

**EPOKSİ-FONKSİYONELLİ SİLİKAT İÇERİKLİ POLİMER
NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF EPOXY-
FUNCTIONAL SILICATE-CONTAINING POLYMER
NANOCOMPOSITES**

KÜBRA ŞERİFE YÜKSEL

PROF. DR. MURAT ŞEN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2015

**EPOKSI-FONKSİYONELLİ SİLİKAT İÇERİKLİ POLİMER
NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF EPOXY-
FUNCTIONAL SILICATE-CONTAINING POLYMER
NANOCOMPOSITES**

KÜBRA ŞERİFE YÜKSEL

PROF. DR. MURAT ŞEN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2015

KÜBRA ŞERİFE YÜKSEL'in hazırladığı 'Epoksi-fonksiyonelli silikat içerikli polimer nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu' adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Murat ŞEN

Danışman

.....

Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

Üye

.....

Doç. Dr. Hatice KAPLAN CAN

Üye

.....

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

SEVGİLİ AİLEME,

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

29/06/2015

KÜBRA ŞERİFE YÜKSEL

ÖZET

EPOKSİ-FONKSİYONELLİ SİLİKAT İÇERİKLİ POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Kübra Şerife YÜKSEL

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Murat ŞEN

Haziran 2015, 72 sayfa

İnsan sağlığı açısından büyük önem taşıyan diş tedavi malzemelerinin araştırılması ve geliştirmesi konularında çok çeşitli akademik ve ticari çalışmalar ve dolayısıyla çok çeşitli diş tedavi malzemeleri/yapıştırıcıları (adesivler) mevcuttur. Ancak genel olarak bu malzemelerin polimerleşme-sonrası hacimsel büzüşme ve yüksek çiğneme kuvvetine karşı yetersiz aşınma dayanıklılıkları gibi eksiklikleri vardır. Daha önce yapılan çalışmalar sonucu hemen hemen hepsi akrilat-temelli olan mevcut malzemelerin polimerleşme büzüşmesi gibi önemli teknik sorunlarının çözümüne yönelik olarak pratik anlamda büyük adımlar atılmış olsa da, hem bilimsel temeli hem de klinik uygulamaları anlamında bu malzeme sistemlerinin fonksiyonel özelliklerinin ve olası birçok sentez ve işlem parametresinin bu özellikler üzerindeki etkilerinin aydınlatılmasına yönelik daha da kapsamlı çalışmaların yapılması ve hatta bu ticari ürünlere alternatif yeni malzemelerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu tez çalışmasında, epoksi fonksiyonelli silikat ve zirkonyum içerikli organik/anorganik polimer nanokompozit malzeme sistemlerinin hazırlanmasında çok çeşitli olan sentez ve işlem parametrelerinin optimizasyonu, elde edilecek ara ürün ve son malzemelerin ayrıntılı karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu malzemeler ileride diş hekimliğinde kullanılabilecek potansiyel malzemeler olduğu için, yapı-özellik ilişkilerinin de ayrıntılı bir biçimde ortaya konmasına çalışılmıştır. Sol-jel sentez yöntemine dayanan yaklaşımlar ve polimerleşme/çapraz bağlanma rejimleri esas alınarak, foton-destekli teknikler kullanılmış, anorganik karakteri silikat ve

zirkonyumdan gelen ve organik matriksi epoksilerden türetilmiş polimerik eter türlerinden ibaret olan polimer nanokompozit sistemler hazırlanmış; elde edilen bu nanokompozitlerin kimyasal, yapısal özellikleri Fourier-Transform İnfrared Spektroskopisi, Parçacık Boyutu Analizörü (Nanosizer), Reometre gibi yöntemlerle karakterize edilmiştir. İleride dış tedavisinde adesiv olarak kullanılması tasarlanan bu malzemelerin potansiyel raf ömürlerini hesaplayabilmek için sentezlenen sol-jel karışımları değişik sürelerde yaşlandırılmış (sol yaşlanması) ve mikro-ve/veya nano-yapılarında meydana gelmesi beklenen kimyasal değişimler spektroskopik ve reolojik olarak incelenmiştir.

Epoksi fonksiyonelli, silikat ve zirkonyum içerikli organik/anorganik polimer nanokompozit malzeme sistemleri (3-Glisidiloksipropil)trimetoksisilan (GDPTMS), Dimetildietoksisilan (DMDEOS), Tetraetil artosilikat (TEOS) ve molce % 0, %25 ve %50 Zirkonyum (IV) n-propoksit ($Zr(OPr^n)_4$) kullanılarak sentezlenmiştir. Bu karışımların zamanla sol yaşlanması ile yapısal özellikleri, viskoziteleri ve tanecik büyüklüklerinde meydana gelen değişiklikler incelenmiş ve Zirkonyum propoksit'in hazırlanan karışımların sol-jel yaşlanmasına olan etkisi ortaya konmuştur.

Çalışmanın bir sonraki aşamasında ise jelleşmeyi hızlandırdığı/artırdığı görülen tris(trimetilsilil) fosfat (TMSP) sisteme eklenmiş ve TMSP varlığında sol-jel reaksiyonlarının zamanla ilerleyişi takip edilmiş, TMSP'in karışımların raf ömrüne etkisi incelenmiştir.

Yapılan tüm bu çalışmaların sonunda Zr içermeyen sistemlerde sol-jel yaşlanma reaksiyonlarının karışımın hazırlanmasından sonra epoksi halka açılması ve kondenzasyon reaksiyonları ile çok hızlı devam ettiği görüşmüştür. Karışındaki Zr oranının artmasıyla reaksiyonların yavaşladığı hatta % 50 oranında Zirkonyum propoksit'in kullanılmış sistemde 30 gün boyunca neredeyse hiç bir kondenzasyon ve polimerizasyon/çapraz bağlanma reaksiyonun gerçekleşmediği görülmüştür. Ancak Zirkonyum propoksit'in organik/anorganik ağ yapıya katılmasının görünür bölge ışığı altında çapraz bağlanma reaksiyonlarının oranı ve hızı üzerinde önemli bir katkısının olmadığı tespit edilmiştir. Karışımların görünür bölge ışığı ile jelleşme oranının ve hızının TMSP kullanılarak, karışımın raf ömrü düşürülmeden arttırılabileceği belirlenmiştir. Yapılan çalışmaların sonunda epoksi fonksiyonelli silikat ve zirkonyum içerikli organik/anorganik polimer nanokompozit malzeme

sistemlerinin jelleşme sürelerinin karışımında kullanılan TMSP, foto hassaslaştırıcı ve hızlandırıcının oranı artırılarak daha da arttırılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Diş tedavi/adesiv malzemeleri; polimer nanokompozitler; sol-jel sentez yöntemi; polimerizasyon; karakterizasyon

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF EPOXY-FUNCTIONAL SILICATE-CONTAINING POLYMER NANOCOMPOSITES

Kübra Şerife YÜKSEL

Superior of Philosophy, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Murat ŞEN

June 2015, 72 pages

There have been a number of academic and commercial studies on research and development of dental restoration materials, which are of great significance as regards the human health, and thus many dental restoration materials/adhesives are currently available. Those commercial materials, majority of which are composed of acrylate-based materials, however, have shortcomings such as polymerization shrinkage, insufficient mastication resistance. While previous efforts have resulted in important advancements as to preventing some of those technical issues (e.g. polymerization shrinkage), it is obvious that much more comprehensive studies need performing to explicate the functional properties of the associated material systems and the influences of various synthesis and process parameters on those properties from the point of view of scientific fundamentals and clinical applications. Further, new alternative materials to those commercial products may be needed developing. In this project work, therefore, it is planned to perform optimization of the synthesis and processing parameters, and detailed characterization of epoxy-functional and silicate- and zirconium-containing organic/inorganic polymer nanocomposites. Since the material systems to be produced will potentially be used in dentistry, effort will be put towards the reliably identifying their structure-property relationship in a detailed manner. A range of

material systems, which have inorganic character resulting from the presence of silicate and zirconium and are composed of epoxy-derived polymeric ether matrix, will be prepared via approaches based on the sol-gel synthesis method, polymerization/crosslinking regimes, and photon-assisted processes. The resultant nanocomposites will be characterized by techniques such as Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, Particle size Analyser (Zetasizer), Rheometry. Future contemplated for use as adhesive dental treatment of these materials potential shelf life of aged synthesized in sol-gel mixtures of different durations to calculate (left aging) and micro and / or nano-structures in the occurrence of the expected chemical shifts spectroscopic and examined rheological.

Epoxy functionally enhanced, silicates and zirconium-containing organic/inorganic polymer nanocomposite material systems, (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GDPTMS) Dimetildietoksisil the (DMDEOS), tetraethyl ortosilikat (TEOS) and contain from 0%, 25% and 50% zirconium (IV) n-propoxide ($Zr(OPr^n)_4$) were synthesized. Structural properties of these mixtures with the left aging time, to examine the changes in viscosity and particle size and zirconium propoxide has demonstrated the impact of the aging of the sol-gel mixture is prepared.

In the next stage of the study to accelerate the gelling/increase is seen tris (trimethylsilyl) phosphate (TMSP) is added to the system and the TMSP presence in the sol-gel reaction has been tracking progress over time, the impact on the shelf life of TMSP the mixtures.

At the end of all this work done after preparation of the mixture of sol-gel reaction in the system does not contain Zr has the opinion that aging very quickly continued with the opening of the epoxy ring and condensation reactions. Have slowed with increasing Zr ratio in the reaction mix even 50% zirconium propoxide is used in the system 30 days in length hardly any condensation and polymerization/cross-linking reaction has been shown to happen. However, zirconium propoxide organic/inorganic network in the light of the visible region of the joining structure has been found to be a significant contribution on the rate and speed of the cross-linking reaction. The mixture of the gelling rate and speed by using TMSP visible light, shelf life of the mixture was determined to be enhanced without decreasing. At the end of the study made of silicate and zirconium-containing epoxy functionally enhanced organic/inorganic nanocomposite polymer materials used in the mixture of the

gelation time of the system TMSP, photo-sensitizing and it has concluded that increasing the proportion of the accelerator is increased.

Keywords: Dental restoration/adhesive materials; polymer nanocomposites; sol-gel synthesis method; polymerization; characterization

TEŞEKKÜR

Öncelikle çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen, fikirleri ile her zaman bana yol gösteren ve her konuda destek olan değerli hocam Prof. Dr. Murat Şen'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan ve beni yönlendiren Dr. Mehmet Çopuroğlu'na teşekkür ederim.

Değerli önerileri ve yönlendirmeleri için Prof. Dr. Olgun Güven'e; çalışmalarımın her aşamasında bana yardımcı olan Tuğçe Ovalıoğlu, Ali Eren Atıcı, Ayşe Bakar Atıcı, Ufuk Yıldız, Hande Hayrabolulu'ya, ayrıca yardımları ve arkadaşlıkları için Polimer ve Radyasyon Bilimi Araştırma Grubundaki tüm öğretim üyesi ve araştırmacılara teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında gerekli olan kimyasalların bir bölümü Hacettepe Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenen 014 T03 604 001 - 555 no'lu proje kapsamında temin edilmiştir. Proje ve tez çalışmalarımın başarıyla tamamlanması için her türlü desteği sağladığı için Hacettepe Üniversitesi Rektörlüğü'ne, ve Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine ve tüm çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, tez çalışmalarım sırasında 114Z560 no'lu proje ile, kullandığım temel laboratuvar cihazlarının ve kimyasalların alımına destek verdiği için, bursiyeri olarak, çalışmalarımı tamamlamama imkan sağladığı için Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'a da teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatımın her aşamasında yanımda olan ve her zaman beni destekleyen, bu günlere gelmemi sağlayan canımdan çok sevdiğim anne ve babama, tüm fedakarlıkları, sonsuz sabır ve anlayışları için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ETİK	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELER.....	viii
ŞEKİLLER	ixii
KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1. Sol-Jel Tekniği.....	3
2.1.1. Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Bileşenler	8
2.1.1.1. Metal Alkoksitler	8
2.1.1.2. Katalizörler	8
2.1.1.3. Alkoller.....	8
2.1.2. Sol-Jel Oluşumu	8
2.1.3. Epoksi-Fonksiyonelli Polimerlerin Sol-jel Tekniği ile Hazırlanması	9
2.1.3.1. Epoksi Reçinesi.....	9
2.1.3.2. Kürleştirici.....	9
2.2. Polimer Nanokompozitler	9
2.2.1. İnorganik-Organik Ağ Yapılı Nanokompozitler.....	12
2.2.2. Diş Tedavi Malzemelerinde Kullanılan Kimyasallar	19
2.2.2.1. Amalgam	19
2.2.2.2. Kompozit Reçine	20
3. DENEYSEL KISIM	21
3.1. Kimyasallar	21
3.2. Kompozit Sistemlerin Hazırlanması.....	23
3.3. Kullanılan Kimyasalların Hacimce Oranları	23
3.4. Çalışılacak Başlangıç Maddeleri Kompozisyonları	25
3.5. Sentez Kaplarının Hazırlanması	29
3.6. Malzeme Karakterizasyonu	29

3.6.1. FT-IR Analizleri.....	30
3.6.2. Tanecik Boyutu Analizleri	30
3.6.3. Reolojik Analizler	31
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	33
4.1. Kompozit Sistemlerin Hazırlanması.....	33
4.2. Sol-Jel Karışımlarının Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi.....	34
4.2.1. FT-IR Analizleri.....	34
4.2.4. Görünür Bölge Işığıyla Jelleşme Çalışmaları.....	44
4.2.2. Reolojik analizler	49
4.2.3. Parçacık Boyutu Analizleri.....	54
5. SONUÇLAR	62
KAYNAKÇA.....	65

ÇİZELGELER

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasalların hacimce oranları	32
Çizelge 3.2. Karışımlarda kullanılan alkoksi silikatların mol oranları (Mevcut aşamada metal olarak Zr kullanılmıştır.).....	25
Çizelge 4.1. Zr0 örneğine ait pik alan oranları ($A_1=Si-O-Si$, $A_2=Epoksi$ grubu, $A_3=Si-CH_3$)	40
Çizelge 4.2. Zr5 örneğine ait pik alan oranları ($A_1=Si-O-Zr$, $A_2=Epoksi$ grubu, $A_3=Si-CH_3$)	41
Çizelge 4.3. Zr8 örneğine ait pik alan oranları ($A_1=Si-O-Zr$, $A_2=Epoksi$ grubu, $A_3=Si-CH_3$)	43
Çizelge 4.4. ZrP-2 örneğine ait pik alan oranları ($A_1=Si-O-Zr$, $A_2=Si-O-Si$, $A_3=Si-CH_3$)	48

ŞEKİLLER

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1.	Çeşitli sol- jel türevli ürünlerin şematik gösterimi [9, 27]..... 5
Şekil 2.2.	Hidroliz (1) ve Kondenzasyon (2a ve 2b) reaksiyonları 6
Şekil 2.3.	Sol-jel kaplama işlem aşamaları..... 7
Şekil 2.4.	Sığır çenesinin kurutulmuş hali. 16
Şekil 2.5.	Sığır çenesinden ayrılmış bazı örnek dişler..... 16
Şekil 2.6.	Yüzeyleri düzleştirilmiş bazı örnek dişler (a), ve porselen diskler (b). 17
Şekil 2.7.	Kullanılan akrilik reçine kimyasalları ve üzerinde bu çalışmada üretilmiş olan bir adesiv ile yapıştırılmış bir porselen disk bulunan ve akrilik kalıp içine gömülmüş örnek bir diş. (Açık turkuaz renkli madde silikon içeren bir diş kalıptır.)..... 18
Şekil 3.1.	Çalışmada kullanılan başlangıç maddelerinin kimyasal formülleri... 21
Şekil 3.2.	Zr0 karışımı için takip edilen sentez basamakları..... 26
Şekil 3.3.	Zr5 ve Zr8 karışımları için takip edilen sentez basamakları..... 27
Şekil 3.4.	TMSP kullanılarak gerçekleştirilen sentez çalışmasının akış şeması..... 28
Şekil 3.5.	Görünür bölge tabancası..... 29
Şekil 3.6.	FT-IR Spektroskopisi..... 30
Şekil 3.7.	Parçacık Boyutu Analizörü 31
Şekil 3.8.	Reometre Cihazı 32
Şekil 4.1.	(3-Glisidiloksipropil)trimetoksisilan (GDPTMS) bileşiğinin FT-IR spektrumu 34
Şekil 4.2.	(3-Glisidiloksipropil)trimetoksisilan (GDPTMS) bileşiğinin FT-IR spektrumunun parmak izi bölgesi 35
Şekil 4.3.	Dimetildietoksisilan (DMDEOS) bileşiğinin FT-IR spektrumu 36
Şekil 4.4.	Dimetildietoksisilan (DMDEOS) bileşiğinin FT-IR spektrumunun parmak izi bölgesi..... 36
Şekil 4.5.	Tetraetil ortosilikat (TEOS) bileşiğinin FT-IR spektrumu..... 37

Şekil 4.6.	Tetraetil ortosilikat (TEOS) bileşiğinin FT-IR spektrumunun parmak izi bölgesi	37
Şekil 4.7.	Triarilsülfonyum hekzafloroantimonat tuzu (başlatıcı) bileşiğinin FT-IR spektrumu	38
Şekil 4.8.	Triarilsülfonyum hekzafloroantimonat tuzu (başlatıcı) bileşiğinin FT-IR spektrumunun parmak izi bölgesi	38
Şekil 4.9.	Zr0 örneğinin sol yaşlanması ile FT-IR spektrumundaki değişimin parmak izi bölgesinin incelenmesi	39
Şekil 4.10.	Zr5 örneğinin sol yaşlanması ile FT-IR spektrumundaki değişimin parmak izi bölgesinin incelenmesi	41
Şekil 4.11.	Zr8 örneğinin sol yaşlanması ile FT-IR spektrumundaki değişimin parmak izi bölgesinin incelenmesi	43
Şekil 4.12.	Zr5 örneğine ait dönüşüm grafiği	45
Şekil 4.13.	Zr8 örneğine ait dönüşüm grafiği	45
Şekil 4.14.	ZrP-2 örneğine ait dönüşüm grafiği	47
Şekil 4.15.	ZrP-2 örneğinin sol yaşlanması ile FT-IR spektrumundaki değişimin parmak izi bölgesinin incelenmesi	48
Şekil 4.16.	Zr0 örneğinin kaymaya karşı viskozite grafiği	49
Şekil 4.17.	Zr5 örneğinin kaymaya karşı viskozite grafiği	50
Şekil 4.18.	Zr8 örneğinin kaymaya karşı viskozite grafiği	50
Şekil 4.19.	Yaşlanmamış Zr0 ve 22 gün yaşlanmış Zr0, Zr5 ve Zr8 örneklerinin kayma hızı ile viskozitesinin değişimi	51
Şekil 4.20.	Zr-P2 örneğinin kaymaya karşı viskozite grafiği	52
Şekil 4.21.	TMSP içeren ve içermeyen sol-jel karışımlarının kaymaya karşı viskozite grafiklerinin karşılaştırılması ((a): Zr-5 (b): Zr-P2)	53
Şekil 4.22.	Zr0 bileşiğinin sayıca boyut dağılımı	54
Şekil 4.23.	Zr0 bileşiğinin hacimce boyut dağılımı	54
Şekil 4.24.	Zr5 bileşiğinin sayıca boyut dağılımı	55
Şekil 4.25.	Zr5 bileşiğinin hacimce boyut dağılımı	56
Şekil 4.26.	Zr8 bileşiğinin sayıca boyut dağılımındaki değişim	56
Şekil 4.27.	Zr8 bileşiğinin hacimce boyut dağılımındaki değişim	57
Şekil 4.28.	Zr0, Zr5 ve Zr8 bileşiklerinin sayıca boyut dağılımı grafiklerinin karşılaştırılması	58

Şekil 4.29.	Zr ₀ , Zr ₅ ve Zr ₈ bileşiklerinin hacimce boyut dağılımlarının karşılaştırılması	59
Şekil 4.30.	Zr-P2 bileşiğinin sayıca boyut dağılımı	60
Şekil 4.31.	Zr-P2 bileşiğinin hacimce boyut dağılımı	61

KISALTMALAR

ATR	Attenuated Total Reflectance
Bis-GMA	Bisfenol A-glisidil metakrilat
DMDEOS	Dimetildietoksisilan
FT-IR	Fourier-Transform Infrared Spektrometresi
GDPTMS	(3-Glisidiloksipropil)trimetoksisilan
HCl	Hidroklorik asit
IPA	İzopropilalkol
KBr	Potasyumbromür
MAA	Metakrilik asit
TEOS	Tetraetil ortosilikat
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
Ti	Titanyum
TMSP	Tris(trimetilsilil) fosfat
UV	Ultra viyole
Zr	Zirkonyum
Zr(OPr ⁿ) ₄	Zirkonium (IV) n-propoksit
ZrO ₂	Zirkonyumdioksit

1. GİRİŞ

Hem akademik hem de ticari açıdan büyük önem taşıyan diş tedavi malzemelerinin araştırılması ve geliştirmesi konuları uzun zamandan beri ilgi çekmektedir. İdeal bir diş tedavi malzemesinden beklenen en önemli unsurlar, yüksek fiziksel kuvvet, biyouyumluluk, estetik ve kolay şekillenebiliyor olma özellikleridir. Diş tedavi malzemeleri normalde direkt ve endirekt olarak sınıflandırılır [1]. Örneğin, direkt dolgular, amalgam, kompozit (reçine), cam iyonomer ve reçine-modifiye cam iyonomer dolgularını kapsar. Bunlardan amalgam (% 43 ile % 54 oranında cıva içermek üzere, iki ya da daha fazla metalin karışımı), en eski ve en yaygın olarak kullanılanıdır [1-3]. Ancak, amalgamdan salınan düşük miktardaki cıva buharı ile ilgili endişe ve tartışmalar halen sürmektedir [3]. Amalgamın metalik renginden kaynaklanan estetik olmayan bir görüntüsü vardır ve zaman içinde korozyona uğrayarak kararabilir. Ayrıca, zaman içinde genişlemesi yüzünden dişin kırılmasına da neden olabilir. Üstelik, amalgamın yerleştirilmesi bir kısım sağlıklı diş yapısının uzaklaştırılmasını da gerektirir.

Kompozit reçineler estetik ve kolay şekillenebiliyor olmaları ve sağlıklı diş yapısının aynı ölçüde uzaklaştırılmasını gerektirmemelerinden dolayı, amalgamlara yönelik iyi bir alternatif olduklarını ortaya koymuşlardır [4, 5]. Kompozitler şunlardan oluşur: tipik olarak ya *bisfenol A-glisidil metakrilat* (Bis-GMA) monomer/oligomerlerinden ya da daha düşük bir sıklıkla üretan monomer/oligomerlerinden türetilmiş bir organik matriks; bir birleştirici malzeme; ve bir de silikon dioksit gibi bir anorganik doldurucu malzeme. Organik ağ yapı, monomer/oligomerin foto- veya termo-katalitik polimerleşmesi ile oluşur. Anorganik bileşenler ise aşınma dayanıklılığını sağlar. Mevcut kompozit reçinelerin eksiklikleri ise, polimerleşme-sonrası hacimsel büzüşme ve yüksek çiğneme kuvvetine karşı yetersiz aşınma dayanıklılıklarıdır [6, 7]. Polimerleşme büzüşmesinin nedeni, mevcut kompozit reçinelerin hemen hemen hepsinin metakrilat-bazlı monomer/oligomer kullanmasıdır ve bu da, kompozit dolgu içinde büzüşme stresine ve çevredeki diş yapılarında deformasyona yol açar ve diş mikro sızmaya karşı zayıf kılar ve ikincil çürüklerin oluşumu olasılığını artırır. Daha önce, ticari Bis-GMA-bazlı kompozit reçinelerde ~ % 2 kadar düşük bir polimerleşme büzüşmesi (çapraz bağlama işleminden 30 dk. sonra) gözlenmiş olsa da [7],

büzüşmenin daha da aşağıya çekilmesi gerekmektedir. Bis-GMA-bazlı kompozit reçinelerin bir diğer dezavantajı da bisfenol-A içerikleridir, ki bu madde hastanın sağlığı üzerinde zararlı etkilere yol açabilir [1].

Büyük çabalara rağmen, modern malzeme sistemlerinin hiçbirisi kompozit reçine ve diş yapısı arasında güvenilir ve sürekli bir bağlanma gerçekleştirememektedir. Bu da zayıf marjinal adaptasyona, operasyon sonrası acıya ve tekrar eden çürüklere yol açmaktadır. Ayrıca, bu malzemelerin geliştirilmesi kapsamında, başlıca, başlangıç mekanizmaları ve doldurucu malzeme teknolojileri üzerine eğilinmiştir; reçine monomer bileşeni neredeyse değişmeden kalmıştır. Yani, ticari kompozitlerin büyük çoğunluğu, Bis-GMA veya onun varyasyonlarından oluşan monomer sistemlerini içermektedirler [6]. İstenen özelliklere sahip bir diş dolgu malzemesi arayışı rekabetçi ortamda dünya çapında artarak sürerken, bu alanda yapılacak herhangi bir ilerleme ticari uygulamalar açısından yeni fırsatlar doğuracaktır.

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Polimer Kimyası Ana Bilim Dalı ve TÜBİTAK arasında yürütülen 'Epoksi-fonksiyonelli silikat içerikli polimer nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu' başlıklı TÜBİTAK projesi çerçevesinde hazırlanan bu tezde, diş tedavi malzemelerinde gözlenen yukarıda bahsedilen problemlerin ortadan kaldırılması ve mevcut diş tedavi malzemelerinden daha üstün özelliklerde (*3-glisidiloxipropil*)trimetoksisilan (*GDPTMS*), *tetraetilortosilikat* (*TEOS*), *dimetildietoksisilan* (*DMDEOS*) gibi silan bileşikleri içeren Zr ile güçlendirilmiş ve polimerleşme fonksiyonelliğine sahip (epoksi bazlı) başlangıç maddelerinden üretilen yeni nanokompozit malzeme sistemlerinin hazırlanması ve ileride diş tedavisinde adesiv olarak kullanılması tasarlanan bu malzemelerin potansiyel raf ömürlerini hesaplayabilmek için sol yaşlanması sonunda mikro-ve/veya nano-yapılarında meydana gelmesi beklenen kimyasal değişimlerin spektroskopik ve reolojik olarak incelenmesi hedeflenmiştir.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Sol-Jel Tekniği

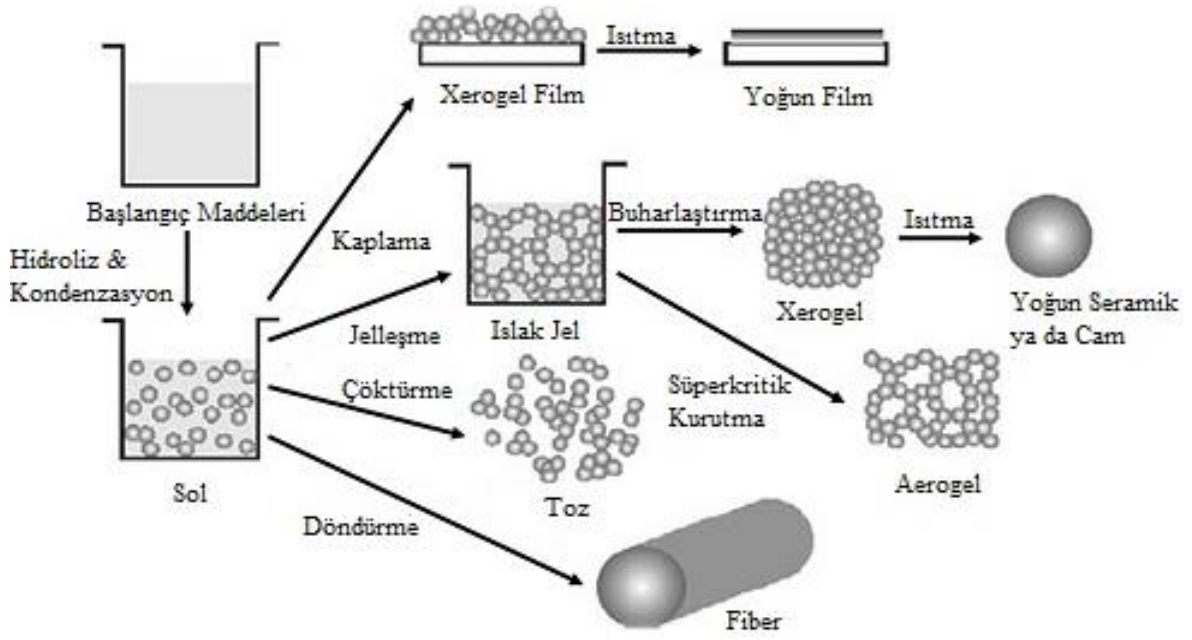
Sol- jel prosesi yumuşak kimya olarak da isimlendirilen, bir sol veya jeli kullanarak geleneksel yöntemlerden daha düşük sıcaklıklarda, çözültiden katı bir malzemenin hazırlanması temeline dayanmaktadır [8-10]. 1970' lerde monolitik inorganik jellerin, yüksek sıcaklıkta erime yöntemi kullanılmadan, düşük sıcaklıklarda oluşturulması ve camlara dönüştürülmesi, bu konuya olan ilgiyi tekrar gündeme getirmiştir [11]. Varlığı 1800' lere kadar uzanan sol- jel teknolojisi, inorganik polimerlerin ve organik-inorganik hibrit malzemelerin sentezinde çok yönlü bir yaklaşım getirmektedir [12]. Bu yöntem sayesinde, istenilen özelliklere sahip homojen inorganik malzemeler, inorganik camlara dönüşüm için gerekli olan yüksek erime sıcaklığına ihtiyaç duyulmaksızın, oda sıcaklığında sentezlenebilmektedirler [11,13,14]. Sol- jel yönteminin genellikle oda sıcaklığında gerçekteşebilmesi ve farklı Şekil, boyut ve formatlarda ürünlerin elde edilebilmesi, bu teknolojinin farklı bilimsel ve mühendislik alanlarında uygulama alanını artırmıştır [12,15,16]. Genel olarak, sol- jel yöntemi uygun bir çözücü içinde, katalizörlü veya katalizörsüz ortamda, ön başlatıcının hidroliz ve kondenzasyonunu içermektedir [13,17]. Sol-jel prosesi laboratuvar Őartlarında iyi uygulanabilen bir metottur, bu yöntemin büyük ölçekli üretimler amacıyla kullanımı yaygınlaşmaktadır [18]. Sol- jel metodu şu temel basamaklardan oluşur:

- 1- Ön başlatıcının hidrolizi
- 2- Sol- jel aktif türlerinin alkol ya da su kondenzasyonu
- 3- Jelleşme
- 4- Yaşlanma
- 5- Kurutma
- 6- Yüksek sıcaklık işlemi

Sol- jel yönteminin içerdii kimyasal reaksiyonlar, uygun dizaynın yapılması, kararlı fazın üretimi için başlangıç materyalinden son materyale kadar tüm süreçte kontrole imkân verdiği için önemi büyüktür [12].

