ve -CH_2SiO_3'ün varlığını göstermiştir. Silanol, SNK ile kendi kendine yoğuşma yoluyla Si-O-Si bağları ve dehidratasyon yoğuşması ile Si-O-C bağı oluşturmaktadır. -CH_2SiO_3, Si-OH veya Si-O-C kimyasal bağı ile ilişkilendirilir [105]. Si-O-C bağının varlığı, SNK ve APTES arasındaki kimyasal reaksiyonu doğrulamaktadır.



Şekil 5.7 APTES-SNK numunesine ait a) N 1s ve b) S 2p piklerinin yüksek çözünürlüklü taraması

SNK ve SA-SNK'ye ait XPS spektrumları Şekil 5.8'de gösterilmektedir. 287.7 eV'deki C3 (O-C-O/C=O) tepe noktası, anhidroglukopiranoz biriminin C1 (C-O) 'inin katkısıdır. Burada selüloz zincirinin hidroksil uç gruplarının az miktarda olması ve işlem sırasında karboksilik asitlerin olası bir sterik etkisi dışında bu karbon atomuna bağlı hidroksil grubu bulunmadığından kimyasal modifikasyondan sonra bu sinyalin çok fazla değişmesi beklenmez. SA-SNK numuneleri, ester bağlantılarından O – C = O bağ sinyallerine atfedilen 288.9 eV'de ilave C4 zirveleri göstermiştir. Bu nedenle, SA ile SNK'nin modifiye edildiği doğrulanmıştır [87].



Şekil 5.8 SA-SNK numunesine ait C 1s pikinin yüksek çözünürlüklü taraması

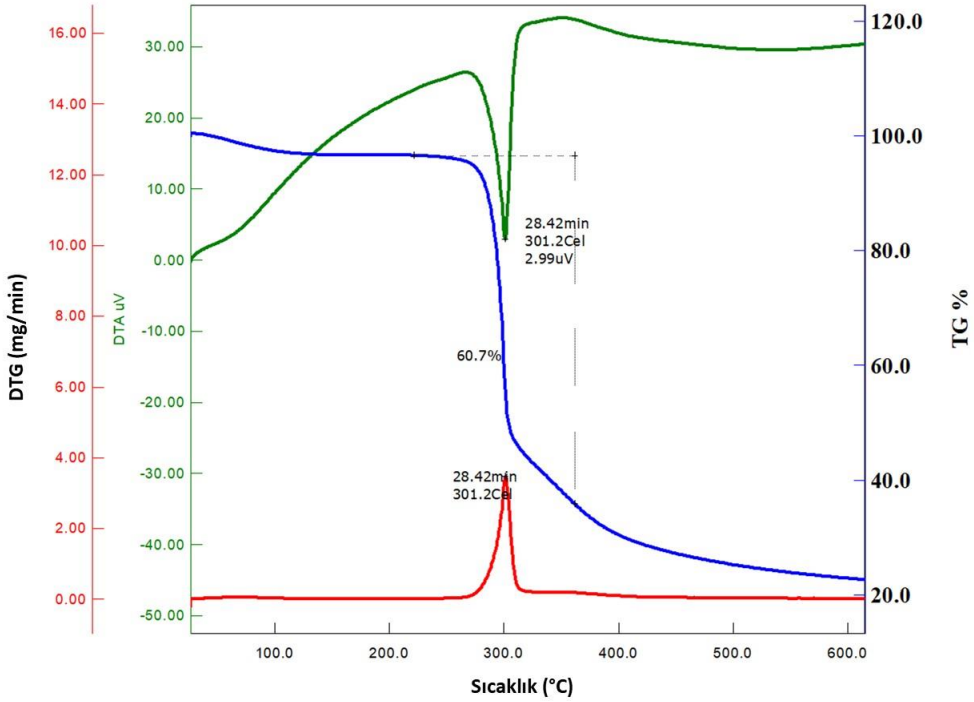
5.2 Selüloz Nano Kristalin Yapıların Termal ve Fiziksel Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Tüm numuneler için termal bozunma üç aşamalı bir süreçte gerçekleşmiştir. İlk aşamada SNK'lerde bulunan suyun buharlaşması nedeniyle ~100°C'de bir nem kaybı görülmüştür. Ardından, numunelerde termal ayrışma gerçekleşmiş ve son olarak numuneler karbonlaşmaya başlamıştır. Tüm numuneler için %5, %10, %50 kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar ve ana bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık aralıkları Tablo 5.2'de verilmiştir. DSC analizlerine ait grafiklerin tümü gerçekleştirilen reaksiyonların endotermik reaksiyonlar olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.2 SNK ve modifiye SNK yapıların TG-DTA analiz sonuçları

Numune Adı	$T_{\%5}$	$T_{\%10}$	$T_{\%50}$	T_{max}	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%)
SNK	136,5	275,3	302,5	301,2	252,11-323,85	60,7
MPS-SNK	277,2	300,2	401,6	306,3	267,87-327,15	37,2
					350,45-449,21	23,4
APTES-SNK	133,9	279,4	350,3	303,5	246,95-353,22	47,4
SA-SNK	135,1	230,4	300,9	252,1	179,48-264,94	28,86
				299,8	264,94-317,23	37,91

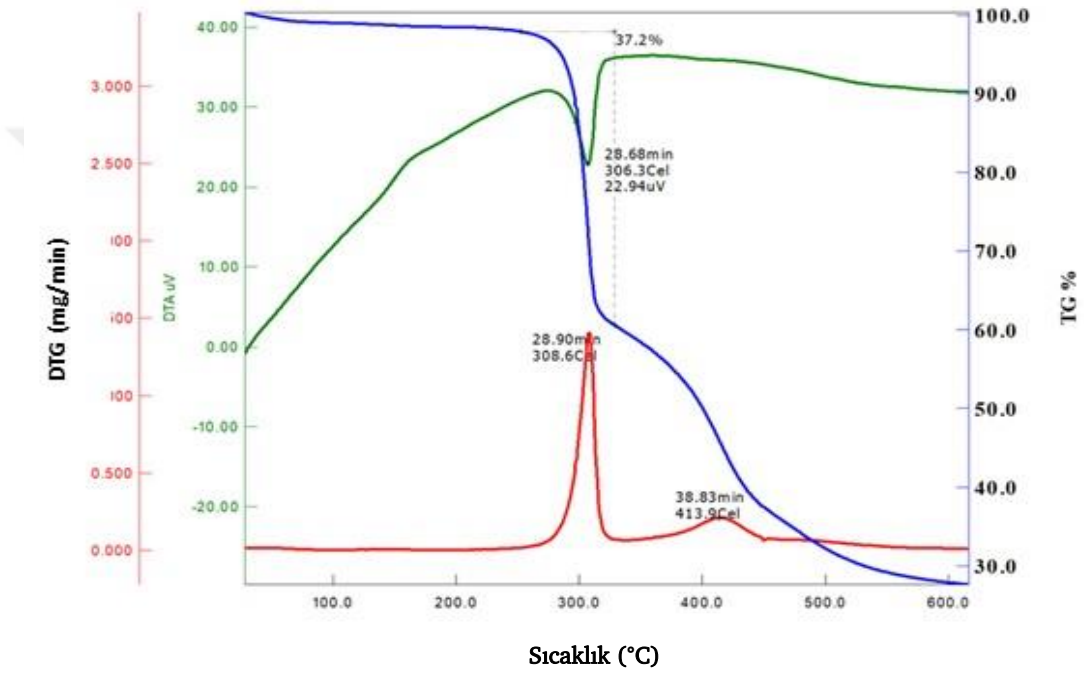
Selülozun termoliz reaksiyonu, COH, COO ve COC bağları dahil olmak üzere glikozit bağlarının bölünmesi, dehidratasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonları ile gerçekleşmiştir [106]. Şekil 5.9 incelendiğinde 136,5°C'ye kadar %5'lik bir nem kaybı gerçekleştiği görülmüştür. SNK için ana bozunma, %60,7 ağırlık kaybına karşılık gelen 252,11°C-323,85°C sıcaklık aralığında meydana gelmiştir SNK'lerin düşük bir bozunma sıcaklığı sergilemesi, SNK yüzeyindeki negatif yüklü sülfat yarı ester gruplarının ve SNK'nin sülfürik asit hidrolizinin neden olduğu zincirlerin daha fazla sayıda serbest uç ortaya çıkarmasına atfedilmektedir.



Şekil 5.9 SNK yapısına ait TGA/DTG/DSC eğrileri

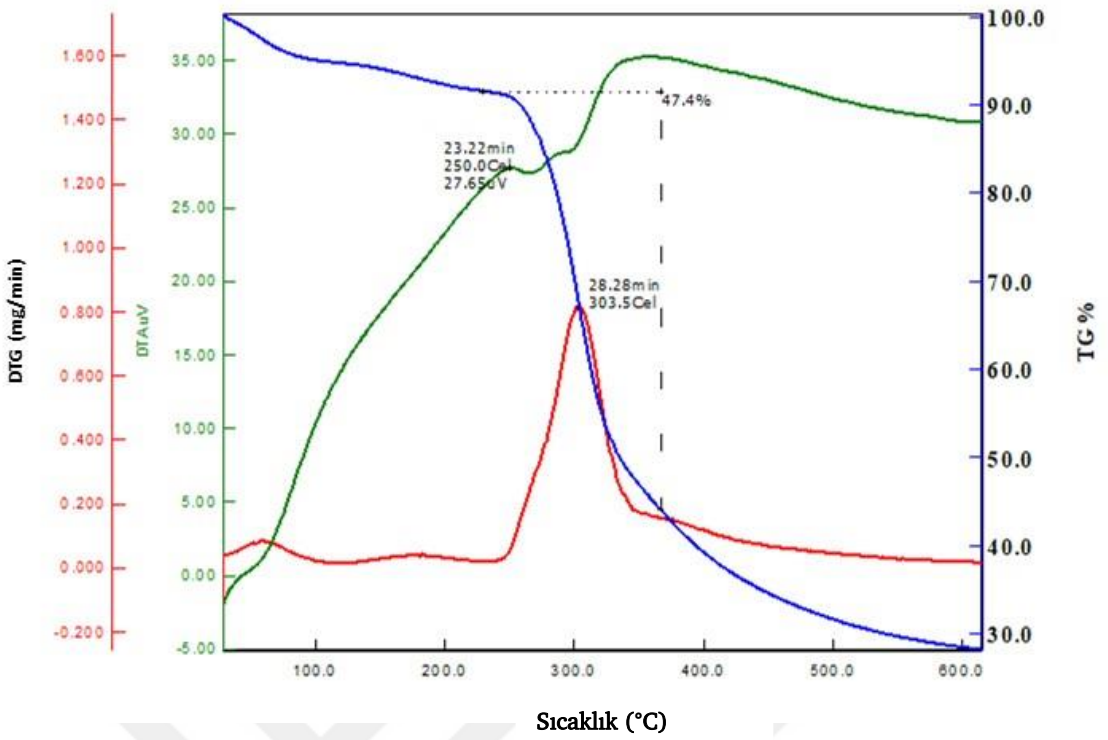
MPS-SNK modifikasyonuna ait TGA/DTG grafiği Şekil 5.10' da gösterilmiştir. 277,2°C'ye kadar %5'lik bir nem kaybı gerçekleşmiştir. Bu da modifikasyon sonucunda hidrofob SNK oluştuğunu göstermektedir. Hidrofob SNK yapısı temas açısı analizleri ile de örtüşmektedir. SNK yapısının MPS ile modifikasyonu hem ilk termal bozunma sıcaklığında hem de maksimum bozunma hızında bir artış sağlamıştır. MPS-SNK numunesinin ilk ayrışma sıcaklığı 308,6°C iken, modifiye edilmemiş SNK yapısının ise 301,2°C 'dir. MPS-SNK'nin daha yüksek ayrışma sıcaklığının, SNK yüzeyinde daha yüksek Si-O-Si bağ enerjisi oluşumuna yol açan ve SNK'nin termal stabilitesini artıran MPS'nin modifikasyonundan kaynaklandığı

