

**tecıYILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DENTAL AMAÇLI POLİMERİK KOMPOZİTLERİN**  
**SENTEZ ve KARAKTERİZASYONU**

Kimya Müh. Zeynep KARA

**F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında**  
**Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı:** Y. Doç. Dr. İlknur KÜÇÜK

**İSTANBUL, 2008**

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ .....	v
KISALTMA LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ .....	ix
ÖNSÖZ .....	xi
ÖZET .....	xii
ABSTRACT .....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. DENTAL MADDELER .....	3
2.1 Dental Maddelerin Özellikleri.....	3
2.1.1 Termal İletkenlik .....	3
2.1.2 Boyut Değişimi.....	4
2.1.2.1 Termal Boyut Değişimi.....	4
2.1.3 Elektriksel Özellikler .....	5
2.1.4 Çözünürlük ve Emilim .....	6
2.1.5 İslanabilirlik.....	6
2.1.6 Mekanik Özellikler .....	7
2.1.6.1 Gerilim .....	7
2.1.6.2 Uzama .....	7
2.1.6.3 Elastiklik Modülü .....	8
2.1.6.4 Esneklik ve Dayanıklılık .....	9
2.1.6.5 Sertlik .....	9
2.1.7 Dinamik Özellikler .....	10
3. POLİMERLER .....	11
3.1 Polimerizasyon Mekanizması.....	11
3.1.1 Radikalik Katılma Polimerizasyonu .....	11
3.1.1.1 Aktivasyon .....	12
3.1.1.2 Başlama .....	12
3.1.1.3 Büyüme .....	13
3.1.1.4 Sonlanma.....	13
3.1.2 Kondenzasyon Polimerizasyonu .....	13
3.2 Radikalik Katılma Polimerizasyonunun Başlatılması .....	14
3.2.1 Fotokimyasal Başlama .....	14

3.3	Polimer Yapıları .....	14
3.3.1	Molekül Ağırlığı .....	14
3.3.2	Zincir Konfigürasyonları.....	15
3.3.3	Kristalinite .....	15
3.3.4	Lineer, Dallanmış ve Çapraz Bağlı Polimerler .....	16
4.	DENTAL KOMPOZİTLER.....	17
4.1	Dental Kompozitlerin Yapısı.....	17
4.1.1	Organik Reçine Matris .....	17
4.1.2	İnorganik Dolgular.....	18
4.1.3	Çiftleşme Ajanları.....	19
4.1.4	Dental Kompozitlerde Kullanılan Başlatıcı ve Hızlandırıcılar .....	20
4.1.5	Dental Kompozitlerde Kullanılan Pigmentler .....	21
4.2	Dental Kompozitlerin Özellikleri .....	21
4.2.1	Polimerizasyon Büzülmesi .....	22
4.2.2	Termal Özellikler .....	23
4.2.3	Su Emilimi ve Çözünürlük.....	24
4.2.4	Radyoopaklık.....	24
4.2.5	Renk Stabilitesi.....	25
4.2.6	Mekanik Özellikler .....	25
4.2.7	Biyouyumluluk .....	26
4.2.8	Cure derinliği.....	27
4.3	Kullanma .....	27
4.3.1	Oyma ve Birbirine Bağlama.....	27
4.3.2	Tek Macunlu Kompozitler .....	28
4.3.3	İki Macunlu Kompozitler .....	28
4.3.4	Pulpal Koruma.....	29
4.3.5	Yerleştirme .....	29
4.3.6	Bitirme ve Cilalama .....	31
4.4	Kompozitlerin Sınıflandırılması .....	32
4.4.1	Kompozitlerin Dolgu Malzemesinin Yapı ve Parçacık Büyüklüğüne Göre Sınıflandırılması .....	32
4.4.1.1	Geleneksel Kompozitler .....	32
4.4.1.2	Mikro Dolgulu Reçineler .....	33
4.4.1.3	Hibrit (Harmanlanmış) Kompozitler .....	34
4.4.1.4	Küçük Tanecikli Hibrit Kompozitler .....	35
4.4.2	Kompozitlerin Polimerizasyon Yöntemlerine Göre sınıflandırılması .....	37
4.4.2.1	Kimyasal Olarak Polimerize Olan Kompozitler.....	37
4.4.2.2	Işık İle Polimerize Olan Kompozitler .....	37
4.4.2.3	Hem Kimyasal Olarak Hem De Işık İle Polimerize Olan Kompozitler .....	38
4.4.3	Kompozitlerin Viskozitelerine Göre sınıflandırılması .....	38
4.4.3.1	Kondense Olabilen Kompozitler .....	39
4.4.3.2	Akışkan Kompozitler .....	39
5.	KONU İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR .....	40
6.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	43
6.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	43
6.2	Kullanılan Cihazlar .....	43
6.3	Polimerizasyon Yöntemi .....	43
6.4	Jel Zamanı Tayini .....	44

6.5	Toz Olarak Lineer Polimer Eldesi .....	45
6.6	Cure İşlemi İçin Polimer Macun Hazırlanması .....	46
6.7	Cure İşlemi .....	47
6.8	Su Emilim Testleri .....	48
6.9	GMA-EGDM Polimerleri .....	48
6.10	HEMA-EGDM Polimerleri .....	51
6.11	GMA-HEMA-EGDM Polimerleri.....	54
6.12	GMA-EDMA-EGDM Polimerleri.....	57
7.	SONUÇLAR .....	61
KAYNAKLAR.....		67
ÖZGEÇMİŞ.....		70

## SİMGE LİSTESİ

A	Alan
e	Uzama
F	Kuvvet
$L_0$	Orijinal boyut
$L_1$	Uygulanan kuvvet sonucu ölçülen boyut
$l_{t_1}$	$t_1$ sıcaklığındaki uzunluk değişimi
$l_{t_2}$	$t_2$ sıcaklığındaki uzunluk değişimi
$m_0$	Etüvde ilk kurutma sonrası alınan sabit tartım değeri
$m_1$	Distile su içinde bekletilen numuneden alınan sabit tartım değeri
$m_2$	Etüvde tekrar kurutma sonrası alınan sabit tartım değeri
$M_n$	Sayı ortalama molekül ağırlığı
$M_w$	Ağırlık ortalama molekül ağırlığı
$T_g$	Camsı geçiş sıcaklığı
$t_1$	İlk sıcaklık değeri
$t_2$	İkinci sıcaklık değeri
$\Theta$	Temas açısı
$\sigma$	Gerilim

## KISALTIMA LİSTESİ

Bis-GMA	Bisfenol A glisidil metakrilat
BPO	Benzoil peroksit
BTDA	3,3,4,4- benzofenon tetrakarboksili dianhidrit
BTDMA	BTDA esaslı monomer
Ca(OH) <sub>2</sub>	Kalsiyum hidroksit
CQ	Komforkinon
DMA	Dimetakrilat
DMAEMA	N,N- dimetilaminoetil metakrilat
EDMA	Etilendimetakrilat
EDMAB	Etil 4- dimetilaminobenzoat
EGDM	Etilenglikol dimetakrilat
FTIR	Fourier transform infrared spektrofotometre
GMA	Glisidil metakrilat
HAP	Hidroksiapatit
HEMA	2- hidroksietil metakrilat
HNMR	Proton nükleer manyetik rezonans
HPMA	5-hidroksipentil metakrilat
KBr	Potasyum bromür
LED	Light emitting diode
MMA	Metilmetakrilat
PVC	Polivinil klorür
SiO <sub>2</sub>	Silika
TEGDMA	Trietilenglikoldimetakrilat
TTE	Trifenolmetan triglisidil eter
TTEMA	Tri [4-(2-hidroksi-3-metakriloksipoksi)fenil] metan
UDMA	Üretandimetakrilat
γ- MPTS	γ- metakriloksipropiltrimetakrilat

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Katıların sıvılar tarafından ıslanması Sol; iyi ıslanma, Sağ; zayıf ıslanma .....	6
Şekil 2.2	Gerilim-Uzama eğrilerinde alanlar (a); esneklik (b); dayanıklılık.....	9
Şekil 3.1	Polimerizasyonda başlama adımı.....	12
Şekil 3.2	Polimerizasyonda büyüme adımı .....	13
Şekil 3.3	Polimerizasyonda sonlanma adımı.....	13
Şekil 3.4	Kondenzasyon polimerizasyonu .....	14
Şekil 4.1	(a); Mikrohibrit kompozitlerin iki boyutlu yapısı, (b); mikro dolgulu kompozitlerin iki boyutlu yapısı .....	19
Şekil 4.2	Silan çiftleşme ajanının asit aktivasyonundan önceki ve sonraki yapısı.....	20
Şekil 4.3	Kompozitlerin yerleştirilmesi için kullanılan malzemeler .....	29
Şekil 4.4	Enjeksiyon kompozitleri için kullanılan şırınga .....	30
Şekil 4.5	Reçine matrisin tercihli uzaklaştırılmasıyla beraber dolgu parçacıklarının dışarı çıkıntı yapması .....	33
Şekil 4.6	Homojen bir mikro dolgulu kompozit.....	33
Şekil 4.7	Düşük miktarda koloidal silika içeren reçineye önceden polimerize edilmiş parçacıkların eklenmesiyle elde edilen heterojen mikro dolgulu bir kompozit	34
Şekil 4.8	Reçine matriste koloidal silika içeren büyük dolgu parçacıklı hibrit bir kompozitin yapısı .....	35
Şekil 4.9	Küçük tanecikli hibrit bir kompozit .....	35
Şekil 4.10	Dolgu tipine göre kompozitlerin sınıflandırılması, yatay eksenle parçacık boyutunun logaritmik skalası.....	36
Şekil 4.11	Modellenmiş bir kompozitte parçacık boyutu dağılımı .....	36
Şekil 6.1	Hazırlanmış Polimer Çözeltileri .....	44
Şekil 6.2	Jel haldeki polimerler .....	45
Şekil 6.3	Metanolde çöktürülen polimer çözeltileri.....	46
Şekil 6.4	Toz halde elde edilen polimerler .....	46
Şekil 6.5	LED cihazı .....	47
Şekil 6.6	Sertleştirilmiş polimerler .....	47
Şekil 6.7	GMA-EGDM polimerinin FTIR spektrumu.....	50
Şekil 6.8	HEMA-EGDM polimerinin FTIR spektrumu .....	53
Şekil 6.10	GMA-EDMA-EGDM polimerinin FTIR spektrumu .....	59
Şekil 7.1	HEMA-EGDM/ GMA -EGDM polimerlerinin FTIR spektrumları .....	61
Şekil 7.2	GMA-EGDM/ GMA-EDMA-EGDM/ GMA-HEMA-EGDM polimerlerinin	

	FTIR spektrumları.....	62
Şekil 7.3	Polimerler için jel zamanı ve başlatıcı miktarları arasındaki ilişki.....	64
Şekil 7.4	GMA-EGDM polimerlerinde GMA miktarı ve su emilimi arasındaki ilişki ...	65
Şekil 7.5	HEMA-EGDM polimerlerinde HEMA miktarı ve su emilimi arasındaki ilişki	66

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Dental maddelerin termal iletkenlikleri.....	4
Çizelge 2.2	Dental maddelerin 20°C ila 50°C sıcaklık aralığındaki doğrusal termal genişleme katsayıları .....	5
Çizelge 2.3	Bazı Dental Maddelerin Elastiklik Modülleri.....	8
Çizelge 2.4	Bazı Dental Maddelerin Knoop Sertlikleri .....	10
Çizelge 4.1	Mikrohibrit ve mikro dolgulu kompozitlerin özellikleri .....	22
Çizelge 4.2	Diş minesini ve kemiğinin mekanik özellikleri .....	26
Çizelge 6.1	GMA- EGDM ( 1).....	48
Çizelge 6.2	GMA-EGDM (2).....	48
Çizelge 6.3	GMA-EGDM (3).....	49
Çizelge 6.4	GMA-EGDM monomerlerinden sentezlenen polimerlerin jelleşme ve alınma süreleri .....	49
Çizelge 6.5	Sertleştirilmiş GMA-EGDM polimerleri için su emilim değerleri.....	51
Çizelge 6.6	HEMA-EGDM ( 1) .....	51
Çizelge 6.7	HEMA-EGDM ( 2) .....	52
Çizelge 6.8	HEMA-EGDM monomerlerinden sentezlenen polimerlerin jelleşme ve alınma süreleri .....	52
Çizelge 6.9	Sertleştirilmiş HEMA-EGDM polimerleri için su emilim değerleri .....	53
Çizelge 6.10	GMA-HEMA-EGDM (1) .....	54
Çizelge 6.11	GMA-HEMA-EGDM (2) .....	54
Çizelge 6.12	GMA-HEMA-EGDM (3) .....	55
Çizelge 6.14	GMA-HEMA-EGDM monomerlerinden sentezlenen polimerlerin jelleşme ve alınma süreleri.....	55
Çizelge 6.15	Sertleştirilmiş GMA-HEMA-EGDM polimerleri için su emilim değerleri .....	56
Çizelge 6.16	GMA-EDMA-EGDM (1) .....	57
Çizelge 6.17	GMA-EDMA-EGDM (2) .....	57
Çizelge 6.18	GMA-EDMA-EGDM ( 3) .....	58
Çizelge 6.19	GMA-EDMA-EGDM ( 4) .....	58
Çizelge 6.20	GMA-EDMA-EGDM monomerlerinden sentezlenen polimerlerin jelleşme ve alınma süreleri.....	58
Çizelge 6.21	Sertleştirilmiş GMA-EDMA-EGDM polimerleri için su emilim değerleri .....	60
Çizelge 7.1	GMA-EGDM Polimerleri.....	62
Çizelge 7.2	HEMA-EGDM Polimerleri .....	63

Çizelge 7.3	GMA-HEMA-EGDM Polimerleri .....	63
Çizelge 7.4	GMA-EDMA-EGDM Polimerleri .....	63
Çizelge 7.5	GMA-EGDM polimerleri için su emilim değerleri .....	65
Çizelge 7.6	HEMA-EGDM polimerleri için su emilim değerleri .....	65

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimin ve tez çalışmalarım süresince benden hiçbir konuda yardımını esirgemeyen, engin bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan Kimya Mühendisliği Bölümü, Bölüm Başkan Yardımcısı çok değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. İlknur Küçük' e sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmalarım esnasında bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen, değerli hocalarım Prof. Dr. Mualla Öner ve Prof. Dr. Hüseyin Yıldırım'a çok teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde çok emeği olan, tüm öğrenim yaşamımda ve tez çalışmalarım esnasında desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

## ÖZET

Bu çalışmada, diş hekimliğinde dolgu amaçlı kullanılmak üzere polimerik esaslı dental kompozitler sentezlenmiş ve sentezlenen bu yapıların karakterizasyonu yapılmıştır. Bu amaçla akrilik esaslı 2- hidroksietil metakrilat (HEMA) ve glisidil metakrilat (GMA) monomerleri, çapraz bağlayıcı olarak da etilenglikol dimetakrilat (EGDM) ve etilen dimetakrilat (EDMA) monomerleri kullanılmıştır. Farklı monomer, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve çözücü oranlarında çeşitli monomer çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerin jel zamanları tayin edilmiştir. GMA-EGDM, HEMA-EGDM, GMA-HEMA-EGDM ve GMA-EDMA-EGDM olmak üzere 4 farklı yapıda sentezlenerek jel zamanları tayin edilen monomer çözeltileri jel zamanına ulaşmadan önce polimerizasyon ortamından alınarak metanol içerisinde çöktürülmüş ve toz olarak elde edilmiştir. Toz halde ve lineer zincirli bu yapılar FTIR spektrofotometresi ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen bu polimerler aktivatör bileşeni komforkinon (CQ), aktivatör hızlandırma ajanı etil 4- dimetilaminobenzoat (EDMAB) ve kendi monomeri ile karıştırılıp macun haline getirilmiş ve LED cihazı kullanılarak sertleştirilmiş ve su emilim değerleri belirlenerek karakterize edilmişlerdir. Ayrıca bu yapılara katkı maddesi olarak hidroksiapatit (HAP) eklenerek su emilim testleri yapılmış ve alınan sonuçlar değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler :** Akrilatlar, dental maddeler, dental kompozitler, diş dolgu maddeleri,

hidroksiapatit, sertleşme zamanı

## **ABSTRACT**

### **Synthesis and Characterization of Dental Polymeric Composites**

In this study, polymer-based dental materials were synthesized for using as fillings in restorative dentistry and the synthesized structures were characterized. For this aim, acrylics based monomers, 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and glycidyl methacrylate (GMA), and crossing agents, ethylene glycol dimethacrylate (EGDM) and ethylene dimethacrylate (EDMA), were used. Varied monomer solutions were prepared in different ratios of monomer, crossing agent, initiator and solvent and the gelation times of solutions were determined. According to the gelation times solutions were reprepared at 4 different structures as GMA-EGDM, HEMA-EGDM, GMA-HEMA-EGDM and GMA-EDMA-EGDM, and the solutions were taken from the polymerization process before gelation time and they were precipitate in methanol and were obtained as powders. These linear- chained polymer powders were characterized by using FTIR spectrophotometer. These synthesized polymers were mixed up with activator component camphorquinone (CQ), agent of activator ethyl 4-dimethyl amino benzoate (EDMAB) and their own monomers in order to have polymer pastes and these pastes were cured by using LED then characterized with water uptake values. Also, HAP was used as an additive in selected samples and water uptake values determined. Results were evaluated.

**Key Words :** Acrylates, dental materials, dental composites, dental filling materials,

hydroxy apatite, curing time

## 1. GİRİŞ

Günümüzde, özellikle insan vücudundaki canlı dokunun görevini yerine getirmek ya da desteklemek amacıyla kullanılan biyomalzemelerin vücuda uyumluluğunu arttırmak ve özelliklerini geliştirmek yönünde yürütülen çalışmalar hız kazanmıştır. Biyomalzemelerin çok miktarda ve çeşitte kullanıldığı alanlardan biri olan diş hekimliğinde biyomalzemeler dolgu maddesi, diş implantı ve diş dokusunun yeniden oluşturulmasında etkin olarak kullanılırlar.

Diş çürükleri ve çeşitli nedenlerle hasara uğramış sert diş dokularını onarmak için çok çeşitli dolgu malzemeleri kullanılmaktadır. Örneğin, diş hekimliğinde altının kullanımı 2000 yıl öncesine kadar uzanmaktadır. Bilinen en sık ve en eski dolgu alaşımı amalgamdır. Amalgam yüzyılı aşkın süredir kullanılmakta olup, bakır, gümüş, kalay ve çinko tozlarının civa ile karıştırılması sonucu hazırlanan sert ve dayanıklı bir malzemedir. Ancak estetik açıdan uygun olmaması ve içerdiği civanın çevreye zararlı etkisi sebebiyle kullanımı büyük ölçüde kısıtlanmıştır.

Diş sağlığında kullanılan dolgu malzemelerinin dayanım ve dişe uyumluluğunun yanı sıra estetik açıdan uygunluğu da oldukça önemlidir. Estetik restorasyonlarda kullanılmak amacıyla 1800' lü yılların sonunda geliştirilen ilk malzeme silikat simandır. Bu malzemenin cam fazından yavaş bir şekilde flor salınımı yapabilmesi diş için istenen bir özellik olmasına rağmen, çözünme, renk bozulması ve yetersiz mekanik dayanım gibi özellikleri istenmemektedir. Bu malzemenin ağız sıvılarında yüksek oranda çözünmesi ve içerisindeki silikatın bozunması 1950'li yılların başlarında bu malzemeye alternatif olarak başka malzeme geliştirilmesini gerektirmiştir (O'Brien, W.J., 2002).

Diş hekimliğinde kullanılan metallere ve simanlara alternatif olarak 1950'li yıllarda akrilik esaslı reçineler kullanılmaya başlanmıştır. Bu malzemeler silikat simanlardan daha düşük çözünürlük ve daha iyi renk kalıcılığına sahiptirler. Ayrıca kolay kullanım, cilalanabilirlik ve iyi estetik özellikleri de istenen özelliklerindedir. Bununla birlikte, polimerizasyon esnasında yüksek büzülme, geniş termal boyutsal değişim, zamanla renk bozulması ve yüksek yıpranma oranı gibi olumsuz özellikleri yüzünden kullanımları zamanla azalmıştır (O'Brien, W.J., 2002).

60'lı yıllardan itibaren organik ve inorganik esaslı dolgu ve restorasyon malzemelerinin her birinin kendine has avantaj ve dezavantajları dikkate alınarak özelliklerinin iyileştirilebilmesi için kompozit olarak kullanımlarına yönelik araştırmalar başlamıştır. Reçine kompozitler sert, inorganik dolgu parçacıklarının yumuşak dimetakrilat polimer yapısına bağlanması ile

oluşurlar. Bu reçineler polimer yapısına bağlı dolgu fazına sahip olması sebebiyle diş kemiği ve minesinin yapısal özelliklerine daha çok yaklaşmışlardır ve bu nedenle doldurulmamış reçinelerden daha iyi mekanik özellikler göstermişlerdir. Özellikle estetik görünüşün önemli olduğu ön restorasyonlarda kullanılan bu reçineler dişe iyi bağlanma, ışıkla sertleşme ve daha az yıpranma özellikleri gösterirler (O'Brien, W.J., 2002).

Bu türde kullanılan ilk hammadde Bis-GMA' nın Bowen tarafından geliştirilmesi ve restoratif diş hekimliğine tanıtılması beraberinde büyük başarılar getirmiştir. Bis-GMA esaslı organik matris içerisine cam esaslı dolguların katılmasıyla hazırlanan kompozit reçineler büyük ilgi görmüşlerdir. Kompozit reçinelerin sahip olduğu bütün olumlu özelliklerine rağmen bu maddeler polimerizasyon esnasında gösterdikleri büzülme nedeniyle uygulama açısından büyük kısıtlamalara sebebiyet vermektedirler. Bütün dental kompozitler polimerizasyon prosesi esnasında % 2- 14 oranında hacimsel büzülme göstermektedirler. Bu hacimsel büzülme dental kompozitlerde büzülme gerilimlerinin gelişmesine katkıda bulunmakta ve bu da genelde bağlanma bozulması, mikro çatlak, operasyon sonrası hassaslık ve tekrarlanan çürüklere sebebiyet vermektedir. (Soh, U.J. Yap, Sellinger, 2006)

Restoratif dolgu maddeleri olarak kullanılan polimerik kompozitlerle yapılan çalışmalarda yenilikler başlıca polimerizasyon büzülmesinin azaltılması, biyouyumluluğun artırılması ve mekanik dayanımların iyileştirilmesini hedef almaktadır (O'Brien, W.J., 2002).

Bu çalışmanın amacı, restoratif diş dolgu malzemelerin olumsuz özelliklerini iyileştirmeye yönelik GMA (glisidil metakrilat) ve HEMA (2-hidroksi etil metakrilat) esaslı polimerik yapıların farklı çapraz bağlayıcılardaki jelleşme sürelerini tayin etmek, jelleşme süreleri bilinen yapıların sentezini sağlamak, sentezlenen polimer yapılarının bir başlatıcı kullanarak sertleştirilmesini sağlamak, sertleşen bu yapıların karakterizasyonunu gerçekleştirmek ve bu yapıların HAP kullanılarak ve HAP kullanmaksızın su absorpsiyon değerlerini ölçmektir.