Sol- jel prosesi sıvı bir “sol” fazdan katı bir “jel” faza sol bileşiminin geçişini içermektedir [19]. İnorganik sol ve jeller, sıvı bir ortamda çözülmüş kimyasal bileşiklerden sentezle direkt üretilmektedirler [18,20]. İnorganik sol ya da jelde bir metal (M) katyonu bulunduran reaktant, kimyasal ön başlatıcı olarak isimlendirilir. Sol-jel yöntemindeki reaksiyonlar sol içindeki yoğun kolloidal taneciklerin kontrollü dağılımının ya da onların jel içerisinde kompakt forma getirilmesinin kontrolünü de sağlamaktadırlar [18].

Sol, bir alkoksit ön başlatıcının su, bir eş-çözücü ve asit ya da baz katalizör ile oda sıcaklığında karışımından oluşan ilk yapıya verilen isimdir [20-24]. Sol oluşumunda katı parçacıklar, sıvının sardığı moleküllerden daha yoğun olmalı, fakat sıvı içerisinde yayılmayı sağlayan kuvvetlerden daha küçük kuvvette olmalı, makroskopik olarak belirgin atomları içermelidirler. Sol- jel prosesinde kolloidal, kolloidal soldeki partiküller 2 nm ve 0,2 µm arasındaki boyutlarda olmalıdır şeklinde tanımlanmaktadır. Soller parçacıkların etkileşimi ile tanımlanırlar. Parçacık- çözücü etkileşimi zayıf ise “liyofobik” (çözücü sevmeyen) sol, kuvvetli ise “liyofilik” (çözücü seven) sol olarak isimlendirilir [18]. Sıvı bileşen içeren, yoğun, sıvı ve katı dağılıma sahip olan, gözenekli ve 3- boyutlu yapıya jel denir. Tüm soller jel olmayabilirler. En küçük çözücü parçacıkları ve çözünen parçacıklar arasında bağ kurulması jel oluşumu için en önemli parametredir. Jel sıvı bağları ile sıvı ortamının birleşmesiyle oluşan akıcı olmayan ortam ile oluşur [18]. Solün oluşumu, sol- jel yönteminde ilk aşamadır. Sıvı içinde katı partiküllerin kolloidal bir süspansiyonu sol olarak tanımlanır [25]. Hidroliz-kondenzasyon reaksiyonları sırasında gerçekleşen peptizasyon olayı, çökeltilerin bir çözücü yardımıyla dağılması olarak tanımlanabilir. Peptizasyon sonucunda sol yapı oluşmaktadır. Hidroliz-kondenzasyon reaksiyonları solün viskozitesini jel yapı oluşuncaya kadar düşürmektedir. Sonrasında sol üzerinde yoğunlaşma reaksiyonları oluşur [11,18]. Jelleşme işlemi ise parçalı kümelerde polimer veya partiküllerin topaklaşması ile başlar, kümeler bir yere kadar birbirlerinin içine geçerler. Ve son ağ yapıyı oluşturmak üzere birbirlerine bağlanırlar [21,25]. Polimerizasyon boyutu, polimerik moleküllerin çapraz bağlantıları uzadığında bütün çözelti katılaştır ve çapraz yapı meydana gelir (Şekil 2.1.) [11,18].



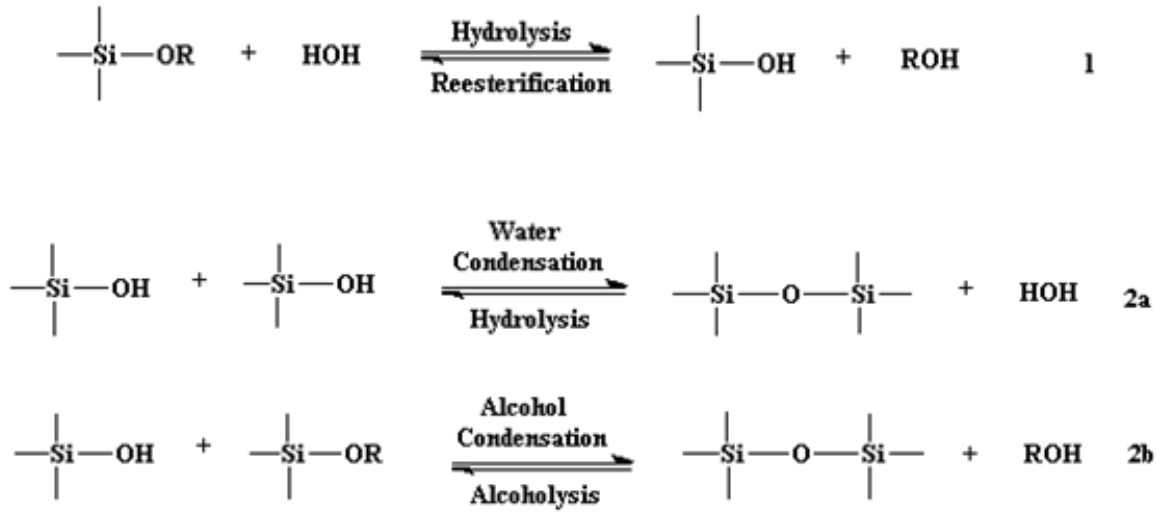
Şekil 2.1. Çeşitli sol- jel türevli ürünlerin şematik gösterimi [9, 27]

Jel ısıtılmasıyla su, organik çözücüler gibi maddeler uzaklaştırılabilir [11,18]. Bu jelin çatlak oluşumuna imkân vermeksizin kurutulması, sol-jel prosesinin en önemli adımıdır. Jel, kurutma aşamasında çözücü fazlalığının giderilmesiyle büzülür ve kuru jel olarak adlandırılan yüksek gözeneklilik içeren katı meydana gelir [11,18,26]. Tasarlanan materyale bu ısıl işlemler sayesinde ulaşılır. Bu aşamada jel miktarında büyük bir azalma olur [11,18].

Sol- jel prosesi, olağanüstü ılımlı koşullarda meydana gelebilen bir prosestir [28]. Bu yüzden yöntem, fiberler, filmler, monolitler ve partiküller gibi farklı boyut, şekil ve biçimlerde ürün elde etmekte kullanılabilir [21,29]. Sol- jel teknolojisi, katalizörler [30-32], kimyasal sensörler [33,34], membranlar [35-38], fiberler [39,40], optik sensörler [41], fotokromik uygulamalar [42] ve katı hal elektrokimyasal cihazlar [20,43] için yeni materyallerin geliştirilmesinde ve seramik endüstrisi [11], nükleer endüstrisi [11] ve elektronik endüstrisi [44,45] gibi çeşitli uygulama alanları bulmuştur.

Sol-jel yöntemindeki kimyasal reaksiyonların anlaşılması, istenilen yüzey tabakanın üretimi ve uygun tasarımında, başlangıç malzemeden son ürüne kadar tüm sürecin kontrolüne imkân verdiğiinden büyük öneme sahiptir [12,46]. Sol-jel yönteminde önce, başlangıç malzemelerinin homojen çözeltileri hazırlanmaktadır. Sonra, alkoksit su eklenmesi-karıştırılmasıyla hidroliz işlemi gerçekleşmektedir. Çözelti

pH' ı 7' den farklı ise, hidroliz reaksiyonu önemli ölçüde hızlandırılmış bir şekilde ilerler. Bu nedenle ortama asit veya baz eklenmesi sol-jel prosesini hızlandırmaktadır [14]. Reaksiyon, asidik veya bazik koşullarda alkoksit ön başlatıcılarının hidrolizi ve gözenekli bir jel oluşturabilmek için hidroksillenmiş monomerlerin poli-kondenzasyonu şeklinde ilerlemektedir [15,16]. Bu esnada mekanik anlamda kararlı olmayan ıslak jel meydana gelir. Kuru jel ise ıslak jelin kurutulmasıyla oluşur. Kuru jel kararlı, şeffaf, birçok organik çözücüde-suda çözünmez yapıya sahiptir [14]. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları Şekil 2.2. de gösterildiği biçimde ilerlemektedir:



Şekil 2.2. Hidroliz (1) ve Kondenzasyon (2a ve 2b) reaksiyonları

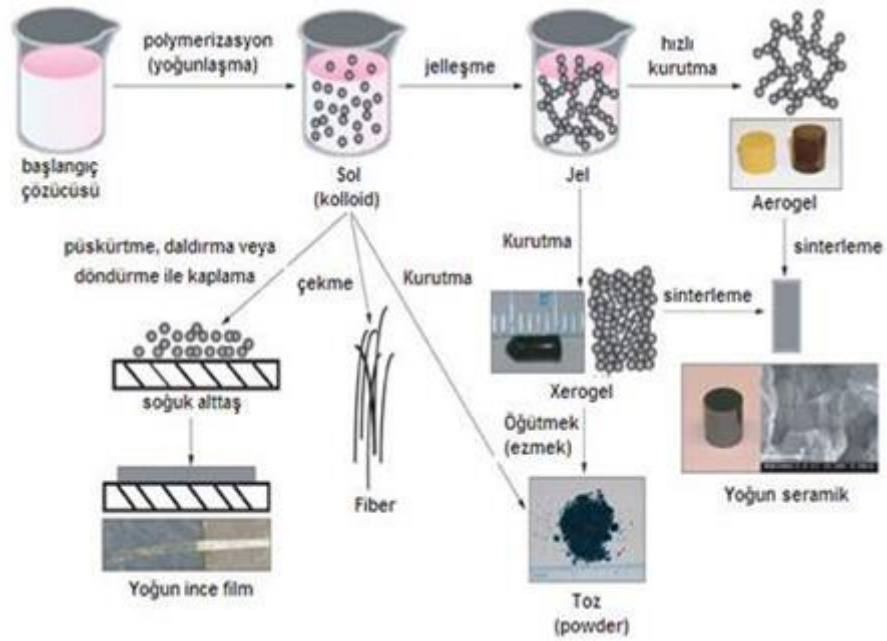
Bu çeşitli yöntemlerin termodinamiği, ayrılan grubun kararlılığı, kısmi yükü, elektrofilik metalin kısmi pozitif yükü, hidrolizde gelen nükleofilin kısmi negatif yükü parametreleriyle belirlenir [26].

Sol- jel yönteminin performans özellikleri:

- Ön başlatıcının doğası ve konsantrasyonu
- Çözücünün türü ve ortamın asiditesi
- Çözücüdeki her türün konsantrasyonu
- Katkıların türü ve konsantrasyonu
- Karışımın yaşlanma zamanı
- Sıcaklık

- Uygulanan ısı işlemler gibi koşullardan önemli ölçüde etkilenir [8,12,18].

Elektrolitler peptizasyonda kullanılan en uygun maddelerdir. Çözeltiye verilen elektrolit gereğinden az ya da çok olursa peptitleşme olmaz. Elektrolit gereğinden fazla verildiğinde, tanecikleri yüksüz bırakarak peptitleşmeyi önlemektedir. Az miktarda elektrolit çözeltiye verildiğinde, bu miktarın verdiği yük yeterli olmayacağı için çökelti durumu devam eder [11,47]. Baz katalizörü ile solde tek tip partiküllerin bir ağını oluşturmak basittir, sonuçta gözenek hacmi de oldukça büyük olur. Baz katalizörü kullanıldığında ise kondenzasyon kinetiği, hidroliz kinetiğinden daha hızlı meydana gelmektedir [25, 48].



Şekil 2.3. Sol-jel kaplama işlem aşamaları

Sol-jel prosesleri, hibrit malzemelerin gündeme gelmesiyle üzerindeki çalışmaları hız kazanmış olup, yaklaşık yirmi yıllık bir geçmişe sahiptir. Günümüzde sol-jel teknolojisi materyal üretimi, moleküler kimya, polimerik yapılar ve biyolojik uygulamaları kapsamaktadır. İstenilen karakteristik özelliklerdeki ürün, ana basamakları verilen sol-jel prosesi kullanılmasıyla, her bir basamaktaki kritik noktalar göz önüne alınarak hedeflenen boyut-ölçekte üretilebilmektedir.

2.1.1. Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Bileşenler

2.1.1.1. Metal Alkoksitler

Metal alkoksitler $M(OR)_x$ şeklindedir. Bu bileşende O oksijeni, M kaplanacak metali, R alkil grubunu, x değerlik durumunu temsil etmektedir. OR grubu sayesinde bu bileşenler, reaksiyon vericidirler ve bu grup değiştirilerek yapılar da değişebilir. [10].

2.1.1.2. Katalizörler

Katalizör hiçbir reaksiyona girmeyen fakat reaksiyon hızını arttıran malzemelere denir. Sol-jel prosesinde asitler ve bazlar, katalizör olarak kullanılabilir. Asetik asit organik asittir, hidroklorik asit inorganik asittir. Amonyum hidroksit ise baz katalizör grubundadır ve yaygın olarak kullanılır [11].

2.1.1.3. Alkoller

Alkoller OH grubu ile bir alkil veya başka bir molekülün birleşmesiyle meydana gelir. Alkoller sol-jel prosesinde başlangıçta kullanılırlar, metal oksitler ile reaksiyona girerler [12].

2.1.2. Sol-Jel Oluşumu

Sol-jel iki tür tepkime sonucunda meydana gelir. Bunlardan birincisi, hidroliz reaksiyonudur. Hidroliz çözülmüş olan M katyonundan bir veya bir kaç tane su molekülü tarafından protonların uzaklaştırılması olarak ifade edilebilir. İkinci reaksiyon çeşidi ise yoğunlaştırma reaksiyonudur. İlk reaksiyonda hidrolize uğramış olan iki malzeme, oksijen köprüsü ile bağlanırlar. Bu durumda reaksiyon ürünleri hidrolize uğrar. Bu ürünler tekrar birleşerek yoğunlaştırma reaksiyonunu gerçekleştirirler. Yoğunlaştırma reaksiyonuyla büyük silikon bazlı moleküller elde edilebilir. Bu olay polimerizasyon olarak tanımlanır [12].

2.1.3. Epoksi-Fonksiyonelli Polimerlerin Sol-jel Tekniği ile Hazırlanması

2.1.3.1. Epoksi Reçinesi

Epoksi reçineleri adını yapısında bulunan epoksi fonksiyonel gruplarından almıştır. Epoksi reçineleri oksijen bağlarına sahip eteri yapısında bulundurur. Ticari epoksi reçineleri alifatik, sikloalifatik ya da aromatik arka bağlar içermektedir [13].

Epoksi reçinelerinin uygulama alanları; yapı malzemeleri, kaplamalar, kompozit malzemeler, havacılık, laminantlar, yapıştırıcılardır [13].

2.1.3.2. Kürleştirici

Epoksi reçineleri sıvı halden sert termoset katı hale geçerek hal değiştirebilirler. Bu sertleşme kimyasal bir katkının (kürleştirici) eklenmesi ile gerçekleşmektedir [16].

Uzun yıllardan beri yapılan çalışmalar sonucunda epoksi reçineleri için çok çeşitli kürleştiriciler geliştirilmiştir. En az reçine kadar kürleştirici seçimi de önemlidir. Reçine sistemi için seçilen kürleştirici ne kadar uygunsa oluşan ürünün performansı da o kadar iyi olur.

2.2. Polimer Nanokompozitler

Polimer nanokompozit, nanometre boyutundaki takviye tanecikler ile polimer matrisin moleküler seviyede olan karışımlarıdır. Polimerler bugüne kadar mineraller, metaller, elyaflar gibi pek çok bileşiklerle takviye edilerek kompozit malzeme oluşturmakta kullanıldılar. Takviye maddelerinin boyutları küçüldükçe yüzey alanlarının artmasıyla oluşan güçlü etkileşim sonucu polimer nanokompozitlerin özellikleri daha çok gelişmiştir. Böylelikle polimer nanokompozitlerin gerilme dayanımı ve sertliği artmış, ısı dayanımı artmış, bariyer özellikleri gelişmiş, maliyeti düşmüş ve modül değerleri artmıştır [18]. Özellikle son yıllarda Si esaslı nanokompozit malzemelere yoğun ilgi olmuştur. Bu konuda yapılan çalışmalar aşağıda ayrıntılarıyla verilmiştir:

Incarnato ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptıkları çalışmada eriyik birleştirme (melt compounding) yöntemi ile sentezlenen üç değişik silikat katkılı, poliamid nanokompozitlerin reolojik davranışları incelemiştir. Bu çalışmada polimer matrisi poliamid 6 ve onun aromatik yapıdaki kopolimeri oluşturulmuştur. Ayrıca kullanılan

kil de organik modifiye (organokil) edilmiş montmorillonittir. Viskoelastik ölçümlerin malzemenin nano boyuttaki yapısına çok duyarlı olduğu saptanmış ve bu ölçümlerin nanokompozit malzemeleri incelemede kullanılmasının uygun olduğunu belirtmişlerdir. Bu aşamada reolojik ölçümler (dinamik frekans taraması, sabit oran taraması) yapılmış ve sonuçlar TEM ölçümleri ile uyumuştur. Çalışmada üç değişik silikat oranı (%3, %6, %9) belirlenmiş ve laboratuvarında çift vidalı karıştırıcıda 50, 80, 100 rpm (dönüş/dakika) dönüş hızlarında ölçüm yapılmıştır. Daha sonra polimerdeki ko-monomerin önemini anlamak için hibritin kil benzerliği ve yapısı incelenmiş ve bütün polimer matrisi olarak poliamid 6 kullanılarak, aynı koşullarda deney ortamı hazırlanmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada kanıtlanan nanokompozitin akış kavis şekli, katmanlı silikatlarının polimer matrisindeki aralanmış (intercalation) ve yapraklanmış (exfoliation) seviyesiyle ilgili olduğudur. 80 rpm dönüş hızından daha yüksek karıştırma hızlarında ve % 6 oranından fazla kil eklenmesi durumunda polimerin davranışı pseudo sıvıdan, pseudo katıya doğru kaymakta olduğunu göstermişlerdir [49].

Lan ve Pinnavaia yaptıkları çalışmalarda camsı geçiş sıcaklığına (T_g) dayanan bisfenol A'nın digilisdil eteri epoksi sistemi uygun modifiye organik silikat eklendiğinde polimerin önemli gelişmeler gösterdiğini ispat etmişlerdir [50]. İç galeri yüzeylerinin iki amaç için kullanıldığı, dökülen nanokompozitler derinlemesine incelendiğinde anlaşılmıştır. Birinci amaç bütün silikat katmanlı nanokompozitlerde geçerli olan iç galeri bölgesini organofilik hale getirme ve katmanlı silikalar arasındaki matris malzemenin araya sokma işlemine izin vermesini sağlamaktır. Bu yüzeyin ikinci özelliği de onyum iyonları ile yüzeyin epoksi polimerizasyon reaksiyonunda katalizör gibi davranmasını gerçekleştirmektir.

Lan ve arkadaşları da yüksek T_g tabakalanmış epoksi nanokompozitleri sentezlemişler ve organik olarak modifiye edilmiş katmanlı silikatlarını katalizör olarak kullanmışlardır. Camsı durumda polimerin gerilim modülü %50 artmış ve ayrıca mukavemeti de %4 artmıştır [50].

Giannelis ve Massersimith yaptıkları çalışmada, yüzeyi katalitik ara yüz olarak kullanmaktansa hidroksi gruplarının, yüzeyde epoksi grupları ile reaksiyona girmesini sağlamış ve bu şekilde polimer matrisinin katmanlı silikatlar ile ilgili olması mümkün olmuştur. Saf epoksi modülü ile yeni modül kıyaslandığında nanokompozit

modülün %58 daha yüksek camsı tabakaya ve %450 daha yüksek elastikiyete sahip olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlar yüksek özellikteki gelişmelerin özellikle elastik malzemelerde gözlemlendiğini göstermiştir [51].

Ganguli ve Vaia yaptıkları çalışmada organik modifiye edilmiş katmanlı silikatları siyanat ester reçinesine dağıtarak siyanat ester nanokompoziti sentezlemişlerdir. Ağırlıkça eklenen %2,5'lik organik silikat katmanı polimerin fiziksel ve termal özelliklerinde büyük gelişmeler sağlamıştır (termal genişleme, Tg, termal stabilite). Polimerin camsı geçiş sıcaklığı 354 °C'den 387 °C'ye çıkmıştır. Katılma oranı ve eğilme modülü % 30 oranında artmıştır [52].

Tolle ve Anderson yaptıkları çalışmada 'in-situ' yöntemi ile elde edilen termoset epoksi nanokompoziti küçük açılı x ışını incelemiş ve tabakalanmış ve aralanmış nanokompozitlerde sıcaklık ve zaman açısından yeni gelişmeler sağlamıştır. İki silikat sisteminin 'exfoliation' süresi proses sıcaklığı artırılarak düşürülmüş ve bu çalışma SAXS yöntemi ile gösterilmiştir. Sıcaklık ayrıca 'exfoliation' derecesini etkilemiştir. Yüksek izotermal sıcaklıklarda 'exfoliation' daha yüksek derecede gerçekleşmiştir. İzotermal olmayan sıcaklıklarda ise, yüksek ısınma oranı 'exfoliation' yapının çabucak gerçekleşmesini sağlamıştır. Ayrıca bu yüksek oran 'exfoliated' yapının gelişiminin yüksek sıcaklıklarda olmasını sağlamıştır [53].

Kornmann, Lindberg ve Berglund'un yaptıkları çalışmada epoksi kil nanokompozit sentezinde kation değişim kapasitesinin önemli olduğu anlaşılmış ve bunun sebebinin, silikat tabakaları arasına girebilen alkil amonyum iyonu sayısının, bu değişime bağlılığı olarak belirlenmiştir. Bu noktada şişen fazın son nanokompozit yapısı için kritik olduğu anlaşılmıştır. Düşük kation değişim kapasiteli montmorillonitin epoksi reçinesinde şişmesi sırasında tabakalanmış yapı oluşturduğu görülmüştür. Örneklerin küreleşme kinetikleri, x ışını kırınımı ve yapısı incelenmiş ve nanokompozit sentezinin küreleşme kinetiği dışında küreleştirici maddenin galerilerdeki dağılım hızının da önemli olduğu anlaşılmıştır [54].

Sur ve arkadaşları 2001 yılında yaptıkları çalışmada polisülfon organokil nanokompozitini bir çözeltide dispersiyon tekniği ile hazırlamış ve bu nanokompozitin X ışını kırınımını, TEM, çekme-gerilme değişimlerini, termogravimetrik analizini ölçmüşlerdir. X ışını kırınımı ve TEM sonuçları silikat katmanlarının tamamen dağılması ile tabakalanmış yapının oluştuğunu göstermiştir.

Diğer ölçüm sonuçları mukavemetin, modülün ve termal stabilitenin arttığını göstermiştir [55].

2.2.1. İnorganik-Organik Ağ Yapılı Nanokompozitler

Yukarıda kompozit malzeme tanımı belirtilmiştir. İnorganik-organik nanokompozitler ya *bisfenol A-glisidil metakrilat* (Bis-GMA) gibi monomer/oligomerlerinden, ya da daha düşük bir sıklıkla üretilen monomer/oligomerlerinden türetilmiş bir organik matriks; bir birleştirici malzeme; ve bir de silikon dioksit gibi bir anorganik doldurucu malzemeden oluşur. Organik ağ yapısı, monomer/oligomerin foto- veya termo-katalitik polimerleşmesi ile oluşur. Anorganik bileşenler ise aşınma dayanıklılığını sağlar. Mevcut kompozit reçinelerin eksiklikleri ise, polimerleşme-sonrası hacimsel büzülme ve yüksek mekanik kuvvetine karşı yetersiz aşınma dayanıklılıklarıdır. İnorganik-organik ağ yapılı nanokompozitler konusunda yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir:

İnorganik-organik ağ yapılı nanokompozitler ile ilgili olarak Pilloud ve Pierson 2004 yılında yaptıkları çalışmada, oksitlenmiş Zr-Si-N nanokompozit kaplamalar içindeki tetragonal zirkonyumun kararlılığını incelemiştir. Zr-Si-N kaplamalar kompozit Zr-Si ajanının reaktif püskürtme yoluyla çelik ve silikon yüzeylerde depolanmışlardır. Kaplamalar 600-750°C sıcaklık aralığında havada oksidize edilmişlerdir. As depolanmış ve oksitlenmiş filmler X-ışını kırınımı, mikro-Raman spektroskopisi, X-ışını foto emisyon spektroskopisi ve optik emisyon spektroskopisi ile karakterize edilmişlerdir. Zr-Si-N kaplamaların oksidasyon davranışları, Zr-N oranları ile karşılaştırılmıştır. 100°C civarında oksidasyon üzerinde Zr-N bazlı kaplamaların Si etkisini % 3-5 oranında artırdığı kanıtlanmıştır. Oksit tabakanın yapısının filmin Si içeriğine önemli derecede bağlı olduğu bulunmuştur. Son olarak, tetragonal yapının kararlılığının oksit tabakasının oluşumunda önemli bir yer tuttuğu bulunmuştur [56].

Pogrebnyak ve Baidak 2012 yılında yaptıkları çalışmada, Zr-Ti-Si-N bazlı sert nanokompozit kaplamanın fiziksel ve mekanik özelliklerini incelemiştir. Zr-Ti-Si-N sert ve süper sert kaplamalar vakum arkı ve yüksek sıcaklık uyarması metodlarıyla farklı kalınlıklarda elde edilmişlerdir. Örnekler 1200°C ye kadar hava ve vakumda ısıtılmışlardır. Yüksek Zr ve Ti içerikli bu filmlerin 1180°C ye kadar termal olarak kararlı oldukları görülmüştür. Bu örnekler üzerinde 180-240 nm kalınlığında ince bir oksit katmanı görülmüştür. Vakumla 1000°C sıcaklık altında,

faz kompozisyonunun değişimi, altıgen kristal kafesi ile silisyum nitrür kristalitler (β -Si₃N₄) ile ve ZrO₂ oksit kristallerin oluşması ile belirlenmiştir. Zr-Ti-N türevli katı maddenin tanecik büyüklüğü 10-12 nm den 25 nm ye kadar değişmiştir. Tanecik büyüklüğünün artması Ti konsantrasyonunda artış göstermiştir. Isıtma işleminde, örneklerin sertliğindeki artış spinodal ayrılmanın bitmiş olduğunu göstermiştir [57].

Stoia ve Barvinschi 2014 yılında sol-jel yöntemiyle hazırlanan Zr-Si nanokompozitlerin yapı ve yüzey karakterizasyonu konusunda çalışmışlardır. Bu çalışmada sol-jel metoduyla hazırlanan farklı bileşimlerde ZrO₂ içeren Zr-Si nanokompozitler sentezlenmiştir. TEOS–Zr(IV)–NO₃, polialkol ve H₂O bazlı sollar başarıyla homojen bir şekilde jelleştirilmiştir. Oda sıcaklığında sentezlenen jeller termal olarak 150°C de işlem görmüşlerdir. Bu sırada organik polialkol ve zirkonyum nitrat arasında bir yer değiştirme reaksiyonu meydana gelmiştir. Bu durum DTA analizleri ve silisyumun gözeneklerindeki Zr nanopartiküllerin yapısı ile kanıtlanmıştır. Örnekler FT-IR spektroskopisi ve termal analiz yöntemi ile karakterize edilmiştir. Bu örnekler daha sonra 500-1200°C arasındaki yüksek sıcaklıklara ısıtılmışlardır. Bu kompozitlerin XRD sonuçları, örnek iğerisindeki ZrO₂ oranının %30 dan %50 ye artırılmasıyla nanokristal tetragonal Zr un tek bir kristalin faz gibi davrandığını kanıtlamıştır. Zr-Si elementel haritası ve SEM sonuçları silisyum matriksi iğerisindeki Zr dağılımının homojen olduğunu kanıtlamıştır [58].