düşünülmektedir. MPS-SNK yapısında 267,8721°C -327,15°C aralığında %37,2 ağırlık kaybı gerçekleşirken, 350,4521°C-449,21°C aralığında %23,4 ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. İkinci aşamada görülen kütle kaybı fonksiyonelleşmeyen SNK ya da kristalin kısım ile ilişkilendirilmiştir[102]. 600°C'de SNK ve MPS-SNK arasındaki kütle kalıntı farkı, MPS-SNK'deki MPS'nin modifikasyon derecesini tahmin etmek için kullanılabilir. 600°C'de gözlemlenen modifiye edilmemiş SNK yapıların %22 kalıntı kütlesine karşın MPS-SNK'nin %28 kalıntı kütlesindeki artış MPS'nin modifikasyonundaki silisyum ile ilişkilendirilir.



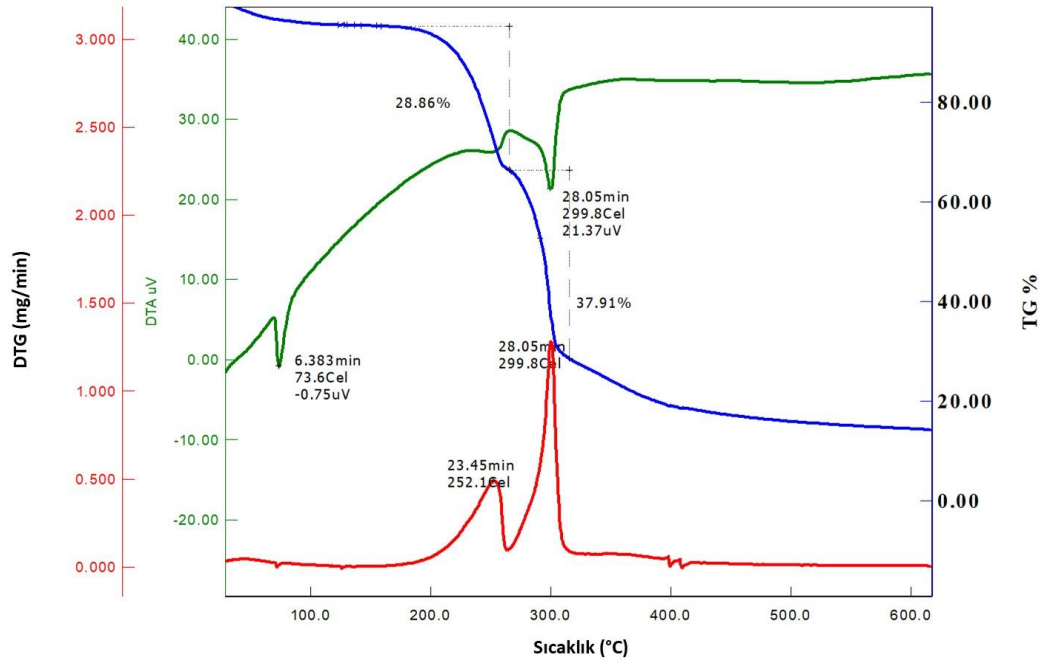
Şekil 5.10 MPS-SNK numunesine ait TGA/DTG/DSC eğrileri

Şekil 5.11'de görülebileceği gibi, APTES-SNK'nin ilk termal ayrışma sıcaklığı, modifiye edilmemiş SNK'ninkiyle karşılaştırıldığında 301,2°C'den 303,5°C'ye yükselmiştir. Ana bozunma, %47,4 ağırlık kaybına karşılık gelen 246,95°C - 353,22°C sıcaklık aralığında meydana gelmiştir. Yüzey modifikasyonu hidroksil gruplarının azalmasına, yani selüloz zincirleri arasındaki hidrojen bağ yoğunluğunun azalmasına sebep olmuştur. Dolayısıyla erime sıcaklığında az da olsa azalma görülmüştür. 600 °C'de gözlemlenen modifiye edilmemiş SNK'lerin %22 kalıntı kütlesine karşın APTES-SNK'nin %28 kalıntı kütlesindeki artış siloksan bağları ile açıklanabilir.



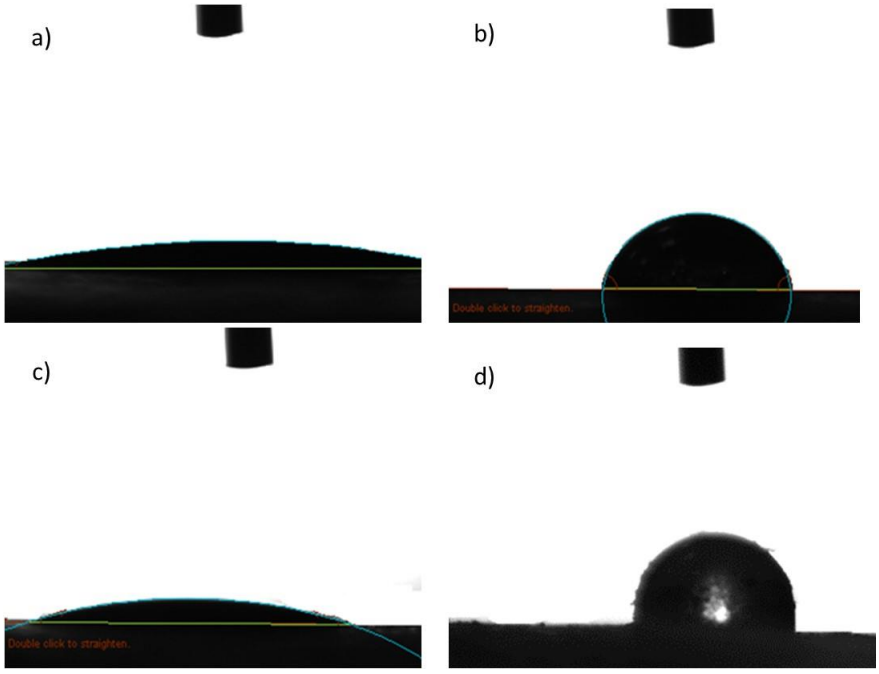
Şekil 5.11 APTES-SNK' ye ait TGA/DTG/DSC eğrileri

Şekil 5.12'de, SA-SNK 'nin termogravimetrik eğrileri gösterilmiştir. SA-SNK'de, 2179,48°C -264,94°C' de %28,86 ve 264,94°C -317,23°C'de %37,91 olmak üzere iki ana ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. Her numunenin TGA eğrilerinin ilk aşaması (suyun uzaklaştırılması) incelendiğinde, SA-SNK'nin TGA eğrisi, termal ayrışmadan önce daha fazla kütle kaybı bulunduğunu göstermiştir. İlk aşamanın stearik asidin termal bozulması ikinci aşamanın ise SNK'nin termal bozulması olduğu düşünülmektedir. Stearik asit eklendikten sonra selüloz yapısı değişmiş ve belirli bir sıcaklığa ulaştığında termal olarak ayrışması daha kolay olmuştur. XRD analizi (bkz. Şekil 5.4) ile de selülozun yapısındaki değişim doğrulanmıştır. Ayrıca modifikasyon prosedüründen kalan asitin mevcut olma ihtimali de SA-SNK'nin bozunmasını teşvik etmiş olabilir. Bu da, kullanılan yıkama prosedürünün yetersiz kaldığını işaret etmektedir [101]. Sonuç olarak, karboksilik asit işlevselleştirmesi SNK termal kararlılığını olumsuz olarak etkilemiştir.



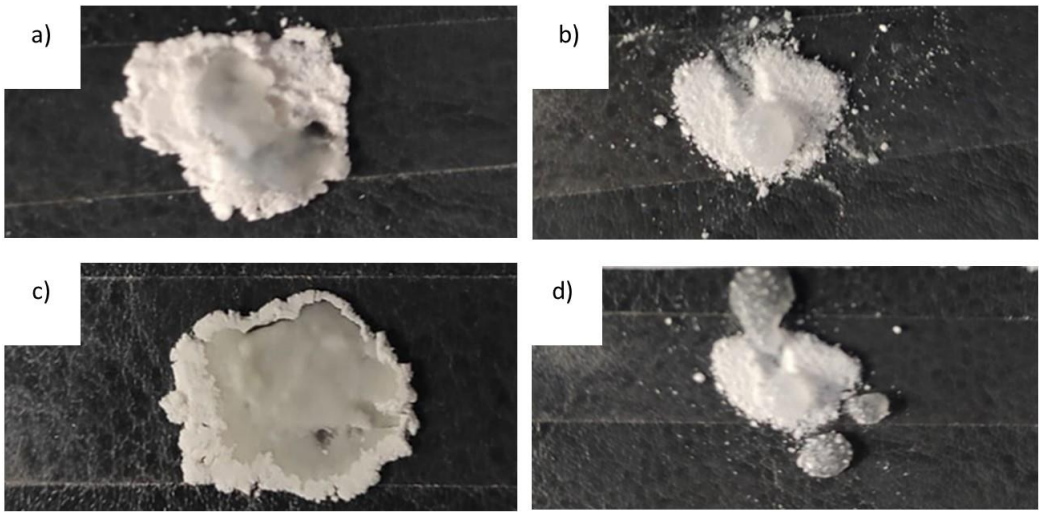
Şekil 5.12 SNK ve SA-SNK' ye ait TGA/DTG/ DSC eğrileri