## 2. DENTAL MADDELER

### 2.1 Dental Maddelerin Özellikleri

Diş hekimliğinde bir maddenin başarılı sonuç verebilmesi için birçok faktör ele alınmalıdır. Maddenin kullanılacağı durum ve önerilen uygulama tekniği maddenin özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Dişçilikte kullanılan maddelerin çoğu iki veya daha fazla bileşenden oluşur ve bu bileşenler karıştırıldıkları zaman kimyasal bir reaksiyon meydana gelir ve bu esnada fiziksel ve mekanik özellikler büyük ölçüde değişir. Kullanılacak dental maddenin hekim tarafından tercih edilmesi maddenin karıştırma öncesi, karıştırma esnası ve karıştırma sonrası gösterdiği fiziksel özelliklere bağlıdır (Dayangaç, B., 2000)

Dişçilikte kullanılan maddelerin fiziksel, elektriksel ve mekanik özelliklerinin anlaşılması çok büyük önem taşımaktadır. Dişin eksik bölümlerini doldurmak amacıyla kullanılan maddeler oral çevrenin etkilerine ve ısırma darbelerine maruz kalırlar. Ayrıca restoratif maddeler çeşitli koruyucu prosedürler doğrultusunda temizlenir ve cilalanırlar. Sonuç olarak, dişçilikte kullanılan maddelerin seçiminde temel etken bu maddelerin özellikleridir (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).

#### 2.1.1 Termal İletkenlik

Nitelik olarak maddeler farklı ısı iletim değerlerine sahiptirler. Örneğin, metaller, plastik ve seramiklerden daha yüksek ısı iletim gücüne sahiptirler. Amalgam ya da altın alaşımı gibi bir metal restorasyon maddesi ile restore edilen bir diş ağız içindeki sıcaklık farklılıklarına karşı bir duyarlılık gösterir.

Termal iletkenlik transfer edilen ısının bir ölçüsüdür ve 1 cm<sup>2</sup>'lik alandan saniye başına transfer edilen kalori sayısı olarak tanımlanır. Burada sözü geçen alan numunedeki cm uzunluk başına 1°C sıcaklık düşüşünün gerçekleştiği alandır ve akış hızının oranına bağlı olarak kolayca ölçülebilmektedir. Çeşitli maddeler için termal iletkenlik değerleri Çizelge 2.1 de verilmiştir.

İnsan diş minesi ve kemiği altın alaşımlar ve dental amalgamla karşılaştırıldığında termal iletkenlik bakımından oldukça düşük iletkenliğe sahiptirler. Kompozit restorasyonlar diş yapısına yakın bir termal iletkenliğe sahiptirler ve bu özellikleri kullanımlarını kolaylaştırır (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).

Çizelge 2.1 Dental maddelerin termal iletkenlikleri (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000)

<b>Madde</b>	<b>Termal İletkenlik ( cal/sec/cm<sup>2</sup>[°C/cm])</b>
Diş Minesi	0.0022
Diş Kemiği	0.0015
Dental Amalgam	0.055
Kompozit Polimerler	0.0025
Altın Alaşımlar	0.710
Doldurulmamış Akrilik Plastikler	0.0005
Porselen	0.0025

## 2.1.2 Boyut Değişimi

Baskı ve döküm gibi titizlik gerektiren dental restorasyonlarda dental uygulama süresince boyutların korunması büyük önemi taşır. Boyut değişimi uygulama esnasındaki bir kimyasal reaksiyon sonucu ortaya çıkabilir. Boyut değişimi genellikle orijinal hacmin ya da uzunluğun bir yüzdesi olarak ifade edilir.

Lineer boyut değişimi daha kolay ölçülebilirken hacimsel boyut değişimini ölçmek çok daha zordur (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).

### 2.1.2.1 Termal Boyut Değişimi

Restoratif dental maddelerin ağız içinde maruz kaldıkları sıcaklık farklılıkları boyutlarında değişikliklere neden olur. Restoratif maddelerin termal genişlemeleri genelde dişin yapısıyla uyum sağlamaz ve bunun sonucunda farklı bir genişleme oluşur. Bu genişleme ağız sıvılarında restorasyon ile diş arasında sızıntılara yol açar.

Maddelerin doğrusal termal genişlemesi numunelerin iki farklı sıcaklıktaki uzunluk değişimleriyle ölçülebilir. Termal genişleme katsayısı aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$(l_2 - l_1) / l_1 \div (t_2 - t_1) = \text{Doğrusal termal genişleme katsayısı} \quad (2.1)$$

Bu formülde ilk terim birim uzunluk başına değişimi ikinci terim ise birim sıcaklık başına değişimi göstermektedir. Çıkan değer her bir derece sıcaklık değişimi için birim uzunluk başına boyut değişimini vermektedir.

İnsan dişinin termal genişleme katsayısı ile restoratif madde arasındaki ilişki çok önemlidir. Çizelge 2.2' de amalgam ve kompozit plastiklerin doğrusal termal genişleme katsayı değerlerinin insan dişinin 2 ila 5 katı olduğu görülmektedir(Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).

Çizelge 2.2 Dental maddelerin 20°C ila 50°C sıcaklık aralığındaki doğrusal termal genişleme katsayıları (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000)

<b>Madde</b>	<b>Katsayı (<math>\times 10^{-6} / ^\circ \text{C}</math>)</b>
İnsan Dişi	10- 15
Dental Amalgam	22- 28
Kompozit Polimerler	25- 68
Altın Alaşımlar	12- 15
Doldurulmamış plastikler ve dolgu macunlar	70- 100
Porselen	8
Porselen Diş Mineleri	13.5

### 2.1.3 Elektriksel Özellikler

Metal ve alaşımlar iyi elektrik iletkenidirler. Bu nedenle dental madde olarak kullanılan metal ve alaşımların elektriksel özelliklerinin iyi bilinmesi önemlidir. Dental maddelerde etkin olan elektriksel özellikler iki tanedir. Bunlar galvanizm ve korozyondur. Galvanizm ağız içinde farklı metallerin varlığı sonucu meydana gelir. Bir elektrolite yerleştirilmiş metaller çözeltiye geçmek için çeşitli eğilimler gösterirler. Alüminyum alaşımları geçici diş kaplaması olarak kullanılırlar ve bunlar çözelti içine geçmeye fazlasıyla eğilimlidirler. Bunların elektrod potansiyelleri + 1.33 volttur. Diğer yandan, altın çözeltiye geçmeye eğilimli değildir ve elektrod potansiyeli - 1.36 volttur. Ağız içinde hem altın hem de alüminyum kaplama olduğunu varsayarsak, bu iki kaplamanın birbirine değdiği anda akım geçişinden dolayı

potansiyel farkı 2.69 volt olacaktır. Bu sebepten dolayı hasta hem ağrı hem de metalik bir tat hissedecektir. Geçici polimer kaplamalarda zayıf elektrik iletken özelliklerinden dolayı bu sorunla karşılaşılmamaktadır.

Korozyon galvanizmde olduğu gibi aynı sebepten ortaya çıkar fakat burada farklı metallerin bitişik restorasyonlarda kullanımı söz konusudur. Yemek ve tükürük içindeki bileşenler de kimyasal bir saldırı meydana getirerek korozyona neden olabilirler (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).

#### 2.1.4 Çözünürlük ve Emilim

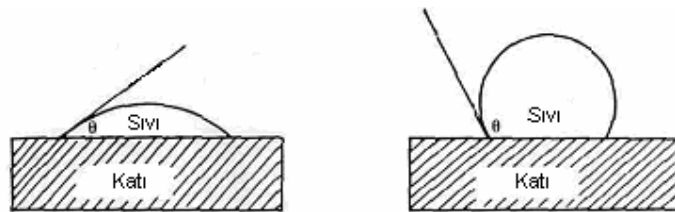
Maddelerin ağızdaki çözünürlükleri ve ağızdan alınan sıvıların maddeler tarafından emilimleri ( adsorbsiyon ve absorpsiyon) dental maddelerin seçimi için önemli bir kriterdir.

Çözünürlük ve emilim iki yolla açıklanabilirler. Bunlardan birincisi çözünen veya emilen maddenin ağırlık oranı, ikincisi ise birim yüzey alanı başına çözünmemiş veya emilmiş maddenin ağırlığıdır (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).

#### 2.1.5 Islanabilirlik

Diş hekimliğinde katıların sıvılar tarafından ıslanabilirliği önemli bir özelliktir. Protez esaslı polimerlerin tükürükle ıslanması, diş minesinin oyuk ve çatlak macunlarıyla ıslanması bu özelliğe örnek olarak verilebilir.

Bir katının bir sıvı tarafından ıslanabilirliğini sıvının katı yüzeyine düştükten sonraki şekline bakılarak tanımlanabilir. Şekil 2.1 'de katı üzerindeki sıvı damla profilleri görülmektedir. Damlanın şekli temas açısı,  $\theta$  ile açıklanmaktadır.



Şekil 2.1 Katıların sıvılar tarafından ıslanması Sol; iyi ıslanma, Sağ; zayıf ıslanma

Şeklin sol tarafında olduğu gibi düşük temas açısı söz konusuysa, katı sıvı tarafından iyi

ıslanmış demektir. Eğer temas açısı şeklin sağ tarafındaki gibi 90°C 'den büyük ise zayıf ıslanma söz konusudur (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).

### 2.1.6 Mekanik Özellikler

Çelik bir tel ile kauçuk bir bant üzerine bir çekme kuvveti uygulandığında iki maddenin aynı etkiye farklı tepkiler verdiği gözlenir. Çelik telin uzaması daha zor olmakla beraber boyutundaki değişme çok az miktarda olacaktır. Diğer yandan, kauçuk bant daha kolay ve boyutsal olarak daha fazla uzama gösterecektir. Buradan yola çıkarak şunu söyleyebiliriz; değişik maddeler üzerlerine uygulanan kuvvet aynı da olsa maddeler uygulanan kuvvetlere farklı tepkiler vereceklerdir.

Aynı malzeme kullanılarak oluşturulmuş bileşikler göz önüne alındığında, farklı şekillendirilmiş fakat aynı maddeden oluşmuş bileşiklerin aynı dış kuvvete farklı tepkiler verdiği gözlemlenmiştir. Buradaki asıl mesele değişik uygulamalarda kullanılan maddelerin performanslarının nasıl karşılaştırılacağıdır. Bu karşılaştırmayı yapabilmek için boyut ve şekilden bağımsız olarak kullanılacak bazı objektif standartlara ihtiyacımız vardır. Bu tür standartlar bilinirse değişik maddelerin özelliklerinin karşılaştırılması ve o maddelerden oluşturulmuş malzemelerin davranışlarının tahmin edilmesi olası hale gelir.

Temel olarak bu tür objektif standartlar gerilim (stress) ve uzama (strain) miktarları olarak bilinmektedir. Maddelerin mekanik özelliklerinin tanımı bu temeller üzerine oturtulmuştur (Noort,R., 2002).

#### 2.1.6.1 Gerilim

Gerilim birim alan başına uygulanan kuvvet olarak tanımlanmaktadır. Bir maddeye bir kuvvet uygulandığında maddede dış kuvvete karşı bir direnç oluşacaktır. Bu kuvvet bir alan üzerinde etkilidir ve kuvvet ile alan oranı gerilim olarak adlandırılmaktadır. Gerilimi  $\sigma$  ile kuvveti F ile ve alanı A ile gösterirsek gerilim şöyle formüle edilebilir (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).

$$\sigma = F / A \quad (2.2)$$

#### 2.1.6.2 Uzama

Madde bir kuvvete maruz kaldığında uzunluktaki değişim ya da birim uzunluk başına gerçekleşen deformasyon uzama olarak tanımlanır (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha,

J.C., 2000).

Orijinal boyuta  $L_0$ , uygulanan kuvvet sonucu ölçülen boyuta  $L_1$  dersek uzama ( $e$ ) şöyle formüle edilebilir:

$$e = (L_1 - L_0) / L_0 \quad (2.3)$$

Formülden de görüldüğü gibi uzama boyutsuz bir parametredir (Noort,R., 2002).

### 2.1.6.3 Elastiklik Modülü

Elastiklik modülü gerilim-uzama eğrisinde doğrusal ya da elastik bölgedeki gerilimin uzamaya oranı olarak tarif edilir.

Elastik Modülü = Gerilim / Uzama

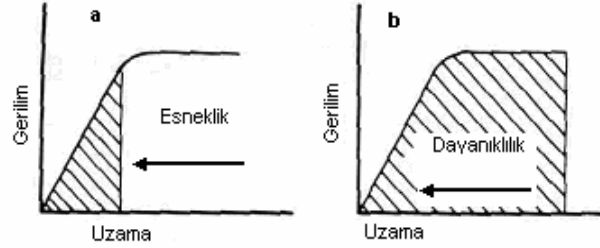
Elastik modülü maddenin sertliğinin bir ölçüsüdür ve bu özellik için yüksek değerler söz konusu olabilmektedir. Çizelge 2.3' de bazı dental maddelerin elastiklik modülleri verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi altın alaşımlar diş minesiyle aynı sertliğe sahiptirler ve kompozit plastikler ile çinko fosfat dolgular hemen hemen diş kemiği ile aynı aralıktadırlar. Sertlik restoratif maddelerin seçiminde oldukça önemlidir çünkü gerilim altında fazla deformasyon oluşması istenmez (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).

Çizelge 2.3 Bazı Dental Maddelerin Elastiklik Modülleri (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000)

Madde	Elastiklik Modülü ( MPa)
Diş Minesi	18.600
Diş Kemiği	83.000
Dental Amalgam	27.600
Altın Alaşımı	96.600
Kompozit Restoratif Maddeler	16.600
Doldurulmamış Akrilik Plastikler	2760
Cam İyonomer Dolgular	5520

#### 2.1.6.4 Esneklik ve Dayanıklılık

Bir maddeyi kalıcı deformasyona uğratabilmek için gereken enerji esnekliğin bir ölçütüdür. Bir maddeyi tamamen bozabilmek, kırabilmek için gerekli enerji ise dayanıklılığın bir ölçüsüdür. Şekil 2.2' de gerilim-uzama eğrilerinde esneklik ve dayanıklılık gösterilmiştir (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).



Şekil 2.2 Gerilim-Uzama eğrilerinde alanlar (a); esneklik (b); dayanıklılık

#### 2.1.6.5 Sertlik

Bir madde elmas gibi sert başka bir maddenin kendisine çentik açmasına kuvvetlice direniyorsa sert madde olarak düşünülebilir.

Dental maddelerin sertlikleri genel olarak Knoop sertlik sayıları ile verilir. Çeşitli maddelerin Knoop sertlik sayıları Çizelge 2.4 ' de verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği üzere diş minesi ve porselen en sert iki maddeler ve doldurulmamış akrilik plastikler en yumuşak maddelerdir (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).

Çizelge 2.4 Bazı Dental Maddelerin Knoop Sertlikleri (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000)

<b>Madde</b>	<b>Knoop Sertlik Sayısı ( kg/mm<sup>2</sup>)</b>
Diş Minesi	343
Diş Kemiği	68
Dental Amalgam	110
Doldurulmamış Akrilik Plastikler	20
Porselen	460
Çinko Fosfat Dolgusu	40
Nikel-krom Alaşımı	330

### 2.1.7 Dinamik Özellikler

Diş hekimliğinde maddelerin özellikleri bir darbe gibi fazla bir yük söz konusuysa oldukça önemlidir. Ağır yük durumunda maddenin durumunu belirleyen bu özellikler dinamik özellikler olarak sınıflandırılırlar ve maddelerin değerlendirilmesinde önem kazanırlar.

Bu konudaki iki önemli özellik dinamik modülü ve dinamik esnekliktir. Dinamik modülü, maddenin yüksek uzama oranındaki sertliğinin bir ölçüsüdür ve mekanik özellikleri uzamaya bağımlı ağız koruyucu maddeler için önemli bir parametredir. Dinamik esneklik ise yüksek hızlardaki uzamada absorbe edilen enerjiyi ölçer (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).

### 3. POLİMERLER

Polimerler tekrarlanan birimlerden oluşmuş uzun zincirli moleküllerdir. Polimerler 20. yüzyıl keşfi olarak bilinmelerine rağmen aslında polimerlerin icadı insanoğlunun varlığından daha eski tarihlere dayanmaktadır. Polimerler her türlü canlı maddeyi, bitki ya da hayvan, oluşturan temel bileşenlerdir. Doğal olarak oluşan polimerlere örnek olarak agar, selüloz, DNA, proteinler, doğal kauçuk, kollojen ve ipek gösterilebilir.

Son yıllarda polimerlerin yapıları anlaşılmaya başlanmış ve polimerlerin sentetik olarak üretimi sağlanmıştır. Günlük hayatta her zaman kullanılan sentetik polimerlere örnek olarak PVC (polivinil klorür), polietilen, naylon ve polistiren verilebilir.

Sentetik polimerler kauçuk ve ipek gibi doğal polimerlere alternatif olarak çeşitli amaçlarla kullanılmaktadırlar. Son günlerde bu tür polimerler eksiklikleri gidermek amacıyla hayatın her alanında geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Bu polimerler medikal uygulamalarda diyaliz membranı olarak ve dental uygulamalarda dolgu maddeleri olarak kullanılmaktadırlar.

Bir polimer aynı tür monomerlerden oluşuyorsa homopolimer, farklı tür monomerlerden oluşuyorsa heteropolimer adını almaktadır (Noort, R, 2002).

#### 3.1 Polimerizasyon Mekanizması

Monomerler genelde yapılarında çifte bağ bulundurulur. Monomerler polimer oluşturmak üzere yapılarındaki çifte bağların açılmasını sağlayıp komşu monomerlerle bağlanmayı gerçekleştirirler. Monomerden polimer hazırlama prosesine polimerizasyon adı verilmektedir. İki farklı biçimde polimerizasyon gerçekleştirilebilmektedir. Bu prosesler; katılma ve kondensasyon polimerizasyonlarıdır (Noort, R, 2002).

##### 3.1.1 Radikalik Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu genel olarak iki molekülün reaksiyon ile küçük bir molekül ayrışması (örneğin su) söz konusu olmadan birleşerek daha büyük bir molekül meydana getirmesi esasına dayanır.

Bu tip reaksiyon karbon-karbon çifte bağına sahip reaktif inorganik vinil bileşikleri için geçerlidir. Bu tür polimer üretimi için uygulanan bu proseste dört basamak bulunmaktadır. Bunlar sırasıyla; aktivasyon, başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarıdır (Noort, R, 2002).

### 3.1.1.1 Aktivasyon

Dental maddelerde kullanılan peroksit benzoil peroksittir. Uygun şartlar altında bir benzoil peroksit molekülü iki serbest radikal vermektedir.



Bu radikal de başka radikallere dönüşebilmektedir:



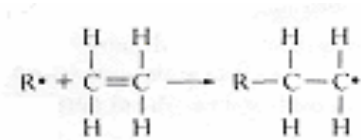
Bu kimyasal türler başlatıcı olarak bilinmektedirler ve vinil polimerizasyonunu başlatma özelliğine sahip olup R· ile gösterilmektedirler.

Başlama gerçekleşmeden önce benzoil peroksit molekülünün aktive olması sağlanmaktadır. Peroksit molekülünün radikal vermek üzere parçalanması için aktivasyona gereksinim duyulmaktadır. Aktivasyon şu şekillerde olmaktadır:

- Sıcaklık: 65°C'nin üzerine ısıtıldığında benzoil peroksit molekülü yukarıda da gösterildiği şekilde ayrışmaktadır. Bu metot ile akrilik reçine protez temelleri oluşturulmaktadır.
- Kimyasal Bileşikler: Benzoil peroksit n,n-dimetil-p-toluen gibi bir tersiyer amin ile temas ettirildiğinde de ayrışabilmektedir. Bu metot takma diş tamirlerinde, geçici yenilemelerde, ortodontik uygulamalarda kullanılmaktadır.
- Işık: Serbest radikal oluşturmak için uygulanan yöntemlerden bir diğeri de ışıkla aktive olan kompozitler için kullanılan ışık metodudur. Bu metotta polimerizasyon reaksiyonunda aktivatör olarak ultraviyole ışınları ya da görünür ışık kullanılmaktadır (Noort, R, 2002).

### 3.1.1.2 Başlama

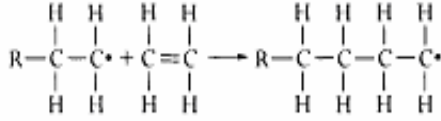
Bu aşamada serbest radikaller örneğin etilen gibi bir monomerle reaksiyona girerek polimerizasyon prosesini şekilde görüldüğü gibi başlatabilirler (Noort, R, 2002).



Şekil 3.1 Polimerizasyonda başlama adımı

### 3.1.1.3 Büyüme

Bu aşamada serbest radikal monomere transfer olur ve başka bir monomerle reaksiyona girer:

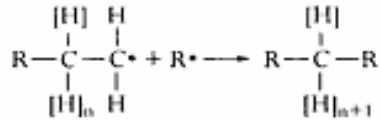


Şekil 3.2 Polimerizasyonda büyüme adımı

Bu prosesin çok kez tekrarlanmasıyla polimer zinciri bütün serbest radikallerin bitimine kadar veya büyüyen zincirlerin çarpışmasına kadar uzayıp büyür (Noort, R, 2002).

### 3.1.1.4 Sonlanma

Bu aşamada serbest radikaller stabil molekül oluşturmak üzere reaksiyona girerler.

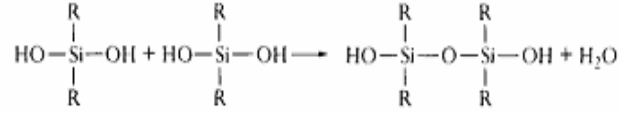


Şekil 3.3 Polimerizasyonda sonlanma adımı

Burada n bir polimer zincirinden bir başka polimer zincirine değişebilir. Geniş bir aralıkta uzun zincirli moleküller oluşturulur. Çoğu durumlarda, ortamda reaksiyona girmemiş monomer kalabilir ya da sadece birkaç tekrarlanan birimden oluşan bazı oligomerler kalabilirler (Noort, R, 2002).

### 3.1.2 Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonu iki farklı molekülün daha büyük bir molekül oluşturmak amacıyla birleşmesi ve küçük bir molekülün (genelde su molekülü) ortamdaki ayrılması mekanizmasına dayanmaktadır. Bu durumda monomer birimlerinde karbon-karbon çifte bağlarının bulunması gerekli değildir. Aşağıdaki silikon örneğinde silanollerin kondenzasyonu sonucu inorganik bir polimer oluşumu söz konusudur. Bu durumda R metil grubu (CH<sub>3</sub>) gibi organik bir grup olup oluşan yan ürün su molekülüdür (Noort, R, 2002)



Şekil 3.4 Kondenzasyon polimerizasyonu

### 3.2 Radikalik Katılma Polimerizasyonunun Başlatılması

Radikalik polimerizasyona yatkın bir monomerin polimerizasyonu, bu monomerin varlığında polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturularak başlatılır. Polimerizasyonu başlatacak serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanılarak veya bazı fiziksel etkilerden yararlanılarak üretilir. Bu fiziksel etkiler; ısıl bozunma, ısıl başlama, fotokimyasal başlama, yüksek enerji ışınlarla başlama ve elektrokimyasal başlamadır (Saçak, M., 2004).

#### 3.2.1 Fotokimyasal Başlama

Bazı monomerler görünür ışık ya da UV ışınları etkisiyle doğrudan polimerleşirler. Fotopolimerizasyonun deneysel çalışma aralığı yaklaşık olarak 250-500 nm dalga boyundaki ışınları kapsar. Bu dalga boyundaki ışınları absorblayarak polimerleşebilen monomer sayısı azdır. Bu yüzden fotopolimerizasyona uygun olmayan monomerleri polimerleştirmek için polimerizasyon ortamına fotobaşlatıcılar denilen kimyasal maddeler katılır. Bu kimyasallar polimerizasyon ortamında uygun dalga boyunda radikaller üretecek şekilde parçalanırlar ve enerjilerini monomere aktararak radikal üretmesini sağlarlar (Saçak, M., 2004).

### 3.3 Polimer Yapıları

#### 3.3.1 Molekül Ağırlığı

Bir polimerin molekül ağırlığı tekrarlanan birimlerin sayısının tekrarlanan birimin molekül ağırlığıyla çarpımına eşittir. Hem katılma hem de kondenzasyon polimerizasyonunda bütün zincirlerin uzunlukları aynı boyutlarda olmadığı ve farklı boyutlarda birçok polimer zinciri olduğu için molekül ağırlığı ortalama bir değer olarak verilir.

