

**T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AKRİLAT ESASLI UV IŞINLARIYLA SERTLEŞEBİLEN
REÇİNELERİN SOL-JEL TEKNİĞİYLE MODİFİYE
EDİLEREK DİŞ DOLGU MALZEMESİ OLARAK
KULLANILMASI**

Ayşe MERT
(Kimya Öğretmeni)

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Prof.Dr. Atilla GÜNGÖR**

İSTANBUL 2006

**T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AKRİLAT ESASLI UV IŞINLARIYLA SERTLEŞEBİLEN
REÇİNELERİN SOL-JEL TEKNİĞİYLE MODİFİYE
EDİLEREK DİŞ DOLGU MALZEMESİ OLARAK
KULLANILMASI**

Ayşe MERT
(Kimya Öğretmeni)
(141102620030020)

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Prof.Dr. Atilla GÜNGÖR**

İSTANBUL 2006

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması, Marmara Üniversitesi, Fen –Edebiyat Fakültesi, Kimya Ana Bilim Dalı, Organik Kimya programında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans çalışmamın yönetimini kabul eden, ve çalışmamın süreci içerisinde bilgi birikimini benimle paylaştığından ve her konuda elinden gelen yardımı gösterdiğinden dolayı danışmanım Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR' e, bu tez çalışmasını geliştirme aşamasında yaptığı teorik katkılardan dolayı Doç.Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN'a, laboratuvar çalışmamın başından sonuna kadar ve tez oluşturma aşamasında fikir veren ve yol gösteren Yrd. Doç. Dr. Vezir KAHRAMAN' a,

Bu çalışma kapsamında hazırladığım örneklerin dış yüzeyine uygulanmasında destek olan ve bilgilerini benimle paylaşan dişhekimi Natık ERGÜN'e ve dişhekimi Fatih BİLEN'e, bu örneklerin termal gravimetrik ve SEM analizlerinin yapılmasında destek veren Sabancı Üniversitesi öğretim görevlisi Doç. Dr. Yusuf MENCELOĞLU'na ve Araştırma Görevlisi Burak KESKİN'e, mekanik testlerin yapılmasında yardımcı olan M.Ü. Teknik Eğitim Fakültesi Araştırma Görevlisi Yalçın BOZTOPRAK'a,

Tüm hayatım boyunca karşılaştığım zorlukların üstesinden gelmemde en büyük moral kaynağım olan annem Şükran MERT'e, babam Harun MERT'e, kardeşlerim Hatice, Sema, Aykut MERT'e ve Ecz.Furkan SAVAŞ'a

En derin sevgi ve saygıyla teşekkür ederim.

Temmuz 2006

Ayşe MERT

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	VI
ABSTRACT	IX
SEMBOL LİSTESİ	XI
KISALTMALAR.....	XII
ŞEKİL LİSTESİ.....	XVII
TABLO LİSTESİ	XIV
BÖLÜM I GİRİŞ VE AMAÇ	1
I.1 GİRİŞ.....	1
I.2 AMAÇ.....	5
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER	6
II.1. FOTOKİMYANIN TEMEL İLKELERİ	6
II.1.1. Elektromanyetik Işıklar	6
II.1.2. Işık Absorpsiyonu	8
II.1.3. Absorpsiyon Sonrasında Oluşan Elektronik Geçişler	9
II.2. IŞIK ETKİSİYLE POLİMERİZASYON.....	11