Şekil 5.13'te, SNK, MPS-SNK, APTES-MPS-SNK ve SA-SNK numunelerinin su ile yüzey temas açısı ölçümleri gösterilmektedir. SNK, MPS-SNK, APTES- SNK ve SA-SNK numunelerinin temas açıları sırasıyla 18,85°, 83,54°, 17,38°ve 102,32° olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.13 a) SNK, b) MPS-SNK, c) APTES- SNK ve d) SA-SNK numunelerine ait yüzey temas açısı görüntüleri

Orijinal SNK numunesinde, su damlacıklarının SNK yüzeyinde yayıldığı görülmektedir. SNK'nin yüzeyindeki hidroksil gruplarının hidrofilik özelliğe yani düşük temas açısına neden olduğu bilinmektedir. Sonuçlar, SA ve MPS ile modifikasyon sonucu SNK yüzeyinin hidrofobik özelliğinin arttığını ve SA-SNK'nin en yüksek hidrofobik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Düşük yüzey enerjili stearik asit, selüloz üzerinde pürüzlü bir yüzey oluşturmuş ve stearik asit kristalleri arasındaki boşluk havayı hapsetmiştir. Havanın suyla temas açısı 180º olarak kabul edildiğinden SNK numunesinde ise stearik asit ile modifikasyonu sonucu hidrofobikliğin geliştiği düşünülmektedir. Ayrıca stearik asitin uzun karbon zincirindeki her bir –CH2– grubu ile lipofilik gruplarının sayısı 0,475 kat artarak hidrofobik kapasiteyi arttırmıştır[101]. XRD ve TG analizlerine ile de SA-SNK'nin kristal yapısının ve termal kararlılığının yüzey de bulunan bu uzun karbon zincir yapısından etkilendiği tespit edilmiştir. APTES ile modifiye edilmiş SNK'nin ise temas açısı azalmıştır. APTES'in alifatik amin grupları nedeniyle hidrofilik SNK yüzeyleri oluşturduğu düşünülmektedir. Yapılan bir araştırmada APTES-SNK'nin temas açısındaki azalma incelendiğinde, artan APTES miktarı ile de temas açısının azaldığı görülmüştür [107]. Şekil 5.14'te SNK, MPS-SNK, APTES- SNK ve SA-SNK numunelerine ait su etkileşimi verilmiştir.



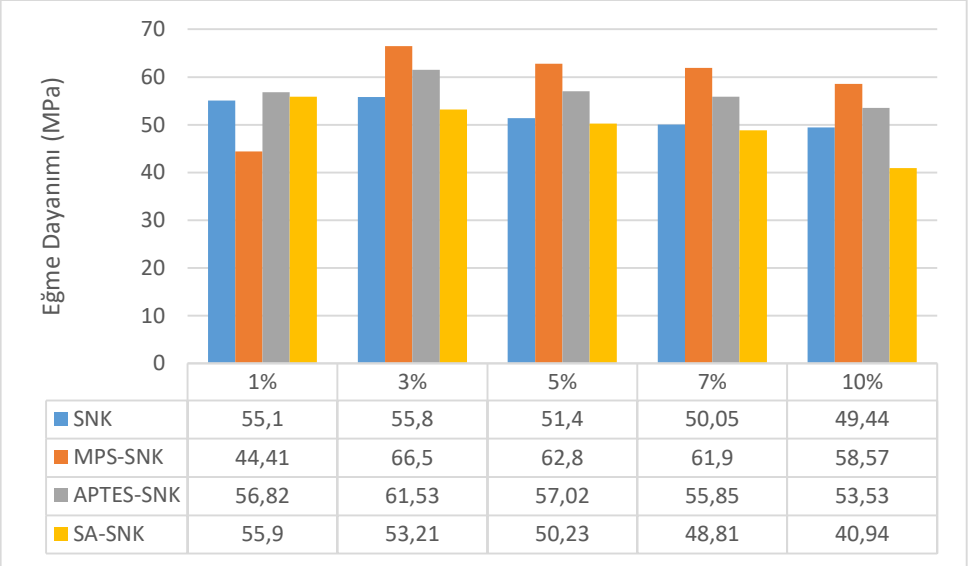
Şekil 5.14 a) SNK, b) MPS-SNK, c) APTES- SNK ve d) SA-SNK numunelerine ait su etkileşimleri

5.3 Dental Kompozitlerin Karakterizasyonu ve Değerlendirilmesi

5.3.1 Dental Kompozitlerin Mekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi

5.3.1.1 Eğme Dayanımı Testi

Eğme dayanımı, kırılma anında malzemenin maruz kaldığı en büyük gerilimi temsil etmektedir. Restorasyonlar için kullanılabilecek dental malzemeler incelendiğinde, yüksek eğme dayanımı istenen bir özelliktir. Çünkü bu malzemelere çiğneme kuvvetleri altına girdikten sonra, bu kuvvetlere kırılma olmaksızın dayanabilmelidir. SNK ve modifiye SNK ilavesi olmadan hazırlanan dental kompozitin eğme dayanım değeri 42, 31 MPa olarak elde edilmiştir. SNK ve modifiye edilmiş SNK ilavelerine sahip dental kompozitlere ait eğme dayanım değerleri Şekil 5.15'de verilmiştir.



	1%	3%	5%	7%	10%
SNK	55,1	55,8	51,4	50,05	49,44
MPS-SNK	44,41	66,5	62,8	61,9	58,57
APTES-SNK	56,82	61,53	57,02	55,85	53,53
SA-SNK	55,9	53,21	50,23	48,81	40,94

Şekil 5.15 Hazırlanan %1, %3, %5, %7 ve % 10 SNK ilaveli kompozitlerin eğme dayanımı değerleri

Hazırlanan kompozitlerin eğme dayanımı değerleri incelendiğinde en yüksek eğme dayanımı değerinin MPS/SNK-3 (66,50 MPa) ilavesi ile üretilen dental kompozite ait olduğu görülmektedir. Ardından sırasıyla MPS/SNK-5 (62,80 MPa), MPS/SNK-7 (61,9 MPa) ilavelerini içeren dental kompozitler gelmektedir. Eğme dayanımı testleri sonucunda farklı silan ajanları ile modifiye edilmiş SNK'lerin farklı kristallik oranlarına sahip olmalarının sonuçlara etkisi görülmüştür. XRD analizi ile doğrulanan (bkz. Şekil 5.4) düşük kristallik (%45) nedeni ile SNK-SA

ilavelerinin eğme dayanımı değeri üzerinde anlamlı bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür. Standart kapsamında Tip 2 (ClassII) dental kompozitlerden beklenen minimum 50 MPa eğme dayanımı değerini MPS-SNK ve APTES-SNK ilavelerinin karşıladığı tespit edilmiştir.

MPS'nin tez kapsamında kullanılan organik matrislerin yapısındaki fonksiyonel gruba benzer gruba sahip olmasının organik matris destekleyici faz arayüzeyinin bağlanmasında daha etkili olduğu düşünülmektedir. Test edilen tüm numune grubu için 5 ayrı test numunesi hazılanmıştır. Ancak 1 grup için hazırlanan 5 test numunelerinin eğme dayanımları birbirlerinden farklı sonuçlar göstermiştir. Hesaplanan farklı eğme dayanım değerlerinin LED cihazıyla kürleme işlemi sırasında oluşan yapısal ve yüzey kusurlarına neden olan sorunların da bir göstergesi olabilir. Gözlemlenen sonuçların değişkenliğini arttıran problemler numunede hapsolmuş hava kabarcıkları, yayan kaynağa kıyasla daha büyük boyutundan dolayı numunelerin homojen olmayan polimerizasyonu ve numunenin nispeten büyük boyutundan dolayı numunelerin kenarlarında kusurların varlığı olarak sıralanabilir [10]. Elde edilen değerler muadil ticari ürün Durafil (55 MPa) ile kıyaslandığında üretilen dental kompozitlerin daha yüksek eğme dayanım değerlerine sahip olduğu gözlemlenmiştir.

İstatiksel analiz sonucuna göre;

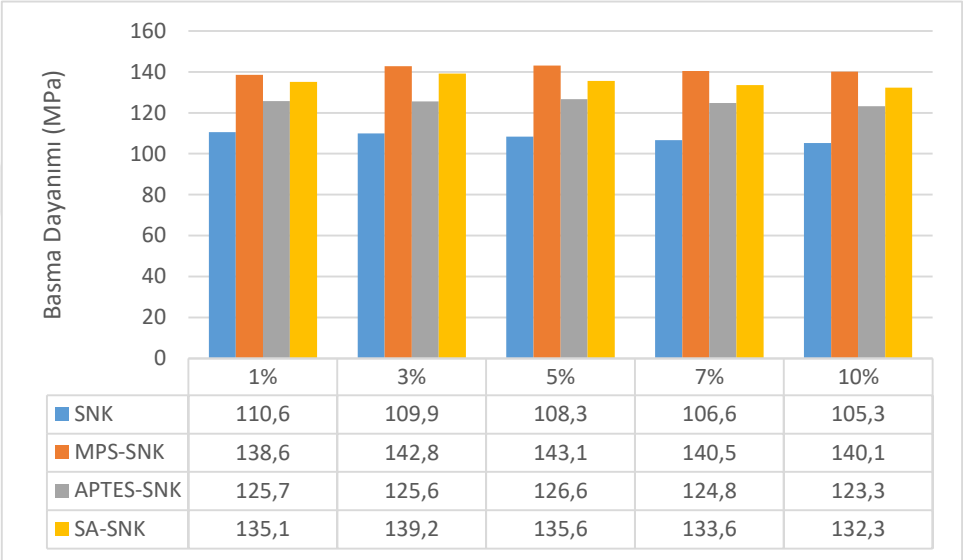
- Kontrol grubu ile kıyaslandığında SNK-10, MPS/SNK-1, SA/SNK-7 ve SA/SNK-10 grupları eğme dayanımı üzerinde anlamlı bir fark meydana getirmemiştir. Öte yandan diğer tüm gruplarda eğme dayanımında anlamlı bir artış görülmüştür ($p<0.05$).
- Farklı oranlarda SNK ilavesi kompozitin eğme dayanımı üzerinde anlamlı bir fark meydana getirmemiştir.
- MPS/SNK ilaveleri ile elde edilen dental kompozitlerin eğme dayanım değerleri incelendiğinde MPS/SNK-1 grubunun eğme dayanımı MPS/SNK-3, MPS/SNK-5, MPS/SNK-7 ve MPS/SNK-10 grupları ile kıyaslandığında anlamlı derecede düşüktür ($p>0.05$). MPS ile yapılan modifikasyonuna bağlı olarak en iyi eğme dayanımı anlamlı olarak MPS/SNK-3, MPS/SNK-5, MPS/SNK-7 gruplarında gözlenmiştir ($p<0.05$).