Bir polimerin molekül ağırlığının tayini için çok sayıda yöntem vardır. İki temel yöntemler;

sayı ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ) ve ağırlık ortalama molekül ağırlığıdır ( $M_w$ ).

Bir polimerin molekül ağırlığı değişik polimerlerin fiziksel özelliklerin çeşitlenmesini açıklamada önemli bir özelliktir (Noort, R., 2002).

### 3.3.2 Zincir Konfigürasyonları

Polimer zincirleri zayıf van der Waals bağlarıyla ve yeterince uzun zincirlerin birbirine dolaşmasıyla birbirlerine bağlanmışlardır. Molekül ağırlığının artmasıyla beraber daha çok dolanma olacağı gibi aynı zamanda daha dayanıklı ve viskoz bir polimer elde edilecektir.

Poliyeten gibi uzun düz zincirli bir polimer ele alındığında, zincirler arasındaki zayıf bağların polimerin sıcaklığının artırılmasıyla kolayca kırılabilirdiği görülmüştür. Bu durumda zincirler birbirleri üzerinden kolayca kayabilmekte ve polimer yumuşayarak deforme olmaktadır. Eğer polimer tekrar soğutulursa aradaki bağlar tekrar kurulup polimer tekrar sertleşmekte ve yüksek sıcaklıktaki şeklini muhafaza edebilmektedir.

Polimer moleküllerinin hareketlenmeye başladığı ve plastiğin yumuşadığı sıcaklığa camsı geçiş sıcaklığı adı verilir ( $T_g$ ).

Bir polimer önce yumuşatılıp ardından camsı geçiş sıcaklığının üstüne ısıtılırsa bu tür polimerler termoplastik polimer adını alır. Bu tür polimerlere örnek olarak; polistiren, polimetil metakrilat ve poliyeten verilebilir.

Çoğu polimer sisteminde zincirler poliyetende olduğu gibi düz değildir. Bazı sistemlerde dallanmalar söz konusudur. Bu dallanmalar polimere üç boyutlu ağ yapısı kazandırmaktadır ve bu yapı polimer ısıtıldığında bile zincirlerin birbirleri üzerinden kolayca kaymalarını engellemektedir. Ayrıca bu tip polimerler yapılarında kimyasal bozunma olmadığı sürece yüksek sıcaklıklara kadar özelliklerini muhafaza edebilmektedirler.

Camsı geçiş sıcaklığı göstermeden ısıyla bozunabilen polimerlere termoset polimer adı verilir (Noort, R., 2002).

### 3.3.3 Kristalinite

Bir polimerde moleküller sürekli olarak gelişigüzel bir düzende şekil değiştirmekte, dönmekte ve birbirlerine dolanmaktadırlar. Bu hareketler esnasında bazen moleküller birbirleri üzerine yatarak ya da paralel yapılar oluşturarak arada boşluklar meydana getirmektedirler. Bunun sonucunda da polimerlerde sınırlanmış bir seviyede kristalinite meydana gelmektedir.

Bir polimerdeki kristalin ve kristalin olmayan bölgelerin oranı kimyasal bileşime, molekül konfigürasyonuna ve prosesleme metoduna göre farklılık gösterebilmektedir. Polimerler tamamen kristalin yapılar değildir fakat amorf bir yapı içerisinde birbirine çok yakın birçok küçük kristalin bölgelerden oluşmuşlardır.

Polietilen molekülü, polimer zincirinde sahip olduğu düzen ve yalınlıktan dolayı kristalin bir yapıya sahiptir. Polimer molekülünü daha karmaşık hale getirerek, dallanma sağlayarak ya da büyük yan gruplar ekleyerek, kristal bölgeler azaltılabilir (Noort, R., 2002).

### **3.3.4 Lineer, Dallanmış ve Çapraz Bağlı Polimerler**

Ana zincirleri üzerindeki atomlarda yalnız yan grupların bulunduğu polimerlere lineer polimer denir. Bu polimerlerin ana zincirleri, kovalent bağlarla başka zincirlere de bağlı değildir. Lineer polimerler uygun çözücülerde çözünürler ve eritilerek defalarca yeniden şekillendirilebilirler.

Bazı polimerlerin ana zincirlerine, kendi kimyasal yapısıyla özdeş dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmışlardır. Böyle polimerlere dallanmış polimerler denir. Bu polimerlerin zincirleri polimerizasyon sırasında dallanmaya yol açan yan tepkimeler veya ikincil tepkimeler sonucu oluşur. Dallanmış polimerlerin özellikleri genelde lineer polimerler yapılarına yakındır.

Bazı polimerlerin ana zincirleri birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar üzerinden bağlıdır. Çapraz bağlı polimer adı verilen bu polimerlerde çapraz bağın yoğun olması ağ yapılı polimer yapısına yol açar. Ağ yapılı polimerlerde tüm zincirler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğundan sistem tek bir molekül gibi düşünülebilir.

Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde belli oranda şişebilirler. Şişme oranı, çapraz bağ yoğunluğuyla yakından ilişkilidir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağlanmada polimer çözücünden etkilenmez (Saçak, M., 2004).

## 4. DENTAL KOMPOZİTLER

### 4.1 Dental Kompozitlerin Yapısı

Dental malzemelerde, akrilik esaslı yapıların ya da inorganik esaslı yapıların tek başına kullanımlarında karşılaşılan eksiklikler ve bunların giderilme zorunluluğu bu yönde yapılan çalışmaları her iki ana yapının da bir arada kullanıldığı kompozit malzemeler üzerine yoğunlaştırmıştır. Diş hekimliğinde kullanılan kompozitler 3 ana bileşenden oluşur (Noort, R., 2002).

- Organik reçine matris
- İnorganik dolgu
- Çiftleşme ajanı

#### 4.1.1 Organik Reçine Matris

Reçine kompozitin kimyasal olarak aktif olan bileşenidir. Başlangıçta akışkan bir monomer olan reçine radikal katılma polimerizasyonu ile viskoz bir polimere dönüşür. Diş restorasyonunda tam olarak plastik kütlenin viskoz bir polimere dönüşümü kabiliyetinden yararlanılmaktadır.

Organik reçine olarak akrilik esaslı monomerler kullanılmaktadır. Bunlardan en sık kullanılanı metil metakrilat iken bazı eksiklikleri sebebiyle bu monomere alternatif olarak Bis-GMA monomeri üretilmiştir. Bis-GMA monomeri bisfenol-A ve glisidil metakrilatın reaksiyonu ile elde edilir. Bu reçine mucidinden dolayı Bowen'in reçinesi olarak bilinmektedir. Metil metakrilattan daha yüksek molekül ağırlığına sahip olduğundan dolayı polimerizasyon büzülmesi daha azdır. Metil metakrilat için polimerizasyon büzülme değeri % 22 iken bu değer Bis-GMA için % 7.5'e inmektedir. Bis-GMA'nın yanı sıra çok sayıda üretan metakrilat reçineleri (UDMA) bulunmaktadır.

Bis-GMA ve üretan dimetakrilat monomerleri molekül ağırlıklarından dolayı çok viskoz sıvılardır. Bu problemin üstesinden gelebilmek için düşük viskoziteli monomerler eklenir ve bu monomerler viskozite kontrol edicileri olarak bilinirler. Bu monomerler metil metakrilat (MMA), etilen glikol dimetakrilat (EGDM) ve trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA) gibi monomerlerdir.

Kompozitlere % 0.1 ya da daha az oranda hidrokinon gibi bir inhibitör eklenerek erken

polimerizasyon önlenmelidir.

Reçine matris cure işlemini gerçekleştirebilmek için bir aktivatör/başlatıcı sistemine de ihtiyaç duymaktadır. Bu bileşenler kimyasal cure ile ya da görünür ışıkla aktive edilebilirler (Noort, R., 2002).

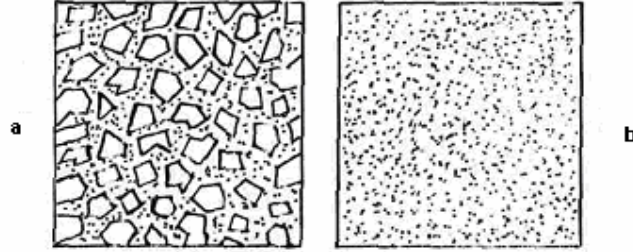
#### 4.1.2 İnorganik Dolgular

Kompozitlerin özelliklerini iyileştirmek amacıyla çeşitli birçok dolgu ilave edilmiştir. Bu çalışmalara ilk defa metil metakrilat temelli dolgu maddelerine kuartz eklenmesiyle 1950'li yıllarda başlanmıştır. Dolgu ilavesinin başlıca beş büyük faydası vardır. Metil metakrilat monomerinin polimerizasyonunda yüksek polimerizasyon büzülmesi hacimce %21'den tozsıvı sistemi kullanılarak hacimce %7'e azaltılmıştır. Büyük miktarda cam dolgu kullanılması, kullanılan reçinenin miktarını azaltır ve dolguların polimerizasyon prosesinde rol almaması sebebiyle polimerizasyon büzülmesini azaltmış olur. Büzülme kullanılan monomerlerin özelliklerine ve kullanılan dolguların miktarına göre değişiklik gösterir. Metakrilat monomerleri yüksek termal genişleme katsayısına sahiptirler (~80 ppm/°C). Bu katsayı dış dokularındaki genişleme katsayılarına (8-10 ppm/°C) yakın seramik dolgular kullanılarak azaltılmıştır. Dolgular sertlik ve sıkıştırma kuvvetleri gibi mekanik özellikleri iyileştirirler. Cam ile beraber kullanılan baryum ve stronsiyum gibi ağır metaller radyoopaklığı sağlarlar. Dolgu kullanımı aynı zamanda renk, yarı şeffaflık ve floresans gibi çeşitli estetik özellikleri de sağlamaktadır (Noort, R., 2002).

Son yıllarda organik reçinelere inorganik dolgu olarak HAP ilavesi de yapılmaktadır. HAP bileşiğinin restoratif diş hekimliğinde kullanımı birçok avantajı beraberinde getirmektedir. HAP' ın biyouyumluluğunun yüksek olması, cilalanabilirlik özelliklerinin iyi olması ve yüksek yıpranma dayanımına sahip olması bu avantajlardan bazılarıdır. Organik reçineye %50- 60 oranında HAP eklenmesinin elastik modülü ve yüzey sertliğini artırırken bükülgen kuvveti azalttığı gözlenmiştir. (Arcis, R.W., Lopez-Macipe, A., Tolonado, M., Osorio, E., Rodriguez- Clemente, R., Murtra, J., Fanovich, M.A., Pascual, C.D., 2001)

Çoğu kompozitlerde kullanılan dolguların boyutları ortalama çap olarak 0.5 ile 3 µm arası (ince tanecikler için) ya da 0.04 µm (mikro ince tanecikler için)'dir. 0.04 µm çapındaki taneciklerin oranları ağırlıkça %35 civarındadır. Dolgunun polimer matrise oranla daha yüksek yoğunluğa sahip olmasından dolayı dolgu taneciklerin hacimsel fraksiyonları ağırlık fraksiyonlarından daha düşüktür.

Şekil 4.1' de kompozitlerin iki sınıfı gösterilmektedir. Mikrohibrit kompozitler (Şekil 4.1-a), ağırlıkça %84 ince ve mikro ince dolgu tanecikler içermektedir. Mikro ince tanecikler özellikleri iyileştirmek üzere ince taneciklerin arasındaki boşluklara yerleşerek toplam dolgu konsantrasyonunun hacimce %70 olmasını sağlarlar (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).



Şekil 4.1 (a); Mikrohibrit kompozitlerin iki boyutlu yapısı, (b); mikro dolgulu kompozitlerin iki boyutlu yapısı (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000)

Mikro dolgulu kompozitler (Şekil 4.1-b) yüzey alanlarında çok miktarda mikro ince tanecikler içerirler. Reçine matriste hacimce sadece %30 veya %50 oranında bu taneciklerden bulundurulabilir, fazla olması durumunda viskozite artışı söz konusu olacaktır. Bazı mikro dolgulu kompozitlerde dolgu olarak polimer tanecikleri ile güçlendirilmiş mikro ince tanecikler kullanılır ve bunlar daha sonra bu güçlendirilmiş tanecikler reçine matris ile karıştırılırlar. Büyüklükleri 10 ile 20 µm arasında olan bu ürünler daha fazla mikro ince taneciklerin birleşmesini sağlar ve daha iyi viskoziteye sahip verimli dolgular üretilmesini sağlar.

İnce dolgular olarak kuartz, lityum alüminyum silikat ve baryum, stronsiyum, çinko veya iterbiyum camları kullanılır. Mikro ince dolgular ise koloidal silika tanecikleridir. Baryum, stronsiyum, çinko veya iterbiyum atomları içeren ince dolgular radyoopaktırlar. Radyoopaklık dolgunun hacimsel fraksiyonuyla orantılıdır. Kuartz (kristalin silika) ve lityum alüminyum silikat radyoopak değildir (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).

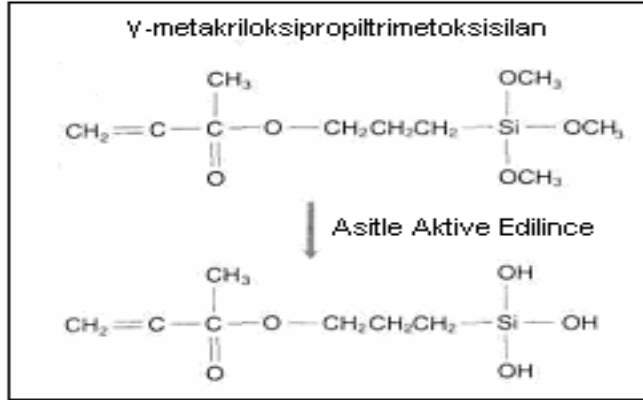
#### 4.1.3 Çiftleşme Ajanları

Bir kompozitin sahip olduğu mekanik özelliklerin kararlılığında, en önemli nokta dolgu ve reçine matrisin birbirine sıkıca bağlanmasıdır. İki madde arasında oluşan bu ara yüzde bir bozukluk meydana gelirse maddeye uygulanan gerilim maddenin her tarafında aynı etkiyi

göstermez ve bunun sonucu çatlaklar oluşur. Bu da kompozitin parçalanmasıyla sonuçlanır (Noort, R., 2002).

İnorganik dolgular ve reçine matris arasında iyi bağlanmayı sağlamak amacıyla yaygın olarak kullanılan çiftleşme ajanı silandır. Silan molekülünde hem inorganik dolguyla hem de organik matrisle reaksiyona girebilen gruplar bulunmaktadır (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).

Örneğin; cam dolgulu reçine kompozitlerde kullanılan silan esaslı çiftleşme ajanlarından en çok tercih edileni  $\gamma$ -metakriloksipropiltrimetoksisilan ( $\gamma$ -MPTS)'dir. Şekil 4.2 'de bu bileşiğin açık yapısı gösterilmektedir (Noort, R., 2002).



Şekil 4.2 Silan çiftleşme ajanının asit aktivasyonundan önceki ve sonraki yapısı (Noort, R., 2002)

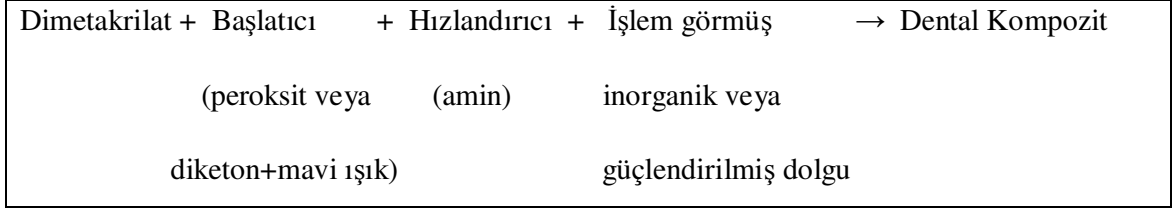
#### 4.1.4 Dental Kompozitlerde Kullanılan Başlatıcı ve Hızlandırıcılar

Kompozitlerin polimerizasyonunda kullanılan temel sistem görünür ışık cure sistemidir. Bu sistemde kompozit güçlü mavi ışığa maruz bırakılarak polimerize edilir. Burada ışığın organik bir aminin varlığında bir diketon tarafından absorbe edilmesiyle polimerizasyon reaksiyonu başlar. Kompozitin 20 ya da 40 saniye süreyle ışığa maruz bırakılması yeterlidir. Reaksiyonu başlatmak için mavi ışık gereklidir. Diketon ve amin aynı kompozit macunda bulunabilir ve mavi ışığa maruz bırakılınca kadar herhangi bir reaksiyon gözlenmez.

Kendi kendine cure olan sistemlerde polimerizasyon bir organik peroksit başlatıcısı ve bir organik amin hızlandırıcısı ile tamamlanır. Bu sistemlerde başlatıcı ve hızlandırıcı

birbirlerinden ayrı tutulmalı ve restorasyon maddesi yerleştirilmeden önce karıştırılmamalıdır (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).

Kullanılmakta olan her iki sistemde de aşağıdaki genel reaksiyon yer alır (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).



#### 4.1.5 Dental Kompozitlerde Kullanılan Pigmentler

İnorganik pigmentler kompozitlerin renklerinin dişin doğal yapısıyla uyuşması amacıyla çok az miktarlarda kompozitlere ilave edilirler. Kompozitler diş renginin doğal tonlarında olmak üzere sarıdan griye kadar çeşitli tonlarda üretilirler (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).

#### 4.2 Dental Kompozitlerin Özellikleri

Kompozitlerde istenen önemli bazı özellikler vardır. Bunlar; düşük polimerizasyon büzülmesi, düşük su emilimi, diş yapısınıninkine yakın termal genişleme katsayısı, yüksek kırılma dayanımı, yüksek aşınma dayanımı, radyoopaklık, diş minesine ve kemiğine yüksek bağlanma kuvveti, diş yapısına uygun iyi renk eşleşmesi, yerleştirme kolaylığı ve bitirme ve cilalama kolaylığıdır.

Çizelge 4.1' de Mikrohibrit ve mikro dolgulu kompozitler için çeşitli özellikler görülmektedir (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).

Çizelge 4.1 Mikrohibrit ve mikro dolgulu kompozitlerin özellikleri (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000)

Özellik	Mikrohibrit Kompozit	Mikro dolgulu Kompozit
Polimerizasyon Büzülmesi ( % doğrusal)	1.0- 1.7	2- 3
Termal İletkenlik ( $10^{-4}$ cal/sec/cm <sup>2</sup> [°C/cm])	25 -30	12- 15
Termal Genişleme Doğrusal Katsayısı ( $\times 10^{-6}$ /°C )	25- 38	55- 68
Su Emilimi (mg/cm <sup>2</sup> )	0.3- 0.6	1.2- 2.2
Sıkıştırma Kuvveti (MPa)	200- 340	230- 290
Bükülgen Kuvvet (MPa)	90- 140	-
Sıkıştırımadaki Elastik Modül (GPa)	8.0- 14	3.0- 5.0
Bükülgen Modül (GPa)	5- 18	-
Knoop Sertliği (kg/mm <sup>2</sup> )	55- 80	22- 36
Bağlayıcı Ajanla Diş Mine ve Kemiğine Bağlanma kuvveti (MPa)	14- 30	14- 30

#### 4.2.1 Polimerizasyon Büzülmesi

Kompozitlerle ilgili uzun zamandır bilinen ve ciddi bir dezavantaj olarak görülen özellik polimerizasyon büzülmesidir ve bu kompozitlerin restoratif dişçilikte kullanımını önemli ölçüde kısıtlamaktadır. Kompozitin yerleştirilmesi esnasında az da olsa bir büzülme göstermesi diş ile dolgu arasında boşluk oluşumuna neden olmaktadır. Kompozitler, camiyonomer dolguları ve amalgamlar gibi çürük saldırılarına karşı bir iç savunma mekanizmasına sahip değildirler. Bu nedenle herhangi bir boşluk oluşumu durumunda mikro çatlak oluşumuna ve bu da tekrarlanan çürüklere neden olmaktadır.

Dolgu maddelerinde kullanılan monomerlerin dönüşüm oranını arttırmaya yönelik çalışmalar hızla devam etmektedir. Işıkla cure olabilen bu monomerlerdeki dönüşüm oranının artması polimerizasyon büzülmesini de arttırmakta ve bu sorunun giderilmesi gerekliliği hala önemini korumaktadır. Monomer dönüşüm oranı ne kadar artarsa polimerizasyon büzülmesi de o derece fazla olacaktır (Noort, R., 2002).

Büzülme kompozit içindeki polimer matrisin hacim fraksiyonunun doğrudan fonksiyonudur. Mikro dolgulu kompozitlerde mikrohibrit kompozitlere oranla daha büyük bir büzülme gözlenmektedir. Mikrohibrit kompozitler %1.0 ila % 1.7 oranında bir büzülme gösterirken mikro dolgulu kompozitler % 2 ila % 4 oranında bir büzülme gösterirler.

Büzülme problemini çözmek için 2 metot önerilmektedir. Bunlardan birincisi, ışıkla aktive olan bir maddenin ince tabakalarının artan katılması ve polimerizasyonudur. Bunun sonucunda gözlenen büzülme tek kalın tabakanın büzülmesine zıt olarak daha azdır. Bu metodun kullanılması diş ile kompozit ara yüzünde düşük gerilimler sağlamakla birlikte az da olsa boşluk oluşumu gözlendiğini görülmektedir.

İkinci bir yaklaşım ise, kompozit dolgunun ya doğrudan ağız içinde ya da dolaylı olarak laboratuvar yöntemleriyle hazırlanmasını esas almaktadır. Son yöntemde dönüşüm derecesi yaklaşık %100 olan dolgu maddesi ısıyla kullanıma hazır hale getirilir ve ağız içinde reçine macununun ince bir tabakasının sağlamlaştırılır. Gerekli olan reçine kompozit macun tabakası hacmi azdır, bu yüzden çok düşük miktarda büzülme ve düşük ara yüzeyli gerilimler oluşur. Bu metotla üretilen kompozit dolgulardan, iyileştirilmiş fiziksel özelliklerinden dolayı, yıpranmaya karşı daha fazla direnç ve ileri derecede sağlamlık beklenir (O'Brien, W.J., 2002).

#### **4.2.2 Termal Özellikler**

Organik polimer matrisi düşük termal iletkenliğe sahiptirler. Bu sebeple kompozitler diş için iyi termal yalıtım sağlamaktadırlar. Bütün kompozitlerin termal iletkenlikleri diş minesini ve diş kemiğiyle hemen hemen aynı olmakla beraber dental amalgamdan oldukça düşük değerdendirler.

Tek polimer moleküllerini bir arada tutan zayıf fiziksel bağların bir sonucu olarak polimerler sıcaklık değişimlerine bir cevap olarak büzülme ya da genişleme eğilimi gösterirler. Buna karşın dişin yapısında yüksek oranda bulunan inorganik içerikler bunu çok daha az bir oranda etkilerler (O'Brien, W.J., 2002).

Mikrohibrit ve mikro dolgulu kompozitler için tipik değerler Çizelge 4.1 'de gösterilmiştir.

Buradan da görüldüğü üzere mikro dolgulu kompozitler mikrohibrit kompozitlere kıyasla daha yüksek değerlere sahiptirler (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).

#### 4.2.3 Su Emilimi ve Çözünürlük

Polimer matris su absorblayabilme özelliğine sahiptir ve bu yüzden kompozitte bir şişme meydana gelmektedir fakat bu şişme polimerizasyon büzülmesini ortadan kaldırmaya yeterli değildir. Kompozitlerin yapılarına su almaları yüzey sertliğinde ve aşınma direncinde düşümlere sebep olmaktadır.