II.2.1. Fotokimyasal Polikondenzasyon.....	11
II.2.2. Serbest Radikal Polimerizasyonu	12
II.2.2.1.Serbest Radikal Polimerizasyon Reaksiyonlarında Fotobaşlatıcılar	14
II.2.3. Katyonik Polimerizasyon	19
II.2.3.1.Katyonik Polimerizasyon Reaksiyonlarında Fotobaşlatıcılar	21
II.2.4. Anyonik Polimerizasyon.....	22
II.3. UV IŞINLARI İLE SERTLEŞTİRİLEBİLEN KAPLAMALAR	23
II.4. UV-IŞINLARI İLE SERTLEŞTİRİLEN KORUYUCU KAPLAMALARIN AVANTAJLARI	24
II.5. UV IŞINLARI İLE SERTLEŞTİRİLEN KORUYUCU KAPLAMALARIN SORUNLAR.....	25
II.6. UV - IŞINLARI İLE SERTLEŞTİRİLEN KAPLAMA SİSTEMLERİNİN BİLEŞENLERİ	25
II.6.1 Reaktif Oligomerler	26
II.6.1.1. Epoksi Oligomerler	26
II.6.1.2. Tiyol-dien oligomerler.....	27
II.6.1.3. Doymamış Poliester/ Stiren Oligomerler	28
II.6.1.4. Akriyat Oligomerler	28
II.6.2. Reaktif Çözücüler	32
II.6.3.Fotobaşlatıcılar.....	34
II.7. SOL-JEL YÖNTEMİ VE HİBRİT MALZEMELER HAKKINDA GENEL BİLGİ	35
II.7.1. Sol Jel Yöntemi Ve Özellikleri	35
II.7.1.1. Sol-Jel Yönteminin Genel Özellikleri	35
II.7.2. Organo Silanların Kimyası	38
II.7.3. Sol-Jel Yöntemi Reaksiyon Mekanizması	40
II.7.4. Hibrit Polimerler.....	43
II.7.4.1. Hibrit Polimerlerin İnorganik- Organik Yapıları Arasındaki Etkileşimler.....	45
II.7.4.2. Hibrit Malzemelerin Yapısal Birimleri, Başlangıç Maddeleri Ve Yöntemleri	47
II.7.4.3. Dış Yenileme Kompoziti Olarak Kullanılan İnorganik-Organik Hibrit Materyaller.....	49
II.7.5. Sol-Jel Bileşenlerine Dayalı Dental Kaplamalar	54
II.7.6. Silan Türevi Dental Kompozitlerdeki Etkileşimler	54
II.7.7. Hibrit Malzemeleri Sertleştirme Yöntemleri	55
II.7.7.1. Oda Sıcaklığında Sertleştirme	55
II.7.7.2. Termal Yolla Sertleştirme	55
II.7.7.3.Yüksek Enerjili Işıma ile Sertleştirme	56
II.7.8. Hibrit Malzemelerin Avantajları.....	57
II.7.9. Hibrit Malzemelerin Uygulama Alanları.....	57

BÖLÜM III DENEYSEL ÇALIŞMALAR	60
III.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER.....	60
III.2. KULLANILAN CİHAZLAR VE MATERYALLER	65
III.3. DENEYSEL YÖNTEMLER	68
III.3.1. Epoksi Akrilat Sentezi.....	68
III.3.2. Üretan Modifiye Epoksi Akrilat Sentezi	60
III.3.3. Epoksi Tayin Yöntemi.....	71
III.3.3.1. Kullanılan Çözeltiler	71
III.3.3.2. Yöntem	72
III.3.4. Sol-Jel Karışımının Hazırlanması.....	72
III.3.5. UV Işınları ile Sertleşebilen Serbest Filmlerin Hazırlanması	74
III.4. UV IŞINLARI İLE SERTLEŞTİRİLMİŞ SERBEST HİBRİT	
FİMLERE UYGULANAN TESTLER.....	75
III.4.1. Termal Gravimetrik Analiz (TGA.....	75
III.4.2. Germe Şekil Değiştirme Testleri	75
III.4.3. Su Absorpsiyon Testi.....	77
III.4.4. Soxhlet Ekstraksiyonu	78
III.4.5. SEM(scanning Electron Microscopy) Analizleri	78
III.4.6. ²⁹Si Nükleer Manyetik Rezonans(NMR) Spektrumu	78
III.5. DIŞ YÜZEYİNİN KAPLANMASI	79
III.6. UV IŞINLARI İLE SERTLEŞTİRİLMİŞ HİBRİT FİLMLE	
KAPLANMIŞ YÜZEYE UYGULANAN TESTLER.....	79
III.6.1. Parlaklık Testi.....	80
III.6.2. Yapışma Testi(Tape Adhesion	80
III.6.3. Kalem Sertliği Testi.....	80
III.6.4. Tükürük Testi	80
BÖLÜM IV SONUÇLAR	81
IV.1. EPOKSİ AKRİLAT VE ÜRETAN MODİFİYE EPOKSİ AKRİLAT	
OLİGOMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU	81
IV.1.1. FT-IR Spektrumu	81
IV.1.1.1. Gerçek Zamanlı FT-IR(Real Time Infrared)	
Spektrumu	82
IV.1.2. Termal Gravimetrik Analiz (TGA	84
IV.1.3. Germe Şekil Değiştirme Testleri	87
IV.1.4. ²⁹Si Nükleer Manyetik Rezonans(NMR) Spektrumu.....	89
IV.1.5. Soxhlet Ekstraksiyon Yöntemi-Jel Miktarı(%) Tayini.....	90
IV.1.6. SEM(scanning Electron Microscopy) Fotoğrafları	91
IV.1.7. Su Absorpsiyonu Testi.....	94