- APTES/SNK ilaveleri ile elde edilen dental kompozitlerin eğme dayanım değerleri incelendiğinde APTES/SNK-3 ve APTES/SNK-10 arasında anlamlı bir fark olduğu ve diğer APTES/SNK grupları arasında anlamlı bir fark olmadığı tespit edilmiştir.
- SA/SNK ilaveleri ile elde edilen dental kompozitlerin eğme dayanım değerleri incelendiğinde SA/SNK-10 ile hazırlanmış dental kompozitlere ait eğme dayanım değerleri ile SA/SNK-1, SA/SNK-3, SA/SNK-5 ve SA/SNK-7 ile hazırlanan dental kompozitlere ait eğme dayanım değerleri arasında anlamlı bir fark olduğu görülmüştür.
- %1 oranında farklı ajanlar ile modifiye edilmiş SNK ilaveli kompozitlerin eğme dayanım değerleri kıyaslandığında MPS/SNK-1 ilavesinin anlamlı bir artış sağladığı görülmüştür ($p<0.05$).
- %3 oranında farklı ajanlar ile modifiye edilmiş SNK ilaveleri kıyaslandığında SA/NNC-3 ilavesinin anlamlı derecede düşük olduğu görülmüştür ($p>0.05$).
- %5 oranında farklı ajanlar ile modifiye edilmiş SNK ilaveleri kıyaslandığında MPS/SNK-5 ilavesinin anlamlı bir artış sağladığı görülmüştür ($p<0.05$).
- %7 oranında farklı ajanlar ile modifiye edilmiş SNK ilaveleri kıyaslandığında MPS/SNK-7 ilavesinin SA/SNK-7 ilavesine göre anlamlı bir artış sağladığı görülmüştür ($p<0.05$).
- %10 oranında farklı ajanlar ile modifiye edilmiş SNK ilaveleri kıyaslandığında MPS/SNK-10 ilavesinin SA/SNK-10 ilavesine göre anlamlı bir artış sağladığı görülmüştür ($p<0.05$).
- Bunlara ek olarak MPS/SNK-3 ilavesi ile hazırlanmış dental kompozitin eğme dayanım değerleri ile MPS/SNK-5, MPS/SNK-7 ve APTES/SNK-3 grupları hariç diğer tüm gruplara ait eğme dayanım değerleri arasında anlamlı bir artış olduğu görülmüştür ($p<0.05$).

5.3.1.2 Basma Dayanımı

Basma dayanımı testi, silindirik bir numuneye sabit bir gerinim hızında eksenel bir kuvvet uygulandığı bir test yöntemidir. Pek çok malzemenin, özellikle kırılgan olanların basma dayanımının, çekme dayanımından daha güçlü olduğu

görülmektedir. Çünkü basma testi genellikle çekme testine kıyasla iç kusurlara karşı daha az duyarlıdır. Basma testi sırasında düşük mukavemetli kompozitlerin önemli plastik deformasyona uğraması ve yanlış yüksek mukavemet değerlerine yol açması nedeniyle, bu test özellikle kompozitler için bazen yanıltıcı olmaktadır [108].SNK ve modifiye SNK ilavesi olmadan hazırlanan dental kompozitlerin basma dayanım değeri 98,3 MPa olarak elde edilmiştir. SNK ve modifiye edilmiş SNK ilavelerine sahip dental kompozitlere ait basma dayanım değerleri Şekil 5.16'da verilmiştir.



	1%	3%	5%	7%	10%
SNK	110,6	109,9	108,3	106,6	105,3
MPS-SNK	138,6	142,8	143,1	140,5	140,1
APTES-SNK	125,7	125,6	126,6	124,8	123,3
SA-SNK	135,1	139,2	135,6	133,6	132,3

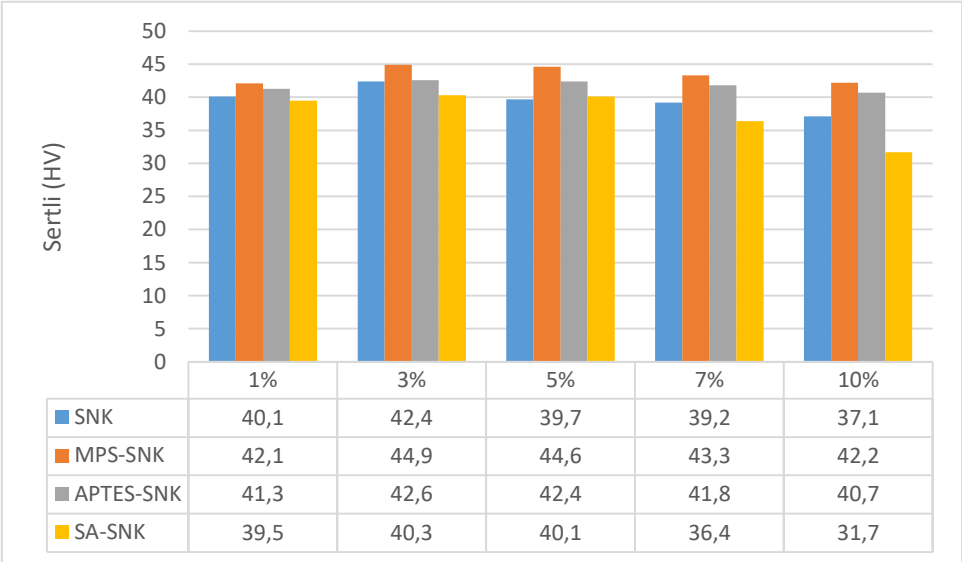
Şekil 5.16 Hazırlanan %1, %3, %5, %7 ve % 10 SNK ilaveli kompozitlerin basma dayanımı değerleri

SNK ve modifiye SNK ilavelerinin sadece silika içeren dental kompozitlere kıyasla basma dayanımını arttırdığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde MPS/SNK-5 ilavesi ile üretilen dental kompozitlerin basma dayanımlarının en yüksek değere (143,1 MPa) sahip olduğu tespit edilmiştir. Ardından sırasıyla MPS/SNK-3 (142,8 MPa), MPS/SNK-7 (140,5 MPa) ilavelerini içeren dental kompozitler gelmektedir. SNK ve modifiye edilmiş SNK ilave oranının artmasıyla basma dayanımı değerlerinin azaldığı görülmüştür. Önceki çalışmalara benzer nitelikte olan bu sonuç ile aşırı nanopartikül konsantrasyonunun büyük agrega kümeleri oluşturduğu ve bu kümelerin nanokompozitin mekanik özelliklerini olumsuz etkilemeye başladığı kritik bir oran olduğu düşünülmektedir [109][110]. Sonuçlar muadil ticari ürünler (ClassII) olan Tetric EvoCeram (121,6 MPa) ve

Filtek (142,4 MPa) ile kıyaslandığında SNK-SA ilavesi hariç diğer kompozitlerin benzer basma dayanım değerlerine ulaştığını göstermiştir. İstatiksel analiz sonucunda gruplar karşılaştırıldığında elde edilen dental kompozitlerin basma dayanım değerleri arasında anlamlı bir fark olmadığı görülmüştür.

5.3.1.3 Mikrosertlik

Mikrosertlik, malzemenin mekanik hasara karşı direncinin bir göstergesidir. Azalan mikrosertlik, matris ile destekleyici faz arayüzü arasında zayıf kimyasal/fiziksel bağ olduğunu gösterir ve uygulanan dental kompozitlerde mekanik hasara neden olur. Bu da marjinal boşluk ve çürük gelişimi ile sonuçlanabilir. Ayrıca mikrosertlik testi, reçine kompozitlerindeki karbon çift bağlarının dönüşüm derecesini değerlendirmenin dolaylı bir yöntemidir. Dönüşüm derecesi, polimerizasyon reaksiyonunun ilerlemesinin bir ölçüsüdür ve metakrilat reçine kürlenmesi durumunda, reaksiyona girmiş çift metakrilat bağlarının sayısını belirler. Bu nedenle, mikrosertlik ne kadar yüksek olursa, polimerizasyon büzülmesi o kadar küçük olur ve sonuç olarak marjinal sızıntı riski o kadar düşük olur [111]. SNK ve modifiye SNK ilavesi olmadan hazırlanan dental kompozitin sertlik değeri 36,98 HVolarak elde edilmiştir. SNK ve modifiye edilmiş SNK ilavelerine sahip dental kompozitlere ait sertlik değerleri Şekil 5.17'de verilmiştir.



	1%	3%	5%	7%	10%
SNK	40,1	42,4	39,7	39,2	37,1
MPS-SNK	42,1	44,9	44,6	43,3	42,2
APTES-SNK	41,3	42,6	42,4	41,8	40,7
SA-SNK	39,5	40,3	40,1	36,4	31,7

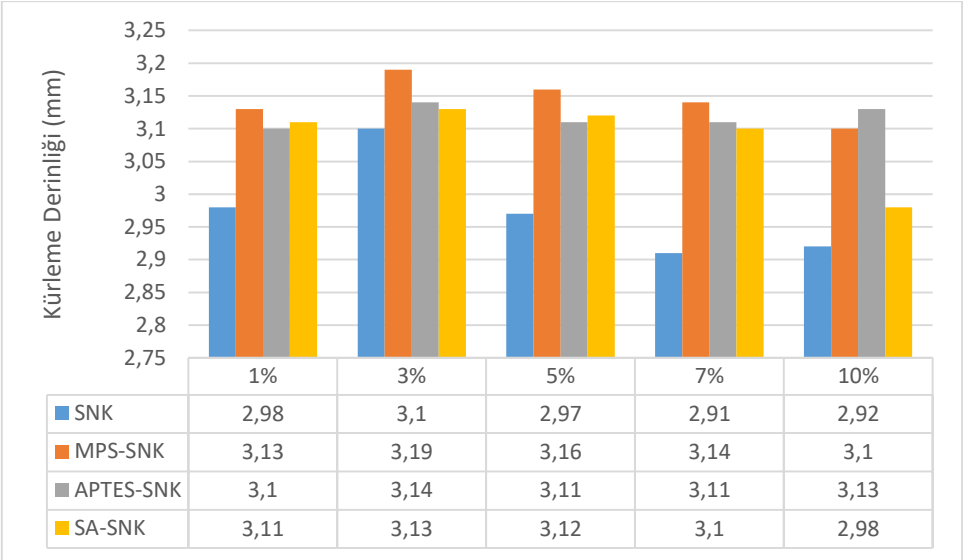
Şekil 5.17 Hazırlanan %1, %3, %5, %7 ve % 10 SNK ilaveli kompozitlerin mikrosertlik değerleri

Mikrosertlik testi sonuçları incelendiğinde 44,9 HV sertlik değeri ile MPS/SNK-3 ilavesi ile üretilen dental kompozitlerin en yüksek sertlik değerine sahip olduğu görülmüştür. Sırasıyla MPS/SNK-5 (44,6 HV), MPS/SNK-7 (43,3 HV) ilavelerini içeren dental kompozitler gelmektedir. Artan kistallik ile sertlik değerinin artması beklenmektedir. Ancak en yüksek kristallik değerine sahip APTES-SNK ile sertlik değerinin en yüksek değerlerde olmaması APTES-SNK ilavelerinin organik matris içerinde homojen bir şekilde dağılmaması ile ilişkilendirilmiştir. En düşük kristallik oranına sahip SA-SNK ilavelerine sahip kompozitlerin ise düşük sertlik değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Hazırlanan dental kompozitlerin mikrosertlik değerlerinin dentin (46.3 HV) ve muadil ticari ürün Amaris (41 HV) ile benzer değerlerde olduğu görülmüştür. İstatiksel analiz sonucunda gruplar karşılaştırıldığında hazırlanan dental kompozitlerin sertlik değerleri arasında anlamlı bir fark olmadığı görülmüştür.