Su emilimi reçine tarafından direk absorblanma sonucu ortaya çıkmaktadır. Cam dolgular malzeme içine su absorpsiyonu gerçekleştirememekle beraber yüzeyde su adsorblayabilme özelliğine sahiptirler. Maddenin su emilim miktarı kompozitin reçine içeriği ve reçine ve dolgu arasındaki bağın kalitesine bağlıdır.

Reçine kompozitlerin çözünürlük aralıkları orijinal malzeme ağırlığının % 1.5 ila % 2.0 arasındadır. Su içinde saptanan büyük orandaki süzülebilir bileşikler kalıcı oligomer ya da monomerlerdir. Bu nedenle, kompozitin tamamlanmamış polimerizasyonu çözünürlükte önemli derecede büyük bir artışa neden olmaktadır. Eklenebilir süzülebilir moleküller çeşitli kompozit bileşiklerdeki ürünlerinin bozulmasına neden olmakla beraber formaldehit, benzoik asit ve metakrilik asit ihtiva edebilirler. Çözünmenin büyük bir kısmı yerleştirmenin ilk birkaç saatinde meydana gelmektedir.

Dolgu taneciklerinde bulunan bileşenler suda değişik derecelerde çözünürler ve bu değerin 180 µmol/g gibi yüksek bir seviyede bulunabileceği saptanmıştır. Çıkan ana elementler boron ve silikon olmasına rağmen baryum, stronsiyum, kurşun ve cam taneciklere eklenen katkıları da yıkanarak arıtılabilmektedir. Çözelti içerisinde silikon bulunması dolgunun yüzeyinde bozunmalara sebep olmaktadır.

Alkol Bis-GMA'nın bir çözücüsüdür ve asitleşmiş florit jelleri dolgu taneciklerinin çözünebilme oranını arttırmaktadır. Bu yüzden alkolsüz çalkalama maddeleri ve nötral florit ürünleri kullanılmalıdır (O'Brien, W.J., 2002).

#### 4.2.4 Radyopaklık

Radyopak partiküller kompozit reçinede ısıl genişlemeyi arttırdıkları, silan bağlanma ajanlarını hidrolize ettikleri ve opasiteye neden oldukları için inorganik faza oldukça sınırlı miktarda eklenirler. Kompozit reçinelerin inorganik fazında bulunan kuartz, lityum,

aliminyum, cam ve silika gibi partiküller radyopak değillerdir. Bu nedenle baryum, stronsiyum ve itriyum gibi yüksek atom numaralı elementler eklenerek radyopak kompozit reçineler üretilmiştir (Dayangaç, B.,2000).

Radyopak olmayan bir kompozitin altında oluşan çürükleri bulmak neredeyse imkansızdır ve bu maddeler uzun zaman süresince çürük oluşumunun fark edilmesini engellerler. Bazı kompozit maddeler diş kemiğinden daha düşük radyopaklığa sahiptirler ve bu yüzden X-ray ışınları diş çürüklerinin varlığını ortaya çıkarmak için yetersiz kalabilmektedirler. Bir kompozit için optimum radyopaklığın ne olduğu net değildir fakat aşırı radyopaklığın restorasyon arkasında kalan çürükleri maskeleydiği bilinmektedir. Yine de kompozitin en az diş minesine kadar bir radyopaklığa sahip olması gerektiği bilinmektedir (Noort, R., 2002).

#### **4.2.5 Renk Stabilitesi**

Kendiliğinden sertleşen sistemlerde tersiyer amin hızlandırıcısı varlığında renk koyulaşması veya yeşilden griye doğru renk değişimleri gözlemlenmektedir. Bunun nedeni tersiyer aminlerin oksidasyon esnasında renkli ürünler meydana getirmesidir. Kendiliğinden sertleşen sistemlerin aksine foto-başlatıcılı sistemler tersiyer amin bileşiği içermezler ve dolayısıyla uzun zaman dilimlerinde renk stabilitelelerini korurlar.

Mikro dolgulu kompozitlerde hızlandırılmış aşındırma şartları altında reçine matriste yıpranma ve dolgu parçacıklarının bu şartlara maruz bırakılmasıyla beraber maddenin renginde açılma meydana gelmektedir (O'Brien, W.J., 2002).

#### **4.2.6 Mekanik Özellikler**

Küçük parçacıklı ve hibrit kompozitler mikro dolgulu kompozitlere nazaran daha yüksek baskı ve gerilme kuvvetine sahiptirler ve bu yüksek kuvvetler dolgu bileşeninin yüksek hacim fraksiyonunu yansıtır. Bütün maddeler için baskı kuvvetlerinin gerilme kuvvetlerinden birkaç kat daha yüksek olduğu bilinmektedir ve bu özellik kompozitlerin kırılma davranışının bir ölçüsü olmaktadır. Daha yüksek oranda doldurulmuş kompozitlerin gerilme kuvvetleri diş kemiğinkine çok yakinken baskı kuvvetleri ise diş kemiğinkine ya çok yakın ya da ondan daha yüksektir. Çizelge 4.2'de diş kemiği ve diş minesinin mekanik özellikleri gösterilmektedir. Bazı yüksek oranda doldurulmuş kompozitlerin baskı kuvvetleri diş minesininkinden oldukça yüksektir.

Elastiklik modülü (Young modülü) maddenin sertliğinin bir ölçüsüdür. Gerilim altındaki bir madde düşük elastiklik modülüne sahipse herhangi bir kuvvet uygulandığında yön değiştirip

konumundan sapar. Genel olarak bakıldığında kompozitler diş minesinin sadece bir kısmıyla aynı elastiklik modülüne sahiptirler. Küçük parçacıklı kompozitler ise diş kemiğinkine oldukça yakın bir elastiklik modülüne sahiptirler. Mikro dolgulu kompozitlerde dolgunun miktarının düşük olması elastiklik modülünün küçük parçacıklı kompozitlerden dörtte bir ya da ikide bir oranında daha fazla olmasını sağlar ve diş-kompozit arayüzündeki gerilimi azalttığından dolayı boyunsal restorasyonlarda kullanımı önerilir.

Kompozitlerin mikro çentik sertlikleri doğrudan sert, inorganik dolgu bileşeninin hacim fraksiyonuyla ilgilidir. Polimerleşme derecesi de sertliği etkileyen önemli bir parametredir (O'Brien, W.J., 2002).

Çizelge 4.2 Diş minesi ve kemiğinin mekanik özellikleri (O'Brien, W.J., 2002)

	<b>Baskı Kuvveti (MPa)</b>	<b>Gerilme Kuvveti(MPa)</b>	<b>Young Modülü (GPa)</b>	<b>Sertlik Sayısı (Knoop,Vickers)</b>
Diş Minesi	384	10.3	84.1	343 (408)
Diş Kemiği	297	51.7	18.5	68 (60)

#### 4.2.7 Biyouyumluluk

Kompozit reçineler oldukça karmaşık yapılardır ve çeşitli bileşenler ve yan ürünler açığa çıkarabilirler. Bu maddeler sertleşmemiş reçineler ve seyrelticiler, UV stabilizörleri, plastikleştiriciler ve başlatıcılar gibi katkıları içerirler. Ağırlık kayıplarının %2'ye kadar çıktığı bilinmekle beraber bu miktar cure oranına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Kompozitlerden çıkan bazı maddeler sitotoksik (hücreyi öldüren) özellik göstermekte ve aşırı duyarlılığa neden olmaktadır. Buna rağmen bu maddelerin varlığı hasta sağlığı için kabul edilemez ölçüde bir risk oluşturmamaktadır çünkü salınan madde miktarı çok azdır ve aşırı duyarlılık durumu kompozit reçinelerde çok nadir görülen bir özelliktir.

Bisfenol-A- ve bisfenol-A- türevi monomerlerin kompozit restoratif maddeler olarak kullanılmasıyla beraber bazı endişeler ortaya çıkmıştır. Bu maddelerin östrojene duyarlı organ ve hücrelerde bazı değişikliklere sebebiyet verme eğiliminde olduğu gözlenmiştir. Buna rağmen, çalışmalar ortama salınan monomerlerin Bis-GMA ve UDMA gibi yüksek molekül ağırlıklı monomerler değil MMA ve TEGDMA gibi düşük molekül ağırlıklı monomerler olduğunu göstermiştir. Bundan dolayı kompozit reçinelerde düşük dozlarda

salınan östrojenik aktiviteye sebep olan bileşenlerin hasta için kabul edilemez bir risk oluşturması amalgamlardakinden farklı bir sorun haline gelmektedir. Şu anda kompozit reçinelerin genel olarak insan sağlığı için bir sorun teşkil etmemekte olduğu kabul edilmiştir (Noort, R., 2002).

#### **4.2.8 Cure derinliği**

Kimyasal olarak veya ışıkla aktive edilen kompozitlerde polimerizasyon tam anlamıyla tamamlanmamaktadır. Dönüşüm derecesi %60 ila %75 arasında değiştiği bilinmektedir. 24 saatteki reaksiyona girmeyen çifte bağların sayısı ışıkla aktive olan sistemlerde kimyasal olarak aktive olan sistemlere oranla daha fazladır. Bu durum cure derinliğini etkileyen çok sayıda faktörün oluşmasına neden olur.

Yüzeğe uygulanan ışık şiddeti ve uygulama süresi oldukça önemlidir. Maddenin sertleşmesi için ışık kaynağının ucu maddeden 3 ila 4 mm uzakta tutulacak şekilde 2-2.5 mm derinliğe 40 sn süreyle ışık uygulanır. Daha koyu ve opak maddelerde her derinlikte polimerizasyon derecesini arttırabilmek için daha uzun uygulama süresinde çalışılması bir gerekliliktir. Polimerleşmenin sağlanması için uygulama süresinin arttırılmasından daha önemli olan etken cure işlemine tabi tutulacak maddenin kalınlığının azaltılmasıdır. Cure edilmiş restorasyon maddesinin üst yüzeyindeki sertlik alt tabakadaki polimerleşmenin derecesini gösterecek kadar iyi bir belirti değildir.

Ayrıca, cure derinliği kullanılan ışığın dalga boyundan ve aktive edici-başlatıcı sistemin konsantrasyonundan da etkilenmektedir. Reçine ve dolgu maddesinin refraktif indeksleri, dolgu parçacıklarının boyutu, şekli ve sayısı kadar ışık ışınlarının dağılması için önemlidir. Küçük ve çok yüksek kolloidal şekilli mikro dolgulu kompozit parçaları etkin bir biçimde çarpan ışığı dağıtıp yeterli polimerleşme derecesine ulaşmayı sağlamak için daha uzun uygulama süresi gerektirir. Kimyasal olarak aktive edilen sistemlerde cure derinliği sonsuz olarak kabul edilir (O'Brien, W.J., 2002).

### **4.3 Kullanma**

#### **4.3.1 Oyma ve Birbirine Bağlama**

Kompozit ve diş yapısı arasında bir bağlanma sağlamak için, diş mine ve kemik boşluğu 30 saniye süreyle asitle yıkanır. Bu asit genellikle % 10–15 veya % 34–37' lik fosforik asit jeli ya da çözeltisidir. Asit daha sonra suyla temizlenir ve yüzey nazikçe hava buharıyla kurutulur.

Bağlama ajanı asitle yıkanmış diş mine ve kemiği yüzeylerinin içine işler ve restorasyonu mikro mekaniksel olarak alıkonmasını sağlar (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).

#### **4.3.2 Tek Macunlu Kompozitler**

Bu tür kompozitlerin kuru ve serin yerde saklanmak koşuluyla raf ömürleri 1 yıldır. Kompozit madde polimerizasyon büzülmesini azaltmak için küçük tabakalar şeklinde yerleştirilir. Eğer diş-kompozit bağlanma alanı tabaka kalınlığı başına genişse yerleştirilen her bir tabaka için büzülme az olur. Her bir tabaka en azından 40 saniye süreyle ışıkla cure edilmelidir. Cure işleminden sonra yapışkan, hava teması engelli tabaka sonraki tabaka bağları boyunca oluşturulmuş olur.

Mikro dolgulu kompozitler küçük parçacıklı kompozitlerden daha fazla sertleşme zamanına ihtiyaç duyarlar. Bunun nedeni küçük parçacıklı kompozitlerdeki dolgu parçacıklarının mavi ışığı daha etkin biçimde yaymasıdır (O'Brien, W.J., 2002).

#### **4.3.3 İki Macunlu Kompozitler**

Bu tür kompozitler iki farklı macun bulunur. Bu macunlardan biri peroksit başlatıcısı ya da katalizör diğeri ise amin hızlandırıcı içerir (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).

Tek kullanımlık plastik karıştırma çubuklarıyla her bir macun düzenli bir biçimde karıştırılarak matris içindeki dolgu parçacıklarının düzgün dağılımı sağlanmalıdır. Kavanozların içinde macunun polimerleşmenin engellenmesi için çapraz kirletilmeden uzak tutulmalıdır. Macunun soğuk ortamda muhafaza edilmesiyle parçacık çökmesi ve raf ömrünün uzatılması sağlanabilmektedir.

Her iki macundan eşit oranda alınarak tek kullanımlık çift uçlu bir spatula yardımıyla bu iki macun bir karıştırma pedinde dağıtılır. Spatulanın bir ucu birinci macunu dağıtmak için diğer ucu da ikinci macunu dağıtmak için kullanılır. Gerekirse iki macun tamamen karışacak şekilde 20-30 saniye süre ile karıştırılır. Karıştırma esnasında hava temasından mümkün olduğunca uzak durulmalıdır. Dolgu maddeleri metali aşındırdığından ve küçük metal parçacıklarının kompozitle birleşmesinin renk bozulmasına sebep olması istenmediğinden dolayı karıştırma esnasında metal spatula kullanılması tavsiye edilmemektedir.

İki macunlu sistemlerde dolgu maddesi macunların karıştırılmasından sonra 1- 1.5 dakika içinde çalışılmalı ve 3-5 dakika içinde yerleştirilmelidir. Karıştırılan madde her bir parçanın

yoğunluğuna bağlı olarak iki farklı şekilde yerleştirilir. Viskoz maddeler yerleştirilmemiş ürüne yapışmadığından plastik aletlerle yerleştirilir. Plastik aletin ucunda kalan az miktardaki bağlanma reçinesi yapışmayı engelleyecektir. Viskozitenin düşük olduğu durumlarda ise, şıngada hazırlanan madde oyuk içerisine enjekte edilebilmektedir. Bu tip yerleştirme oyukların restorasyona katılmasını en az seviyede tutar.

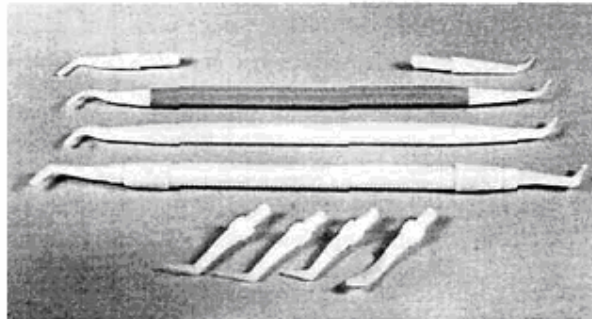
Hazırlanan oyuk preparatı çok fazla doldurulur. Karıştırmaya başlandıktan 3.5-4 dakika sonra eğer kullanılmışsa matris bandı çıkartılır. Bundan sonraki 2-6 dakika içinde yüzey yeterince sertleşmiş olup bitirme gerçekleşir (O'Brien, W.J., 2002).

#### 4.3.4 Pulpal Koruma

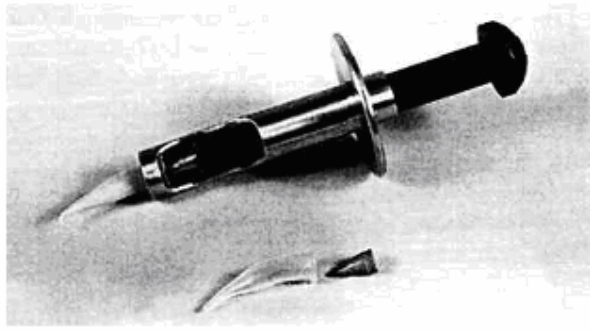
Kompozit yerleştirilmeden önce pulpanın korunması için bir oyuk astarı yerleştirilir. Bu astar  $Ca(OH)_2$  veya cam iyonomer, hibrit iyonomer veya kompomer temelli bir maddedir (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).

#### 4.3.5 Yerleştirme

Hazırlanan malzemenin diş oyuğu içine yerleştirilmesi farklı yöntemlerle sağlanmaktadır. Şekil 4.3'da gösterildiği gibi yerleştirme esnasında kompozite yapışmayan plastik bir aletle yerleştirilebilir veya Şekil 4.4'de gösterilen bir plastik şınga içine kompozit malzeme yerleştirilir ve oyuk preparatına enjekte edilir. Yerleştirme esnasında şınga kullanılması küçük karışımların dahi kullanımını sağlar ve yerleştirme süresince ortaya çıkan boşluk oluşumunu en aza indirger (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).



Şekil 4.3 Kompozitlerin yerleştirilmesi için kullanılan malzemeler (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000)



Şekil 4.4 Enjeksiyon kompozitleri için kullanılan şırınga (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).

Antiseptik ya da lokal olarak kullanılan bir fenol olan ojenöl reçine kompozitlerin polimerizasyonunda inhibe edici rol oynar. Bu sebeple ojenöl içeren astar, taban ve geçici restorasyonlar pek tercih edilmezler. Kompozit restorasyonların altında oyuk cilası kullanılması kompozitteki monomerlerin çözünmesine neden olduğu ve cila filminin bütünlüğünü dağıttığı için tavsiye edilmez. Ayrıca cilanın bağlanmayı engelleyeceği de bilinmektedir.

Oyuk hazırlama işleminin devamında ve kompozitin yerleştirilmesinden önce, bazı türler için sızdırmazlık prosedürü belirtilmiştir. Bağlayıcı ajan kullanıldığı takdirde, buhar halindeki havanın nem oluşturarak bağlanmayı engelleyeceği öngörüldüğünden kauçuk bir kaplama kullanılmasının uygun olacağı belirtilmiştir. Üreticinin talimatları doğrultusunda dentin uygun koşullara getirilir. Dentin üzerine cam-iyonomer veya reçine-modifiye cam-iyonomer astar yada taban yerleştirilmesinde daha derin hazırlıklar gerekmektedir. Daha derin oyuklar durumunda ise pulpanın korunması için kalsiyum hidroksitin ince bir tabakası dentin üzerine yerleştirilir.

Kullanılan bağlama ajanına göre üretici firmanın talimatları doğrultusunda diş minesini ve dentin muamele görür. Diş minesini ve dentin genel olarak 15 saniye süresince %35-%50'lik fosforik asit çözeltisi ya da jeliyle yakılır. Yüksek viskoziteli jel eriticiler kontrol kolaylığı sağladığından diş mine duvarlarına yapılan uygulamalar için oldukça avantajlıdır. Hazırlanan preparat 15 saniye süreyle suyla yıkanarak kalıntılar temizlenir. Daha sonra yüzey nazikçe havayla kurutulur ve bu esnada diş minesini opak, beyaz bir renk alır. Bu işlem sonrasında tükürüğün sebep olduğu herhangi bir kirlenme asitle yıkanma işleminin tekrarlanmasını

gerektirir.

Temizlenmiş diş minesi ve dentin üretici talimatları doğrultusunda dentin bağlayıcı ajanıyla muamele edilir. Bağlama reçinesi ince bir film tabakası sağlamak üzere nazikçe hava üflenerek kurutulur. Dentin bağlama ajanları diş minesi üzerinde diş minesi bağlama ajanları kadar iyi çalışırlar. Bağlama ajanı bileşenlerinin değiştirilemediği durumlarda birçok bağlama ajanıyla herhangi bir kompozit kullanılabilir. Restorasyon çizgisinin göstermek sebebiyle bazen geçirgen matris bant kullanılır (O'Brien, W.J., 2002).

#### 4.3.6 Bitirme ve Cilalama

Fizyolojik olarak destekleyen dokularla bir uyum içinde olmak ve fonksiyonel kapanma ilişkisi sağlamak amacıyla kompozitler bitirme ve cilalama işlemine tabi tutulurlar. Ayrıca uygun çevreleme ve yüksek cila uygulaması restorasyona doğal diş görünümü vermektedir. İlk kullanılan kompozitler büyük, sert kuartz parçacıklarıydı. Bunlarla yapılan dolgularda cilalama yapıldığında maruz kalınan dolgu parçacıkları geride bırakılarak reçine matris uzaklaştırılmış olurdu ve yüzeye donuk bir görünüm verirdi. Buna ilaveten kuartzın sertliği diş minesinden 2.5 kat daha fazla olmakla beraber diş minesine yakın sertliğe sahip camlarla karşılaştırıldığında cilalanması oldukça zordur (O'Brien, W.J., 2002).

Bitirme işlemi ıslak bir alanda suda çözünen bir yağlayıcı madde kullanılarak yapılmalıdır. Işıkla cure edilen kompozitlerde son bitirme işlemi ışıkla cure etme işleminden hemen sonra başlatılmalıdır. Kompozitlerin bitirilmesi çok önemlidir çünkü ağız içi hijyenini korumak ve diş taşı oluşumunu engellemek için düz bir yüzey istenmektedir (Craig, R.G., Powers, J.M. ve Wataha, J.C., 2000).

Boyutu 0.05  $\mu\text{m}$ 'den küçük olan parçacıklar gözle görülmedikleri gibi cilalama işlemi sonucunda yüksek parlaklık gösterirler. İnce parçacıklı kompozitlerde mikro dolgulu tanecikler bulunmaz ve yarı parlatılabilir ve opak görünüm gösterirler. Mikro dolgulu malzemelerin koloidal boyutlu dolgu parçacıkları ışığı etkili bir biçimde saçarlar ve böylece restorasyona hoş estetik bir görünüm verirler. Hibrit kompozitler mikro dolgulu kompozitler kadar yarı saydam olmamakla beraber cilalanabilir özellikleri vardır. Genel olarak kullanılan ve hastalıktan korunma sağlayan macunlar kompozitler için oldukça aşındırıcıdır ve cilalama için kullanılmamalıdır.

Kompozit yüzey plastik matris şerit kullanılarak çevrelenebilir fakat çoğu zaman bazı büyük indirgemeler gerekebilir. Büyük aşındırıcılarla başlayan bitirme 9- ve 12- ağızlı bitirme

pürüzleri ve küçük elmaslar ile devam ettirilip ilerleme sürecinde 16- ve 30- ağızlı bitirme pürüzleri, ultra ince elmaslar ve orta çakıl aşındırıcı noktalar, diskler ve şeritler ile bitirme işlemine devam edilir. Alüminyum oksit cilalama macunuyla kauçuk bir kapta cilalama işlemi düşük bir hızda tamamlanır.

40 saniyeli emilimden sonra yüzey sertleşir. Bu basamak yeniden asitle eritme, yerleştirme ve düşük viskoziteli doldurulmamış reçinenin cure edilmesi işlemleriyle takip edilir. Reçine bitirilen yüzey üzerindeki mikro çatlakların içine girer ve bu sayede yıpranma azaltılmış olur. Cilalamadan sonra mikro dolgu parçacıklarıyla güçlendirilmiş kompozitlerin yüzeyinde çukurların oluşması beklenir. Bu çukurların yeni reçinenin ve önceden polimerize edilmiş reçine/dolguların birleşmesiyle oluştuğu ve bunun sonucunda da ufalanmaya karşı duyarlılıkta bir artış olduğu gözlenir.

Eksiksiz bir ön kompozit restorasyonunun ömrü yerleştirilmeden sonra genellikle 7 ila 10 yıl arasındadır. Arka restorasyonlarda bu süre genellikle daha kısadır. Herhangi bir kompozit maddenin değiştirilmesinin sebepleri estetiğin bozulması, lekelenme, aşınma, mikro çatlaklar ve ikincil çürüklerdir (O'Brien, W.J., 2002).