Çopuroğlu ve O'Brien 2006 yılında yaptıkları çalışmada Zr ilave edilmiş epoksi-fonksiyonlu inorganik-organik hibrit malzeme sisteminin ısı kararlılığı üzerinde sentez koşullarının etkisi konusunda çalışmışlardır. İnorganik-organik malzeme sistemi sol-jel metodu ile ve (3-glisidiloksipropil)trimetoksisilan (GDPTMS), Dimetildietoksisilan (DMDEOS), Zirkonium (IV) n-propoksit (Zr(OPrⁿ)₄) kullanılarak hazırlanmıştır. İnce filmlerin termal kararlılığı üzerinde sol yaşlanması, Zr oranı, UV işinlanması gibi parametrelerin etkisi termogravimetrik analiz ile karakterize edilmiştir. Sistemin termal kararlılığındaki değişimde, epoksi gruplarındaki çapraz bağlanmanın ana etken olduğu kanıtlanmıştır. Yapıdaki epoksi gruplarının çapraz bağlanmasında Zr ve UV işinlama parametreleri ana etken olmuştur. Sistemin termal kararlılığı bu iki çapraz bağlanma metodunun uygun kombinasyonu ile ayarlanmıştır [59].

Çopuroğlu ve şen 2011 yılında yaptıkları çalışmada, epoksi fonksiyonlu, organik olarak modifiye edilmiş silikat bazlı malzeme sistemlerinin UV işinla çapraz

bağlanması ve bu çapraz bağlanma üzerinde titanyumun rolü konusunda çalışmışlardır. Epoksi fonksiyonelli organik olarak modifiye edilmiş silikat bazlı malzeme sistemleri, Si-Ti alkoksitler ve sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenmişlerdir. Elde edilen sistem UV radyasyonu ile ışınlanmıştır. Sentez ve işlem parametreleri, sistemin içerdiği Ti oranı, sol yaşlanma süresi, UV ışınlama süresi gibi parametrelerle detaylandırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Ti bazlı ve UV radyasyonu ile ışınlanmış örneklerin mikro yapının değiştirilmesinde önemli olduğunu ve bu iki parametrenin uygun kombinasyonu ile sistemin son özelliklerinin ayarlanabileceğini kanıtlamıştır. Bu çalışma, tarif edilen bu tekniğin arzu edilen özelliklere sahip bu tür bir malzeme elde etmek için yeni bir sentez işlemi geliştirmek için kullanılabileceğini ortaya çıkarmıştır [60].

Çopuroğlu ve Şen 2011 yılında yaptıkları bir diğer çalışmada, diş dolgu/yapıştırma uygulamaları için epoksi fonksiyonelli silikat ve zirkonyum içerikli organik/anorganik polimer nanokompozit-bazlı malzeme sistemlerinin geliştirilmesi konusunda çalışmışlardır. Sol-jel sentez yöntemine dayanan yaklaşımlar ve polimerleşme/çapraz bağlanma rejimleri esas alınarak, ve ısı veya foton-destekli işlemler gibi teknikler kullanılarak, çok çeşitli malzeme sistemleri hazırlanmıştır. Elde edilen malzemelerin fonksiyonel özelliklerinin karakterizasyonu yapılmış, ve optimum sentez/işlem parametreleri, ve dolayısıyla da uygun malzeme sistemleri belirlenmiştir. Üretilen malzemelerin ön-in vitro klinik testleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada diş dolgu/yapıştırma uygulamalarında mevcut alternatiflere potansiyel olarak üstünlük sağlayacak yeni polimer nanokompozit-bazlı malzeme sistemlerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Geliştirilmiş olan malzeme sistemlerinin, bir yandan diş dolgu malzemesi olarak halen kullanımda olan ticari kompozit reçinelere kıyasla düşürülmüş polimerleşme büzüşmesi ve iyileştirilmiş mekanik özellikler gibi geliştirilmiş fonksiyonel özelliklere sahip olması, diğer yandan da estetik ve kolay şekillenebiliyor olma özelliklerini korumaları beklenmiştir. Bu bağlamda, spesifik hedefler araştırmacılar tarafından şu şekilde sıralanmıştır:

1. Sol-jel sentez yöntemine dayanan yaklaşımlar ve polimerleşme/çapraz bağlanma rejimleri esas alınarak ve ısı veya foton-destekli işlemler gibi teknikler kullanılarak, çok çeşitli malzeme sistemleri hazırlanması;

2. Elde edilen malzemelerin fonksiyonel özelliklerinin karakterizasyonunun yapılması, ve optimum sentez/işlem parametreleri, ve dolayısıyla da uygun malzeme sistemlerinin belirlenmesi;
3. Üretilen malzemelerin ön in vitro klinik testlerinin gerçekleştirilmesi ve ileriye yönelik ticari fırsatların değerlendirilmesi.

Bu çalışmada araştırmacılar, ağ yapıyı (hem anorganik hem de organik) oluşturacak olan başlangıç maddeleri seçiminde esas olarak hibrit anorganik-organik malzemeler kullanmışlardır; çünkü bu malzemelerin, bileşenlerinin istenen özelliklerini bir araya getirirerek ve anorganik bileşenlerin polimer matriksi içinde basitçe harmanlanmasına (blend) kıyasla, matriks içindeki nano-bölgelerin kesin kontrolünü ve düzgün dağılımını daha iyi sağlayabileceğini önermişlerdir. Polimerleşebilen/çapraz bağlanabilen fonksiyonel grup içerme opsiyonlu çok-fonksiyonlu alkoksisiyanlar gibi çeşitli başlangıç maddesi/monomer sistemleri kullanılmıştır (örneğin dialkildialkoksisiyanlar, diarildialkoksisiyanlar, fonksiyonelleştirilmiş trialkoksisiyanlar). Epoksi fonksiyonelliği başlıca fonksiyonellik seçimi olmuştur; bunun sebebi sentez/işlem sırasında maruz kalacakları tepkimelerin prensipte çok-düşük veya sıfır polimerleşme büzüşmesi sağlayacak olmasıdır. [6]. Bu çalışmada silisyum içeren başlangıç maddelerinin yanı sıra, üretilen malzemelerin fonksiyonel özelliklerini ayarlayabilmek için, belli bazı geçiş metali/metallerinin alkoksitleri de senteze dahil edilmiştir; bunun sebebi ise bu türlerin de anorganik ağ yapı oluşumunda ve organik polimerleşme tepkimelerinde rol oynamasıdır [61]. Metal veya metallerin seçimi, kendi başlangıç maddelerinin etkinliğine, potansiyel biyouyumluluğuna ve mekanik kuvvetine dayanmıştır. Başlıca metal olarak titanyum seçilmiş ayrıca zirkonyum da değerlendirmeye alınmıştır. Hidroklorik asit, fosforik asit gibi çeşitli hidroliz/kondenzasyon tepkimesi katalizörleri kullanılmış, elde edilen malzeme sistemlerinin özellikleri üzerindeki etkileri kıyaslanarak incelenmiştir. Bu çalışmanın son döneminde sürdürülmekte olan çalışmalar kapsamında elde edilen çeşitli malzeme sistemleri ve gerçek diş örnekleri kullanılarak klinik çalışmalar ve gerekli karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Klinik çalışmaların gerçek diş kullanılarak gerçekleştirilebilmesi için, insan dişi yerine büyükbaş hayvan dişi kullanılmıştır. Bunun başlıca nedenleri, insan ve büyükbaş hayvan dişlerinin küçük fiziksel farklılıklar dışında kimyasal açıdan hemen hemen aynı olması, büyükbaş hayvan dişinin sağlanmasının insaninkine nazaran oldukça kolay olması ve etik açıdan da bir sorun teşkil etmemesidir [62, 63]. Sığır gibi

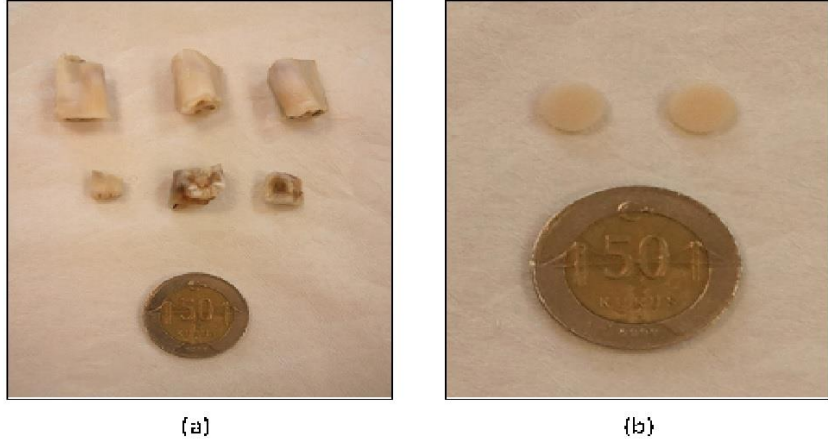
hayvanların dişlerinin diğer bir avantajı ise insanlarınkilere kıyasla oldukça büyük olup daha geniş yüzey alanına sahip olmalarıdır. Mevcut çalışmada kullanılan dişler bir sakatatçıdan alınan bir dana çenesinden elde edilmişlerdir. Bu çene önce bir laboratuvar etüvünde 90-100 °C'de 24 saat süreyle kurutulmuş (Şekil 4), daha sonra da bir bistüri kullanılarak dişleri çevreleyen et dokuları temizlenmiştir. Bu işlemi takiben, standart bir diş hekimi cihazı (motor) kullanılarak dişler çeneden ayrılmış ve çıkarılan dişler saf suda muhafaza edilmişlerdir (Şekil 5). Dişlerin yüzeyleri daha sonra yapışma testlerinde kullanılabilmesi için bir matkabın ucuna bağlı olan uygun bir taşlama aletiyle düzleştirilmiştir (Şekil 6 (a)). Çalışmada üretilen malzeme sistemlerinin yapışma özelliklerinin incelenmesi amacıyla büyükbaş hayvan dişlerine ek olarak feldspatik-tip porselen diskler de kullanılmıştır (Şekil 6 (b)).



Şekil 2.4. Sığır çenesinin kurutulmuş hali.



Şekil 2.5. Sığır çenesinden ayrılmış bazı örnek dişler.



Şekil 2.6. Yüzeyleri düzleştirilmiş bazı örnek dişler (a), ve porselen diskler (b).

Bu disklerin dişe yapıştırılacak olan yüzeyleri bir zımpara yardımıyla düzleştirilmişlerdir. Yüzey alanı küçük olan dişler için bazı diskler bir el-motoru kullanılarak ortadan ikiye (yarım-ay şeklinde) kesilmek suretiyle kullanılmışlardır. Bu diskler düzleştirilmiş diş yüzeyine sentezlenen malzeme sistemleri (adesiv) kullanılarak ve bir fırça malzeme seti içinden çıkan) yardımıyla yapıştırılmışlardır. Yapılan klinik çalışmalarda, aşağıda ayrıntılarıyla değinilen teknikler kullanılmış, görünür-bölge-ışığının uygulanma süresi pratik açıdan uygulanabilirlik durumu göz önüne alınarak daha kısa tutulmuştur. Kullanılan diskler düzleştirilmiş diş yüzeyine şu şekilde yapıştırılmıştır: Sentezlenen malzeme sistemleri (adesiv) bir fırça yardımıyla diş yüzeyine 2-3 katman sürülmüş, her uygulama sonrası bir hava tabancası/kurutucu kullanılarak (~ 5 s boyunca, 10-15 cm uzaklıktan) fazla su/çözücü uzaklaştırılmıştır. Bu aşamadan sonra bazı örnekler (diş ve disk) direkt olarak, bazıları ise görünür-bölge-ışık kaynağı ile ~ 1 dakika boyunca ışılandıktan (hem diş hem de disk yüzeyi) sonra yapıştırılmışlardır. Bütün örnekler daha sonra içinde saf su bulunan kaplara alınmış ve 37 °C'deki bir laboratuvar etüvüne yerleştirilmişlerdir. Yaklaşık 1 gün bu koşullarda bekletilen örneklerden kararlı olanları (diski yüzeyinden ayrılmamış olan dişler) alınıp, gerçekleştirilecek olan karakterizasyon çalışmaları için akrilik reçinelere gömülerek sabitlenmişlerdir [64]. Kullanılan akrilik reçine kimyasalları ve üzerinde bu çalışmada üretilmiş olan bir adesiv ile yapıştırılmış bir porselen disk bulunan ve akrilik kalıp içine gömülmüş örnek bir diş Şekil 7'de gösterilmiştir. (Açık turkuaz renkli madde silikon içeren bir diş kalıptır).



Şekil 2.7. Kullanılan akrilik reçine kimyasalları ve üzerinde bu çalışmada üretilmiş olan bir adesiv ile yapıştırılmış bir porselen disk bulunan ve akrilik kalıp içine gömülmüş örnek bir diş. (Açık turkuaz renkli madde silikon içeren bir diş kalıptır.)

Elde edilen malzemelerin adesiv olarak potansiyel kullanımları açısından büyük önemi olan mekanik özelliklerinin tayinine yönelik olarak kesme-bağ kuvvetini (shear-bond strength) ölçmek amacıyla, görsel değerlendirmelerin yanı sıra, uygun mekanik testler de yapılmıştır. Bu testlerde $0,5 \text{ mm dak}^{-1}$ sabit kafa (cross-head) hızı kullanılmıştır. Kopma sonrası ortaya çıkan yüzey özellikleri ve kopmanın niteliği hakkında genel bir bilgi alabilmek amacıyla da optik mikroskopi çalışmaları yapılmıştır. Yapılan mekanik testler sonrası elde edilen diş ve porselen disklerin kopmanın meydana gelmiş olduğu yüzeylerinin yaklaşık 100 kez büyütülmüş fotoğrafları üst-ışık kaynaklı bir optik mikroskop ve bir de kamera kullanılarak çekilmişlerdir. Bu çalışmalar oda sıcaklığında yapılmıştır [65].

Yukarıda belirtildiği gibi tüm bu çalışmalarda sentez bağlamında, polimerleşme/çapraz bağlanma rejimleri ile birleştirilmiş sol-jel yöntemi temelli yaklaşımlar esas alınmıştır. Sol-jel işlemi, bir çözelti içindeki koloidal parçacık sisteminin (sol), sıvıyla iç içe girmiş düzensiz, dallanmış, sürekli bir ağ yapıya (jel) dönüşümü işlemidir [66, 67]. Bu çalışmada da önce sollar, çeşitli ligandlar tarafından çevrelenmiş bir metal veya yarı metal içeren başlangıç maddelerinden (precursor) hazırlanmıştır. Bu ligandlar organik alkoksitlerdir.

Çopuroğlu ve Şen 2012 yılında yaptıkları çalışmada ise, sol-jel türevli polimer nanokompozit sistemlerin sentez/işlem parametreleri ve özellikleri arasındaki ilişkinin belirlenmesi konusunda çalışmışlardır. Bu çalışmada Ti içeren silikat bazlı epoksi-fonksiyonlu bir polimer, UV kaynaklı epoksi polimerizasyonu içeren sol-jel

yoluyla sentezlenmiştir. Sentez ve işlem kompozitin içerdiği Ti bileşimi, sol yaşlanması, geri soğutucu düzeneği ve UV ışınlama parametreleri ile ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Sol-jel sentezi sırasında geri soğutucu düzeneğinin kullanılmasının son malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesinde önemli bir yere sahip olduğu kanıtlanmıştır. Elde edilen sonuçlar polimer nanokompozit sistemin son özelliklerinin ayarlanması ve mikro yapının değiştirilmesinde etkili olduğunu kanıtlamıştır. Böylece tarif edilen tekniğin, potansiyel olarak bu tür diş restorasyonu gibi belirli uygulamalarda kullanılabileceği, istenen özelliklere sahip bu tür bir malzeme elde etmek için yeni bir sentez işlemi geliştirmek için kullanılabileceği tanımlanmıştır [68].

2.2.2. Diş Tedavi Malzemelerinde Kullanılan Kimyasallar

İdeal bir diş tedavi malzemesinden beklenen en önemli unsurlar, yüksek fiziksel kuvvet, biyouyumluluk, estetik ve kolay şekillenebiliyor olma özellikleridir. Diş tedavi malzemeleri normalde direkt ve endirekt olarak sınıflandırılır [1]. Örneğin, direkt dolgular, amalgam, kompozit (reçine), cam iyonomer ve reçine-modifiye cam iyonomer dolgularını kapsar.

2.2.2.1. Amalgam

Amalgam dolgular, diş hekimliği alanında yaygın olarak kullanılan restorasyon malzemesi olup; %50 civa, %35 gümüş, %9 kalay, %6 bakır ve eser miktarda çinko içermektedir [69]. Bileşimdeki civanın; iyonik ya da elementer formda vücuda geçtiği çok eskilerden beri bilinmektedir [70]. Ağızdaki dolgulardan yıpranma ya da aşınma olaylarında (iyonik form), amalgamın içerdiği metalik civanın doğrudan buharlaşmasında, dolguların hazırlanması, yerleştirilmesi ve sökümü sırasında (elementer civa) hastaya ya da diş hekimine maruziyet gerçekleşebilmektedir [71]. Diş hekimlerinde maruziyet de önemli bir sağlık sorunudur. Çalışmada maruziyeti yüksek olan diş hekimlerinde agresif davranış eğiliminin daha yüksek olduğu kanıtlanmıştır [72]. 2008'de ise Avrupa Komisyonu'nun Sağlık ve Çevresel Riskler Bilim Komitesi, amalgamdaki civanın insan sağlığına tehdit oluşturacak riskler taşımadığını bildirmesinden sonra bilim dünyası buna sert tepki göstererek, Komite'nin yetkinliği konusunda şüphesini bilimsel yayınlara taşımıştır [73]. 2008'de Avrupa'daki birçok Sağlık Bakanı'nın, civa bazlı restorasyon malzemelerinin, 6 yaş

altında kullanılmasını önlemeye yönelik “Koruma Yasaları”nı çıkarmalarından sonra bir çok ülkede amalgam kullanımı yasaklanmıştır.

2.2.2.2. Kompozit Reçine

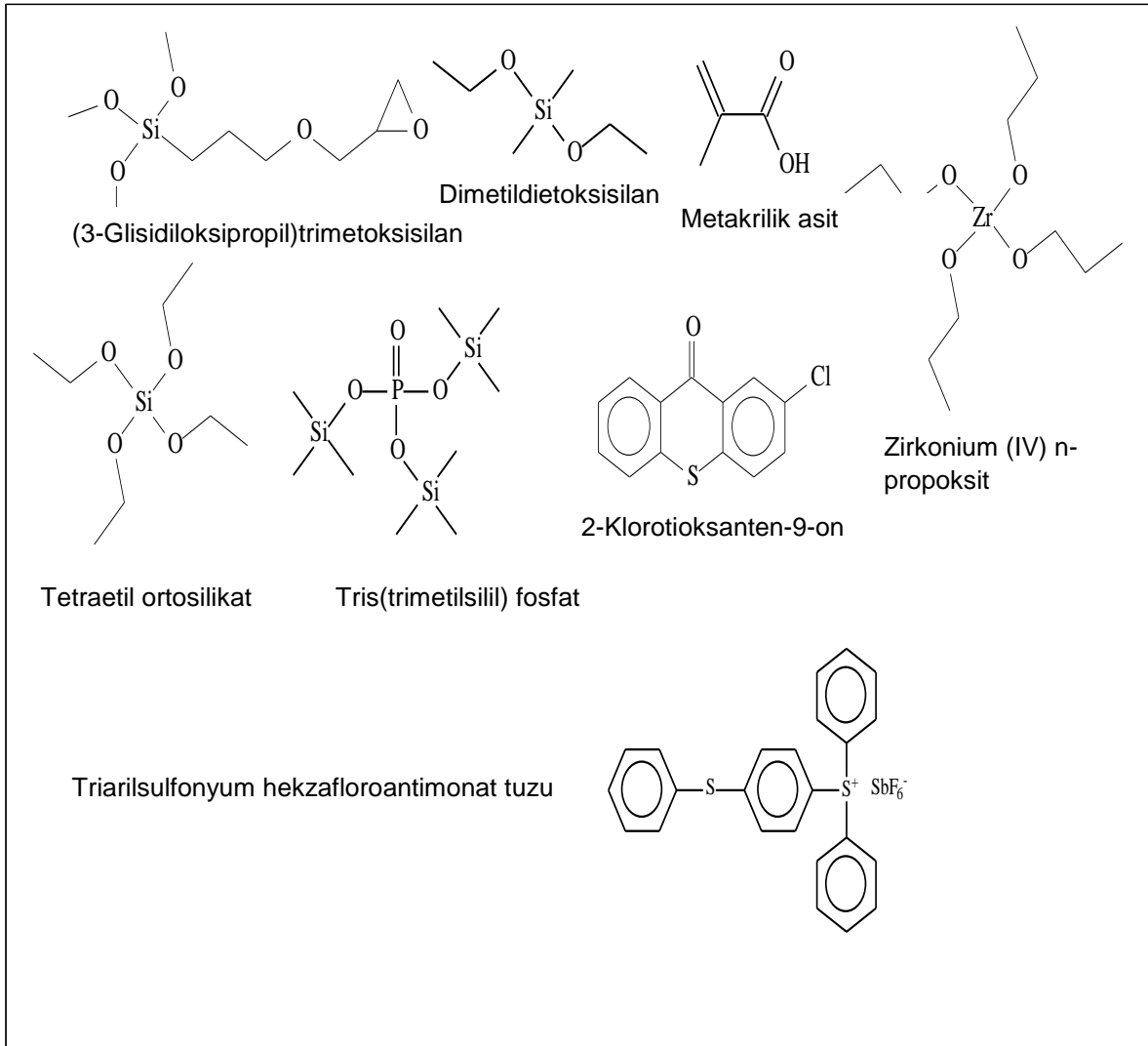
Kompozit reçineler estetik ve kolay şekillenebiliyor olmaları, ve sağlıklı diş yapısının aynı ölçüde uzaklaştırılmasını gerektirmemelerinden dolayı, amalgamlara yönelik iyi bir alternatif olduklarını ortaya koymuşlardır [4, 5]. Kompozitler şunlardan oluşur: tipik olarak ya *bisfenol A-glisidil metakrilat* (Bis-GMA) monomer/oligomerlerinden, ya da daha düşük bir sıklıkla üretan monomer/oligomerlerinden türetilmiş bir organik matriks; bir birleştirici malzeme; ve bir de silikon dioksit gibi bir anorganik doldurucu malzeme. Organik ağ yapısı, monomer/oligomerin foto- veya termo-katalitik polimerleşmesi ile oluşur. Anorganik bileşenler ise aşınma dayanıklılığını sağlar. Mevcut kompozit reçinelerin eksiklikleri ise, polimerleşme-sonrası hacimsel büzüşme ve yüksek çiğneme kuvvetine karşı yetersiz aşınma dayanıklılıklarıdır [6, 7]. Polimerleşme büzüşmesinin nedeni, mevcut kompozit reçinelerin hemen hemen hepsinin metakrilat-bazlı monomer/oligomer kullanmasıdır, ve bu da, kompozit dolgu içinde büzüşme stresine ve çevredeki diş yapılarında deformasyona yol açar, ve diş mikrosızmaya karşı zayıf kılar, ve ikincil çürüklerin oluşumu olasılığını artırır. Daha önce, ticari Bis-GMA-bazlı kompozit reçinelerde ~ % 2 kadar düşük bir polimerleşme büzüşmesi (çapraz bağlama işleminden 30 dk. sonra) gözlenmiş olsa da [7], büzüşmenin daha da aşağıya çekilmesi gerekmektedir. Bis-GMA-bazlı kompozit reçinelerin bir diğer dezavantajı da bisfenol-A içerikleridir, ki bu madde hastanın sağlığı üzerinde zararlı etkilere yol açabilir [1].

Ciddi çabalara rağmen, modern malzeme sistemlerinin hiçbirisi kompozit reçine ve diş yapısı arasında güvenilir ve sürekli bir bağlanma gerçekleştirememektedir. Bu da zayıf marjinal adaptasyona, operasyon sonrası acıya, ve tekrar eden çürüklere yol açmaktadır. Ayrıca, bu malzemelerin geliştirilmesi kapsamında, başlıca, başlangıç mekanizmaları ve doldurucu malzeme teknolojileri üzerine eğilinmiştir; reçine monomer bileşeni neredeyse değişmeden kalmıştır. Yani, ticari kompozitlerin büyük çoğunluğu, Bis-GMA veya onun varyasyonlarından oluşan monomer sistemlerini içermektedirler [6]. İstenen özelliklere sahip bir diş dolgu malzemesi arayışı rekabetçi ortamda dünya çapında artarak sürerken, bu alanda yapılacak herhangi bir ilerleme ticari uygulamalar açısından yeni fırsatlar doğuracaktır.

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kimyasallar

Bu çalışmada di, tri, ve tetra silikatlar ana matris olarak kullanılmıştır. Kullanılan kimyasalların; yapıları, yapıdaki fonksiyonları aşağıda ayrıntılıyla verilmiştir.



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan başlangıç maddelerinin kimyasal formülleri

(3-glisidiloksipropil)trimetoksisilan (GDPTMS): Hem anorganik (3-fonksiyonlu alkoksilan hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri yoluyla) hem de organik ağ yapısı (epoksi polimerleşmesi/çapraz bağlanması yoluyla) oluşturmaktadır. Aldrich firmasından temin edilmiştir. 440167 kodlu üründür.

Tetraetil ortosilikat (TEOS): Anorganik yapıyı (4-fonksiyonlu alkoksisilan hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri yoluyla) oluşturmaktadır. Aldrich firmasından temin edilmiştir. 333859 kodlu üründür.

Dimetildietoksisilan (DMDEOS): Anorganik yapıyı (2-fonksiyonlu alkoksisilan hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri yoluyla lineer anorganik polimer oluşturma özelliği ile) oluşturmaktadır. Aldrich firmasından temin edilmiştir. 175595 kodlu üründür.

Zirkonium (IV) n-propoksit (Zr(OPrⁿ)₄): Anorganik ağ yapıyı oluşturmakta (4-fonksiyonlu alkoksititan hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri yoluyla), epoksi polimerleşmesi/çapraz bağlanması tepkimelerini katalizlemekte ve elde edilecek olan son malzemelerin mekanik özelliklerini geliştirmektedir. Aldrich firmasından temin edilmiştir. 333972 kodlu üründür.

Metakrilikasit (MAA): Si⁺⁴'a nazaran daha yüksek elektropozitiviteye sahip Zr⁺⁴ içeren Zr-alkoksitlerin hidroliz tepkimeleri sonucu ZrO_x olarak çökmesini engellemek amacıyla kompleksleştirici ajan olarak rol oynamaktadır. % 99 saflıktadır, Merck firmasından temin edilmiştir. M800578 kodlu üründür.

TMSP (tris(trimetilsilil) fosfat): Anorganik ağ yapıyı oluşturacak olan hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerine dahil olup, yapıya girme ve uygulanacak dış minesini/dentin tabakası yüzeyinde bulunacak olan Ca ile potansiyel olarak kimyasal bağ kurma özelliğine sahiptir. Aldrich firmasından temin edilmiştir. 275794 kodlu üründür.

Triarilsülfonyum hekzafloroantimonat tuzları, propilen karbonat içinde ağırlıkça %50'lik karışım: Foto-başlatıcı olarak rol oynamaktadır. Aldrich firmasından temin edilmiştir. 654027 kodlu üründür.

2-Klorotioksanten-9-on: Malzeme sistemini görünür bölge ışığına duyarlı hale getirebilmek amacıyla kullanılacak foto-hassaslaştırıcıdır. Sigma firmasından temin edilmiştir. MS-100 kodlu üründür.

İzopropilalkol (IPA) ve su: IPA de hem çözücü (normal koşullarda su ve Si/metal alkoksitler tam olarak karışabilir olmadığı için, her iki türle de karışabilir olan alkol kullanarak homojen bir karışım elde edilebilir) hem de tepken madde olarak rol

oynamaktadır. IPA, Sigma ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir. 24137 kodlu üründür.

Hidroklorik asit: Hidroliz/kondenzasyon tepkimelerini katalizlemektedir. %37'lik HCl, Sigma ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir. 435570 kodlu üründür.

