

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİYOMİMETİK YÖNTEMLE YENİ NESİL DENTAL RESTORATİF
MALZEMELERİN ÜRETİMİ**

AYSU AYDINOĞLU

**DOKTORA TEZİ
BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
BİYOMÜHENDİSLİK PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. AFİFE BİNNAZ HAZAR YORUÇ**

İSTANBUL, 2016

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOMİMETİK YÖNTEMLE YENİ NESİL DENTAL RESTORATİF
MALZEMELERİN ÜRETİMİ

Aysu AYDINOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 25.04.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Anabilim Dalı'nda **DOKTORA** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. İbrahim İŞILDAK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hale CİMİLLİ
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Nesrin EMEKLİ
Medipol Üniversitesi

Prof. Dr. Tarık EREN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2014-07-02-DOP04 ve 2015-07-02-KAP02 numaralı projeleri ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Türkiye’de sağlık ve medikal sektörü hızlı gelişmektedir. Devletin sağlık hizmetlerinin önemli bir bölümünü özel sektöre terk etme politikası, sektöre ivme kazandırmış durumdadır. Sağlık sektöründeki gelişme doğal olarak tıbbi cihazlar yani medikal sektörünü de olumlu yönde etkilemiştir. Buna karşın tıbbi cihaz ihtiyacının yüzde 90’ı halen ithalatla karşılanmaktadır. Oysa Türkiye, en fazla tıbbi cihaz ihtiyacı olan 30 ülke arasında yer almaktadır; yani pazar büyük ama yerli üretim oldukça sınırlıdır. Türkiye’de medikal malzemeler üretimindeki sıkıntılar göz önüne alınarak mevcut çalışmada medikal sektöre yönelik, ticarileşme potansiyeli bulunan ve yenilikçi özellikler taşıyan dental dolgu malzemelerinin üretimi amaçlanmıştır.

Çalışmanın içeriğinde restoratif malzemeler hakkında genel bilgiler verilerek, hangi durumlarda kullanıldığı açıklanmıştır. Mevcut çalışmada üretilen kompozitler, ticari olarak kullanılan kompozit dolgu malzemeleri ile kıyaslanarak ticarileşme potansiyelleri ve yenilikçi yönleri belirlenmiştir.

Doktora eğitimim boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam, sayın Doç. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ’a,

Çalışmamda yer alan test ve analiz çalışmalarının gerçekleştirilmesinde desteğini esirgemeyen sayın Prof. Dr. Gamze TORUN KÖSE, Doç. Dr. Erhan AYAS, Yrd. Doç. Dr. Tülin ARASOĞLU ÖZBEK, İmicryl Diş Malzemeleri Sanayi ve Ticaret A.Ş., Dr. Serap ACAR DERMAN, Dr. Görkem CEMALİ ve Teknisyen Şaban CEYLAN ile çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Çağdaş BÜYÜKPINAR ile Metalurji ve Malzeme Mühendisi Buğra GÜNER’e,

Tezimin hazırlanması sırasında beni cesaretlendirerek manevi destek sağlayan ve her koşulda yanımda olan değerli eşim Çağlar AYDINOĞLU ve aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Nisan, 2016

Aysu AYDINOĞLU

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|---|-------|
| SİMGE LİSTESİ..... | ix |
| KISALTMA LİSTESİ..... | xi |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | xiv |
| ÇİZELGE LİSTESİ | v |
| ÖZET | vii |
| ABSTRACT..... | v |
| BÖLÜM 1 | |
| GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1 Literatür Özeti | 1 |
| 1.2 Tezin Amacı | 6 |
| 1.3 Orijinal Katkı | 7 |
| BÖLÜM 2 | |
| Diş | 8 |
| 2.1 Diş Gelişimi (Odontojenez)..... | 9 |
| 2.1.1 Dental Dokuların Epitelik-Mezenşimal Kökeni ve Embriyonik Gelişimi | 9 |
| 2.2 Odontojenik Bölgenin ve Diş Yapısının Genetik Faktörlerle Belirlenmesi .. | 10 |
| 2.3 Diş Gelişiminin Anatomisi..... | 13 |
| 2.3.1 Diş Gelişim Safhaları | 14 |
| 2.3.1.1 Tomurcuk Safhası | 14 |
| 2.3.1.2 Takke Safhası | 15 |
| 2.3.1.3 Çan Safhası | 15 |
| 2.3.2 Kalıcı Dişlerin Oluşumu..... | 16 |
| 2.4 Diş Yapısının Mineralizasyonu | 16 |
| 2.4.1 Dentinojenez | 17 |
| 2.4.2 Amelojenez..... | 19 |

| | | |
|---------|---|----|
| 2.4.3 | Sementoenez..... | 21 |
| 2.5 | Dişin Yapısı ve Mekanik Özellikleri | 23 |
| 2.5.1 | Mine | 24 |
| 2.5.2 | Dentin..... | 27 |
| 2.5.2.1 | Predentin..... | 29 |
| 2.5.2.2 | Mantle (Kabuk) Dentin..... | 30 |
| 2.5.2.3 | Tersiyer Dentin..... | 30 |
| 2.5.3 | Sementum..... | 30 |
| 2.5.4 | Pulpa..... | 31 |
| 2.5.5 | Dişin Mekanik Özellikleri | 32 |
| 2.5.5.1 | Minenin Elastik Özellikleri ve Sertliği | 33 |
| 2.5.5.2 | Dentinin Elastik Özellikleri ve Sertliği..... | 36 |
| 2.5.6 | Mine ve Dentinin Dinamik Mekanik Özellikleri..... | 38 |
| 2.5.6.1 | Minenin Kırılma Özellikleri | 39 |
| 2.5.6.2 | Dentinin Kırılma Özellikleri..... | 40 |
| 2.6 | Diş Çürükleri ve Tedavi Yöntemleri | 41 |
| 2.6.1 | Diş Çürüklerinin Türleri | 42 |
| 2.6.2 | Diş Çürüklerinin Tedavi Yöntemleri..... | 45 |
| 2.6.3 | Çürük Lezyonlarında Kullanılan Malzemeler..... | 49 |

BÖLÜM 3

| | |
|---|----|
| KOMPOZİT ESASLI RESTORATİF MALZEMELER | 50 |
| 3.1 Dental Kompozitlerin Tarihsel Gelişimi..... | 50 |
| 3.1.1 Organik Matriks Sistemlerinin Tarihsel Gelişimi | 52 |
| 3.1.2 Destekleyici Faz Sistemlerinin Tarihsel Gelişimi | 55 |
| 3.1.3 Kütleme Tekniklerinin Tarihsel Gelişimi..... | 56 |
| 3.1.4 Kompozit Restorasyonlarda Güncel Gelişmeler..... | 59 |
| 3.2 Rezin Esaslı Kompozit Restoratif Malzemelerin Sınıflandırılması | 63 |
| 3.2.1 İnorganik Destekleyici Faz Büyüklüklerine ve Yüzdelerine Göre Kompozitlerin Sınıflandırılması | 64 |
| 3.2.2 Organik Matriks Monomerlerine Göre Kompozitlerin Sınıflandırılması | 66 |
| 3.2.3 Viskozitelerine Göre Kompozitlerin Sınıflandırılması..... | 69 |
| 3.3 Kompozit Restoratif Malzemelerin Yapısı | 69 |
| 3.3.1 Organik Yapı | 70 |
| 3.3.1.1 Akrilat ve Metakrilat Esaslı Monomerler..... | 70 |
| 3.3.1.2 Epoksi Esaslı Monomerler | 75 |
| 3.3.1.3 Halka Açılma Monomerleri..... | 76 |
| 3.3.1.4 Kompomerler..... | 78 |
| 3.3.1.5 Ormoserler | 79 |
| 3.3.1.6 Siloranlar..... | 81 |
| 3.3.2 İnorganik Yapı..... | 82 |
| 3.3.2.1 Mikronaltı Destekleyici Faz Sistemleri..... | 83 |
| 3.3.2.2 Cam Fiber Destekleyici Faz Sistemleri | 83 |
| 3.3.2.3 Biyoaktif Destekleyici Faz Sistemleri | 84 |
| 3.3.2.4 Radyoopak Destekleyici Faz Sistemleri | 87 |
| 3.3.3 Bağlayıcı Ajanlar | 87 |

| | | |
|---------|---|----|
| 3.3.4 | Başlatıcı Sistemleri | 89 |
| 3.3.4.1 | Kimyasal Başlatıcılar | 89 |
| 3.3.4.2 | Fotobaşlatıcılar | 93 |
| 3.3.5 | Diğer Katkı Maddeleri | 95 |
| 3.3.5.1 | İnhibitörler | 95 |
| 3.3.5.2 | Çürük Önleyici Ajanlar | 95 |
| 3.3.5.3 | Renklendirici/ İnceltici Ajanlar..... | 95 |
| 3.3.5.4 | Termokromik Boyalar | 95 |
| 3.4 | Dental Dolgu Malzemelerinin Avantaj ve Dezavantajları | 96 |

BÖLÜM 4

| | | |
|--|---|-----|
| KOMPOZİT RESTORASYONLARDA BAŞARISIZLIK NEDENLERİ | 99 | |
| 4.1 | Polimerizasyon Büzülmesi..... | 99 |
| 4.1.1 | Kavite Geometrisinin Polimerizasyon Büzülmesi Üzerine Etkisi | 100 |
| 4.1.1.1 | Konfigürasyon Faktörü (C-Faktör)..... | 100 |
| 4.1.1.2 | Kavite Boyutu | 101 |
| 4.1.2 | Uygulama Tekniğinin Polimerizasyon Büzülmesi Üzerine Etkisi | 101 |
| 4.1.2.1 | Tabakalı Yerleştirme Tekniğinin Etkisi..... | 101 |
| 4.1.2.2 | Kürleme Tekniğinin Etkisi | 103 |
| 4.1.2.3 | Işık Cihazlarının Etkisi | 103 |
| 4.1.3 | Restoratif Malzeme Yapısının Polimerizasyon Büzülmesi Üzerine Etkisi | 104 |
| 4.2 | Kenar Uyumsuzluğu | 105 |
| 4.3 | Mikrosızıntı..... | 106 |
| 4.4 | Su Adsorpsiyonu ve Çözünürlük | 107 |
| 4.5 | Yüzey Pürüzlülüğü | 109 |
| 4.6 | Renklenme..... | 110 |
| 4.7 | Dental Kompozitlerin Geliştirilmesinde Dikkat Edilmesi Gereken Parametreler | 110 |

BÖLÜM 5

| | | |
|---|--|-----|
| KOMPOZİT ESASLI TİCARİ DOLGU MALZEMELERİ..... | 112 | |
| 5.1 | Ticari Kompozit Dolgu Malzemeleri ve Özellikleri..... | 114 |
| 5.2 | Kompozit Restorasyonların Klinik Uygulama Süreci | 120 |
| 5.2.1 | Restorasyonların Sınıflandırılması..... | 120 |
| 5.2.2 | Klinik Uygulama Tekniği | 121 |
| 5.2.2.1 | Lokal Anestezi | 121 |
| 5.2.2.2 | Renk Seçimi | 121 |
| 5.2.2.3 | Çürüğün Temizlenmesi ve Kavitenin Hazırlanması | 122 |
| 5.2.2.4 | Kompozitin Kaviteye Yerleştirilmesi..... | 124 |
| 5.2.2.5 | Bitim ve Polisaj | 125 |

BÖLÜM 6

| | | |
|---------------------------|---|-----|
| DENEYSEL ÇALIŞMALAR | 127 | |
| 6.1 | Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler, Cihazlar ve Yardımcı Gereçler..... | 129 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 6.1.1 | Kullanılan Malzemeler..... | 129 |
| 6.1.2 | Kullanılan Cihazlar ve Yardımcı Gereçler..... | 132 |
| 6.2 | Materyal ve Metod..... | 134 |
| 6.2.1 | Destekleyici Faz Sistemlerinin Sentezi | 134 |
| 6.2.1.1 | Biyomimetik Hidroksiapatit Sentezi..... | 134 |
| 6.2.1.2 | Zirkonya Sentezi | 138 |
| 6.2.1.3 | %3 mol İttriya Katkılı Tetragonal Zirkonya Sentezi..... | 141 |
| 6.2.1.4 | Silika Sentezi..... | 143 |
| 6.2.1.5 | Silika/Zirkonya Küme Sentezi | 144 |
| 6.2.1.6 | Titanyum Oksit | 145 |
| 6.2.1.7 | Metoksiflorür Sentezi..... | 146 |
| 6.2.2 | Destekleyici Faz Sistemlerinin Silanlama Ajanları ile Modifiye Edilmesi | 148 |
| 6.2.3 | Kompozit Dolgu Malzemelerinin Üretimi | 151 |
| 6.3 | Bulgular ve Tartışmalar | 153 |
| 6.3.1 | Destekleyici Faz Sistemlerinin Karakterizasyonu ve Değerlendirilmesi | 153 |
| 6.3.1.1 | XRD Analizleri | 153 |
| 6.3.1.2 | FT-IR Analizleri..... | 166 |
| 6.3.1.3 | FT-Raman Analizleri | 173 |
| 6.3.1.4 | XPS Analizleri..... | 178 |
| 6.3.1.5 | XRF Analizleri..... | 183 |
| 6.3.1.6 | TGA Analizleri | 188 |
| 6.3.1.7 | SEM, BET ve Zeta Analizleri ile Morfolojik ve Fiziksel Özelliklerin Değerlendirilmesi | 193 |
| 6.3.2 | Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu ve Değerlendirilmesi .. | 206 |
| 6.3.2.1 | Mekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi | 206 |
| 6.3.2.2 | Kimyasal ve Fiziksel Özelliklerin Değerlendirilmesi..... | 212 |
| 6.3.2.3 | Kompozit Malzemelerden İyon Salımı Özelliklerinin Değerlendirilmesi..... | 219 |
| 6.3.2.4 | Kompozit Malzemelerin Antimikrobiyolojik Özelliklerinin Değerlendirilmesi..... | 220 |
| 6.3.2.5 | Kompozit Malzemelerin Sitotoksik Özelliklerinin Değerlendirilmesi..... | 224 |

BÖLÜM 7

| | |
|-------------------------|-----|
| SONUÇ VE ÖNERİLER | 228 |
|-------------------------|-----|

| | |
|-----------------|-----|
| KAYNAKLAR | 244 |
|-----------------|-----|

EK-A

| | |
|-------------|-----|
| SÖZLÜK..... | 271 |
|-------------|-----|

| | |
|---------------|-----|
| ÖZGEÇMİŞ..... | 278 |
|---------------|-----|

SİMGE LİSTESİ

| | |
|---------------------------------|--|
| μm | Mikrometre - Uzunluk Birimi |
| nm | Nanometre - Uzunluk Birimi |
| Å | Angstrom – Uzunluk Birimi |
| mm | Milimetre - Uzunluk Birimi |
| sn | Saniye - Zaman Birimi |
| dk | Dakika - Zaman Birimi |
| sa | Saat – Zaman Birimi |
| kDa | Kilo Dalton - Ağırlık Birimi |
| μg | Mikrogram - Ağırlık Birimi |
| kg | Kilogram – Ağırlık Birimi |
| $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ | Mikrogram/Milimetreküp – Hacim Birimi |
| mL | Mililitre – Hacim Birimi |
| mm^3 | Milimetreküp – Hacim Birimi |
| mmol/L | Litrede milimol - Konvensiyonel Derişim Birimi |
| ppm | Litredeki madde miktarı – Derişim Birimi |
| mm^2 | Milimetrekare - Alan Birimi |
| m^2/g | Metrekare/Gram – Alan Birimi |
| μN | Mikro Newton - Kuvvet Birimi |
| mN | Mili Newton - Kuvvet Birimi |
| GPa | Giga Pascal - Basınç Birimi |
| MPa | Mega Pascal - Basınç Birimi |
| kV | Kilovolt – Gerilim Birimi |
| mA | Miliamper – Gerilim Birimi |
| ppm | Milyonda Bir Birim – Derişim Birimi |
| M | Molarite – Derişim Birimi |
| mW/cm^2 | Miliwatt/Santimetrekare – Güç Yoğunluğu Birimi |
| M Ω .cm | Miliohm Santimetre – Direnç Birimi |
| °C | Santigrat Derece – Sıcaklık Birimi |
| ° | Derece – Açı Birimi |
| cm^{-1} | Santimetre üzeri (-1) – Dalga sayısı Birimi |
| $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ | Megapaskal.karekök metre - Gerilim Şiddet Faktörü Birimi |

| | |
|------------|--|
| K_{IC} | Gerilim Şiddet Faktörü Sembolü |
| K_I | Kırılma Tokluğu Sembolü |
| HV | Vickers Sertliği Sembolü |
| θ | Teta – Açı Sembolü |
| sn/dk | Saniye/Dakika – Hız Birimi |
| eV | Elektronvolt – Enerji Birimi |
| σ_c | Basma Dayanımı Sembolü |
| σ_b | Eğme Dayanımı Sembolü |
| l | Uzaklık Sembolü |
| h | Boyutsal Değişim Sembolü |
| F | Kuvvet Sembolü |
| A | Kesit Alanı Sembolü |
| d | Çap Sembolü |
| t | Yükseklik Sembolü |
| V | Hacim Sembolü |
| pH | Çözeltilerde Asitlik ve Bazlık Sembolü |

KISALTMA LİSTESİ

| | |
|----------|---|
| ACP | Amorf Kalsiyum Fosfat |
| AFM | Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscope) |
| APS | Aminopropil trietoksi silan |
| APTMS | 3-Aminopropil trimetoksi silan |
| BET | Brauner-Emmet-Teller Metodu |
| BHA | Biyomimetik hidroksiapatit |
| BisEMA | 2-hidroksietil metakrilat |
| BisGMA | 2,2-bis[4-(2-hidroksi-3-metakriloksipropoksi) fenil]propan |
| BMPM | Metakriloiloksipropilfenilmetan |
| CDJ | Sementum-Dentin Sınırı (Cementum-Dentin Junction) |
| CPP | Kazein Fosfopeptid |
| CPTES | (3-Kloropropil) trietoksi silan |
| CQ | Kamforkinon |
| DCHE | 7,26-diokzatripirobisiklo[4.1.0]heptan-4-5'-1,3-dioksan-2',2''-1,3-dioksan-5'',4''-bisiklo[4.1.0]heptan |
| DCHE | 26-diokzatripirobisiklo[4.1.0]heptan-4-5'-1,3-dioksan-2',2''-1,3-dioksan-5'',4''-bisiklo[4.1.0]heptan |
| DFP | Dentin Fosfoprotein |
| DK-SHA | Deniz kestanesi şekline benzer morfolojide - silanlanmış hidroksiapatit partikülleri |
| DMADDM | Dimetilaminododesil metakrilat |
| DMAHDM | Dimetilaminohegzadodesil metakrilat |
| DMAHM | Dimetilaminohegzan metakrilat |
| DMEM | Dulbecco's Modified Eagle's Minimal Essential Medium |
| DMSO | Dimetil sülfoksit |
| DSFP | Dentin Sialofosfoprotein |
| DSP | Dentin Sialoprotein |
| EDMAB | Dimetilaminoetil metakrilat |
| EDS | Enerji Dağılımı Spektroskopisi (Energy Dispersive Spectroscopy) |
| FA | Floroapatit |
| FAS | Floroalüminosilikat |
| FBS | Fetal Bovin Serum |
| FT-IR | Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi |
| FT-Raman | Fourier Dönüşümlü-Raman Spektroskopi |

| | |
|---------|--|
| FWHM | Yarı Yükseklikteki Pik Genişliği (Full width at half maximum) |
| HA | Hidroksiapatit |
| HDI | 1,6-hegzametilen diizosiyanat |
| ICDD | Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi (International Centre For Diffraction Data) |
| IPTES | (3-izosiyanatopropil)-trietoksisilan |
| IPTMS | 3-izosiyanatopropil trimetoksi silan |
| İS | İkincil Sementum (Secondary Cementum) |
| LED | Işık soğurucu diyot (Light Emitting Diode) |
| MBA | 1,6-bis(metakriloksi-2-etoksikarbonilamino)-2,4,4-trimetilhegzan-metakrilol-β-alanin |
| MD | Monomer Dönüşümü |
| MDPB | Metakrilil- dodesilpiridinyum bromür |
| MPS | 3-(Trimetoksisilil)propil metakrilat |
| MPTMS | 3-Metakriloksipropil trimetoksi silan; A174 |
| MTS | (3-(4,5-dimetilthiazol-2-il)-5-(3-karboksimetoksifenil)-2-(4-sulfofenil)-2H-tetrazolium) |
| MTT | 3-(4,5-dimetilthiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolium bromür |
| NACP | Amorf kalsiyum fosfat |
| NAg | Gümüş nano partikülleri |
| NCPs | Kolajenöz Proteinler (Noncollageneous Proteins) |
| nFA | Nano floroapatit partikülleri |
| OTES | (Oktil)trietoksi silan |
| PAC | Plazma Ark Işığı (Plasma Ark Light) |
| PB | Polimerizasyon Büzülmesi |
| PDL | Periodontal Ligament |
| PEG | Polietilen glikol |
| PGSHW | Poli(BisGMA)-graft-silanize hidroksiapatit whisker |
| POSS-MA | Polihedral silsesquioxan metakrilat |
| PRR | Önleyici Rezin Restorasyonu (Preventiv Resin Restoration) |
| PS | Birincil Sementum (Primary Cementum) |
| PTES | N-propiltrietoksi silan |
| PUDMA | Poli(üretan) dimetakrilat |
| QADMAI | N,N-bis[2-(3-(metakriloloksi)propanamido)etil]-N-metildodesil amonyum iodid |
| QTH | Kuvars-tungsten-halojen Işık |
| REK | Rezin Esaslı Kompozitler |
| SAED | Seçilmiş Bölgede Elektron Kırınımı (Selected Area Electron Diffraction) |
| SEM | Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscope) |
| SOC | Spiro Ortokarbonatlar |
| SR | Sealant Restorasyonu |
| SVS | Sentetik Vücut Sıvısı |
| TCB | Bütan tetrakarboksilik asit |
| TDI | Toluen 2,4-diizosiyanat |
| TEGDMA | Trietilen glikol dimetakrilat |
| TEM | Geçirimli Elektron Mikroskopu (Transmission Electron Microscope) |
| TG/DTA | Termogravimetrik/Diferansiyel Termogravimetrik Analiz |

| | |
|-------|--|
| TGF | Dönüştürücü Büyüme Faktörü |
| THF | Tetrahidro furan |
| UDMA | 1,6-bis(metakriloksi-2-etoksikarbonilamino)-2,4,4-trimetilhagzan- Üretan Dimetakrilat |
| UME | Üretan-metakriloiloksietil |
| UV | Ultraviyole |
| VL | Görünür Işık (Visible Light) |
| WST-1 | 2-(2-metoksi-4-nitrofenil)-3-(4-nitrofenil)-5-(2,4-disulfofenil)-2H- tetrazolium |
| XPS | X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi |
| XRD | X-Işını Kırınımı (X-ray Diffraction) |
| XRF | X-Işını Floresans Spektrofotometre |

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

- Şekil 2. 1 Çene ve dişlerin sinir uçlarından embriyolojik gelişiminin panoramik röntgen üzerinde şematik gösterimi: Alt çene kemiğindeki (mandibula) farklı bölgeler mavi ile işaretlenmiştir. Beyaz çizgiler, dişteki ve alt çenedeki periferik (dış) sinirlerin üç farklı yönünü göstermektedir. Üst çene kemiğindeki; çift yönlü frontozal alanlar sarı, çift yönlü çene kemiği bölgeleri kırmızı ve bimaxiller damak bölgeleri turuncu olarak işaretlenmiştir. Siyah çizgiler, dişteki ve üst çenedeki periferik (dış) sinirlerin üç farklı yönünü göstermektedir..... 8
- Şekil 2. 2 Diş-çene kemiği kompleksi gelişiminin şematik gösterimi: Sarı, oral ve dental epitelyum; turuncu, dental mezenşim; mavi: gelişmekte olan çene kemiği; siyah, mine düğümleri..... 9
- Şekil 2. 3 İleride dişlerin oluşacağı bölgelerde alt çene ark mezenşimindeki Pax9 geninin ekspresyon modeli gösterimi (a) Fare embriyosunun (E10.0) gelişen kafa kısmının frontal (ön) durumunun taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (Çerçevesiz kısım (b)'de gösterilen seviyeleri nitelendirir) (b) Alt çene ark mezenşiminde odontojenik epitelyumun FGF8 salgıladığı bu bölgelerde, Pax9 ekspresyonu indüklenir. Bununla birlikte Pax9 ekspresyon bölgeleri, BMP4 ve BMP2'nin aktivitesi ile kısıtlanır. Bu model, doku rekombinasyonu çalışmalarının sonuçlarıyla alt çene arkındaki Pax9, Fgf8 ve Bmp4 ekspresyon modellerinin analizlerini birleştirir (c) Alt çenede Pax9 ekspresyonu, fare heterozigot Pax9^{lacZ} geninin boyanması sonucu LacZ vasıtasıyla belirlenir. Ekspresyon azı dişleri ve kesici dişlerin gelişeceği bölgelerde daha kuvvetlidir. (d) Yetişkin farelerde alt çenenin her iki tarafında, azı dişleri ve öğütücü dişler arasında diş bulunmayan bölgelerin yer aldığı dört adet diş bulunur. Kısaltmalar: HD, hiyoid arkı; IN: azı dişi; MD; alt çene arkı; MO, öğütücü dişler; MX, üst çene arkı; TO, dil 11
- Şekil 2. 4 Diş gelişiminde sinyallerin etkileşimi. Başlangıç evresi dental plakod oluşumunu ve epitelik kalınlaşmayı kapsar ve daha sonra tomurcuk, takke ve çan safhalarıyla devam eder. Morfolojik değişimler, mine düğümleri tarafından üretilen moleküller de dahil olmak üzere epitelik (uçuk mavi) ve mezenşimal (kırmızı) molekül sinyalleriyle belirlenir. İMD: ilk mine düğümü; İkMD: İkincil mine düğümü; amb: ameloblastlar; od: odontoblastlar..... 17

| | | |
|-------------|--|----|
| Şekil 2. 5 | Dentinojenez ve amelojenezin başlaması. Odontoblastlar tarafından salgılanan BMP ve FGF, ameloblastların başkalaşımını indükler ve ameloblastlar tarafından salgılanan Wnt, Runx ve TGF- β odontoblastların başkalaşımını indükler. Hücrelerin başkalaşımı ve hücre dışı matriks birikiminin ilerlemesiyle dentin-mine sınırı oluşur | 19 |
| Şekil 2. 6 | Rekombinant fare amelojeninin varlığında oluşan nano-çubuk şeklindeki hidroksiapatit kristallerinin TEM görüntüsü | 20 |
| Şekil 2. 7 | Sementumun dağılımı. Hücresiz sementum kök boynunun etrafında yerleşmiştir ve hücreli sementum kökü baştan uca sarar. Sementum dentin tabakası ile kolajen fiberler ve kemiğimsi alveol Sharpey fiberleri aracılığıyla bağlıdır | 22 |
| Şekil 2. 8 | Dişin anatomik yapısı | 24 |
| Şekil 2. 9 | İnsan diş minesinin SEM görüntüsü (a) 100 μ m; (b) 1 μ m | 25 |
| Şekil 2. 10 | Fare diş minesinin SEM görüntüsü | 25 |
| Şekil 2. 11 | (a) Mine prizmalarının ve mine kristallerinin SEM görüntüsü (b) Mine kristallerinin SAED paterni. Kafes düzlemi oklarla belirtilmiştir | 26 |
| Şekil 2. 12 | XRD spektrumu (a) İnsan minesinin; (b) Dentin | 26 |
| Şekil 2. 13 | İnsan diş tacından izole edilen dentin kristallerinin AFM görüntüsü: (a) Topografik görüntüsü; (b) Yatay kuvvet görüntüsü | 27 |
| Şekil 2. 14 | İnsan dentinin SEM görüntüsü | 28 |
| Şekil 2. 15 | Dentin tübülleri ve odontoblast hücreleri | 28 |
| Şekil 2. 16 | İnsan dişindeki dentin yapıları | 29 |
| Şekil 2. 17 | Predentin (PD), mineralize olmamış dentin matriksinin taze olarak salgılanmış tabakasıdır | 29 |
| Şekil 2. 18 | Sementumun AFM görüntüsü: BS: Birincil sementum; İS: İkincil sementum | 31 |
| Şekil 2. 19 | Üst üste üç daire diyagramı ile kariyojenik bakterilerin, diyetle fermante olabilen malzemelerin ve konak yatkınlığının, çürük oluşumunda gerekli olduğunun gösterimi | 42 |
| Şekil 2. 20 | (a) Yaygın okluzal yüzey çürükleri (b) Kök çürüklerinin erken (rengin bozulmuş olduğu bölgeler) ve ileri safhaları (c) Küçük yaşta çocuklarda görülen çürükler | 44 |
| Şekil 3. 1 | Dental kompozitlerin gelişiminin şematik gösterimi. 3c: Üç bileşenli sistemler (etch, prime, bond); 2c: İki bileşenli sistemler (etch, prime/bond veya etch/prime, bond); 1c: Tek bileşenli sistemler (etch/prime/bond); LED: Işık soğurucu diyet; PAC: Plazma ark ışığı; QTH: Kuvars-tungsten-halojen; UV: Ultraviyole; VLC: Görünür ışık | 51 |
| Şekil 3. 2 | Düzensiz makrofil partiküllerinin SEM görüntüsü | 55 |
| Şekil 3. 3 | Destekleyici faz partiküllerinde yapılan modifikasyonlar esas alınarak dental kompozitlerin kronolojik gelişimi | 64 |
| Şekil 3. 4 | BisGMA, UDMA ve TEGDMA monomerlerinin kimyasal yapısı | 72 |
| Şekil 3. 5 | 2-Izosiyanatoetil metakrilat monomerinin kimyasal yapısı | 73 |
| Şekil 3. 6 | Nematik monomer, 4'-siyano-4-bifeniloksivalerik asitten esterleştirilmiş, 4,4'-bis(2-hidroksi-3-metakrilolpropoksi)bifenil | 74 |
| Şekil 3. 7 | Fosfor içeren metakrilamid monomerinin kimyasal yapısı | 75 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Şekil 3. 8 | 4-dimetilamino-benzaldehit, 4-dimetilamino-fenetanol, dihidroksietil- <i>p</i> -toluidin, etil-4-dimetilamino-benzoat gibi monomerlerinin kimyasal yapısı | 76 |
| Şekil 3. 9 | Polimerize olabilen çift bağ içeren spiroortokarbonatlar (SOC) | 77 |
| Şekil 3. 10 | 7,26-diokzatripirobisiklo[4.1.0]heptan-4-5'-1,3-dioksan-2',2''-1,3-dioksan-5'',4''-bisiklo[4.1.0]heptan-DCHE monomerinin sentezi | 78 |
| Şekil 3. 11 | Polihedral silsesquioxan metakrilat (POSS-MA) monomeri | 81 |
| Şekil 3. 12 | Siloran monomeri | 82 |
| Şekil 3. 13 | Radikalik kürlenmiş metakrilatların polimerizasyon ve katyonik kürlenmiş epoksilerin halka açılma reaksiyonları | 82 |
| Şekil 3. 14 | Cam fiberler ile güçlendirilmiş kompozitlerin şematik gösterimi ve cam fiberlerin SEM görüntüsü | 84 |
| Şekil 3. 15 | TiO ₂ nanopartiküllerin yüzeyinin organosilanlar ile yüzey modifikasyon sürecinin şematik gösterimi; APTMS: 3-Aminopropil trimetoksi silan, IPTMS: 3-İzosiyanatopropil trimetoksi silan..... | 90 |
| Şekil 3. 16 | Nanopartiküllerin 3-metakriloksipropil trimetoksisilan ile modifikasyonu. | 90 |
| Şekil 3. 17 | Dental kompozitlerde kullanılan hızlandırıcı amin sistemlerinin kimyasal yapısı | 92 |
| Şekil 3. 18 | Dental kompozitlerde fotobaşlatıcı sistemleri | 94 |
| Şekil 4. 1 | I., II., III., IV. ve V. Sınıf restorasyonların C-Faktörü | 101 |
| Şekil 4. 2 | Rezin esaslı kompozitlerin, yığın (bulk) ve tabakalı yerleştirme tekniği ve C-faktörü ile ilişkisi | 102 |
| Şekil 5. 1 | I., II., III., IV., V. ve VI. Sınıf restorasyon bölgeleri [210]..... | 121 |
| Şekil 5. 2 | Hasar görmüş bir dişe yapılan restorasyon aşamaları: (1) Renk seçimi; (2) Çürüğün temizlenmesi ve kavitenin hazırlanması; (3) Asitle dağlama; (4) Temizleme ve kurutma; (5) Bağlayıcı ajanların uygulanması; (6) Işıklı kütleme; (7) Dental kompozit dolgu malzemesinin uygulanması; (8) Işıklı kütleme; (9) Bitirme ve parlatma..... | 126 |
| Şekil 6. 1 | BHA üretim yöntemi akış şeması | 137 |
| Şekil 6. 2 | Sol-jel yönteminin şematik gösterimi | 139 |
| Şekil 6. 3 | Zirkonya üretimi akış şeması..... | 140 |
| Şekil 6. 4 | %3 mol itriya katkılı tetragonal zirkonya (3YSZ) sentezine ait akış şeması | 142 |
| Şekil 6. 5 | SiO ₂ sentezine ait akış şeması | 143 |
| Şekil 6. 6 | Silika/zirkonya (Si/Zr) nanoküme sentezine ait akış şeması | 145 |
| Şekil 6. 7 | Oksiflorür sentezine ait akış şeması..... | 147 |
| Şekil 6. 8 | İnorganik fazın organosilan ile modifikasyonu sırasında oluşan reaksiyon basamakları | 149 |
| Şekil 6. 9 | 3-metakriloksipropiltrimetoksi silan molekülünün kimyasal formülü..... | 150 |
| Şekil 6. 10 | Destekleyici faz sistemlerinin silanlama çalışmalarına ait akış diyagramı . | 150 |
| Şekil 6. 11 | PDF Card No. 9-432'de belirtilen hidroksiapatit [Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂], BHA ve BHA/silan seramiklerinin XRD taramaları | 154 |
| Şekil 6. 12 | PDF Card No: 37-1484 belirtilen monoklinik zirkonya, Monoklinik ZrO ₂ ve ZrO ₂ /Silan yapılarının XRD taramaları..... | 156 |
| Şekil 6. 13 | PDF Card No: 42-1164'te belirtilen tetragonal zirkonya ve 3YSZ yapılarının XRD taramaları | 158 |
| Şekil 6. 14 | PDF Card No: 029-0085'te belirtilen silika yapılarının, Silika ve Silika/Silan SiO ₂ /Silan ve XRD taramaları..... | 160 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Şekil 6. 15 | SiO ₂ .ZrO ₂ ve SiO ₂ .ZrO ₂ /Silan yapılarının XRD taramaları | 161 |
| Şekil 6. 16 | PDF Card No: 021-1272 ve PDF Card No: 021-1276'da belirtilen tetragonal anataz ve rutil fazları ile TiO ₂ ve TiO ₂ /silan yapılarının XRD taramaları..... | 162 |
| Şekil 6. 17 | PDF Card No: 01-089-4485'te belirtilen tetragonal oksiflorür bileşiklerinin ve Sr ₃ (AlO ₄ F) yapılarının XRD taramaları..... | 164 |
| Şekil 6. 18 | PDF Card No: 01-089-4485 'te belirtilen tetragonal oksiflorür ve PDF Card No: 03-065-9472'de belirtilen tetragonal SiO ₂ bileşiklerinin ve Sr ₃ (AlO ₄)F.(SiO ₂) yapılarının XRD taramaları | 165 |
| Şekil 6. 19 | 3-metakriloksipropiltrimetoksi silan (A174) molekülünün kimyasal yapısı | 166 |
| Şekil 6. 20 | A174, BHA/Silan ve BHA destekleyici faz sistemlerinin FT-IR spektrumları | 168 |
| Şekil 6. 21 | A174, ZrO ₂ /Silan, ZrO ₂ ve 3YSZ destekleyici faz sistemlerinin FT-IR spektrumları | 169 |
| Şekil 6. 22 | A174, SiO ₂ /Silan ve SiO ₂ destekleyici faz sistemlerinin FT-IR spektrumları | 170 |
| Şekil 6. 23 | A174, Si/Zr/Silan ve Si/Zr destekleyici faz sistemlerinin FT-IR spektrumları | 171 |
| Şekil 6. 24 | A174, TiO ₂ /Silan ve TiO ₂ destekleyici faz sistemlerinin FT-IR spektrumları | 172 |
| Şekil 6. 25 | Al-Sr-OF ve Al-Sr-Si-OF destekleyici faz sistemlerinin FT-IR spektrumları. | 173 |
| Şekil 6. 26 | BHA/Silan ve BHA destekleyici faz sistemlerinin FT-Raman spektrumları | 174 |
| Şekil 6. 27 | 3YSZ, ZrO ₂ ve ZrO ₂ /Silan destekleyici faz sistemlerinin FT-Raman spektrumları | 175 |
| Şekil 6. 28 | SiO ₂ /Silan ve SiO ₂ destekleyici faz sistemlerinin FT-Raman spektrumları. | 176 |
| Şekil 6. 29 | Si/Zr/Silan ve Si/Zr destekleyici faz sistemlerinin FT-Raman spektrumları | 177 |
| Şekil 6. 30 | TiO ₂ /Silan ve TiO ₂ destekleyici faz sistemlerinin FT-Raman spektrumları. | 178 |
| Şekil 6. 31 | BHA/Silan destekleyici faz sistemlerinin XPS spektrumu | 179 |
| Şekil 6. 32 | ZrO ₂ /Silan destekleyici faz sistemlerinin XPS spektrumu | 180 |
| Şekil 6. 33 | SiO ₂ /Silan destekleyici faz sistemlerinin XPS spektrumu..... | 181 |
| Şekil 6. 34 | Si/Zr/Silan destekleyici faz sistemlerinin XPS spektrumu..... | 182 |
| Şekil 6. 35 | TiO ₂ /Silan destekleyici faz sistemlerinin XPS spektrumu | 183 |
| Şekil 6. 36 | BHA ve BHA/Silan destekleyici faz sistemlerinin TGA eğrileri | 189 |
| Şekil 6. 37 | ZrO ₂ ve ZrO ₂ /Silan destekleyici faz sistemlerinin TGA eğrileri..... | 190 |
| Şekil 6. 38 | SiO ₂ ve SiO ₂ /Silan destekleyici faz sistemlerinin TGA eğrileri | 191 |
| Şekil 6. 39 | Silika/Zirkonya ve Silika/Zirkonya/Silan destekleyici faz sistemlerinin TGA eğrileri | 192 |
| Şekil 6. 40 | TiO ₂ ve TiO ₂ /Silan destekleyici faz sistemlerinin TGA eğrileri | 193 |
| Şekil 6. 41 | (A) Biyomimetik Hidroksiapatit (BHA) ve (B) BHA/Silan destekleyici faz sistemlerinin SEM görüntüleri | 195 |
| Şekil 6. 42 | BHA ve BHA/Silan destekleyici faz sistemlerinin ortalama partikül boyut dağılımları..... | 196 |
| Şekil 6. 43 | (A) Zirkonya (ZrO ₂) ve (B) ZrO ₂ /Silan destekleyici faz sistemlerinin SEM görüntüleri | 197 |
| Şekil 6. 44 | 3YSZ destekleyici faz sistemlerinin SEM görüntüleri | 198 |
| Şekil 6. 45 | ZrO ₂ , ZrO ₂ /Silan ve 3YSZ destekleyici faz sistemlerinin ortalama partikül boyut dağılımları | 198 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Şekil 6. 46 | (A) Silika (SiO ₂) ve (B) SiO ₂ /Silan destekleyici faz sistemlerinin SEM görüntüleri | 199 |
| Şekil 6. 47 | SiO ₂ ve SiO ₂ /Silan destekleyici faz sistemlerinin ortalama partikül boyut dağılımları..... | 200 |
| Şekil 6. 48 | (A) Silika/Zirkonya nanoküme (SiO ₂ /ZrO ₂) ve (B) SiO ₂ /ZrO ₂ /Silan destekleyici faz sistemlerinin SEM görüntüleri..... | 201 |
| Şekil 6. 49 | Si/Zr ve Si/Zr/Silan destekleyici faz sistemlerinin ortalama partikül boyut dağılımları..... | 202 |
| Şekil 6. 50 | (A) Titanyum oksit (TiO ₂) ve (B) TiO ₂ /Silan destekleyici faz sistemlerinin SEM görüntüleri | 203 |
| Şekil 6. 51 | TiO ₂ ve TiO ₂ /Silan destekleyici faz sistemlerinin ortalama partikül boyut dağılımları..... | 204 |
| Şekil 6. 52 | (A) Al-Sr-OF ve (B) Al-Sr-Si-OF destekleyici faz sistemlerinin SEM görüntüleri | 205 |
| Şekil 6. 53 | Al-Sr-OF ve Al-Sr-Si-OF destekleyici faz sistemlerinin ortalama partikül boyut dağılımları | 205 |
| Şekil 6. 54 | Kompozit malzemelerin basma dayanımı testi için hazırlanması..... | 207 |
| Şekil 6. 55 | Mevcut çalışmada üretilen deneysel restoratif malzemelerin ve ticari kompozitlerin mekanik özelliklerini içeren sütun grafiği..... | 212 |
| Şekil 6. 56 | Deneysel restoratif malzemelerin ve ticari kompozitlerin kütleme derinliği, polimerizasyon büzülmesi ve çözünürlük değerlerini içeren sütun grafiği..... | 217 |
| Şekil 6. 57 | Deneysel restoratif malzemelerin ve ticari kompozitlerin su emilimi ve monomer dönüşüm yüzdesi değerlerini içeren sütun grafiği..... | 218 |
| Şekil 6. 58 | K16 (SiO ₂ /Silan-Si/Zr/Silan-BHA/Silan)'nın <i>S.aureus</i> karşısındaki (A) İnhibisyon zonu (B) Bakteri çoğalması inhibisyon zonu..... | 222 |
| Şekil 6. 59 | K17 (SiO ₂ /Silan-Si/Zr/Silan-Al-Sr-OF) 'nin <i>S.aureus</i> karşısındaki (A) İnhibisyon zonu (B) Bakteri çoğalması inhibisyon zonu..... | 223 |
| Şekil 6. 60 | K18 (SiO ₂ /Silan-Si/Zr/Silan-Al-Sr-Si-OF) 'in <i>S.aureus</i> karşısındaki inhibisyon zonu..... | 223 |
| Şekil 6. 61 | K19 (SiO ₂ /Silan-Si/Zr/Silan-BHA/Silan-Al/Sr/Si/OF)'un <i>S.aureus</i> karşısındaki inhibisyon zonu | 223 |
| Şekil 6. 62 | Deneysel dental kompozitler ile ticari kompozitlerin %Hücre canlılığı değerleri | 227 |

ÇİZELGE LİSTESİ

| | Sayfa |
|--------------|--|
| Çizelge 2. 1 | Dişlerin bileşimi ve mikroyapısı..... 33 |
| Çizelge 2. 2 | Farklı ölçüm metodları kullanılarak farklı tipteki diş minelerinde belirlenmiş sertlik (GPa) ve elastisite modülü (GPa) ölçümleri..... 35 |
| Çizelge 2. 3 | Farklı ölçüm metodları kullanılarak farklı tipteki diş dentinlerinin değişik bölgelerinde belirlenmiş sertlik (GPa) ve elastisite modül (GPa) değerleri 37 |
| Çizelge 3. 1 | Dental kompozitlerin partikül büyüklüğü ve yüzdelere göre sınıflandırılması 66 |
| Çizelge 3. 2 | Dental kompozitlerin yapısında bulunan bileşenler 70 |
| Çizelge 3. 3 | Dental kompozitlerde kullanılan çeşitli monomer sistemleri 71 |
| Çizelge 3. 4 | Dental kompozitlerde kullanılan destekleyici faz sistemleri 83 |
| Çizelge 3. 5 | İnorganik nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu için kullanılan çeşitli silan türevleri..... 89 |
| Çizelge 3. 6 | Kimyasal kütleme sistemleri 91 |
| Çizelge 3. 7 | Kompozit rezinlerde kullanılan başlıca fotobaşlatıcı sistemleri..... 93 |
| Çizelge 5. 1 | Ticari kompozitler ve üretici firmaları 114 |
| Çizelge 5. 2 | Ticari kompozitlerin kimyasal bileşimi 115 |
| Çizelge 5. 3 | Ticari kompozitler ile mine ve dentinin mekanik özellikleri..... 117 |
| Çizelge 5. 4 | Ticari kompozitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri..... 119 |
| Çizelge 6. 1 | Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasalların markası, ürün kodları, saflık değerleri ve kullanıldığı ürünler 131 |
| Çizelge 6. 2 | Kompozit üretiminde kullanılan organik matriks monomerleri ve ve teknik özellikleri 132 |
| Çizelge 6. 3 | SVS çözeltisinde bulunan kimyasallar ve miktarları..... 135 |
| Çizelge 6. 4 | Dental kompozitlerin yapısında kullanılan destekleyici faz sistemleri, örnek numaraları ve miktarı..... 152 |
| Çizelge 6. 5 | Hidroksiapatit için PDF Card No: 9-432'ye göre verilen standart kafes parametreleri 155 |
| Çizelge 6. 6 | BHA ve BHA/silan yapılarının kafes parametreleri 155 |
| Çizelge 6. 7 | Monoklinik ZrO ₂ yapısının ICDD standardında (PDF Card No. 37-1484) belirtilen kafes parametreleri ve kristal boyutları 157 |
| Çizelge 6. 8 | Mevcut çalışmada üretilen monoklinik ZrO ₂ ve ZrO ₂ /Silan yapılarının kafes parametreleri ve kristal boyutları 157 |

| | | |
|---------------|---|-----|
| Çizelge 6. 9 | Tetragonal ZrO ₂ yapısının ICDD standardında (PDF Card No. 42-1164) belirtilen ve mevcut çalışmada üretilen 3YSZ seramiklerinin kafes parametreleri ve kristal boyutları | 159 |
| Çizelge 6. 10 | Tetragonal ZrO ₂ yapısının ICDD standardında (PDF Card No. 42-1164) belirtilen ve mevcut çalışmada üretilen SiO ₂ .ZrO ₂ ve SiO ₂ .ZrO ₂ /Silan yapısında bulunan t-ZrO ₂ seramiklerinin kafes parametreleri ve kristal boyutları | 161 |
| Çizelge 6. 11 | PDF Card No: 021-1272-Anataz ve PDF Card No: 021-1276-Rutil bileşiklerinin kafes parametreleri ve kristal boyutları | 163 |
| Çizelge 6. 12 | Mevcut çalışmada üretilen tetragonal TiO ₂ ve TiO ₂ /Silan yapılarının kafes parametreleri ve kristal boyutları | 163 |
| Çizelge 6. 13 | PDF Card No: 01-089-4485'te belirtilen ve mevcut çalışmada üretilen tetragonal Sr ₃ (AlO ₄)F bileşiklerinin kafes parametreleri ve kristal boyutları | 165 |
| Çizelge 6. 14 | A174 moleküne ait karakteristik absorpsiyon bantları | 167 |
| Çizelge 6. 15 | Hidroksiapatit seramiğine ait karakteristik dalga boyları | 167 |
| Çizelge 6. 16 | BHA ve BHA/Silan bileşiklerine ait XRF sonuçları | 184 |
| Çizelge 6. 17 | ZrO ₂ , ZrO ₂ /Silan ve 3YSZ bileşiklerine ait XRF sonuçları | 185 |
| Çizelge 6. 18 | SiO ₂ ve SiO ₂ /Silan bileşiklerine ait XRF sonuçları | 186 |
| Çizelge 6. 19 | Silika/Zirkonya Nanoküme ve Silika/Zirkonya/Silan bileşiklerine ait XRF sonuçları | 187 |
| Çizelge 6. 20 | TiO ₂ ve TiO ₂ /Silan bileşiklerine ait XRF sonuçları | 187 |
| Çizelge 6. 21 | Al-Sr-Oksiflorür ve Al-Sr-Si-Oksiflorür bileşiklerine ait XRF sonuçları | 188 |
| Çizelge 6. 22 | Kompozit malzemelerin basma dayanımı, eğme dayanımı, elastisite modülü ve Vickers sertliği değerleri | 210 |
| Çizelge 6. 23 | Kompozit malzemelerin kütleme derinliği, polimerizasyon büzülmesi, su emilimi, çözünürlük ve monomer dönüşüm miktarı değerleri | 216 |
| Çizelge 6. 24 | Referans ve kompozit malzemelerden Ca, P ve F iyonu salım değerleri | 219 |
| Çizelge 6. 25 | Mevcut çalışmada üretilen kompozitler ile ticari ürünlerin, mikrobiyal büyüme karşısındaki inhibisyon zonları | 221 |

BİYOMİMETİK YÖNTEMLE YENİ NESİL DENTAL RESTORATİF MALZEMELERİN ÜRETİMİ

Aysu AYDINOĞLU

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Dişlerde meydana gelen çürükler ve çeşitli rahatsızlıklar hem genel sağlığımızı hem de estetiği olumsuz yönde etkilediğinden, çürüğün erken teşhis ve tedavisi son derece önemlidir. Günümüzde kavite açılmış dişlerdeki madde kaybını gidermek için en çok kullanılan restoratif dolgu maddeleri dental kompozitler olup, bu malzemelerden klinik olarak beklenen talepler giderek artmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında, görünüm ve mekanik özellikler bakımından doğal dişe benzer dental restoratif malzemeler üretilmiştir. Üç aşamadan oluşan tez çalışmasının ilk aşamasında destekleyici faz sistemleri üretilmiştir. Kompozitlerin sertlik ve sağlamlığından sorumlu olan destekleyici faz sistemleri olarak silika, zirkonya, silika/zirkonya nanokümleri ve titanya kullanılmıştır. Zirkonya ve titanyanın yüksek opasite değerlerine sahip olmaları nedeniyle, bu yapıların ana faz olarak kullanıldığı kompozitler başarısız olmuştur. Buna karşın geleneksel kompozitlerde olduğu gibi silikanın destekleyici faz olarak kullanıldığı kompozit malzemeler klinik beklentiyi karşılamada yeterli olmuştur. Silika/zirkonya nanokümlerinin destekleyici faz olarak kullanıldığı kompozit sistemleri ise hem mekanik hem de estetik açıdan üstün özellikler sergilemişlerdir. Çalışmamızda antibakteriyel ajan olarak makro boyutta ergitilmiş metaloksi florür seramikleri yerine, kimyasal çöktürme metodu ile mikron boyutunda üretilmiş Al-Sr-oksiflorür ve Al-Sr-Si-oksiflorür bileşikleri ilk kez destekleyici faz sistemi olarak kullanılmıştır. Bunun yanı sıra hidroksiapatit esaslı destekleyici faz sistemlerinin restoratif kompozitlerde kullanımını içeren çeşitli çalışmalar yapılmış olmasına karşın, biyomimetik çöktürme yöntemi kullanılarak sentetik vücut sıvılarında sentezlenmiş hidroksiapatit seramikleri ilk kez destekleyici faz sistemi olarak kullanılmıştır. Çalışmamızın ikinci aşamasında destekleyici faz ve organik matriks

monomerleri arasında sürekliliği sağlamak üzere destekleyici faz sistemleri, bir organosilan bileşiği olan 3-metakriloksipropiltrimetoksi silan ile modifiye edilmiştir. Böylelikle antimikrobiyal ajan ilavesi ile üretilen kompozit sistemlerinin mekanik özelliklerinin korunması sağlanmıştır. Bilindiği üzere diş oluşumu sırasında hidroksiapatit seramikleri kollajen lifleri üzerinde kalsifiye olmakta ve her iki bileşen arasında doğal bir bağlanma meydana gelmektedir. Mevcut çalışmada bağlayıcı ajanların kullanımı ile bu mekanizma taklit edilmiş ve bağlayıcı ajan kullanılmayan kompozitlere kıyasla daha üstün mekanik özelliklere sahip kompozit sistemleri elde edilmiştir. Tez çalışmasının üçüncü aşaması kompozit malzemelerin üretimini içermektedir. Kompozit malzemelerde organik matriks olarak BisGMA, BisHEMA, UDMA ve TEGDMA monomerleri kullanılmıştır. Çalışmalarda TEGDMA'nın yüksek oranda kullanılması ile ticari kompozitlere kıyasla yüksek oranda monomer dönüşümü sağlanmış ve böylelikle üretilen kompozitlerin biyouyumlulukları da geliştirilmiştir. Organik matriks yapısında fotobaşlatıcı olarak kamforkinon ve ışın kaynağı olarak mavi-LED cihazı kullanılmıştır. Fotopolimerizasyon tekniği kullanılarak kürleştirilen kompozit malzemeler; mekanik (basma, eğme, sertlik), kimyasal (monomer dönüşüm yüzdesi), fiziksel (kürleme derinliği, büzülme, emilim, çözünürlük, iyon salımı) ve biyolojik (antimikrobiyal etki, sitotoksosite) özellikleri belirlenmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Çalışmamızda antimikrobiyal özellik kazandırılmış kompozit malzemelerin, ticari eşdeğerleri ile kıyaslandığında mekanik, kimyasal ve fiziksel özellikler bakımından daha üstün özellikler sergilediği belirlenmiştir. Böylelikle "ikincil çürük oluşumunun önlenmesi", "çeşitli biyoaktif ajanlarla (hidroksiapatit gibi) biyouyumluluğun geliştirilmesi", "mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerin korunması" gibi klinik beklentileri karşılayan, yeni nesil dental restoratif malzemelerin üretimi mümkün olmuştur. Türkiye'de medikal malzemeler üretimindeki sıkıntılar göz önüne alınarak, mevcut çalışmada medikal sektöre yönelik, ticarileşme potansiyeli bulunan ve yenilikçi özellikler taşıyan dental dolgu malzemeleri üretilmiştir. Sonuç olarak bu malzemelerin ülkemizde üretimine olanak tanınması durumunda mevcut dişhekimliği alanına yeni bir ürün sağlanacak ve böylelikle istihdama katkı yapılmasının yanı sıra teknolojik gelişmelere fırsat sağlanacağını düşünmekteyiz.

Anahtar Kelimeler: Biyomalzeme, Restoratif Dolgu Malzemeleri, Nanohibrit Kompozit, Antimikrobiyal, Rejeneratif

**PRODUCTION OF NOVEL DENTAL RESTORATIVE MATERIALS BY USING
BIOMIMETIC TECHNIQUE**

Aysu AYDINOĞLU

Department of Bioengineering

PhD. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. A. Binnaz HAZAR YORUÇ

Tooth cavities and decays as well as other related diseases negatively affect both the general health and aesthetic. Thus, early detection and treatment of tooth decays are very crucial. Recently, dental composites are restorative filling materials which are mostly used for resolving the matter loss in dental cavities. Clinical expectations from such materials are increasing. In the context of the thesis, we achieve to produce dental restorative materials which are similar to natural tooth in terms of the appearance and mechanical characteristics. The thesis study is composed of three parts. In the first part of the study, reinforcing phase systems were produced. Silicate, zirconia, silica/zirconia nano clusters and titania were used as reinforcing phase systems which were responsible for the stiffness and the rigidity of composites. Since zirconia and titania have high opacity values, composites which contained these materials as the main phase, were unsuccessful. However, as it is the case in conventional composites, composite materials met the clinical needs when silica was used as the supportive phase. In case of composite systems in which silica/zirconia nanoclusters were used as the supportive phase, it was observed that these composites exhibited superior properties in terms of both mechanical and aesthetic characteristics. In our study, Al-Sr-oxyfluoride and Al-Sr-Si-oxyfluoride compounds were used as a reinforcing phase for the first time in this study instead of using an antibacterial agent named metal oxyfluoride which is generally melted at the macro level. However, in this study, Al-Sr-oxyfluoride and Al-Sr-Si-oxyfluoride compounds were produced in the micron size by using chemical precipitation method. Besides, even though there are studies in which hydroxyapatite-based supporting phase systems are used in restorative composites, hydroxyapatite ceramics which are synthesized in synthetic body fluids by using biomimetic

precipitation technique are used for the first time as the supportive phase system. In the second part of our study, supportive phase systems were modified by 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane (an organosilane compound) in order to ensure the continuity between the supportive phase and organic matrix monomers. In this way, it was aimed to protect the mechanical properties of composite systems which were produced upon the addition of antimicrobial agents. As it is known, hydroxyapatite ceramics are calcified on collagen fibers during the tooth development and there is a natural connection between two components. In this study, this mechanism was simulated by using bonding agents. Furthermore, composite systems which had better mechanical properties were obtained compared to the ones which were produced without bonding agents. The third part of the thesis study was composed of the production of composite materials. As an organic matrix, BisGMA, BisHEMA, UDMA and TEGDMA monomers were used in composite materials. In studies, the use of higher amounts of TEGDMA led to higher rates of monomer conversion compared to the commercial composites. Thus, the biocompatibilities of composites were also improved. Camphorquinone was used in the organic matrix structure as a photoinitiator. Mavi-LED device was used as a light source. Mechanical (compression, bending, and hardness), chemical (monomer conversion percentage), physical (curing depth, shrinkage, absorption, solubility, ion release) and biological (antimicrobial activity, cytotoxicity) characteristics of composite materials which were cured by using photopolymerization technique were assessed. In our study, it was determined that composite materials which gained antimicrobial feature were better compared to their commercial equivalents in terms of mechanical, chemical and physical characteristics. In this way, it is possible to obtain dental restorative materials which can meet the clinical requirements such as 'prevention of the secondary cavity', 'improvement the biocompatibility with various bioactive agents (such as hydroxyapatite) and 'protection of the mechanical, chemical and physical characteristics). In the current study, considering the shortage of medical material production in Turkey, dental filling materials with commercialization potential and innovative features are manufactured by targeting the medical sector. In conclusion, we are believed that the employment can be supported as well as there can be opportunities for technological developments in case there will be an opportunity to produce these new generation dental materials in our country.

Keywords: Biomaterials, Restorative Filling Materials, Nanohybride Composites, Antimicrobial, Regenerative

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde kullanılan ticari dental kompozitler, tüm ağız içerisinde kullanılacak yeterli mekanik özelliklere sahiptirler. Buna karşın klinisyenler açısından kompozit restorasyonların uzun süreli kullanımına yönelik çeşitli endişeler bulunmaktadır. Klinik bulgulara göre yığın (bulk) yapısındaki kompozit restorasyonların 5-6 yıl gibi sürelerde ve temel olarak ikincil çürük oluşumu sebebiyle değiştirilmesi gerekmektedir. Uzun süre kararlılık gösterebilen restorasyonlara duyulan ihtiyaç, rezin esaslı kompozit dolgu maddelerinin sürekli olarak geliştirilmesinin arkasında yatan temel sebebi oluşturmaktadır.

Dental kompozitler, polimerik ağ yapılarının oluşumu sırasında artan sertliğe (rijitliğe) bağlı olarak polimerizasyon sırasında hacim büzülmesi göstererek, diş ve restorasyon arayüzeyinde gerilim oluşumuna sebep olur. Oluşan bu gerilimin bir sonucu olarak da yeterli adhezyon sağlanmadığından restorasyon başarısız olmaktadır. Son yıllarda düşük hacim büzülmesi sergilediği ileri sürülen çeşitli kompozit dolgu malzemeleri geliştirilmiş ve ticari kullanım alanı bulmuştur. Bu malzemelerin bir kısmı organik matriks monomeri olarak BisGMA içermektedir. Bu yapılara yüksek oranda destekleyici faz yüklemenin yanı sıra, düşük molekül ağırlıklı seyrelticiler (diluentler) eklenmeden “düşük polimerizasyon büzülmesi” sergilemeleri mümkün olmaktadır. Diğer bir yaklaşım, kompozit yapılarda metakrilatların dimerik asit türevi gibi yüksek molekül ağırlıklı monomerler kullanılarak polimerizasyon büzülmesinin azaltılması yönündedir. Epoksi esaslı halka açılma monomerleri de büzülme gerilimlerini düşürmeleri sebebiyle alternatif monomer yapıları olarak kabul edilmektedir. Bu monomer sistemlerinin bir üyesi olan siloran esaslı

kompozitler, polimerizasyon büzülmesini verimli bir Şekilde dŐrebilmenin yanı sıra, polimerizasyon reaksiyonları oksijen varlığında inhibisyona uğramamaktadır. Buna karşın organik matriks bakımından modifiye edilmiş dental kompozitlerin mekanik zellikleri Bis-GMA esaslı rezin matrikslerine kıyasla daha zayıf olmaktadır.

Ticari rnler üzerine yapılan ŐalıŐmalarda, farklı kompozit türleri incelenmiş ve yüksek mekanik özelliklerin, yüksek oranda destekleyici faz kullanımına bağlı olduğu ileri sürülmüştür. Bu kapsamda en dayanıklı, en sert ve en tok özelliklere sahip olan kompozit dolgu malzemelerinin, yüksek oranda destekleyici faz kullanılan sistemler olduğu belirlenmiştir. Genellikle porselen ve amalgama benzer eğme mukavemeti, kırılma tokluğu ve kayma dayanımına sahip olan dental kompozitler, cam iyonomerlere kıyasla daha iyi özellikler sergilemektedirler. Cam iyonomerlerin elastisite modülü amalgama kıyasla daha düşüktür ve dental kompozitlerde kullanıldığında, bu malzemeler daha da düşük değerlere sahip olmaktadır. Bu nedenle yüksek gerilim altında temas yüzeyinde deformasyonlar ve boyutsal değişiklikler oluşmakta, bu da defekt oluşumunun ilerlemesi sonucunda aşınmalara sebep olmaktadır.

Genel olarak laboratuvar Őartlarında polimerizasyon büzülmesinin sıfırın altında olması beklenirken, klinik uygulamalarda ağız ići koŐullara bağlı olarak kompozitin su adsorpsiyonu yapması polimerizasyon büzülmesinin yüksek ııkmasına sebep olur. Mevcut rezin sistemleri tamamen hidrofobik değildir. AŐırı miktarda su adsorpsiyonu monomer formülasyonuna bağlıdır ve siloran esaslı sistemlerde su adsorpsiyonu daha düŐük miktarlardadır. Fakat self-adhezif olarak tasarlanan yeni formülasyonlar, mevcut rezinlere kıyasla daha hidrofiliktir. Büzülme gerilimleri ise hacimce %0.5 ve %1 arasında olup, bazı sistemler hali hazırda bu aralıkta bulunmaktadır. Mukavemet ve tokluk aćısından değerlendirildiğinde mevcut ticari ürünler dental amalgamlar ve porselenler kadar iyi, fakat yüksek mukavemetli seramik sistemlerden ve döküm kaplamalardan daha zayıf mekanik özelliklere sahiptirler.

Daha önce de bahsedildiği üzere dental dolguların değiştirilmesinde en sık rastlanan sebepler yeni Őrk oluşumlarının meydana gelmesi olup, bu durum dolgu malzemesinin tipinden bağımsızdır. Belirli bir süre sonra dolgu malzemesinin aşınmasıyla dolgunun etrafında oluşan boşluklarda görülen plak birikmesi ikincil Őrk oluşumuna sebep olan nedenlerdendir. Tekrar oluşabilecek Őrk ihtimalini azaltmak amacı ile yapılan bir

uygulama, dolgu malzemesine ilave koruyucuların eklenerek, restorasyon yapılan dişte ve dişe komşu bölgelerdeki yapıların demineralizasyonunun önlenmesi ve remineralizasyonun desteklenmesi üzerinedir. Florür iyonları, florohidroksiapatit oluşumuyla dişin yapısını geliştirir ve bakterilerin ürettiği asidik ürünlere karşı diş yapısını daha az çözünür hale getirir. Florür iyonlarının salımı, kompozit restoratiflerin hem organik hem de inorganik bileşenlerinden gerçekleşebilir. Pek çok vakada florür iyonu salımı kompozitin inorganik kısımlarından sağlanır. Baryum veya stronsiyum florosilikat camlar en sık kullanılan inorganik yapılardır. Bazı durumlarda florür salımı, stronsiyum, sodyum florür veya potasyum hegzaflorotitanat gibi florür tuzlarının eklenmesiyle gerçekleştirilir. Florür salımına yönelik olarak en çok araştırılan restoratif malzemeler cam iyonomerlerdir. Florür iyonlarının salımı, numunelerin depolandığı solventlere ve pH değerlerine önemli derecede bağlıdır. Örneğin; florür iyonlarının sentetik tükürük içindeki salımı su içindekine kıyasla 2 kat daha fazladır. Düşük pH değerlerinde, nötral şartlarla kıyaslandığında daha fazla florür iyonu salınır. Bu durumda kariyojenik bakteriler tarafından asidik bileşikler üretildiğinde, florür salım gereksinimi ortaya çıkmaktadır. Florür salımı yapan restoratifler, klinik ortamda florürleme ajanlarıyla tekrar yüklenebilirler [1].

İkincil çürüklerin önlenmesi için biyoaktif etki gösterebilen diğer bir ürün asit reaktif destekleyici faz sistemleri (oksiflorürler), dental kompozitlerde sıklıkla kullanılan ve üç değerlikli metal, oksijen, flor, alkali toprak metalleri ile opsiyonel olarak silikon içeren nano yapılardır. Toprak alkali metalleri stronsiyum, kalsiyum, baryum veya bunların karışımlarını içerir. Bunun yanı sıra oksiflorür malzeme; silikon ve/veya ağır metaller (zirkonyum, lantanyum, niyobyum, itriyum veya tantalyum gibi) veya bu malzemelerin oksitlerini, florürlerini ve/veya oksiflorürlerini içerir. Floroalüminosilikat (FAS) partikülleri genel olarak ergitme füzyon tekniği (melt fusion process) ile hazırlanır ki, bu da malzemenin mevcut partikül boyutlarını oldukça kısıtlar. Destekleyici faz sistemlerinde florür iyonu salımı gerçekleştiren floroalüminosilikat (FAS) camı, asit reaktif camlara bir örnek teşkil etmektedir. Uygulamada oksiflorürler, dental bir bileşim oluşturmak üzere sertleşebilir bir rezin matriksi içerisinde dispers edilir. Bileşimdeki asit-reaktif destekleyici fazın reaktivitesi, genel olarak, sahip olduğu yüzey alanına bağlı olarak kısıtlanır. Bu sebeple istenen derecede reaktiviteye sahip bileşimleri elde

edebilmek için oksiflorürler genellikle yüksek yüklemeler (ağırlıkça %50'den fazla) yapılarak kullanılır. Buna karşın yüksek yüklemeler malzemenin esnekliğini kısıtlar ve bu sebeple bileşime ilave destekleyici fazların katılması ve kompozitlerde kullanılan oksiflorür miktarının genel olarak bileşimin %85'ini aşmaması gerekir. Tercih edilen kullanım miktarı ise kompozitin mekanik ve kimyasal özelliklerini etkilememek üzere toplam ağırlığın %10-20'si arasındadır. Bunun yanı sıra daha yüksek yüzey alanına sahip asit-reaktif destekleyici fazların (filler) kullanımı da bir alternatif olabilir. Bazı örneklerde mevcut çalışmada olduğu gibi oksiflorür malzeme ergitilmemiş (non-fused) olarak da kullanılmaktadır.

Cam iyonomerlerin, diş yapısında meydana gelen demineralizasyona karşı kısmen koruyucu etkiye sahip olduğunu doğrulayan *in vitro* araştırmaların aksine, yapılmış olan diğer *in vitro* ve *in vivo* çalışmalar, *in vivo* şartlarda cam iyonomerlerin herhangi bir yarar sağlamadığını göstermiştir. Bu bulgular dental uygulamalarda yerleştirilen dental restoratiflerin klinik takibine yönelik çeşitli çalışmalarla da doğrulanmıştır. Bu sebeple dental restoratif malzemelerin ikincil çürük oluşumlarını önleyici özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bahsedilen gelişmeleri sağlayabilecek kariyojenik bakterilerle savaştıkları antimikrobiyal maddelerin salımı, remineralizasyonu destekleyecek maddelerin salımı veya kariyojenik bakterilerin ürettiği asitlere tampon asitleri üretimi gibi yöntemler mevcuttur. Bazı cam iyonomerler, *Streptococcus Mutanlar* ve *Laktobasiller* karşısında antibakteriyel etki gösterirler. Bunun sebebi kesin olarak belirlenememiş olmasına rağmen, florür iyonları salımının, düşük pH değeri veya çinko, gümüş, alüminyum iyonları gibi metal iyonlarının varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Gümüş iyonlarının sol-jel metoduyla silika cam dolgu maddelerine eklenmesi ile antibakteriyel özellik gösteren kompozit dolgu malzemeleri üretilmektedir.

İnsan tükürüğü, çürüklere karşı yüksek oranda koruyucu etki gösterir. Kalsiyum ve fosfor oranlarının yüksek içerikte olmasına bağlı olarak demineralizasyon ile remineralizasyon arasında oluşan kimyasal denge, remineralizasyon yönüne kayar. Bu doğal mekanizma restoratif kompozit malzemelere, amorf kalsiyum fosfat (ACP) gibi dolgu maddelerinin ilave edilmesiyle taklit edilebilir. Bu tip kompozitlerin mekanik özellikleri ACP içermeyen kontrol numuneleriyle kıyaslandığında daha düşüktür. Yapay çürük lezyonlarında oluşan

mineral kayıplarının %71'i ACP-dolgu maddeleri içeren kompozit yapılarla kaplanarak onarılabilmiştir. Kalsiyum ve fosfat iyonlarının yüksek konsantrasyonuna ek olarak insan tükürüğü; kariyojenik bakteriler tarafından üretilen asitleri, sergiledikleri yüksek tampon özelliklerinden dolayı nötralize ederler. Florür iyonlarıyla sağlanan remineralizasyon ve koruyucu özellik gösteren doğal tükürüğün tampon etkisi birleştirilerek, günümüzde koruyucu restoratif malzeme üretimi gerçekleştirilebilmektedir.

Sonuç olarak; günümüzde ikincil çürüklerin oluşumunu inhibe etmede kullanılacak çeşitli klinik malzemelerin üretimi yoğun şekilde çalışılmaktadır. Bu gereksinimi karşılamada biyoaktif malzemeler yüksek potansiyele sahiptirler. Fakat bu noktada aktif bileşiklerin salımı ve mevcut dolgunun kararlılığı arasında bir denge olmalı ve kompozit dolgu malzemesinin mekanik özellikleri korunabilmelidir.

Dental seramikler ağız ortamında optik, kimyasal ve biyolojik uyumluluk açısından iyi özellikler gösterir. Buna karşın bu malzemeler karmaşık üretim yöntemleri gerektirir ve kırılma doğaları gereği klinik davranışlarının tahmin edilebilirliği kısıtlıdır. Diğer bir yandan epoksi ve akrilik rezinler gibi saf polimerleri kolay ve hızlı bir şekilde üretilmelerine karşın, renk kararlılıkları ve mekanik dayanımları düşüktür. Bu noktada polimerik ve seramik fazların bir arada kullanıldığı kompozit malzemeler uygun optik özellikler sergilemenin yanı sıra kolay, hızlı ve ucuz bir şekilde üretilmektedir. Malzeme biliminde öne çıkan biyomimetik kavramı bu tip dental restoratif malzemeler ile yakından ilişki göstermektedir. Kompozit malzemelerin en iyi örneklerinden biri olan insan dişinin, inorganik kısmının büyük çoğunluğu hidroksiapatit $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ seramiğinden oluşmaktadır. Mine dokusunun %92'si ve dentin dokusunun %48'i hidroksiapatit minerali içermektedir. Kalan kısımlar organik bileşenler olup, nanometre boyutlarında protein molekülleridir. Spesifik yapılar içeren bu tür nanoyapılı inorganik-organik biyokompozitler kendilerine özgü optimum mekanik özellikler ve kararlılık gösterir. Mevcut olarak kullanılan ticari dental kompozitler ise doğal diş yapısının ideal bir kopyası olmaktan oldukça uzaktır. Dental restoratif malzemeler temel olarak, organik rezinler, inorganik destekleyici fazlar ve başlatıcı sistemleri içerir. Polimerik yapıların estetik ve mekanik özelliklerini geliştirmek üzere oldukça çeşitli destekleyici faz sistemleri kullanılmasına karşın, bu kompozit yapıların geniş çaplı restorasyonlarda uygulanması halen mümkün olmamaktadır. Bu kapsamda organik-inorganik matris ara

bağlantısını kimyasal olarak sağlayarak, kompozit yapısına süreklilik kazandırmanın yanı sıra doğal dişlerin organik-inorganik faz bütünlüğüne daha yüksek oranda benzerlik gösteren kompozit yapıların üretimi “silan esaslı bağlayıcı ajanlar” yardımıyla gerçekleştirilebilmektedir. Nanopartiküllerin silan esaslı bağlayıcılar kullanılarak kimyasal yöntemlerle yüzey modifikasyonu, çeşitli sıvılar içerisinde nanopartiküllerin homojen olarak dispersiyonunu geliştirmek için oldukça kullanışlı bir metottur. Silan bağlayıcı ajanların kullanımına yönelik ilk çalışmalar Plueddemann ve arkadaşları tarafından 1980’li yıllarda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların ardından araştırmacılar, partiküller ile polimer yüzeyi arasındaki uyumluluğu ve kompozit malzemenin özelliklerini geliştirmek üzere partiküllerin silan esaslı bağlayıcı ajanlar ile modifiye edilmesine yönelik araştırmalar üzerine yoğunlaşmışlardır. γ -Metakriloksipropil trimetoksi silan (A174), organik ve inorganik malzemelere mükemmel derecede bağlanabilme yeteneğinden dolayı dental kompozitlerde en çok kullanılan bağlayıcı ajandır. İnorganik partiküllerin A174 ile modifikasyonu ile üretilen kompozit yapıların mekanik özelliklerinin modifiye edilmemiş partiküller içeren kompozitlere kıyasla daha yüksek olduğu çeşitli çalışmalarda belirlenmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Dental kompozitlerde yaşanan gelişmeler ve başarısızlık nedenleri göz önüne alındığında, restoratif amaçlı kullanılan kompozit dolgu malzemeleri gerekli mekanik özelliklerin yanı sıra fiziksel ve kimyasal pek çok özelliği karşılamaktadır. Buna karşın kompozit dolgu malzemelerinden klinik olarak beklenen talepler giderek artmaktadır. Bu kapsamda temel hedefimiz klinik olarak hekim tarafından istenen yeterli performansa sahip kompozit dolgu malzemelerinin geliştirilebilmesidir. Mevcut doktora tezinin amacı dental restoratif kompozitlerde;

- Polimerizasyon büzülmesini azaltarak, kenar uyumunu geliştirmek ve ikincil çürük oluşumunu önlemek,
- Florür içeren destekleyici faz sistemlerinin kullanımı ile ikincil çürük oluşumunu önlenmek,
- Hidroksiapatit kullanımı ile kompozitlerin remineralizasyon ve antimikrobiyal özelliğini geliştirmek,

- Antimikrobiyal ve biyolojik özellikleri geliştirirken, mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri korumak,
- Üretilen malzemelerin biyolojik özelliklerini *in vitro* şartlarda değerlendirmek,
- Restoratif amaçlı ticari dental dolgu malzemelerine alternatif bir ürün üretmek gibi konuları kapsamaktadır.

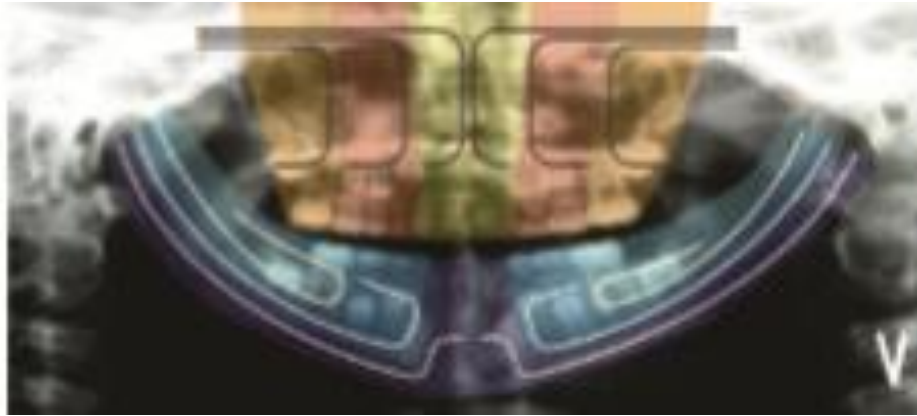
1.3 Orijinal Katkı

Ticari dental dolgu malzemeleri ile literatürde yer alan kompozit malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar göz önüne alındığında, mevcut doktora tezinde bilgimiz üzerine ilk defa gerçekleştirilen çalışmalar aşağıda sıralanmıştır:

- Hidroksiapatit esaslı destekleyici faz sistemlerinin restoratif kompozitlerde kullanımını içeren çeşitli çalışmalar yapılmış olmasına karşın, silan esaslı bağlayıcı ajanlar ile modifiye edilmiş biyomimetik hidroksiapatit (BHA) seramikleri ilk kez destekleyici faz olarak kullanılmıştır. Bu kapsamda tez çalışması dahilinde, ikincil çürük oluşumlarında önleyici ve yerleştirildiği bölgede rejeneratif olarak görev alabilecek hidroksiapatit/silan destekleyici faz sistemlerini içeren ve uygun mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip kompozit dolgu malzemeleri ilk kez üretilmiştir.
- Rejeneratif etkisi bilinen BHA seramiklerinin mevcut çalışma kapsamında yapılan analizler sonucu antimikrobiyal özelliğe de sahip olduğu belirlenmiştir.
- Antibakteriyel ajan olarak makro boyuta sahip ergitilmiş metaloksi florür seramikleri yerine, kimyasal çöktürme metodu ile üretilmiş mikro boyutta Al-Sr-oksiflorür ve Al-Sr-Si-oksiflorür bileşikleri mevcut çalışmada ilk kez destekleyici faz sistemi olarak kullanılmıştır.
- Mekanik ve fiziksel özellikleri zayıflatmadan, antibakteriyel özellik taşıyan kompozit dolgular mevcut çalışma kapsamında ilk kez üretilmiştir.
- Mevcut doktora tezi kapsamında ilk kez klinik uygulama için gerekli olan, yeterli mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip ve bu özelliklerin yanında antibakteriyel ve rejeneratif özellik de sergileyen yüksek biyouyumluluk değerlerine sahip universal restoratif dolgu malzemelerinin üretimi mümkün olmuştur.

Diş

Dişler, diğer organlarda olduğu gibi epitelyum, bağlayıcı doku, sinir hücreleri, kan damarları ve ligamentlerin yanı sıra dentin ve mine gibi özelleşmiş ekstrasellüler (hücre dışı) matriks yapılarını içermektedir [2], [3]. İnsanlarda diş sürmesi organizmada yer alan benzersiz bir gelişim sürecidir. Buna karşın diş sürmesinin etiyojisi ve mekanizması günümüzde halen tam olarak anlaşılammıştır [4]. Dişler epitelyal-mezenşimal organlar olarak, alveol (çene) kemikler gibi çevre dokularla birlikte gelişim göstermektedir. Her iki yapının gelişimi dinamik bir süreçtir ve dahası diş mezenşim hücreleri direkt olarak kemik dokusu oluşumuna da katkı yapmaktadır [5]. Şekil 2.1'de çene ve dişlerin sinir uçlarından embriyolojik gelişimi gösterilmektedir.



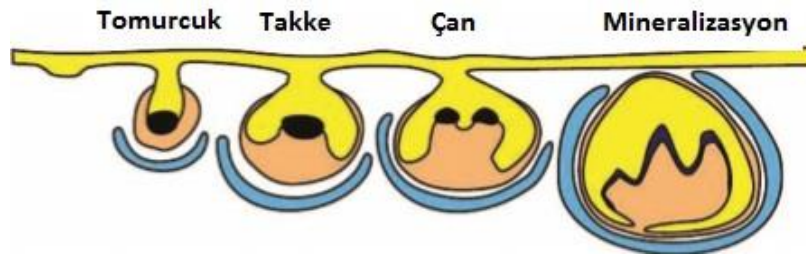
Şekil 2. 1 Çene ve dişlerin sinir uçlarından embriyolojik gelişiminin panoramik röntgen üzerinde şematik gösterimi: Alt çene kemiğindeki (mandibula) farklı bölgeler mavimsi ile işaretlenmiştir. Beyaz çizgiler, dişteki ve alt çenedeki periferal (dış) sinirlerin üç farklı yönünü göstermektedir. Üst çene kemiğindeki; çift yönlü frontonazal alanlar sarı, çift yönlü çene kemiği bölgeleri kırmızı ve bimaksiler damak bölgeleri turuncu olarak işaretlenmiştir. Siyah çizgiler, dişteki ve üst çenedeki periferal (dış) sinirlerin üç farklı yönünü göstermektedir [4]

2.1 Diş Gelişimi (Odontojenez)

Dişler epitelyal-mezenşimal organlar olarak, alveol (çene) kemikler gibi çevre dokularla birlikte gelişim göstermektedir. Diş oluşum mekanizmasının detaylı bir şekilde anlaşılabilmesi biyomedikal uygulamalar için bir gereklilik teşkil etmektedir.

2.1.1 Dental Dokuların Epitelik-Mezenşimal Kökeni ve Embriyonik Gelişimi

Diş-çene kemiği kompleksi, oral ektoderm ve sinir ucu (nörokrest) kaynaklı mezenşimal hücrelerin arasındaki sürekli ve devam eden başkalaşımlara bağlı olarak gelişir. Oral ektodermin yer yer belirli sınırlar içerisinde kalınlaşmasıyla, bölgesel olarak sinir uçlarındaki mezenşimal hücrelerin kümelenmesi indüklenir ve böylece diş gelişimi başlar. Akabinde “tomurcuk safhası (bud stage)” nda, dental mezenşimde mümkün olan potansiyel başkalaşım ve mezenşim hücrelerinden gelen sinyaller, epitelik sinyal verme merkezlerini düzenleyerek tomurcuk-takke (cap) geçişinin oluşumunu indükler ve birincil mine dokusu düğümü oluşur. Multikuspid (çoklu köpek dişleri) dişlerde, benzer sinyal verme merkezleri (ikincil mine düğümleri) sivri uçların oluşumunu kontrol eder. Çan safhası sırasında (bell stage), dental epitelyum ile etkileşim halinde olan mezenşimal hücreler dentin üretiminden sorumlu olan odontoblastlara ve mine epitel hücrelerinin iç kısımlarına komşu olan mezenşimal hücreler ise mine üretiminden sorumlu olan ameloblastlara dönüşür. Şekil 2.2’de diş gelişimi sırasında gözlenen tomurcuk, takke, çan ve mineralizasyon safhalarının şematik görünümü yer almaktadır.



Şekil 2. 2 Diş-çene kemiği kompleksi gelişiminin şematik gösterimi: Sarı, oral ve dental epitelyum; turuncu, dental mezenşim; mavi: gelişmekte olan çene kemiği; siyah, mine düğümleri [6]

Diş epitelini ve mezenşimal papillayı çevreleyen diş folikülleri, diş embriyolarının en yüzeysel kısmı olan mezenşimal bölüm olup; sementum, periodontal ligament (PDL) ve çene kemiği gibi periodontal yapıların oluşumunu düzenler. Gövde de oluşan kemiklerin aksine, çene kemiği osteoblastları, direkt olarak mezenşimal hücrelerden (membran içi

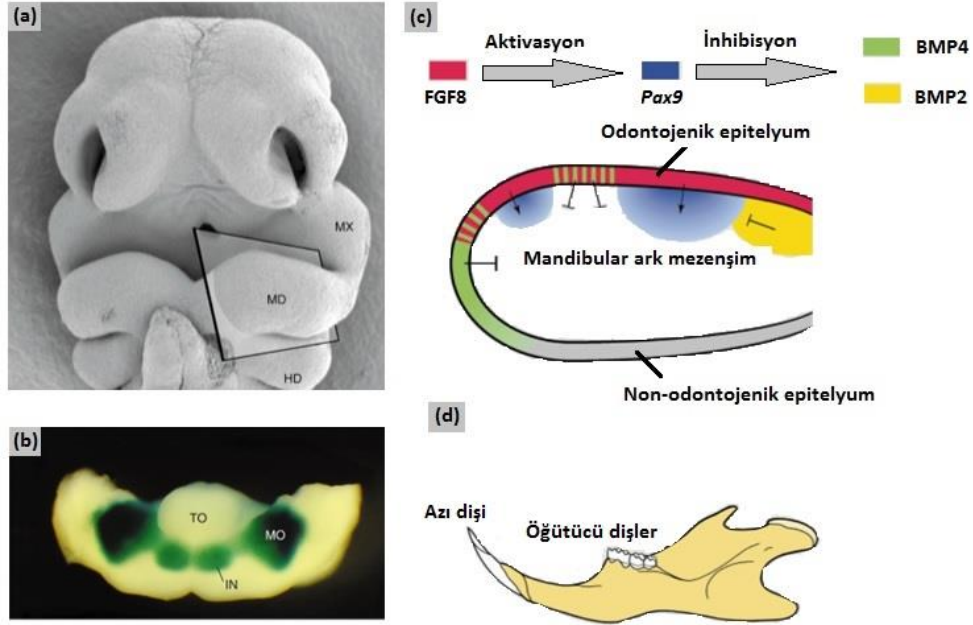
veya desmal kemikleşme) gelişir. Membran içi kemikleşme, mezenşimal dokuların kesilip uzaklaştırıldığı bölgelerde başlatılır [6].

2.2 Odontojenik Bölgenin ve Diş Yapısının Genetik Faktörlerle Belirlenmesi

Sonuçta ne tür bir diş yapısının oluşacağına bakılmaksızın tüm dişlerde morfojenizin başlangıç evresi birbirine benzemektedir. Dolayısıyla ağız epitelinin, bölgeye spesifik indüksiyonu ile diş oluşumunun mümkün olduğu tüm bölgelerde ve belirli sınırlar içerisinde mezenşimal gen ekspresyonu modelleri oluşturulmalıdır. Transkripsiyon faktörleri, sinyal molekülleri, büyüme faktörü reseptörleri ve hücre dışı (ekstrasellüler) matriks molekülleri, bölgesel olarak ilk brankial ark (branchial arch) mezenşimlerinde ifade edilir ve gen ekspresyonu modelleri kısa bir sürede düzenlenir. Bu yapılar içerisinde *Pax9*' un ekspresyonu, tüm dişerin herhangi bir morfolojik oluşumundan önce muhtemel olarak oluşacakları yerlerindeki mezenşimal bölgelerde spesifik olarak işaretlenir [6], [7].

Pax9, *Pax* geni ailesinin bir üyesidir ve eş bölgeler içeren transkripsiyon faktörlerini kodlar. *Pax* genlerinin en iyi bilinen fonksiyonu, embriyonik gelişim sırasında çeşitli bölgelerde gerçekleşen organojenezin temel düzenleyicisi olmasıdır. *Pax9*' un yokluğunda farelerde hiçbir diş yapısının oluşmadığı ve bunun yanı sıra pek çok diğer gelişim kusurlarının meydana geldiği belirlenmiştir. Alt çene ark mezenşiminde, *Pax9* ekspresyonu E10.0 (farelerde 10 günlük embriyonik zaman)' dan sonraki zamanlarda olası azı dişi bölgerinde bulunurken ön diş bölgelerinde bir süre sonra işaretlenir. Sonrasında *Pax9*' un ekspresyonu en az E16.5 süresine kadar gelişen diş mezenşiminde bulunur. Doku-rekombinasyon deneyleri göstermiştir ki alt çene arkındaki *Pax9* ekspresyonu, ağız epitelinde bulunan dağılılabilen faktörler tarafından, aboral (ağız dışında) epitelyumun bulunmadığı durumlarda uyarılır. Öte yandan ağız epitelinin *Pax9* ekspresyonunu, alt çene arkının bir kısım aboral epitelyumun mezenşimleri ile birleştiği durumlarda da indüklemesi alt çene arkında yer alan tüm mezenşimlerin ekspresyon için yeterli olduğunu göstermektedir. Fakat ağız epitelinin *Pax9*' un ekspresyonu ile ilişkisi kesin olarak belirtilememektedir [6], [7], [8]. Diş epitelinin bulunmadığı durumlarda E10.5' de izole edilen dental mezenşimler *Pax9* ekspresyonunu hızlıca kaybederler [2]. Bununla birlikte E11.5' de izole edilmiş mezenşimlerde *Pax9* ekspresyonunun sürdürülmesi için epitelik sinyaller artık gerekli değildir. Dolayısıyla altçene ark mezenşimi, *Pax9*

ekspresyonunun epitelik sinyallerden bağımsız olduğu noktada kendi odontojenik potansiyelini kazanır [6], [7]. *Pax9* genlerinin diş oluşum bölgelerini belirlemesine ait şematik gösterim Şekil 2.3'te yer almaktadır.



Şekil 2. 3 İleride dişlerin oluşacağı bölgelerde alt çene ark mezenşimindeki Pax9 geninin ekspresyon modeli gösterimi (a) Fare embriyosunun (E10.0) gelişen kafa kısmının frontal (ön) durumunun taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (Çerçevesi kısım (b)'de gösterilen seviyeleri nitelemektedir) (b) Alt çene ark mezenşiminde odontojenik epiteliumun FGF8 salgıladığı bu bölgelerde, *Pax9* ekspresyonu indüklenir. Bununla birlikte *Pax9* ekspresyon bölgeleri, BMP4 ve BMP2'nin aktivitesi ile kısıtlanır. Bu model, doku rekombinasyonu çalışmalarının sonuçlarıyla alt çene arkındaki *Pax9*, *Fgf8* ve *Bmp4* ekspresyon modellerinin analizlerini birleştirir (c) Alt çenede Pax9 ekspresyonu, fare heterozigot Pax9^{lacZ} geninin boyanması sonucu LacZ vasıtasıyla belirlenir. Ekspresyon azı dişleri ve kesici dişlerin gelişeceği bölgelerde daha kuvvetlidir. (d) Yetişkin farelerde alt çenenin her iki tarafında, azı dişleri ve öğütücü dişler arasında diş bulunmayan bölgelerin yer aldığı dört adet diş bulunur. Kısaltmalar: HD, hiyoid arkı; IN: azı dişi; MD; alt çene arkı; MO, öğütücü dişler; MX, üst çene arkı; TO, dil [6]

Fibroblast büyüme faktörü (FGF-fibroblast growth factor) ailesinin üyeleri salgılanma sonucu oluşan moleküllerdir ve mezoderm indüksiyonu, omurgalıların gelişimi sırasında sinir sisteminin ön-arka polaritelerinin düzenlenmesi, indüksiyonun ve büyümenin kontrol edilmesi ile omur eklemlerinin düzenlenmesi gibi önemli görevlerde yer alır. Günümüze kadar bilinen FGF genleri arasından, 7 tane FGF geni (*Fgf1*, -2, -3, -4, -7, -8, -9) diş gelişiminde ifade edilmektedir. Odontojenezin başlangıcında (E10.0), alt çene ark mezenşiminden izole edilen ağız epitelinde *Fgf8* ve *Fgf9* ekspresyonu ortaya çıkabilir ve her iki faktör, homeodomen kodu içeren transkripsiyon faktör *Msx1*' in ekspresyonunu

indükleyebilir. Benzer şekilde bu faktörler, *in vitro* olarak ağız epitelinin aktivitesini indükleyerek *Pax9* yerine geçebilirler. Bununla birlikte fare embriyolarında *Fgf8*'in ekspresyonu ilerleyen dönemlerde diş oluşum bölgelerinde sınırlıdır fakat oral epitelyumda geniş bir bölgeye yayılır. Diş gelişiminin başlangıcı sırasında *Pax9* sadece alt çenede dişin oluşacağı bölgelerde kodlandığından, bu bölgelerde *Pax9* ekspresyonunu inhibe eden mekanizmaların varlığı diş gelişimini engeller. Dönüştürücü büyüme faktör β (TGF β -transforming growth factor β) ailesinin her iki üyesi *Bmp4* ve *Bmp2*, diş mezenşiminde *Fgf8*'in aktivitesini indükleyerek *Pax9*'un aktivitesini inhibe edebilirler. Ayrıca bu faktörler, *in vitro* ekstraktlarda *Fgf8*'i aktive ederek, *Pax9* ekspresyonunu inhibe etmekle kalmaz, aynı zamanda *in vivo* şartlarda gen dizisi içinde kodlanarak önerilen görevlerine uygun bir şekilde alt çene arkında *Pax9*'un ekspresyonunu sınırlarlar. Bu bulgular ışığında, diş gelişimi başlangıcında mezenşimal *Pax9* ekspresyonunun sadece bu bölgelerde indüklendiği, *Fgf8/Fgf9* ekspresyonunun epitelyuma yayıldığı ve *Bmp4/Bmp2* sinyallerinin *Pax9* ile etkileşmediği fakat *Fgf8*'i indükleyerek aktive ettiği söylenebilir [6], [7].

Bmp2 ve *Bmp4*'e ek olarak, diş gelişimi sırasında diğer *Bmp* genlerinin (*Bmp3,-5,-6,-7*) dört tanesi de diş gelişimi sırasında spesifik dizilerde kodlanırlar. Daha öncede belirtildiği gibi *Bmp2* ve *Bmp4*, diş gelişimi sırasında epitelik sinyallerin görevini taklit edebilen kilit sinyallerdir. Diğer etkilerinin yanı sıra *Bmp4*, *Msx1*'in mezenşimal ekspresyonunu uyarır. Nitekim FGF ve BMP, *Pax9*'un ekspresyonu üzerinde karşıt etkilere sahip olduğundan, her ikisi de *Pax9* ile benzer fonksiyona sahip olan *Msx1*'in ekspresyonunu uyarır ki, her iki gen de diş morfojenезinin tomurcuk safhasından sonra da devam etmesi için gereklidir.

Diş mezenşiminde bulunacak dişlerin yapısına ve şekline ait bilgiler oldukça iyi bir şekilde belirlenmiştir. Mezenşim, ilk brankial ark (branchial arch) oluşumuna katılmak üzere orta-beyin bölgesinden karına doğru göç eden sinir ucu hücrelerinden köken alır. Daha sonra oluşan brankial arkların aksine, ilk oluşan brankial arklar *Hox* gen kümelerinin üyelerini ifade etmezler fakat diş gelişiminin herhangi bir morfolojik belirtisinde spesifik dizilişlerde, *Msx1, -2, Dlx1, -2, -3, -5, -6, -7, Barx1, Otlx2, Lhx6, -7* genlerini içeren *homeobox* genlerini ifade ederler. Bu diziler esas alınarak odontojenik *homeobox*

kodlarının bulunması durumunda bireysel dişlerin herbirinin yapısının belirlenebileceğini ileri süren çeşitli öneriler bulunmaktadır [6], [7].

Dlx genleri, üst ve alt çene ile dişlerin yapılarının belirlenmesinde rol alır. *Dlx-1* ve *Dlx-2* üst çenenin oluşumunda yeterli olmasına karşın alt çenenin oluşumunda *Dlx-1*, -2, -5 ve -6 gereklidir. *Dlx-5* ve *Dlx-6*'nın yokluğu alt çenenin homeotik dönüşümüne neden olur [5], [9].

2.3 Diş Gelişiminin Anatomisi

Dişlerin gelişimi dental lamina (odontojenik şerit) olarak adlandırılan ektodermal çıkıntılarının oluşumu ile başlar. Tüm omurgalılarda dental lamina embriyonun alt çene, üst çene ve frontonazal prominanslarında epitelik çizgiler olarak oluşur ve ileride oluşacak diş kökleri ile dental arkların yerini işaretler. Embriyonik fare ağızlarında, kesici dişlerde, azı dişlerinde ve plakod oluşumlarında dental lamina kalınlığı, morfolojik ve fonksiyonel olarak ektodermal uzantılar olarak gelişen diğer organların plakodlarına benzeyen, çok katmanlı epitelik kümeler şeklindedir. Plakodlar daha sonra dental mezenşimlere doğru çoğalırlar ve tomurcukları oluştururlar. Tomurcuk safhasından takke safhasına geçiş epitelik tomurcukların kendi içinde bir tarafa doğru katlanmasıyla başlar. Bu bölgede epitelik hücrelerin bir araya gelmesiyle, sinyal merkezi olan mine düğümleri oluşur, böylece epiteliumun katlanması ve büyümesi düzenlenir. Mine düğümleri komşu epiteliumun aşağılarına doğru büyüyerek servikal düğümleri oluşturur. Epitelik servikal düğümlerle sarılan mezenşimal hücreler dental papillayı oluşturur. Bu olaylar diş kökünün boyutunu belirler. Epitelium belirli hücre tabakalarına ayrılarak mine organını oluşturur. Dental mezenşimin periferel bölgeleri, mine organı epitelinin etrafını saran ve periodontal dokuların gelişimini sağlayan dental folikülleri meydana getirir [10], [11].

Çan safhasını takip eden zamanda diş germeleri hızlıca büyür ve diş taçlarının şekli belirgin hale gelir. Diş uçlarının konumları ikincil mine düğümleri ile belirlenir. İkincil mine düğümleri de birincil mine düğümlerine benzer şekilde epitelik kalınlaşmalar sonucu oluşur. Çan safhası sırasında dental epitelin alt katmanında yer alan dental papillanın mezenşimal hücreleri dentinin organik matriksini belirleyen odontoblastlara, sıralanmış epitelik hücrelerde mine matriksini oluşturan ameloblastlara farklılaşır. Diş tacı

morfojeninin tamamı sırasında farklılaşmanın derecesi, uç-boyun yönünde kademeli olarak azalır [10].

Kök, farelerin kesici ve insanların tüm dişlerinde taç gelişiminin tamamlanmasından sonra oluşur. Kök morfojenezi, dental epitelyumun servikal kısmının büyümesiyle yönlendirilir ve bu epitelyum ameloblastlara farklılaşmaz. Bunun yerine epitelyum parçalanır ve dental folikül hücreleri ile kök yüzeyi arasında temas olmasına olanak sağlanır. Dental folikül hücreleri ayrıca diş ve alveol kemikler arasında bağlanmayı sağlayan periodontal ligamenti oluşturur. Akabinde diş ağız boşluğu içerisine doğru ilerler.

Dentinin biyokimyasal bileşimi kemiklere benzemesine karşın, histolojik görünümü farklıdır. Kemik oluşumundan sorumlu olan osteoblastların aksine odontoblastlar dentin matrisi içerisinde yer almazlar. Bunun yerine herbir odontoblast arkasında dentin içerisinde gömülü olan ve böylece dentinal tübül oluşumunu sağlayan sitoplazmik süreç bırakır. Odontoblast hücre gövdeleri, dentin ve dental pulpa arasında birleşen tabakalar olarak kalır. Mine matrisi, vücuttaki sert dokulardan olan minenin oluşumunda ve mineralizasyonunda yer alan amelojenin, enamelin ve ameloblastin [12] gibi benzersiz mine proteinlerinden oluşur. Sekretuar fazının sonunda ameloblastlar minenin maturasyonunu (olgunluğunu) düzenler ve dişin çıkması sırasında mine epitelyumunun diğer katmanları ile birlikte normal yapılarını ve görevlerini kaybederek dejenere olurlar [10].

2.3.1 Diş Gelişim Safhaları

Bir dişin gelişimi her ne kadar süreklilik gösterse de yukarıda da belirtildiği üzere özellikleri farklı olan bazı safhalar gözlenir. Bu safhalar diş gelişimi sırasında minenin aldığı şekillere göre; tomurcuk, takke ve çan safhaları olarak isimlendirilir.

2.3.1.1 Tomurcuk Safhası

Bu safha insan gebelik döneminin 7. - 9. haftaları ve fare embriyolarının ED 11.0 – 13.5. günleri arasında meydana gelir. Tomurcuk safhası sırasında odontojenik potansiyel epitelyumdan ektomezense kadar uzanır ve ağız ektomezenseşimlerinde ilk epitelik kılların oluşumu ile temsil edilir. Epitel hücrelerinin komşu mezenşim hücrelerine doğru

prolifere olmasıyla (çoğalmasıyla), diş tomurcuğu (mine organı) oluşur. Diş tomurcuğunun iç kısımları, yıldız şekline benzeyen glikozaminoglyukan sentezinde görev alan stellat (yıldız) retikulum hücreleri içerir. Farelerde stellat retikulumda yer alan bazı hücrelerin, kök hücre oldukları varsayılmaktadır. Eksokrin bezi, saç folikülleri, gagalar ve dişler gibi pek çok ektodermal organlar tomurcuk safhasında morfolojik benzerlikler paylaşmasına karşın, farklı ektodermal organlar tomurcuk-takke geçişinin başlangıcından itibaren özgül yapılara sahip olurlar [8], [13], [14], [15].

2.3.1.2 Takke Safhası

Diş tomurcuğu diferansiyel çoğalma ile epitelyumda yavaş yavaş katlanarak ve konkav bir yüzey oluşturarak takke yapısına dönüşür. ED 12.0'da histolojik olarak beliren ve takke şeklinde büyüyen epitelik hücreler mine organı olarak kabul edilir ve WNT ile BMP4 genleri ile indüklenirken, ektomezenşimal hücreler dental papilla olarak kabul edilir. Bu iki yapının dışı ise dental foliküller ile kaplıdır. Mine organı, dental papilla ve dental folikül birlikte diş tomurcuklarını oluşturur. Epitelik tomurcuk hücrelerinin çoğalmasıyla, ektomezenşimal hücreler yoğunlaşır ve takke safhası sırasında diş tomurcukları arasında morfolojik farklılıklar oluşmaya başlar [16]. Mine düğümleri hücrelerinde, hücre bölünmesi gözlenmez ve geçici olan düzenleme görevleri tamamlandığında, yani çan safhasının sonunda (ED 16.0), apoptozis ile yok olurlar. Histolojik değişim takke safhasının sonlarında başlar ve bu evredeki hücreler bir sonraki çan safhasında taç hücreleri olan ameloblastlara ve odontoblastlara dönüşürler. Dental papilla sınırında ve takke içerisinde tutunan silindirik hücrelerin oluşturduğu tabaka iç dental epitelyum (IDE) olarak adlandırılır. Takkenin dış kısmı ise dış dental epitelyum (ODE) ile kaplıdır. Dental papilla bazal lamina ile mine organından ayrılır ve iç dental epitelyum ile papillanın değişime uğramamış mezenşimal hücreleri arasında yer alır [8], [13], [14] [15].

2.3.1.3 Çan Safhası

İç dental epitelyumdan ameloblastların oluşumu; dental papillanın mezenşimal hücrelerinden odontoblastların oluşumu ve dişin sert doku kısımlarından olan mine ile dentinin oluşumu, çan safhası sırasında başlar. Ameloblast ve odontoblast başkalaşımı epitelyum ve mezenşim arasındaki etkileşimler ile düzenlenir. Dental papilla ileride

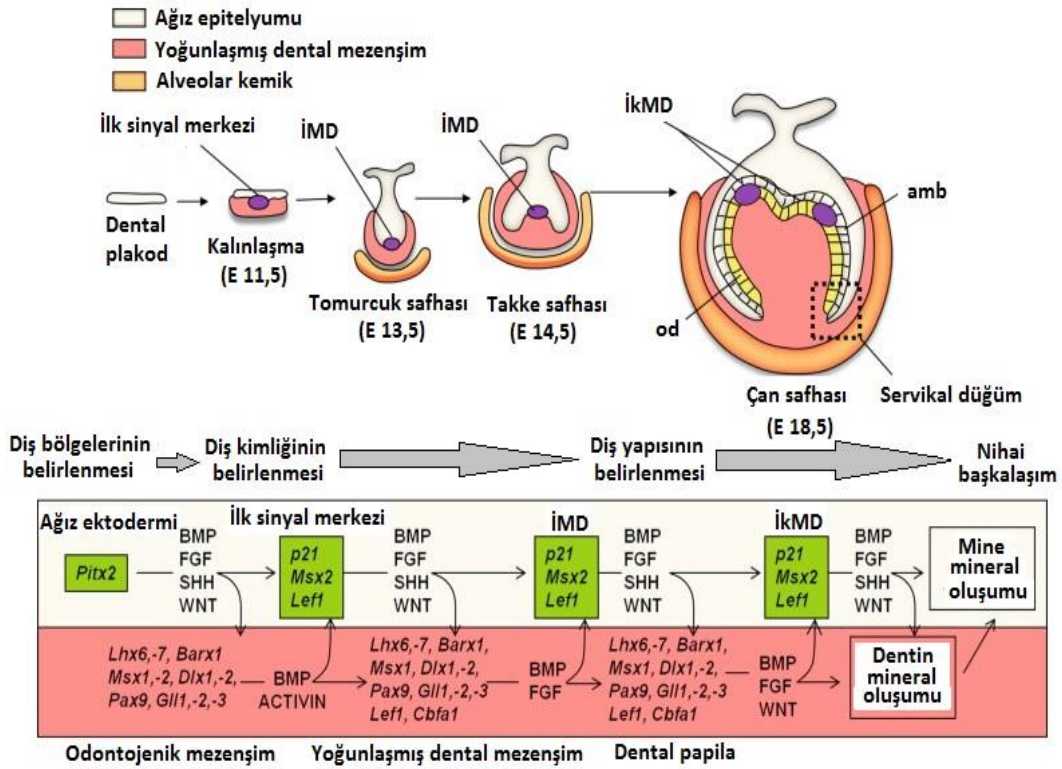
oluşacak dental pulpanın temeli iken, dental foliküller; sementoblastlara, osteoblastlara ve fibroblastlara öncülük eder. Sonuç olarak nöral krest hücreleri, dentin üretiminden sorumlu olan odontoblastların, dentin kökünü saran sementoblastların, dental alveollerin oluşumunda görev alan osteoblastların ve periodontal ligamentler için kolajen sentezinden sorumlu olan fibroblastların oluşumuna öncülük eder [8], [13], [14]. Diş gelişiminde sinyallerin etkileşimi ve diş anatomisi ile ilişkisi Şekil 2.4'te verilmiştir.

2.3.2 Kalıcı Dişlerin Oluşumu

Kalıcı diş oluşum mekanizması, süt dişlerinin oluşum modeline benzer ve kalıcı kesici dişler, köpek dişleri ve küçük azı dişlerinin diş tomurcukları da süt dişlerinde olduğu gibi dental laminadan yükselir. Fakat kalıcı dişler süt dişleri gibi dökülmezler. Bu dişlerin dental laminası, ektomezenşim yapısındaki ağız mukozasının epitelyum duvarında gelişir. Her ne kadar farklı zamanlarda oluşmuş olsalarda kalıcı dişlerde süt dişleri gibi temelde aynı biçimde oluşurlar. Kalıcı dişler gelişirken, karşılığı olan süt dişinin kökü, giderek osteoklastlar tarafından eritilir. Süt dişlerinin oluşumu embriyonik gelişimin altıncı ile sekizinci haftasında gerçekleşirken, kalıcı dişlerin oluşumu uteroda yirminci hafta ve doğumdan sonra onuncu aylar arasında, kalıcı yirmilik dişlerin oluşumu ise yaşamın beşinci yılında gerçekleşir [13], [14].

2.4 Diş Yapısının Mineralizasyonu

Diş oluşum mekanizmasının temeli olan tomurcuk, takke ve çan safhalarını takiben, dental sert dokuların üretiminden sorumlu olan hücreler oluşur. Dental epitelyum ile etkileşim halinde olan mezenşimal hücreler, daha önce de bahsedildiği üzere dentin üretiminden sorumlu olan odontoblastlara ve iç mine epitelyumunun etrafında yer alan komşu hücrelerde, mine üretiminden sorumlu olan ameloblastlara dönüşür. Diş sert doku oluşumları böylelikle iç mine epitelyumu hücreleri ve mezenşimal kaynaklı dental pulpa duvarı hücreleri arasındaki etkileşimlerle kontrol edilir. Alveol kemikler, periodontal ligament, sementum ve diş etlerinin temeli ise nöral krestlerden türeyen dental foliküllere dayanır. Bu yapılar kök ve diş sürmesinin oluşumuyla eş zamanlı olarak gelişir. Dişin büyüklüğü ve şekli, alveol kemiklerin morfolojisini belirler. Diş sert doku oluşumları; dentinojenez, amelojenez ve sementojenez gibi temel süreçleri içerir [17].



Şekil 2. 4 Diş gelişiminde sinyallerin etkileşimi. Başlangıç evresi dental plakod oluşumunu ve epitelik kalınlaşmayı kapsar ve daha sonra tomurcuk, takke ve çan safhalarıyla devam eder. Morfolojik değişimler, mine düğümleri tarafından üretilen moleküller de dahil olmak üzere epitelik (uçuk mavi) ve mezenşimal (kırmızı) molekül sinyalleriyle belirlenir. İMD: ilk mine düğümü; İkMD: İkincil mine düğümü; amb: ameloblastlar; od: odontoblastlar [5]

2.4.1 Dentinojenez

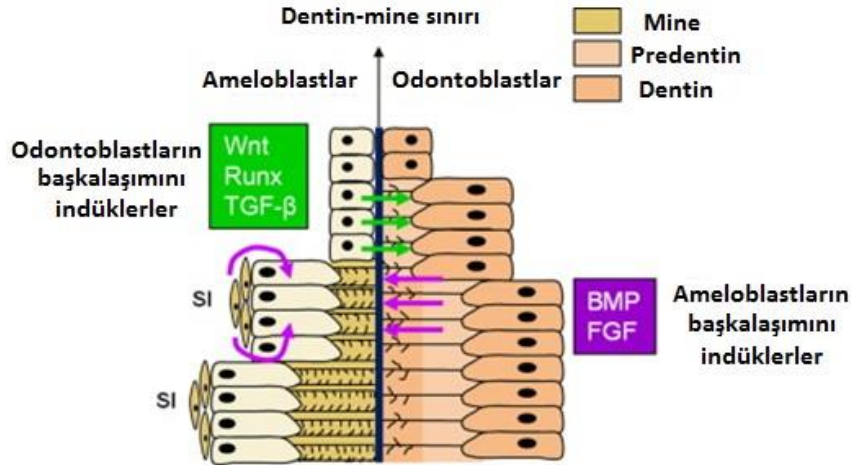
Odontoblastların dentin oluşumuna başladıkları süreç dentinojenez olarak adlandırılır (Şekil 2.5). Dentin oluşumu, intrasellüler (hücre içi) ve ekstrasellüler (hücre dışı) faktörler ile başkalaşım ve morfojenez evreleri sırasında birbirini etkileyen olaylar zincirini kapsayan dinamik ve kontrollü bir süreçtir [18]. Dental papilla kaynaklı odontoblastlar hücre dışı dentin matriksinin salgılanmasından ve mineralizasyonundan sorumludur. Dentinin matriks proteinlerinin bileşimi kemiklere benzer. Bununla birlikte kemikler doğumdan sonraki yaşam süresince kalsiyum etkisiyle biçimini değiştirirken, son biçimini almış dentin yapısı tekrar yapılanmaya uğramaz. Buna karşın yaralanma veya uyarılma durumlarında dental pulpayı korumak için “düzeltici dentin” oluşumu gerçekleşebilir. Odontoblastlar, dental pulpanın köşelerinde tek tabakalı olarak yönlenmiş ve oldukça özelleşmiş hücrelerdir. Odontoblast başkalaşımı dental mezenşim ve hücre zarından gelen sinyal proteinleri arasındaki temas ve hücre dışı matriks proteinleri etkileşimine

bağlıdır. Odontoblastların başkalaşımı, hücre döngüsünden çekilme, hücre sel kutuplaşma, hücre sel süreçlerin oluşumu, spesifik proteinlerin sentezi ve salgılanması gibi birbirini izleyen çeşitli süreçler anlamına gelmektedir. Diş gelişiminin başlangıç evresinde dental epitelyum ve mezenşim, alt katmanda yer alan hücre zarı ile ayrılır. Alt katmanda yer alan bu hücre zarının temel bileşenleri, laminin, tip IV kolajen, fibronektin, perlekan ve nidojen içerir. Laminin $\alpha 2$, odontoblast farklılaşması için zorunludur ki bu durumda hücre-matriks etkileşimlerinin dentinojenez için önemli olduğu fikrini destekler.

Dentin sialofosfoprotein (DSFP), odontoblastlar tarafından spesifik olarak ifade edilen kolajenöz olmayan bir hücre dışı matriks proteindir. DSPF, fosforlanmış proteinlerin temelidir ve posttranslasyonel olarak, dentin sialoproteinlere (DSP) ve dentin fosfoproteinlere (DFP) ayrışır. İlginç bir şekilde domuz DSP'leri kondroitin 6-sülfat bağlanmasında büyük bir öneme sahiptir. DSFP; odontoblastlarda ağırlıklı olarak, pre-ameloblastlarda geçici olarak ve osteoblastlarda düşük seviyelerde ifade edilir. DSFP kodlayan genlerde meydana gelen mutasyonlar dentin mineralizasyonunda çeşitli bozukluklara sebep olur. Bu durum DSFP'lerin odontoblast farklılaşmasında ve mineralize dentin oluşumunda çok önemli bir göreve sahip olduğunu gösterir. Dentin oluşumu için odontoblastlar öncelikle iç mine epitelyumuna komşu bölgede kolajen fiberleri içeren organik matriksi salgılar ve bu olay kolajen birikmesi (apozyonu) olarak bilinir. Odontoblastların pulpaya doğru hareket etmesiyle yapıları genişler ve bu hareket odontoblastik süreç olarak adlandırılır. Odontoblastik süreç sitoplazmik bir genişlemedir. Bu genişleme esnasında odontoblastlar yavaş yavaş incelenerek düzenlenir ve kalsifiye olmamış bölge olarak bilinen pre-dentini oluşturur. Mineralize olmamış bu bölge kolajen ağından oluşmuş dentinal tübüller yapısındadır. Odontoblastik sürecin daha da ileri gitmesi, mineralizasyon ve dentin oluşumu için gerekli olan protein salgılanmasıyla sonuçlanır. Odontoblast hücre gövdeleri, Tip I kolajen ve dentin fosfoproteinlerinin de aralarında bulunduğu çeşitli organik matriks bileşenlerini sentezler. Buna ek olarak odontoblastik süreç, matriks mineralizasyonunda hidroksiapatit kristallerinin oluşumuna da yardım eder [18], [19], [20].

Özetle, dentinojenez; dentinal büyüme, mineralizasyon ve dentinal tübül oluşumunu içerir. Odontoblastlar tarafından gerçekleştirilen kolajen sentezi dentinojeneze katılan

kolajen birikmesi ile sonuçlanır. Dahası odontoblastlar tübüllerin içerisinde, dentin fosfoprotein (DFP) gibi kolajenöz olmayan proteinleri ifade etmesinin yanı sıra hidroksiapatit kristallerinin oluşumu ve büyümesi ile de ilişkilidir.



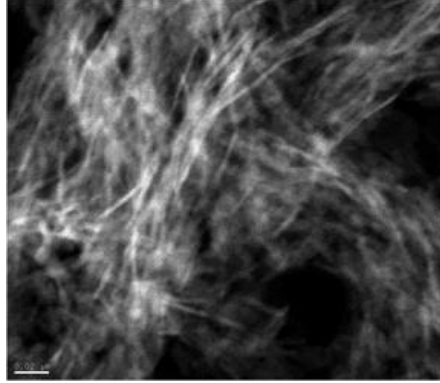
Şekil 2. 5 Dentinojenez ve amelojenezin başlaması. Odontoblastlar tarafından salgılanan BMP ve FGF, ameloblastların başkalaşımını indükler ve ameloblastlar tarafından salgılanan Wnt, Runx ve TGF- β odontoblastların başkalaşımını indükler. Hücrelerin başkalaşımı ve hücre dışı matriks birikiminin ilerlemesiyle dentin-mine sınırı oluşur [5]

2.4.2 Amelojenez

Mine-dentin sınırında dentinin birkaç mikrometre birikiminden sonra ameloblastlar mine depozisyonuna başlar. Amelojenezde mine, organik ve inorganik bileşenler arasındaki kompleks etkileşimlerin sonucu olarak gelişir ve yavaşça proteonik maddelerden, sert ve sağlam mineralize dokulara dönüşür. Sekresyon safhası sırasında ameloblastların apikalinde Tomes uzantıları (kısa konik uzantılar) gelişir. Hücre ve Tomes uzantıları arasında bağlantı kompleksi oluşur ve bu oluşuma “terminal bar aparatı” adı verilir. Bu bağlantı ile komşu hücreler arasındaki ilişki korunur. Ameloblastlar uzadıkça endoplazmik retikulumda, minenin hücre dışı matriksi salgılanır. Bu salgılar golgi cisimciğine gönderilir ve membran granüllerinde paketlenir. Dentin yüzeyinde depolanan ilk mine, mine-dentin sınırını oluşturur (Şekil 2.5). Matriks oluşumu mine-dentin sınırı boyunca bir büyüme merkezinden başlar ve kurona doğru lateral yönde devam eder. Hücre dışı matriks temel olarak amelojenin, enamelin, tuftelin, ameloblastin ve mine proteazlar gibi mine matriks proteinlerinden oluşur [21], [22]. Ameloblastların yarısı amelojenez sırasında apoptozis olurken, diğer yarıda sürecin

sonunda ölür. Amelojenez diş sürmesinin başladığı noktada durur ve bu sebeple ikincil veya rejeneratif mine üretimi mümkün değildir [5].