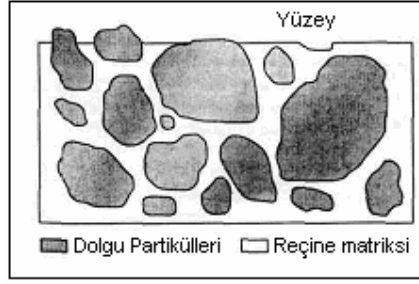
#### **4.4 Kompozitlerin Sınıflandırılması**

##### **4.4.1 Kompozitlerin Dolgu Malzemesinin Yapı ve Parçacık Büyüklüğüne Göre Sınıflandırılması**

Dolgu malzemesinin yapısına ve parçacık büyüklüğüne bağlı olarak dental kompozitleri 4 ana grupta toplamak mümkündür.

##### **4.4.1.1 Geleneksel Kompozitler**

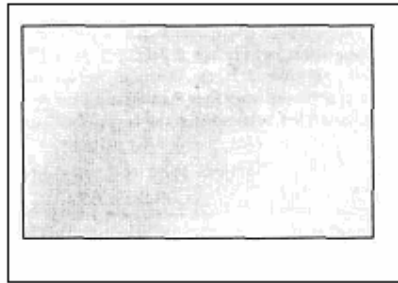
Geleneksel kompozitler ortalama parçacık büyüklüğü 10-20µm olan cam dolgu parçacıkları içerirler. En büyük dolgu parçacığının boyutu 40 µm'dir. Bu kompozitlerin en önemli dezavantajı yüzey bitirişinin çok zayıf olmasıdır. Şekil 4.5' te gösterildiği gibi dolgu parçacıkları reçine ortamından uzaklaşarak yüzeyden dışarı çıkıntı yaparlar ve yüzeye donuk bir ifade verirler (Noort, R., 2002).



Şekil 4.5 Reçine matrisin tercihli uzaklaştırılmasıyla beraber dolgu parçacıklarının dışarı çıkıntı yapması (Noort, R., 2002)

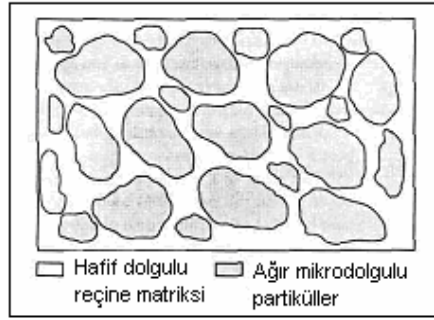
#### 4.4.1.2 Mikro Dolgulu Reçineler

İlk mikro dolgulu kompozitler 1970'lerin sonlarında üretilmiştir. Bu dolgular ortalama 0.02  $\mu\text{m}$  parçacık boyutunda ve 0.01–0.05  $\mu\text{m}$  parçacık boyutu aralığında koloidal silika içermektedirler. Dolgu parçacıklarının küçük boyutlu olması geniş alanda dolgu ve reçine temasını sağladığından kompozitin oldukça düz bir yüzey oluşturacak şekilde cilalanmasına zemin hazırlamaktadır. Geleneksel kompozitlerde kullanılan dolguya kıyasla sağlanan bu geniş yüzey alanı yüksek dolgu yükünü elde etmeyi oldukça güç hale getirmekte ve bu dolgu parçacıklarının yüzey alanını ıslatmak için büyük reçine miktarları gerekli olmaktadır. Eğer dolgu doğrudan reçineye eklenirse ve sıvı kıvamı sürdürülürse dolgu yükü hacimce maksimum %20 başarılmış olur.



Şekil 4.6 Homojen bir mikro dolgulu kompozit (Noort, R., 2002)

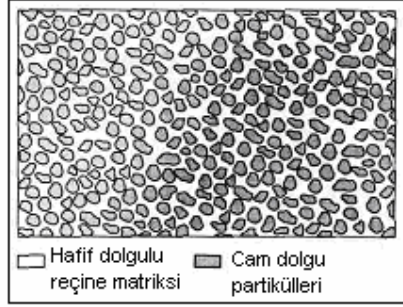
Yeterli dolgu yükünü sağlayabilmek için dolgunun katılması esnasında iki aşamalı olarak kullanılan bir prosedür geliştirilmiştir. Oldukça yüksek dolgu yüküyle yüklenmiş bir malzeme çeşitli tekniklerin biriyle öncelikli olarak üretilir. Bu malzeme daha sonra polimerize edilir ve 10–40 µm boyutunda parçacık verecek şekilde öğütülür. Bu öğütülen malzeme sonradan daha fazla reçine için dolgu olarak kullanılacaktır. Böylece sonuçta elde edilen malzeme Şekil 4.7’da gösterildiği gibi kompozit dolgu parçacıkları içeren bir kompozittir. Önceden polimerize edilmiş parçacıkların dolgu yükünün büyük parçacıklarınki kadar yüksek olmasına rağmen toplam dolgu yükü hala düşük olup yaklaşık olarak hacimce %50’dir (Noort, R., 2002).



Şekil 4.7 Düşük miktarda kolloidal silika içeren reçineye önceden polimerize edilmiş parçacıkların eklenmesiyle elde edilen heterojen mikro dolgulu bir kompozit (Noort, R., 2002)

#### 4.4.1.3 Hibrit (Harmanlanmış) Kompozitler

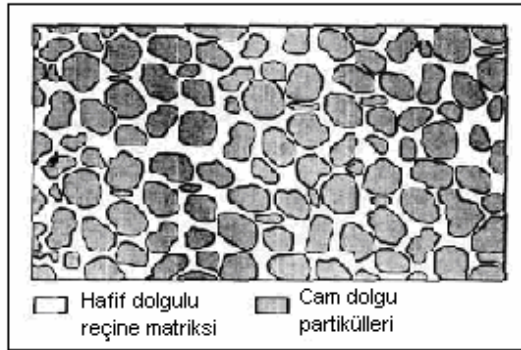
Hibrit kompozitler 15-20 µm ortalama boyutlu büyük dolgu parçacıkları ve az miktarda 0.01-0.05 µm ortalama boyutlu kolloidal silika içerirler. Şekil 4.8’ de hibrit kompozitler gösterilmektedir. Hemen hemen bütün kompozitlerde kolloidal silikanın küçük miktarları bulunmakla beraber büyük dolgu parçacıklarının boyutuna göre bunların kompozitteki etkisi değişmektedir (Noort, R., 2002).



Şekil 4.8 Reçine matriste koloidal silika içeren büyük dolgu parçacıklı hibrit bir kompozitin yapısı (Noort, R., 2002)

#### 4.4.1.4 Küçük Tanecikli Hibrit Kompozitler

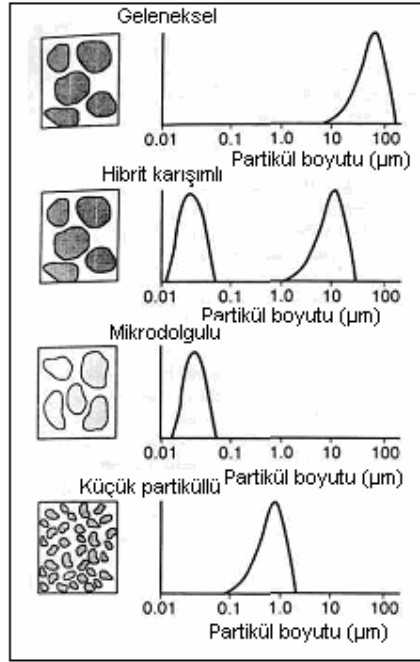
Geliştirilmiş metotlarla camların öğütülerek daha küçük boyutlu hale getirilmesi mümkündür. Bunun sonucunda dolgu parçacıkları içeren kompozitlerde ortalama parçacık boyutu 1  $\mu\text{m}$ 'den daha düşüktür ve genellikle koloidal silika ile birleştirilmiş olarak parçacık büyüklüğü aralığı tipik olarak 0.1–6  $\mu\text{m}$ 'dir. Şekil 4.9' de küçük tanecikli hibrit kompozitlerin genel olarak yapısı gösterilmiştir. Küçük tanecikli parçacıklar büyük tanecikli parçacıklara oranla yüzey bitirme aşamasında daha düzgün bir yüzey oluşturmaya olanak sağlarlar.



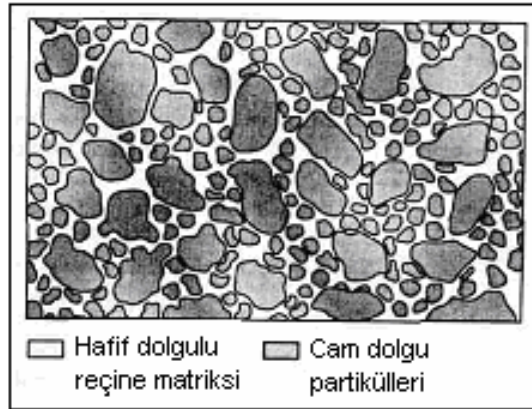
Şekil 4.9 Küçük tanecikli hibrit bir kompozit (Noort, R., 2002)

Yukarıda yapılan bu sınıflandırmayı parçacık boyutuna göre şematik olarak Şekil 4.10'da gösterirsek maksimum dolgu yükünü arttırabilmek için iki veya daha karışık parçacık boyutunun dağılımları sağlanmalıdır. Böylece büyük dolgu parçacıklarının arasına küçük

boyutlu tanecikler girerek yeterli dağıtım sağlanır. Şekil 4.11’da bu türde oluşturulmuş bir kompozit gösterilmektedir. Bu sayede restoratif dolgu malzemesinin madde yoğunluğu artırılmış ve dolgu parçacık büyüklüğü azaltılmış olur (Noort, R., 2002).



Şekil 4.10 Dolgu tipine göre kompozitlerin sınıflandırılması, yatay eksenle parçacık boyutunun logaritmik skalası (Noort, R., 2002)



Şekil 4.11 Modellenmiş bir kompozitte parçacık boyutu dağılımı (Noort, R., 2002)

#### 4.4.2 Kompozitlerin Polimerizasyon Yöntemlerine Göre sınıflandırılması

Kompozitler polimerizasyon yöntemlerine göre kimyasal olarak polimerize olan, ışık ile polimerize olan ve hem ışık hem de kimyasal yolla polimerize olan reçineler olmak üzere 3 sınıfa ayrılırlar (Dayangaç, B., 2000).

##### 4.4.2.1 Kimyasal Olarak Polimerize Olan Kompozitler

Bu türdeki kompozitler üretici firmalar tarafından iki macunlu sisteme göre üretilmişlerdir. Polimerizasyon iki macunun karıştırılması ile kimyasal olarak başlatıldığı için bu kompozitler kimyasal olarak aktive olan reçineler diye de adlandırılırlar. Macunlardan her biri hacimce %50 organik monomer ve doldurucular içerirler. Bu macunlardan birinde polimerizasyon başlatıcısı benzoil peroksit diğ erinde ise polimerizasyonu hızlandıran organik amin aktivatörü bulunmaktadır. Kağıt bir karıştırma pedi üzerine her iki macundan eşit miktarda alınarak karıştırılır ve bu iki macunun karışmasıyla amin ile benzoil peroksit reaksiyona girerek polimerizasyon başlar.

Bu tür kompozitlerde macunların karıştırma oranı ve çalışma zamanı polimerizasyon büzülmesini etkiler. Karıştırma ve diş oyuğ una uygulama esnasında hava kabarcıklarının oluşması da kompozit kütleinin merkezine doğru olan büzülmeyi arttırır.

Bu tür kompozitlerde içerdikleri tersiyer aromatik amin bileşiklerinden dolayı bu bileşiklerin ağız ortamında kimyasal değışikliğ e uğramasıyla amin renklenmesi görülür. UV ışığı, nem ve oksidasyon ise bu renklenmeyi arttırıcı rol oynarlar. Kompozitin rengi sarıdan kahverengiye kadar değışebilir. Renklenme makro parçacıklı ve Bis-GMA miktarı fazla olan reçinelerde daha fazlayken, mikro parçacıklı ve ışıkla polimerize olan kompozitlerde daha azdır (Dayangaç, B., 2000).

##### 4.4.2.2 Işık İle Polimerize Olan Kompozitler

Bu tür kompozitler üretici firmalar tarafından tek macunlu sisteme göre üretilmişlerdir. Polimerizasyon ışık ile başlatıldığı için ışıkla aktive olan kompozitler diye de adlandırılırlar. Bu tür kompozitlerin kullanımına 1972 yılında başlanmıştır fakat ultraviyole ışınlarının hasta ve hekim için zararlı olabileceğı düşünülerek bu ışınların yerine görünür ışık kullanımı tercih edilmiştir. Ayrıca ultraviyole ışınlarının penetrasyon derinliğı sınırlı olduğundan tam polimerizasyon sağlayamaması da oldukça büyük bir dezavantaj olarak görülmüştür.

Polimerizasyonu başlatan görünür mavi ışık ortalama olarak 420-450 nm dalga boyundadır.

Bu ışığın yumuşak dokulara zarar verme olasılığı oldukça azdır. Ancak retina üzerinde bazı olumsuz etkileri olduğu bilindiğinden kullanım esnasında gözlük gibi filtre görevi gören koruyucular kullanılması yararlıdır.

Tek macunlu kompozitlerde ışık emici olarak komforkinon ve hızlandırıcı olarak da alifatik amin bulunur. Bunlar tüp içerisinde beraber bulunmalarına rağmen ışık uygulanmadığı sürece polimerizasyon reaksiyonunu başlatmazlar. Güneş ışığından korunmak için siyah renkli tüpler veya opak tüpler içine doldurulmuşlardır. Tüplerin ağzı erken polimerizasyonu engellemek amacıyla kullanımdan önce kapalı tutulmalıdır.

Işık ile polimerize olan kompozitlerin kimyasal olarak polimerize olanlara kıyasla birçok avantajı bulunmaktadır. Bu avantajlardan bazıları; çalışma zamanının hekim tarafından kontrol edilmesi, karıştırma işlemi olmadığından havayı hapsedmemesi ve dolayısıyla poroziteye daha az rastlanması, viskoz olduklarından dolayı restorasyona biçim vermenin ve renk ile ilgili değişiklikleri uygulamanın daha kolay olması, hızlı, kontrollü ve güvenilir bir polimerizasyon sağlaması, tam polimerizasyon sağlamasından dolayı rengin stabil olması, polimerizasyon reaksiyonu restorasyona istenilen form verildikten sonra başlatıldığı için bitirme işlemlerine daha az gereksinim duyulması ve daha pürüzsüz bir yüzey elde edilmesidir (Dayangaç, B., 2000).

#### **4.4.2.3 Hem Kimyasal Olarak Hem De Işık İle Polimerize Olan Kompozitler**

Bu tür kompozitlerde kimyasal olarak polimerizasyon hızı yavaştır fakat fotokimyasal olarak reçineye ilave bir polimerizasyon sağlanmıştır. Bu tür kompozitlerin özellikle derin oyuklar gibi polimerizasyonun tam olarak gerçekleşmesinden endişe edilen her ortamda kullanılması önerilmektedir.

Bu kompozitlerde bitirme işlemi sonrasında tam polimerleşme sağlanmasından dolayı yüzey çok sert olabilmektedir. Bu da bazı güçlükler yaratmaktadır. Bu durumu ortadan kaldırmak için ışık kaynağından çıkan ışık başlangıçta filtre edilerek polimerizasyon bir ölçüde engellenir böylece çok sert olmayan bir kompozit elde edilir ve bitirme işlemi daha rahat gerçekleştirilebilir. Daha sonra filtre çıkartılarak polimerizasyon tamamlanır. Bu tür polimerizasyon işlemi aşamalı polimerizasyon adını alır (Dayangaç, B., 2000).

#### **4.4.3 Kompozitlerin Viskozitelerine Göre Sınıflandırılması**

Monomer matris ile inorganik doldurucu parçacık karışımının viskozitesini, monomer viskozitesi, doldurucu parçacık miktarı ve parçacık büyüklüğü belirler. Bu iki yüzey

arasındaki sürtünme viskoziteyi kontrol eden ana etkidir.

Viskozitelerine göre kompozitleri kondense olabilen ve akışkan kompozitler olarak ikiye ayırabiliriz (Dayangaç, B., 2000).

#### **4.4.3.1 Kondense Olabilen Kompozitler**

Son yıllarda inorganik doldurucu parçacık miktarı artırılarak amalgama benzer biçimde kondense edilebilen viskoz kompozitler üretilmiştir. Bu tip kompozitlerde doldurucu parçacıklar hibrit kompozitlere oranla daha büyük olduğu için bitirme ve cilalama işlemlerinden sonra pürüzlü yüzey oluşma riski fazladır (Dayangaç, B., 2000).

#### **4.4.3.2 Akışkan Kompozitler**

Kondense olabilen kompozit reçinelerin yanı sıra akışkan kompozit reçinelerde üretilmiştir. Bunlar düşük viskoziteli hibrit reçinelerdir. Oyuk duvarlarına adaptasyonları daha iyidir fakat doldurucu parçacık miktarı az olduğu için aşınmaya karşı dirençleri zayıftır.

Bütün olumlu yanlarına karşın kondense olabilen ve akışkan kompozitlerle ilgili daha uzun süreli çalışmalar gerekmektedir (Dayangaç, B., 2000).

## 5. KONU İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Dimetakrilat (DMA) içeren dental kompozitler bir DMA monomer, bir DMA seyreltici, bir başlatıcı sistem ve çok miktarda inorganik dolgu içerirler. Genellikle DMA olarak görünür ışıkla polimerize olabilen ve çapraz bağlı yapılar oluşturabilen Bis-GMA ve UDMA monomerleri kullanılmaktadırlar. Fakat sertleştirme işlemi esnasında vinil bileşiklerinin polimerizasyonu sonucu molar hacimde hacimsel bir büzülme meydana gelmektedir. Polimerizasyon büzülmesi kompozit restorasyonlarda büyük klinik sorunlar teşkil etmektedir.

Polimerizasyon büzülmesini azaltmak amacıyla C.-M. Chung, J.-G. Kim, M.-S. Kim, K.-M. Kim ve K.-N. Kim tarafından bazı çalışmalar yürütülmüştür. Yaptıkları çalışmada TTE bileşiğinden yola çıkarak TTEMA bileşiğini sentezlemişler ve dental kompozit oluşturmak için bu yapıyı kullanmışlardır. Bu bileşikle üretilen dental kompozitteki polimerizasyon büzülmesini ölçtüklerinde ise TTEMA-TEGDMA reçinesinin polimerizasyon büzülmesinin geleneksel Bis-GMA-TEGDMA reçinesine oranla % 10 daha az büzülme gösterdiğini bulmuşlardır. Böylece sentez kolaylığı ve yüksek polimerizasyon reaktivitesi nedeniyle TTEMA bileşiğinin dental uygulamalar için kullanışlı bir madde olduğunu göstermişlerdir (Chung, C.-M ve çalışma arkadaşları, 2001).

M. Atai, M. Nekoomanesh, S.A.Hashemi, S. Amani tarafından yürütülen çalışmada ise dental kompozitlerin mekanik özellikleri ve su emilimleri ölçülmüştür. Yaptıkları çalışmada, BTDA (3,3,4,4- benzofenon tetrakarboxilik dianhidrit) monomerinden yola çıkarak BTDMA monomerini sentezlemişlerdir. Bu yeni monomer kullanılarak sentezlenen dental kompozitin fiziksel ve mekanik özelliklerini Bis-GMA esaslı kompozitlerle karşılaştırmışlardır. Bu kompozitin CQ ve DMAEMA ( N,N- dimetilaminoetil metakrilat) fotobaşlatıcı sistemi ile polimerizasyonu sonucunda Bis-GMA esaslı kompozitle aynı dönüşüm derecesine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Mekanik özelliklere baktıklarında ise bu monomer kullanılarak oluşturulan dental kompozitin Bis-GMA esaslı kompozite oranla daha iyi mekanik özellik gösterdiğini ve su emilim değerlerine baktıklarında ise yapısında karboxilik asit grupları bulundurmasından dolayı Bis-GMA esaslı monomere oranla daha fazla su emilimi gösterdiğini saptamışlardır.

Bu çalışma sonucunda BTDMA monomerinin Bis-GMA monomerine alternatif olarak kullanılabilmesi gibi, reçine sistemlerinde ek malzeme olarak da kullanılabilmesi öngörülmüştür. İyi mekanik özellikler ve yüksek su emilimi sebebiyle poliasit-modifiye reçinelerde de kullanılabilmesi belirlenmiştir. Diğer bir kullanım alanı da dental bağlayıcı

sistemlerdir fakat bu konudaki çalışmalar henüz tamamlanmamıştır (Atai, M., Nekoomanesh M., Hashemi S.A., Amani S., 2003).

Dental amaçlı kompozitlerde üstün biyouyumluluğu nedeniyle son zamanlarda inorganik dolgu olarak HAP bileşiği kullanılmasına ilişkin çalışmalara başlanmıştır.

C. Domingo, R.W. Arcis, E. Osorio, R. Osorio, M.A. Fanovich, R. Rodriguez-Clemente ve M. Tolenado tarafından yürütülen bir çalışmada, HAP dolgusu yapılan dental kompozitlerin hidrolitik stabiliteleri incelenmiştir. Bu çalışmada, Bis-GMA- TEGDMA veya Bis-GMA-HEMA monomer karışımlarına katkı maddesi olarak HAP bileşiği eklemişler ve dolgu parçacıklarını sitrik, süksinik, akrilik veya metakrilik asit ya da silan çiftleşme ajanlarından biriyle modifiye etmişlerdir. Hazırlanan maddeleri su emilim testlerine ve mekanik testlere tabi tutmuşlardır. Mekanik dayanımlarının ölçmek için bükülme özelliklerine ve Vickers sertlik değerleri incelenmiştir.

Bu çalışmanın sonucunda, TEGDMA yerine HEMA monomerinin kullanılmasının kompozit kalitesini düşürmediğini gözlemleyen bilim adamları ayrıca, dolgu amaçlı olarak tek başına HAP katkısının kullanılmasının klinik performans açısından uygun olmadığını da saptamışlardır. Sitrik, akrilik veya metakrilik asitle kaplanmış mikro-HAP parçacıkları ile az miktarda doldurulmuş kompozit reçinelerin düşük su emilim değerleri verdiğini de gözlemlemişlerdir. Mekanik özelliklere baktıklarında ise silanla kaplı kompozitlerle hemen hemen aynı mekanik değerleri elde etmişlerdir. Nano-HAP parçacıklarının tek başlarına veya mikro-HAP parçacıkları ile kombine olarak kullanılabilmesi bu konuda daha fazla çalışma yapılmasını gerektirmektedir. (Domingo, C., ve çalışma arkadaşları, M.A., 2003)

Son yıllarda restoratif diş dolgularında estetik ve dayanımın yanı sıra kendiliğinden yapışan, bağlayıcı ajan kullanma ihtiyacını gideren monomerlerin sentezi gerçekleştirilmeye çalışılmaktadır.

Bu amaçla fosfor grupları içeren monomerler üretilmeye çalışılmaktadır. F.A. Oglari, E.O. Silva, G.S. Lima, F.C. Madruga, S. Henn, M. Bueno, M.A. Ceschi, C.L. Petzhold ve E. Piva tarafından bazı çalışmalar yürütülmüştür. Yaptıkları çalışmada, 5- hidroksipentil metakrilat (HPMA) monomerini metakrilik asit ve 1,5-pentandiol bileşiklerinin p- toluensülfonik asit katalizörü varlığında esterleştirerek elde etmişlerdir. Esterleşme reaksiyonu sonucu açığa çıkan su molekülünü susuz sodyum sülfat, moleküler elek ve azeotropik destilasyon yöntemleri kullanılarak gidermişlerdir. Sonuçta elde edilen kendinden yapışan fosfatlı monomeri ticari bir bağlayıcı ajan referans alınarak FTIR ve NMR ile karakterize etmişlerdir.