3.2. Kompozit Sistemlerin Hazırlanması

Çizelge 3.1. ve Çizelge 3.2. de belirtilen hacim ve mol oranlarında GDPTMS, DMDEOS, TEOS ve TMSP kullanılarak elde edilen karışım daha önceden hazırlanmış olan Zr ($Zr(OPr^n)_4$)'un MAA kompleksi ($Zr(Zr(OPr^n)_4):MAA$) ile karıştırılmıştır. ($Zr(Zr(OPr^n)_4):MAA$ kompleksi molce 1:4, kütlece 0,95:1 oranında karıştırılmıştır.) Karışım 15 dakika oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra IPA bu karışıma eklenip karıştırma işlemi sürdürülmüştür. 5 dakika sonra karışıma stokiometrik oranda hesaplanmış olan su ve 1 N sulu HCl çözeltisi damla damla eklenmiştir ve 2,5 saat oda sıcaklığında karıştırma işlemine devam edilmiştir. Daha sonra foto-başlatıcı ve foto-hassaslaştırıcı da karışıma eklenip 1 saat daha oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Sonuçta homojen ve düşük viskoziteli sol-jel karışımları elde edilmiştir. Bu şekilde Zr0, Zr5, Zr8 ve Zr-P2 örnekleri hazırlanmıştır. ZrP-2 karışımının diğer karışımlardan tek farkı, sisteme ilave olarak TMSP eklenmesidir.

3.3. Kullanılan Kimyasalların Hacimce Oranları

Kullanılan bileşenlerin hacimce ve molce oranları Çizelge 3.1. ve Çizelge 3.2. de ayrıntılarıyla verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasalların hacimce oranları

Örnek (ml)	GDPTMS (ml)	DMDEOS (ml)	TEOS (ml)	TMSP (ml)	(Zr(OPr ⁿ)) ₄ (ml)	MAA (ml)	(Zr(OPr ⁿ)) ₄ - MAA kompleksi (ml)	HCl (ml)	H ₂ O (ml)	IPA (ml)	Başlatıcı (ml)	Hassaslaştırıcı (g)	Toplam hacim (ml)
Zr0	8,16	0,35	0,46	-	0,00	0,00	0,00	2,05	0,21	3,14	0,62	0,09	15,00
Zr5	4,24	0,25	0,33	-	3,31	2,51	5,82	1,48	0,28	2,26	0,32	0,05	15,00
Zr8	2,04	0,20	0,26	-	5,18	3,92	9,10	1,16	0,33	1,77	0,16	0,02	15,00
Zr-P2	3,52	0,25	0,33	0,97	3,25	2,46	5,71	1,45	0,25	2,22	0,27	0,04	15,00

3.4. Çalışılacak Başlangıç Maddeleri Kompozisyonları

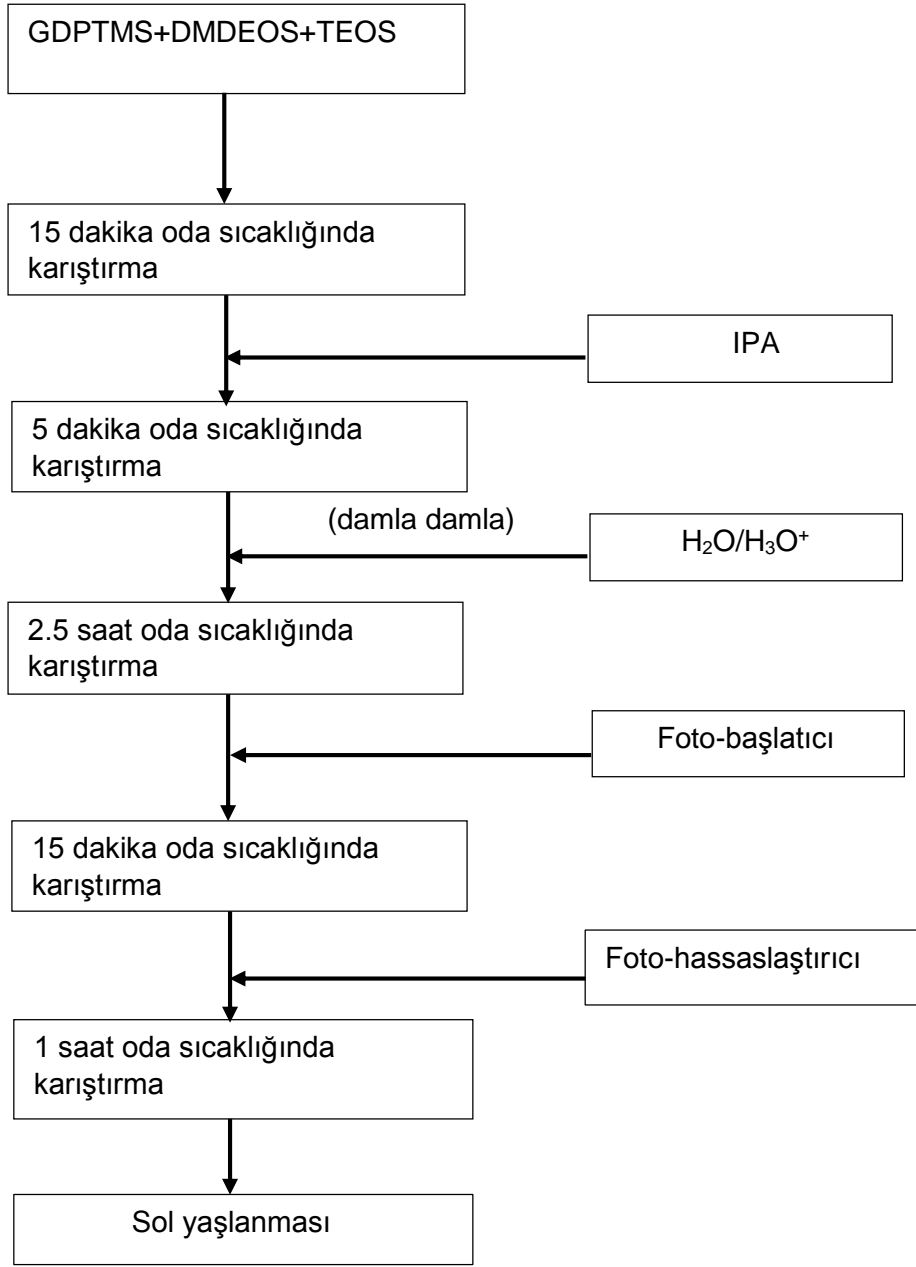
Çizelge 3.1. ve Çizelge 3.2. de hacimce ve molce oranları verilen kimyasallar belirtilen hacimlerde ve mol oranlarında kullanılarak dört farklı sol-jel karışımı sentezlenmiştir. Bu örneklerin sentezlenmesinde kullanılan kimyasallar kendi aralarında belirli oranlar sabit tutularak hazırlanmıştır. Bu oranlar şu şekilde belirtilebilir: Zr ($Zr(OPr^n)_4$):MAA kompleksi molce 1:4, kütlece 0.95:1 oranında karıştırılmıştır. Daha önceden hazırlanmış bu kompleks GDPTMS, DMDEOS, TEOS karışımına eklenmiştir. GDPTMS'nin başlatıcı (Triarilsülfonyum hekzafloroantimonat tuzu) ya kütlece oranı ise 1:0.1 olarak sabit tutulmuştur. Bu örneklerin hazırlanmasında sabit tutulan bir diğer oran başlatıcının hassaslaştırıcıya (Triarilsülfonyum hekzafloroantimonat tuzu: 2-Klorotioksenten-9-on) oranıdır. Bu oran ise kütlece 1:0.2 değerindedir. Tris(trimetilsilil) fosfat (TMSP) bileşiğinin (3-glisidiloksipropil)trimetoksisilan (GDPTMS)'ye oranı 0,18 olarak sabit tutulmuştur. Bu değerler ve Çizelge 3.1. - Çizelge 3.2. de belirtilen hacimce ve molce oranlar kullanılarak düşük viskoziteli sol-jel karışımları sentezlenmiştir.

Sentezlenen bu sol-jel karışımlarında Zr0, Zr5, Zr8, Zr-P2 sistemleri için toplam miktar 15 ml olarak sabit tutulmuştur.

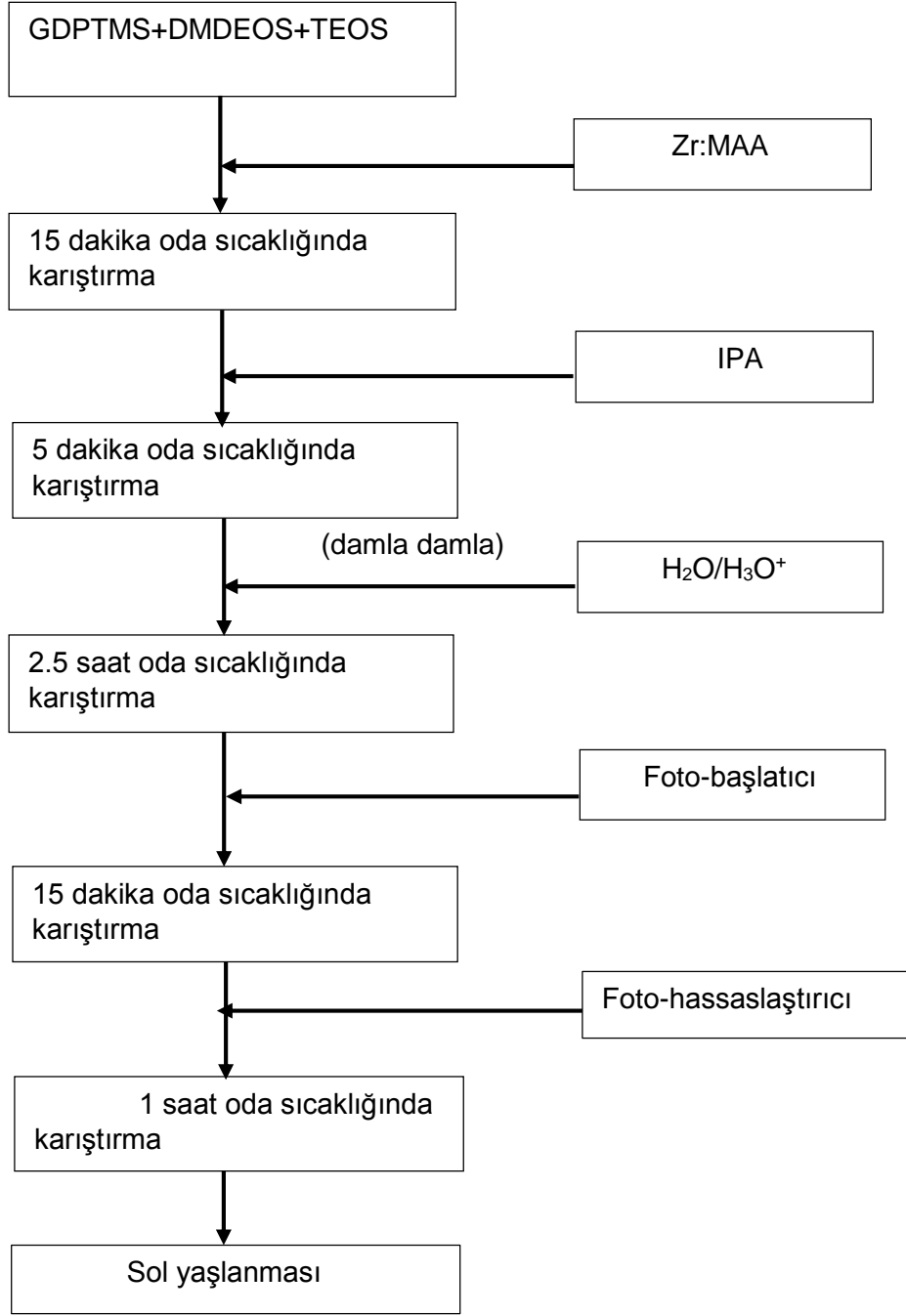
Çizelge 3.2. Karışımlarda kullanılan alkoksi silikatların mol oranları
(Mevcut aşamada metal olarak Zr kullanılmıştır.)

ÖRNEK	GDPTMS % mol	DMDEOS % mol	TEOS % mol	Zr(OPr ⁿ) ₄ % mol	TMSP % mol
Zr 0	90	5	5	0	0
Zr 5	65	5	5	25	0
Zr 8	40	5	5	50	0
ZrP-2	55	5	5	25	10

Zr(OPrⁿ)₄ içermeyen Zr0 ve molce % 25 ve % 50 oranında Zr içeren Zr5 ve Zr8 karışımlarının sentez basamakları Şekil 3.2., Şekil 3.3. ve Şekil 3.4. te verilmiştir.

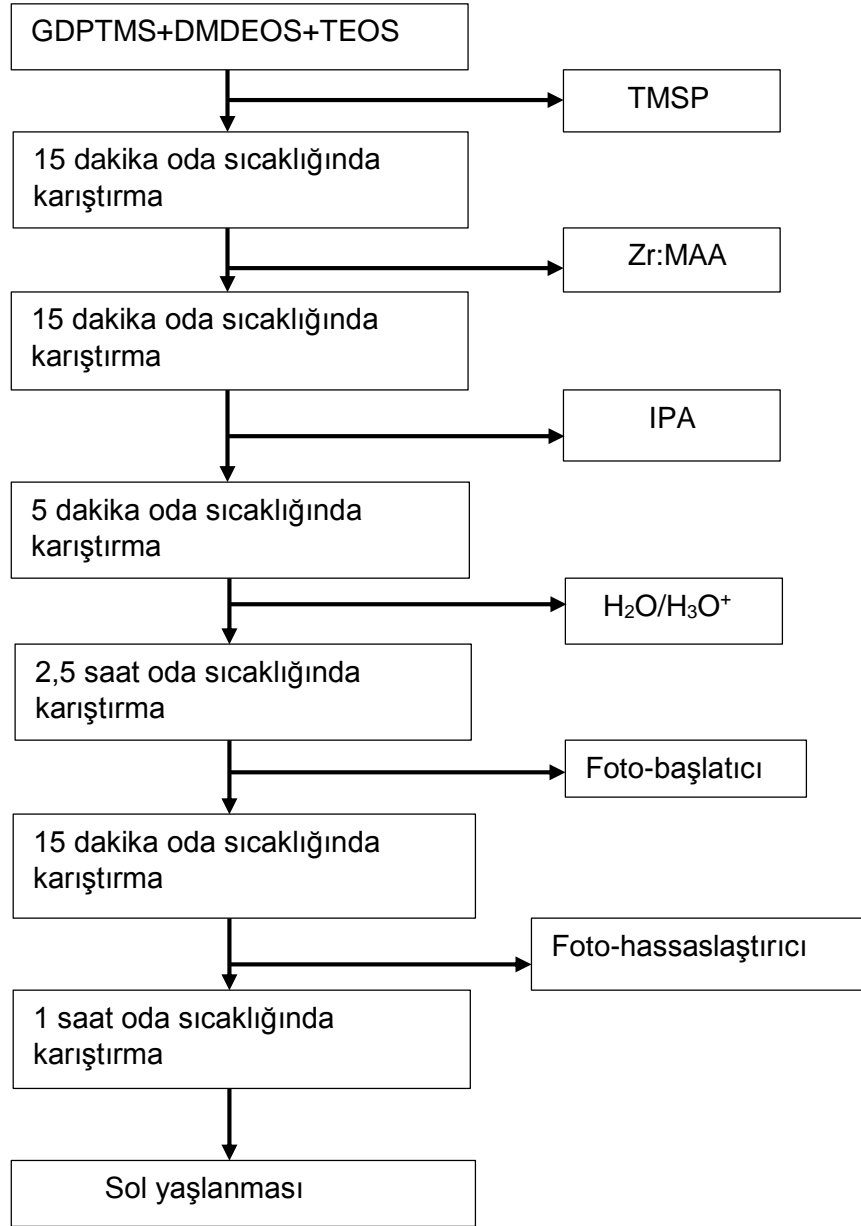


Şekil 3.2. ZrO karışımı için takip edilen sentez basamakları



Şekil 3.3. Zr5 ve Zr8 karışımları için takip edilen sentez basamakları

TMSP kullanılarak gerçekleştirilen sentez çalışmasının akış şeması Şekil 3.4. te verilmiştir.



Şekil 3.4. TMSP kullanılarak gerçekleştirilen sentez çalışmasının akış şeması.

3.5. Sentez Kaplarının Hazırlanması

Silan bileşiklerinin cam ile olan etkileşimi yüzünden tüm sol-jel reaksiyonları polipropilen kaplarda gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen sol-jel karışımlarının jelleştirilmesinde (kürleştirilmesinde) ise disk şeklinde oyulmuş, 1 cm çapında ve 2 mm yüksekliğinde teflon kalıplar kullanılmıştır. Bu teflon kalıplara sol-jel örnekleri konulmuş ve görünür bölge tabancasıyla kürleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. (Şekil 3.5.) Ancak bu şekilde çok az miktarda örnek elde edilebildiği için daha sonra bu teflon kalıpların yüzey alanları genişletilmiştir. Bu sayede 2 cm çapında ve yine 2 mm yüksekliğinde teflon kalıplar elde edilmiştir. Böylece yaşlandırma işlemi ile daha fazla örnek elde edilebilmiştir.



Şekil 3.5. Görünür bölge tabancası

3.6. Malzeme Karakterizasyonu

Karakterizasyon çalışmaları gerek sentezlenen malzemelerin yapısal ve kimyasal karakterizasyonu gerekse de uygulanacak olan çeşitli işlemlerin (sol yaşlanması, ısı, ışık vb.) malzemelerin özellikleri üzerindeki etkilerinin tayini için gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın temel amaçlarından birisi sol-jel reaksiyonlarının takibi diğeri ise raf ömrü uzun olan sol-jel karışımları hazırlanması olduğu için sol-jel tepkimelerinin ilerleyişi ve/veya epoksi polimerleşmesi gibi yapısal özellikler üzerinde çok önemli rol oynayan tepkimelerin/işlemlerin etkilerini takip etmek amacıyla Fourier-Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ve parçacık boyutu analizörü (Nonosizer) yöntemleri çalışmada ağırlıklı olarak kullanılmıştır. Bunlara ek

olarak malzemelerin yapı özellik ilişkilerinin belirlenmesi açısından oldukça büyük önem taşıdığı düşünülen reolojik yöntemlerle karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

3.6.1. FT-IR Analizleri

Sol-jel karışımlarının zamanla sol yaşlanması ile yapılarındaki değişimi incelemek amacıyla Perkin Elmer model Fourier-Transform Infrared Spektrometresi ve elmas kristalli ATR ünitesi kullanılmıştır (Şekil 3.6.). Sol-jel karışımları ilk hazırlandığı andan itibaren ölçümler alınmaya başlanmıştır ve sol-jel yaşlanması ile yapılarındaki değişimi inceleyebilmek için bir ay boyunca aralıklarla FT-IR spektrumları alınmıştır. Sol-jel karışımları ilk hazırlandığı anda viskoz bir sıvı halinde olduğundan bu karışımların IR spektrumlarını alabilmek için potasyum bromür (KBr) peletler hazırlanmıştır ve pelet üzerine damlatılmıştır.



Şekil 3.6. FT-IR Spektrometresi

3.6.2. Tanecik Boyutu Analizleri

Sol-jel karışımlarının zamanla sol yaşlanması ile tanecik büyüklüğünü incelemek amacıyla Malvern Marka parçacık boyutu analizörü (Nanosizer)-Zetasizer Nano Zs cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.7.). Bu cihazda ölçüm alabilmek için tek kullanımlık 1x1x4 cm boyutlarında polistiren UV-Vis küvetler kullanılmıştır. Bu küvetler içerisine 0,5 ml örnek konulmuştur. Tanecik boyutu analizleri ile sol-jel karışımlarının

jelleşmesi sırasında tanecik büyüklüğündeki değişim takip edilmiştir. Ayrıca sol-jel karışımlarının sayıca ve hacimce boyut dağılımları da incelenmiştir.



Şekil 3.7. Parçacık Boyutu Analizörü

3.6.3. Reolojik Analizler

Reoloji sıvıların akış özelliklerini tanımlamaktadır. Yapılan reolojik ölçümlerde amaç, kayma hızı ile viskozite arasındaki fonksiyonel ilişkiyi tayin etmektir. Reometre ile sol-jel karışımlarının akış özellikleri/viskozite değişimleri incelenmiştir. Reolojik ölçümler Reometre Thermo Haake Mars II cihazı (Şekil 3.8.) kullanılarak yapılmıştır. Bu cihazda konik ve plaka ile ölçüm alınmıştır. Konik ve plakanın çapı 35 mm, konik'in açısı 4° dir. Plaka üzerine bir spatül yardımıyla bu plakayı kaplayacak miktarda örnek konulmuştur. Ölçümler 25°C de gerçekleştirilmiştir. Reolojik analizler sonunda kayma hızına karşı viskozite grafikleri elde edilmiş, zamanla sol yaşlanması ile viskozite değişimi takip edilmiştir.



Şekil 3.8. Reometre Cihazı

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Kompozit Sistemlerin Hazırlanması

Bu çalışmada (*3-glisidiloxipropil*)trimetoksisilan (GDPTMS) , *tetraetilortosilikat* (TEOS) ve *dimetildietoksisilan* (DMDEOS) silan bileşikleri içeren Zirkonium (IV) n-propoksit ($Zr(OPr^n)_4$) ile güçlendirilmiş ve polimerleşme fonksiyonelliğine sahip (epoksi bazlı) başlangıç maddelerinden üretilen nanokompozit malzeme sistemleri geliştirilmiştir. Malzemeler sol-jel sentez yöntemi ve epoksi halka açılması polimerleşmesi reaksiyonları kullanılması suretiyle hazırlanmıştır. İleride dış tedavisinde yapıştırıcı (adesiv) olarak kullanılması tasarlanan bu malzemelerin potansiyel raf ömürlerini hesaplayabilmek için sentezlenen sol-jel karışımları değişik sürelerde yaşlandırılmış (sol yaşlanması) ve yapılarında meydana gelmesi beklenen kimyasal değişimler spektroskopik, tanecik boyutu, reolojik ve termal analiz yöntemleri ile incelenmiştir.

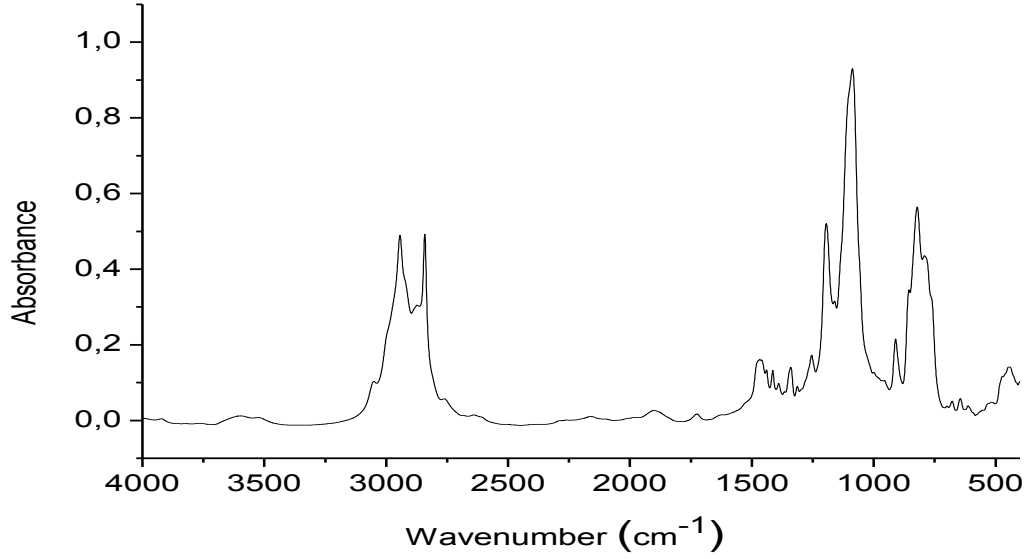
Sentez, işlem ve karakterizasyon çalışmalarında daha önceki bilimsel veriler ve sonuçlara dayanarak belli bazı parametreler devre dışı bırakılarak, kritik olduğu düşünülen noktalara odaklanılmıştır. Örneğin, Zr içeren sistemin istenilen malzeme özellikleri açısından Ti' lu olan sisteme nazaran daha avantajlı olması nedeniyle, bu tez çalışmasında Ti yerine Zr' lu nanokompozit sistem üzerinde çalışılmıştır. Ti' lu sistemler ve *tris(trimetilsilil) fosfat* (TMSP) kullanılarak elde edilen daha önceki olumlu sonuçlar nedeniyle [60], bu tez çalışmasında ($Zr(OPr^n)_4$) ve TMSP içeren sistem de sentezlenmiş ve TMSP içermeyen sistemlerle karşılaştırılmıştır.

Sentez bağlamında polimerleşme/çapraz bağlanma reaksiyonları temelli yaklaşımlar esas alınmıştır. Belirtilen parametreler ve ilgili literatürdeki bilgiler ışığında Şekil 3.2., Şekil 3.3. ve Şekil 3.4. de adımları verilen sentez rotası oluşturulmuştur ve kompozit sistemlerin hazırlanması bu şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.2. Sol-Jel Karışımlarının Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

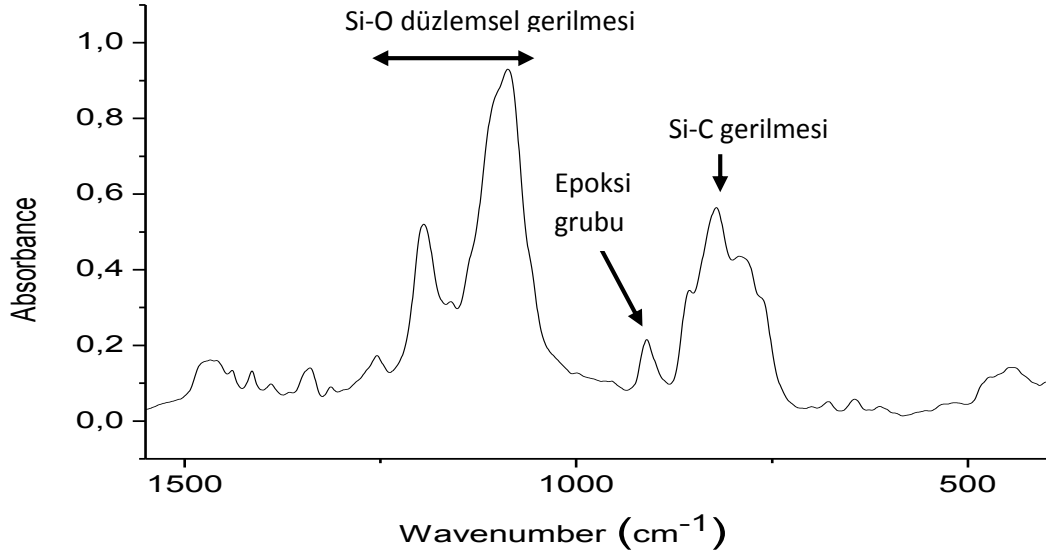
4.2.1. FT-IR Analizleri

Sol-jel karışımlarının yapısal özelliklerinin incelenmesi amacıyla Perkin Elmer marka Fourier-Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi kullanılmıştır. Öncelikle, temin edilen başlangıç maddelerinin FT-IR spektrumları alınmıştır. Spektrumlarda gözlenen temel bantlar aşağıda ayrıntılarıyla verilmiştir.



Şekil 4.1. (3-Glisidiloksipropil)trimetoksisilan (GDPTMS) bileşiğinin FT-IR spektrumu

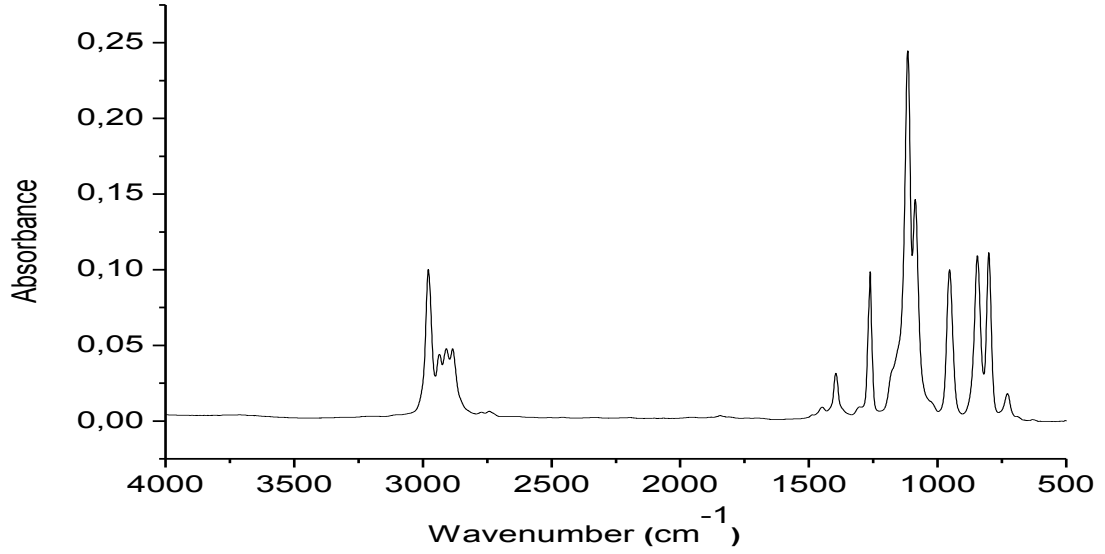
GDPTMS bileşiğine ait 4000-400 cm^{-1} arasındaki FTIR spektrumu Şekil 4.1. de spektrumun parmak izi bölgesi (1500-400 cm^{-1} arasındaki) ise Şekil 4.2 de verilmiştir.