IV.2. HAZIRLANAN DENTAL MATERYALİN	
KARAKTERİZASYONU	95
IV.2.1. Tükürük Testi	95
IV.2.1.1. Suni Tükürük Formülasyonunun Hazırlanışı.....	95
IV.2.1.2. Yöntem.....	95
IV.2.2. Yapışma Testi	97
IV.2.3. Kalem Sertliği Testi	97
IV.2.4. Parlaklık Testi.....	98
BÖLÜM V TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME	99
KAYNAKLAR	102
ÖZGEÇMİŞ.....	109

ÖZET

AKRİLAT ESASLI UV IŞINLARIYLA SERTLEŞEBİLEN REÇİNELERİN SOL-JEL TEKNİĞİ İLE MODİFİYE EDİLEREK DİŞ DOLGU MALZEMESİ OLARAK KULLANILMASI

Günümüzde kullanılmakta olan, UV ışınlarıyla sertleşebilen diş dolgu malzemelerinde hidrolitik kararlılık ve akrilat kökenli yapılarına bağlı olarak sertleştirme sonrası büzölmelerden dolayı boyutsal kararlılık sağlanmasında sorunlar yaşanmaktadır. Bu durum, dolgunun dişe yapışmaması ve zaman içinde işlevini yapamadan düşmesine neden olmaktadır. Bu problemi halletmiş birkaç uluslararası firma bulunmasına rağmen genel sorunlar güncelliğini korumaktadır. Söz konusu malzemenin geliştirilmesi ile sağlık gereçleri üretimi yapan birçok firma seramik malzeme üretimi sırasında oluşan gözle görülür küçük hataların tamiri yoluyla defolu olarak kullanılmayan malzemelerin kazanılmasında önemli bir tasarruf sağlanacaktır.

Sol-jel yöntemi, metal-alkoksitlerin hidrolizi ve kondenzasyon mekanizması ile polimerleşmesi(sol) ve bir inorganik ağ oluşturulması(jel), ardından inorganik ağın bağlı olduğu polimerize olabilen grupların termal ya da yüksek enerjili ışığa yardımıyla reaksiyon vermesine dayanır.

Sol-jel yöntemi seramik materyallerin sol olarak hazırlanması, solün jelleşmesi ve solventin uzaklaştırılması metodudur. Sol, katı materyallerin bir likit içerisindeki

koloidal süspansiyonu ile hazırlanır. Bu materyaller çeşitli organik ligandlarla çevrelenmiş metaller veya metaloidlerdir.