Çeşitli yüzdelerle hazırlanan, kendiliğinden yapışan monomerleri kullanılarak mekanik dayanım testleri yapılmışlar ve elde edilen sonuçlarda asidik monomer konsantrasyonu %50 olan monomerin en yüksek bağlanma kuvvetini verdiğini saptamışlardır.

Bu çalışmanın sonucunda diş hekimliğinde kullanılan dolgulara alternatif ve uygulanabilir fosforlu monomer sentezinin gerçekleştirilebileceği öngörülmüştür (Ogliari, F.A., ve çalışma arkadaşları, 2008).

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 6.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Benzoil peroksit (BPO) ( $C_{14}H_{10}O_4$ ) (Acros Organics)
- Glisidil metakrilat (GMA) ( $CH_2CCH_3COOCH_2CHOCH_2$ ) (Acros Organics)
- 2- Hidroksietilmetakrilat (HEMA) ( $CH_2CCH_3COOCH_2CH_2OH$ ) (Riedel)
- Etilenglikoldimetarilat (EGDM) [ $H_2C=C(CH_3)CO_2CH_2-$ ]<sub>2</sub> (Aldrich)
- Etilendimetakrilat (EDMA) ( $C_{10}H_{14}O_4$ ) (Acros Organics)
- Toluen ( $C_6H_5CH_3$ ) (J.T. Baker)
- Metanol ( $CH_3OH$ ) (Teknik)
- Potasyum Bromür (KBr) (Merck)
- Komforkinon (CQ) (Polysciences, Inc)
- Etil 4- dimetilaminobenzoat (EDMAB) (Aldrich)
- Hidroksiapatit (HAP) (nano boyutta ,5 ppm polimer içerikli)

### 6.2 Kullanılan Cihazlar

- Elektronik hassas terazi (Ohaus)
- Su banyosu (Kerman, sıcaklık aralığı  $-20;+100^{\circ}C$ )
- Etüv (Protherm)
- LED (Light Emitting Diode) cihazı (Dr's Light)
- Fourier transform infrared spektrofotometre (FTIR) (Perkin Elmer Spektrum One)

### 6.3 Polimerizasyon Yöntemi

Dental uygulamalarda kullanılmak üzere sentezlenen akrilik esaslı polimerlerin üretim metodu serbest radikal polimerizasyonu ile sağlanmıştır. Bu amaçla  $1 \times 10 \times 200$  mm boyutlarındaki cam deney tüpleri kullanılmıştır. Bu deney tüpleri kullanılarak hazırlanan tipik

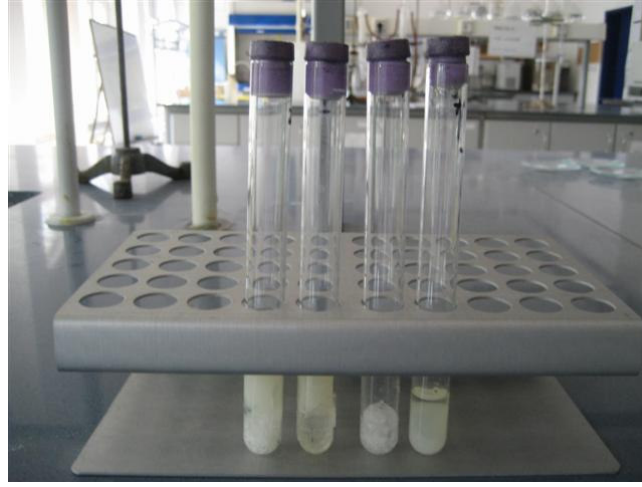
bir yöntem aşağıda verilmektedir. Bir beher içinde 0,0030 g BPO başlatıcısı, 1,2 mL GMA monomeri ve 1,0 mL EGDM monomeri içinde özündürölür ve ardından 7,0 mL Toluen ile karıştırılır. Hazırlanan bu çözelti cam deney tölüne alınır ve deney tölünün ağzı hava ile teması engellemek üzere kapatılır. Reaksiyon ortamından oksijeni uzaklaştırmak ve dolayısıyla inert bir ortam sağlamak amacıyla hazırlanan bu çözelti içerisinden yaklaşık 1 dakika süreyle azot gazı geçirilir. Şekil 6.1' de bu Şekilde hazırlanmış çözelti örnekleri görölmektedir.



Şekil 6.1 Hazırlanmış Polimer özellileri

#### 6.4 Jel Zamanı Tayini

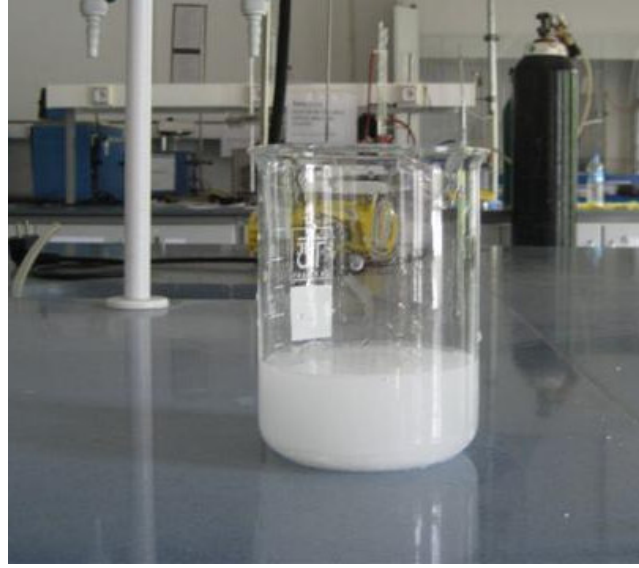
Bölüm 6.3 ' te anlatıldığı gibi hazırlanan çözelti ler 85°C±1 ' deki su banyosu içine konularak polimerleşme gerçekleştirildi ve jel zamanlarının tayini yapıldı. Jel halinde elde edilen polimerler Şekil 6.2' de görölmektedir.



Şekil 6.2 Jel haldeki polimerler

### 6.5 Toz Olarak Lineer Polimer Eldesi

Jel zamanı belirlenen monomer çözeltiler tekrar hazırlandı ve  $85^{\circ}\text{C}\pm 1$ ' deki su banyosu içine yerleştirildi. Jel zamanları önceden belirlenen örnekler bu defa jel zamanına ulaşmadan önce su banyosu içinden alındı. Jel zamanına yaklaşp yaklaşmadıkları ise su banyosu içindeki çözeltilerde oluşan bulanıklıkla tespit edildi. Su banyosundan alınan çözeltiler metanolün aşırısı içinde çöktürüldü. Şekil 6.3 'te metanolün aşırısı içinde çöktürülen polimer örnekleri görülmektedir. Metanol içerisinde çökme tamamlandıktan sonra çöken polimer süzüldü ve süzgeç kağıdı üzerinde elde edilen lineer, toz haldeki polimerler açık havada kurumaya bırakıldı. Şekil 6.4' te toz halde elde edilen polimer örnekleri görülmektedir.



Şekil 6.3 Metanolde çöktürülen polimer çözeltileri



Şekil 6.4 Toz halde elde edilen polimerler

### 6.6 Cure İşlemi İçin Polimer Macun Hazırlanması

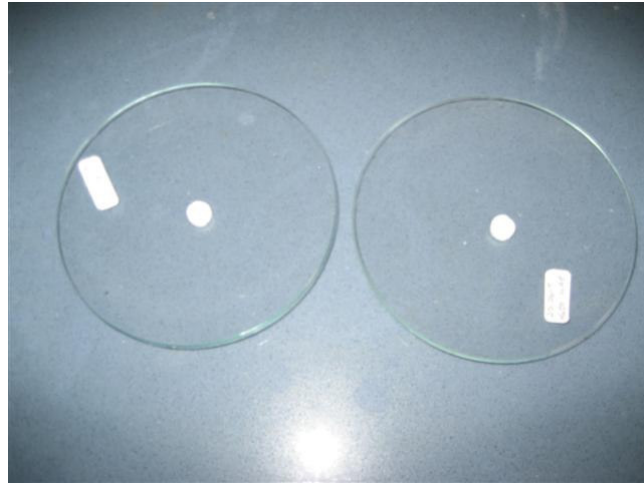
Toz halde elde edilen polimer örnekleri cure işlemi öncesinde macun haline getirilmelidir. Bu amaçla bir behere belirli miktar toz polimer alındı. Alınan bu miktarın %1' i kadar Komforkinon ve EDMAB karışımı (%0.2 Komforkinon- % 0.8 EDMAB) ile bir miktar kendi monomerinden eklenip karıştırılarak polimer macun haline getirildi.

## 6.7 Cure İşlemi

Bölüm 6.6' da anlatıldığı gibi hazırlanan polimer macunları 8 mm çapında ve 4 mm derinliğindeki yuvarlak çelik kalıp içine yerleştirildi. Her iki yüzeyi camla kapatılan kalıp üzerinden polimer macun LED cihazı kullanılarak her bir yüzeyinden 1'er dakika süreyle cure edildi. Şekil 6.5' te cure işleminde kullanılan LED cihazı görülmektedir. Şekil 6.6' de ise cure işlemi ile sertleştirilmiş polimerler gösterilmektedir.



Şekil 6.5 LED cihazı



Şekil 6.6 Sertleştirilmiş polimerler

## 6.8 Su Emilim Testleri

8 mm çap ve 4 mm kalınlıktaki bir kalıpta sertleştirilen numuneler ağırlık tartımları yapılarak 37°C’ deki etüve yerleştirildi. Sabit tartıma gelene kadar (yaklaşık bir hafta) belirli aralıklarla tartımlar alındı ve sabit tartıma gelen numunelerin ağırlıkları ölçüldü ( $m_0$ ). Daha sonra numuneler 20 mL su içine alınarak sabit tartıma gelene kadar (yaklaşık 2 hafta) belirli aralıklarla tartımları alındı ve sabit tartıma gelen numunelerin ağırlıkları ölçüldü ( $m_1$ ). Sudan çıkarılan numuneler tekrar kurutulmak üzere 37°C’ deki etüve alınıp tekrar sabit tartıma getirildi ( $m_2$ ). Numunelerin su emilim yüzdeleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı (Oysaed H, Ruyter IE., 1986).

$$\text{Su emilimi (\%)} = (m_1 - m_2) / m_0 \times 100 \quad (6.1)$$

## 6.9 GMA-EGDM Polimerleri

1×10×200 mm boyutlarındaki cam deney tüpleri kullanılarak GMA, EGDM, Toluen ve BPO oranları değiştirilerek sentezlendi. Kullanılan monomer, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve Toluen miktarları Çizelge 6.1, 6.2, 6.3’ te verilmiştir.

Çizelge 6.1 GMA- EGDM ( 1)

Polimer	1-GE	2-GE	3-GE	4-GE	5-GE	6-GE
BPO (g)	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030
GMA (mL)	1.2	1.2	1.2	1.4	1.2	1.4
EGDM (mL)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Toluen (mL)	7.0	7.2	7.4	7.4	-	-

Çizelge 6.2 GMA-EGDM (2)

Polimer	7-GE	8-GE	9-GE	10-GE	11-GE	12-GE
BPO (g)	0.0030	0.0030	0.0030	0.0044	0.0044	0.0044
GMA (mL)	0.9 (%30)	1.5 (%50)	2.1 (%70)	0.9 (%30)	1.5 (%50)	2.1 (%70)
EGDM (mL)	2.1 (%70)	1.5 (%50)	0.9 (30)	2.1 (%70)	1.5 (%50)	0.9 (30)
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0

Çizelge 6.3 GMA-EGDM (3)

Polimer	13-GE	14-GE	15-GE	16-GE	17-GE	18-GE	19-GE	20-GE
BPO (g)	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0044	0.0044	0.0044	0.0044
GMA (mL)	0.8 (%20)	1.6 (%40)	2.4 (%60)	3.2 (%80)	0.8 (%20)	1.6 (%40)	2.4 (%60)	3.2 (%80)
EGDM (mL)	3.2 (%80)	2.4 (%60)	1.6 (%40)	0.8 (%20)	3.2 (%80)	2.4 (%60)	1.6 (%40)	0.8 (%20)
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0

GMA ve EGDM monomerleri kullanılarak hazırlanan monomer çözeltilerinin belirlenen jel zamanları ve alınma süreleri Çizelge 6.4’ te verilmiştir.

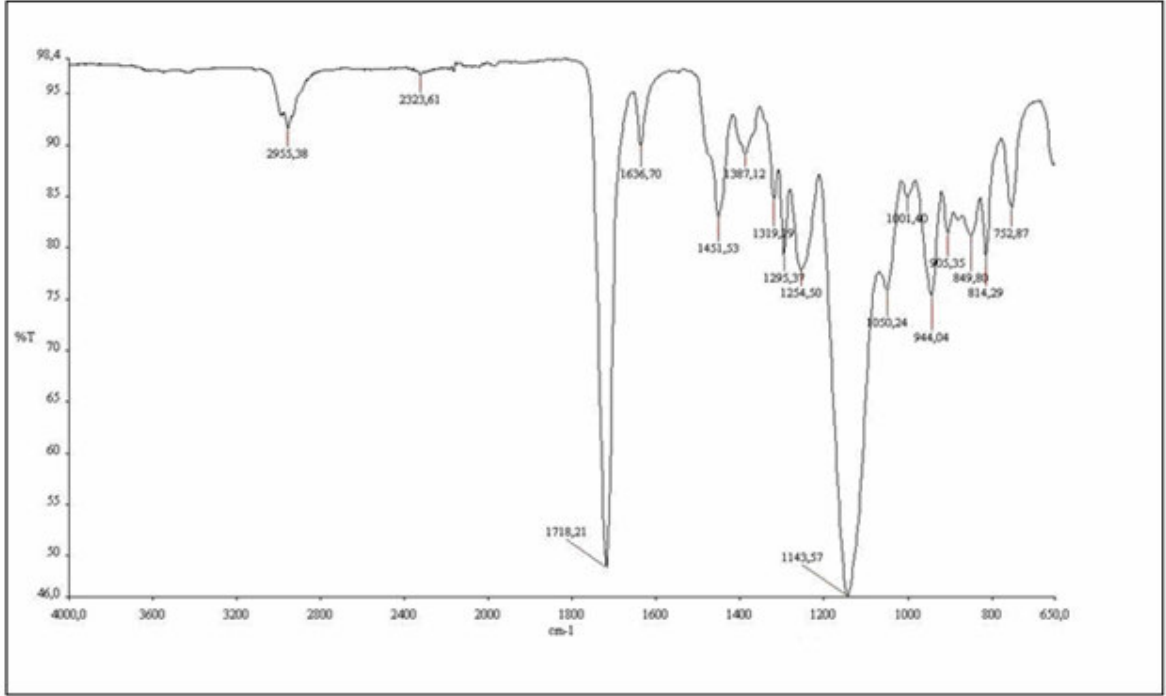
Çizelge 6.4 GMA-EGDM monomerlerinden sentezlenen polimerlerin jelleşme ve alınma süreleri

Polimer	1-GE	2-GE	3-GE	4-GE	5-GE	6-GE
Alınma Süresi (dk)	52	95	130	107	-	20
Jelleşme Süresi(dk)	69	107	149	118	15	31

Polimer	7-GE	8-GE	9-GE	10-GE	11-GE	12-GE
Alınma Süresi (dk)	66	88	108	49	62	48
Jelleşme Süresi(dk)	85	100	123	65	78	61

Polimer	13-GE	14-GE	15-GE	16-GE	17-GE	18-GE	19-GE	20-GE
Alınma Süresi (dk)	70	105	95	80	53	45	56	50
Jelleşme Süresi(dk)	90	121	108	92	75	60	72	65

Hazırlanan monomer çözeltilerinin jel zamanının belirlenmesinin ardından çözeltilerin tekrar aynı oranlarda ve aynı yöntemle hazırlanması ve su banyosunun içinden jel zamanına ulaşmadan alınıp metanolün aşırısı içinde çöktürülmesi ve çöküntünün süzülüp kurutulmasıyla elde edilen toz haldeki GMA-EGDM polimerlerinin yapı tayinleri FTIR cihazı kullanılarak yapıldı. Şekil 6.7’ da GMA-EGDM kopolimerinin FTIR spektrumu verilmektedir.



Şekil 6.7 GMA-EGDM polimerinin FTIR spektrumu

Toz halde elde edilen GMA-EGDM polimerinden bölüm 6.6' da anlatıldığı gibi cure işlemi için polimer macun hazırlanmıştır. Hazırlanan bu macun 8×4 mm boyutlu kalıba alınarak her iki yüzeyi camla kapatıldıktan sonra 1'er dakika süreyle sertleştirilmiştir. Sertleştirilen bu kompozitler su emilim değerlerinin ölçülmesi için 20 mL distile su içine alınarak 37°C' deki etüvde sabit tartıma ulaşıncaya kadar bekletilmiştir. Sertleştirilmiş numuneler nano boyutta üretilen HAP ile karıştırılıp kompozit üretilmiş ve bu kompozitler su emilim testlerine tabi tutulmuşlardır. Çizelge 6.5' te sertleştirilmiş GMA-EGDM polimerleri için su emilim değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.5 Sertleştirilmiş GMA-EGDM polimerleri için su emilim değerleri

Polimer	7-GE	8-GE	9-GE
BPO (g)	0.0030	0.0030	0.0030
GMA (mL)	0.9 (%30)	1.5 (%50)	2.1 (%70)
EGDM (mL)	2.1 (%70)	1.5 (%50)	0.9 (30)
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0
Su Emilimi (%)	6.75	8.75	3.4

Polimer	13-GE	14-GE	15-GE	18-GE	19-GE	19-GE (%60 HAP)	20-GE
BPO (g)	0.0030	0.0030	0.0030	0.0044	0.0044	0.0044	0.0044
GMA (mL)	0.8 (%20)	1.6 (%40)	2.4 (%60)	1.6 (%40)	2.4 (%60)	2.4 (%60)	3.2 (%80)
EGDM (mL)	3.2 (%80)	2.4 (%60)	1.6 (%40)	2.4 (%60)	1.6 (%40)	1.6 (%40)	0.8 (%20)
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
Su Emilimi(%)	2.8	2.49	2.72	3.9	4.7	7.2	5.2

### 6.10 HEMA-EGDM Polimerleri

1×10×200 mm boyutlarındaki cam deney tüpleri kullanılarak HEMA, EGDM, Toluen ve BPO oranları değiştirilerek sentezlendi. Kullanılan monomer, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve Toluen miktarları Çizelge 6.6' te verilmiştir.

Çizelge 6.6 HEMA-EGDM ( 1)

Polimer	1-HE	2-HE	3-HE	4-HE	5-HE	6-HE	7-HE	8-HE	9-HE
BPO (g)	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030
HEMA (mL)	1.4	1.4	1.4	1.0	1.2	1.2	1.2	1.6	1.6
EGDM (mL)	1.0	1.0	1.0	1.4	1.0	1.2	1.2	1.0	1.0
Toluen (mL)	7.2	7.0	-	7.2	-	7.2	-	7.0	-

Çizelge 6.7 HEMA-EGDM ( 2)

Polimer	10-HE	11-HE	12-HE	13-HE	14-HE
BPO (g)	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030
HEMA (mL)	0.8(%20)	1.2(%30)	2(%50)	2.8(%70)	3.2(%80)
EGDM (mL)	3.2(%80)	2.8(%70)	2(%50)	1.2(%30)	0.8(%20)
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0

Polimer	15-HE	16-HE	17-HE	18-HE	19-HE
BPO (g)	0.0044	0.0044	0.0044	0.0044	0.0044
HEMA (mL)	0.8(%20)	1.2(%30)	2(%50)	2.8(%70)	3.2(%80)
EGDM (mL)	3.2(%80)	2.8(%70)	2(%50)	1.2(%30)	0.8(%20)
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0

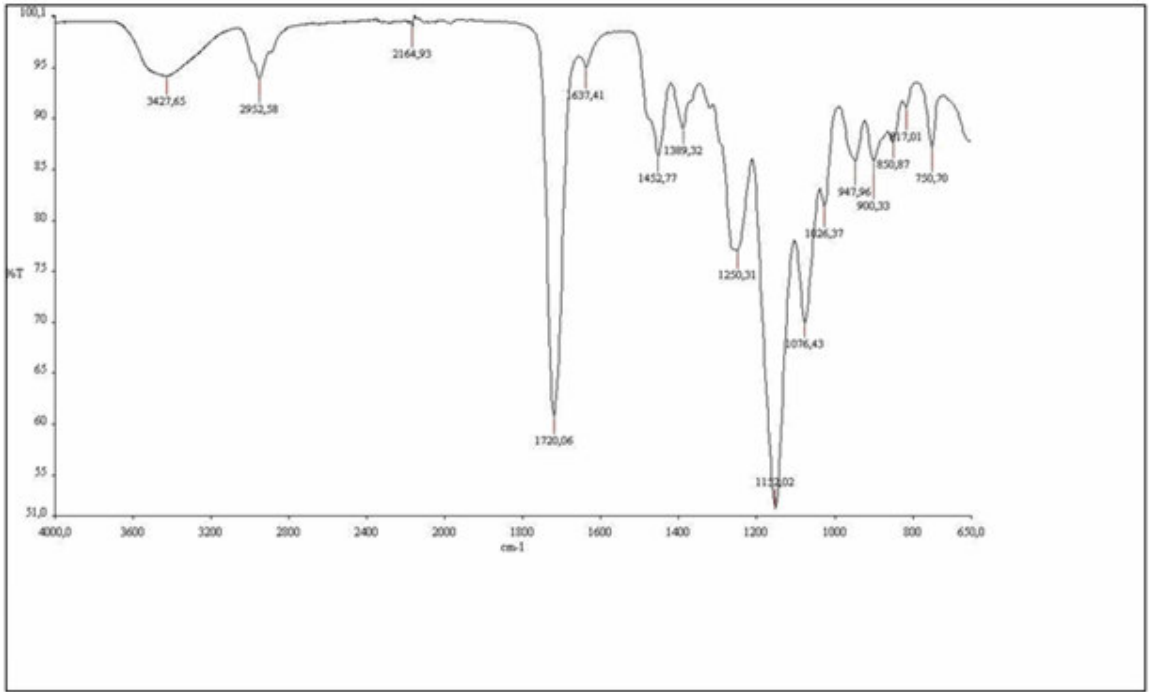
HEMA ve EGDM monomerleri kullanılarak hazırlanan monomer çözeltilerinin belirlenen jel zamanları ve alınma süreleri Çizelge 6.8' te verilmiştir.

Çizelge 6.8 HEMA-EGDM monomerlerinden sentezlenen polimerlerin jelleşme ve alınma süreleri

Polimer	1-HE	2-HE	3-HE	4-HE	5-HE	6-HE	7-HE	8-HE	9-HE
Alınma Süresi (dk)	100	87	-	135	-	92	-	112	-
Jelleşme Süresi(dk)	112	100	28	148	23	105	31	120	25

Polimer	10-HE	11-HE	12-HE	13-HE	14-HE	15-HE	16-HE	17-HE	18-HE	19-HE
Alınma Süresi (dk)	102	112	128	136	150	53	70	117	109	113
Jelleşme Süresi(dk)	115	130	135	142	161	72	85	125	130	127

Hazırlanan monomer çözeltilerinin jel zamanının belirlenmesinin ardından çözeltilerin tekrar aynı oranlarda ve aynı yöntemle hazırlanması ve su banyosunun içinden jel zamanına ulaşmadan alınıp metanolün aşırısı içinde çöktürülmesi ve çöküntünün süzülüp kurutulmasıyla elde edilen toz haldeki HEMA-EGDM polimerlerinin yapı tayinleri FTIR cihazı kullanılarak yapıldı. Şekil 6.8' da HEMA-EGDM kopolimerinin FTIR spektrumu verilmektedir.