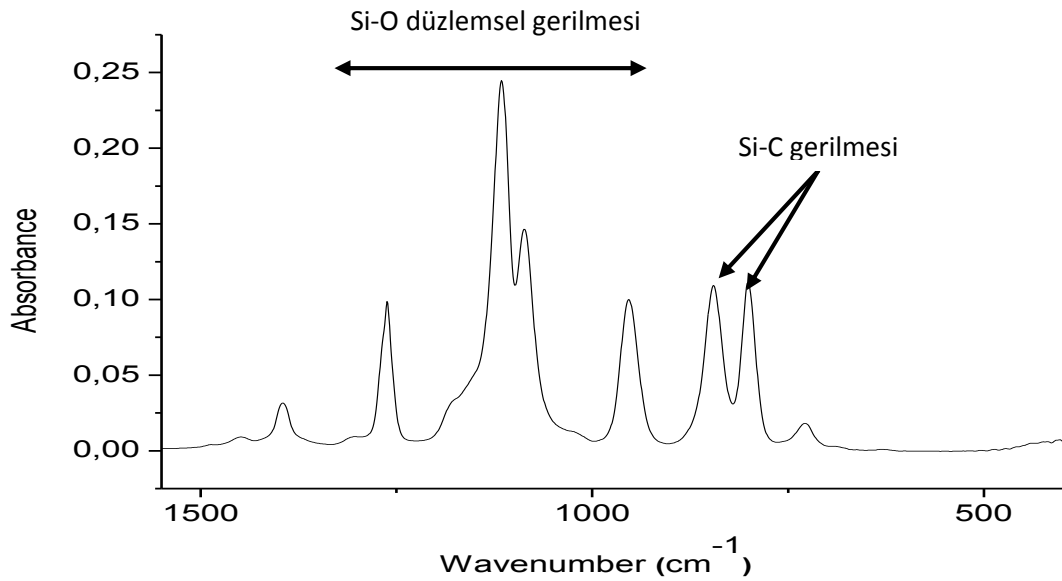
Şekil 4.2. (3-Glisidiloksipropil)trimetoksisilan (GDPTMS) bileşiğinin FT-IR spektrumunun parmak izi bölgesi

GDPTMS bileşiğinin FT-IR spektrumunun parmak izi bölgesinde piklerdeki değişimler incelendiğinde, 1000-1200 cm^{-1} civarındaki pikler Si-O türlerinden kaynaklanmaktadır [74]. 910 cm^{-1} civarındaki pik epoksi halkalarına ait absorpsiyon bandını gösterir. 755-840 cm^{-1} arasındaki pikler ise Si-C gerilmesini gösterir [75].

DMDEOS' a ait 4000-400 cm^{-1} ve 1500-400 cm^{-1} arasındaki FT-IR spektrumu Şekil 4.3. ve 4.4. de verilmiştir.



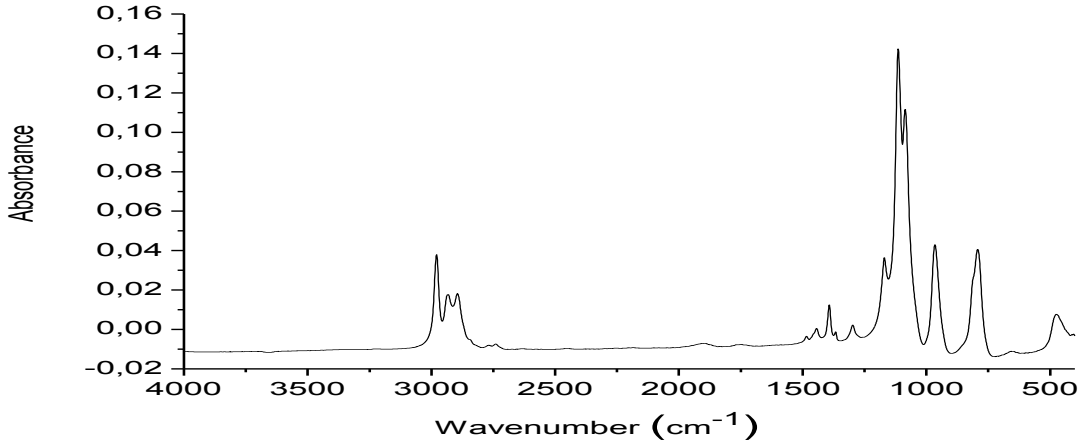
Şekil 4.3. Dimetildietoksisilan (DMDEOS) bileşiğinin FT-IR spektrumu



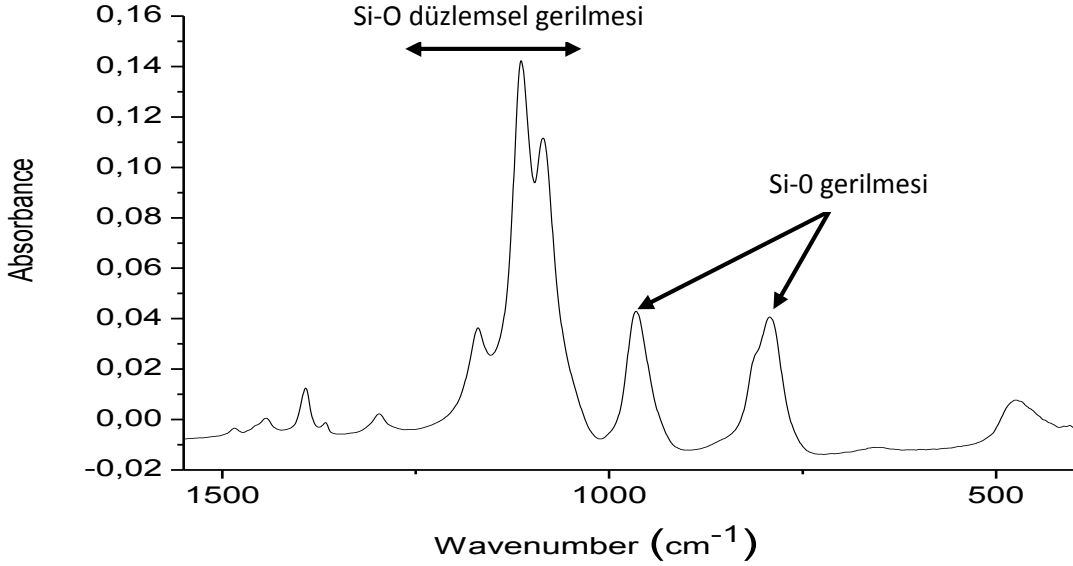
Şekil 4.4. Dimetildietoksisilan (DMDEOS) bileşiğinin FT-IR spektrumunun parmak izi bölgesi

DMDEOS bileşiğine ait bu spektrumun parmak izi bölgesinde piklerdeki değişimler incelendiğinde, 1000-1200 cm^{-1} arasındaki pikler Si-O bağının düzlemsel gerilmesini gösterir. 915 cm^{-1} civarındaki pik Si-O bağının gerilmesini gösterir. Spektrumda 755-840 cm^{-1} arasındaki pikler ise Si-C gerilmesini gösterir [75].

TEOS' a ait 4000-400 cm^{-1} ve 1500-400 cm^{-1} arasındaki FT-IR spektrumu Şekil 4.5. ve 4.6. da verilmiştir.



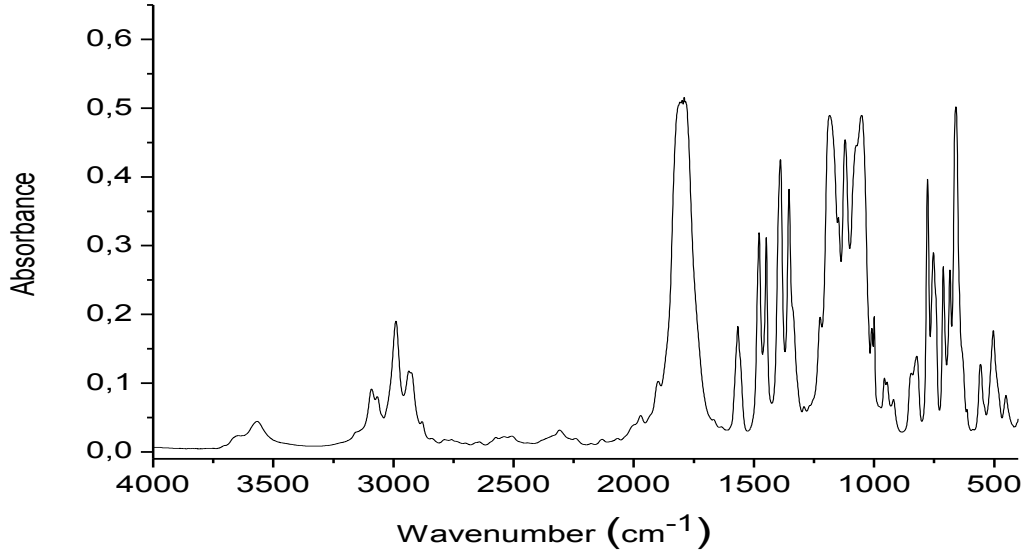
Şekil 4.5. Tetraetil ortosilikat (TEOS) bileşiğinin FT-IR spektrumu



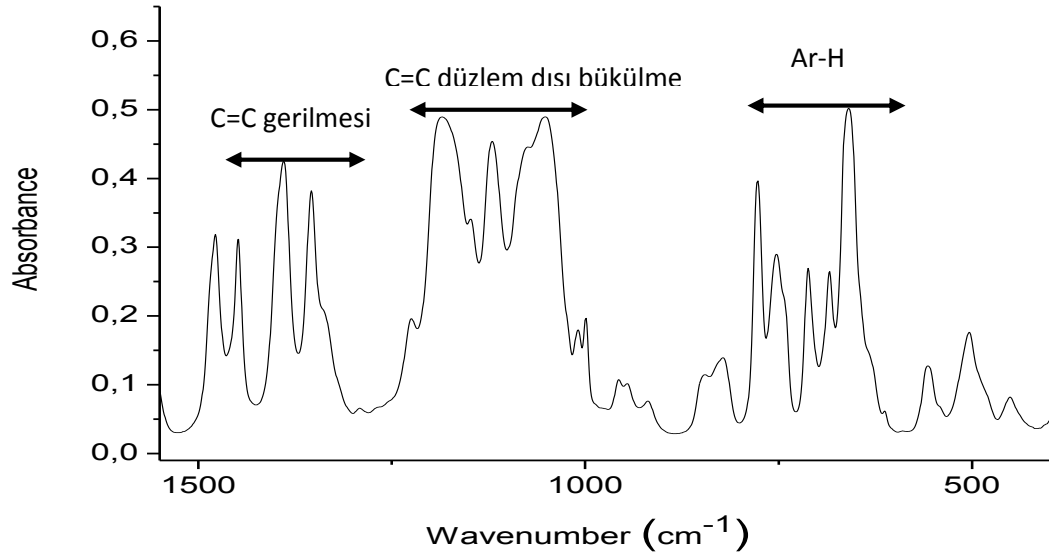
Şekil 4.6. Tetraetil ortosilikat (TEOS) bileşiğinin FT-IR spektrumunun parmak izi bölgesi

TEOS bileşiğine ait bu spektrumun parmak izi bölgesinde 1000-1200 cm^{-1} arasındaki pikler Si-O türlerinin varlığını gösterir. 915 cm^{-1} ve 790 cm^{-1} civarındaki pikler Si-O gerilmesini gösterir [75].

Triarilsülfonyum hekzafloroantimonat tuzu bileşiğine (başlatıcıya) ait 4000-400 cm^{-1} ve 1500-400 cm^{-1} arasındaki FT-IR spektrumu Şekil 4.7. ve 4.8. de verilmiştir.



Şekil 4.7. Triarilsülfonyum hekzafloroantimonat tuzu (başlatıcı) bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.8. Triarilsülfonyum hekzafloroantimonat tuzu (başlatıcı) bileşiğinin FT-IR spektrumunun parmak izi bölgesi

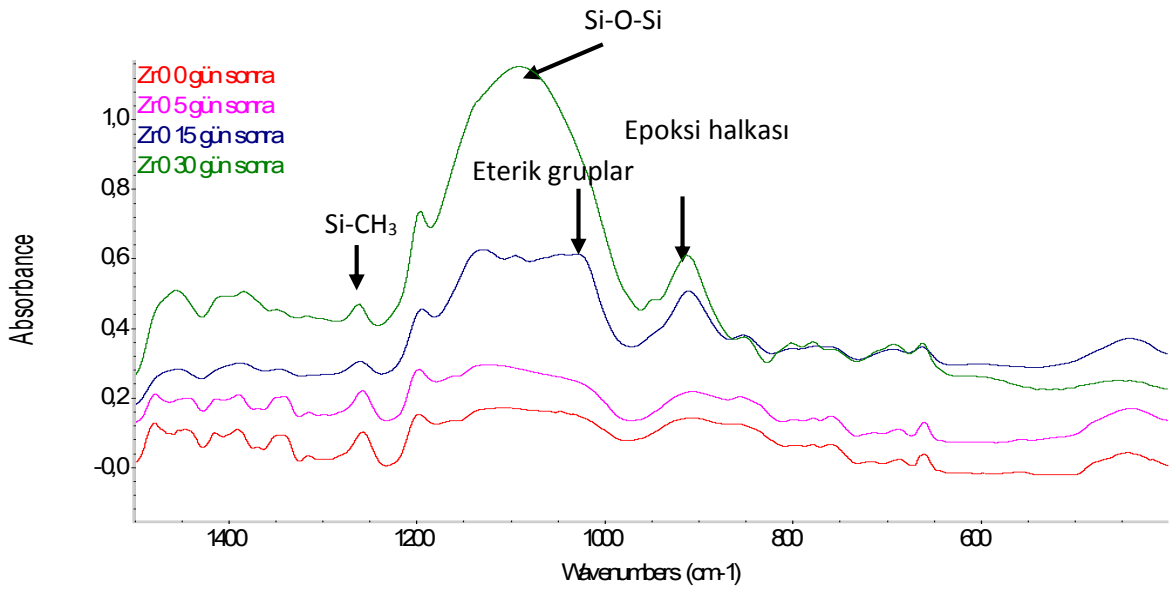
Triarilsülfonyum hekzafloroantimonat tuzu (başlatıcı) bileşiğinin FT-IR spektrumunun parmak izi bölgesinde piklerdeki değişimler incelendiğinde, 1400-1550 cm^{-1} arasında C=C gerilmesine ait 4 bant görülmektedir. 1000-1200 cm^{-1} arasındaki bantlar C=C gerilmesine ait düzlem dışı bükülme hareketini göstermektedir. 750 cm^{-1} civarındaki pikler yapıdaki Ar-H gruplarına aittir. Bu pik

yapıdaki aromatik halkaları göstermektedir. 660 cm^{-1} civarındaki pikler orto sübstitüent moleküler hareketinden kaynaklanan aromatik halkaya ait grubu temsil etmektedir. Bu pikler başlatıcı yapısındaki aromatik halkaları göstermektedir.

Başlangıç maddelerinin FT-IR spektrumlarından, sentezlenen sol-jel karışımlarının FT-IR spektrumları yorumlanması yapılırken faydalanılacaktır.

Çizelge 3.1. ve Çizelge 3.2. de verilen hacim ve mol oranları ve sentez şeması yardımıyla sentezlenen bu dört örneğin zamanla sol yaşlanması ile yapılarındaki değişimleri incelemek amacıyla bir ay boyunca her gün FT-IR spektrumları çekilmiştir. Ancak kısa aralıklarla alınan spektrumlardaki değişikliklerin çok az olması nedeniyle FTIR spektrumları şekillerde 5, 10, 15, 30 gibi gün aralıklı verilmiştir. Elde edilen spektrumlar ve bu spektrumların değerlendirilmesi sonunda elde edilen sonuçlar aşağıda ayrıntılarıyla verilmiştir.

Zr0 örneğine ait $1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ arasındaki FT-IR spektrumu Şekil 4.9. da verilmiştir.



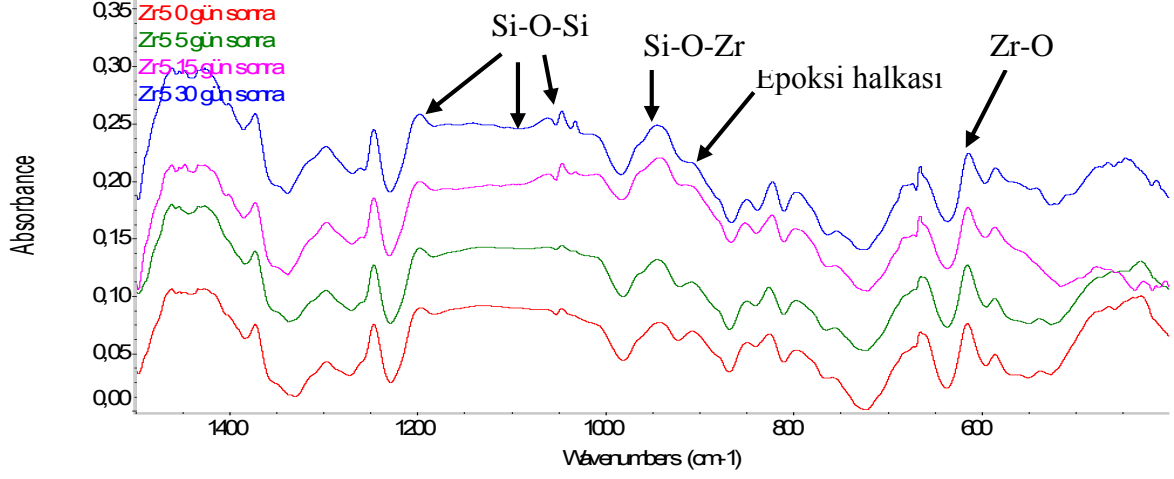
Şekil 4.9. Zr0 örneğinin sol yaşlanması ile FT-IR spektrumundaki değişimin parmak izi bölgesinin incelenmesi

Çizelge 4.1. Zr0 örneğine ait pik alan oranları (A_1 =Si-O-Si, A_2 =Epoksi grubu, A_3 =Si-CH₃)

Yaşlanma Süresi (gün)	A_1	A_2	A_3	A_1/A_3	A_2/ A_3
0	1,78	2,03	2,21	0,81	0,92
5	4,82	6,97	5,74	0,84	1,21
15	8,34	61,1	9,5	0,88	6,43
30	222,96	19,65	2,97	75,1	6,62

Zr0 örneğinin FT-IR spektrumunun parmak izi bölgesinde piklerdeki değişimler incelendiğinde, yaşlanma süresinin artmasıyla 1000-1150 cm⁻¹ 'deki Si-O-Si türlerine ait geniş absorpsiyon bandı şiddeti artmıştır. Bu artışı analiz etmek için Si-O-Si bandına ait pik alanı (1000 cm⁻¹ – 1150 cm⁻¹) ve Si-CH₃ bandına ait pik alanları (1232 cm⁻¹ – 1294 cm⁻¹) hesaplanmıştır. Si-CH₃ bandı normalizasyon için referans bant olarak seçilmiştir. Çizelge 4.1. den görüldüğü gibi yaşlanma süresinin artmasıyla Si-O-Si bant şiddeti hızla artmıştır. Si-O-Si bandına ait pik alan oranı yaşlanmamış Zr0 örneği için 0,81 değerinde iken, bu örnek 30 gün yaşlandığında 75,1 değerine ulaşmıştır. Si-O-Si bandına ait absorpsiyon bandı şiddetinin artmasının en olası nedeni, sol yaşlanması süresince devam etmekte olan hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleridir. Bu tepkimeler devam ettikçe yapıda oluşan Si-O-Si türlerinin sayısı da artmaktadır ve dolayısıyla farklı kimyasal çevreye sahip Si-O-Si türlerinin sayısı da artacaktır. İleriki bölümlerde belirtileceği gibi, yaşlanma süresinin artmasıyla Zr0 karışımının vizkozitesinin hızla artması bu reaksiyonların gerçekleştiğini desteklemiştir. Şekil 4.9. 'da 910 cm⁻¹ civarında epoksi halkalarına ait absorpsiyon bandının sol yaşlanmasıyla kademeli olarak arttığı gözlenmiştir. Aslında epoksi gruplarının sayısı sol-jel reaksiyonları ile azalma göstereceği için artması için bir neden bulunmamaktadır. 1100 cm⁻¹ civarında omuz şeklindeki absorpsiyon bandının şiddeti de aynı şekilde artma eğilimi göstermiştir. Bu artış, 1000-1200 cm⁻¹ 'deki şiddetli ve geniş Si-O absorpsiyon bandı ile çakıştığı için net olarak gözlenemeyen [76] ve 1100 cm⁻¹ ve 910 cm⁻¹ 'de gözlenmesi beklenen [77] polimerik eter gruplarının absorpsiyon bandının şiddetinin artması ile açıklanabilir. Polimerik eter grubunun absorpsiyon bandının şiddetinin artması Şekil 4.9. üzerinde gösterilmiştir.

Zr5 örneğine ait 1500-400 cm^{-1} arasındaki FT-IR spektrumu Şekil 4.10. da verilmiştir.



Şekil 4.10. Zr5 örneğinin sol yaşlanması ile FT-IR spektrumundaki değişimin parmak izi bölgesinin incelenmesi

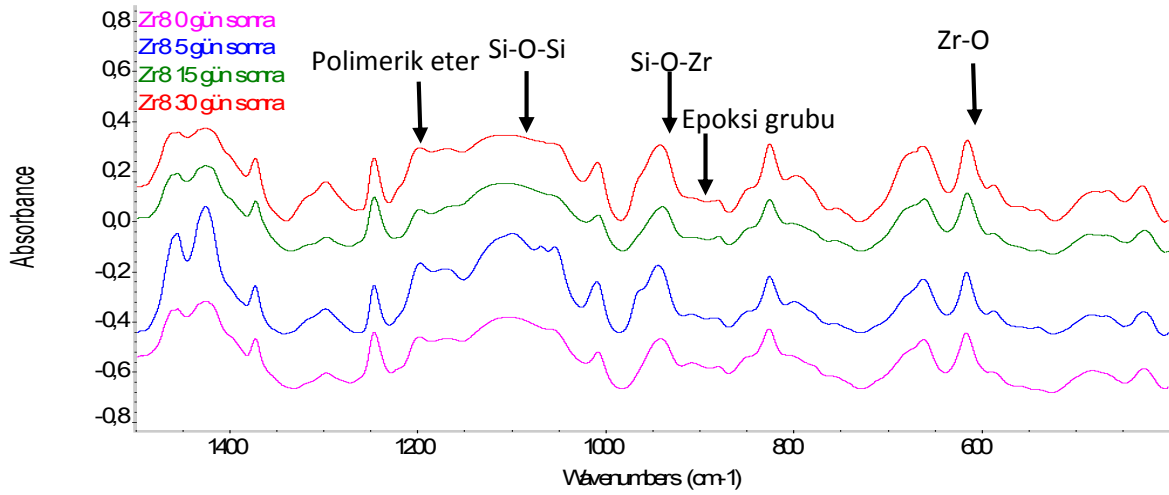
Çizelge 4.2. Zr5 örneğine ait pik alan oranları (A_1 =Si-O-Zr, A_2 =Epoksi grubu, A_3 =Si-CH₃)

Yaşlanma Süresi (gün)	A_1	A_2	A_3	A_1/ A_3	A_2/ A_3
0	0,75	0,53	0,83	0,90	0,63
5	2,09	0,98	1,64	1,27	0,60
15	1,34	0,15	0,26	5,15	0,58
30	1,69	0,13	0,24	7,04	0,56

Zr5 örneğinin FT-IR spektrumunun parmak izi bölgesinde başlıca piklerdeki değişimler incelendiğinde, 1427 cm^{-1} civarındaki pik Si-CH₃ gerilme bandına ait piktir [77]. 1000 cm^{-1} civarında şiddetli ve geniş bant Si-O ve Si-O-Si türlerinden kaynaklanmaktadır ve anorganik yapının oluştuğuna dair ipucu vermektedir. Spektrumda yayvan Si-O-Si bandının genel olarak absorpsiyon şiddetinin arttığı ve yaşlanma ile yayvan bandın içinde giderek keskin bir pik haline gelen düşük şiddetli, faklı mikro çevreye sahip yeni Si-O-Si bantlarına ait piklerin oluştuğu görülmüştür.

950 cm^{-1} civarındaki pik Si-O-Zr bandına aittir. 910 cm^{-1} civarındaki pik epoksi halkasına aittir. Molce % 25 Zr başlangıç maddesi içeren örnekte (Zr5), Zr'un Si^{4+} 'dan daha elektropozitif olması nedeniyle hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerine daha yatkın olduğundan anorganik yapıyı daha çabuk bir biçimde oluşturduğu düşünülmektedir [72]. Bu durumda, herhangi dış bir etken (ısı ya da kimyasal) olmamasına rağmen, sol yaşlanması süresince açılan epoksi halkalarının belli bir ölçüde de olsa polimerleştiği/çapraz bağlandığı, bunun da yapıdaki Zr türlerinin katalitik etkisiyle olduğu söylenebilir. Her ne kadar epoksi halkalarına ait absorpsiyon bandı yaşlanmayla tamamen yok olmamış olsa da, 910 cm^{-1} civarında epoksi halkalarına ait absorpsiyon bandının görülmesi ve şiddetinin azalması önemli bir gözlemdir. Çizelge 4.2. de görüldüğü gibi epoksi grubunun pik alanında sol yaşlanması ile az da olsa bir azalma olmuştur. Zr5 örneği 0 gün yaşlandığında epoksi grubuna ait pik alan oranı 0,63 değerinde iken, 30 gün yaşlandığında bu pikin alan oranı 0,56 olarak bulunmuştur. Bu durum epoksi gruplarının açıldığını epoksi polimerleşmesi/çapraz bağlanma tepkimelerinin gerçekleştiğini gösterir. 950 cm^{-1} civarındaki pik Si-O-Zr absorpsiyon bandına aittir. Çizelge 4.2. den görüldüğü gibi zamanla sol yaşlanmasına bağlı olarak bu pikin absorbans değerinde artma görülmüştür. Zr5 örneği 0 gün yaşlandığında bu pikin alan oranı 0,90 değerinde iken, 30 gün yaşlandığında pik alan oranı 7,04 değerine ulaşmıştır. Bu bandın şiddetinin yaşlanmayla artması yaşlanma süresince olası polikondenzasyon/'syneresis'/'coarsening' tepkimeleri yoluyla (Si-O-Si, Zr-O-Zr) türlerinin yapıda birbirleriyle yer değiştirip, bazı Si ve Zr türlerinin Si-O-Zr şeklinde tepkimeye girmiş olabileceğini ima etmektedir.

Zr8 örneğine ait 1500-400 cm^{-1} arasındaki FT-IR spektrumu 4.11. de verilmiştir.