Amelojeninler, ameloblast hücreleri tarafından sentezlenen ve tüm mine proteinlerinin yaklaşık %90'nını oluşturan proteinlerdir. Amelojeninler, hidrofobik proteinler olup pirolin, glutamin, lösin ve histidin kalıntılarınınca zengindir. Farklı türlerden elde edilen amelojenin dizileri karşılaştırıldığında, bu yapının dizilerinin yüksek oranda korunduğunu belirten büyük benzerlikler gözlenir. Mine hücre dışı matriksinde birden çok amelojenin bulunur ve bu yapılar, amelojenin geninin alternatif uç birleşmeleriyle oluşan moleküllerdir. Amelojeninlerin, mine kristallerinin yönelimini, şeklini ve uzunluğunu düzenlediği bilinen görevleridir [23], [24]. Farelerde, amelojenin varlığında nano-çubuk şeklinde hidroksiapatit kristallerinin oluşumu Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Amelojeninin yokluğunda ise mineye özgü çubuksu kristallerin oluşmaması, mine oluşumu sırasında bu proteinin ne kadar önemli bir göreve sahip olduğunu göstermektedir [25].



Şekil 2. 6 Rekombinant fare amelojeninin varlığında oluşan nano-çubuk şeklindeki hidroksiapatit kristallerinin TEM görüntüsü [23]

Enamelin en uzun mine proteindir. Molekülün farklı bölgelerinde hidrofobik, asidik ve bazik bölgeler bulunur. Enamelin de amelojeninle benzer olarak hidroksiapatit kristallerinin oluşumunda ve mine biyomineralizasyonunda yer alır [23].

Ameloblastin; pirolin, glisin ve lösin gibi anyonik proteinlerce zengin %5 oranında amelojenöz olmayan mRNA kodları ile simgelenir ve bunların yanı sıra yüksek oranda Tip1 kolajen içerir. Ameloblastin mine oluşumu sırasında salgılanır. Sentezlendiğinde 65-70 kDa büyüklüğünde olan protein hızlı bir şekilde işleme girer ve 52-13 kDa arasında değişen daha küçük molekül ağırlıklı proteinlere parçalanır. Ameloblastin minenin mineralizasyonunda görev almasının yanı sıra pulpal mezenşim hücrelerinde,

pre-odontoblastlarda ve genç odontoblastlarda da bulunur. Ameloblastin salgılandığında ameloblastların poliferasyonlarını durdurur [23].

Tuftelin, amelojenöz olmayan anyonik mine proteini. Tuftelin diş gelişiminin başladığı tomurcuk safhası sırasında ifade edilir. Bu sebeple bu proteinin yeni kristal oluşumunda nükleatör olarak görev aldığı düşünülmektedir. Fakat bu proteinin; böbrek, akciğer, karaciğer ve testis gibi pek çok organda ifade edilmesi mineralizasyon ile bir ilgisi olup olmadığı veya “mine proteini” olarak düşünülüp düşünülemediği konusunda çeşitli soru işaretlerini akla getirmektedir [23]. Bu sorular göz ardı edildiğinde bu proteinin, ameloblastların farklılaşmasında ve/veya hücre dışı matriks salgısının miktarının belirlenmesinde görev aldığı düşünülmektedir [5].

Mine hücre dışı matriksinde bulunan diğer proteinler “sülfat içeren mine proteinleri” dir. Bu proteinler minede oldukça küçük miktarlarda bulunmakta olup, fonksiyonları kesin olarak bilinmemektedir [23], [26].

Mine proteazlar ise hücre dışı matrikste salgılanan amelojeninin, ameloblastinin ve enamelinin işlenmesinde ve mineralizasyon işleminin sonunda bu yapıların degrades olmasını sağlayan mine enzimleridir [23].

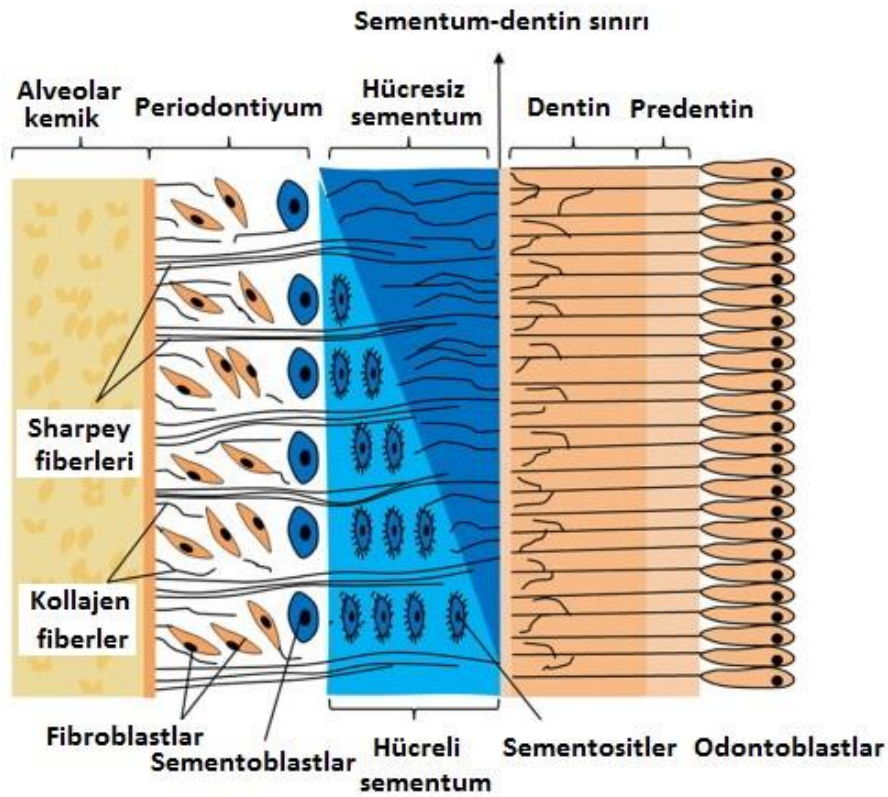
2.4.3 Sementojenez

Sementojenez, mezenşimal kaynaklı sementoblastlar tarafından diş kökünü kaplayan sementumun oluşum sürecidir (Şekil 2.7) [5]. Bununla birlikte sementojenezi ve normal sementum metabolizmasını düzenleyen karmaşık süreçler günümüzde halen tam olarak aydınlatılamamıştır [27].

Sementojenez dentin kökünün oluşumundan sonra başlar ve Hertwig epitel kök kını ve dental folikül mezenşimal hücreleri arasındaki etkileşimlerle düzenlenir [28]. Dental folikül ve ektomezenşimal hücrelerden köken almasının yanı sıra sementum, periodontal ligament ve alveol kemikler gibi periodontal dokuların oluşumunu sağlayan mezenşimal öncüllerin alt popülasyonlarını içerir [29]. Sementum mineralizasyonu; sementoblastların, hidroksiapatitin kristalize olduğu kolajen fiberlerinin yer aldığı organik matriks üzerinde birikmesiyle ilerler. Sementum dentin tabakasına kolajen fiberlerle, alveol kemiklere ise Şarpey (Sharpey) fiberleriyle bağlıdır. Sementum, kök boynu etrafında ince ve hücresiz, kökün alt kısımlarından zirve noktasına kadar kapladığı

kısımda ise kalın hücreli bir yapı olarak oluşur. Sement sadece diş onarımının olduğu durumlarda aktif hale geçer onun dışında durgun bir halde bulunur [5].

Son yıllarda yapılan çalışmalar amelojin, ameloblastin, laminin, Tip IV kolajen ve dönüştürücü büyüme faktörü (TGF)- β gibi Hertwig epital kök kını hücrelerinden salgılanan epitelik uyarıcıların, sementoblast farklılaşmasında kullanılan dental folikül popülasyonlarının kararlılığına katkıda bulunduğunu göstermiştir. Bununla birlikte sementum için spesifik markırların (markerların) bulunmaması nedeniyle sementoblastlardan farklılaşan bu hücrelerin görevi kesin olarak ispat edilememiştir [28], [29].



Şekil 2. 7 Sementumun dağılımı. Hücresiz sementum kök boynunun etrafında yerleşmiştir ve hücreli sementum kökü baştan uca sarar. Sementum dentin tabakası ile kolajen fiberler ve kemiğimsi alveol Sharpey fiberleri aracılığıyla bağlıdır [5]

İnsan ve kemirgenlerin periodontal ligamentlerinden izole edilen hücreler üzerinde yapılan çeşitli deneysel çalışmalar; sementoblastların ve osteoblastların özelliklerinin (kemik sialoproteinleri (BSP), osteokalsin (OC), osteopontin (OP) ve Tip I kolajen (COLI) gibi kemik matriks proteinlerinin ifadesi gibi) paratiroid hormon benzeri bir protein (PTHrP) tarafından düzenlendiğini göstermiştir. Ayrıca bir başka çalışmada periodontal ligamentteki sementoblastik/osteoblastik hücrelerin mineralize düğümler

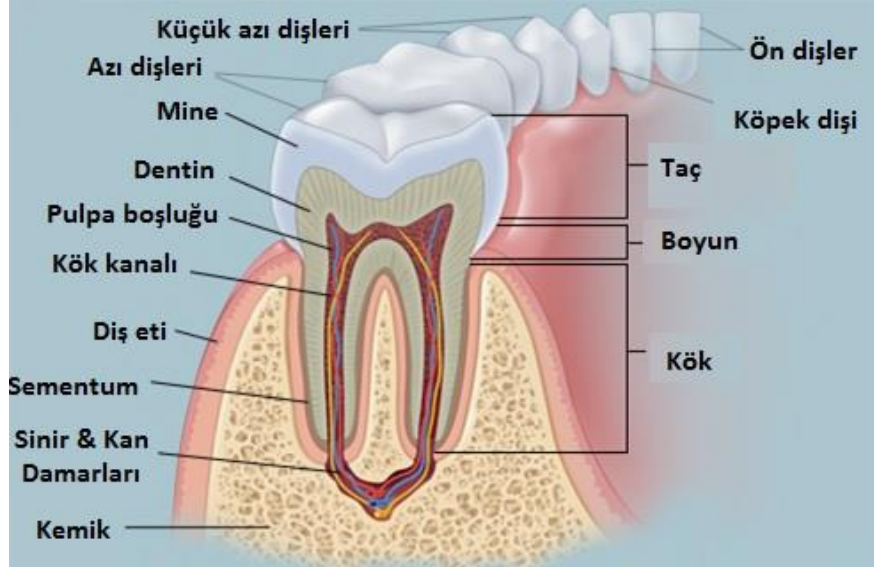
oluşturabildiği belirlenmiştir [29]. Hertwig epital kök kını hücrelerinin fonksiyonuna ait diğer bir hipotez ise bu hücrelerin, kök oluşumu sırasında sinyal merkezi olarak davrandığı ve diş tacı oluşumu sırasında mine düğümleri oluşturduğu yönündedir [28].

2.5 Dişin Yapısı ve Mekanik Özellikleri

Dişler, omurgalılarda yer alan ve hayati önem taşıyan organlardır. Dişlerin fonksiyonu temel olarak ısırma ve sindirim enzimleri ile daha kolay etkileşebilmeleri için yiyecekleri mümkün olduğunca küçük parçalara ayırarak sindirmektir. Bazı türler dişlerini avlanma ve savunma için de kullanmaktadır. Halbuki insan dişleri sadece işlevsel olmayıp aynı zamanda insan yüzünün görünümü ve güzelliğinde de büyük önem taşır. Bunun yanı sıra insan dişleri, kelimelerin telaffuz edilmesinde ve destekleyici organların korunması içinde önemlidir. Dişlerin bu fonksiyonlarını yerine getirebilmeleri için doğru anatomik yapıda ve düzende olmaları bir gereklilik teşkil etmektedir [25].

İnsanlar hayatı boyunca iki kez diş geliştirirler. İlki süt dişler olup, doğumdan 7-8 ay sonra sürmeye başlar ve yirmilik dişlerde bu kategoride olup, 2-4 yaşları arasına kadar gelişir. Kalıcı dişler ise 6-7 yaşlarında görünmeye başlayıp, 12-13 yaşları arasında gelişimini tamamlar ve süt dişlerde bu süre boyunca dökülür. Daha öncede bahsedildiği üzere diş sürmesinden önce çenedeki dişler, dental tomurcuk gelişimlerini ve dental doku farklılaşmalarını içeren uzun ve karmaşık bir süreçten geçerler. Dental tomurcukları oluşturan mine organı, dental papilla ve dental keseler, ağız epiteli ile ektomezenşim arasındaki etkileşimler sonucu oluşur. Sonuçta mine organı, mineye; dental papilla, dentin ve pulpaya; dental keseler ise sementum ve periodontal dokulara gelişir. Periodontal dokular diş etleri, alveol kemikler, kök sementumu ve periodontal ligament olmak üzere diş fonksiyonunu destekleyen dört alt yapı içerir [25].

Her bir diş, diş etlerinin üzerinde kalan taç (kuron), alveol kemiklerin içine gömülü kök ve taç ile kök sınırında kalan boyun olmak üzere üç kısım içermektedir. Kan damarları ve sinir hücreleri içeren dental pulpa boşluğu dişin merkezinde yer alır ve dar bir kök kanalı ile periodontal dokulara bağlıdır. Her bir diş; mine, dentin ve sementum gibi kalsifiye olmuş sert dokular ve pulpa gibi yumuşak doku olmak üzere iki farklı doku içerir [25]. Dişin anatomik yapısı Şekil 2.8'de gösterilmektedir.



Şekil 2. 8 Dişin anatomik yapısı [30]

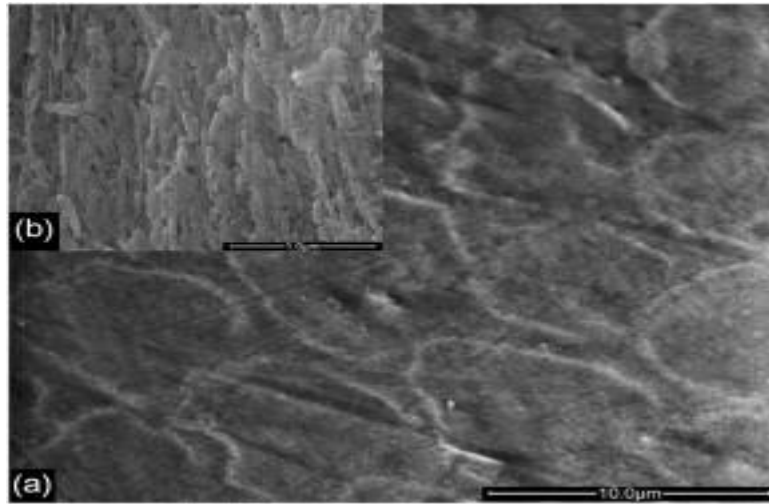
2.5.1 Mine

Mine dişin en dışta yer alan tabakası olup, taç tabakasını kaplar ve alt katmanlarında yer alan dentin ve pulpayı mekanik yüklere, asit erozyonuna ve günlük yaşantımızda maruz kaldığımız bakteri saldırılarına karşı korur. Diğer biyominerallerin aksine mine, cansız bir dokudur ve yeniden oluşmak, kendini onarmak ve şeklini değiştirmek gibi bir aktivitesi bulunmamaktadır [31]. Buna karşın her ne kadar mine cansız bir organ olsa da, tükürük etkisiyle, mine ve ağız boşluğu arasında iyonik değişimler meydana gelebilmektedir [32]. Sonuç olarak, minenin yapısal ve bileşimsel özellikleri, minenin doğal biyomekanik yapısında son derece öneme sahiptir [31].

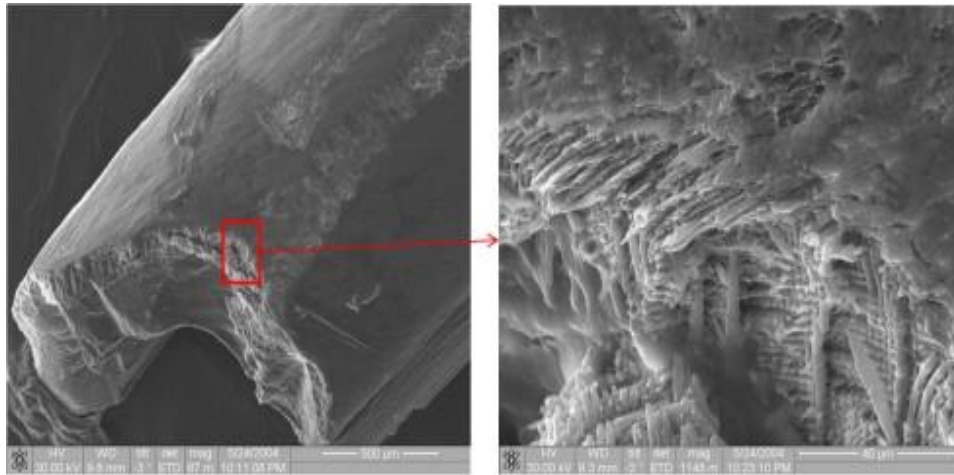
Mine karmaşık bir düzende organik-inorganik yapılanma mekanizması içeren hiyerarşik bir düzene sahiptir [31]. Bu hiyerarşik düzen mineye benzersiz bir mekanik dayanıklılık sağlamaktadır [33]. Mikroboyutta mine, yumuşak protein matriksine gömülü sert ve oldukça mineralize olmuş, anahtar deliği şeklinde dizilmiş ve 4-6 μm kalınlığında mine çubukları içerir. Nano ölçüde bu çubuklar, destekleyici olarak görev alan mineral kristallerini ve matriks olarak görev alan proteinleri içeren kompozit bir yapı sergiler. Mine, ağırlıkça %95 oranında, 25-100 nm çapında ve c-ekseni boyunca 100 nm-100 μm uzunluğunda hegzagonal hidroksiapatit kristalleri [21], %1-1.5 arasında protein ve %3-3.5 arasında su [34] içerir. Mine çubuklarında yer alan mineral kristalleri, eksensel bir yön boyunca homojen olarak düzenlenmezler. Baş bölgesinde çubuk eksenini boyunca düzensiz olarak sıralanırken; kuyruk kısmında çubuklar ile kristalin c-ekseni arasında

60°'lik bir açıyla sıralanırlar. Burada baş ve kuyruk bölgeleri arasındaki eğimli açıda kademeli bir artış göze çarpmaktadır [35]. Şekil 2.9'da insan minesine ve Şekil 2.10'da fare minesine ait SEM görüntüleri yer almaktadır. SEM görüntüleri incelendiğinde iki farklı türde yer alan mine çubuklarının farklı açılarda sıralandığı görülmektedir. İnsan minesinde düzensiz olarak sıralanan mine çubukları, farelerde belirli açılarda ve birbirine çapraz olarak sıralanmıştır [25].

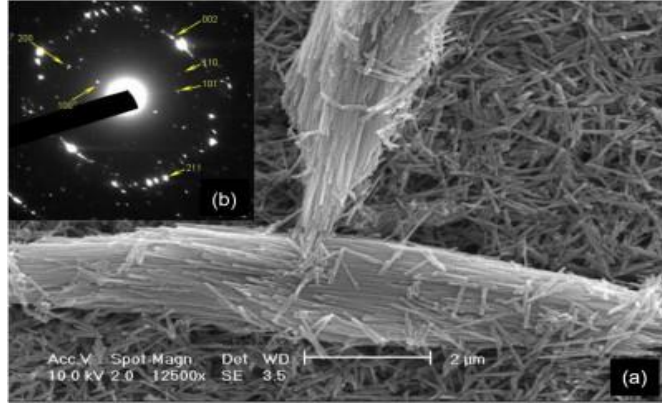
Şekil 2.11'de diş minesi çubuklarının ve mine kristallerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri yer almaktadır. Şekil 2.12'de yer alan geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri ve seçilmiş bölgede elektron kırınım (Selected Area Electron Diffraction-SAED) modelleri bu kristallerin; kristalin hidroksiapatit yapısında tek kristaller olduğunu göstermiştir. Elektron dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) verileri, Ca/P oranının yaklaşık 1.6 olduğunu göstermiştir [25].



Şekil 2. 9 İnsan diş minesi yüzeyinin SEM görüntüsü (a) 100 µm; (b) 1 µm [23]

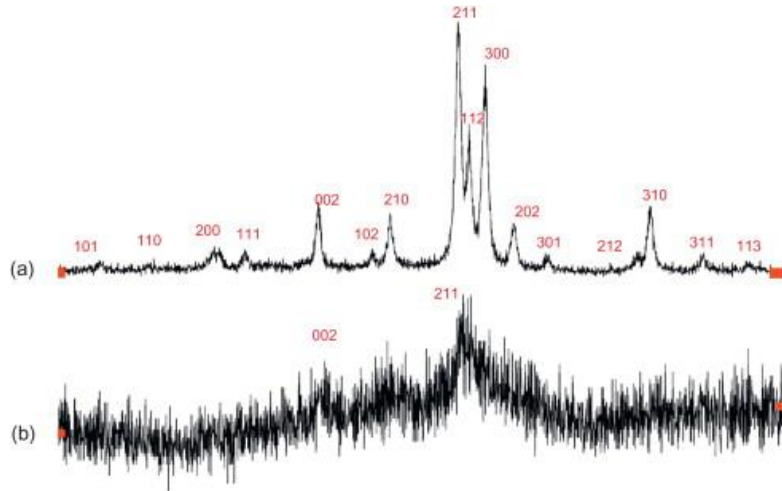


Şekil 2. 10 Fare diş minesinin SEM görüntüsü [23]



Şekil 2. 11 (a) Mine prizmalarının ve mine kristallerinin SEM görüntüsü (b) Mine kristallerinin SAED paterni. Kafes düzlemi oklarla belirtilmiştir [23]

Minenin temel bileşeni hidroksiapatit $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ olmasına karşın, dış minesi diğer inorganik anyon ve katyonları da (HCO_3^- , F^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- gibi) içerir ve böylece kompleks apatit yapısı oluşur. Fakat yinede minenin X-ışını kırınımı (XRD) taraması (Şekil 2.12), apatite ait tipik kırınım modelini göstermektedir. Bu inorganik iyonlar ile dental sağlık arasında bir ilişki olduğu düşünülmektedir. Örneğin; mine yapısında bulunan fluoroapatit $[Ca_{10}(PO_4)_6F_2]$, FA) hegzagonaldır ve apatit mineralleri arasında en yüksek simetriye sahiptir. Kimyasal olarak kararlı olan fluoroapatitte yer alan flor iyonları, ağız pH'ında serbest kalır. Bu sebeple florürün çürük önleyici etkisi olduğuna inanılır ve flor iyonları ile karbonat iyonlarının yer değiştirmesiyle karbono-hidroksiapatit oluşur ve bu yapı fluoroapatite kıyasla ağız içerisinde daha karardır. Çürük oluşumu sırasında florürün salınması, demineralizasyon/reminerlizasyon sürecinin dinamiğinde değişikliklere sebep olur [25].

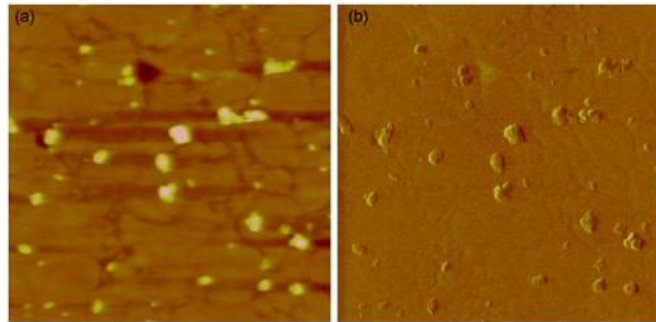


Şekil 2. 12 XRD spektrumu (a) İnsan minesi; (b) Dentin [23]

2.5.2 Dentin

Dentin ağırlıkça %70 inorganik hidroksiapatit kristalleri, %20 organik yapı ve %10 oranında su içeren tübüler bir dokudur [36]. Dentin matriksi tübüler sıvı ile dolu olan tübüller içerir. Bu tübüller dentine canlılık kazandırır, fakat bunun sonucu olarak dokuda yüksek sıvı geçirgenliği, dış etkilere karşı duyarlılık ve mikrobiyal etkilere karşı zayıflık oluşur. Dentinin organik matriksi kolajen, kolajenöz proteinler (NCPs), fosfolipitler ve büyüme faktörleri içerir [37]. Dentin sert bir doku olmasına karşın hafif plastik bir özellik gösterir. Kalsifiye olmuş dokuların elastik özellikleri organik ve mineral bileşenlerin karışımının bir sonucudur [38]. Dentin, sahip olduğu organik-inorganik kompozit yapısı ve yapısal özelliklerine bağlı olarak HA ve kolajen moleküllerine kıyasla daha sağlam bir yapıya sahiptir.

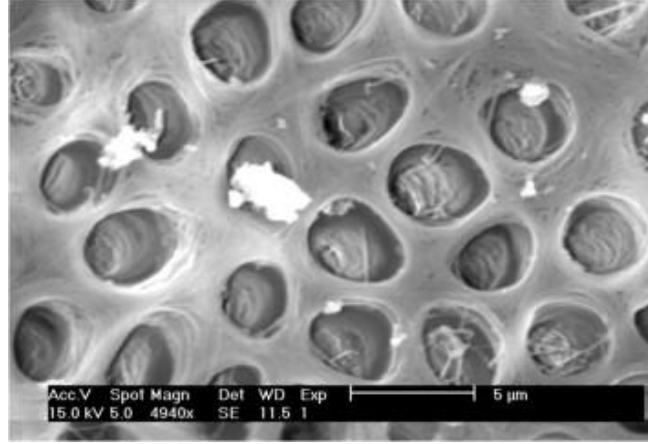
Dentinin inorganik yapısını; karbonat, sodyum ve magnezyum gibi bazı elementleri de yapısında bulduran kristalin hidroksiapatit oluşturur. Dentinde bulunan hidroksiapatit kristalleri minede bulunanlardan daha küçük ve düzensiz olup, kolajen fiberlerine gömülü olarak değil fiberlerin arasında bulunurlar. Şekil 2.13'de dentin kristallerinin atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri yer almaktadır. TEM ve AFM görüntülerine bağlı olarak dentinde yer alan apatit kristallerinin nanometre boyutunda, iğnemsiz veya yassı morfolojide olduğu kabul edilmektedir. Mine ile karşılaştırıldığında dentinin XRD spektrumu farklı kristalin özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Dentin kristalleri kısmen kristalin iken mine tamamen kristal yapıdadır [25].



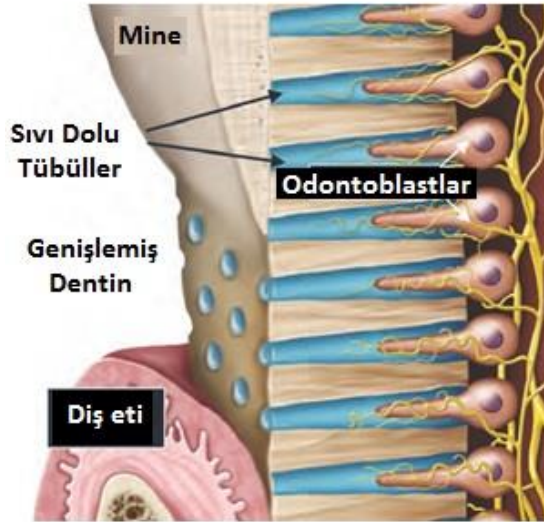
Şekil 2. 13 İnsan diş tacından izole edilen dentin kristallerinin AFM görüntüsü: (a) Topografik görüntüsü; (b) Yatay kuvvet görüntüsü [23]

Dentinin organik yapısı kemiklere benzerdir ve kolajenez matrikse gömülü kolajen fiberler içerirler. Bu fiberlerin yapısında en çok bulunan kolajen, Tip I kolajendir. Organik matriksin %90'ını kolajen ve kalan %10'unu kolajenöz proteinler oluşturur [37].

Şekil 2.14'te dentin mikroyapısının SEM görüntüsü yer almaktadır. Dentin-Mine Sınırına (DMS) doğru pulpadan yayılan ve Şekil 2.15'te şematik gösterimi yer alan tübüler ağ yapısı dentinin en ilginç özelliğidir. Her bir tübül lümeni, kolajen bakımından fakir ve apatit kristalleri ile mineralize olmuş 0.5-1 µm kalınlığında peritübüler bir kılıf ile çevrilidir [39]. Dentinal tübüllerin ve peritübül kolajen liflerinin içerisindeki boşluklar, uzun süre devam eden çatlak oluşumunu durdurur [40].



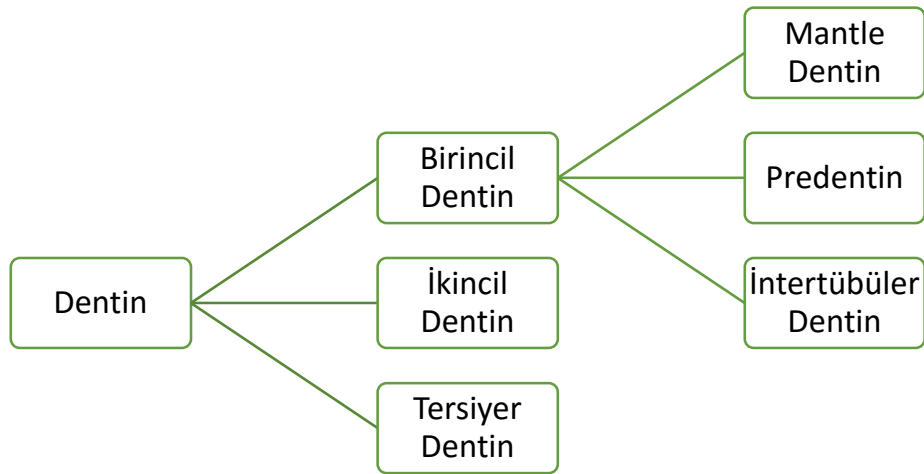
Şekil 2. 14 İnsan dentinin SEM görüntüsü [23]



Şekil 2. 15 Dentin tübülleri ve odontoblast hücreleri [41]

Dentin, birincil ve ikincil dentin olmak üzere iki ana yapının yanı sıra tersiyer dentin olarak adlandırılan üçüncül bir yapıya da sahiptir. Birincil dentin kök gelişimi tamamlanmadan önce salgılanırken, birincil dentin ile benzer mineral ve organik bileşime sahip olan ikincil dentin ise kök gelişimi tamamlandıktan sonra salgılanır.

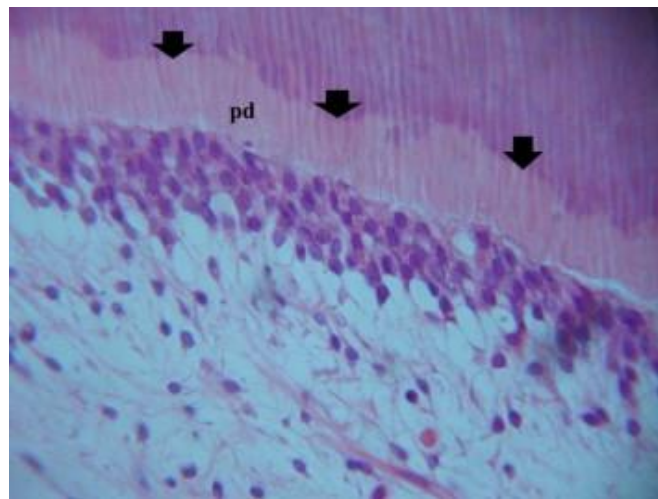
Odontoblastlar birincil dentini günde yaklaşık 4 µm salgırlarken, ikincil dentin 10 kat daha yavaş salgılanır [37]. Bunun yanı sıra dentin dişte bir kaç farklı yapıda bulunur (Şekil 2.16).



Şekil 2. 16 İnsan dişindeki dentin yapıları

2.5.2.1 Predentin

Predentin (Şekil 2.17); odontoblastlar aracılığıyla salgılanan ve mineralize olmamış matrikstir. Nihai mineralizasyon için gerekli organik iskeleti sağlar ve Tip I kolajen içerir. Bu matriks daha sonra proteolitik enzimler aracılığı ile modifiye edilir. Bu modifikasyonda mineralizasyondan önce, proteoglikanlar içeren dermatan sülfat uzaklaştırılır ve kondroitin sülfat içeriğince zengin proteoglikanların salgılanması sağlanır. Bunun sonucu olarak dentin-pulpa ara yüzeyinde her zaman mineralize olmamış bir predentin tabakası bulunur [37].



Şekil 2. 17 Predentin (PD), mineralize olmamış dentin matriksinin taze olarak salgılanmış tabakasıdır [34]

2.5.2.2 Mantle (Kabuk) Dentin

İlk olarak oluşumu gözlenen kabuk dentin yapısı, kuronda yer alan en üst dentin tabakası olup dentinin diğer kısımlarından farklıdır. Bu kısım dentin dokusunun kalanından %5 daha az mineralizedir ve mine-dentin sınırına dik olarak yönelmiş kolajen fiberlerden oluşur [37]. Kabuk dentinin kalınlığı insanlarda yaklaşık olarak 5–30 µm arasında değişim göstermektedir [42].

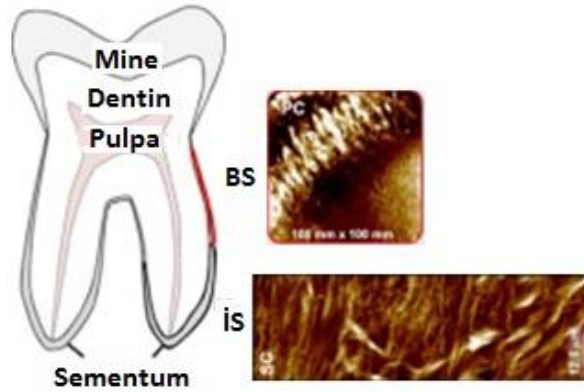
2.5.2.3 Tersiyer Dentin

Harici zehirli uyarıcılar, var olan post-mitotik (mutasyona uğramış) odontoblastların varlığının yükselmesine neden olabilir. Bu durum odontoblast hücrelerinin ölümüne sebebiyet verir ve oluşan yeni nesil odontoblast benzeri hücreler, atübüler (tübül olmayan) düzeltici dentin matriksinin oluşumuna neden olur. Bu matriks hızlıca yığılır ve displastik, düzensiz bir yapı gözlenir [37]. Bu oluşum genellikle dişte meydana gelen yaralanmalar söz konusu olduğunda gözlenir [42].

2.5.3 Sementum

Sementum insan vücudunda kalsifiye olmuş dokuların en az bilinenlerinden biridir ve günümüzde halen tam olarak anlaşılammıştır [43]. Sementum, dentin kökünün yüzeyinde sementoblastlar tarafından salgılanan kemik benzeri mineralize bir dokudur [44]. Sementumun birincil görevi periodontal ligament (PDL) aracılığıyla diş hareketini sınırlamanın yanı sıra çiğneme sırasında destek sağlamak ve yükleri absorblamaktır. Genel olarak sementum birincil ve ikincil olmak üzere iki yapıda bulunur. Kökün ikinci ve üçüncü tacını (servikal kısmını) kaplayan birincil sementum (primary cementum; PS), diş yapısının alveol kemiklere bağlanması için gerekli esas yapıdır (Şekil 2.18). Birincil sementum hücre içermez ve kök yüzeyi boyunca oldukça düzgün bir şekilde dağılım gösterir. Kökün birinci tacını (apikal kısım) kaplayan ikincil sementumun (secondary cementum, SS) ise, ağırlıklı olarak, çiğneme sırasında oluşan yükleri absorbladığı düşünülmektedir. İkincil sementum kemiğe benzer şekilde hücreler içerir. Sement dokularında kemik dokusunda olduğu gibi kan dolaşımı yoktur. Sementumun temel fonksiyonu mekaniktir. Sementum dentine direkt olarak bağlanmaz. Sementum dentine, sementum-dentin sınırı (SDS) olarak bilinen 10–50 µm genişliğinde ve 100–200 µm

kalınlığında higroskopik proteoglikan (PG) bakımından zengin bir tabaka aracılığı ile bağlanır [32], [45].



Şekil 2. 18 Sementumun AFM görüntüsü: BS: Birincil sementum; İS: İkincil sementum [45]

Açık sarı renge sahip sementum, diş boynunda 20–50 µm ve diş tepesinde 150–200 µm kalınlığındadır. Sementum dentinden daha yumuşak olup, ağırlıkça %45-50 inorganik yapı (çoğunlukla apatit kristalleri), %50-55 organik yapı (çoğunlukla kolajen ve glikoprotein) ve su içerir. Sementum yaşam boyunca sürekli olarak oluşur çünkü yaşla birlikte zarar gören sementum tabakasının korunması ve periodantal ligamente bağlanmayı devam ettirmesi gerekmektedir [25].

2.5.4 Pulpa

Pulpa; vücuttaki diğer gevşek bağ dokularına benzer fakat biraz farklı bir yapı gösterir. Dentine benzer şekilde dental papillalardan gelişen pulpa; hücreler, fiberler, sinirler, kan damarları, lenf damarları ve diğer hücre dışı matris bileşenlerini içeren yumuşak ve gevşek bağlayıcı bir dokudur. İçinde kan damarlarını ve sinir ağlarını bulunduran, diş göre değişime uğramış, dişin içinde dentinle çevrili boşluğu dolduran pulpa, dişin küçültülmüş şekline benzemektedir. Bu kısımda yer alan kan damarları sayesinde diş enfeksiyondan korunur ve daima aktif halde kalır [25].

Pulpa; odontoblast tabakası, hücreli tabaka (savunma hücreleri, fibroblastlar) ve hücreli tabaka içerir. Diş özünün dış çevresi dentin yapıcı hücrelerle (odontoblastlarla) kuşatılmıştır. Bu hücreler, çürük ve diğer zararlı etkenlere karşı diş koruyan kale muhafızlarına benzer. Herhangi bir nedenle oluşan çürüğe karşı dentin yapıcı hücreler üstün gelirlerse bu hücreler diş özü kalesini dentinle sıvarlar; yenik düşerlerse diş özü

açılır ve iltihaplanır. Bu etkinlik genç insanların diş özünde daha yoğundur. Fibroblastlar (dental pulpa hücreleri), dental pulpada yer alan temel hücrelerdir ve kolajen sentezinde görev alırlar. Pulpa histiosit ve mezenşimal hücreler gibi oldukça koruyucu savunma hücreleri içerir. Pulpa organik matriksi temel olarak Tip I kolajen ve Tip III kolajen içerir [25].

Dental pulpanın en önemli görevi odontoblastlar aracılığı ile dentini oluşturmaktır. Dentin ve pulpa, embriyolojik, histolojik ve fonksiyonel olarak benzer dokular olduğundan, bu iki yapı dentin oluşumundan ve dişin korunmasından sorumlu olan dentin-pulpa kompleksi olarak bilinir. Pulpada bulunan aşırı duyarlı sinir hücreleri sayesinde sıcak, soğuk ve basınç gibi duyular hissedilir [25].

2.5.5 Dişin Mekanik Özellikleri

İnsan dişlerinin mekanik özellikleri, dişlerin yapısı ve bileşimine bağlı olarak belirlenir. Mine, dentin ve sementum dişlerin yapısal olarak sert doku kısımları olup benzersiz mekanik özellikler sergilemektedir. Dişlerin bileşimi ve yapısı özet olarak Çizelge 2.1’de sergilenmiştir. Dişlerin mekanik özellikleri; elastisite, sertlik, viskoelastisite ve kırılma davranışlarını içerir [46].

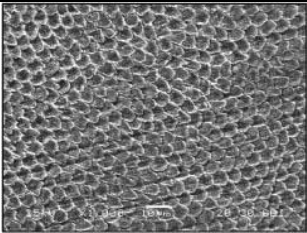
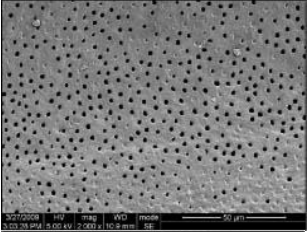
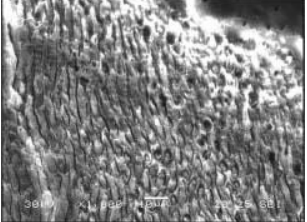
Elastisite; dış yükler altında malzemede meydana gelen değişiklikleri ve bu kuvvetin ortadan kalkmasının ardından malzeme özelliklerinin geri kazanılmasına ait davranışları tanımlayan terimdir. Dişlerin elastik özellikleri, elastisite modülü (normal gerilimin-normal gerinime oranı), kayma modülü (kayma geriliminin–kayma gerinimine oranı) ve Poisson oranı (enine büzülmenin–gerinim kuvvetleri yönünde boyuna uzama değişimine oranı) gibi değerleri kapsar. Bu mekanik özellikler arasında en çok çalışılan konu dişlerin elastisite modülleridir [46].

Sertlik; bir malzemenin ne kadar sert veya yumuşak olduğunun ölçüsüdür ve aynı zamanda katı bir malzemenin elastik deformasyon, plastik deformasyon ve destrüksiyona direnç gösterebilme yeteneğini de ifade eder [46]. Dişlerin sertliğinin ölçülmesi amacıyla, yeni metodların gelişmesiyle makroskopik yöntemlerin yerini mikroskopik yöntemlerin almış olması, mine çubuklarının farklı bölgelerindeki sertliklerinin doğru bir şekilde ölçülebilmesini sağlamıştır [3].

Viskoelastisite; bir malzemeye dış bir kuvvet uygulandığında, malzemenin sergilediği viskoz ve elastik davranışların karakterize edilmesinde kullanılır. Kompozit modülü ise malzemenin viskoelastik davranışlarını karakterize etmede kullanılan bir katsayı olup, depolama modülü ve kayıp modülü'nden oluşur [46].

Kırılma mekaniği özelliği; çatlama tipi defektlerle malzemenin dayanımının ve çatlak büyümesi davranışlarının incelenmesinde kullanılır. Dişlerin kırılma mekaniği üzerinde yapılan çalışmalar, kırılma tokluğu ve yorulma çatlağı büyümesi üzerinde yoğunlaştığı gibi çatlak büyüme kurallarının belirlenmesinde de kullanılır. Bu mekanik özelliklerin belirlenmesi, doğal dişlerin değerlendirilebilmesi için gerekli standartların sağlanmasının yanı sıra yeni nesil dental restoratif malzemelerin geliştirilebilmesi için de oldukça büyük önem arz etmektedir [46].

Çizelge 2. 1 Dişlerin bileşimi ve mikroyapısı [46]

| Dental Doku | Bileşim | Mikroyapı | Mikroyapı görünümü |
|-----------------|---|---|---|
| Mine | %96 inorganik madde, geri kalanı su ve organik madde | Mine çubukları, Mine çubukları kılıfı |  |
| Dentin | %65-70 inorganik madde, geri kalanı organik madde | Dentin tübülleri, Peritübüler dentin, İntertübüler dentin |  |
| Sementum | %45-50 inorganik madde, %50-55 su ve organik maddeler | Hücreli sementum, Hüresiz sementum |  |

2.5.5.1 Minenin Elastik Özellikleri ve Sertliği

Minenin sertliği ve elastisite modül değeri, insan dişlerinin mekanik özellikleri üzerinde ayrıntılı olarak en çok durulan parametrelerdir. Daha önceki çalışmalar ışığında minenin

yönden bağımsız olarak izotropik bir malzeme olduğu varsayılmıştır. Halbuki diş yapısının daha ayrıntılı olarak anlaşılması neticesinde, minenin anisotropik mekanik özelliklere sahip olduğu keşfedilmiştir [47], [48], [49], [50], [51], [52], [53], [54], [55], [56], [57], [58], [59]. Üst çene ikincil moları minesinin aksel kesitinin mekanik özellikleri üzerinde yapılan çalışmalarda, minenin mekanik özelliklerinin lokasyon, kimyasal bileşim ve mine çubuklarının düzenlenme örgüsü gibi faktörlerle ilişkili olduğu bulunmuştur. Minenin maksimum sertliği (3.5 GPa) yüzeyde konumlanmış olup sertlik derinlikle birlikte kademeli olarak düşmektedir. Dentin-Mine Sınırından (DMS) 100-600 µm mesafe boyunca mine, 2-2.5 GPa değerinde sabit bir sertlik değeri gösterir. Minenin yüzeyinden mine-dentin sınırına kadar nano-sertlik ve elastisite modülü dereceli olarak düşer ve bu değerler mutlak bir şekilde kalsiyum içeriği ile ilişkilidir [48], [54], [51], [60], [61], [62], [63], [64], [65], [66], [67]. Ayrıca minenin sertliği ve elastisite modülü, mine çubuklarının diziliş yönü ile de ilişkilidir. Minenin anisotropik mekanik özellikleri oldukça iyi bilinmektedir. Aynı mine çubuğu üzerindeki farklı pozisyonlarda elde edilen mekanik özellik sonuçları belirgin bir şekilde değişiklik göstermektedir [47], [53], [58], [59], [68]. Minenin anisotropik nano-mekanik özellikleri üzerinde yapılan çalışmalar, mine çubuklarının tepe noktasının sertliği ve elastisite modülünün, kuyruk ve eksensel kesitine kıyasla çok daha yüksek olduğunu göstermiştir [47]. Minenin mekanik özellikleri mikroskopik seviyede yapılan analizlere bağlı olarak konumsal korelasyon sergiler. Aynı mine çubuğu üzerinde sertlik ve elastisite modülü değerleri, mine yapısındaki kristal dizilişlerinin yönü ve organik bileşimlerine bağlı olarak tepeden uca doğru düşer [3], [66], [69]. Farklı araştırmacılar tarafından belirlenen mineye ait mekanik özellikler Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Dişin sertliği ve elastisite modülü üzerine yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçların çeşitliliği; muhtemelen ölçüm sistemi, sertlik ölçümünde kullanılan ucun yapısı, uygulanan kuvvet, örneğin doğası ve mine çubuklarının yönü gibi çeşitli dış etkenlerden kaynaklanmaktadır. Bunların yanı sıra çevrenin nemi ile diş pozisyonunun minenin sertliği ve elastisite modülü üzerindeki etkisi çok düşüktür [46].

Farklı yaşlardaki bireylerin dişlerindeki minenin sertlik ve elastisite modülü ölçümleriyle, her iki değer daha eski kalıcı dişlerde, genç diş minesine kıyasla oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Minenin kalınlığı artan yaşla birlikte uç noktalarının aşınmasına bağlı

olarak değişir. Eski kalıcı dişlerde yaşla birlikte minenin mineralize olmuş içeriğinin artmasına bağlı olarak daha yüksek sertlik ve elastisite modülü değerleri gözlenir.

Çizelge 2. 2 Farklı ölçüm metodları kullanılarak farklı tipteki diş minelerinde belirlenmiş sertlik (GPa) ve elastisite modülü (GPa) ölçümleri

| | Metod ve indenter | Diş | Yük ve Konum | Sertlik (GPa) | Elastisite modülü (GPa) |
|--------------------|---|----------------------|---|---|---|
| Mahoney vd. [67] | UIMS, Berkovich indenter | Birinci molar | 50 mN 150 mN | 4.88±0.41 4.87±0.29 | 80.94±6.65 79.77±8.86 |
| Habelitz vd. [3] | Nanoindentasyon, keskin ve kübik yapıli elmas uç | Üçüncü molar | 1500 µN Çubuklara paralel Çubuklara dik Tepe Orta Kuyruk | 3.9±0.3 3.3±0.3 4.3±0.4 3.7±0.4 3.9±0.4 | 87.5±2.2 72.7±4.5 88.0±8.6 88.0±8.6 86.4±11.7 |
| Ang vd. [35], [58] | Nanoindentasyon, küresel uç | Üçüncü molar | 5–11 mN 0.4 mN | 5.7±0.3 | 123 86.4±11.7 |
| Cuy vd. [60] | Nanoindentasyon, Berkovich indenter | İkinci, Üçüncü molar | Derinlik 400 veya 800 nm; Yüzey DMS yakını | >6 <3 | >115 <70 |
| Barbour vd. [46] | Nanoindentasyon, Berkovich indenter | Üçüncü molar | 3000 µN 5000 µN 7000 µN | 4.81±0.15 4.77±0.13 4.75±0.12 | 99.6±1.8 101.9±1.6 105.2±1.3 |
| Mahoney vd. [67] | UIMS, Berkovich indenter | Birinci molar | 20 mN | 3.66±0.75 | 75.57±9.98 |
| Ge vd. [46] | Nanoindentasyon, Berkovich indenter | Üçüncü molar | 1000 µN Çubuk 300 µN Mine kılıfı | 4.3±0.8 1.1±0.3 | 83.4±7.1 39.5±4.1 |
| He vd. [57], [59] | Nanoindentasyon, Berkovich indenter ve küresel uç | Pre-molar | 450 mN Yüzey Eksensel bölge 25 mN İç tabaka Diş tabaka | 5±0.45 4.5±0.45 3.05±0.41 3.98±0.19 | 60–100 40–80 56.80±5.39 82.67±1.80 |

DMS: Dentin-mine sınırı; UIMS: Ultra mikro nano-indentasyon sistemi

Farklı yönelime sahip mine çubuklarının mekanik özellikleri arasında farklılıklar mevcuttur. Ölçüm yönü (indentasyon ucu) mine çubuklarının diziliş yönüne paralel

olduğunda elastisite modülü ve sertlik değerleri sırasıyla 87.5 ± 4.5 GPa ve 3.9 ± 0.3 GPa'dır. Aynı değerler ölçüm yönü mine çubuklarının diziliş yönüne dik olduğunda ise elastisite modülü ve sertlik değerleri sırasıyla 72.7 ± 4.5 GPa ve 3.8 ± 0.4 GPa'dır [51], [58], [70], [71], [72], [73].

Mine için makroskopik ve mikroskopik ölçüm sonuçları, minenin mekanik özelliklerinin bütünsel ve bölgesel olarak anlaşılmasını sağlayarak, doku mühendisliği ile yapay mine veya restoratif diğer ürünlerin üretimi için temel mekanik değerleride ortaya koymaktadır [46].

2.5.5.2 Dentinin Elastik Özellikleri ve Sertliği

Dentinin mekanik özellikleri üzerine yapılan çalışmalar, minenin mekanik özellikleri üzerine yapılan çalışmalara benzer şekilde mikroyapısal özellikler üzerine yoğunlaşır. Buna karşın dentin daha kompleks bir yapıya sahiptir. Dentinin mekanik özelliklerini etkileyen etmenler; dentin tübüllerinin yoğunluğu ve yönelimi, kolajen liflerinin yönelimi ve mineral fazın ortalama yoğunluğu gibi parametrelerden etkilenir [74]. Farklı araştırmacılar tarafından belirlenmiş olan dentinin mekanik özellikleri Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Dentin mikrosertliğinin, dentin-mine sınırına komşu bölgelerde düşük olduğu, tepe noktasına doğru hızlı bir şekilde yükseldiği ve pulpa boşluğuna doğru yavaşça düştüğü belirlenmiştir [75]. İstatistiksel analiz sonuçlarına göre sertlik ve elastisite modül varyasyonları, doğrusal bir orana sahiptir [70]. Dentinin orta noktasındaki sertlik ve elastisite modül değerleri diğer bölgelerine kıyasla daha yüksektir, bu da klinik diş preparasyonları için oldukça önemlidir. Dentin tübüleri boşluğu duvarından intertübüler dentine doğru mineral içeriğinin azalmasına bağlı olarak mekanik özellikler kademeli olarak düşer [74].

Dentinin mekanik özellikleri mineral içeriğine bağlı olarak değişir. Mineralizasyon değeri yüksek peritübüler dentinin elastisite modülü $40-42$ GPa iken, mineralizasyon derecesi düşük intertübüler dentinin elastisite modülü ise 17 GPa'dır. Pulpa kısmına yakın bölgelerde peritübüler dentinin sertliği mineral içeriğindeki değişimlere bağlı olarak gradyan değişimleri sergiler. Dentin-mine sınırında ise bu tür değişimler gözlenmez [74]. Çürümüş dentinin mekanik özellikleri ve mineral bileşimleri arasındaki ilişki üzerine

yapılan bir çalışmada, çürük dentinin elastisite modülü ve sertliğindeki düşüşün direkt olarak mineral içeriği ile üstsel olarak ilişkili olduğu belirlenmiştir [76].

Çizelge 2. 3 Farklı ölçüm metodları kullanılarak farklı tipteki diş dentinlerinin değişik bölgelerinde belirlenmiş sertlik (GPa) ve elastisite modül (GPa) değerleri

| | Metod ve indenter | Diş | Yük ve Konum | Sertlik (GPa) | Elastisite modülü (GPa) |
|------------------|---|---------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--|
| Mahoney vd. [67] | UIMS (Berkovich indenter ile) | Birinci molar | 50 mN 150 mN | 0.95±0.11 0.90±0.09 | 20.55±2.00 19.22±1.84 |
| Balcooh vd. [77] | Nanoindentasyon (keskin ve kübük yapılı elmas uç ve kuru ortamda) | Kök dentin | 30000 µN INTD PTD | 0.5–0.8 2.2–2.6 | 24–25 40–45 |
| Angker vd. [76] | UIMS (Berkovich indenter ile nemli ortamda) | Birinci molar, taç dentin | 25 mN DYPD DOB DMS-YD | 0.52±0.24 0.85±0.19 0.91±0.15 | 11.59±3.95 17.06±3.09 16.33±3.83 |
| Franzel vd.[46] | Nanoindentasyon | Molar | | 0.78±0.1 | 22.4±2.6 |
| Ziskind vd. [78] | Nanoindentasyon (Berkovich indenter ike kuru çevrede) | Üçüncü molar, Premolar | 200– 300 µN PTD INTD | 1.34±0.5 0.60±0.2 | 29.3±6.7 17.4±3.5 |
| Chan vd. [46] | Nanoindentasyon | Molar | | 1±0.1 | 19±2 |
| Han vd. [46] | Nanoindentasyon (Kuru çevrede) | Molar | DT'ne 10° DT'ne 80° | 0.588 0.521 | 16.15 13.28 |

INTD: İntertübüler dentin; PTD: Peritübüler dentin; DYPD; Dentin yakını pulpa duvarı; DOB: Dentin orta bölgesi; DMSYD: Dentin-mine sınırına yakın dentin; DT: Dentin tübülleri

Dentinin yaşına bağlı olarak şeffaflık ve mineral derişimi artarken, kristal boyu küçülür. Fakat elastisite modülü değerinde belirgin bir değişim yoktur. Dentinal tübüllerdeki organik bileşimin ve mineralleşme miktarının azalmasına bağlı olarak, akma gerçekleşmeden şeffaf dentin kırıkları meydana gelir ve direkt olarak mikroçatlakların oluşumuna ve büyümesine sebebiyet verir [79]. Dentinin sertliği ve elastisite modülü yaşla birlikte çok az değişir. Buna karşın mineral birikmesiyle dentin daha kırılğan bir özelliğe sahip olur, dahası tampon kapasitesi azalır ve dişlerde kırılma ve çatlama meydana gelir [46].

Dentinin mekanik özellikleri, içyapısı ve bileşimi ile ilişkili olduğu kadar dış çevreyle de ilişkilidir. Yapılan bir çalışma; sulu bir ortamda elastisite modülü değerinin %35, sertliğin

ise %30 oranında düştüğünü göstermiştir [80]. Kinney vd [81] nemli ortamda dentinin anisotropik olduğunu ileri sürmüştür. Nemli ortamda tübüllere dik doğrultuda ölçülen dentinin elastisite modülü değeri 25.1 GPa olup, bu değer paralel doğrultuda alınan ölçümlerden oldukça yüksektir. Bununla beraber kuru ortamda dentin izotropik özellik kazanır ve elastisite modülü değeri 28.1 GPa'a ulaşır. Başka bir çalışma da ise kuru ortamlarda dentinin sertlik ve elastisite modülü değerlerinin azaldığını, viskoelastik davranışının ise daha kuvvetlendiğini göstermiştir [82]. Sonuç olarak bu çalışmalar, dentinin çevre şartlarından büyük ölçüde etkilendiğini gösterdiğinden, dentinin mekanik özellikleri üzerinde yapılan çalışmalarda çevre şartlarının etkisinin göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

2.5.6 Mine ve Dentinin Dinamik Mekanik Özellikleri

Nanodinamik mekanik özellikler, malzemenin viskoelastisitesi ile depolama ve akma (kayma) modüllerini belirlemek için kullanılır. Depolama modülü malzemenin elastik davranışını tanımlarken, akma modülüsü viskoz özelliklerini tanımlar [83]. Kayma modülüsü, deformasyon sırasında malzemede meydana gelen elastik deformasyona bağlı olarak depolanan enerjiyi ölçer ve deformasyonun elastik kısmını ifade eder. Akma modülü ise malzemenin viskoz deformasyonundan kaynaklanan ısı olarak dağılmış enerjiyi ölçer ve deformasyonun viskoz kısmını ifade eder. Katı fazda, depolama modülünün kayma modülünden çok daha yüksek olduğu durumlarda, malzemeler genellikle elastik deformasyon gösterirler. Diğer bir yandan sıvı fazda ise aynı şartlar altında viskoz deformasyon sergilerler. Depolama modülüsünün kayma modülüsüne eşit olduğu durumlarda malzemeler yarı katı (jel gibi) fazda bulunurlar [46].

Bir çalışmada AFM ile kuvvet yer değiştirme sensörü birleştirilerek, dentin-mine sınırının maksimum genişliği modül haritası kullanılarak ölçülmüş ve bu kalınlığın plastik deformasyon olmadan mine kalınlığının çeyreği kadar olduğu belirlenmiştir. Depolama modülü dentin-mine sınırında yaklaşık 51-74 GPa (ortalama 63 GPa) olarak belirlenmiştir. Peritübüler-intertübüler sınırın genişliği ise hemen hemen peritübüler dentinin yarısı kadardır [77].

Peritübüler dentin intertübüler dentinden daha fazla mineralize olduğu için ortalama depolama modülü de daha yüksektir. İntertübüler dentinin ortalama depolama modülü

21 GPa iken, peritübüler dentinin ortalama depolama modülü 48 GPa'dır. Dentinin organik kolajen lifleri intertübüler dentinde daha yoğundur ve bu sebeple intertübüler dentinde enerji dağılımı ile kayma modülü mine ve peritübüler dentinden daha yüksektir. Dental dokuların kayma modülünün daha yüksek olması, yapıyı daha viskoz ve daha az kırılğan yapmaktadır [81].

Peritübüler ve intertübüler dentinin dinamik mekanik özellikleri sulu ortamda incelendiğinde ortalama kompozit modülü (19.6 GPa) ve ortalama depolama modüllerinin (19.2 GPa) daha düşük çıktığı belirlenmiştir. Depolama modülü dental dokuların elastik deformasyon sırasında depoladıkları enerjiyi temsil eder ve dental dokuların yapısı ile bileşiminden etkilenir. Buna karşın yükleme frekansı ve durağan yüklerin, depolama modülü üzerinde çok düşük etkileri vardır. Akma modülü dental dokuların viskoz deformasyonları sonucu oluşan enerji dağılımlarını temsil eder ve azalan indentasyon yükü ve artan yükleme frekansı ile artar [80].

Günümüzde sert dental dokuların dinamik mekanik özellikleri üzerine çok az çalışma bulunmakta ve bu çalışmaların çoğu da dentin üzerine yoğunlaşmaktadır. Mine üzerine yapılan bir çalışma günümüzde henüz bildirilmemiştir [46].

2.5.6.1 Minenin Kırılma Özellikleri

Dişlerin kırılma mekaniği özellikleri, kırılma tokluğu ve çatlak büyüme oranını kapsar. Kırılma tokluğu, malzemenin kırılmaya karşı direncini temsil eder. Dental dokuların daha yüksek kırılma tokluğu, daha yüksek kırılma gerilimleri ve kritik çatlak boyu gibi değerleri, kırılmaya karşı daha dirençli olduklarını gösterir [46].

Kırılma mekaniği özellikleri; genellikle örneklere uygulanan durgun yükler yardımıyla çatlak büyümesinin ve kırılma tokluğunun belirlenmesi ve uygun bir yöntemle çatlak uzunluğunun ölçülmesiyle belirlenir. Elde edilen değerler kullanılarak, kırılma mekanik özellikleriyle ilişkili yükleme kuvvetlerini birleştiren formül yardımıyla da kırılma tokluğu hesaplanır [73]. Dental dokuların; eğme dayanımı, kırılma dayanımı ve kırılma enerjisi gibi kırılmaya gösterdiği direnci temsil eden parametreler, ölçümler sırasında eş zamanlı olarak elde edilebilir. Kırılma tokluğu (K_{IC}), düzlemsel deformasyon ve küçük ölçekli akmalar için gerilim şiddet faktörü (K_I)'nın kritik değeridir [46].

Minenin kırılma mekaniği üzerine yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır. Minenin iç yapısında ilk çatlaklar, hipokalsifiye mine-dentin sınırında ve mine kümelerinde oluşur. Mine, çatlak büyümesi yasaları kullanılarak mikroindentasyon tekniği ile yapılan bir çalışmada, çatlak uzunluğunun artmasıyla çatlak boyunun arttığı belirlenmiştir. Buna karşın indentasyon metodu ile sadece çatlak direnci belirlenebilir, kırılma tokluğu ölçülemez [84]. Mikroyapının noktasal görünümünden, çatlakların yarım daire şeklinde olduğu ve mine çubuklarının yönü boyunca büyüdüğü mikroindentasyon tekniği ile belirlenmiştir [85]. Dış ve iç mine kırılma tokluğunu belirlemek için yapılan çalışmalarda kırılma tokluğu sırasıyla $0.67 \pm 0.12 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ve $1.13-3.93 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ olarak bulunmuştur. İç kısımda bulunan mine kırılmaya karşı daha yüksek direnç göstermektedir. Çatlağa karşı direnç dıştan içe doğru artar ve bu da dıştan içe doğru çatlak büyümesinin çok daha zor olduğu anlamına gelmektedir [86], [87].

2.5.6.2 Dentinin Kırılma Özellikleri

Daha önceki çalışmalarda, dentin tübüleriyle farklı açılarda çatlak büyümesi oluştuğunda dentinin kırılmasının anizotropik olduğu bulunmuştur [88]. Dentinin kırılma özellikleri, kompleks mikroyapısıyla ilişkilidir. Peritübüler dentinin yokluğuna bağlı olarak kök dentin, taç dentine kıyasla daha yüksek kırılma dayanımına sahiptir. Kök dentinin kırılma davranışı oldukça anizotropiktir ve çoğalan inkramental çizgiler daha zayıf düzlemlerdir. Fakat taç dentin peridental tübüller boyunca gevrek kırılma sergiler. Oldukça mineralize peridental tübüller ile inkramental çizgilerin kesişimleri, kırılma anizotropisinin derecesini büyük ölçüde azaltır [89].

Dentinin kırılma mekaniği özelliğini etkileyen faktörler; nem, yaş ve indentasyon yönü olduğu kadar dentinin karmaşık mikroyapısıdır [90]. Genç kalıcı dişlerdeki dentinin, sulu ortamda ortalama kırılma çatlak büyümesi kuvveti ($m=13.3 \pm 1.1$), kuru ortamdaki dentine ($m=18.8 \pm 2.8$) kıyasla daha düşüktür. Genç ve hidrate dentinde; çatlak kenetlenmesi, çatlak dönmesi ve çatlak çatallanması enerjisinin dağılımına yardım eder ve çatlak büyümesine karşı direnci artırır [73].

2.6 Diş Çürükleri ve Tedavi Yöntemleri

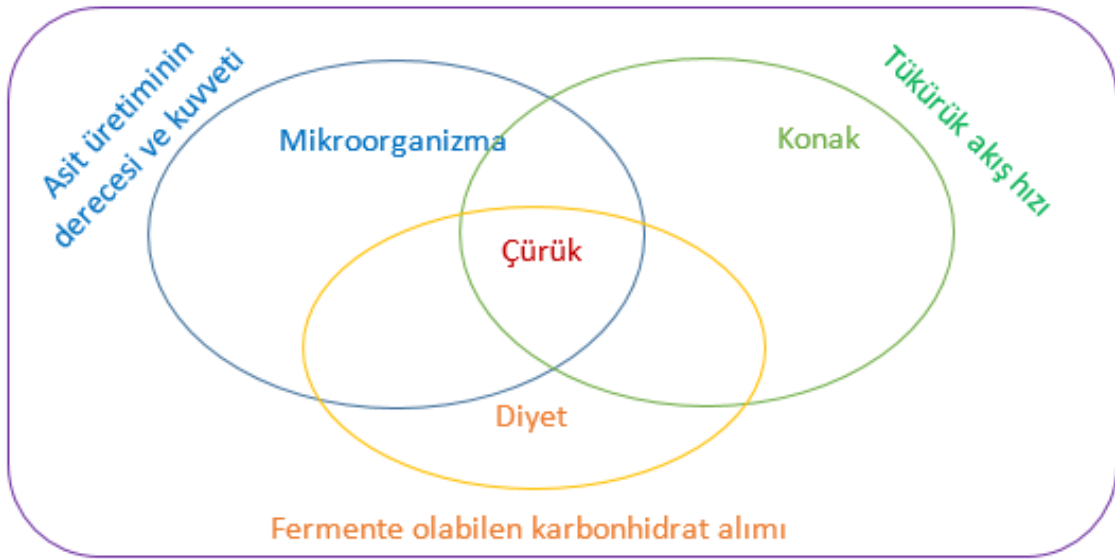
Dişler ağızda fonksiyon, fonasyon ve estetiği sağlamada rol oynar. Dişlerde meydana gelen zararlar (örneğin çürük) hem genel sağlığımızı hem de estetiği olumsuz yönde etkiler. Yaşamı tehdit edecek ağrıya neden olmamalarına rağmen, pulpitis ağrıları önemlidir ve hastayı rahatsız edici boyuttadırlar [91]. Diş çürüğünün neden olduğu problemler birçok gelişmemiş ya da gelişmekte olan ülkede önemli ekonomik yük oluştururlar. Bu nedenle çürüğün erken teşhis ve tedavisi son derece önemlidir [92].

Dental çürükler veya diş çürüğü, dişin bölgesel yıkımıyla karakterize edilen diş yapısının infeksiyöz hastalığıdır [93]. Çürük ilerleyici bir hastalıktır. Kontrol edilmezse çürük ilerler, pulpaya kadar ulaşır ve pulpa enflamasyonu başlar. Sonuç olarak pulpada nekroz oluşur [94]. İlerlemiş diş çürüğü oldukça ağrılıdır, keskin ve zonklayıcı tarzda kendini gösterir. Çürük sindirim sistemini etkiler. Fonksiyonel etkisiyle gıdaların çiğnenmesi ve yutulmasını sağlayan dişlerde çürük nedeniyle yeterli şekilde çiğnenmeden yutulan besinler mide rahatsızlıklarına neden olabilir. Çürük, estetiği olumsuz yönde etkiler. Özellikle anterior ve premolar dişlerdeki çürükler gülme-konuşma sırasında kolayca belli olup, kişinin estetik görünümünü bozar [93].

Normalde diş sert dokuları ile tükürük arasında sürekli bir iyon alışverişi olmaktadır. Bu olay normal fizyolojik bir olaydır. Ortamın asite kayması sonucunda, diş sert dokularındaki kalsiyum tuzları iyonize olup dişten uzaklaşır. Ortam tekrar alkalin duruma gelirse dişten çözülmüş olan iyonlar sert dokulara çökerek tuz kompleksleri oluştururlar. Diş sert dokularındaki Ca^{2+} tuzlarının iyonize olmasına 'demineralizasyon', ortamın alkaline kayıp diş sert dokularına tekrar tuz kompleksleri oluşturarak çökmesine ise 'remineralizasyon' denir. Normalde bu olay belli bir denge içindedir [93], [95]. Ancak demineralizasyon olayının öne çıkması durumunda 'çürük başlangıcı' diye nitelendirilen bir yıkım ortaya çıkmaktadır. Bu denge bakteri plağı varlığında rahatlıkla bozulabilmektedir. Bakteri plağı; dil, dudak ve yanak hareketleri ile dişlerin kolayca temizlenemeyen yerlerinde biriken beyaz-gri ya da beyaz-sarı renkli organik yığıntılardır [93], [95].

Çürük oluşumu dört ana faktöre bağlanmaktadır. Bu faktörler konak (asıl olarak tükürük ve diş), mikroorganizma veya diyet (fermente olan karbonhidrat esaslı gıdalar) ve bunlara ek olarak dördüncü faktör ise zamandır. Geleneksel olarak bu üç faktör üst üste

çakışan daireler (Şekil 2.19) ile sembolize edilir ve diş çürüklerinin oluşumu için bu dört faktörün aynı anda bir arada bulunması gerekir [93], [96].



Şekil 2. 19 Üst üste üç daire diyagramı ile kariyojenik bakterilerin, diyetle fermente olablen malzemelerin ve konak yatkınlığının, çürük oluşumunda gerekli olduğunun gösterimi

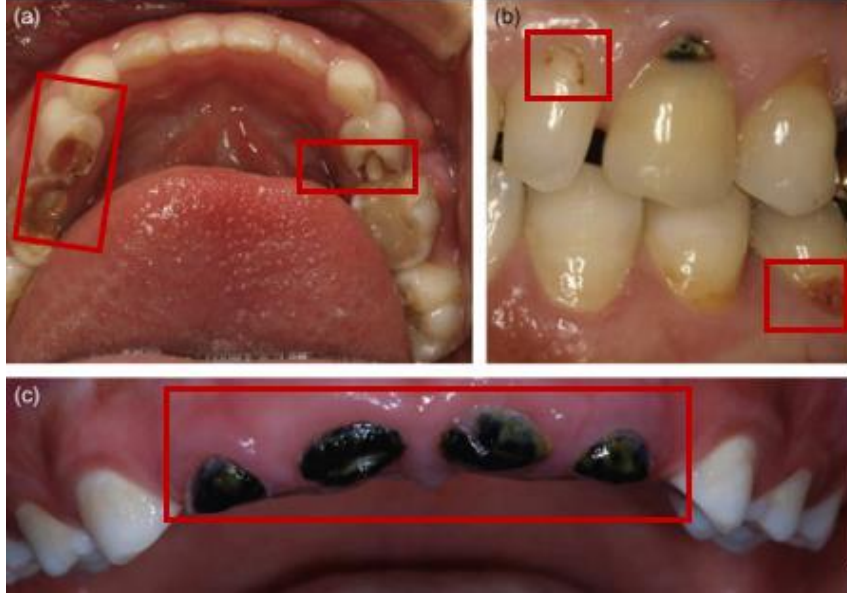
2.6.1 Diş Çürüklerinin Türleri

Demineralizasyon, bakteri kaynaklı asitler tarafından hidroksiapatit kristallerinin çözünmesiyle meydana gelen fizikokimyasal bir süreçtir. Hidroksiapatitin çözünürlüğü ve pH arasındaki ilişki üstsel olarak değişim gösterdiğinden, pH değerindeki oldukça küçük değişimler bile daha büyük etkilere sahip olabilir. Mineralizasyonun derecesi ve dental dokuların topolojisi hem bakteri kolonilerinden hem de düşük pH derecelerinden etkilendiğinden, çürük oluşumu için her ikisi de gereklidir. Çeşitli çürük tiplerine ait örnekler Şekil 2.20’de gösterilmektedir [93].

1. Düz Yüzey (Mine) Çürükleri: Düz mine yüzeyleri, tükürük akışıyla ve dil ile dudakların mekanik etkisiyle temizlenir. Aynı zamanda diş fırçalama gibi ağız hijyeni işlemleri de bu yüzeylerin temizlenmesinde oldukça etkilidir. Nitekim bakteri kolonilerin oluşumu ile birlikte yüksek miktarda karbonhidrat alımı, bu tür temizlik süreçlerini zora sokmakta ve ağız hijyeninde veya konak savunmasındaki bozulmalar sonucu düz yüzey çürüklerinin oluşumuna sebep olmaktadır [93]. Başlangıç çürük lezyonları, “düz yüzey çürüğü” ya da “beyaz nokta lezyonu” olarak da adlandırılan, mine dokusuyla sınırlı, yüzeyel yapısı sağlıklı mineden daha porözlü olmasına rağmen kavitasyonsuz

demineralize alanlardır. Başlangıç çürükleri, diş çürüğü oluşumunun en erken safhasıdır ve bu aşamada çürük lezyonun durdurulması ve tedavi edilebilmesi mümkündür. Bu lezyonların tedavisi çürüğün ilerlemesiyle oluşacak diş dokusundaki aşırı madde kaybını engellemesi ve tedavi süresi ve maliyetini azaltması açısından oldukça önemlidir. Bu amaçla, günümüze kadar başlangıç çürük lezyonlarının tedavisinde birçok farklı yöntemin etkinliği araştırılmıştır [97].

- 2. Okluzal Çürükler:** Dişlerin okluzal yüzeyleri, pit ve fissür sistemleriyle karakterizedir. Bu alanlar, bakteri birikimlerinin fonksiyonel veya mekanik aşınma etkilerine (çiğneme, sürtünme veya diş fırçası, diş ipi, kürdan gibi cisimlerle aşınma) karşı en iyi korunabildikleri yer olmanın yanında ideal bir biyofilm tutunma alanıdır. Bu etmenler hem süt dişlerinin hem de daimi dişlerin okluzal yüzey çürüklerinde önemli ölçüde etkilidir [93].
- 3. Kök Çürükleri:** Kök sementum yüzeyi ile kaplıdır. Buna karşın diş küçültülmesi ve kök düzeltilmesi gibi periodontal işlemlerden sonra bu yapı genellikle kaybolur ve dentin açığa çıkar. Sementum ve dentin dokuları mineden daha az mineralize olmuş yapılardır ve çok daha kolay çözünürler. Buna karşın subgingival bölgede kolonize olan bakteriler, mine yüzeyindeki supragingival bölgedekilere kıyasla daha az kariyojeniktir. Fakat kök yüzeyleri, yaşa bağlı olarak diş eti çekilmeleri veya periodontal işlemlerden sonra supragingival özellik kazanabilir ve böylece kariyojenik bakterilerin oluşumu meydana gelebilir [93]. Aktif kök çürükleri tedavi edilmediklerinde lateral olarak yayılırlar ve dişi çepeçevre sarabilirler. Kök yüzeyleri mine ile kaplı olmadığından bu bölgede başlayan çürükler hızla ilerler. Genellikle asemptomatiklerdir. Bazen pulpayı da içine alabilirler. Açığa çıkmış kök yüzeylerini kaplayan ince sement tabakasının fiziksel ve kimyasal yapısı mine ve dentinden farklıdır. Sement, çürüğe karşı daha dirençli olan mineye nazaran daha çok karbonat, magnezyum ve inorganik materyal içerir. Sementte bulunan Sharpey lifleri, bakteri istilası ve bunların metabolik ürünlerinin sement matriksine kolayca geçmesini sağlar. Bu nedenden dolayı kök yüzeylerinin çürük ataklarına karşı koruyuculuğu azdır ve erken teşhisi önemlidir [98].



Şekil 2. 20 (a) Yaygın okluzal yüzey çürükleri (b) Kök çürüklerinin erken (rengin bozulmuş olduğu bölgeler) ve ileri safhaları (c) Küçük yaştaki çocuklarda görülen çürükler [93]

4. **İkincil (Tekrarlayan) Çürükler:** Restore edilen çürük lezyonlarının %50 gibi büyük bir kısmında, restorasyonların çevresinde tekrar ikincil çürükler meydana gelebilmektedir [93].
5. **Yayılmış Çürükler:** Tükürük salgısının azaldığı durumlarda ağız kuruluğu (kseroostomi) olarak bilinen durum meydana gelir ve bunun sonucu olarak, geniş bir alana yayılmış ve şiddetli çürük lezyonları gelişir. Tükürüğün eksikliği, tükürüğün en temel koruyucu görevlerinden olan asitlerin tamponlanma ve yıkanma gibi işlevlerini tehlikeye sokar. Ağız kuruluğu, otoimmün hastalığı olan Sjögren sendromu durumunda genetik olarak belirlenebildiği gibi, bazı ilaçların yan etkisi ile ya da beyin veya boyun kanseri gibi radyasyon terapilerinin tükürük bezlerine zarar vermesi sonucu da oluşabilir. Metamfetamin gibi maddeler de ayrıca tükürük salgısını azaltarak bu tür çürüklerin oluşumuna sebebiyet vermektedir [93], [99].
6. **Küçük Yaştaki Çocuklarda Görülen Çürükler:** Bu çürükler, çocukların ve bebeklerin ilk dişlenmesinde görülen yayılmış çürüklerdir ve tatlandırılmış sıvı gıdaların belirli bir süre boyunca diş yüzeyinde birikmesiyle oluşur. Gece vakti verilen meyve suları veya tatlı besinler fermente olabilen ürünler olduğundan tükürük salgısını azaltan temel risk faktörleridir [93]. Şekil 2.20 (c)'de görüldüğü gibi bu tür çürükler tüm diş yüzeyi boyunca yayılır ve diş ile diş eti arasındaki sınır kaybolur.

2.6.2 Diş Çürüklerinin Tedavi Yöntemleri

Düz Yüzey (Mine) Çürüklerinin Restorasyonu: Florür içeren bir diş macunu ile günlük diş fırçalama alışkanlığının çürük görülme riskini azalttığı bilinmektedir. Ayrıca aktif mine çürük lezyonlarının ağız hijyeninin geliştirilmesi ve florürlü diş macunlarının kullanılması ile durdurulabileceği ve tedavi edilebileceğini bildiren pek çok çalışma bulunmaktadır [97].

Karbonhidratların sık tüketilmesi ile çürük gelişimi arasındaki ilişki fermente olabilen karbonhidrat tüketiminin miktarı ve tipine bağlı olduğu kadar tükürük akış hızı, plak formasyonu ve florür gibi antikaryojenik ajanların kullanımına da bağlıdır. Araştırmacılar sukroz tüketiminde artışın çürük lezyonlarının ilerlemesini artırdığını buna karşın ksilitol tüketiminin beyaz nokta lezyonlarının remineralizasyonunu sağladığını bildirmiştir [97].

Klorohegzidin glukonat geniş spektrumlu etkiye sahip katyonik bir antimikrobiyal ajandır. Gram-pozitif mikroorganizmalara gram-negatif mikroorganizmalardan daha çok etkilidir. Pozitif yüklü klorohegzidin molekülü ağız mukozasına, mikroorganizmaya ya da pelikülün fosfat, karboksil veya sülfat gruplarına elektrostatik kuvvetlerle bağlanır. Yüksek konsantrasyonlarda klorohegzidin bakterisittir. Antimikrobiyal etkisinin bir sonucu olarak dental plağın da metabolik aktivitesini azaltır. Klorohegzidin glukonat gargara (%0.12-0.2), diş macunu veya vernik şeklinde uygulanmaktadır. Klorohegzidin glukonat içerikli gargaranın (%0.2) *in situ* koşullarda mine ve dentinin demineralizasyonunu önleyemediği bildirilmiştir. Klorohegzidin ve florür içeren diş macunlarının çürük önleme etkinliğinin karşılaştırıldığı *in vivo* çalışmada hem klorheksidin hem de florür içeren macunun bu ajanlardan yalnızca birini içeren macunlardan daha etkili olduğu belirlenmiştir. Klorohegzidin ve florür içeren verniklerin birlikte kullanılmasının başlangıç yüzeylerinin remineralizasyonunda daha başarılı olduğu saptanmıştır. Klorohegzidin glukonat içeren ürünlerin kullanılması sonrasında bazı istenmeyen etkiler de rapor edilmiştir. Bu ajanın lokal olumsuz etkileri arasında dişlerde, dilde, restorasyonlarda ve protezlerde renklenme, deskuamasyon ve tad almada değişiklik bildirilmiştir [97].

Kazein süt proteininin yaklaşık %80' ini oluşturan bir fosfoproteindir. Kazein fosfopeptid (CPP), kalsiyum fosfatı CPP-amorf kalsiyum fosfat (ACP) kompleksi şeklinde stabilize edebilir. Sıvılarda ACP ortokalsiyum fosfat veya apatit ürünleri gibi stabil kristal fazlara dönüşür. CPP-ACP diş yüzeyine ve plaktaki bakterilere bağlanır. Bu şekilde, CPP-ACP diş

yüzeyine komşu alanlarda yüksek konsantrasyonda ACP depolar. Asidik koşullarda serbest kalsiyum ve fosfat iyonları salarak plaktaki kalsiyum fosfat seviyesini artırır ve böylece minede demineralizasyonu önleyerek, remineralizasyonu artıracak şekilde süpersaturasyon sağlar. Süt ürünlerinin (süt, peynir, kazein) ve CPP-ACP'nin karyostatik etkisi ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. CPP-ACP; sakızlara, diş macunlarına, pastillere, gargaralara veya spreylere ilave edilerek minede demineralizasyonun önlenmesine ve başlangıç çürük lezyonlarının remineralize edilmesine çalışılmıştır [97].

Yapılan bazı çalışmalarda lazer uygulamalarının hidroksiapatit kristallerinde erime ve kaynaşmaya neden olarak mine yüzeyinin asitlere karşı direncini geliştirdiğini öne sürmektedir. Yapılan *in vitro* ve *in situ* çalışmalar, CO₂ lazerlerin alt mine katmanlarında demineralizasyonu azalttığını ve florür uygulamalarıyla birlikte kullanıldığında bu etkinin arttığını göstermiştir. Bu kapsamda yapılan tüm *in vitro* çalışmalar, CO₂ ve Nd:YAG (Diode) lazer uygulamalarının direnci arttırdığı ve florür uygulamalarına kıyasla daha üstün olduğu belirlenmiş olup, iki uygulama arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmadığı belirlenmiştir [97].

Başlangıç çürük lezyonlarına ışıkla sertleşen düşük viskoziteli rezinlerin infiltrasyonu son yıllarda uygulanan yeni bir tedavi yaklaşımıdır. Lezyon gövdesi içindeki porlar asit ve minerallerin difüzyonu için geçit görevi görür, çürüğün ilerleyici ön yüzünde minenin çözünmesine sebep olur. Işıklı sertleşen düşük viskoziteli rezinlerin kullanılmasının amacı, rezinin lezyon gövdesine penetrasyonunu sağlayarak porları kapatmak ve lezyonun ilerlemesini durdurabilmektir. Ayrıca rezinin ışıkla sertleştirilmesiyle lezyon bölgesindeki kırılğan mineye mekanik destek sağlanır ve böylece kavitasyonlar önlenebilir. Mine lezyonlarında akrilik rezinlerin kullanımına yönelik olarak yapılan *in vitro* çalışmalarda, rezinlerin kullanıldığı mine lezyonlarının tedavi edilmeyenlere oranla demineralizasyona çok daha dirençli olduğu belirlenmiştir. Buna karşın adhezif rezinlerin demineralizasyonu önlemede yeterli olup olmadıkları tartışmalı bir konudur. Günümüzde kullanılmakta olan adhezif rezinlerin demineralize olmuş alanlara penetrasyon yeteneği sınırlıdır. İçeriğinde yüksek oranda TEGDMA bulunan adheziflerin, BisGMA içeren adheziflere kıyasla çürük lezyonunun ilerlemesini inhibe edici etkisinin daha üstün olduğu belirlenmiş olup, bu sonucun monomerlerin penetrasyon yeteneği ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir. Işıklı sertleşen düşük viskoziteli rezinler, lezyon

bölgelerine %95'e kadar penetre olarak çürük sonucu meydana gelen önemli ölçüde azaltabilmektedir. Bu yöntem mikroabrazyon veya diğer restoratif tedavi yöntemlerine bir alternatif oluşturmaktadır. Çürük lezyonunun ilerlemesinin etkili bir şekilde önlenmesi için kullanılacak rezinin penetrasyon katsayısının yüksek olması gerekmektedir. Başlangıç çürüklerinde rezin uygulamadan önce %15'lik hidroklorik asit çözeltisi ile yapılan muamelenin geçirgen olmayan tabakanın uzaklaştırılmasını sağladığı ve böylelikle uygulanan rezinin daha etkili olduğu belirlenmiştir. Daimi ve süt dişlerde %15 hidroklorik asitin 90-120 sn süreyle uygulanması yeterli oldmaktadır. Başlangıç çürük lezyonlarında aproksimal ve düz yüzeylerin tedavisi için özel uçlar, asitleme jeli ve rezin içeren yeni bir sistem geliştirilmiştir (Icon, DMG, Hamburg, Germany). Bu sistemde asitleme jeli çürüğün bulunduğu bölgeye göre değişen özel uçlarla yüzeye 2 dk süreyle uygulanır ve daha sonra bu jel hava-su spreyi ile uzaklaştırılır. Yüzey etanol içeren özel kurutma sistemiyle kurutulur. Resin yüzeye önce 3 dk süreyle uygulanır, fazlalıklar uzaklaştırılır ve en az 40 sn süreyle ışıkla sertleştirilir. Resin ikinci defa 1 dk süreyle uygulanır ve en az 40 sn süreyle ışıkla sertleştirilir. Başlangıç çürük lezyonlarının ışıkla sertleşen düşük vizkoziteli rezinle örtülenmesi sağlıklı ya da hastalıklı diş dokularının uzaklaştırılmasına gerek kalmadan bu lezyonların tedavisine imkân verir. Ayrıca florür uygulamaları gibi remineralizasyonu sağlayan tedavilerin başarısı hastaya bağlıdır. Oysa başlangıç çürük lezyonlarının örtülenmesinin lezyonun durdurulması üzerindeki etkinliği hastaya bağlı faktörlerden minimum düzeyde etkilenir. Eğer resin lezyon gövdesine homojen olarak penetre olamazsa lezyon yüzeyinin resin ile kapatılması tedavinin başarısında yeterli olmaz. Bu durumda lezyon gövdesinde mevcut olan demineralizasyonun ilerlemesine engel olunamaz. Ayrıca rezinler uygulanırken özellikle proksimal bölgede artık resin materyal bırakılması plak retansiyonuna ve yeni çürük lezyonlarının gelişmesine sebep olabilir [97].

Okluzal Çürüklerin Restorasyonu: Dentinin başlangıç safhasındaki çürüğünün, her zaman acil cerrahi müdahale gerektirmeyeceği uzmanlar tarafından beyan edilmektedir. Optimum bir sealing ile dentinal çürüklerin önlenebileceği hakkında kayda değer klinik bulgular artmaktadır. Erken dental çürüğünün tedavi yöntemlerinde, demineralize diş yapısının tamamen alınmasını kapsayan kavite preperasyonu, yerini cerrahi olmayan veya minimal düzeyde invazif restoratif tekniklere bırakmaktadır. Okluzal çürüklerin

tedavisi; koruyucu rezin restorasyonu (preservative resine restoration; PRR), sealant restorasyonu (SR) veya lezyon daha da yayıldıysa, kompozit veya amalgam restorasyonu olabilir [100].

Fissür sealant, dental çürükleri engellemek için dişin pit ve fissürlerine yerleştirilen bir materyaldir. Fissür sealant sistemik incelenmesinde, sadece sekiz deneme başlangıç kriterlerini sağlamış ancak, bu sekiz denemeye dayanılarak, rezin bazlı sealant uygulamasının, daimi molarların oklüzal yüzeylerinde çürüğün önlenmesi için tavsiye edilen bir prosedür olduğu sonucuna varılabilmektedir [101].

Koruyucu rezin restorasyon, geleneksel “extension for prevention” görüşünün yerine, genç daimi dişlerde minimum preparasyon yaparak çürük dokusunun uzaklaştırılması ve çürük kavitesiyle birlikte çürüğe komşu fissürlerin de restore edilmesiyle gerçekleştirilen konservatif oklüzal bir restorasyondur [102]. Fissür örtücüler çürüksüz pit ve fissürlere uygulanırken PRR, çürük teşhis edilmiş fissürlere uygulanmaktadır.

Kök Çürüklerinin Restorasyonu: Kök çürük lezyonlarının birçoğu restoratif tedavi gerektirmemektedir. Ulaşılabilir sığ lezyonlar el aletleri, bitirme frezeleri ve\veya parlatma diskleri yardımı ile çürükten; çürüksüz ve kolay temizlenebilen alanlara dönüştürülebilir. Kök çürüğü doku kaybıyla birlikte ilerlediğinde farklı restoratif materyaller ile restorasyonu gerekmektedir. Kök çürüklerinin restorasyonunda günümüzde amalgam, kompozit rezin, flor salan kompozit rezinler, geleneksel ve rezin modifiye cam iyonomerler ve kompomerler kullanılmaktadır. Kök yüzeylerindeki çürükleri restore etmek zordur çünkü lezyonun gingival sınırı çoğunlukla subgingival alanda sonlanır. Bu alanlara ulaşarak restorasyonu tamamlayabilmek üzere çeitli teknikler geliştirilmiştir. Kök yüzeyindeki çürük, kemikle aynı seviyede ise kemikten bir miktar aşındırma yapılması gerekir. Sonuç olarak hangi retraksiyon metodu uygulanırsa uygulansın lezyonun apikal yöndeki uzantısı alveolar kretin 2 mm üzerinde sonlanacak şekilde bölgenin hazırlanması gerekir. Kavite estetik gereksinimin yüksek olduğu bir bölgede ise restoratif materyal olarak cam iyonomer yerine dişe daha çok benzeyen kompozitler tercih edilebilir. Kompozit restorasyonların dişe bağlanmasında smear tabakayı kaldırıp dentini demineralize eden 4. jenerasyon bağlayıcı etkenleri veya smear tabakayı geçerek altta uzanan dentin matriksinde demineralizasyon yapabilen self-etch adhezif sistemler kullanılabilir. Nemli bağlanma tekniği ile adhezifler dentin yüzeylerinde

daha kuvvetli bağlanmaktadır. Dentin yüzeyinde bırakılan bir miktar nem kolajen liflerin büzülmesini önleyerek adhezif rezinin kolajen liflerin arasına ve dentin tübüllerine yayılmasını sağlar ve hibrit tabakasının şekillenmesine yardımcı olur. Adhezifin polimerizasyonundan sonra kompozit 2 mm kalınlıkta tabakalar şeklinde kaviteye yerleştirilerek polimerize edilir. İzolasyonun güç olduğu bölgelerde restoratif materyal olarak amalgam iyi bir seçenektir. Ancak amalgam dişe mekanik olarak tutunduğundan kavitenin okluzal ve gingival duvarlarına underkatlar hazırlanması gerekir [98] .

2.6.3 Çürük Lezyonlarında Kullanılan Malzemeler

Kavite açılmış dişlerdeki madde kaybını geçici olarak telafi etmek amacı ile kullanılan maddelere “geçici dolgu maddeleri” (çinko oksit-çinko sülfat içerikli patlar, bazı simanlar), sürekli olarak telafi etmek amacı ile kullanılan dolgu maddelerine “daimi dolgu maddeleri” denir. Daimi dolgu maddeleri de “restoratif dolgu maddeleri” ve “kaide dolgu maddeleri” olarak ikiye ayrılmaktadır. Günümüzde yaygın kullanıma sahip başlıca restoratif dolgu maddeleri; altın, amalgam, kompozit, kompomer ve cam iyonmer simanlardır. Günümüzde dolgu maddeleri iki şekilde sertleşmektedirler. Bir kısım dolgu maddesi karıştırılmalarını ya da hazırlanmalarını takiben belirli bir süre sonunda kendileri sertleşirler (amalgam, simanların çoğu). Bir kısım dolgu maddesi ise kliniklerde kullanılan özel ışık sistemleri ile sertleştirilirler (kompozit rezinler, kompomerler, bazı kaide materyalleri ve bazı geçici dolgu maddeleri). Aynı dolgu maddesinin hem kendi sertleşen, hem de ışıkla sertleştirilen tipleri de bulunmaktadır [103].

KOMPOZİT ESASLI RESTORATİF MALZEMELER

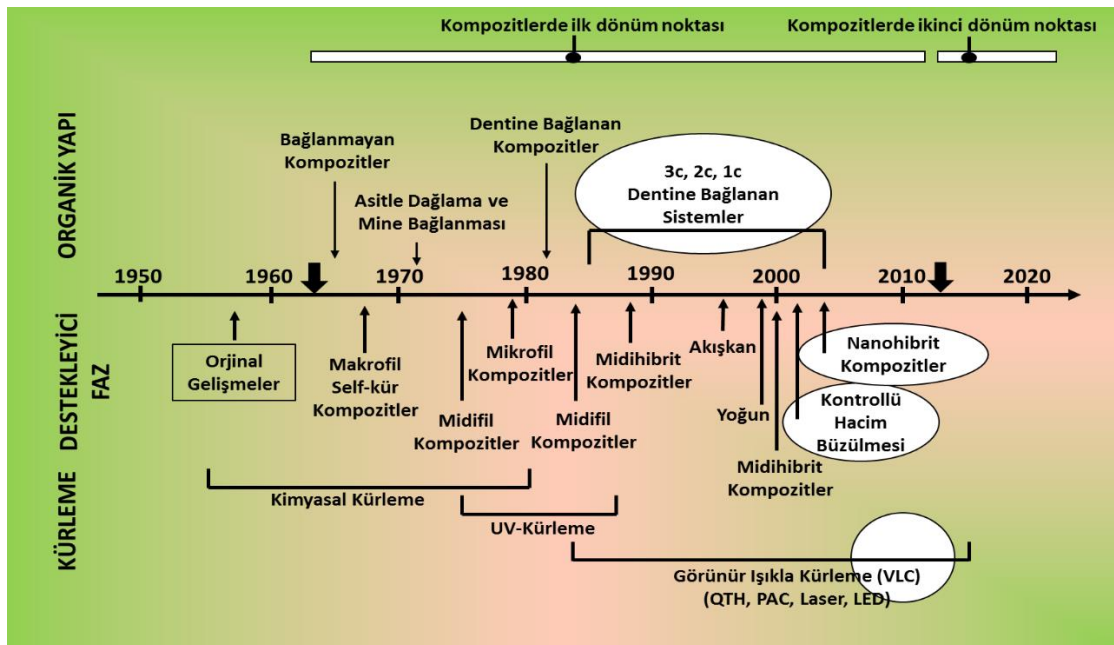
Son yıllarda diş hekimliği alanında umut vadeden çok sayıda gelişme gözlenmektedir. Bu gelişmelerle birlikte özgün dental malzemelerin, klinik uygulamalarda etkin sonuçlar sağlaması, yeni tekniklerin geliştirilmesinin de önünü açmıştır. Günümüzde geliştirilen yeni teknikler, geleneksel tedavi yöntemlerinin yerini almıştır. Tedavilerde, hasta odaklı en gelişmiş standartların sağlanması beklenmektedir. Bu sebeple içinde bulunduğumuz yüzyıl diş hekimliğinde beklenen gelişmelerin hızlı bir şekilde gerçekleşmesine sebep olmuştur. Restoratif diş hekimliği alanında dental malzemelere yönelik olarak gözlenen üstün gelişmeler ise estetik kompozit restorasyonların, başarılı bir şekilde uygulanabilmesini sağlamıştır. Dental kompozitlerde kullanılan rezinlerin kimyası ve yapısı ile destekleyici faz sistemlerinde kullanılan malzemelerin niteliği büyük önem taşımaktadır. Günümüzde dental kompozitler alanında temel araştırma konuları; bu bileşenlerin birbirini nasıl etkiledikleri, kompozit yapının; mekanik, fiziksel, termal, biyouyumluluk, hassasiyet özellikleri ve klinik uygulamalarda gözlenen çeşitli başarısızlık nedenleri üzerine yoğunlaşmaktadır. Klinik beklentiyi karşılayabilmek için ise polimer matris ve rezin esaslı dental kompozit yapılarının detaylı bir şekilde anlaşılabilmesi kaçınılmaz bir gereklilik oluşturmaktadır [104].

3.1 Dental Kompozitlerin Tarihsel Gelişimi

Rezin esaslı kompozit (REK) malzemeler 1958 yılında ilk olarak Bowen tarafından rapor edilmiştir. Buna karşın rezin esaslı kompozitlerin ticari olarak kullanımı yazarın 1962 yılında “Erimiş silika ile muamele edilmiş vinil-silan ve bağlayıcı (a vinyl-silane treated fused silica and binder)” isimli patentini almasıyla mümkün olmuştur. Kimyasal olarak

kürlenene REK'lerin bir kavram haline gelmesi ise ancak 1970 yılında dental pazara tanıtılmasıyla gerçekleşmiştir. Öte yandan büyük çaplı restorasyonlarda aşındırıcı kullanmadan yapılan uygulamaların kısıtlı olmasına karşın bu malzemeler I. Sınıf ve II. Sınıf restorasyonlarda sıklıkla tercih edilmişlerdir. 1974'te Dart tarafından "Görünür ışık ile kürlenene bir bileşim kullanılarak diş onarımı için bir metot (a method of repairing teeth using a composition which was curable by visible light)" isimli patentin alınması ve 1980'lerde "total-etch" adhezivlerin gelişimi, ışıkla kürlenene REK'lerin I. Sınıf ve II. Sınıf restorasyonlarda klinik olarak kullanımını destekleyerek bu malzemelerin önünü açmıştır [105].

Son yıllarda estetik diş hekimliğinde giderek artan beklentilere bağlı olarak, direkt restorasyonlarda kullanım amacıyla; gelişmiş fiziksel ve mekanik özelliklere sahip, estetik gereksinimi sağlayan ve klinik olarak uzun ömürlü rezin kompozitlerin gelişimi kaçınılmaz olmuştur. Bu alanda önümüze çıkan en önemli gelişmelerden biri nano yapıları parçacıkların, nano-kristaller ile birleştirilerek geleneksel rezin matrislerin yapısında kullanılmasıdır [106]. Dental kompozitlerin başlangıçtan günümüze kadar gelişimi Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3. 1 Dental kompozitlerin gelişiminin şematik gösterimi. 3c: Üç bileşenli sistemler (etch, prime, bond); 2c: İki bileşenli sistemler (etch, prime/bond veya etch/prime, bond); 1c: Tek bileşenli sistemler (etch/prime/bond); LED: Işık soğurucu diyot; PAC: Plazma ark ışığı; QTH: Kuvars-tungsten-halojen; UV: Ultraviyole; VLC: Görünür ışık [107]

3.1.1 Organik Matriks Sistemlerinin Tarihsel Gelişimi

Mevcut rezin monomerlerinin geçmişi, J. Redtenbacher isimli Alman kimyagerin “akrilik asit” adını verdiği yeni bir asitin keşfedilmesine dayanmaktadır. 1900'lere gelindiğinde ise metakrilik asit ve pek çok ester türevlerinin sentezlenmesinin yanı sıra polimerizasyon tekniği ile metil metakrilat polimerleri de üretilmeye başlanmıştır. 1930'ların son yıllarında polimetil metakrilat ilk kez protez kaide rezinleri olarak diş hekimliği alanına girmiş ve birkaç yıl sonra da indirek dolgu malzemeleri olarak kullanım alanı bulmuştur. II. Dünya Savaşı sırasında Almanya'da benzoil peroksit-tersiyer amin redoks başlatıcı-hızlandırıcı sistemlerin keşfiyle, oda sıcaklığında metil metakrilatın polimerizasyonu gerçekleştirilebilmiş ve böylelikle bu polimerik yapıların direk dolgu malzemeleri olarak kullanımı sağlanabilmiştir. Buna karşın bu malzemeler gerekli klinik beklentiyi sağlamada başarısız olmuşlardır [108].

Metil metakrilat rezinlerin yetersiz özelliklerini gözlemleyen Amerikalı diş hekimi R. L. Bowen, dental dolgu malzemelerinde kullanılmak amacıyla diğer sentetik rezinleri geliştirmiştir. Bu kapsamda oda sıcaklığında polimerize olabilen epoksi rezinler üzerinde çalışmalar yürütmüştür. Epoksi rezinler oral kavite içerisinde iyi estetik özellikler sergilemesine karşın sertleşme aşamasının yavaşlığı direk dolgu malzemeleri olarak kullanımını engellemiştir [109].

Epoksi rezinlerde karşılaşılan problemlere bağlı olarak 1956 yılında Bowen yeni bir monomer sistemi olan 2,2-bis[4-(2-hidroksi-3-metakriloksipropoksi)fenil]propan-BisGMA yapısı üzerinde çalışmalar yürütmüştür. Bu monomer sisteminin yüksek molekül ağırlığı, kimyasal yapısı, düşük uçuculuğu, düşük polimerizasyon büzülmesi göstermesi ve hızlı sertleşme özelliklerine bağlı olarak, metil metakrilat sistemlerine kıyasla oldukça üstün özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir [109].

Ticari dental rezin kompozitlerinde BisGMA geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Buna karşın monomerin renk kararlılığı yetersizdir, oldukça viskozdur, distilasyon ve kristalizasyon gibi yöntemlerle saflaştırılamaz. Bu problemin önüne geçmek amacıyla Bowen yeni bir monomer sistemi olan, oda sıcaklığında ötektik oluşumlar sergileyen ve sıvı olan izomerik kristalin dimetakrilatlar üzerinde çalışmalar yapmıştır. Bu kapsamda fitalik (P), izofitalik (I) ve terfitalik (T) asitlerin üç aromatik diesteri; bis(2-metakriloksietil)-P/I/T ester monomerini sentezlemiş ve rekristalizasyon

yöntemiyle saflaştırmıştır. Bu monomerlerden üretilen kompozitlerin mekanik özelliklerinin, BisGMA'ya eşdeğer olduğu ve polimerizasyon büzülmesi değerlerinin ise beklenen özelliği karşıladığı belirlenmiştir. Buna karşın bu monomer sistemleri *in vivo* koşullarda beklenen renk kararlılığını sağlayamamışlardır [110].

Polar yapılarına bağlı olarak dimetakrilat rezinler ağız ortamında suyu adsorplama eğilimine sahiptirler ve higroskopik genişleme sergilerler. Bu genişlemenin bazı avantajları olmasına karşın, uzun dönemde mekanik mukavemetin ve aşınma dayanımının azalması gibi çeşitli dezavantajlara sebep olmaktadır. Bu sebeple rezin matriksin su tutma kapasitesini minimum düzeylere indirmek için BisGMA zincirlerinde yer alan hidroksil gruplarının uzaklaştırılmasıyla elde edilen hidrofobik monomer sistemleri geliştirilmiştir. Fakat bu sistemler de istenilen mekanik özellikleri karşılayamamışlardır [108].

Hidrofobik monomerlerden beklenen özelliklerin karşılanmaması sebebiyle, düşük yüzey enerjisi ve yüksek hidrofobisiteye sahip olan florokarbon içeren polimerlerin geliştirilmesi için çeşitli çalışmalar yürütülmüştür. Bu kapsamda polifloro monometakrilat ve oktofloropentil metakrilat monomer sistemleri rezin kompozitlerde kullanılmıştır. Bu kompozit yapılar su karşısında beklenen hidrofobisiteyi sağlamasına karşın oldukça yüksek polimerizasyon büzülmesi sergilemesinin yanı sıra yeterli fiziksel ve mekanik özellikleri sağlayamamışlardır [108].

Kompozit rezinlerde kullanılan diğer bir monomer sistemi olan üretan dimetakrilatlar (UDM) ilk olarak hidroksialkil metakrilatlar ve diizosiyanatlardan sentezlenmiştir. Bu monomer BisGMA ile benzer molekül ağırlığına sahip olmakla birlikte, daha düşük viskozite değerine sahiptir. UDM monomerleri kullanılarak üretilen kompozit sistemlerin monomer dönüşüm yüzdesinin BisGMA sistemlerine kıyasla daha yüksek olması, biyouyumluluğun da daha yüksek olmasını sağlamaktadır. Bu sistemler, ekonomik olmalarına da bağlı olarak, ticari rezin kompozitlerinde BisGMA monomerine alternatif olarak kullanım yeri bulmaktadır [108], [111].

Polimerizasyon büzülmesi kompozit rezinlerde en sık karşılaşılan problemdir. BisGMA esaslı polimerlerin yaklaşık hacim büzülmesi %5 civarındadır ve bu değer destekleyici faz sistemlerinin yükleme miktarının artırılmasıyla düşürülebilmektedir [112]. Polimerizasyon büzülmesi kompozitin kullanım süresini etkileyen önemli

parametrelerden biri olduğundan, büzülme göstermeyen ve halka açılma polimerizasyonu tekniğiyle polimerleşen bihalkalı bileşikler üzerinde çeşitli çalışmalar yürütülmüştür. Bailey; spiro ortoesterleri, spiro ortokarbonatları, bisiklo keto laktonları ve triokzabisiklo oktanları içeren çeşitli bihalkalı monomerlerin ve doymamış diketallerin, büzülme ve/veya genişleme göstermeden çift halka açılma polimerizasyonu sergilediklerini belirtmiştir. Buna karşın reaksiyon sonunda ortamda polimerik yapıya katılmayan oldukça fazla monomer kaldığı belirlenmiştir [108].

Matriks yapısındaki gelişmeleri 1994 yılında “kompomerler” olarak bilinen, poliasitlerle modifiye edilmiş kompozitlerin üretimi izlemiştir. Bu kompozit malzemeler; kalsiyum-alüminyum-florosilikat camlar gibi destekleyici faz sistemlerinin, polimer matriksine gömülmesiyle elde edilmektedir. Kompomerler, geleneksel kompozitlerin estetik özellikleri ile cam iyonomer simanların florür salımı ve yapışma özelliklerini bileştiren dental malzemelerdir. Buna karşın kompomerler, cam iyonomer simanlardan iki şekilde ayrılırlar: ilk olarak cam partikülleri rezin matriksi ile bağlanmayı sağlamak amacıyla kısmi olarak silanlanırlar ve ikinci olarak polimerik yapı; monomerlerin ışıkla aktivasyonunu takiben radikalik polimerizasyon reaksiyonları sonucu oluşur [113].

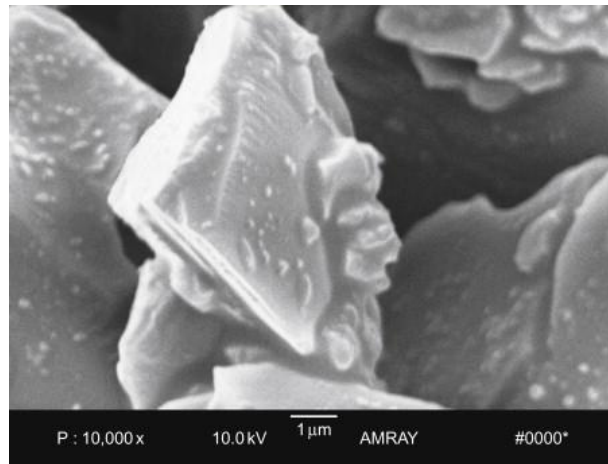
1984 yılında Schmidt tarafından ilk olarak “ormosiller (organik olarak modifiye edilmiş silikatlar)” ve daha sonraları “ormoserler (organik olarak modifiye edilmiş seramikler)” olarak adlandırılan, organik-inorganik polimerik hibrit yapıları sentezlenmiştir. Ormoserlerde, organik ve inorganik bileşikler nanoskopik diğer bir deyişle moleküler ölçüde biraraya gelmektedir. Bu sebeple bu malzemeler yapılarındaki organik ve inorganik bileşenlerin özelliklerine sahip olmakla birlikte, sebebi henüz anlaşılammış benzersiz özellikler sergilemektedir [114]. Ormoserlerin diş hekimliği alanında kullanımına ise 1998 yılında başlanmış ve özellikle son yıllarda ormoserler, restoratif malzeme uygulamalarında ticari olarak kullanım alanı bulmuştur.

Dental ticari malzemelerde son yılların teknolojik gelişmelerinden birini siloran esaslı organik matriks monomerlerinin kullanımı oluşturmaktadır. Siloran monomeri ismini yapısını oluşturan siloksan ve oksiran molekülünden almaktadır. Metakrilat esaslı monomerlere alternatif olabileceği ön görülen ve polimerizasyon büzülmesini azaltmanın yanı sıra uygun mekanik mukavemetin korunduğu kompozit malzemeler elde

edebilmek amacıyla 3M ESPE bünyesinde geliştirilen siloran monomerleri istenilen klinik beklentiyi karşılmasına bağlı olarak kısa sürede ticari uygulama alanı bulabilmiştir [115]. Polimerizasyon büzülmesinin düşürülmesinin yanı sıra monomer sistemlerine kazandırılmak istenilen diğer bir özellik antibakteriyel etkidir. Bu kapsamda yapıya florür salımı yapan bileşikler eklemek yerine antibakteriyel özellik sergileyen monomerler üretilmiştir. Bu kapsamda en umut vadecici monomer, antibakteriyel ajan dodesilpiridinyum bromür ve metakrilil grubun reaksiyonu ile üretilen metakrilil-dodesilpiridinyum bromür (MDPB)'dür. Geleneksel dental monomerler ile MPD'nin kopolimerizasyonu sonucu üretilen kompozit sistemlerin yüzeyde bakteri oluşumunu inhibe edici etkisinin olduğu çeşitli çalışmalarda belirlenmiştir. Buna karşın günümüzde ticari olarak üretilen kompozit sistemlerinde antibakteriyel etki bu tür monomer sistemleri üzerinden sağlanmak yerine florür salımı sağlayan destekleyici faz partikülleri aracılığı ile gerçekleştirilmektedir [116], [117].

3.1.2 Destekleyici Faz Sistemlerinin Tarihsel Gelişimi

1960'larda ilk kompozit rezinin yapısında; monomer, silan ile muamele edilmiş destekleyici faz ve başlatıcı olmak üzere üç temel malzeme kullanılmıştır. 1963'te Bowen tarafından kullanılan destekleyici faz; ortalama boyutu 8–12 μm (8000–12000 nm) arasında değişen öğütülmüş kuvars parçacıklarından (Şekil 3.2) oluşmaktadır.



Şekil 3. 2 Düzensiz makrofil partiküllerinin SEM görüntüsü [106]

Makrofil kompozitlerin estetik restorasyonlardaki kısıtlamalarına bağlı olarak (yüzey parlatılmasındaki problemler gibi), 1970'lerde minifil kompozitler geliştirilmiştir. Pirojenik yöntemlerle üretilen destekleyici faz sistemleri kompozitlere maksimum %55

oranında yükleme yapılabilmesini mümkün kılarak parlatabilirliği arttırmış buna karşın mekanik dayanımı önemli ölçüde düşürmüştür [106].

Destekleyici faz sistemlerinin karışım olarak denenmesi ise ancak 1980 ve 1990 yıllarında mümkün olmuştur. 600–2,000 nm partikül boyutlarına sahip bu hibrit destekleyici faz sistemleri içeren restoratif malzemeler; hibrit, mikrohibrit ve yoğunlaştırılmış (whisker yapısında) kompozitler olarak ticarileşmiştir. Bu ürünlerle birlikte mekanik mukavemeti önemli derece arttırılabilmiş olmasına karşın, parlatılabilirlik özelliği halen sınırlı derecede kalmıştır. Bu ürünlerde maksimum yükleme oranı ağırlıkça %70-77 değerlerine ulaşmıştır. Yine de geleneksel kompozitlerin partikül boyutu değerleri; dişin doğal yapısında yer alan hidroksiapatit kristalleri, dentin tübülleri ve mine çubukları ile yeterli uyumu sağlayamamıştır. Bu sebeple makroskopik restoratif malzeme ile nanoskopik (1-10 nm) diş yapısı arasında gerekli tutunmayı sağlayabilecek potansiyel elde edilememiştir [118].

Öğütme yöntemiyle 100 nm'nin altında destekleyici faz üretimi mümkün olmadığından, nanoteknolojik yöntemlerin destekleyici faz üretiminde kullanılması, kontrollü kristal büyümesi, son ürünün yapısal ve boyut olarak homojen olması gibi özellikleri sağlayarak, bu alanda inovatif bir teknik olmuştur. Mevcut yüzyılın başlangıcında, Filtek Supreme (3MEspe, St. Paul, USA) operatif diş hekimliğinde nanoteknoloji uygulamalarının ticari dönüm noktası olmuştur. Bu kapsamda üretilen kompozit rezin; ağırlıkça %78.5 oranında, esas partikül boyutu 5-20 nm olan topaklanmış (agrega) zirkonya/silika kümeleri ve topaklanma gözlenmeyen 20 nm partikül boyutunda silika esaslı destekleyici faz sistemlerini içermektedir [106].

Son yıllarda ise mikrohibrit ve nanofil kompozitleri birlikte içeren kompozit sistemler ticarileşmiştir. Bu yeni bileşim; destekleyici faz içeriğinin, daha büyük partiküller ile daha küçük partiküller arasında doldurucu boşluklarının oluşturulmasına bağlı olarak destekleyici faz sistemlerinin yükleme oranlarının ağırlıkça %87'lere kadar çıkarılabildiğini sağlamıştır [106].

3.1.3 Kütleme Tekniklerinin Tarihsel Gelişimi

Destekleyici faz ve monomer sistemlerinin gelişimine bağlı olarak kompozitlerin polimerizasyonu için kullanılan kütleme teknikleri de zamanla gelişim göstermiştir. Daha

önce bahsedildiği üzere diş hekimliği alanında kullanılan ilk kompozit dolgu materyalleri oda sıcaklığında redoks reaksiyonları ile polimerize olmaktaydı. İki ayrı materyal olarak paketlenen bu ürünlerin polimerizasyon reaksiyonları, ürünlerin karıştırılmalarıyla birlikte başlamakta ve polimerizasyonun uygun şekilde tamamlanabilmesi için 8 dakika gibi uzun bir zaman dilimi gerekmektedir [119].

Polimerizasyon süresinin uzunluğuna bağlı olarak 1970'lerin sonlarında fotopolimerize olabilen kompozit sistemleri (Nuva; Dentsplay/Caulk) geliştirildi. Bu tür bir polimerizasyon yöntemi, diş hekimine ürünü yerleştirdikten sonra hızlı bir şekilde kütleme ve istenilen kontürü yapabilme avantajı sağlamıştır. Bu sistemlerde ilk zamanlarda, UV ışık kaynağı olarak 354 nm dalga boyunda kuvars lambalar kullanılmakta olup, polimerizasyon reaksiyonu serbest radikal oluşumu üzerinden ilerlemektedir. Başlarda bu sistem avantajlı olsa da ilerleyen dönemlerde yoğun miktarda uygulama yapıldığı durumlarda polimerizasyonun tamamen gerçekleşmemesi ve ışık kaynağının çok hızlı bir şekilde tükenmesi gibi çeşitli problemlerle karşılaşmıştır. Bu sebeple ilerleyen dönemlerde fotopolimerizasyon için ultraviyole ışığı yerine 400–500 nm dalga boyu aralığında görünür ışık enerjisi uygulanmaya başlanmıştır [120]. Görünür ışık sistemlerinde ilk olarak kuvars-tungsen-halojen ışık kaynakları kullanılmıştır. Bu sistemlerde en çok kullanılan fotobaşlatıcı sistemi kamforkinondur [119]. Geleneksel kuvars-tungsen-halojen ışık kaynakları ile 2 mm kalınlığındaki bir restorasyonun polimerizasyon süresi yaklaşık olarak 40–60 saniye sürmektedir. Bu sistemler her ne kadar self-kür sistemlerine kıyasla polimerizasyon için daha avantajlı olsada, kompozit yüzeyinde ışığın enerjisi alttaki bölgeye kıyasla daha yoğun olduğundan ve ışık alt bölgeye daha düşük şiddette nüfuz ettiğinden [121] yeni yöntem arayışları devam etmiştir.

Dental malzemelerde fotopolimerizasyon için gerekli enerji bandı aralığında yüksek ışık şiddeti sağlayan lazer teknolojilerinin gelişmesiyle, diş hekimliği uygulamaları da gelişme göstermiştir. 448 nm dalga boyunda yüksek enerji çıkışı sağlayan "Argon lazer" ticari dental restoratif malzemelerde hızlı polimerizasyon gibi çeşitli avantajlar sağlamıştır [122].

Polimerizasyon süresinin kısaltılması amacıyla geliştirilen diğer bir sistem "Plazma Ark Üniteleri"dir. Bu kapsamda ksenon ışık kaynağı kullanımı ile sağlanan kısa ark sistemleri, plazma ark ışık kaynağı olarak adlandırılmıştır. Bu ünite iki tungsten elektrot arasına

yüksek enerji potansiyeli uygulanmasıyla üretilen kıvılcım ve akışkan gaz sistemlerinden oluşmaktadır. Sistem 400–500 nm dalga boyunda çalışmakta ve polimerizasyon 1 saniyeden kısa bir sürede gerçekleşmektedir. Buna karşın bazı araştırmacılar polimerizasyonun bu kadar kısa sürede gerçekleşmesine bağlı olarak son ürünün özelliklerinin istenilen nitelikte olmayacağını ileri sürmektedir [123].

Kuvars-tungsten-halojen lambaların piyasada kalması amacıyla üreticiler, plazma ark sistemlerine benzer şekilde “yüksek enerji” çıkışı ve kısa uygulama süresi sağlamak suretiyle mevcut sistemi geliştirmişlerdir. Buna karşın hızlı kütleme şartlarının geliştirilmesine bağlı olarak polimerizasyon büzülmesi ile ilgili endişeler ortaya çıkmıştır [123].

Işık soğurmalı diyot (LED) teknolojisinde gözlenen gelişmeler bu ışık kaynaklarının dış hekimliği endüstrisinde kullanılması için kaçınılmaz olmuştur. Mavi LED ışık kaynaklarının soğurma aralığı, dental fotobaşlatıcı sistemlerinin dalga boyu aralığına denk düşmektedir. Bu ışık kaynağının başlıca avantajları; taşınabilir olması, minimum bakım gerektirmesi, uzun kullanım ömrü ve sadece fotobaşlatıcının aktivasyonu için gerekli olan dalga boyunda soğurma yapması olarak sıralanabilir [119].