Şekil 6.8 HEMA-EGDM polimerinin FTIR spektrumu

Toz halde elde edilen HEMA-EGDM polimerinden bölüm 6.6' da anlatıldığı gibi cure işlemi için polimer macun hazırlanmıştır. Hazırlanan bu macun 8×4 mm boyutlu kalıba alınarak her iki yüzeyi camla kapatıldıktan sonra 1'er dakika süreyle sertleştirilmiştir. Sertleştirilen bu kompozitler su emilim değerlerinin ölçülmesi için 20 mL distile su içine alınarak 37°C' deki etüvde sabit tartıma ulaşıncaya kadar bekletilmiştir. Çizelge 6.9' te sertleştirilmiş HEMA-EGDM polimerleri için su emilim değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.9 Sertleştirilmiş HEMA-EGDM polimerleri için su emilim değerleri

Polimer	10-HE	11-HE	15-HE	16-HE
BPO (g)	0.0030	0.0030	0.0044	0.0044
HEMA (mL)	0.8(%20)	1.2(%30)	0.8(%20)	1.2(%30)
EGDM (mL)	3.2(%80)	2.8(%70)	3.2(%80)	2.8(%70)
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0	7.0
Su Emilimi(%)	13.3	28.4	10.3	14.2

### 6.11 GMA-HEMA-EGDM Polimerleri

1×10×200 mm boyutlarındaki cam deney tüpleri kullanılarak GMA, HEMA, EGDM, Toluen ve BPO oranları değiştirilerek sentezlendi. Kullanılan monomer, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve Toluen miktarları Çizelge 6.10, 6.11, 6.12, 6.13' te verilmiştir.

Çizelge 6.10 GMA-HEMA-EGDM (1)

Polimer	1-GHE	2-GHE	3-GHE
BPO (g)	0.0020	0.0020	0.0020
GMA (mL)	0.9 (%30)	1.5 (%50)	2.1 (%70)
HEMA (mL)	2.1 (%70)	1.5 (%50)	0.9 (%30)
EGDM (mL)	1.0 (%25)*	1.0 (%25)*	1.0 (%25)*
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0

(\*tüm monomerler içinde çapraz bağlayıcı oranı)

Polimer	4-GHE	5-GHE	6-GHE	7-GHE
BPO (g)	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020
GMA (mL)	0.8 (%20)	1.6 (%40)	2.4 (%60)	3.2 (%80)
HEMA (mL)	3.2 (%80)	2.4 (%60)	1.6 (%40)	0.8 (%20)
EGDM (mL)	1.0 (%25)*	1.0 (%25)*	1.0 (%25)*	1.0 (%25)*
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0	7.0

(\*tüm monomerler içinde çapraz bağlayıcı oranı)

Çizelge 6.11 GMA-HEMA-EGDM (2)

Polimer	8-GHE	9-GHE	10-GHE	11-GHE	12-GHE
BPO (g)	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030
GMA (mL)	0.9 (%30)	1.5 (%50)	2.1 (%70)	1.5 (%33.3)	2.1 (%46.6)
HEMA (mL)	2.1 (%70)	1.5 (%50)	0.9 (%30)	1.5 (%33.3)	0.9 (%20.1)
EGDM (mL)	1.0 (%25)*	1.0 (%25)*	1.0 (%25)*	1.5 (%33.3)*	1.5 (%33.3)*
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0

(\*tüm monomerler içinde çapraz bağlayıcı oranı)

Polimer	13-GHE	14-GHE	15-GHE	16-GHE
BPO (g)	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030
GMA (mL)	0.8 (%20)	1.6 (%40)	2.4 (%60)	3.2 (%80)
HEMA (mL)	3.2 (%80)	2.4 (%60)	1.6 (%40)	0.8 (%20)
EGDM (mL)	1.0 (%20)*	1.0 (%20)*	1.0 (%20)*	1.0 (%20)*
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0	7.0

(\*tüm monomerler içinde çapraz bağlayıcı oranı)

Çizelge 6.12 GMA-HEMA-EGDM (3)

Polimer	17-GHE	18-GHE	19-GHE
BPO (g)	0.0044	0.0044	0.0044
GMA (mL)	0.9 (%30)	1.5 (%50)	2.1 (%70)
HEMA (mL)	2.1 (%70)	1.5 (%50)	0.9 (%30)
EGDM (mL)	1.0 (%25)*	1.0 (%25)*	1.0 (%25)*
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0

(\*tüm monomerler içinde çapraz bağlayıcı oranı)

Polimer	20-GHE	21-GHE	22-GHE	23-GHE
BPO (g)	0.0044	0.0044	0.0044	0.0044
GMA (mL)	0.8 (%20)	1.6 (%40)	2.4 (%60)	3.2 (%80)
HEMA (mL)	3.2 (%80)	2.4 (%60)	1.6 (%40)	0.8 (%20)
EGDM (mL)	1.0 (%20)*	1.0 (%20)*	1.0 (%20)*	1.0 (%20)*
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0	7.0

(\*tüm monomerler içinde çapraz bağlayıcı oranı)

GMA-HEMA ve EGDM monomerleri kullanılarak hazırlanan monomer çözeltilerinin belirlenen jel zamanları ve alınma süreleri Çizelge 6.14' te verilmiştir.

Çizelge 6.14 GMA-HEMA-EGDM monomerlerinden sentezlenen polimerlerin jelleşme ve alınma süreleri

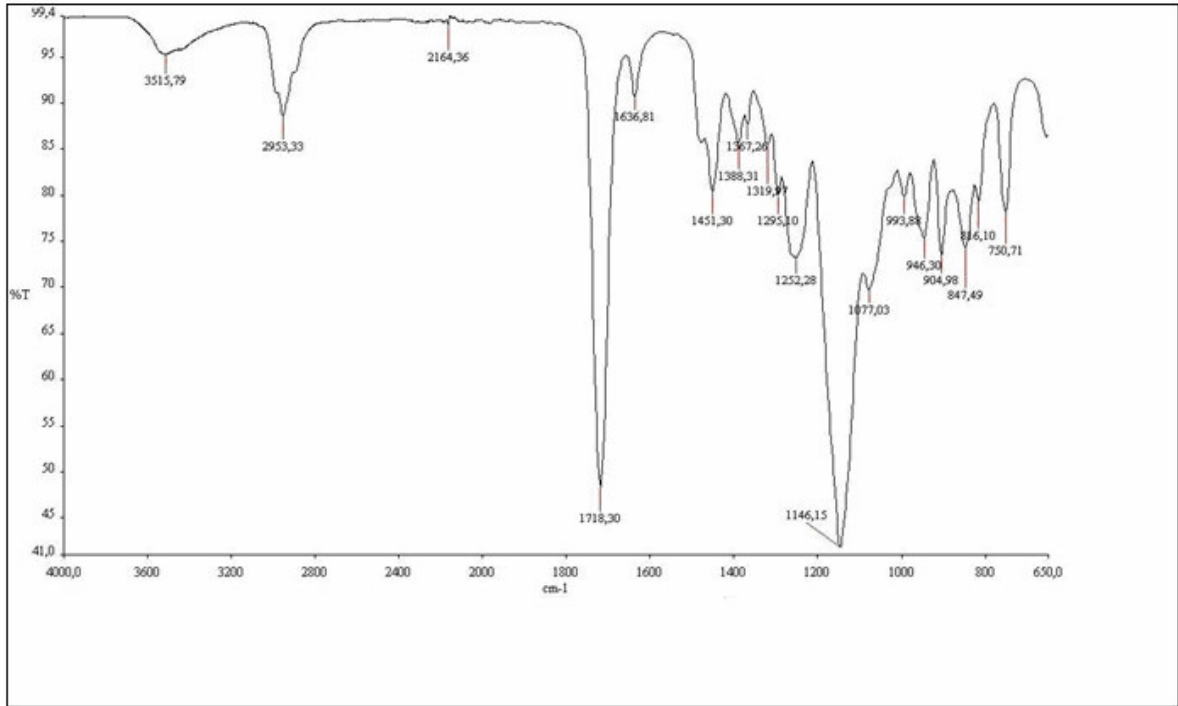
Polimer	1-GHE	2-GHE	3-GHE	4-GHE	5-GHE	6-GHE	7-GHE
Alınma Süresi (dk)	176	178	200	98	163	103	175
Jelleşme Süresi(dk)	184	199	220	117	175	120	185

Polimer	8-GHE	9-GHE	10-GHE	11-GHE	12-GHE	13-GHE	14-GHE	15-GHE	16-GHE
Alınma Süresi(dk)	112	99	143	96	78	113	109	97	156
Jelleşme Süresi(dk)	120	109	155	102	90	139	112	108	162

Polimer	17-GHE	18-GHE	19-GHE	20-GHE	21-GHE	22-GHE	23-GHE
Alınma Süresi (dk)	36	42	34	79	76	64	95
Jelleşme Süresi(dk)	45	51	45	90	85	75	112

Hazırlanan monomer çözeltilerinin jel zamanının belirlenmesinin ardından çözeltilerin tekrar aynı oranlarda ve aynı yöntemle hazırlanması ve su banyosunun içinden jel zamanına ulaşmadan alınıp metanolün aşırısı içinde çöktürülmesi ve çöküntünün süzülüp kurutulmasıyla elde edilen toz haldeki GMA-HEMA-EGDM polimerlerinin yapı tayinleri FTIR cihazı kullanılarak yapıldı. Şekil 6.9' de GMA-HEMA-EGDM kopolimerinin FTIR

spektrumu verilmektedir.



Şekil 6.9 GMA-HEMA-EGDM polimerinin FTIR spektrumu

Toz halde elde edilen GMA-HEMA-EGDM polimerinden bölüm 6.6’ da anlatıldığı gibi cure işlemi için polimer macun hazırlanmıştır. Hazırlanan bu macun 8×4 mm boyutlu kalıba alınarak her iki yüzeyi camla kapatıldıktan sonra 1’er dakika süreyle sertleştirilmiştir. Sertleştirilen bu kompozitler su emilim değerlerinin ölçülmesi için 20 mL distile su içine alınarak 37°C’ deki etüvde sabit tartıma ulaşıncaya kadar bekletilmiştir. Sertleştirilmiş numuneler nano boyutta üretilen HAP ile karıştırılıp kompozit üretilmiş ve bu kompozitler su emilim testlerine tabi tutulmuşlardır. Çizelge 6.15’ te sertleştirilmiş GMA-HEMA-EGDM polimerleri için su emilim değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.15 Sertleştirilmiş GMA-HEMA-EGDM polimerleri için su emilim değerleri

Polimer	1-GHE	4-GHE	7-GHE(%60 HAP)
BPO (g)	0.0020	0.0020	0.0020
GMA (mL)	0.9 (%30)	0.8 (%20)	3.2 (%80)
HEMA (mL)	2.1 (%70)	3.2 (%80)	0.8 (%20)
EGDM (mL)	1.0 (%25)*	1.0 (%25)*	1.0 (%25)*
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0
Su Emilimi (%)	38	17.5	22.3

## 6.12 GMA-EDMA-EGDM Polimerleri

1×10×200 mm boyutlarındaki cam deney tüpleri kullanılarak GMA, EDMA, EGDM, Toluen ve BPO oranları değiştirilerek sentezlendi. Kullanılan monomer, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve Toluen miktarları Çizelge 6.16, 6.17, 6.18, 6.19 ' da verilmiştir.

Çizelge 6.16 GMA-EDMA-EGDM (1)

Polimer	1-GEE	2-GEE	3-GEE	4-GEE	5-GEE	6-GEE	7-GEE	8-GEE
BPO (g)	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020
GMA (mL)	0.6 (%15)	0.9 (%22.5)	1.2 (%30)	1.5 (%37.5)	1.8 (%45)	2.1 (%52.5)	2.4 (%60)	1.5 (%33.3)
EDMA (mL)	2.4 (%70)*	2.1 (%67.7)*	1.8 (%64.3)*	1.5 (%60)*	1.2 (%54.5)*	0.9 (%47.3)*	0.6 (%37.5)*	1.5 (%50)*
EGDM (mL)	1.0 (%30)*	1.0 (%32.3)*	1.0 (%35.7)*	1.0 (%40)*	1.0 (%45.5)*	1.0 (%52.7)*	1.0 (%62.5)*	1.5 (%50)*
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0

(\*tüm monomerler içinde çapraz bağlayıcı oranı)

Çizelge 6.17 GMA-EDMA-EGDM (2)

Polimer	9-GEE	10-GEE	11-GEE	12-GEE
BPO (g)	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030
GMA (mL)	0.8 (%14.5)	1.6 (%29)	2.4 (%43.6)	3.2 (%58)
EDMA (mL)	3.2 (%68)*	2.4(%61.5)*	1.6(%51.6)*	0.8(%34.7)*
EGDM (mL)	1.5(%32)*	1.5(%38.5)*	1.5(%48.4)*	1.5(%65.3)*
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0	7.0

(\*tüm monomerler içinde çapraz bağlayıcı oranı)

Polimer	13-GEE	14-GEE	15-GEE	16-GEE
BPO (g)	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030
GMA (mL)	0.9 (%22.5)	1.5 (%37.5)	2.1(%52.5)	1.5 (%33.3)
EDMA (mL)	2.1(%67.7)*	1.5 (%60)*	0.9(%47.3)*	1.5(%50)*
EGDM (mL)	1.0(%32.3)*	1.0(%40)*	1.0(%52.7)*	1.5(%50)*
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0	7.0

(\*tüm monomerler içinde çapraz bağlayıcı oranı)

Çizelge 6.18 GMA-EDMA-EGDM ( 3)

<b>Polimer</b>	<b>17-GEE</b>	<b>18-GEE</b>	<b>19-GEE</b>
BPO (g)	0.0044	0.0044	0.0044
GMA (mL)	0.8 (%14.5)	1.6 (%29)	2.4 (%43.6)
EDMA (mL)	3.2 (%68)*	2.4 (%61.5)*	1.6 (%51.6)*
EGDM (mL)	1.5(%32)*	1.5(%38.5)*	1.5(%48.4)*
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0

(\*tüm monomerler içinde çapraz bağlayıcı oranı)

Çizelge 6.19 GMA-EDMA-EGDM ( 4)

<b>Polimer</b>	<b>20-GEE</b>	<b>21-GEE</b>	<b>22-GEE</b>	<b>23-GEE</b>	<b>24-GEE</b>	<b>25-GEE</b>	<b>26-GEE</b>
BPO (g)	0.0044	0.0044	0.0044	0.0044	0.0044	0.0044	0.0044
GMA(mL)	0.6 (%15)	0.9 (%22.5)	1.2 (%30)	1.5 (%37.5)	1.8 (%45)	2.1 (%52.5)	2.4 (%60)
EDMA(mL)	2.4 (%70)*	2.1 (%67.7)*	1.8 (%64.3)*	1.5 (%60)*	1.2 (%54.5)*	0.9 (%47.3)*	0.6 (%37.5)*
EGDM(mL)	1.0 (%30)*	1.0 (%32.3)*	1.0 (%35.7)*	1.0 (%40)*	1.0 (%45.5)*	1.0 (%52.7)*	1.0 (%62.5)*
Toluen(mL)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0

(\*tüm monomerler içinde çapraz bağlayıcı oranı)

GMA, EDMA ve EGDM monomerleri kullanılarak hazırlanan monomer çözeltilerinin belirlenen jel zamanları ve alınma süreleri Çizelge 6.20' te verilmiştir.

Çizelge 6.20 GMA-EDMA-EGDM monomerlerinden sentezlenen polimerlerin jelleşme ve alınma süreleri

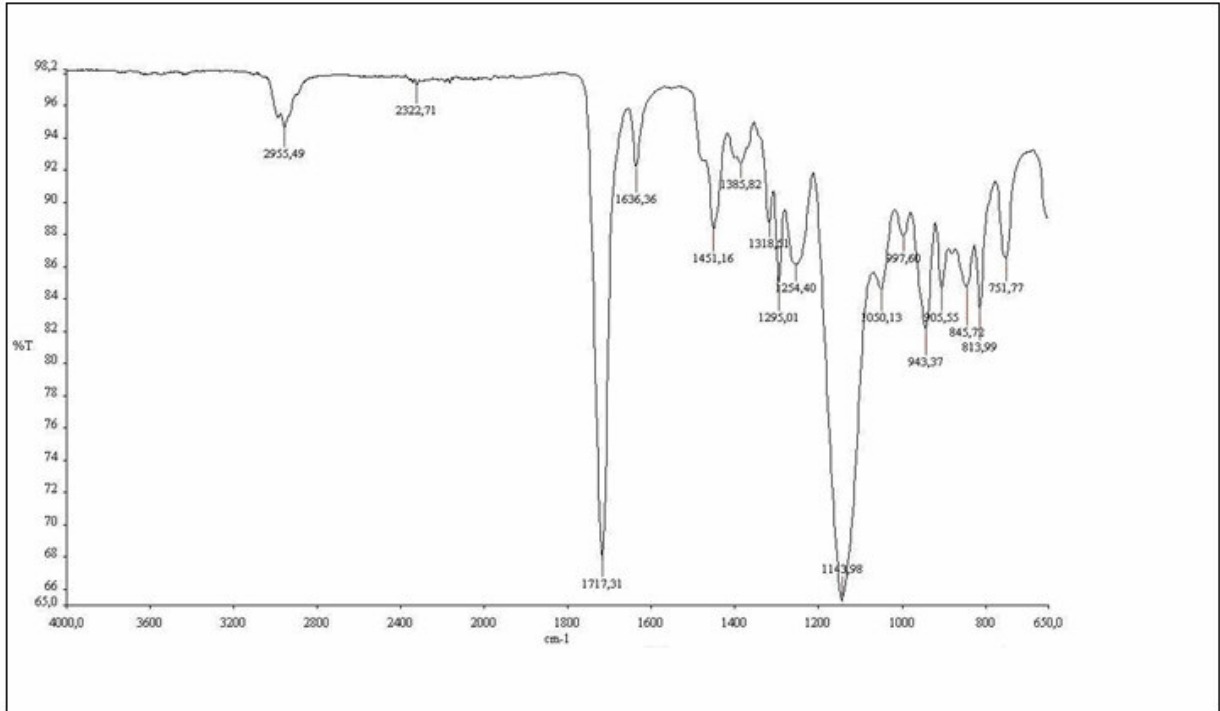
<b>Polimer</b>	<b>1-GEE</b>	<b>2-GEE</b>	<b>3-GEE</b>	<b>4-GEE</b>	<b>5-GEE</b>	<b>6-GEE</b>	<b>7-GEE</b>	<b>8-GEE</b>
Alınma Süresi (dk)	160	157	113	168	175	177	164	144
Jelleşme Süresi(dk)	172	163	125	172	180	185	173	156

<b>Polimer</b>	<b>9-GEE</b>	<b>10-GEE</b>	<b>11-GEE</b>	<b>12-GEE</b>	<b>13-GEE</b>	<b>14-GEE</b>	<b>15-GEE</b>	<b>16-GEE</b>
Alınma Süresi (dk)	110	130	117	128	124	92	113	109
Jelleşme Süresi(dk)	125	148	123	135	135	102	121	115

Polimer	17-GEE	18-GEE	19-GEE
Alınma Süresi (dk)	49	44	29
Jelleşme Süresi(dk)	56	55	35

Polimer	20-GEE	21-GEE	22-GEE	23-GEE	24-GEE	25-GEE	26-GEE
Alınma Süresi (dk)	42	37	25	46	50	52	48
Jelleşme Süresi(dk)	53	42	31	52	64	56	53

Hazırlanan monomer çözeltilerinin jel zamanının belirlenmesinin ardından çözeltilerin tekrar aynı oranlarda ve aynı yöntemle hazırlanması ve su banyosunun içinden jel zamanına ulaşmadan alınıp metanolün aşırısı içinde çöktürülmesi ve çöküntünün süzülüp kurutulmasıyla elde edilen toz haldeki GMA-EDMA-EGDM polimerlerinin yapı tayinleri FTIR cihazı kullanılarak yapıldı. Şekil 6.10' de GMA-EDMA-EGDM kopolimerinin FTIR spektrumu verilmektedir.



Şekil 6.10 GMA-EDMA-EGDM polimerinin FTIR spektrumu

Toz halde elde edilen GMA-EDMA-EGDM polimerinden bölüm 6.6' da anlatıldığı gibi cure işlemi için polimer macun hazırlanmıştır. Hazırlanan bu macun 8×4 mm boyutlu kalıba alınarak her iki yüzeyi camla kapatıldıktan sonra 1'er dakika süreyle sertleştirilmiştir. Sertleştirilen bu kompozitler su emilim değerlerinin ölçülmesi için 20 mL distile su içine alınarak 37°C' deki etüvde sabit tartıma ulaşıncaya kadar bekletilmiştir. Sertleştirilmiş numuneler su emilim testlerine tabi tutulmuşlardır. Çizelge 6.21' de sertleştirilmiş GMA-EDMA-EGDM polimerleri için su emilim değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.21 Sertleştirilmiş GMA-EDMA-EGDM polimerleri için su emilim değerleri

<b>Polimer</b>	<b>9-GEE</b>	<b>10-GEE</b>	<b>11-GEE</b>
BPO (g)	0.0030	0.0030	0.0030
GMA (mL)	0.8 (%14.5)	1.6 (%29)	2.4 (%43.6)
EDMA (mL)	3.2 (%68)*	2.4(%61.5)*	1.6(%51.6)*
EGDM (mL)	1.5(%32)*	1.5(%38.5)*	1.5(%48.4)*
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0
Su Emilimi(%)	6.5	6.8	7.2

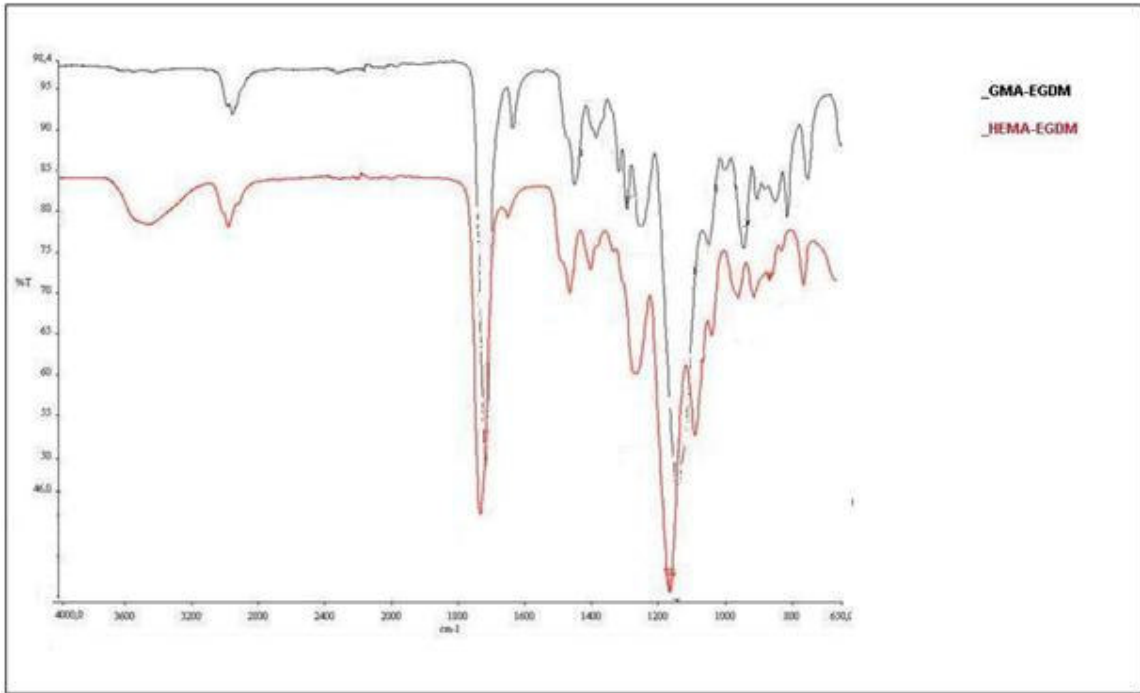
<b>Polimer</b>	<b>13-GEE</b>	<b>14-GEE</b>	<b>15-GEE</b>	<b>16-GEE</b>
BPO (g)	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030
GMA (ml)	0.9 (%22.5)	1.5 (%37.5)	2.1(%52.5)	1.5 (%33.3)
EDMA (ml)	2.1(%67.7)*	1.5 (%60)*	0.9(%47.3)*	1.5(%50)*
EGDM (ml)	1.0(%32.3)*	1.0(%40)*	1.0(%52.7)*	1.5(%50)*
Toluen (ml)	7.0	7.0	7.0	7.0
Su Emilimi(%)	6.67	3.95	3.56	5.7