Bu çalışmada metal alkoksiti olarak tetraetoksisilan (TEOS) sol-jel metoduyla asidik şartlarda hidroliz edildi. TEOS sol-jel yöntemi için çok uygun bir materyaldir. Düşük reaktivitesi hidrolizin takibini ve reaksiyonun kontrolünü kolaylaştırır. Sol-jel yöntemi ile hazırlanıp UV ışınları ile sertleşen materyaller %100 katı içeriğine sahip, daha düşük enerji tüketimine gereksinim gösteren, daha kaliteli ve en önemlisi çevre dostu materyallerdir. Organik polimer materyallerle kıyaslandığında, hibrit sol-jel yenileme materyalleri yüksek kimyasal ve mekanik dayanıklılık, yüksek optik özellikler, dental yüzeylere karşı daha iyi uyumluluk gösterirler. Bunların dışında hibrit malzemeler düşük su absorpsiyonu ve su buharı geçirgenliğine de sahiptirler.

Epoksi akrilat oligomerler, epoksi oligomerlerin yüksek kimyasal dayanımları, kuvvetli yapışma özellikleri ve aşınma dayanımları ile akrilatların hava koşullarına karşı yüksek dayanımları ve yüksek optik özelliklerini bir arada bulandıran üstün nitelikli oligomerlerdir. Tüm bunların yanı sıra akrilatların ışığa karşı dayanımlarının yüksek oluşu bu tür oligomerlerin UV ışınları ile çok daha kolay reaksiyon vermesine eden olmaktadır.

Bu çalışmada UV-ışınları ile sertleşebilen üretan modifiye akrillenmiş siklo alifatik epoksi (A, Y, Ş, E) oligomerleri sentezlendi. Bu amaçla ilk adımda akrillenmiş siklo alifatik epoksi oligomeri sentezlendi, ikinci adımda ise oligomer üzerindeki oksiran(epoksi) halkalarının açılması ile oluşan hidroksil grupları değişik oranlarda IPTMS ile reaksiyona sokularak inorganik modifiye üretan epoksi akrilat oligomerleri elde edildi (organik faz).

Bunun yanı sıra tetraetoksisilan (TEOS) uygun miktarlarda su, tetrahidrofur (THF) ve p-toluensülfonik asit (TSA) ilavesi ile asidik şartlarda hidroliz edildi (inorganik faz). Daha sonra elde edilen farklı modifikasyon derecelerine sahip (A, Y, Ş, E) oligomerlerine, farklı oranda Si içerecek şekilde hidroliz edilmiş TEOS ve fotobaşlatıcı ilave edildi (hibrit ağ). Bu formülasyonlardan uygun miktarlarda cam kalıp üzerine dökülerek hazırlanan serbest filmlere mekanik testler, TGA (Termal Gravimetrik Analiz), Si-NMR ve SEM analizleri yapıldı.

Ayrıca formülasyonların her biri 3cm çapındaki teflon halka içinde soğuk akrilat olarak adlandırılan reçine içine gömülen boyuna kesilmiş arka küçük azı dişleri üzerine uygulanarak UV ışınları ile sertleştirildi. Böylece arka küçük azı dişlerinin kaplanmasıyla, dişin dış etkenlere karşı dayanımının iyileştirilmesi sağlandı.

Hazırlanan hibrit malzemelerin, yüzey kaplama ve dolgu malzemesi olarak göstermiş oldukları özellikler ASTM ve DIN standartlarına göre incelendi.

Temmuz 2006

Ayşe MERT

ABSTRACT

UV CURABLE ACRYLATE-BASED RESINS THAT CAN MODIFIED BY SOL-GEL PROCESS AS A DENTAL RESTORATIVE MATERIAL

Environment and public health concerns have forced the coating industry to develop and produce benign restorative materials with low or zero volatile organic compound (VOC) emissions. With the effect of international environment protection deals, market of these kind of coatings is being increased %5–7 in each year.

Sol-gel process depends on, formation of inorganic network with hydrolysis and condensation of metal alkoxides followed by a reaction of polymerisable groups on inorganic network with thermal or high energy radiation. The sol-gel process is a method to synthesize ceramic materials by preparation of a sol and removal of the solvent. The sol, a colloidal suspension of solid materials in a liquid, is prepared from precursors. These precursors are metal or metalloids surrounded by various organic ligands.