Özellikle siman teknolojilerinde kullanılan diğer bir kürleştirme metodu dual-kür yöntemidir. Kimyasal kürleştirme metodunda ortamda kalan fazla başlatıcının ortamdaki uzaklaştırılması ve ürün tamamen yerleşene kadar uzun süre beklenmesi gerektiğinden ışık ile kürleştirme yöntemi ile bu sorun çözülmeye çalışılmıştır. Buna karşın ışık ile kürleştirmede ise ışığın derinlerde yeterince şiddetli olmamasına bağlı olarak tam bir polimerizasyon sağlanamamaktadır. Bu sorunların önüne geçebilmek amacıyla ürünler içerisinde hem kimyasal hem de fotobaşlatıcı sistemleri kullanılarak dual-kür rezin siman sistemleri geliştirilmiştir [124], [125], [126].

Kompozit restorasyonlarda en önemli olgulardan biri de monomer dönüşüm yüzdesidir. Polimerizasyonu sağlamak için gerçekleştirilen en basit yöntemlerden biri ısı uygulamaktır. Isı monomer viskozitesini düşürerek serbest radikallerin monomere daha iyi difüze olmasını sağlar ve daha yüksek monomer dönüşüm yüzdesi gözlenir. Bu prensipten yola çıkılarak fotobaşlatıcılı kompozit sistemleri için “post-kür ısıtma” yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde kompozit ilk olarak geleneksel ışık kaynağı ile kürleştirilerek fotopolimerizasyon gerçekleştirilir ve daha sonra ısı uygulanır [127]. Bu

yöntem kompozit dolgu malzemelerinden ziyade daha çok cam iyonomer sistemlerde tercih edilmektedir.

3.1.4 Kompozit Restorasyonlarda Güncel Gelişmeler¹

Metil metakrilat matriks bileşimleri ile başlayan rezin esaslı kompozit restorasyonlar, günümüze kadar organik matriks, inorganik faz ve kürleştirme teknikleri bakımından oldukça fazla yol katetmiştir. Buna karşın rezin esaslı kompozit dolgu malzemeleri, doğal diş yapısını taklit edebilen bir yapıya ve klinik açıdan gerekli beklentiyi karşılayabilen yeterli özelliklere sahip değildirler. Bu sebeple klinik beklentiyi dikkate alarak, kompozit dolgu malzemelerinin özelliklerinin geliştirilmesine yönelik araştırmalar artan bir hızla devam etmektedir.

2014 yılında Martin vd. [128] düşük monomer dönüşümü ve yüksek hacim büzülmesi gibi sorunlara sebep olan BisGMA esaslı kompozitlere alternatif olabilecek üretan multimetakrilat esaslı bir monomer sistemi sentezi üzerine çalışmalar gerçekleştirmiştir. Bu kapsamda metakriloiloksipropilfenilmetan (BMPM) ve üretan-metakriloiloksietil (UME) başlangıç monomerlerini kullanarak üretan-multimetakrilat organik matriks monomerini üretmişlerdir. Silika destekleyici faz partiküllerini bu monomer sistemine yükleyerek, ürettikleri kompozitin geleneksel kompozitlere kıyasla daha düşük polimerizasyon büzülmesi ve daha yüksek eğme dayanımı gösterdiğini ve kompozitin fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinin belirli bir dengeye sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Liu vd. [129] ikincil çürük oluşumunu engellemek için dental kompozitlerde kullanılan Ag nanokristallerinin, organik matriks içerisinde homojen olarak dağılmasına yönelik problemlere dikkat çekmiş ve gümüş partiküllerini organik ajanlar ile modifiye ederek kompozit sistemlere yüklemiştir. Bu kapsamda Ag nanopartiküllerini oleik asit ile kaplayarak, dental rezin kompozitlerin mekanik ve antibakteriyel özelliklerini incelemiştir. Modifiye edilmiş gümüş nanopartiküllerinin, modifiye edilmemiş

¹ Kompozit restorasyonlarda güncel gelişmeler: 2013 – 2015 tarihlerini kapsayan dönemde “resin based dental filling composite” ve “novel fillers for resin based dental filling composite” anahtar kelimeleri kullanılarak Science Direct veri tabanında taranan çalışmaları kapsamaktadır.

partiküllere kıyasla kompozitin; eğme dayanımı, elastisite modülü, basma dayanımı gibi mekanik ve antibakteriyel özelliklerini önemli derecede geliştirdiğini belirlemiştir.

He vd. [130] dental rezin kompozitlerde kullanılmak üzere antibakteriyel ve radyopak dimetakrilat monomerlerinin sentezi üzerine çalışmalar yürütmüştür. Bu kapsamda N,N-bis[2-(3-(metakriloiloksi)propanamido)etil]-N-metildodesil amonyum iodid (QADMAI-12), N,N-bis[2-(3-(metakriloiloksi)propanamido)etil]-N-metilhegzadesil-amonyum iodid (QADMAI-16) ve N,N-bis[2-(3-(metakriloiloksi)propanamido)etil]-N-metiloktadestil amonyum iodid (QADMAI-18) gibi tersiyer amonyum dimetakrilat bileşiklerini sentezlemiştir. Üretilen kompozitin antibakteriyel ve radyoopasite özelliklerinin yanı sıra monomer dönüşüm yüzdelerinin geleneksel kompozitlere kıyasla daha iyi olduğunu belirlemiştir. Buna karşın kompozitlerin eğme dayanımı ve elastisite modülü değerlerinin geleneksel kompozitlere kıyasla daha düşük olduğunu gözlemlemiştir.

Liu vd. [131] ışıkla kürleştirilebilen bir biyokatif dental rezin kompoziti üzerine çalışmalar gerçekleştirmiştir. Poli(BisGMA)-graft-silanize iğnemsisi (whisker) hidroksiapatit (PGSHW) ve silanize-silika (s-SiO₂) nanopartiküllerini birleştirerek ürettikleri destekleyici faz sistemini bisfenol-A glisidil metakrilat (BisGMA)/trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA) esaslı dental rezin matriksi içerisine yüklemiştir. Ürettikleri PGSHW/s-SiO₂ hibrit destekleyici faz sistemi içeren kompozitlerin, hidroksiapatit nanopartikülleri içeren kompozitlere kıyasla malzemenin; eğme dayanımı, elastisite modülü, basma dayanımı ve tokluğu gibi mekanik özellikleri ile monomer dönüşüm yüzdesi değerlerini de önemli derecede geliştirdiğini belirlemiştir. Ayrıca *in vitro* biyoaktivite testleri ile üretilen kompozitin apatit oluşturma yeteneğine sahip olduğunu göstermiştir.

Wu vd. [132], kompozit restorasyonlarda meydana gelen çatlama ve ikincil çürük oluşumu gibi problemlere çözüm bulmak amacıyla antibakteriyel fonksiyon sağlamak için dimetilaminohegzadodesil metakrilat (DMAHDM), remineralizasyon için ise nano boyutlu amorf kalsiyum fosfat (NACP) içeren ve kendiliğinden onarım sağlayan bir kompozit geliştirmiştir. Çalışmaları sonucu literatürde ilk kez üretilen kompozit yapının çatlak oluşumu sonrası; çatlak onarımı, antibakteriyel etki ve remineralizasyon yeteneğini birarada bulundurduğunu belirtmiştir.

Chan vd. [133], Wu vd. benzer şekilde antimikrobiyal etki gösteren kompozit sistemleri üzerine çalışmalar yürütmüştür. Nano boyutlu amorf kalsiyum fosfat seramiklerini ve

dimetilaminododesil metakrilat (DMADDM) monomerik yapılarını geleneksel kompozitlerin organik matriks sistemlerine yüklemişlerdir. Çalışmaları sonucu bakteri üremesi sonucu düşen pH ile bağlantılı olarak Ca ve P iyonu salımının arttığını ve DMADDM monomerinin antimikrobiyal etki göstererek bakteri üremesini inhibe ettiğini belirleyerek, bu malzemelerin kompozitlerde destekleyici faz sistemleri olarak kullanımının uygun olabileceğini ileri sürmüşlerdir.

Zhang vd. [134], Chan vd. [133]'ye benzer şekilde antimikrobiyal etkiye sahip dimetilaminododesil metakrilat (DMADDM), amorf kalsiyum fosfat nanopartiküllerinin yanı sıra gümüş nano partiküllerini (NAg) de destekleyici faz sistemi olarak kullanmışlar ve diğer kompozitlere kıyasla antimikrobiyal etkinin daha uzun süreli olduğunu belirlemişlerdir.

Zhou vd. [135] ise kompozit yapısı üzerinde gözlenen biyofilm oluşumu ve buna bağlı olarak oluşan ikincil çürüklerin önlenmesi amacıyla yeni bir antimikrobiyal monomer sistemi geliştirmiş ve bu sisteme amorf kalsiyum fosfat nanopartikülleri yüklemiştir. Antimikrobiyal monomerler olarak, 6 karbon zincirine sahip dimetilaminohegzan metakrilat (DMAHM) monomeri kullanarak, Chan [133] ve Zhang [134]'ın çalışmalarına benzer şekilde 12 karbon zincirine sahip dimetilaminododesil metakrilat (DMADDM) monomerlerini sentezlemişler ve bu yapıya destekleyici faz olarak sprey dryer tekniği ile üretilmiş amorf kalsiyum fosfat nanopartiküllerini (NACP) yüklemişlerdir. Çalışmaları sonucunda DMADDM monomerinin DMAHM monomerine kıyasla daha fazla antimikrobiyal etki gösterdiğini belirlemişlerdir. DMADDM–NACP nano kompozitlerinin tersiyer amonyum dimetakrilatların kullanıldığı sistemlere kıyasla benzer mukavemet değerlerine sahip olduğu buna karşın kompozit üzerinde biyofilm oluşumunu ise ancak %5 oranında düşürdüğünü belirlemişlerdir. Elde ettikleri bulguların ışığında monomerin karbon zinciri uzunluğunun antimikrobiyal aktivite üzerinde oldukça etkili olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Jan vd. [136], dental restorasyonlarda en sık rastlanan sorunlardan biri olan polimerizasyon büzülmesi üzerine yoğunlaşmış ve dimetakrilat monomerlerini diizosiyanat yan grupları ile modifiye ederek kompozit yapının polimerizasyon büzülmesini düşürmeyi ve sertlik değerlerini geliştirmeyi amaçlamıştır. Yapılan çalışmalar sonucu diizosiyanat yan gruplarının zincir uzunluğuna bağlı olarak

polimerizasyon büzülmesinin drlebildiğini, kompozitin yüzey sertliğinin ise arttırılabildiğini belirlemişlerdir.

Khan vd. [137] dolgu malzemesi ile dış ara yüzeyi arasındaki bağlanmayı geliştirmek ve florür salımı sağlamak üzere çalışmalar yürütmüştür. Bu kapsamda sol-jel yöntemiyle üretilen nano floroapatit (nFA) partiküllerini, diizosiyanat yan zincirleri aracılığı ile üretan monomerik yapılarından oluşan organik matrikse bağlamıştır. Üretilen kompozitin dış yapısına geleneksel kompozitlere kıyasla daha iyi bağlanma gösterdiğini ve uzun dönemde florür salımının gerçekleştiğini belirleyerek bu kompozit yapının dolgu materyali olarak kullanılabileceğini ileri sürmüşlerdir.

Liu vd. [138], silika nanopartikülleri içeren ve içermeyen BisGMA/TEGDMA organik matriks yapıları içeren kompozitlere, deniz kestanesi Ŗekline benzer morfolojide silanlanmış hidroksiapatit (DK-SHA) partikülleri ilave ederek kompozitin; morfolojik, yükleme ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Silika içermeyen kompozit yapıları DK-SHA destekleyici fazının ağırlıkça %5 ve %10 civarında yüklenmesiyle kompozitin mekanik özelliklerinin gelitirilebildiği ve %20 ila %30 gibi yükleme seviyelerinde ise kompozitin elastisite modülü ve mikrosertlik değerlerinin artmasına karşın mukavemetinin daha fazla artmadığını belirlemişlerdir. Silanlanmış amorf hidroksiapatit ve iğnemi (whisker) hidroksiapatit ile kıyaslandığında DK-SHA'nın matriks içerisine gömülü olarak yerleştiğini ve kompozit içerisinde homojen olarak dağıldığını belirlemişlerdir. Silika partiküllerinin de yer aldığı kompozit sistemlere yüklenmeleri durumunda ise kompozitin mukavemet ve elastisite modülü değerlerinin önemli derecede gelitirilebildiği belirlenmiştir.

Taubck vd. [139], dental rezin matriksi içerisine yüklenen alkalın biyoaktif cam nanopartiküllerinin ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$), kompozitin özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. %20 oranında yapılan yüklemenin mikrosertlik üzerinde etkili olmadığını buna karşın monomer dönüşüm yüzdesini önemli derecede arttırdığını belirlemişlerdir.

Hojati vd. [140], dental restoratif malzemelerin antimikrobiyal etkisini geliştirmek üzere kompozit malzemeye ZnO nanopartikülleri yklemiler ve *Streptococcus mutans* bakterileri üzerine kompozitin antimikrobiyal etkisi ile malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerini değerlendirmişlerdir. Artan ZnO nanopartikülleri yüklemesi ile bakteri gelişiminin önemli derecede azaldığını ve eğme dayanımı, basma modülü ve monomer

dönüşümü değerlerinin ise geleneksel kompozit sistemlerine kıyasla değişmediğini belirlemişlerdir.

Jan vd. [141], dental kompozitlerin polimerizasyon büzülmesi sorununa çözüm aramak amacıyla Bis-GMA monomerlerini modifiye ederek bu monomer sistemine toluen 2,4-diizosiyanat (TDI) ve 1,6-hegzametilen diizosiyanat (HDI) fonksiyonel yan gruplarını eklemiştir. Yüksek oranda fonksiyonel yan gruplar içeren ve TDI ile modifiye edilen rezin matriksinin HDI ile modifiye edilen rezin matriksine oranla daha az sitotoksik etki gösterdiğini belirlemişlerdir. Bunun yanı sıra toksik rezin monomerlerinin yapıda sıkışmasına bağlı olarak TDI ile modifiye edilen rezin matriksinin BisGMA monomerlerine kıyasla daha az toksik etkiye sebep olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Özetle mevcut ticari dental kompozitleri üzerine son yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde, restoratif kompozit dolgu malzemelerinin günümüzde yeterli fiziksel ve mekanik dayanımı sağladığı görülmektedir. Bu sebeple son üç yılda rezin esaslı kompozit dolgu malzemeleri üzerine yapılan araştırmalar yoğunluklu olarak, kompozitin antimikrobiyal ve remineralizasyon etkisi gibi biyolojik özelliklerin yanı sıra polimerizasyon büzülmesinin düşürülmesi ve monomer dönüşüm yüzdelerinin artırılması gibi kimyasal özelliklerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmaktadır.

3.2 Rezin Esaslı Kompozit Restoratif Malzemelerin Sınıflandırılması

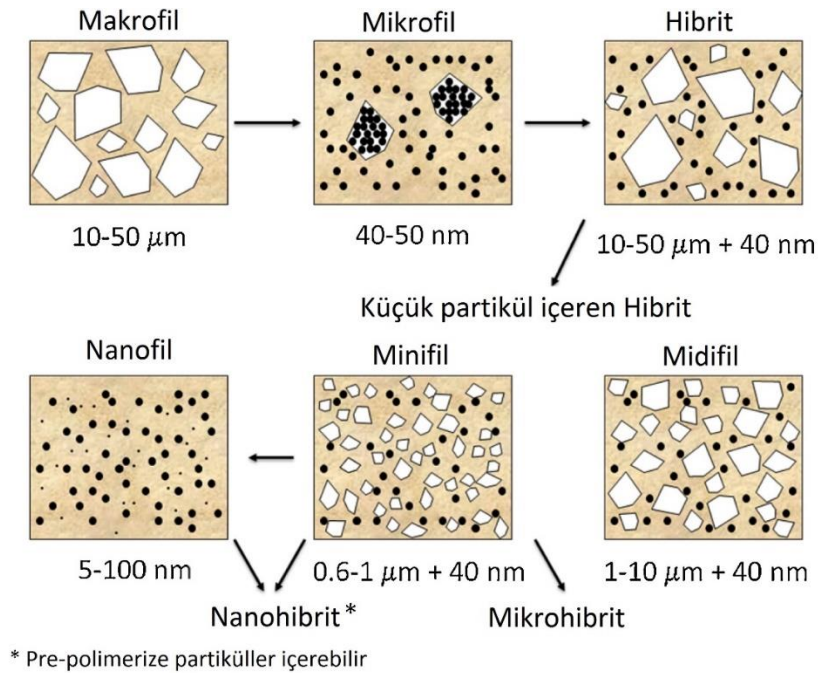
Rezin esaslı kompozit restoratif malzemeler (dental kompozitler), dental tedavilerde oldukça fazla kullanılan malzemelerdir. Kompozitin genel tanımına bakacak olursak kompozitler, çok fazlı malzemeler olup, yapısında yer alan her bir fazın birbirini bütünlediği ve bu fazların gelişmiş özelliklerine sahip olan yapılardır. 1960'lı yıllarda ön dişlerin restorasyonlarında ticari olarak kullanılmaya başlandığından beri dental kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri ile kullanım ömrü gibi pek çok özelliği büyük gelişme göstermiştir. Daha önceleri sadece küçük restorasyonlarda tercih edilmelerine karşın dental kompozitler günümüzde arka dişlerin büyük çaplı restorasyonlarında ve hatta kısmi diş fiksasyonu tedavilerinde bile kullanım yeri bulmuşlardır [142]. Günümüzde dental kompozitler çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Kompozitlerin en genel sınıflandırması, inorganik destekleyici faz büyüklüklerine ve yüzdelerine göre

yapılmakta olup bunun yanı sıra polimerizasyon yöntemlerine göre ve viskozitelerine göre de sınıflandırılabilirler.

3.2.1 İnorganik Destekleyici Faz Büyüklüklerine ve Yüzdelerine Göre Kompozitlerin Sınıflandırılması

Dental kompozitlerin pek çoğu benzer organik matrikse sahip olduklarından kompozit yapıların en genel sınıflandırması içerdikleri destekleyici fazın, partikül büyüklüğü (Şekil 3.3) ve bu partiküllerin yapıda bulunma yüzdeleri esas alınarak yapılmaktadır [142].

Geleneksel dental kompozitlerin ortalama partikül boyutu $1\ \mu\text{m}$ 'den çok fazla olup neredeyse insan saçının boyutundadır ($50\ \mu\text{m}$). Bu "**makrofil**" kompozitlerin mekanik dayanımları oldukça yüksek olmasına karşın parlatılabilirlikleri çok zor olduğundan bu yapılarda yüzey pürüzsüzlüğü elde etmek neredeyse imkânsızdır [143].



Şekil 3. 3 Destekleyici faz partiküllerinde yapılan modifikasyonlar esas alınarak dental kompozitlerin kronolojik gelişimi [143]

Makrofil kompozitlerde uzun dönemde estetik kaygıların ortaya çıkması sebebi ile üreticiler "**mikrofil**" kompozit yapılarını geliştirmiştir. Bu isim kullanılan destekleyici faz sistemlerinin mikroskobik yapıda olduğunu nitelemesine karşın bu yapılar aslında birer nanokompozittir. Bu yapılarda kullanılan küresel ve amorf silika partiküllerinin ortalama

partikül büyüklüğü yaklaşık olarak 40 nm civarındadır. Nanoteknoloji alanında nanoboyut, 1-100 nm aralığına denk düşen partikül büyüklüğünü kapsamaktadır. Bu sebeple bu kompozitlerin aslında “mikrofil” yerine “nanofil” kompozitler olarak adlandırılmaları daha uygun olmasına karşın mikrofil kompozitlerde kullanılan nano boyutlu destekleyici faz miktarlarının düşük olması ve mikro yapıli pre-polimerize destekleyici faz sistemlerinin yapıya yüklenerek destekleyici faz miktarının arttırılmasına bağlı olarak bu yapılar “**mikrofil**” kompozitler olarak adlandırılmaktadır [143].

Mikrofil kompozitlerin parlatılabilirliklerinin ve estetik özelliklerinin oldukça iyi olmasına karşın organik matrikse yüklenen destekleyici faz miktarının düşük olması sebebiyle beklenen mekanik mukavemeti karşılayamamaktadırlar. Bu sebeple geleneksel kompozitlerin partikül boyutunun düşürülmesi amacıyla prosese ileri bir öğütme işlemi eklenerek “küçük partiküllü hibrit” kompozitler üretilmiştir ki bu yapılar daha sonra “**midifil**” kompozitler olarak adlandırılmaya başlanmıştır. Bu kompozitlerin ortalama partikül boyutu değerleri 1 µm’den yüksek olmasına karşın bir miktar 40 nm boyutunda isli silika partikülleri içermektedirler [144].

Öğütme ve zımparalama tekniklerinin geliştirilmesiyle partikül boyutunda daha ileri gelişmeler yaşanarak ortalama 0.4-1.0 µm boyutlarında mikron-altı partikül içeren kompozitler geliştirilmiştir. Başlangıçta “minifil” olarak adlandırılan bu kompozitler daha sonra “**mikrohibrit**” kompozitler olarak adlandırılmaya başlanmıştır [144]. Bu kompozitlerin mekanik ve parlatılabilirlik özelliklerinin yeterli olması sebebiyle hem ön hem de arka dişlerin restorasyonlarında kullanılabilir olması universal kompozitler olarak düşünülmesini sağlamıştır [143].

Kompozit teknolojisinde en güncel gelişme sadece nano boyutlu partiküller içeren “**nanofil**” kompozitlerin geliştirilmesidir. Mikrohibrit kompozit üreticileri bu formülasyonlarını geliştirerek daha fazla nanopartikül ile mikrofil kompozitlerde bulunan ve mümkün olan miktarlarda pre-polimerize rezin destekleyici faz sistemleri içeren kompozitler üretmişler ve bu yapıları “**nanohibrit**” kompozitler olarak adlandırmışlardır. Genel olarak nanohibrit kompozitleri mikrohibrit kompozitlerden ayırmak oldukça zordur. Nanohibrit ve mikrohibrit kompozitlerin, eğme dayanımı ve modülü gibi özellikleri benzer olmasına karşın bu özelliklerin her ikisi de mikrofil kompozitlere oranla daha yüksektir [145]. II. Sınıf kaviteelerde yapılan klinik çalışmalarda nanofil ile

mikrohibrit kompozitler [146] ve nanohibrit ile mikrohibrit kompozitler [147] karşılaştırıldığında, kenar uyumu açısından mikrohibrit kompozitlerin daha iyi olduğu belirlenmiştir. Partikül büyüklüğü ve yüzdelere göre kompozitlerin sınıflandırılması Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3. 1 Dental kompozitlerin partikül büyüklüğü ve yüzdelere göre sınıflandırılması [142], [143]

| Tip | Destekleyici Faz İçeriği | Partikül boyutu (μm) |
|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Makrofil | Ağırlıkça % 78 Hacimce % 55 | 10 – 50 (makro) |
| Mikrofil | Ağırlıkça % 35-80 Hacimce % 20-59 | 0.04–0.75 (mikro) |
| Hibrit | Ağırlıkça % 74-87 Hacimce %57-72 | 10 – 50 (makro) ve 0.04 (mikro) |
| Midifil | Ağırlıkça %86 | 1-10 (makro) ve 0.04 (mikro) |
| Mikrohibrit (Minifil) | Ağırlıkça %72-87 Hacimce %58-74 | 0.6-1 (makro) ve 0.04 (mikro) |
| Nanohibrit (Nanofil) | Ağırlıkça % 72-87 Hacimce % 58-71 | 0.4-0.9 (mikro) ve 0.005 -0.01 (nano) |

3.2.2 Organik Matriks Monomerlerine Göre Kompozitlerin Sınıflandırılması

Son yıllarda dental restoratiflerde kullanılan destekleyici faz sistemlerinin yanı sıra organik matriks bileşenleri de büyük bir gelişim göstermiştir. Günümüzde organik matriks bileşenlerinin monomerik yapısını esas alarak yapılmış çeşitli karmaşık sınıflandırmalar bulunmasına karşın basitleştirilmiş ve akılda kalıcı bir sınıflandırma yöntemi bulunmamaktadır. Bu sebeple mevcut doktora çalışmasında ilk kez, organik matriks monomerlerinin polimerizasyon mekanizması esas alınarak basit ve kullanılabilir bir sınıflandırma yapılmıştır.

Daha öncede bahsedildiği üzere modern kompozitlerin gelişimi, Bowen rezini olarak adlandırılan BisGMA ile başlamış ve zaman içinde viskozite ve polarite gibi farklı özellikleri sağlamak amacıyla çeşitli şekillerde modifiye edilmiştir. Bu değişiklikler fonksiyonelliği veya monomerin iskelet yapısını değiştirmekten ileri gidememiştir. Günümüze kadar ticari olarak mevcut tüm kompozit malzemelerin sahip olduğu bir nokta vardır ki bu da tüm kompozit sistemlerin metakrilatların radikalik polimerizasyonu ile polimerleşmesidir. Seramiklerin organik modifikasyonu ile üretilen ve ormoserler olarak adlandırılan

monomer sistemleri de aktif olarak metakrilat grubu içermekte ve bu monomer sistemlerinin polimerizasyonunda radikalik oluşum üzerinden yürümektedir [115]. Radikalik polimerizasyona yatkın monomerlerin polimerizasyonu, bu monomerin varlığında polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturularak başlatılır. Polimerizasyonu başlatacak serbest radikaller kimyasal başlatıcılar (peroksitler vb.), ısı veya ışık (UV, LED vb.) gibi etkenlerden yararlanılarak üretilmektedir [148]. Bu şekilde radikalik katılma polimerizasyonu ile polimerleşen monomer sistemleri **“radikalik zincir monomerleri”** olarak sınıflandırılabilir. 2,2-bis[p-(2-hidroksi-3-metakriloksipropoksi)fenil] propan-BisGMA gibi metakrilatlar, 1,6-bis(metakriloksi-2-etoksikarbonilamino)-2,4,4-trimetilhegzan-UDMA gibi üretan dimetakrilatlar, izosiyonatometakrilatlar, 1,4-fenilen bis[4-(6-akriloloksi)hegziloksibenzoat gibi sıvı kristalin diakrilatlar, metakrilol- β -alanin-MBA gibi amino asit içeren akrilatlar, 2-(metakriloksi)etil fosfat gibi fosforik asit esterleri, (3-izosiyana-topropil)-trietoksisilan-IPTES gibi ormoserler, kompomerler ve hidrofobik yan gruplar içeren akrilatlar radikalik zincir monomerleri sınıfında yer alırlar.

Kompozit malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra klinik performansları da rezin monomerlerinin polimerleşme reaksiyonlarına bağlıdır. Monomer-polimer dönüşümünün tam olarak gerçekleşmediği durumlarda kompozit malzemenin mekanik özellikleri ve aşınma dayanımı yeterli olmamakta ve klinik olarak istenmeyen durumlar ortaya çıkmaktadır. Bunun yanı sıra kompozit malzemedeki gözlenen polimerizasyon büzülmesi kenar uyumsuzluğuna sebep olarak ortamda kalan fazla monomerlerin kolayca kompozit yapıdan ağız ortamına salınmasına sebebiyet vererek toksik etki yaratabilmektedir [149]. Bu kapsamda hem monomer dönüşüm yüzdesini arttırmak hem de polimerizasyon büzülmesini azaltmak için geliştirilen diğer bir monomer sistemi **“radikalik halka açılma monomerleri”** olarak sınıflandırılabilir. Halka açılma polimerizasyonu, halkalı bileşiklerin polimerizasyonu anlamında kullanılır. Monomere radikal katıldıktan sonra oluşan halkalı radikal, doğrusal bir radikal verecek şekilde açılır (izomerizasyon). Monomer molekülleri radikalik aktif uca ard arda katılarak zinciri büyütür [148]. Spiro ortokarbonatlar-SOC bu sınıfa dahil olan monomer sistemleridir. Bu monomer sistemlerinin polimerizasyonu sırasında sıfır polimerizasyon büzülmesi ve genişlemesi gerçekleşir. Buna karşın bazı dezavantajları bulunmaktadır. SOC monomerleri oda sıcaklığında polimerleşemedikleri için modifiye edilmeleri gerekir. Su

ve asitlere karşı duyarlı olmaları depolama ömürlerini azaltır ve UV ışığına duyarlı olduğundan kürlenmiş rezin yapısında kısa sürede renklenme meydana gelebilir. 2-vinilsiklopropanlar bu sınıfta yer alan diğer bir monomer sistemleridir. Polimerizasyon sırasında oldukça düşük büzülme gözlenir. Bahsi geçen monomer sistemleri; *in vivo* koşullarda, ortamda bulunan asit ve baz gibi safzıkların yanı sıra inorganik destekleyici faz sistemlerine karşı oldukça kararlıdır. Bunun yanı sıra polimerizasyon sırasında gözlenen düşük büzülme değerleri vinilsiklopropan monomerlerini dental dolgu malzemeleri için ilgi çekici bir monomer sistemi yapmaktadır [150].

Dental kompozit monomerlerinin diğer bir sınıfını ise **“katyonik halka açılma monomerleri”** oluşturmaktadır. Son yıllarda dental metakrilat monomerlerine kıyasla oldukça düşük polimerizasyon büzülmesi gösteren sikloalifatik epoksi bileşikleri üzerine oldukça fazla sayıda araştırma yapılmaktadır. Epoksi rezinlerin polimerleşmesi yeterli bir zaman aralığında gerçekleşmekle birlikte kütleme için kullanılan görünür ışık kaynakları yeterli derinliğe de ulaşabilmektedir. Bir siklo-epoksi monomeri olan 3,4-epoksisiklohegzil-metil-3,4-epoksisiklohegzan-karboksilat bu sınıfta yer almaktadır. Bu sınıfta yer alan ve katyonik halka açılma polimerizasyonu ile küreleşen diğer bir monomer sistemi okzetanlardır. Fakat okzetanların polimerizasyon reaksiyonları sırasında atmosferik oksijenin inhibisyon etkisi oluşturduğu ve polimerizasyonun azot ortamında daha hızlı ilerlediği belirlenmiştir. Dimetakrilatlara kıyasla bu monomerler pek çok avantaja sahip olmasına karşın katyonik halka açılma monomerlerinin polimerizasyonu sırasında bazı problemler yaşanmakta olup, bu sorunlar günümüzde halen cevap bulamamıştır [150].

Dental kompozit monomerlerinin son grubunu hem radikalik hem de katyonik halka açılma polimerizasyonu ile polimerleşen özel bir monomer sınıfı oluşturmaktadır. Bu monomer sistemleri **“hem radikalik hem katyonik halka açılma monomerleri”** olarak adlandırılabilir. Polimerizasyon sırasında çok az veya hiç büzülme göstermeyen halkalı keten asetaller bu sınıfta yer alan monomer sistemleridir. Polimerizasyon büzülmesi göz önüne alındığında bu monomerler her ne kadar avantajlı olsalarda dimetakrilatlar ile kıyaslandığında sahip oldukları düşük reaktivite ve oluşan polimerin amorf ve oldukça esnek yapısı dental uygulamalarda kullanım açısından bir dezavantaj oluşturmaktadır [150].

3.2.3 Viskozitelerine Göre Kompozitlerin Sınıflandırılması

Günümüzde kompozit esaslı rezinler viskozitelerine göre “hibrit kompozitler” ve “akışkan kompozitler” olarak sınıflandırılabilir.

Hibrit kompozitler yoğun viskoziteye sahiptirler. Yapısında polimerik gruplardan oluşan organik matriks ve organik matriksi güçlendirmek amacıyla ağırlıkça %60 veya daha fazla oranda, 0.6-1.0 µm aralığında değişen partikül boyutunda farklı cam iyonomerler ve 0.04 µm boyutunda kolloidal silika içeren inorganik faz bulundurlar. Bu yapılar günümüzde diş hekimliğinde kullanılan malzemelerin büyük çoğunluğunu oluşturmaktadır. Karakteristik özellikleri; geniş bir renk kompozisyonuna sahip olmaları, diş yapısını taklit edebilme yetenekleri, daha az büzülme göstermeleri, düşük su emilimi, mükemmel parlatma ve işleme özellikleri, aşınma, yük dayanımı ve termal genleşme bakımından diş yapısına oldukça benzer özellikler sergilemeleri, ön ve arka dişlerde herhangi bir ayırım olmadan kullanılabilmesi ile opaklık ve geçirgenliklerinin farklı düzeylerde olması olarak sıralanabilir [151].

Akışkan kompozitler ise düşük viskoziteye sahip olan kompozit rezinlerdir. Akışkan kompozitlerin yapısında yer alan inorganik destekleyici faz oranı düşüktür ve yapılarında işleme özelliklerini geliştiren bazı bileşikler bulunur. Temel avantajları; düzensiz yüzeylerde penetrasyonun sağlandığından emin olmak için diş yüzeyini yüksek oranda ıslatabilmeleri, minimum kalınlıkta tabakalar oluşturabilme yeteneği, yüksek esnekliği, radyoopaklığı ve farklı renklerde bulunması olarak sıralanabilir. Başlıca dezavantajları ise yüksek büzülme göstermeleri ve zayıf mekanik mukavemete sahip olmalarıdır [151].

3.3 Kompozit Restoratif Malzemelerin Yapısı

Dental restoratif kompozit dolgu malzemeleri, iki veya üç fonksiyonel guruba sahip monomer sistemlerinin, polimerizasyon reaksiyonları ile çapraz bağlanmaları sonucu oluşmaktadır. Dental kompozitler silanlanmış kuvars, cam ve seramik gibi çeşitli destekleyici faz sistemleri içermektedir. Kürlenmiş malzemenin kimyasal kararlılığı çeşitli katkı maddeleri kullanılarak arttırılabilmektedir. Dental kompozitlerin yapısında bulunan çeşitli bileşenler Çizelge 3.2’de özetlenmiştir [152]. Dental kompozitlerin yapısında yer alan; organik matriksler, destekleyici faz sistemleri, bağlayıcı ajanlar, başlatıcı sistemleri ve diğer katkı maddeleri aşağıda detaylı olarak incelenmiştir.

Çizelge 3. 2 Dental kompozitlerin yapısında bulunan bileşenler [152]

| Bileşen |
|--|
| Organik rezin |
| Başlatıcı sistemleri |
| Polimerizasyon inhibitörleri |
| Destekleyici fazlar |
| Bağlayıcı ajanlar |
| Renk pigmentleri veya ajanları |
| Florür salımı yapan çürük inhiye edici ajanlar |
| UV absorblayıcılar |
| Stabilizatörler |
| Yüzey aktif maddeler |
| İnceltici ajanlar |

3.3.1 Organik Yapı

Dental kompozitlerde kullanılan monomer matris sistemleri genellikle dimetakrilatların karışımlarıdır ve kullanılan monomerlerin bazı gereksinimleri karşılamaları gerekir. Bu gereksinimler monomerin reaktivitesi, kararlılığı veya toksisitesi olabildiği gibi, oluşturulan polimerik malzemenin mukavemeti, sertliği ve kararlılığı gibi özellikleri de olabilir [150]. Çizelge 3.3'te rezin matrislerinde kullanılan metakrilat monomerlerine ait çeşitli örnekler yer almaktadır.

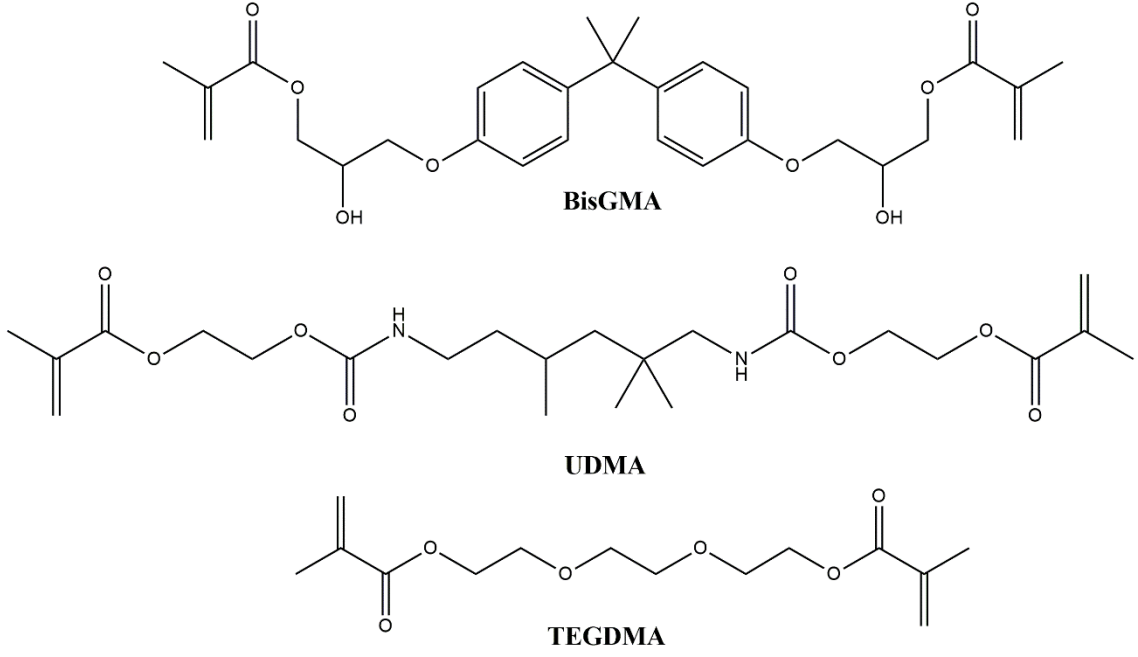
3.3.1.1 Akriyat ve Metakrilat Esaslı Monomerler

Günümüzde ticari ürünlerde ve bilimsel araştırmalarda baskın olarak kullanılan rezin formülasyonlarını metakrilat esaslı monomerler oluşturmaktadır. Resin fazı temel olarak; 2,2-bis[4-(2-hidroksi-3-metakriloksipropoksi)-fenil] propan-BisGMA, 2-hidroksietil metakrilat-BisEMA ve/veya üretan dimetakrilat-UDMA (Şekil 3.4) gibi monomer sistemlerini içerir. Restoratif malzemelerde bu bazik monomerlerin kullanılması durumunda kompozit malzeme; yüksek mekanik mukavemet, hızlı polimerizasyon ve düşük büzülme gibi özelliklere sahip olur. Buna karşın bu tür monomerlerin polimerizasyonu sonucu ortamda reaksiyona girmemiş monomerler bulunur ve bu monomerlerin zamanla restorasyondan salınması sonucu uzun dönemde biyoyumluluk sorunları ortaya çıkar. Ayrıca rezinin yüksek viskozitesi yüksek miktarlarda destekleyici faz sistemlerinin yüklenmesini sınırlar.

Çizelge 3. 3 Dental kompozitlerde kullanılan çeşitli monomer sistemleri [152]

| Vinil Monomerleri |
|--|
| 2,2-Bis[4-(3-metakriloksi-2hidropksipropoksi)fenil] propan |
| Bisfenol A dimetakrilat |
| Etoksi bisfenol A dimetakrilat |
| 2-Hidroksietil metakrilat |
| Hidroksietil metakrilat maleik anhidrit |
| 1,1,1-Trimetilol propan trimetakrilat |
| Tetrahidrofurfiril siklohegzan dimetakrilat |
| 1,6-hegzandiol dimetakrilat |
| 2-Izosiyanatoetil metakrilat |
| Di-2-metakriloksietil-2,2,4-trimetilhegzametilendikarbamat |
| Poli(üretan) dimetakrilat esterleri |
| Tetrahidrofurfiril metakrilat |
| Glisidil metakrilat |
| Metakriloil- β -alanin |
| Metakriloil glutamik asit |
| Akriloil- β -alanin |
| Akriloil glutamik asit |
| Poli(karbonat)dimetakrilat |
| Bis(3-[2-(alliloksi)etoksi]metil-2,4,6"trimetilbenzoil)(fenil)fosfin oksit |
| Halkalı Monomerler |
| α -Metilen- γ -butirolakton |
| Epoksi Monomerler |
| Sikloalfatik diepoksit |
| Epoksi-vinil eter |

Düşük polimerizasyon büzülmesi ve yüksek mekanik mukavemet sağlayabilmek amacıyla malzemeye yüklenmesi gereken destekleyici faz oranının %60-87 arasında olması gerekmektedir. Viskoziteyi düşürerek sisteme daha fazla destekleyici faz yüklenmesini mümkün kılmak amacıyla kompozit yapıya genellikle, trietilenglikol dimetakrilat-TEGDMA (Şekil 3.4), trimetilolpropil trimetakrilat, 1,6-hegzandiol dimetakrilat, 1,3-bütandiol dimetakrilat, etilen glikol dimetakrilat, poli(etilen glikol) dimetakrilat ve tetraetilenglikol dimetakrilat gibi düşük viskoziteli reaktif seyrelticiler ilave edilir. Bu seyrelticilerin (diluentlerin) viskoziteyi düşürüp monomer dönüşüm yüzdesini arttırması gibi avantajların bulunmasına karşın, elastik modülü değerlerini düşürmesi ve hacim büzülmesi ile büzülme gerilimlerini arttırması gibi dezavantajları da bulunmaktadır [153].

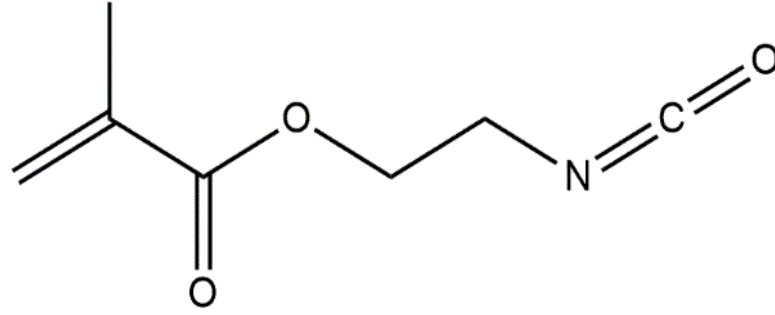


Şekil 3. 4 BisGMA, UDMA ve TEGDMA monomerlerinin kimyasal yapısı

Hegzametilendiizosiyanat ile etilen glkol veya diğer glikolik esterlerin reaksiyonu ile üretilen üretan-akrilatlar, organik matriks yapısında kullanıma uygun olan diğer bir monomer türüdür. Bu monomer sistemlerinin fotopolimerizasyonu BisGMA ile kıyaslandığında, vinil gruplarının dönüşüm yüzdesinin daha yüksek olduğu gözlenir. Daha yüksek vinil gurubu dönüşümüne bağlı olarak BisGMA'ya oranla bu polimerlerin polimerizasyon büzülmesi değerleri de daha düşüktür. Üretan-akrilatların zincir uzunluğunun artmasıyla, eğme dayanımları orantılı olarak düşer [154]. Üretan-akrilatların refraktif indeks değerleri BisGMA ile benzerdir. Buna karşın polimerin eğme dayanımı BisGMA homopolimerine kıyasla daha düşüktür. 1,6-bis(metakriloksi-2-etoksikarbonilamino)-2,4,4-trimetilhegzan-UDMA restoratiflerde en sık kullanılan monomerdir. Poli(üretan) dimetakrilat-PUDMA ise dental restoratiflerde temel olarak tercih edilen polimer yapısıdır. Bis-GMA'nın üretan türevleri Bis-GMA'ya oranla daha düşük viskoziteye ve daha yüksek hidrofobisiteye sahiptir. Buna karşın yine de Bis-GMA, PUDMA ve diğer akrilatlar oda sıcaklığında viskoz olduklarından daha düşük viskoziteli seyreltici ajanlarla birlikte kullanılırlar [155].

Dental adhezif sistemlerde kullanılan izosiyanometakrilatların en önemli özelliği iki farklı aktif gruba sahip olmasından ileri gelmektedir. Uygun bileşiklerin birbiri ile karıştırılmasıyla, metakrilat gruplarının çift bağları arasında serbest radikalik polimerizasyon ve NCO grupları ile aktif hidrojen molekülleri arasında kimyasal reaksiyon

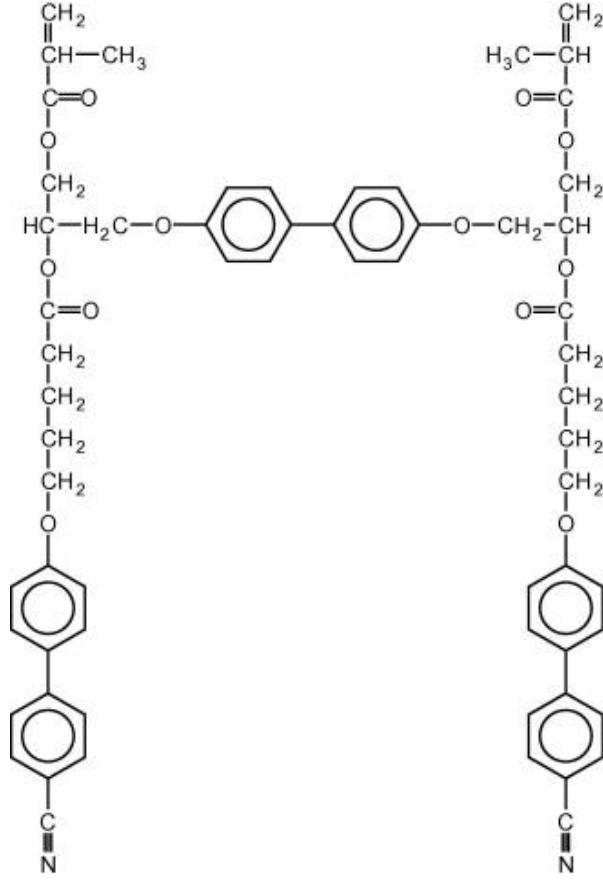
meydana gelmektedir [156]. Şekil 3.5'te 2-Izosiyanatoetil metakrilat monomerinin yapısı yer almaktadır.



Şekil 3. 5 2-Izosiyanatoetil metakrilat monomerinin kimyasal yapısı

Sıfır polimerizasyon büzülmesi dental restoratif malzemelerin sahip olması gereken en önemli özelliklerden biridir. Böylece dentin-restorasyon arayüzey bağlantısının bozulması ile diş veya restorasyon yapısının çatlaması gibi durumlara sebep olan ve marjinal sızıntılar ve mikrobiyolojik saldırılarla sonuçlanabilen problemlere sebep olan gerilim birikimi gerçekleşmez. Bu kapsamda polimerizasyon büzülmesinin azaltılmasına yönelik yapılan çalışmalardan biri de nematik sıvı kristal monomerlerinin üretilmesidir. Beklenen düşük polimerizasyon büzülmesi, bu tip bileşiklerin bulunduğu nematik fazda sahip oldukları yüksek istiflenme etkinliğinden ve polimerizasyon sırasında ortaya çıkan entropinin minimum değerlere düşürülmesinden ileri gelmektedir. Sıvı kristal monomerlerinin diğer bir avantajı aynı molekül ağırlığındaki izotropik malzemelere kıyasla viskozite değerlerinin daha düşük olmasına bağlıdır [157].

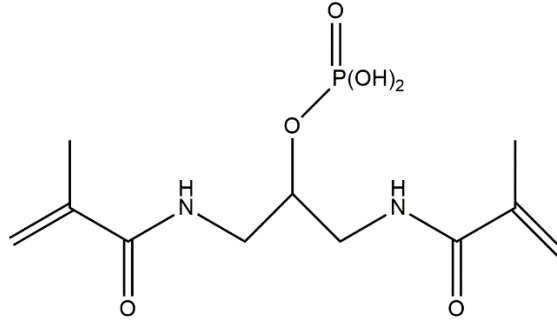
Bir sıvı kristalin metakrilat olan ve 4'-siyano-4-bifeniloksivalerik asitten esterleştirilmiş, 4,4'-bis(2-hidroksi-3-metakrilolpropoksi)bifenil'in kimyasal yapısı Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Sıvı kristalin dimetakrilatlar ise 2,3-epoksi propoksi metakrilat ile 4,4'-dihidroksibifenil'in reaksiyonu ile hidroksil gruplarına sahip metakrilat uç grupları içeren makromonomerlerin oluşumuyla sentezlenir. Makromonomer hidroksil grupları daha sonra 4'-siyano-4-bifeniloksivalerik asit ile esterleştirilir. Elde edilen sıvı kristalin metakrilat monomeri kantitatif olarak ve %2.5'ten daha düşük hacim büzülmesi değerleri ile polimerize olur [158].



Şekil 3. 6 Nematik monomer, 4'-siyano-4-bifeniloksivalerik asitten esterleştirilmiş, 4,4'-bis(2-hidroksi-3-metakrilolpropoksi)bifenil [158]

Rezin modifiye-cam iyonomer simanlarda bulunan reaksiyona girmemiş 2-hidroksietil metakrilatlar (HEMA), pulpa ve çevre dokularla sitotoksik etki göstermektedir. Bu yapıların aminoasit akrilat ve aminoasit metakrilat türevlerinin ise ışıkla kürleşen cam iyonomer sistemlerde kullanımının uygun olduğu çeşitli çalışmalarda belirlenmiştir. Aminoasit türevleri içerisinde metakrilol- β -alanin (MBA) monomeri, diğerlerine kıyasla kısmen daha düşük viskozite ve daha yüksek basma dayanımına sahiptir. Işıkla kürlenebilen amino asit türevi cam iyonomer siman sistemler HEMA içermez. Bu sebeple bu sistemler kullanılarak HEMA'nın sebep olduğu potansiyel sitotoksik etki elimine edilebilir. Geleneksel siman sistemleri ile kıyaslandığında MBA içerikli simanlar daha iyi mekanik özelliklere sahiptir [159]. 2-(metakriloloksi)etil fosfat, bis[2-metakriloloksi)etil] fosfat ve pentaeritrol trimetakrilat monofosfat gibi akrilat veya metakrilat yapılarında yan grup olarak bulunan fosforik asit esterleri, yüzey aktif camlara benzer şekilde destekleyici faz sistemlerine yapışmayı arttırıcı özellik taşırlar [155]. Şekil 3.7'de fosfor içeren metakrilamid monomerlerinin kimyasal yapısı yer almaktadır. 1,3-Bis(metakrilamid)propan-2-il dihidrojen fosfat, tetrahidrofuran ortamında 1,3-bis(metakrilamid)-2-hidroksiopropan ile

fosforo oksiklorür'ün fosforilizasyon reaksiyonu ile sentezlenir. Monomer suda, alkolde veya hidrate tetrahidrofuran (THF) içerisinde çözünür ve metakrilat esaslı dihidrojen fosfatlar ile karşılaştırıldığında daha gelişmiş hidrolitik stabilite gösterir. Etanol içerisinde başlatıcı olarak 2,2'-azobisisobutironitril kullanılır ve radikalik polimerizasyonu sonucunda çapraz bağlı kompozit oluşur. Bu monomer aynı zamanda sitotoksik etki göstermez [160].



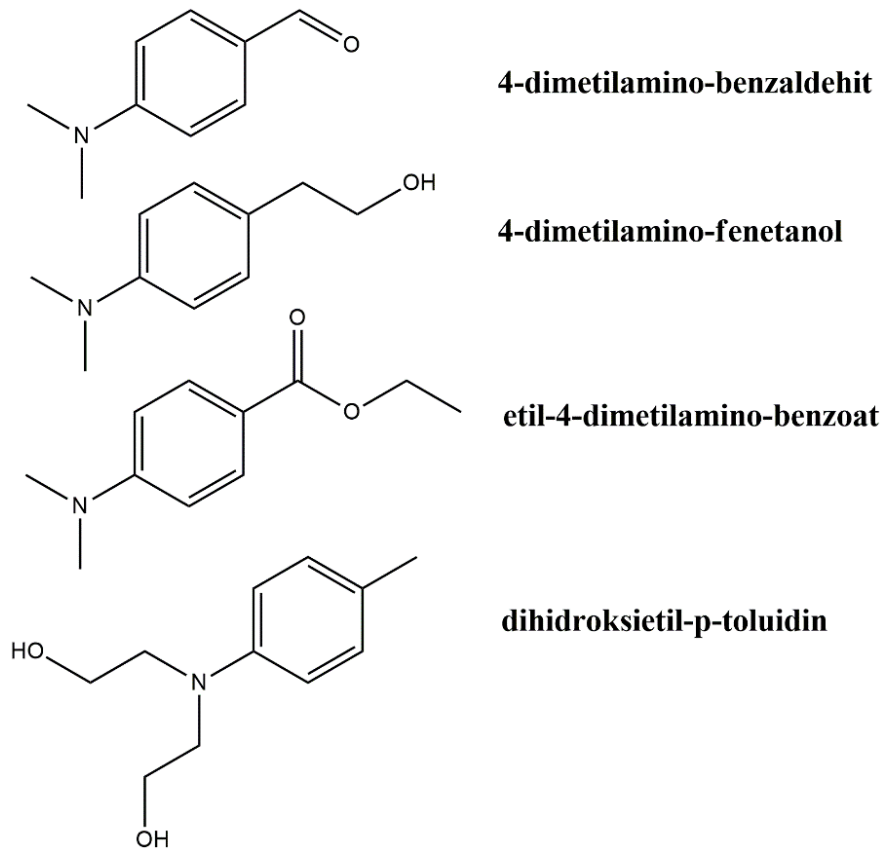
Şekil 3. 7 Fosfor içeren metakrilamid monomerinin kimyasal yapısı

Akrilat ve metakrilat esaslı polimerik matris yapılarının ağız koşullarında suyu adsorplamasına bağlı olarak rezin yapısında higroskopik genleşme meydana gelir. Bu genleşmenin, polimerizasyon büzülmesi ile kompozit yapısında ve komşu mine dokusunda meydana gelen gerilimi azalttığı düşünülmektedir. Hidrofobik kompozitlerin, metakrilat esaslı kompozitlere kıyasla mekanik dayanımları daha yüksektir ve metakrilat gruplarındaki hidrojenlerin, florür iyonları ile değiştirilmesiyle elde edilirler. Poliflorür-polimetakrilatlar, BisGMA'ya daha düşük viskoziteye sahiptir ve diğer monomerlerle homojen olarak karışırlar [108].

3.3.1.2 Epoksi Esaslı Monomerler

Akrilat esaslı kompozitler sertleşme sırasında yüksek oranda büzülme gösterirler. Epoksi esaslı monomerik sistemlerin katyonik polimerizasyon ile düşük hacim büzülmesi gösterdiği bilinmektedir. Fakat bu sistemlerde başlatıcı olarak civa buharı lambası gibi yüksek enerjili ışık kaynağı kullanılması gerektiğinden, medikal uygulamalarda yanma tehlikesine sebep olabileceği için bu tip bir ışık kaynağı kullanımı mümkün olmamaktadır. Bunun yanı sıra temel epoksi monomerler tamamıyla kürlenemediğinden, yapışma ve aşınma gibi özellikleri tam olarak karşılayamaz. Tam bir sertleşme elde edebilmek için uygulamadan sonra yapıya ısı uygulanması gerekir ki, klinik olarak hasta ağzına bu tür bir

ısı uygulamak da pratik değildir [161]. Buna karşın halkalı diepoksitler ile hızlandırıcı olarak tetrahidrofuran, difenilyodinyumhegzafloantimonat ve kamforkinon gibi bileşiklerin birleşimiyle elde edilen; 4-dimetilamino-benzaldehit, 4-dimetilamino-fenetanol, dihidroksietil-*p*-toluidin, etil-4-dimetilamino-benzoat gibi monomer sistemleri (Şekil 3.8) 400-1000 nm dalga boyunda kürlenerek, dental uygulamalarda kullanılabilirler [162]. *N,N*-Bis-hidroksialkil-*p*-aminobenzoik asit gibi alkil esterler, ışıkla sertleşen epoksi esaslı monomer bileşimlerinde, hızlandırıcı olarak mükemmel bir verimliliğe sahiptirler [161].



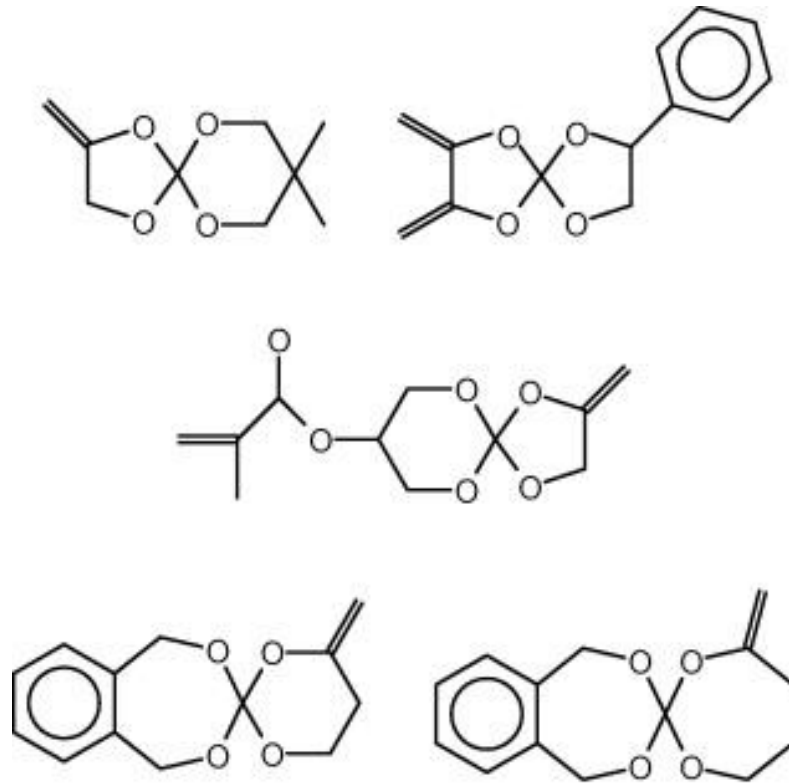
Şekil 3. 8 4-dimetilamino-benzaldehit, 4-dimetilamino-fenetanol, dihidroksietil-*p*-toluidin, etil-4-dimetilamino-benzoat gibi monomerlerinin kimyasal yapısı

3.3.1.3 Halka Açılma Monomerleri

Genel olarak halka açılma monomerleri vinil monomerlerine kıyasla polimerizasyon sürecinde halka açılma reaksiyonlarına bağlı olarak, iki üyeli halkalı yapıda yer alan çift bağların açılması sebebiyle daha düşük hacim büzülmesi gösterirler. α,α -Metilen- γ,γ -bütirolakton, polimerizasyon sırasında büzülme göstermeyerek genişleyen monomerik bir yapıdır. Metil metakrilatların halkalı bir türevi olarak tanımlanabilir ve geleneksel

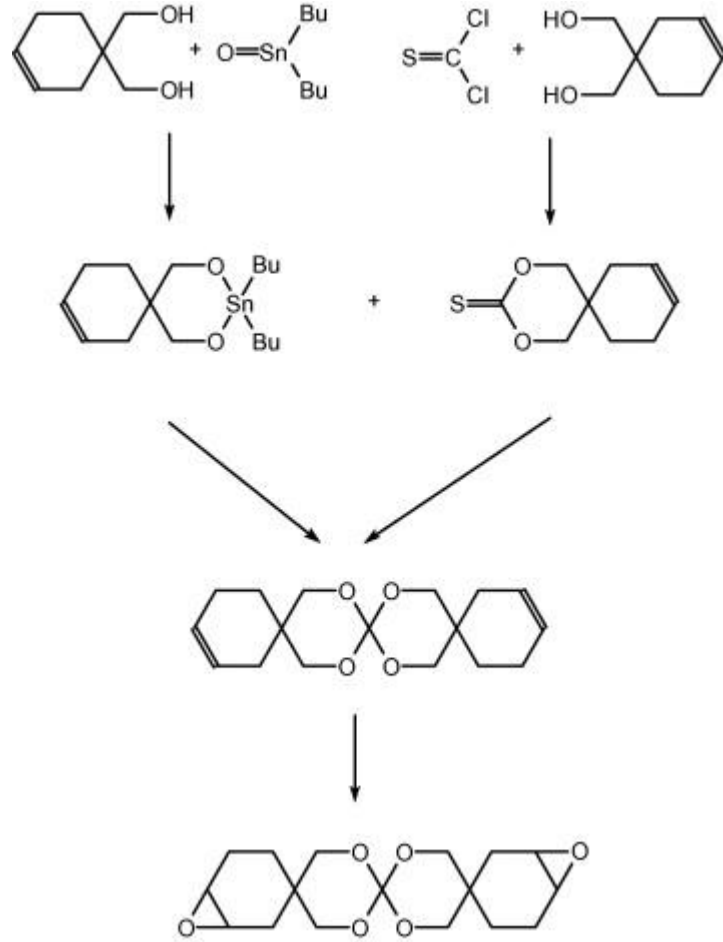
metakrilat monomerlerine kıyasla serbest radikal polimerizasyonu sırasında daha yüksek reaktivite sergiler [163].

Halka açılma monomerleri; spiroortokarbonatlar (SOC), spiroortoesterler ve bihalkalı ortoesterler, polimerizasyon sırasında gösterdikleri düşük hacim büzülmesi ve hatta genişlemeye bağlı olarak oldukça ilgi çekicidirler [164]. Şekil 3.9'da gösterilen ve polimerize olabilen çift bağ içeren SOC monomerlerinin yapısı metakrilik alt yapıya dayanmaktadır [165].



Şekil 3. 9 Polimerize olabilen çift bağ içeren spiroortokarbonatlar (SOC) [165]

Radikalik polimerizasyon sırasında 7 üyeli halkalar içeren SOC monomerleri, yüksek oranda halka açılma eğilimi gösterirler. Böylelikle polimerizasyon esnasında düşük hacim büzülmesi gösterirler. Epoksi alt grupları içeren SOC monomerleri de bulunmaktadır [166]. 7,26-diokzatriSPIROBİSİKLO[4.1.0]HEPTAN-4-5'-1,3-DİOKSAN-2',2''-1,3-DİOKSAN-5'',4''-BİSİKLO[4.1.0]HEPTAN-DCHE monomerinin sentezi Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Rezin esaslı kompozitlerde polimerizasyon büzülmesi her ne kadar önemli bir konu olsa da halkalı monomerik yapıların dental dolgu malzemelerinde ticari olarak kullanımı henüz başarıya ulaşmamıştır [152].



Şekil 3. 10 7,26-diokzatripirobisiklo[4.1.0]heptan-4-5'-1,3-dioksan-2',2''-1,3-dioksan-5'',4''-bisiklo[4.1.0]heptan-DCHE monomerinin sentezi [152]

3.3.1.4 Kompomerler

Kompomerler, geleneksel kompozit rezinlere benzer şekilde polimerize olurlar. Geleneksel kompozitlerde olduğu gibi polimerizasyon ışıkla başlatılır ve amin yapısındaki hızlandırıcılarla birlikte, başlatıcı olarak 470 nm dalga boyundaki mavi ışığa duyarlı kamforkinon kullanılır [113]. Kompomerlerde kullanılan rezin matrikslerini, geleneksel kompozitlere benzer şekilde TEGDMA gibi seyreltici ajanlarla seyreltilen BisGMA veya türevleri ve/veya üretan dimetakrilat gibi makro-monomerler oluşturmaktadır. Bu polimer sistemleri kuvars veya silika cam (SrAlFSiO_4) gibi reaktif olmayan inorganik tozlar ile doldurulurlar [167]. Bu tozlar, destekleyici faz ile rezin matriksi arasında bağlanmayı sağlamak için silan molekülü ile kaplanırlar [168]. Ayrıca geleneksel kompozitlerden farklı olarak kompomer sistemleri ilave olarak asidik fonksiyonel grup içerirler. Bu kapsamda en sık kullanılan monomer sistemi 2-hidroksietil metakrilat ile bütan tetrakarboxilik asitin diesteri TCB'dir. Bu asidik monomer kompomer yapısında oldukça

düşük miktarlarda kullanılır. Kompomer sistemleri ayrıca cam iyonomer sistemlerde kullanılan bazı reaktif cam tozları da içermektedir. Kompomerlerin hidrofobisitesi, geleneksel kompozitlere oranla daha düşüktür [167], [169].

Temel olarak kompomerler; yapısında bulunan monomerlerin metil akrilat gruplarının kendiliğinden birbirleriyle reaksiyonu ile meydana gelen serbest radikal polimerizasyonu ve yine monomerlerin, sulu ortamda cam parçacıklarından salınan katyonlar ile asit-baz reaksiyonuna girmesi yöntemleriyle elde edilmektedirler. Fakat ortamda su bulunmadığında nötralizasyon tepkimeleri oluşmadığından, polimerik kovalent bağların oluşumu ancak görünür ışıkla başlatılan polimerizasyon reaksiyonlarıyla elde edilebilir. Tüm kompomerler; suyun, kompomerlerin matriks-dolgu maddesi ara yüzeyinde bozunma reaksiyonları oluşturmaya bağlı olarak, düşük basma ve bükülme mukavemeti gösterirler. Kompomerler, kompozit reçinelerin sahip olduğu; yüksek mekanik özellikler, iyi klinik uygulama, malzemenin sertliği üzerine suyun düşük etkisi gibi özellikler ile cam-iyonomer simanların sahip olduğu; polimerizasyon büzülmesi gözlenmemesi, dişin yapısına mükemmel tutunma ve florür salımı gibi iyi özellikleri birarada kullanılarak geliştirilebilirler. Buna karşın oluşan kompomerin özellikleri cam-iyonomerlerden çok kompozit reçinelere benzer [143].

3.3.1.5 Ormoserler

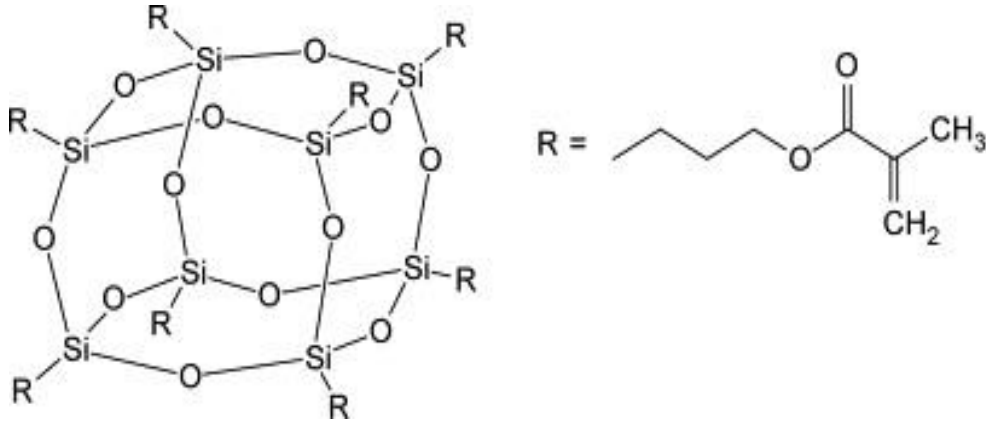
Bir hibrit yapısı olan ormoser esaslı rezin kompozitler, geleneksel kompozitlerde olduğu gibi öğütülmüş camlar ile polimerize olabilen metakrilat esaslı rezinlerin fiziksel olarak karıştırılmasıyla değil, moleküler ölçekteki teknolojilere dayanan özel teknikler aracılığı ile üretilirler [170]. Sol-jel metodu kullanılarak organik ve inorganik bileşenleri nanoskopik ölçüde birleştiren bir teknoloji yardımıyla geliştirilen “ORganik olarak MODifiye edilmiş SERamikler-Ormoserler”, geleneksel dental restoratif malzemelere bir alternatif teşkil etmektedir. Bu tip malzemelerin temel karakteristik özellikleri organik gruplar ile inorganik iskelet arasında kimyasal bir bağlantı olmasından ileri gelmektedir. Ormoserik yapılarda organik ve inorganik yapıların nano ölçekte birleşimi, kimyasal bozunmaya karşı dayanımı geliştirmektedir. Diş hekimliğinde, dimetakrilat ve ormoser-organik matrikslerin karışımı veya saf ormoser yapıların kullanımı ile geleneksel dimetakrilat esaslı matriks kompozitlerinde karşılaşılan toksik ve/veya alerjik

reaksiyonlara sebep olan monomer salımının üstesinden gelinebilmektedir. Üreticilerin verdiği bilgilere dayanarak ormoser-matriks kompozitlerin serbest monomere sahip olmaması alerjik reaksiyon riskini elimine etmektedir. Saf ormoser matriks formülasyonlarının; yüksek aşınma dayanımı, düşük polimerizasyon büzülmesi, yüksek biyouyumluluk göstermesi ve uzun süren polimer-matriks kararlılığı sağlamasına bağlı olarak, geliştirilmiş klinik performansı sağlayacağına inanılmaktadır [171]. Ormoser yapısındaki organik bileşen (organik polimer); network oluşumu, esneklik ve optik özelliklerden sorumlu iken inorganik kısım (camlar, seramikler); ısıl genişlemenin düşürülmesinin yanı sıra kimyasal ve termal kararlılıktan sorumludur [170]. Ormoserlerin mekanik özellikleri, silan yapısının alkoksilil grupları arasında hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonları ile inorganik Si-O-Si oluşumunun yanı sıra metakrilat gruplarının reaksiyonları ile belirlenmektedir [172], [173].

Polihebral silsesquioxan metakrilat (POSS-MA) (Şekil 3.11) ormoserik bir organik/inorganik hibrit monomeridir ve dental kompozitlerin mekanik özelliklerinin kabul edilebilir standartlar dahilinde geliştirilebilmesi için potansiyel bir çözüm sunmaktadır. POSS molekülü benzersiz bir 'Si-O' kafes yapısına sahiptir. Yapısında yer alan kimyasal olarak modifiye edilmiş silika partikülleri 1.5 nm boyutlarındadır. Destekleyici faz olarak kullanılabilmesi için yüzey modifikasyonu yapılması gereken silika yapısının aksine herbir POSS molekülü foto kütleme esnasında kopolimerize olabilen ve kovalent olarak bağlanmış fonksiyonel gruplar içermektedir [174].

Piyasada ticari olarak mevcut ormoser kompozit dolgu malzemeleri saf ormoser sistemler değildirler. Viskoziteyi düşürmek amacıyla bu sistemlere TEGDMA gibi seyreltici monomerler ilave edilmektedir. Geleneksel kompozitlerin en genel problemlerinden biri olan, reaksiyona girmemiş monomer salımını ve toksik etkiyi önlemek için kompozit yapılar serbest monomer içermemelidir. Ormoser dolgu malzemelerinin aşınma dayanımı gibi fiziksel özellikleri de henüz geleneksel dental kompozitlerle kıyaslanabilecek kadar geliştirilememiştir. Ormoser kompozitlerde kullanılan saf metakrilat sistemleri ile polimerizasyon büzülmesinin önemli derecede azaltılması mümkün değildir. Bu sebeple halka açılması ile polimerleşebilen gruplarla polimerize edilmeleri gerekmektedir. Buna karşın radikalik halka açılma reaksiyonları gösteren vinilsiklopropanlar gibi halkalı yapılar, sol-gel sistemleriyle kombine

edilebilecek kadar reaktif değildirler [143]. Ormoser organik yapılarında görülen bu sıkıntılar göz önüne alındığında ormoser dolgu malzemelerinin geleneksel kompozit sistemlerine kesin bir alternatif olabileceğini söylemek mümkün olmamaktadır.

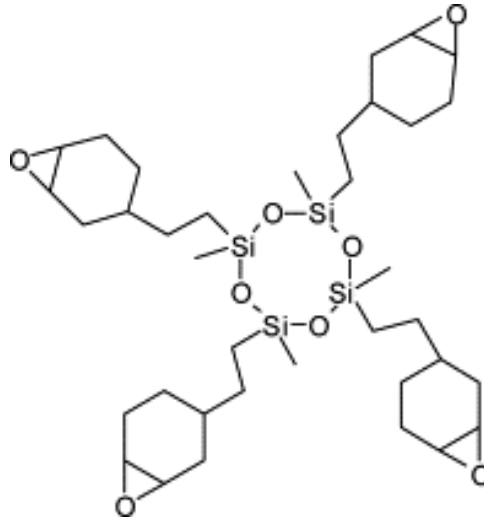


Şekil 3. 11 Polihedral silsesquioxsan metakrilat (POSS-MA) monomeri [175]

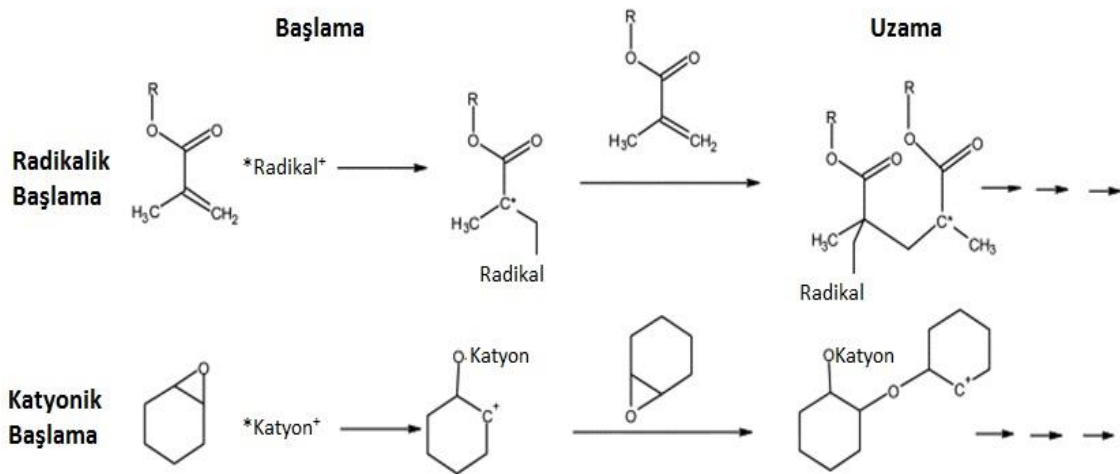
3.3.1.6 Siloranlar

Siloran ismi *siloksan* ve *oksiran* kimyasal yapılarının birleşiminden gelmektedir. Siloksan yapısı hidrofobik özelliktedir ve kompozit rezinlerde yüksek miktarda su adsorpsiyonu uzun dönemde kompozitin mekanik özelliklerini zayıflattığından, bu özellik kompozit yapıda oldukça büyük önem taşımaktadır. Dahası hidrofilik malzemelere kıyasla hidrofobik malzemeler diyetle bağlı olarak besinlerden gelen boyar maddeleri daha az emdiğinden renk değişimlerine karşı daha dirençlidirler [115]. Dört fonksiyonel gruba sahip “siloran” monomerleri (Şekil 3.12) yapısındaki sikloalifatik oksiran yapılarının katyonik halka açılma polimerizasyonu ile polimerleşirler. Siloran kimyası epoksi rezinlerin fonksiyonelliği (karbon ve oksijen içeren üç halkalı yapı) ile siloksan ünitelerinin (-O-Si-O) birleşimini içerir. Bu yapı, halka açılma polimerizasyonu ile kürlenir ve katyonik çapraz bağlanma mekanizması ile düşük hacim büzülmesi sergiler. Halkalı yapılar açıldığında uzar ve daha fazla alan kaplar. Bunun sonucu olarak gözlenen genişlemenin bir sonucu olarak düşük polimerizasyon büzülmesi gözlenir [176], [177]. Katyonik kürlenme, oksiran halkasını açan ve yeni asidik merkez olan karbokasyon oluşumunu sağlayan asidik katyonik başlatıcılar ile gerçekleşir. Oksiran monomerinin ilavesinden sonra, epoksi halkası açılarak zincir veya oksiran monomerinin iki veya multifonksiyonel monomerler olması durumunda ise ağ yapı oluşur (Şekil 3.13).

Radikalik polimerizasyona kıyasla en önemli farkı polimerizasyonun katyonik ara ürünler üzerinden ilerlemesidir [115].



Şekil 3. 12 Siloran monomeri [115]



Şekil 3. 13 Radikalik kürlenmiş metakrilatların polimerizasyonu ve katyonik kürlenmiş epoksilerin halka açılma reaksiyonları [115]

3.3.2 İnorganik Yapı

Dental kompozitlerin mekanik ve aşınma özelliklerini belirleyen en önemli faktör destekleyici faz sistemini oluşturan inorganik yapıdır. Destekleyici faz aynı zamanda hacim büzülmesi, termal ve optik özellikler, su adsorpsiyonu, işleme ve diğer fiziksel özellikler üzerinde de direkt olarak etki göstermektedir [178]. Günümüzde rezin esaslı dental restoratif malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla pek çok destekleyici faz sistemleri bulunmaktadır. Buna karşın kompozitlerde kullanılan destekleyici faz sistemlerinin çeşitliliğine rağmen dental kompozitler halen yeterli tokluk, mukavemet ve

kararlılığa sahip değildirler [179]. Rezin esaslı dental kompozitlerde kullanılan destekleyici faz sistemleri Çizelge 3.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 3. 4 Dental kompozitlerde kullanılan destekleyici faz sistemleri [152]

| Destekleyici faz |
|---|
| Hidroksiapatit |
| Sılanlanmış alüminyum oksit |
| Zirkonyum oksit |
| Silisyum dioksit |
| Baryum camı |
| Stronsiyum camı |
| Silika cam |
| Fonksiyonelleştirilmiş metal oksit partikülleri |
| Poliamit 6 nanolifleri |

3.3.2.1 Mikronaltı Destekleyici Faz Sistemleri

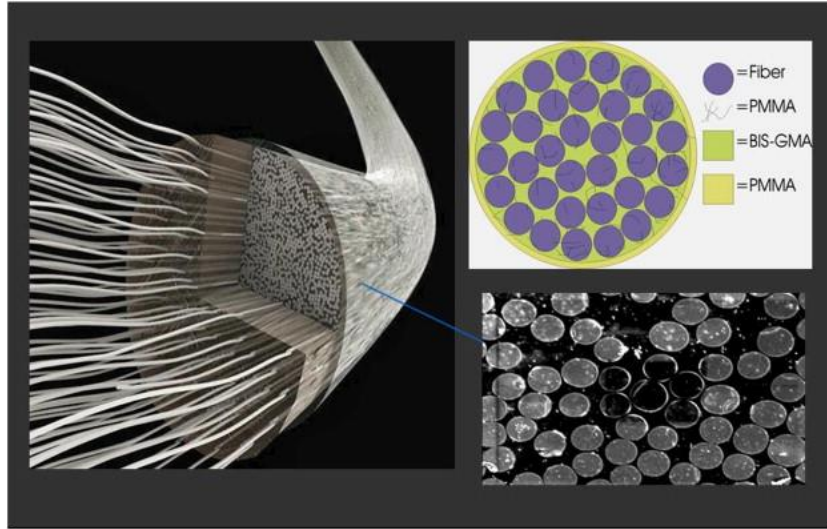
Mikronaltı boyutlarda destekleyici faz sistemleri, dental kompozitlerde yüzey aşınma değerlerini minimum düzeylere indirdiği için tercih edilir. Bunun yanı sıra bu tip destekleyici faz sistemlerinin bulunduğu restoratif malzemelerin yüzeyi klinik uygulamalarda kolaylıkla parlatılabilir. Çizelge 3.4'te yer alan tüm bileşikler 0.04 – 0.08 µm partikül boyutu değerlerine sahip olmak koşulu ile bu sınıfa girerler [180].

3.3.2.2 Cam Fiber Destekleyici Faz Sistemleri

Cam fiberler destekleyici faz sistemlerinin paketlenme özelliklerini arttırmanın yanı sıra yüksek oranda yüklemeler için destekleyici faz sisteminin yönlenme özelliklerini geliştirirler [180]. Cam fiberler amorf (kristalin olmayan) ve homojen yapılardır. Cam fiberler; silika, oksijen ve diğer atomların rastgele düzenlendiği üç boyutlu ve ağısı bir yapıya sahiptirler. Destekleyici faz sistemi olarak cam fiberlerin kullanıldığı dental kompozitlerin fiziksel özellikleri dişlere oldukça benzemektedir. Şekil 3.14'te cam fiberler ile güçlendirilmiş polimer matriksin şematik gösterimi yer almaktadır [104].

Çeşitli dental uygulamalarda kullanılan cam fiberler bileşimlerine ve uygulama alanlarına göre altı sınıfa ayrılırlar. Bu cam fiberler arasından diş hekimliğinde kullanılan fiber türü Glass E'dir. Glass E cam fiberler, düşük alkali içeriğine sahip bir kalsiyum-alüminyum-borosilikat camıdır. Suyu karşı oldukça dayanıklı bir yapıya sahiptir. Bu cam fiberler ile ilgili en büyük endişe yapısında boron oksit ve florin gibi oldukça uçucu ve zararlı

kimyasalların bulunmasıdır. Yapısında eser miktarda Na_2O , MgO , TiO_2 , Fe_2O_3 ve F bulunur [104].



Şekil 3.14 Cam fiberlerle güçlendirilmiş kompozitlerin şematik gösterimi ve cam fiberlerin SEM görüntüsü [104]

3.3.2.3 Biyoaktif Destekleyici Faz Sistemleri

Dental dolguların tekrar değiştirilmesinde en sık rastlanan sebepler yeni çürük oluşumlarının meydana gelmesi olup, bu durum dolgu malzemesinin tipinden bağımsızdır. Belirli bir süre sonra dolgu malzemesinin aşınmasıyla dolgunun etrafında oluşan boşluklarda görülen plak birikmesi ikincil çürük oluşumuna sebep olan nedenlerdendir. Tekrar oluşabilecek çürük ihtimalini azaltmak amacı ile yapılan bir uygulama, dolgu malzemesine ilave koruyucuların eklenerek, restorasyon yapılan dişte ve dişe komşu bölgelerdeki yapıların demineralizasyonunun önlenmesi ve remineralizasyonun desteklenmesi üzerinedir [150].

Florür iyonları, florohidroksiapatit oluşumuyla dişin yapısını geliştirir ve bakterilerin ürettiği asidik ürünlere karşı diş yapısını daha az çözünür hale getirir. Florür iyonlarının salımı, kompozit restoratiflerin hem organik hem de inorganik bileşenlerinden gerçekleştirilebilir. Pek çok vakada florür iyonu salımı kompozitin inorganik kısımlarından sağlanır [181]. Baryum veya stronsiyum florosilikat camlar en sık kullanılan inorganik yapılarıdır. Bazı durumlarda florür salımı, stronsiyum, sodyum florür veya potasyum hegzaflorotitanat gibi florür tuzlarının eklenmesiyle gerçekleştirilir. Florür salımına yönelik olarak en çok araştırılan restoratif malzemeler cam iyonomerlerdir. Florür iyonlarının salımı, numunelerin depolandığı solventlere ve pH değerlerine önemli

derecede bağlıdır. Örneğin; florür iyonlarının sentetik tükürük içindeki salımı sudakine kıyasla 2 kat daha fazladır. Düşük pH değerlerinde, nötral şartlarla kıyaslandığında daha fazla florür iyonu salınır. Bu durumda kariyojenik bakteriler tarafından asidik bileşikler üretildiğinde, florür salım gereksinimi ortaya çıkmaktadır. Florür salımı yapan restoratifler, klinik ortamda florürleme ajanlarıyla tekrar yüklenebilirler [1].

Cam iyonomerlerin, diş yapısında meydana gelen demineralizasyona karşı kısmen koruyucu etkiye sahip olduğunu doğrulayan *in vitro* araştırmaların aksine, yapılmış olan diğer *in vitro* ve *in vivo* çalışmalar, *in vivo* şartlarda cam iyonomerlerin herhangi bir yarar sağlamadığını göstermiştir. Bu bulgular dental uygulamalarda yerleştirilen dental restoratiflerin klinik takibine yönelik çeşitli çalışmalarla da doğrulanmıştır. Bu sebeple dental restoratif malzemelerin ikincil çürük oluşumlarını önleyici özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bahsedilen gelişmeleri sağlamak üzere; kariyojenik bakterilerle savaşmak üzere antimikrobiyal madde ve remineralizasyonu desteklemek üzere çeşitli bileşenlerin salımını gerçekleştiren veya kariyojenik bakterilerin ürettiği asitlere karşı tampon özelliği gösteren asitler mevcuttur [182].

Bazı cam iyonomerler, Streptokokus mutanlar ve Laktobasiller karşısında antibakteriyel etki gösterirler. Bunun sebebi kesin olarak belirlenememiş olmasına rağmen florür iyonları salımının, düşük pH değeri veya çinko, gümüş, alüminyum iyonları gibi metal iyonlarının varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Gümüş iyonlarının sol-jel metoduyla silika cam dolgu maddelerine eklenmesi ile antibakteriyel özellik gösteren kompozit dolgu malzemeleri üretilebilmektedir [183].

İkincil çürüklerin önlenmesi için biyoaktif etki gösterebilen diğer bir ürün asit reaktif destekleyici faz sistemleri (oksiflorürler), dental kompozitlerde sıklıkla kullanılan ve üç değerlikli metal, oksijen, flor, alkali toprak metalleri ile opsiyonel olarak silikon içeren nano yapılarıdır. Toprak alkali metalleri stronsiyum, kalsiyum, baryum veya bunların karışımlarını içerir. Bunun yanı sıra oksiflorür malzeme; silikon ve/veya ağır metaller (zirkonyum, lantanyum, niyobyum, itriyum veya tantalyum gibi) veya bu malzemelerin oksitlerini, florürlerini ve/veya oksiflorürlerini içerir. Floroalüminosilikat (FAS) partikülleri genel olarak ergitme füzyon tekniği (melt fusion process) ile hazırlanır ki bu da malzemenin mevcut partikül boyutlarını oldukça kısıtlar. Destekleyici faz sistemlerinde florür iyonu salımı gerçekleştiren floroalüminosilikat (FAS) camı, asit

reaktif camlara bir örnek teşkil etmektedir [184]. Uygulamada oksiflorürler, dental bir bileşim oluşturmak üzere sertleşebilir bir rezin matriksi içerisinde dispers edilir. Bileşimdeki asit-reaktif destekleyici fazın reaktivitesi genel olarak sahip olduğu yüzey alanına bağlı olarak kısıtlanır. Bu sebeple istenen derecede reaktiviteye sahip bileşimleri elde edebilmek için oksiflorürler genellikle yüksek yüklemeler (ağırlıkça %50'den fazla) yapılarak kullanılır. Buna karşın yüksek yüklemeler malzemenin esnekliğini kısıtlar ve bu sebeple bileşime ilave destekleyici fazların katılması ve kompozitlerde kullanılan oksiflorür miktarının genel olarak bileşimin %85'ini aşmaması gerekir. Tercih edilen kullanım miktarı ise kompozitin mekanik ve kimyasal özelliklerini etkilememek üzere toplam ağırlığın %10-20'si arasındadır. Bunun yanı sıra daha yüksek yüzey alanına sahip asit-reaktif destekleyici fazların kullanımı da bir alternatif olabilir. Bazı örneklerde oksiflorür malzeme ergitilmemiş (non-fused) olarak da kullanılmaktadır. Oksiflorür malzemede oksijenin flora molar oranının 50:50, 60:40, 65:35, 90:10, 95:5 ve yüzey alanı değerlerinin 50 m²/g, 25 m²/g veya 10 m²/g olması beklenir [185] [186], [187], [188], [189].

İnsan tükürüğü, çürüklere karşı yüksek oranda koruyucu etki gösterir. Kalsiyum ve fosfor oranlarının yüksek içerikte olmasına bağlı olarak demineralizasyon ile remineralizasyon arasında oluşan kimyasal denge, remineralizasyon yönüne kayar. Bu doğal mekanizma restoratif kompozit malzemelere, amorf kalsiyum fosfat (ACP) gibi dolgu maddelerinin ilave edilmesiyle taklit edilebilir. Bu tip kompozitlerin mekanik özellikleri ACP içermeyen kontrol numuneleriyle kıyaslandığında daha düşüktür. Yapay çürük lezyonlarında oluşan mineral kayıplarının %71'i ACP-dolgu maddeleri içeren kompozit yapılarla kaplanarak onarılabilmiştir. Kalsiyum ve fosfat iyonlarının yüksek konsantrasyonuna ek olarak insan tükürüğü; kariyojenik bakteriler tarafından üretilen asitleri, sergiledikleri yüksek tampon özelliklerinden dolayı nötralize ederler. Florür iyonlarıyla sağlanan remineralizasyon ve koruyucu özellik gösteren doğal tükürüğün tampon etkisi birleştirilerek, günümüzde koruyucu restoratif malzeme üretimi gerçekleştirilebilmektedir [150].

Sonuç olarak; günümüzde ikincil çürüklerin oluşumunu inhibe etmede kullanılacak çeşitli klinik malzemelerin üretimi yoğun şekilde çalışılmaktadır. Bu gereksinimi karşılamada biyoaktif malzemeler yüksek potansiyele sahiptirler. Fakat bu noktada aktif bileşiklerin salımı ve mevcut dolgunun kararlılığı arasında bir denge olmalıdır [190].

3.3.2.4 Radyopak Destekleyici Faz Sistemleri

Dental kompozitlerde radyopaklık, x-ışınlarını absorplayabilen veya yansıtabilen baryum veya stronsiyum gibi ağır metaller içeren öğütülmüş camlar kullanılarak elde edilir. Nano ölçekte silikon dioksit esaslı mikro dolgulu malzemeler radyopak değildirler. Nano ölçekte nadir bulunan iterbiyum triflorür (YF₃) gibi toprak metallerinin kompozite ilavesiyle ISO standartlarına uygunluk gösteren radyopak dolgu malzemeleri elde edilebilmektedir. Son yıllarda tantalyum ve zirkonyum oksit gibi diğer radyopak nanopartiküller radyopasiteyi geliştirmek veya saydam malzemeler elde etmek amacıyla kompozitlere eklenmektedirler. Nanopartiküller topaklanma eğilimi gösteren yapılardır. Bu durumda partiküllerin kırılma indisi polimer matriksinin refraktif indeksine yakın değerlere ayarlanmalıdır. Sol-jel yöntemiyle oksit partiküllerinin karıştırılmasıyla, farklı metal iyonlarının oranına bağlı olarak yeni bir refraktif indeks değeri elde edilebilir [150].

3.3.3 Bağlayıcı Ajanlar

Dental seramikler ağız ortamında optik, kimyasal ve biyolojik uyumluluk açısından iyi özellikler gösterir. Buna karşın bu malzemeler karmaşık üretim yöntemleri gerektirir ve kırılma doğaları gereği klinik davranışlarının tahmin edilebilirliği kısıtlıdır. Diğer bir yandan epoksi ve akrilik rezinler gibi saf polimerlerin kolay ve hızlı bir şekilde üretilebilmelerine karşın renk kararlılıkları ve mekanik dayanımları düşüktür. Bu noktada polimerik ve seramik fazların bir arada kullanıldığı kompozit malzemeler uygun optik özellikler sergilemenin yanı sıra kolay, hızlı ve ucuz bir şekilde üretilebilmektedir [191]. Malzeme biliminde öne çıkan biyomimetik kavramı bu tip dental restoratif malzemeler ile yakından ilişki göstermektedir. Kompozit malzemelerin en iyi örneklerinden biri olan insan dişinin inorganik kısmının büyük çoğunluğu hidroksiapatit [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂] seramiğinden oluşmaktadır. Mine dokusunun %92'si ve dentin dokusunun %48'i hidroksiapatit minerali içermektedir. Kalan kısımlar organik bileşenler olup nanometre boyutlarında protein molekülleridir. Spesifik yapılar içeren bu tür nanoyapılı inorganik-organik biyokompozitler kendilerine özgü optimum mekanik özellikler ve kararlılık gösterir. Mevcut olarak kullanılan ticari dental kompozitler ise doğal diş yapısının ideal bir kopyası olmaktan oldukça uzaktır [191].

Dental restoratif malzemeler temel olarak, organik rezinler, inorganik destekleyici fazlar ve başlatıcı sistemleri içerir. Polimerik yapıların estetik ve mekanik özelliklerini geliştirmek üzere oldukça çeşitli destekleyici faz sistemleri kullanılmasına karşın, bu kompozit yapıların geniş çaplı restorasyonlarda uygulanması halen mümkün olmamaktadır [192]. Bu kapsamda organik-inorganik matris ara bağlantısını kimyasal olarak sağlayarak, kompozit yapısına süreklilik kazandırmanın yanı sıra doğal dişlerin organik-inorganik faz bütünlüğüne daha yüksek oranda benzerlik gösteren kompozit yapıların üretimi “silan esaslı bağlayıcı ajanlar” yardımıyla gerçekleştirilebilmektedir.

Nanopartiküllerin silan esaslı bağlayıcılar kullanılarak kimyasal yöntemlerle yüzey modifikasyonu, çeşitli sıvılar içerisinde nanopartiküllerin homojen olarak dispersiyonunu geliştirmek için oldukça kullanışlı bir metottur. Silan bağlayıcı ajanların kullanımına yönelik ilk çalışmalar Plueddemann ve arkadaşları [193] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların ardından araştırmacılar, partiküller ile polimer yüzeyi arasındaki uyumluluğu ve kompozit malzemenin özelliklerini geliştirmek üzere partiküllerin silan esaslı bağlayıcı ajanlar ile modifiye edilmesine yönelik araştırmalar üzerine yoğunlaşmışlardır. Nanopartiküllerin yüzeyi metal alkoksitler, propilen oksit gibi epoksitler ve alkil veya aril izosiyanatlar gibi çeşitli bileşiklerle de modifiye edilebilir [194]. İnorganik nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu için kullanılan çeşitli silan türevleri Çizelge 3.5’te verilmiş ve nanopartikül yüzeylerinin silan esaslı bağlayıcılar ile modifiye edilmesine yönelik reaksiyonlar Şekil 3.15’te şematik olarak gösterilmiştir.

γ -Metakriloksipropil trimetoksi silan (A174), organik ve inorganik malzemelere mükemmel derecede bağlanabilme yeteneğinden dolayı dental kompozitlerde en çok kullanılan bağlayıcı ajandır. İnorganik partiküllerin A174 ile modifikasyonu ile üretilen kompozit yapıların mekanik özelliklerinin modifiye edilmemiş partiküller içeren kompozitlere kıyasla daha yüksek olduğu çeşitli çalışmalarda belirlenmiştir [195], [196]. Şekil 3.16’da, 3-metakriloksipropil trimetoksisilan bağlayıcı ajanı ile modifiye edilmiş bir nanopartikül gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere modifiye edilmemiş nanopartikül yüzeyi sadece –OH grupları ile çevrili iken modifiye edilmiş partikül yüzeyi 3-metakriloksipropil trimetoksisilan ile çevrilidir. Modifiye edilmiş nanopartiküller modifiye edilmemiş partiküller ile kıyaslandığında organik solventler veya polimer

matriksleri içerisinde daha farklı davranırlar ve daha iyi dispersiyon özelliklerine sahip olurlar [194], [197].

Çizelge 3. 5 İnorganik nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu için kullanılan çeşitli silan türevleri [194]

| Silan Esaslı Bağlayıcı Ajanlar |
|---|
| 3-Metakriloksipropil trimetoksi silan (MPTMS) |
| 3-(Trimetoksisilil)propil metakrilat (MPS) |
| Aminopropil trietoksi silan (APS) |
| n-propiltrioksi silan (PTES) |
| 3-Aminopropil trimetoksi silan (APTMS) |
| 3-İzosiyanatopropil trimetoksi silan (IPTMS) |
| (3-Kloropropil) trietoksi silan (CPTES) |
| (Oktil)trioksi silan (OTES) |
| Tetraetoksi silan [198] |

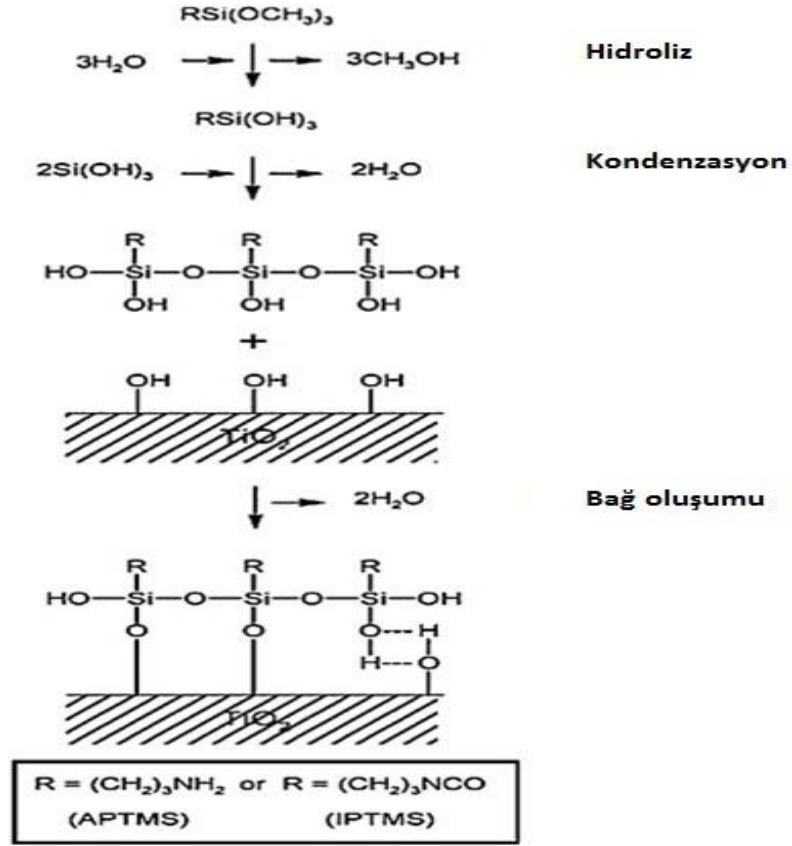
Dental kompozitlerde kullanılan destekleyici faz sistemlerinin modifikasyonunda en çok tercih edilen bağlayıcı ajan olmasına bağlı olarak, mevcut tez çalışmasında organik rezin-destekleyici faz arayüzey bağlantısını sağlamak üzere; γ -Metakriloksipropil trimetoksi silan (A174) molekülü bağlayıcı ajan olarak kullanılacaktır.

3.3.4 Başlatıcı Sistemleri

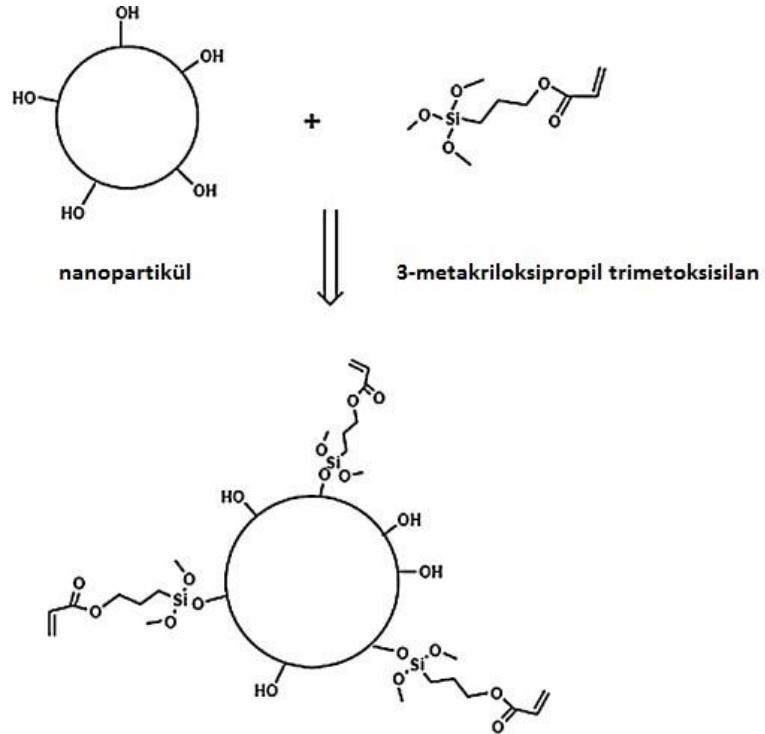
Dental kompozitlerde kullanılan monomer sistemlerinin kürleştirilebilmesi için klinik şartlar göz önüne alındığında temel olarak iki tip başlatıcı sistemi kullanılmaktadır. Bu sistemler kimyasal başlatıcılar ve fotobaşlatıcılar olarak ikiye ayrılır.

3.3.4.1 Kimyasal Başlatıcılar

Geleneksel serbest radikal polimerizasyon başlatıcılarını içeren kimyasal kütleme sistemleri polimerize olabilen doymamış malzemeleri ve rezinleri içerir. Kimyasal polimerizasyon için oldukça çeşitli katalizörler bulunmaktadır [152]. Kimyasal kütleme sistemleri Çizelge 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3. 15 TiO_2 nanopartiküllerin yüzeyinin organosilanlar ile yüzey modifikasyon sürecinin şematik gösterimi; APTMS: 3-Aminopropil trimetoksi silan, IPTMS: 3-İzosiyanatopropil trimetoksi silan [199]



Şekil 3. 16 Nanopartiküllerin 3-metakriloksipropil trimetoksisilan ile modifikasyonu [194]

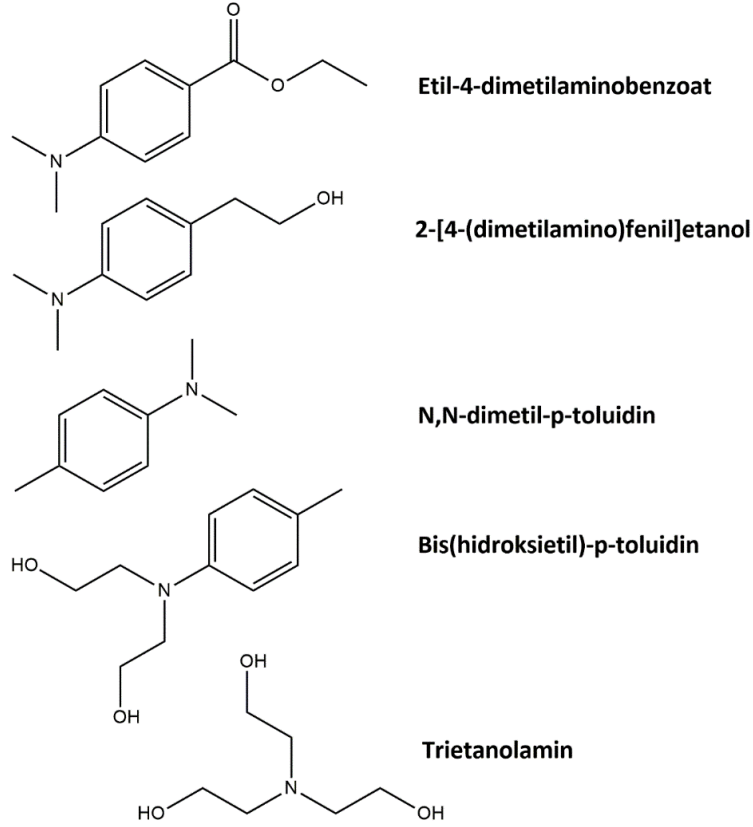
Çizelge 3. 6 Kimyasal kütleme sistemleri [152]

| Katalizör | Aktifleştirici |
|---------------------|---|
| Dibenzoil peroksit | Tersiyer aromatik aminler 4-(<i>N,N</i> -Dimetilamino)fenetil alkol |
| Organik peroksitler | Kobalt tuzu |
| Hidroperoksitler | Tiyöüre |
| Peroksitler | Askorbik asit |
| Barbitürik asit | Cu^{2+} Cl^- bileşikleri |
| Aril borat | Asit |
| Tri-n-n-bütilboran | Oksijen |

Peroksit - Amin Sistemleri: Bu sistemlerde organik peroksit esaslı başlatıcılar ve amin içeren hızlandırıcılar kullanılır. Başlatıcılar ve monomerler klinik uygulamadan hemen önce birbirine eklenerek karıştırılırlar [180]. Burada kullanılan amin sistemleri etil-4-dimetilaminobenzoat (EDMAB), 2-[4-(dimetilamino)fenil]etanol, *N,N*-dimetil-*p*-toluidin, bis(hidroksietil)-*p*-toluidin ve trietanolamin (Şekil 3.17) gibi aromatik tersiyer aminlerdir. Bu tip hızlandırıcı bileşikler %0.5-4.0 aralığında değişen miktarlarda rezin kompozitlere eklenirler [155]. Organik peroksit ve tersiyer aminleri içeren sistemler, amin bileşiklerinin oksidasyonuna bağlı olarak kürlenmiş üründe renklenmelere ve oksijen ile asidik bileşenlerin varlığı sebebiyle de polimerizasyonun yavaşlamasına sebebiyet verirler. Kompozitlerde katalizör kullanımının renklenmeye sebebiyet vermesi restoratif malzemenin doğal diş renginden farklılaşmasına ve estetik beklentinin karşılanmamasına neden olur [200].

Hidroperoksit-Tiyöüre Sistemleri: Hidroperoksitler ile tiyöüre ve peroksitler ile askorbik asit diğer bir redoks başlatıcılarıdır. Bu başlatıcıların kullanıldığı sistemler iki kısımdan oluşur. Birinci kısım başlatıcı ve ikinci kısım ise destekleyici faz ile yardımcı başlatıcı içerir. Bu iki kısım klinik uygulamadan önce karıştırılarak siman hazırlanır [201].

Barbitürik Asit Esaslı Başlatıcılar: Barbitürik asit esaslı katalizör sistemleri, vücut üzerinde göreceli olarak zararsız olması ve ticari olarak hazır sistemler olmalarına bağlı olarak dental malzemelerde oldukça fazla kullanılmaktadır. 1-Benzil-5-fenilbarbitürik asit, ikincil bileşen olarak peroksitlerle ve ağır metaller ile birlikte kullanılabilir [201]. Buna karşın barbitürik asit tipi katalizörler, kütleme zamanının kontrol edilememesi ve ürünün raf ömrünü düşürmesi gibi çeşitli problemlere sebep olurlar [200].



Şekil 3. 17 Dental kompozitlerde kullanılan hızlandırıcı amin sistemlerinin kimyasal yapısı

Boran ve Borat Esaslı Başlatıcılar: Trietilboran, metil metakrilatların polimerizasyon reaksiyonlarını oldukça hızlı bir şekilde başlatır. Bu başlatıcı sistemleri oldukça aktif olmalarına ve polimerizasyonu mükemmel bir şekilde sağlamalarına karşın kimyasal olarak kararlı değildirler. Bu sebeple katalizör diğer bileşenlerden ayrı olarak paketlenmeli ve diğer monomerik bileşenlerle karıştırmak üzere uygun miktarlarda kullanılmalıdır. Aril borat katalizörleri kürlenmiş kompozitlerde renklenmeye sebep olmaz ve uzun raf ömrü ile yeterli polimerizasyon verimi sergiler. Aril borat bileşikleri ve asidik bileşikler ile uygun oksidasyon ajanlarının kullanımı polimerizasyon aktivitesini önemli ölçüde artırır. Oksidasyon ajanı olarak metiletilketon peroksit, kümen hidroperoksit veya tert-hegzil hidroperoksit kullanılabilir. Asidik bileşenler olarak ise 2-metakriloksietil dihidrojen fosfat ve bis(2-metakriloloksietil) hidrojen fosfat bileşiklerinin karışımı kullanılır. Opsiyonel olarak ferrit asetilasetonat ve bakır(II) asetilasetonat gibi metal bileşikleri kullanılabilir. Metal bileşik içeren katalizörler organik peroksitlerin dekompozisyonunu hızlandırır ve kısmen daha yüksek polimerizasyon verimliliği elde edilir. Eğer polimerize olan monomer sistemi 11-metakriloloksi-1,1-

undekankarboksilik asit gibi asidik bir bileşik ise diğer bir asidik bileşen kullanılmasına gerek yoktur [200].

Hibrit Esaslı Başlatıcı Sistemler: Hibrit başlatıcı sistemler epoksi ve akrilik grup içeren monomerlerin karışımıdır. Epoksi monomerle katyonik reaksiyon mekanizması ile kürlenirler. Akrilik grup içeren monomerler ise radikalik mekanizma üzerinden kürlenirler. Polimerizasyonun gerçekleştiğinden emin olmak için iki tür başlatıcı sistemi kullanmak gerekir. Başlatıcı sistemlerinden biri boran ve hidrazonlardan oluşan ve bunlardan salınan yapıların oksijenle temas etmesi sonucu polimerizasyonun başladığı sistemlerdir. Diğer başlatıcı sistemi ise radikal oluşumundan sorumlu olan iyodinyum bileşikleridir [202].

3.3.4.2 Fotobaşlatıcılar

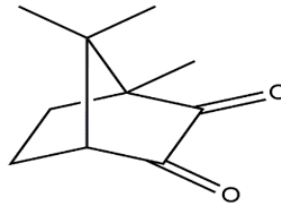
Işığa duyarlı fotobaşlatıcı sistemler genel olarak görünür veya UV ışık ile aktive edilirler. 400-500 nm dalga boyundaki görünür ışık birkaç dakika içerisinde hızlı ve verimli kütleme sağlar. Fotobaşlatıcı sistemlerinde genellikle bu dalga boyundaki ışığın tercih edilmesi klinik uygulama esnasında hasta açısından herhangi bir yan etki oluşturmamasından ileri gelmektedir [180]. Fotobaşlatıcı olarak; kamforkinon, benzil, furil, 3,3,6,6-tetrametiksiklohegzandion, fenantrakinon gibi bileşikler kullanılmaktadır. Bu bileşiklerden en çok tercih edilen fotobaşlatıcı kamforkinondur. Elektron transferinde donör olarak genellikle etildiaminobenzoat kullanılır [188], [189], [203]. Çizelge 3.7'de kompozit rezinlerde kullanılan başlıca fotobaşlatıcı sistemleri yer almaktadır.

Çizelge 3. 7 Kompozit rezinlerde kullanılan başlıca fotobaşlatıcı sistemleri [152]

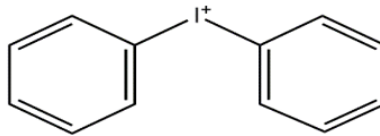
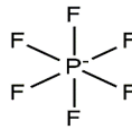
| Fotobaşlatıcı |
|-----------------------------------|
| Benzil |
| Kamforkinon |
| Benzoin metil eter |
| İzopropoksibenzoin |
| Benzoin fenil eter |
| Benzoin izobütil eter |
| Eozin |
| Titanosen |
| Furil |
| 3,3,6,6-tetrametilsiklohegzandion |
| Fenantrakinon |

Fotokürleme ile başlama; benzofenon ve türevleri gibi ışığa duyarlı α,α -diketon veya benzoil veya kamforkinon (CQ) (Şekil 3.18) ile türevleri gibi ışığa duyarlı 1,2-diketon başlatıcı sistemleri ile gerçekleştirilir. Belirli tersiyer aminler bu yapılarla birlikte hızlandırıcı bileşikler olarak kullanılırlar. Kamforkinon ve EDMAB veya siyanoetilmetilanilin etkin fotobaşlatıcı sistemlerine örnek olarak verilebilir [204]. Görünür ışık ile kürlenilen sistemlerde %0.05-0.5 oranlarında dimetilaminoetil metakrilat (EDMAB) ve dietilaminoetil metakrilat gibi redükleyici akrilat türevleri bulunur [155]. Bu amaçla kullanılan diğer redüktantlar; tribütülin, tripropilamin, *N*-metildietanolamin, *N*-propildietanolamin, *N*-etildiizopropanolamin, trietanolamin ve triizopropanolamin'dir. Dental kompozitlerde en çok tercih edilen redüktant ise bir tersiyer amin olan EDMAB'dır [180].

Mevcut tez çalışmasında fotobaşlatıcı sistemi olarak, ticari dental kompozitlerde kabul görmüş ve etkin polimerizasyon elde edilmesini sağlayan kamforkinon ile etkili bir elektron donörü olan etildiaminobenzoat kullanılacaktır. Bunun yanı sıra radikalik polimerizasyon reaksiyonlarında etkin kimyasal başlatıcı sistemlerinden olan difenilyodonyum klorür, difenilyodonyum heksaflorofosfat ve difenilyodonyum tetrafloroborat gibi başlatıcı sistemlerinden difenilyodonyum heksaflorofosfat (Şekil 3.18) bileşiği ticari dental kompozitlerde tercih edilmesi sebebiyle kompozit formülasyonlarında kullanılacaktır. Böylece ışığın yeterli şiddette nüfuz edemediği derin bölgelerde yeterli monomer dönüşümü sağlanabilecektir.



Kamforkinon



Difenilyodonyum heksaflorofosfat

Şekil 3. 18 Dental kompozitlerde fotobaşlatıcı sistemleri

3.3.5 Diğer Katkı Maddeleri

3.3.5.1 İnhibitörler

Dental kompozitlere polimerizasyon inhibitörü olarak genellikle çok az miktarlarda hidrokinon monometil eter veya 2,6-di-*tert*-bütil-4-metilfenol gibi sübstitüye fenoller ilave edilerek [152] kompozitin kimyasal kararlılığının ve raf ömrünün arttırılması hedeflenir.

3.3.5.2 Çürük Önleyici Ajanlar

Çürükler enfeksiyona sebep olarak diş dokularına zarar verirler. Artan dental plak oluşumu bakteri üremesine sebep olmaktadır. Bakterilerin metabolik faaliyetleri sonucu ortamdaki asit miktarının artmasına bağlı olarak da dentin tabakası dekalsine olur. Günlük diyet ile alınan sukroz da benzer şekilde davranır ve ağızda dekstrana parçalanarak plaklara yapışır ve dekstran molekülü de laktik asit ve pürivik asite parçalanarak ağız ortamının asiditesini arttırır. Çürük inhibisyonu sağlayan ajanlar dental kompozitlerden yavaş ve az miktarlarda salınım yapan florürlerdir [152]. Florür iyonları dişin remineralizasyonunu aktive ederek çürük oluşumunu engeller.

3.3.5.3 Renklendirici/ İnceltici Ajanlar

Renklendirici veya inceltici ajanlar dental kompozitlere %1 veya daha az miktarda ilave edilirler. Bu tip bielsikler genelde radyoopak özellikte olurlar. Örneğin radyoopak baryum, stronsiyum veya zirkonyum cam gibi yapılar dental kompozite radyoopak özellik kazandırmak üzere tek tek veya karışım olarak eklenebilirler [152].

3.3.5.4 Termokromik Boyalar

Estetik beklentiler nedeniyle diş rengine benzer restoratif malzemelerin üretimi giderek önem kazanmaktadır. Buna karşın bu malzemeler diş hekimi tarafından sağlıklı diş dokusundan ayırt edilememesi sebebiyle ikincil klinik uygulamalarda sağlıklı diş dokusu da zarar görebilmektedir. Yaşanan bu sorunları elimine edebilmek için restoratif malzemelerin formülasyonlarına tercihen termokromik boyalar eklenir. Böylece restoratif mal-

zeme doğal diş dokusundan kolaylıkla ayırt edilebilmektedir. Termokromik boya ların estetik beklentiyi karşılamak amacıyla oda sıcaklığında ve vücut sıcaklığı olan 37°C’de renksiz olması, buna karşın sıcakta ve tercihen soğukta kırmızı, mavi veya siyah renkte renklenmesi istenir. Böyle kompozit malzeme hekim tarafından kolaylıkla sağlıklı diş dokusundan ayırt edilebilir. Ağırlıkça %0.1-0.5 oranında fenil-metanlar, 3,3’-dimetoksi-floran, 3-kloro-6-fenilamino-floran, 3-dietilamino-6-metil-7-klorofuran, 3-dietil-7,8-benzofloran, 3,3’,3’-tris(p-di-metilaminofenil)fitalit, 3,3’-bis(p-dimetil-aminofenil)-7-fenilaminofloran ve 3-dietil-amino-6-metil-7-fenilamino-floran gibi floranlar ve kumarinler ile bunların karışımları dental kompozitlerde termokromik boyalar olarak kullanılmaktadır [205].

3.4 Dental Dolgu Malzemelerinin Avantaj ve Dezavantajları

Günümüzde zarar görmüş dişlerin onarımı ve tedavisi için çeşitli dolgu malzemeleri bulunmaktadır. Genel olarak bu dolgu malzemeleri metalik, seramik, siman ve kompozit olmak üzere 4 grup altında incelenir. Tüm bu malzemelerin belirli avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. En eski dolgu malzemelerinden biri olan amalgam metalik malzemeler sınıfına dahil olup, düşük üretim maliyeti, yüksek dayanıklılık ve kararlılık gibi avantajlara sahiptir [206]. Buna karşın tüm metalik dolgu malzemelerinin; doğal diş yapısına benzememe ve metalik renginin estetik olmaması gibi ortak dezavantajları bulunmaktadır. Bunun yanı sıra amalgam dolgular dentin ve mine dokuları ile kimyasal bağ yapabilme kapasitesine sahip olmadığından çatlak oluşumları meydana gelmektedir. Dahası amalgam dolgularda bulunan civa malzemedan salınarak toksik etkiye sebep olmaktadır. Bu sebeple bu malzemelerin yerine diğer alternatif dolgu malzemeleri kullanılarak alerjik reaksiyonlar ve ikincil çürük oluşumu gibi istenmeyen sağlık sorunlarının önüne geçilmesi mümkün olabilmektedir [207].