5.3.2 Dental Kompozitlerin Fiziksel ÖZelliklerinin Değerlendirilmesi

5.3.2.1 Kürleme Derinliği Testi

Foto-polimerize rezin kompozitlerle ilgili sorunlardan biri, sertleşme derinliği sınırlaması ve derinlikte yetersiz monomer dönüşümü olasılığıdır. Işıkla sertleşen rezin kompozitler yalnızca belirli bir derinliğe kadar polimerleşir. Bu, görünür ışığın malzemenin büyük kısmından geçmesine bağlıdır. Yetersiz polimerizasyonun reçine kompozitlerinin fiziksel/mekanik ve biyolojik özelliklerinde azalmaya yol açabilir. Yeterli polimerizasyon için, yeterli ışık çıkışı, ışığın uygun dalga boyu aralığı ve maruz kalma süresi kritik faktörlerdir. Reçine kompozit tipi, ışıkla sertleştirme ünitesinin ucundan uzaklık, ışınlama sonrası süre ve dolgu partiküllerinin boyutu ve dağılımı dahil olmak üzere diğer faktörler de kürlenme derinliğini etkiler. Yetersiz polimerizasyon, sertleşmemiş reçine kompozitinin monomerik bileşenlerinin sızması nedeniyle reçine kompozitinin bozulmasına, zayıf fiziksel özelliklere ve olumsuz biyolojik reaksiyonlara neden olabilir [112]. SNK ve modifiye SNK ilavesi olmadan hazırlanan dental kompozitin kürleme derinliği değeri >2,90 olarak elde edilmiştir. SNK ve modifiye edilmiş SNK ilavelerine sahip dental kompozitlere ait kürleme derinliği değerleri Şekil 5.18'de verilmiştir.



	1%	3%	5%	7%	10%
SNK	2,98	3,1	2,97	2,91	2,92
MPS-SNK	3,13	3,19	3,16	3,14	3,1
APTES-SNK	3,1	3,14	3,11	3,11	3,13
SA-SNK	3,11	3,13	3,12	3,1	2,98

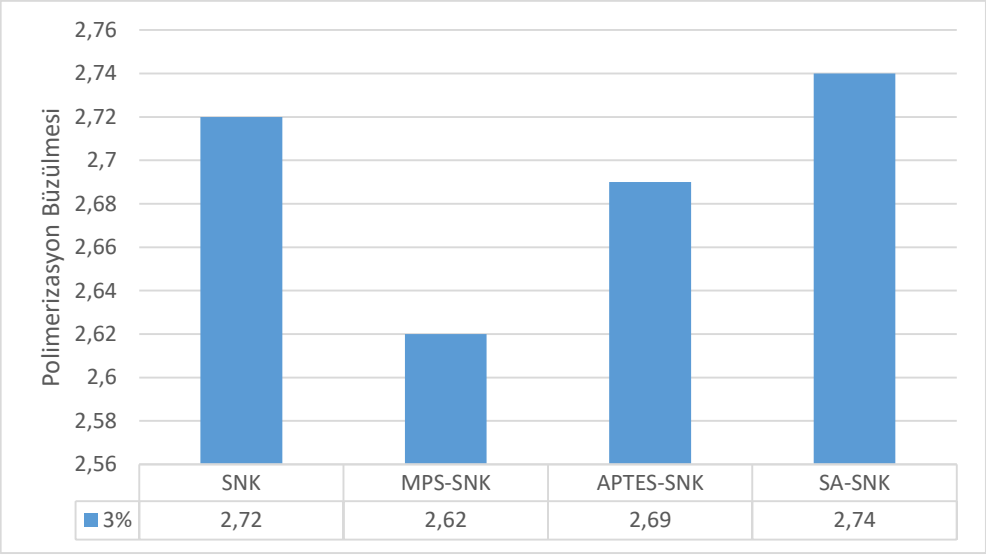
Şekil 5.18 Hazırlanan %1, %3, %5, %7 ve % 10 SNK ilaveli kompozitlerin kürleme derinliği değerleri

SNK ve modifiye SNK ilavelerinin sadece silika içeren dental kompozitlere kıyasla kürleme derinliği değerini arttırdığı görülmüştür Hazırlanan kompozitlerin kürleme derinliklerinin minumum değer olan 1,5 mm'nin üzerinde olduğu dolayısıyla ISO 4049 standardına uygun değerlere sahip oldukları belirlenmiştir. İstatiksel analiz sonucuna göre;

- Kontrol grubu ile SNK-1, SNK-5, SNK-7, SNK-10 ve SA/SNK-10 grupları hariç diğer tüm gruplar arasında anlamlı bir artış olduğu görülmüştür ($p<0.05$).
- SNK-3 ilaveleri ile elde edilen kürleme derinliği değerleri ile diğer oranlardaki SNK ilaveleri arasında anlamlı bir artış görülmüştür ($p<0.05$).
- Farklı oranlarda ilave edilen MPS/SNK ve APTES/SNK'ler ile hazırlanan dental kompozitlerin kürleme derinliği değerleri arasında anlamlı bir fark görülmemiştir.
- SA/SNK ilaveleri ile elde edilen dental kompozitlerin kürleme derinliği değerleri incelendiğinde SA/SNK-10 ile hazırlanmış dental kompozitlere ait değerler ile SA/SNK-1, SA/SNK-3, SA/SNK-5 ve SA/SNK-7 ile hazırlanan dental kompozitlere ait değerler arasında anlamlı bir azalış olduğu görülmüştür ($p>0.05$).

5.3.2.2 Polimerizasyon Büzülmesi

Polimerizasyon büzülmesi, diş klinisyenlerinin reçine bazlı kompozit restorasyonları yerleştirirken birincil kaygılarından biridir. Polimerizasyon sırasında, monomer moleküllerinin bir polimer ağına dönüştürülmesi, moleküllerin daha yakın bir şekilde paketlenmesiyle sonuçlanarak toplu büzülmeye yol açmaktadır. Sertleşmenin en erken aşamasında çekme maksimum düzeydedir, ancak malzeme hala zayıftır. Muhtemelen sadece zincir oluşumu gerçekleşmekte ve çapraz bağlanma moleküllerin yeni pozisyonlara kaymasına izin verecek şekilde henüz tam reaksiyonda değildir. Daha sonraki aşamada, büzülme azalsa da malzeme mukavemet kazanmaktadır. Bu nedenle dimetakrilat bazlı kompozitlerin polimerizasyonuna her zaman %2 ila %6 aralığında önemli hacimsel büzülme eşlik etmektedir [42]. SNK ve modifiye SNK ilavesi olmadan hazırlanan dental kompozitin polimerizasyon büzülmesi değeri %2,75 olarak elde edilmiştir. Mekanik özellikler incelendiğinde en iyi mekanik dayanım değerlerinin %3 oranında elde edildiği tespit edilmiş ve bu orandaki SNK ve modifiye edilmiş SNK ilavelerine sahip dental kompozitlerde polimerizasyon büzülmesi testi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen değerler Şekil 5.19'de verilmiştir.



Şekil 5.19 Hazırlanan %3 SNK ilaveli kompozitlerin polimerizasyon büzülmesi değerleri

Elde edilen polimerizasyon büzülmesi oranları incelendiğinde en düşük değere sahip olan kompozitin MPS/SNK-3 (%2,62) ile üretilen dental kompozitler olduğu

görülmüştür. Ardından sırasıyla APTES/SNK-3 (%2,69), SNK-3 (%2,72) ve SA/SNK-3 (%2,74) ilaveleri ile elde edilen dental kompozitlerin polimerizasyon büzülmesi değerleri gelmektedir. Sonuçlar incelendiğinde beklenildiği gibi artan mikrosertlik ile polimerizasyon büzülmesinin azaldığı görülmüştür. Sonuçlar muadil ticari ürünler Admira (%2,10) ve Durafil (%2,4) ile kıyaslandığında polimerizasyon büzülmesi için benzer değerlerin elde edildiği tespit edilmiştir.

6
SONUÇ VE ÖNERİLER

Mevcut tez çalışmasının amacı; toksik olmayan, biyouyumlu ve yüksek mekanik özelliklere sahip selüloz nano kristaller ile silika içeren kompozit dolguların mekanik özelliklerini iyileştirmek ve klinik beklentiye uygun metakrilat bazlı dental kompozitleri üretmektir. Selüloz nano kristaller ile polimer matris arasındaki uyumun iyileştirilmesi için MPS, SA ve APTES üç bağlayıcı ajanı kullanılarak yüzey modifikasyon işlemi yapılmış ve modifiye edilen SNK yapıların karakteristik özellikleri çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile belirlenmiştir. Hedeflenen özellikler doğrultusunda elde edilen SNK yapılar belirlenen polimer matrise ilave edilerek dental kompozitler hazırlanmış, hazırlanan dental kompozitlerin eğme ve basma dayanımı, kürleme derinliği, sertlik ve polimerizasyon büzülmesi gibi özellikleri standart mekanik ve fiziksel testler ile belirlenmiştir.