Şekil 4.11. Zr8 örneğinin sol yaşlanması ile FT-IR spektrumundaki değişimin parmak izi bölgesinin incelenmesi

Çizelge 4.3. Zr8 örneğine ait pik alan oranları (A_1 =Si-O-Zr, A_2 =Epoksi grubu, A_3 =Si-CH₃)

Yaşlanma Süresi (gün)	A_1	A_2	A_3	A_1/ A_3	A_2/ A_3
0	6,07	0,36	3,72	1,63	0,10
5	7,80	0,30	4,73	1,65	0,06
15	6,51	0,07	3,93	1,66	0,02
30	73,0	0,41	41,0	1,78	0,01

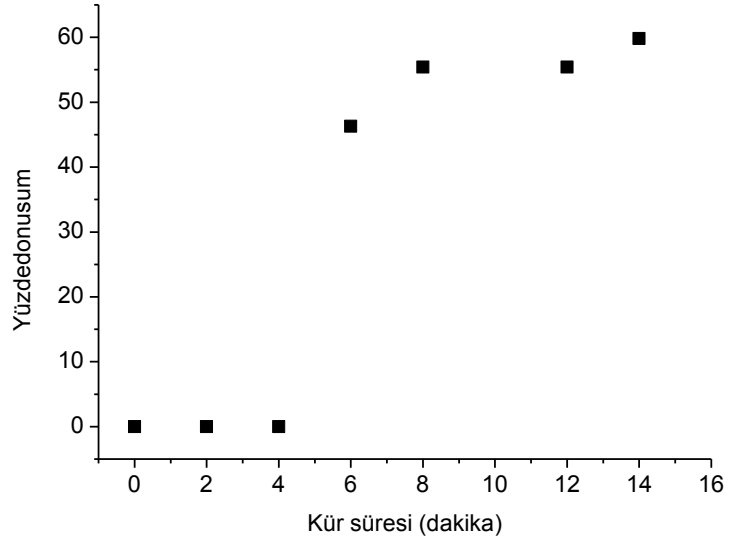
Zr8 örneğinin FT-IR spektrumunun parmak izi bölgesindeki başlıca piklerdeki değişimler incelendiğinde yine 1000-1200 cm^{-1} arasındaki pikler Si-O türlerinin varlığını gösterir ve anorganik yapının oluştuğuna dair ipucu vermektedir. 1000-1150 cm^{-1} civarındaki pik polimerik eter gruplarına aittir. 950 cm^{-1} civarındaki pik ise daha önce belirtildiği gibi Si-O-Zr türlerine aittir. 910 cm^{-1} civarındaki pik epoksi gruplarına, 613 cm^{-1} civarındaki pik ise Zr-O türlerine aittir. Molce % 50 Zr başlangıç maddesi içeren örnekte (Zr8), Zr'un Si^{4+} 'dan daha elektropozitif olması nedeniyle hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerine daha yatkın olduğundan anorganik yapıyı Zr'suz ve %25 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ içeren karışıma göre daha hızlı bir biçimde oluşturduğu düşünülmektedir. Herhangi dış bir etken (ısı ya da kimyasal) olmamasına rağmen, sol yaşlanması için örneğin hazırlandığı anda (0 gün) epoksi gruplarına ait bant alanının Si-CH₃ gruplarına ait bant alanına oranının (A_2/A_3) 0,1 değerine düşmesi

(Zr5 örneğininin 0 dk. için bu değer 0,63, Zr0 örneğine ise bu oran 0.92 dir) Zr nin katalitik etkisi ile anorganik yapının karışım hazırlandığı anda büyük oranda tamamlanmış olduğunu göstermektedir. Geriye kalan epoksi gruplarının miktarının 30 dk. sonra neredeyse tamamen yok olması (0,01) yaşlanma süresince epoksi halkalarının açılarak polimerleşme/çapraz bağlanma reaksiyonlarına devam ettirdiğini göstermektedir. Sol yaşlanması ile birlikte Si-O-Zr/Si-CH₃ bant alanlarının oranında az da olsa bir artış gözlenmiştir. Ancak bu artış Zr5 karışımında gözlenen artıştan daha azdır. Bu durum Zr(OPr)₄ in sol karışımının hazırlandığı anda büyük oranda anorganik ağ yapının oluşumuna katıldığını desteklemektedir (Çizelge 4.3.).

Yukarıda yapılan çalışmalar ileride dış dolgu yapıştırıcısı olarak kullanılması düşünülen karışımların hazırlandığı andan uygulamasının yapılacağı ana kadar geçen süre içinde yapısal değişimlerinin takip edilmesi amacıyla yürütülmüştür. FT-IR spektrumlarının analizleri sonucunda, (*3-glisidiloxipropil*)trimetoksisilan (GDPTMS) , *tetraetilortosilikat* (TEOS) , *dimetildietoksisilan* (DMDEOS) gibi silan bileşikleri içeren, Zr içermeyen ve molce %25 ve % 50 oranında Zr(OPr)₄ kullanılarak hazırlanan karışımlarda sol yaşlanması ile ortaya çıkan sol-jel reaksiyonlarının yavaşladığı hatta durduğu spektroskopik olarak kanıtlanmıştır. Bu karışımların hazırlandıktan hemen sonra sol-jel yaşlanması için bekletilmeden görünür bölge ışığı ile jelleşmesini ve bu sırada meydana gelen yapısal değişikliklerini incelemek için karışımlar Ledmax 550 marka kablosuz ve 1300-1500 mw/cm² ışık yoğunluğuna sahip ışınlama ünitesi ile farklı sürelerde ışınlanmış ve karışımların FT-IR spektrumları alınmış ve sol jel analizleri yapılmıştır.

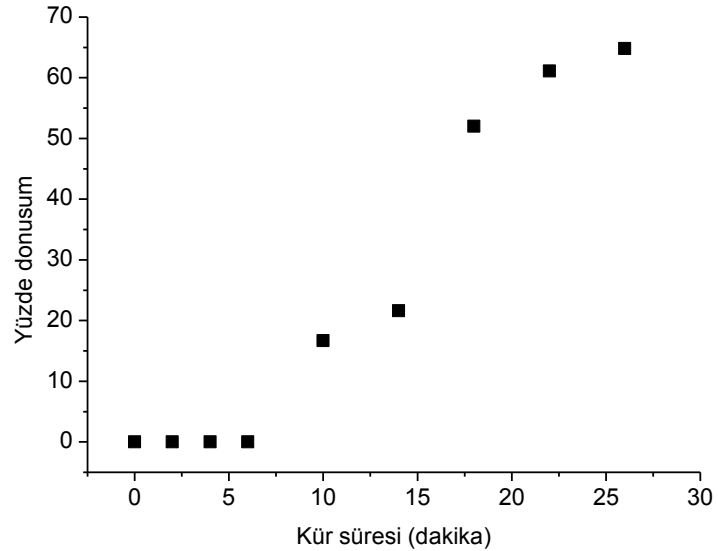
4.2.4. Görünür Bölge Işıyla Jelleşme Çalışmaları

Hazırlanan karışımların dış hekimleri tarafından kullanılan ve özellikleri deneysel çalışmalar bölümünde verilen görünür bölge tabancasıyla jelleşme (kürleşme) eğilimini belirlemek için farklı sürelerde ışınlanmış ve ışınlama süresi-dönüşüm grafikleri elde edilmiştir. Zr5 karışımına ait dönüşüm grafiği Şekil 4.12. de verilmiştir.



Şekil 4.12. Zr5 örneğine ait dönüşüm grafiği

Zr5 karışımının ışınlanması sonunda ilk 5 dakikada herhangi bir jelleşmenin olmadığı görülmüştür. 5-6 dakika arasında hızlı bir jelleşme eğilimi göstermiştir. Zr5 örneğine için ışınlama süresi 16 dakikaya çıkarıldığında jelleşmenin ancak % 60 değerine ulaştığı görülmüştür. Işınlama çalışmaları Zr8 örneği içinde tekrarlanmıştır. Zr8 karışımının ışınlama süresi- dönüşüm grafiği Şekil 4.13. de verilmiştir.



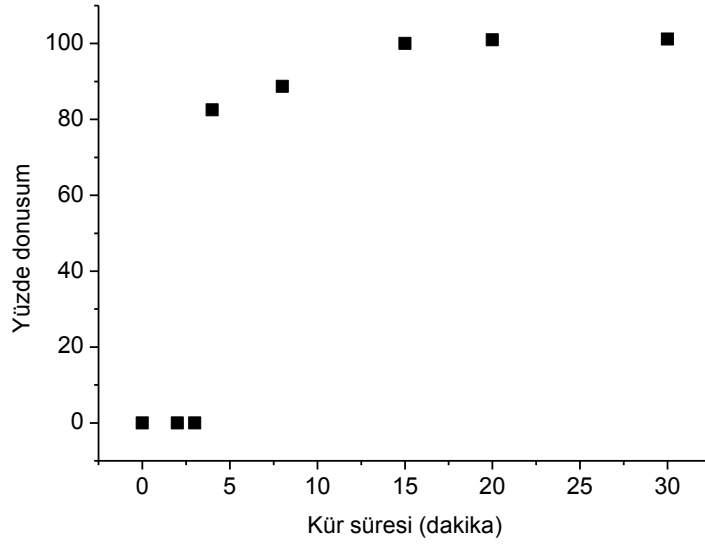
Şekil 4.13. Zr8 örneğine ait dönüşüm grafiği

Zr miktarının artmasının jelleşme süresi üzerinde bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Zr8 örneği içinde ilk 6 dakikada herhangi bir jelleşme görülmemiştir. Bu doz

değerinden sonra jelleşme başlamış ve 25 dakikanın sonunda bu sistem için de % 65 sol jel dönüşümüne ulaşılmıştır.

Elde edilen jelleşme değerleri incelendiğinde ve dönüşüm eğrileri değerlendirildiğinde karışımların örneklerin bir diş implant malzemesi için beklenen yüksek oranda jelleşme özelliğine sahip olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca jelleşme süreleri de oldukça uzundur. Bu kadar uzun jelleşme sürelerinin hastanın konforu açısından uygun olmayacağı açıktır. Jelleşme oranlarının düşük olmasının altında yatan en önemli sebep Zr0, Zr5 ve Zr8 karışımlarının hazırlanması sırasında kullanılan katkıların oranının yetersiz kaldığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu katkıların oranları üzerinde değişiklik yapmadan önce silanol bileşiklerinin sol-jel reaksiyonlarını hızlandırdığı bilinen tris(trimetilsilil) fosfat (TMSP) eklenerek yeni bir karışım hazırlanmıştır. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki basamağında karışım içine tris(trimetilsilil) fosfat (TMSP) içeren ZrP-2 karışımının jelleşme, raf ömrü çalışmaları yapılmıştır.

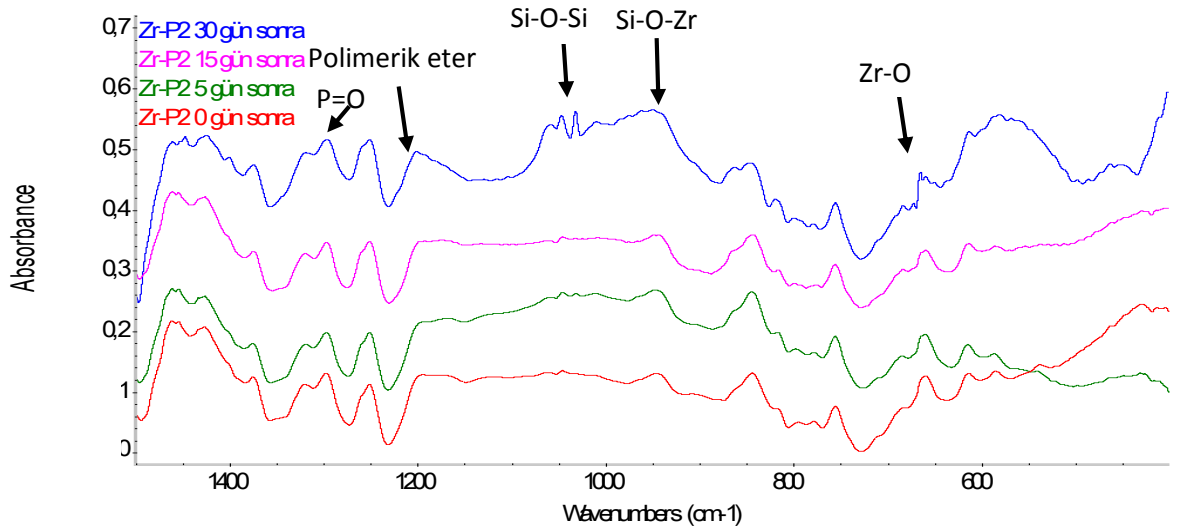
Tris(trimetilsilil) fosfat (TMSP) içeren sistemin hazırlanmasında Zr5 karışımı temel alınmış yani molce %25 $Zr(OPr^n)_4$ içeren sisteme GDPTMS bileşiğinin molce %10'u oranında tris(trimetilsilil) fosfat (TMSP) eklenerek ZrP-2 sistemi hazırlanmıştır. Zr-P2 örneğinin Zr5 ve Zr8 sistemlerinden farkı, Zr5 ve Zr8 sistemlerinin içerdiği bileşenlere ilaveten; molce %10 tris(trimetilsilil) fosfat (TMSP) içermesidir. ZrP-2 örneğine ait ışınlama süresi - dönüşüm grafiği Şekil 4.14. te verilmiştir.



Şekil 4.14. ZrP-2 örneğine ait dönüşüm grafiği

ZrP-2 karışımının viskozitesinin ışınlamamın ilk 2-3 dakikasında arttığı ancak üç boyutlu ağ yapısına ulaşılmadığı için jelleşme ve katılaşma eğilimi göstermediği görülmüştür. 4. dakikanın sonunda ise % 82 oranında jel elde edilmiştir. 15 dakikanın sonunda jelleşme % 100 oranında ulaşmıştır. Zr5 ve Zr8 örnekleriyle karşılaştırıldığında ZrP-2 örneğinde dönüşüm hem daha hızlı hem de çok daha yüksektir. Tris(trimetilsilil) fosfat (TMSP) anorganik ağ yapısını oluşturacak olan hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerine dahil olup, yapıya girme ve uygulanacak diş minesini/dentin tabakası yüzeyinde bulunacak olan Ca ile potansiyel olarak kimyasal bağ kurma özelliği ile jelleşmeyi daha da hızlandıracağı düşünülmektedir. Bu konuda ileride yapılacak çalışmalarda TMSP varlığında ulaşılan yüksek dönüşüm oranlarına daha kısa sürede ulaşabilmek için karışım içindeki oranının daha da artırılmasına karar verilmiştir.

TMSP içeren Zr-P2 karışımında raf ömrünü belirlemek ve zamanla sol yaşlanması ile yapısında meydana gelen değişimleri takip etmek amacıyla 30 gün boyunca FT-IR spektrumları alınmıştır. ZrP-2 örneğine ait 1500-400 cm^{-1} arasındaki FT-IR spektrumu Şekil 4.15. te verilmiştir.



Şekil 4.15. ZrP-2 örneğinin sol yaşlanması ile FT-IR spektrumundaki değişimin parmak izi bölgesinin incelenmesi

Çizelge 4.4. ZrP-2 örneğine ait pik alan oranları (A_1 =Si-O-Zr, A_2 =Si-O-Si, A_3 =Si-CH₃)

Yaşlanma Süresi (gün)	A_1	A_2	A_3	A_1/ A_3	A_2/ A_3
0	0,72	0,041	1,688	0,43	0,0243
5	0,77	0,057	1,549	0,50	0,0368
15	0,70	0,0497	1,341	0,52	0,0371
30	0,18	0,0311	0,2765	0,64	1,125

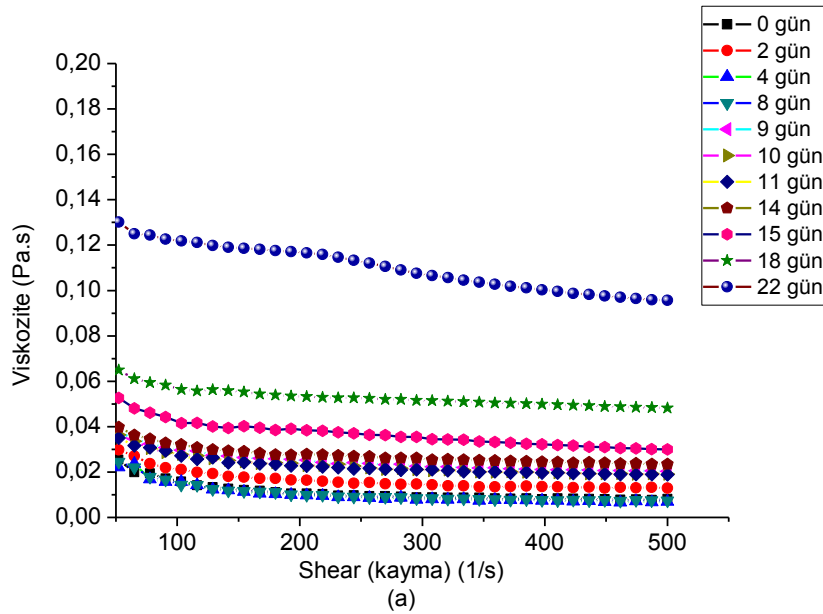
ZrP-2 örneğinin FT-IR spektrumunun parmak izi bölgesinde piklerdeki değişimler incelendiğinde, Şekil 4.15. den görülebileceği gibi, P=O grubuna ait 1300 cm⁻¹ civarındaki absorpsiyon bandının varlığı TMSP'nin yapıya dahil olduğunu göstermektedir [77]. 1000-1150 cm⁻¹ civarındaki pik polimerik eter grubuna, 946 cm⁻¹ civarındaki pik ise Si-O-Zr absorpsiyon bandına aittir. Zamanla sol yaşlanmasına bağlı olarak bu pikin absorbans değerinde de artma görülmüştür. Spektrumda yayvan Si-O-Si bandının genel olarak absorpsiyon şiddetinin arttığı ve yaşlanma ile yayvan bandın içinde giderek keskin bir pik haline gelen düşük şiddetli, faklı mikro çevreye sahip yeni Si-O-Si bantlarına ait piklerin oluştuğu görülmüştür.

Bu durum hesaplanan pik alanları ile de desteklenmiştir (Çizelge 4.4.). Farklı Si-O-Si türlerine ait absorpsiyon bandı şiddeti artmasının en olası nedeni, sol yaşlanması süresince devam etmekte olan hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleridir.

TMSP kullanılmadan hazırlanan Zr0,Zr5 ve Zr8 karışımlarının ve molce %10 oranında TMSP kullanılarak hazırlanan ve ZrP-2 örneğinin yaşlanma ile reolojik özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri incelemek amacıyla, karışımlar hazırlandığı andan itibaren 30 gün boyunca koni-plaka tipi bir reometre kullanılarak viskozitelerindeki değişim takip edilmiştir.

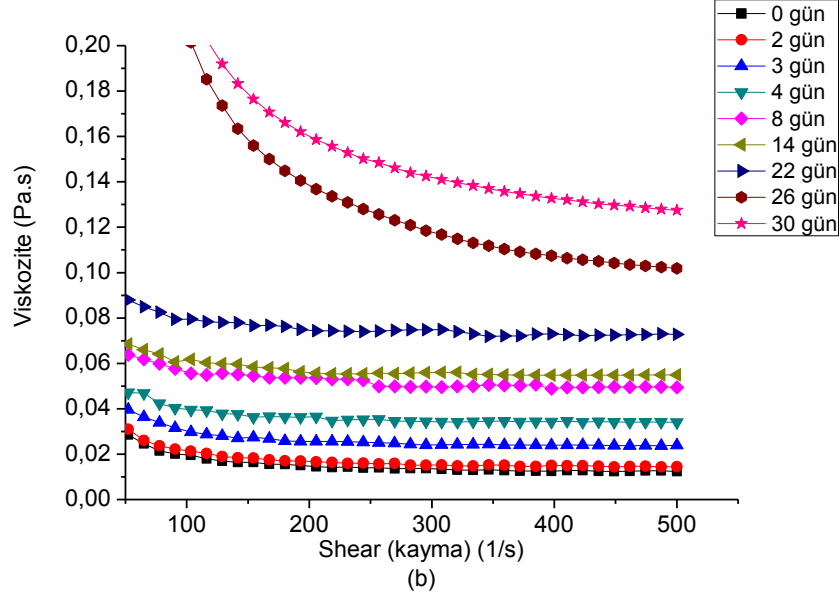
4.2.2. Reolojik analizler

Hazırlanan karışımların (Zr0, Zr5, Zr8 ve Zr-P2) zamanla sol yaşlanması ile viskozitesindeki değişimi gösteren kayma hızı ile viskozite eğrileri her bir sistem için aşağıda verilmiştir.



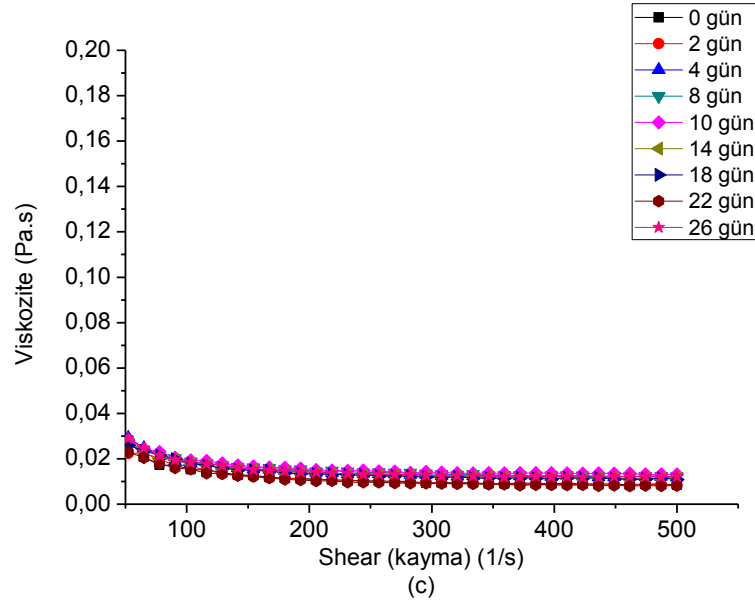
Şekil 4.16. Zr0 örneğinin kaymaya karşı viskozite grafiği

Zr0 örneğinin akış davranışının Newtonsal olmayan akış davranışına uyduğu ve bu karakterin sol yaşlanması ile arttığı görülmüştür. Zr0 örneğinin zamanla sol yaşlanması sırasında meydana gelen sol-jel reaksiyonları nedeniyle yapı giderek daha viskoz bir hal almıştır. Bu nedenle Zr0 örneğinin viskozitesinde belirgin bir artış görülmüştür. Zr0 örneğinin hazırlandığı anda (0gün) 400 rpm kayma hızında viskozitesi 8,08 Pa.s iken 22 gün sonunda viskozitesi 100,3 Pa.s değerine artmıştır.



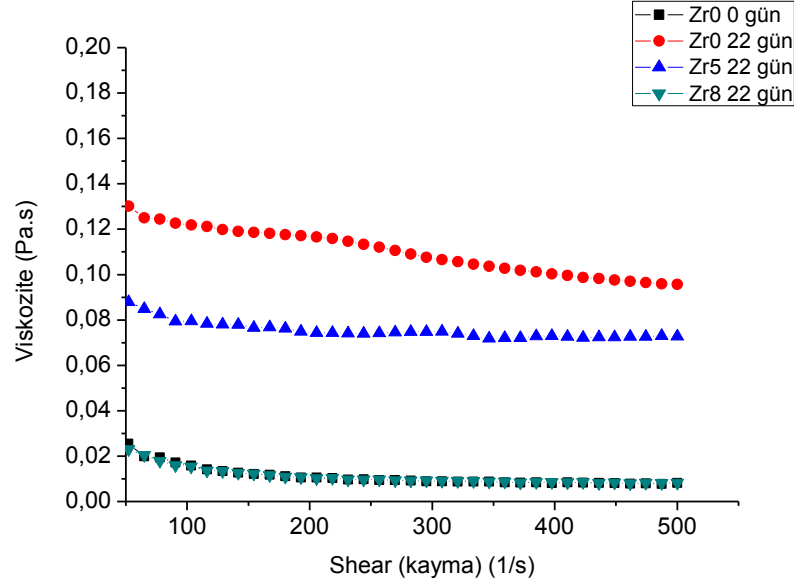
Şekil 4.17. Zr5 örneğinin kaymaya karşı viskozite grafiği

30 gün boyunca yaşlandırılmış (beklemiş) Zr5 örneğinin kayma hızına bağlı olarak viskozitesinin değişimi Şekil 4.25. de verilmiştir. Zr0 örneğinde olduğu gibi sol-jel reaksiyonları nedeniyle yaşlanma süresinin artmasıyla karışımın viskozitesi giderek artmıştır. Ancak viskozite artışı Zr0 örneğinde gözlenen artıştan biraz daha yavaştır. Örneğin 22 günün sonunda Zr0 örneğinde viskozitedeki artış (400 rpm için) % 1241 oranında iken bu değer Zr5 örneğinde % 584 oranındadır.



Şekil 4.18. Zr8 örneğinin kaymaya karşı viskozite grafiği

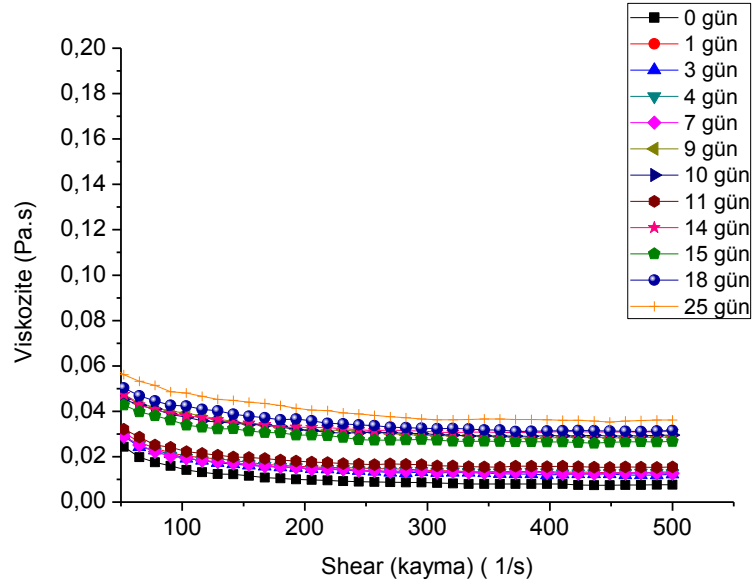
Zr8 örneğinde ise sol yaşlanması ile viskozite değişimi yok denecek kadar azdır. Zirkonyum miktarının artması ile viskozite artışının başka bir değişle sol jel reaksiyonlarının ne oranda yavaşladığı göstermek amacıyla yaşlanmamış Zr0 ve 22 gün yaşlanmış Zr0, Zr5 ve Zr8 örneklerinin kayma hızı ile viskozitesinin değişimi ile Şekil 4.19. da verilmiştir.



Şekil 4.19. Yaşlanmamış Zr0 ve 22 gün yaşlanmış Zr0, Zr5 ve Zr8 örneklerinin kayma hızı ile viskozitesinin değişimi

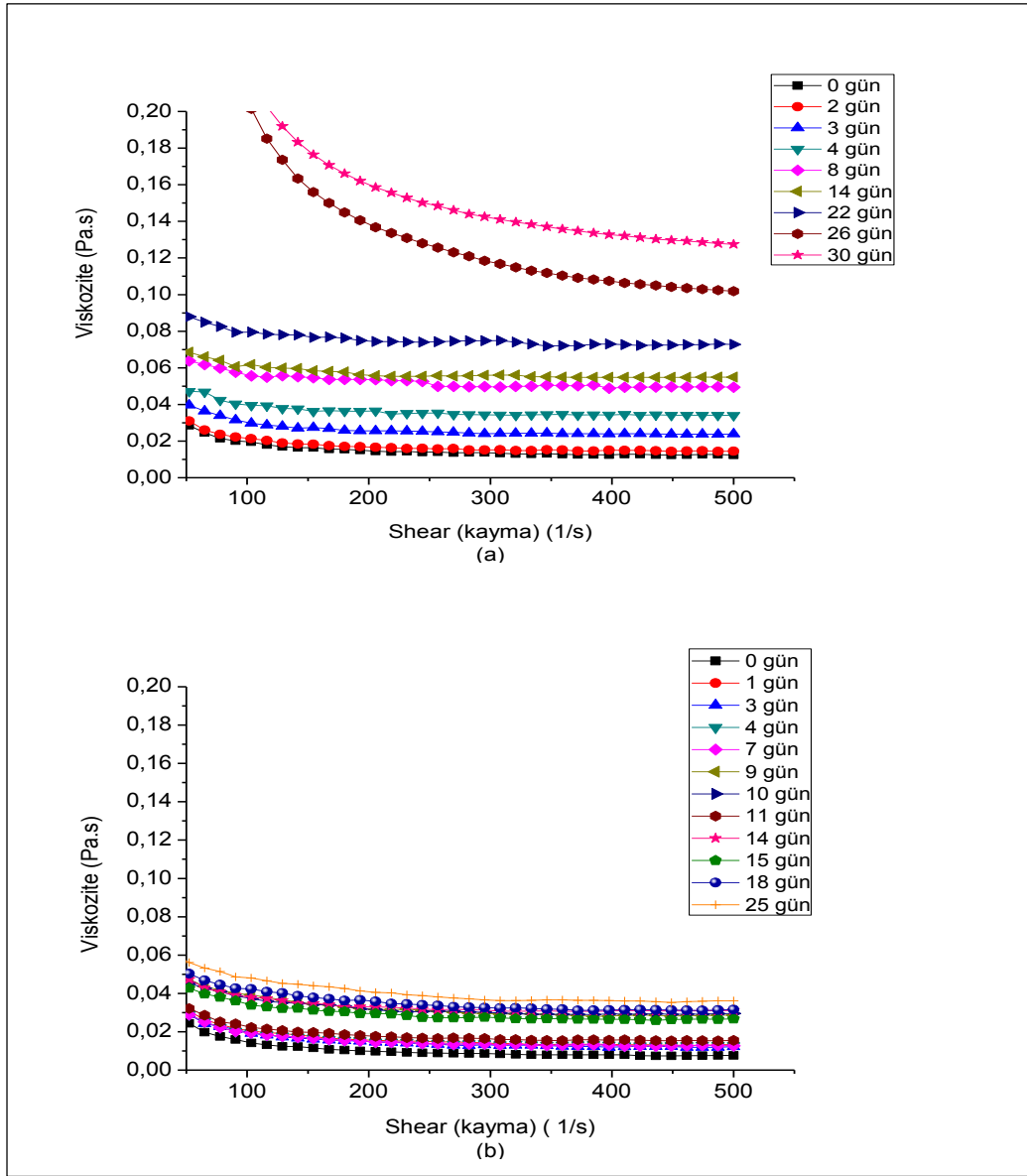
Şekil 4.19. da görüldüğü gibi zirkonyum içermeyen (Zr0), örneğin 22 gün yaşlanması sonunda viskozitesi yaklaşık 10 kat artış göstermiştir. Molce % 25 Zr içeren (Zr5) sistemde viskozite artışı azalmış ve molce %50 Zr içeren (Zr8) örnek için viskozite değeri 22 gün yaşlanma sonunda herhangi bir artış göstermemiştir, Zr0, 0 gün örneği ile bire bir örtüşmektedir. Bu durumu aydınlatabilmek için şu hipotez önerilmiştir: Sol yaşlanması süresince meydana gelmesi beklenen ve anorganik ağ yapının oluşmasını sağlayacak olan hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri Zr türlerinin varlığında daha hızlı gerçekleşeceği için (Zr Si'dan daha elektropozitif olduğundan dolayı [7-9]), Si-O-Si/Si-O-Zr/Zr-O-Zr türlerinin oluşturacağı anorganik 'nano-domain'ler daha çabuk bir şekilde oluşmuş olacaktır. Bu da ortamda mevcut olan ve organik ağ yapının oluşmasını sağlayacak olan epoksi gruplarının birbirleriyle olan bağlantısını (connectivity) azaltacaktır. Dolayısıyla, karışımın viskozitesini artıracak olan ve epoksi halka açılmaları yoluyla oluşması beklenen polieterik yapı oluşmayacak veya çok yavaş bir hızda gerçekleşecektir. Ancak burada çok önemli olan nokta, bu durumun Zr8 sisteminde bariz olarak gözleniyor

olmasına rağmen, Zr5 sisteminde gözlenmemesidir. Bu durum da bize başlangıçtaki Zr derişiminin % 25 ve % 50 aralığında ancak belli bir eşik değerinden sonrasında yukarıda değinilen 'connectivity'yi azalttığını/engellediğini ima etmektedir. Bu sonuçlar, ileride adesiv olarak kullanılması hedeflenen bu sistemlerin raf ömürleri süresince kararlı (stable) kalabilmeleri gerekliliği göz önünde tutulduğunda, Zr8 sisteminin bu açıdan potansiyel uygunluğunu gözler önüne sermiştir.