Metalik dolgu malzemelerine alternatif olarak kullanılan dental seramikler, sahip oldukları düşük elektrik ve termal iletkenlik, yüksek biyouyumluluk ve şüphesiz estetik olarak en önemli özelliği teşkil eden doğal diş yapısına büyük oranda benzerlik gösterme gibi çeşitli özelliklere sahiptirler. Dental dolgu malzemelerinin seramik grubu kendi içerisinde silika, alumina, zirkonya ve kalsiyum fosfat seramikleri olarak ayrılmaktadır. Bioglass gibi bazı seramik grupları çevredeki canlı dokularla kimyasal bağ oluşturma

yeteneğine bağı olarak biyoaktif özellik göstermektedirler. Buna karşın bu gruba dahil olan malzemelerin temel dezavantajları sahip oldukları kırılma ve gevreklik nedeniyle yüksek yük taşıma bölgelerinde uygulanabilir olmamalarıdır [208].

Dental simanlar temel olarak çinko veya silikat oksit ile fosforik asit, akrilik asit veya öjenol yapılarından oluşmaktadır. Bu malzemelerin en önemli dezavantajı ise bulunduğu çevreden yüksek oranda su adsorpsiyonu yapmalarıdır [209].

Rezin esaslı dental kompozitler ise daha önce de bahsedildiği üzere organik yapı, destekleyici faz ve başlatıcı sistemi olmak üzere üç ana yapıdan oluşan ve dental dolgu malzemeleri alanında en çok çalışma yapılan malzeme grubudur. Amalgam ve diğer dolgu malzemelerine kıyasla rezin esaslı dolgu malzemelerinin bu kadar popüler hale gelmesini sağlayan başlıca avantajlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Estetikler.
2. Diş yapısından kolaylıkla çıkmazlar (düşük genişleme gösterirler, düzgün derinlik profili ve mekanik uzaklaştırma gerekli değildir).
3. Dişin restorasyon için hazırlanması diğer yöntemlere kıyasla daha kolaydır.
4. Düşük termal iletkenliğe sahip olmalarından dolayı yalıtıcıdır.
5. Evrensel olarak kullanılırlar.
6. Diş yapısına kimyasal olarak bağlanabilmelerinin bir sonucu olarak; göreceli olarak düşük mikrosızıntı, minimum arayüzey renklenmesi ve restorasyon yapılan dişin mukavemetinin artırılması gibi özellikler sergilerler.
7. Kolaylıkla değiştirilebilirler.

Rezin esaslı kompozit restorasyonların en önemli dezavantajları ise kompozit yapısında meydana gelebilen boşluklar ve uygulama prosedürü ile yakından ilişkili olup başlıca dezavantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Kompozit yapısında boşluk meydana gelebilir. Oluşabilecek boşlukların temel sebebi köke yakın yüzeylerde kompozitin büzülme kuvvetlerinin, polimerizasyonun önce başladığı dentin yüzeyine yakın olan büzülme kuvvetlerine kıyasla daha fazla olmasıdır. Boşluk oluşumu ayrıca klinisyen tarafından kompozitin düzgün bir şekilde yerleştirilememesinden de kaynaklanabilmektedir.

2. Amalgam restorasyonlar ile kıyaslandığında kompozit restorasyonların uygulaması daha zordur, daha fazla zaman alır ve ekonomik olarak daha pahalıdır.
3. Kullanılan restorasyon tekniği oldukça önemlidir.
4. Oklüzal gerilimin daha yoğun olduğu bölgelerde daha fazla aşınabilirler [210], [211].

KOMPOZİT RESTORASYONLARDA BAŞARISIZLIK NEDENLERİ

1950'lerden günümüze dental dolgu amaçlı kullanılan rezin esaslı kompozit malzemelerde büyük gelişmeler yaşanmıştır. Bu gelişmelere bağlı olarak, kompozit yapıda yer alan organik matriks, destekleyici faz, bağlayıcı ajanlar ve polimerizasyon için kullanılan ışık kaynaklarının büyük ölçüde geliştirilmesine bağlı olarak, I. Sınıf ve II. Sınıf restorasyonlarda amalgam esaslı dolgular yerine dental kompozitlerin tercih edilmesi mümkün olmuştur. Buna karşın uzun dönemde klinik değerlendirmelere bağlı olarak restoratif malzemenin yapısı, hekim tarafından restoratif malzemenin uygulama süreci ve hastanın diş yapısının özelliklerine bağlı olarak, restorasyonlarda çeşitli başarısızlıklar meydana gelmekte ve restorasyon bölgesine ikinci bir uygulama yapılması kaçınılmaz olmaktadır. Bu nedenle restorasyonların başarısız olmasına sebep olan faktörlerin anlaşılması, uzun süre kararlılık gösteren restoratif malzemelerin üretilebilmesi için büyük bir önem teşkil etmektedir.

4.1 Polimerizasyon Büzülmesi

Kompozit rezinlerin en önemli başarısızlık nedenleri polimerizasyon reaksiyonları sırasında meydana gelen hacim büzülmeleleridir. Bu büzülmeleler; kenar sızıntılarına, kenar renklemelerine ve ikincil çürük oluşumlarına sebebiyet vererek, restorasyonların başarısız olmasına sebep olurlar. Kompozitlerin polimerizasyonu pre-jel ve post-jel olmak üzere iki faz altında incelenebilir. Pre-jel fazında, reaktif gruplar iç ve ara yüzey gerilimleri oluşturmadan, tekrar düzenlenebilmek ve hacim büzülmesi oluşturmamak için yeterli mobiliteye sahiptir. Jelleşme aşamasından sonra yani post-jel fazında ise semi-rijid polimerik ağ yapılarının oluşumu plastik deformasyonu önlemektedir. Sistem

sıvı olduğu sürece polimerik ağ yapıları kolaylıkla deforme olur. Monomer dönüşüm yüzdesi %10-20 değerlerine ulaştığında polimerik ağ yapısı jel oluşturabilecek kapasiteye sahip olur. Bunun bir sonucu olarak, restorasyon/dış arayüzeyinde ve dış yapısında elastik modülüsün artmasıyla ilişkili olan polimerizasyon büzülmesi, malzeme içerisinde gerilim oluşmasına sebep olur. Jel noktası geçildiğinde polimerizasyon büzülmesi, polimerik ağ yapı üzerinde ve bağlanma bölgesinde gerinim oluşturur. Polimerizasyon büzülmesini etkileyen faktörler; kavite geometrisi, uygulama tekniği ve malzemenin karakteristik özellikleri olarak sıralanabilir [212], [213], [214].

4.1.1 Kavite Geometrisinin Polimerizasyon Büzülmesi Üzerine Etkisi

4.1.1.1 Konfigürasyon Faktörü (C-Faktör)

Polimerizasyon büzülmesinin etkisi hakkında klinik değerlendirmelerden en önemlisi C-faktörüdür. Tüm polimerizasyon işlemi süresince rezin kompozitin plastik deformasyonu veya akma durumu, oluşan büzülme sistemlerini baskılayabilir. Tersinmez plastik deformasyon polimerizasyon reaksiyonlarının ilk aşamalarında ve büzülme gerilimleri, restoratif rezinin elastik limitini aştığı durumlarda meydana gelir. Reaksiyon süresince sertliğin (rijitliğin) artmasına bağlı olarak, büzülme ve akma dereceli olarak düşer. Konfigürasyon faktörü restorasyonun bağlandığı yüzeylerin, serbest yüzeylere oranı olarak tanımlanmaktadır [213], [214], [215].

$$C - \text{faktör} = \frac{\text{Bağ yapmış yüzeylerin sayısı}}{\text{Bağ yapmamış yüzeylerin sayısı}} \quad (4.1)$$

Bağ yapmış yüzeylerin sayısı: Akmanın olmadığı yüzeyler

Bağ yapmamış yüzeylerin sayısı: Akmanın olduğu yüzeyler

Bağ yapan yüzey sayısı arttıkça, C-faktörü artar. Buna bağlı olarak da adhezif bağlanma üzerindeki büzülme gerilimleri artar. Konfigürasyon faktörü 1.0'in altındaysa büzülme gerilimleri azalır, 3.0'ün üzerinde gerilim değerleri hızla artar [213]. Şekil 4.1'de bağlanma yüzeyi ve kavite arasındaki ilişki şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4. 1 I.,II., III., IV. ve V. Sınıf restorasyonların C-Faktörü

4.1.1.2 Kavite Boyutu

Polimerizasyon büzülmesi üzerine diğer bir etki kavitenin genişliği ve derinliğidir. Kavite ne kadar dar ve yüzeysel ise başka bir deyişle uygulanan rezin hacmi ne kadar az ise büzülme o kadar az olur. Düşük sertlikte tabakaların kullanılmasıyla malzeme ve malzeme-diş arayüzeyinde oluşan gerilim önemli derecede düşürülebilir. Sonsuz elemanlar analiziyle yapılan bir çalışmada, diş/restorasyon arayüzeyine 40 µm kalınlığında 5 GPa elastik modülüs değerine sahip bir malzeme uygulamanın, bu malzemenin uygulanmadığı şartlara kıyasla, kayma gerilimini %10 oranında düşürdüğünü göstermiştir. Kalınlığın 80 µm'ye çıkarılmasıyla ise kayma gerilimi %38 oranında düşürülebilmektedir [212]. Bu şekilde cam iyonomer siman gibi kavite taban maddeleri kullanımı, kavite derinliğini azaltarak büzülme olumlu yönde etkilemektedir. Restorasyonun boyutu, tek parça halinde yerleştirme tekniği (bulk tekniği) uygulandığında daha da önemli hale gelmektedir [216].

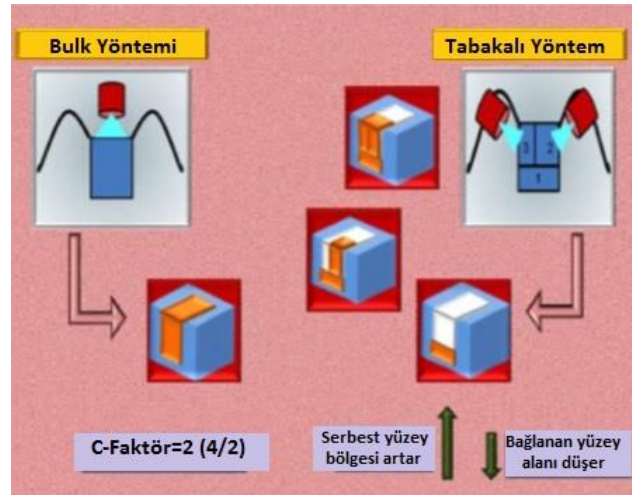
4.1.2 Uygulama Tekniğinin Polimerizasyon Büzülmesi Üzerine Etkisi

Rezinin kaviteye nasıl yerleştirildiği ve kullanılan kütleme yöntemi gibi uygulama teknikleri de rezin esaslı kompozit malzemelerin büzülme gerilimleri üzerinde oldukça etkilidir.

4.1.2.1 Tabakalı Yerleştirme Tekniğinin Etkisi

Restorasyon malzemesinin tabakalı olarak kürlenmesi polimerizasyon büzülmesinden kaynaklanan marjinal adaptasyonu geliştirir, boşluk oluşumunu engeller, marjinal

sızıntıları düşürür ve daha başarılı restorasyonların gerçekleştirilebilmesini mümkün kılar. Tabakalı yerleştirme aynı zamanda C-faktörünü minimize ederek polimerizasyon gerilimlerinin etkin bir şekilde düşürülmesine olanak tanımaktadır. Tabakalı yerleştirme tekniği rezinin bağlanacağı yüzey sayısını arttırarak daha fazla serbest yüzey bölgesi oluşturur ve bunun sonucu olarak derin kavite bölgelerinde uygun polimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleştirilebilmesine olanak tanır (Şekil 4.2). Bu yöntemde rezinler kaviteye küçük parçalar halinde yerleştirilir ve parçalar birbirinden bağımsız olarak polimerize olurlar. Restorasyonda kullanılan toplam rezinin hacmine oranla daha az hacimli olan bu parçaların polimerizasyon büzülmeleri de teorik olarak daha az olur. Büzülme vektörlerini kontrol altında tutmak için önerilen bu yöntemlerde her bir parçanın büzülmesi sonraki parça tarafından kompanse edilir ve büzülme önemli ölçüde azalır. Buna karşın rezin esaslı kompozitlerin tabakalı olarak yerleştirme yönteminin gerilim etkisini azaltıp azaltmadığına yönelik çeşitli soru işaretleri vardır. Tabakalı yerleştirme mikrosızıntıları kısmen önlemesine karşın kenar uyumunu tam anlamıyla sağlayamamaktadır. Tabakalı yerleştirme tekniğine yönelik karşıt görüşlerden biri tüm tabakalar göz önüne alındığında, gerilimin sadece tek bir tabakada düşürülebildiği ve restore edilen diş yapısında deformasyona sebep olduğu yönündedir. Ayrıca bu yöntemin bulk yerleştirme tekniğine kıyasla daha fazla büzülme gerilimlerine sebep olduğu yönünde çeşitli görüşler de bulunmaktadır. Tabakalı yerleştirme tekniği, kenar uyumunu, sadece mine bölgesine uygulandığında arttırmakta olup, dentin üzerinde yapılan restorasyonlarda başarısız olmaktadır [217].



Şekil 4. 2 Resin esaslı kompozitlerin, yığın (bulk) ve tabakalı yerleştirme tekniği ve C-faktörü ile ilişkisi [217]

4.1.2.2 Kürlenme Tekniğinin Etkisi

Kimyasal olarak kürlenmiş dental kompozitler, ışıkla kürlenmiş kompozitlere kıyasla daha iyi kenar uyumu sergilerler ve mikrosızıntı problemleri de daha düşüktür. Bu sistemlerin polimerizasyon hızlarının ve porozitelerinin farklı olmasına bağlı olarak, geliştirdikleri polimerizasyon büzülme gerilimleri de farklıdır. Kimyasal ve ışıkla kürlenmiş kompozitlerin iç gerilimlerinin büyüklüğü arasındaki temel fark, ışıkla kürlenmiş kompozitlerin, kimyasal olarak kürlenmiş kompozitlere kıyasla daha hızlı polimerleşmesinden kaynaklanmaktadır. Polimerizasyon hızının daha yavaş olması, restorasyonun kavite duvarına daha iyi adapte olmasını sağlar. Daha hızlı polimerizasyonun hızı, rezin kompozitin akma kapasitesini de etkiler. Işık ile kürlenmiş kompozitler, sadece bir anlığına jel fazında bulunduğu için yeterli zamana sahip değildirler [213].

Genellikle kimyasal olarak kürlenmiş kompozitlerde görülen porozite, karıştırma işleminin bir sonucu olarak ortaya çıkar ve büzülme gerilimi gelişimini azaltır. Bu durum kompozit yapısında bulunan porların bir sonucu olarak serbest yüzey oranının artması ve polimerizasyon reaksiyonları sırasında oksijenin inhibe edici özelliklerinin geçersiz kalmasından kaynaklanabilmektedir. Buna karşın porozite, kompozitin mekanik özelliklerinin bozulmasına sebep olduğundan daha ileri problemleri ortaya çıkarabilmektedir [213].

4.1.2.3 Işık Cihazlarının Etkisi

Bir kompozit restorasyonun kullanım süresi; monomer dönüşüm yüzdesi, polimerizasyon için kullanılan ışığın şiddeti ve uygulama süresi gibi faktörlere bağlıdır. Görünür ışık ile polimerize olan kompozit sistemlerinde, 450-500 nm dalga boyundaki mavi renkteki ışığı absorbe eden başlatıcı sistemleri kullanılmaktadır. Bu kapsamda en çok tercih edilen başlatıcı olan kamforkinon, ışığın etkisiyle harekete geçmekte ve serbest radikaller oluşturmaktadır. Polimerizasyonun başarısı için kamforkinon moleküllerinin tamamının ışığı yeterli güçte absorbe etmesi gereklidir. Bu başarı ise; ışık cihazının gücü, ışığın uygulanma süresi, ışık cihazı ile kompozit rezin arasındaki mesafe, kompozit rezinin rengi ve uygulama kalınlığı gibi birçok etkene bağlıdır. Geleneksel olarak kullanılan ışık cihazları için temel olarak iki önemli faktör vardır. İlki, ışığın gücüdür

ki, daha güçlü ışık daha fazla molekülün etkilenmesi demektir. İkincisi ise, ışığın uygulanma süresidir. Işığın gücü; birim alana düşen enerji miktarıyla ölçülür. “Soft-start” veya eğimli kürleme tekniği, rezin esaslı kompozitlerin kürleme hızını düşürerek, malzemenin pre-jel fazına geçmeden önce daha akışkan olmasını sağlayarak büzülme gerilimlerini baskılar. Bu amaçla tasarlanmış ışık cihazları daha düşük şiddette olup (400 mW/cm^2), 10 sn süre ile uygulanır ve daha sonra ışık şiddeti aniden veya kademeli olarak 800 mW/cm^2 veya daha yüksek değerlere yükseltilir. Resin kompozitlerin hızlı polimerizasyon reaksiyonları, akışkanlıklarının daha düşük olması sebebiyle daha fazla gerilim oluşturur. Buna karşın soft-start kürleme yöntemi resinin akışkanlığına izin vererek dentin-resin tutunmasını geliştirir. Teoride bunun mümkün olduğu düşünülse de klinik olarak bu görüşü destekleyen yeterli bir çalışma bulunmamaktadır [217]. Bu yöntem ile hedeflenen daha kısa sürede daha fazla polimerizasyon ile resinin fiziksel ve biyolojik üstünlüklerinin arttırılmak istenmesidir [216]. Kürleme yöntemi olarak önerilen diğer bir yöntem “ertelemeli atış” yöntemidir. Lim vd. [218] tarafından bu kapsamda yapılan bir çalışmada, başlangıçta düşük malzemeye 2 sn süreyle düşük şiddette (290 mW/cm^2) ışık uygulanmış ve 5 dk beklemenin ardından, 60 sn boyunca 330 mW/cm^2 şiddette ışık uygulanarak polimerizasyon gerçekleştirilmiş ve bu tekniğin gerilim oluşumunu önemli derecede düşürdüğü belirlenmiştir. Bu amaçla geliştirilmiş bir ışık cihazı olan Turbo Top Light, 40 saniyelik uygulama süresi içinde, polimerizasyona düşük enerji yoğunluğu (100 mW/cm^2) ile başlayıp, bir süre sonra (10 saniye), geleneksel olarak kullanılan ışık cihazlarının enerji yoğunluğuna (500 mW/cm^2) ulaşabilmektedir. Bu cihazın gelişiminden beklenen ise, sertleşme süresinin uzatılmasıyla kompozit resin içinde oluşan gerilimlerin azaltılmasıdır. Her iki cihaz da farklı çalışma prensiplerine sahip olsalar da, temel olarak daha iyi kompozit restorasyonların hazırlanabilmesi için geliştirilmişlerdir [216].

4.1.3 Restoratif Malzeme Yapısının Polimerizasyon Büzülmesi Üzerine Etkisi

Günümüzde kompozit malzemeler ağız ortamında gerekli mukavemet ve kararlılık gibi temel özellikleri büyük oranda karşılamaktadır [219]. Resin matriksinin kimyasal yapısı, malzemenin büzülme gerilimi ve elastik modülü gibi değerlerini belirlediğinden, dental kompozitlerin hacim büzülmesi gibi özellikleri üzerinde önemli rol oynamaktadır. Örneğin, yüksek molekül ağırlıklı monomerler içeren resin bileşimleri, düşük molekül

ağırlıklı monomerik sistemler içeren kompozitlere kıyasla daha düşük hacim büzülmesi sergilemektedir. Dahası monomerin fonksiyonelliği, moleküler yapısı ve boyutu da büzülme miktarı ile monomer viskozitesi üzerinde doğrudan etkilidir. Resin kompozitlerin sert bileşenleri olan inorganik destekleyici faz sistemleri de artan miktarlarına bağlı olarak kompozitin elastik modülü değerini arttırmaktadır. Yüksek elastisite modülüne sahip kompozitler genellikle polimerizasyon sırasında daha yüksek polimerizasyon gerilimleri oluşturmaktadır. Burdan da anlaşılacağı üzere artan destekleyici faz miktarı bile ortaya çıkan gerilimin artmasında kaçınılmaz olmaktadır. Öte yandan resin matriks, inorganik faza kıyasla daha düşük elastik modülü değerine sahip olmasına karşın polimerize olduğunda büzülür. Bu sebeple polimer matriks/destekleyici faz oranı gerilim-gerinim üzerinde baskın etkiye sahiptir [220]. Restorasyon bölgesine dentin adheziflerin uygulanması, kavite duvarları ile resin arasında elastisite modülünü düşürerek yapay elastik bir duvar oluşturulmasını ve böylece bu duvarın matriks kaynaklı büzülme gerilimlerinin azaltılmasını sağlar [216].

Polimerik ağ içerisindeki monomer moleküllerinin reaksiyonları ile moleküller biraraya toplandığından kütleli büzülme meydana gelmektedir. Bu sebeple vinilsiklopropanlar, spiroortokarbonatlar veya siloranlar gibi büzülme göstermeyen halka açılma monomerlerinin organik matriks yapısı olarak kullanılması, polimerizasyon reaksiyonu sırasında meydana gelen büzülme gerilimlerinin önlenerek hacim büzülmesi gibi istenmeyen koşulların klinik olarak önlenmesini sağlayabilmektedir.

4.2 Kenar Uyumsuzluğu

Restorasyonların kenar uyumu, diş-restorasyon sınırındaki bütünlüğün tam olarak sağlanmasıyla elde edilir ve restorasyonun klinik ömrünü etkileyen önemli bir faktördür. Resin esaslı kompozit restorasyonların değiştirilme nedenleri arasında ilk sıralarda, kenar uyumunun bozulması gelmektedir. Kenar uyumu, kompozitlerde oluşan polimerizasyon büzülmesinden olumsuz yönde etkilenir. Bunun sonucu olarak, kavite duvarı ile resin arasında bir boşluk oluşur ve kenar sızıntısı meydana gelir. Yüzey yapısının değerlendirilmesinde, restorasyon yüzeyinin çevre mine dokusu ile benzer özelliklere sahip olup olmadığı incelenir. Restorasyonun düzgün ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olması, plak oluşumunu engelleyerek ikincil çürük gelişim olasılığını azaltmaktadır.

Kullanılan restoratif materyalin fiziksel özellikleri ile uygulanan bitirme ve parlatma yöntemine bağlı olarak, zaman içinde restorasyonların yüzey yapısında bir takım bozulmalar meydana gelebilir. Kenar uyumsuzluğunun giderilmesini konu alan araştırmalarda, kullanılan bağlayıcı ajanların, rezin tipinin ve uygulama tekniklerinin kenar uyumu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Uygulama tekniklerinin kenar uyumu üzerindeki etkilerini inceleyen çalışmalarda, kitle şeklinde (bulk) ve tabakalı yerleştirme (lamine) yöntemleri karşılaştırılmış, dış-restorasyon kenar uyumunun tabakalı yerleştirme (lamine) yönteminde daha iyi bir şekilde elde edildiği gösterilmiştir [216].

4.3 Mikrosızıntı

Ticari olarak mevcut kompozit sistemlerin çoğu metakrilat yapısında organik matriks bileşenlerine sahiptir. Metakrilat esaslı kompozitlerin serbest radikal polimerizasyonuna bağlı olarak, polimerizasyon reaksiyonları sırasında monomerler birbirine daha fazla yakınlaşır ve bunun sonucu olarak kompozit yapıda hacim büzülmesi meydana gelir. %2-%5 arasında değişen hacim büzülmesi, dış ve restorasyon bölgesi arayüzeyinde çeşitli gerilimlerin gelişmesine sebep olur. Polimerizasyon büzülme geriliminin kuvvetinin artmasına bağlı olarak restorasyonun dış bölgesinden ayrılması gibi çeşitli sorunlar ortaya çıkabilir. Restorasyonun dış bölgesinden ayrılmasıyla açılan boşluklarda kenar sızıntıları (mikrosızıntı) meydana gelir [221]. Kenar sızıntısı; kavite duvarı ile uygulanan restoratif malzeme arasında yer alan boşluklardan, bakterilerin, sıvıların veya çeşitli moleküllerin geçişi olarak tanımlanmaktadır. Mikrosızıntı problemleri hipersensitivite, ikincil çürük oluşumları ve pulpa enflemasyonu gibi çeşitli sağlık sorunlarına sebep olabilmektedir [222], [223]. Literatürde polimerizasyon büzülmesinin restoratif malzemenin klinik performansını düşürdüğüne dair klinik veriler bulunmamasına karşın, laboratuvar şartlarında elde edilen veriler bu düşünceyi desteklemektedir [224]. Dentinin mineye kıyasla daha az inorganik mineral ve daha fazla nem içermesine bağlı olarak bu bölgede daha yüksek oranda mikrosızıntı problemleri yaşanmaktadır [221], [222], [223].

Polimerizasyon büzülmesinin minimuma indirilmesi amacıyla çeşitli restorasyon teknikleri ileri sürülmüştür. Bu tekniklerden biri dış yüzeyi ve rezin kompozit arasında doğrusal bir ara yüzey oluşturarak gerilimin homojen olarak dağıtılmasını sağlamaktır.

Diğer bir yaklaşım ise başlangıçta düşük şiddette ışık uygulayarak polimerizasyon hızını yavaşlatmak suretiyle, polimerizasyon sırasında deformasyon oluşumuna izin vermek ve bunun sonucunda sertleşen kompozit yapısında meydana gelen eğme kuvvetlerini düşürmektir. Diğer bir yaklaşım büzülme gerilimini düşürmek ve homojen olarak dağıtmak amacıyla kompoziti tüm restorasyona bir kerede değil, tabaka tabaka uygulayarak diş ve restoratif malzeme arasında meydana gelebilecek boşlukları engellemektir [213]. Klinik uygulama sürecinde yapılacak işlemlerin yanı sıra polimerizasyon büzülmesi probleminin üstesinden gelmek üzere önerilen diğer yaklaşımlar, kompozit malzemenin modifiye edilmesini kapsamaktadır. Destekleyici faz miktarının artırılması, monomer yapısındaki reaktif grup sayısının artırılması ve polimerizasyon büzülmesi değerlerinin oldukça düşük olduğu bilinen halka açılma monomerlerinin kullanılması, hacim büzülmesi gerilimlerini düşürmek amacıyla önerilen alternatifleri teşkil etmektedir [224].

Polimerizasyon büzülmesi ile ilgili problemlerin üstesinden gelmek için 3M ESPE tarafından bir halka açılma monomeri olan Siloran esaslı restoratif dolgu malzemeleri geliştirilmiştir. Bu malzemelerin metakrilat esaslı kompozitlere kıyasla hem biyoyumluluklarının hem de marjinal adaptasyonlarının daha iyi olduğu ve daha düşük oranda mikrosızıntı problemleri oluşturduğu belirlenmiştir. Arşimed metodu kullanılarak belirlenen hacim büzülmesi değerlerinin %0.99 olduğu gözlenmiştir [221], [224].

Sonuç olarak ideal bir dolgu materyalinin taşınması gereken özellikleri incelediğimizde; ana unsurların materyal toksisitesi ve diş dokularına uyumunun mükemmel olması, yani iyi bir bağlanma ile mikrosızıntının tamamen önlenmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Dolgu yapımı sonrası oluşan ikincil çürükler, kenar kırılmaları, kenar renklenmeleri ile hassasiyetler gibi dolgunun yenilenmesini gerektiren durumlar ve pulpal hasarlardan hep mikrosızıntı sorumlu tutulmaktadır [216].

4.4 Su Adsorpsiyonu ve Çözünürlük

Diş hekimliğinde çevresel faktörler göz önüne alındığında, restorasyon amaçlı olarak kullanılan akrilik rezinlerin kullanım süresini klinik olarak tahmin edebilmek oldukça zordur. Akrilik rezinlerin temel özelliklerinden biri olan su adsorpsiyonu ve salımı, boyutsal olarak kararsızlıklara sebep olmaktadır. Bu kararsızlık sonucu malzeme

yapısında oluşan iç gerilimler öncelikle çatlak oluşumuna ve ilerleyen zamanlarda da kırılmalara sebebiyet vermektedir. Suyun polimer zincirleri ile etkileşimine bağlı olarak; yapının tersinir bir şekilde gevşemesi veya plastikleşmesi, zincirler arası zayıf bağlarda tersinir olarak çözünme veya kopma ve polimer matriks yapısında tersinmez bozulma gibi bazı durumlar söz konusu olabilmektedir. Bu sebeple su adsorpsiyonu ve çözünürlük restoratif malzemenin kararlılığını etkileyen kritik problemler arasında yer almaktadır [225], [226].

Rezin esaslı kompozit malzemelerin su adsorpsiyonu, organik matriks ve destekleyici faz arayüzündeki bağları kırarak, kompozitin mekanik özelliklerinin de zayıflamasına sebebiyet vermektedir. Kompozitlerdeki su emilimine rezindeki hidrofilik gruplar sebep olur ve her bir kompozit için değişen su emilim derecesi rezinin yapısına bağlıdır. Su molekülleri malzemenin makromolekülleri arasında yayılarak bu molekülleri ayrılmaya zorlar. Bu davranış malzemenin boyutsal davranışını ve kararlılığını etkiler. Bu sebeple kompozit malzemedeki su adsorpsiyonunun ve çözünürlüğün minimum değerlerde olması gerekmektedir. Genellikle düşük miktarda destekleyici faz içeren kompozit materyallerin su emilimi daha yüksektir. Ayrıca restoratif malzemedeki yer alan destekleyici faz sistemlerinin yapısı ve partikül büyüklüğü de kompozitin su adsorpsiyonunu ve çözünürlüğünü etkilemektedir. Yapılan bir çalışmada geleneksel ve hibrit kompozitlere kıyasla ağırlıkça daha fazla oranda destekleyici faz ve daha az polimerik bağlantı içeren nanofil kompozitlerin çözünürlük değerinin daha düşük olduğu belirlenmiştir. Buna karşın su adsorpsiyonu ile kompozit yapısında meydana gelen higroskopik genişlemenin, polimerizasyon büzülmesi ile oluşan gerilim faktörlerini elimine edebileceği de düşünülmektedir [213], [216], [226], [227].

Uluslararası standartlara göre (ISO 1567:1999.17) ışıkla veya kimyasal olarak kürlenen malzemelerin su adsorpsiyonu değerinin $32 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ değerini aşmaması gerekmektedir. Çözünme ise ışıkla kürlenen malzemeler için $1.6 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ ve kimyasal olarak kürlenen malzemeler için ise $8.0 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ 'ten fazla olmamalıdır [227].

Özetle; kompozit materyallerde, destekleyici faz miktarı arttıkça su adsorpsiyonu ve çözünürlük azalmaktadır. Su adsorpsiyonu; boyutsal kararsızlığa, renklenmeye ve restorasyonun kenarlarında kırılmalara sebep olmaktadır. Emilim ve çözünürlük, kenar bütünlüğünün, yüzey özelliklerinin ve estetiğin bozulmasına sebep olduğundan,

restorasyon başarısızlıkla sonuçlanmaktadır. Restoratif malzemelerin çözünürlüğü, malzemenin biyouyumluluğu ile yakından ilişkilidir.

4.5 Yüzey Pürüzlülüğü

Restorasyon yapılan bölgeden ve kaviteden bağımsız olarak, restoratif malzemenin yüzey pürüzlülüğü ve parlatılabilirliği klinik olarak oldukça önemli olup, restorasyonun estetik özellikleri ve kullanım ömrü ile yakından ilişkilidir. Restoratif diş hekimliğinde kompozit restorasyonların bitirme ve parlatma işlemleri zorunlu aşamalardır. Restoratif malzemelerin estetik özellikleri ve kullanım ömrü yüzey işlemlerinin kalitesine bağlı olup, zayıf parlatma ve bitirme teknikleri; renklenme, plak oluşumu, diş eti hassasiyeti ve ikincil çürük oluşumu gibi klinik problemlere sebebiyet verebilir. Restorasyonun uygun bir şekilde bitirilmesi sadece estetik açıdan değil, plak oluşumu gibi problemlerin önüne geçilebilmesi sebebi ile sağlık açısından da önemlidir. Bitirme işlemi, restorasyonun uygun anatomik şartları sağlayacak şekilde küçültülmesini nitelemektedir. Kompozit rezinlerin yüzey pürüzlülüğü; destekleyici fazın boyutu, sertliği ve miktarı ile belirlenir [228], [229], [230].

Yüzey pürüzlülüğünün artmasıyla plak oluşumunun arttığı ve pürüzlülüğün restorasyon üzerinde renklenmeye sebep olduğu bilinmektedir. *In vivo* çalışmalarda pürüzlülüğün 0.2 μm 'den fazla olduğu durumlarda plak oluşumunun meydana geldiği belirlenmiştir. Dahası artan yüzey pürüzlülüğü restoratif malzemenin aşınmasını da hızlandırmaktadır [231]. Tüm bunların yanı sıra kompozit rezinlerin en dış tabakasındaki oksijen inhibisyon bölgesinin (rezinden zengin tabaka) kaldırılması için de polisaj ve cila işlemlerinin yapılması gerekmektedir. Çünkü bilindiği gibi oksijen inhibisyon bölgesi vinil kompozitlerin polimerizasyonunu engellemektedir. Bu bölgede polimerize olmamış artık monomerler yapılan restorasyonda başarısızlığa neden olabilmektedir. İyi parlatılmış ve düzgün yüzeye sahip restorasyonlar daha estetik ve daha uzun ömürlü olmaktadır. Heterojen materyaller olan kompozitlerin yüzey pürüzsüzlüğü iç yapıları tarafından etkilenmektedir. Organik matriks ve destekleyici fazın, farklı sertlik derecelerine sahip olmaları aynı oranda cilalanmalarına engel olmaktadır. Restoratif materyallerin bitirme ve parlatma işlemleri için birçok bitirme aleti geliştirilmiştir. Bu aletler; tungsten karbür bitirme frezeleri, kauçuk frezeler, abraziv diskler (alüminyum oksit vs.), stripler ve cila

pastaları olarak sıralanabilir. Yapılan birçok çalışma rezin kompozit yüzeylerinin en pürüzsüz şekilde şeffaf polyster bant altında şekillendirildiğini göstermektedir. Şeffaf bandın dikkatlice yerleştirilmesine rağmen klinikteki uygulamalarda genellikle restorasyona tekrar form verilmesi gerekli olmaktadır. Bitirme ve cila işlemleri ile yüzeyden uzaklaştırılacak 250 µm 'lik tabakayla daha sert ve dayanıklı kompozit yüzeyler elde edilebilmektedir [143], [216].

4.6 Renklenme

Estetik restoratif dişhekimliğinde doğal diş görünümünü taklit edecek uygun materyalin seçimi, restorasyonların başarısı açısından çok önemlidir [232]. Kompozit rezinlerde renk değişikliği en sık karşılaşılan problemlerden biri olup, çeşitli nedenler sonucunda oluşabilmektedir. Rezinin kimyasal yapısından kaynaklanan renk değişiklikleri iç renklenme, uygulanmasından kaynaklanan renk değişiklikleri ise dış renklenme olarak adlandırılmaktadır. Dış renklenmede; rezinin kan ya da tükürük ile kontamine olması, yetersiz polimerizasyonu, uygulanan hatalı bitirme ve polisaj işlemleri, kötü ağız hijyeni, sigara ve diyet alışkanlıkları etkilidir. İnorganik doldurucu oranı, organik matriks yapısı ve destekleyici faz-organik matriks ara yüzey özellikleri ise iç renklenme üzerinde etkili olan faktörlerdir [233]. Makropartikül ve BisGMA miktarı fazla olan kompozitlerde, mikropartikül miktarı fazla olan kompozitlere kıyasla daha çok iç renklenmeye rastlanmaktadır. Ayrıca inorganik destekleyici fazın, organik matrikse oranla daha fazla olması da iç renklenmenin daha az olmasını sağlamaktadır [234]. İç renklenme daha çok materyalin kimyasal özelliklerine bağlı olduğundan dişhekimisi tarafından kontrol edilemez. Buna karşın dış renklenme; uygun adhezif sistemlerin kullanılması, doğru ağız hijyeni ve uygun yapılan bitirme ve polisaj işlemleri ile kontrol edilebilir. Bu nedenle başarılı bir restorasyon için yüzeyin mümkün olduğunca düzgün olması sağlanmalıdır [235].

4.7 Dental Kompozitlerin Geliştirilmesinde Dikkat Edilmesi Gereken Parametreler

Dental kompozitlerde yaşanan gelişmeler ve başarısızlık nedenleri göz önüne alındığında, restoratif amaçlı kullanılan kompozit yapıların gerekli mekanik özelliklerin yanı sıra fiziksel ve kimyasal pek çok özelliği karşıladığı açıkça görülmektedir [219]. Buna karşın kompozit dolgu malzemelerinden klinik olarak beklenen talepler giderek

artmaktadır. Klinik olarak hekim tarafından istenen yeterli performansa sahip kompozit dolgu malzemelerinin geliştirilmesi üzerine son yıllarda yapılan temel çalışmalar genel olarak:

- Polimerizasyon büzülmesinin azaltılarak, kenar uyumunun geliştirilmesi ve ikincil çürüklerin önlenmesi,
- Kompozit yapılara florür veya diğer antibakteriyel ajanların salımını sağlayan bileşenlerin yüklenerek ikincil çürük oluşumunun önlenmesi,
- Büzülme gerilimi ve antibakteriyel özellikleri sağlarken, mekanik özelliklerin korunması,
- Çeşitli biyoaktif ajanlarla biyouyumluluğun geliştirilmesi,
- Renk kararlılığı sağlama,
- Vücut sıvılarına karşı dirençli olması,

gibi özellikler üzerine yoğunlaşmaktadır [150], [152].

Klinik talepler göz önüne alınarak mevcut doktora tezinde; büzülme gerilimlerinin düşürülmesinin yanı sıra kompozitin mekanik, antibakteriyel ve biyolojik özelliklerinin geliştirilmesi üzerine çeşitli çalışmalar yürütülmüştür.

KOMPOZİT ESASLI TİCARİ DOLGU MALZEMELERİ

Günümüzde mevcut dental kompozitler, tüm ağız içerisinde kullanılacak yeterli mekanik özelliklere sahiptirler [143]. Buna karşın klinisyenler açısından kompozit restorasyonların uzun süreli kullanımına yönelik çeşitli endişeler bulunmaktadır. Klinik bulgulara göre yığın (bulk) yapısındaki kompozit restorasyonların 5-6 yıl gibi sürelerde ve temel olarak ikincil çürük oluşumu sebebiyle değiştirilmesi gerekmektedir [236]. Uzun süre kararlılık gösterebilen restorasyonlara duyulan ihtiyaç, rezin esaslı kompozit dolgu maddelerinin sürekli olarak geliştirilmesinin arkasında yatan temel sebebi oluşturmaktadır [177].

Dental kompozitler, polimerik ağ yapılarının oluşumu sırasında artan sertliğe (rijitliğe) bağlı olarak polimerizasyon sırasında hacim büzülmesi göstererek, diş ve restorasyon arayüzeyinde gerilim oluşumuna sebep olur. Oluşan bu gerilimin bir sonucu olarak da yeterli adhezyon sağlanmadığından restorasyon başarısız olmaktadır [237]. Son yıllarda düşük hacim büzülmesi sergilediği ileri sürülen çeşitli kompozit dolgu malzemeleri geliştirilerek ticari kullanım alanı bulmuştur. Bu malzemelerin bir kısmı organik matriks monomeri olarak BisGMA içermekte ve bu yapılara yüksek oranda destekleyici faz yüklemenin yanı sıra düşük molekül ağırlıklı seyrelticiler (diluentler) eklenmeden “düşük polimerizasyon büzülmesi” sergilemeleri mümkün olmaktadır. Diğer bir yaklaşım kompozit yapılarda metakrilatların dimerik asit türevi gibi yüksek molekül ağırlıklı monomerler kullanarak polimerizasyon büzülmesinin azaltılması yönündedir. Epoksi esaslı halka açılma monomerleri de büzülme gerilimlerini düşürmeleri sebebiyle alternatif monomer yapıları olarak kabul edilmektedir. Bu monomer sistemlerinin bir

üyesi olan siloran esaslı kompozitler, polimerizasyon büzülmesini verimli bir şekilde düşürebilmenin yanı sıra, polimerizasyon reaksiyonları oksijen varlığında inhibisyona uğramamaktadır [236].

Ferracane [143] tarafından mevcut ticari ürünler üzerine yapılan çalışmalarda farklı kompozit türleri incelenmiş ve yüksek mekanik özelliklerin, yüksek oranda destekleyici faz kullanımına bağlı olduğu ileri sürülmüştür. Bu kapsamda en dayanıklı, en sert ve en tok özelliklere sahip olan kompozit dolgu malzemelerinin, yüksek oranda destekleyici faz kullanılan sistemler olduğu belirlenmiştir. Genellikle porselen ve amalgama benzer eğme mukavemeti, kırılma tokluğu ve bükülme dayanımına sahip olan dental kompozitler, cam iyonomerlere kıyasla daha iyi özellikler sergilemektedirler. Cam iyonomerlerin elastik modülü amalgama kıyasla daha düşüktür ve dental kompozitlerde kullanıldığında bu malzemeler daha da düşük değerlere sahip olmaktadır. Bu nedenle de yüksek gerilim altında temas yüzeyinde deformasyonlar ve boyutsal değişiklikler oluşmakta ve bu da defekt oluşumunun ilerlemesi ile aşınmalara sebep olmaktadır.

Genel olarak laboratuvar şartlarında polimerizasyon büzülmesinin sıfırın altında olması beklenirken, klinik uygulamalarda ağız içi koşullarına bağlı olarak kompozitin su adsorpsiyonu yapması polimerizasyon büzülmesinin yüksek çıkmasına sebep olur. Mevcut rezin sistemleri tamamiyle hidrofobik değildir. Aşırı miktarda su adsorpsiyonu monomer formülasyonuna bağlıdır ve siloran esaslı sistemlerde su absorpsiyonu daha düşük miktarlardadır. Fakat self-adhezif olarak tasarlanan yeni formülasyonlar, mevcut rezinlere kıyasla daha hidrofilitirler. Dahası büzülme gerilimleri hacimce %0.5 ve %1 arasında olup makuldür ve bazı sistemler hali hazırda bu aralıkta bulunmaktadır. Mukavemet ve tokluk açısından değerlendirildiğinde mevcut ticari ürünler dental amalgamlar ve porselenler kadar iyi, fakat yüksek mukavemetli seramik sistemlerden ve döküm kaplamalardan daha zayıf mekanik özelliklere sahiptirler [176].

Klinik olarak kompozit dolgu malzemelerinden talep edilen mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkin bir şekilde karşılayabilmek için günümüzde mevcut olarak kullanılan malzemelerin özelliklerini analiz etmek kaçınılmaz bir gereklilik oluşturmaktadır. Böylece bu malzemelerin iyi özellikleri referans alınarak, yeni teknolojilerin kullanılmasıyla daha üstün özelliklere sahip kompozit dolgu malzemelerin üretilebilmesi mümkün olabilecektir.

5.1 Ticari Kompozit Dolgu Malzemeleri ve Özellikleri

Diş hekimleri tarafından en çok tercih edilen 11 adet ürünün kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri incelenerek, kullanılan organik matriks ve destekleyici faz sistemlerinin, kompozitlerin özellikleri üzerine olan etkisi analiz edilmiştir. Bu kapsamda incelenen 8 adet ürün ve üretici firmaları Çizelge 5.1’de yer almaktadır.

Çizelge 5. 1 Ticari kompozitler ve üretici firmaları

| Firma | Kompozit |
|---------------------------|------------------|
| 3M ESPE, Almanya | Filtek Z250 |
| 3M ESPE, Almanya | Filtek LS |
| 3M ESPE, Almanya | Filtek Suprem XT |
| Dentsplay, Almanya | Spectrum |
| Dentsplay, Almanya | Ceram X |
| Ivoclar Vivadent, İsviçre | Tetric EvoCeram |
| Ivoclar Vivadent, İsviçre | Heliomolar |
| VOCO, Almanya | Arabesk |
| VOCO, Almanya | Grandio |

Restorasyon amaçlı kullanılan; mikrohibrit, nanohibrit, mikrofil ve nanofil gibi farklı sınıflara ait ticari ürünlerin, destekleyici faz ve organik matriks yapılarına ait kimyasal bileşimleri Çizelge 5.2’de gösterilmiştir. Destekleyici faz sistemlerinin kimyasal bileşimi incelediğinde 10-5000 nm arasında değişen partikül boyutu aralığında çeşitli seramik esaslı malzemelerin ağırlıkça %60-87 oranında kompozit yapılara yüklendiği görülmektedir. Kullanılan destekleyici faz sistemleri genel olarak çeşitli silika türevleri olmakla birlikte, florür salımı esasına dayanarak tercih edilen antibakteriyel bileşikler ise YbF_3 ve oksiflorür esaslı yapılardan oluşmaktadır.

Çizelge 5.2’de yer alan ticari kompozitler genel olarak fotopolimerizasyon yöntemiyle kürlenmekte olup, organik matriks monomerleri genel olarak metakrilat esaslı yapılardır. Klinik uygulamalarda metakrilat esaslı kompozitlere alternatif olarak Filtek LS ürünüde siloran esaslı monomer sistemi ve Ceram X ürünüde ise ormoser esaslı monomerik sistemlerin kullanıldığı görülmektedir.

Farklı sınıflara ait ticari kompozitlerin mekanik özellikleri Çizelge 5.3’de, fiziksel ve kimyasal özellikleri ise Çizelge 5.4’te verilmiştir.

Çizelge 5. 2 Ticari kompozitlerin kimyasal bileşimi

| Kompozit | Tip | Destekleyici Faz (Ağırlıkça %) | Organik matriks (Ağırlıkça %) |
|------------------------|---------------------|--|--|
| Filtek Z250 [238] | Mikrohibrit | Silanlanmış silika/zirkonya kümeleri: %70–85 0.01-3.5 µm | UDMA: %5–10 BisEMA-6: %5–10 BisGMA: %1–5 TEGDMA: <%1-5 |
| TPH Spectrum [239] | Mikrohibrit | Ba-Al borosilikat cam (<1.0 µm), koloidal silika: %77 | BisGMA, BisEMA, TEGDMA |
| Arabesk [240] | Mikrohibrit | Cam Seramik (0.05-0.7 µm): %77 | BisGMA, UDMA, TEGDMA: %22 |
| Filtek LS [236] | Mikrohibrit Siloran | Silanlanmış kuvars (0.05-5.0 µm), YbF ₃ : %76 | 3,4-Epoksiklohegziletilsiklopolimetil siloksan; Bis-3,4-Epoksiklohegziletifenilmetilsilan |
| Grandio [172] | Nanohibrit | Küresel ergimiş silika (0.02–0.05 µm); %87 | BisGMA, TEGDMA: %12 |
| Tetric EvoCeram [241] | Nanohibrit | Pre-polimerize destekleyici faz; %17 Baryum camı; YbF ₃ ve küresel metal oksitler: %62.5 (40-3000 nm) | Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA: %19.7 |
| Ceram X [172] | Nanohibrit Ormoser | Ba-Al borosilikat cam (1.1–1.5 µm), metakrilat ile fonksiyonelleştirilmiş nano silika (10 nm): %76 | Metakrilat modifiye-polisiloksan, UDMA |
| Heliomolar [242] | Mikrofil | Nano silika, YbF ₃ (0.04–0.2 µm): %66.7 | BisGMA, UDMA, D ₃ MA |
| Filtek Suprem XT [243] | Nanofil | Nano silika (5-20 nm), zirkonya/silika nanokümleri (0.6-1.4 µm): %78.5 | BisGMA, BisEMA, UDMA, TEGDMA |

UDMA: Üretan dimetakrilat; BisEMA: Etoksi modifiye bisfenol A gliserolat dimetakrilat; BisGMA: Bisfenol A gliserolat dimetakrilat; TEGDMA: Trietilen glikol dimetakrilat; D₃MA: 1,10-dekandiol dimetakrilat

Illie ve Heckel [145], dental kompozitlerin mekanik özelliklerini belirlemek üzere yaptıkları çalışmalarda, farklı ticari kompozit ürünleri; eğme dayanımı ve modülü ile açılmal eğme dayanımı ve basma dayanımı özellikleri üzerine ölçümler yapmışlardır. Bu kapsamda ISO/DIN 4049:1998 standartlarına uygun olarak kompozitlerin eğme dayanımı

ve modülünü belirlemek üzere 3-noktalı eğme testi gerçekleştirmişlerdir. 2x2x16 mm iç boyutlara sahip çelik kalıp içerisine yerleştirdikleri örneği 40 s süreyle ışıkla kürleştirme fırını içerisine yerleştirmişlerdir. Kürlemenin ardından örnekleri 4000 grid zımpara kağıdı ile zımparalamışlar ve 37°C'de 24 saat süreyle distile su içerisinde bekletmişlerdir. Daha sonra destekler arasında 12 mm mesafe olan universal test cihazına alınan örneklere, deformasyon oluşana kadar 0.5 mm/dk hızla yük uygulamışlardır. Örneklerin basma dayanımlarını belirlemek için 8 mm yüksekliğinde ve 4 mm çapında silindirik teflon kalıp kullanmışlardır. 0.5 mm/dk hızla yük uygulayarak deformasyonun oluştuğu noktada örneklerin basma dayanımını belirlemişlerdir. Açısal eğme dayanımını belirlemek için ise 3 mm yüksekliğinde ve 6 mm genişliğinde silindirik teflon kalıp kullanmışlar ve 0.5 mm/dk hızla yük uygulayarak kompozitlerin açısal eğme dayanım değerlerini belirlemişlerdir. Illie ve Heckel'in çalışmalarından elde edilen mekanik ölçümler Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Illie vd. [244] yaptıkları diğer bir çalışmada ASTM E 399-83 standardına göre ticari dental kompozitlerin kırılma tokluğu değerlerini (Çizelge 5.3) incelemişlerdir. Bu çalışma kapsamında 16x2x2 mm boyutundaki örnekler, çelik kalıp ile ayrılmış ve poliasetat levhalar ile kaplı iki cam tam tabaka arasında restoratif malzemenin sıkıştırılması ve 40 sn süresince üstten ışıkla kürleştirilmesi ile hazırlanmıştır. Kürlenmiş örnekler kalıptan alınarak 1200/4000 grid silisyum karbür zımpara ile zımparalanmış ve 37°C'de 24 saat süreyle distile su içerisinde bekletilmiştir. Elmas kesici ile her bir örneğe tek ucundan 0.3 mm genişliğinde ve 1 mm derinliğinde çentik açılmıştır. Daha sonra örnekler üniversal test cihazına alınarak, deformasyon oluşana kadar 0.5 mm/dk hızla kuvvet uygulanarak, 3-noktalı eğme testi gerçekleştirilmiş ve kırılma tokluğu (K_{Ic}) aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır:

$$K_{Ic} = \frac{3(a/W)^{1/2} \left[1.99 - a/W \left(1 - \frac{a}{W} \right) \left(2.15 - \frac{3.93a}{W} + 2.7 \left(\frac{a}{W} \right)^2 \right) \right] PS}{2 \left(1 + \frac{2a}{W} \right) \left(1 - \frac{a}{W} \right)^{3/2} BW^{3/2}} \quad (5.1)$$

P: yük (N); B: örneğin yüksekliği (mm); W: örneğin genişliği (mm); a: çentik derinliği (mm); S: 12 mm

Hahnel vd. [245], DIN 50133 standartlarına göre dental kompozitlerin Vickers sertliklerini ölçmek amacıyla 19 mm çapında ve 2 mm yüksekliğinde örnekler

hazırlamıştır. Bu örneklere piramit şeklinde uç ile 60 s süresince 0.5 kg yük uygulayarak, aşağıda yer alan eşitlik yardımıyla örneklerin Vickers sertliğini hesaplamıştır:

$$HV = \left(\frac{0.102xFx\sin 136^\circ}{2} \right) / d^2 \quad (5.2)$$

F: (9.81 m/s²); d: izin derinliği (mm)

Poggio vd. [246] ise Ceram X'in Vickers sertliğini 15 s boyunca 0.2 kg yük uygulamak suretiyle belirlemiştir. Çeşitli araştırmacılar tarafından belirlenen Vickers sertlikleri Çizelge 5.3'te yer almaktadır.

Çizelge 5. 3 Ticari kompozitler ile mine ve dentinin mekanik özellikleri

| Kompozit | Basma Dayanımı (MPa) | Açısal Eğme Dayanımı (MPa) | Eğme dayanımı (MPa) | Elastisite Modülü (GPa) | Kırılma Tokluğu- K_{Ic} (MPam ^{1/2}) | Vickers Sertliği |
|------------------|----------------------|----------------------------|---------------------|-------------------------|--|---------------------|
| Filtek Z250 | 282.9 ^a | 33.1 ^a | 160.8 ^a | 10.3 ^a | 2.31 ^b | 67.8 ^c |
| TPH Spectrum | 261.2 ^a | 42.1 ^a | 138.6 ^a | 8.8 ^a | 2.09 ^b | 58.7 ^c |
| Arabesk | 248.8 ^a | 26.9 ^a | 123.1 ^a | 8.1 ^a | 2.01 ^b | 23.5 ^c |
| Filtek LS | 129.1 ^a | 31.6 ^a | 10.5 ^a | 7.5 ^a | 1.64 ^b | 46.8 ^c |
| Grandio | 233.1 ^a | 44.6 ^a | 85.2 ^a | 4.1 ^a | 1.03 ^b | 75.6 ^c |
| Tetric EvoCeram | 219.7 ^a | 38.5 ^a | 96.0 ^a | 5.3 ^a | 1.70 ^b | 54.1 ^c |
| Ceram X | 214.9 ^a | 32.0 ^a | 100.9 ^a | 4.5 ^a | 3.10 ^b | 55.80 [246] |
| Heliomolar | 231.3 ^a | 25.1 ^a | 87.6 ^a | 4.1 ^a | 1.27 ^b | 20.50 ^c |
| Filtek Suprem XT | 134.3 ^a | 35.8 ^a | 108.6 ^a | 6.1 ^a | 1.46 ^b | 30.30 ^c |
| Mine | 95-140 ^d | - | 8-35 ^d | 9-90 ^d | 0.66-5.88 ^e | 271.90 ^f |
| Dentin | 230-370 ^d | - | 31-104 ^d | 10.1-19.3 ^d | 0.23-6.56 ^g | 46.30 ^f |

Ticari kompozit malzemelerin mekanik özellikleri incelendiğinde bir mikrohibrit kompozit olan ve organik matriks olarak metakrilat monomerleri ile destekleyici faz olarak 0.01-3.5 µm partikül boyutuna sahip ağırlıkça %70–85 oranında silanlanmış silika/zirkonya kümeleri içeren Filtek Z250'nin en yüksek basma dayanımı, eğme dayanımı, elastisite modülü ve sertlik değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Buna karşın mine ve dentinin mekanik değerleri göz önüne alındığında, tüm ticari dolgu malzemeleri yeterli mekanik dayanıma sahip olmakla birlikte, genel olarak eğme dayanımı açısından oldukça yüksek değerlere sahiptir. Çizelge 5.3'te görüldüğü üzere,

Grandio ve Filtek Suprem XT gibi nanohibrit ve nanofil malzemelerin eğme dayanımları doğal diş dokularına daha yakın eğme dayanımı değerleri sergilemektedir. Bir nanohibrit dolgu malzemesi olan ve metakrilat esaslı monomerler ile ergimiş silika partikülleri içeren Grandio'nun ise açılma eğme dayanımı değerleri göz önüne alındığında en yüksek mukavemet değerine sahip olduğu görülmektedir. Kırılma tokluğu değerleri göz önüne alındığında bir Nanohibrit/Ormoser esaslı dolgu malzemesi olan Ceram X en yüksek tokluk değerine sahip olmakla birlikte diğer tüm ticari malzemelerin tokluk değerleri mine ve dentinin sahip olduğu kırılma tokluğu sınırları içerisinde yer almaktadır.

Dental kompozit dolgu malzemelerinin klinik uygulamalarında mekanik özelliklerinin yanı sıra sahip oldukları kimyasal ve fiziksel özellikler de büyük önem taşımaktadır.

Boaro vd. [236], üreticileri tarafından "düşük polimerizasyon büzülmesi" gösterdiği söylenen Filtek Z250, Heliomolar, Filtek Suprem XT ve Filtek LS'nin özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmalarında hacim büzülmesini civalı dilatometre kullanarak belirlemişlerdir. Aynı zamanda Guggenberger vd. [247] Arşimed metodunu kullanarak polimerizasyon büzülmesi değerlerini belirlemiş ve her iki çalışmada da benzer sonuçlar bulunmuştur. Boaro vd. [236], monomer dönüşüm yüzdesini belirlemek için ise yakın-IR spektrometresi kullanmışlardır. Bu kapsamda disk şeklindeki örnekler iki cam levha arasına yerleştirilen silikon kalıp ($h=0.8$ mm ve $r=7.00$ mm) ile hazırlanmıştır. Örneklerin FT-IR spektrumu fotopolimerizasyondan 72 saat sonra kaydedilmiştir. Metakrilat esaslı örnekler için 6165 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon pik alanı ve siloran esaslı malzemeler için 4155 cm^{-1} 'de gözlenen pik alanı esas alınarak, kürlenmiş ve kürlenmeyen malzemenin pik alanlarının kıyaslanmasıyla monomer dönüşüm yüzdesini belirlemişlerdir. Örneklerin su emilimi ve çözünürlük değerlerini belirlemek üzere çelik kalıp kullanarak 15 mm yarıçapında ve 1 mm kalınlığında numuneler hazırlanmış ve fotopolimerizasyon ile numuneler kürlenmişlerdir. Hazırlanan örnekleri 28 gün $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tutmuşlar ve örneklerin ağırlığını belirlemek üzere tartarak m_1 değerini belirlemişlerdir. Örneklerin yarıçapını ve yüksekliğini ölçerek ise hacmini hesaplamışlardır. Daha sonra örnekleri pH değişimlerinden etkilenmeyi önlemek üzere, haftalık olarak değiştirmek suretiyle 28 gün boyunca $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de distile suya daldırmışlardır. Ardından numuneler kağıt ile kurutulmuş ve m_2 değerleri ve tekrar vakumlu desikatörde bekletilerek 90 gün sonunda m_3 değerleri

belirlenmiştir. ISO 4049 standartları esas alınarak su emilimi ve suda çözünürlük değerleri aşağıdaki eşitlikler yardımıyla saptanmıştır:

$$Su\ emilimi = \frac{m_2 - m_3}{V} \quad (5.3)$$

$$\text{Çözünürlük} = \frac{m_1 - m_3}{V} \quad (5.4)$$

m_1 : İlk kurutmadan sonra elde edilen ağırlık (μg); m_2 : belirli bir süre suya daldırdıktan sonra elde edilen kütle (μg); m_3 : örneğin son kütlesi (μg); V : örneğin başlangıçtaki hacmi (mm^3).

Dental kompozitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine ait Boaro vd. ve Guggenberger vd. ile diğer araştırmacıların çalışmaları kapsamında elde edilen değerler Çizelge 5.4'te listelenmiştir.

Çizelge 5. 4 Ticari kompozitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

| Kompozit | Polimerizasyon Büzülmesi (%) | Su Emilimi ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) | Suda Çözünürlük ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) | Monomer Dönüşümü (%) |
|------------------|------------------------------|--|---|----------------------|
| Filtek Z250 | 2.14 ^a | 28.3 ^c | 1.9 ^c | 75.0 ^c |
| TPH Spectrum | 3.49 ^a | 26.4 ^a | 2.9 ^a | 64.4 ^c |
| Arabesk | 2.40 ^a | 20.1 ^c | 2.0 ^c | 65.0 ^e |
| Filtek LS | 0.99 ^a | 14.9 ^c | 1.4 ^c | 39.0 ^c |
| Grandio | 2.10 ^a | 15.1 ^d | 3.1 ^d | 63.6 ^f |
| Tetric EvoCeram | 2.03 ^a | 18.3 ^c | 2.64 ^c | 58.9 ^g |
| Ceram X | 2.20 ^a | 15.2 ^c | 1.3 ^c | 64.0 |
| Heliomolar | 1.90 ^b | 22.9 ^c | 5.2 ^c | 66.0 ^c |
| Filtek Suprem XT | 2.32 ^a | 38.2 ^c | 2.9 ^c | 69.0 ^c |

^a [248], ^b [247], ^c [236], ^d [249], ^e [250], ^f [251] ^g [252], ^h [253]

Çizelge 5.4'te yer alan dental kompozitlerin, polimerizasyon büzülmesi değerleri arasında yüksek farkların olduğu görülmektedir. Organik matrik monomeri olarak siloran içeren Filtek LS en düşük hacim büzülmesi değerine sahip olmasına karşın monomer dönüşüm yüzdesi diğer kompozitler ile kıyaslandığında oldukça düşük kalmaktadır. Bir mikrohibrit kompozit olan Heliomolar ise diğer monomerler gibi metakrilat esaslı olmakla birlikte yapısında yer alan D₃MA monomerine bağlı olarak daha düşük hacim

büzülmesi sergilemesinin yanı sıra kabul edilebilir oranda monomer dönüşüm yüzdesi sağlamaktadır.

Özetle; ticari kompozitlerin mekanik özellikleri birbirine oldukça yakın olup klinik uygulamalar için gerekli şartları sağlamaktadır. Kimyasal özellikleri bakımından monomer dönüşüm yüzdeleri incelediğimizde metakrilat esaslı kompozitlerin ormoser ve siloran esaslı kompozitlere kıyasla daha düşük monomer dönüşüm yüzdesi sergilediği görülmektedir. Dental Kompozitlerde siloran esaslı monomerlerin kullanımı polimerizasyon büzülmesi gibi değerleri düşürmesine karşın monomer dönüşüm yüzdesi oldukça düşük değerlerde kalmaktadır. Buna karşın, uygun monomer dönüşümünün elde edildiği geleneksel metakrilat sistemlerinde D₃MA gibi sterik etkiye sahip monomerlerin kullanımı ile kompozitlerde hem yüksek oranda monomer dönüşümü hem de düşük derecede polimerizasyon büzülmesi sağlanabilmektedir. Böylelikle ticari kompozitlere istenen özellikleri kazandıran organik matriks ve destekleyici faz sistemlerini birleştirerek, mevcut ürünlerden daha üstün özelliklere sahip kompozit dolgu malzemelerinin geliştirilebilmesi mümkün olmaktadır.

5.2 Kompozit Restorasyonların Klinik Uygulama Süreci

5.2.1 Restorasyonların Sınıflandırılması

I. Sınıf restorasyonlar; molar ve premolar dişlerin oklüzal yüzeylerinde, molarların bukal ve lingual yüzeylerinin 2/3'lük oklüzal yüzeyinde ve anterior dişlerin damak pitlerinde yer alan lezyonları kapsar.

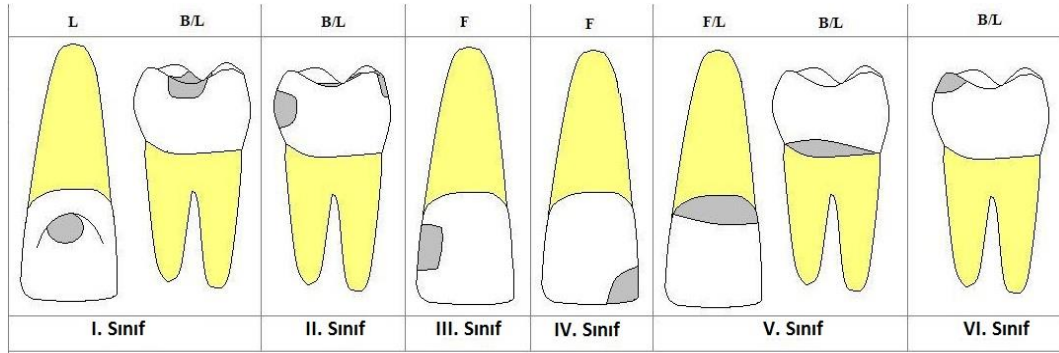
II. Sınıf restorasyonlar; posterior dişlerin oklüzal yüzeyleri ile distal/mezial bölgeyi kapsayan lezyonları içerir.

Anterior dişlerin proksimal yüzeylerinde meydana gelen ve kesici kenarları içermeyen lezyonlar, **III. Sınıf restorasyonlar** gurubuna girmektedir.

IV. Sınıf restorasyonlar; dişin kesici kenarları da dahil olmak üzere, anterior dişlerin proksimal yüzeylerinde meydana gelen lezyonların onarımını içermektedir.

V. Sınıf restorasyonlar; tüm dişlerin servikal bölgesinde ve posterior dişlerin proksimal yüzeylerinde meydana gelen lezyonların tedavisini kapsamaktadır.

Anterior dişlerin kesici uçları ve posterior dişlerin uç kısımları dışında kalan ve diğer sınıflara ait olmayan tüm yüzeylerin restorasyonları, **VI. Sınıf restorasyonlar** grubuna dahildir. I., II., III., IV., V. ve VI. Sınıf restorasyon bölgeleri Şekil 5.1’de gösterilmiştir.



Şekil 5. 1 I., II., III., IV., V. ve VI. Sınıf restorasyon bölgeleri [210]

5.2.2 Klinik Uygulama Tekniği

5.2.2.1 Lokal Anestezi

Pek çok operatif işlem için lokal anestezi gereklidir. Derin anestezi ile tükürük azalması sağlanarak, duraksamasız bir çalışma sağlanabilir. Lokal anestezi özellikle bağlanma gerektiren restorasyonlarda daha iyi bir uygulama sağlar [210].

5.2.2.2 Renk Seçimi

Dişin doğal rengine uyan renkte kompozit seçimine dikkat edilmelidir. Renk seçimi dişin aşırı kurutulmasından önce yapılmalıdır. Çünkü dehidrate dişin rengi açılır ve şeffaflığı azalır. Normalde dişler farklı derecede gri, sarı ve turuncu gölgeli tonlarda beyazdır. Florozis, tetrasiklin renklenmesi ve endodontik tedavi gibi faktörler de diş rengini değiştirirler. Bu kadar çok değişkeni dikkate alarak restorasyon yüzeyine en uygun renk seçilmelidir. Renk seçimi için uygulanacak dolgu malzemesinin, renk skalası kullanılır. Renk seçiminde doğru aydınlatma çok önemlidir, doğal ışık tercih edilmelidir. Doğal gün ışığı sağlayacak pencere bulunmuyorsa doğru renk seçimi için gün ışığı ampulleri veya tavan aydınlatmaları tercih edilmelidir. Dental reflektör ışığı kullanılıyorsa, gölgelerin etkilerinin görülmesi için daha uzak mesafeye yerleştirilmelidir. Doğru rengi seçebilmek için skalaya ait rehber dişe mümkün olan en yakın mesafede tutulur [210].

5.2.2.3 Çürüğün Temizlenmesi ve Kavitenin Hazırlanması

Tüm restorasyonların ilk aşamasını, uygulama yapılacak diş bölgesinin hazırlanması oluşturmaktadır. Çürük bir dişte, çürüğü temizleyerek dişteki madde kaybını karşılamak, çürüğün ilerlemesine ve yeniden başlamasına engel olmak, dişe eski anatomik formunu kazandırmak, fonksiyon ve estetiği sağlamak, dişi çiğneme kuvvetlerine dayanıklı hale getirmek için dişler üzerinde belirli kurallara uygun olarak hazırlanan boşluğa “dental kavite” denilir. Bu aşamada dişin zarar görmüş veya kırılğan bölümü sağlıklı diş yapısından uzaklaştırılır. Uygun uzaklaştırma işleminin yapılmamasına bağlı olarak diş yapısında kalan enfeksiyonlu veya hasarlı bölgeler, diş ve restorasyon bölgesinde çürüğün ilerlemesi, hassasiyet veya ağrıya sebebiyet verebilmektedir. Kavite hazırlığının amacı ve dikkat edilecek hususlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Hastalıklı dokunun uygun bir şekilde uzaklaştırılarak, pulpanın korunmasına olanak sağlamak,
- Tedavi bölgesinin sınırlarını belirleyerek, restoratif malzeme ve diş arasında mümkün olan en iyi tutunmayı sağlamak,
- Restoratif materyalin işlevsel olarak yerleştirilmesini sağlamak,
- Uygun kavite oluşumu sağlamak için, dişi çiğneme kuvveti altında bırakmamak,
- Çürüğe erişim sağlamak,
- Tüm çürük lezyonlarını uzaklaştırmak,
- Desteksiz kalan tüm mine dokularını uzaklaştırmak [210].

Kavite hazırlığı genel olarak:

I. Aşama;

- Kavite dış hudutlarının tespiti,
- Kavite preparasyonundan sonra kalan diş dokusunun dayanıklılığının temini,
- Dolgunun tutuculuğunun temini,
- Kavitenin son halinin verilmesi,

II. Aşama;

- Kalan çürük kısmın tedavisi,
- Gerek olduğu takdirde pulpanın korunması,
- İleride çürümesi ihtimali olan tüm fissurların kaviteye dahil edilmesi,
- Mine duvarlarının ve kenar bölgelerinin belirlenmesi,
- Temizleme, inceleme ve kapama işlemlerinin yapılması,

olmak üzere iki temel aşamadan oluşmaktadır [210].

1. Kavite dış hudutlarının tespiti

- Kavite hudutları bütün çürük kısmını içine almalı ve sağlıklı diş dokusuna kadar uzanmalıdır.
- Kavite hudutlarının çizgisi keskin köşeler yapmayıp, yumuşak kavisler şeklinde seyretmelidir.
- İleride çürümesi ihtimali olan tüm fissurlar kaviteye dahil edilmelidir.
- Eğer pit ve fissur kavitesi arasında az sağlıklı diş dokusu bulunuyorsa, her iki kavite arada zayıf bir mine dokusu bırakmamak için birleştirilmelidir.
- Arayüzeylerde kavite kenarları diş fırçasının ulaşabileceği yerlere kadar uzatılmalıdır.
- Kavite tabanı (pulpal duvar) mutlaka düz olmalıdır.
- İyi bir kavite preparasyonunda kavite dolgu maddesinin yerleştirileceği ve aletlerin girişi için uygun genişlikte hazırlanmalıdır.

2. Kavite preparasyonundan sonra kalan diş dokusunun dayanıklılığının temini

Kavite hazırlandıktan sonra geride kalan diş dokusunun çiğneme kuvvetlerine karşı dayanıklı halde şekillendirilmesidir.

3. Dolgunun tutuculuğunun temini

- Kutu prensibi uygulanır. Kavitenin karşılıklı duvarları birbirlerine paralel hazırlanır.
- Kavite tabanı duvarlara göre biraz daha geniş olarak hazırlanır.

- Kırılma kırılma kuyruğu kavitesi açılır.

4. Kalan çürük kısmın tedavisi

- Erken teşhis
- Çürüğün tamamen kaldırılması
- Enfekte dentinin kaldırılması

5. Mine kenarlarının düzeltilmesi

Amaç restoratif materyal ve diş arasında mümkün olan en iyi kenar uyumunun sağlanması, pürüzsüz bir kenar birleşiminin oluşturulması, kenar bölgesinde mine ve restoratif materyalin maksimum direncinin sağlanmasıdır.

6. Kavitenin temizlenmesi

Kavite preparasyonunun en son aşamasıdır. Kavite içinde toplanmış tüm parçaların, debrislerin uzaklaştırılması ile kavitenin temizlenmesidir.

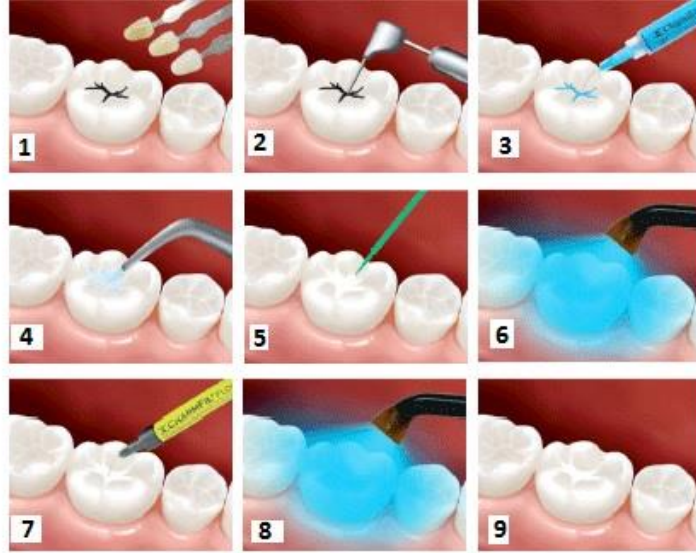
5.2.2.4 Kompozitin Kaviteye Yerleştirilmesi

Kompozit restorasyonlar genellikle iki basamakta yapılır. İlk olarak, bağlayıcı adhezif uygulanır ve ikinci olarak, kompozit restoratif materyal yerleştirilir. Asitleme ve primerin hazırlanan dişe uygulanması her zaman üretici firmanın direktifleri yönünde yapılmalıdır. Kimyasal ve ışıkla polimerize olan kompozitlerde hem el aletleri hem de şırıngalar kullanılabilir. El aletlerinin kullanımı popüler bir tekniktir; çünkü hem kolay hem de hızlıdır. El aletlerinin dezavantajı, yerleştirme işlemi sırasında materyal arasında hava kalabilmesidir. Tecrübe ve dikkatle bu problem ortadan kaldırılabilir. Şırınga tekniğinin popüler olmasının sebebi; kompozitin preparasyon alanına taşınmasında sağladığı kolaylık ve hava sıkışması ihtimalinin azaltmasıdır. Pek çok üretici önceden hazırlanmış ışıkla polimerize olan kompozit şırınga kapsülleri üretmişlerdir. Işıkla polimerize olan kapsüllerin ortam ışığından etkilenmesini önlemek ve kullanılmadığında kapatmak için kılıfları vardır. Sınırlı uygulamaların yapılacağı küçük alanlarda şırınga tekniğinde şırınga ucunun büyük gelmesi gibi problemleri vardır. Preparasyon açıklığından emin olunmayan durumlarda, önceden boş bir kapsülle deneme yapılmalıdır. Işıkla polimerize olan kompozitlerin uygulamasında, ışık dolgunun üzerine tutulur. Işık her yönden

verilmelidir. Işık tabancaları genelde yanıp sönererek veya ses vererek sürenin dolduğunu işaret ederler. Işık ile polimerize olan kompozitlerin polimerizasyon süresi ortalama 20-40 saniyedir. Bu süre ışık kaynağının gücüne, türüne ve fiber optik ucunun diş yüzeyine uzaklığına bağlı olduğu gibi kompozitin rengine, kalınlığına ve rezin partiküllerinin büyüklük ve yoğunluğuna göre de farklıdır. Geniş ve derin kaviteelerde kompozit, kavite içine tabaka tabaka koyulup, ışık ile polimerize edilir. Bu uygulamaya, tabakalı teknik (inkremental teknik) denir. İlk tabaka olarak akışkan bir kompozit tercih edilebilir. Böylece her bir parçanın polimerizasyon büzülmesi sonraki parça tarafından kompanse edilerek polimerizasyon büzülmesi azaltılmış olur. İnkremental teknikte 2 mm'lik kompozit rezin tabakaları açılı olacak şekilde tabandan okluzale doğru, plastik spatül ile yerleştirilir. Ayrıca restorasyon tek bir renkle bitirilmemelidir; seçilen rengin bir veya bir buçuk ton koyusu en alt tabakaya koyularak dentin kalınlığı verilmelidir [210].

5.2.2.5 Bitim ve Polisaj

Işıkla polimerize olan kompozitler ışık uygulandıktan hemen sonra, kimyasal olarak polimerize olan kompozitler ise yerleştirilmelerinden 3 dk sonra şekillendirilebilirler. Kompozit yerleştirilirken iyi teknik ve tecrübe, bitirme işlemlerinin gerekliliğini anlamlı ölçüde azaltır. Final şekillendirmesinin ve son parlatmanın yapılmasının sebebi restorasyonda hafif çıkıntılarının bulunmasından kaynaklanmaktadır. Kalın elmas frezelerle büyük taşkınlıkların kaldırılması mümkündür. Ancak bu aletler kompozitin final bitirme işlemleri için genellikle önerilmezler çünkü komşu dişlere zarar verme olasılıkları çok yüksektir. Mükemmel sonuçlar elde edebilmek için 12 bıçaklı bitirme frezeleri veya özel ince elmas bitirme aletleri kullanılabilir. Özellikle gingival alanda döner aletlerin diş yapılarına zarar vermemesine dikkat edilmelidir. Okluzal yüzey, yuvarlak ya da oval 12 bıçaklı karbür bitirme frezei ile veya bitirme elması ile şekillendirilir. Özel karbür uçlu şekillendiriciler okluzal kenar boyunca kompozit fazlalıklarını uzaklaştırmada yararlıdır. Arayüz kenarlarındaki kompozit alev şeklindeki 12 bıçaklı bir karbür bitirme frezei ile ya da bitirme elması ve aşındırıcı disklerle uzaklaştırılır. Gingival aproksimal yüzeyi düzleştirmek için strip şeklindeki dar bitirme zımparaları kullanılabilir. Şekil 5.2'de hasar görmüş bir dişe yapılan restorasyon aşamaları yer almaktadır.



Şekil 5. 2 Hasar görmüş bir dişe yapılan restorasyon aşamaları: (1) Renk seçimi; (2) Çürüğün temizlenmesi ve kavitenin hazırlanması; (3) Asitle dağlama; (4) Temizleme ve kurutma; (5) Bağlayıcı ajanların uygulanması; (6) Işıkla kürleme; (7) Dental kompozit dolgu malzemesinin uygulanması; (8) Işıkla kürleme; (9) Bitirme ve parlatma [254]

Restorasyon şekillendirilirken prepare edilmemiş komşu dişe zarar vermemeye dikkat edilmelidir. Ulaşılabilir alanların şekillendirilmesi göreceli olarak kolay iken, ulaşılamayan alanlar (interaprosimal konturlar gibi) daha zordur. İnteraprosimal şekillendirmelerde, kontaklarda ve marjinlerde dikkatlice yapılacak olan dokunsal ve görsel değerlendirmelere ihtiyaç vardır. Doğal olarak şekillendirmenin son basamağında okluzal ilişki de değerlendirilmelidir [210].

Kompozitlerde polisaj problem yaratabilir, çünkü kompozit matriksi ile polisaj aleti olarak kullanılan maddelerin sertliği farklıdır. Kullanılan aşındırıcı malzemeler matriksi aşındırıp kompozite zarar verebilir. Günümüz kompozitlerinde bu problem organik polimer matriks oranını azaltarak çözümlenmeye çalışılmıştır. Bitirme ve polisaj işlemleri sürtünme sonucu oluşabilecek ısıyı önlemek amacı ile su spreyi altında gerçekleştirilmelidir. Tüm bu işlemler sonucu yaklaşık 200 mikron kalınlığında bir tabaka kaldırıldığından, post polimerizasyon amacı ile tekrar 30 sn ışık uygulanmalıdır. Polisaj işleminden sonra restorasyona glaze uygulanır. Bu uygulamada dolgu sınırından mine yüzeyine doğru 0.5 mm'lik bir alan asitle pürüzlendirilip yıkanarak kurutulur ve pürüzlü yüzeye özel bağlayıcı ajan (glaze) sürülür. Glaze uygulaması kenar sızıntısını, renklenmeyi, plak oluşumunu önlediği gibi maddenin yüzey sertliğini de artırır. Bu işlem aşınmadan dolayı 6 ayda bir tekrarlanabilir [210].

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Dişlerde meydana gelen çürükler ve çeşitli rahatsızlıklar hem genel sağlığımızı hem de estetiği olumsuz yönde etkiler. Yaşamı tehdit edecek ağrıya neden olmamalarına rağmen, pulpitis ağrıları önemlidir ve hastayı rahatsız edici boyuttadırlar. Bu nedenle çürüğün erken teşhis ve tedavisi son derece önemlidir. Kavite açılmış dişlerdeki madde kaybını geçici olarak telafi etmek amacı ile kullanılan maddelere “geçici dolgu maddeleri” (çinko oksit-çinko sülfat içerikli patlar, bazı simanlar), sürekli olarak telafi etmek amacı ile kullanılan dolgu maddelerine ise “daimi dolgu maddeleri” denir. Daimi dolgu maddeleri de “restoratif dolgu maddeleri” ve “kaide dolgu maddeleri” olarak ikiye ayrılmaktadır. Günümüzde yaygın kullanıma sahip başlıca restoratif dolgu maddeleri; altın, amalgam, kompozit, kompomer ve cam iyonomer simanlardır. Dental kompozitlerde yaşanan gelişmeler ve başarısızlık nedenleri göz önüne alındığında, restoratif amaçlı kullanılan kompozit yapıların gerekli mekanik özelliklerin yanı sıra fiziksel ve kimyasal pek çok özelliği karşıladığı açıkça görülmektedir. Buna karşın kompozit dolgu malzemelerinden klinik olarak beklenen talepler giderek artmaktadır. Klinik olarak hekim tarafından istenen yeterli performansa sahip kompozit dolgu malzemelerinin geliştirilmesi üzerine son yıllarda yapılan temel çalışmalar genel olarak:

- İkincil çürük oluşumunun önlenmesi,
- Mekanik özelliklerin korunması,
- Çeşitli biyoaktif ajanlarla biyoyumluluğun geliştirilmesi,

gibi özellikler üzerine yoğunlaşmaktadır.

Mevcut tez çalışmasının amacı; doğal dişe, görünüm ve mekanik özellikler bakımından benzer dental restoratif malzemelerin üretilmesinin yanı sıra ikincil çürük oluşumunu engelleyecek florür salımı yapan ajanları ve remineralizasyonda görev alacak hidroksiapatit gibi kalsiyum fosfat seramiklerini organik matrikse yükleyerek, klinik beklentiyi karşılamak üzere yeni nesil dental restoratif malzeme üretmektir. Dental kompozitlerin özelliklerinin ve performanslarının geliştirilmesi malzemelerin hazırlanmasında kullanılan üç temel bileşene bağlıdır. Bu özelliklerin bazıları destekleyici faz sistemleri ve bağlayıcı ajanlara bağlıken, bazı özellikleri de organik resin ile ilgilidir. Destekleyici fazlar yapıya mukavemet, sertlik, aşınma direnci kazandırırken; bağlayıcı ajanlar renk kararlılığı ve elastikiyet kazandırır. Diğer bir özellik ise hem destekleyici fazların hem de matriksin özellikleri ile ilgilidir. Bu özellikler polimerizasyon büzülmesi ve su emilimi gibi özellikleri kapsamaktadır. Buna karşın bu üç yapının kompozite kazandırdığı özellikler kesin sınırlarla birbirinden ayrılamazlar.

Mevcut tez çalışmasının ilk kademesinde kompozit yapılarda organik matriks yapısına yüklenecek olan; tetragonal zirkonya, itriyum ile stabilize edilmiş zirkonya, silika, titanyum oksit, silika/zirkonya kümeleri, Al-Sr-oksiflorür, Al-Sr-Si-oksiflorür ve hidroksiapatit gibi çeşitli destekleyici faz sistemleri üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Tez çalışmasının ikinci aşamasında, inorganik destekleyici faz sistemleri silan esaslı bağlayıcı ajanlar ile modifiye edilerek, organik matriks ile destekleyici fazın kimyasal olarak birbirine bağlanması ve bunun sonucu olarak kompozit yapıda sürekliliğin sağlanması hedeflenmiştir. Tez çalışmasında ticari dental restoratif malzemelerde kullanılan çeşitli metakrilat türevleri esas alınarak organik matriks yapısı belirlenmiştir. Bu kapsamda 2,2-bis[4-(2-hidroksi-3-metakriloiloksipropil)fenil] propan (Bis-GMA), 2-hidroksietil metakrilat (BisHEMA), 1,6-bis-[2-metakriloiloksietoksikarbonilamino)-2,4,4-trimetilhegzan (UDMA) ve trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA) monomerleri organik matriks monomerleri olarak kullanılmıştır. Mevcut ticari uygulamalarda en çok tercih edilen ve pratik bir uygulama olması sebebiyle polimerizasyon yöntemi olarak fotopolimerizasyon tekniği ve bu kapsamda başlatıcı olarak kamforkinon kullanılmıştır.

Mevcut tez çalışması kapsamında yapılan çalışmalar aşağıda sıralanmıştır:

- Destekleyici faz sistemlerinin üretilmesi,
- Destekleyici faz sistemlerinin silan esaslı bağlayıcı ajanlar ile modifiye edilmesi,
- Destekleyici faz sistemlerinin, organik matriks sistemlerine yüklenerek kompozit malzemenin üretilmesi,
- Kompozit malzemelerin basma dayanımı, elastisite modülü, kırılma tokluğu ve sertlik gibi mekanik özelliklerinin incelenmesi,
- Kompozit malzemelerin polimerizasyon büzülmesi, kütleme derinliği, monomer dönüşüm yüzdesi ve su adsorpsiyonu/emilimi gibi özelliklerinin incelenmesi,
- Kompozit malzemelerin *in vitro* olarak antibakteriyal ve biyolojik özelliklerinin belirlenmesi.

Mevcut tez çalışması ile ortaya konulması hedeflenen sonuçlar, teknolojik olarak ileri malzemelerin ülkemizde geliştirilmesini ve bu malzemelerin üretimine olanak tanınmasını sağlayarak istihdama katkı yapmanın yanı sıra teknolojik gelişmelere de fırsat sağlayabilecektir.

6.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler, Cihazlar ve Yardımcı Gereçler

6.1.1 Kullanılan Malzemeler

Mevcut tez çalışmasında üretilecek kompozitler medikal amaçlı olarak kullanılacağından kimyasal malzemelerin yüksek saflıkta olmasına dikkat edilmiştir. Kullanılan kimyasal malzemeler ileri bir saflaştırma yöntemine tabi tutulmamıştır. Mevcut tez çalışmasında kullanılan kimyasallar ve ürün kodları aşağıda verilmiştir.

Deneysel çalışmalarda biyomimetik hidroksiapatit (BHA) esaslı destekleyici faz sistemi biyomimetik çöktürme tekniği kullanılarak sentetik vücut sıvısı (SVS) ortamında üretilmiştir. SVS çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılacak kimyasalların saflığı önemli olduğundan, deneysel çalışmalarda ve BHA sentezinde saflık derecesi yüksek kimyasallar kullanılmıştır. SVS çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar, marka-ürün kodu ve saflık bilgileri Çizelge 6.1'de verilmiştir. SVS hazırlığında kullanılan kimyasallara ek olarak SVS hazırlanmasında kullanılacak laboratuvar malzemelerinin sterilize edilebilmesi amacı ile glutaraldehit ve hidroklorik asit (HCl) çözeltisi herhangi bir

safılaştırma işlemeine tabi tutulmayarak ticari haliyle ve uygulama amaçlarına bağı olarak ultra saf su ile seyreltilerek kullanılmıştır.

SVS ortamında çöktürme tekniğı kullanılarak üretilen biyomimetik HA sentezinde kalsiyum kaynağı olarak kalsiyum nitrat tetrahidrat $[Ca(NO_3)_3 \cdot 4H_2O]$ ve fosfat kaynağı olarak ise diamonyum hidrojen fosfat $[(NH_4)_2HPO_4]$ kullanılmıştır. Ortamın viskozitesini arttırmak için ise %1'lik polietilen glikol (PEG) çözeltisi kullanılmıştır. Zirkonya esaslı destekleyici faz sistemi sol-jel tekniğı ile zirkonyum nitrat hidrat $[ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O]$, nitrik asit (HNO_3), etanol (C_2H_5OH) ve polietilen glikol (PEG) kullanılarak üretilmiştir. İtريا katkılı tetragonal zirkonya benzer şekilde sol-jel tekniğı ile üretilmiş ve başlangıç malzemeleri olarak zirkonyum nitratın yanı sıra itrium nitrat hegzahidrat $[Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ bileşiğı kullanılmıştır. Nano silika sentezinde koloidal silika çözeltisi kullanılmıştır. Titanyum oksit herhangi bir ileri işleme tabi tutulmayarak ticari haliyle kullanılmıştır. Silika/zirkonya nano kümeleri sentezinde koloidal silika çözeltisi ve zirkonil asetat başlangıç maddeleri kullanılmıştır. Yardımcı kimyasallar olarak %27 (w/v)'lik amonyak (NH_3) çözeltisi, nitrik asit (HNO_3) ve distile su kullanılmıştır. Al-Sr-oksiflorür ve Al-Sr-Si-oksiflorür esaslı florür salımından sorumlu metal oksitlerin sentezinde; alüminyum nitrat nonahidrat $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, stronsiyum nitrat $[Sr(NO_3)_2 \cdot xH_2O]$, sodyum silikat (Na_2SiO_3) ve %25 (w/v)'lik amonyak (NH_3) çözeltisi kullanılmıştır. Yardımcı kimyasal olarak ise distile su kullanılmıştır.

Destekleyici faz sistemlerinin silanlama çalışmalarında, dental kompozit uygulamalarında en çok tercih edilen ve ticari adı A174 olan 3-metakriloksipropiltrimetoksi silan bileşiğı kullanılmıştır. Silanlama çalışmalarında çözelti ortamı olarak Etanol/Su ve pH ayarının gerçekteştirilmesinde asetik asit (CH_3COOH) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasalların ürün kodları ve saflık değerleri Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Organik matriks monomerleri olarak üretan dimetakrilat (UDMA), 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), bisfenol A-glisidil dimetakrilat (BisGMA) ve seyreltici monomer olarak trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA) kullanılmıştır. Matriks yapısında başlatıcı olarak kamforkinon (CQ) ve hızlandırıcı amin sistemi olarak ise etil 4-(dimetilamino) benzoat (4-EDMAB) kullanılmıştır (Çizelge 6.2).

Çizelge 6. 1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasalların markası, ürün kodları, saflık değerleri ve kullanıldığı ürünler

| Kimyasal | Marka | Ürün Kodu (Cas No) | Saflık (%) | Kullanıldığı Ürün |
|---|---------|--------------------|------------|---|
| Sodyum klorür, NaCl | Merck | 7647-14-5 | ≥ 99.0 | SVS |
| Sodyum hidrojen karbonat, NaHCO ₃ | Merck | 144-55-8 | ≥ 99.7 | SVS |
| Potasyum klorür, KCl | Merck | 7447-40-7 | ≥ 99.5 | SVS |
| Sodyum hidrojen fosfat, Na ₂ HPO ₄ | Merck | 7558-79-4 | ≥ 99.5 | SVS |
| Magnezyum klorür hegzahidrat, MgCl ₂ .6H ₂ O | Merck | 7791-18-6 | ≥ 99.0 | SVS |
| Kalsiyum klorür, CaCl ₂ | Merck | 10035-04-8 | ≥ 98.0 | SVS |
| Sodyum sülfat, Na ₂ SO ₄ | Merck | 7757-82-6 | ≥ 99.0 | SVS |
| Tris-hidroksimetil aminometan, (CH ₂ OH) ₃ CNH ₂ | Merck | 77-86-1 | ≥ 99.0 | SVS |
| Hidroklorik asit %25 (w/v), HCl | Merck | 137312 | - | SVS, Sterilizasyon |
| Glutaraldehit, OHC(CH ₂) ₃ CHO | Merck | 111-30-8 | ≥ 98.0 | Sterilizasyon |
| Kalsiyum nitrat tetrahidrat, Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O | Merck | 13477-34-4 | ≥ 99.7 | BHA |
| Diamonyum hidrojen fosfat, (NH ₄) ₂ HPO ₄ | Merck | 7783-28-0 | ≥ 99.0 | BHA |
| Polietilen glikol (PEG), H(OCH ₂ CH ₂) _n OH | Sigma | 25322-68-3 | BioUltra | BHA, ZrO ₂ , 3YSZ |
| Zirkonyum (IV) oksinitrat hidrat, (NO ₃) ₂ .xH ₂ O | Sigma | 14985-18-3 | 99.0 | ZrO ₂ , 3YSZ |
| İtiryum (III) nitrat hegzahidrat, Y(NO ₃) ₃ .6H ₂ O | Sigma | 13494-98-9 | 99.8 | 3YSZ |
| Nitrik asit %65 (w/v), HNO ₃ | Merck | 100456 | Ph Eur | ZrO ₂ , 3YSZ, Si/Zr |
| Etanol, C ₂ H ₅ OH | Merck | 64-17-5 | Ph Eur | ZrO ₂ , 3YSZ, Si/Zr |
| Kolloidal silika çözeltisi, SiO ₂ | Aldrich | 7631-86-9 | - | SiO ₂ , Si/Zr |
| Zirkonil asetat çözeltisi, Zr ^{x+} .xCH ₃ COOH | Aldrich | 7585-20-8 | - | Si/Zr |
| Titanyum (IV) oksit, TiO ₂ | Aldrich | 1317-70-0 | 99.7 | TiO ₂ |
| Amonyak %32 (w/v), NH ₄ OH | Merck | 105426 | ≥ 99.0 | BHA, Si/Zr, Al-Sr-oksiflorür, Al-Sr-Si-oksiflorür |
| Alüminyum nitrat nona hidrat, Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O | Merck | 7784-27-2 | ≥ 99.0 | Al-Sr-oksiflorür, Al-Sr-Si-oksiflorür |
| Stronsiyum nitrat, Sr(NO ₃) ₂ .xH ₂ O | Acros | 10042-76-9 | ≥ 99.0 | Al-Sr-oksiflorür, Al-Sr-Si-oksiflorür |
| Sodyum silikat, Na ₂ SiO ₃ | Fluka | 1344-9-08 | - | Al-Sr-Si-oksiflorür |
| 3-metakriloksipropil trimetoksi silan | Aldrich | 2530-85-0 | 98 | Silanlama ajanı |
| Asetik asit, CH ₃ COOH | Merck | 64-19-7 | 100 | Silanlama |

Çizelge 6. 2 Kompozit üretiminde kullanılan organik matriks monomerleri ve ve teknik özellikleri

| Organik matriks | Marka | Ürün Kodu (Cas No) | Parlama Noktası (°C) | Yoğunluk (g/mL), 25°C | Refraktif İndeks ($n_{20/D}$) | Safılık (%) |
|-----------------|---------|--------------------|----------------------|-----------------------|---------------------------------|-------------|
| UDMA | Aldrich | 72869-86-4 | > 100 | 1.110 | 1.485 | ≥ 97% |
| HEMA | Aldrich | 868-77-9 | 107 | 1.073 | 1.453 | ≥ 97% |
| BisGMA | Aldrich | 1565-94-2 | > 110 | 1.161 | 1.552 | > 98% |
| TEGDMA | Aldrich | 109-16-0 | 62 | 1.092 | 1.461 | > 95% |
| CQ | Aldrich | 10373-78-1 | 83 | 1.070 | 1.500 | > 97% |
| 4-EDMAB | Aldrich | 10287-53-3 | 115 | 1.065 | 1.535 | ≥ 99% |

6.1.2 Kullanılan Cihazlar ve Yardımcı Gereçler

Üretilen destekleyici faz sistemlerinin biyoyumlulukları üzerinde sentez koşullarının etkisi dikkate alındığında, kimyasalların saflığı yanında kullanılacak suyun saflığının etkisi de önem kazanmaktadır. Bu sebeple deneysel çalışmalarda, Elga-Pure Lab Flex 3 cihazından elde edilen ultra saf su (18.2 MΩ.cm) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan diğer yardımcı gereçler aşağıda sıralanmıştır:

- Kimyasalların hassas bir şekilde tartılabilmesi için 10-30°C arasında ± 2 ppm/°C hassasiyetinde tartım yapabilen hassas terazi (GR-202, AND),
- Hazırlanan çözeltilerin pH değerlerinin ölçülebilmesi amacıyla -5°C-105°C sıcaklık değerleri arasında ± 0.005 hassasiyette ölçüm yapabilen pH metre (WTW INOLAB pH 720),
- Çözelti hazırlama aşamalarında çözeltilerin karıştırma hızlarını ve sıcaklıklarını kontrol edilebilmek amacıyla ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (MR HEI-STANDARD, HEIDOLPH ve HS12-03P, MTOPS),
- Kompozit malzemenin karıştırma işlemi için ultrasonik su banyosu (Sonorex, BANDELIN),
- Üretilen destekleyici faz sistemlerinin kurutulması amacıyla etüv (ED53, BINDER),
- Sentezlenen biyomimetik hidroksiapatit tozlarının ve kompozitlerin yaşlandırılma işlemi için inkübatör (BD53, BINDER),
- Destekleyici faz sistemlerinin kalsine edilmesi amacıyla kül fırını (PLF 130/18, PROTHERM),

- Destekleyici faz sistemlerinin öğütülmesi amacıyla bilyalı değirmen (Özel Üretim, MSE Teknoloji Ltd.) ve öğütülen tozların partikül büyüklüklerine göre ayrılması amacıyla titreşimli elek makinası (AS 200 Basic, RETSCH),
- Kompozitlerin kürlenmesi için Mavi-LED ışıklı polimerizasyon cihazı (Elipar S10, 3M ESPE),

kullanılmıştır.

Sentezlenen destekleyici faz sistemlerinin kimyasal yapıları ile morfolojik ve fiziksel özelliklerinin karakterize edilmesinde kullanılan cihazlar aşağıda sıralanmıştır:

- X-Işını Kırınım (XRD) Cihazı (MiniFlex 300/600, RIGAKU), Anadolu Üniversitesi, Seramik Araştırma Merkezi,
- Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi FT-IR Cihazı (Spectrum One, PERKIN ELMER), Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü,
- Fourier Dönüşümlü-Raman Spektroskopi (FT-Raman) Cihazı (Thermo Scientific, NRX-Raman), Bilkent Üniversitesi, UNAM,
- X-Işını Floresans Spektrometre (XRF) Cihazı (ZSX Primus, RIGAKU), Anadolu Üniversitesi, Seramik Araştırma Merkezi,
- Termogravimetrik/Diferansiyel Termogravimetrik Analiz (TG/DTA) Cihazı (STA 409 PC/PG, NETZSCH), Anadolu Üniversitesi, Seramik Araştırma Merkezi,
- X-Ray Fotoelektron Spektroskopi (XPS) Cihazı (EA 300, SPECS), Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvar,
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-JSM 5600, JEOL), Anadolu Üniversitesi, Seramik Araştırma Merkezi,
- Nano Partiküllerde Partikül Boyutu ve Zeta Potansiyel Ölçüm (Zeta-Sizer) Cihazı (Nano ZS, MALVERN), Yıldız Teknik Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi,
- Yüzey Alanı Ölçüm (BET) Cihazı (AUTOSORB-6B, QUANTOCHROME), Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvar.

Üretilen kompozit malzemelerin mekanik, kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerinin incelenmesinde aşağıda yer alan cihazlar kullanılmıştır:

- Mekanik Test Cihazı (Özel Üretim, DEVOTRANS), Imicryl Diş Malzemeleri Sanayi ve Ticaret A.Ş., Konya,
- ICP-OES (Shimadzu, ICPE-9000), Yıldız Teknik Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi,
- İyon Kromatografisi (Shimadzu, LC-20A SP), Çanakkale 18 Mart Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi,
- Nanoindentasyon Test Cihazı (CSM Instruments', UNHT), Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvar,
- Stereo Mikroskop (LEICA, OMRX), Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.

6.2 Materyal ve Metod

Mevcut tez çalışması temel olarak üç kısımdan oluşmaktadır. Deneysel çalışmalar kapsamında ilk olarak kompozit malzemelerde kullanılacak destekleyici faz sistemleri üretilmiştir. İkinci aşamada destekleyici faz sistemleri ile organik matris ara yüzey bağlantısını sağlamak ve kompozite süreklilik kazandırmak amacıyla sentezlenen destekleyici faz sistemleri, silan esaslı bağlayıcı ajanlar ile modifiye edilmiştir. Son aşama da ise üretilen on üç (13) farklı destekleyici faz sistemi kompozitlere yüklenerek farklı bileşimlerde üretilen ondokuz (19) adet kompozit malzemenin mekanik, kimyasal, fiziksel ve biyolojik özellikleri değerlendirilmiştir.

6.2.1 Destekleyici Faz Sistemlerinin Sentezi

6.2.1.1 Biyomimetik Hidroksiapatit Sentezi

Biyomimetik hidroksiapatit (BHA) sentezi için ilk olarak "Sentetik Vücut Sıvısı (SVS)" çözeltisi hazırlanmıştır. Literatürde yer alan çözeltiler içerisinde Taş'ın [255] hazırlamış olduğu ve insan kan plazmasına en yakın bileşime sahip olan "SVS çözeltisi" kullanılmıştır. SVS'nin, insan vücut plazmasının taşıyıcı sıvısı olan elektrolit çözeltisine

benzer iyonik bileşime sahip olmasını sağlamak amacıyla yüksek saflıkta ticari kimyasallar kullanılmıştır. SVS bileşiminde bulunan iyonlar: Na^+ , Cl^- , HCO_3^- , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , HPO_4^{2-} ve SO_4^{2-} olup miktarları Çizelge 6.3' te verilmiştir.

Üretilen olan biyomimetik hidroksiapatitin yüksek sıcaklıklarda kararlı, saf ve reaksiyon mekanizmasının istenen kalitede olması için SVS hazırlığının titizlikle yapılması gerekmektedir. Bu nedenle pH, sıcaklık gibi faktörler deney hazırlığı ve uygulaması aşamasında dikkat edilmesi gereken önemli parametrelerdir. Çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanmasında ve kontrolünde BHA sentezi için kullanılacak olan SVS'nin 37°C sıcaklıkta pH=7.4 değerlerinde tutulması önemli bir noktadır. Ayrıca, SVS içerisine eklenen bileşiklerin sentez sırasında meydana gelebilecek çökelme mekanizmaları üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Eklenen NaCl, KCl ve KNO_3 gibi tuz bileşikleri, SVS çözeltisinin insan vücut sıvısına benzer iyonik şiddete sahip olmasını sağlar. Bunların yanında SVS hazırlığında kullanılacak malzemelerin (beher, spatül, manyetik balık vb.) temizliği de oldukça önem taşımaktadır. SVS çözeltilerinin temizlik basamağını da içeren hazırlanma yöntemleri aşağıda sıralanmıştır:

Çizelge 6. 3 SVS çözeltisinde bulunan kimyasallar ve miktarları [255]

| Kimyasallar (Merck) | Safılık Derecesi (%) | Miktar (g/L) |
|---|----------------------|--------------|
| NaCl | 99.5 | 6.547 |
| NaHCO ₃ | 99.7 | 2.268 |
| KCl | 99.5 | 0.373 |
| Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O | 99.5 | 0.178 |
| MgCl ₂ .6H ₂ O | 99.0 | 0.305 |
| CaCl ₂ | 98.0 | 0.278 |
| Na ₂ SO ₄ | 99.0 | 0.071 |
| (CH ₂ OH) ₃ CNH ₂ | - | 6.057 |

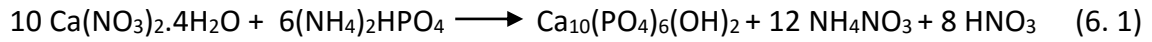
- İlk aşamada çözeltilerin hazırlanmasında kullanılacak malzemeler temizlenmiştir. Tüm laboratuvar malzemeleri 2 saat boyunca seyreltik HCl çözeltisine daldırılmış, ardından çözeltiden çıkarılarak ultra saf su ile yıkanmıştır.
- Yıkama işlemini takiben malzemeler, izopropil alkol içinde hazırlanmış %2'lik glutardialdehit çözeltisine daldırılarak sterilize edilmiş ve 1 gece boyunca bu sterilizasyon çözeltisinde bekletilmiştir. Bu çözeltiden çıkarılan malzemeler ultra saf su ile birkaç kez yıkanmıştır. Sterilizasyon işleminde glutardialdehit

kullanılmasının sebebi, yaklaşık 8 saatlik bir bekletme süresinin ardından, glutarealdehitin, temas ettiği bölgede herhangi bir kontaminasyon görülmeden sterilize özelliğini 6-8 saat boyunca korumasıdır.

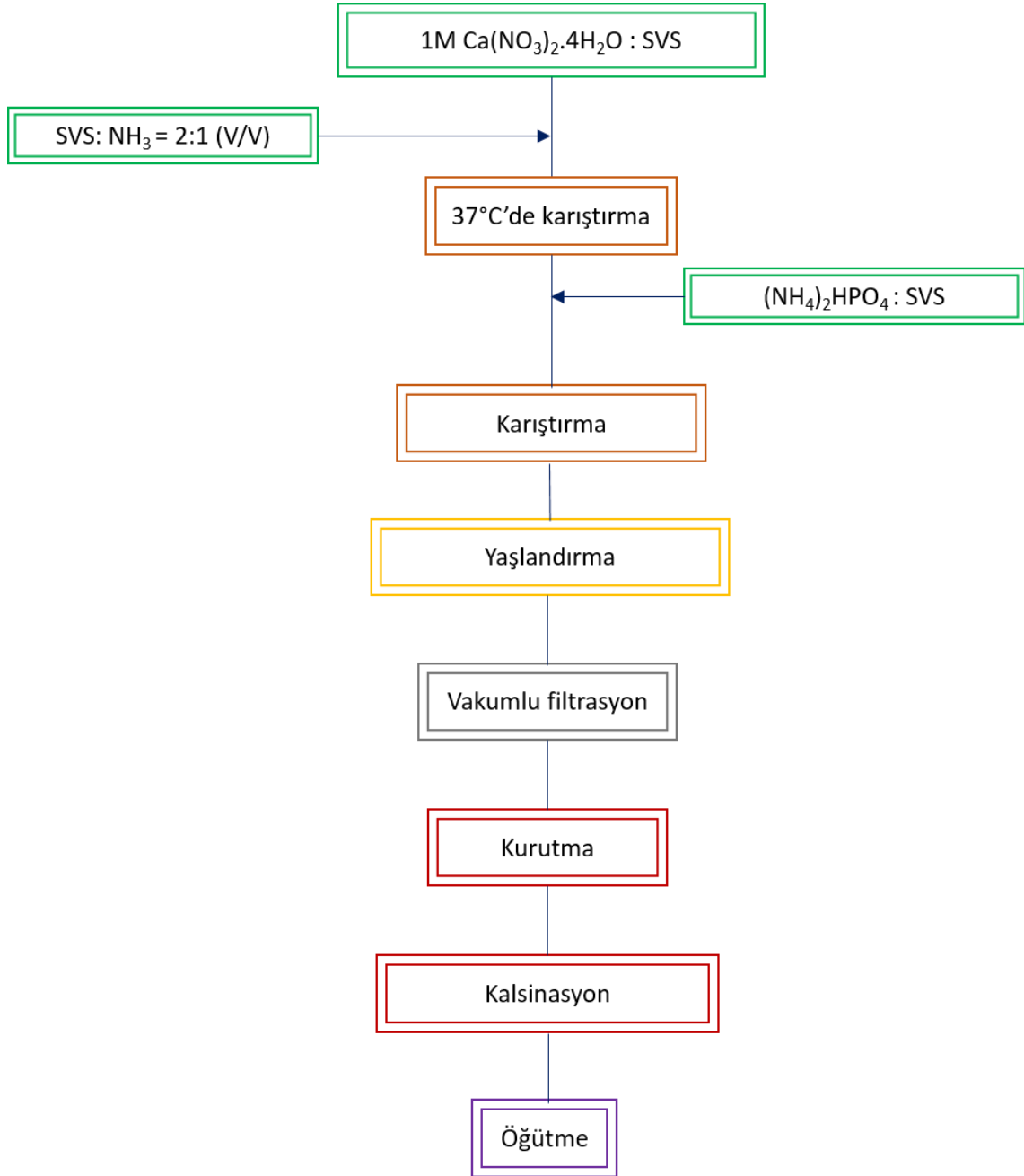
- HA seramiklerinin, cam malzemeler ile kompozit yapılar oluşturma eğilimlerine bağlı olarak deney sırasında cam malzemeler kullanılmamasına dikkat edilmiştir. Bu nedenle, SVS çözeltilerinin hazırlanmasında 2000 mL'lik polietilen beherler kullanılmıştır.
- İkinci aşamada, çeşitli tuzlar ultra saf su içerisinde çözündürülmüştür. Bu kapsamda ilk olarak bir behere 1500 mL ultra saf su konulmuş ve ısıtıcı-manyetik karıştırıcılı su banyosunda sıcaklığı 37°C'ye ayarlanmıştır.
- Çizelge 6.3' te verilen kimyasalların, 2000 mL SVS hazırlamak için gereken miktarları sırasıyla ultra saf su içerisinde çözündürülmüştür [CaCl₂'ye kadar]. Takip eden her bir kimyasal bir diğerinin çözünmesinin ardından eklenmiştir.
- MgCl₂.6H₂O'nun eklenmesini takiben herhangi bir bulanıklık oluşmaması için 30 mL 1M HCl çözeltisi eklenmiş, asit ilavesinin ardından kimyasallar, verilen sırada çözündürülmeye devam edilmiştir.
- pH'ın ayarlanması için gerekli olan Tris, ani pH yükselmelerini önlemek amacıyla 1 g'dan az olmak koşuluyla yavaş yavaş eklenmiştir.
- Tris'in eklenmesinin ardından pH değeri, 1M HCl çözeltisi kullanılarak 7.4'e ayarlanmıştır.
- pH'ın ayarlanmasını takiben çözelti 2000 mL'lik temiz balon jöjeye alınmış ve ultra saf su ilave edilerek çözelti hacmi 2000 mL'ye tamamlanmıştır.
- Daha sonra çözelti 20°C sıcaklığa ulaşana kadar soğutulmuş ve soğutmaya takiben hacimde azalma meydana gelmesinden dolayı toplam hacim ultra saf su kullanılarak 2000 mL'ye tamamlanmış ve iyice karıştırılmıştır.
- 2000 mL'lik polipropilen şişeler en az üç kere SVS çözeltisiyle yıkanmış ve hazırlanan SVS çözeltileri bu şişelerde 5-10°C arasındaki sıcaklıklarda buzdolabında depolanmıştır.

Sert doku uygulamalarında yaygın olarak tercih edilen hidroksiapatit (HA); kalsiyum kaynağı olarak Ca(NO₃)₂.4H₂O ve fosfor kaynağı olarak (NH₄)₂HPO₄ kullanılarak, Denklem 6.1'de yer alan reaksiyona göre, pH'ı 7.4 olan sentetik vücut sıvısı (SVS) içerisinde ve 37°C

sıcaklıkta üretilmiştir. BHA seramik tozlarının sentezinde kullanılan malzemelerin miktarları elde edilen ürünün Ca/P oranı 1.67 olacak şekilde ayarlanmıştır.



BHA seramik tozlarının sentezlenmesine ilişkin deney kademeleri aşağıda sıralanmış ve sentezlenmeye ilişkin genel akış şeması Şekil 6.1’de verilmiştir.



Şekil 6. 1 BHA üretim yöntemi akış şeması

1. İlk kademe başlangıç çözeltilerinin hazırlanmasını içermektedir. Bu aşamada 1M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve 1.2M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sırasıyla 1000 mL ve 500 mL SVS çözeltisine

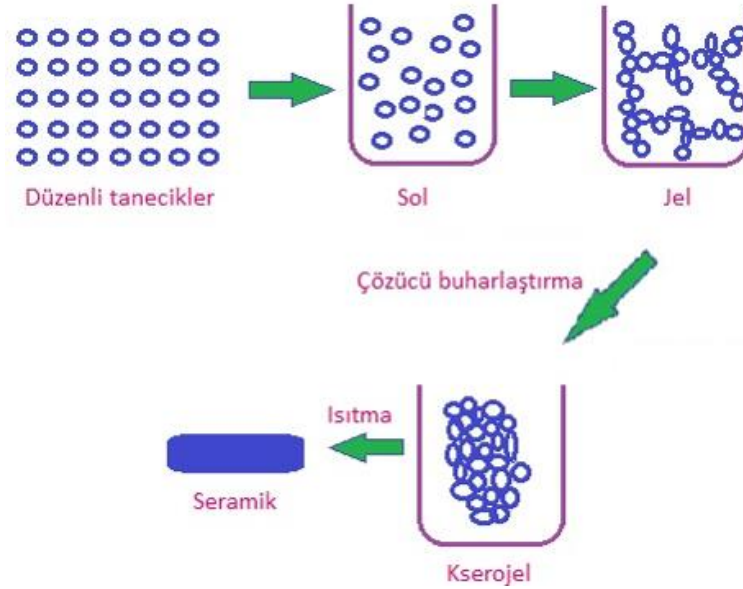
eklenerek 500 rpm ve 37°C'de ısıtıcı manyetik karıştırıcı kullanılarak çözüldürülmüştür.

2. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin pH değeri, 2:1 oranında SVS: NH_3 çözeltisi ile 8'e ayarlanmıştır.
3. pH'ın ayarlanmasını takiben $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ çözeltisi 4 mL/dk hızla $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine eklenmiş ve 1 sa süre ile karıştırılmıştır.
4. Mevcut karışım 24 sa süreyle 37°C'de inkübe edilerek yaşlandırılmış ve daha sonra vakumlu filtrasyon yöntemiyle mavi bant filtre kağıdı kullanılarak süzümüştür.
5. Elde edilen beyaz ve kıvamlı çökelti 80°C'de kurutulmuş ve kül fırınında 900°C'de 1 sa süre ile kalsine edilerek agat havanda öğütümüştür.
6. Elde edilen biyomimetik hidroksiapatit seramik tozu kısaca BHA olarak adlandırılmıştır.

6.2.1.2 Zirkonya Sentezi

Zirkonya nanopartikülleri sol-jel, çöktürme, yakma, kondenzasyon ve zirkonyum bileşiklerinin termal olarak parçalanması gibi çeşitli yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Bu yöntemler arasında zirkonya gibi nanoseramiklerin sentezlenebilmesi için günümüzde en çok kabul gören yöntem ise sol-jel yöntemidir. Zirkonya nanopartiküllerinin kristal fazı, kristal boyutu ve diğer özellikleri, başlatıcı tipi, hidroliz sırasında çözeltinin pH değeri ve termal işlem gibi çeşitli parametrelere bağlıdır. Sol-jel yönteminde, zirkonya seramiğinin saflığı, homojenliği ve fiziksel özellikleri gibi çeşitli parameterler düşük sıcaklıklarda kontrol edilebilmektedir [256]. Metal oksit bileşiklerinin hazırlanmasında kullanılan sol-jel metodu, başlangıç çözeltilerinin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucu kristalin olmayan bir jel yapısı oluşturmasını takiben, ortamdaki çözücü ve reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerinin uzaklaştırılması sonucu oksit yapılarının oluşumunu içerir [257]. Sol-jel yönteminde bir sol'un (bir katı maddenin bir sıvı içindeki kolloit asıntısı) jel'e (bir katı maddenin bir sıvı içindeki yarı-kolloit asıntısı) dönüşümünü içerir. Soller büyük moleküller veya koloit parçacıklar içerir ve düşük molekül ağırlıklı maddelerin gerçek çözeltileri ile kalın parçacıklı dağılımlar arasında yer alır. Jellerin yapısı maddenin katı ile sıvı hali arasında bir durumdadır. Bunlar camsı veya camsıya yakın yapıdadır ve genelde kuru

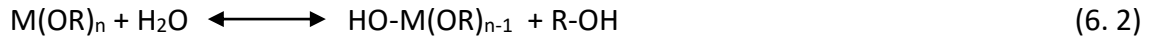
görünümlüdür. Polimer jeli bir çözücü tarafından şişirilmiş bir polimer örgüsünden oluşur. Çözücüde dağılan evre giderek arttırılarak jel oluşturulabilir. Sol-jel dönüşümü ağdalığın aşırı biçimde arttığı noktada başlar. Jelin ısıtılarak çözücünden arındırılması büzölmeye neden olur ve sonuçta kuru jel adı verilen esnek bir katı elde edilir [258]. Şekil 6.2’de sol-jel yönteminin şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 6. 2 Sol-jel yönteminin şematik gösterimi

Metal oksitlerin sol-jel yöntemiyle sentezi hidroliz ve kondenzasyon olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır. Alkoksitler sol oluşturmak için başlangıç maddesi olarak kullanılırlar ve $M(OR)_n$ formülü ile ifade edilirler. M; metali, R; CH_3 (metil), C_2H_5 (etil) gibi alkil grubunu, n; metalin değerine göre değişen değerliğini gösterir. İçerdikleri yüksek elektronegatif OR grubu sebebiyle metal oksitlerin reaksiyona katılımları yüksektir.