In this study the metal alkoxide tetraethoxysilan (TEOS) is hydrolysis makes it possible to follow and control the reactions. UV curable materials have 100% solid content, lower energy consumption, better quality skills and cause less environmental pollution which are synthesized by the sol-gel process. Compared with organic polymer materials, the hybrid sol-gel restorative materials also manifest some advantages such as low optical propagation loss, high chemical and mechanical stabilities as well as good

compatibility with dental surface to be restored. Besides that hybrid materials have low water absorption and water vapor permeability.

Epoxy acrylate oligomers due to epoxy functionality, have high chemical resistance, strongly adhesion and abrasion resistance, and due to acrylic functionality, have high optical properties, air conditions resistance.

In this study, UV curable urethane modified cycloaliphatic epoxyacrylate oligomers (A,Y,Ş,E) was synthesized. In this oligomer, IPTMS was used for both synthesis of urethane groups and hybrid materials. First of all, acrylated epoxy oligomer was synthesized and than –OH groups, which were formed by opening of oxirane ring on oligomer; were reacted with different theoric ratios of IPTMS. However tetraethoxysilan (TEOS) was hydrolised under the acidic conditions by amount of H₂O, THF and p-TSA:(Inorganic phase). Than standart mixtures that consist of different amount silica content, hexandioldiacrylate(HDDA), photoinitiator(ırgacure-184) with A,Y,Ş and E oligomers were prepared:(Hybrid Network).

Free films obtained by pouring of these mixtures on a glass mold, for mechanical tests, TGA (Thermal Gravimetry Analyse), Si-NMR and SEM (Scanning Electron Microscopy) analyses were obtained. By this way, properties of these polymeric films as surface coating materials are investigated with ASTM and DIN standards.

July 2006

Ayşe MERT

SEMBOL LİSTESİ

A_0 : Orijinal alanı

A_1 : Kopma anındaki kesit alanı

c : Işık hızını, ($2,997925 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)

ϵ_L : L noktasındaki uzama

ϵ_1 : Germe ile şekil değiştirme

F : Germe kuvveti

F : Kopma anındaki kuvvet

h : Planck sabiti, ($6,62620 \times 10^{-34} \text{ Js}$)

$h\nu$: Işık enerjisi

I : Başlatıcı

ISC : Sistem arası geçiş

L : Uzama

M : Monomer

P : Polimerizasyon

R : Radikal

S_0 : Uyarılmamış singlet (Temel Hal)

S_1 : Uyarılmış singlet

T : Triplet durumu

ν : Işığın frekansı, (s^{-1})

λ : Dalga boyu (\AA , nm veya cm)

ν' : Dalga sayısı (cm^{-1})

σ : Germe gerilimi (tensile stres)

σ_L : L noktasındaki gerilme

KISALTMALAR

- BA** : Butil akrilat
BME : Benzoin metil eter
CERAMER : Organik modifiye seramikler
DAP : Diallyl fitalat
DBTDL : Dibutyltindilaurat
DEAP : Dietoksiasetofenon
DEEA : Etoksietil akrilat
DGEBA : Digilidil eter bisfenol A
DMPA : 2,2dimetoksi-2-fenil asetofenon
EA : Etil akrilat
EB : Elektron demeti
EHA : 2-etilheksil akrilat
FT-IR : Fourier transform infrared spektroskopisi
HDDA : Hekzan Diol Di Akrilat
HEA : Hidroksietil akrilat
HEMA : Hidroksietil metakrilat
HQ : Hidrokinon
HPA : Hidroksipropil akrilat
IDoA : İzobornil akrilat
IOP : İnorganik- Organik Polimerler
IPN : İnter Penetrating Network
IPTMS : 3-izosiyanato propil trietoksisilandan
IR : İnfrared (kızılötesi)