Destekleyici faz yapılarına ait karakterizasyon çalışmalarının sonuçları incelendiğinde, farklı ajanlar ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilen SNK yapıların farklı özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir. Yüzeyi modifiye edilmiş olan SNK yapıların bağlayıcı ajanlar ile arasında oluşan kimyasal bağlanma ve SNK yüzeyinde gerçekleşen kimyasal değişiklikler FT-IR ve XPS analizleri ile belirlenmiştir. Farklı ajanlar ile modifiye edilmiş SNK yapıların termal kararlılığı TGA/DTG analizi ile değerlendirilmiştir. Yüzeyi MPS ile modifiye edilmiş SNK yapıların hem ilk termal bozunma sıcaklığında hem de maksimum bozunma hızında bir artış sağladığı görülmüştür. Kimyasal modifikasyonun SNK'nin kristalliği üzerindeki etkisi XRD analizi ile incelenmiş ve SA ile modifikasyon sonucu oluşan termal kararlılıktaki olumsuz etki XRD sonuçları ile de desteklenmiştir. SNK, APTES-SNK, MPS-SNK ve MPS-SNK numunelerinin temas açısı değerleri; SA ve MPS ile modifiye edilen SNK yüzeylerinin hidrofobik özelliğinin arttığını göstermiştir.

SNK ve modifiye SNK yapılar ile hazırlanan dental kompozit dolguların karakterizasyon çalışmalarına ait sonuçlar incelendiğinde; kompozitlerin

kürlenme derinliklerinin minumum değer 1,5 mm'nin üzerinde olduğu dolayısıyla ISO 4049 standardında istenen değerleri sağladıkları belirlenmiştir. XRD analizi ile doğrulanan düşük kristallik nedeniyle SA-SNK ilavelerinin eğme dayanımı değeri üzerinde anlamlı bir etkiye sahip olmadığı ve en yüksek eğme dayanım değerine MPS/SNK-3 dental kompozit numunesinin sahip olduğu görülmüştür. Standart kapsamında Tip 2 (ClassII) dental kompozitlerden beklenen minimum 50 MPa eğme dayanım değerini MPS-SNK ve APTES-SNK ilavelerinin karşıladığı tespit edilmiştir. Kompozitlerin basma dayanımı değerleri, sadece silika içeren standart numuneye kıyasla basma dayanımının arttığını göstermiştir. Ayrıca SNK ve modifiye SNK oranının artmasıyla oluşan aglomerasyon sonucu basma daynanımının azaldığı görülmüştür. Kompozitlerin Vickers sertliği değerleri, sadece silika içeren standart numuneye kıyasla sertliğin arttığını göstermiştir. En yüksek kristallik oranına sahip APTES-SNK numunesinde sertlik değerinin yüksek değerlerde olmaması, APTES-SNK ilavelerinin organik matris içerisinde homojen bir şekilde dağılmaması ile ilişkilendirilmiştir. En düşük kristallik oranına sahip SA-SNK içeren kompozitlerin ise düşük sertlik değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Buna ek olarak artan sertlik ile polimerizasyon büzülmesinin azaldığı tespit edilmiştir. Hazırlanan kompozitlere uygulanan mekanik ve fiziksel testler Oneway-ANOVA ile istatiksel olarak değerlendirilmiştir. SNK ve modifiye SNK ilavesi, basma ve sertlik değerleri üzerinde anlamlı bir değişim göstermemiştir. Diğer yandan kompozitin eğme dayanımı ve kürlenme derinliği, SNK ve modifiye SNK ilavesinden önemli derecede etkilenmiştir. Kontrol grubu ile kıyaslandığında ağırlıkça %3 MPS ile modifiye edilmiş SNK içeren kompozitlerin en yüksek eğme dayanımı ve kürlenme değerleri gösterdiği belirlenmiştir. MPS/SNK-3 ilavesi ile hazırlanmış kompozitler; 66.30 MPa eğma dayanımı, 143.1 MPa basma dayanımı, 44.9 HV sertlik ve %2.75 polimerizasyon büzülmesi değerleri ile dental kompozitten beklenen mekanik ve fiziksel özelliklere en yakın değerleri sağlamışlardır. Tez kapsamında kullanılan MPS yüzey modifikasyon ajanının organik matrisle aynı fonksiyonel gruba sahip olmasının, organik matris-destekleyici faz arayüzeyinin bağlanmasında daha etkili olduğu görülmüştür.

KAYNAKÇA

[1] K. Y. Al-ahdal, “An Evaluation of Handling and Physico - Mechanical Properties of Resin-Composite Materials,” 2015.

[2] K. Baroudi and J. C. Rodrigues, “Flowable resin composites: A systematic review and clinical considerations,” *J. Clin. Diagnostic Res.*, vol. 9, no. 6, pp. ZE18–ZE24, 2015, doi: 10.7860/JCDR/2015/12294.6129.

[3] M. Robles-Moreno, D. Nathanson, and Y. Fan, “Polymerization shrinkage stress of light curing dental composites,” vol. 10168912, p. 67, 2016.

[4] F. Lutz and R. W. Phillips, “A classification and evaluation of composite resin systems,” *J. Prosthet. Dent.*, vol. 50, no. 4, pp. 480–488, 1983, doi: 10.1016/0022-3913(83)90566-8.

[5] D. Composites, “Evaluation of Synergic Potential of rGO / SiO 2 as Hybrid Filler for BisGMA / TEGDMA,” 2020.

[6] S. H. Xu, J. Gu, Y. F. Luo, and D. M. Jia, “Effects of partial replacement of silica with surface modified nanocrystalline cellulose on properties of natural rubber nanocomposites,” *Express Polym. Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 14–25, 2012, doi: 10.3144/expresspolymlett.2012.3.

[7] J. Yang and O. Dahl, “Master ’ s Programme in Chemical , Biochemical and Materials Engineering Major in Biomass refining Master ’ s thesis for the degree of Master of Science in Technology submitted for,” 2017.

[8] X. Xu, F. Liu, L. Jiang, J. Y. Zhu, D. Haagenson, and D. P. Wiesenborn, “Cellulose nanocrystals vs. Cellulose nanofibrils: A comparative study on their microstructures and effects as polymer reinforcing agents,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 8, pp. 2999–3009, 2013, doi: 10.1021/am302624t.

[9] N. Lin, “Cellulose nanocrystals : surface modification and advanced materials Cellulose Nanocrystals : Surface Modification and Advanced Materials,” 2016.

[10] V. Lindqvist, “preparation and characterization of a nanocellulose reinforced light-polymerized methacrylate-based dental adhesive Master´s Programme in Chemical, Biochemical and Materials Engineering Major in Fiber and Polymer Engineering,” pp. 1–79, 2019.

[11] K. Yadav and S. Prakash, “Dental Caries: A Microbiological Approach,” *J. Clin. Infect. Dis. Pract.*, vol. 02, no. 01, 2017, doi: 10.4172/2476-213x.1000118.

[12] D. Health, “Ağız ve Diş Sağlığında Hasta Algısı ve Kamu Ağız ve Diş Sağlığı Hizmetlerinin Hasta Bakış Açısı ile Değerlendirilmesi,” vol. 30, no. 2, pp. 123–139, 2020.

[13] K. Yadav and S. Prakash, “Dental Caries: A Review,” no. August, 2016, doi: 10.15272/ajbps.v6i53.773.

[14] P. E. Petersen, D. Bourgeois, H. Ogawa, S. Estupinan-Day, and C. Ndiaye, “The global burden of oral diseases and risks to oral health,” *Bull. World Health Organ.*, vol. 83, no. 9, pp. 661–669, 2005, doi: /S0042-96862005000900011.

[15] D. H. Oh, X. Chen, E. B. M. Daliri, N. Kim, J. R. Kim, and D. Yoo, “Microbial etiology and prevention of dental caries: Exploiting natural products to inhibit cariogenic biofilms,” *Pathogens*, vol. 9, no. 7, pp. 1–15, 2020, doi: 10.3390/pathogens9070569.

[16] O. Bader *et al.*, “The KEX2 gene of Candida glabrata is required for cell surface integrity,” *Mol. Microbiol.*, vol. 41, no. 6, pp. 1431–1444, 2001, doi: 10.1046/j.1365-2958.2001.02614.x.

[17] O. H. Policy and S. Analysis, “Türkiye’de Ağız Diş Sağlığı Politikası: Mevcut Durum Analizi,” *Hacettepe Sağlık İdaresi Derg.*, vol. 21, no. 4, pp. 789–805, 2018.

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

[19] J. D. B. Featherstone, “The science and practice of caries prevention,” *J. Am.*

Dent. Assoc., vol. 131, no. 7, pp. 887–899, 2000, doi: 10.14219/jada.archive.2000.0307.

[20] P. G. Lamont, R.J. ve Egland, “Dental Caries, Y.-W.T.S.L.P. Schwartzman Molecular Medical Microbiology (Second Edition). Boston: Academic Press, 945-955,” 2015, p. Chapter 52.

[21] E. A. A. Neel *et al.*, “Demineralization–remineralization dynamics in teeth and bone,” *Int. J. Nanomedicine*, vol. 11, pp. 4743–4763, 2016, doi: 10.2147/IJN.S107624.

[22] J. Cunha-Cruz *et al.*, “Salivary characteristics and dental caries: Evidence from general dental practices,” *J. Am. Dent. Assoc.*, vol. 144, no. 5, pp. e31–e40, 2013, doi: 10.14219/jada.archive.2013.0159.

[23] A. Baik, N. Alamoudi, A. El-Housseiny, and A. Altuwirqi, “Fluoride varnishes for preventing occlusal dental caries: A review,” *Dent. J.*, vol. 9, no. 6, pp. 1–15, 2021, doi: 10.3390/dj9060064.

[24] S. Mulligan, G. Kakonyi, K. Moharamzadeh, S. F. Thornton, and N. Martin, “The environmental impact of dental amalgam and resin-based composite materials,” *Br. Dent. J.*, vol. 224, no. 7, pp. 542–548, 2018, doi: 10.1038/sj.bdj.2018.229.

[25] D. Board and O. F. California, “Dental Board Of California - The Facts About Fillings,” 2019.

[26] U. Lohbauer, “Dental glass ionomer cements as permanent filling materials? -Properties, limitations and future trends,” *Materials (Basel).*, vol. 3, no. 1, pp. 76–96, 2010, doi: 10.3390/ma3010076.

[27] D. Xie, W. A. Brantley, B. M. Culbertson, and G. Wang, “Mechanical properties and microstructures of glass-ionomer cements,” *Dent. Mater.*, vol. 16, no. 2, pp. 129–138, 2000, doi: 10.1016/S0109-5641(99)00093-7.

[28] Carel Leon D, “Advances in Glass-Ionomer Cements,” *J. Appl. oral Sci.*, vol. 14, pp. 3–9, 2006.