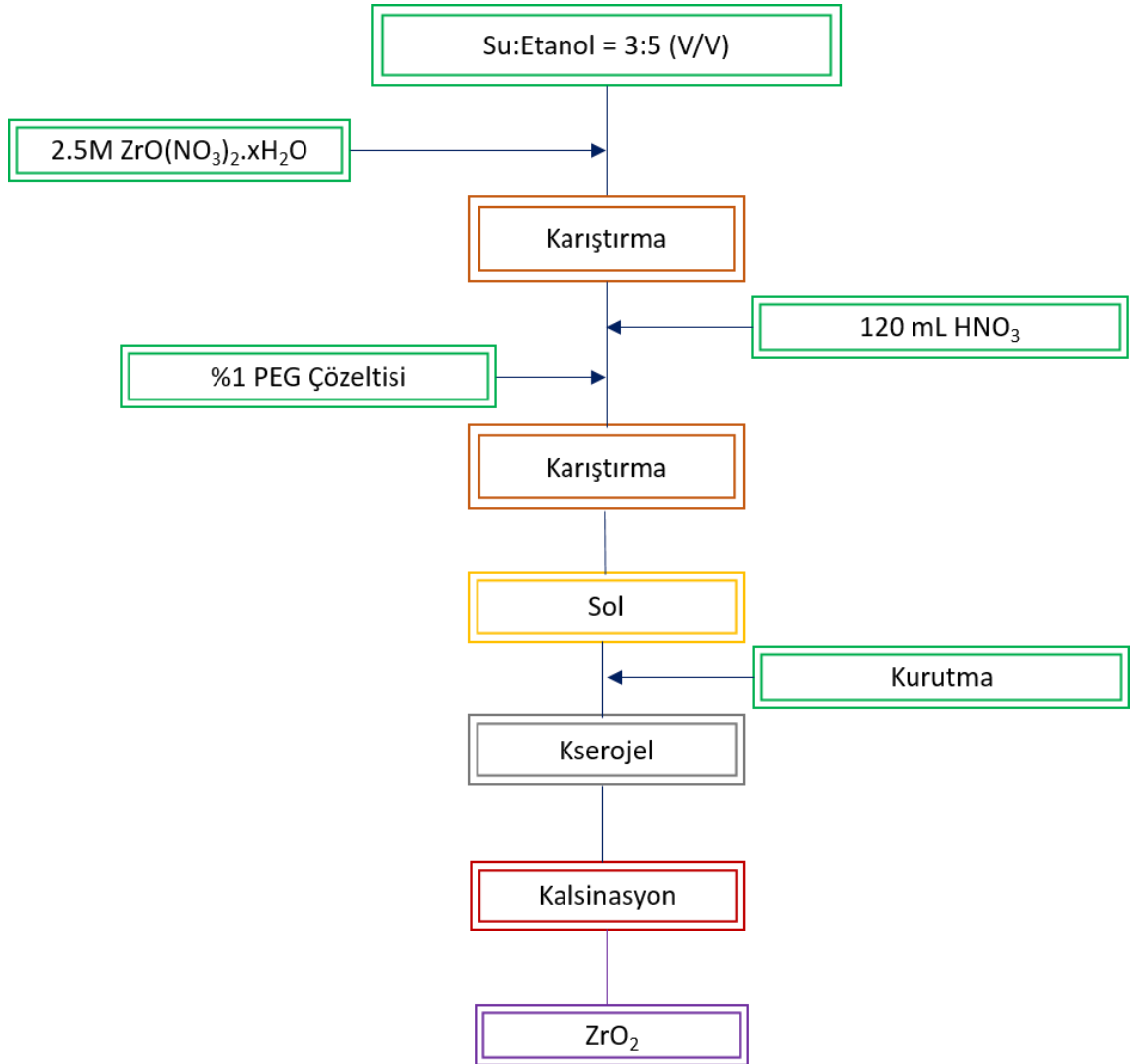
Sol-jel yönteminde hidroliz reaksiyonu aşağıdaki aşamalardan oluşur [259], [260]:



Sol-jel yönteminde meydana gelen kondenzasyon reaksiyonları ise aşağıdaki aşamalardan oluşmaktadır [260]:



Mevcut çalışmada zirkonya seramiği sol-jel tekniği ve başlangıç malzemesi olarak zirkonyum oksit nitrat metal tuzu kullanılarak sentezlenmiş ve deneysel çalışmalara yönelik akış şeması Şekil 6.3'te verilmiş olup deneysel çalışmalara ait kademeler aşağıda sıralanmıştır:



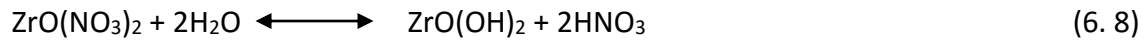
Şekil 6. 3 Zirkonya üretimi akış şeması

1. 2.5 M ZrO(NO₃)₂.xH₂O, 400 mL 3:5 (v/v) oranında su: etanol içerisinde çözüldürülmüştür.
2. Çözeltiye 120 mL HNO₃ eklenmiştir.
3. Elde edilen asidik çözeltiye metal tuzuyla kompleks oluşturarak topaklanmayı önlemek ve homojen bir dağılım sağlamak amacıyla [256] ağırlıkça %1 oranında PEG çözeltisi eklenmiş ve zirkonya tuzunun hidroliz olması sağanarak sol çözeltisi elde edilmiştir.

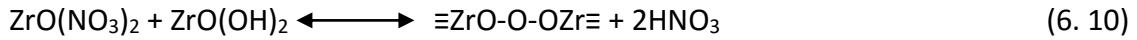
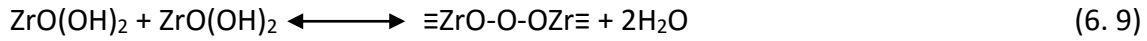
4. Karışım 200°C’de ısıtıcıly manyetik karıştırıcı kullanılarak kuruluğa kadar ve 1 gece de etüvde 150°C’de kurutularak meydana gelen kondenzasyon reaksiyonları ile jel elde edilmiştir.
5. Kurutulan karışım kül fırınında 1100°C’de 1 sa kalsine edilmiştir.
6. Elde edilen zirkonya seramik tozu kısaca ZrO₂ olarak adlandırılmıştır.

Deneysel çalışmalarda sol-jel yönteminde gerçekleşen reaksiyon basamakları aşağıda sıralanmıştır:

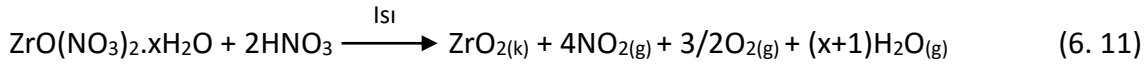
Hidroliz reaksiyonu:



Kondenzasyon reaksiyonu:

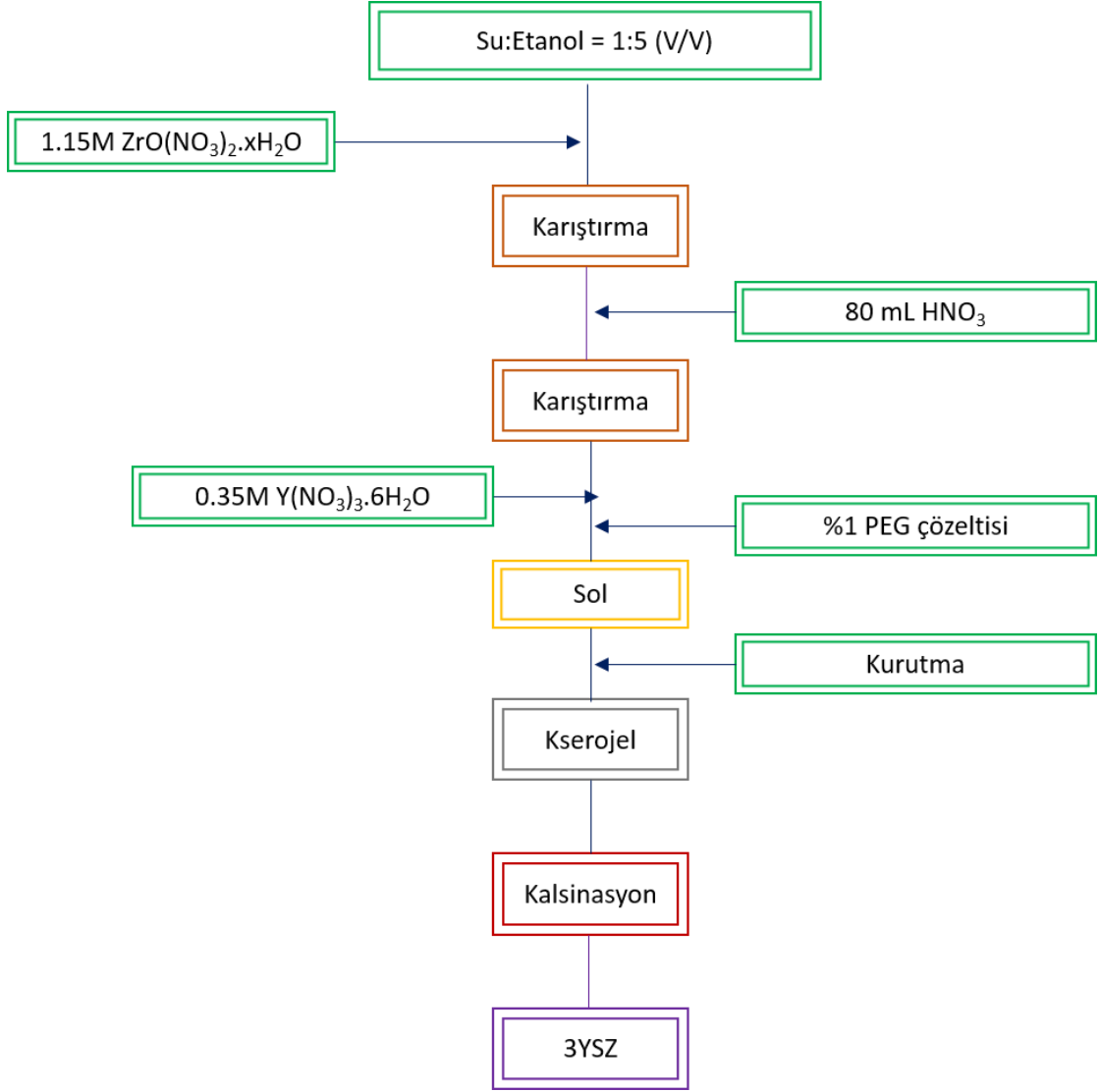


Zirkonyum dioksit oluşumunun genel reaksiyon mekanizması ise denklem 6.11’de yer almaktadır.



6.2.1.3 %3 mol İttriya Katkılı Tetragonal Zirkonya Sentezi

Atmosferik koşullarda zirkonya monoklinik (1170°C’ye kadar), tetragonal (1170–2370°C arasında) ve kübik (2370–2680°C arasında) olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunmaktadır [261]. Oda sıcaklığında monoklinik fazda bulunan zirkonya [262], yüksek sıcaklıklarda kübik ve tetragonal faza dönüşmektedir. Buna karşın yüksek sıcaklıklarda oluşan bu fazların oda sıcaklığında kararlı olarak bulunabilmesi için CaO, MgO, Y₂O₃ ve CeO₂ gibi ajanların zirkonya kafesine yerleştirilmesi gerekmektedir [263]. %8 ve daha yüksek mol oranında Y₂O₃ içeren zirkonya oda sıcaklığında kübik fazda bulunurken, %3 mol oranında Y₂O₃ içeren zirkonya oda sıcaklığında tetragonal fazda bulunmaktadır. %3-8 mol oranı arasında yapılan yüklemelerde ise zirkonyanın yapısında kübik ve tetragonal fazların karışımı bulunmaktadır [264]. Mevcut çalışmada %3 mol itriya katkıly tetragonal zirkonya seramiği zirkonya sentezine benzer şekilde sol-jel tekniği kullanılarak sentezlenmiştir. Deneysel çalışmalara ait akış şeması Şekil 6.4’te verilmiş ve deneysel kademeler aşağıda sıralanmıştır:

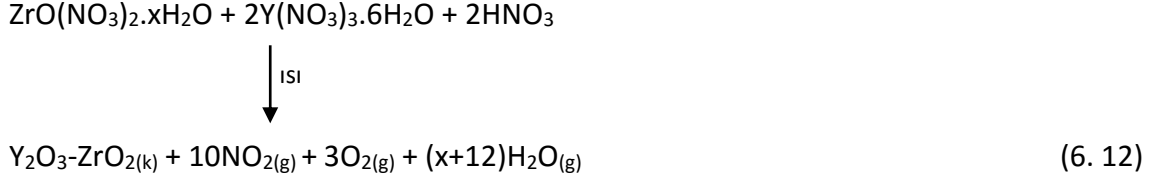


Şekil 6. 4 %3 mol itriya katkılı tetragonal zirkonya (3YSZ) sentezine ait akış şeması

1. 1.15M $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, 250 mL 1:5 oranında su:etanol içerisinde çözündürülmüştür.
2. Çözeltiye 80 mL HNO_3 eklenmiştir.
3. Elde edilen asidik çözeltiye 0.35M $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ eklenmiştir.
4. Elde edilen asidik çözeltiye metal tuzuyla kompleks oluşturarak topaklanmayı önlemek ve homojen bir dağılım sağlamak amacıyla [256] ağırlıkça %1 oranında PEG çözeltisi eklenmiş ve metal tuzlarının hidroliz olması sağanarak sol çözeltisi elde edilmiştir.
5. Isıticılı manyetik karıştırıcı kullanılarak karışım $200^\circ C$ 'de kuruluğa kadar ve 1 gece de etüvde $150^\circ C$ 'de kurutularak, meydana gelen kondenzasyon reaksiyonları ile jel elde edilmiştir.

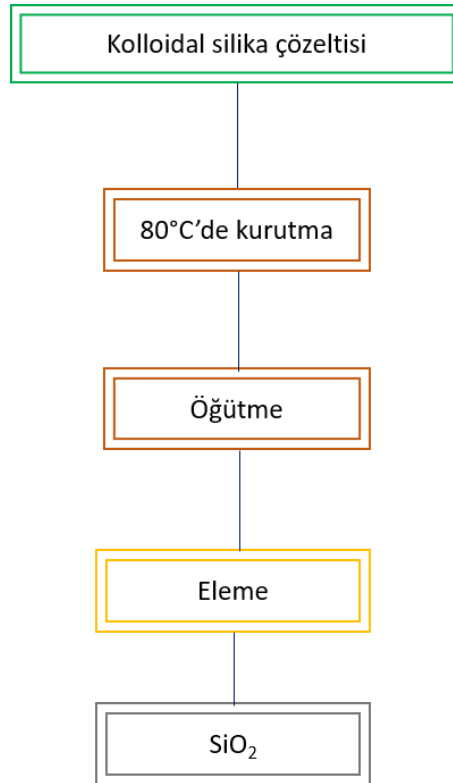
6. Kurutulan karışım kül fırınında 1100°C'de 1 sa kalsine edilmiştir.
7. Elde edilen %3 mol itriya katkılı tetragonal zirkonya seramik tozu kısaca 3YSZ olarak adlandırılmıştır.

%3 mol itriya katkılı tetragonal zirkonya oluşumunun genel reaksiyon mekanizması denklem 6.12'de yer almaktadır.



6.2.1.4 Silika Sentezi

Mevcut çalışmada destekleyici faz olarak kullanılacak silika tozları, ticari Ludox HS-40 kolloidal silika çözeltisinden elde edilmiştir. Deneysel çalışmalara ait akış şeması Şekil 6.5'te verilmiş ve deneysel kademeler aşağıda sıralanmıştır:



Şekil 6. 5 SiO₂ sentezine ait akış şeması

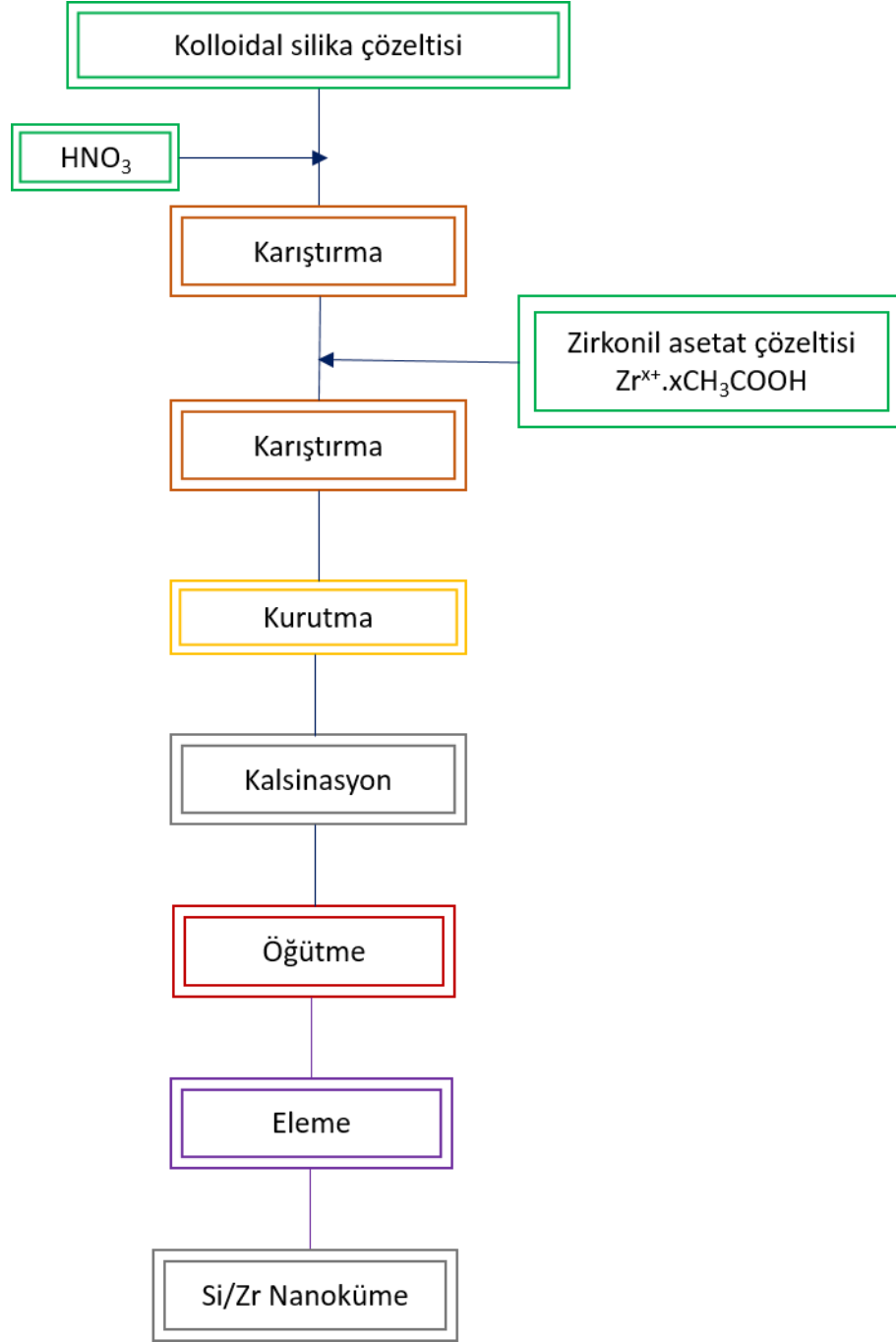
1. Kolloidal silika çözeltisi etüvde 80°C'de kurutulmuştur.
2. Kurutulan tozlar bilyalı değirmende bir (1) gün süre ile öğütülmüştür.
3. Öğütülen tozlar 250 mesh (63µm)'lik elekten geçirilmiştir.

4. Elde edilen silika seramik tozu kısaca SiO₂ olarak adlandırılmıştır.

6.2.1.5 Silika/Zirkonya Küme Sentezi

Son yıllarda dental dompozitlerde diş hekimi ve hasta açısından talep edilen en önemli özelliklerden biri kompozitlerin estetik beklentiyi karşılayabilmeleridir. Bu noktada dental kompozit yapılarının, doğal dişin görünümü mümkün olduğunca taklit etmesi beklenmektedir. Silika/zirkonya nanokümelere, sahip oldukları optik özellikler ve dental kompozitlere kazandırdıkları üstün mekanik özellikler sebebiyle estetik beklentiyi karşılamada oldukça ilgi çekici bir destekleyici faz sistemidir [265]. Bir metal oksit olan silika/zirkonya nanokümelere düşük sıcaklıklarda yaş emdirme, sol-jel, kimyasal depozisyon, çöktürme ve sol-jel gibi çeşitli yöntemlerle sentezlenebilmektedir [266]. Bu tür yöntemlerle Zr iyonları silika kafesine yerleşmekte ve metal oksitlerin karışımını içeren bir yapı oluşmaktadır [267]. Mevcut çalışmada silika/zirkonya nanokümelere yaş emdirme yöntemi [268] esas alınarak sentezlenmiş fakat çökeltme sonrası filtrasyon işlemi uygulanmadan sol-jel yöntemine benzer şekilde kurutma ve kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Elde edilecek Si/Zr nanoküme yapısında Si/Zr oranı hedeflenen opasite değerine bağlı olarak 1-20 arasında değişebilmekte olup [266], mevcut çalışmada zirkonyanın yüksek opasite değeri sebebiyle kompozit üründe kütleme davranışını etkilememesi amacıyla ağırlıkça 6:1 olarak ayarlanmıştır. Deneysel çalışmalara ait akış şeması Şekil 6.6'da verilmiş ve deneysel kademeler aşağıda sıralanmıştır:

1. 500 mL kolloidal silika çözeltisinin pH değeri seyreltik HNO₃ çözeltisi ile 2.5'e ayarlanmıştır.
2. Bu çözelti yavaşça 230.65 mL zirkonil asetat çözeltisine eklenmiş ve 1 sa süre ile karıştırılmıştır.
3. Karışım etüvde 80°C'de kurutulmuş ve kül fırınında 550°C'de 4 sa kalsine edilmiştir.
4. Kalsine edilen toz 1 gün süresince bilyalı değirmende öğütülmüş ve 450 mesh (32 µm) elekten geçirilmiştir.
5. Elde edilen silika/zirkonya nanoküme seramik tozu kısaca Si/Zr nanoküme olarak adlandırılmıştır.



Şekil 6. 6 Silika/zirkonya (Si/Zr) nanoküme sentezine ait akış şeması

6.2.1.6 Titanyum Oksit

Titanyum oksit ticari olarak alınmış ve herhangi bir işleme tabi tutulmadan destekleyici faz sistemi olarak kullanılmıştır.

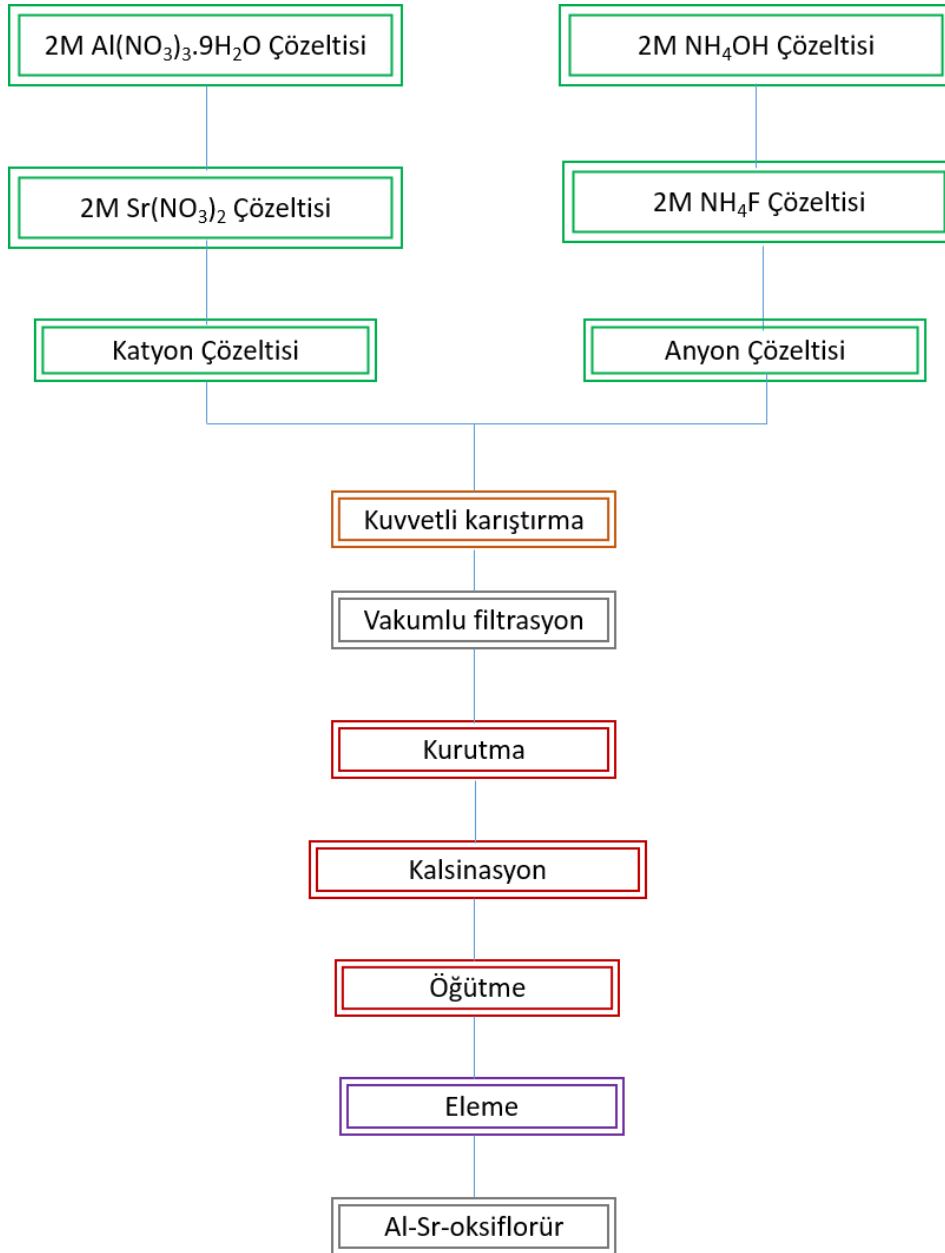
6.2.1.7 Metoksiflorür Sentezi

Asit reaktif destekleyici faz sistemi olarak da adlandırılan metal-oksiflorür sistemleri, dental kompozitlerde flor salım ajanı olarak kullanılmaktadır. Dental kompozit sistemlerinde kullanılan bu yapıların temel amacı restorasyon yapılan bölgede ikincil çürük oluşumunun önlenmek istenmesinden ileri gelmektedir. Metal oksitler, metalik tuzlar ve cam sistemleri asit-reaktif destekleyici faz sistemleri grubunu oluşturmaktadır. Floroalüminosilikat (FAS) camlar, metal-oksiflorür sistemlerine örnek teşkil etmektedir. Fakat bu sistemler ergitme yöntemleriyle hazırlandığından sahip oldukları yüksek partikül boyutu dental kompozitlerde destekleyici faz sistemi olarak kullanımlarını kısıtlamaktadır. Bu sistemlere alternatif olarak üretilen ve üç değerlikli bir metal, oksijen, flor, alkali metal ve tercihen silikon içeren metal oksitler, kontrol edilebilir yüzey alanı değerlerine bağlı olarak dental kompozitlerde kullanılabilir. Bu yapılarda oksijen ve flor atomu aynı atoma bağlanmaktadır. Örneğin alüminyumun üç değerlikli bir atom olarak bulunduğu yapıda oksijen ve flor alüminyuma bağlanmakta ve aynı kafes yapısı içerisinde Al_2O_3 ve AlF_3 yapıları birlikte bulunmaktadır. Toprak alkali metali olarak bu yapılarda genel olarak tercihen edilen yapı stronsiyum metalidir. Oksiflorür malzemedeki üç değerlikli metal ve toprak alkali metalin oranı kompozitin kimyasal ve kürlenme verimliliği gibi özelliklerini etkilemektedir. Örneğin yapıdaki toprak alkali metalinin yüksek oranda kullanılması kompozitin reaktivitesini arttırmakta ve florun yanı sıra istenmeyen diğer malzemelerin de salımına neden olmaktadır [184]. Mevcut çalışmada dental kompozitlerde flor salım ajanı olarak kullanılan FAS camlarına alternatif olarak çöktürme tekniği ile hazırlanmış metal-oksiflorür sistemleri kullanılmıştır. Bu kapsamda silikon içermeyen Al-Sr-oksiflorür ve Al-Sr-Si-oksiflorür olmak üzere iki farklı flor salım ajanı destekleyici faz sistemi olarak üretilmiştir. Deneysel çalışmalara ait genel akış şeması Şekil 6.7’de verilmiş ve deneysel kademeler aşağıda sıralanmıştır:

- **Al-Sr-Oksiflorür Destekleyici Faz Sistemlerinin Üretimi**

1. 2M ve 80 mL $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ çözeltisi, 2M ve 20 mL $Sr(NO_3)_2$ çözeltisi ile karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti “katyon çözeltisi” olarak adlandırılmıştır.
2. 2M ve 720 mL NH_4OH çözeltisi, 2M ve 180 mL NH_4F çözeltisi ile karıştırılmış ve hazırlanan çözelti “anyon çözeltisi” olarak adlandırılmıştır.

3. Katyon çözeltisi kuvvetli karıştırma altında anyon çözeltisine eklenmiş ve 1 sa süresince karıştırılmıştır.
4. 1 sa sonunda meydana gelen beyaz ve kıvamlı çökelti vakumlu filtrasyon yöntemiyle süzölmüş ve saf su ile yıkanmıştır.
5. Çökelti 1 gece etüvde 100°C'de kurutulmuş ve takiben 1 sa 250°C'de bekletilmiştir.
6. Kuruyan tozlar bilyalı değirmende 3 sa süre ile öğütölmüş ve 250 mesh elekten geçirilmiştir.



Şekil 6. 7 Oksiflorür sentezine ait akış şeması

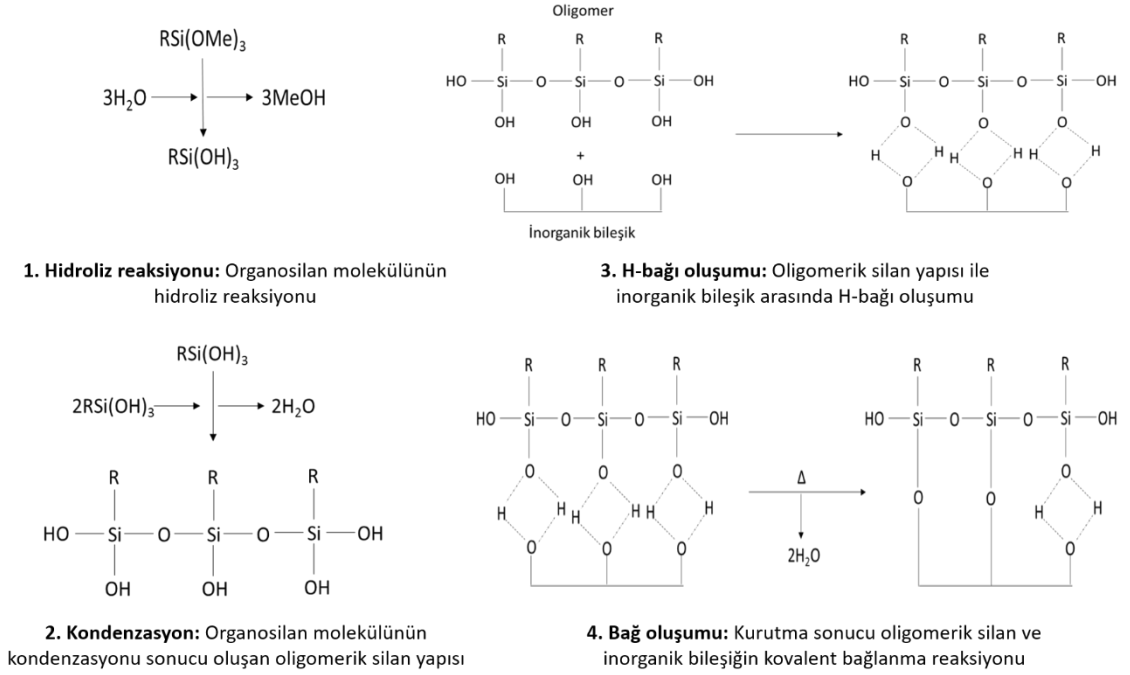
- **Al-Sr-Si Oksiflorür Destekleyici Faz Sistemlerinin Üretimi**

1. 2M ve 67 mL $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi, 2M ve 33 mL $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi ile karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti “katyon çözeltisi” olarak adlandırılmıştır.
2. 2M ve 67 mL Na_2SiO_3 çözeltisi, 2M ve 653 mL NH_4OH çözeltisi ve 2M ve 180 mL NH_4F çözeltisi birbiri ile karıştırılmış ve hazırlanan çözelti “baz çözeltisi” olarak adlandırılmıştır.
3. Katyon çözeltisi kuvvetli karıştırma altında baz çözeltisine eklenmiş ve 1 sa süresince karıştırılmıştır.
4. 1 sa sonunda meydana gelen beyaz ve kıvamlı çökelti vakumlu filtrasyon yöntemiyle süzölmüş ve saf su ile yıkanmıştır.
5. Çökelti 1 gece etüvde 100°C 'de kurutulmuş ve takiben 1 sa 250°C 'de bekletilmiştir.
6. Kuruyan tozlar bilyalı değirmende 3 sa süre ile öğütölmüş ve 250 mesh elekten geçirilmiştir.

6.2.2 Destekleyici Faz Sistemlerinin Silanlama Ajanları ile Modifiye Edilmesi

$\text{R}_n\text{SiX}_{(4-n)}$ genel formülü ile gösterilen organosilan moleküllerinin kimyasal yapısı incelendiğinde iki adet fonksiyonel gruba sahip olduğu görölmektedir. Organosilan yapısındaki X grupları inorganik bileşiklerle reaksiyona girme eğilimine sahiptir. Bu yapıda X ve Si atomları arasında yer alan bağ yer değiştirerek Si ve inorganik bileşik arasına yerleşir. Silan yapısındaki X, alkoksi, açiloksi, amin veya klorür gibi hidroliz olabilen grupları temsil etmektedir. Metoksi ve etoksi grupları en genel alkoksi gruplarını oluşturur ve bunların inorganik bileşiklerle reaksiyonu sonucu metanol ve etanol açığa çıkar. Organosilan yapısında yer alan R grupları, hidroliz olmayan organik grupları temsil eder ve organik rezinlere bağlanır [269].

Silan moleküllerinin bağlayıcı ajan olarak kullanılacağı zaman fonksiyonellik kazanabilmesi için öncelikle hidroliz edilmesi gerekmektedir. Hidrolizi takiben reaktif silanol grupları oluşur. Silan ile modifiye edilecek inorganik fazın reaksiyonu silan molekülünün hidroliz ve kondenzasyonu, oligomerik silan ve inorganik bileşik arasında H-bağı ve kovalent bağ oluşumu olmak üzere dört (4) aşamadan oluşur (Şekil 6.8) [269]:



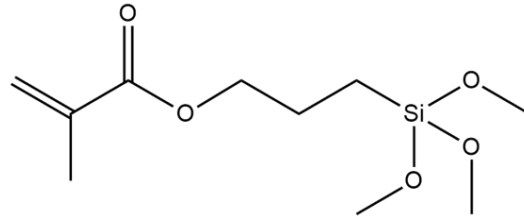
Şekil 6. 8 İnorganik fazın organosilan ile modifikasyonu sırasında oluşan reaksiyon basamakları

İnorganik destekleyici faz sistemlerinin silan gibi organik moleküller ile modifiye edilmesi inorganik fazın yüzeyindeki hidroksil gruplarını azaltarak inorganik fazın hidrofilik yapıdan hidrofobik yapıya doğru kaymasını sağlar. Bunun sonucu olarak inorganik partiküller organik matriks içerisinde daha iyi bir şekilde dağıtılabılır ve organik matriks ile olan uyumlulukları artar [270].

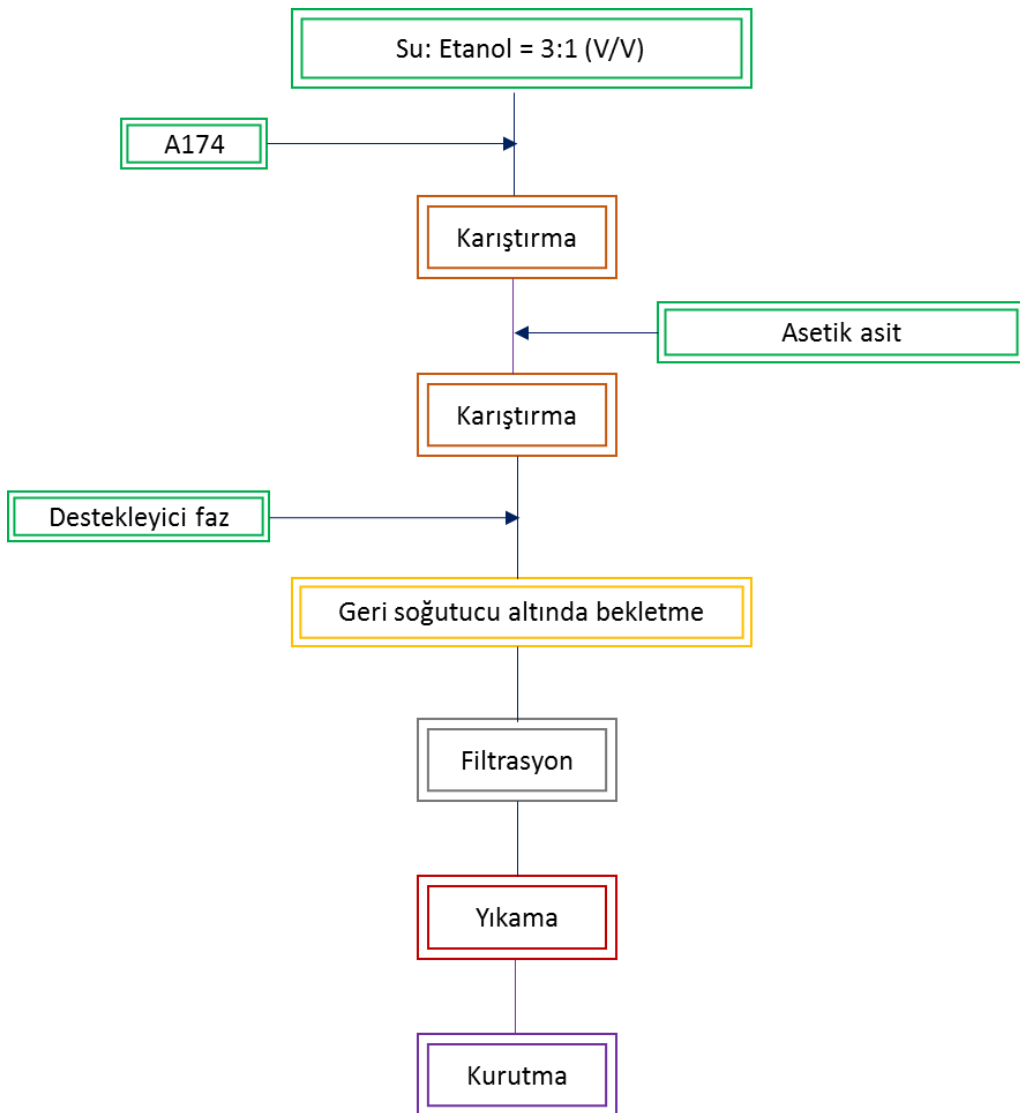
Şekil 6.9'da kimyasal formülü verilen 3-metakriloksipropiltrimetoksi silan (MPTMS-A174), dental kompozitlerde en çok tercih edilen silanlama ajanıdır. İki fonksiyonel gruba sahip olan bu molekülün yapısında yer alan metoksisilan grupları inorganik destekleyici faz ile reaksiyona girerken metakrilat grupları organik matriks ile reaksiyona girmektedir. Farklı silanlama ajanlarının kompozitin özellikleri üzerine etkisi konusunda yapılan çalışmalar, MPTMS ile muamele edilen destekleyici faz sistemlerinin kompozitin su emilimi ve su adsorpsiyonu gibi özellikleri üzerinde daha iyi sonuçlar verdiğini göstermiştir [271].

Mevcut çalışmada destekleyici faz sistemi olarak üretilen biyomimetik hidroksiapatit (BHA), zirkonya (ZrO_2), silika (SiO_2), silika/zirkonya nanoküme (Si/Zr nanoküme) ve ticari olarak temin edilen titanya (TiO_2) destekleyici faz sistemlerinin, A174 kullanılarak

fonksiyonelleştirilmesini içeren deneysel çalışmalara ait genel akış şeması Şekil 6.10'da verilmiş ve deneysel kademeler aşağıda sıralanmıştır:



Şekil 6. 9 3-metakriloksipropiltrimetoksi silan molekülünün kimyasal formülü



Şekil 6. 10 Destekleyici faz sistemlerinin silanlama çalışmalarına ait akış diyagramı

1. Ağzı kapalı bir cam şişede 380 mL etanol:su (1:3) çözeltisine uygun miktarda A174 eklenmiş ve çözeltinin pH değeri asetik asit çözeltisi ile 3.5'e ayarlanarak 30 dk karıştırılmıştır.

2. Daha sonra bu çözeltiye şiddetli karıştırma altında modifiye edilecek destekleyici faz sistemi eklenmiş ve ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 30 dk ve ultrasonik su banyosunda 10 dk karıştırılmıştır.
3. Karıştırmanın ardından 3 sa süreyle 80°C'de geri soğutucu altında muamele edilmiştir.
4. Vakumlu filtrasyon yöntemiyle süzülen karışım, reaksiyona girmeyen silanlama ajanını uzaklaştırmak için etanol/su çözeltisinde yıkanmıştır.
5. Son olarak elde edilen çökeltiler vakumlu etüvde 24 sa boyunca 60°C'de kurutulmuştur.

Bağlayıcı ajan olarak kullanılacak silan miktarı (X) ve muamele edilecek destekleyici faz miktarı arasındaki oran Arkles tarafından önerilmiş ve aşağıda yer alan bağıntı ile belirlenmiştir [272]:

$$X = A \times f / \omega \quad (6.13)$$

X: Bağlayıcı ajan miktarı (g), f: Destekleyici faz miktarı (g), A: Destekleyici fazın yüzey alanı (m²/g), ω: Silanın ıslatma yüzeyi (314 m²/g)

6.2.3 Kompozit Dolgu Malzemelerinin Üretimi

1. Ultrasonik su banyosunda BisGMA (%1-5) 40°C'de 10 dk karıştırılmış ve içerisine HEMA (%5-10), UDMA (%5-10) ve TEGDMA (%1-5) eklenerek kompozit yapının organik matriksi hazırlanmıştır.
2. Hazırlanan organik matriks karışımına %70 oranında destekleyici faz sistemi eklenmiş ve homojen bir karışım elde edilene kadar ultrasonik su banyosunda 1 gün süre ile karıştırılmıştır.
3. Hazırlanan karışıma kamforkinon (%0.2) ve 4-EDMAB (%0.8) eklenerek 3 sa süreyle ultrasonik banyoda karıştırılmıştır.
4. Karışımın yapısında kalmış olabilecek hava kabarcıklarının uzaklaştırılması için örnekler vakumlu etüvde 37°C'de 30 dk bekletilmiştir.
5. Hazırlanan kompozit matriksi uygulama öncesi oda sıcaklığına getirilerek siman spatülü ile karıştırılmış ve teflon kalıplara yerleştirilmiştir.
6. Kalıpların her iki tarafına cam levha yerleştirilmiş ve basınç uygulanarak sıkıştırılmıştır.

7. Örnekler 20 sn süresince mavi-LED ışık cihazı ile muamele edilerek kompozit yapılar elde edilmiştir.

Dental kompozitlerin yapısında kullanılan destekleyici faz sistemleri, miktarları ve örnek numaraları Çizelge 6.4'te yer almaktadır.

Çizelge 6. 4 Dental kompozitlerin yapısında kullanılan destekleyici faz sistemleri, örnek numaraları ve miktarı

| Örnek | Kısaltma | Destekleyici Faz Sistemi | Miktarı (% w) |
|-------------|----------|---|-------------------------------------|
| Kompozit 1 | K1 | SiO ₂ | 70 |
| Kompozit 2 | K2 | ZrO ₂ | 70 |
| Kompozit 3 | K3 | 3YSZ | 70 |
| Kompozit 4 | K4 | TiO ₂ | 70 |
| Kompozit 5 | K5 | Si/Zr nanoküme | 70 |
| Kompozit 6 | K6 | SiO ₂ Si/Zr nanoküme | 70 |
| Kompozit 7 | K7 | SiO ₂ /silan | 70 |
| Kompozit 8 | K8 | TiO ₂ /silan | 70 |
| Kompozit 9 | K9 | Si/Zr nanoküme/silan | 70 |
| Kompozit 10 | K10 | SiO ₂ /silan Si/Zr nanoküme/silan | 35 35 |
| Kompozit 11 | K11 | SiO ₂ ; SiO ₂ /silan ZrO ₂ TiO ₂ /silan | 49; 7 7 7 |
| Kompozit 12 | K12 | SiO ₂ ; SiO ₂ /silan ZrO ₂ TiO ₂ /Silan BHA | 49; 2.8 2.8 2.1 13.3 |
| Kompozit 13 | K13 | SiO ₂ ; SiO ₂ /silan ZrO ₂ TiO ₂ /Silan BHA/silan | 49; 2.8 2.8 2.1 13.3 |
| Kompozit 14 | K14 | SiO ₂ ; SiO ₂ /silan ZrO ₂ TiO ₂ /silan BHA/silan Al-Sr-Oksiflorür | 49; 2.8 2.8 2.8 6.3 6.3 |
| Kompozit 15 | K15 | SiO ₂ ; SiO ₂ /silan ZrO ₂ TiO ₂ /silan BHA/silan Al-Sr-Si-Oksiflorür | 49; 2.8 2.8 2.8 6.3 6.3 |
| Kompozit 16 | K16 | SiO ₂ /silan Si/Zr nanoküme/silan BHA/silan | 31.5 31.5 7 |

Çizelge 6. 4- Dental kompozitlerin yapısında kullanılan destekleyici faz sistemleri, örnek numaraları ve miktarı (devamı)

| Örnek | Kısaltma | Destekleyici Faz Sistemi | Miktarı (% w) |
|-------------|----------|--------------------------|---------------|
| Kompozit 17 | K17 | SiO ₂ /silan | 24.5 |
| | | Si/Zr nanoküme/silan | 24.5 |
| | | Al-Sr-Oksiflorür | 20 |
| Kompozit 18 | K18 | SiO ₂ /silan | 24.5 |
| | | Si/Zr nanoküme/silan | 24.5 |
| | | Al-Sr-Si-Oksiflorür | 20 |
| Kompozit 19 | K19 | SiO ₂ /silan | 21 |
| | | Si/Zr nanoküme/silan | 21 |
| | | BHA/silan | 8 |
| | | Al-Sr-Si-Oksiflorür | 20 |

6.3 Bulgular ve Tartışmalar

6.3.1 Destekleyici Faz Sistemlerinin Karakterizasyonu ve Değerlendirilmesi

6.3.1.1 XRD Analizleri

Mevcut çalışmada üretilen destekleyici faz sistemlerinin saflıkları, kristallik seviyeleri ve mineralojik yapıları XRD analizleri ile belirlenmiştir. 2θ bölgesi, 0.02° aralıklarla ve 0.5 s/dk hızla taranmıştır. Tarama için gerekli X-ışınları, Cu-Kα radyasyonu (1.54059 Å) ve parabolik filtre kullanılarak, MiniFlex 300/600, RIGAKU cihazında, 40 kV ve 15 mA modunda elde edilmiştir. Elde edilen destekleyici faz sistemlerinin ortalama kristal boyutu Denklem 6.14'te yer alan Scherrer eşitliği kullanılarak belirlenmiştir [273]:

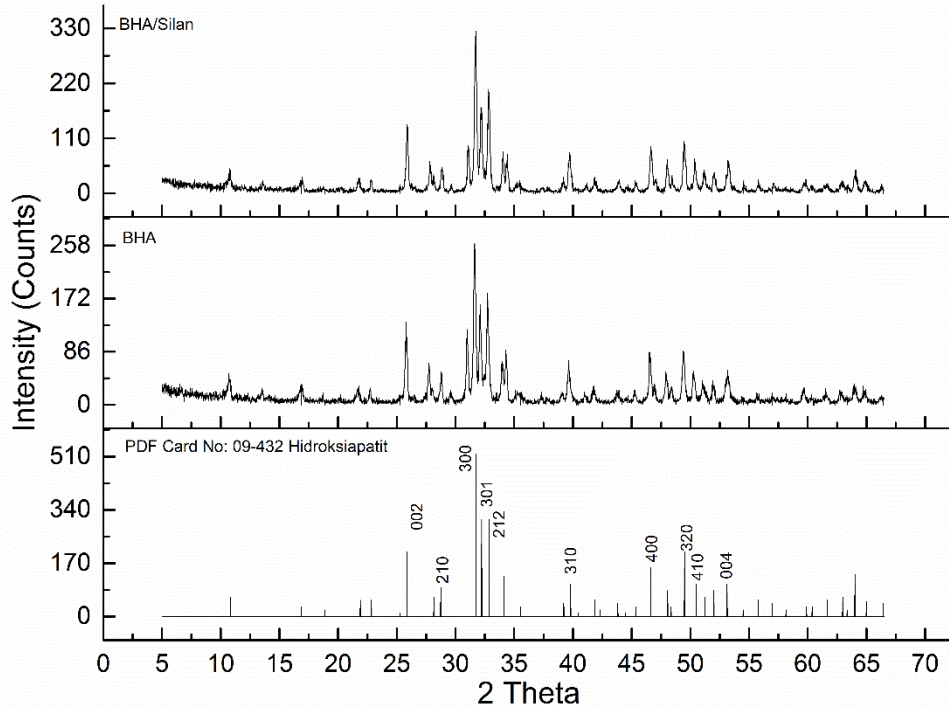
$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta} \quad (6.14)$$

D : (0 0 2) yansıması kullanılarak hesaplanan Å birimindeki kristal boyutu; k : yapı faktörü, 0.9; λ : X-ışınlarının dalga boyu, 1.54059 Å; θ : (0 0 2) yansımasındaki kırılma açısı; $\beta_{1/2}$: kırılma piki genişliğinin yarısı, radyan.

Hidroksiapatit ve Hidroksiapatit/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

Mevcut çalışmada üretilen BHA ve BHA/silan yapılarının ve ICDD (International Center for Diffraction Data) standardında belirtilen (PDF Card No. 9-432) hidroksiapatit yapısına ait XRD taramaları [274] Şekil 6.11'de yer almaktadır. Hidroksiapatit seramiklerinin

karakteristik pikleri 2θ bölgesinin 26° (002), 29° (210), 32° (300), 40° (310), $46-54^\circ$ konumlarında gözlenmektedir [275]. BHA ve BHA/silan yapılarının XRD taramaları incelendiğinde ikincil faz oluşumunun meydana gelmediği ve saf hidroksiapatit yapılarının oluştuğu gözlenmektedir.



Şekil 6. 11 PDF Card No. 9-432’de belirtilen hidroksiapatit $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, BHA ve BHA/silan seramiklerinin XRD taramaları

Hegzagonal yapıdaki saf ve stokiyometrik orana sahip hidroksiapatit kristallerinin kafes parametreleri $a = 9.438 \text{ \AA}$ ve $c = 6.882 \text{ \AA}$ olarak bilinmektedir. Mevcut çalışmada üretilen BHA seramiklerinin kafes parametreleri XRD taramalarından elde edilen, 2θ değerleri ve Miller indisleri Denklem 6.15’te ve Denklem 6.16’da yer alan formüllerde yerine konularak hesaplanmıştır. Aynı zamanda XRD taramaları Expo2014 programı kullanılarak belirlenmiş ve denklemlerden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır [276]:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta} \sqrt{h^2 + hk + k^2} \quad (6.15)$$

$$c = \frac{\lambda l}{2\sin\theta} \quad (6.16)$$

λ : \AA cinsinden dalga boyu, θ : derece cinsinden Bragg açısı

Hidroksiapatit için PDF Card No: 9-432'ye göre verilen standart kafes parametreleri Çizelge 6.5'te ve mevcut çalışmada üretilen hidroksiapatit seramikleri için hesaplanan kafes parametreleri Çizelge 6.6'da yer almaktadır. Mevcut çalışmada silanlama ajanları ile hidroksiapatitin modifiye edilmesi sonucu kafes parametrelerinin düştüğü görülmektedir.

Çizelge 6. 5 Hidroksiapatit için PDF Card No: 9-432'ye göre verilen standart kafes parametreleri

| PDF Card No: 9-432 | | | | | |
|--------------------|----------|----------|--------------|--------------|--------------|
| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>d</i> (Å) | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) |
| 0 | 0 | 2 | 3.440 | - | 6.882 |
| 4 | 0 | 0 | 2.040 | 9.418 | - |

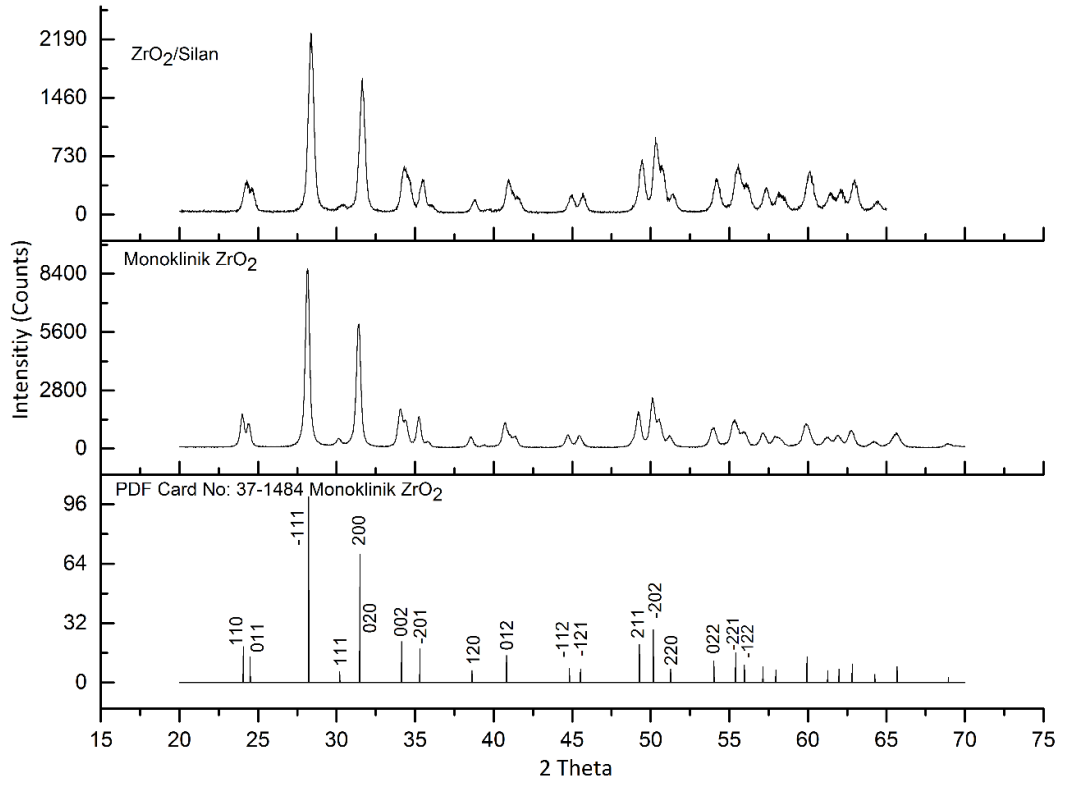
Çizelge 6. 6 BHA ve BHA/silan yapılarının kafes parametreleri

| | | | BHA | | | BHA/Silan | | |
|----------|----------|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>d</i> (Å) | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | <i>d</i> (Å) | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) |
| 0 | 0 | 2 | 3.446 | - | 6.884 | 3.450 | - | 6.880 |
| 4 | 0 | 0 | 2.060 | 9.422 | - | 2.065 | 9.420 | - |

Zirkonya ve Zirkonya/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

Zirkonya (ZrO_2), zirkonya/silan (ZrO_2 /silan) ve PDF Card No. 37-1484 belirtilen monoklinik zirkonya yapılarının XRD taramaları Şekil 6.12'de yer almaktadır. $P2_1/a$ uzay grubunda yer alan [277] monoklinik zirkonyanın karakteristik pikleri 2θ bölgesinin 24° (110), 28° (-111), 31° (111), 34° (200), 34.8° (020) ve 38° (002) konumlarında yer almakta olup [278], mevcut çalışmada elde edilen XRD taramaları literatüre uyum sağlamaktadır. XRD taramaları incelendiğinde ZrO_2 ve ZrO_2 /Silan yapılarında herhangi bir ikincil faz oluşumunun meydana gelmediği görülmektedir.

ICDD standardında (PDF Card No. 37-1484) belirtilen [279] ve mevcut çalışmada üretilen monoklinik ZrO_2 ve ZrO_2 /Silan yapılarının kafes parametreleri XRD taramalarından elde edilen, 2θ değerleri ve Miller indisleri Denklem 6.17'de yer alan formülde yerine konularak hesaplanmıştır. Aynı zamanda XRD taramaları Expo2014 programı kullanılarak belirlenmiş ve denklemlerden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılarak Çizelge 6.7 ve Çizelge 6.8'de verilmiştir.



Şekil 6. 12 PDF Card No: 37-1484 belirtilen monoklinik zirkonya, Monoklinik ZrO₂ ve ZrO₂/Silan yapılarının XRD taramaları

Mevcut çalışmada elde edilen kafes parametreleri ICDD standartı ve literatürde yer alan çeşitli çalışmalarla [280], [281], [282] benzerlik göstermektedir. Elde edilen sonuçlar ikincil bir faz içermeyen saf monoklinik zirkonya seramiklerinin elde edildiğini doğrulamaktadır. Denklem 6.14'te yer alan Scherrer eşitliği kullanılarak belirlenen monoklinik zirkonyanın kristal boyutları (D) Çizelge 6.8'de yer almaktadır. Kristal boyutunun belirlenmesi için gereken (002) düzleminin FWHM değerleri OriginLab Pro2015 programı kullanılarak elde edilmiştir. Literatürde yapılan deneysel çalışmalar incelendiğinde kristal boyutunun düşmesiyle, malzemenin karakteristik yapısına bağlı olarak, kafes değerlerinin yükseldiği görülmektedir [283]. Mevcut çalışmada silanlama ajanları ile zirkonyanın modifiye edilmesi sonucu kafes parametrelerinin yükseldiği ve kristal boyutlarının düştüğü görülmekte olup, bu değerler literatür bilgileriyle uyumluluk göstermektedir.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hlc\cos\beta}{ac} \right) \quad (6.17)$$

Çizelge 6. 7 Monoklinik ZrO₂ yapısının ICDD standardında (PDF Card No. 37-1484) belirtilen kafes parametreleri ve kristal boyutları

| PDF Card No: 37-1484 | | | | | | |
|------------------------------|----------|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $\beta = 99.218^\circ$ [279] | | | | | | |
| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>d</i> (Å) | <i>a</i> (Å) | <i>b</i> (Å) | <i>c</i> (Å) |
| 2 | 0 | 0 | 2.623 | 5.314 | - | - |
| 0 | 2 | 0 | 2.606 | - | 5.212 | - |
| 0 | 0 | 2 | 2.540 | - | - | 5.146 |
| <i>D</i> (nm) | | | 10-30 | | | |
| [284] | | | | | | |

Çizelge 6. 8 Mevcut çalışmada üretilen monoklinik ZrO₂ ve ZrO₂/Silan yapılarının kafes parametreleri ve kristal boyutları

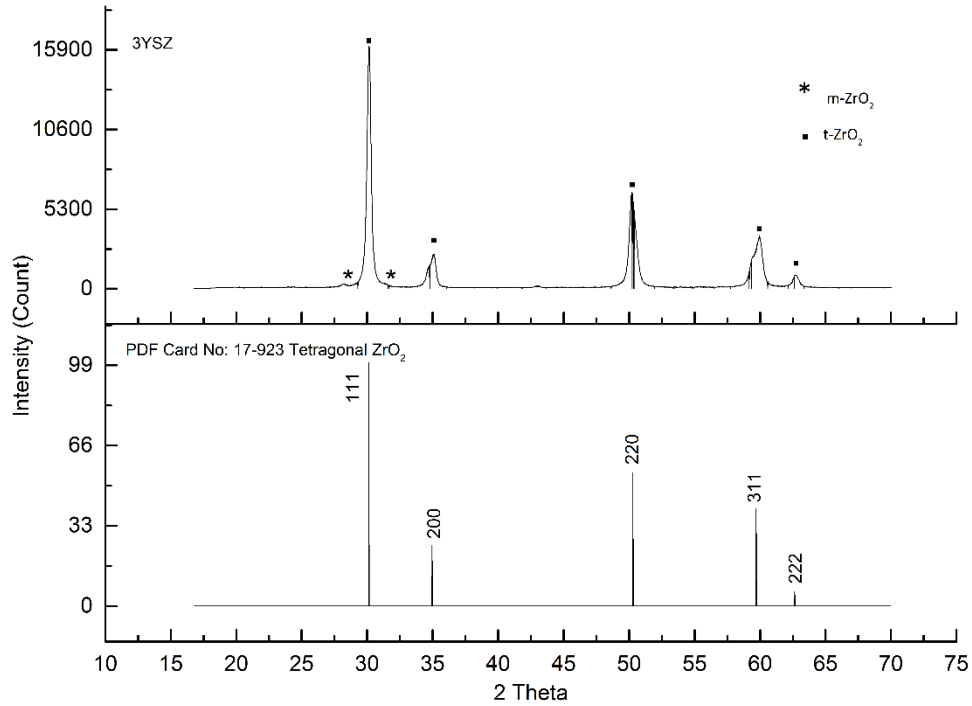
| | | | ZrO ₂ , $\beta = 99.068^\circ$ | | | | ZrO ₂ /Silan, $\beta = 113.277^\circ$ | | | |
|---------------|----------|----------|---|--------------|--------------|--------------|--|--------------|--------------|--------------|
| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>d</i> (Å) | <i>a</i> (Å) | <i>b</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | <i>d</i> (Å) | <i>a</i> (Å) | <i>b</i> (Å) | <i>c</i> (Å) |
| 2 | 0 | 0 | 2.629 | 5.313 | - | - | 2.841* | 7.251 | - | - |
| 0 | 2 | 0 | 2.606 | - | 5.204 | - | 2.606 | - | 10.188 | - |
| 0 | 0 | 2 | 2.545 | - | - | 5.143 | 2.540 | - | - | 7.079 |
| <i>D</i> (nm) | | | 15.03 | | | | 14.79 | | | |

* (111) düzlemine göre hesaplanmıştır.

%3 mol İttriya ile Stabilize Edilmiş Zirkonya (3YSZ) Yapısının Değerlendirilmesi

%3 mol itriya ile stabilize edilmiş zirkonya (3YSZ) ve PDF Card No: 42-1164'te belirtilen tetragonal zirkonya yapılarının XRD taramaları Şekil 6.13'te yer almaktadır. Tetragonal ve kübik zirkonya yapılarına ait en şiddetli karakteristik pik 2 θ bölgesinde 30° (111), monoklinik zirkonyaya ait en şiddetli XRD pikleri ise 2 θ bölgesinin 28° (-111) ve 31° (111) bölgelerinde gözlenmektedir. Buna karşın tetragonal yapıda yer alan 35° (002) ve 61° (112)'de gözlenen karakteristik pikler, teragonal zirkonya yapısının kübik zirkonya yapısından ayırt edilebilmesine olanak sağlamaktadır [285], [286]. Şekil 6.13'te yer alan XRD taramaları incelendiğinde sadece tetragonal zirkonya piklerinin olduğu ve herhangi bir monoklinik fazın meydana gelmediği gözlenmektedir. P42/nmc uzay grubunda yer alan tetragonal zirkonyanın karakteristik pikleri 2 θ bölgesinin 30° (111), 35° (200), 50° (220), 60° (311) ve 63° (222) konumlarında yer almakta olup [287], [288], [289], mevcut çalışmada elde edilen XRD taramaları literatüre uyum sağlamaktadır [277], [290].

ICDD standardında (PDF Card No. 42-1164) belirtilen ve mevcut çalışmada üretilen 3YSZ yapılarının kafes parametreleri Denklem 6.18 ve ayrıca Expo2014 programı kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 6.9’da verilmiştir.



Şekil 6. 13 PDF Card No: 42-1164’te belirtilen tetragonal zirkonya ve 3YSZ yapılarının XRD taramaları

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (6. 18)$$

Mevcut çalışmada elde edilen kafes parametreleri ICDD standartı ve literatürde yer alan çeşitli çalışmalarla benzerlik göstermektedir [291], [292]. Elde edilen sonuçlar ikincil bir faz içermeyen saf tetragonal zirkonya seramiklerinin elde edildiğini doğrulamaktadır. Denklem 6.14’te yer alan Scherrer eşitliği kullanılarak belirlenen tetragonal zirkonyanın kristal boyutları (D) Çizelge 6.9’da yer almaktadır. Kristal boyutunun belirlenmesi için gereken (002) düzleminin FWHM değerleri OriginLab Pro2015 programı kullanılarak belirlenmiştir. Denklem 6.14 aracılığı ile hesaplanan ve mevcut çalışmada elde edilen tetragonal zirkonya seramiklerine ait kristal boyutu değerleri literatür bilgileriyle uyumluluk göstermektedir [293].

Çizelge 6. 9 Tetragonal ZrO₂ yapısının ICDD standardında (PDF Card No. 42-1164) belirtilen ve mevcut çalışmada üretilen 3YSZ seramiklerinin kafes parametreleri ve kristal boyutları

| | | | PDF Card No. 42-1164 | | 3YSZ | |
|---------------|----------|----------|----------------------|--------------|--------------|--------------|
| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) |
| 1 | 1 | 1 | - | 5.27 | - | 5.11 |
| 2 | 0 | 0 | 3.64 | - | 3.63 | - |
| <i>D</i> (nm) | | | 30.00 [293] | | 48.96 | |

Miller vd. tarafından önerilen ve Denklem 6.19'da yer alan formül yardımıyla [294] zirkonya yapısında bulunan itriya miktarı yaklaşık olarak hesaplanabilmektedir. XRD sonuçlarından elde edilen *a* ve *c* kafes parametreleri yardımıyla hesaplanan Y₂O₃ oranı mol cinsinden yaklaşık olarak % 3.55 mol olarak belirlenmiş olup bu değer teorik olarak hesaplanan %3 mol Y₂O₃ içeriği ile uyum sağlamaktadır.

$$\% \text{ mol } Y_2O_3 = \frac{1.0223 - \frac{c}{a}}{0.001319} \quad (6.19)$$

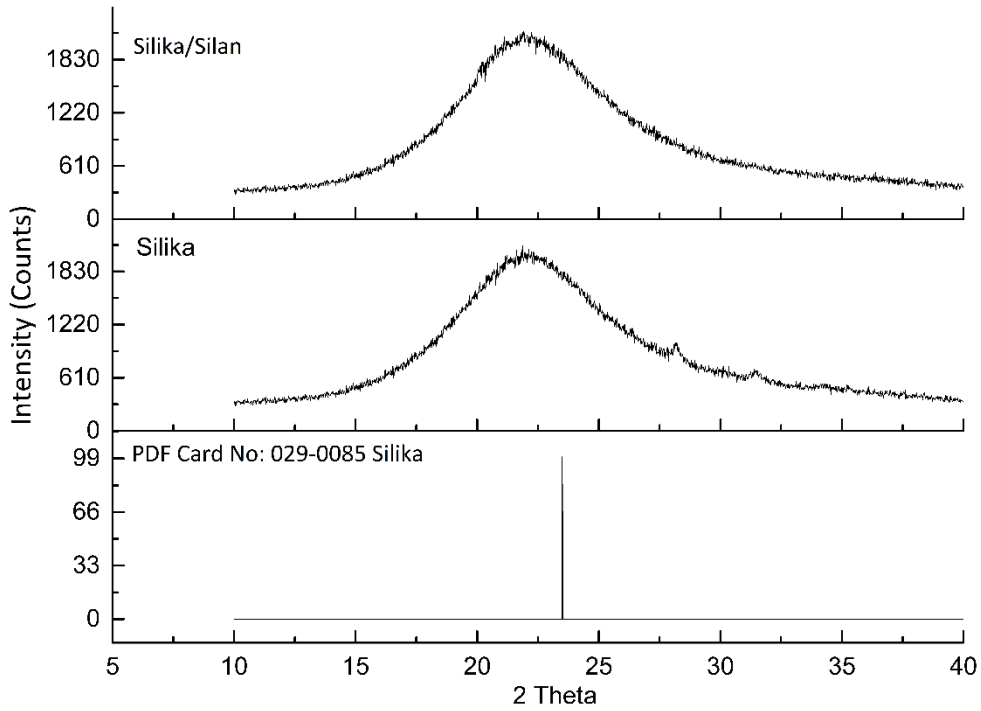
Silika ve Silika/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

Silika, Silika/Silan ve PDF Card No: 029-0085'te belirtilen silika yapılarının XRD spektrumları Şekil 6.14'te yer almaktadır. Amorf silika, 2θ bölgesinde 23.5° konumunda yer alan tek bir karakteristik pike sahiptir [295]. XRD spektrumları incelendiğinde amorf silika yapısının varlığı ve silikanın kristal olmayan doğasına bağlı olarak, metakriloksi silan ile yapılan modifikasyon sonucu amorf yapısında herhangi bir değişikliğin meydana gelmediği ve elde edilen XRD taramalarının literatüre uyum sağladığı [296], [297], [298], [299] gözlenmektedir. Elde edilen sonuçlar ikincil bir faz içermeyen saf silika yapılarının elde edildiğini ve silan ile yapılan modifikasyon sonucu bu yapının kimyasal olarak herhangi bir değişikliğe uğramadığını doğrulamaktadır. Mevcut çalışmada üretilen silika ve silika/silan yapıları düzenli bir kristal yapıya sahip değildir ve bu amorf özellikleri nedeniyle de ilgili yapıların kafes parametrelerini ve kristal boyutlarını hesaplamak mümkün olmamaktadır [299], [300].

Silika/Zirkonya Nanoküme ve Silika/Zirkonya/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

SiO₂.ZrO₂ ve SiO₂.ZrO₂/Silan yapılarının XRD taramaları Şekil 6.15'te yer almaktadır. PDF Card No: 029-0085'e benzer şekilde 2θ bölgesinde 23.5° değerinde elde edilen

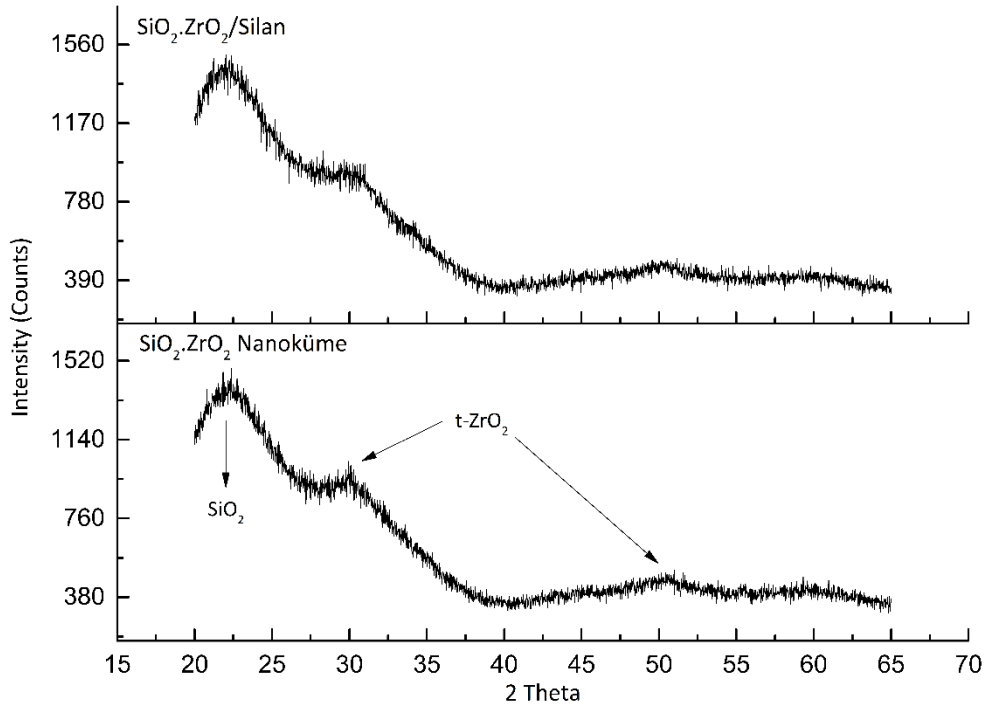
karakteristik pik silika yapısının oluştuğunu doğrulamaktadır. Bununla birlikte ağırlıkça yaklaşık olarak %13 oranında ZrO₂ içeren bu yapılarda, PDF Card No: 42-1164'e benzer şekilde tetragonal zirkonya yapısının silika kafesi içerisinde düzenlenebildiği görülmektedir.



Şekil 6. 14 PDF Card No: 029-0085'te belirtilen silika yapılarının, Silika ve Silika/Silan SiO₂/Silan ve XRD taramaları

P42/nmc uzay grubunda yer alan tetragonal zirkonyanın karakteristik pikleri 2θ bölgesinin 30° (101), 35° (002), 50° (202), 60° (111) ve 63° (222) konumlarında yer almaktadır. Elde edilen XRD taramalarında düşük zirkonya içeriğine bağlı olarak, 30° ve 50° bölgesinde yer alan ve düşük şiddete sahip karakteristik pikler gözlenmekte olup, mevcut çalışmalarda elde edilen XRD taramaları literatüre uyum sağlamaktadır [301], [302].

Mevcut çalışmada üretilen SiO₂.ZrO₂ ve SiO₂.ZrO₂/Silan yapılarının kafes parametreleri Denklem 6.18'de yer alan formül ve ayrıca Expo2014 programı kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 6.10'da verilmiştir. Mevcut çalışmada elde edilen kafes parametreleri ICDD standartı [291], [292] ve literatürde yer alan çeşitli çalışmalarla benzerlik göstermektedir [293], [303].



Şekil 6. 15 SiO₂.ZrO₂ ve SiO₂.ZrO₂/Silan yapılarının XRD taramaları

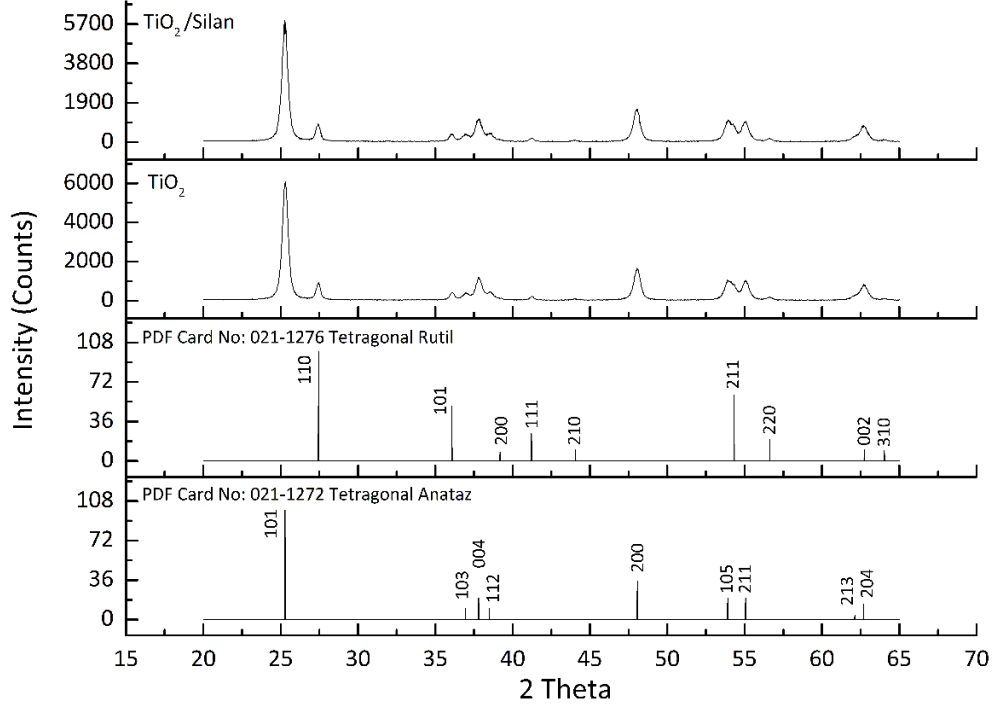
Çizelge 6. 10 Tetragonal ZrO₂ yapısının ICDD standardında (PDF Card No. 42-1164) belirtilen ve mevcut çalışmada üretilen SiO₂.ZrO₂ ve SiO₂.ZrO₂/Silan yapısında bulunan t-ZrO₂ seramiklerinin kafes parametreleri ve kristal boyutları

| | | | PDF Card No. 42-1164 | | SiO ₂ .ZrO ₂ | | SiO ₂ .ZrO ₂ /Silan | |
|----------|----------|----------|----------------------|--------------|------------------------------------|--------------|---|--------------|
| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) |
| 1 | 0 | 1 | - | 5.27 | - | 5.17 | - | 5.14 |
| | | | 3.64 | - | 3.65 | - | 3.62 | - |

Titanyum Oksit ve TiO₂/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

Titanyum oksit (TiO₂), titanya/silan (TiO₂/silan) ve PDF Card No: 021-1272 (Anataz) ile PDF Card No: 021-1276 (Rutil)'da belirtilen titanyum oksit bileşiklerinin XRD taramaları Şekil 6.16'da yer almaktadır. I41/amd uzay grubunda yer alan tetragonal anataz yapısının karakteristik pikleri 2θ bölgesinin 25.2° (101), 37.8° (004), 48.0° (200), 53.8° (105) ve 62.6° (204) konumlarında yer almaktadır [304]. P42/mnm uzay grubunda yer alan tetragonal rutil yapısının [305] karakteristik pikleri ise 2θ bölgesinin 27.4° (110), 36.1° (101), 41.2° (111), 54.3° (211) ve 56.6 (220) konumlarında yer almaktadır [306]. Mevcut çalışmada elde edilen XRD taramaları literatüre uyum sağlamakta olup [306], [307], [308] titanyum oksitin birer polimorfları olan anataz ve rutil yapılarının karışımından oluşmaktadır. XRD taramaları incelendiğinde TiO₂ ve TiO₂/Silan yapılarında titanyum

oksit harici herhangi bir ikincil faz oluşumunun meydana gelmediği ve ilgili yapıların yüksek saflıkta olduğu görülmektedir.



Şekil 6. 16 PDF Card No: 021-1272 ve PDF Card No: 021-1276'da belirtilen tetragonal anataz ve rutil fazları ile TiO₂ ve TiO₂/silan yapılarının XRD taramaları

ICDD standardında (PDF Card No: 021-1272-Anataz ve PDF Card No: 021-1276-Rutil) belirtilen ve mevcut çalışmada üretilen tetragonal TiO₂ ve TiO₂/Silan yapılarının kafes parametreleri Denklem 6.17'de yer alan formül ve ayrıca Expo2014 programı kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar sırasıyla Çizelge 6.11 ve Çizelge 6.12'de verilmiştir. Mevcut çalışmada elde edilen kafes parametreleri ICDD standartı ve literatürde yer alan çeşitli çalışmalarla benzerlik göstermektedir [309], [310]. Elde edilen sonuçlar ikincil bir faz içermeyen saf tetragonal titanyum oksit bileşiklerinin elde edildiğini doğrulamaktadır. Denklem 6.14'te yer alan Scherrer eşitliği kullanılarak belirlenen tetragonal TiO₂'nin kristal boyutları (D) Çizelge 6.12'de yer almakta olup, elde edilen değerler literatüre uyum sağlamaktadır [311]. Kristal boyutunun belirlenmesi için gereken FWHM değerleri OriginLab Pro2015 programı kullanılarak belirlenmiştir. Literatürde yapılan deneysel çalışmalar incelendiğinde kristal boyutunun düşmesiyle, malzemenin karakteristik yapısına bağlı olarak, kafes değerlerinin yükseldiği belirlenmiştir [283]. Mevcut çalışmada silanlama ajanları ile titanyum oksitin modifiye

edilmesi sonucu anataz fazında a ve c eksenlerinin yükseldiği, rutil fazında ise a eksenini artarken c eksenin düştüğü görülmektedir. Silanlama sonucu hem rutil hem de anataz fazında kristal boyutlarının düştüğü görülmekte olup, bu değerler literatür bilgileriyle uyumluluk göstermektedir.

Çizelge 6. 11 PDF Card No: 021-1272-Anataz ve PDF Card No: 021-1276-Rutil bileşiklerinin kafes parametreleri ve kristal boyutları

| | PDF Card No: 021-1272-Anataz | | | PDF Card No: 021-1276-Rutil | | |
|-------------|------------------------------|---------|---------|-----------------------------|---------|---------|
| h k l | d (Å) | a (Å) | c (Å) | d (Å) | a (Å) | c (Å) |
| 1 0 1 | 3.520 | - | 9.513 | 2.487 | - | 2.959 |
| 2 0 0 | 1.892 | 3.785 | - | 2.297 | 4.594 | - |
| D (nm) | 6-20 | | | 4-30 | | |

Çizelge 6. 12 Mevcut çalışmada üretilen tetragonal TiO_2 ve TiO_2 /Silan yapılarının kafes parametreleri ve kristal boyutları

| | TiO_2 -Anataz | | TiO_2 -Rutil | | TiO_2 /Silan-Anataz | | TiO_2 /Silan-Rutil | |
|-------------|-----------------|---------|----------------|---------|-----------------------|---------|----------------------|---------|
| h k l | a (Å) | c (Å) | a (Å) | c (Å) | a (Å) | c (Å) | a (Å) | c (Å) |
| 1 0 1 | - | 9.508 | - | 2.961 | - | 9.602 | - | 2.958 |
| 2 0 0 | 3.786 | - | 4.586 | - | 3.787 | - | 4.588 | - |
| D (nm) | 17.66 | | 17.68 | | 17.21 | | 17.23 | |

TiO_2 ve TiO_2 /Silan yapısında bulunan anataz ve rutil fazlarının ağırlıkça oranı Denklem 6.20'de yer alan formül aracılığı ile hesaplanmıştır [312], [313].

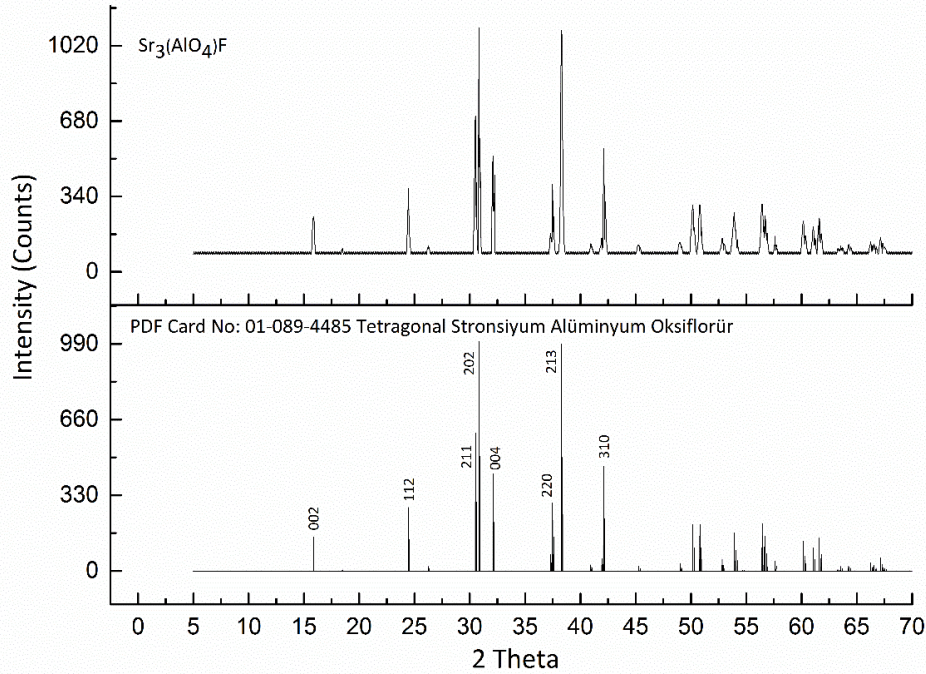
$$x_A = [1 + 1.26 (I_R/I_A)]^{-1} \quad (6. 20)$$

Denklemden yer alan x_A ; karışım içinde bulunan anatazın ağırlıkça oranı, I_A ve I_R ; anataz ve rutilin sırasıyla (101) ve (110) kırılma düzlemlerinde gözlenen şiddeti olarak ifade edilmektedir. TiO_2 ve TiO_2 /Silan yapılarında anatazın ağırlıkça oranı 0.85 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuç TiO_2 yapısındaki baskın fazın anataz olduğunu ifade etmektedir. Bu sebeple silanlama çalışmalarında rutil fazında c eksen düzleminin küçülmesine karşın yapının kristal boyutu yükselmemiştir.

Al-Sr-Oksiflorür ve Al-Sr-Si-Oksiflorür Yapılarının Değerlendirilmesi

Al-Sr-Oksiflorür [$Sr_3(AlO_4)F$] ve PDF Card No: 01-089-4485'te belirtilen stronsiyum alüminyum oksiflorür bileşiklerinin XRD taramaları Şekil 6.17'de verilmiştir. I_4/mcm uzay grubunda yer alan tetragonal $Sr_3(AlO_4)F$ bileşiğinin karakteristik pikleri 2θ bölgesinin 15.9° (002), 24.5° (112), 30.5° (211), 30.8° (202), 32.1° (004), 37.5° (220), 38.3° (213) ve

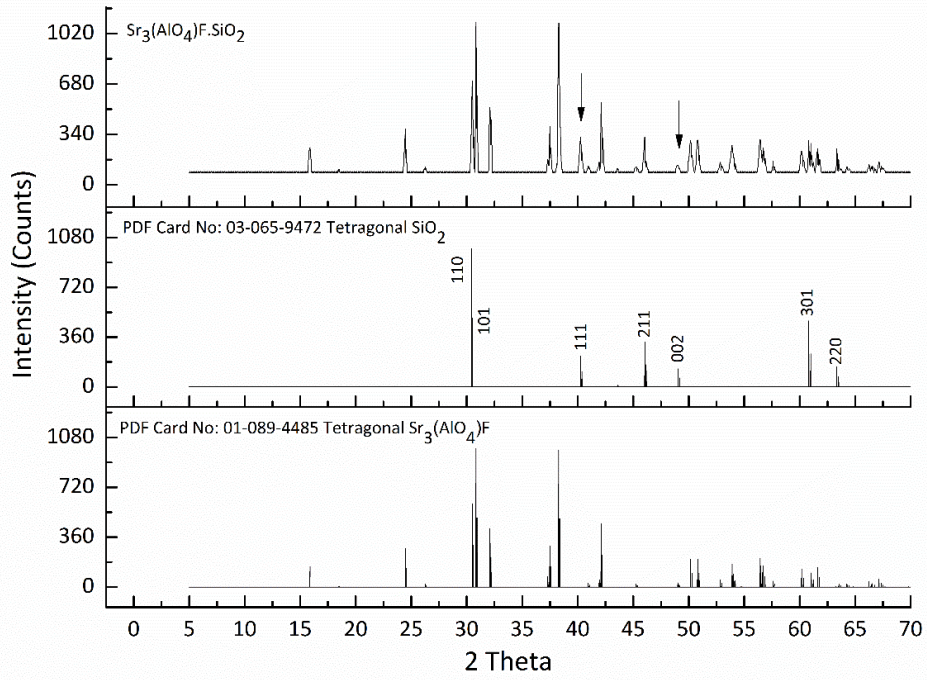
42.1° (310) konumlarında yer almaktadır [314]. Mevcut çalışmada elde edilen XRD taramaları incelendiğinde elde edilen taramaların literatüre uyum sağlamakta olduğu ve $Sr_3(AlO_4)F$ harici herhangi bir ikincil faz oluşumunun meydana gelmediği görülmektedir.



Şekil 6. 17 PDF Card No: 01-089-4485'te belirtilen tetragonal oksiflorür bileşiklerinin ve $Sr_3(AlO_4)F$ yapılarının XRD taramaları

Al-Sr-Si-Oksiflorür [$Sr_3(AlO_4)F.(SiO_2)$], PDF Card No: 01-089-4485'te belirtilen stronsiyum alüminyum oksiflorür ve PDF Card No: 03-065-9472'de belirtilen tetragonal silika bileşiklerinin XRD taramaları ise Şekil 6.18'de yer almaktadır. $P4_12_12$ uzay grubunda yer alan tetragonal SiO_2 bileşiğinin karakteristik pikleri 2θ bölgesinin 30.4° (110), 30.5° (101), 40.2 (111), 46.0° (211), 49.0°(002), 60.0° (301) ve 63.0° (220) konumlarında yer almaktadır [315]. Şekil 6.17'de $Sr_3(AlO_4)F$ bileşiklerinden farklı olarak 40.2° ve 49.0° konumlarında yer alan t- SiO_2 yapısına ait piklerin varlığı $Sr_3(AlO_4)F.(SiO_2)$ oluşumunu desteklemektedir.

ICDD standardında (PDF Card No: 01-089-4485) belirtilen ve mevcut çalışmada üretilen tetragonal $Sr_3(AlO_4)F$ yapılarının kafes parametreleri Denklem 6.17'de yer alan formül ve ayrıca Expo2014 programı kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 6.13'te verilmiştir.



Şekil 6. 18 PDF Card No: 01-089-4485 'te belirtilen tetragonal oksiflorür ve PDF Card No: 03-065-9472'de belirtilen tetragonal SiO₂ bileşiklerinin ve Sr₃(AlO₄)F.(SiO₂) yapılarının XRD taramaları

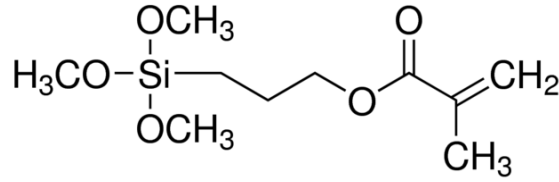
Mevcut çalışmada elde edilen kafes parametreleri ICDD standardı ile uyum sağlamakta olup, elde edilen sonuçlar ikincil bir faz içermeyen saf tetragonal oksiflorür bileşiklerinin elde edildiğini doğrulamaktadır. Denklem 6.14'te yer alan Scherrer eşitliği kullanılarak (002) düzleminde belirlenen tetragonal Sr₃(AlO₄)F yapılarının kristal boyutları (D) Çizelge 6.13'te yer almaktadır. Kristal boyutunun belirlenmesi için gereken FWHM değerleri OriginLab Pro2015 programı kullanılarak belirlenmiştir. Sr₃(AlO₄)F yapılarının Sr₃(AlO₄)F fazına ait kafes parametreleri Çizelge 6.13'te verilmiştir. Buna karşın SiO₂ fazlarının kırınım piklerinin, Sr₃(AlO₄)F.SiO₂ fazının kırınım pikleri ile kesişmesi sebebiyle bu yapıya ait kafes parametrelerinin hesaplanması mümkün olmamıştır. Bunun yanı sıra XRF sonuçları yapıda SiO₂ varlığını doğrulamaktadır.

Çizelge 6. 13 PDF Card No: 01-089-4485'te belirtilen ve mevcut çalışmada üretilen tetragonal Sr₃(AlO₄)F bileşiklerinin kafes parametreleri ve kristal boyutları

| | PDF Card No: 01-089-4485 | | t- Sr ₃ (AlO ₄)F | |
|---------------|--------------------------|--------------|---|--------------|
| <i>h k l</i> | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) |
| 0 0 2 | - | 11.143 | - | 11.161 |
| 2 0 2 | 6.782 | - | 6.779 | - |
| <i>D (nm)</i> | - | | 0.48 | |

6.3.1.2 FT-IR Analizleri

3-metakriloksipropiltrimetoksi silan (A174) ile yapılan muamele sonucu destekleyici faz ve bağlayıcı ajan arasında beklenen kimyasal bağlanmanın meydana gelip gelmediğini belirlemek üzere FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. İlgili analizler FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) cihazı (Spectrum One, PERKIN ELMER) kullanılarak 400-4000 cm^{-1} dalga boyunda 4 cm^{-1} çözünürlük ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve tüm numuneler ölçümden önce KBr kullanılarak pelet haline getirilmiştir. A174 bileşiğinin kimyasal yapısı Şekil 6.19'da ve A174 molekülüne ait karakteristik absorpsiyon bantları ise Çizelge 6.14'te yer almaktadır [316], [317], [318]. A174 molekülünde yer alan fonksiyonel metoksi grupları ($-\text{OCH}_3$), hidroliz sonucu $-\text{OH}$ gruplarına dönüştüğünden Si-O-C fonksiyonel gruplarına ait absorpsiyon bantları modifikasyon sonrası ayırt edici bir nitelik taşımamaktadır. Destekleyici faz ve A174 arasında meydana gelen bağlanmayı belirlemek adına Çizelge 6.14'te yer alan ve A174 molekülüne ait fonksiyonel dalga boyları referans olarak alınmıştır.



Şekil 6. 19 3-metakriloksipropiltrimetoksi silan (A174) molekülünün kimyasal yapısı

Hidroksiapatit ve Hidroksiapatit/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

Hidroksiapatit (BHA) ve BHA/silan destekleyici faz sistemlerinin FT-IR spektrumları Şekil 6.20'de yer almaktadır. Diğer silan esaslı çeşitli bağlayıcı ajanlar ile kıyaslandığında ıslanabilirlik özelliklerinin daha üstün olması sebebiyle mevcut çalışmada, A174 bileşiği bağlayıcı ajan olarak seçilmiş ve destekleyici faz sistemlerinin modifiye edilmesinde kullanılmıştır. Hidroksiapatit seramiğine ait karakteristik dalga boyları Çizelge 6.15'te yer almaktadır. Elde edilen spektrumlarda BHA bileşiğine ait olan ve OH gruplarından ileri gelen karakteristik gerilme ve titreşim pikleri 3500 cm^{-1} ve 632 cm^{-1} bölgesinde yer almaktadır. PO_4^{3-} gruplarının gerilme titreşimlerden kaynaklanan 960 cm^{-1} ve 1030-1100 cm^{-1} bölgesindeki absorpsiyon bantlarına ek olarak, bükülme titreşimlerinden kaynaklanan O-P-O gruplarına ait 602 cm^{-1} , 580-560 cm^{-1} , 470 cm^{-1} ve

465-460 cm^{-1} dalga boylarında yer alan karakteristik absorpsiyon pikleri [319] spektrumda açıkça gözlenmektedir. Elde edilen FT-IR sonuçları, XRD sonuçlarıyla birlikte hidroksiapatit oluşumunu desteklemektedir.

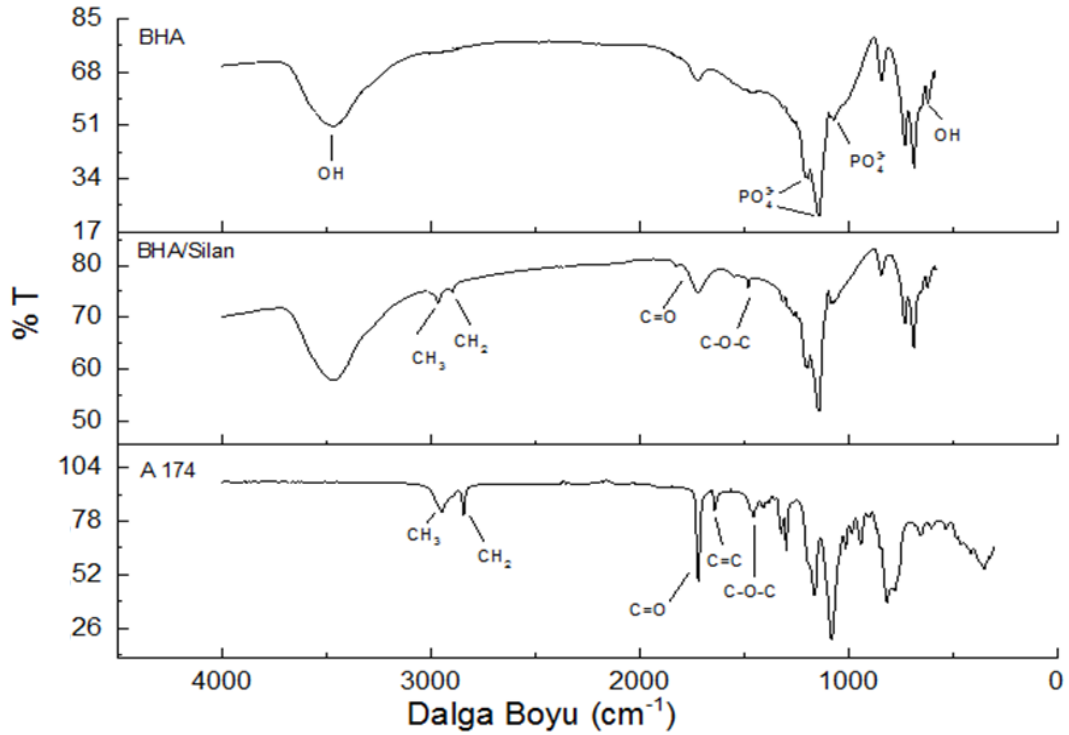
Çizelge 6. 14 A174 moleküne ait karakteristik absorpsiyon bantları [316], [317], [318]

| Bağ | Titreşim Türü | Dalga Boyu (cm^{-1}) |
|-----------------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| -CH ₃ (Alkil grupları) | Gerilme titreşimleri | 2957 |
| -CH ₃ (Yan gruplar) | Dalgalanma titreşimleri | 1299 |
| -OCH ₃ | Gerilme titreşimleri | 2850 |
| -CH ₂ (Alkil grupları) | Gerilme titreşimleri | 2894 |
| C=O (Karboksi grupları) | Gerilme titreşimleri | 1720 |
| C=C | Gerilme titreşimleri | 1637 |
| C-O-C | Dalgalanma titreşimleri | 1320 |
| Si-O-Si | Bükülme titreşimleri | 1200-1000 |
| Si-O-C | Gerilme titreşimleri | 1168 |
| Si-O-C | Bükülme titreşimleri | 1000 |
| Si-O-H | Gerilme titreşimleri | 3450-3200 |

Çizelge 6. 15 Hidroksiapatit seramiğine ait karakteristik dalga boyları [320]

| Bağ | Türü | Dalga Boyu (cm^{-1}) |
|-------|--------------------------------|---------------------------------|
| O-H | Gerilme titreşimleri | 3569 |
| O-H | Titreşim hareketi | 632 |
| P-O | Asimetrik gerilme titreşimleri | 1091, 1044-1032 |
| P-O | Simetrik gerilme titreşimleri | 962 |
| O-P-O | Bükülme titreşimleri | 602, 575-561 |
| O-P-O | Bükülme titreşimleri | 473, 463-460 |

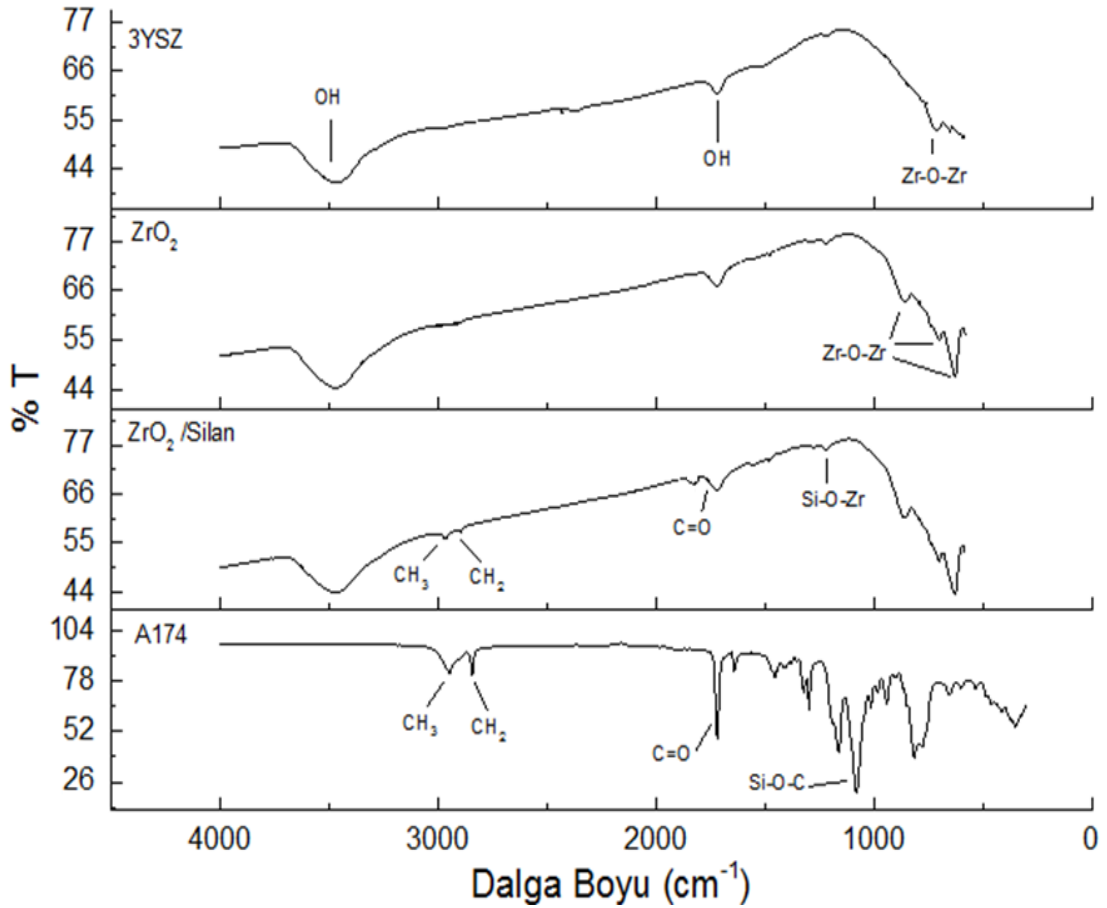
BHA/Silan bileşiğinde, hidroksiapatit seramiğine ait karakteristik dalga boylarının yanı sıra, A174 yapısında yer alan, -CH₃ (Alkil) gruplarının 2900 cm^{-1} , -CH₂ (Alkil) gruplarının 2800 cm^{-1} ve C-O-C gruplarının 1320 cm^{-1} bölgesinde yer alan soğurmaları, BHA ve bağlayıcı ajan arasında meydana gelen bağlanmayı desteklemektedir. Ayrıca Si-OH gruplarına ait asimetrik gerilme ve bükülme titreşimlerinden kaynaklanan karakteristik absorpsiyon bantları 3450, 1100 ve 950 cm^{-1} bölgelerinde gözlenmekte olup, BHA/Silan bileşiğinde ilgili yapıdan ileri gelen 3450 cm^{-1} bölgesinde yer alan absorpsiyon bandı yer almaktadır [321]. Buna karşın 1100 ve 950 cm^{-1} bölgesinde yer alan absorpsiyon bandı, BHA'nın PO₄³⁻ gruplarına ait soğurma bandıyla çakışmaktadır. Özetle, A174 molekülüne ait karakteristik absorpsiyon bantlarının varlığı BHA ile A174 molekülü arasında kovalent bağlanmanın meydana geldiğini doğrulamaktadır.



Şekil 6. 20 A174, BHA/Silan ve BHA destekleyici faz sistemlerinin FT-IR spektrumları

Zirkonya (ZrO_2), Zirkonya/Silan ve %3 mol İttriya ile Stabilize Edilmiş Zirkonya (3YSZ) Yapılarının Değerlendirilmesi

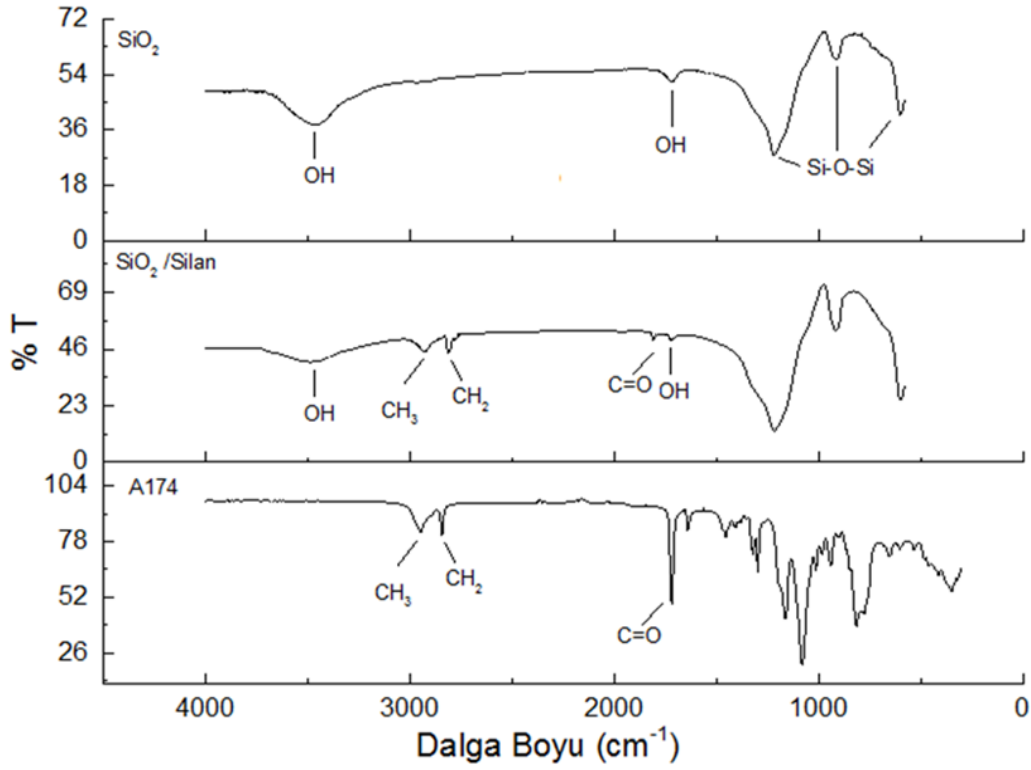
Zirkonya, tetragonal zirkonya (3YSZ) ve zirkonya/silan destekleyici faz sistemlerinin FT-IR spektrumları Şekil 6.21'de yer almaktadır. Spektrumlarda gözlenen ve 3400 cm^{-1} ile 1600 cm^{-1} bölgesinde meydana gelen soğurmalar, havadaki nemin adsorplanmasından kaynaklanan OH gerilme ve bükülme titreşimlerinden ileri gelmektedir. $490\text{-}745\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde yer alan soğurmalar ise Zr-O-Zr arasında meydana gelen bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Monoklinik (ZrO_2) zirkonya, 745 cm^{-1} bölgesinde Zr-O-Zr bükülme titreşimlerinden kaynaklanan karakteristik bir soğurma bandına sahipken, monoklinik zirkonyadan farklı olarak tetragonal zirkonya (3YSZ) 582 cm^{-1} bölgesinde yer alan karakteristik bir soğurma bandına sahiptir [256]. Monoklinik zirkonya bileşiğine ait karakteristik piklerin yanı sıra modifiye edilmiş ZrO_2 /Silan yapısında, 2900 cm^{-1} ($-CH_3$), 2800 cm^{-1} ($-CH_2$) ve 1100 cm^{-1} bölgesinde Si-O-Zr [322] titreşimlerinden kaynaklanan absorpsiyon bandı ZrO_2 /Silan yapısında meydana gelen bağı sebebiyle yer almaktadır [323].



Şekil 6. 21 A174, ZrO₂/Silan, ZrO₂ ve 3YSZ destekleyici faz sistemlerinin FT-IR spektrumları

Silika ve Silika/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

Silika (SiO₂) ve silika/silan destekleyici faz sistemlerinin FT-IR spektrumları Şekil 6.22’de yer almaktadır. Nano silikaya ait karakteristik absorpsiyon bantları, Si-O-Si yapısındaki asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklanmakta olup, 1100 cm⁻¹, 800 cm⁻¹ ve 470 cm⁻¹ bölgesinde yer almaktadır. 3440 cm⁻¹ ve 1630 cm⁻¹ bölgesinde yer alan soğurmalar nano silika yüzeyinde yer alan hidroksil grupları ile ilişkilidir [324]. Modifiye edilmemiş silikadan farklı olarak, silika/silan yapısında 2960 cm⁻¹ ve 2800 cm⁻¹ bölgesinde meydana gelen soğurmalar, A174 yapısında yer alan –CH₃ ve –CH₂ gerilme titreşimleri ile ilişkilidir ve silika yüzeyinin A174 ile modifiye edildiğini doğrulamaktadır. Aynı zamanda silika/silan yapısında 3440 cm⁻¹ ve 1630 cm⁻¹ bölgesinde yer alan soğurmaların şiddetinin azalması, silika yüzeyinin A174 ile modifiye edildiğini desteklemektedir [322].

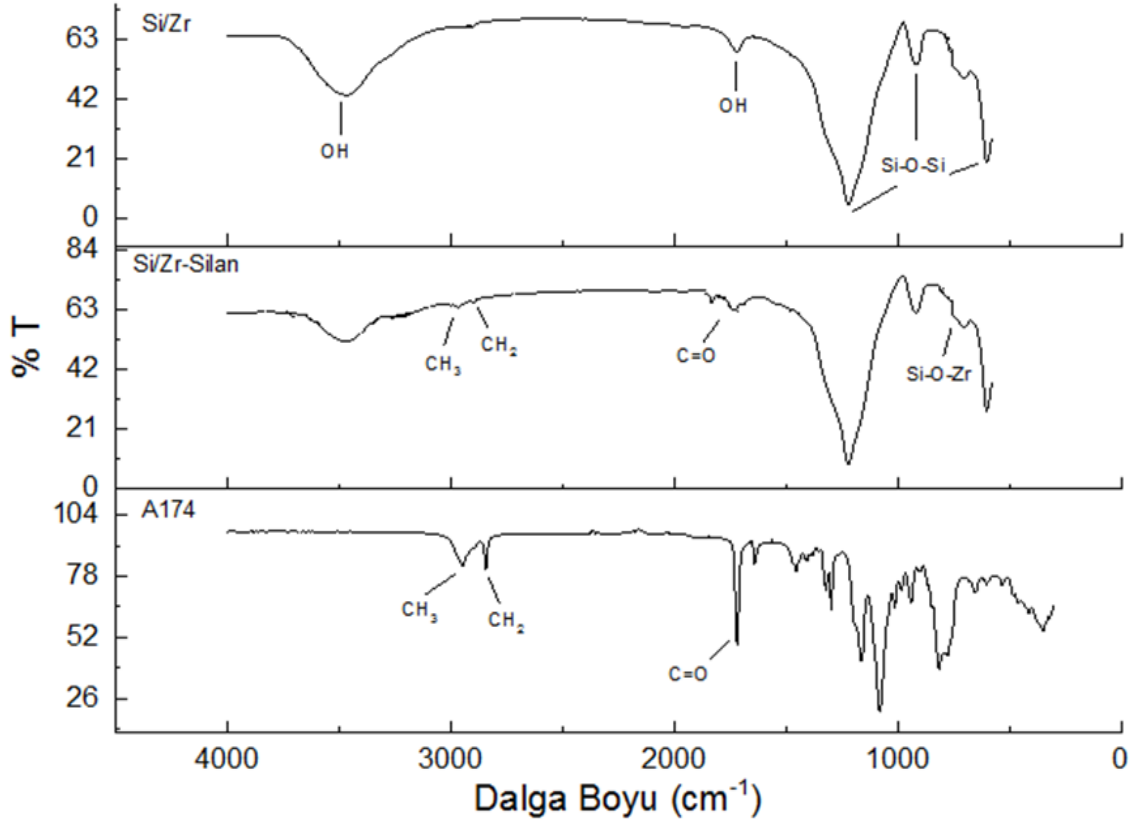


Şekil 6. 22 A174, SiO₂/Silan ve SiO₂ destekleyici faz sistemlerinin FT-IR spektrumları

Silika/Zirkonya Nanoküme ve Silika/Zirkonya/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

Silika/Zirkonya Nanoküme ve Silika/Zirkonya/Silan yapılarına ait FT-IR spektrumları Şekil 6.23'ta yer almaktadır. 3440 cm⁻¹ ve 1630 cm⁻¹ bölgesindeki soğurmalar destekleyici faz sistemlerinin yüzeyinde yer alan hidroksil grupları ile ilişkilidir [324]. 1100 cm⁻¹, 800 cm⁻¹ ve 470 cm⁻¹ dalga boyunda yer alan soğurma bantları, silika yapısında yer alan Si-O-Si asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerinden ileri gelmektedir. 745 cm⁻¹ bölgesinde yer alan soğurmalar ise monoklinik zirkonya yapısındaki, Zr-O-Zr arasında meydana gelen bükülme titreşimlerinin bir sonucudur [256]. ZrO₂/SiO₂ oksitlerinin FT-IR spektrumunda 1100 cm⁻¹ bölgesinde yer alan ve Si-O-Si titreşimleri çakışması sonucu geniş soğurma bandı olarak meydana gelen pikler aynı zamanda Si-O-Zr oluşumunu desteklemekte [325] ve XRD sonuçları ile uyum göstermektedir. Bunun yanı sıra saf A174 yapısındaki Si-O-C titreşimlerinden kaynaklanan ve 790-1100 cm⁻¹ bölgesinde görülen absorpsiyon bandı, ZrO₂/Silan yapısında meydana gelen Si-O-Zr bağı sebebiyle de 1100 cm⁻¹ bölgesinde geniş ve daha şiddetli bir bant oluşmasına sebep olmaktadır [323]. SiO₂.ZrO₂ bileşiğine ait karakteristik piklerin yanı sıra modifiye edilmiş SiO₂.ZrO₂/Silan yapısında 2900 cm⁻¹ (-CH₃) ve 2800 cm⁻¹ (-CH₂) bölgesinde yer alan soğurma bantları, destekleyici faz yüzeyinin A174 ile modifiye edildiğini

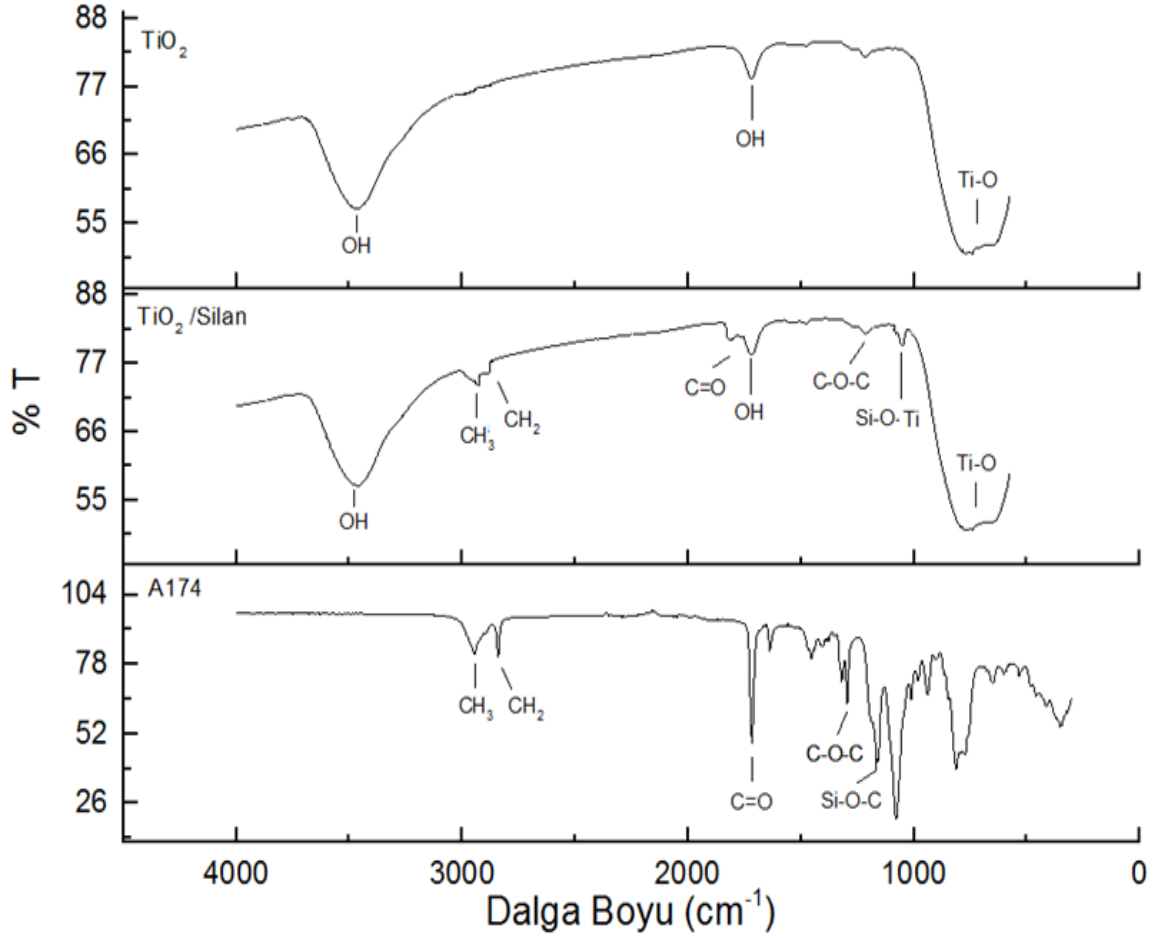
doğrulamaktadır. Aynı zamanda $\text{SiO}_2\cdot\text{ZrO}_2/\text{Silan}$ yapısında 3440 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1} bölgesinde yer alan soğurmaların şiddetinin azalması, silika yüzeyinin A174 ile modifiye edildiğini desteklemektedir [322].