Şekil 4.20. Zr-P2 örneğinin kaymaya karşı viskozite grafiği

Anorganik ağ yapı oluşumunu arttırmak ve hazırlanan karışımların diş minesini/dentin tabakası yüzeyinde bulunacak olan Ca ile potansiyel olarak kimyasal bağ kurma özelliğine sahip olmasını sağlamak için karışıma %10 oranında eklenen TMSP içeren örneklerin de yaşlanma ile reolojik özelliklerindeki değişim incelenmiştir. 30 gün boyunca yaşlandırılmış (beklemiş) bu örneklerinin (Zr-P2) kayma hızına bağlı olarak viskozitesinin değişimi Şekil 4.20. de verilmiştir. TMSP içeren örnekler içinde Zr0, Zr5 örneklerinde olduğu gibi sol-jel reaksiyonları nedeniyle yaşlanma süresinin artmasıyla karışımın viskozitesi giderek artmıştır. Ancak viskozite artışı Zr5 örneklerinde gözlenen artıştan biraz daha azdır. Örneğin 22 günün sonunda Zr0 örneğinde viskozitedeki artış (400 rpm için) % 1241 oranında iken bu değer Zr5 örneğinde % 584 oranındadır, bu viskozite artışı Zr-P2 örneği için % 454 oranındadır.



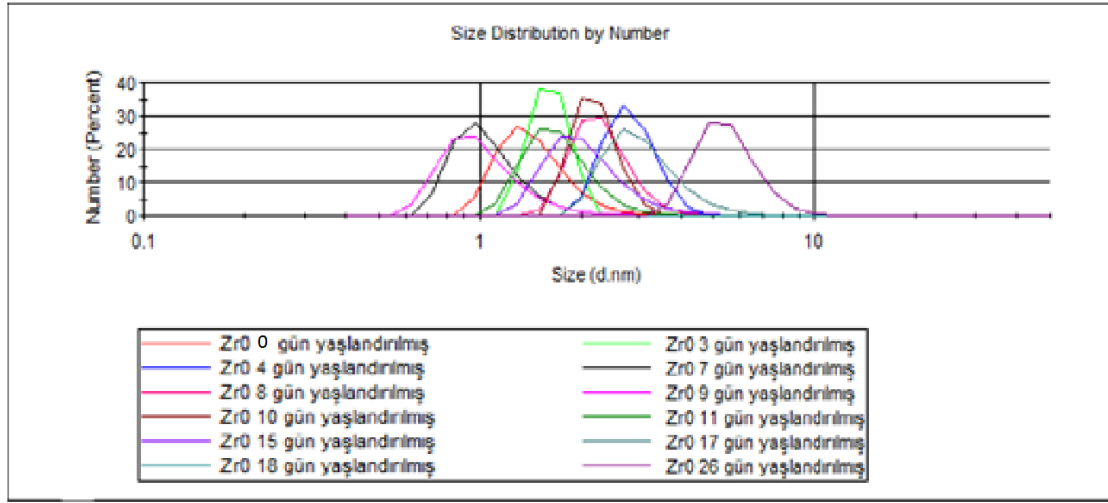
Şekil 4.21. TMSP içeren ve içermeyen sol-jel karışımlarının kaymaya karşı viskozite grafiklerinin karşılaştırılması ((a): Zr-5 (b): Zr-P2)

Şekil 4.21. de molce %10 TMSP içeren ve TMSP içermeyen Zr ((Zr(OPrⁿ)₄) bileşiklerinin viskozite grafikleri karşılaştırılmıştır. Yapıya TMSP dahil edildiğinde (Zr-P2) karışımın viskozitesindeki değişim azalmıştır. Çünkü TMSP, Si ve Zr ((Zr(OPrⁿ)₄) alkoksi başlangıç maddeleri ile beraber, anorganik ağ yapılı oluşturacak olan hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerine karışımın hazırlanmasından sonra dahil olup yapıya kimyasal olarak girmektedir. Bu durumda nano/mikro inorganik yapının oluşumu TMSP'nin dahil edilmediği sisteme göre daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Bu nedenle TMPS'nin kimyasal hidroliz ve

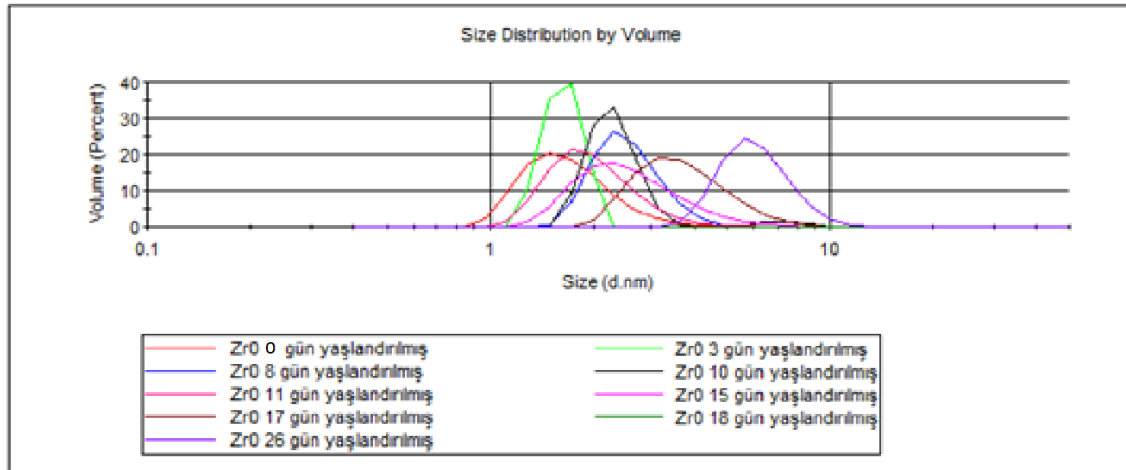
kondenzasyon reaksiyonlarını katalizlediği ve sol-jel reaksiyonları ile 'nano domain' leri daha hızlı bir şekilde gerçekleştirdiği düşünülmektedir.

4.2.3. Parçacık Boyutu Analizleri

Sentezlenen sol-jel karışımlarının zamanla sol yaşlanması ile birlikte tanecik boyutundaki değişimi takip etmek amacıyla Malvern marka Parçacık Boyutu Analizörü kullanılmıştır. Bu cihaz yardımıyla sol-jel karışımlarının sayıca ve hacimce boyut dağılımları da incelenmiştir. ZrO bileşiğinin sayıca ve hacimce boyut dağılımları Şekil 4.22. ve Şekil 4.23. de verilmiştir.



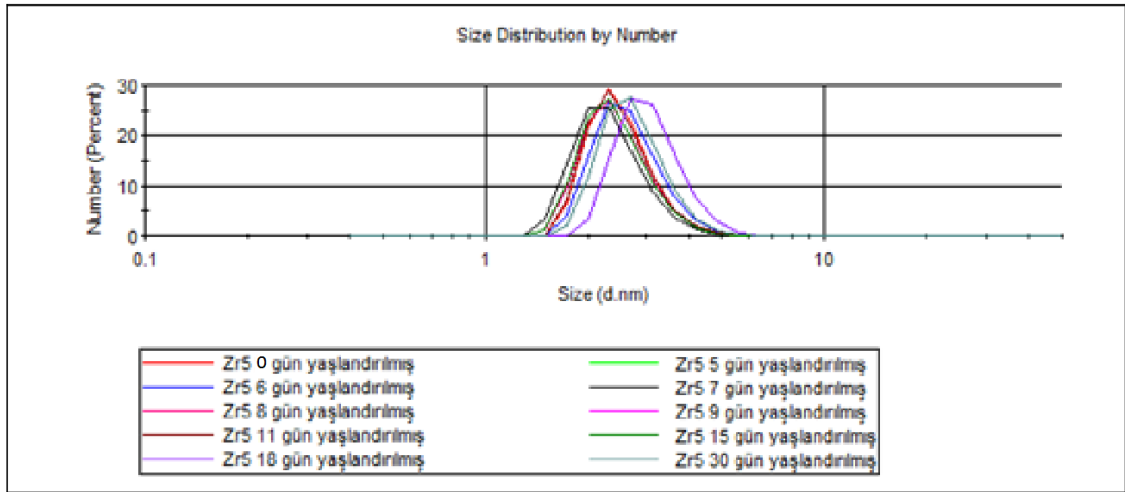
Şekil 4.22. ZrO bileşiğinin sayıca boyut dağılımı



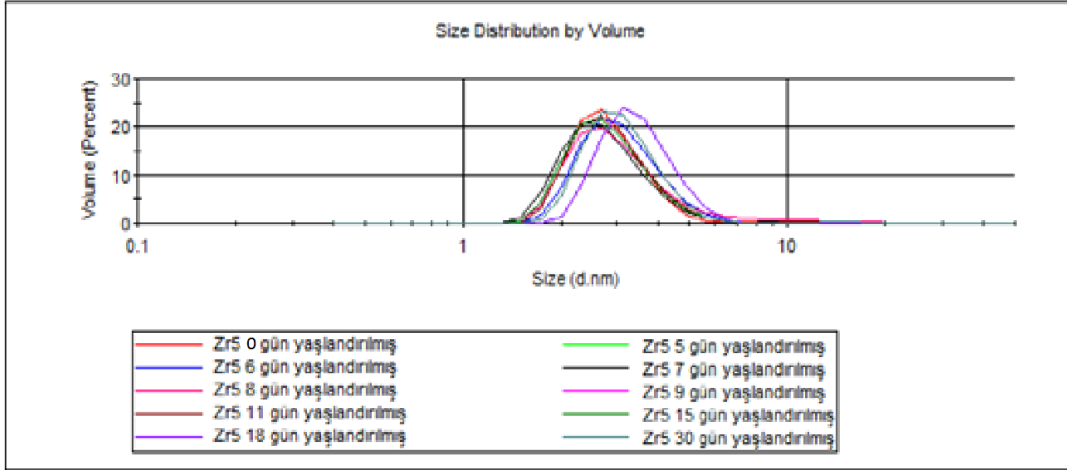
Şekil 4.23. ZrO bileşiğinin hacimce boyut dağılımı

Sol-jel prosesinde koloidal soldeki partiküller nano boyuttur. Yaşlanma süresinin artmasıyla dağılım eğrilerinin giderek sağa yani daha yüksek boyut değerlerine kaydığı da görülmüştür. Elde edilen boyut dağılım grafikleri analiz edildiğinde sol yaşlanmasına bağlı olarak hem sayıca hem de hacimce boyutta artış görülmüştür. Şekil 4.22. de sayıca boyut dağılımı grafiğine bakıldığında Zr0 örneği, sentezlendiği anda 1,29 nm boyutunda tanecik büyüklüğüne sahipken, 10 gün yaşlanmış örnek 2,01 nm tanecik büyüklüğüne sahiptir. 20 gün yaşlandığında tanecikler 2,70 nm tanecik büyüklüğüne ulaşmıştır. Bu örnek 26 gün yaşlandığında ise tanecik büyüklüğü 5,62 nm değerine ulaşmıştır. Sol yaşlanması ile birlikte Zr0 örneğinin tanecik büyüklüğünde belirgin bir değişim olduğu görülmektedir. Bunun sebebi sol yaşlanması süresince meydana gelen sol-jel reaksiyonları, epoksi polimerleşmesi-çapraz bağlanması reaksiyonları nedeniyle çapraz bağlanan taneciklerin boyutunun artmasının bir sonucudur.

Zr5 karışımının sayıca ve hacimce boyut dağılımları aşağıda verilmiştir. Dağılım eğrileri zamanla sol yaşlanması ile tanecik büyüklüğünde Zr0 karışımında olduğu gibi hızlı bir artışın olmadığını göstermiştir. Bu sonuçlar reolojik analizler sonunda elde edilen sonuçları desteklemektedir. $Zr(OPr^n)_4$ in karışım içindeki oranının artırılmasının sol jel yaşlanma reaksiyonlarını yavaşlattığı bir kez daha kanıtlamıştır.



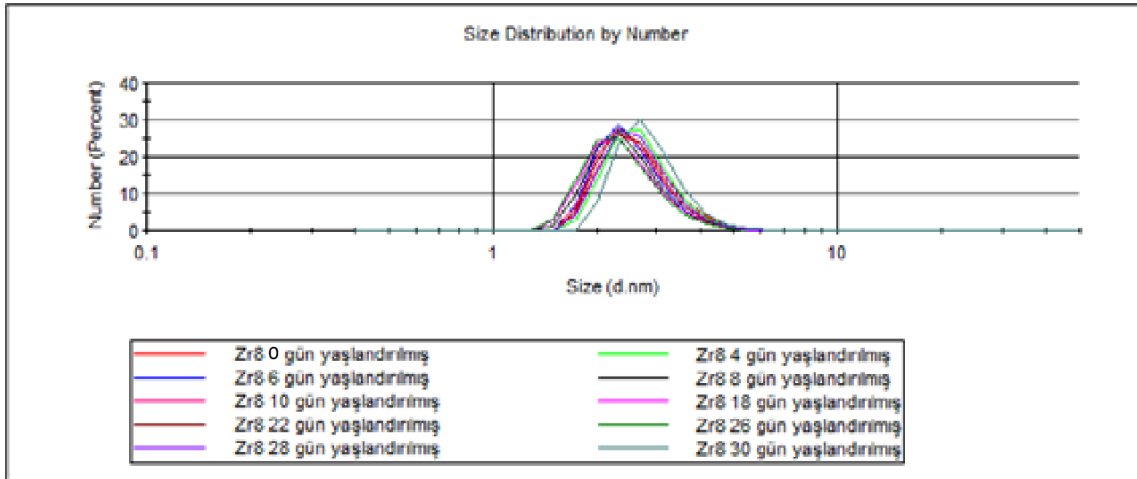
Şekil 4.24. Zr5 bileşiğinin sayıca boyut dağılımı



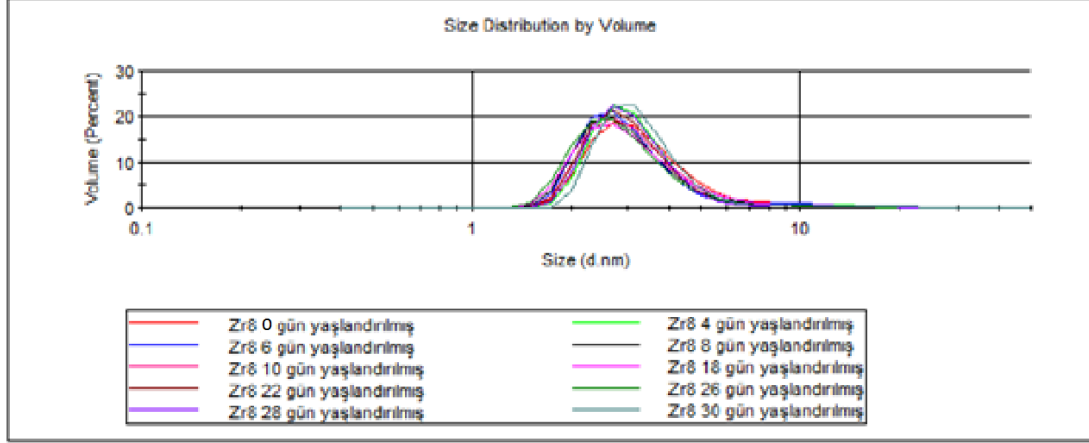
Şekil 4.25. Zr5 bileşiğinin hacimce boyut dağılımı

Şekil 4.24. ve Şekil 4.25. incelendiğinde, Zr5 örneğinin tanecik boyutunda çok büyük bir artış olmadığı görülmektedir. Zr5 örneğinin tanecik boyutu sentezlendiği anda 2,33 nm dir. 10 gün yaşlanmış örnek için boyutta herhangi bir değişim görülmemiştir. 10 gün yaşlanmış örnek için de tanecik boyutu 2,33 nm olarak bulunmuştur. 30 gün yaşlandığında ise tanecik boyutu 2,70 nm seviyesine ulaşmıştır.

Zr8 karışımının sayıca ve hacimce boyut dağılımları ise Şekil 4.26. ve Şekil 4.27. de verilmiştir.



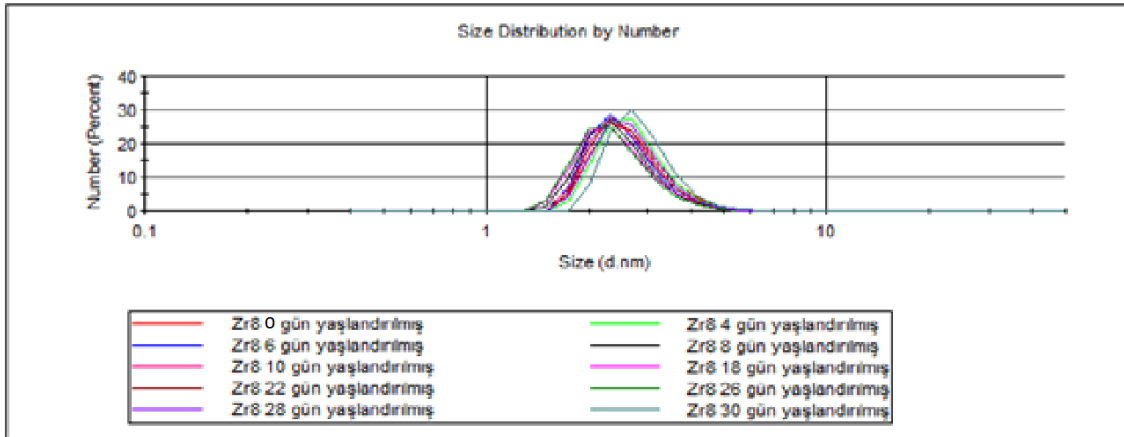
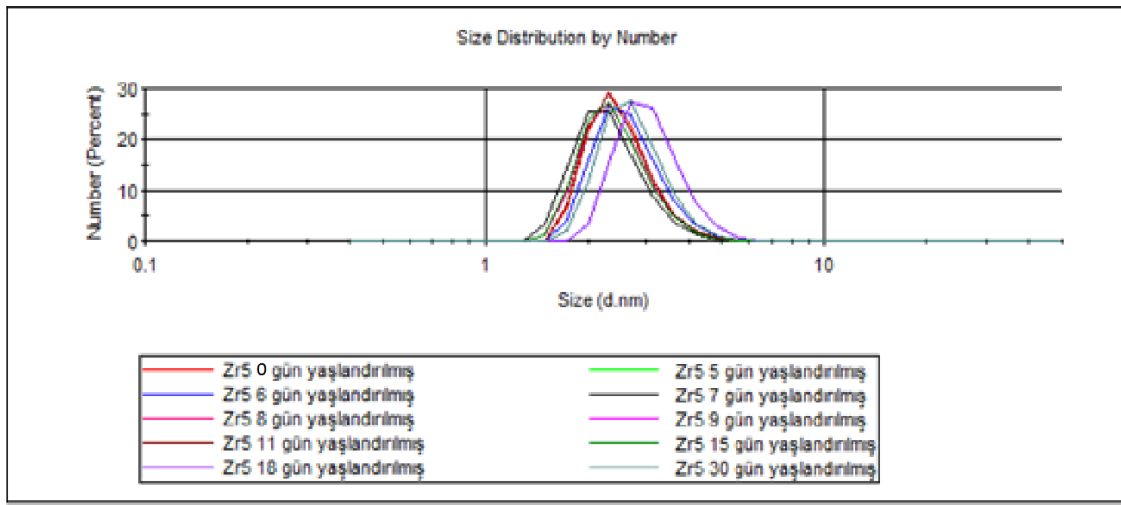
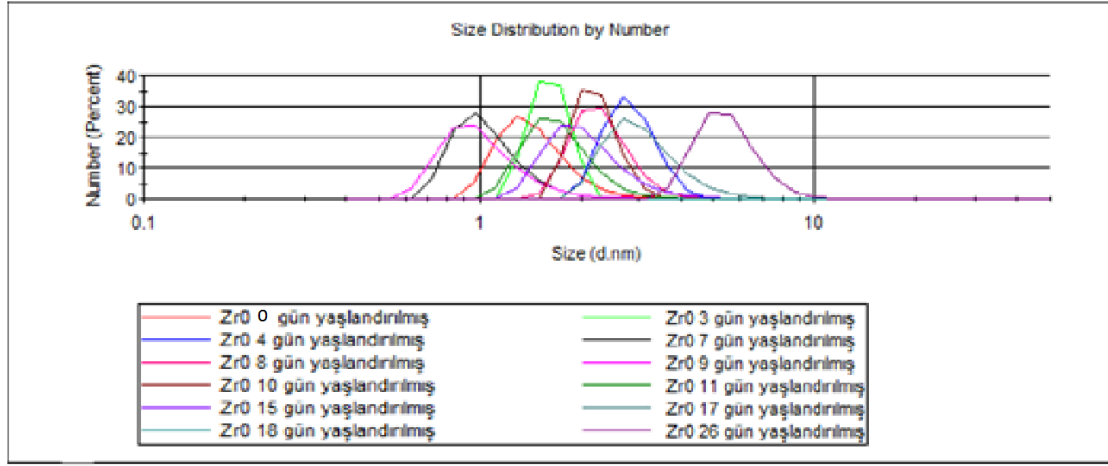
Şekil 4.26. Zr8 bileşiğinin sayıca boyut dağılımındaki değişim



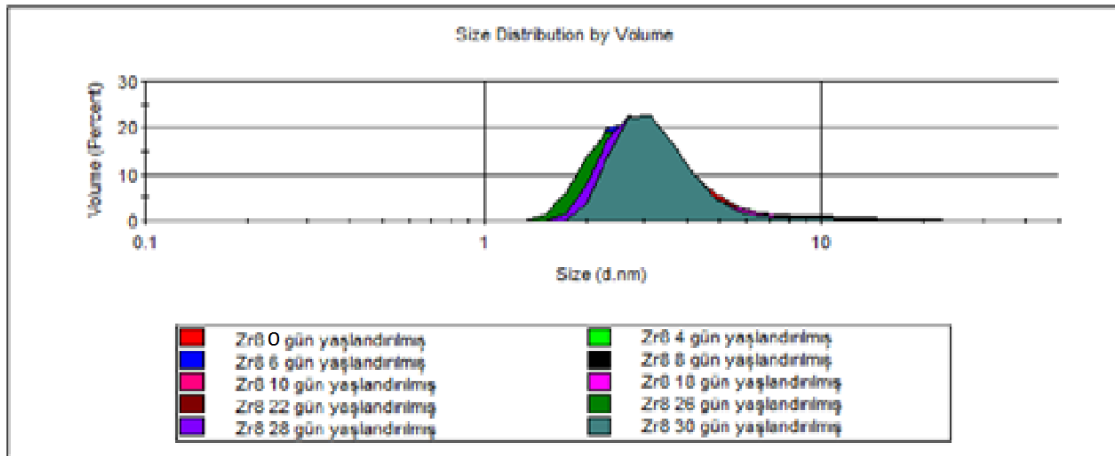
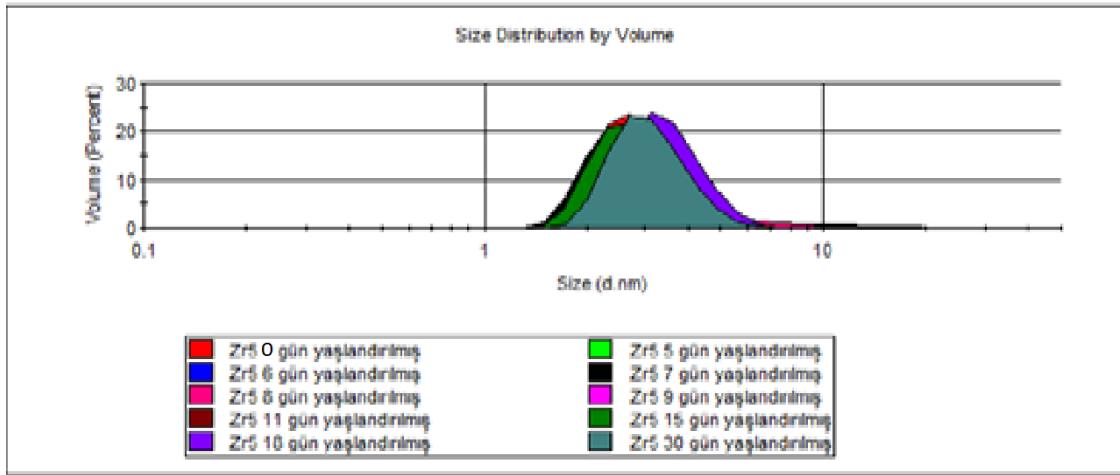
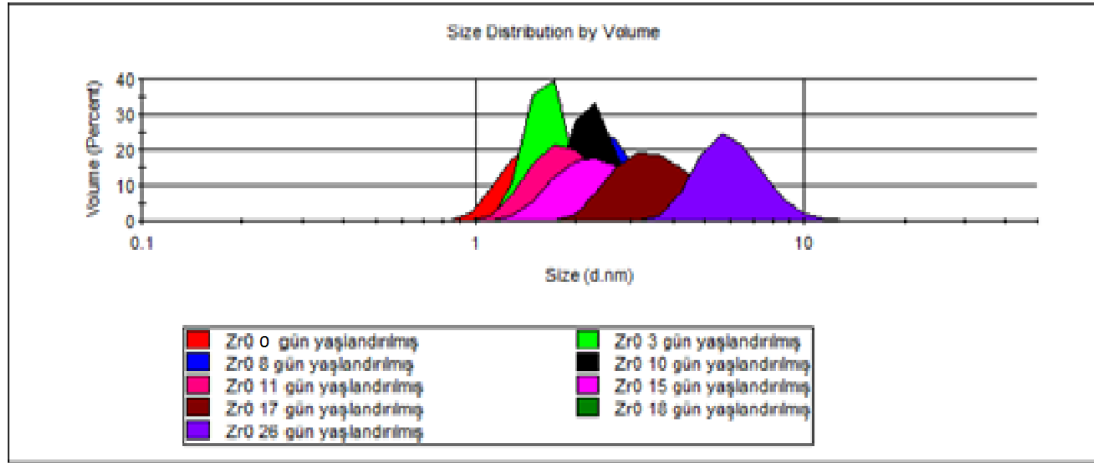
Şekil 4.27. Zr8 bileşiğinin hacimce boyut dağılımındaki değişim

Şekil 4.26. ve Şekil 4.27. incelendiğinde, dağılım eğrilerinde herhangi bir kayma gözlenmemiştir. Sol yaşlanması ile birlikte tanecik büyüklüğündeki değişimin durduğu görülmüştür. Zr8 örneğinde, sentezlendiği anda tanecik boyutu 2,70 nm iken, 10 gün yaşlandığında da boyutu 2,70 nm dir. 30 gün yaşlanmış örnekte de tanecik büyüklüğünün yine 2,70 nm olarak korunduğu görülmüştür. Zr8 örneğinin zamanla sol yaşlanması ile tanecik boyutundaki değişim incelendiğinde herhangi bir boyut değişiminden söz etmek mümkün değildir.