[29] C. Adapted and R. Scales, “An Investigation Into the,” *Educ. Psychol. Meas.*,

vol. 70, no. September 2007, pp. 393–400, 2006.

[30] N. B. Cramer, J. W. Stansbury, and C. N. Bowman, “Recent advances and developments in composite dental restorative materials,” *J. Dent. Res.*, vol. 90, no. 4, pp. 402–416, 2011, doi: 10.1177/0022034510381263.

[31] B. M. Maran *et al.*, “Nanofilled/nanohybrid and hybrid resin-based composite in patients with direct restorations in posterior teeth: A systematic review and meta-analysis,” *J. Dent.*, vol. 99, no. May, p. 103407, 2020, doi: 10.1016/j.jdent.2020.103407.

[32] E. G. Mota, L. Hörlle, H. M. Oshima, and L. M. Hirakata, “Evaluation of inorganic particles of composite resins with nanofiller content.,” *Stomatologija*, vol. 14, no. 4, pp. 103–107, 2012.

[33] J. J. Kruzic, J. A. Arsecularatne, C. B. Tanaka, M. J. Hoffman, and P. F. Cesar, “Recent advances in understanding the fatigue and wear behavior of dental composites and ceramics,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 88, no. August, pp. 504–533, 2018, doi: 10.1016/j.jmbbm.2018.08.008.

[34] D. Fortin and M. A. Vargas, “The spectrum of composites: New techniques and materials,” *J. Am. Dent. Assoc.*, vol. 131, no. 6 SUPPL., pp. 26S-30S, 2000, doi: 10.14219/jada.archive.2000.0399.

[35] A. Hervás-García, M. A. Martínez-Lozano, J. Cabanes-Vila, A. Barjau-Escribano, and P. Fos-Galve, “Composite resins. A review of the materials and clinical indications.,” *Med. Oral Patol. Oral Cir. Bucal*, vol. 11, no. 2, pp. 215–220, 2006.

[36] É. T. G. Cavalheiro, G. Bannach, C. C. Cavalheiro, And L. Calixto, “Thermoanalytical Study Of Monomers: Bisgma, Bisema, Tegdma, Udma,” *Brazilian J. Therm. Anal.*, Vol. 4, No. 1–2, P. 28, 2015, Doi: 10.18362/Bjta.V4.I1-2.81.

[37] K. L. Van Landuyt *et al.*, “Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives,” *Biomaterials*, vol. 28, no. 26, pp. 3757–3785, 2007, doi: 10.1016/j.biomaterials.2007.04.044.

[38] V. E. S. Gajewski, C. S. Pfeifer, N. R. G. Fróes-Salgado, L. C. C. Boaro, and

R. R. Braga, “Monomers used in resin composites: Degree of conversion, mechanical properties and water sorption/solubility,” *Braz. Dent. J.*, vol. 23, no. 5, pp. 508–514, 2012, doi: 10.1590/S0103-64402012000500007.

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

[40] A. Aydinoğlu, “Biyomimetik yöntemle yeni nesil dental restoratif malzemelerin üretimi.” 2016 .

[41] X. Li *et al.*, “Resin composites reinforced by nanoscaled fibers or tubes for dental regeneration,” *Biomed Res. Int.*, vol. 2014, 2014, doi: 10.1155/2014/542958.

[42] L. Giachetti, D. S. Russo, C. Bambi, and R. Grandini, “A review of polymerization shrinkage stress: Current techniques for posterior direct resin restorations,” *J. Contemp. Dent. Pract.*, vol. 7, no. 4, pp. 079–088, 2006, doi: 10.5005/jcdp-7-4-79.

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

[44] J. Liu *et al.*, “The Development of Filler Morphology in Dental Resin Composites: A Review,” *Materials (Basel).*, vol. 14, no. 19, p. 5612, 2021, doi: 10.3390/ma14195612.

[45] H. H. K. Xu, J. B. Quinn, D. T. Smith, A. A. Giuseppetti, and F. C. Eichmiller, “Effects of different whiskers on the reinforcement of dental resin composites,” *Dent. Mater.*, vol. 19, no. 5, pp. 359–367, 2003, doi: 10.1016/S0109-5641(02)00078-7.

[46] P. Amiri, Z. Talebi, D. Semnani, R. Bagheri, and H. Fashandi, “Improved performance of Bis-GMA dental composites reinforced with surface-modified PAN nanofibers,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 32, no. 7, pp. 1–8, 2021, doi: 10.1007/s10856-021-06557-z.

[47] A. M. Alhenaki, E. A. Attar, A. Alshahrani, I. Farooq, F. Vohra, and T. Abduljabbar, “Dentin bond integrity of filled and unfilled resin adhesive enhanced with silica nanoparticles—an sem, edx, micro-raman, ftir and micro-tensile bond strength study,” *Polymers (Basel).*, vol. 13, no. 7, 2021, doi: 10.3390/polym13071093.

[48] A. K. Nikolaidis, E. A. Koulaouzidou, C. Gogos, and D. S. Achilias, “Synthesis of novel dental nanocomposite resins by incorporating polymerizable, quaternary ammonium silane-modified silica nanoparticles,” *Polymers (Basel).*, vol. 13, no. 11, 2021, doi: 10.3390/polym13111682.

[49] G. Siqueira, J. Bras, and A. Dufresne, “Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications,” *Polymers (Basel).*, vol. 2, no. 4, pp. 728–765, 2010, doi: 10.3390/polym2040728.

[50] C. Zhou and Q. Wu, “Recent Development in Applications of Cellulose Nanocrystals for Advanced Polymer-Based Nanocomposites by Novel Fabrication Strategies,” *Nanocrystals - Synth. Charact. Appl.*, 2012, doi: 10.5772/48727.

[51] N. M. Julkapli and S. Bagheri, “Progress on nanocrystalline cellulose biocomposites,” *React. Funct. Polym.*, vol. 112, pp. 9–21, 2017, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2016.12.013.

[52] B. Thomas *et al.*, “Nanocellulose, a Versatile Green Platform: From Biosources to Materials and Their Applications,” *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 24, pp. 11575–11625, 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00627.

[53] N. Lin and A. Dufresne, “Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect,” *Eur. Polym. J.*, vol. 59, pp. 302–325, 2014, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2014.07.025.

[54] Y. Habibi, L. A. Lucia, and O. J. Rojas, “Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 6, pp. 3479–3500, 2010, doi: 10.1021/cr900339w.

[55] C. Miao and W. Y. Hamad, “Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: A critical review,” *Cellulose*, vol. 20, no. 5, pp. 2221–2262,

2013, doi: 10.1007/s10570-013-0007-3.

[56] D. Klemm *et al.*, “Nanocelluloses: A new family of nature-based materials,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 24, pp. 5438–5466, 2011, doi: 10.1002/anie.201001273.

[57] W. P. Flauzino Neto *et al.*, “Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with high aspect ratio cellulose nanocrystals isolated from soy hulls,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 153, pp. 143–152, 2016, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.07.073.

[58] R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, and J. Youngblood, *Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites*, vol. 40, no. 7. 2011.

[59] X. Bao, S. K. Garoushi, F. Liu, L. L. J. Lassila, P. K. Vallittu, and J. He, “Enhancing Mechanical Properties of Glass Ionomer Cements with Basalt Fibers,” *Silicon*, vol. 12, no. 8, pp. 1975–1983, 2020, doi: 10.1007/s12633-019-00312-4.

[60] R. Menezes-Silva, F. V. Pereira, M. H. Santos, J. A. Soares, S. M. C. S. Soares, and J. L. De Miranda, “Biocompatibility of a new dental glass ionomer cement with cellulose microfibers and cellulose nanocrystals,” *Braz. Dent. J.*, vol. 28, no. 2, pp. 172–178, 2017, doi: 10.1590/0103-6440201701059.

[61] M. Peresin, “A mini-review on properties of nanocrystalline cellulose and its potential applications,” *Rev. Investig. Apl.*, vol. 7, no. 2, pp. 58–73, 2013.

[62] N. Follain, S. Belbekhouche, J. Bras, G. Siqueira, S. Marais, and A. Dufresne, “Water transport properties of bio-nanocomposites reinforced by Luffa cylindrica cellulose nanocrystals,” *J. Memb. Sci.*, vol. 427, pp. 218–229, 2013, doi: 10.1016/j.memsci.2012.09.048.

[63] F. Dalmas, L. Chazeau, C. Gauthier, J. Y. Cavaillé, and R. Dendievel, “Large deformation mechanical behavior of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites,” *Polymer (Guildf).*, vol. 47, no. 8, pp. 2802–2812, 2006, doi: 10.1016/j.polymer.2006.02.014.

[64] A. Ilyas Rushdana, M. Sapuan Salit, M. Lamin Sanyang, and M. Ridzwan

Ishak, “Nanocrystalline Cellulose As Reinforcement For Polymeric Matrix Nanocomposites And Its Potential Applications: A Review,” *Curr. Anal. Chem.*, vol. 13, no. January 2018, 2017, doi: 10.2174/1573411013666171003155624.

[65] K. Littunen, U. Hippi, T. Saarinen, and J. Seppälä, “Network formation of nanofibrillated cellulose in solution blended poly(methyl methacrylate) composites,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 91, no. 1, pp. 183–190, 2013, doi: 10.1016/j.carbpol.2012.08.032.

[66] S. Rebouillat and F. Pla, “State of the Art Manufacturing and Engineering of Nanocellulose: A Review of Available Data and Industrial Applications,” *J. Biomater. Nanobiotechnol.*, vol. 04, no. 02, pp. 165–188, 2013, doi: 10.4236/jbnb.2013.42022.

[67] P. G. Gan, S. T. Sam, M. F. bin Abdullah, and M. F. Omar, “Thermal properties of nanocellulose-reinforced composites: A review,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 11, 2020, doi: 10.1002/app.48544.

[68] J. G. Leprince, W. M. Palin, M. A. Hadis, J. Devaux, and G. Leloup, “Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency,” *Dent. Mater.*, vol. 29, no. 2, pp. 139–156, 2013, doi: 10.1016/j.dental.2012.11.005.

[69] W. F. Schroeder and C. I. Vallo, “Effect of different photoinitiator systems on conversion profiles of a model unfilled light-cured resin,” *Dent. Mater.*, vol. 23, no. 10, pp. 1313–1321, 2007, doi: 10.1016/j.dental.2006.11.010.

[70] Y. Imai, Y. Kadoma, K. Kojima, T. Akimoto, K. Ikakura, and T. Ohta, “Importance of Polymerization Initiator Systems and Interfacial Initiation of Polymerization in Adhesive Bonding of Resin to Dentin,” *J. Dent. Res.*, vol. 70, no. 7, pp. 1088–1091, 1991, doi: 10.1177/00220345910700071401.