Şekil 6. 23 A174, Si/Zr/Silan ve Si/Zr destekleyici faz sistemlerinin FT-IR spektrumları

Titanyum Oksit ve $\text{TiO}_2/\text{Silan}$ Yapılarının Değerlendirilmesi

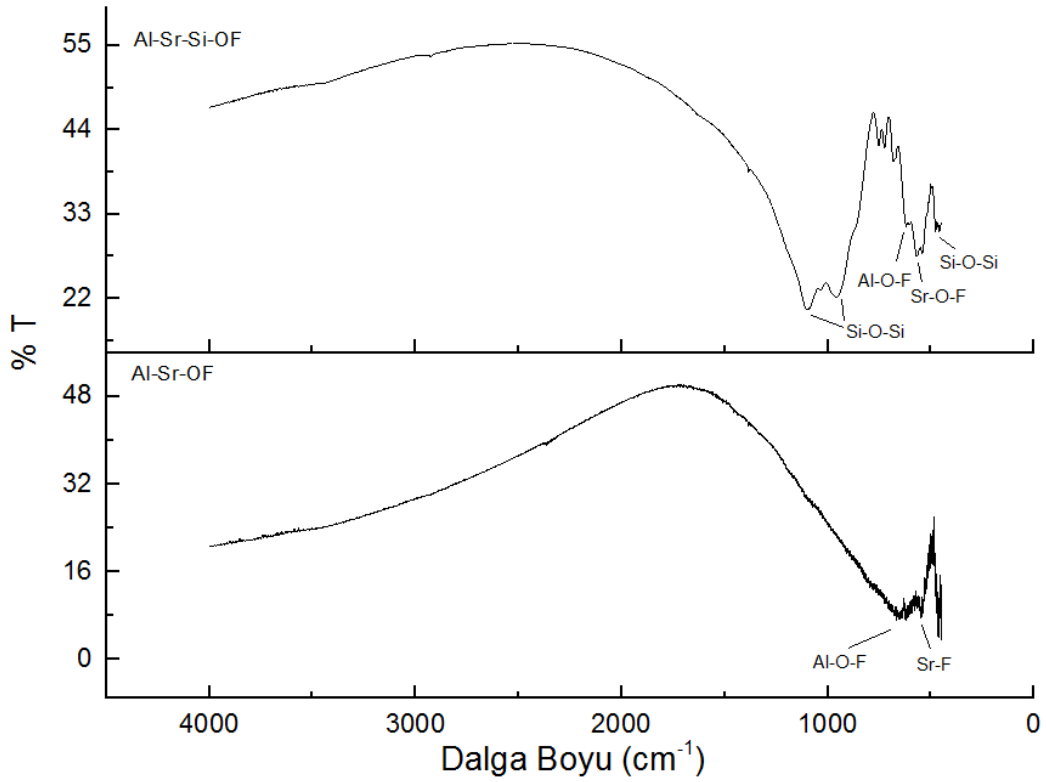
Titanya ve titanya/silan yapılarına ait FT-IR spektrumları Şekil 6.24'te yer almaktadır. 3440 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1} bölgesindeki soğurmalar havadaki nemin adsorpsiyonu sebebiyle destekleyici faz sistemlerinin yüzeyinde yer alan hidroksil grupları ile ilişkilidir. TiO_2 destekleyici faz sistemine ait 630 cm^{-1} dalga boyunda görülen karakteristik pik TiO_2 yapısının kafes titreşimlerinden ileri gelmektedir [306], [326]. $\text{TiO}_2/\text{Silan}$ yapısına ait spektrumda, 2900 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$), 2800 cm^{-1} ($-\text{CH}_2$) ve 1320 cm^{-1} (C-O-C) bölgesinde yer alan soğurma bantları, destekleyici faz yüzeyinin A174 ile modifiye edildiğini doğrulamaktadır [322]. Bunun yanı sıra saf A174 yapısındaki Si-O-C titreşimlerinden kaynaklanan ve $790\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülen absorpsiyon bandı, $\text{TiO}_2/\text{Silan}$ yapısında meydana gelen Si-O-Ti bağı sebebiyle de 1160 cm^{-1} bölgesinde bir bant oluşmasına sebep olmaktadır [323].



Şekil 6. 24 A174, TiO₂/Silan ve TiO₂ destekleyici faz sistemlerinin FT-IR spektrumları

Al-Sr-Oksiflorür ve Al-Sr-Si-Oksiflorür Yapılarının Değerlendirilmesi

Al-Sr-Oksiflorür ve Al-Sr-Si-Oksiflorür yapılarına ait FT-IR spektrumları Şekil 6.25'te yer almaktadır. Elde edilen spektrumlar incelendiğinde AIOF ve SrF₂ yapısında yer alan zayıf titreşimler sebebiyle parmak izi bölgesi kapsayan 400-800 cm⁻¹ dalga boyu aralığında Al-O-F ve Sr-F gerilme ve bükülme titreşimlerinden kaynaklanan [327] çeşitli soğurma bantları elde edilmiştir. Al-Sr-Si-Oksiflorür yapısında ise, silikon bileşiğinin yapıya dahil olması ve AIOF ve SrF₂ bileşiklerine kıyasla SiO₂'nin daha baskın titreşimler sergilemesi, parmak izi bölgesinde yer alan şiddetli soğurma titreşimlerinin zayıflamasına sebep olmuştur. Si-O-Si yapısındaki asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri 1100 cm⁻¹, 950 cm⁻¹ ve 470 cm⁻¹ bölgesinde yer almaktadır [324]. 680-750 cm⁻¹ dalga boyunda görülen soğurmalar ise AIOF ve SrF₂ yapısında yer alan Al-O-F ve Sr-F gerilme ve bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [328].



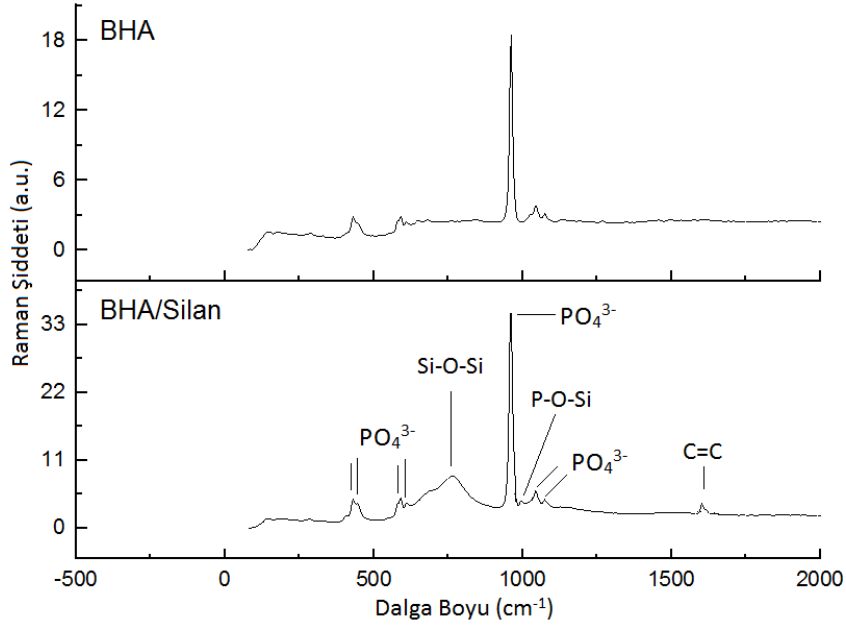
Şekil 6. 25 Al-Sr-OF ve Al-Sr-Si-OF destekleyici faz sistemlerinin FT-IR spektrumları

6.3.1.3 FT-Raman Analizleri

Destekleyici faz sistemlerinin A174 ile yapılan modifikasyonunun ardından yapıda bulunan serbest C=C bağının varlığını belirlemek üzere FT-Raman analizi yapılmıştır. FT-Raman analizleri, Thermo Scientific, NRX-Raman cihazı ile 1062 nm dalga boyunda Nd:YAG lazer ışını kullanılarak 8 cm^{-1} çözünürlüğünde (256 tarama sayısı) ve $80\text{-}2700 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir.

Hidroksiapatit ve Hidroksiapatit/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

Hidroksiapatit ve trimetoksisilan (A174) arasında gerçekleşen kimyasal bağlanmayı doğrulamak üzere FT-Raman analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.26'da yer alan Raman spektrumu, hidroksiapatitin karakteristik PO_4^{3-} titreşimlerinden kaynaklanan karakteristik pikler içermektedir. 965 cm^{-1} bölgesinde yer alan en şiddetli absorpsiyon bandı, fosfat gruplarının simetrik gerilme titreşimlerinden ileri gelmektedir. Fosfat gruplarına ait diğer karakteristik titreşimler $430, 440, 576, 585$ ve 1050 cm^{-1} bölgelerinde yer almaktadır [329].

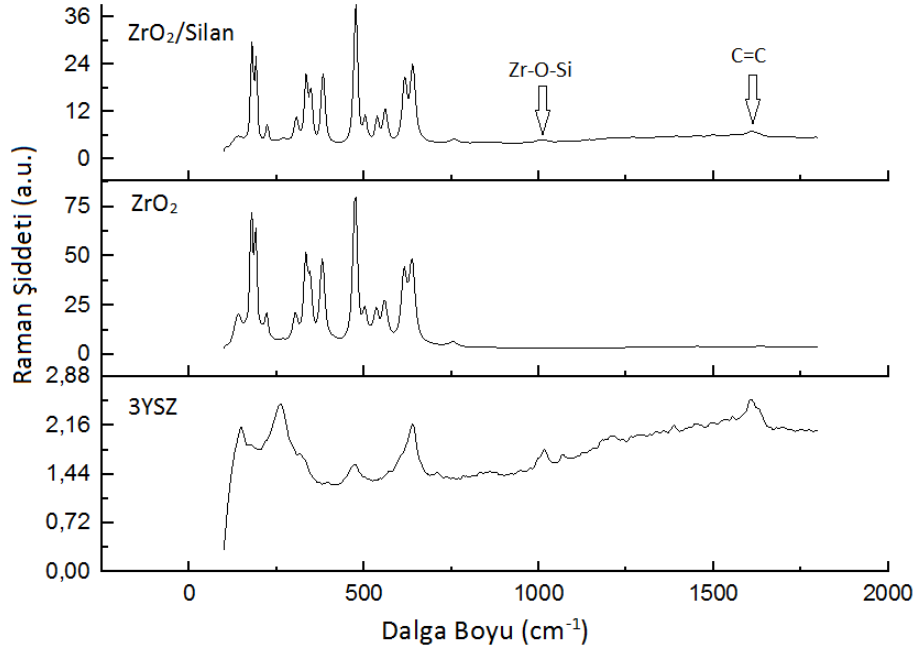


Şekil 6. 26 BHA/Silan ve BHA destekleyici faz sistemlerinin FT-Raman spektrumları

A174 ile yapılan modifikasyon sonrası 990 ve 1003 cm^{-1} bölgesinde gözlenen yeni pikler Si-O-P arasında meydana gelen bağlanmadan ileri gelmekte olup, hidroksiapatit ve A174 arasında meydana gelen kimyasal bağlanmayı doğrulamaktadır. 796 cm^{-1} bölgesinde Si-O-Si oluşumundan ileri gelen bir absorpsiyon bandı gözlenmektedir [330]. Bunun yanı sıra A174 molekülünden kaynaklanan karakteristik Raman titerşimleri 1404 ($-\text{CH}_2$), 1455 (CH_3), 1640 (C=C), 1700-1720 (C=O) cm^{-1} bandında gözlenmekte olup, en şiddetli Raman bandı 1640 cm^{-1} bölgesinde yer alan C=C gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [269]. BHA/Silan seramiklerine ait Raman spektrumu incelendiğinde, BHA seramiklerine ait karakteristik piklerden farklı olarak 1640 cm^{-1} bölgesinde gözlenen Raman bandı A174 molekülünden ileri gelmekte ve hidroksiapatit ile A174 arasında meydana gelen bağlanmayı doğrulamakta ve bunun yanı sıra serbest C=C gruplarının varlığını göstermektedir.

Zirkonya (ZrO_2), %3 mol İttriya ile Stabilize Edilmiş Zirkonya (3YSZ) ve Zirkonya/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

Zirkonya (ZrO_2) ve trimetoksisilan (A174) arasında gerçekleşen kimyasal bağlanmayı ve tetragonal zirkonya oluşumunu doğrulamak üzere FT-Raman analizi gerçekleştirilmiş ve Şekil 6.27'de verilmiştir.



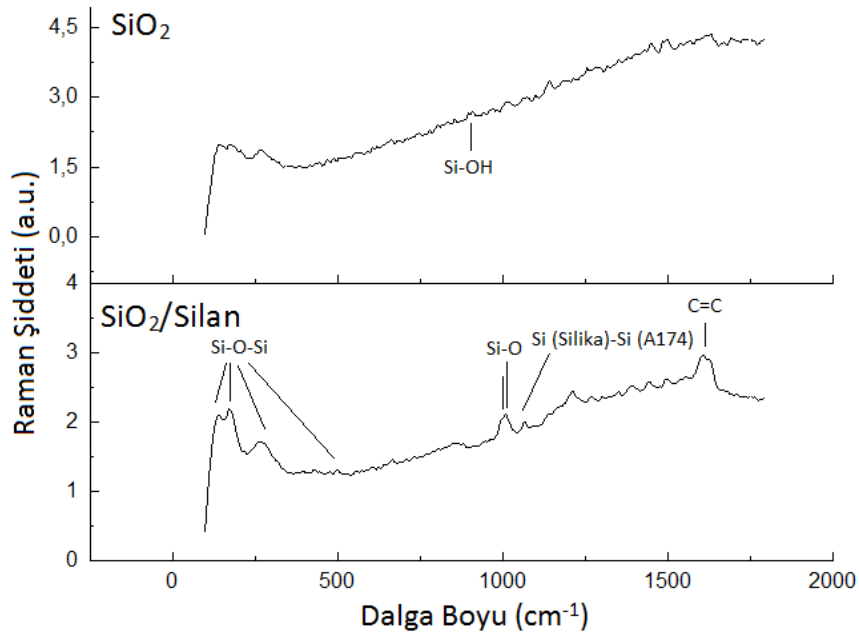
Şekil 6. 27 3YSZ, ZrO₂ ve ZrO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinin FT-Raman spektrumları

Tetragonal zirkonya 148, 263, 325, 472, 608 ve 640 cm⁻¹ Raman bandında yer alan karakteristik piklere sahiptir [331]. Şekil 6.27’de yer alan 3YSZ seramiğine ait Raman spektrumu tetragonal zirkonya oluşumunu doğrulamaktadır. Tetragonal zirkonyadan farklı olarak 190, 380, 475 ve 550 cm⁻¹ bandında görülen pikler monoklinik zirkonya yapısının varlığını göstermektedir [332]. ZrO₂/Silan seramiklerine ait Raman spektrumu incelendiğinde, ZrO₂’ye ait karakteristik piklerden farklı olarak, 1640 cm⁻¹ bölgesinde gözlenen Raman bandı A174 molekülünde yer alan C=C gruplarından ve 1003 cm⁻¹ bölgesinde gözlenen yeni pikler ise Zr-O-Si etkileşimlerinden ileri gelmektedir. 1640 ve 1003 cm⁻¹ bölgesinde yer alan bu pikler, zirkonya ile A174 arasında meydana gelen bağlanmanın yanı sıra, serbest C=C gruplarının varlığını göstermektedir. Dahası 796 cm⁻¹ bölgesinde Si-O-Si oluşumundan kaynaklanabilecek bir adsorpsiyon bandının gözlenmemiş olması, komşu silan molekülleri arasında herhangi bir bağlanmanın meydana gelmediğini doğrulamaktadır [330].

Silika ve Silika/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

Silika (SiO₂) ve trimetoksisilan (A174) arasında gerçekleşen kimyasal bağlanmayı doğrulamak üzere FT-Raman analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.28’de FT-Raman spektrumu yer alan silika, 1180 ve 1108 cm⁻¹ bölgesinde Si-O- gruplarının asimetrik

gerilme titreşimlerinden ve 803 cm^{-1} bölgesinde simretik gerilme titreşimlerinden kaynaklanan karakteristik piklere sahiptir. Raman spektrumunda ayrıca 970 cm^{-1} bölgesinde Si-OH titreşimlerinden kaynaklanan karakteristik pikler yer almaktadır [333]. $130, 208, 466$ ve 565 cm^{-1} bölgesinde yer alan titreşimler ise Si-O-Si gruplarına ait bükülme titreşimlerinden ileri gelmektedir [334]. Şekil 6.28'de yer alan $\text{SiO}_2/\text{Silan}$ seramiklerine ait Raman spektrumu incelendiğinde, SiO_2 'ye ait karakteristik piklerden farklı olarak, 1640 cm^{-1} bölgesinde gözlenen Raman bandı A174 molekülünde yer alan C=C gruplarından ve 1003 cm^{-1} bölgesinde gözlenen yeni pikler ise Si (Silika)-O-Si (A174) etkileşimlerinden ileri gelmektedir. 1640 ve 1003 cm^{-1} bölgesinde yer alan bu pikler, zirkonya ile A174 arasında meydana gelen bağlanmanın yanı sıra, serbest C=C gruplarının varlığını göstermektedir. Dahası 796 cm^{-1} bölgesinde Si-O-Si oluşumundan kaynaklanabilecek bir absorpsiyon bandının gözlenmemiş olması, komşu silan molekülleri arasında herhangi bir bağlanmanın meydana gelmediğini doğrulamaktadır [330].

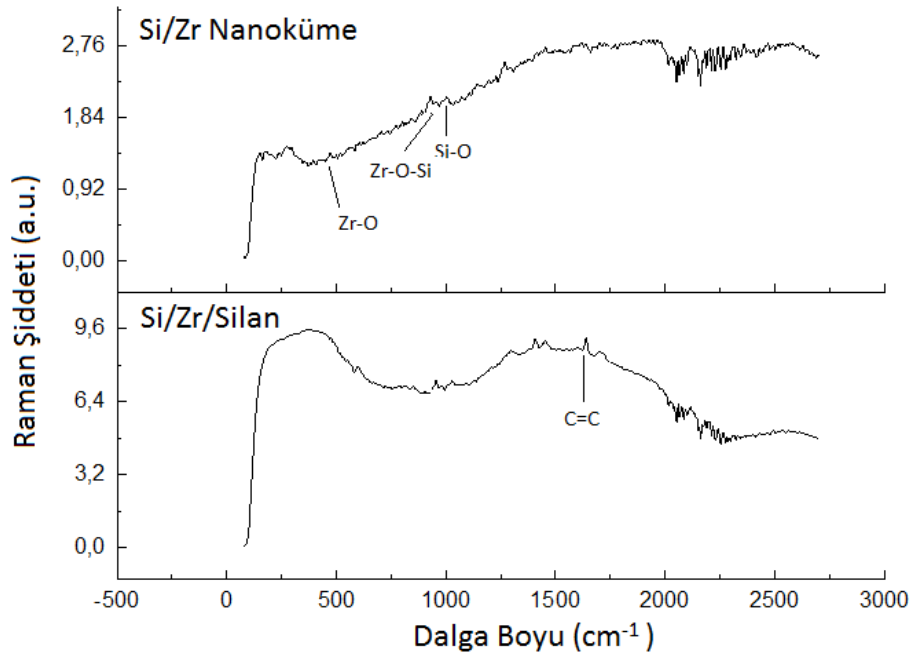


Şekil 6. 28 $\text{SiO}_2/\text{Silan}$ ve SiO_2 destekleyici faz sistemlerinin FT-Raman spektrumları

Silika/Zirkonya Nanoküme ve Silika/Zirkonya/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

Silika/Zirkonya (Si/Zr) ve Silika/Zirkonya ile trimetoksisilan (A174) arasında gerçekleşen kimyasal bağlanmayı doğrulamak üzere FT-Raman analizi gerçekleştirilmiştir. Daha öncede bahsedildiği üzere monoklinik zirkonya $148, 190, 263, 325, 380, 472, 475, 608, 550$ ve 640 cm^{-1} bandında karakteristik piklere sahiptir [331]. Benzer şekilde silika $130,$

208, 466 ve 565, 803, 1108 ve 1180 cm^{-1} dalga boyunda yer alan Raman bandına sahiptir. Şekil 6.29'de Si/Zr nanokümenin Raman spektrumunda 1115 cm^{-1} bölgesinde yer alan pik silika titreşimleri, 952 cm^{-1} bölgesinde yer alan pik Zr-O-Si titreşimleri ve silikanın herhangi bir titreşim sergilemediği 638 cm^{-1} bölgesinde yer alan pik zirkonya titreşimlerinden ileri gelmektedir [333]. 952 cm^{-1} bölgesinde görülen Raman bandı Si/Zr nanoküme oluşumunu desteklemektedir. Şekil 6.29'da yer alan Si/Zr/Silan seramiklerine ait Raman spektrumu incelendiğinde, Si/Zr bileşiklerine ait karakteristik piklerden farklı olarak, 1640 cm^{-1} bölgesinde gözlenen Raman bandı A174 molekülünde yer alan C=C gruplarından ileri gelmektedir. 1640 cm^{-1} bölgesinde yer alan bu pikler, zirkonya ile A174 arasında meydana gelen bağlanmanın yanı sıra, serbest C=C gruplarının varlığını göstermektedir [330].

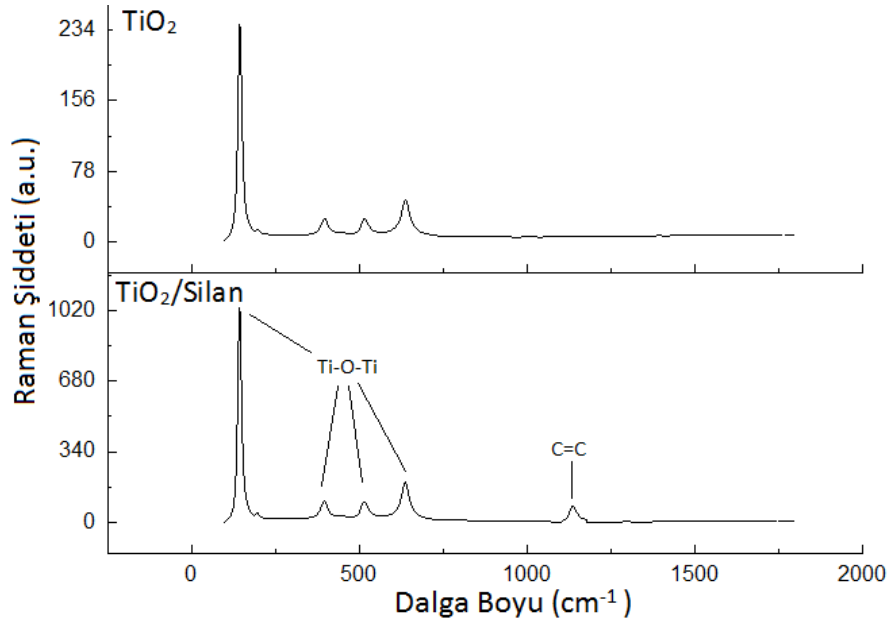


Şekil 6. 29 Si/Zr/Silan ve Si/Zr destekleyici faz sistemlerinin FT-Raman spektrumları

Titanyum Oksit ve TiO₂/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

Titanyum oksit (TiO₂) ve trimetoksisilan (A174) arasında gerçekleşen kimyasal bağlanmayı doğrulamak üzere FT-Raman analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.30'da FT-Raman spektrumu yer alan titanyum oksit, 143, 396, 516 ve 639 cm^{-1} bölgesinde yer alan karakteristik piklere sahiptir [333]. FT-Raman spektrumunda rutil fazından ileri gelen 232 ve 609 cm^{-1} Raman bandında karakteristik olan piklerin bulunmaması XRD sonuçlarını desteklemekte ve ana fazın anataz olduğunu doğrulamaktadır [335].

Şekil 6.30'da yer alan TiO_2 /Silan seramiklerine ait Raman spektrumu incelendiğinde, TiO_2 'ye ait karakteristik piklerden farklı olarak, 1640 cm^{-1} bölgesinde gözlenen Raman bandı A174 molekülünde yer alan C=C gruplarından ileri gelmektedir. 1640 cm^{-1} bölgesinde yer alan bu pikler, titanyum oksit ile A174 arasında meydana gelen bağlanmanın yanı sıra, serbest C=C gruplarının varlığını göstermektedir [330].



Şekil 6. 30 TiO_2 /Silan ve TiO_2 destekleyici faz sistemlerinin FT-Raman spektrumları

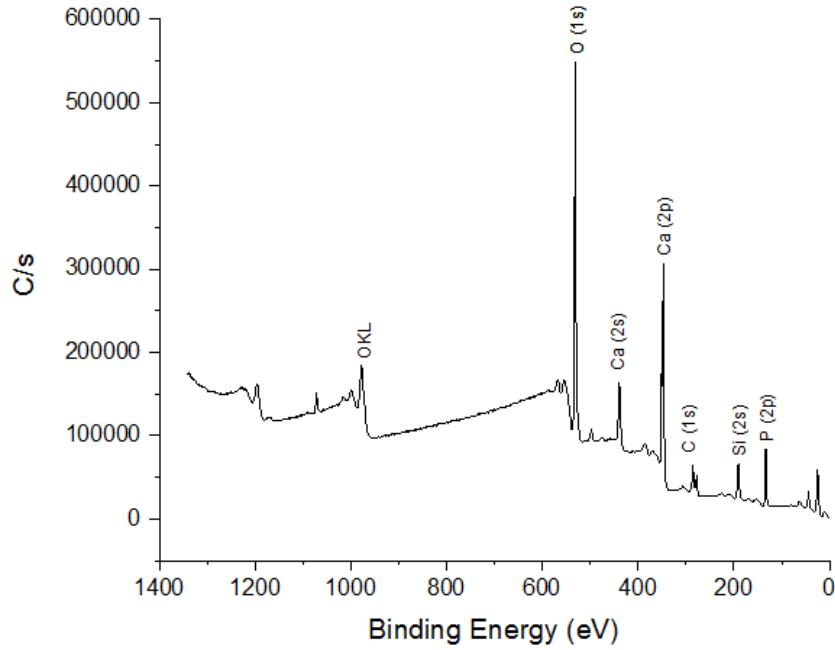
6.3.1.4 XPS Analizleri

Mevcut çalışmada destekleyici faz sistemlerinin kimyasal yapısı ve A174 ile yapılan yüzey modifikasyonu sonucu bileşenlerin bağ özelliklerini belirlemek amacıyla, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi yapılmıştır. XPS analizleri, EA 300, SPECS cihazı kullanılarak monokromatik Al modunda ve 57 W gücünde gerçekleştirilmiştir.

Hidroksiapatit/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

A174 ile modifiye edilmiş hidroksiapatit/silan destekleyici faz sistemlerinin Şekil 6.31'de yer alan geniş taramalı XPS spektrumu temel olarak Si (2s), Ca(2s, 2p), P (2p), C (1s) ve O (1s) piklerini içermektedir. Hidroksiapatit seramikleri temel olarak Ca (2p) için 346.5 eV, Ca (2s) için 451 eV, O (1s) için 531 eV, P (2p) için 132.5 eV bağlanma enerjisine (BE) sahip piklerin varlığı ile doğrulanmaktadır [336]. Spektrumda C (1s) için 284.5 eV ve Si (2s) 190.2 eV konumunda bulunan pikler, hidroksiapatit yüzeyinin A174 ile modifiye edildiğini doğrulamaktadır. SiO_2 yapısında yer alan Si (2s)'nin BE ile kıyaslandığında

mevcut çalışmada 190.2 eV konumunda elde edilen Si (2s)'nin bağlanma enerjisi yaklaşık 40 eV değerinde bir kayma (artış) göstermiştir. SiO₂'ye kıyasla daha yüksek bağlanma enerjisine sahip Si (2s) yarılmaları, A174 ile yapılan modifikasyon sonucu oluşan P-O-Si yapısında yer alan ve Si atomuna komşu olan P atomlarından kaynaklanmaktadır. Spektrumda yer alan P (2p)'nin bağlanma enerjisi modifiye edilmemiş hidroksiapatit ile kıyaslandığında 0.6 eV'luk daha yüksek bir bağlanma enerjisine sahiptir [337]. P (2p)'nin bağlanma enerjisindeki bu artış P-O-Si oluşumunu desteklemektedir. Si (2s) ve P (2p)'nin bağlanma enerjilerindeki kayma elektronegatif denge kuralı ile açıklanabilmektedir. Si atomlarının, Ca atomuna kıyasla elektronegatifliği daha yüksek olduğundan, hidroksiapatit ile kıyaslandığında P-O-Si yapısında yer alan P atomuna ait elektronlar çekirdeğe daha yakındır.

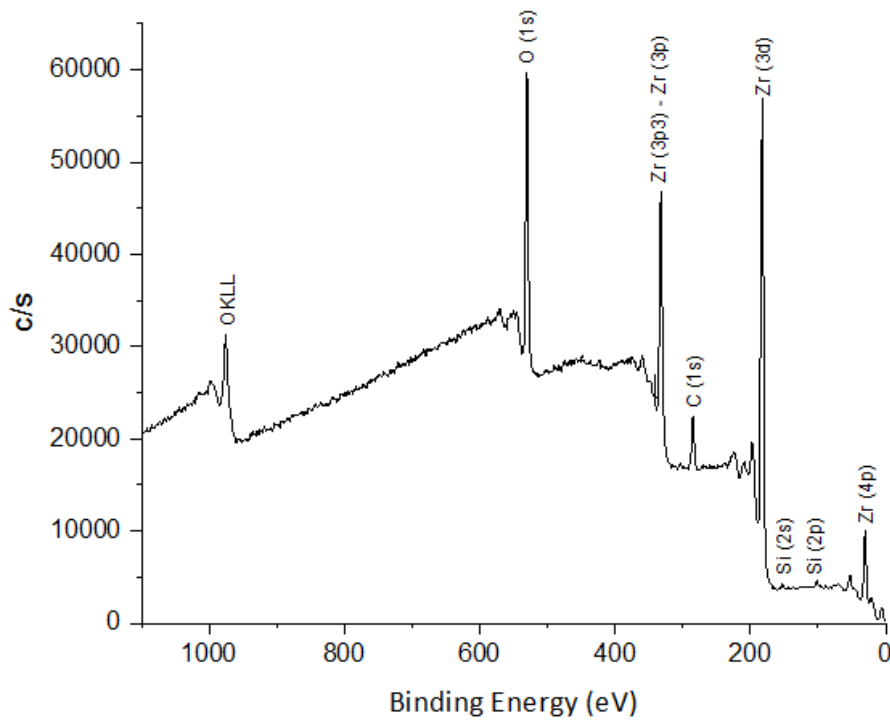


Şekil 6. 31 BHA/Silan destekleyici faz sistemlerinin XPS spektrumu

Zirkonya/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

A174 ile modifiye edilmiş zirkonya/silan destekleyici faz sistemlerinin Şekil 6.32'de yer alan geniş taramalı XPS spektrumu temel olarak Si (2s, 2p), Zr (3d), Zr (4p), Zr (3p), C (1s) ve O (1s) piklerini içermektedir. Sol-jel yöntemiyle hidroliz ve kondenzasyon reaksiyon sonucu üretilen ZrO₂ seramikleri temel olarak Zr (3d) için 182.2 eV ve O (1s) için 532.5 eV bağlanma enerjisine sahip piklerinin varlığı ile doğrulanmaktadır [338]. 101.3 eV konumunda bulunan Si (2p) ve 153.2 eV konumunda bulunan Si (2s) pikleri, ZrO₂ ile A174

arasında meydana gelen Si-O-Zr oluşumunu desteklemektedir [339]. SiO₂ yapısında yer alan Si (2p)'nin bağlanma enerjisi ile kıyaslandığında, mevcut çalışmada 101.3 eV değerinde elde edilen Si (2p)'nin bağlanma enerjisi 1.2 eV kayma göstermiştir. SiO₂'ye kıyasla daha düşük bağlanma enerjisine sahip Si (2p) yarılmaları, A174 ile yapılan modifikasyon sonucu oluşan zirkonyum silikat yapısında (ZrSiO₄) yer alan ve Si atomuna komşu olan Zr atomlarından kaynaklanmaktadır [340]. Spektrumda yer alan Zr (3d), ZrO₂ ile kıyaslandığında 0.5 eV'luk daha yüksek bağlanma enerjisine sahiptir. Zr (3d)'nin bağlanma enerjisindeki bu artış, zirkonyum silikat oluşumunu desteklemektedir. Si (2p) ve Zr (3d)'nin bağlanma enerjilerindeki kayma elektronegatif denge kuralı ile açıklanabilmektedir. Si ve O atomlarının Zr atomuna kıyasla elektronegatifliği daha yüksek olduğundan, ZrO₂ ile kıyaslandığında ZrSiO₄ yapısında yer alan Zr atomuna ait elektronlar çekirdeğe daha yakındır [341] ve bu sebeple çekirdeğe yakın olan elektronların da bağlanma enerjisi daha yüksek olmaktadır.

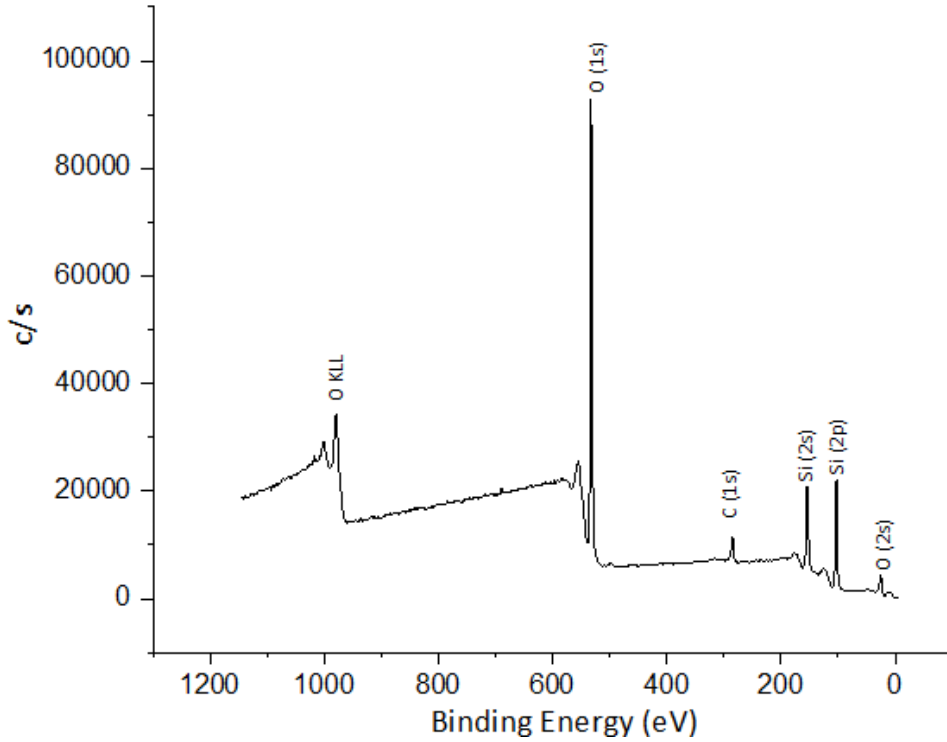


Şekil 6. 32 ZrO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinin XPS spektrumu

Silika/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

A174 ile modifiye edilmiş silika/silan destekleyici faz sistemlerinin Şekil 6.33'te yer alan geniş taramalı XPS spektrumu temel olarak Si (2s, 2p), C (1s) ve O (1s, 2s) piklerini içermektedir. Spektrumda Si (2p) 103.6 eV, O (1s) 533.6 eV ve C1 (s) 284.6 eV bağlanma

enerjisine sahiptir. Si (2p)'nin 103.6 eV bölgesinde yer alan bağlanma enerjisi SiO₂ yapısından ileri gelmektedir [342]. SiO₂ yapısında yer alan Si (2p)'nin bağlanma enerjisi ile kıyaslandığında mevcut çalışmada 103.6 eV konumunda elde edilen Si (2p)'nin bağlanma enerjisi 0.1 eV kayma göstermiştir. SiO₂'ye kıyasla daha yüksek bağlanma enerjisine sahip Si (2p) yarımaları ve 284.6 eV konumunda elde edilen C (1s) pikleri [343], A174 ile yapılan modifikasyon sonucu oluşan silika-silan yapısını desteklemektedir [340].

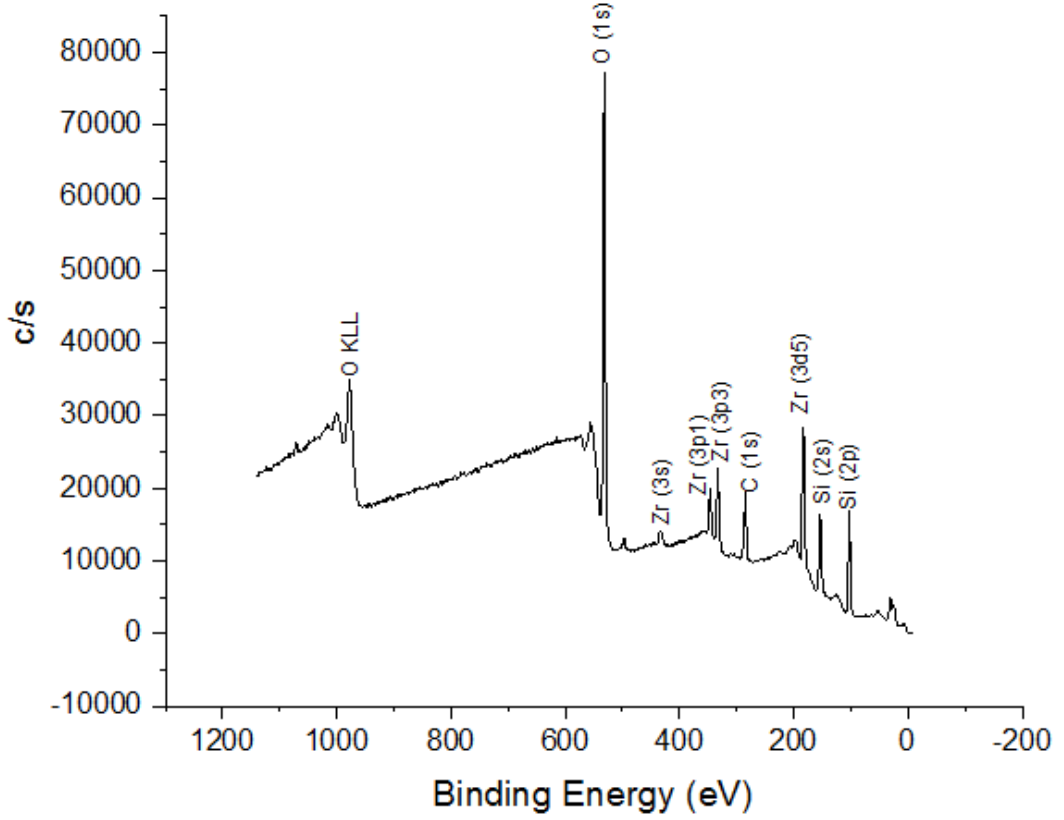


Şekil 6. 33 SiO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinin XPS spektrumu

Silika/Zirkonya/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

A174 ile modifiye edilmiş silika/zirkonya/silan destekleyici faz sistemlerinin Şekil 6.34'te yer alan geniş taramalı XPS spektrumu temel olarak Si (2s, 2p), C (1s), Zr (3s, 3p, 4p, 5d) ve O (1s) piklerini içermektedir. Sol-jel yöntemiyle hidroliz ve kondenzasyon reaksiyon sonucu üretilen ZrO₂ seramikleri temel olarak 182.2 eV bağlanma enerjisine sahip Zr (3d) ve 532.5 eV bağlanma enerjisine sahip O (1s) piklerinin varlığı ile doğrulanmaktadır [338]. 102.3 eV konumunda bulunan Si (2p) ve 151.2 eV konumunda bulunan Si (2s) pikleri, ZrO₂ ile A174 arasında meydana gelen Si-O-Zr oluşumunu doğrulamaktadır [339]. SiO₂ yapısında yer alan Si (2p)'nin bağlanma enerjisi ile kıyaslandığında mevcut çalışmada 102.3 eV konumunda elde edilen Si (2p)'nin bağlanma enerjisi 1.2 eV kayma göstermiştir. SiO₂'ye kıyasla daha düşük bağlanma enerjisine sahip Si (2p) yarımaları,

A174 ile yapılan modifikasyon sonucu oluşan zirkonyum silikat yapısında ($ZrSiO_4$) yer alan ve Si atomuna komşu olan Zr atomlarından kaynaklanmaktadır [340].

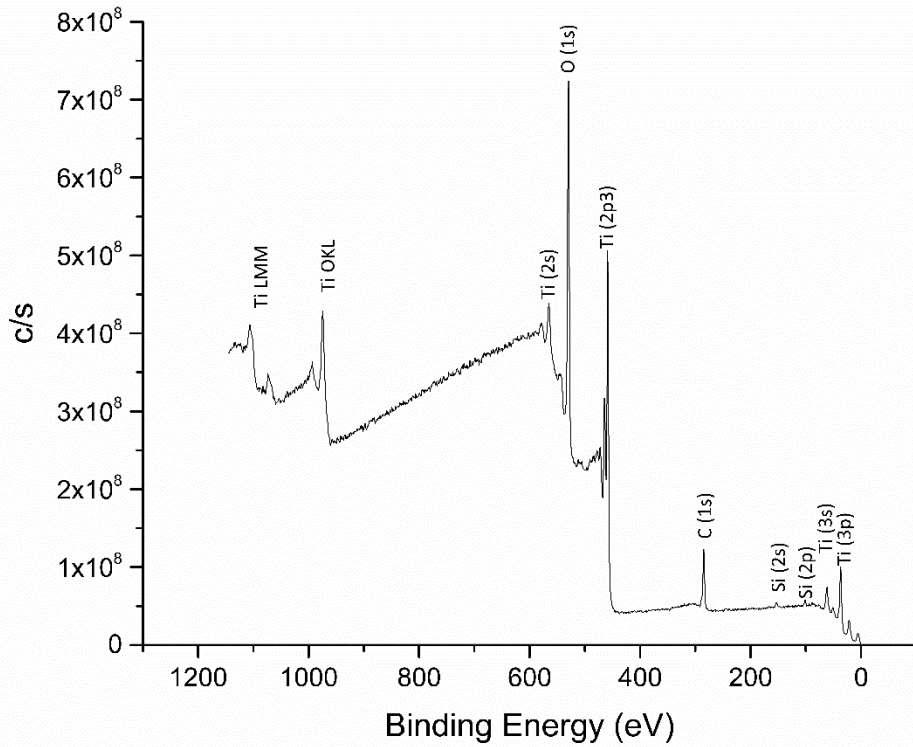


Şekil 6. 34 Si/Zr/Silan destekleyici faz sistemlerinin XPS spektrumu

Spektrumda yer alan Zr (3d), ZrO_2 ile kıyaslandığında 0.5 eV'luk daha yüksek bağlanma enerjisine sahiptir. Zr (3d)'nin bağlanma enerjisindeki bu artış zirkonyum silikat oluşumunu desteklemektedir. Si (2p) ve Zr (3d)'nin bağlanma enerjilerindeki kayma elektronegatif denge kuralı ile açıklanabilmektedir. Si ve O atomlarının Zr atomuna kıyasla elektronegatifliği daha yüksek olduğundan, ZrO_2 ile kıyaslandığında $ZrSiO_4$ yapısında yer alan Zr atomuna ait elektronlar çekirdeğe daha yakındır [341] ve bu sebeple çekirdeğe yakın olan elektronların da bağlanma enerjisi daha yüksek olmaktadır. Si (2p)'nin 103.6 eV bölgesinde yer alan bağlanma enerjisi SiO_2 yapısından ileri gelmektedir [342]. SiO_2 yapısında yer alan Si (2p)'nin bağlanma enerjisi ile kıyaslandığında mevcut çalışmada 102.3 eV konumunda elde edilen Si (2p)'nin bağlanma enerjisi 1.3 eV kayma göstermiştir. SiO_2 'ye kıyasla daha düşük bağlanma enerjisine sahip Si (2p) yarımaları ve 284.6 eV konumunda elde edilen C (1s) pikleri [343], A174 ile yapılan modifikasyon sonucu oluşan silika-silan yapısını desteklemektedir [340].

TiO₂/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

A174 ile modifiye edilmiş TiO₂/silan destekleyici faz sistemlerinin Şekil 6.35'te yer alan geniş taramalı XPS spektrumu temel olarak Ti (2s, 2p, 3s, 3p), C (1s), Si (2s, 2p) ve O (1s) piklerini içermektedir. Si (2p) pikine ait SiO₂ yapısından kaynaklanan bağlanma enerjileri 103-104 eV arasında görülmektedir. Buna karşın mevcut çalışmada Si (2p)'den kaynaklanan bağlanma enerjileri 102-103 eV arasında gözlenmektedir. 458.3 eV bölgesinde gözlenen pikler TiO₂ ve 531.8 eV bölgesinde gözlenen pikler ise A174 ile TiO₂ arasında gözlenen Ti-O-Si etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır [344]. Aynı zamanda 284.6 eV konumunda elde edilen C (1s) pikleri [343], A174 ile yapılan modifikasyon sonucu oluşan TiO₂/silan (Ti-O-Si) yapısını desteklemektedir [345].



Şekil 6. 35 TiO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinin XPS spektrumu

6.3.1.5 XRF Analizleri

Mevcut çalışmada üretilen destekleyici faz sistemlerin elementel yapısı ve 3-metakriloksi propil trimetoksi silan ile yapılan muamelesi sonucu SiO₂ miktarında meydana gelen değişimi belirlemek üzere katı faz XRF analizleri gerçekleştirilmiştir.

Hidroksiapatit ve Hidroksiapatit/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

BHA ve BHA/Silan bileşiklerine ait oksit yapısında elementel bileşimi veren ağırlıkça yüzde (%) cinsinden XRF sonuçları Çizelge 6.16’da yer almaktadır.

Çizelge 6. 16 BHA ve BHA/Silan bileşiklerine ait XRF sonuçları

| Bileşik | BHA (% Ağ.) | BHA/Silan (% Ağ.) |
|--------------------------------|---------------------|---------------------------|
| CaO | 56.0032 | 56.6150 |
| P ₂ O ₅ | 42.0402 | 38.2322 |
| SiO ₂ | 0.0826 | 2.1482 |
| Na ₂ O | 0.8659 | 0.6217 |
| MgO | 0.2670 | 0.2207 |
| SO ₃ | 0.0564 | - |
| Cl | 0.1456 | 0.1035 |
| K ₂ O | 0.0257 | - |
| Fe ₂ O ₃ | 0.1453 | 0.1547 |
| Diğer | 0.3680 | 0.9040 |

Silanlama çalışmalarında teorik olarak 3-MPTMS ilavesi ağırlıkça %8 olarak hesaplanmış ve teorik olarak %8 oranında MPTMS bileşiğinin %1.9353 oranında SiO₂ içermekte olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar ışığında XRF sonuçları esas alınarak elde edilen 3-MPTMS’nin ağırlıkça oranı yaklaşık %8.5 olarak belirlenmiştir. Ayrıca XRF analizleri ile C- ve H- gibi elementler belirlenememektedir. Bu sebeple beklendiği üzere XRF cihazı ile detekte edilemeyen “diğer” fazının ağırlıkça oranında bir artış meydana gelmiştir. İlgili artışın da 3-MPTMS’den kaynaklanan karbon içeriğine bağlı olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde teorik olarak 1.67 Ca/P mol oranına sahip hidroksiapatit bileşiklerinin hazırlanması hedeflenmiş olup, XRF sonuçları ışığında elde edilen BHA ve BHA/Silan seramiklerinin Ca/P mol oranı sırasıyla 1.68 ve 1.87 olarak belirlenmiştir. BHA/Silan yapısında Ca/P mol oranında gözlenen artışın, hidroksiapatit yapısında yer alan PO₄³⁻ iyonlarının CO₃²⁻ gibi iyonlar ile yer değiştirmesi sonucu, PO₄³⁻ miktarında meydana gelen azalmadan ileri geldiği düşünülmektedir. Özetle BHA seramiklerinin içerdiği silan miktarı ve Ca/P mol oranları hedeflenen teorik verilerle uyum göstermektedir.

Zirkonya (ZrO₂), Zirkonya/Silan ve %3 mol İtriya ile Stabilize Edilmiş Zirkonya (3YSZ) Yapılarının Değerlendirilmesi

ZrO₂, ZrO₂/Silan ve 3YSZ bileşiklerine ait oksit yapısında elementel bileşimi veren ağırlıkça yüzde (%) cinsinden XRF sonuçları Çizelge 6.17’de yer almaktadır.

Çizelge 6. 17 ZrO₂, ZrO₂/Silan ve 3YSZ bileşiklerine ait XRF sonuçları

| Bileşen | ZrO ₂ (% Ağ.) | ZrO ₂ /Silan (% Ağ.) | 3YSZ (% Ağ.) |
|--------------------------------|--------------------------|---------------------------------|--------------|
| ZrO ₂ | 97.3892 | 95.3016 | 91.4201 |
| Y ₂ O ₃ | - | - | 5.9805 |
| HfO ₂ | 2.0749 | 2.0765 | 1.8625 |
| SiO ₂ | 0.0887 | 1.9213 | 0.0734 |
| CaO | 0.0498 | 0.0428 | 00.0643 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.1635 | 0.1687 | 0.1562 |
| Al ₂ O ₃ | - | 0.0289 | - |
| Cr ₂ O ₃ | - | 0.0593 | - |
| Diğer | 0.2340 | 0.4010 | 0.4430 |

Silanlama çalışmalarında teorik olarak 3-MPTMS ilavesi ağırlıkça %8 olarak hesaplanmış ve teorik olarak %8 oranında MPTMS bileşiğinin %1.9353 oranında SiO₂ içermekte olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar ışığında XRF sonuçları esas alınarak elde edilen 3-MPTMS'nin ağırlıkça oranı yaklaşık %7.31 olarak belirlenmiştir. Ayrıca XRF analizleri ile C ve H gibi elementler belirlenememektedir. Bu sebeple beklendiği üzere XRF cihazı ile detekte edilemeyen "diğer" fazının ağırlıkça oranında bir artış meydana gelmiştir. İlgili artışın da 3-MPTMS'den kaynaklanan karbon içeriğine bağlı olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde teorik olarak %3 mol itriya içeren zirkonya bileşiklerinin hazırlanması hedeflenmiş olup, XRF sonuçları ışığında elde edilen itriya katkılı zirkonya seramiklerinin %3.45 mol itriya içerdiği belirlenmiştir. Elde edilen itriya yüzdesi aynı zamanda XRD sonuçları ile elde edilen %3.5 mol itriya içeriği ile uyum göstermektedir. Özetle zirkonya seramiklerinin içerdiği silan ve itriya miktarı hedeflenen teorik verilerle uyum göstermektedir.

Silika ve Silika/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

SiO₂ ve SiO₂/Silan bileşiklerine ait XRF sonuçları Çizelge 6.18'de yer almaktadır. Silanlama çalışmalarında teorik olarak 3-MPTMS ilavesi ağırlıkça %8 olarak hesaplanmıştır ve teorik olarak %8 oranında MPTMS bileşiği %1.9353 SiO₂ içermektedir. Bu sonuçlar ışığında XRF sonuçları esas alınarak elde edilen 3-MPTMS'nin ağırlıkça oranı yaklaşık %6 olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra XRF cihazı ile detekte edilemeyen "diğer" fazının ağırlıkça oranında bir artış meydana gelmiştir. İlgili artışın da 3-MPTMS'den kaynaklanan karbon içeriğine bağlı olduğu düşünülmektedir. Bu veriler ışığında elde edilen silika yapısının içerdiği silan miktarı hedeflenen teorik verilerle uyum göstermektedir.

Çizelge 6. 18 SiO₂ ve SiO₂/Silan bileşiklerine ait XRF sonuçları

| Element | % SiO ₂ (% Ağ.) | SiO ₂ /Silan (% Ağ.) |
|--------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| SiO ₂ | 94.0783 | 92.6319 |
| Na ₂ O | 1.0347 | 0.7381 |
| SO ₃ | 0.0889 | 0.0336 |
| CaO | 0.0338 | 0.0388 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.1280 | 0.1474 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.0374 | - |
| Al ₂ O ₃ | - | 0.2130 |
| K ₂ O | - | 0.0192 |
| Diğer | 4.5990 | 6.1780 |

Silika/Zirkonya Nanoküme ve Silika/Zirkonya/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

Silika/Zirkonya nanoküme ve Silika/Zirkonya/Silan bileşiklerine ait XRF sonuçları Çizelge 6.19’da yer almaktadır. Başlangıçta teorik olarak SiO₂/ZrO₂ oranı 6/1 olarak hesaplanmış olup, XRF verilerinden elde edilen SiO₂/ZrO₂ oranı 5.8/1 olarak belirlenmiştir. Başlangıç maddelerinden gelen safsızlıklar göz önüne alındığında bu veriler teorik hesaplamalar ile uyumluluk göstermektedir. Silanlama çalışmalarında teorik olarak 3-MPTMS ilavesi ağırlıkça %8 olarak hesaplanmıştır ve teorik olarak %8 oranında MPTMS bileşiği %1.9353 SiO₂ içermektedir. Bu sonuçlar ışığında XRF sonuçları esas alınarak elde edilen 3-MPTMS’nin ağırlıkça oranı silika/silan bileşiklerine benzer şekilde yaklaşık %6.55 olarak belirlenmiştir. Teorik olarak 8 gr MPTMS bileşiğinde %1.9353’lük bir fark yapıda bulunan MPTMS bileşeginden kaynaklanmaktadır. XRF cihazı ile detekte edilemeyen “diğer” fazının ağırlıkça oranında bir artış meydana gelmiştir. İlgili artışın da 3-MPTMS’den kaynaklanan karbon içeriğine bağlı olduğu düşünülmektedir. Bu veriler ışığında elde edilen silika/zirkonya/silan yapısının içerdiği silan miktarı hedeflenen teorik verilerle uyum göstermektedir.

Titanyum Oksit ve TiO₂/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

TiO₂ ve TiO₂/Silan bileşiklerine ait XRF sonuçları Çizelge 6.20’de yer almaktadır. Silanlama çalışmalarında teorik olarak 3-MPTMS ilavesi ağırlıkça %8 olarak hesaplanmıştır ve teorik olarak %8 oranında MPTMS bileşiği %1.9353 SiO₂ içermektedir. Bu sonuçlar ışığında XRF sonuçları esas alınarak elde edilen 3-MPTMS’nin ağırlıkça oranı yaklaşık %7.45 olarak belirlenmiştir. XRF cihazı ile detekte edilemeyen “diğer” fazının ağırlıkça oranında bir

artış meydana gelmiştir. İlgili artışın da 3-MPTMS'den kaynaklanan karbon içeriğine bağlı olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 6. 19 Silika/Zirkonya Nanoküme ve Silika/Zirkonya/Silan bileşiklerine ait XRF sonuçları

| Bileşik | Silika/Zirkonya Nanoküme (% Ağ.) | Silika/Zirkonya/Silan (% Ağ.) |
|--------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| SiO ₂ | 80.9109 | 79.3273 |
| ZrO ₂ | 13.8821 | 13.2162 |
| Na ₂ O | 1.1132 | 0.4026 |
| SO ₃ | 0.0339 | - |
| CaO | 0.0393 | 0.0603 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.1550 | 0.1586 |
| HfO ₂ | 0.2823 | 0.2836 |
| Al ₂ O ₃ | 0.2183 | - |
| MgO | - | 0.0433 |
| Diğer | 3.3650 | 6.5100 |

Çizelge 6. 20 TiO₂ ve TiO₂/Silan bileşiklerine ait XRF sonuçları

| Bileşik | TiO ₂ (% Ağ.) | TiO ₂ /Silan (% Ağ.) |
|--------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| TiO ₂ | 94.1797 | 92.5053 |
| SiO ₂ | 0.1961 | 1.9983 |
| CaO | 0.0513 | 0.0410 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.0834 | - |
| Fe ₂ O ₃ | 0.2214 | 0.1543 |
| BaO | 0.4981 | - |
| MgO | - | 0.0651 |
| ZrO ₂ | - | 0.0441 |
| Diğer | 4.7700 | 5.1920 |

Al-Sr-Oksiflorür ve Al-Sr-Si-Oksiflorür Yapılarının Değerlendirilmesi

Al-Sr-Oksiflorür ve Al-Sr-Si-Oksiflorür bileşiklerine ait XRF sonuçları Çizelge 6.21'de yer almaktadır. Al-Sr-oksiflorür bileşiklerinde ağırlıkça Al/Sr teorik oranı 1.23 olarak hesaplanmış olup, XRF sonuçları ışığında bu oranın yaklaşık 1.35 olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar deneysel verilerin teorik verilerle uyumlu olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde Al-Sr-Si-oksiflorür bileşiklerinde ağırlıkça Al/Sr/Si oranı teorik oranı 2/3/2 olarak hesaplanmış olup, XRF sonuçları ışığında bu oranın yaklaşık 2/3/1 olduğu belirlenmiştir. Silikanın ağırlıkça oranında gözlenen kaybın silika ve oksiflorür arasında kafes etkileşimi olmaması ve metaloksit karışımı olarak bulunması sebebiyle çöktürme sırasında meydana gelen kayıplardan ve Na₂O'nun miktarında gözlenen artışa bağlı

olarak, Na elementinin kafes yapısına girmiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Oksiflorür yapılarında ayrıca ağırlıkça %29 oranında flor (F) içeriği hedeflenmiştir. F elementi XRF cihazı ile detekte edilemediğinden “diğer” fazının ağırlıkça oranının oldukça yüksek olmasının oksiflorür yapılarının içerdiği F elementinden ileri geldiği düşünülmektedir.

Çizelge 6. 21 Al-Sr-Oksiflorür ve Al-Sr-Si-Oksiflorür bileşiklerine ait XRF sonuçları

| Bileşik | Sr ₃ (AlO ₄)F (% Ağ.) | Sr ₃ (AlO ₄)F.SiO ₂ (% Ağ.) |
|--------------------------------|---|--|
| Al ₂ O ₃ | 37.0931 | 25.6990 |
| SrO | 17.2607 | 24.2987 |
| SiO ₂ | 0.4533 | 16.1433 |
| Cl | 0.0640 | - |
| K ₂ O | 0.0365 | - |
| Fe ₂ O ₃ | 0.1255 | 0.1221 |
| CaO | 0.0764 | 0.0401 |
| Na ₂ O | 0.5716 | 1.6849 |
| TiO ₂ | - | 0.2750 |
| Diğer | 44.3190 | 31.7370 |

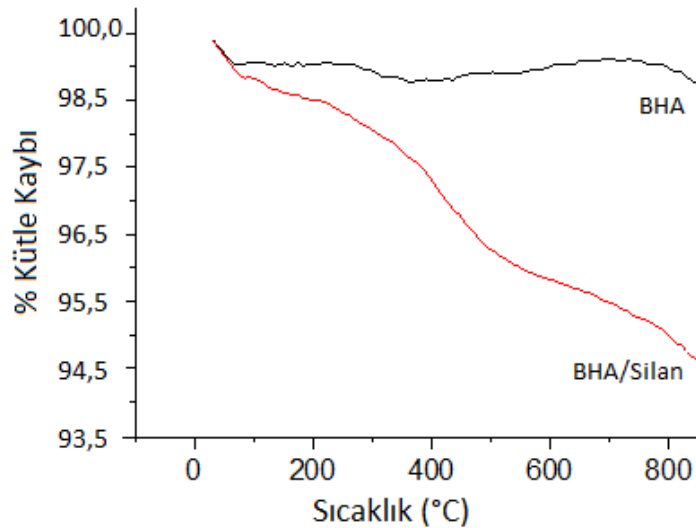
6.3.1.6 TGA Analizleri

İnorganik/organik kompozit malzemelerde bulunan organik ve inorganik yapıların bağlı miktarları termogravimetrik analiz yöntemleri ile kolaylıkla belirlenebilmektedir [346]. Mevcut çalışmada destekleyici faz sistemlerinin modifiye edilmesinde kullanılan A174 molekülünün miktarını belirlemek üzere TGA analizleri yapılmıştır. Termal analizler STA 409 PC/PG, NETZSCH cihazı kullanılarak inert azot gazı atmosferinde ve 30-850°C sıcaklıkları arasında 1°C/dk ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir.

Hidroksiapatit ve Hidroksiapatit/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

BHA ve BHA/Silan bileşiklerine ait termogramlar Şekil 6.36’da yer almaktadır. Silanlama çalışmalarında teorik olarak 3-MPTMS ilavesi ağırlıkça %8 olarak hesaplanmış ve teorik olarak %8 oranında MPTMS bileşiğinin termal bozunma sonrası %6 oranında kütle kaybına uğraması gerektiği belirlenmiştir. 300°C’nin altındaki bozunma davranışları incelendiğinde, modifiye edilmiş BHA yapısında yer alan A174 molekülünün hidrofobik özelliğine bağlı olarak, modifiye edilmemiş BHA yapısına kıyasla su moleküllerinin daha düşük sıcaklıklarda buharlaştığı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra A174 molekülünün kaynama sıcaklığı 190°C’dir [346] ve BHA/Silan destekleyici faz sistemlerinde bu bölgede

yüksek oranda bir kütle kaybı gözlenmemiştir. Bu durum A174 molekülü ile BHA arasında meydana gelen kuvvetli bir kimyasal bağlanmayı doğrulamaktadır. BHA ve BHA/Silan yapılarının 300°C üzerindeki bozunma davranışları ise oldukça farklıdır. Modifiye edilmiş BHA/Silan molekülünde beklendiği üzere daha yüksek oranda kütle kaybı gözlenmiştir. Gözlenen yüksek orandaki bu kütle kaybı, A174 molekülünün yapısında yer alan organik birimlerden kaynaklanmaktadır. BHA ve BHA/Silan destekleyici faz sistemlerinin yapısında meydana gelen kütle kaybı arasındaki %5.8'lik fark göz önüne alındığında, BHA molekülüne bağlanan A174 molekülü miktarı %7.7 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar BHA/Silan destekleyici faz sistemlerinin içerdiği silan miktarının, hedeflenen teorik verilere uyum gösterdiğini doğrulamaktadır.

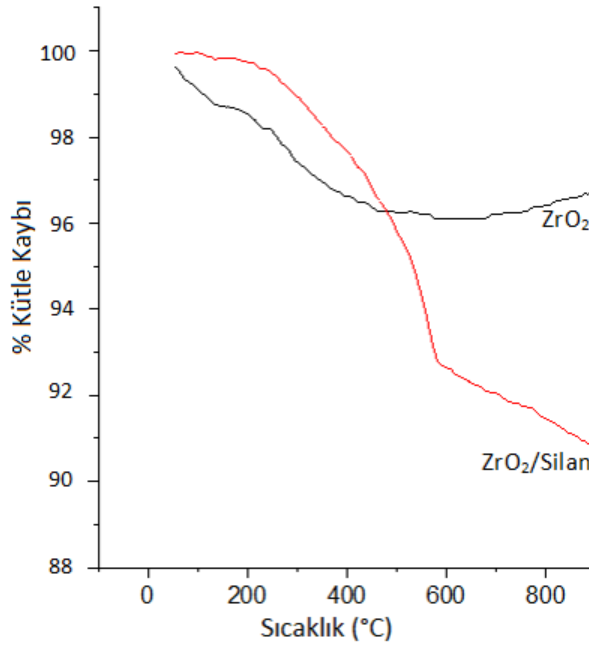


Şekil 6. 36 BHA ve BHA/Silan destekleyici faz sistemlerinin TGA eğrileri

Zirkonya (ZrO₂) ve Zirkonya/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

ZrO₂ ve ZrO₂/Silan destekleyici faz sistemlerine ait termogramlar Şekil 6.37'de yer almaktadır. Silanlama çalışmalarında teorik olarak 3-MPTMS ilavesi ağırlıkça %8 olarak hesaplanmış ve teorik olarak %8 oranında MPTMS bileşiğinin termal bozunma sonrası %6 oranında kütle kaybına uğraması gerektiği belirlenmiştir. 400°C'nin altındaki bozunma davranışları incelendiğinde, modifiye edilmiş ZrO₂ yapısında yer alan A174 molekülünün hidrofobik özelliğine bağlı olarak, modifiye edilmemiş ZrO₂ yapısına kıyasla su moleküllerinin daha düşük sıcaklıklarda buharlaştığı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra A174 molekülünün kaynama sıcaklığı 190°C'dir [346] ve ZrO₂/Silan destekleyici faz

sistemlerinde bu bölgede herhangi bir kütle kaybı gözlenmemiştir. Bu durum A174 molekülü ile ZrO_2 arasında meydana gelen kimyasal bağlanmayı doğrulamaktadır. ZrO_2 ve ZrO_2 /Silan yapılarının $400^\circ C$ üzerindeki bozunma davranışları ise oldukça farklıdır. Modifiye edilmiş ZrO_2 /Silan molekülünde beklendiği üzere daha yüksek oranda kütle kaybı gözlenmiştir ve gözlenen yüksek orandaki kütle kaybı, A174 molekülünün yapısında yer alan organik birimlerden kaynaklanmaktadır. ZrO_2 ve ZrO_2 /Silan destekleyici faz sistemlerinin yapısında meydana gelen %6.1'lik kütle kaybı farkı göz önüne alındığında, ZrO_2 molekülüne bağlanan A174 molekülü miktarı %8.1 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar ZrO_2 /Silan destekleyici faz sistemlerinin içerdiği silan miktarının, hedeflenen teorik verilere uyum gösterdiğini doğrulamaktadır.

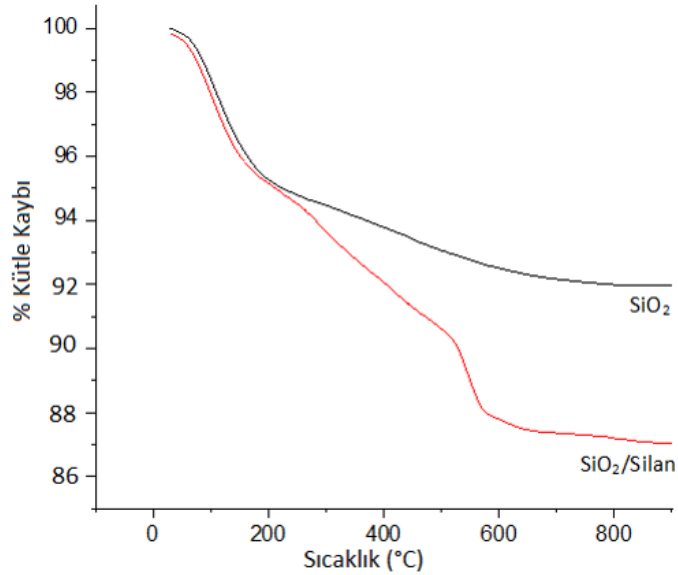


Şekil 6. 37 ZrO_2 ve ZrO_2 /Silan destekleyici faz sistemlerinin TGA eğrileri

Silika ve Silika/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

SiO_2 ve SiO_2 /Silan bileşiklerine ait termogramlar Şekil 6.38'de yer almaktadır. Silanlama çalışmalarında teorik olarak 3-MPTMS ilavesi ağırlıkça %8 olarak hesaplanmış ve teorik olarak %8 oranında MPTMS bileşiğinin termal bozunma sonrası %6 oranında kütle kaybına uğraması gerektiği belirlenmiştir. $300^\circ C$ 'nin altındaki bozunma davranışları incelendiğinde, modifiye edilmiş SiO_2 yapısında yer alan A174 molekülünün hidrofobik özelliğine bağlı olarak, modifiye edilmemiş SiO_2 yapısına kıyasla su moleküllerinin daha düşük sıcaklıklarda buharlaştığı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra A174 molekülünün

kaynama sıcaklığı 190°C'dir [346] ve SiO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinde bu bölgede herhangi bir kütle kaybı gözlenmemiştir. Bu durum A174 molekülü ile SiO₂ arasında meydana gelen kimyasal bağlanmayı doğrulamaktadır. SiO₂ ve SiO₂/Silan yapılarının 300°C üzerindeki bozunma davranışları ise oldukça farklıdır. Modifiye edilmiş SiO₂/Silan molekülünde beklendiği üzere daha yüksek oranda kütle kaybı gözlenmiştir ve gözlenen yüksek orandaki kütle kaybı A174 molekülünün yapısında yer alan organik birimlerden kaynaklanmaktadır. SiO₂ ve SiO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinin yapısında meydana gelen %6 kütle kaybı göz önüne alındığında, SiO₂ molekülüne bağlanan A174 molekülü miktarı %8 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar SiO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinin içerdiği silan miktarının, hedeflenen teorik verilere uyum gösterdiğini doğrulamaktadır.

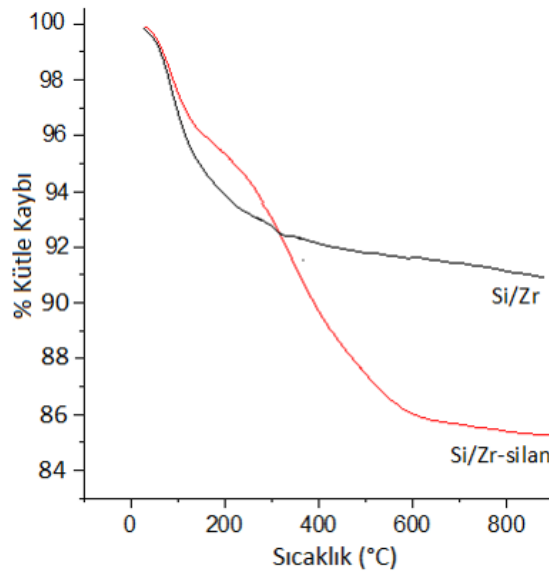


Şekil 6. 38 SiO₂ ve SiO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinin TGA eğrileri

Silika/Zirkonya Nanoküme ve Silika/Zirkonya/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

Silika/Zirkonya ve Silika/Zirkonya/Silan bileşiklerine ait termogramlar Şekil 6.39'da yer almaktadır. Silanlama çalışmalarında teorik olarak 3-MPTMS ilavesi ağırlıkça %8 olarak hesaplanmış ve teorik olarak %8 oranında MPTMS bileşiğinin termal bozunma sonrası %6 oranında kütle kaybına uğraması gerektiği belirlenmiştir. 300°C'nin altındaki bozunma davranışları incelendiğinde, modifiye edilmiş Silika/Zirkonya yapısında yer alan A174 molekülünün hidrofobik özelliğine bağlı olarak, modifiye edilmemiş Silika/Zirkonya yapısına kıyasla su moleküllerinin daha düşük sıcaklıklarda buharlaştığı belirlenmiştir.

Bunun yanı sıra A174 molekülünün kaynama sıcaklığı 190°C'dir [346] ve Silika/Zirkonya/Silan destekleyici faz sistemlerinde bu bölgede herhangi bir kütle kaybı gözlenmemiştir. Bu durum A174 molekülü ile Silika/Zirkonya yapıları arasında meydana gelen kimyasal bağlanmayı doğrulamaktadır. Silika/Zirkonya ve Silika/Zirkonya/Silan yapılarının 300°C üzerindeki bozunma davranışları ise oldukça farklıdır. Modifiye edilmiş Silika/Zirkonya/Silan molekülünde beklendiği üzere daha yüksek oranda kütle kaybı gözlenmiştir ve gözlenen yüksek orandaki kütle kaybı A174 molekülünün yapısında yer alan organik birimlerden kaynaklanmaktadır. Silika/Zirkonya ve Silika/Zirkonya/Silan destekleyici faz sistemlerinin yapısında meydana gelen %6 kütle kaybı göz önüne alındığında, Silika/Zirkonya molekülüne bağlanan A174 molekülü miktarı %8 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Silika/Zirkonya/Silan destekleyici faz sistemlerinin içerdiği silan miktarının, hedeflenen teorik verilere uyum gösterdiğini doğrulamaktadır.

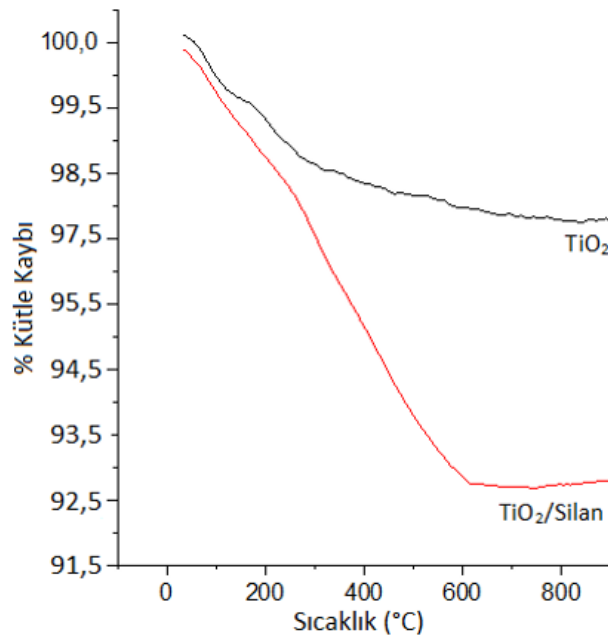


Şekil 6. 39 Silika/Zirkonya ve Silika/Zirkonya/Silan destekleyici faz sistemlerinin TGA eğrileri

Titanyum Oksit ve TiO₂/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

TiO₂ ve TiO₂/Silan bileşiklerine ait termogramlar Şekil 6.40'ta yer almaktadır. Silanlama çalışmalarında teorik olarak 3-MPTMS ilavesi ağırlıkça %8 olarak hesaplanmış ve teorik olarak %8 oranında MPTMS bileşiğinin termal bozunma sonrası %6 oranında kütle kaybına uğraması gerektiği belirlenmiştir. 300°C'nin altındaki bozunma davranışları incelendiğinde, modifiye edilmiş TiO₂ yapısında yer alan A174 molekülünün hidrofobik

özelliğine bağlı olarak, modifiye edilmemiş TiO_2 yapısına kıyasla su moleküllerinin daha düşük sıcaklıklarda buharlaştığı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra A174 molekülünün kaynama sıcaklığı $190^\circ C$ 'dir [346] ve TiO_2 /Silan destekleyici faz sistemlerinde bu bölgede herhangi bir kütle kaybı gözlenmemiştir. Bu durum A174 molekülü ile TiO_2 arasında meydana gelen kimyasal bağlanmayı doğrulamaktadır. TiO_2 ve TiO_2 /Silan yapılarının $300^\circ C$ üzerindeki bozunma davranışları ise oldukça farklıdır. Modifiye edilmiş TiO_2 /Silan sisteminde beklediği üzere daha yüksek oranda kütle kaybı gözlenmiştir ve gözlenen yüksek orandaki kütle kaybı A174 molekülünün yapısında yer alan organik birimlerden kaynaklanmaktadır. TiO_2 ve TiO_2 /Silan destekleyici faz sistemlerinin yapısında meydana gelen %5.4 kütle kaybı göz önüne alındığında, TiO_2 molekülüne bağlanan A174 molekülü miktarı %7.2 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar TiO_2 /Silan destekleyici faz sistemlerinin içerdiği silan miktarının, hedeflenen teorik verilere uyum gösterdiğini doğrulamaktadır.



Şekil 6. 40 TiO_2 ve TiO_2 /Silan destekleyici faz sistemlerinin TGA eğrileri

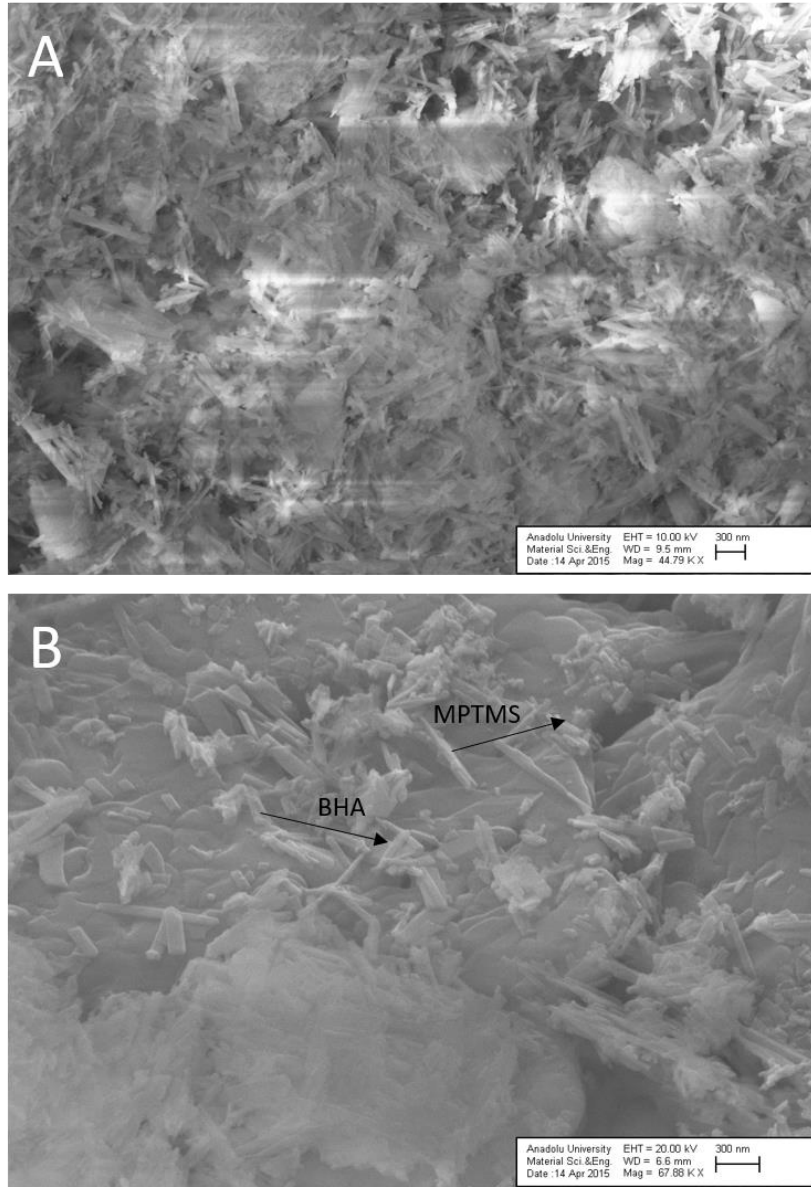
6.3.1.7 SEM, BET ve Zeta Analizleri ile Morfolojik ve Fiziksel Özelliklerin Değerlendirilmesi

Mevcut çalışmada üretilen destekleyici faz sistemlerinin, A174 ile modifikasyonundan önce ve sonra sahip oldukları yüzey morfolojisi özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM, JSM 5600, JEOL) ile incelenmiştir. Örnekler analiz için çift taraflı bant üzerine

püskürtülerek alimünyum stub üzerine yerleştirilmiştir. Örnekler daha sonra iletkenlik sağlamak amacıyla 20-30 nm kalınlığında altın ile kaplanmış ve 10 kV enerji kullanılarak analiz edilmiştir. Destekleyici faz sistemlerinin partikül boyut dağılımı dinamik ışık saçılımı tekniği kullanılarak Zeta-Sizer (Nano ZS, MALVERN) cihazı ile ölçülmüştür. Ölçüm için her bir destekleyici faz sistemi etanol ortamında ultrasonik homojenizatör ile karıştırılarak %0.001'lik (w/v) koloidal çözeltisi hazırlanmıştır. Destekleyici faz sistemlerinin yüzey alanı ölçümleri ise BET (AUTOSORB-6B, QUANTOCHROME) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. MPTMS içermeyen destekleyici faz sistemlerinin degaz işlemleri 300°C'de ve 3 sa süresince gerçekleştirilmiştir. Buna karşın silan esaslı destekleyici faz sistemlerinde yer alan MPTMS yapısının yüksek sıcaklıklarda bozunması sebebiyle bu sistemlerin degaz işlemleri 80°C'de ve 12 sa süresince gerçekleştirilmiştir.

Hidroksiapatit ve Hidroksiapatit/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

Hidroksiapatit ve HA/Silan esaslı destekleyici faz sistemlerinin SEM görüntüleri Şekil 6.41'de yer almaktadır. Şekilde görüldüğü üzere BHA ve BHA/Silan destekleyici faz sistemleri çubuksu yapıdadır. Elde edilen BHA destekleyici faz sistemlerinin morfolojik yapıları, boyutları ve düzenlenmeleri Şekil 2.11'de yer alan insan diş minesinin SEM görüntüleri ile büyük benzerlik göstermektedir. Daha öncede bahsedildiği üzere mine, 25-100 nm çapında ve c-ekseni boyunca 100 nm-100 µm uzunluğunda hegzagonal hidroksiapatit kristallerinden oluşur [21] ve mevcut çalışmada elde edilen SEM görüntüleri BHA ve BHA/Silan esaslı destekleyici faz sistemlerinin mine kristalleri ile benzer boyutsal özelliklere sahip olduğunu nitelemektedir. SEM görüntülerinden elde edilen BHA ve BHA/Silan partiküllerinin kesin sınırlar ile birbirinden ayrılmamış olması sebebiyle net olarak partikül boyutları belirlenmemektedir. Buna karşın ortalama partikül boyutunun 300 nm'nin altında olduğu söylenebilmektedir. Bunun yanı sıra Şekil 6.41 (B)'de görüldüğü üzere MPTMS yapısının BHA yüzeyinde heterojen olarak dağılım gösterdiği ve beklendiği üzere MPTMS ile yapılan modifikasyon sonucu BHA seramiklerinin ortalama partikül boyut dağılımının düştüğü gözlenmiştir. Ortalama partikül boyutunda meydana gelen bu düşüş, BHA seramiklerinde gözlenen topaklanma eğiliminin, BHA/Silan destekleyici faz sistemlerinde azalmasından kaynaklanmaktadır.

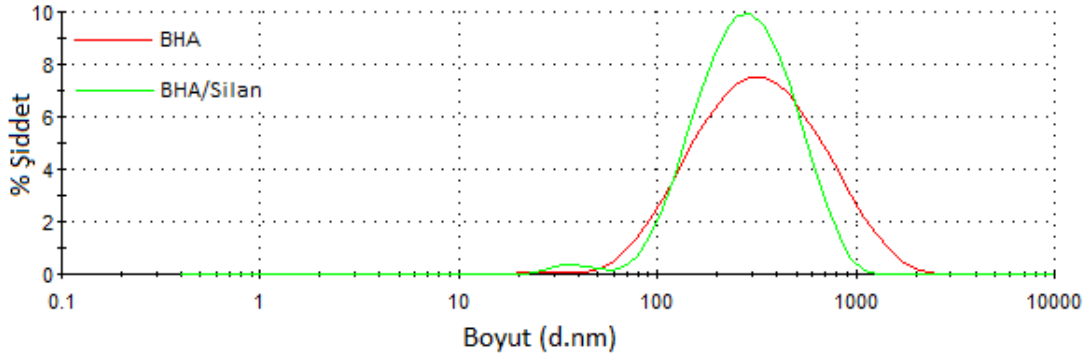


Şekil 6. 41 (A) Biyomimetik Hidroksiapatit (BHA) ve (B) BHA/Silan destekleyici faz sistemlerinin SEM görüntüleri

BHA ve BHA/Silan esaslı destekleyici faz sistemlerinin Zeta analizleri ile elde edilen ortalama partikül boyutu dağılımlarını gösteren grafik Şekil 6.42’de yer almaktadır. Elde edilen dağılım grafiği incelendiğinde SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara benzer şekilde, Zeta ölçümleri de MPTMS ile yapılan modifikasyon sonucu BHA/Silan yapısında ortalama boyutun ve topaklanma eğiliminin düştüğünü göstermektedir.

Zeta ölçümleri sonucu BHA ve BHA/Silan seramiklerinin ortalama partikül boyutu 300 nm olarak bulunmuş ve topaklanmanın olmadığı durumda 100 nm’nin altında gerçek partikül boyutlarına sahip oldukları belirlenmiştir. Bunun yanı sıra BHA ve BHA/Silan esaslı destekleyici faz sistemlerinin yüzey alanı değerleri sırasıyla 1.145 m²/g ve

30.26 m²/g olarak ölçülmüştür. BHA/Silan yapısının yüzey alanında meydana gelen artış diğer ölçümlerle uyumlu olarak, topaklanma eğiliminin BHA seramiklerine kıyasla azaldığını doğrulamaktadır.

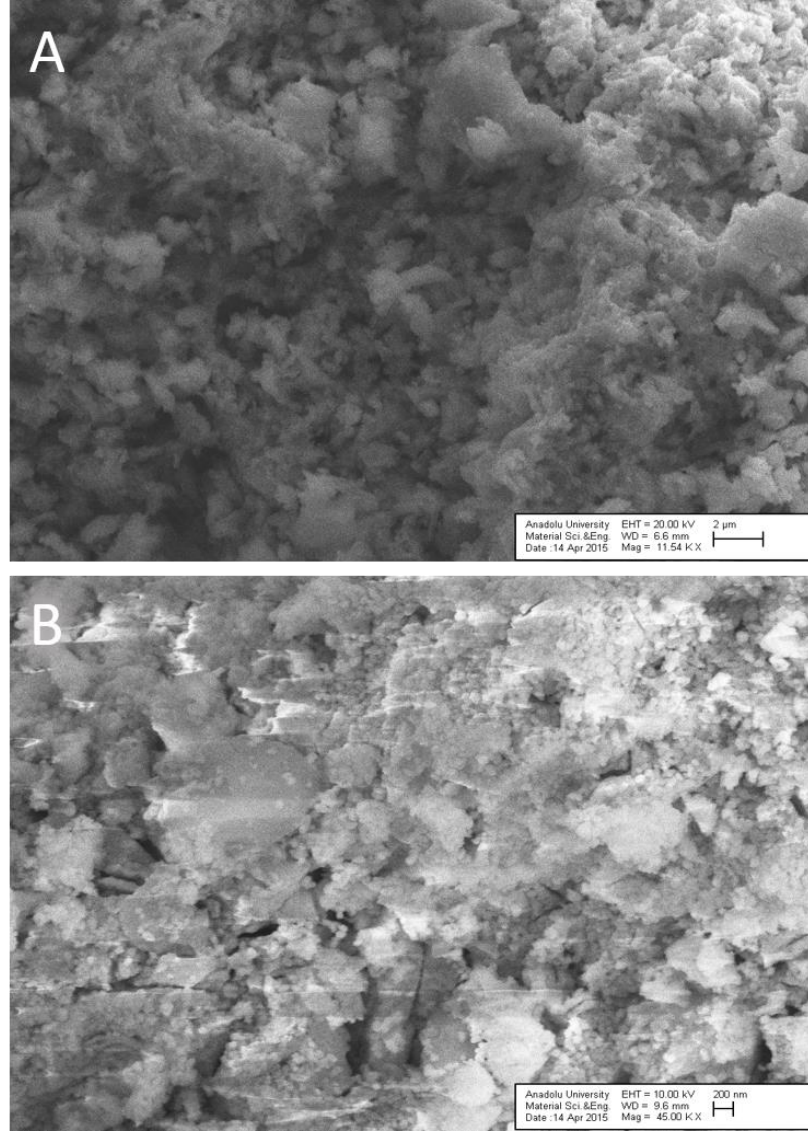


Şekil 6. 42 BHA ve BHA/Silan destekleyici faz sistemlerinin ortalama partikül boyut dağılımları

Zirkonya (ZrO₂), Zirkonya/Silan ve %3 mol İttriya ile Stabilize Edilmiş Zirkonya (3YSZ) Yapılarının Değerlendirilmesi

Zirkonya (ZrO₂), ile Zirkonya/Silan esaslı destekleyici faz sistemlerinin SEM görüntüleri Şekil 6.43'te ve %3 mol itriya ile stabilize edilmiş zirkonya (3YSZ) seramiklerinin SEM görüntüleri Şekil 6.44'te yer almaktadır. Şekilde görüldüğü üzere ZrO₂ ve ZrO₂/Silan destekleyici faz sistemleri yarı-küresel yapıdadır ve XRD sonuçları ile uyumlu olarak ZrO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinin ortalama partikül boyut dağılımının, ZrO₂ seramiklerine kıyasla daha düşük ve 300 nm'nin altında olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra MPTMS ve ZrO₂/Silan yapıları benzer morfolojik özelliklere sahip olduğundan, MPTMS'nin destekleyici faz sistemi yüzeyinde nasıl bir dağılım gösterdiği belirlenememiştir. Buna karşın MPTMS ilavesi ile ZrO₂ sistemlerinde gözlenen topaklanma eğilimlerinin, ZrO₂/Silan destekleyici sistemlerinde daha düşük olduğu SEM görüntülerinden açıkça gözlenmektedir. 3YSZ destekleyici faz sistemlerinin Şekil 6.44'te yer alan SEM görüntüleri incelendiğinde ise partiküller arasında yer alan sınırların tamamen kaybolduğu ve meydana gelen yüksek topaklanma eğiliminin yanı sıra, XRD çalışmalarında belirlendiği üzere polimorfolojik özelliklerinin de değişmesine bağlı olarak, ortalama partikül boyut dağılımının XRD çalışmalarından elde edilen kristal boyutları değerlerine benzer şekilde yükseldiği ve literatür ile uyumlu olduğu göze çarpmaktadır. 3YSZ seramiklerinde meydana gelen bu durum sol-jel reaksiyonlarında

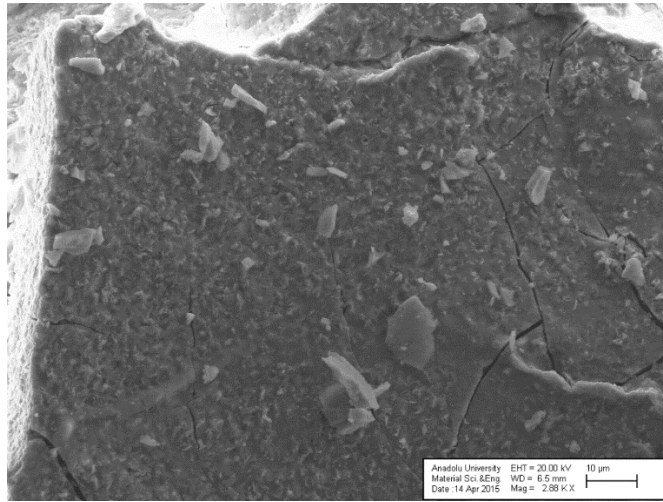
sıklıkla ortaya çıkabilmektedir. Polimerik esaslı jelleştiricilerin kullanıldığı sol-jel reaksiyonlarında kalsinasyon sırasında organik yapılar yanma reaksiyonları ile yapıdan uzaklaşmaktadır. Bu uzaklaşma sırasında seramik partikülleri üzerinde meydana gelen kapiler yükler, daha fazla sayıda partikülün birbiri ile etkileşmesine sebep olmaktadır. Bunu sonucu olarak ise yapıda daha yüksek topaklanma eğilimi, kümelenme oluşumu ve sentez sırasında partikül büyümesi meydana gelebilmektedir [263].



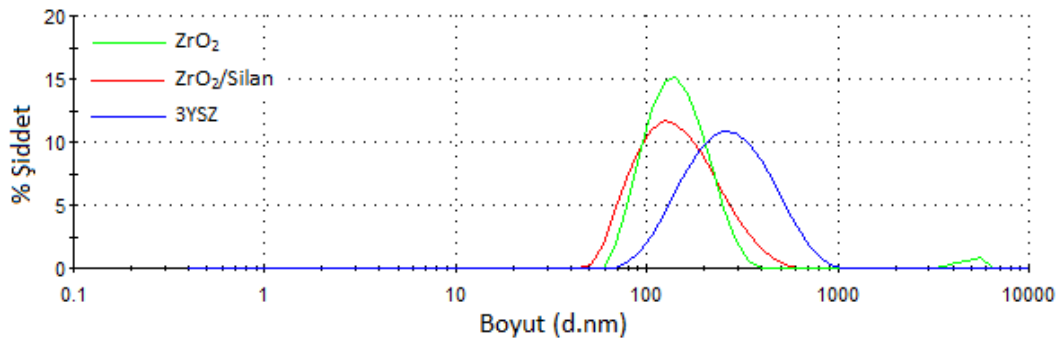
Şekil 6. 43 (A) Zirkonya (ZrO₂) ve (B) ZrO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinin SEM görüntüleri

ZrO₂, ZrO₂/Silan ve 3YSZ destekleyici faz sistemlerinin Zeta analizleri ile elde edilen ortalama partikül boyutu dağılımlarını gösteren grafik Şekil 6.45'te yer almaktadır. Elde edilen dağılım grafiği incelendiğinde SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara benzer şekilde, Zeta ölçümleri de MPTMS ile yapılan modifikasyon sonucu ZrO₂/Silan yapısında

ortalama boyutun ve topaklanma eğiliminin düştüğünü göstermektedir. Zeta ölçümleri sonucu ortalama partikül boyutu değerleri ZrO_2 seramikleri için 160 nm, $ZrO_2/Silan$ için 150.6 nm ve 3YSZ için 296.1 nm olarak ölçülmüştür. Aynı zamanda topaklanmanın olmadığı durumda, 100 nm'nin altında gerçek partikül boyutlarına sahip partiküllerin olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra ZrO_2 , $ZrO_2/Silan$ ve 3YSZ esaslı destekleyici faz sistemlerinin yüzey alanı değerleri sırasıyla $5.91 \text{ m}^2/\text{g}$, $46.45 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $3.64 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Elde edilen yüzey alanı değerleri diğer ölçümlerle uyumlu olarak topaklanma eğiliminin, ZrO_2 ve 3YSZ yapılarına kıyasla $ZrO_2/Silan$ moleküllerinde daha düşük olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 6. 44 3YSZ destekleyici faz sistemlerinin SEM görüntüleri

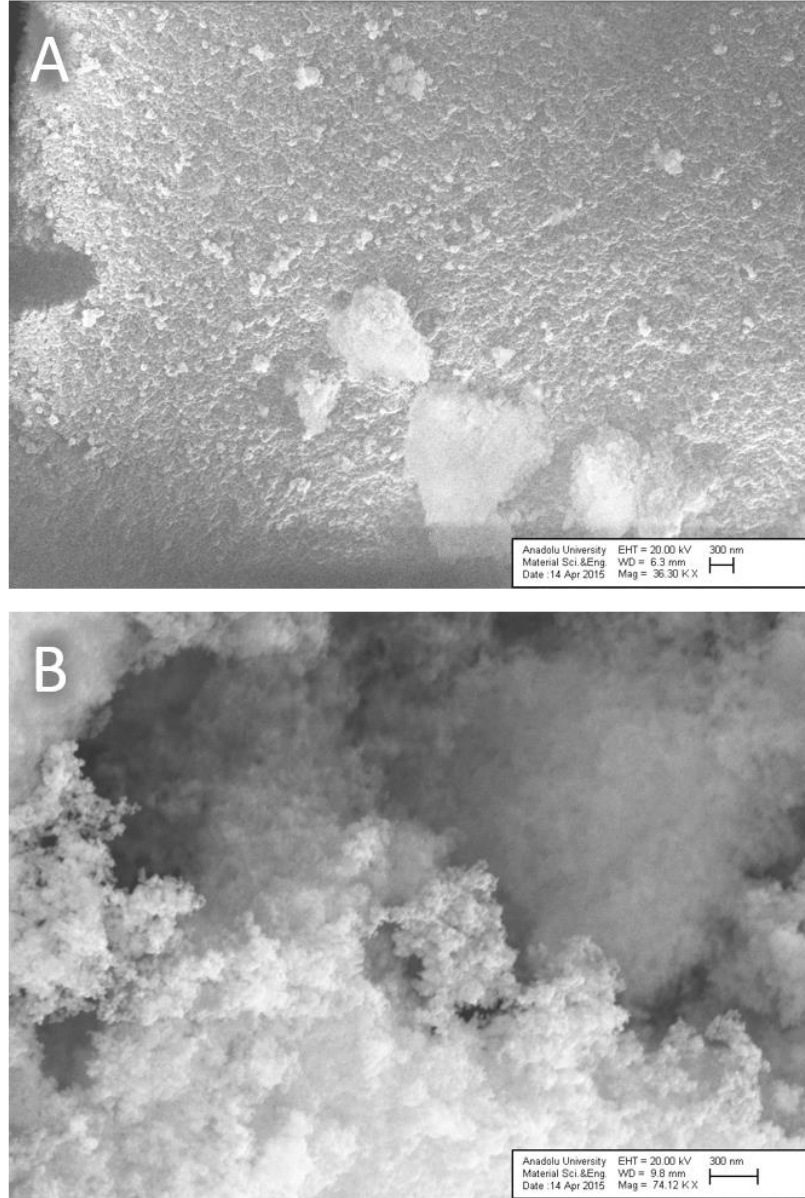


Şekil 6. 45 ZrO_2 , $ZrO_2/Silan$ ve 3YSZ destekleyici faz sistemlerinin ortalama partikül boyut dağılımları

Silika ve Silika/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

Silika (SiO_2), ile $SiO_2/Silan$ esaslı destekleyici faz sistemlerinin SEM görüntüleri Şekil 6.46'da yer almaktadır. Şekilde görüldüğü üzere SiO_2 ve $SiO_2/Silan$ destekleyici faz sistemleri küresel yapıdadır ve $SiO_2/Silan$ destekleyici faz sistemlerinin ortalama partikül

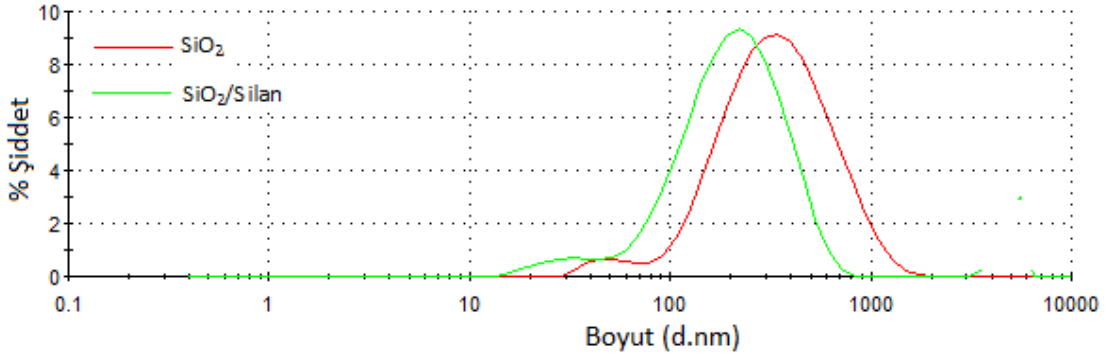
boyut dağılımının, SiO₂ seramiklerine kıyasla daha düşük ve her iki destekleyici faz sisteminin Zeta ölçümlerine benzer olarak 300 nm'nin altında partikül boyut dağılımına sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6. 46 (A) Silika (SiO₂) ve (B) SiO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinin SEM görüntüleri

Bunun yanı sıra MPTMS ve SiO₂/Silan yapıları benzer morfolojik özelliklere sahip olduğundan, MPTMS'nin destekleyici faz sistemi yüzeyinde nasıl bir dağılım gösterdiği belirlenememiştir. Buna karşın MPTMS ilavesi ile SiO₂ sistemlerinde gözlenen topaklanma eğilimlerinin, SiO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinde daha düşük olduğu SEM görüntülerinden açıkça gözlenmektedir. SiO₂ ve SiO₂/Silan destekleyici faz

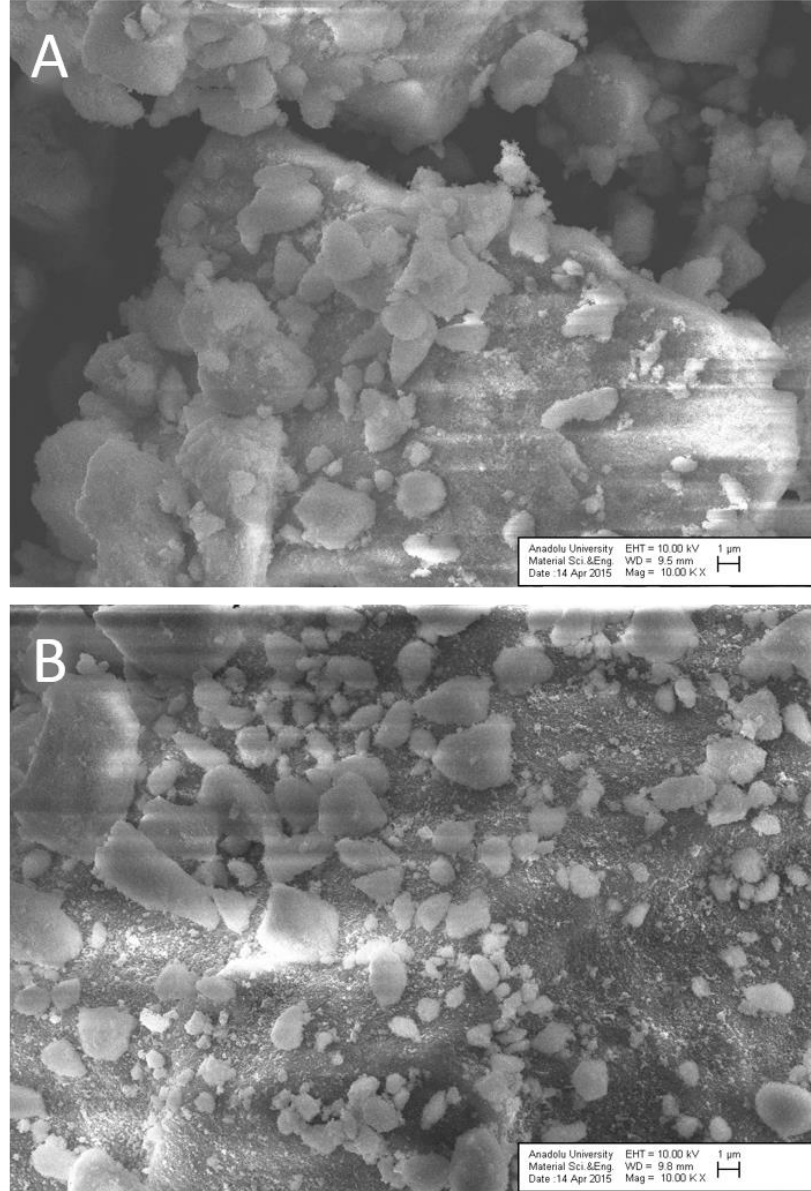
sistemlerinin Zeta analizleri ile elde edilen ortalama partikül boyutu dağılımlarını gösteren grafik Şekil 6.47’de yer almaktadır. Elde edilen dağılım grafiği incelendiğinde, SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara benzer şekilde Zeta ölçümleri de MPTMS ile yapılan modifikasyon sonucu SiO₂/Silan yapısında ortalama boyutun ve topaklanma eğiliminin düştüğünü ortaya koymaktadır. Zeta ölçümleri sonucu ortalama partikül boyutu değerleri SiO₂ seramikleri için 395.5 nm ve SiO₂/Silan için 231.8 nm olarak ölçülmüştür. Aynı zamanda topaklanmanın olmadığı durumda 50 nm’nin altında gerçek partikül boyutlarına sahip partiküllerin olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra SiO₂ ve SiO₂/Silan faz sistemlerinin yüzey alanı değerleri sırasıyla 47.15 m²/g ve 52.45 m²/g olarak ölçülmüştür. Elde edilen yüzey alanı değerleri diğer ölçümlerle uyumlu olarak SiO₂/Silan yapılarında topaklanma eğiliminin daha düşük olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 6. 47 SiO₂ ve SiO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinin ortalama partikül boyut dağılımları

Silika/Zirkonya Nanoküme ve Silika/Zirkonya/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

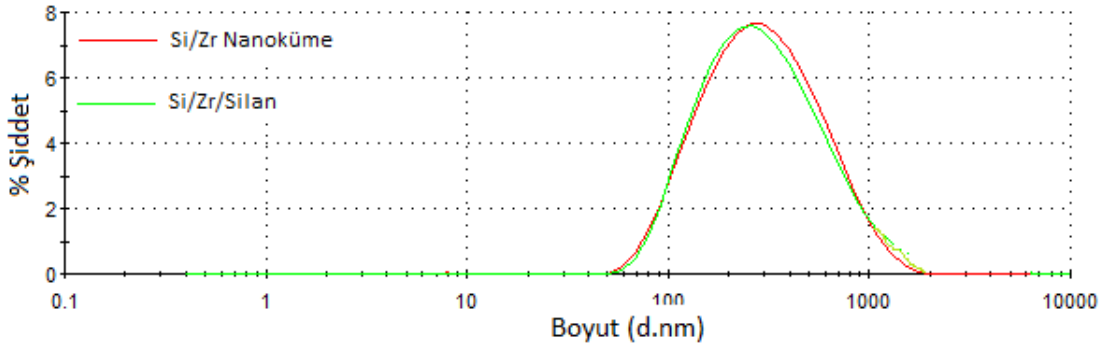
Silika/Zirkonya nanoküme ve Silika/Zirkonya/Silan Silan esaslı destekleyici faz sistemlerinin SEM görüntüleri Şekil 6.48’de yer almaktadır. Şekilde görüldüğü üzere Si/Zr ve Si/Zr/Silan destekleyici faz sistemleri kümelenmiş olarak dağılım göstermektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde, Si/Zr/Silan destekleyici faz sistemlerinde MPTMS molekülünün kafes yapısına girmesi sebebiyle meydana gelen kümelerin ortalama boyutlarının, Si/Zr sistemlerine kıyasla daha düşük olduğu ve daha homojen bir dağılım gösterdiği gözle çarpılmaktadır. Si/Zr/Silan kümelerinin ortalama boyutları $\leq 1 \mu\text{m}$ iken, Si/Zr yapılarının ortalama partikül boyutları $\leq 2 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir. Buna karşın MPTMS ve Si/Zr yapıları benzer morfolojik özelliklere sahip olduğundan, MPTMS’nin destekleyici faz sistemi yüzeyinde nasıl bir dağılım gösterdiği belirlenememiştir.



Şekil 6. 48 (A) Silika/Zirkonya nanoküme ($\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$) ve (B) $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ /Silan destekleyici faz sistemlerinin SEM görüntüleri

Si/Zr ve Si/Zr/Silan destekleyici faz sistemlerinin Zeta analizleri ile elde edilen ortalama partikül boyutu dağılımlarını gösteren grafik Şekil 6.49'da yer almaktadır. Elde edilen dağılım grafiği incelendiğinde, SEM görüntülerinden farklı olarak etanol ortamında yapılan koloidal dağılım sebebiyle topaklanmanın büyük oranda önlenildiği belirlenmiştir. Zeta ölçümleri sonucu ortalama partikül boyutu değerleri Si/Zr seramikleri için 374.9 nm ve Si/Zr/Silan için 354 nm olarak ölçülmüştür. Aynı zamanda topaklanmanın olmadığı durumda 100 nm'nin altında gerçek partikül boyutlarına sahip partiküllerin olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra Si/Zr ve Si/Zr/Silan faz sistemlerinin yüzey alanı değerleri $56.86 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Elde edilen yüzey alanı değerleri arasında herhangi bir

fark gözlenmemiş olması Zeta sonuçları ile uyumluluk göstermektedir. Elde edilen veriler ışığında Si/Zr ve Si/Zr/Silan sistemlerinin kümelenme eğilimlerinin farklı olduğu, buna karşın topaklanma eğiliminin ortadan kalktığı durumlarda sahip oldukları gerçek partikül boyutu değerlerinin benzer olduğu gözlenmiştir.

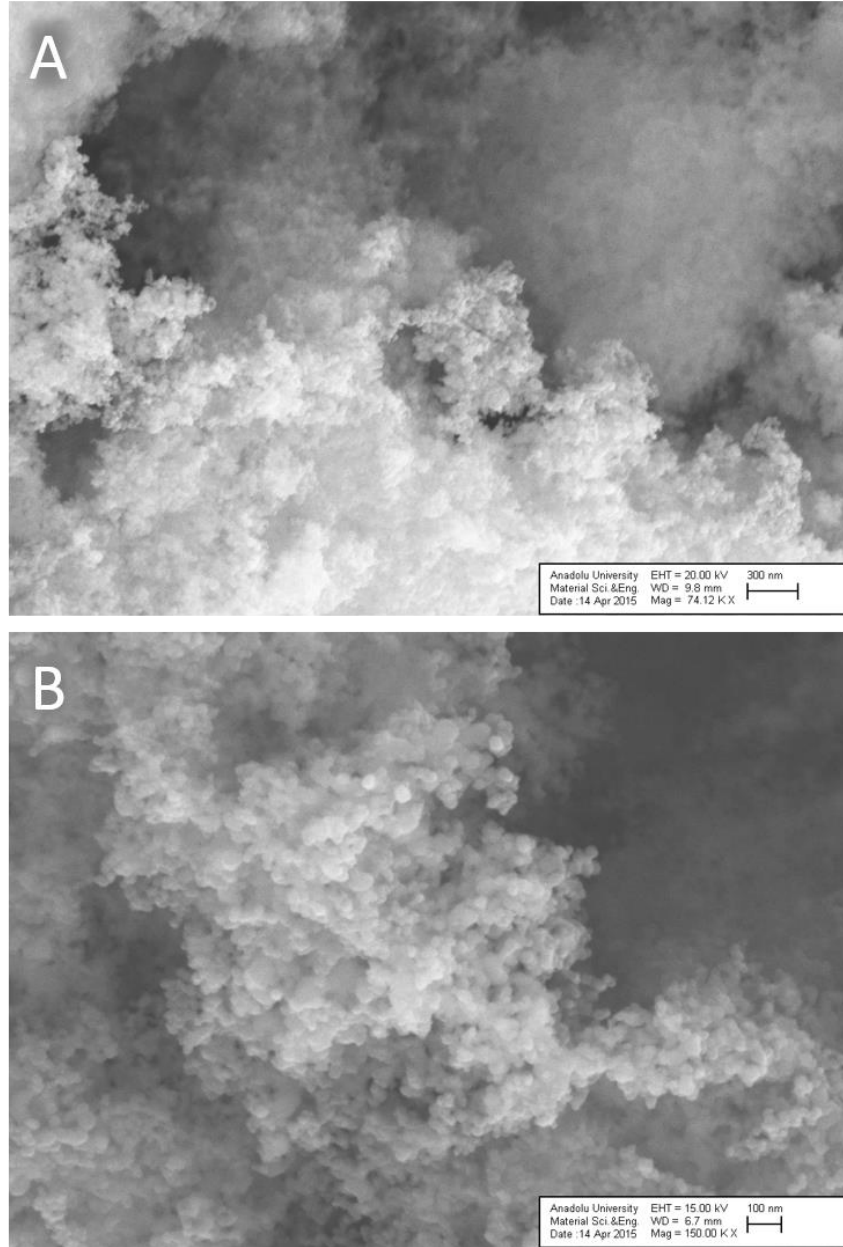


Şekil 6. 49 Si/Zr ve Si/Zr/Silan destekleyici faz sistemlerinin ortalama partikül boyut dağılımları

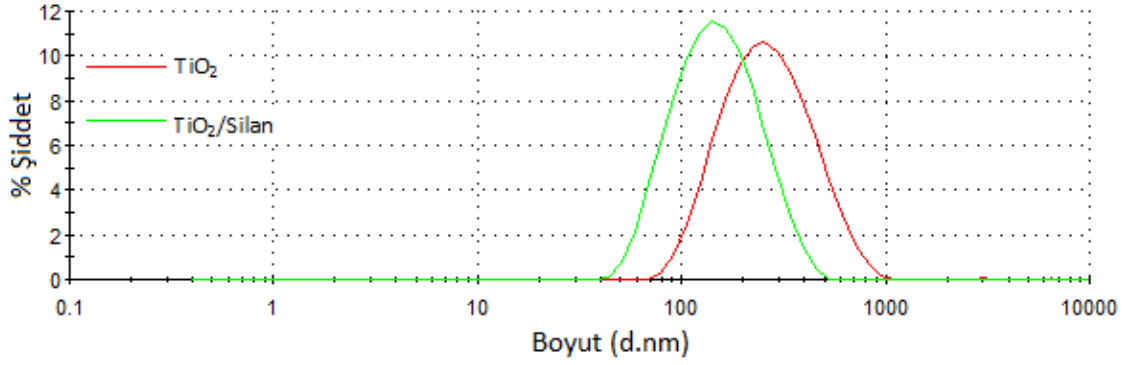
Titanyum Oksit ve TiO₂/Silan Yapılarının Değerlendirilmesi

Titanyum oksit (TiO₂), ile TiO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinin SEM görüntüleri Şekil 6.50'de yer almaktadır. Şekilde görüldüğü üzere TiO₂ ve TiO₂/Silan destekleyici faz sistemleri küresel yapıdadır ve TiO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinin ortalama partikül boyut dağılımı, TiO₂ seramiklerine kıyasla daha düşük ve her iki destekleyici faz sisteminin Zeta ölçümlerine benzer olarak 40 nm'nin altında partikül boyut dağılımına sahiptir. Bunun yanı sıra MPTMS ilavesi ile TiO₂ sistemlerinde gözlenen topaklanma eğilimlerinin, TiO₂/Silan destekleyici faz sistemleri sistemlerinde daha düşük olduğu SEM görüntülerinden açıkça gözlenmektedir. Buna karşın MPTMS ve TiO₂/Silan yapıları benzer morfolojik özelliklere sahip olduğundan, MPTMS'nin destekleyici faz sistemi yüzeyinde nasıl bir dağılım gösterdiği belirlenememiştir. TiO₂ ve TiO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinin Zeta analizleri ile elde edilen ortalama partikül boyutu dağılımlarını gösteren grafik Şekil 6.51'de yer almaktadır. Elde edilen dağılım grafiği incelendiğinde SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara benzer şekilde Zeta ölçümleri de MPTMS ile yapılan modifikasyon sonucu TiO₂/Silan yapısında ortalama boyutun ve topaklanma eğiliminin düştüğü gözlenmektedir. Zeta ölçümleri sonucu ortalama partikül boyutu değerleri TiO₂ seramikleri için 291.1 nm ve TiO₂/Silan için 162 nm olarak ölçülmüştür. Aynı zamanda topaklanmanın olmadığı durumda 50 nm'nin altında gerçek partikül

boyutlarına sahip partiküllerin olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra TiO_2 ve $\text{TiO}_2/\text{Silan}$ faz sistemlerinin yüzey alanı değerleri sırasıyla $99.77 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $60.18 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Elde edilen yüzey alanı değerleri diğer ölçümlerle uyumlu olarak $\text{TiO}_2/\text{Silan}$ yapılarında topaklanma eğiliminin daha düşük olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 6. 50 (A) Titanyum oksit (TiO_2) ve (B) $\text{TiO}_2/\text{Silan}$ destekleyici faz sistemlerinin SEM görüntüleri



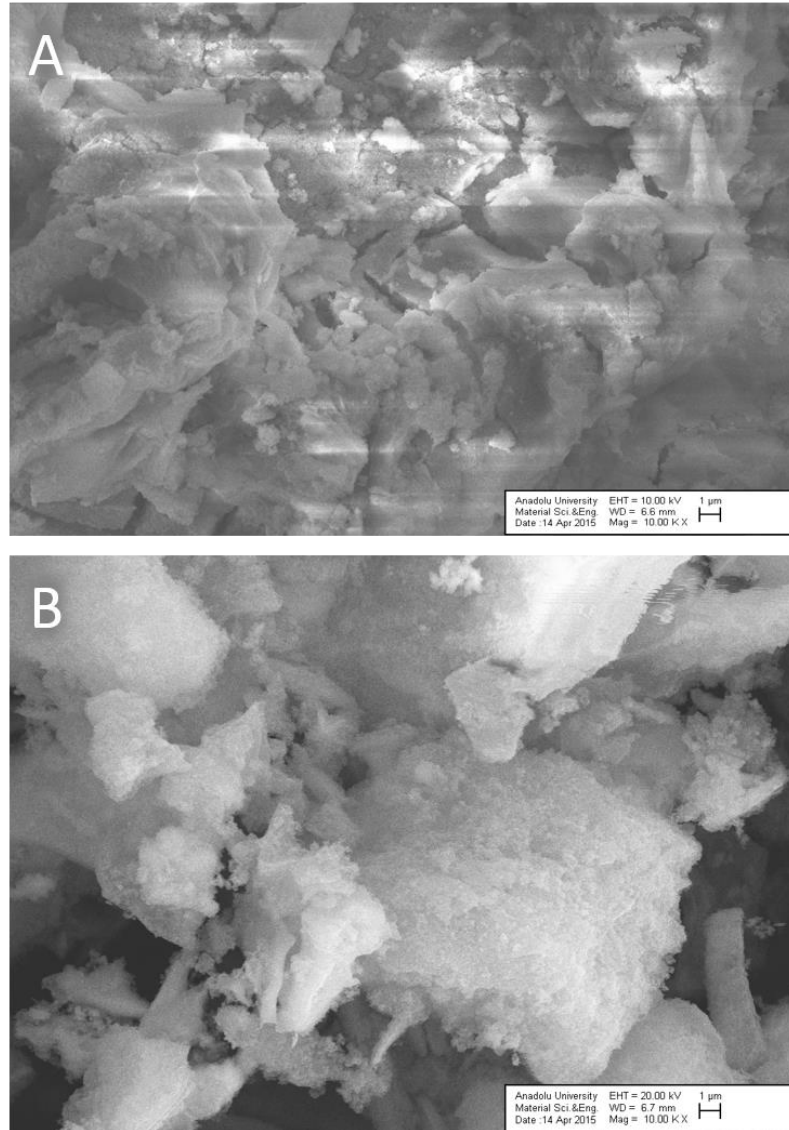
Şekil 6. 51 TiO₂ ve TiO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinin ortalama partikül boyut dağılımları

Al-Sr-Oksiflorür ve Al-Sr-Si-Oksiflorür Yapılarının Değerlendirilmesi

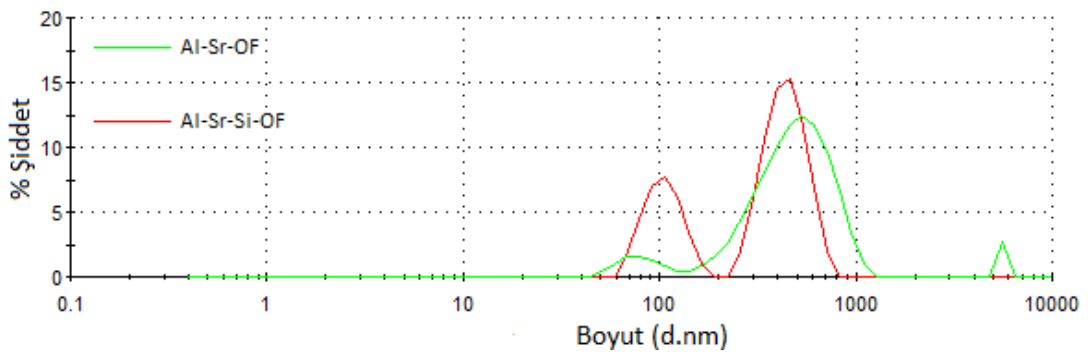
Al-Sr-Oksiflorür ve Al-Sr-Si-Oksiflorür destekleyici faz sistemlerinin SEM görüntüleri Şekil 6.52’de yer almaktadır. Şekilde görüldüğü üzere Al-Sr-OF ve Al-Sr-Si-OF destekleyici faz sistemleri yarı-küresel yapıdadır. SiO₂ bileşiklerinin yapıya girmesi sebebiyle Al-Sr-Si-OF destekleyici faz sistemlerinin yüzey morfolojisinde daha homojen bir dağılımın meydana geldiği ve ortalama partikül boyut dağılımının Al-Sr-OF yapısına kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra her iki destekleyici faz sisteminde gözlenen topaklanma eğilimi yüksek olmasına karşın Al-Sr-Si-OF bileşiklerinde SiO₂ ilavesiyle bu davranışın daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Al-Sr-OF ve Al-Sr-Si-OF destekleyici faz sistemlerinin Zeta analizleri ile elde edilen ortalama partikül boyutu dağılımlarını gösteren grafik Şekil 6.53’te yer almaktadır. Elde edilen dağılım grafiği incelendiğinde, SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara benzer şekilde, Zeta ölçümleri de MPTMS ile yapılan modifikasyon sonucu Al-Sr-Si-OF yapısında ortalama boyutun ve topaklanma eğiliminin düştüğünü göstermektedir. Elde edilen dağılım grafiği incelendiğinde, SEM görüntülerinden farklı olarak etanol ortamında yapılan koloidal dağılım sebebiyle topaklanmanın büyük oranda önlenildiği belirlenmiştir. Zeta ölçümleri sonucu ortalama partikül boyutu değerleri Al-Sr-OF seramikleri için 515.2 nm ve Al-Sr-Si-OF için 445.8 nm olarak ölçülmüştür. Aynı zamanda topaklanmanın olmadığı durumda ortalama tane boyutu 100 nm ve 50 nm olan gerçek partikül boyutlarına sahip taneciklerin olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra Al-Sr-OF ve Al-Sr-Si-OF destekleyici faz sistemlerinin yüzey alanı değerleri sırasıyla 6.4 m²/g ve 13.5 m²/g

olarak ölçülmüştür. Elde edilen yüzey alanı değerleri, diğer ölçümlerle uyumlu olarak Al-Sr-Si-OF yapılarında topaklanma eğiliminin daha düşük olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 6. 52 (A) Al-Sr-OF ve (B) Al-Sr-Si-OF destekleyici faz sistemlerinin SEM görüntüleri



Şekil 6. 53 Al-Sr-OF ve Al-Sr-Si-OF destekleyici faz sistemlerinin ortalama partikül boyut dağılımları

6.3.2 Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu ve Değerlendirilmesi

Mevcut çalışmada üretilen kompozit malzemeler de kullanılan inorganik destekleyici faz sistemleri göz önüne alındığında elde edilen kompozitler son teknoloji olan nanohibrit kompozitler sınıfında yer almaktadır. Kompozit malzemelerin mekanik, fiziksel, kimyasal, klinik ve biyolojik açıdan değerlendirilmesi ISO 4049 standardına göre yapılmış ve devam eden bölümde verilmiştir.