MEA : Metoksietil akrilat
MMA : Metil metakrilat
MPTMS : 3-metakriloksipropiltrimetoksisilan
NVP : N-vinil piroolidon
OIP : Organik- İnorganik Polimerler
ORMOCER : Organik modifiye seramikler
ORMOSIL : Modifiye edilmiş silisyumt kaplamalar
PDMS : Polidimetilsiloksan
PEA : Fenoksi akrilat
PTM : 3-izosiyanato propil Trimetoksi Silan
PVB : Polivinil bütiral
TEA : Trietilamin
TGA : Termal Gravimetrik Analiz cihazı
TEOS : Tetraetoksisilan
TMOS : Tetrametoksisilan
THF : Tetrahidrofuran
TMPDAE : Trimetilolpropan diallil eter
TMPTAE : Trimetilolpropan triallileter
TSA : Toluen sülfonik asit
VA : Vinil asetat
VOC : Buharlaşabilen organik madde

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Şekil.I.1 Diş hekimliğinde Kullanılan Materyaller ve Klinik Uygulama Alanları.....	2
Şekil.II.1 Elektromanyetik Işın Spektrumu.....	7
Şekil.II.2 Jablonsky Diagramı.....	10
Şekil.II.3 Oluşabilecek Dört Farklı Hibrit Sınıfının Şematik Gösterilmesi.....	37
Şekil.II.4 Fonksiyonel ve Fonksiyonel Olmayan Organosilanlar.....	39
Şekil.II.5 Üç Boyutlu Silseskioksanların genel yapısı.....	40
Şekil.II.6 TEOS un Hidroliz Reaksiyonu.....	42
Şekil.II.7 TEOS un Kondenzasyon Reaksiyonu.....	42
Şekil.II.8 TEOS un Asidik Koşullar Altındaki Hidroliz Reaksiyonu.....	42
Şekil.II.9 TEOS un Asidik Koşullar Altındaki Kondenzasyon Reaksiyonu.....	42
Şekil.II.10 TEOS un Bazik Koşullar Altındaki Hidroliz Reaksiyonu.....	42
Şekil.II.11 TEOS un Bazik Koşullar Altındaki Kondenzasyon Reaksiyonu.....	42
Şekil.II.12 . a) Her metal atomuna dört oksijen atomunun bağlandığı "Q" reçinesi yapısı, b) Her metal atomuna bir organik grubun bağlandığı, daha az rijit "T" reçinesi yapısı, c) Her metal atomuna iki organik grubun bağlandığı "D" reçinesi yapısı.....	44
Şekil.II.13 Jelleşme Esnasında Görülen Mekanizmalar.....	45
Şekil.II.14 İnorganik Siloksan İçeren Materyaller ile Organik Polimerler Arasında Oluşabilecek Bağ Türleri.....	47
Şekil.II.15 Hibrit Materyallerin Oluşum Yolları.....	49
Şekil.II.16 Kompozit Reçine Dolguların Sınıflandırılması.....	51
Şekil.II.17 a) Estetik Dolgu, b) Kompozit Restorasyon Amalgam Restorasyon Farkı...	53
Şekil.III.1 Serbest Filmleri Hazırlamak İçin Kullanılan Cam Kalıp.....	66

Şekil.III.2 Reaksiyon Düzenegi.....	69
Şekil.III.3 SikloAlifatik Epoksi Monomerinin Akrilik Asitle Tepkimesi.....	69
Şekil.III.4 Akrillenmiş Oligomerin Üretan İle Modifiye Edilmesi.....	71
Şekil.III.5 TEOS un Hidroliz Reaksiyonu.....	73
Şekil.III.6 a) Dişin Kesilmesi, b) Teflon kalıp İçinde Soğuk akrilata Sabitlenen Dişler, c) Diş Yüzeyine Uygulanan Kaplamanın Sertleştirilmesi.....	79
Şekil.IV.1 Akrillenmiş Siklo Alifatik Epoksinin(CYRACURE UVR-6107) IR Spektrumu.....	83
Şekil.IV.2 %20 Üretan Modifiye Siklo Alifatik Epoksi Akrilatın IR Spektrumu	83
Şekil.IV.3 A3 Formülasyonunun TGA Sonuçları.....	85
Şekil.IV.4 Y3 Formülasyonunun TGA Sonuçları.....	85
Şekil.IV.5 Ş3 Formülasyonunun TGA Sonuçları.....	86
Şekil.IV.6 E3 Formülasyonunun TGA Sonuçları.....	86
Şekil.IV.7 A3, Y3, Ş3 ve E3 Formülasyonlarının Karşılaştırmalı TGA Sonuçları	87
Şekil.IV.8 A2 İçin ²⁹ Si-NMR Sonuçları	89
Şekil.IV.9 Y2 İçin ²⁹ Si-NMR Sonuçları	90
Şekil.IV.10 A1 in SEM Fotoğrafı(Karbonla Kaplanmış Yüzey).....	92
Şekil.IV.11 A1 in SEM Fotoğrafı(Karbonla Kaplanmış Yüzey).....	92
Şekil.IV.12 E1 in SEM Fotoğrafı(Karbonla Kaplanmış Yüzey).....	93
Şekil.IV.13 E1 in SEM Fotoğrafı(Karbonla Kaplanmış Yüzey).....	93