<b>Polimer</b>	<b>20-GEE</b>	<b>21-GEE</b>	<b>22-GEE</b>	<b>23-GEE</b>	<b>24-GEE</b>	<b>25-GEE</b>	<b>26-GEE</b>
BPO (g)	0.0044	0.0044	0.0044	0.0044	0.0044	0.0044	0.0044
GMA (mL)	0.6 (%15)	0.9 (%22.5)	1.2 (%30)	1.5 (%37.5)	1.8 (%45)	2.1 (%52.5)	2.4 (%60)
EDMA (mL)	2.4 (%70)*	2.1 (%67.7)*	1.8 (%64.3)*	1.5 (%60)*	1.2 (%54.5)*	0.9 (%47.3)*	0.6 (%37.5)*
EGDM (mL)	1.0 (%30)*	1.0 (%32.3)*	1.0 (%35.7)*	1.0 (%40)*	1.0 (%45.5)*	1.0 (%52.7)*	1.0 (%62.5)*
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
Su Emilimi(%)	4.6	4.65	5.02	5.6	7.1	6.4	7.8

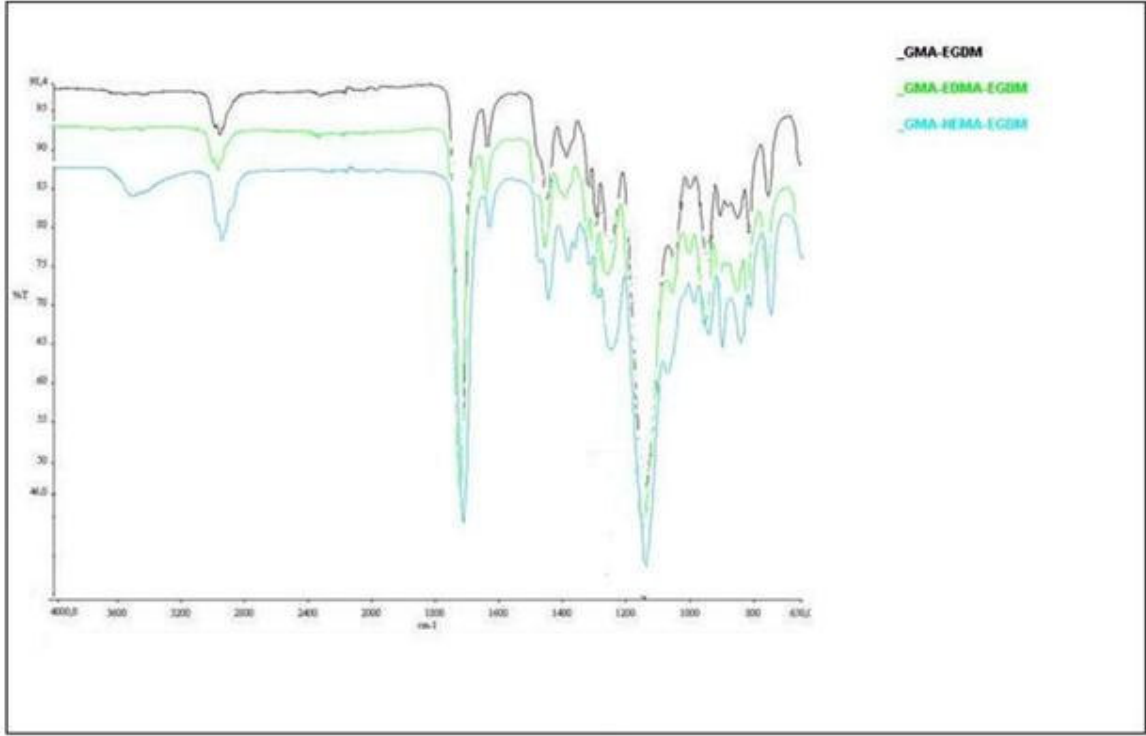
## 7. SONUÇLAR

Bu çalışmada, GMA, HEMA monomerleri ve EDMA, EGDM çapraz bağlayıcıları kullanılarak 4 farklı türde polimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yapıların FTIR analizleri yapılmış, jel zamanları tayin edilmiş ve su emilim değerleri hesaplanmıştır.

Sentezlenen tüm polimerlerin yapı karakterizasyonları FTIR ile yapılmıştır. Şekil 7.1 ve Şekil 7.2' de verilen FTIR spektrumlarında sentezlenen polimerlerin yapılarında ihtiva ettikleri farklı gruplar görülmektedir.



Şekil 7.1 HEMA-EGDM/ GMA -EGDM polimerlerinin FTIR spektrumları



Şekil 7.2 GMA-EGDM/ GMA-EDMA-EGDM/ GMA-HEMA-EGDM polimerlerinin FTIR spektrumları

Çalışmada sentezlenen polimerlerin jelleşme zamanının polimerizasyon ortamında kullanılan başlatıcı, çözücü ve monomer miktarlarından etkilendiği görülmüştür. Her bir polimerdeki başlatıcı miktarının artması ile jel zamanının azaldığı gözlenmiştir. Ortamdaki serbest radikal miktarı başlatıcı miktarının artması ile artar, dolayısıyla jel zamanının kısılması beklenen bir sonuçtur. Çizelge 7.1, 7.2, 7.3 ve 7.4' te başlatıcı miktarıyla değişen jel zamanları görülmektedir.

Çizelge 7.1 GMA-EGDM Polimerleri

Polimer	7-GE	10-GE	8-GE	11-GE
BPO (g)	0.0030	0.0044	0.0030	0.0044
GMA (mL)	0.9 (%30)	0.9 (%30)	1.5 (%50)	1.5 (%50)
EGDM (mL)	2.1 (%70)	2.1 (%70)	1.5 (%50)	1.5 (%50)
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0	7.0
Jel Zamanı (dk)	85	65	100	78

Çizelge 7.2 HEMA-EGDM Polimerleri

<b>Polimer</b>	<b>10-HE</b>	<b>15-HE</b>	<b>11-HE</b>	<b>16-HE</b>
BPO (g)	0.0030	0.0044	0.0030	0.0044
HEMA (mL)	0.8(%20)	0.8(%20)	1.2(%30)	1.2(%30)
EGDM (mL)	3.2(%80)	3.2(%80)	2.8(%70)	2.8(%70)
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0	7.0
Jel Zamanı (dk)	115	72	130	85

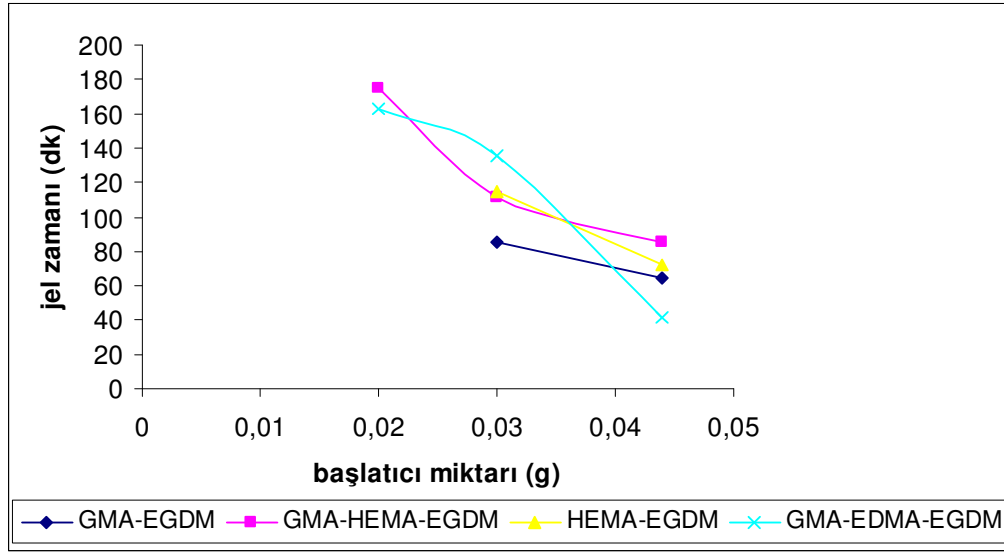
Çizelge 7.3 GMA-HEMA-EGDM Polimerleri

<b>Polimer</b>	<b>5-GHE</b>	<b>14-GHE</b>	<b>6-GHE</b>	<b>15-GHE</b>
BPO (g)	0.0020	0.0030	0.0020	0.0030
GMA (mL)	1.6 (%40)	1.6 (%40)	2.4 (%60)	2.4 (%60)
HEMA (mL)	2.4 (%60)	2.4 (%60)	1.6 (%40)	1.6 (%40)
EGDM (mL)	1.0 (%25)*	1.0 (%20)*	1.0 (%25)*	1.0 (%20)*
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0	7.0
Jel Zamanı (dk)	175	112	120	108

Çizelge 7.4 GMA-EDMA-EGDM Polimerleri

<b>Polimer</b>	<b>2-GEE</b>	<b>13-GEE</b>	<b>4-GEE</b>	<b>14-GEE</b>
BPO (g)	0.0020	0.0030	0.0020	0.0030
GMA (mL)	0.9 (%22.5)	0.9 (%22.5)	1.5 (%37.5)	1.5 (%37.5)
EDMA (mL)	2.1 (%67.7)*	2.1 (%67.7)*	1.5 (%60)*	1.5 (%60)*
EGDM (mL)	1.0 (%32.3)*	1.0 (%32.3)*	1.0 (%40)*	1.0 (%40)*
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0	7.0
Jel Zamanı (dk)	163	135	172	102

Her 4 polimer türü için başlatıcı miktarları ve jel zamanları arasındaki ilişki Şekil 7.3 'de görülmektedir.



Şekil 7.3 Polimerler için jel zamanı ve başlatıcı miktarları arasındaki ilişki

Polimerizasyon ortamında kullanılan çözücü miktarının jel zamanını etkilediği ve çözücü miktarının artması ile jelleşme zamanının arttığı gözlenmiştir. Hem GMA hem de HEMA kullanılan polimerlerde GMA ve HEMA miktarlarının artması ile jelleşme süresinin uzadığı tespit edilmiştir. GMA ve HEMA miktarlarının artırılması ve aynı zamanda kullanılan çapraz bağlayıcı miktarının azaltılması ile jelleşme süresinin uzaması beklenen bir sonuçtur.

GMA-EGDM polimerlerinde su emilim değerlerine bakıldığında GMA miktarının artmasıyla su emilim değerinin de arttığı gözlenmiştir. Ayrıca %60 HAP katkısı ilave edilen polimerler katkısız polimerlerle kıyaslandığında su emilim değerlerinde artış görülmektedir. HAP bileşiğinin hidrofilik olması, Çizelge 7.5' te GMA-EGDM polimerleri için görülen verilen su emilim değerlerinde artma sağlamaktadır.

Kompozit dolguların su emilim değerlerinin düşük olması istenir. İnorganik dolgu maddesi olarak kullanılan HAP biyouyumluluğu ve mekanik dayanımı artırması nedeniyle hidrofil olmasına rağmen özellikle tercih edilir. Literatürde yapılan çalışmalarda HAP'ın su emilimini azaltmak için silanla kaplama işlemi yapılmaktadır. Böylece mekanik dayanımı yüksek ve daha az su emen kompozitler elde etmek mümkün olabilmektedir. ( Domingo, C., Arcis, R.W., Osorio, E., Osorio, R., Fanovich, M.A., Rodriguez- Clemente, R., Tolenado, M., 2003)

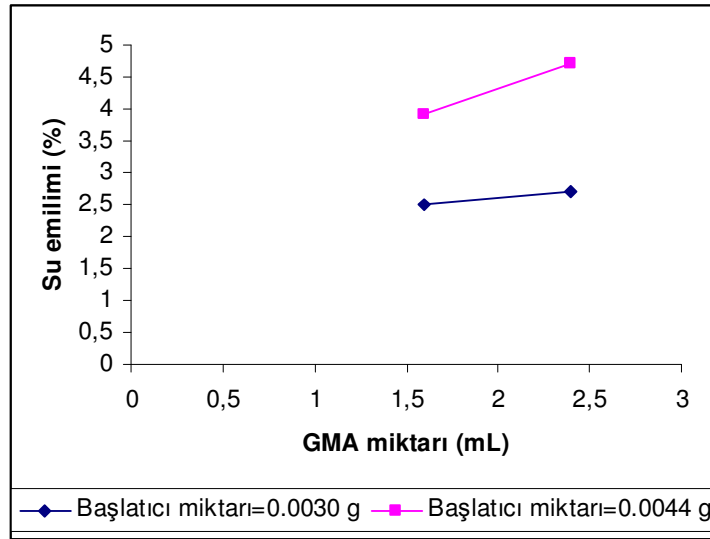
Çizelge 7.6' da HEMA-EGDM polimerleri için su emilim değerleri görülmektedir.

Çizelge 7.5 GMA-EGDM polimerleri için su emilim değerleri

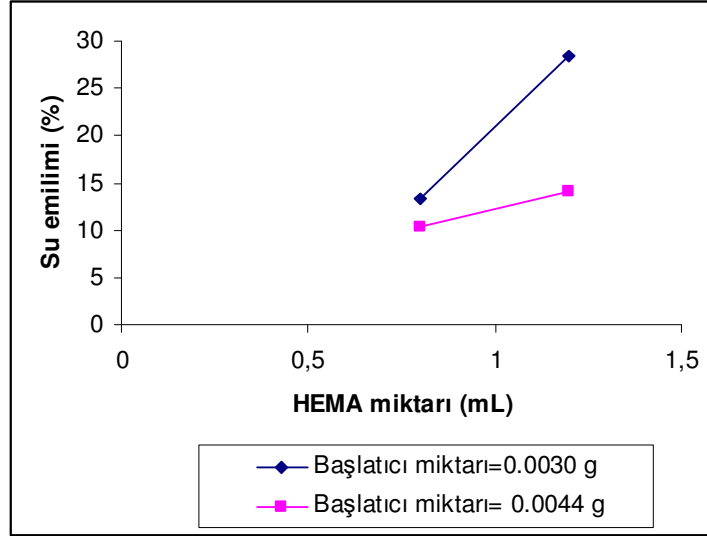
Polimer	14-GE	15-GE	18-GE	19-GE	19-GE (%60 HAP)	20-GE
BPO (g)	0.0030	0.0030	0.0044	0.0044	0.0044	0.0044
GMA (mL)	1.6 (%40)	2.4 (%60)	1.6 (%40)	2.4 (%60)	2.4 (%60)	3.2 (%80)
EGDM (mL)	2.4 (%60)	1.6 (%40)	2.4 (%60)	1.6 (%40)	1.6 (%40)	0.8 (%20)
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
Su Emilimi(%)	2.49	2.72	3.9	4.7	7.2	5.2

Çizelge 7.6 HEMA-EGDM polimerleri için su emilim değerleri

Polimer	10-HE	11-HE	15-HE	16-HE
BPO (g)	0.0030	0.0030	0.0044	0.0044
HEMA (mL)	0.8(%20)	1.2(%30)	0.8(%20)	1.2(%30)
EGDM (mL)	3.2(%80)	2.8(%70)	3.2(%80)	2.8(%70)
Toluen (mL)	7.0	7.0	7.0	7.0
Su Emilimi(%)	13.3	28.4	10.3	14.2



Şekil 7.4 GMA-EGDM polimerlerinde GMA miktarı ve su emilimi arasındaki ilişki



Şekil 7.5 HEMA-EGDM polimerlerinde HEMA miktarı ve su emilimi arasındaki ilişki

HEMA-EGDM polimerlerinin su emilim değerlerine bakıldığında ise HEMA miktarının artmasıyla su emilim değerinin GMA-EGDM polimerlerinden daha fazla artış gösterdiği görülmektedir. HEMA'nın GMA'dan daha hidrofilik bir monomer olması bu sonucu doğurur. Ayrıca HEMA içeren polimerlerde başlatıcı miktarı arttırıldığında su emiliminin de azaldığı görülmüştür.

**KAYNAKLAR**

Açıköz, O., (1996), *Diş Hekimliğinde Maddeler Bilgisi*, Erzurum

Arcis, R.W., Lopez-Macipe, A., Tolenado, M., Osorio, E., Rodriguez- Clemente, R., Murtra, J., Fanovich, M.A., Pascual, C.D., (2001), "Mechanical properties of visible light-cured resins reinforced with hydroxyapatite for dental restoration", *Dental Materials* 18, 49-57

Asmussen, E., Peutzfeldt, A., (2003), "Two-step curing: influence on conversion and softening of a dental polymer", *Dental Materials* 19, 466-470

Atai, M., Nekoomanesh M., Hashemi S.A., Amani S., (2004), "Physical and mechanical properties of an experimental dental composite based on a new monomer", *Dental Materials* 20, 663-668

Chabrier, F., Lloyd, C.H., Scrimgeour, S.N., (1999), "Measurement at low strain rates of the elastic properties of dental polymeric materials", *Dental Materials* 15, 33-38

Chung, C.-M., Kim J.-G., Kim M.-S., Kim K.-M., Kim K.-N., (2002), "Development of a new photocurable composite resin with reduced curing shrinkage", *Dental Materials* 18, 174-178

Craig, R.G., Powers, J.M., Wataha, J.C., (2000), *Dental Materials: properties and manipulation*, Mosby Inc., St. Louis

Dayangaç, B., (2000), *Kompozit Rezin Restorasyonlar*, Güneş Kitabevi, Ankara

Domingo, C., Arcis, R.W., Osorio, E., Osorio, R., Fanovich, M.A., Rodriguez-Clemente, R., Tolenado, M., (2003), "Hydrolytic stability of experimental hydroxyapatite-filled dental composite materials", *Dental Materials* 19, 478-486

Eick, J.D., Kotha, S.P., Chappelow, C.C., Kilway, K.V., Giese, G.J., Glaros, A.G., Pinzino, C.S., (2007), "Properties of silorane-based dental resins and composites containing a stress reducing monomer", *Dental Materials* 23, 1011-1017

Eick, J.D., Smith, R.E., Pinzino, C.S., Kotha, S.P., Kostoryz, E.L., Chappelow, C.C., (2005), "Photopolymerization of developmental monomers for dental cationically initiated matrix resins", *Dental Materials* 21, 384-390

Floyd, C.J.E., Dickens, S.H., (2006), "Network structure of Bis-GMA and UDMA-based resin systems", *Dental Materials* 22, 1143-1149

Ge, J., Trujillo, M., Stansbury, J., (2005), "Synthesis and photopolymerization of low shrinkage methacrylate monomers containing bulky substituent groups", *Dental Materials* 21, 1163-1169

Gürkan, İ., Bayırlı, G.Ş., Sandallı, P., (1972), *Diş Hastalıkları ve Konservatif Diş Tedavisi*, Bozak Matbaası, İstanbul

Lai, J.H., Johnson, A.E., Douglas, R.B., /2004), “Organosilicon dental composite restoratives based on 1,3-bis[(*p*-acryloxymethyl) phenethyl] tetramethyldisiloxane”, *Dental Materials* 20, 570-578

Leung, D., Spratt, D.A., Pratten, J., Gulabivala, K., Mordan, N.J., Young, A.M., (2005), “Chlorhexidine-releasing methacrylate dental composite materials”, *Biomaterials* 26, 7145-7153

Lin-Gibson, S., Landis, F.A., and Stafford, C.M., (2006), “Polymerization Shrinkage Measurements of Photocross-linked Dimethacrylate Films”, *Polymer Preprints*, 47, 500

Moszner, N., Fischer, U.K., Angermann, J., Rheinberger, V., (2006), “Bis- (acrylamide)s as new cross-linkers for resin-based composite restoratives”, *Dental Materials* 22, 1157-1162

Nayır, E., (1999), *Dişhekimliği Maddeler Bilgisi*, İstanbul Üniversitesi Dişhekimliği Fakültesi Yayınları, 7. Baskı, İstanbul

Noort, R.V., (2002), *Introduction to Dental Materials*, Mosby Inc, Edinburgh

O’Brien, W.J., (2002), *Dental Materials and Their Selection*, Quintessence Publishing Co, Inc, Chicago

Ogliari, F.A., Silva, E.O., Lima, G.S., Madruga, F.C., Henn, S., Bueno, M., Ceschi, M.A., Petzhold, C.L., Piva, E., ( 2008), “Synthesis of phosphate monomers and bonding to dentin: Esterification methods and use of phosphorus pentoxide”, *Journal of Dentistry* 36, 171-177

Oysaed H, Ruyter IE., (1986) “Water sorption and filler characteristics of composites for use in posterior teeth”, *J Dent Res* 65(11):1315-8

Önal, B., (2004), *Restoratif Dişhekimliğinde Maddeler ve Uygulamaları*, İzmir

Saçak, M., (2004), *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, 2. baskı , Ankara

Shen, X., Tong, H., Zhu, Z., Wan, P., Hu, J., (2007),” A novel approach of homogenous inorganic/organic composites through in situ precipitation in poly-acrylic acid gel”, *Materials Letters* 61, 629-634

Sibold, N., Madec, P., Masson, S., Pham, T., (2002), “Synthesis and characterization of (co)polymers containing a phosphonate function for use in dental composites”, *Polymer* 43, 7257-7267

Skrtic, D., Antonucci, J.M. and Eanes, E.D., (2003), "Amorphous Calcium Phosphate-Based Bioactive Polymeric Composites for Mineralized Tissue Regeneration", *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, Volume 108, 167-182

Skrtic, D., Antonucci, J.M., (2003), "Effect of bifunctional comonomers on mechanical strength and water sorption of amorphous calcium phosphate- and silanized glass-filled Bis-GMA-based composites", *Biomaterials* 24, 2881-2888

Soh, M.S., Yap, A.U.J., Sellinger, A., (2007), "Methacrylate and epoxy functionalized nanocomposites based on silsesquioxane cores for use in dental applications", *European Polymer Journal* 43, 315- 327

Viljanen, E.K., Skrifvars M., Vallittu, P.K., (2007), "Dentritic copolymers and particulate filler composites for dental applications: Degree of conversion and thermal properties", *Dental Materials* 1075

Wilder, E.A., Wilson, K.S., Quinn, J.B., Skrtic, D. And Antonucci, J.M., (2005), "Effect of an Organogelator on the Properties of Dental Composites", *Chem. Mater.* 17, 2946-2952

Wu, G. Nie, J., (2006),"Synthesis and evaluation of ethylene glycol 3-diethylamino-propionate methacrylate as a polymerizable amine coinitiator for dental application", *Dental Materials* 969

Wu, G. Nie, J., (2006)," Synthesis and evaluation of N,N-dimethyl-N',N'-di[2-(methylacryloyl)-ethoxycarbonyl] propyldiamine as a coinitiator", *Chemistry* 183, 154-158

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi	08.03.1983	
Doğum yeri	Rize	
Lise	1993-2000	Rize Anadolu Lisesi
Lisans	2000-2005	İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2006-2008	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**Çalıştığı kurumlar**

2004-2005	Korozo Ambalaj A.Ş (Staj)
2004-2005	Pfizer İlaçları Ltd. (Staj)
2004-2005	Çayeli Bakır İşletmeleri (Staj)