6.3.2.1 Mekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi

Mekanik özelliklerin değerlendirilmesi kapsamında üretilen kompozitlerin basma dayanımı, eğme dayanımı ve elastisite modülü özellikleri ISO 4049 standardına göre, Vickers sertlikleri ise DIN 50133 standardı esas alınarak belirlenmiştir. Mevcut çalışmada üretilen kompozit malzemelerin basma dayanımı, açısız eğme dayanımı, eğme dayanımı, elastisite modülü ve Vickers sertliği değerleri Çizelge 6.22'de yer almaktadır.

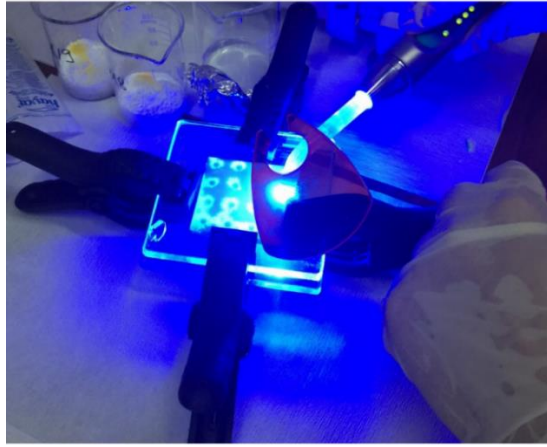
Basma dayanımı testi için örnekler, ISO 4049 standardına uygun olarak yapılan 4 mm çapında ve 6 mm yüksekliğinde teflon kalıp kullanılarak hazırlanmıştır. Çizelge 6.4'te belirtilen farklı inorganik destekleyici faz sistemi içeren 19 kompozit örneğinin her biri için kalıp yardımıyla 5 adet numune hazırlandı. Şekil 6.54'te gösterildiği üzere, tüm malzemeler kalıba yerleştirilmiş ve iki adet kalın cam arasında klips yardımıyla sıkıştırılarak her iki yönden 20 sn süresince ışık uygulanarak kürleştirilmiştir. Hazırlanan numuneler standartta belirtildiği üzere 7 gün süresince ve 37°C'de distile su içerisinde bekletilmiştir. Daha sonra 37°C'de 1 gün kurutulan malzemelere, 1 mm/dk hızda yük uygulanarak basma dayanımı testi uygulanmıştır. Her bir kompozit için alınan 5 ölçümün ortalama değeri basma dayanımı olarak değerlendirilmiş ve Denklem 6.21'de yer alan formül aracılığı ile hesaplanmıştır. Kompozit malzemelerin açısız eğme dayanımları (AED) ise Denklem 6.22'de yer alan formül aracılığı ile hesaplanmıştır [347], [348]:

$$\sigma_c = F/A \quad (6.21)$$

σ_c : Basma dayanımı (MPa), F: Kırılma anında uygulanan maksimum kuvvet (N), A: Örneğin kesit alanı (mm²)

$$AED = 2 F/(\pi dt) \quad (6.22)$$

AED: Açısal eğme dayanımı (MPa), F: Plastik deformasyondan önce uygulanan maksimum kuvvet (N), d: Örneğin çapı (mm), t: Örneğin yüksekliği (mm)



Şekil 6. 54 Kompozit malzemelerin basma dayanımı testi için hazırlanması

Eğme dayanımı testi için örnekler, ISO 4049 standardına uygun olarak yapılan 25x2x2 mm ölçülerinde teflon kalıp kullanılarak hazırlanmıştır. Çizelge 6.4'te belirtilen farklı inorganik destekleyici faz sistemi içeren 19 kompozit örneğinin her biri için kalıp yardımıyla 5 adet numune hazırlanmıştır. Tüm malzemeler kalıba yerleştirilmiş, iki adet kalın cam arasında klips yardımıyla sıkıştırılmış ve 40 sn süresince ışık uygulanarak kürleştirilmiştir. Hazırlanan numuneler standartta belirtildiği üzere 7 gün süresince ve 37°C'de distile su içerisinde bekletilmiştir. Daha sonra 37°C'de 1 gün kurutulan malzemeler üzerine, 1 mm/dk hızda yük uygulanarak eğme dayanımı test edilmiştir. Her bir kompozit için alınan 5 ölçümün ortalama değeri ortalama eğme dayanımı (Denklem 6.23) ve elastisite modülünün (Denklem 6.24) [347] belirlenmesinde kullanılmıştır:

$$\sigma_b = 3 F l / (2bd^2) \quad (6.23)$$

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

$$E = \frac{F l^3}{4bh^3d} \quad (6.24)$$

E: Elastisite modülü (GPa), F: Plastik deformasyondan önce uygulanan maksimum kuvvet (N), l: Destekler arası uzaklık (20 mm), b: Örneğin genişliği (mm), d: Örneğin kalınlığı (mm), h: Örneğin boyutlarında meydana gelen değişim (mm).

Basma dayanımı, açısal eğme dayanımı, eğme dayanımı ve elastisite modülü açısından gerekli özellikleri sağlayan dental kompozitlerin Vickers sertliklerini ölçmek amacıyla,

DIN 50133 standartlarına göre 19 mm çapında ve 2 mm yüksekliğinde ve Çizelge 6.4'te belirtilen farklı inorganik destekleyici faz sistemi içeren 7 kompozit örneğinin her biri için kalıp yardımıyla 3 adet örnek hazırlanmıştır. Hazırlanan örnekler 28 gün süresince ve 37°C'de distile su içerisinde bekletilmiştir. Daha sonra 37°C'de 28 gün kurutulan örnek- lere piramit şeklinde uç ile 60 s süresince 0.5 kg yük uygulanarak, nanoindentasyon cihazı ile test edilmiştir. Ölçüm sırasında numune üzerinde 5 farklı bölgeye yük uygulanmış ve elde edilen verilerden ortalama Vickers sertliği değerleri belirlenmiştir.

Bölüm 2.5.5, 2.5.6 ve 5.3'te bahsedildiği üzere restoratif malzemeler genel olarak basma ve eğme kuvvetlerine maruz kalmaktadır. Bu sebeple eğme ve basma dayanımı testleri kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini belirlemede büyük önem arz etmektedir. Basma dayanımları özellikle çiğneme işlemleri sürecinde karşımıza çıkan kuvvetleri nitelerken, eğme dayanımları ise genellikle I., II. ve III. Sınıf restorasyonlarda karşımıza çıkan ve oldukça yüksek kuvvetlere maruz kalan kompozitin kırılma davranışlarıyla ilgili özellikleri temsil eder [349]. Restorasyon malzemesinin yüksek basma dayanımı ve eğme dayanımına sahip olması, malzemeyi kırılmalara karşı korumasının yanı sıra posterier restorasyonlarda kullanıldıklarında, diş yapısının da korunmasını sağlamaktadır. ISO 4049 standardına göre universal kompozit restoratiflerin, eğme dayanımları 80 MPa'dan büyük olmalıdır [350]. Buna karşın mevcut standartlarda kompozitlerin; basma dayanımı, açisal eğme dayanımı, elastisite modülü ve Vickers sertliği gibi değerler için kesin sınırlar bulunmamaktadır. Bu sebeple mekanik özelliklerin mümkün olduğunca dişin sahip olduğu değerlere yakın olması, kompozitin kalitesinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır [351]. Çizelge 6.22'de yer alan ticari kompozitlerin mekanik özellikleri incelendiğinde basma dayanımlarının ve Vickers sertliği değerlerinin genellikle dentinin mukavemetine, eğme dayanımları ve elastisite modüllerinin ise minenin sahip olduğu değerlere yakın olduğu gözlenmektedir. Mevcut çalışmada üretilen kompozitler de genel olarak ticari kompozitlere benzer mekanik davranışlar sergilemişlerdir.

Mevcut çalışmada opaklık değeri yüksek olan destekleyici faz sistemlerinin kullanıldığı K2 (ZrO₂), K3 (3YSZ), K4 (TiO₂) ve K8 (TiO₂/Silan) kompozit malzemelerinin, eğme dayanımları yüksek olmasına karşın, basma dayanımlarının oldukça düşük olduğu ve çiğneme gibi yüksek kuvvetlere karşı mukavemet sağlama potansiyeli olmadığı belirlenmiştir. Bahsi geçen destekleyici faz sistemlerinin düşük ışık geçirgenliğine bağlı

olarak, polimerizasyonu başlatmak için kullanılan ışık, kompozitin iç kısımlarına ulaşmamakta ve kürlenme gerçekleşmemektedir. Buna bağlı olarak da kompozit malzemenin mekanik özellikleri zayıf olmaktadır. Benzer şekilde K1 (SiO_2), K5 (Si/Zr Nanoküme), K6 (SiO_2 -Si/Zr) ve K11 (SiO_2 - SiO_2 /Silan-ZrO₂-TiO₂/Silan) kompozitlerinin eğme dayanımları ISO standardının öngördüğü 80 MPa değerinin altında kaldığından restoratif malzeme olarak kullanıma uygun değildir.

K12 (SiO_2 - SiO_2 /Silan-ZrO₂-TiO₂/Silan-BHA), K13 (SiO_2 - SiO_2 /Silan-ZrO₂-TiO₂/Silan-BHA/Silan), K14 (SiO_2 - SiO_2 /Silan-ZrO₂-TiO₂/Silan-BHA/Silan-AlSrOF) ve K15 (SiO_2 - SiO_2 /Silan-ZrO₂-TiO₂/Silan-BHA/Silan-Al/Sr/Si/OF) kompozitlerinin eğme dayanımları ISO standardının öngördüğü 80 MPa değerini karşılamaktadır. Buna karşın ilgili kompozitler ile kıyaslandığında yapılarında kullanılan ZrO₂ ve TiO₂/Silan gibi opak destekleyici faz sistemlerinin kullanılmış olmasına bağlı olarak, üretilen kompozitlerin basma dayanımı değerlerinin oldukça düşük olduğu ve universal kompozit olarak kullanımının mümkün olmadığı belirlenmiştir. Bu sebeple biyoaktif ve antibakteriyel kompozit üretimi için opak destekleyici faz sistemlerinin kullanılmadığı; K16 (SiO_2 /Silan-Si/Zr/Silan-BHA/Silan), K17 (SiO_2 /Silan-Si/Zr/Silan-Al-Sr-OF), K18 (SiO_2 /Silan-Si/Zr/Silan-Al-Sr-Si-OF) ve K19 (SiO_2 /Silan-Si/Zr/Silan-BHA/Silan-Al/Sr/Si/OF) kompozit malzemeleri geliştirilmiştir. Bu kompozit yapılarında tezin amacına uygun olarak, kompozitlerin hem mekanik özellikleri korunmuş hem de yeterli mekanik özelliklere sahip olan ve antibakteriyel etki potansiyeli taşıyan, biyouyumluluğu geliştirilmiş kompozit dolgu malzemelerinin üretimi mümkün olmuştur.

Çalışmamızda SiO_2 /Silan içeren K7 kompozitinin destekleyici faz içeriği Filtek LS ile eşdeğer olmasına karşın, Filtek LS'nin organik matriksi siloran esaslı polimerik sistemlerden oluşmaktadır. Çizelge 6.22'de görüldüğü üzere K7'nin mekanik özelliklerinin Filtek LS'ye kıyasla oldukça üstün özelliklere sahip olduğu görülmektedir.

Yapısında Si/Zr/Silan destekleyici faz sistemi kullanılan K9 kompoziti organik matriks bakımından Filtek Z250 ile eşdeğerdir. Her iki kompozit malzeme kıyaslandığında, K9'un açılal eğme ve eğme dayanımları ile ealstisite modülü değerleri Filtek Z250'ye kıyasla daha üstün iken, Filtek Z250'nin basma dayanımı ve Vickers sertiği değerlerinin K9'a kıyasla daha üstün olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 6. 22 Kompozit malzemelerin basma dayanımı, eğme dayanımı, elastisite modülü ve Vickers sertliği değerleri

| Malzeme | Basma Dayanımı (MPa) | Açısal Eğme Dayanımı (MPa) | Eğme dayanımı (MPa) | Elastisite Modülü (GPa) | Vickers Sertliği (HV) |
|------------------|----------------------|----------------------------|---------------------|-------------------------|-----------------------|
| K1 | 148.45 | 42.5 | 71.10 | 6.60 | - |
| K2 | 31.76 | 11.2 | 59.90 | 5.50 | - |
| K3 | 85.45 | 30.2 | 73.10 | 6.80 | - |
| K4 | 19.61 | 6.90 | 65.40 | 6.10 | - |
| K5 | 183.0 | 34.7 | 72.40 | 6.70 | - |
| K6 | 162.1 | 27.3 | 72.20 | 6.70 | - |
| K7 | 184.1 | 45.1 | 112.0 | 10.4 | 62.5 |
| K8 | 30.70 | 10.9 | 87.50 | 8.10 | - |
| K9 | 251.0 | 48.9 | 155.0 | 14.4 | 44.3 |
| K10 | 276.6 | 57.9 | 135.2 | 12.5 | 52.9 |
| K11 | 109.2 | 18.6 | 79.50 | 7.40 | - |
| K12 | 131.3 | 26.4 | 89.20 | 8.30 | - |
| K13 | 149.4 | 42.8 | 95.50 | 8.80 | - |
| K14 | 136.6 | 38.3 | 89.10 | 8.30 | - |
| K15 | 147.6 | 42.2 | 97.20 | 9.00 | - |
| K16 | 217.2 | 54.7 | 93.50 | 8.70 | 58.0 |
| K17 | 231.8 | 59.5 | 90.50 | 8.40 | 40.0 |
| K18 | 234.6 | 60.6 | 105.80 | 9.80 | 46.5 |
| K19 | 223.7 | 58.2 | 85.90 | 7.90 | 37.2 |
| Filtek Z250 | 282.9 | 33.1 | 85.2 | 10.3 | 67.8 |
| TPH Spectrum | 261.2 | 42.1 | 96.0 | 8.8 | 58.7 |
| Arabesk | 248.8 | 26.9 | 100.9 | 8.1 | 23.5 |
| Filtek LS | 129.1 | 31.6 | 87.6 | 7.5 | 46.8 |
| Grandio | 233.1 | 44.6 | 108.6 | 4.1 | 75.6 |
| Tetric EvoCeram | 219.7 | 38.5 | 35 | 5.3 | 54.1 |
| Ceram X | 214.9 | 32.0 | 104 | 4.5 | 55.80 |
| Heliomolar | 231.3 | 25.1 | 160.8 | 4.1 | 20.50 |
| Filtek Suprem XT | 134.3 | 35.8 | 138.6 | 6.1 | 30.30 |
| Mine | 95-140 | - | 123.1 | 9-90 | 271.9 |
| Dentin | 230-370 | - | 10.5 | 10.1-19.3 | 46.3 |

SiO₂/Silan ve Si/Zr/Silan destekleyici faz sistemlerinin kullanıldığı K10 kompoziti Filtek Z250 ile, hem inorganik faz hem de organik matris monomerleri açısından eşdeğerdir. İlgili kompozit sistemlerinin Çizelge 6.22’de yer alan mekanik özellikleri incelendiğinde her iki yapının basma dayanımı, açısal eğme dayanımı, eğme dayanımı ve elastisite

modülü değerlerinin eğdeğer olduğu belirlenmiştir. K10 kompozit yapısının sadece Vickers sertliği açısından daha zayıf özelliklere sahip olduğu gözlenmektedir.

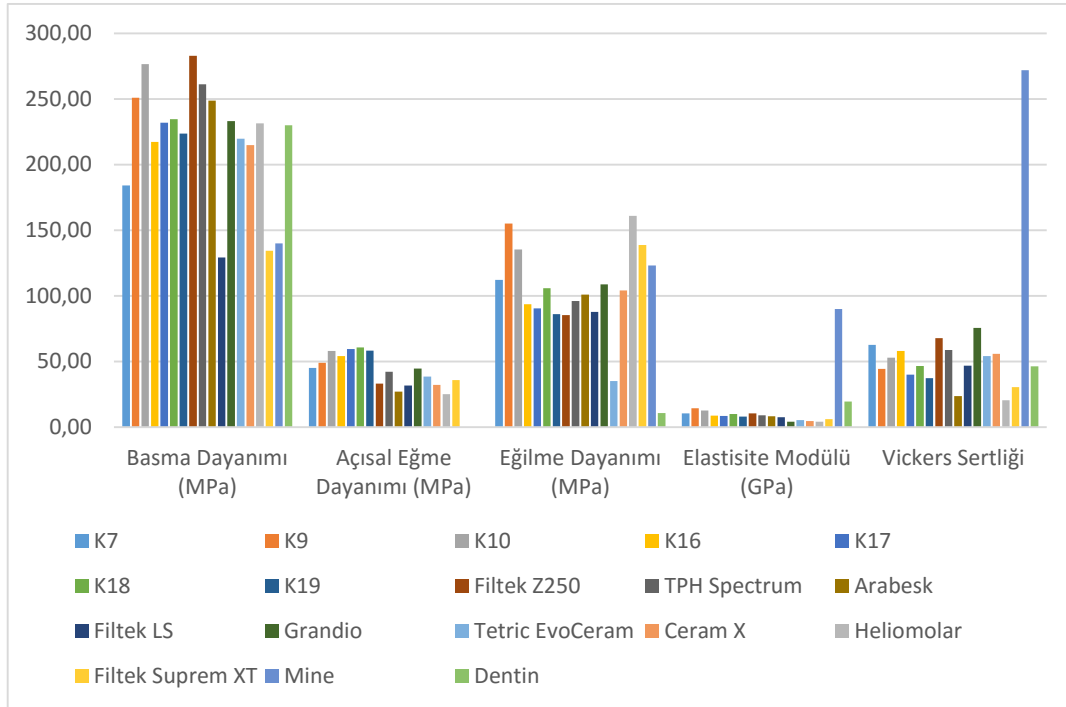
Antimikrobiyal ve rejeneratif etkiye sahip olan K16 (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-BHA/Silan), K17 (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-Al-Sr-OF), K18 (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-Al-Sr-Si-OF) ve K19 (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-BHA/Silan-Al/Sr/Si/OF) kompozitlerinin destekleyici faz yapısı bakımından ticari bir eşdeğeri bulunmamaktadır. İlgili kompozit sistemleri, yapısında florür ajanı olarak YbF₃ içeren ve antimikrobiyal etki gösteren Tetric Evoceram ve Heliomolar ile kıyaslandığında, mekanik özellikler bakımından daha üstündür. K16, K17, K18 ve K19 kompozitleri ile kıyaslandığında ise Heliomoların sadece eğme dayanımı ve Vickers sertliğinin daha yüksek olduğu gözlenmektedir.

Tüm deneysel kompozitlerin Vickers sertliği ticari kompozitler ile kıyaslandığında daha düşük olmasına karşın, dentinin ortalama 46.3 HV olan sertlik değerine yakın olması sebebi ile daha avantajlıdır. Deneysel kompozit yapıların bu düşük HV değerlerinin klinik uygulamada hekim tarafından gerçekleştirilen bitim ve polisaj işlemlerinde daha avantajlı olacağı düşünölmektedir.

Özetle; Şekil 6.55'te yer alan sütun grafiği incelendiğinde, **K7** (SiO₂/Silan), **K9** (Si/Zr/Silan), **K10** (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan), **K16** (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-BHA/Silan), **K17** (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-Al-Sr-OF), **K18** (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-Al-Sr-Si-OF) ve **K19** (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-BHA/Silan-Al/Sr/Si/OF) kompozit sistemleri hem piyasada mevcut olarak bulunan ticari kompozitlere hem de dişin mekanik özelliklerine benzer davranışlar sergilemişler ve universal ticari kompozit olarak kullanıma uygun bulunmuşlardır.

Bölüm 1.2'de bahsedildiği üzere, mevcut tez çalışmasının temel hedefleri arasında inorganik esaslı destekleyici faz sistemlerinin bağlayıcı ajanlar ile modifiye edilerek, destekleyici faz-organik yapı arasında bir sürekliliğin sağlanması ve böylelikle restoratif malzemenin mekanik özelliklerinin geliştirilebilmesi yer almaktadır. Çizelge 6.22'de yer alan kompozitlerin mekanik özellikleri incelendiğinde tezin amacına uygun olarak, A174 ile modifiye edilen destekleyici faz sistemlerinin, kompozitin mekanik özelliklerini önemli ölçüde geliştirdiği belirlenmiştir. Silanlama etkisini en etkin şekilde ortaya koyan iki kompozit K5 (Si/Zr) ve K9 (Si/Zr/Silan) olmuştur. Her iki kompozit için elde edilen veriler incelendiğinde, silanlama sonucu K9'un mekanik özelliklerinin K5'e kıyasla önemli ölçüde arttırılabildiği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra K16, K17, K18 ve K19 kompozitlerinde

görüldüğü üzere BHA, Al-Sr-OF ve Al-Sr-Si-OF ilavesinin genel olarak mekanik dayanımı bir miktar düşürdüğü, buna karşın Tetric Evoceram ve Heliomolar gibi eş değer ticari ürünlere kıyasla daha üstün mekanik özellikler sergilediği görülmüştür.



Şekil 6. 55 Mevcut çalışmada üretilen deneysel restoratif malzemelerin ve ticari kompozitlerin mekanik özelliklerini içeren sütun grafiği

6.3.2.2 Kimyasal ve Fiziksel Özelliklerin Değerlendirilmesi

Üretilen kompozitlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin değerlendirilmesi kapsamında kürlleme derinliği, polimerizasyon büzülmesi, su emilimi, çözünürlük ve monomer dönüşüm yüzdesi gibi malzeme özellikleri belirlenmiş ve Çizelge 6.23'te verilmiştir.

Kürleme derinliği ve polimerizasyon büzülmesi özelliklerinin değerlendirilmesi için ISO 4049 standardına uygun olarak 4 mm çapında ve 6 mm yüksekliğinde teflon kalıp kullanılmıştır. Kürleme derinliğini belirlemek için kalıba yerleştirilen numuneler üzerine tek taraflı olarak 20 sn süresince ışık uygulanmıştır. Kürlenmiş malzeme kalıptan çıkarılarak, polimerize olmayan kısım kazınmış ve kalan kısmın boyu dijital kumpas ile ölçülmüştür. Kürleme derinliğini belirlemek üzere her bir kompozit örneğinden 5 adet numune hazırlanmış ve üç adet ölçüm alınarak elde edilen ortalama değer kürlleme derinliği olarak belirlenmiştir. ISO 4049 standardına göre kompozit malzemelerin kürlleme derinliği değerleri >1.5 mm olmalıdır. Piyasada mevcut olarak bulunan ticari

kompozitlerin kütleme değerleri ise kompozitin yapısına bağlı olarak 2-13 mm arasında değişiklik gösterebilmektedir [352].

Polimerizasyon büzülmesi özelliklerinin değerlendirilmesi için gereken örnekler, basma testinde kullanılan numunelere benzer şekilde hazırlanmıştır. Kompozit malzemede meydana gelen polimerizasyon büzülmesini belirlemek üzere her bir kompozit örneğinden 5 adet numune hazırlanmıştır. Örneklerin hacim değerleri su piknometresi kullanılarak ve taşın suyun hacmi=kıta hacim prensibi esas alınarak belirlenmiş ve Denklem 6.25'te yer alan formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% PB = [(V_0 - V_1) / V_0] \times 100 \quad (6.25)$$

% PB: % Polimerizasyon büzülmesi, V_0 : Kalıbın hacmi (mm^3)

V_1 : Kürlenene örneğın hacmi (mm^3)

Emilim ve çözünürlük testleri için ISO 4049 standardına göre 19 mm çapında ve 3 mm kalınlığında teflon kalıp kullanılmıştır. Testin gerçekleştirilmesi için her bir kompozit örneğinden 3 adet numune hazırlanmış ve 20 sn süresince her iki yönden ışık uygulanmıştır. Hazırlanan örnekler 37°C 'de sabit ağırlığa ulaşması için 28 gün bekletilerek ağırlıkları ölçülmüştür. Daha sonra örnekler 37°C 'de ve 100 mL distile su içerisinde bekletilerek, 28 gün sonundaki ağırlıkları not edilmiştir. Bu süre sonunda elde edilen değerler Denklem 5.3'te yer alan formül aracılığı ile kompozit malzemelerin su emilimi değerlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. 28 gün suda bekletilen kompozit malzemeler daha sonra tekrar 28 gün süresince 37°C 'de bekletilmiş ve bu süre sonunda elde edilen değerler Denklem 5.4'te yer alan formül aracılığı ile kompozit malzemelerin çözünürlük değerlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Mekanik özellikler, kütleme derinliği, su emilimi ve çözünürlük açısından gerekli özellikleri sağlayan restoratif malzemelerin monomer dönüşüm yüzdeleri FT-IR analizleri ile belirlenmiştir. Monomer dönüşüm yüzdelerinin belirlenmesi amacı ile örnekler iki adet ince cam arasında ince bir film oluşturacak şekilde yerleştirilerek sıkıştırılmıştır. Daha sonra örneklere 40 sn süresince mavi ışık uygulanarak kürlenmesi sağlanmıştır. Hazırlanan örneklerin kürlenmeden önce ve sonraki spektrumları 4 cm^{-1} çözünürlükte ve 64 tarama ile kaydedilmiştir. Monomer dönüşüm yüzdesini (% MD) belirlemek amacıyla kürlenmeden önce 1635 cm^{-1} bölgesinde yer alan ve alifatik karbon-karbon çift bağının

(C=C) absorbans şiddeti ile kürlenmeden sonra 1608 cm⁻¹ bölgesinde yer alan monomerin aromatik açılmasından kaynaklanan C=C bağının absorbans şiddetinden kaynaklanan pikler referans olarak alınmıştır. Daha sonra bu oran kullanılarak elde edilen kompozitlerin monomer dönüşüm yüzdeleri Denklem 6.26'da yer alan formül aracılığı ile hesaplanmıştır [353]:

$$\% MD = \frac{[Abs(alifatik C=C)/Abs(Aromatik C=C)_{kürülenmeden sonra}]}{[Abs(alifatik C=C)/Abs(Aromatik C=C)_{kürülenmeden önce}]} \times 100 \quad (6.26)$$

Çizelge 6.23'te yer alan kompozitlerin kütleme derinliği değerleri incelendiğinde, opasitesi yüksek destekleyici faz sistemlerinin kullanıldığı K2 (ZrO₂), K3 (3YSZ), K4 (TiO₂), K8 (TiO₂), K11 (SiO₂-Si/Zr-ZrO₂-TiO₂/Silan) ve K12 (SiO₂-SiO₂/Silan-ZrO₂-TiO₂/Silan-BHA) kompozitler haricinde elde edilen tüm kompozitler, ISO 4049 standardının uygun gördüğü > 1.5 mm kütleme derinliği değerinin üzerinde kalmıştır. Restoratif malzemelerde kütleme derinliğinin yüksek olması, malzemenin kalitesini belirleyen etkenlerden biridir. Mevcut çalışmada üretilen kompozitler, Şekil 6.56'da yer alan sütun grafiği incelendiğinde, ticari kompozitlere kıyasla kütleme değeri açısından oldukça iyi özellikler sergilemişlerdir. Kütleme derinliği sonuçları, kompozit yapıda kullanılan destekleyici faz sistemlerinin silanlanmasının, malzemenin kütleme derinliği özelliklerinin geliştirilmesi üzerinde herhangi bir olumlu veya olumsuz etkiye sebep olmadığını göstermiştir.

Bölüm 4.1'de bahsedildiği üzere, günümüze kadar restoratif malzemelerin sahip olduğu mekanik özellikler büyük oranda geliştirilmiştir. Buna karşın kompozit malzemelerde meydana gelen polimerizasyon büzülmesi (PB) sorunu halen tam olarak çözülememiştir. Daha önce de bahsedildiği üzere polimerizasyon büzülmesi; ikincil çürüklerin oluşumu, marjinal renklenme ve hassasiyet gibi çeşitli problemlere sebebiyet verdiği için, restoratif malzemeler için oldukça önem arz etmektedir. Polimerizasyon büzülmesi göstermeyen kompozitler üzerine yapılan çalışmalar uzun süredir devam etmektedir. Buna karşın günümüzde, piyasada ticari amaçlı olarak kullanılan bu tip bir restoratif malzeme bulunmamaktadır. Polimerizasyon büzülmesi temel olarak malzeme bileşimi, başlatıcı sistemi ve destekleyici faz miktarı gibi özelliklerden etkilenmektedir [351]. Mevcut çalışmada organik matriks yapısı, başlatıcı ve destekleyici faz miktarı tüm kompozitler için aynı olmasına karşın, elde edilen PB değerleri oldukça farklıdır. Bu durumda kullanılan destekleyici faz sistemlerinin kimyasal yapısının da PB üzerinde etkili

olduğunu nitelemektedir. Silan esaslı bağlayıcı ajanlar ile yapılan modifikasyon sonucu K5 ve K10 kompozitlerinin PB değerleri kıyaslandığında, silanlama etkisi ile K10 yapısında büzülme değerlerinin düştüğü gözlenmiştir.

Kompozit restoratif malzemeler polimerizasyondan sonra stabil olmadıklarından, sürekli olarak ağız ortamı ile etkileşmektedirler. Temel etkileşim, kompozit içerisine difüze olan su ile olmaktadır. Su emilimi ve suda çözünürlük, tüm restoratif malzemelerin fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini etkileyen, malzemenin klinik başarısının azalmasında önemli rol oynayan ve bütünüyle kontrol altına alınamayan faktörlerdir. Su emilimi, malzemelerde boyutsal değişikliklere yol açarak renklemelere ve restorasyon kenarlarında kırılmalara sebep olur. Suda çözünürlük ise restorasyonlardan salınan bileşikler ifade eder ve çözünürlüklerin yüksek olması, kompozitlerin biyouyumluluklarını olumsuz yönde etkiler. Sonuç olarak hem restorasyonların kenar uyumu ve yüzey özellikleri bozulur hem de estetik görünümünde kayıplar ortaya çıkar [353]. ISO 4049 standardına göre kompozit restorasyon malzemelerinin su emilimi değerleri $40 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ ve çözünürlük değerleri $7.5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ değerlerinin altında olmalıdır. Mevcut çalışmada üretilen kompozit malzemeler, su emilimi ve çözünürlük özellikleri kapsamında standartlara uygun özellikler sergilemişlerdir. K7 ($\text{SiO}_2/\text{Silan}$), K9 ($\text{Si}/\text{Zr}/\text{Silan}$) ve K10 ($\text{SiO}_2/\text{Silan}-\text{Si}/\text{Zr}/\text{Silan}$) ile kıyaslandığında, hidroksiapatit ve metoksiflorür gibi bileşikler içeren K16 ($\text{SiO}_2/\text{Silan}-\text{Si}/\text{Zr}/\text{Silan}-\text{BHA}/\text{Silan}$), K17 ($\text{SiO}_2/\text{Silan}-\text{Si}/\text{Zr}/\text{Silan}-\text{Al}-\text{Sr}-\text{OF}$), K18 ($\text{SiO}_2/\text{Silan}-\text{Si}/\text{Zr}/\text{Silan}-\text{Al}-\text{Sr}-\text{Si}-\text{OF}$) ve K19 ($\text{SiO}_2/\text{Silan}-\text{Si}/\text{Zr}/\text{Silan}-\text{BHA}/\text{Silan}-\text{Al}/\text{Sr}/\text{Si}/\text{OF}$) kompozit sistemlerinin çözünürlük değerlerinin daha yüksek olduğu fakat standart değerleri sağladığı belirlenmiştir.

Restoratif malzemedeki meydana gelen polimerizasyon reaksiyonları, ortamda bulunan serbest radikallerin hızlı bir şekilde azalmasıyla meydana gelmektedir. Ortamdaki serbest radikallerin tükenmesi sonucu reaksiyon sırasında monomer dönüşümü tamamen gerçekleşmemekte ve buna bağlı olarak polimer matriksinde reaksiyona girmemiş monomer kalıntıları bulunmaktadır. Yapıda reaksiyona girmemiş monomer kalıntılarının bulunması, mekanik dayanımın zayıflaması ve biyouyumluluk sorunu gibi çeşitli problemlere neden olabilmektedir [353].

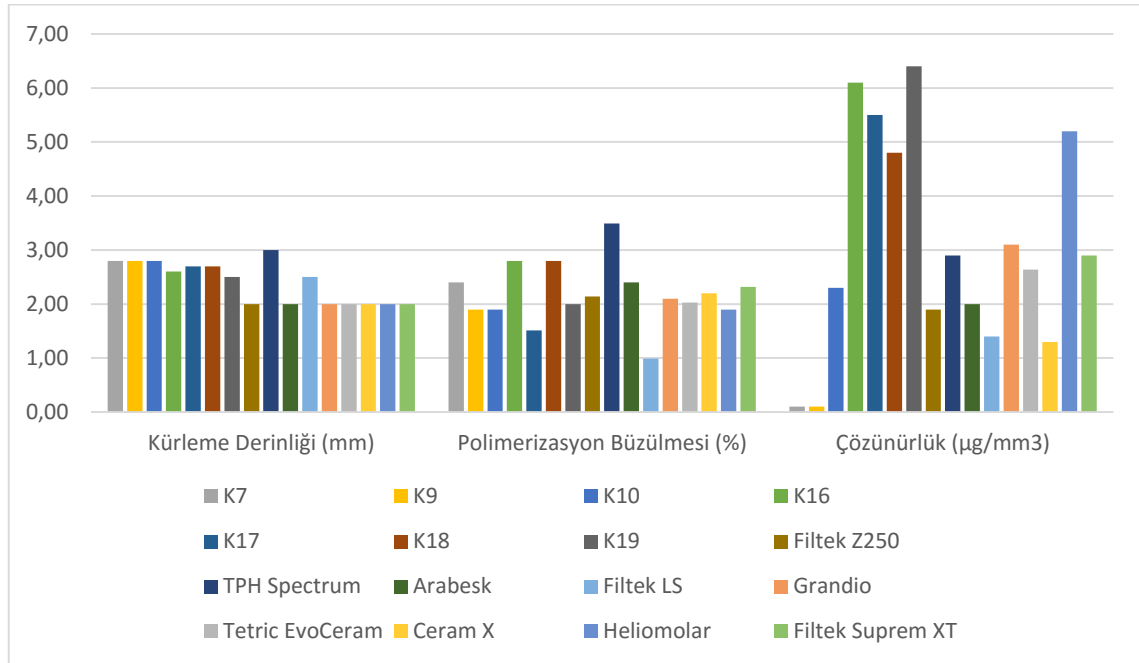
Çizelge 6.23'te ve Şekil 6.57'de görüldüğü üzere Bis-GMA, UDMA gibi akrilik monomerlerin kullanıldığı ticari restoratif malzemelerde monomer dönüşüm yüzdesi

genel olarak % 58-75 arasında değişim göstermektedir. Buna karşın mevcut çalışmada üretilen K7 (SiO₂/Silan), K9 (Si/Zr/Silan), K10 (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan), K16 (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-BHA/Silan), K17 (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-Al-Sr-OF), K18 (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-Al-Sr-Si-OF) ve K19 (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-BHA/Silan-Al/Sr/Si/OF) kompozit sistemlerinin monomer dönüşüm yüzdesi değerleri %75-95 aralığında değişim göstermektedir.

Çizelge 6. 23 Kompozit malzemelerin kütleme derinliği, polimerizasyon büzülmesi, su emilimi, çözünürlük ve monomer dönüşüm miktarı değerleri

| Malzeme | Kütleme Derinliği (mm) | Polimerizasyon Büzülmesi (%) | Emilim (µg/mm ³) | Çözünürlük (µg/mm ³) | Monomer Dönüşüm Miktarı (%) |
|------------------|------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| K1 | > 2.8 | 2.42 | 77.0 | 5.5 | - |
| K2 | > 0.7 | 22.2 | 40.4 | 0.8 | - |
| K3 | > 0.8 | 12.6 | 23.1 | 0.7 | - |
| K4 | > 0.1 | 14.9 | 110.6 | 4.7 | - |
| K5 | > 2.8 | 3.12 | 53.8 | Yok | - |
| K6 | > 2.8 | 1.80 | 56.8 | Yok | - |
| K7 | > 2.8 | 2.40 | 31.4 | Yok | 75.0 |
| K8 | > 0.4 | 2.98 | 89.1 | 28.4 | - |
| K9 | > 2.8 | 1.90 | 20.8 | Yok | 95.0 |
| K10 | > 2.8 | 1.90 | 25.1 | 2.3 | 82.2 |
| K11 | > 1.0 | 4.12 | 83.6 | 9.5 | - |
| K12 | > 1.2 | 9.60 | 73.0 | 6.0 | - |
| K13 | > 1.8 | 0.50 | 75.8 | 11.5 | - |
| K14 | > 1.6 | 1.70 | 73.7 | 4.4 | - |
| K15 | > 2.0 | 1.10 | 74.2 | 6.6 | - |
| K16 | > 2.6 | 2.80 | 26.3 | 6.1 | 85.5 |
| K17 | > 2.7 | 1.51 | 24.8 | 5.5 | 71.4 |
| K18 | > 2.7 | 2.80 | 24.3 | 4.8 | 83.3 |
| K19 | > 2.5 | 2.00 | 29.0 | 6.4 | 88.4 |
| Filtek Z250 | > 2.0 | 2.14 | 28.3 | 1.9 | 75.0 |
| TPH Spectrum | > 3.0 | 3.49 | 26.4 | 2.9 | 64.4 |
| Arabesk | > 2.0 | 2.40 | 20.1 | 2.0 | 65.0 |
| Filtek LS | > 2.5 | 0.99 | 14.9 | 1.4 | 39.0 |
| Grandio | > 2.0 | 2.10 | 15.1 | 3.1 | 63.6 |
| Tetric EvoCeram | > 2.0 | 2.03 | 18.3 | 2.6 | 58.9 |
| Ceram X | > 2.0 | 2.20 | 15.2 | 1.3 | 64.0 |
| Heliomolar | > 2.0 | 1.9 | 22.9 | 5.2 | 66.0 |
| Filtek Suprem XT | > 2.0 | 2.32 | 38.2 | 2.9 | 69.0 |

Mevcut çalışmada üretilen kompozitlerin yüksek oranda destekleyici faz içermesi (%70)'nin yanı sıra ticari kompozitlere kıyasla daha yüksek oranda UDMA (%10) gibi matriks monomeri kullanılması, monomer dönüşüm yüzdesi değerlerinin kayda değer oranda geliştirilebilmesini sağlamıştır.



Şekil 6. 56 Deneysel restoratif malzemelerin ve ticari kompozitlerin kürlenme derinliği, polimerizasyon büzülmesi ve çözünürlük değerlerini içeren sütun grafiği

Çalışmamızda SiO₂/Silan içeren K7 kompozitinin destekleyici faz içeriği Filtek LS ile eşdeğer olmasına karşın, Filtek LS'nin organik matriksi siloran esaslı polimerik sistemlerden oluşmaktadır. Filtek LS'nin sadece su emilimi bakımından K7'den üstün olduğu, buna karşın kürlenme derinliği ve özellikle monomer dönüşüm yüzdesi bakımından K7'nin oldukça üstün özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.

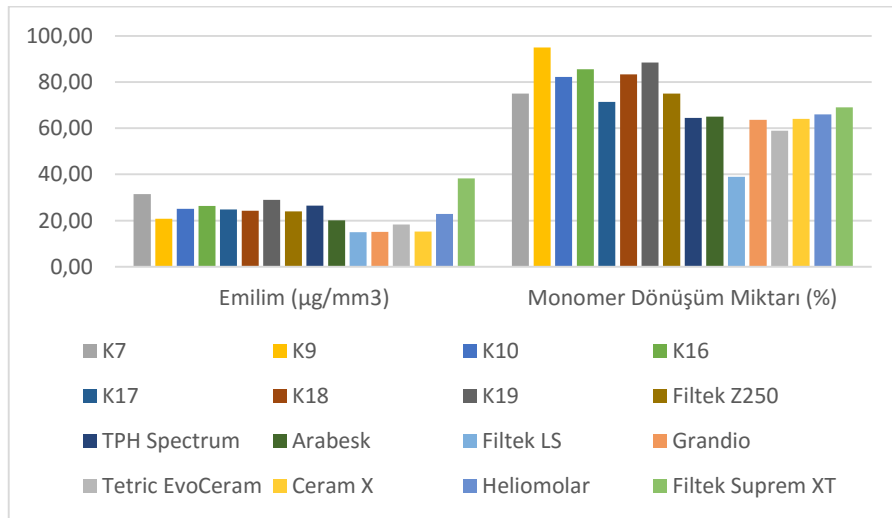
Yapısında Si/Zr/Silan destekleyici faz sistemi kullanılan K9 kompoziti organik matriks bakımından Filtek Z250 ile eşdeğerdir. Her iki kompozit malzeme Çizelge 6.23'te yer alan değerler ile kıyaslandığında, K9'un Filtek Z250'ye kıyasla hem kimyasal hem de fiziksel özellikler bakımından daha üstün olduğu belirlenmiştir.

SiO₂/Silan ve Si/Zr/Silan destekleyici faz sistemlerinin birlikte kullanıldığı K10 kompoziti Filtek Z250'ye göre, hem inorganik faz hem de organik matriks monomerleri açısından eşdeğerdir. İlgili kompozit sistemlerinin Çizelge 6.23'te yer alan kimyasal ve fiziksel özellikleri incelendiğinde, K10; kürlenme derinliği, PB, su emilimi ve monomer dönüşüm

yüzdesi gibi özellikler bakımından daha üstün iken, Filtek Z250 sadece suda çözünürlük kapsamında daha üstün özelliklere sahiptir.

Antimikrobiyal ve rejeneratif etkiye sahip olan K16 (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-BHA/Silan), K17 (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-Al-Sr-OF), K18 (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-Al-Sr-Si-OF) ve K19 (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-BHA/Silan-Al/Sr/Si/OF) kompozitlerinin destekleyici faz yapısı bakımından ticari bir eşdeğeri bulunmamaktadır. İlgili kompozit sistemleri, yapısında florür ajanı olarak YbF₃ içeren ve antimikrobiyal etki gösteren Tetric Evoceram ve Heliomolar ile kıyaslandığında, kütleme derinliği, suda çözünürlük ve monomer dönüşüm yüzdesi bakımından daha üstündür. K16, K17, K18 ve K19 kompozitleri ile kıyaslandığında, Tetric Evoceram ve Heliomolar sadece polimerizasyon büzülmesi ve su emilimi bakımından daha üstün bulunmuştur.

Tez çalışmasında hedeflendiği üzere; **K7** (SiO₂/Silan), **K9** (Si/Zr/Silan), **K10** (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan), **K16** (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-BHA/Silan), **K17** (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-Al-Sr-OF), **K18** (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-Al-Sr-Si-OF) ve **K19** (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-BHA/Silan-Al/Sr/Si/OF) kompozit örneklerinde olduğu gibi, yaklaşık 1 µm çapında Si/Zr ve Si/Zr/Silan nanoküpleri ile Al/Sr/OF ve Al/Sr/Si/OF gibi antibakteriyel etki gösteren destekleyici faz sistemlerinin kompozitlerde kullanımı, malzemenin polimerizasyon büzülmesi değerlerini büyük ölçüde düşürmüştür. Buna karşın hidroksiapatit gibi nano yapıli destekleyici faz sistemlerinin kullanıldığı restoratif malzemeler (K16 ve K19), ticari kompozitlerle benzer büzülme davranışları sergilemişlerdir.



Şekil 6. 57 Deneysel restoratif malzemelerin ve ticari kompozitlerin su emilimi ve monomer dönüşüm yüzdesi değerlerini içeren sütun grafiği

6.3.2.3 Kompozit Malzemelerden İyon Salımı Özelliklerinin Değerlendirilmesi

İkincil çürük oluşumunu engellemek üzere florür salımı ve remineralizasyonda görev almak üzere Ca ve P salımı gözlenen yeni nesil dental restoratif malzeme üretimi mevcut tez çalışmasının temel hedefleri arasındadır. Kompozit malzemelerde meydana gelen iyon salımını belirlemek üzere, 19 mm çapında ve 3 mm yüksekliğinde deliklere sahip teflon kalıp kullanılmıştır. Testin gerçekleştirilmesi için her bir kompozit örneğinden 3 adet numune hazırlanmış ve 20 sn süresince her iki yönden ışık uygulanmıştır. Hazırlanan örnekler 37°C'de sabit ağırlığa ulaşması için 28 gün bekletilerek ağırlıkları ölçülmüştür. Daha sonra örnekler 37°C'de ve 100 mL distile su içerisinde bekletilerek, 28 gün sonunda distile su içerisinde çıkarılmışlardır. Bu süre sonunda elde edilen distile su, ICP-OES ve iyon kromatografisi ile test edilerek kompozit malzemelerden salımı gerçekleşen Ca, P ve F iyonu miktarı belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 6.24'te verilmiştir.

Çizelge 6. 24 Referans ve kompozit malzemelerden Ca, P ve F iyonu salım değerleri

| Malzeme | Ca (ppm) | Δ Ca (mmol/L) | P (ppm) | Δ P (mmol/L) | F (ppm) | Δ F (mmol/L) |
|-----------------------|----------|----------------------|---------|---------------------|---------|---------------------|
| Referans (Distile Su) | 2.35 | - | 4.69 | - | - | - |
| K16 | 2.71 | 0.001 | 5.60 | 0.029 | - | - |
| K17 | - | - | - | - | 7.77 | 0.41 |
| K18 | - | - | - | - | 4.03 | 0.21 |
| K19 | 3.78 | 0.04 | 5.66 | 0.031 | 4.57 | 0.24 |

Elde edilen salım değerleri referans numune ile kıyaslandığında 28 gün sonunda ve distile su ortamında; Ca, P ve F salımının meydana geldiği belirlenmiştir. Teorik olarak ağız ortamında karyojenik bakterilerin artması sonucu, ağız ortamının pH değerlerinin düşmesi, kompozit malzemedeki salınan iyon miktarının yükselmesine sebep olmaktadır [354]. Bunun yanı sıra K19 numunesinde yer alan BHA/Silan destekleyici faz sistemlerinin malzeme içerisindeki ağırlıkça oranı K16'ya kıyasla daha düşük olmasına karşın, Ca ve P salım değerleri daha yüksek olmuştur. Literatürde yapılan istatistiksel çalışmalarda benzer sonuçlar elde edilmiş olup, iyon salımı miktarının yüklenen destekleyici faz oranından ziyade, yapının kompozit malzeme içerisinde dağılımı ile ilgili olduğu belirlenmiştir [355]. Elde edilen iyon salımı değerleri kompozit malzemelerin antimikrobiyolojik ve rejeneratif etki potansiyelinin bulunduğunu göstermektedir. Antimikrobiyoloji çalışmalarında elde edilen ve hidroksiapatit ile flor salım ajanı içeren K16, K17, K18 ve K19 kompozitlerinin göstermiş olduğu antimikrobiyolojik etki, bahsi geçen kuramı desteklemektedir. Bunun

yanı sıra iyon salımı ile elde edilen değerler çözünürlük değerleri ile kıyaslandığında, 28 gün sonunda kompozit malzemede meydana gelen çözünürlüğün, beklendiği üzere temel olarak reaksiyona girmeyen monomer kalıntılarında ileri geldiğini doğrulamaktadır.

6.3.2.4 Kompozit Malzemelerin Antimikrobiyolojik Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Kompozit restorasyonların yenilenmesinin en önemli sebeplerinden biri ikincil çürüklerdir. Florürün çürük önleyici etkisi nedeni ile son yıllarda restoratif diş hekimliğinde florür içeren malzemelerin kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır. Florürün çürük önleyici mekanizması; diş dokularının demineralizasyonuna karşı dirençlerinin arttırılması, remineralizasyona teşvik etmesi ve antimikrobiyal etkiye sahip olmasından ileri gelmektedir. Benzer şekilde hidroksiapatit seramikleri Ca ve P salımı ile diş dokularının rejenerasyonunu desteklemenin yanı sıra antimikrobiyal etki gösterebilmektedir. Dental kompozitlerde flor içeren destekleyici faz sistemleri; inorganik tuzlar, seramik camlar veya organik florürler olmak üzere çeşitli şekillerde bulunabilir. Ticari kompozitlerde en çok kullanılan flor salım ajanları stronsiyum florür (SrF_2) veya iterbiyum florür (YbF_3) bileşikler ve F-içeren cam seramikleridir. Ergitme yöntemi ile elde edilen F-Al-silikat cam seramikleri ve YbF_3 bileşiklerinin yüksek çözünürlüklerine bağlı olarak su emilimi değerleri oldukça yüksektir. Bu sebeple de kompozit malzemeden gerçekleşen iyon salımı çok yüksek olmakta ve bu da restorasyonun klinik olarak başarısızlıkla sonuçlanmasına sebep olmaktadır. Bu sebeple mevcut çalışmada birer metaloksi florür bileşiği olan Al-Sr-F ve Al-Sr-Si-F, flor salım ajanı olarak kullanılmıştır [356].

Antimikrobiyal diffüzyon testlerinden biri olan disk diffüzyon testi restoratif malzemelerin antimikrobiyal aktivitelerinin araştırılmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Ucuz ve uygulaması basit olan bu yöntemde, disklere emdirilen test maddesinin, duyarlılığı araştırılan organizmanın inoküle edildiği besiyerine diffüze olması temeline dayanmaktadır. Bu amaçla; belli miktarlarda antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu düşünülen maddenin emdirildiği diskler, test edilecek olan mikroorganizmanın inoküle edildiği katı besiyerlerine yerleştirilir. Diskler bir süre sonra çözünüp agara doğru difüze olurken, inoküle edilen mikroorganizma da çoğalmaya başlar. İnkübasyon süresi sonunda diskin etrafında, test edilen maddenin antimikrobiyal

aktivitesinden kaynaklı mikrobiyal üreme görülmez ve inhibisyon zonu oluşur. Mikroorganizma maddeye ne kadar duyarlı ise, diskin etrafında oluşan inhibisyon zonu da o kadar geniş olacaktır. Bu sebeple çalışmamızda üretilen kompozitlerin antimikrobiyal aktivitelerini belirlemek üzere disk agar difüzyon yöntemi modifiye edilerek kullanılmıştır. 4 mm çapında ve 2 mm kalınlığındaki kompozit tabletler, bakterilerin çoğaltıldığı agar kabına disk yerine yerleştirilmiştir. Örneklerin antimikrobiyal etkilerini belirlemede *Staphylococcus aureus (S.aureus)* - ATCC 25923 kullanılmıştır. Mevcut yöntemde; *Staphylococcus aureus* mikroorganizması, Mueller Hilton Broth ortamında 37°C'de 12-24 saatlik gecelik inkübasyona bırakılmıştır. Süre sonunda bakteri süspansiyonundan spektrofotometrik ölçüm yapılmıştır. Süspansiyon, OD-600 nm dalga boyunda ve 0.1-0.2 aralığında olacak şekilde dilüe edilmiştir. Bu değer 10^8 mikroorganizma/ml (McFarland 0.5)'ye denk gelen değerdir. Bu süspansiyondan 100 µl miktarında alınan örnek, Mueller-Hinton agar besiyeri içeren petrilere inoküle edilerek swapla tüm yüzeye iyice yayılmıştır. Petriler yarım saat oda sıcaklığında bekletilmiş ve test edilecek kompozitler (sırasıyla; K16, K17, K18 ve K19) besiyeri yüzeyine yerleştirilmiştir. Daha sonra besiyerleri 18-24 saat süreyle 35°C'de inkübe edilerek, oluşan inhibisyon zonları ölçülmüştür. Çalışmada pozitif kontrol olarak; gentamisin (10 µg/disk), oflaksosin (5 µg/ disk) ve vankomisin (5 µg/10 disk) antibiyotik diskleri kullanılmıştır. İnkübasyon sonrasında kompozitlerin etrafında oluşan inhibisyon zonları stereo mikroskop yardımı ile ölçülmüş ve elde edilen değerler Çizelge 6.25'te verilmiştir.

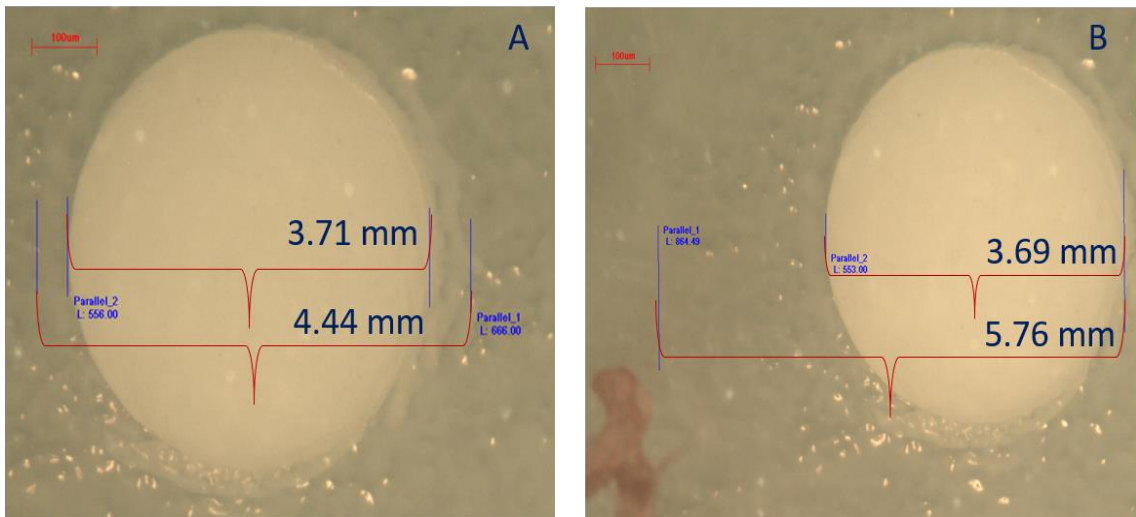
Çizelge 6. 25 Mevcut çalışmada üretilen kompozitler ile ticari ürünlerin, mikrobiyal büyüme karşısındaki inhibisyon zonları

| Malzeme | İnhibisyon zonu (mm) | Bakteri çoğalma inhibisyon zonu (mm) |
|------------------|----------------------|--------------------------------------|
| K16 | 0.73 | 2.07 |
| K17 | 0.01 | 1.14 |
| K18 | 0.45 | 0 |
| K19 | 2.15 | 0 |
| Filtek Z250* | 0 | 0 |
| Tetric Evoceram* | 0 | 0 |
| Amalgam* | 0 | 0 |
| Sealer** | 0 - 1.5 | 0 |

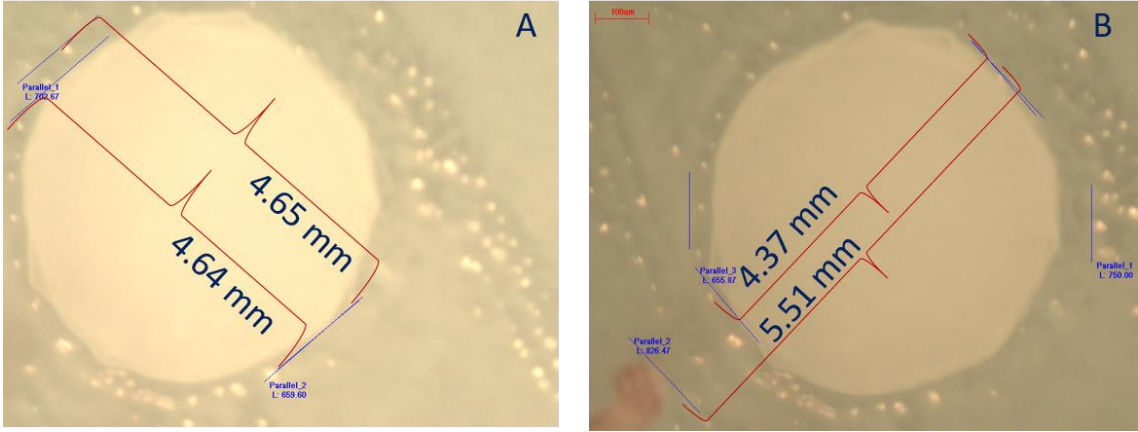
* [357]; ** [358]

Yapısında hidroksiapatit içeren **K16** ($\text{SiO}_2/\text{Silan-Si/Zr/Silan-BHA/Silan}$)'nın Şekil 6.58 (A)'da yer alan optik mikroskop görüntüsü incelendiğinde *S. aureus* karşısında 0.73 mm'lik bir bölge içerisinde mikrobiyal üremenin olmadığı gözlenmiştir. Benzer şekilde K16'nın Şekil 6.58(B)'de yer alan görüntüsü incelendiğinde 2.07 mm'lik bir bölge içerisinde bakteri çoğalmasını inhibe edici bir etki gösterdiği (growth inhibition effect) gözlenmektedir.

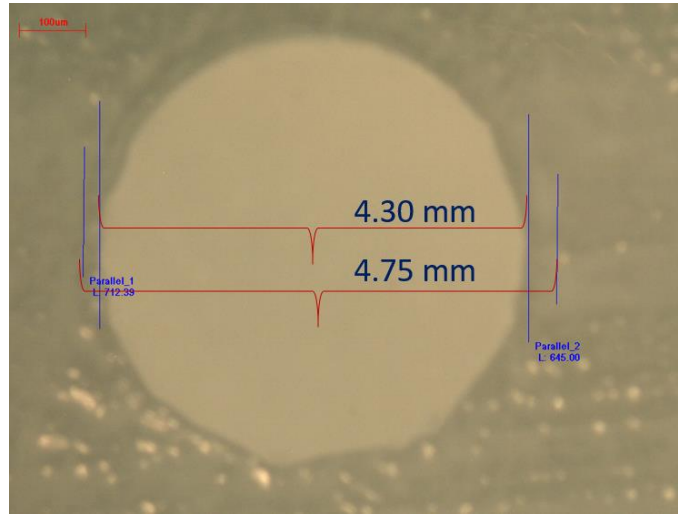
Şekil 6.59'da optik mikroskop görüntüsü yer alan ve flor salım ajanı olarak Al-Sr-OF içeren **K17** ($\text{SiO}_2/\text{Silan-Si/Zr/Silan-Al-Sr-OF}$)'nin K16'ya benzer şekilde 0.01 mm'lik bir bölge içerisinde inhibisyon zonu oluşturduğu ve 1.14 mm'lik bir bölge içerisinde ise bakteri çoğalmasını inhibe edici bir etki gösterdiği görülmektedir. Sırasıyla Şekil 6.60 ile Şekil 6.61'de mikroskop görüntüleri yer alan **K18** ($\text{SiO}_2/\text{Silan-Si/Zr/Silan-Al-Sr-Si-OF}$) ve **K19** ($\text{SiO}_2/\text{Silan-Si/Zr/Silan-BHA/Silan-Al/Sr/Si/OF}$) örneklerinde sırasıyla, 0.45 mm ve 2.15 mm'lik inhibisyon zonları ölçülmüştür. Sadece hidroksiapatit içeren **K16** kompoziti ile Al-Sr-Si-OF ve hidroksiapatit içeren **K19** test materyalinin antimikrobiyal aktivitesi karşılaştırıldığında; K19'daki inhibisyon zonunun daha geniş olduğu, dolayısıyla bakterisidal aktivitenin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum flor ajanı ilavesi ile birlikte K16'nın büyüme üzerindeki inhibisyon etkisinin (growth inhibition effect) bakterisidal özellik kazandığı şeklinde açıklanabilmektedir.



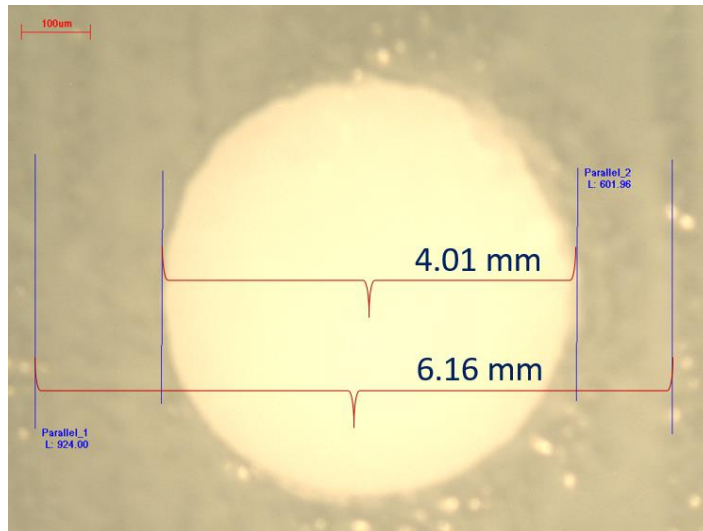
Şekil 6. 58 K16 ($\text{SiO}_2/\text{Silan-Si/Zr/Silan-BHA/Silan}$)'nın *S.aureus* karşısındaki (A) inhibisyon zonu (B) Bakteri çoğalması inhibisyon zonu



Şekil 6. 59 K17 ($\text{SiO}_2/\text{Silan-Si/Zr/Silan-Al-Sr-OF}$) 'nin *S.aureus* karşısındaki (A) İnhibisyon zonu (B) Bakteri çoğalması inhibisyon zonu



Şekil 6. 60 K18 ($\text{SiO}_2/\text{Silan-Si/Zr/Silan-Al-Sr-Si-OF}$) 'in *S.aureus* karşısındaki inhibisyon zonu



Şekil 6. 61 K19 ($\text{SiO}_2/\text{Silan-Si/Zr/Silan-BHA/Silan-Al/Sr/Si/OF}$) 'un *S.aureus* karşısındaki inhibisyon zonu

6.3.2.5 Kompozit Malzemelerin Sitotoksik Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Son yıllarda dental malzemelerin biyouyumluluk özelliklerinin değerlendirilmesi, diş hekimleri ve hastalar açısından oldukça önem kazanmıştır. Sitotoksisite, biyouyumluluk özelliklerinin değerlendirilmesi bakımından önemli bir parametredir ve literatürde yer alan farklı protokollerin varlığı çeşitli laboratuvarlarda gerçekleştirilen sonuçların karşılaştırılabilmesi açısından bir sorun teşkil etmektedir [359]. Bu sebeple ISO 10993'ün revize edilmiş versiyonunda, örnek hazırlama protokolü, hücre materyal temas koşulları ve hücre seçimi detaylı bir şekilde açıklanmış ve elde edilen çeşitli sitotoksisite çarışmalarının karşılaştırılabilmesi sağlanmıştır. Mevcut çalışmada, standart protokollerin hızlı ve tekrar edilebilir olarak uygulanabilmesi, kalitatif ve kantitatif değerlendirme imkanı sağlamaları ve *in vivo* deneylere kıyasla daha duyarlı olmaları nedeniyle *in vitro* sitotoksisite testleri tercih edilmiştir. Dental kompozit malzemelerinin sitotoksisite özellikleri, tamamlanmamış polimerizasyon reaksiyonlarının bir sonucu olarak malzemedan salınan artık monomerler veya organik matriksin bozunması sonucu meydana gelen ürünler ile ilişkilidir. Literatürde yapılan çeşitli çalışmalarda monomer dönüşüm yüzdesi düşük olan kompozitlere kıyasla, monomer dönüşüm yüzdesi yüksek olan kompozit malzemelerin daha az sitotoksik etki gösterdiği belirlenmiştir [360]. L 929, Balb/c ve 3T3 gibi hücre serileri dental materyallerin sitotoksisite tayininde rutin olarak kullanılmaktadır. ISO 10993-5:2009 standardında belirtilen hücre serilerinden biri olan L929 hücre serisi deneysel çalışmalarda tercih edilmiştir. Bu hücrelerin kullanılmasındaki amaç, büyüme hızlarının yüksek olması ve primer hücrelere kıyasla daha duyarlı olmalarıdır. Primer hücreler, *in vivo* ortama daha yakın bir ortam sağlasalar da, pratik olarak kullanımda primer hücre izolasyonunun zaman alması, devamlı hücre serilerine nazaran elde edilen hücre sayısının daha az olması ve kısıtlı ömürleri gibi dezavantajları olması sebebiyle tercih edilmemişlerdir.

Materyal hücre teması; doğrudan (direkt) , agar vasıtasıyla dolaylı olarak (indirekt) veya materyalden süzülen komponentler (ekstraktları) vasıtasıyla gerçekleştirilebilmektedir. Dental materyallerden salınan bileşikler hücreler üzerinde esas kimyasal toksik etkiyi gösterdiğinden, mevcut çalışmada ekstrakt testi kullanılmıştır. Sitotoksisite testlerinin kantitatif değerlendirmesinde çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Bu testler MTT, MTS ve WST-1 gibi enzim aktivitesine dayalı testler olabildiği gibi nötr kırmızısı (Nötr Red; NR)

gibi hücre canlılığına dayalı metotlar ya da 3H timidin testi gibi, hücre büyümesi esasına dayalı metotlar da olabilmektedir. MTS yöntemi, MTT yönteminin modifikasyonu ile elde edilmiş bir yöntemdir. Enzim aktivitesine dayalı bir yöntem olan MTT yönteminde kademeli olarak iki farklı çözelti kullanılmaktadır. Bu da hata riskini arttırdığı ve uygulama zorluğu oluşturduğundan MTS yöntemi geliştirilmiştir. MTS yönteminde tek çözelti kullanılarak hata riski azaltılmış ve uygulama kolaylığı sağlanmıştır. Bu nedenle çalışmamızda MTS yöntemi tercih edilmiştir.

Örneklerin Hazırlanması: Homojen numune boyutları vermesi, esnek yapısı, deforme olmaması ve çok defa kullanılabilmesi gibi avantajları sebebiyle kalıp materyali olarak teflon malzeme tercih edilmiştir. K7, K8, K9, K16, K17, K18 ve K19 numaralı kompozit materyalleri ISO 7045 standardında belirtildiği üzere 4 mm çapında ve 2 mm yüksekliğindeki teflon kalıplara yerleştirilmiş ve üstten 20 s süresince ışık uygulanarak polimerizasyon sağlanmıştır. Polimerizasyon işleminin ardından numuneler teflon kalıplardan çıkarılmış ve UV ışık altında 15 dakika sterilize edilmiştir.

Ekstraktların Hazırlanması: Sterilizasyon işleminin ardından ekstraksiyon testi için yani her bir numuneden süzülen komponentlerin sitotoksik etkilerinin incelemesi için ISO 10993-12:2004 standardında belirtilen protokol uygulanmıştır. Bu çalışmada;

- 96 kuyucuklu hücre kültür kaplarına 200 µL serum içeren besiyeri, Dulbecco's minimal esansiyel ortam (Dulbecco's Modified Eagle's Minimal Essential Medium; DMEM) konulmuş ve üzerlerine kompozit malzemeler ilave edilmiştir.
- Her bir kompozit malzemesi için 3 'er adet örnek; 48 saat 37°C'de ve % 5 CO₂ içeren etüvde inkübasyona bırakılmıştır.
- Numune yüzey alanı/solüsyon hacmi ISO standartlarına uygun (0.5-6 cm²/mL) [360] olarak 2.5 cm²/mL olarak ayarlanmıştır.

Hücre Kültürünün Hazırlanması: L-929 hücreleri, ATCC CLL 1, American Type Culture Collection, Rockville, MD firmasından satın alınmıştır. Hücre kültürü temel olarak aşağıda yer alan protokole göre hazırlanmıştır.

- L-929 hücreleri; 2 mM L-glutamin, 2.2 g/L sodyum bikarbonat, 1 mM sodyum piruvat, % 10 fetal bovin serum (FBS) içeren minimum esansiyel ortam içerisinde,

37°C'de ve % 5 CO₂ içeren etüvde logaritmik faza gelinceye kadar inkübasyona bırakılmıştır.

- Hücreler yeterince çoğaldıktan sonra Hemocytometer (Brigh-Line) kullanılarak hücre sayımı yapılmış ve her bir kuyucuğa 10,000 hücre gelecek şekilde ekilerek, 24 saat tutunmaları için 37°C'de % 5 CO₂ içeren etüvde inkübasyona bırakılmıştır.

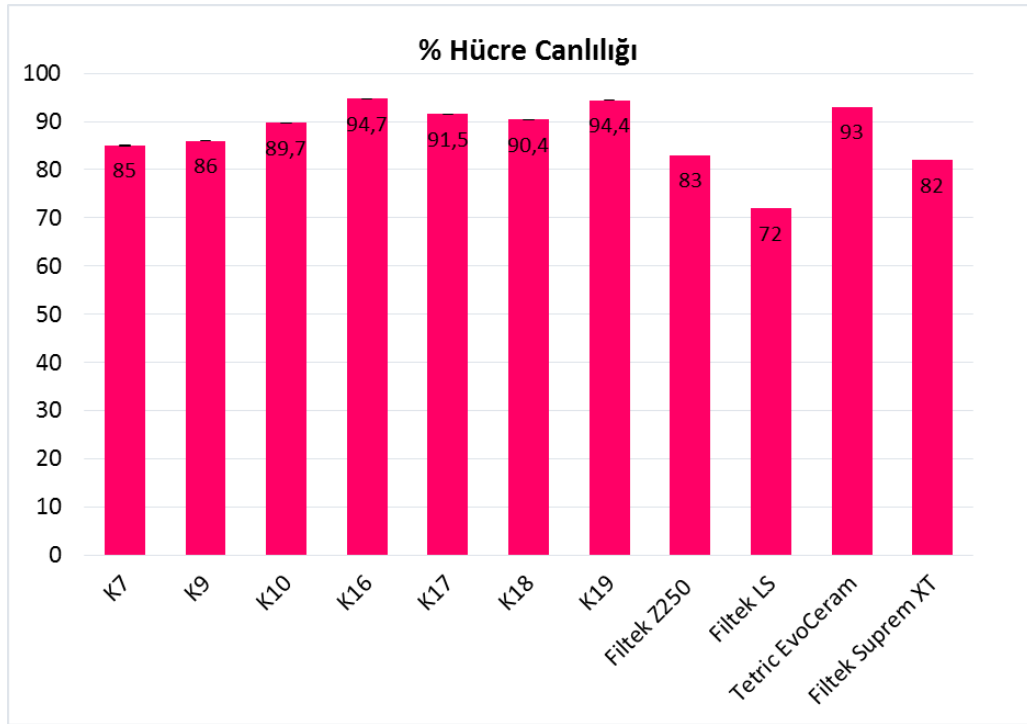
Kompozit Malzemelerin Sitotoksosite Tayini:

- Hücrelerin 96 kuyucuklu hücre kültür kaplarında 24 saat tutunmaları sağlandıktan sonra hücrelerin besiyerleri uzaklaştırılmış ve ardından her bir kuyucuğa 100 µL test ektrağı ilave edilmiştir.
- Negatif kontrol olarak DMEM (Dulbecco's Modified Eagle's Minimal Essential Medium) ve pozitif kontrol olarak da hacimce % 15'lik DMSO (Dimetil sülfoksit) çözeltisi kullanılmıştır.
- 48 saat 100'er µL test ekstraktı ile inkübasyon sonrasında Cell Titer 96 AQueous One Solution Cell Proliferation Assay (Promega) solüsyonundan her bir kuyucuğa 20 µL ve besiyerinden 100 µL konulmuştur.
- 3 saat bekledikten sonra 490 nm'de Eliza (BIO-TEK ELX800) ile absorbansları ölçülmüştür.
- Eliza ile 490 nm'de optik yoğunlukları (absorbansları) okunduktan sonra % canlılık aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmış [361] ve sonuçlar grafiğe aktarılmıştır (Şekil 6.62).

$$\%Hücre\ Canlılığı = \frac{Test\ numunesinin\ OD\ ortalaması - Pozitif\ kontrolün\ OD\ ortalaması}{Negatif\ kontrolün\ OD\ ortalaması - Pozitif\ kontrolün\ OD\ ortalaması} \times 100$$

Sitotoksosite çalışmaları incelendiğinde genel olarak tüm restoratif kompozit örnekleri ISO 10993-5:2009 standardının öngördüğü > %70 hücre canlılığı değerine sahiptir. İlgili standarda göre MTS testi ile hücre canlılığı %70'in altında bulunan örnekler sitotoksik kabul edilmektedir [362]. K7 (SiO₂/Silan), K9 (Si-Zr/Silan) ve K10 (SiO₂/Silan, Si-Zr/Silan)'a ait hücre canlılığı değerlerinde belirgin bir fark gözlenmemiştir. Üretilen kompozit malzemelerden yapısında SiO₂/Silan, Si-Zr/Silan destekleyici faz sistemlerine ek olarak biyomimetik hidroksiapatit içeren K16 ve K19 kompozitlerinin en yüksek hücre canlılığı değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Sırasıyla Al-Sr-OF ile Al-Sr-Si içeren K17 ve K18

örneklerinin hücre canlılığı değerleri kıyaslandığında arada çok yüksek oranda bir fark gözlenmemiş olmasına karşın, K17 kompozitinin hücre canlılığı değerlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Yapısında SiO₂/Silan ve Si-Zr/Silan içeren kompozit ürün (K10) Filtek Z250 ile kıyaslandığında, kompozitinin hücre canlılığı değerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde yapısında SiO₂/Silan içeren kompozit ürünün (K7), Filtek Silorana'a oranla daha yüksek hücre canlılığı sergilediği gözlenmiştir. İki ürün arasındaki hücre canlılığının temel olarak K7 örneğindeki monomer dönüşüm yüzdesinin (%75), Filtek Siloran'a oranla (%39) daha yüksek olmasından ileri geldiği düşünülmektedir.



Şekil 6. 62 Deneysel dental kompozitler ile ticari kompozitlerin %Hücre canlılığı değerleri

SONUÇ VE ÖNERİLER

Mevcut tez çalışmasının amacı; konservatif diş tedavilerinde kullanılmak üzere klinik taleplere uygun kompozit esaslı restoratif malzemelerin üretimini kapsamaktadır. Bu kapsamda hedeflenen sonuçlar;

- Polimerizasyon büzülmesinin azaltılarak, kenar uyumunun geliştirilmesi ve ikincil çürüklerin önlenmesi,
- Florür içeren destekleyici faz sistemleri ile ikincil çürük oluşumunun önlenmesi,
- Hidroksiapatit gibi biyoaktif seramikler ile remineralizasyon özelliğinin geliştirilmesi,
- Antibakteriyel ve biyolojik özellikleri geliştirirken, mekanik özelliklerin korunması,
- Üretilen malzemelerin *in vitro* olarak biyolojik özellikler kapsamında değerlendirilmesini içermektedir.

Dental kompozit malzemeler temel olarak, seramik esaslı malzemelerden oluşan bir destekleyici faz ile polimer esaslı bir organik matriksten oluşmaktadır. Destekleyici faz yapılarının yanı sıra bir kompozit malzemede bağlayıcı ajan olarak adlandırılan ve destekleyici faz ile organik faz arasında kimyasal olarak bağlanma sağlayarak kompozit malzemenin kullanım süresi ile mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin geliştirilebilmesine olanak tanıyan çeşitli yapılar da içerebilmektedir. Mevcut tez çalışması kapsamında organik matriks olarak, ticari dental kompozit malzemelerin temel organik bileşiminde BisGMA, UDMA, 4-EDMAB ve TEGDMA gibi monomerler kullanılmıştır. Destekleyici faz sistemleri olarak ise ticari kompozit malzemelerde

mekanik özellikler açısından yeterli özellikler sergileyen silika ve silika-zirkonya seramiklerinin yanı sıra, diş hekimliğinde yaygın kullanım bulan zirkonya ve itriya ile stabilize edilerek mekanik özellikleri geliştirilmiş zirkonya seramikleri ile, antibakteriyel özellikleri sebebi ile titanyum oksit temel destekleyici faz sistemleri dental kompozitlere yüklenmiştir. Tez çalışmasında hedeflenen amaçlar doğrultusunda, kompozit malzemelere, rejeneratif ve antibakteriyel özellikler kazandırmak üzere diş hekimliğinde greft olarak kullanılan hidroksiapatit seramikleri ile flor salım ajanı olarak herhangi bir çürük oluşumu sırasında aktivite gösterebilecek Al-Sr-OF ve Al-Sr-Si-OF bileşikleri ilave edilmiştir. Destekleyici faz ve organik matriks arasında kimyasal olarak bağlanmayı sağlayarak, malzemenin sürekliliğini desteklemek üzere 3-metakriloksipropil trimetoksi silan bileşiği bağlayıcı ajan olarak kullanılmıştır.

- A. Destekleyici faz sistemlerinin üretimini ve karakterize edilmesini içeren genel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:
 - a. Mevcut çalışma kapsamında hidroksiapatit seramikleri, sentetik vücut sıvısı ortamında biyomimetik çöktürme tekniği kullanılarak üretilmiştir. Biyomimetik yöntemle üretilen biyomimetik hidroksiapatit (BHA) seramiği ilk kez dental kompozitlerde destekleyici faz olarak kullanılmıştır.
 - b. Zirkonya ve itriya ile stabilize edilmiş zirkonya seramikleri sol-jel tekniği kullanılarak asidik ortamda üretilmiştir. Her iki seramik malzeme mevcut çalışma kapsamında ilk kez ana destekleyici faz sistemleri olarak restoratif kompozit içine eklenmiştir.
 - c. Silika esaslı destekleyici faz sistemi, koloidal silika çözeltilerinden kurutma ve öğütme teknikleri kullanılarak üretilmiştir.
 - d. Silika/Zirkonya Nanokümleri kimyasal çöktürme tekniği kullanılarak sentezlenmiştir.
 - e. Çalışmalarımız kapsamında ilk kez ana destekleyici faz sistemi olarak ticari titanyum kullanılmıştır.
 - f. Herhangi bir çürük oluşumu sırasında ağız ortamında değişen pH değerinin etkisi ile, flor salımı yaparak antibakteriyel etki göstermesi hedeflenen Al-Sr-OF ve Al-Sr-Si-OF bileşikleri kimyasal çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Ticari kompozitlerde ergitme yöntemiyle elde edilen metal oksiflorür seramikleri sahip oldukları makro boyutlar sebebi ile, kompozit yapısında çatlak oluşumuna

sebepler olarak uzun vadede kompozitin mekanik dayanımını zayıflatmaktadır. Bu sebeple kimyasal çöktürme ile mikron altı boyuta sahip metal oksiflorür seramikleri üretilmiş ve çalışmamızda ilk kez antibakteriyel ajan olarak kullanılmıştır.

- g. Çalışma kapsamında üretilen destekleyici faz sistemleri organik matris ile kimyasal bağlanmayı sağlamak üzere asidik koşullarda 3-metakriloksipropil-trimetoksi silan ile modifiye edilmiştir.
- B. Üretilen destekleyici faz sistemlerinin kimyasal yapısı XRD, XRF, FT-IR, FT-Raman, TGA analizleri ile belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:
 - a. PDF Card No: 09-432'ye göre analiz edilen BHA ve BHA/Silan seramiklerinin ikincil faz içermediği ve kristalin yapıda olduğu belirlenmiştir. Hegzonal yapıdaki hidroksiapatit kristallerinin kafes parametreleri $a = 9.422 \text{ \AA}$ ve $c = 6.884 \text{ \AA}$, BHA/Silan seramiklerinin kafes parametreleri ise $a = 9.420 \text{ \AA}$ ve $c = 6.880 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmış olup, literatüre uyum göstermektedir.
 - b. PDF Card No: 37-1484'e göre analiz edilen Zirkonya ve Zirkonya/Silan seramiklerinin ikincil faz içermediği ve kristalin yapıda olduğu belirlenmiştir. Monoklinik yapıdaki zirkonya kristallerinin kafes parametreleri $a = 5.313 \text{ \AA}$, $b = 5.204 \text{ \AA}$ ve $c = 5.143 \text{ \AA}$, Zirkonya/Silan seramiklerinin kafes parametreleri ise $a = 7.251 \text{ \AA}$, $b = 10.188 \text{ \AA}$ ve $c = 7.079 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmış olup, literatüre uyum göstermektedir.
 - c. PDF Card No: 42-1164'e göre analiz edilen ve %3 mol itriya içeren zirkonya seramiklerinin ikincil faz içermediği ve kristalin yapıda olduğu belirlenmiştir. Tetragonal yapıdaki zirkonya kristallerinin kafes parametreleri $a = 3.63 \text{ \AA}$ ve $c = 5.11 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmış olup, literatüre uyum göstermektedir. Bunun yanı sıra XRD sonuçları tetragonal zirkonya seramiklerinin %3 mol oranında itriya içerdiğini desteklemektedir.
 - d. PDF Card No: 09-0085'e göre analiz edilen silika ve Silika/Silan seramiklerinin ikincil faz içermediği ve amorf yapıda olduğu belirlenmiş olup, literatüre uyum göstermektedir.
 - e. PDF Card No: 42-1164 ve PDF Card No: 09-0085'e göre analiz edilen Silia/Zirkonya ve Silika/Zirkonya/Silan seramiklerinin ikincil faz içermediği belirlenmiştir. Destekleyici faz sistemi, amorf yapıdaki silika ve kristalin yapıdaki tetragonal

- zirkonya seramiklerinin karışımından oluşmaktadır. Tetragonal yapıdaki zirkonya kristallerinin kafes parametreleri $a= 3.65 \text{ \AA}$ ve $c= 5.17 \text{ \AA}$, Silika/Zirkonya/Silan seramiklerinin yapısında yer alan zirkonya kristallerinin kafes parametreleri ise $a= 3.62 \text{ \AA}$ ve $c= 5.14 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmış olup, literatüre uyum göstermektedir.
- f. PDF Card No: 021-1272 ve PDF Card No: 021-1276'ya göre analiz edilen titanyum oksit ve TiO_2 /Silan seramiklerinin temel olarak anataz fazında olduğu ve ikincil faz olarak rutil fazı içerdiği belirlenmiştir. Tetragonal yapıdaki titanyum oksit kristallerinin anataz fazı için kafes parametreleri $a= 3.786 \text{ \AA}$ ve $c= 9.508 \text{ \AA}$, TiO_2 /Silan seramiklerinin kafes parametreleri ise $a= 3.787 \text{ \AA}$ ve $c= 9.602 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmış olup, literatüre uyum göstermektedir.
- g. PDF Card No: 01-089-4485'e göre analiz edilen Al-Sr-OF ve Al-Sr-Si-OF metaloksiflorür seramiklerinin ikincil faz içermediği ve kristalin yapıda olduğu belirlenmiştir. Al-Sr-OF kristallerinin kafes parametreleri $a= 6.779 \text{ \AA}$ ve $c= 11.161 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmış olup, literatüre uyum göstermektedir. Al-Sr-Si-OF yapıları ise hem PDF Card No: 01-089-4485'te belirtilen tetragonal Al-Sr-OF fazını hem de PDF Card No: 03-065-9472'de belirtilen tetragonal silika ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Buna karşın SiO_2 fazlarının kırınım piklerinin, $\text{Sr}_3(\text{AlO}_4)\text{F} \cdot \text{SiO}_2$ fazının kırınım pikleri ile kesişmesi sebebiyle bu yapıya ait kafes parametrelerinin hesaplanması mümkün olmamıştır.
- h. Silan ile yapılan modifikasyonlar sonucu destekleyici faz sistemlerinin kafes yapılarının değişmediği ve destekleyici faz ile silan arasında meydana gelen bağlanmanın yüzeyde gerçekleştiği XRD sonuçları ile belirlenmiştir.
- i. Destekleyici faz sistemlerinin kimyasal yapısı ve 3-metakriloksipropil trimetoksi silan ile gerçekleştirilen modifikasyon sonucu meydana gelen bağlanma FT-IR analizleri ile desteklenmiştir. A174 yapısında yer alan C=O gruplarının 1720 cm^{-1} , $-\text{CH}_3$ (Alkil) gruplarının 2900 cm^{-1} , $-\text{CH}_2$ (Alkil) ve $-\text{OCH}_3$ gruplarının 2800 cm^{-1} , C-O-C gruplarının 1320 cm^{-1} bölgesinde yer alan soğurmalar, destekleyici faz-silan arasında meydana gelen bağlanmaları doğrulamaktadır.
- j. FT-IR analizlerine ek olarak, yüksek hassasiyete sahip olduğundan FT-Raman analizleri silanlama verimini doğrulamak üzere gerçekleştirilmiştir. FT-IR analizleri ile belirlenemeyen ve 3-metakriloksipropil trimetoksi silan yapısında 1640 cm^{-1} bölgesinde yer alan C=C gerilme titreşimleri ile modifiye edilmiş

destekleyici faz yapısında, organik matris ile kimyasal bağlanmayı sağlayan serbest C=C gruplarının bulunduğu belirlenmiştir.

- k. XPS analizlerinde 102.3 eV konumunda bulunan Si (2p) ve 151.2 eV konumunda bulunan Si (2s) pikleri, destekleyici faz ve 3-metakriloksipropil trimetoksi silan arasında meydana gelen bağlanmayı desteklemektedir.
- l. Deneysel çalışmalarda destekleyici faz sistemleri ağırlıkça %8 oranında 3-metakriloksipropil trimetoksi silan bileşiği ile modifiye edilmiştir. Bağlanmanın beklenen oranda gerçekleşip gerçekleşmediğini doğrulamak üzere XRF ve TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. Matematiksel hesaplar kullanılarak, XRF analizleri ile 3-metakriloksipropil trimetoksi silan yapısında yer alan SiO₂ oranının %1.94 olduğu, uçucu olarak değerlendirdiğimiz ve TGA analizleri ile belirlenebilen karbon zinciri oranının ise %6 olduğu belirlenmiştir.
- m. BHA yapısında yer alan Ca/P molar oranı teorik olarak 1.67 olarak belirlenmiş olup, XRF sonuçları ile bu oran, BHA için 1.68 ve BHA/Silan için 1.87 olarak belirlenmiştir. Silanlama sonucu bu oranın artması, silan molekülünün hidroksiapatit yapısında yer alan fosfat grupları ile yer değiştirdiğini göstermektedir. XRF analizinde BHA/Silan yapısının %2.06 oranında SiO₂ içerdiği ve buna bağlı olarak %8.50 oranında MPTMS içerdiği belirlenmiştir. TGA analizlerinde ise %5.80 oranında meydana gelen kütle kaybı, yapının %7.70 oranında MPTMS içerdiğini nitelemektedir. İlgili sonuçlar teorik olarak hesaplanan değerlere uyum göstermektedir.
- n. XRF analizinde Zirkonya/Silan yapısının %1.71 oranında SiO₂ içerdiği ve buna bağlı olarak %7.31 oranında MPTMS içerdiği belirlenmiştir. TGA analizlerinde ise %6.10 oranında meydana gelen kütle kaybı ise, yapının %8.10 oranında MPTMS içerdiğini nitelemektedir. İlgili sonuçlar teorik olarak hesaplanan değerlere uyum göstermektedir.
- o. XRF analizi ile %3 mol itriya ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya seramiklerinin itriya mol oranı %3.45 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, teorik verilerin yanı sıra XRD analizi ile elde edilen değerlere uyum göstermektedir.
- p. XRF analiz sonuçları, Silika/Silan yapısının %1.45 oranında SiO₂ ve buna bağlı olarak %6.0 oranında MPTMS içerdiğini göstermiştir. XRF sonuçlarında meydana gelen sapmanın, ana yapının silika olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

TGA analizlerinde %6 oranında meydana gelen kütle kaybı, yapının %8 oranında MPTMS içerdiğini nitelemektedir. İlgili sonuçlar teorik olarak hesaplanan değerlere uyum göstermektedir.

- r. Teorik olarak Silika/Zirkonya nanoküme destekleyici faz sistemlerinin Si/Zr oranı 6/1 olarak hesaplanmıştır. XRF sonuçlarına göre bu oranın 5.8/1 olduğu belirlenmiştir. XRF analizinde Silika/Zirkonya/Silan yapısının %1.58 oranında SiO₂ içerdiği ve buna bağlı olarak %6.55 oranında MPTMS içerdiği belirlenmiştir. XRF sonuçlarında meydana gelen sapmanın, ana yapının silika olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. TGA analizlerinde %6 oranında meydana gelen kütle kaybı, yapının %8 oranında MPTMS içerdiğini nitelediğinden, ilgili sonuçlar teorik olarak hesaplanan değerlere uyum göstermektedir.
- s. XRF analizi sonuçları TiO₂/Silan yapısının %1.94 oranında SiO₂ ve buna bağlı olarak %8.0 oranında MPTMS içerdiğini ortaya koymuştur. TGA analizlerinde ise %5.10 oranında meydana gelen kütle kaybı, yapının %7.20 oranında MPTMS içerdiğini nitelemektedir. Bu nedenle TGA sonuçları teorik olarak hesaplanan değerlere uyum göstermektedir.
- t. Teorik olarak Al-Sr-OF destekleyici faz sistemlerinin Al/Sr oranı 1.2 ve Al-Sr-Si-OF destekleyici faz sistemlerinin Al/Sr/Si oranı ise 2/3/2 olarak hesaplanmıştır. XRF sonuçları ile bu oranların sırasıyla 1.4 ve 2/3/1 olduğu belirlenmiştir.
- C. SEM analizleri ile elde edilen destekleyici faz sistemlerinin morfolojik yapıları ve partikül boyutu gibi özellikleri değerlendirilmiştir. SEM analizleri ile edilen partikül boyutları, Zeta-Sizer cihazı ile yapılan ortalama partikül boyut dağılımı ve BET cihazı ile yapılan yüzey ölçümleri ile desteklenmiş olup, sonuçlar aşağıda sunulmuştur:
 - a. SEM incelemeleri BHA ve BHA/Silan destekleyici faz sistemlerinin çubuksu yapıda olduğunu (Şekil 6.41) ve insan diş minesinin SEM görüntüleri ile benzerlik gösterdiğini ortaya koymuştur. SEM görüntülerinden elde edilen BHA ve BHA/Silan partiküllerinin kesin sınırla ile birbirinden ayrılmamış olması sebebiyle net olarak partikül boyutları belirlenmemektedir. Buna karşın ortalama partikül boyut dağılımının 300 nm'nin altında olduğu söylenebilmektedir. Zeta Sizer ölçümleri ile elde edilen ortalama partikül boyutu değerleri ile yüzey alanı ölçümleri, BHA ve BHA/Silan yapıları için sırasıyla 300 nm ve 1.145 m²/g, 100 nm

ve 30.26 m²/g olarak belirlenmiştir. MPTMS yapısının, BHA yüzeyinde heterojen olarak dağılım gösterdiği ve beklendiği üzere MPTMS ile yapılan modifikasyon sonucu BHA seramiklerinin ortalama partikül boyut dağılımının düştüğü gözlenmiştir. Ortalama partikül boyutunda meydana gelen bu düşüş, BHA seramiklerinde gözlenen topaklanma eğiliminin, BHA/Silan destekleyici faz sistemlerinde gözlenmemesinden kaynaklanmaktadır.

- b. Şekil 6.43'te görüldüğü üzere ZrO₂ ve ZrO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinin yarı küresel yapıda olduğu belirlenmiştir. ZrO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinin ortalama partikül boyut dağılımının, ZrO₂ seramiklerine kıyasla daha düşük ve 300 nm'nin altında olduğu gözlenmiştir. MPTMS ilavesi ile ZrO₂ sistemlerinde gözlenen topaklanma eğilimlerinin, ZrO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinde daha düşük olduğu görülmektedir. 3YSZ destekleyici faz sistemlerinin Şekil 6.44'te yer alan SEM görüntüleri incelendiğinde ise, partiküller arasında yer alan sınırların tamamen kaybolduğu göze çarpmaktadır. 3YSZ seramiklerinde meydana gelen bu durum sol-jel reaksiyonlarından ileri gelmektedir. Zeta ölçümleri sonucu ortalama partikül boyutu değerleri ZrO₂ seramikleri için 160 nm, ZrO₂/Silan sistemi için 150.6 nm ve 3YSZ için 296.1 nm olarak ölçülmüştür. Aynı zamanda topaklanmanın olmadığı durumda 100 nm'nin altında gerçek partikül boyutlarına sahip partiküllerin olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra ZrO₂, ZrO₂/Silan ve 3YSZ esaslı destekleyici faz sistemlerinin yüzey alanı değerleri sırasıyla 5.91 m²/g, 46.45 m²/g ve 3.64 m²/g olarak ölçülmüştür. Elde edilen yüzey alanı değerleri, diğer ölçümlerle uyumlu olarak topaklanma eğiliminin, ZrO₂ ve 3YSZ yapılarına kıyasla ZrO₂/Silan moleküllerinde daha düşük olduğunu doğrulamaktadır.
- c. Şekil 6.46'da görüldüğü üzere SiO₂ ve SiO₂/Silan destekleyici faz sistemleri küresel yapıdadır ve SiO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinin ortalama partikül boyut dağılımının, SiO₂ seramiklerine kıyasla daha düşük ve her iki destekleyici faz sisteminin Zeta ölçümlerine benzer olarak 300 nm'nin altında partikül boyut dağılımına sahip olduğu belirlenmiştir. MPTMS ilavesi ile SiO₂ sistemlerinde gözlenen topaklanma eğilimlerinin, SiO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinde daha düşük olduğu SEM görüntülerinden açıkça gözlenmektedir. Zeta ölçümleri sonucu ortalama partikül boyutu değerleri SiO₂ seramikleri için 395.5 nm ve

SiO₂/Silan için 231.8 nm olarak ölçülmüştür. Aynı zamanda topaklanmanın olmadığı durumda 50 nm'nin altında gerçek partikül boyutlarına sahip tanelerin olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra SiO₂ ve SiO₂/Silan faz sistemlerinin yüzey alanı değerleri sırasıyla 47.15 m²/g ve 52.45 m²/g olarak ölçülmüştür. Elde edilen yüzey alanı değerleri, diğer ölçümlerle uyumlu olarak SiO₂/Silan yapılarında topaklanma eğiliminin daha düşük olduğunu doğrulamaktadır.

- d. Şekil 6.48'de görüldüğü üzere Si/Zr ve Si/Zr/Silan destekleyici faz sistemleri kümelenmiş olarak dağılım göstermektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde, Si/Zr/Silan destekleyici faz sistemlerinde MPTMS molekülünün kafes yapısına girmesi sebebiyle meydana gelen kümelerin ortalama boyutlarının Si/Zr sistemlerine kıyasla daha düşük olduğu ve daha homojen bir dağılım gösterdiği göze çarpmaktadır. Si/Zr/Silan kümelerinin ortalama boyutları $\leq 1 \mu\text{m}$ iken, Si/Zr yapılarının ortalama partikül boyutları $\leq 2 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir. Zeta ölçümleri sonucu ortalama partikül boyutu değerleri Si/Zr seramikleri için 374.9 nm ve Si/Zr/Silan için 354 nm olarak ölçülmüştür. Aynı zamanda topaklanmanın olmadığı durumda 100 nm'nin altında gerçek partikül boyutlarına sahip partiküllerin olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra Si/Zr ve Si/Zr/Silan faz sistemlerinin yüzey alanı değerleri 56.86 m²/g olarak ölçülmüştür. Elde edilen yüzey alanı değerleri arasında herhangi bir fark gözlenmemiş olması Zeta sonuçları ile uyumluluk göstermektedir. Elde edilen veriler ışığında; Si/Zr ve Si/Zr/Silan sistemlerinin kümelenme eğilimlerinin farklı olduğu, buna karşın topaklanma eğiliminin ortadan kalktığı durumlarda sahip oldukları gerçek partikül boyutu değerlerinin benzer olduğu gözlenmiştir.
- e. Şekil 6.50'de TiO₂ ve TiO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinin küresel yapıda olduğunu ve TiO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinin ortalama partikül boyut dağılımının, TiO₂ seramiklerine kıyasla daha düşük ve her iki destekleyici faz sisteminin Zeta ölçümlerine benzer olarak 40 nm'nin altında partikül boyut dağılımına sahip olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra MPTMS ilavesi ile TiO₂ sistemlerinde gözlenen topaklanma eğilimlerinin, TiO₂/Silan destekleyici faz sistemlerinden daha düşük olduğu SEM görüntülerinden açıkça gözlenmektedir. Zeta ölçümleri sonucu ortalama partikül boyutu değerleri TiO₂ seramikleri için

291.1 nm ve TiO₂/Silan sistemi için 162 nm olarak ölçülmüştür. Aynı zamanda topaklanmanın olmadığı durumda 50 nm'nin altında gerçek partikül boyutlarına sahip partiküllerin olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra TiO₂ ve TiO₂/Silan faz sistemlerinin yüzey alanı değerleri sırasıyla 99.77 m²/g ve 60.18 m²/g olarak ölçülmüştür. Elde edilen yüzey alanı değerleri diğer ölçümlerle uyumlu olarak TiO₂/Silan yapılarında topaklanma eğiliminin daha düşük olduğunu doğrulamaktadır.

- f. Şekil 6.52'de Al-Sr-OF ve Al-Sr-Si-OF destekleyici faz sistemlerinin yarı küresel yapıda olduğunu göstermektedir. SiO₂ bileşiklerinin yapıya girmesi sebebiyle Al-Sr-Si-OF destekleyici faz sistemlerinin yüzey morfolojisinde daha homojen bir dağılımın meydana geldiği ve ortalama partikül boyut dağılımının Al-Sr-OF yapısına kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra her iki destekleyici faz sisteminde gözlenen topaklanma eğilimi yüksek olmasına karşın, Al-Sr-Si-OF bileşiklerinde SiO₂ ilavesiyle topaklanmanın azaldığı gözlemlenmiştir. Zeta ölçümleri sonucu ortalama partikül boyutu değerleri Al-Sr-OF seramikleri için 515.2 nm ve Al-Sr-Si-OF seramikleri için ise 445.8 nm olarak ölçülmüştür. Aynı zamanda topaklanmanın olmadığı durumda, ortalama tane boyutu 100 nm ve 50 nm olan gerçek partikül boyutlarına sahip taneciklerin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Al-Sr-OF ve Al-Sr-Si-OF destekleyici faz sistemlerinin yüzey alanı değerleri sırasıyla 6.4 m²/g ve 13.5 m²/g olarak ölçülmüştür. Elde edilen yüzey alanı değerleri diğer ölçümlerle uyumlu olarak, Al-Sr-Si-OF yapılarında topaklanma eğiliminin daha düşük olduğunu doğrulamaktadır.

D. Dental kompozit dolgu malzemelerin karakterizasyon çalışmalarına ait genel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- a. Kompozit yapılarda kullanılan destekleyici faz sistemlerinin partikül boyutları göz önüne alındığında, mevcut çalışmada üretilen kompozit yapılar "nanofil" ve "nanohibrit" kompozitler sınıfına dahildir.
- b. Kompozit dolgu malzemelerinin üretiminde organik matriks olarak, bir universal ticari kompozit olan ve ticari ürünler arasında en yüksek mekanik özellikleri gösteren Filtek Z250'nin organik bileşimi kullanılmıştır. Organik matriks; BisGMA, TEGDMA, UDMA ve HEMA monomerlerinin karışımından oluşmaktadır.

- c. Kompozit üretiminde ışık kaynağı olarak mavi LED cihazının kullanılmış olması sebebi ile 560 nm dalga boyundaki ışığa duyarlı olan CQ, başlatıcı sistemi olarak seçilmiştir.
- d. Mevcut çalışmada destekleyici faz sistemi olarak TiO_2 , ZrO_2 , 3YSZ, SiO_2 , Si-Zr-nanoküme, BHA, Al-Sr-OF ve Al-Sr-Si-OF kullanılmıştır. Bunun yanı sıra destekleyici faz ve organik matriks arasında sürekliliği sağlayarak, mekanik özellikleri geliştirilebilmesi amacı ile destekleyici faz sistemleri 3-MPTMS bileşiği ile modifiye edilmişlerdir. 3-MPTMS gibi organosilan molekülleri yapısında yer alan Si-O grupları destekleyici faz sistemlerine bağlanırken, aynı zamanda yapılarında yer alan ve polimerizasyon özelliğine sahip C=C grupları ile de organik matrikse bağlanabilmektedir. Böylelikle kompozit malzemede yer alan inorganik ve organik bileşenler arasında meydana gelen kimyasal bağlanma ile de süreklilik sağlanmaktadır.
- e. Sırası ile SiO_2 , TiO_2 ve Si/Zr/Nanoküme destekleyici faz sistemlerinin kullanıldığı K1, K4, K5 kompozitleri ile SiO_2 /Silan, TiO_2 /Silan ve Si/Zr/Silan seramiklerinin kullanıldığı K7, K8 ve K9 kompozitleri karşılaştırıldığında, aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:
1. Silan ile modifiye edilmiş destekleyici faz sistemlerinin kullanıldığı kompozitlerde basma dayanımı, açılma eğme dayanımı, eğme dayanımı ve elastisite modülü gibi mekanik özelliklerin önemli oranda arttığı gözlenmiştir.
 2. Üretilen kompozitlerin basma dayanımı değerleri; K1 (148.45 MPa) < K7 (184.1 MPa), K4 (19.61 MPa) < K8 (30.7 MPa) ve K5 (183.0 MPa) < K9 (251 MPa) olarak şeklinde sıralanmıştır.
 3. Açılma eğme dayanımı değerleri; K1 (42.5 MPa) < K7 (45.1 MPa), K4 (6.9 MPa) < K8 (10.9 MPa) ve K5 (34.7 MPa) < K9 (48.9 MPa) sıralamasını göstermiştir.
 4. Eğme dayanımı değerleri; K1 (71.1 MPa) < K7 (112 MPa), K4 (65.4 MPa) < K8 (87.5 MPa) ve K5 (72.4 MPa) < K9 (155MPa) şeklinde sıralanmıştır.

5. Elastisite modülü değerleri ise; K1 (6.6 GPa) < K7 (10.4 GPa), K4 (6.1 GPa) < K8 (8.1 GPa) ve K5 (6.7 GPa) < K9 (14.4 GPa) şeklinde sıralanmıştır.
 6. Kompozit malzemelerin mekanik özellikleri değerlendirildiğinde; organosilan ile modifiye edilmiş destekleyici faz sistemlerinin, beklendiği üzere yapıda süreklilik sağlayarak mekanik özellikleri geliştirdiği görülmektedir.
 7. Silanlama işlemi mekanik özelliklerin yanında kompozit yapıların polimerizasyon büzülmesi ve su emilimi gibi fiziksel özelliklerini de geliştirmiştir. Kompozit örneklerin polimerizasyon büzülmesi değerleri; K1 (%2.42) > K7 (%2.4), K4 (%14.9) > K8 (%2.98), K5 (%3.12) > K9 (%1.9) sırasını takip ederken, su emilimi değerleri; K1 (77 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$) > K7 (31.4 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$), K4 (110.6 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$) > K8 (89.1 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$) ve K5 (53.8 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$) > K9 (20.8 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$) olarak belirlenmiştir.
- f. Silanlama sonucu elde edilen üstün mekanik ve fiziksel özellikler nedeni ile, antimikrobiyal ve rejeneratif özelliklere sahip kompozit üretiminde silanlanmış destekleyici faz sistemleri kullanılmıştır.
- g. Antimikrobiyolojik özelliğe sahip titanyum oksit ile mekanik dayanımı oldukça yüksek olan zirkonyum dioksit ve itriyum ile stabilize edilmiş zirkonyum dioksitin destekleyici faz sistemleri olarak kullanımı, restoratif dolgu malzemelerinde beklenen özellikleri sağlamamışlardır. TiO_2 ve ZrO_2 bileşiklerinin yüksek opasitesi sebebi ile; K2 (ZrO_2), K3 (3YSZ), K4 (TiO_2), K8 ($\text{TiO}_2/\text{Silan}$), K13 ($\text{SiO}_2\text{-SiO}_2/\text{Silan-ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{Silan-BHA/Silan}$) ve K15 ($\text{SiO}_2\text{-SiO}_2/\text{Silan-ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{Silan-BHA/Silan-Al/Sr/Si/OF}$) kompozitlerinde kullanılan ışık yeterli derinliğe ulaşamadığından, ilgili malzemelerin mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri hem ISO standardının öngördüğü özellikleri sağlamamış hem de ticari ürünlerin sahip olduğu değerlerin oldukça altında kalmışlardır.
- h. Basma dayanımları açısından yeterli değerlere sahip K1 (SiO_2), K5 (Si/Zr Nanoküme), K6 ($\text{SiO}_2\text{-Si/Zr}$) ve K11 ($\text{SiO}_2\text{-Si/Zr-ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{Silan}$) kompozitleri ise ISO standardının öngördüğü 80 MPa eğme değerinin altında kaldığından, restoratif malzeme olarak kullanıma uygun bulunmamıştır. Benzer

şekilde K12 (SiO₂-SiO₂/Silan-ZrO₂-TiO₂/Silan-BHA) ve K14 (SiO₂-SiO₂/Silan-ZrO₂-TiO₂/Silan-BHA/Silan-ALSrOF), minenin minimum basma dayanımı değerinin altında kalan değerlere sahip olduklarından restoratif malzeme olarak kullanımları uygun bulunmamıştır.

i. K7 (SiO₂/Silan), K9 (Si/Zr/Silan) ve K10 (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan) kompozitleri için elde edilen yüksek mekanik dayanım sebebi ile, biyoaktif ve antibakteriyel kompozit üretimi için bu sistemler kullanılarak; antimikrobiyal ve rejeneratif etkiye sahip K16 (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-BHA/Silan), K17 (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-Al-Sr-OF), K18 (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-Al-Sr-Si-OF) ve K19 (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-BHA/Silan-Al/Sr/Si/OF) kompozit malzemeleri geliştirilmiştir. Bu kompozit yapılarında tezin amacına uygun olarak, kompozitlerin hem mekanik özellikleri korunmuş hem de mekanik özellikleri zayıflatmadan antibakteriyel etki potansiyeli taşıyan ve biyouyumluluğu geliştirilmiş kompozit dolgu malzemelerinin üretimi mümkün olmuştur.

j. K7 (SiO₂/Silan), K9 (Si/Zr/Silan) ve K10 (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan) örneklerinin mekanik, kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerinin karşılaştırılması;

1. Basma dayanımı; K7 (184.1 MPa) < K9 (251 MPa) < K10 (276.6 MPa)
2. Açısız eğme dayanımı; K7 (45.1 MPa) < K9 (48.9 MPa) < K10 (57.9 MPa)
3. Eğme dayanımı; K7 (112 MPa) < K10 (135.2 MPa) < K9 (155 MPa)
4. Elastisite modülü; K7 (10.4 GPa) < K10 (12.5 GPa) < K9 (14.4 GPa)
5. Vickers sertlikleri; K10 (44.3 HV) < K9 (52.9 HV) < K7 (62.5 HV)
6. Kütleme derinlikleri; K7 = K9 = K10 (2.8 mm)
7. Polimerizasyon büzülmesi; K7 (%2.4) > K9 = K10 (%1.9)
8. Su emilimi değerleri; K7 (31.4 µg/mm³) > K10 (25.1 µg/mm³) > K9 (20.8 µg/mm³)
9. Suda çözünürlük değerleri; K7 = K9 (0 µg/mm³) < K10 (2.3 µg/mm³)
10. Monomer dönüşüm yüzdeleri; K7 (%75) < K10 (%82.2) < K9 (%95)
11. Hücre canlılığı değerleri; K7 (%85) < K9 (%86) < K10 (%89.7)

K7, K9 ve K10 kompozitlerinin özellikleri kıyaslandığında; SiO₂/Silan ve Si/Zr/Silan destekleyici faz sistemlerinin birlikte kullanıldığı K10 kompozitinde basma dayanımı ve hücre canlılığı değerlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Malzemenin ağız içerisinde özellikle çiğneme etkilerine maruz kalması ve daha az toksik etki göstermiş olması sebebiyle, K10 sistemi antimikrobiyal ve rejeneratif kompozit üretiminde tercih edilmiştir.

k. K10 (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan), K16 (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-BHA/Silan), K17 (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-Al-Sr-OF), K18 (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-Al-Sr-Si-OF) ve K19 (SiO₂/Silan-Si/Zr/Silan-BHA/Silan-Al/Sr/Si/OF) kompozitlerinin mekanik, kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerinin karşılaştırılması;

1. Basma dayanımı; K16 (217.2 MPa) < K19 (223.7 MPa) < K17 (231.8 MPa) < K18 (234.6 MPa) < K10 (276.6 MPa)
2. Açısal eğme dayanımı; K16 (54.7 MPa) < K10 (57.9 MPa) < K19 (58.2 MPa) < K17 (59.5 MPa) < K18 (60.6 MPa)
3. Eğme dayanımı; K19 (85.9 MPa) < K17 (90.5 MPa) < K16 (93.5 MPa) < K18 (105.8 MPa) < K10 (135.2 MPa)
4. Elastisite modülü; K19 (7.9 GPa) < K17 (8.4 GPa) < K16 (8.7 GPa) < K18 (9.8 GPa) < K10 (12.5 GPa)
5. Vickers sertlikleri; K19 (32.7 HV) < K17 (40 HV) < K18 (46.5 HV) < K10 (52.9 HV) < K16 (58 HV)
6. Kütleme derinlikleri; K19 (2.5 mm) < K16 (2.6 mm) < K17 (2.7 mm) = K18 (2.7 mm) < K10 (2.8 mm)
7. Polimerizasyon büzülmesi; K17 (%1.51) < K10 (1.9 mm) < K19 (2.0 mm) < K16 (2.8 mm) = K18 (2.8 mm)
8. Su emilimi değerleri; K18 (24.3 µg/mm³) < K17 (24.8 µg/mm³) < K10 (25.1 µg/mm³) < K16 (26.3 µg/mm³) < K19 (29 µg/mm³)
9. Suda çözünürlük değerleri; K10 (2.3 µg/mm³) < K18 (4.8 µg/mm³) < K17 (5.5 µg/mm³) < K16 (6.1 µg/mm³) < K19 (6.4 µg/mm³)

10. Monomer dönüşüm yüzdeleri; K17 (%71.4) < K10 (%82.2) < K18 (%83.3) < K16 (%85.5) < K19 (88.4 µg/mm³)

11. Hücre canlılığı değerleri; K10 (%89.7) < K18 (%90.4) < K17 (%91.5) < K19 (%94.4) < K16 (%94.7)

12. İnhibiyon zonu; K10 (0 mm) < K17 (0.01 mm) < K18 (0.45 mm) < K16 (0.73 mm) < K19 (2.15 mm)

İlgili sonuçlar karşılaştırıldığında; BHA, Al-Sr-OF ve Al-Sr-Si-OF ilavesinin kompozit malzemelerin basma dayanımı, açılmal eğme dayanımı, eğme dayanımı ve elastisite modülünü düşürerek mekanik özellikleri zayıflattığı gözlenmiştir. Buna karşın Vickers sertliği BHA ilavesi ile artarken, Al-Sr-OF ve Al-Sr-Si-OF ilavesi ile düşmüştür. Vickers sertliği değerinin yüksek olması, BHA kullanılan kompozit yapıların bitim ve polisaj işlemlerinde avantaj sağlayabileceğini düşündürmektedir. Benzer şekilde BHA, Al-Sr-OF ve Al-Sr-Si-OF ilavesi, kompozit malzemenin kütleme derinliği değerini düşürmüştür. Örneklerin polimerizasyon büzülmesi göz önüne alındığında sergiledikleri davranışlar farklılık göstermektedir. Yapıda Al-Sr-OF kullanımı ile kompozitin polimerizasyon büzülmesi değeri azalırken, Al-Sr-Si-OF ve BHA kullanımı polimerizasyon büzülmesi değerini arttırmıştır. Restoratif malzemelerin su emilimi değerleri incelendiğinde Al-Sr-OF ve Al-Sr-Si-OF gibi florür ajanlarının kullanımı ile su emilim değeri artarken, BHA ilavesi ile su emilimi değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Suda çözünürlük değerleri beklendiği üzere florür ajanları ve BHA ilavesi ile artmıştır. Al-Sr-OF kullanılan K17 kompozitine kıyasla, Al-Sr-Si-OF kullanılan K18 kompozitinde gözlenen daha düşük çözünürlük değerinin, yapıda yer alan Si-O gruplarının daha sıkı bağlanmasından ileri geldiği düşünülmektedir. Bu durum K18 kompozitinde gözlenen daha yüksek monomer dönüşüm yüzdesi ile de desteklenebilmektedir. Kompozitlerin biyouyumluluk özellikleri karşılaştırıldığında BHA ilavesinin hücre canlılığı değerlerini yüksek oranda arttırdığı gözlenmiştir. Benzer şekilde Al-Sr-OF ve Al-Sr-Si-OF ilavesi ile de kompozitlerin biyouyumluluk değerleri geliştirilebilmiştir. Örneklerin antimikrobiyolojik etkileri göz önüne alındığında; Al-Sr-OF kullanılan K17 kompozitine kıyasla, Al-Sr-Si-OF kullanılan K18 kompozitinde gözlenen inhibisyon

zonunun daha geniş olduğu belirlenmiştir. Öte yandan yapıda BHA kullanımı ile gözlenen inhibisyon zonunun genişlemesi, BHA'nın bakterisidal etkisinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.

Özetle; BHA ve flor içeren destekleyici faz sistemleri ilavesi mekanik dayanımı belli oranda düşürmüş, buna karşın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri, yüksek oranda geliştirilebilmiştir. Bu durum klinik açıdan oldukça yüksek bir değer taşımaktadır.