[71] W. Y. Tseng *et al.*, “Monomer conversion and cytotoxicity of dental composites irradiated with different modes of photoactivated curing,” *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 83, no. 1, pp. 85–90, 2007, doi: 10.1002/jbm.b.30769.

[72] T. Atsumi, M. Ishihara, Y. Kadoma, K. Tonosaki, and S. Fujisawa, “Comparative radical production and cytotoxicity induced by camphorquinone and 9-fluorenone against human pulp fibroblasts,” *J. Oral Rehabil.*, vol. 31, no. 12, pp. 1155–1164, 2004, doi: 10.1111/j.1365-2842.2004.01357.x.

[73] L. Song, Q. Ye, X. Ge, A. Misra, and P. Spencer, “Tris(trimethylsilyl)silane as a co-initiator for dental adhesive: Photo-polymerization kinetics and dynamic mechanical property,” *Dent. Mater.*, vol. 32, no. 1, pp. 102–113, 2016, doi: 10.1016/j.dental.2015.10.013.

[74] K. Ikemura and T. Endo, “A review of our development of dental adhesives - Effects of radical polymerization initiators and adhesive monomers on adhesion,” *Dent. Mater. J.*, vol. 29, no. 2, pp. 109–121, 2010, doi: 10.4012/dmj.2009-057.

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

[76] S. Klapdohr and N. Moszner, “New inorganic components for dental filling composites,” *Monatshefte fur Chemie*, vol. 136, no. 1, pp. 21–45, 2005, doi: 10.1007/s00706-004-0254-y.

[77] T. A. Xavier, N. R. De Godoy Fróes-Salgado, M. M. Meier, and R. R. Braga, “Influence of silane content and filler distribution on chemical-mechanical properties of resin composites,” *Braz. Oral Res.*, vol. 29, no. 1, pp. 1–8, 2015, doi: 10.1590/1807-3107BOR-2015.vol29.0072.

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

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

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

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

[82] H. Sciences, “Effects Of Self-Healing Microcapsules On Dental Resin Composites Khaled Abid Althaqafi School Of Medical Sciences Division Of Dentistry Abstract,” 2019.

[83] A. Dufresne, “Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial,” *Materials Today*, vol. 16, no. 6. Elsevier B.V., pp. 220–227, 2013, doi: 10.1016/j.mattod.2013.06.004.

[84] R. M. Sheltami, H. Kargarzadeh, and I. Abdullah, “Effects of silane surface treatment of cellulose nanocrystals on the tensile properties of cellulose-polyvinyl chloride nanocomposite,” *Sains Malaysiana*, vol. 44, no. 6, pp. 801–810, 2015, doi: 10.17576/jsm-2015-4406-05.

[85] H. Khanjanzadeh *et al.*, “Surface chemical functionalization of cellulose nanocrystals by 3-aminopropyltriethoxysilane,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 106, pp. 1288–1296, 2018, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.08.136.

[86] G. Fotie, S. Limbo, and L. Piergiovanni, “Manufacturing of food packaging based on nanocellulose: Current advances and challenges,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 9, pp. 1–26, 2020, doi: 10.3390/nano10091726.

[87] S. Domenek, N. Belgacem, and J. Bras, “Green Process for Chemical Functionalization of Nanocellulose with Carboxylic Acids,” 2014.

[88] Q. Chen, Y. Shi, G. Chen, and M. Cai, “Enhanced mechanical and hydrophobic properties of composite cassava starch films with stearic acid modified MCC (microcrystalline cellulose)/SNK (nanocellulose) as strength agent,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 142, pp. 846–854, 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.10.024.

[89] M. He, M. Xu, and L. Zhang, “Controllable stearic acid crystal induced high hydrophobicity on cellulose film surface,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 3, pp. 585–591, 2013, doi: 10.1021/am3026536.

[90] A. P. P. Fugolin and C. S. Pfeifer, “New Resins for Dental Composites,” *J. Dent. Res.*, vol. 96, no. 10, pp. 1085–1091, 2017, doi: 10.1177/0022034517720658.

[91] L. C. C. Boaro, F. Gonalves, T. C. Guimarães, J. L. Ferracane, A. Versluis, and R. R. Braga, “Polymerization stress, shrinkage and elastic modulus of current low-shrinkage restorative composites,” *Dent. Mater.*, vol. 26, no. 12, pp. 1144–1150, 2010, doi: 10.1016/j.dental.2010.08.003.

[92] Y. Delaviz, Y. Finer, and J. P. Santerre, “Biodegradation of resin composites and adhesives by oral bacteria and saliva: A rationale for new material designs that consider the clinical environment and treatment challenges,” *Dent. Mater.*, vol. 30, no. 1, pp. 16–32, 2014, doi: 10.1016/j.dental.2013.08.201.

[93] N. Moszner and U. Salz, “New developments of polymeric dental composites,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 26, no. 4, pp. 535–576, 2001, doi: 10.1016/S0079-6700(01)00005-3.

[94] H. Y. Park, C. J. Kloxin, A. S. Abuelyaman, J. D. Oxman, and C. N. Bowman, “Novel dental restorative materials having low polymerization shrinkage stress via stress relaxation by addition-fragmentation chain transfer,” *Dent. Mater.*, vol. 28, no. 11, pp. 1113–1119, 2012, doi: 10.1016/j.dental.2012.06.012.

[95] C. E. Diesendruck, N. R. Sottos, J. S. Moore, and S. R. White, “Biomimetic Self-Healing,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, no. 36, pp. 10428–10447, 2015, doi: 10.1002/anie.201500484.

[96] A. Hajlane, H. Kaddami, and R. Joffe, “Chemical modification of regenerated cellulose fibres by cellulose nano-crystals: Towards hierarchical structure for structural composites reinforcement,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 100, pp. 41–50, 2017, doi: 10.1016/j.indcrop.2017.02.006.

[97] Q. Yu, W. Yang, Q. Wang, W. Dong, M. Du, and P. Ma, “Functionalization of cellulose nanocrystals with γ-MPS and its effect on the adhesive behavior of acrylic pressure sensitive adhesives,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 217Yu, Q., no. November 2018, pp. 168–177, 2019, doi: 10.1016/j.carbpol.2019.04.049.

[98] S. P. Bangar *et al.*, “Surface modifications of cellulose nanocrystals: Processes, properties, and applications,” *Food Hydrocoll.*, vol. 130, no. March, p. 107689, 2022, doi: 10.1016/j.foodhyd.2022.107689.

[99] F. Elfakhri, R. Alkahtani, C. Li, and J. Khaliq, “Influence of filler characteristics on the performance of dental composites: A comprehensive review,” *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 19, pp. 27280–27294, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.06.314.

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

[101] J. Lu *et al.*, “Evalution of surface activity of hydrophobic modified nanocrystalline cellulose,” *Cellulose*, vol. 27, no. 16, pp. 9299–9309, 2020, doi: 10.1007/s10570-020-03415-z.

[102] R. M. Neves, H. L. Ornaghi, A. J. Zattera, and S. C. Amico, “The influence of silane surface modification on microcrystalline cellulose characteristics,” *Carbohydr.Polym.*,vol.230,p.115595,2020,doi:10.1016/j.carbpol.2019.115595.

[103] H. Zhang, J. Lu, J. Lang, N. Wang, X. Wang, and P. Lan, “Preparation and thermostability of hydrophobic modified nanocrystalline cellulose,” *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, vol. 36, no. 1, pp. 157–165, 2021, doi: 10.1515/npprj-2020-0048.

[104] Y. Yin *et al.*, “Synergy of silane and polyacrylate treatments to prepare thermally stable and hydrophobic cellulose nanocrystals,” *Chem. Lett.*, vol. 47, no. 10, pp. 1272–1275, 2018, doi: 10.1246/cl.180559.

[105] X. Tian, M. Wu, Z. Wang, J. Zhang, and P. Lu, “A high-stable soybean-oil-based epoxy acrylate emulsion stabilized by silanized nanocrystalline

cellulose as a sustainable paper coating for enhanced water vapor barrier," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 610, pp. 1043–1056, 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2021.11.149.

[106] M. Jonoobi, A. Ashori, and V. Siracusa, "Characterization and properties of polyethersulfone/ modified cellulose nanocrystals nanocomposite membranes," *Polym. Test.*, vol. 76, no. February, pp. 333–339, 2019, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.03.039.

[107] H. Zhanga, S. Songb, Y. Shec, Q. Langd, and J. Pue, "Modification of SNK for improving the wetting property with polyurethane," *Adv. Mater. Res.*, vol.528,pp.164–167 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.528.164.

[108] N. Ilie *et al.*, "Academy of Dental Materials guidance—Resin composites: Part I—Mechanical properties," *Dent. Mater.*, vol. 33, no. 8, pp. 880–894, 2017, doi: 10.1016/j.dental.2017.04.013.

[109] K. Roy, A. Pongwisuthiruchte, S. Chandra Debnath, and P. Potiyaraj, "Application of cellulose as green filler for the development of sustainable rubber technology," *Curr. Res. Green Sustain. Chem.*, vol. 4, no. April, p. 100140, 2021, doi: 10.1016/j.crgsc.2021.100140.

[110] R. M. Silva, F. V. Pereira, F. A. P. Mota, E. Watanabe, S. M. C. S. Soares, and M. H. Santos, "Dental glass ionomer cement reinforced by cellulose microfibers and cellulose nanocrystals," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 58, pp. 389–395, 2016, doi: 10.1016/j.msec.2015.08.041.

[111] A. Skapska, Z. Komorek, M. Cierech, and E. Mierzwinska-Nastalska, "Comparison of Mechanical Properties of a Self-Adhesive Composite Cement and a Heated Composite Material," *Polymers (Basel).*, vol. 14, no. 13, pp. 1–11, 2022, doi: 10.3390/polym14132686.

[112] A. A. Alrahlah, "Physical, mechanical and surface properties of dental resin-composites," *Fac. Med. Hum. Sci.*, p. 169, 2013.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Yavuz M., Aydinoğlu A., Hazar A.B., "Investigation of the Effects of Silica and Cellulose Nanocrystal (CNC) Additives on the Mechanical Properties of Dental Composites", XI. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi, Afyon, Aralık 2022.

Projeler

1. **PROJE ADI:** Nano Kristalin Selüloz (NCC) İlavesinin Dental Kompozitlerin Mekanik Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi

PROJE TÜRÜ: Tez Projesi, Yüksek Lisans

PROJE KODU: FYL-2021-4598

PROJE EKİBİ: Prof.Dr. Afife Binnaz HAZAR, Merve YAVUZ