Zr0, Zr5 ve Zr8 örneklerinin zamanla sol yaşlanması ile tanecik boyutundaki değişimin sayıca boyut dağılımı grafikleri karşılaştırmak amacıyla toplu olarak Şekil 4.28. de tekrar verilmiştir. Hacimce boyut dağılımı grafikleri ise eğri altında kalan alanlar renklendirilerek Şekil 4.29. da verilmiştir:



Şekil 4.28. Zr0, Zr5 ve Zr8 bileşiklerinin sayıca boyut dağılımı grafiklerinin karşılaştırılması

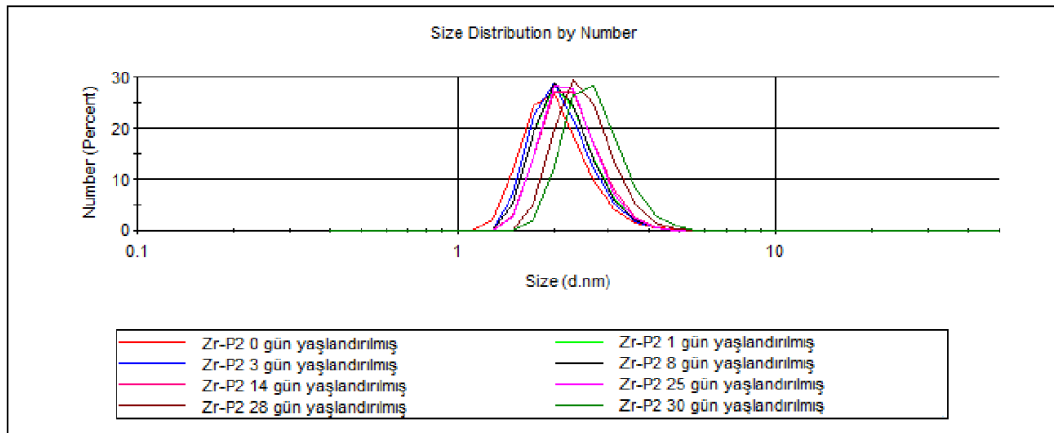


Şekil 4.29. Zr0, Zr5 ve Zr8 bileşiklerinin hacimce boyut dağılımlarının karşılaştırılması

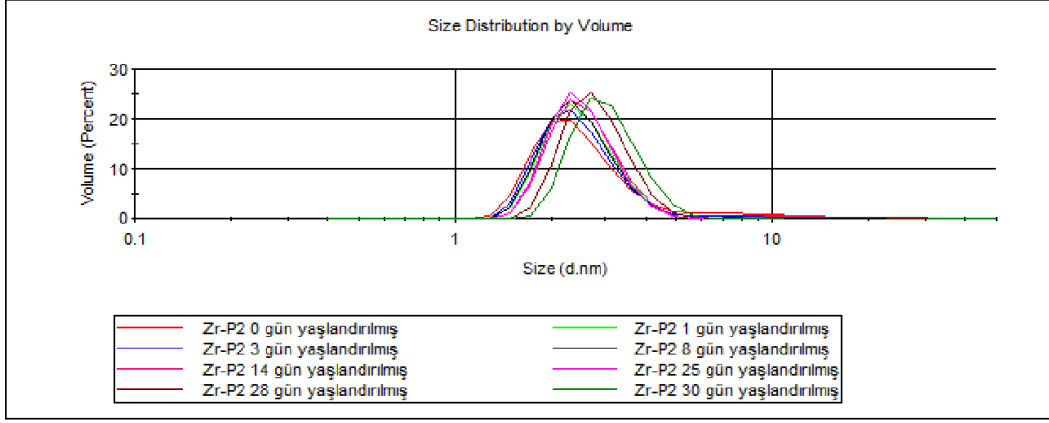
Parçacık boyutu analizörü ile elde edilen sonuçlar özetlenecek olursa: yaşlanma süresince ZrO örneğinde tanecik büyüklüğündeki artış çok hızlı iken Zr5 sistemlerinde bu artış Zr oranının artması ile azalmış ve Zr8 sisteminde durmuştur. Bunun sebebinin sol yaşlanması süresince meydana gelmesi beklenen ve anorganik ağ yapının oluşmasını sağlayacak olan hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri Zr türlerinin varlığında daha hızlı gerçekleşeceği için (Zr Si'dan daha elektropozitif olduğundan dolayı [7-9]), Si-O-Si/Si-O-Zr/Zr-O-Zr türlerinin oluşturacağı anorganik 'nano-domain'lerin daha çabuk bir şekilde oluşmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

Daha önce belirtildiği gibi bu da ortamda mevcut olan ve organik ağ yapının oluşmasını sağlayacak olan epoksi gruplarının birbirleriyle olan bağlantısını (connectivity) azaltacaktır. Dolayısıyla, karışımın viskozitesini dolayısıyla tanecik büyüklüğünü artıracak olan ve epoksi halka açılmaları yoluyla oluşması beklenen polieterik yapı oluşmayacak veya çok yavaş bir hızda gerçekleşecektir.

Başlangıç karışımında molce %10 oranında TMSP kullanılmasının karışımın zamanla sol yaşlanması sonunda sayıca ve hacimce boyut dağılımına nasıl etki ettiğini incelemek amacıyla parçacık boyutu analizleri Zr-P2 karışımı için de yapılmıştır. Zr-P2 örneğinin sayıca ve hacimce boyut dağılımı Şekil 4.30. ve Şekil 4.31. de verilmiştir.



Şekil 4.30. Zr-P2 bileşiğinin sayıca boyut dağılımı



Şekil 4.31. Zr-P2 bileşiğinin hacimce boyut dağılımı

Sisteme TMSP dahil edildiğinde zamanla sol yaşlanması ile birlikte tanecik büyüklüğündeki değişim ZrO sistemi kadar hızlı olmasa da 30 gün sonunda hem sayıda hem de hacimde bir değişim vardır. Dağılım eğrisinin pik tepe noktası yaşlanmamış Zr-P2 karışımı için 2,01 nm iken bu değer 30 gün yaşlanmış örnek için 2,70 nm dir.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, diş tedavi malzemelerinde gözlenen problemlerin ortadan kaldırılması ve mevcut diş tedavi malzemelerinden daha üstün özelliklerde (*3-glisidiloxipropil trimetoksisilan (GDPTMS)*, *tetraetilortosilikat (TEOS)*, *dimetildietoksisilan (DMDEOS)*) gibi silan bileşikleri içeren Zr ile güçlendirilmiş ve polimerleşme fonksiyonelliğine sahip (epoksi bazlı) başlangıç maddelerinden üretilen yeni nanokompozit malzeme sistemlerinin hazırlanması amaçlanmıştır. Geliştirilen diş tedavi malzemelerinin özelliklerinin, en az mevcut diş tedavi malzemelerinininki kadar iyi olması amaçlanmıştır. Bu amaçla çalışmalarda, farklı bileşimlerde sol-jel karışımları hazırlanarak bu karışımların kimyasal yapıları, tanecik büyüklükleri ve reolojik özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan bu sol-jel karışımlarının raf ömürleri hesaplanmıştır ve jelleşme özellikleri incelenmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında, (*3-glisidiloxipropil trimetoksisilan (GDPTMS)*, *tetraetilortosilikat (TEOS)*, *dimetildietoksisilan (DMDEOS)*) gibi silan bileşikleri içeren Zr ile güçlendirilmiş ve polimerleşme fonksiyonelliğine sahip (epoksi bazlı) başlangıç maddelerinden üretilen nanokompozit malzeme sistemlerinin karakterizasyonu Fourier-Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi, parçacık boyutu analizörü ve reometre ile yapılmıştır. Bu aşamada sentezlenen sol-jel karışımlarının kendi kendine jelleşmesiyle ve görünür bölge ışınları altında jelleşmesiyle yapılarında meydana gelen değişim incelenmiştir. Daha sonra sisteme tris(trimetilsilil) fosfat (TMSP) eklenmiş ve görünür bölge tabancasıyla ışınlanarak jelleştirilmiştir. Bu örneklerin karakterizasyonu da FT-IR, parçacık boyutu analizörü ve reometre ile yapılmıştır. Jelleşme özellikleri incelenmiş, bu özellikler, TMSP içermeyen sistemler ile karşılaştırılmıştır.

Zirkonyum içermeyen (Zr0), karışımların 22 gün yaşlanması sonunda viskozitesi yaklaşık 10 kat artış göstermiştir. Molce % 25 Zr içeren (Zr5) sistemde viskozite artışı azalmış ve molce %50 Zr içeren (Zr8) örnek için viskozite değeri 22 gün yaşlanma sonunda herhangi bir artış göstermemiştir, Zr0, 0 gün örneği ile bire bir örtüşmektedir. Bu sonuçlar, ileride adesiv olarak kullanılması hedeflenen bu sistemlerin raf ömürleri süresince kararlı (stable) kalabilmeleri gerekliliği göz önünde tutulduğunda, Zr8 sisteminin bu açıdan potansiyel uygunluğunu gözler önüne sermiştir. TMSP içeren örnekler için de Zr0, Zr5 örneklerinde olduğu gibi sol-jel

reaksiyonları nedeniyle yaşlanma süresinin artmasıyla karışımın viskozitesi giderek artmıştır. Ancak viskozite artışı Zr5 örneklerinde gözlenen artıştan biraz daha azdır.

Yaşlanma süresince Zr0 örneğinde tanecik büyüklüğündeki artış çok hızlı iken Zr5 sistemlerinde bu artış Zr oranının artması ile azalmış ve Zr8 sisteminde durmuştur. Bunun sebebinin sol yaşlanması süresince meydana gelmesi beklenen ve anorganik ağ yapının oluşmasını sağlayacak olan hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri Zr türlerinin varlığında daha hızlı gerçekleşeceği için (Zr Si'dan daha elektropozitif olduğundan dolayı [7-9]), Si-O-Si/Si-O-Zr/Zr-O-Zr türlerinin oluşturacağı anorganik 'nano-domain'lerin daha çabuk bir şekilde oluşmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Sisteme TMSP dahil edildiğinde zamanla sol yaşlanması ile birlikte tanecik büyüklüğündeki değişim Zr0 sistemi kadar hızlı olmasa da 30 gün sonunda hem sayıda hem de hacimde bir değişim vardır. Dağılım eğrisinin pik tepe noktası yaşlanmamış Zr-P2 karışımı için 2,01 nm iken bu değer 30 gün yaşlanmış örnek için 2,70 nm dir.

Sol jel karışımlarının jelleşme süreleri de belirlenmiştir. Zr5 örneği için jelleşmenin ancak % 60 değerine ulaştığı görülmüştür. Zr8 örneğinde ise % 65 sol jel dönüşümüne ulaşılmıştır. Zirkonium (IV) n-propoksit (Zr) miktarının artmasının jelleşme süresi üzerinde bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Elde edilen jelleşme değerleri incelendiğinde ve dönüşüm eğrileri değerlendirildiğinde karışımların örneklerin bir diş implant malzemesi için beklenen yüksek oranda jelleşme özelliğine sahip olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca jelleşme süreleri de oldukça uzundur. Bu kadar uzun jelleşme sürelerinin hastanın konforu açısından uygun olmayacağı açıktır. Jelleşme oranlarının düşük olmasının altında yatan en önemli sebep Zr0, Zr5 ve Zr8 karışımlarının hazırlanması sırasında kullanılan katkıların oranının yetersiz kaldığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu katkıların oranları üzerinde değişiklik yapmadan önce silanol bileşiklerinin sol-jel reaksiyonlarını hızlandırdığı bilinen tris(trimetilsilil) fosfat (TMSP) eklenerek yeni bir karışım hazırlanmıştır. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki basamağında karışım içine tris(trimetilsilil) fosfat (TMSP) içeren ZrP-2 karışımının jelleşme, raf ömrü çalışmaları yapılmıştır. ZrP-2 karışımının viskozitesinin ışınlamanın ilk 2-3 dakikasında arttığı ancak üç boyutlu ağ yapısına ulaşılmadığı için jelleşme ve katılaşma eğilimi göstermediği görülmüştür. 4. dakikanın sonunda ise % 82 oranında jel elde edilmiştir. 15 dakikanın sonunda jelleşme % 100 oranına ulaşmıştır. Zr5 ve Zr8 örnekleriyle

karşılaştırıldığında ZrP-2 örneğinde dönüşüm hem daha hızlı hem de çok daha yüksektir. Tris(trimetilsilil) fosfat (TMSP) anorganik ağ yapıyı oluşturacak olan hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerine dahil olup, yapıya girme ve uygulanacak diş minesi/dentin tabakası yüzeyinde bulunacak olan Ca ile potansiyel olarak kimyasal bağ kurma özelliği ile jelleşmeyi daha da hızlandıracağı düşünülmektedir. Bu konuda ileride yapılacak çalışmalarda TMSP varlığında ulaşılan yüksek dönüşüm oranlarına daha kısa sürede ulaşabilmek için karışım içindeki oranının daha da artırılmasına karar verilmiştir.

Tüm bu analizlerin sonunda, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları, epoksi-halka açılımı, epoksi grup polimerleşmesi gibi kimyasal tepkimelerin hazırlanan karışımlarda zaman içinde ilerlemeleri takip edilerek, zaman içinde ortaya çıkan yapı-özellik ilişkisi şekillendirilmiş optimum sentez işlem parametreleri tanımlanmıştır.

Sonuç olarak DMDEOS, GDPTMS ve TEOS gibi di, tri ve tetra silan bileşikleri esaslı Zr ile güçlendirilmiş ve polimerleşme fonksiyonelliğine sahip (epoksi bazlı) başlangıç maddelerinden üretilen nanokompozit malzeme sistemlerinin diş dolgu yapıştırıcı malzemesi olarak potansiyel malzemeler olabileceği ancak hala sentez aşamasında optimize edilecek yönlerinin bulunduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKÇA

- [1] European Commission, *The safety of dental amalgam and alternative dental restoration materials for patients and users*, Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks, **2008**.
- [2] American Dental Association, www.ada.org. **2013**
- [3] Whitters, C. J., Strang, R., D. R. Brown, L. R. V. Clarke, P. V Curtis, A. J. Hatton, C. H. Ireland, J. F. Lloyd, J. W. McCabe, S. N. J. Nicholson, C. Scrimgeour, R. Setcos, M. Sherriff, D. C. van Noort, D. Watts, Wood, Dental materials: 1997 literature review, *Journal of Dentistry* 27, 401, **1999**.
- [4] Nicholson, J. W. Adhesive dental materials-A review, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 18, 229, **1998**.
- [5] Haas, K.-H. Wolter H. Synthesis, properties and applications of inorganic–organic copolymers (ORMOCER®s), *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 4, 571, **1999**.
- [6] Peutzfeldt, A. Resin composites in dentistry: the monomer systems, *European Journal of Oral Sciences* 105, 97, **1997**.
- [7] Kleverlaan, C. J. Feilzer, A. J. Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites, *Dental Materials* 21, 1150, **2005**.
- [8] Niederberger M., Pinna N., *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents*, Springer Dordrecht Heidelberg London, New York, 7-16. **2009**.
- [9] Livage J., Sol-gel processes, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2, 132-138, **1997**.
- [10] Brinker C.J., Scherer G.W., *Sol- gel science- the physics and chemistry of sol- gel processing*, Academic, New York, **1989**.
- [11] Li W., Fries D.P., Malik A., Sol–gel stationary phases for capillary electro chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1044, 23–52, **2004**.
- [12] Metroke T.L., Parkhill R.L., Knobbe E.T., Passivation of metal alloys using sol–gelderived materials — a review, *Progress in Organic Coatings*, 41, 233–238, **2001**.
- [13] Maruszewski K., Strek W., Jasiorski M., et al., Technology and Applications of Sol-Gel Materials, *Radiation Effects & Defects in Solids*, 158, 439–450, **2003**.

- [14] Aurobind S.V., Amirthalingam K.P., Gomathi H., Sol-gel based surface modification of electrodes for electro analysis, *Advances in Colloid and Interface Science*, 121, 1–7, **2006**.
- [15] Livage J., Beteille F., Roux C., et al., Sol- Gel Synthesis Of Oxide Materials *Acta mater.*,46, 3, 743-750, **1998**.
- [16] Mackenzie J.D., Bescher E.P., Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol–Gel Process, *Acc. Chem. Res.*, 40 (9), 810–818, **2007**.
- [17] Pierre A., C., *Introduction to Sol-Gel Processing*, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, **1998**.
- [18] Gupta R., Chaudhury N.K., Entrapment of biomolecules in sol–gel matrix for applications in biosensors: Problems and future prospects, *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 2387–2399, **2007**.
- [19] Locher M., Romano V., Weber H.P., Rare-earth doped sol–gel materials for optical waveguides, *Optics and Lasers in Engineering*, 43, 341–347, **2005**.
- [20] Kloskowski A., Pilarczyk M., Chrzanowski W., et al., Sol-Gel Technique—A Versatile Tool for Adsorbent Preparation, *Analytical Chemistry*, 40, 172–186, **2010**.
- [21] Livage J., Ganguli D., Sol-gel electro chromic coatings and devices: A review, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 68, 365-381, **2001**.
- [22] Thitinun S., Thanabodeekij N., Jamieson A.M., et al., Sol-gel processing of spiro-silicates, *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 417–427, **2003**.
- [23] Toygun Ş., Köneçoğlu G., Kalpaklı Y., ve diğerleri, Yaşlandırma Zamanı Etkisinin İncelendiği TiO₂ Nanokristal Tozlarının Üretimi ve Fotokatalitik Uygulamaları, *II. Ulusal Nanoteknoloji Kongresi*, İstanbul, 85-91, **2012**.
- [24] Siouffi A.M., Silica gel-based monoliths prepared by the sol–gel method: facts and figures, *Journal of Chromatography A*, 1000, 801–818, **2003**.
- [25] Wright J.D., Sommerdijk N.A.J.M., *Sol-gel materials: chemistry and applications*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, **2001**.
- [26] Reed, J.S., *Principles of Ceramics Processing*, 2nd edition.,Wiley Publishing, ISBN 9780-471-59721-6, **1995**.

- [27] Morpurgo M., Teoli D., Palazzo B., et al, Influence of synthesis and processing conditions on the release behavior and stability of sol–gel derived silica xerogels embedded with bioactive compounds, *Il Farmaco*, 60, 675–683, **2005**.
- [28] Keshmiri M., Troczynski T., Mohseni M., Oxidation of gas phase trichloroethylene and toluene using composite sol–gel TiO₂ photocatalytic coatings, *Journal of Hazardous Materials B*, 128, 130–137, **2006**.
- [29] Oye G., Glomm W.R., Vrålstad T., et al., Synthesis, functionalisation and characterisation of mesoporous materials and sol–gel glasses for applications in catalysis, adsorption and photonics, *Advances in Colloid and Interface Science*, 123–126, 17–32, **2006**.
- [30] Armelao L., Barreca D., Moraru B., A molecular approach to RuO₂-based thin films: sol–gel synthesis and characterisation, *Journal of Non-Crystalline Solids* 316, 364–371, **2003**.
- [31] Aegerter M.A., Sol- gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 68, 401-422, **2001**.
- [32] Carmona N., Herrero E., Llopis J., et al., Chemical sol–gel-based sensors for evaluation of environmental humidity, *Sensors and Actuators B*, 126, 455–460, **2007**.
- [33] Maduraiveeran G., Ramaraj R., A facile electrochemical sensor designed from gold nanoparticles embedded in three-dimensional sol–gel network for concurrent detection of toxic chemicals, *Electrochemistry Communications*, 9, 2051–2055, **2007**.
- [34] Pakizeh M., Omidkhah M.R., Zarringhalam A., Synthesis and characterization of newsilica membranes using template–sol–gel technology, *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 1825 – 1836, **2007**.
- [35] Park S.H., Park J.S., Yim S.D., et al., Preparation of organic/inorganic composite membranes using two types of polymer matrix via a sol–gel process, *Journal of Power Sources*, 181, 259–266, **2008**.
- [36] Yang Y., Wang P., Preparation and characterizations of a new PS/TiO₂ hybrid membranes by sol–gel process, *Polymer*, 47, 2683–2688, **2006**.

- [37] Gutiérrez J.A. R., Domínguez M.D.P., Macías J.M.P., Development of ionoselective electrochemical sensors by using the sol–gel process, *Analytica Chimica Acta* 524, 339– 346, **2004**.
- [38] Yun L., High extraction efficiency solid-phase microextraction fibers coated with open crown ether stationary phase using sol–gel technique, *Analytica Chimica Acta* 486, 63– 72, **2003**.
- [39] Zeng Z., Qui W., Huang Z., Solid-Phase Microextraction Using Fused-Silica Fibers Coated with Sol-Gel-Derived Hydroxy-Crown Ether, *Anal. Chem.*, 73, 2429-2436, **2001**.
- [40] Jeronimo P.C.A., Araújo A.N., Conceição M., et al., Optical sensors and biosensors based on sol–gel films, *Talanta* 72, 13–27, **2007**.
- [41] Volkan M., Stokes D.L., Vo-Dinh T., A sol–gel derived AgCl photochromic coating on glass for SERS chemical sensor application, *Sensors and Actuators B* 106, pp. 660–667, **2005**.
- [42] Skaarup S., West K., Christiansen B.Z., et al., Towards solid state lithium batteries based on ORMOCER electrolytes, *Electrochimica Acta*, 43, 10-11, 1589-1592, **1998**.
- [43] Phani A.R., Passacantando M., Santucci S., Synthesis and characterization of hafnium oxide and hafnium aluminate ultra-thin films by a sol–gel spin coating process for microelectronic applications, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353, 663–669, **2007**.
- [44] Lebeau B., Sanchez C, Sol-gel derived hybrid inorganic-organic nanocomposites for optics, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 4, 11-23, **1999**.
- [45] Kumar A., Gaurav, Malik, A.K., et al., A review on development of solid phase microextraction fibers by sol–gel methods and their applications, *Analytica Chimica Acta*, 610, 1–14, **2008**.
- [46] Dilsiz, N., Akovalı G., Study of sol–gel processing for fabrication of low density alumina microspheres, *Materials Science and Engineering A*, 332, 91–96, **2002**.
- [47] Li W., Fries D.P., Malik A., Sol–gel stationary phases for capillary electrochromatography, *Journal of Chromatography A*, 1044, 23–52, **2004**.

- [48] Yang Y., Wang P., Preparation and characterizations of a new PS/TiO₂ hybrid membranes by sol–gel process, *Polymer*, 47, 2683–2688, **2006**.
- [49] Gutiérrez J.A. R., Domínguez M.D.P., Macías J.M.P., Development of ionoselective electrochemical sensors by using the sol–gel process, *Analytica Chimica Acta* 524, 339– 346, **2004**.
- [50] Lan T., Pinavaia T., Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites, *Chemical Materials*., 6: 2216-2219, **1994**.
- [51] Chen J. S., et al., Study Of The Interlayer Expansion Mechanism and Thermal Mechanical Properties of Surface-Initiated Epoxy Nanocomposites, *Polymer*., 43: 4895-4904 **2002**.
- [52] Ganguli, S., Dean, D., Jordan, K., Price, G., Vaia, R., Mechanical Properties of Intercalated Cyanate Ester–Layered Silicate Nanocomposites, *Polymer*., 44: 1315-1319 **2002**.
- [53] Tolle, T., B., Anderson, D., P., Morphology Development In Layered Silicate Thermoset Nanocomposites, *Composites Science and Technology*., 62: 1033-1041 **2002**.
- [54] Kornmann, X., Lindberg, H., Berglund, L., A., Synthesis of Epoxy–Clay Nanocomposites: Influence of The Nature of The Clay on Structure, *Polymer*., 42: 4493-4502, **2000**.
- [55] Sur, G.S., Sun, H.L., Lyu, S.G., Mark, J.E., Synthesis, Structure, Mechanical Properties and Thermal Stability of Some Polysulfone/Organoclay Nanocomposites, *Polymer*., 42: 9783-9792, **2001**.
- [56] Pillouda, D. Piersona, J.F. Marco de Lucasb, M.C. *Stabilisation of tetragonal zirconia in oxidised Zr–Si–N nanocomposite coatings M. AInotc aDe ´partement CREST, Institut FEMTO-ST (UMR CNRS 6174)*, **2004**.
- [57] Pogrebnyak, A. , Baidak, V., *Material Science (Medziagotyra)*. Vol. 19, No. 2. Physical-Mechanical Properties of Superhard Nanocomposite Coatings on Base Zr-Ti-Si-N **2012**.
- [58] Stoiaa, M., Barvinschib, P. , Barvinschicn F. ,Structural and morphologic characterization of zirconia–silica nanocomposites prepared by a modified sol–gel method, *Journal of Crystal Growth* **2014**.

- [59] Çopuroğlu, M O'Brien,. S. Crean,. G. M. "Effect of preparation conditions on the thermal stability of an epoxy-functional inorganic-organic hybrid material system doped with Zr", *Thermochimica Acta* 452, 7, **2007**.
- [60] Çopuroğlu, M. Şen M. *Ultraviolet-radiation-curing of an organically modified silicate-based material system with epoxy functionality, and the role of titanium*, radiation physics and chemistry **2011**.
- [61] Philipp, G. Schmidt, H. The reactivity of TiO₂ and ZrO₂ in organically modified silicates, *Journal of Non-Crystalline Solids* 82, 31, **1986**.
- [62] Tanaka, J. L. O. Filho, E. M. Salgado, J. A. P. M. Salgado, A. C. de Moraes, L. C. Moraes, M. E. L. de J. C. de M. Castilho, Comparative analysis of human and bovine teeth: radiographic density, *Brazilian Oral Research* 22, 346, **2008**.
- [63] Fonseca, R. B. , Haiter-Neto, F. , A. J. Fernandes-Neto, G. A. S. Barbosa, C. J. Soares, Radiodensity of enamel and dentin of human, bovine and swine teeth, *Archives of Oral Biology* 49, 919, **2004**.
- [64] Ş. Özlü, *Nano doldurucu içeren bağlanma ajanlarının, farklı tam seramik türleri ve dentin arasındaki bağlanma kuvvetine olan etkisinin değerlendirilmesi*", Doktora Tezi, H.Ü. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2011**.
- [65] Çopuroğlu, M., Şen, M., *Diş Dolgu Malzemeleri için Yeni Polimer Nanokompozitlerin Geliştirilmesi* Tübitak Raporu **2011**.
- [66] Brinker, C. J., Scherer, G. W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, **1990**.
- [67] Çopuroğlu, M. *Development of polymer/nanocomposite thin films*, Doktora Tezi, National University of Ireland, Cork, **2008**.
- [68] Çopuroğlu, M., Şen, M., Identification of Relationship Between the Synthesis/Process Parameters and Properties of a Sol–Gel-Derived *Polymer Nanocomposite System* **2012**.
- [69] Toxicological Profile for Mercury (Update). U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, March, **1999**.
- [70] Mutter J., Curth A., Naumann J., Deth R. , Walach H. Does inorganic mercury play a role in alzheimer's disease a systematic review and

integrated molecular mechanism. *Journal of Alzheimer's Disease*: 22; 357-374, **2010**.

- [71] Ohmoto K, Nakajima H, Ferracane JL, Shintani H, Okabe T (2000). Mercury evaporation from amalgams with varied mercury contents. *Dental Materials Journal*; 19(3): 211-220 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 53rd Edition, CRC Press, **1972**.
- [72] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 53rd Edition, CRC Press, **1972**.
- [73] Kern et al. Evidence of parallels between mercury intoxication and their brain pathology in autism. *Acta Neurobiol Exp*, 72; 113-153 Web, **2012**.
- [74] Brinker, C. J. Scherer, G. W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, *Academic Press, San Diego*, **1990**.
- [75] Alaoui, O. T. Nguyen, Q. T. Rhlalou, T. Preparation and characterization of a new TiO₂/SiO₂ composite catalyst for photocatalytic degradation of indigo carmin, *Environmental Chemistry Letters* 7, 175, **2009**.
- [76] Çopuroğlu, M. O'Brien, S. Crean, G. M. Effect of preparation conditions on the optical and physical properties of an epoxy-functional inorganic-organic hybrid material system, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 40, 75, **2006**.
- [77] López, E. F. Escribano, V. S Panizza, M. Carnasciali, M. M. Busca, G. Vibrational and electronic spectroscopic properties of zirconia powders, *Journal of Materials Chemistry* 11, 1891, **2001**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Kübra Şerife YÜKSEL
Doğum Yeri : Ankara
Medeni Hali : Bekar
E-posta : kubra_yuksel90@hotmail.com
Adresi : Ankara

Eğitim

Lise : Cumhuriyet Anadolu Lisesi
Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü
Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce
Almanca

İş deneyimi

Deneyim Alanları

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Epoksi-fonksiyonelli silikat-içerikli polimer nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi, 014 T03 604 001 -555, 2014-2015

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

1. “Epoksi-fonksiyonelli silikat-içerikli polimer nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu”, **Kübra Şerife Yüksel, Mehmet Çopuroğlu, Murat Şen**, Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, 1-4 Eylül 2014