- E. Mevcut çalışmada üretilen restoratif dolgu materyallerinin ticari eşdeğerleri ile karşılaştırılması:
- a. Si/Zr/Silan içeren K9 kompozitinin ticari eşdeğeri olan Filtek Z250'ye oranla basma dayanımı ve Vickers sertliği değerinin daha düşük olduğu, buna karşın açılma eğme dayanımı, eğme dayanımı ve elastisite modülü gibi mekanik değerlerin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri göz önüne alındığında K9 kompozitinin kürlenme derinliği, monomer dönüşüm yüzdesi, polimerizasyon büzülmesi, su emilimi ve suda çözünürlük değerlerinin Filtek Z250'ye oranla K9 kompozitinde oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde biyolojik özellikleri incelendiğinde ise K9 kompozitinin Filtek Z250'ye oranla daha iyi özellikler sergilediği gözlenmiştir.
 - b. Mevcut çalışmada ikincil çürük oluşumunu engellemek ve rejeneratif etki sağlamak üzere geliştirilen K16, K17, K18 ve K19 kompozitleri, ticari eşdeğerleri olan TPH Spectrum, Arabesk, Filtek LS, Tetric Evoceram, Ceram X ve Heliomolar ile kıyaslandığında; basma dayanımı ve Vickers sertliği açısından eşdeğer oranda veya ihmal edilebilecek düzeyde zayıf özellikler sergilemişlerdir. Buna karşın mevcut çalışmada üretilen kompozitlerin açılma eğme dayanımı, eğme dayanımı ve elastisite modülü değerlerinin, ticari kompozitlere kıyasla daha üstün olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde mevcut çalışmada üretilen kompozitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ticari kompozitlere eş değer özellikler sergilemişlerdir.
 - c. Mevcut çalışmada üretilen kompozitlerin ticari ürünlere kıyasla en önemli avantajı, bakterisidal ve sitotoksik etkilerinde ortaya çıkmaktadır. Modifiye edilmiş agar disk diffüzyon yöntemi ile yapılan çalışmada, ticari ürünler arasında

en üstün antimikrobiyal etkiye sahip Tetric Evoceram, ilgili yöntemde herhangi bir inhibisyon zonuna sahip değilken, mevcut çalışmada üretilen ürünler 0.01 ile 2.15 mm arasında değişen inhibisyon zonu sergilemişlerdir. Benzer şekilde ticari ürünlerin hücre canlılığı değerleri %72 ile %93 arasında değişirken, mevcut çalışmada üretilen restoratif malzemelerin hücre canlılığı değerleri %85 ile %94 arasında değişim göstermektedir.

Sonuç olarak mevcut tez çalışması kapsamında; BHA gibi biyouyumluluğu yüksek seramikler ile birlikte Al-Sr-OF ve Al-Sr-Si-OF gibi florür ajanlarının kullanımı ile yeterli mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip, klinik açıdan hekimlerin ve hastaların beklentisini karşılayabilecek restoratif dolgu malzemelerinin üretiminin mümkün olabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Bu kapsamda devam edecek çalışmalar, ticarileşebilme potansiyeli olan deneysel restoratif kompozit ürünlerinin (K7, K9, K10, K16, K17, K18, K19) degradasyon profili ile çekilmiş dişler üzerindeki klinik özellikleri belirlenecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Yamamoto, H. Iwami, Y. Unezaki, T. Tomii, Y. ve Tuchitani, Y., (2000). "Fluoride Uptake Around Cavity Walls; Two-Dimensional Mapping by Electron Probe Microanalysis (EPMA-WDX) Method", *Aim and Scope*, 25: 104-112.
- [2] Hashmi, B. Mammoto, T. ve Ingber, D.E., (2015). Chapter 2 - Developmentally Inspired Regenerative Organ Engineering: Tooth as a Model, A.V.S.S. Ramalingam, ed. *Stem Cell Biology and Tissue Engineering in Dental Sciences*. Boston: Academic Press, 17-24.
- [3] Habelitz, S. Marshall, S.J. Marshall, G.W., Jr. ve Balooch, M., (2001). "Mechanical properties of human dental enamel on the nanometre scale", *Archives of Oral Biology*, 46: 173-183.
- [4] Kjaer, I., (2014). "Mechanism of Human Tooth Eruption: Review Article Including a New Theory for Future Studies on the Eruption Process", *Scientifica*, 2014: 13.
- [5] Matalová, E. Lungová, V. ve Sharpe, P., (2015). Chapter 26 - Development of Tooth and Associated Structures, A.V.S.S. Ramalingam, ed. *Stem Cell Biology and Tissue Engineering in Dental Sciences*. Boston: Academic Press, 335-346.
- [6] Fleischmannova, J. Matalova, E. Sharpe, P.T. Misek, I. ve Radlanski, R.J., (2010). "Formation of the tooth-bone interface", *J Dent Res*, 89: 108-115.
- [7] Peters, H. ve Balling, R., (1999). "Teeth: where and how to make them", *Trends in Genetics*, 15: 59-65.
- [8] Luukko, K. ve Kettunen, P., (2014). "Coordination of tooth morphogenesis and neuronal development through tissue interactions: Lessons from mouse models", *Experimental Cell Research*, 325: 72-77.
- [9] Jeong, J. Li, X. McEvelly, R.J. Rosenfeld, M.G. Lufkin, T. ve Rubenstein, J.L.R., (2008). "Dlx genes pattern mammalian jaw primordium by regulating both lower jaw-specific and upper jaw-specific genetic programs", *Development*, 135: 2905-2916.
- [10] Thesleff, I., (2015). Chapter 22 - Molecular Genetics of Tooth Development, S.A. Moody, ed. *Principles of Developmental Genetics (Second Edition)*. Oxford: Academic Press, 393-405.

- [11] Ishida, K. Murofushi, M. Nakao, K. Morita, R. Ogawa, M. ve Tsuji, T., (2011). "The regulation of tooth morphogenesis is associated with epithelial cell proliferation and the expression of Sonic hedgehog through epithelial–mesenchymal interactions", *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 405: 455-461.
- [12] Zalzal, S.F. Smith, C.E. ve Nanci, A., (2008). "Ameloblastin and amelogenin share a common secretory pathway and are co-secreted during enamel formation", *Matrix Biology*, 27: 352-359.
- [13] Yildirim, S., (2013). *Tooth Development*, ed. Dental Pulp Stem Cells. Springer New York, 5-16.
- [14] Sloomweg, P.J., (2007). *Tooth Formation*, ed. Dental Pathology. Springer Berlin Heidelberg, 1-4.
- [15] Keller, L.V. Kökten, T. Kuchler-Bopp, S. ve Lesot, H., (2015). Chapter 28 - Tooth Organ Engineering, A.V.S.S. Ramalingam, ed. *Stem Cell Biology and Tissue Engineering in Dental Sciences*. Boston: Academic Press, 359-368.
- [16] Rufini, A. Barlattani, A. Docimo, R. Velletri, T. Niklison-Chirou, M.V. Agostini, M. ve Melino, G., (2011). "p63 in tooth development", *Biochemical Pharmacology*, 82: 1256-1261.
- [17] Lungová, V. Radlanski, R.J. Tucker, A.S. Renz, H. Míšek, I. ve Matalová, E., (2011). "Tooth-bone morphogenesis during postnatal stages of mouse first molar development", *Journal of Anatomy*, 218: 699-716.
- [18] Yamashiro, T., (2012). "Heparan sulfate modification in dentinogenesis", *Journal of Oral Biosciences*, 54: 184-187.
- [19] Niño-Barrera, J.L. Gutiérrez, M.L. ve Garzón-Alvarado, D.A., (2013). "A theoretical model of dentinogenesis: Dentin and dentinal tubule formation", *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 112: 219-227.
- [20] Arana-Chavez, V.E. ve Massa, L.F., (2004). "Odontoblasts: the cells forming and maintaining dentine", *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 36: 1367-1373.
- [21] Cao, Y. Mei, M.L. Li, Q.-L. Lo, E.C.M. ve Chu, C.H., (2014). "Enamel prism-like tissue regeneration using enamel matrix derivative", *Journal of Dentistry*, 42: 1535-1542.
- [22] Gestrelus, S. ve Lyngstadaas, P., (2011). Enamel matrix protein composition for treatment of systemic inflammatory response, edgeds.: Google Patents.
- [23] Zeichner-David, M., (2001). "Is there more to enamel matrix proteins than biomineralization?", *Matrix Biology*, 20: 307-316.
- [24] Fukae, M., (2009). "Enamel Formation —Biochemical Aspect—", *Journal of Oral Biosciences*, 51: 46-60.
- [25] Chen, H. ve Liu, Y., (2014). Chapter 2 - Teeth, J.Z. Shen ve Kosmač, T., ed. *Advanced Ceramics for Dentistry*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 5-21.

- [26] Ida-Yonemochi, H. Satokata, I. Ohshima, H. Sato, T. Yokoyama, M. Yamada, Y. ve Saku, T., (2011). "Morphogenetic roles of perlecan in the tooth enamel organ: An analysis of overexpression using transgenic mice", *Matrix Biology*, 30: 379-388.
- [27] Villarreal-Ramírez, E. Moreno, A. Mas-Oliva, J. Chávez-Pacheco, J.L. Narayanan, A.S. Gil-Chavarría, I. Zeichner-David, M. ve Arzate, H., (2009). "Characterization of recombinant human cementum protein 1 (hrCEMP1): Primary role in biomineralization", *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 384: 49-54.
- [28] Bai, Y. Bai, Y. Matsuzaka, K. Hashimoto, S. Fukuyama, T. Wu, L. Miwa, T. Liu, X. Wang, X. ve Inoue, T., (2011). "Cementum- and periodontal ligament-like tissue formation by dental follicle cell sheets co-cultured with Hertwig's epithelial root sheath cells", *Bone*, 48: 1417-1426.
- [29] Handa, K. Saito, M. Yamauchi, M. Kiyono, T. Sato, S. Teranaka, T. ve Sampath Narayanan, A., (2002). "Cementum matrix formation in vivo by cultured dental follicle cells", *Bone*, 31: 606-611.
- [30] Kumar, V. Abbas, A.K. Fausto, N. ve Aster, J.C., (2014). *Robbins and cotran pathologic basis of disease, Professional Edition: Expert Consult-Online: Elsevier Health Sciences.*
- [31] Sa, Y. Liang, S. Ma, X. Lu, S. Wang, Z. Jiang, T. ve Wang, Y., (2014). "Compositional, structural and mechanical comparisons of normal enamel and hypomaturational enamel", *Acta Biomaterialia*, 10: 5169-5177.
- [32] Nanci, A., (2007). *Ten Cate's Oral Histology - Pageburst on VitalSource: Development, Structure, and Function: Elsevier Health Sciences.*
- [33] Song, X.-F. Jin, C.-X. ve Yin, L., (2015). "Quantitative assessment of the enamel machinability in tooth preparation with dental diamond burs", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 41: 1-12.
- [34] Yilmaz, E.D. Bechtle, S. Özcoban, H. Kieser, J.A. Swain, M.V. ve Schneider, G.A., (2014). "Micromechanical characterization of prismless enamel in the tuatara, *Sphenodon punctatus*", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 39: 210-217.
- [35] An, B. Wang, R. Arola, D. ve Zhang, D., (2015). "Damage mechanisms in uniaxial compression of single enamel rods", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 42: 1-9.
- [36] Zaytsev, D. Ivashov, A. ve Panfilov, P., (2015). "Anisotropy of the mechanical properties of human dentin under shear testing", *Materials Letters*, 138: 219-221.
- [37] Sloan, A.J., (2015). Chapter 29 - Biology of the Dentin-Pulp Complex, A.V.S.S. Ramalingam, ed. *Stem Cell Biology and Tissue Engineering in Dental Sciences.* Boston: Academic Press, 371-378.
- [38] Katz, J.L., (1971). "Hard tissue as a composite material—I. Bounds on the elastic behavior", *Journal of Biomechanics*, 4: 455-473.

- [39] Ryou, H. Romberg, E. Pashley, D.H. Tay, F.R. ve Arola, D., (2015). "Importance of age on the dynamic mechanical behavior of intertubular and peritubular dentin", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 42: 229-242.
- [40] Linde, A., (1989). "Dentin matrix proteins: Composition and possible functions in calcification", *The Anatomical Record*, 224: 154-166.
- [41] Cobb, D. Reinhardt, J. ve Vargas, M., (1997). "Effect of HEMA-containing dentin desensitizers on shear bond strength of a resin cement", *American journal of dentistry*, 10: 62-65.
- [42] Bleicher, F. Richard, B. Thivichon-Prince, B. Farges, J.-C. ve Carrouel, F., (2015). Chapter 30 - Odontoblasts and Dentin Formation, A.V.S.S. Ramalingam, ed. *Stem Cell Biology and Tissue Engineering in Dental Sciences*. Boston: Academic Press, 379-395.
- [43] Cherian, G., (2011). "Harvesting cementum from root surface: A new paradigm in the study of cementum and the cemento-dentinal junction", *Journal of Academy of Advanced Dental Research*, 2.
- [44] Diekwisch, T.G., (2001). "The developmental biology of cementum", *Int J Dev Biol*, 45: 695-706.
- [45] Jang, A.T. Lin, J.D. Choi, R.M. Choi, E.M. Seto, M.L. Ryder, M.I. Gansky, S.A. Curtis, D.A. ve Ho, S.P., (2014). "Adaptive properties of human cementum and cementum dentin junction with age", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 39: 184-196.
- [46] Zhang, Y.-R. Du, W. Zhou, X.-D. ve Yu, H.-Y., (2014). "Review of research on the mechanical properties of the human tooth", *In J Oral Sci*, 6: 61-69.
- [47] Jeng, Y.-R. Lin, T.-T. Hsu, H.-M. Chang, H.-J. ve Shieh, D.-B., (2011). "Human enamel rod presents anisotropic nanotribological properties", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 4: 515-522.
- [48] He, L.-H. Yin, Z.-H. Jansen van Vuuren, L. Carter, E.A. ve Liang, X.-W., (2013). "A natural functionally graded biocomposite coating – Human enamel", *Acta Biomaterialia*, 9: 6330-6337.
- [49] Cheng, Z.-j. Wang, X.-m. Ge, J. Yan, J.-x. Ji, N. Tian, L.I. ve Cui, F.-z., (2010). "The mechanical anisotropy on a longitudinal section of human enamel studied by nanoindentation", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 21: 1811-1816.
- [50] He, B. Huang, S. Jing, J. ve Hao, Y., "Measurement of hydroxyapatite density and Knoop hardness in sound human enamel and a correlational analysis between them", *Archives of Oral Biology*, 55: 134-141.
- [51] Park, S. Wang, D. Zhang, D. Romberg, E. ve Arola, D., (2008). "Mechanical properties of human enamel as a function of age and location in the tooth", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19: 2317-2324.
- [52] He, L.H. ve Swain, M.V., (2007). "Influence of environment on the mechanical behaviour of mature human enamel", *Biomaterials*, 28: 4512-4520.

- [53] Xu, H.H.K. Smith, D.T. Jahanmir, S. Romberg, E. Kelly, J.R. Thompson, V.P. ve Rekow, E.D., (1998). "Indentation Damage and Mechanical Properties of Human Enamel and Dentin", *J Dent Res*, 77: 472-480.
- [54] Meredith, N. Sherriff, M. Setchell, D.J. ve Swanson, S.A.V., (1996). "Measurement of the microhardness and young's modulus of human enamel and dentine using an indentation technique", *Archives of Oral Biology*, 41: 539-545.
- [55] Willems, G. Celis, J.P. Lambrechts, P. Braem, M. ve Vanherle, G., (1993). "Hardness and young's modulus determined by nanoindentation technique of filler particles of dental restorative materials compared with human enamel", *J Biomed Mater Res*, 27: 747-755.
- [56] Zheng, Q. Xu, H. Song, F. Zhang, L. Zhou, X. Shao, Y. ve Huang, D., (2013). "Spatial distribution of the human enamel fracture toughness with aging", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 26: 148-154.
- [57] He, L.H. ve Swain, M.V., (2008). "Understanding the mechanical behaviour of human enamel from its structural and compositional characteristics", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 1: 18-29.
- [58] Ang, S.F. Scholz, T. Klocke, A. ve Schneider, G.A., (2009). "Determination of the elastic/plastic transition of human enamel by nanoindentation", *Dental Materials*, 25: 1403-1410.
- [59] He, L.H. Fujisawa, N. ve Swain, M.V., (2006). "Elastic modulus and stress–strain response of human enamel by nano-indentation", *Biomaterials*, 27: 4388-4398.
- [60] Cuy, J.L. Mann, A.B. Livi, K.J. Teaford, M.F. ve Weihs, T.P., (2002). "Nanoindentation mapping of the mechanical properties of human molar tooth enamel", *Archives of Oral Biology*, 47: 281-291.
- [61] Featherstone, J.D.B. ten Cate, J.M. Shariati, M. ve Arends, J., (1983). "Comparison of Artificial Caries-Like Lesions by Quantitative Microradiography and Microhardness Profiles", *Caries Research*, 17: 385-391.
- [62] Kodaka, T. Debari, K. Yamada, M. ve Kuroiwa, M., (1992). "Correlation between Microhardness and Mineral Content in Sound Human Enamel (Short Communication)", *Caries Research*, 26: 139-141.
- [63] Buchalla, W. Imfeld, T. Attin, T. Swain, M.V. ve Schmidlin, P.R., (2008). "Relationship between Nanohardness and Mineral Content of Artificial Carious Enamel Lesions", *Caries Research*, 42: 157-163.
- [64] He, B. Huang, S. Jing, J. ve Hao, Y., (2010). "Measurement of hydroxyapatite density and Knoop hardness in sound human enamel and a correlational analysis between them", *Archives of Oral Biology*, 55: 134-141.
- [65] Gutiérrez-Salazar, M.d.P. ve Reyes-Gasga, J., (2003). "Microhardness and chemical composition of human tooth", *Materials Research*, 6: 367-373.
- [66] Braly, A. Darnell, L.A. Mann, A.B. Teaford, M.F. ve Weihs, T.P., (2007). "The effect of prism orientation on the indentation testing of human molar enamel", *Archives of Oral Biology*, 52: 856-860.

- [67] Mahoney, E. Holt, A. Swain, M. ve Kilpatrick, N., (2009). "The hardness and modulus of elasticity of primary molar teeth:an ultra-micro-indentation study", *Journal of Dentistry*, 28: 589-594.
- [68] Fong, H. White, S.N. Paine, M.L. Luo, W. Snead, M.L. ve Sarikaya, M., (2003). "Enamel Structure Properties Controlled by Engineered Proteins in Transgenic Mice", *Journal of Bone and Mineral Research*, 18: 2052-2059.
- [69] Xie, Z.H. Mahoney, E.K. Kilpatrick, N.M. Swain, M.V. ve Hoffman, M., (2007). "On the structure–property relationship of sound and hypomineralized enamel", *Acta Biomaterialia*, 3: 865-872.
- [70] Ivancik, J. Majd, H. Bajaj, D. Romberg, E. ve Arola, D., (2012). "Contributions of aging to the fatigue crack growth resistance of human dentin", *Acta Biomaterialia*, 8: 2737-2746.
- [71] Nazari, A. Bajaj, D. Zhang, D. Romberg, E. ve Arola, D., (2009). "Aging and the reduction in fracture toughness of human dentin", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2: 550-559.
- [72] Zhang, D. Mao, S. Lu, C. Romberg, E. ve Arola, D., (2009). "Dehydration and the dynamic dimensional changes within dentin and enamel", *Dental Materials*, 25: 937-945.
- [73] Bajaj, D. Sundaram, N. Nazari, A. ve Arola, D., (2006). "Age, dehydration and fatigue crack growth in dentin", *Biomaterials*, 27: 2507-2517.
- [74] Cohen, S.R. Apter, N. Jesse, S. Kalinin, S. Barlam, D. Peretz, A.I. Ziskind, D. ve Wagner, H.D., (2008). "AFM Investigation of Mechanical Properties of Dentin", *Israel Journal of Chemistry*, 48: 65-72.
- [75] Wang, R.Z. ve Weiner, S., (1997). "Strain–structure relations in human teeth using Moiré fringes", *Journal of Biomechanics*, 31: 135-141.
- [76] Angker, L. Nockolds, C. Swain, M.V. ve Kilpatrick, N., (2003). "Correlating the mechanical properties to the mineral content of carious dentine—a comparative study using an ultra-micro indentation system (UMIS) and SEM-BSE signals", *Archives of Oral Biology*, 49: 369-378.
- [77] Balooch, G. Marshall, G.W. Marshall, S.J. Warren, O.L. Asif, S.A.S. ve Balooch, M., (2001). "Evaluation of a new modulus mapping technique to investigate microstructural features of human teeth", *Journal of Biomechanics*, 37: 1223-1232.
- [78] Ziskind, D. Hasday, M. Cohen, S.R. ve Wagner, H.D., (2011). "Young's modulus of peritubular and intertubular human dentin by nano-indentation tests", *Journal of Structural Biology*, 174: 23-30.
- [79] Kinney, J.H. Nalla, R.K. Pople, J.A. Breunig, T.M. ve Ritchie, R.O., (2005). "Age-related transparent root dentin: mineral concentration, crystallite size, and mechanical properties", *Biomaterials*, 26: 3363-3376.
- [80] Guidoni, G. Denkmayr, J. Schöberl, T. ve Jäger, I., (2006). "Nanoindentation in teeth: influence of experimental conditions on local mechanical properties", *Philosophical Magazine*, 86: 5705-5714.

- [81] Kinney, J.H. Gladden, J.R. Marshall, G.W. Marshall, S.J. So, J.H. ve Maynard, J.D., (2004). "Resonant ultrasound spectroscopy measurements of the elastic constants of human dentin", *Journal of Biomechanics*, 37: 437-441.
- [82] Bertassoni, L.E. ve Swain, M.V., (2012). "Influence of hydration on nanoindentation induced energy expenditure of dentin", *Journal of Biomechanics*, 45: 1679-1683.
- [83] Ryou, H. Romberg, E. Pashley, D.H. Tay, F.R. ve Arola, D., (2012). "Nanoscope dynamic mechanical properties of intertubular and peritubular dentin", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 7: 3-16.
- [84] Padmanabhan, S.K. Balakrishnan, A. Chu, M.-C. Kim, T.N. ve Cho, S.J., (2010). "Micro-indentation fracture behavior of human enamel", *Dental Materials*, 26: 100-104.
- [85] Zhang, D. Nazari, A. Soappman, M. Bajaj, D. ve Arola, D., (2007). "Methods for Examining the Fatigue and Fracture Behavior of Hard Tissues", *Experimental Mechanics*, 47: 325-336.
- [86] Bajaj, D. ve Arola, D.D., (2009). "On the R-curve behavior of human tooth enamel", *Biomaterials*, 30: 4037-4046.
- [87] Bajaj, D. ve Arola, D., (2009). "Role of prism decussation on fatigue crack growth and fracture of human enamel", *Acta Biomaterialia*, 5: 3045-3056.
- [88] Nalla, R.K. Kinney, J.H. ve Ritchie, R.O., (2003). "Effect of orientation on the in vitro fracture toughness of dentin: the role of toughening mechanisms", *Biomaterials*, 24: 3955-3968.
- [89] Wang, R., (2005). "Anisotropic fracture in bovine root and coronal dentin", *Dental Materials*, 21: 429-436.
- [90] Arola, D. Reid, J. Cox, M.E. Bajaj, D. Sundaram, N. ve Romberg, E., (2007). "Transition behavior in fatigue of human dentin: Structure and anisotropy", *Biomaterials*, 28: 3867-3875.
- [91] Alkarimi, H.A. Watt, R.G. Pikhart, H. Jawadi, A.H. Sheiham, A. ve Tsakos, G., (2012). "Impact of treating dental caries on schoolchildren's anthropometric, dental, satisfaction and appetite outcomes: a randomized controlled trial", *BMC Public Health*, 12: 706.
- [92] Deyhle, H. Bunk, O. ve Müller, B., (2011). "Nanostructure of healthy and caries-affected human teeth", *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 7: 694-701.
- [93] Lamont, R.J. ve Eglund, P.G., (2015). Chapter 52 - Dental Caries, Y.-W.T.S.L.P. Schwartzman, ed. *Molecular Medical Microbiology (Second Edition)*. Boston: Academic Press, 945-955.
- [94] Bjørndal, L. Reit, C. Bruun, G. Markvart, M. Kjældgaard, M. Näsman, P. Thordrup, M. Dige, I. Nyvad, B. Fransson, H. Lager, A. Ericson, D. Petersson, K. Olsson, J. Santimano, E.M. Wennström, A. Winkel, P. ve Gluud, C., (2010). "Treatment of deep caries lesions in adults: randomized clinical trials

- comparing stepwise vs. direct complete excavation, and direct pulp capping vs. partial pulpotomy", *European Journal of Oral Sciences*, 118: 290-297.
- [95] Tomczyk, J. Szostek, K. Komarnitki, I. Mańkowska-Pliszka, H. ve Zalewska, M., (2013). "Dental caries and chemical analyses in reconstruction of diet, health and hygienic behaviour in the Middle Euphrates valley (Syria)", *Archives of Oral Biology*, 58: 740-751.
- [96] Cunha-Cruz, J. Scott, J. Rothen, M. Mancl, L. Lawhorn, T. Brossel, K. ve Berg, J., (2013). "Salivary characteristics and dental caries: Evidence from general dental practices", *The Journal of the American Dental Association*, 144: e31-e40.
- [97] Çelik, E.U. Yazkan, A.G.D.B. ve Katırcı, G., (2011). "Başlangıç Çürük Lezyonlarının Tedavisi", *Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*, 2011.
- [98] Ömürlü, H. Eligüzeloğlu, E. Üçtaşlı, M.B. ve Özcan, S., (2007). "Kök çürükleri ve tedavileri", *Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*, 17: 32-38.
- [99] Castellarin, P. Stevenson, K. Biasotto, M. Yuan, A. Woo, S.-B. ve Treister, N.S., (2012). "Extensive Dental Caries in Patients with Oral Chronic Graft-versus-Host Disease", *Biology of Blood and Marrow Transplantation*, 18: 1573-1579.
- [100] Smallridge, J. ve Faculty of Dental Surgery, R.C.o.S., (2000). "UK National Clinical Guidelines in Paediatric Dentistry. Management of the stained fissure in the first permanent molar", *Int J Paediatr Dent*, 10: 79-83.
- [101] Smallridge, J., (2010). "UK National Clinical Guidelines in Paediatric Dentistry: Use of fissure sealants including management of the stained fissure in first permanent molars", *Int J Paediatr Dent*.
- [102] RJ., S., (1977). *A textbook of preventive dentistry*. S.R. Caldwell RC, ed. Philadelphia: W.B. Saunders C, 325-336.
- [103] Anusavice, K.J. Shen, C. ve Rawls, H.R., (2014). *Phillips' Science of Dental Materials: Elsevier Health Sciences*.
- [104] Khan, A.S. Azam, M.T. Khan, M. Mian, S.A. ve Rehman, I.U., (2015). "An update on glass fiber dental restorative composites: A systematic review", *Materials Science and Engineering: C*, 47: 26-39.
- [105] Tomaszewska, I.M. Kearns, J.O. Ilie, N. ve Fleming, G.J.P., "Bulk fill restoratives: To cap or not to cap – That is the question?", *Journal of Dentistry*.
- [106] Mota, E.G. ve Subramani, K., (2012). Chapter 4 - Nanotechnology in Operative Dentistry: A Perspective Approach of History, Mechanical Behavior, and Clinical Application, K. Subramani ve Ahmed, W., ed. *Emerging Nanotechnologies in Dentistry*. Boston: William Andrew Publishing, 49-69.
- [107] Bayne, S.C., (2013). "Beginnings of the dental composite revolution. 1963", *J Am Dent Assoc*, 144 Spec No: 42s-46s.
- [108] Peutzfeldt, A., (1997). "Resin composites in dentistry: the monomer systems", *European Journal of Oral Sciences*, 105: 97-116.

- [109] Bowen, R. Paffenbarger, G. ve Mullineaux, A., (1968). "A laboratory and clinical comparison of silicate cements and a direct-filling resin: a progress report", *The Journal of prosthetic dentistry*, 20: 426-437.
- [110] Bowen, R., (1970). "Crystalline dimethacrylate monomers", *J Dent Res*, 49: 810-815.
- [111] Bowman, C.N. ve Cramer, N.B., (2013). *Novel Resin Systems for Dental Restorative Materials and Methods Using Same*, edgeds.: Google Patents.
- [112] Patel, M. Braden, M. ve Davy, K., (1987). "Polymerization shrinkage of methacrylate esters", *Biomaterials*, 8: 53-56.
- [113] Meyer, J.M. Cattani-Lorente, M.A. ve Dupuis, V., (1998). "Compomers: between glass-ionomer cements and composites", *Biomaterials*, 19: 529-539.
- [114] Moszner, N. Gianasmidis, A. Klapdohr, S. Fischer, U.K. ve Rheinberger, V., (2008). "Sol-gel materials: 2. Light-curing dental composites based on ormocers of cross-linking alkoxy silane methacrylates and further nano-components", *Dental Materials*, 24: 851-856.
- [115] Weinmann, W. Thalacker, C. ve Guggenberger, R., (2005). "Siloranes in dental composites", *Dental Materials*, 21: 68-74.
- [116] Imazato, S. ve McCabe, J., (1994). "Influence of incorporation of antibacterial monomer on curing behavior of a dental composite", *J Dent Res*, 73: 1641-1645.
- [117] Farrugia, C. ve Camilleri, J., "Antimicrobial properties of conventional restorative filling materials and advances in antimicrobial properties of composite resins and glass ionomer cements—A literature review", *Dental Materials*.
- [118] Terry, D.A., (2004). "Direct applications of a nanocomposite resin system: Part 1--The evolution of contemporary composite materials", *Practical procedures & aesthetic dentistry : PPAD*, 16: 417-422.
- [119] Rueggeberg, F.A., (2002). "From vulcanite to vinyl, a history of resins in restorative dentistry", *The Journal of prosthetic dentistry*, 87: 364-379.
- [120] Dart, E.C. ve Nemcek, J., (1978). *Photopolymerizable composition*, edgeds.: Google Patents.
- [121] Rueggeberg, F.A. Caughman, W.F. ve Curtis, J.W., Jr., (1994). "Effect of light intensity and exposure duration on cure of resin composite", *Oper Dent*, 19: 26-32.
- [122] Powell, G.L. ve Blankenau, R.J., (2000). "Laser curing of dental materials", *Dental Clinics of North America*, 44: 923-930.
- [123] Rueggeberg, F.A. Ergle, J.W. ve Mettenburg, D.J., (2000). "Polymerization depths of contemporary light-curing units using microhardness", *J Esthet Dent*, 12: 340-349.
- [124] Rueggeberg, F.A. ve Caughman, W.F., (1993). "The influence of light exposure on polymerization of dual-cure resin cements", *Oper Dent*, 18: 48-55.

- [125] Darr, A.H. ve Jacobsen, P.H., (1995). "Conversion of dual cure luting cements", *J Oral Rehabil*, 22: 43-47.
- [126] Caughman, W.F. Chan, D.C. ve Rueggeberg, F.A., (2001). "Curing potential of dual-polymerizable resin cements in simulated clinical situations", *J Prosthet Dent*, 86: 101-106.
- [127] McLean, J.W., (1994). "Evolution of glass-ionomer cements: a personal view", *J Esthet Dent*, 6: 195-206.
- [128] Martim, G.C. Detomini, T.R. Schuquel, I.T.A. Radovanovic, E. Pfeifer, C.S. ve Giroto, E.M., (2014). "A urethane-based multimethacrylate mixture and its use in dental composites with combined high-performance properties", *Dental Materials*, 30: 155-163.
- [129] Liu, F. Wang, R. Shi, Y. Jiang, X. Sun, B. ve Zhu, M., (2013). "Novel Ag nanocrystals based dental resin composites with enhanced mechanical and antibacterial properties", *Progress in Natural Science: Materials International*, 23: 573-578.
- [130] He, J. Söderling, E. Lassila, L.V.J. ve Vallittu, P.K., (2014). "Synthesis of antibacterial and radio-opaque dimethacrylate monomers and their potential application in dental resin", *Dental Materials*, 30: 968-976.
- [131] Liu, F. Jiang, X. Zhang, Q. ve Zhu, M., (2014). "Strong and bioactive dental resin composite containing poly(Bis-GMA) grafted hydroxyapatite whiskers and silica nanoparticles", *Composites Science and Technology*, 101: 86-93.
- [132] Wu, J. Weir, M.D. Melo, M.A.S. ve Xu, H.H.K., (2015). "Development of novel self-healing and antibacterial dental composite containing calcium phosphate nanoparticles", *Journal of Dentistry*, 43: 317-326.
- [133] Chen, C. Weir, M.D. Cheng, L. Lin, N.J. Lin-Gibson, S. Chow, L.C. Zhou, X. ve Xu, H.H.K., (2014). "Antibacterial activity and ion release of bonding agent containing amorphous calcium phosphate nanoparticles", *Dental Materials*, 30: 891-901.
- [134] Zhang, K. Cheng, L. Wu, E.J. Weir, M.D. Bai, Y. ve Xu, H.H.K., (2013). "Effect of water-ageing on dentine bond strength and anti-biofilm activity of bonding agent containing new monomer dimethylaminododecyl methacrylate", *Journal of Dentistry*, 41: 504-513.
- [135] Zhou, C. Weir, M.D. Zhang, K. Deng, D. Cheng, L. ve Xu, H.H.K., (2013). "Synthesis of new antibacterial quaternary ammonium monomer for incorporation into CaP nanocomposite", *Dental Materials*, 29: 859-870.
- [136] Jan, Y.-D. Lee, B.-S. Lin, C.-P. ve Tseng, W.-Y., (2014). "Conjugation of diisocyanate side chains to dimethacrylate reduces polymerization shrinkage and increases the hardness of composite resins", *Journal of the Formosan Medical Association*, 113: 242-248.
- [137] Khan, A.S. Aamer, S. Chaudhry, A.A. Wong, F.S.L. ve Rehman, I.U., (2013). "Synthesis and characterizations of a fluoride-releasing dental restorative material", *Materials Science and Engineering: C*, 33: 3458-3464.

- [138] Liu, F. Sun, B. Jiang, X. Aldeyab, S.S. Zhang, Q. ve Zhu, M., (2014). "Mechanical properties of dental resin/composite containing urchin-like hydroxyapatite", *Dental Materials*, 30: 1358-1368.
- [139] Tauböck, T.T. Zehnder, M. Schweizer, T. Stark, W.J. Attin, T. ve Mohn, D., (2014). "Functionalizing a dentin bonding resin to become bioactive", *Dental Materials*, 30: 868-875.
- [140] Tavassoli Hojati, S. Alaghemand, H. Hamze, F. Ahmadian Babaki, F. Rajab-Nia, R. Rezvani, M.B. Kaviani, M. ve Atai, M., (2013). "Antibacterial, physical and mechanical properties of flowable resin composites containing zinc oxide nanoparticles", *Dental Materials*, 29: 495-505.
- [141] Jan, Y.-D. Lee, B.-S. Lin, C.-P. ve Tseng, W.-Y., (2014). "Biocompatibility and cytotoxicity of two novel low-shrinkage dental resin matrices", *Journal of the Formosan Medical Association*, 113: 349-355.
- [142] Mirmohammadi, H., (2014). 27 - Resin-based ceramic matrix composite materials in dentistry, I.M. Low, ed. *Advances in Ceramic Matrix Composites*. Woodhead Publishing, 656-677.
- [143] Ferracane, J.L., (2011). "Resin composite—State of the art", *Dental Materials*, 27: 29-38.
- [144] Bayne, S.C. Heymann, H.O. ve Swift, E.J., Jr., (1994). "Update on dental composite restorations", *J Am Dent Assoc*, 125: 687-701.
- [145] Ilie, N. ve Hickel, R., (2009). "Investigations on mechanical behaviour of dental composites", *Clinical Oral Investigations*, 13: 427-438.
- [146] Ernst, C.P. Brandenbusch, M. Meyer, G. Canbek, K. Gottschalk, F. ve Willershausen, B., (2006). "Two-year clinical performance of a nanofiller vs a fine-particle hybrid resin composite", *Clinical Oral Investigations*, 10: 119-125.
- [147] Krämer, N. Reinelt, C. Richter, G. Petschelt, A. ve Frankenberger, R., (2009). "Nanohybrid vs. fine hybrid composite in Class II cavities: Clinical results and margin analysis after four years", *Dental Materials*, 25: 750-759.
- [148] Saçak, M., (2002). *Polimer kimyası: Gazi Kitabevi*.
- [149] Krifka, S. Spagnuolo, G. Schmalz, G. ve Schweikl, H., (2013). "A review of adaptive mechanisms in cell responses towards oxidative stress caused by dental resin monomers", *Biomaterials*, 34: 4555-4563.
- [150] Moszner, N. ve Salz, U., (2001). "New developments of polymeric dental composites", *Progress in Polymer Science*, 26: 535-576.
- [151] García, A.H. Lozano, M.A.M. Vila, J.C. Escribano, A.B. ve Galve, P.F., (2006). "Composite resins. A review of the materials and clinical indications", *Med Oral Patol Oral Cir Bucal*, 11: E215-220.
- [152] Fink, J.K., (2013). Chapter 19 - Acrylic Dental Fillers, J.K. Fink, ed. *Reactive Polymers Fundamentals and Applications (Second Edition)*. Oxford: William Andrew Publishing, 453-474.

- [153] Cramer, N.B. Stansbury, J.W. ve Bowman, C.N., (2011). "Recent Advances and Developments in Composite Dental Restorative Materials", *J Dent Res*, 90: 402-416.
- [154] Khatri, C.A. Stansbury, J.W. Schultheisz, C.R. ve Antonucci, J.M., (2003). "Synthesis, characterization and evaluation of urethane derivatives of Bis-GMA", *Dental Materials*, 19: 584-588.
- [155] Jia, W., (2003). Dental restorative composition, dental restoration, and a method of use thereof, edgeds.: Google Patents.
- [156] Chappelow, C. Power, M. Bowles, C. Miller, R. Pinzino, C. ve Eick, J., (2000). "Novel priming and crosslinking systems for use with isocyanatomethacrylate dental adhesives", *Dental Materials*, 16: 396-405.
- [157] Ritter, H. Draheim, G. Moszner, N. Salz, U. ve Rheinberger, V., (1997). Dental material based on liquid crystalline monomers, edgeds.: Google Patents.
- [158] Klee, J.E. Frey, H. Holter, D. ve Mulhaupt, R., (2002). Liquid crystalline (meth)acrylate compounds, composition and method, edgeds.: Google Patents.
- [159] Xie, D. Chung, I.-D. Wu, W. Lemons, J. Puckett, A. ve Mays, J., (2004). "An amino acid-modified and non-HEMA containing glass-ionomer cement", *Biomaterials*, 25: 1825-1830.
- [160] Moszner, N. Pavlinec, J. Lamparth, I. Zeuner, F. ve Angermann, J., (2006). "Monomers for Adhesive Polymers, 6", *Macromolecular Rapid Communications*, 27: 1115-1120.
- [161] Schmid, A., (2003). Epoxy compounds for use in dental medicine and/or dentistry, edgeds.: Google Patents.
- [162] Oxman, J.D. ve Jacobs, D.W., (1998). Ternary photoinitiator system for curing of epoxy/polyol resin compositions, edgeds.: Google Patents.
- [163] Stansbury, J. ve Antonucci, J., (1992). "Evaluation of methylene lactone monomers in dental resins", *Dental Materials*, 8: 270-273.
- [164] Bailey, W.J., (1983). Polycyclic ring-opened polymers, edgeds.: Google Patents.
- [165] Stansbury, J. ve Bailey, W., (1990). Evaluation of spiro orthocarbonate monomers capable of polymerization with expansion as ingredients in dental composite materials, ed. *Progress in biomedical polymers*. Springer, 133-139.
- [166] Chappelow, C.C. Pinzino, C.S. ve Eick, J.D., (2003). Spiroorthocarbonates containing epoxy groups, edgeds.: Google Patents.
- [167] Eliades, G. Kakaboura, A. ve Palaghias, G., (1998). "Acid–base reaction and fluoride release profiles in visible light-cured polyacid-modified composite restoratives (compomers)", *Dental Materials*, 14: 57-63.
- [168] Ruse, N.D., (1999). "What is a" compomer"?", *Journal (Canadian Dental Association)*, 65: 500-504.
- [169] Nicholson, J.W., (2007). "Polyacid-modified composite resins ("compomers") and their use in clinical dentistry", *Dental Materials*, 23: 615-622.

- [170] Cavalcante, L.M. Schneider, L.F.J. Silikas, N. ve Watts, D.C., (2011). "Surface integrity of solvent-challenged ormocer-matrix composite", *Dental Materials*, 27: 173-179.
- [171] Cavalcante, L.M. Schneider, L.F.J. Hammad, M. Watts, D.C. ve Silikas, N., (2012). "Degradation resistance of ormocer- and dimethacrylate-based matrices with different filler contents", *Journal of Dentistry*, 40: 86-90.
- [172] Pick, B. Pelka, M. Belli, R. Braga, R.R. ve Lohbauer, U., (2011). "Tailoring of physical properties in highly filled experimental nanohybrid resin composites", *Dental Materials*, 27: 664-669.
- [173] van Dijken, J.W.V. ve Pallesen, U., (2011). "Four-year clinical evaluation of Class II nano-hybrid resin composite restorations bonded with a one-step self-etch and a two-step etch-and-rinse adhesive", *Journal of Dentistry*, 39: 16-25.
- [174] Fong, H. Dickens, S.H. ve Flaim, G.M., (2005). "Evaluation of dental restorative composites containing polyhedral oligomeric silsesquioxane methacrylate", *Dental Materials*, 21: 520-529.
- [175] Hiraoka, T. ve Asakawa, K., (2002). High speed response, durability; semiconductors, light emitting diodes, solar batteries, field effect transistors, edgeds.: Google Patents.
- [176] Cannon, M., (2006). "Resin-Based Composites", *Encyclopedia of Medical Devices and Instrumentation*.
- [177] Lien, W. ve Vandewalle, K.S., (2010). "Physical properties of a new silorane-based restorative system", *Dental Materials*, 26: 337-344.
- [178] Ferracane, J.L. ve Palin, W.M., (2013). 10 - Effects of particulate filler systems on the properties and performance of dental polymer composites, P. Vallittu, ed. *Non-Metallic Biomaterials for Tooth Repair and Replacement*. Woodhead Publishing, 294-335.
- [179] Zandinejad, A.A. Atai, M. ve Pahlevan, A., (2006). "The effect of ceramic and porous fillers on the mechanical properties of experimental dental composites", *Dental Materials*, 22: 382-387.
- [180] Yin, R. Suh, B.I. Sharp, L. ve Tiba, A., (2004). Low shrinkage dental composite, edgeds.: Google Patents.
- [181] Geurtsen, W. Leyhausen, G. ve Garcia-Godoy, F., (1999). "Effect of storage media on the fluoride release and surface microhardness of four polyacid-modified composite resins ("compomers")", *Dental Materials*, 15: 196-201.
- [182] Papagiannoulis, L. Kakaboura, A. ve Eliades, G., (2002). "In vivo vs in vitro anticariogenic behavior of glass-ionomer and resin composite restorative materials", *Dental Materials*, 18: 561-569.
- [183] Kawashita, M. Tsuneyama, S. Miyaji, F. Kokubo, T. Kozuka, H. ve Yamamoto, K., (2000). "Antibacterial silver-containing silica glass prepared by sol-gel method", *Biomaterials*, 21: 393-398.
- [184] Budd, K.D. Thalacker, J.P. Mitra, S.B. Kolb, B.U. ve Kangas, L.S., (2006). Acid-reactive dental fillers, compositions, and methods, edgeds.: Google Patents.

- [185] Eckhardt, G. Mikulla, M. Peez, R.F. Bissinger, P. ve Gottschalk-Gaudig, G., (2009). Dental compositions containing a surface-modified filler, ed^eds.: Google Patents.
- [186] Budd, K.D. Thalacker, J.P. Mitra, S.B. Kolb, B.U. ve Kangas, L.S., (2005). Acid-reactive dental fillers, compositions, and methods, edgeds.: Google Patents.
- [187] Angeletakis, C. ve Nguyen, M.D.S., (2003). Dental composition containing discrete nanoparticles, edgeds.: Google Patents.
- [188] Kangas, L.S. Bui, H.T. Thalacker, J.P. Kolb, B.U. Oxman, J.D. ve Rolf, J.C., (2007). Dental compositions containing nanofillers and related methods, edgeds.: Google Patents.
- [189] Kolb, B.U. Bui, H.T. Thalacker, J.P. Kangas, L.S. Oxman, J.D. Budd, K.D. Rolf, J.C. ve Mitra, S.B., Dental compositions containing nanozirconia fillers, edgeds.: Google Patents.
- [190] Heimann, R.B., (2010). *Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applications*: Wiley.
- [191] Luo, J. Seghi, R. ve Lannutti, J., (1997). "Effect of silane coupling agents on the wear resistance of polymer-nanoporous silica gel dental composites", *Materials Science and Engineering: C*, 5: 15-22.
- [192] Miao, X. Zhu, M. Li, Y. Zhang, Q. ve Wang, H., (2012). "Synthesis of dental resins using diatomite and nano-sized SiO₂ and TiO₂", *Progress in Natural Science: Materials International*, 22: 94-99.
- [193] Plueddemann, E.P., (1982). *Silane Coupling Agents*, Springer Science & Business Media: Springer.
- [194] Kango, S. Kalia, S. Celli, A. Njuguna, J. Habibi, Y. ve Kumar, R., (2013). "Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review", *Progress in Polymer Science*, 38: 1232-1261.
- [195] Zhang, H.-p. Lu, X. Leng, Y. Fang, L. Qu, S. Feng, B. Weng, J. ve Wang, J., (2009). "Molecular dynamics simulations on the interaction between polymers and hydroxyapatite with and without coupling agents", *Acta Biomaterialia*, 5: 1169-1181.
- [196] Lung, C.Y.K. ve Matinlinna, J.P., (2012). "Aspects of silane coupling agents and surface conditioning in dentistry: An overview", *Dental Materials*, 28: 467-477.
- [197] Moszner, N. Angermann, J. ve Klapdohr, S., (2009). Dental materials with surface-functionalized fillers, edgeds.: Google Patents.
- [198] Skrtic, D. Antonucci, J.M. Eanes, E.D. ve Eidelman, N., (2004). "Dental composites based on hybrid and surface-modified amorphous calcium phosphates", *Biomaterials*, 25: 1141-1150.
- [199] Zhao, J. Milanova, M. Warmoeskerken, M.M.C.G. ve Dutschk, V., (2012). "Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agents", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 413: 273-279.

- [200] Ibaragi, K. Kazama, H. ve Oguri, M., (2004). Dental catalyst for chemical polymerization and use thereof, edgeds.: Google Patents.
- [201] Soglowek, W. ve O'Connell, K., (2005). Polymerizable dental compositions, edgeds.: Google Patents.
- [202] Eckhardt, G. Luchterhandt, T. ve Klettke, T., (2003). Storage stability and an adequately long processing period; saline initiator is iodonium compound which, when activated by free radicals, decomposes into acid which catalyzes a cationic polymerization ; thus, there are two initiator systems, edgeds.: Google Patents.
- [203] Yamakawa, J. ve Kazama, H., (2005). Dental curable composition, edgeds.: Google Patents.
- [204] Asmussen, E. ve Peutzfeldt, A., (2003). "Strengthening effect of aluminum fluoride added to resin composites based on polyacid-containing polymer", *Dental Materials*, 19: 620-624.
- [205] Burgath, A. Burtscher, P. Salz, U. ve Rheinberger, V., (2003). Thermochromic dental material, edgeds.: Google Patents.
- [206] Bernardo, M. Luis, H. Martin, M.D. Leroux, B.G. Rue, T. Leitão, J. ve DeRouen, T.A., (2007). "Survival and reasons for failure of amalgam versus composite posterior restorations placed in a randomized clinical trial", *The Journal of the American Dental Association*, 138: 775-783.
- [207] Okulus, Z. Buchwald, T. Szybowicz, M. ve Voelkel, A., (2014). "Study of a new resin-based composites containing hydroxyapatite filler using Raman and infrared spectroscopy", *Materials Chemistry and Physics*, 145: 304-312.
- [208] Best, S. Porter, A. Thian, E. ve Huang, J., (2008). "Bioceramics: past, present and for the future", *Journal of the European Ceramic Society*, 28: 1319-1327.
- [209] Mese, A. Burrow, M.F. ve Tyas, M.J., (2008). "Sorption and solubility of luting cements in different solutions", *Dental materials journal*, 27: 702-709.
- [210] Heymann, H.O. Swift, E.J. ve Ritter, A.V., (2014). *Sturdevant's Art & Science of Operative Dentistry*: Elsevier Health Sciences.
- [211] Roulet, J.-F., (1997). "Benefits and disadvantages of tooth-coloured alternatives to amalgam", *Journal of Dentistry*, 25: 459-473.
- [212] Braga, R.R. Ballester, R.Y. ve Ferracane, J.L., (2005). "Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: A systematic review", *Dental Materials*, 21: 962-970.
- [213] Giachetti, L. Scaminaci Russo, D. Bambi, C. ve Grandini, R., (2006). "A review of polymerization shrinkage stress: current techniques for posterior direct resin restorations", *J Contemp Dent Pract*, 7: 79-88.
- [214] Davidson, C.L. ve Feilzer, A.J., (1997). "Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives", *Journal of Dentistry*, 25: 435-440.

- [215] Karthick K., S.K., Geetha Priya PR., Shankar S., (2011). "Polymerization shrinkage of composites –A Review", *The Journal of Indian Academy of Dental Specialists*, 2: 32-36.
- [216] Ekici, A., (2010). Kompozit restorasyonlarda başarısızlık nedenleri, eds. *Diş Hastalıkları ve Tedavisi Anabilim Dalı. Ege Üniversitesi*, 49.
- [217] Malhotra, N. Kundabala, M. ve Shashirashmi, A., (2010). "Strategies to overcome polymerization shrinkage--materials and techniques. A review", *Dent Update*, 37: 115-118, 120-112, 124-115.
- [218] Lim, B.S. Ferracane, J.L. Sakaguchi, R.L. ve Condon, J.R., (2002). "Reduction of polymerization contraction stress for dental composites by two-step light-activation", *Dent Mater*, 18: 436-444.
- [219] Sarrett, D.C., (2005). "Clinical challenges and the relevance of materials testing for posterior composite restorations", *Dental Materials*, 21: 9-20.
- [220] Schneider, L.F.J. Cavalcante, L.M. ve Silikas, N., (2010). "Shrinkage Stresses Generated during Resin-Composite Applications: A Review", *Journal of Dental Biomechanics*, 2010: 131630.
- [221] Bagis, Y.H. Baltacioglu, I.H. ve Kahyaogullari, S., (2009). "Comparing Microleakage and the Layering Methods of Silorane-based Resin Composite in Wide Class II MOD Cavities", *Oper Dent*, 34: 578-585.
- [222] Kidd, E.A. ve Beighton, D., (1996). "Prediction of secondary caries around tooth-colored restorations: a clinical and microbiological study", *J Dent Res*, 75: 1942-1946.
- [223] Kidd, E.A.M., (1976). "Microleakage : a review", *Journal of Dentistry*, 4: 199-206.
- [224] Yamazaki, P.C.V. Bedran-Russo, A.K.B. Pereira, P.N.R. ve Jr, E.J.S., (2006). "Microleakage Evaluation of a New Low-shrinkage Composite Restorative Material", *Oper Dent*, 31: 670-676.
- [225] Tuna, S.H. Keyf, F. Gumus, H.O. ve Uzun, C., (2008). "The Evaluation of Water Sorption/Solubility on Various Acrylic Resins", *European Journal of Dentistry*, 2: 191-197.
- [226] Sideridou, I. Achilias, D.S. Spyroudi, C. ve Karabela, M., (2004). "Water sorption characteristics of light-cured dental resins and composites based on Bis-EMA/PCDMA", *Biomaterials*, 25: 367-376.
- [227] Biradar, B. Biradar, S. ve MS, A., (2012). "Evaluation of the Effect of Water on Three Different Light Cured Composite Restorative Materials Stored in Water: An In Vitro Study", *International Journal of Dentistry*, 2012: 5.
- [228] Sarac, D. Sarac, Y.S. Kulunk, S. Ural, C. ve Kulunk, T., (2006). "The effect of polishing techniques on the surface roughness and color change of composite resins", *The Journal of prosthetic dentistry*, 96: 33-40.
- [229] Janus, J. Fauxpoint, G. Arntz, Y. Pelletier, H. ve Etienne, O., (2010). "Surface roughness and morphology of three nanocomposites after two different

- polishing treatments by a multitechnique approach", *Dental Materials*, 26: 416-425.
- [230] Reis, A.F. Giannini, M. Lovadino, J.R. ve Ambrosano, G.M., (2003). "Effects of various finishing systems on the surface roughness and staining susceptibility of packable composite resins", *Dental Materials*, 19: 12-18.
- [231] Heintze, S.D. Forjanic, M. ve Rousson, V., (2006). "Surface roughness and gloss of dental materials as a function of force and polishing time in vitro", *Dental Materials*, 22: 146-165.
- [232] Lee, Y.K. Lim, B.S. ve Kim, C.W., (2002). "Effect of surface conditions on the color of dental resin composites", *J Biomed Mater Res*, 63: 657-663.
- [233] Villalta, P. Lu, H. Okte, Z. Garcia-Godoy, F. ve Powers, J.M., (2006). "Effects of staining and bleaching on color change of dental composite resins", *The Journal of prosthetic dentistry*, 95: 137-142.
- [234] Schulze, K.A. Marshall, S.J. Gansky, S.A. ve Marshall, G.W., (2003). "Color stability and hardness in dental composites after accelerated aging", *Dental Materials*, 19: 612-619.
- [235] Reis, A. Giannini, M. Lovadino, J. ve dos Santos, D.C., (2002). "The effect of six polishing systems on the surface roughness of two packable resin-based composites", *American journal of dentistry*, 15: 193-197.
- [236] Boaro, L.C. Gonçalves, F. Guimarães, T.C. Ferracane, J.L. Pfeifer, C.S. ve Braga, R.R., (2013). "Sorption, solubility, shrinkage and mechanical properties of "low-shrinkage" commercial resin composites", *Dental Materials*, 29: 398-404.
- [237] Ferracane, J. ve Mitchem, J., (2003). "Relationship between composite contraction stress and leakage in Class V cavities", *American journal of dentistry*, 16: 239-243.
- [238] Kopperud, H.M. Johnsen, G.F. Lamolle, S. Kleven, I.S. Wellendorf, H. ve Haugen, H.J., (2013). "Effect of short LED lamp exposure on wear resistance, residual monomer and degree of conversion for Filtek Z250 and Tetric EvoCeram composites", *Dental Materials*, 29: 824-834.
- [239] Cilli, R. Pereira, J.C. ve Prakki, A., (2012). "Properties of dental resins submitted to pH catalysed hydrolysis", *Journal of Dentistry*, 40: 1144-1150.
- [240] Wahab, F.K. Shaini, F.J. ve Morgano, S.M., (2003). "The effect of thermocycling on microleakage of several commercially available composite Class V restorations in vitro", *The Journal of prosthetic dentistry*, 90: 168-174.
- [241] Barakah, H.M. ve Taher, N.M., (2014). "Effect of polishing systems on stain susceptibility and surface roughness of nanocomposite resin material", *The Journal of prosthetic dentistry*, 112: 625-631.
- [242] Boaro, L.C.C. Fróes-Salgado, N.R. Gajewski, V.E.S. Bicalho, A.A. Valdivia, A.D.C.M. Soares, C.J. Júnior, W.G.M. ve Braga, R.R., (2014). "Correlation between polymerization stress and interfacial integrity of composites restorations assessed by different in vitro tests", *Dental Materials*, 30: 984-992.

- [243] Ilie, N. ve Hickel, R., (2011). "Investigations on a methacrylate-based flowable composite based on the SDR™ technology", *Dental Materials*, 27: 348-355.
- [244] Ilie, N. Hickel, R. Valceanu, A. ve Huth, K., (2012). "Fracture toughness of dental restorative materials", *Clinical Oral Investigations*, 16: 489-498.
- [245] Hahnel, S. Schultz, S. Trempler, C. Ach, B. Handel, G. ve Rosentritt, M., (2011). "Two-body wear of dental restorative materials", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 4: 237-244.
- [246] Poggio, C. Lombardini, M. Gaviati, S. ve Chiesa, M., (2012). "Evaluation of Vickers hardness and depth of cure of six composite resins photo-activated with different polymerization modes", *Journal of Conservative Dentistry : JCD*, 15: 237-241.
- [247] Guggenberger, R. Weinmann, W. Kappler, O. Fundingsland, J. ve Thalacker, C., (2007). "Historical evolution of volumetric polymerization shrinkage of restorative composites", *J Dent Res*, 86: 403.
- [248] Martin, N. Jedynakiewicz, N.M. ve Fisher, A.C., (2003). "Hygroscopic expansion and solubility of composite restoratives", *Dental Materials*, 19: 77-86.
- [249] Moraes, R.R. Gonçalves, L.S. Lancellotti, A.C. Consani, S. Correr-Sobrinho, L. ve Sinhorette, M.A., (2009). "Nanohybrid Resin Composites: Nanofiller Loaded Materials or Traditional Microhybrid Resins?", *Oper Dent*, 34: 551-557.
- [250] Haenel, T. Hausnerová, B. Steinhaus, J. Price, R.B.T. Sullivan, B. ve Moeginger, B., (2015). "Effect of the irradiance distribution from light curing units on the local micro-hardness of the surface of dental resins", *Dental Materials*, 31: 93-104.
- [251] Lohbauer, U. Pelka, M. Belli, R. Schmitt, J. Mocker, E. Jandt, K.D. ve Müller, F.A., (2010). "Degree of Conversion of Luting Resins Around Ceramic Inlays in Natural Deep Cavities: A Micro-Raman Spectroscopy Analysis", *Oper Dent*, 35: 579-586.
- [252] Marovic, D. Panduric, V. Tarle, Z. Ristic, M. Sariri, K. Demoli, N. Klaric, E. Jankovic, B. ve Prskalo, K., (2013). "Degree of conversion and microhardness of dental composite resin materials", *Journal of Molecular Structure*, 1044: 299-302.
- [253] Susila Anand, V. ve Balasubramanian, V., (2014). "Effect of resin chemistry on depth of cure and cytotoxicity of dental resin composites", *Materials Science and Engineering: B*, 181: 33-38.
- [254] Available at: <http://moderndentistry.com.au/fissure-sealants.php>. Accessed.
- [255] Cüneyt Tas, A., (2000). "Synthesis of biomimetic Ca-hydroxyapatite powders at 37°C in synthetic body fluids", *Biomaterials*, 21: 1429-1438.
- [256] Heshmatpour, F. ve Aghakhanpour, R.B., (2011). "Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia powder by simple sol-gel method with glucose and fructose as organic additives", *Powder Technology*, 205: 193-200.

- [257] Bangi, U.K.H. Park, C.-S. Baek, S. ve Park, H.-H., (2013). "Sol-gel synthesis of high surface area nanostructured zirconia powder by surface chemical modification", *Powder Technology*, 239: 314-318.
- [258] Bengisu, M., (2006). *Seramik bilimi ve mühendisliği: Nobel*.
- [259] Sabacky, B.J. ve Spitler, T.M., (2006). Process for making nano-sized stabilized zirconia, edgeds.: Google Patents.
- [260] Niederberger, M. ve Pinna, N., (2009). *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application: Springer*.
- [261] Tahmasebpour, M. Babaluo, A.A. ve Aghjeh, M.K.R., (2008). "Synthesis of zirconia nanopowders from various zirconium salts via polyacrylamide gel method", *Journal of the European Ceramic Society*, 28: 773-778.
- [262] Heshmatpour, F. ve Aghakhanpour, R.B., (2012). "Synthesis and characterization of superfine pure tetragonal nanocrystalline sulfated zirconia powder by a non-alkoxide sol-gel route", *Advanced Powder Technology*, 23: 80-87.
- [263] Davar, F. Hassankhani, A. ve Loghman-Estarki, M.R., (2013). "Controllable synthesis of metastable tetragonal zirconia nanocrystals using citric acid assisted sol-gel method", *Ceramics International*, 39: 2933-2941.
- [264] Zhang, Z. Liu, J. Wang, F. Kong, J. ve Wang, X., (2011). "Fabrication of bulk macroporous zirconia by combining sol-gel with calcination processes", *Ceramics International*, 37: 2549-2553.
- [265] Craig, B.D., (2014). Fillers and composite materials with zirconia and silica nanoparticles, edgeds.: Google Patents.
- [266] Natile, M.M. Galenda, A. Glisenti, A. Mascotto, S. ve Gross, S., (2009). "Silica-zirconia mixed oxide samples by an hybrid materials based innovative preparation procedure: Influence of preparation procedure and composition on active sites", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355: 481-487.
- [267] Rodríguez Avendaño, R.G. De Los Reyes, J.A. Viveros, T. ve Montoya De La Fuente, J.A., (2009). "Synthesis and characterization of mesoporous materials: Silica-zirconia and silica-titania", *Catalysis Today*, 148: 12-18.
- [268] Wang, S. Guo, J. Huang, X. ve Li, B., (1995). "Morphological evolution of ZrO₂-SiO₂ composite gel and stability of tetragonal ZrO₂", *Materials Letters*, 25: 151-155.
- [269] Mittal, K.L., (2009). *Silanes and Other Coupling Agents: CRC Press*.
- [270] Kang, J.-S. Yu, C. ve Zhang, F.-A., (2009). "Effect of silane modified SiO₂ particles on poly (MMA-HEMA) soap-free emulsion polymerization", *Iran Polym J*, 18: 927-935.
- [271] Karabela, M.M. ve Sideridou, I.D., (2008). "Effect of the structure of silane coupling agent on sorption characteristics of solvents by dental resin-nanocomposites", *Dental Materials*, 24: 1631-1639.

- [272] Tamas, C. Moldovan, M. Prejmerean, C. Colceriu, A. Furtos, G. Vezsenyi, L. Prodan, D. Grecu, R. ve Simon, V., (2005). "Structure and properties of inorganic fillers for dental composites", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7: 2849.
- [273] Mostafa, N.Y., (2005). "Characterization, thermal stability and sintering of hydroxyapatite powders prepared by different routes", *Materials Chemistry and Physics*, 94: 333-341.
- [274] Sadat-Shojai, M. Atai, M. Nodehi, A. ve Khanlar, L.N., (2010). "Hydroxyapatite nanorods as novel fillers for improving the properties of dental adhesives: Synthesis and application", *Dental Materials*, 26: 471-482.
- [275] Chen, L. Yu, Q. Wang, Y. ve Li, H., (2011). "BisGMA/TEGDMA dental composite containing high aspect-ratio hydroxyapatite nanofibers", *Dental Materials*, 27: 1187-1195.
- [276] Shanthi, P.M.S. Ashok, M. Balasubramanian, T. ve Uthirakumar, A., (2009). "Synthesis and characterization of nano spherical hydroxyapatite for drug delivery and tissue engineering": *International Society for Optics and Photonics*.
- [277] Swihart, T. Barreca, D. Adomaitis, R. ve Wörhoff, K., (2009). *EuroCVD 17/CVD 17: ECS Transactions: Volume 25: Electrochemical Society*.
- [278] Lai, Y.-S. Su, Y.H. ve Lin, M.I., (2014). "Photochemical water splitting performance of fluorescein, rhodamine B, and chlorophyll-Cu supported on ZrO₂ nanoparticles layer anode", *Dyes and Pigments*, 103: 76-81.
- [279] Spengler, D.J., (2012). *Evolution of the Oxide Microstructure and Oxide Growth Induced Residual Strains During Waterside Corrosion of Zirconium Alloys*, ed[^]eds.: The Pennsylvania State University.
- [280] Ma, S.S.K. Maeda, K. ve Domen, K., (2012). "Modification of TaON with ZrO₂ to improve photocatalytic hydrogen evolution activity under visible light: influence of preparation conditions on activity", *Catalysis Science & Technology*, 2: 818-823.
- [281] Villa-Sánchez, G. Mendoza-Anaya, D. Mondragón-Galicia, G. Pérez-Hernández, R. Olea-Mejía, O. ve González-Martínez, P.R., (2014). "Thermoluminescence response induced by UV radiation in Eu-doped zirconia nanopowders", *Radiation Physics and Chemistry*, 97: 118-125.
- [282] Akhiani, H. Hunt, A. Cui, X. Moewes, A. ve Szpunar, J., (2015). "The electronic structure of zirconium in hydrided and oxidized states", *Journal of Alloys and Compounds*, 622: 463-470.
- [283] Sheng, J. Rane, G. Welzel, U. ve Mittemeijer, E.J., (2011). "The lattice parameter of nanocrystalline Ni as function of crystallite size", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 43: 1155-1161.
- [284] Nesamani, I.F.P. Prabha, V.L. Paul, A. ve Nirmal, D., (2014). "Synthesis and Dielectric Studies of Monoclinic Nanosized Zirconia", *Advances in Condensed Matter Physics*, 2014: 7.

- [285] Kaya, G., (2013). "Production and characterization of self-colored dental zirconia blocks", *Ceramics International*, 39: 511-517.
- [286] Zhao, Y. Li, W. Zhang, M. ve Tao, K., (2002). "A comparison of surface acidic features between tetragonal and monoclinic nanostructured zirconia", *Catalysis Communications*, 3: 239-245.
- [287] Hu, M. Guo, S. Tomimatsu, T. Ikuhara, Y. ve Kagawa, Y., (2006). "TEM study on microstructure of thermally grown oxide in EB-PVD thermal barrier coatings", *Surface and Coatings Technology*, 200: 6130-6136.
- [288] Kim, M. ve Laine, R.M., (2010). "Pressureless Sintering t-zirconia@ δ -Al₂O₃ (54 mol%) Core-Shell Nanopowders at 1120° C Provides Dense t-Zirconia-Toughened α -Al₂O₃ Nanocomposites", *Journal of the American Ceramic Society*, 93: 709-715.
- [289] D'Souza, L. Suchopar, A. Zhu, K. Balyozova, D. Devadas, M. ve Richards, R.M., (2006). "Preparation of thermally stable high surface area mesoporous tetragonal ZrO₂ and Pt/ZrO₂: An active hydrogenation catalyst", *Microporous and Mesoporous Materials*, 88: 22-30.
- [290] Ping Jiang, S. Zhang, J.-P. ve Föger, K., (2003). "Chemical interactions between 3 mol% yttria-zirconia and Sr-doped lanthanum manganite", *Journal of the European Ceramic Society*, 23: 1865-1873.
- [291] Igawa, N. ve Ishii, Y., (2001). "Crystal structure of metastable tetragonal zirconia up to 1473 K", *Journal of the American Ceramic Society*, 84: 1169-1171.
- [292] Kosmambetova, G.R. Strizhak, P.E. Moroz, É.M. Konstantinova, T.E. Gural'skii, A.V. Kol'ko, V.P. Gritsenko, V.I. Danilenko, I.A. ve Gorban, O.A., (2007). "Influence of the conditions of manufacture of nanomeric zirconium dioxide, stabilized with yttrium oxide, on its catalytic properties in the oxidation of CO", *Theoretical and Experimental Chemistry*, 43: 102-107.
- [293] Ghatee, M. Shariat, M. ve Irvine, J., "Investigation of Electrical Properties of 3YSZ/8YSZ Composite Electrolytes".
- [294] Gibson, I.R. ve Irvine, J.T.S., (2001). "Qualitative X-ray Diffraction Analysis of Metastable Tetragonal (t') Zirconia", *Journal of the American Ceramic Society*, 84: 615-618.
- [295] Devi, R.R. ve Maji, T.K., (2013). "Interfacial effect of surface modified TiO₂ and SiO₂ nanoparticles reinforcement in the properties of wood polymer clay nanocomposites", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44: 505-514.
- [296] Dai, Y.M. Hsieh, J.H. ve Chen, C.C., (2014). "Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Catalyzed by Waste Silicone Solid Base Catalyst", *Journal of the Chinese Chemical Society*, 61: 803-808.
- [297] Devi, R. ve Maji, T., (2012). "Effect of nano-SiO₂ on properties of wood/polymer/clay nanocomposites", *Wood Science and Technology*, 46: 1151-1168.

- [298] Ferrari, J.L. Lima, K.O. Maia, L.J.Q. Ribeiro, S.J.L. ve Gonçalves, R.R., (2011). "Structural and Spectroscopic Properties of Luminescent Er³⁺-Doped SiO₂-Ta₂O₅ Nanocomposites", *Journal of the American Ceramic Society*, 94: 1230-1237.
- [299] Aquino, F.T. Pereira, R.R. Ferrari, J.L. Ribeiro, S.J.L. Ferrier, A. Goldner, P. ve Gonçalves, R.R., (2014). "Unusual broadening of the NIR luminescence of Er³⁺-doped Nb₂O₅ nanocrystals embedded in silica host: Preparation and their structural and spectroscopic study for photonics applications", *Materials Chemistry and Physics*, 147: 751-760.
- [300] Coccini, T. Barni, S. Vaccarone, R. Mustarelli, P. Manzo, L. ve Roda, E., (2013). "Pulmonary toxicity of instilled cadmium-doped silica nanoparticles during acute and subacute stages in rats", *Histology and histopathology*, 28: 195-209.
- [301] Ko, J.-B. Lee, S. Kim, D. Kim, Y. Li, G. Lee, S. Chang, T.-S. Kim, D. ve Joo, Y., (2006). "Fabrication of SiO₂-ZrO₂ composite fiber mats via electrospinning", *Journal of Porous Materials*, 13: 325-330.
- [302] Sulym, I.Y. Borysenko, M.V. Goncharuk, O.V. Terpilowski, K. Sternik, D. Chibowski, E. ve Gun'ko, V.M., (2011). "Structural and hydrophobic-hydrophilic properties of nanosilica/zirconia alone and with adsorbed PDMS", *Applied Surface Science*, 258: 270-277.
- [303] Meneghetti, F. Wendel, E. Mascotto, S. Smarsly, B.M. Tondello, E. Bertagnolli, H. ve Gross, S., (2010). "Combined use of XAFS, XRD and TEM to unravel the microstructural evolution of nanostructured ZrO₂-SiO₂ binary oxides: from nanometres down to the molecular domain", *CrystEngComm*, 12: 1639-1649.
- [304] Guo, J.Y. Yu, X.C. Xu, X. Chen, J.F. ve Liu, Y.Q., (2013). "Study on the Photocatalytic Degradation of Diesel Pollutants in Seawater by Li⁺-Doped Nano-TiO₂", *Advanced Materials Research*, 785: 459-462.
- [305] Hu, Y. Tsai, H.-L. ve Huang, C.-L., (2003). "Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles", *Journal of the European Ceramic Society*, 23: 691-696.
- [306] Kartsonakis, I.A. Liatsi, P. Danilidis, I. Bouzarelou, D. ve Kordas, G., (2008). "Synthesis, characterization and antibacterial action of hollow titania spheres", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69: 214-221.
- [307] Yin, H. Wada, Y. Kitamura, T. Kambe, S. Murasawa, S. Mori, H. Sakata, T. ve Yanagida, S., (2001). "Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂", *Journal of Materials Chemistry*, 11: 1694-1703.
- [308] Haimi, E. Lipsonen, H. Larismaa, J. Kapulainen, M. Krzak-Ros, J. ve Hannula, S.P., (2011). "Optical and structural properties of nanocrystalline anatase (TiO₂) thin films prepared by non-aqueous sol-gel dip-coating", *Thin Solid Films*, 519: 5882-5886.
- [309] Baek, I.C. Vithal, M. Chang, J.A. Yum, J.-H. Nazeeruddin, M.K. Grätzel, M. Chung, Y.-C. ve Seok, S.I., (2009). "Facile preparation of large aspect ratio

- ellipsoidal anatase TiO₂ nanoparticles and their application to dye-sensitized solar cell", *Electrochemistry Communications*, 11: 909-912.
- [310] Abrahams, S.C. ve Bernstein, J.L., (1971). "Rutile: Normal Probability Plot Analysis and Accurate Measurement of Crystal Structure", *The Journal of Chemical Physics*, 55: 3206-3211.
- [311] Morales, B.A. Novaro, O. López, T. Sánchez, E. ve Gómez, R., (1995). "Effect of hydrolysis catalyst on the Ti deficiency and crystallite size of sol-gel-TiO₂ crystalline phases", *Journal of Materials Research*, 10: 2788-2796.
- [312] Wang, C.-C. ve Ying, J.Y., (1999). "Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals", *Chemistry of Materials*, 11: 3113-3120.
- [313] Spurr, R.A. ve Myers, H., (1957). "Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer", *Analytical Chemistry*, 29: 760-762.
- [314] Wong-Ng, W. McMurdie, H. Hubbard, C. ve Mighell, A., (2001). "JCPDS-ICDD research associateship (cooperative program with NBS/NIST)", *JOURNAL OF RESEARCH-NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY*, 106: 1013-1028.
- [315] Chadwick, R.A. Zweigel, P. Gregersen, U. Kirby, G.A. Holloway, S. ve Johannessen, P.N., (2004). "Geological reservoir characterization of a CO₂ storage site: The Utsira Sand, Sleipner, northern North Sea", *Energy*, 29: 1371-1381.
- [316] Rodriguez, M.A. Liso, M.J. Rubio, F. Rubio, J. ve Oteo, J.L., (1999). "Study of the reaction of γ - methacryloxypropyltrimethoxysilane (γ - MPS) with slate surfaces", *Journal of Materials Science*, 34: 3867-3873.
- [317] Abe, Y. Honda, Y. ve Gunji, T., (1998). "Preparation and properties of silicon-containing polymer hybrids from 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane".
- [318] Innocenzi, P. Brusatin, G. Licocchia, S. Di Vona, M.L. Babonneau, F. ve Alonso, B., (2003). "Controlling the Thermal Polymerization Process of Hybrid Organic-Inorganic Films Synthesized from 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane and 3-Aminopropyltriethoxysilane", *Chemistry of Materials*, 15: 4790-4797.
- [319] Russo, L. Taraballi, F. Lupo, C. Poveda, A. Jiménez-Barbero, J. Sandri, M. Tampieri, A. Nicotra, F. ve Cipolla, L., (2014). "Carbonate hydroxyapatite functionalization: a comparative study towards (bio)molecules fixation", *Interface Focus*, 4: 20130040.
- [320] Williams, R.L. Hadley, M.J. Jiang, P.J. Rowson, N.A. Mendes, P.M. Rappoport, J.Z. ve Grover, L.M., (2013). "Thiol modification of silicon-substituted hydroxyapatite nanocrystals facilitates fluorescent labelling and visualisation of cellular internalisation", *Journal of Materials Chemistry B*, 1: 4370-4378.
- [321] Deb, S. Aiyathurai, L. Roether, J.A. ve Luklinska, Z.B., (2005). "Development of high-viscosity, two-paste bioactive bone cements", *Biomaterials*, 26: 3713-3718.

- [322] Posthumus, W. Magusin, P.C.M.M. Brokken-Zijp, J.C.M. Tinnemans, A.H.A. ve van der Linde, R., (2004). "Surface modification of oxidic nanoparticles using 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane", *Journal of Colloid and Interface Science*, 269: 109-116.
- [323] Zhou, S. Garnweitner, G. Niederberger, M. ve Antonietti, M., (2007). "Dispersion Behavior of Zirconia Nanocrystals and Their Surface Functionalization with Vinyl Group-Containing Ligands", *Langmuir*, 23: 9178-9187.
- [324] Ye, Y. Zeng, X. Li, H. Chen, P. Ye, C. ve Zhao, F., (2010). "Synthesis and Characterization of Nano-silica/Polyacrylate Composite Emulsions by Sol-gel Method and in-situ Emulsion Polymerization", *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 48: 42-46.
- [325] Santos, M.A.F.e. Lôbo, I.P. ve Cruz, R.S.d., (2014). "Synthesis and characterization of novel ZrO₂-SiO₂ mixed oxides", *Materials Research*, 17: 700-707.
- [326] Connor, P.A. Dobson, K.D. ve McQuillan, A.J., (1999). "Infrared Spectroscopy of the TiO₂/Aqueous Solution Interface", *Langmuir*, 15: 2402-2408.
- [327] Quan, Z. Yang, D. Li, C. Yang, P. Cheng, Z. Yang, J. Kong, D. ve Lin, J., (2009). "SrF₂ hierarchical flowerlike structures: Solvothermal synthesis, formation mechanism, and optical properties", *Materials Research Bulletin*, 44: 1009-1016.
- [328] Pastor, R.C. ve Robinson, M., (1978). Generation of CF₄ from Teflon for reactive atmosphere processing and growth of metal fluorides, edgeds.: Google Patents.
- [329] Leitune, V.C.B. Collares, F.M. Trommer, R.M. Andrioli, D.G. Bergmann, C.P. ve Samuel, S.M.W., (2013). "The addition of nanostructured hydroxyapatite to an experimental adhesive resin", *Journal of Dentistry*, 41: 321-327.
- [330] Vasiliev, A.N. Zlotnikov, E. Khinast, J.G. ve Riman, R.E., (2008). "Chemisorption of silane compounds on hydroxyapatites of various morphologies", *Scripta Materialia*, 58: 1039-1042.
- [331] Klimova, T. Rojas, M.L. Castillo, P. Cuevas, R. ve Ramírez, J., (1998). "Characterization of Al₂O₃-ZrO₂ mixed oxide catalytic supports prepared by the sol-gel method", *Microporous and Mesoporous Materials*, 20: 293-306.
- [332] Shalliker, R. Rintoul, L. Douglas, G. ve Russell, S., (1997). "A sol-gel preparation of silica coated zirconia microspheres as chromatographic support materials", *Journal of Materials Science*, 32: 2949-2955.
- [333] Miller, J.M. ve Lakshmi, L.J., (1998). "Spectroscopic characterization of sol-gel-derived mixed oxides", *The Journal of Physical Chemistry B*, 102: 6465-6470.
- [334] Burgio, L. ve Clark, R.J.H., (2001). "Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57: 1491-1521.

- [335] Parker, J. ve Siegel, R., (1990). "Calibration of the Raman spectrum to the oxygen stoichiometry of nanophase TiO₂", Applied Physics Letters, 57: 943-945.
- [336] Raikar, G.N. Ong, J.L. ve Lucas, L.C., (1996). "Hydroxyapatite Characterized by XPS", Surface Science Spectra, 4: 9-13.
- [337] Dupraz, A.M.P. de Wijn, J.R. v.d. Meer, S.A.T. ve de Groot, K., (1996). "Characterization of silane-treated hydroxyapatite powders for use as filler in biodegradable composites", J Biomed Mater Res, 30: 231-238.
- [338] Chang, S.-m. ve Doong, R.-a., (2005). "ZrO₂ thin films with controllable morphology and thickness by spin-coated sol-gel method", Thin Solid Films, 489: 17-22.
- [339] Oubaha, M. Varma, P.C.R. Duffy, B. Gasem, Z.M. ve Hinder, S.J., (2014). "Development of a Novel Hybrid Aluminum-Based Sol-Gel Materials: Application to the Protection of AA2024-T3 Alloys in Alkaline Environment", Advances in Materials Physics and Chemistry, Vol.04No.05: 10.
- [340] Guittet, M.J. Crocombette, J.P. ve Gautier-Soyer, M., (2001). "Bonding and XPS chemical shifts in ZrSiO₄ versus SiO₂ and ZrO₂ : Charge transfer and electrostatic effects", Physical Review B, 63: 125117.
- [341] Bansal, V. Syed, A. Bhargava, S.K. Ahmad, A. ve Sastry, M., (2007). "Zirconia Enrichment in Zircon Sand by Selective Fungus-Mediated Bioleaching of Silica", Langmuir, 23: 4993-4998.
- [342] Zhang, K. Wu, W. Guo, K. Chen, J.F. ve Zhang, P.Y., (2009). "Magnetic polymer enhanced hybrid capsules prepared from a novel Pickering emulsion polymerization and their application in controlled drug release", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 349: 110-116.
- [343] Cui, X. Zhong, S. Yan, J. Wang, C. Zhang, H. ve Wang, H., (2010). "Synthesis and characterization of core-shell SiO₂-fluorinated polyacrylate nanocomposite latex particles containing fluorine in the shell", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 360: 41-46.
- [344] Zorn, G. Migonney, V. ve Castner, D.G., (2014). "Grafting titanium nitride surfaces with sodium styrene sulfonate thin films", Biointerphases, 9: 031001.
- [345] Yao, R. Wu, R. ve Zhai, G., (2015). "Direct grafting poly(methyl methacrylate) from TiO₂ nanoparticles via Cu²⁺-amine redox-initiated radical polymerization: An advantage of monocenter initiation", Polymer Engineering & Science, 55: 735-744.
- [346] Ham, M.J. ve Kim, Y.H., (2008). "Property modulation of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels by incorporation of modified silica", Polymer Engineering & Science, 48: 2439-2445.
- [347] Li, Z.C. ve White, S.N., (1999). "Mechanical properties of dental luting cements", The Journal of prosthetic dentistry, 81: 597-609.
- [348] Ghaffari, T. Hamedirad, F. ve Ezzati, B., (2014). "In Vitro Comparison of Compressive and Tensile Strengths of Acrylic Resins Reinforced by Silver

- Nanoparticles at 2% and 0.2% Concentrations", *Journal of Dental Research, Dental Clinics, Dental Prospects*, 8: 204-209.
- [349] Didem, A. ve Yalcin, G., (2014). "Comparative Mechanical Properties of Bulk-Fill Resins", *Open Journal of Composite Materials*, 2014.
- [350] Goracci, C. Cadenaro, M. Fontanive, L. Giangrosso, G. Juloski, J. Vichi, A. ve Ferrari, M., (2014). "Polymerization efficiency and flexural strength of low-stress restorative composites", *Dental Materials*, 30: 688-694.
- [351] Lu, H. Lee, Y.K. Oguri, M. ve Powers, J.M., (2006). "Properties of a Dental Resin Composite with a Spherical Inorganic Filler", *Oper Dent*, 31: 734-740.
- [352] Flury, S. Hayoz, S. Peutzfeldt, A. Hüsler, J. ve Lussi, A., (2012). "Depth of cure of resin composites: Is the ISO 4049 method suitable for bulk fill materials?", *Dental Materials*, 28: 521-528.
- [353] Lee, K.-R., (2014). "Characteristics of Ethoxylated-BisGMA as Base Resin of Restorative Composite", *International Journal of Material Science*, 4: 119-123.
- [354] Xu, H.H.K. Sun, L. Weir, M.D. Antonucci, J.M. Takagi, S. Chow, L.C. ve Peltz, M., (2006). "Nano DCPA-Whisker Composites with High Strength and Ca and PO₄ Release", *J Dent Res*, 85: 722-727.
- [355] Chiari, M.D.S. Rodrigues, M.C. Xavier, T.A. de Souza, E.M.N. Arana-Chavez, V.E. ve Braga, R.R., (2015). "Mechanical properties and ion release from bioactive restorative composites containing glass fillers and calcium phosphate nano-structured particles", *Dental Materials*, 31: 726-733.
- [356] Wiegand, A. Buchalla, W. ve Attin, T., (2007). "Review on fluoride-releasing restorative materials—Fluoride release and uptake characteristics, antibacterial activity and influence on caries formation", *Dental Materials*, 23: 343-362.
- [357] Beyth, N. Domb, A.J. ve Weiss, E.I., (2007). "An in vitro quantitative antibacterial analysis of amalgam and composite resins", *Journal of Dentistry*, 35: 201-206.
- [358] Gomes, B.P.F.d.A. Pedroso, J.A. Jacinto, R.C. Vianna, M.E. Ferraz, C.C.R. Zaia, A.A. ve Souza-Filho, F.J.d., (2004). "In vitro evaluation of the antimicrobial activity of five root canal sealers", *Brazilian dental journal*, 15: 30-35.
- [359] Franz, A. Spinell, T. Graf, A. Wutzel, H. Liska, R. Watts, D.C. Moritz, A. ve Schedle, A., (2014). "Cytotoxicity of post and core composites as a function of environmental conditions", *Dental Materials*, 30: 1179-1186.
- [360] Salehi, S. Gwinner, F. Mitchell, J.C. Pfeifer, C. ve Ferracane, J.L., (2015). "Cytotoxicity of resin composites containing bioactive glass fillers", *Dental Materials*, 31: 195-203.
- [361] Susila Anand, V. ve Balasubramanian, V., (2014). "Effect of resin chemistry on depth of cure and cytotoxicity of dental resin composites", *Materials Science and Engineering: B*, 181: 33-38.
- [362] Farsalinos, K.E. Romagna, G. Alliffranchini, E. Ripamonti, E. Bocchietto, E. Todeschi, S. Tsiapras, D. Kyrzopoulos, S. ve Voudris, V., (2013). "Comparison

of the Cytotoxic Potential of Cigarette Smoke and Electronic Cigarette Vapour Extract on Cultured Myocardial Cells", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 10: 5146-5162.

SÖZLÜK

| | |
|-------------------------|--|
| Aboral | : Ağız dışında, ağızdan uzakta |
| Absorpsiyon | : Bir maddenin, başka bir maddeyi ya da ışınım veya ses enerjisi emmesi olayı |
| Adhezyon | : Birleşme, yapışma, tutunma |
| Adsorpsiyon | : Bir maddenin kendi yüzeyinde moleküller arasında çekim kuvveti dolayısıyla, gazları, sıvıları veya bir sıvıda çözünmüş maddeleri tutması |
| Alerjik | : Alerjiye yol açan, alerjenik, allerjenik |
| Alveol kemik | : Çene kemiğinin, içinde diş kökü bulunan çukuru kapsayan bölge, diş kemiği |
| Ameloblast | : Dişte mine dokusunun alt katlarında bulunan öncü mine hücresi; genç mine hücresi; adamantoblast |
| Amorf | : Kristal yapıda olmayan, düzensiz ve biçimsiz yapı |
| Anisotropi | : Kimi cisimlerde, fiziksel ve kimyasal özelliğin doğrultuya göre değişmesi durumu |
| Anterior | : Ön |
| Antibakteriyel | : Bakterilerin yaşamasını durduran veya üremesini önleyen kimyasal madde |
| Antimikrobiyal aktivite | : Mikroorganizma tarafından üretilen veya sentetik olarak elde edilen ve mikroorganizmaları öldüren veya gelişmesini baskılayan, gıdalarda istenmeyen ancak herhangi bir nedenle bulunma olasılığı olan bakteri, küf, maya, patojen veya patojen olmayan her türlü mikroorganizmayı ortamdaki yok etmek, çoğalma veya faaliyetlerini önlemek |
| Anyonik | : Negatif elektrikle yüklü iyon |
| Apikal | : Herhangi bir hücre, yapı veya organın üst, uç kısmı |
| Apolar | : Bir molekülde iki atomun (genellikle C) elektron çiftini eşit olarak paylaşması sonucu eşit elektrik yük dağılımına sahip oluşu, pozitif ve negatif yüklü olmamaları, saf kovalent bağlı oluşları |
| Apoptozis | : Canlı ve henüz metabolik olarak etkin bir hücrede sitoplazma ve çekirdekte hızla gelişen bir büzüşme, kromatinin yoğunlaşması, sitoplazmik kabarcıkların |

| | |
|------------------|---|
| | oluşması, çekirdeğin ve sitoplazmanın zarla çevrili parçalara ayrılmasıyla belirgin bir dizi morfolojik değişim, apoptoz, apoptoz, hücre intiharı, nekrobiyoz, tek hücre ölümü, programlı hücre ölümü |
| Aproksimal Yüz | : Birbirine komşu olan dişlerin komşuluk yaptıkları yüzleri |
| Asemptomatik | : Herhangi bir bulgu ve belirti göstermeyen; belirtisiz |
| Asidik | : Bir asidi içerme veya asitli olma durumu |
| Bakterisidal | : Bakterileri öldürücü |
| Basma Dayanımı | : Bir malzemenin dağılmadan dayanabileceği en yüksek basma gerilmesi |
| Bazal lamina | : Epitel tabakanın altında bulunan ve hemen altındaki bağ dokudan epiteli ayıran, çeşitli fibrillerden ve aramaddeden oluşan ince tabaka, bazal membran, bazal zar |
| Bazik | : Baz özelliklerine sahip kimyasal madde |
| Bimaksiler | : Sağ ve sol üst çene kemiği (maxilla) ile ilgili; her iki maksilla'yı tutan |
| Biyoaktif | : Canlı dokuları etkileyen, biyoetkin |
| Biyofilm | : Herhangi bir yüzeye yapışan ve kendi ürettikleri polisakkarit matriks içerisinde üreyen, uzaklaştırılması zor mikroorganizma tabakası |
| Biyomimetik | : Doğayı taklit ederek yapılan insan-yapımı maddelerin, aletlerin, mekanizma ve sistemlerin tümünü ifade eden bir terim |
| Biyouyumluluk | : Malzeme ve vücut sıvılarının kimyasal etkileşimi ve bu etkileşimin fizyolojik sonuçlarının vücuda ne kadar zarar verip vermediğini ifade eden terim |
| Brankial Ark | : Embriyonik gelişimin üçüncü haftasında ortaya çıkan ve yedinci haftada ortadan kalkan çıkıntılar |
| Degradasyon | : Bir bileşiğin kendisini oluşturan daha basit parçalara ayrılması; bozulma |
| Dekalsifikasyon | : Kemikten veya dişlerden kalsiyum tuzları kaybı |
| Demineralizasyon | : Aşırı derecede mineral kaybı; özellikle kemikten mineral (kalsiyum ve kalsiyum tuzları) kaybı |
| Dental | : Dişe ait, dişle ilgili olan |
| Dental Florozis | : Aşırı miktarda flor alımına bağlı olarak dişlerde meydana gelen hastalık |
| Dental Plak | : Diş yüzeyine tutunan gıda artıkları, ölü epitel hücreleri, bakteriyel mikroorganizmaların ince tabaka halinde oluşturduğu yumuşak birikinti; diş pası; diş kiri |
| Deskuamasyon | : Dökülme; deri yüzeyindeki hücrelerin pul pul dökülmesi |
| Destruksiyon | : Harap etme; yok etme |
| Displastik | : Dokuda gelişim bozukluğu; yetersiz veya eksik gelişme; kusurlu gelişme; displazi |
| Dolgu | : Restorasyon için diş boşluğuna yerleştirilen madde |
| Eğme dayanımı | : Prizmatik çubuk ya da miller eksenlerine dik kuvvetlerle yüklenilirse, çubuk ya da mil kesitinde kesme kuvveti ve |

| | |
|---------------------|--|
| | : eğme momenti meydana gelir. Eğme momenti sonucunda çubuk eğilir. Bununla ilgili dayanıma da eğme dayanımı denir. |
| Ekstrasellüler | : Hücre dışı; hücreler dışında |
| Ektomezenşim | : Ektoderm kaynaklı mezenşimal hücreler |
| Elastik deformasyon | : Elastik davranış bölgesindeki deformasyon, yük kaldırıldığında geri kazanılabilen deformasyon |
| Elastik Limit | : Elastik şekil değişiminde gerilim ve gerinim arasında doğrusallığın sona erdiği gerilim değeri |
| Elastisite Modülü | : Malzemenin kuvvet altında elastik şekil değiştirmesinin ölçüsü |
| Elektron Donörü | : Bir oksidasyon-redüksiyon reaksiyonunda elektronları veren madde |
| Enflamasyon | : Enfeksiyona veya harabiyet yapıcı etkene karşı dokunun - kendini savunma amacıyla- gösterdiği reaksiyon; enfeksiyon veya harabiyete karşı, dokuda oluşan ağrı (dolor), şişlik (tumor), kızarıklık (rubor), sıcaklık (calor) ve baz |
| Epitelyal Doku | : Deri ve mukoza yüzeylerini örten hücrelerin oluşturduğu doku; epitel tabakası |
| Etiyoloji | : Nedeni inceleyen bilim dalı |
| Fibroblast | : Sitoplazmik ince uzantılar gösteren, ovoid çekirdeğe sahip, uzun yassı biçimdeki genç bağ dokusu hücresi; genç fibrosit |
| Fiksasyon | : Sabit ve oynamaz hale getirme; tespit etme; özellikle yerinden kaymış veya ayrılmış bir organı ameliyat veya diğer bir yolla eski yerine tespit etme |
| Fissür | : Deri veya mukoza üzerindeki çatlak |
| Frontonazal | : Sinüs frontalis ve burunla ilgili |
| Gen Ekspresyonu | : DNA dizisi olan genlerin, fonksiyonel protein yapılarına dönüşmesi süreci için kullanılan bir terim |
| Gingival | : Dişetleriyle ilgili |
| Glaze | : Yapay dişin üzerine mine görünümü vermek üzere çekilen parlak tabaka; perdah |
| Hibrit | : İki tür arasında yapılan birleştirmeler sonucu elde edilen yapı |
| Hidrofilik | : Suyu emebilen, su emici |
| Hidrofobik | : Suyu emmeyen, suyla birleşmeyen, suya ilgisi zayıf olan |
| Hidroliz | : Bir molekülün kovalent bağlarının su eklenmesiyle parçalanarak, ayrılan kısımların birine hidrojen ve diğerine hidroksil grubunun eklenmesi |
| Higroskopik | : Su emen, suya karşı duyarlı olan, nem çekici |
| Hipersensitivite | : Vücutta yabancı bir antijene maruz kalma durumunda gelişen, uygunsuz veya aşırı bağışıklık yanıtı ve buna bağlı vücudun zedelenmesi durumu, aşırı duyarlılık |
| Hipokalsifiye | : Dişlerde meydana gelen bir tür hastalık |

| | |
|---------------------|--|
| Histiosit | : Gevşek bağ dokusunda bulunan, fagositoz yeteneğine sahip makrofaj; doku makrofaji |
| Histolojik | : Histoloji ile ilgili; histoloji'ye ait |
| Homeobox | : Transkripsiyon faktörleri sınıfında bir DNA-bağlayıcı alt sınıf oluşturan, korunan bir protein dizisi |
| Homeodomen | : Bir homeotik gen proteini ile diğeri arasında bulunan, hemen hemen birbirinin aynı olan dizi |
| <i>In Situ</i> | : Normal yerinde; tabii yerinde |
| <i>In Vitro</i> | : Laboratuvarda tüp içinde; test tüpünde |
| <i>In Vivo</i> | : Canlı içinde; canlı hücrede ya da canlı vücudunda |
| İnfeksiyöz | : Enfeksiyonun neden olduğu, enfeksiyon yapan, enfeksiyöz hastalık oluşturucu, enfeksiyöz |
| İnhibisyon | : Bir işlevin ya da etkinliğin baskılanması; önlenme; durdurulma |
| İnhibisyon zonu | : Disk difüzyon testinde bir antimikrobiyal maddenin etrafında bakteri büyümesinin olmadığı alan |
| İnkramental | : Bir artma veya ilave durumu ile ilgili; büyümü ile ilgili, genişleme ile ilgili |
| İnokülasyon | : Mikrobiyal üremenin başlaması |
| İnorganik | : Yapısında karbon içermeyen bileşik; canlı organizmalarla ilişkisi olmayan; cansız |
| İntrasellüler | : Hücre içi; hücreler içinde |
| İnvazif | : Yayılma gösteren; özellikle komşu dokulara doğru yayılma gösteren |
| İzomerik | : İzomerizm (Bir kimyasal bileşiğin, molekülünde aynı atomdan aynı sayıda içermesine karşın, moleküldeki atomların diziliş şekli bakımından fark gösterdiği birkaç şekle sahip olması hali) ile ilgili |
| İzotropik | : Her tarafı aynı özellikleri gösteren |
| Kalsinasyon | : Bir katının erime sıcaklığının altında ısıtılarak eritmeden faz dönüşümüne veya termal bozunmaya uğratılması |
| Kantitatif | : Niceliğe bağlı olan, miktarla ilgili olan, nicel |
| Kariyojenik | : Çürük oluşmasına sebep olan; çürütücü |
| Kariyojenik Bakteri | : Çürük oluşmasına sebep olan bakteriler |
| Katalizör | : Kimyasal tepkimeyi hızlandıran fakat kendisi değişmeden kalan madde |
| Katyon | : Pozitif yüklü iyon |
| Kayma Gerilimi | : Kesme kuvveti ve/veya burulma momentinin oluşturduğu gerilmeler |
| Kırılma Tokluğu | : Malzemede hatanın varlığında malzemenin kırılmaya gösterdiği direnç |
| Kolajenöz | : Kolajen içeren; Kolajen'den yapıli |
| Kompozit | : İki veya daha fazla sayıdaki aynı veya farklı gruptaki malzemelerin, en iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla, bu malzemelerin makro seviyede birleştirilmesiyle oluşan malzeme |

| | |
|--------------------------|---|
| Kondenzasyon | : İki molekülün su gibi küçük bir molekülü atarak birleştiği ve daha büyük bir molekül oluşturduğu tepkime |
| Konfigürasyon Faktörü | : Kavitedeki bağlı yüzey alanlarının, serbest yüzey alanlarına oranı |
| Kontaminasyon | : Yabancı madde etkisi ile kirlenme veya saflığını kaybetme; enfekte olma; bulaşma |
| Kontür | : Herhangi bir oluşumun, şeklini belirleyen dış çizgiler; cismi sınırlayan çevresel çizgi |
| Kovalent Bağ | : Atomlar arasında son katmanlarda yer alan elektronlardan bazılarının ortaklaşa kullanılmasıyla oluşan bağ |
| Kristalin | : Yapı ve görünüş bakımından kristale benzeyen; kristal gibi; billûri; saydam |
| Kürleme | : (+) ve (-) yüklere sahip aynı ya da farklı ametal atomları arasında elektron ortaklaşması ile oluşan bağ çeşidi |
| Lateral | : Yan, yanda; dış, dış taraf, yan tarafla, dış tarafla ilgili |
| Ligament | : Bağ, bağdoku, kirış |
| Makromonomer | : Proteinler, polisakaritler, nükleik asitler gibi molekül ağırlığı birkaç bin Dalton'dan büyük organik monomerler |
| Mandibula | : Alt çene kemiği |
| Maturasyon | : Gelişimini tamamlayarak ergin hale gelme; erginleşme; olgunlaşma |
| Mezenşim | : Gelişen embriyo'da üç jerm tabakası (ektoderm, mezoderm, endoderm) arasındaki boşlukları dolduran, mezoderm'den kaynaklanmış, kendisinden bağ dokusunun geliyeceği öncü embriyonik doku; mezenkim |
| Mezenşimal | : Mezenkim ile ilgili; mezenkimal |
| Mikroabrazyon | : Diş hekimi kontrolünde yapılan temizleme işlemi |
| Monomer | : Birbirine bağlanarak polimer denen uzun zincirli karmaşık moleküller oluşturabilen basit molekül, yapı taşı |
| Morfojenez | : Embriyo'da çeşitli organ ve oluşumlar meydana getirmek üzere kendini gösteren doku farklılaşması; yapısal ve biçimsel farklılaşma |
| Multikuspid | : Üzerinde çok sayıda sivri çıkıntı gösteren |
| Nanopartikül | : Nano parçacık |
| Nekroz | : Dokunun belli bir bölümünün herhangi bir sebeple canlılığını kaybetmesi; doku ölümü |
| Nematik Sıvı Kristal Faz | : Hiçbir yerleşim düzenine sahip olmayan fakat aynı istikamette yönelmeye meyilli moleküller tarafından karakterize edilir |
| Nötral | : Üzerindeki artı ya da eksi elektrik yükleri eşit veya yüksüz; nötr |
| Nötralizasyon | : Yüksüzleştirme |
| Odontoblast | : Diş pulpası'nın dış kısmındaki, farklılaşarak dentin'i oluşturacak olan hücrelerden her biri |
| Odontojenez | : Dişlerin oluşması |
| Okluzal | : Azı dişlerinin ısırma yüzeyleri |

| | |
|----------------------|--|
| Oksidasyon | : Elektronların bir atom ya da molekülden ayrılmasını sağlayan kimyasal tepkime; yükseltgenme |
| Oral Kavite | : Yanaklar arasındaki, önde ağız girişine, arkada farenks'e açılan boşluk; ağız boşluğu |
| Organik | : Organizmayla, canlılarla ilgili |
| Osteoklast | : Kemik periosteal ve endosteal yüzlerinde bulunan, kemik rezorpsiyonu ile ilgili; çok çekirdekli dev hücrelerden her biri |
| Ötektik Nokta | : Bir ötektik dizgede, erimenin olduğu en düşük sıcaklık ve bileşim noktası |
| Papilla | : Dilin üstünde bulunan çıkıntılar |
| Partikül | : Parçacık, tanecik |
| Periferal | : Vücut yüzeyinde bulunan; çevrede yerleşmiş |
| Periodontal Ligament | : Periodontal bağ |
| Pit | : Arka dişlerin çiğneme yüzeyindeki çukurcuklar |
| Plakod | : Embriyonik endodermal doku kalınlaşması |
| Plastik Deformasyon | : Uygulanan gerilmenin malzemenin elastik sınırını aşması sonucu kalıcı şekli değişiminin oluşumu |
| Polar | : Kutupla ilgili; kutba ait |
| Poliferasyon | : Eşeyli veya eşeysiz hücre bölünmesiyle hücre veya birey sayısındaki artış, üreme, reproduksiyon |
| Polimerizasyon | : Küçük moleküllerin birleşerek, genellikle büyük molekül ağırlığına sahip bir bileşik oluşturması işlemi |
| Porozite | : Gözeneklilik |
| Post-mitotik | : Mitoz biçiminde bölünme gösteren |
| Posttranslasyonel | : Bir proteinin translasyonu sonrası, proteinde oluşan modifikasyonlara verilen genel isim |
| Premolar | : Her bir çenenin iki yanında, köpek dişlerinin arkasında, büyük azı dişleri (molar dişler)'nin önünde yer alan iki dişten her biri; küçük azı dişi; ön azı dişi |
| Prominans | : Organ veya oluşum üzerinde, dışa doğru kabartı ya da çıkıntı yapan kısım; kabartı; çıkıntı; (kemik üzerindeki küçük çıkıntı veya kabartı gibi) |
| Proteonik | : Proteinlerin gen dizisindeki ifadesini belirten terim |
| Pulpitis | : Diş pulpasının iltihabı; pulpit |
| Radyoopak | : Işığı geçirmeyen madde |
| Radyoopasite | : Işığı geçirmeme durumu |
| Reaktivite | : Reaksiyona girme kabiliyeti |
| Redoks Reaksiyonu | : Bir atom veya molekülden ötekine bir veya daha çok elektronun geçişi olayı |
| Rekombinant | : Genetik rekombinasyon sonucu oluşan yeni hücre ya da birey; anne babadan farklı gen kombinasyonuna sahip organizma |
| Remineralizasyon | : Vücutta eksilen minerallerin normal miktarlarına getirilmesi; mineral metabolizmasının düzenlenmesi |
| Retansiyon | : Alıkonulma; tutulma (akması gereken bir salgının bez veya kanalda tutulması, idrar edememe sebebiyle mesanede) |

| | |
|-----------------|---|
| | : aşırı idrar toplanması, gıda maddelerinin normal sürenin dışında midede kalması vb. gibi) |
| Rezin | : Reçineye benzer; reçine kıvamında |
| Rijid | : Sertlik; katılık |
| Sealant | : Dolgu macunu |
| Sealing | : Mühürleme, kapama, kapatma, tıkama |
| Sekresyon | : Salgı |
| Sekretuar | : Salgı ile ilgili |
| Self-etch | : Asidin bonding içerisinde yer alan adeziv sistemleri |
| Sementum | : Diş kökü dentini'nin üzerini örten ince kemik tabaka; diş sementi |
| Serbest Radikal | : Eşleşmemiş elektronu olan atom, molekül veya iyonlar |
| Servikal | : Boyun |
| Sıvı Kristal | : Sıvıların ve katı kristallerin özellikleri arasında özelliklere sahip olan kimyasal madde |
| Siman | : Dişçilikte yapıştırıcı olarak kullanılan ve kuruduğu zaman sertleşen madde |
| Sitotoksik | : Hücreleri tahrip edici; hücreleri eritici |
| Solvent | : Bir maddenin çözünerek çözelti oluşturmasını sağlayan sıvı; çözücü |
| Spektroskopi | : Madde ile ışık etkileşimini inceleyen spektrum analizlerinden maddelerin yapısı ve özellikleri hakkında bilgi edinilen bir bilim dalı |
| Spekturm | : Prizmadan geçirilen beyaz ışığın kendi-sini oluşturan renklere ayrılması ile meydana gelen görüntü; ışık tayfı |
| Steril | : Mikrop içermeyen; mikropsuz |
| Sterilizasyon | : Herhangi bir şeyi mikropsuz hale getirme; çeşitli yöntemlerle mikropları öldürme |
| Stokiyometrik | : Kimyasal tepkimelerde madde ve enerji denkliği |
| Subgingival | : Dişeti altında |
| Supragingival | : Dişeti üstünde |
| Süpersaturasyon | : Aşırı doygun çözelti |
| Termal | : Isı veya ısı oluşması ile ilgili |
| Termogram | : Bir cismin ısı değişikliklerini gösteren grafik |
| Termogravimetri | : Kontrollü ısıtma programına tabi tutulan bir numunenin kütlesinin sıcaklıkla değişiminin ölçüldüğü ve grafiğe geçirildiği bir teknik |
| Tokluk | : Bir malzemenin kırılmadan önce sönümlendiği enerjinin bir ölçüsü |
| Toksik | : Zehirli |
| Transkripsiyon: | : Hücre çekirdeğinde, DNA kalıbından transkriptaz (RNA polimeraz) aracılığıyla RNA molekülü oluşması |
| Utero | : Rahim |
| Viskozite | : Herhangi bir sıvının akış hızının bir ölçüsü olmak üzere moleküler kohezyon nedeniyle kolayca akışa gösterdiği direnme; ağıdalık |

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Aysu AYDINOĞLU
Doğum Tarihi ve Yeri : Bakırköy – 17/07/1987
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : aysukarakas@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

| Derece | Alan | Okul/Üniversite | Mezuniyet Yılı |
|-----------|-------|----------------------------------|----------------|
| Y. Lisans | Kimya | Yıldız Teknik Üniversitesi | 2011 |
| Lisans | Kimya | Zonguldak Karaelmas Üniversitesi | 2009 |
| Lise | Fen | Avcılar Lisesi | 2004 |

İŞ TECRÜBESİ

| Yıl | Firma/Kurum | Görevi |
|------------|--|---|
| 2014 - | Normmed Medikal ve Makine San. Tic. Ltd. Şti. | Proje Danışmanı |
| 2013 -2016 | DentemOs AR-GE San. Tic. Ltd. Şti. | Kurucu Müdür |
| 2012-2013 | Yıldız Teknik Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi | Uzman/Birim Kalite Sorumlusu/ Kalite Yönetim Sistemi İç Denetçisi |
| 2010-2012 | Yıldız Teknik Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi | Proje Asistanı |

| | | |
|------|---|---------|
| 2007 | International Hospital -Acibadem Sağlık Grubu | Stajyer |
| 2007 | Eczacıbaşı Holding - Eczacıbaşı İlaç Grubu | Stajyer |

YAYINLARI

Makale

1. Yoruc Hazar, A. B. ve Karakaş, A., (2015). "Synthesis of Hydroxyapatite/Collagen (HA/COL) Composite Powder Using a Novel Precipitation Technique", Acta Pysica Polonica A, 127 (4): 1264-1267.
2. Karakaş, A., Yoruc Hazar, A. B., Gökçe, H., Karabulut, A., Erdoğan, D. C., (2013). "Effect of Different Phosphorus Precursors On Biomimetic Hydroxyapatite Powder Properties", Acta Pysica Polonica A, 123 (2): 418-420.
3. Hazar Yoruc, A. B., Karakas, A., Ayas, E., Koyun, A., (2013). "Effect of Precipitation Method on Properties of Hydroxyapatite Powders", Acta Pysica Polonica A, 123 (2): 371-373.
4. Karakaş, A., Yoruc Hazar, A. B., Ceylan, D., Doğan, M., (2012). "Effect of Different Calcium Precursors on Biomimetic Hydroxyapatite Properties", Acta Physica Polonica A, 121: 236-239.
5. Yoruc Hazar, A. B., Karakaş, A., Koyun, A., Yıldız, T., (2012). "Comparison of Properties of Hydroxyapatite Powders Synthesized by Chemical and Biomimetic Techniques", Acta Physica Polonica A, 121: 233-235.
6. Karakas, A., Yoruc Hazar, A. B., Elkoca, O., Ceylan Erdogan, D., (2012). "Yttria Dopped Zirconia-Hydroxyapatite Composite Coating on CP-Ti Implants by Biomimetic Method", Advanced Materials Research, 445: 691-696.
7. Elkoca, O., Yoruc Hazar, A. B., Karakas, A., Koyun, A., (2012). "Hydroxyapatite Coating on CP-Ti Implants by Biomimetic Method", Advanced Materials Research, 445: 679-684.
8. Yoruc Hazar, A. B., Karakas, A., Elkoca, O., Koca İpek, Y., (2012). "Zirconia-Hydroxyapatite Composite Coating on CP-Ti Implants by Biomimetic Method", Advanced Materials Research, 445: 685-690, 2012.

Bildiri

1. Aydınoglu, A., Yoruc Hazar, A. B., "Bağlayıcı Ajanlar İle Modifiye Edilmiş Destekleyici Faz Sistemlerinin Dental Restoratif Malzemelerin Özellikleri Üzerindeki Etkisi", Uluslar Arası Katılımlı III. Ege Kompozit Malzemeler Sempozyumu Bildirler Kitabı, sf. 37-49, 2015, Poster Sunumu
2. Karakaş Aydınoglu, A., Yoruc Hazar, A. B., "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite/Zirconia (HA/ZrO₂) Ceramic Composite Powder", 4th International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress, Fethiye - TURKEY, 24-27 April 2014, 1: 998, Poster Sunumu

3. Yoruc Hazar, A. B., Karakaş Aydınoğlu, A., “Synthesis of Hydroxyapatite/Collagen Composite Powders” 4th International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress, Fethiye - TURKEY, 24-27 April 2014, 1: 997, Poster Sunumu
4. Üstün, N., Karakaş Aydınoğlu, A., Yoruc Hazar, A. B., “Synthesis of Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) Ceramic Powder”, 4th International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress, Fethiye - TURKEY, 24-27 April 2014, 1: 999, Poster Sunumu.
5. Karakas, A., Yoruc Hazar, A. B., Koyun, A., Erdogan, D.C. “Comparison of mechanical properties of HA- based powders synthesized by using chemical and biomimetic methods”, 2nd International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress, Antalya - TURKEY, 26-29 April 2012, 1: 85, Sözlü Sunum.
6. Yoruc Hazar, A. B., Karakas, A., Gokce, H., Buyukpinar, C., Karabulut, A., “Effect of Different Phosphorus Precursors on Biomimetic Hydroxyapatite Powder Properties”, 2nd International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress, Antalya - TURKEY, 26-29 April 2012, 1: 86, Sözlü Sunum
7. Karakas, A., Yoruc Hazar, A. B., Elkoca O., Karabulut, A., “Characterization of HA/CNT Composites Synthesized by Using Biomimetic Method for Medical Applications”, International Congress of Chemical Engineering-ICCE’12, Sevilla - SPAIN, 24-27 June-2012, Poster Sunumu
8. Yoruc Hazar, A. B., Karakas, A., Karabulut, A., Elkoca, O., Gökçe, H., “Comparison of HA-Based Coatings on Cp-Ti Implants by Biomimetic Method”, International Congress of Chemical Engineering-ICCE’12, Sevilla – SPAIN, 24-27 June-2012, Sözlü Sunum
9. Karakas, A., Yoruc Hazar, A. B., Elkoca, O., Erdogan, D.C., “Yttria-Doped Zirconia-Hydroxyapatite Composite Coating on CP-Ti Implants by Biomimetic Method”, 14th International Conference on Advances in Materials&Processing Technologies-AMPT’11, Istanbul – TURKEY, 13-16 July-2011, p. 345, Sözlü Sunum.
10. Elkoca, O., Yoruc Hazar, A. B., Karakas, A., Koyun, A., “Hydroxyapatite Coating on CP-Ti Implants by Biomimetic Method”, 14th International Conference on Advances in Materials&Processing Technologies-AMPT’11, Istanbul – TURKEY, 13-16 July-2011 p.343, Sözlü Sunum
11. Yoruc Hazar, A. B., Karakas, A., Elkoca, O., Koca İpek, Y. “Zirconia-Hydroxyapatite Composite Coating on CP-Ti Implants by Biomimetic Method”, 14th International Conference on Advances in Materials&Processing Technologies-AMPT’11, Istanbul – TURKEY, 13-16 July-2011, p.344, Sözlü Sunum
12. Karakas, A., Ceylan, D., Doğan, M., Yoruc Hazar, A. B., “Effect of Different Calcium Precursors on Biomimetic Hydroxyapatite Properties”, Advances in Applied Physics & Materials Science-APMAS’2011, Antalya – TURKEY, 12-15 May-2011, 1: 209, Sözlü Sunum

13. Yıldız, T., Karakas, A., Koyun, A., Uzunsoy, D., Yoruc Hazar, A. B., "Comparison of Properties of Hydroxyapatite Powders Synthesized by Chemical and Biomimetic Techniques", Advances in Applied Physics & Materials Science- APMAS'2011, Antalya – TURKEY, 12-15 May-2011, 1: 345, Sözlü Sunum
14. Karakas Aydınoğlu, A., Yoruc Hazar, A. B., Doğan, M., "Sentetik Vücut Sıvılarında Hidroksiapatit Sentezi", 17. Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı--BİYOMUT, İstanbul – TURKEY, 3-5 Ekim 2012, Sözlü Sunum.
15. Doğan, M., Karakas, A., Koca, Y., Yıldız, T., Koyun, A., Uzunsoy, D., Yoruc Hazar, A. B., "Farklı Başlangıç Maddeleri Kullanılarak Kimyasal ve Biomimetik Yöntemlerle Sentezlenmiş Hidroksiapatit Tozlarının Özelliklerinin İncelenmesi", 25. Ulusal Kimya Kongresi, Erzurum – TURKEY, 27 Haziran - 2 Temmuz 2011, Sözlü Sunum.
16. Aydınoğlu. A., "Medikal Uygulamalarda Kullanılmak Üzere Metalik İmplantların Hidroksiapatit ile Kaplanması", TÜBİTAK-2238 Üniversite Proje Yarışmaları, Ankara – TURKEY, 24 – 27 Haziran 2014, 1: 9, Stand ve Poster Sunumu.
17. Yoruc Hazar, A. B., Uzunsoy, D., Şener, C., Karakas, A., Benlioğlu, S., Büyükpınar, Ç., "HA/Kollajen/Nanotüp Katkılı Dental Kompozitlerin Üretimi", Fikirler Pazarı, Mayıs 2011, İstanbul – TURKEY.

Kitap Bölümü

1. Nelisa Laçın Türkoğlu, Kadriye Kızılbey ve Aysu Aydınoğlu, (2016). Tissue Engineering, Cardiac: Biomaterials, Stem Cells, and Biomolecules, ed. Encyclopedia of Biomedical Polymers and Polymeric Biomaterials. Taylor & Francis, 7933-7956.

Proje

1. Dental Zirkonya Blokların Üretimi, Teknogirişim Sermayesi Desteği- TC. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, 110.TGSD.02, Yürütücü, 2013-2014.
2. Konservatif Diş Tedavilerinde Kullanılan Hibrit Kompozitlerin Mekanik ve Biyolojik Özelliklerinin Geliştirilmesi, Proje No: 2015-07-02-KAP02, Araştırmacı, YTÜ, Araştırma Fonu Projesi, 2015-2017.
3. Biomimetik Yöntemle Yeni Nesil Dental Restoratif Malzemelerin Üretimi, Proje No: 2014-07-02-DOP04, Araştırmacı, YTÜ, Doktora Araştırma Fonu Projesi, 2014 – 2016.
4. Dental Zirkonya Blok Üretimi ve Karakterizasyonu, Proje No: 2013-07-02-KAP01, Araştırmacı, YTÜ, Araştırma Fonu Projesi, 2013-2015.
5. Biomimetik Hidroksiapatit/Kolajen/Nanotüp Katkılı Dental Kompozitlerin Üretimi, TÜBİTAK, 110M182, Proje Asistanı, 2010-2012.
6. HA/ZrO₂ Kompozit Seramik Tozlarının Sentezi ve HA/ZrO₂ Katkılı Dental Restoratif Malzemelerinin Üretimi, Proje No: 29-07-02-06, , Y.TÜ. Araştırma Fonu Projesi, Proje Asistanı, 2009- 2011.

7. Titanyum Esaslı Biyomedikal Malzemelerin Yüzeylerinin Hidroksiapatit/Karbon Nanotüp Kompozit Yapılar İle Modifikasyonu, Proje No: 29-07-02-KAP01, YTÜ, Araştırma Fonu Projesi, Proje Asistanı, 2010- 2012.

ÖDÜLLERİ

1. TÜBİTAK-2238, Üniversite, Girişimcilik ve Yenilikçilik Yarışması - Genel Kategori, 2.lik ödülü, 2014.
2. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı - Teknogirişim Sermaye Desteği, 2013.
3. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, 2005-2006 öğretim dönemini kapsayan onur ödülü, 2007.