TABLO LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Tablo II.1 UV Kaplamalarda Kullanılan Yaygın Fotobaşlatıcılar.....	19
Tablo II.2 Radikalik ve Katyonik Polimerizasyon Arasındaki Farklar.....	21
Tablo II.3 UV İle Sertleşebilen Kaplamalarda Kullanılan Önemli Monomer Türleri...31	31
Tablo III.1 Hibrit Sol-jel Kompozisyonlarının Kodları.....	74
Tablo III.2 Formülasyonların Bileşenlerinin Miktarları.....	74
Tablo IV.1 Hibrit malzemelerin C=C Bağlarının Real Time FT-IR Spektrumlarına Göre Zamana Bağlı % Dönüşümleri	84
Tablo IV.2 Hibrit Malzemelerin TGA Sonuçları.....	84
Tablo IV.3 Hibrit Malzemelere Ait Germe-Gerilme Değerleri.....	88
Tablo IV.4 Asetonla Soxhlet Ekstraksiyonu Sonucu Serbest Filmlerdeki Kütle Değişimi Ve Hibrit Yapıdaki Jelleşme Oranları	91
Tablo IV.5 %IPTMS ve %TEOS(sol-jel) Oranına Göre % Su Absorpsiyon Oranları..94	94
Tablo IV.6 Diş Üzerine Uygulanmış Hibrit Malzemelerin Tükürük Testi Sonucundaki Kütle Değişimleri.....	96
Tablo IV.7 Diş Üzerine Uygulanmış Hibrit Malzemelerin Yapışma ve Kalem Sertliği Sonuçları.....	98

BÖLÜM I

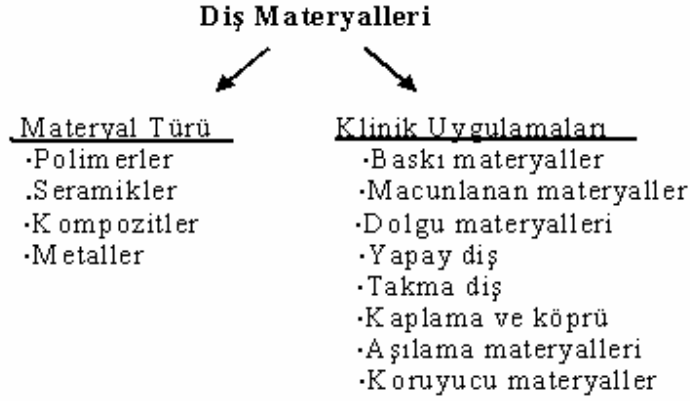
GİRİŞ VE AMAÇ

I. 1. GİRİŞ

Diş hekimliğinde kullanılan en estetik materyallerden biri olarak kabul edilen kompozit materyali, 1962 yılında Dr. Ray Bowen tarafından tanıtılmış ve günümüze kadar önemli gelişmeler göstermiştir.

Kompozitler, polimerize edildiğinde çapraz bağlı sert polimerlere dönüşen yüksek moleküler ağırlığa sahip polimerler olarak tarif edilebilir[1, 2, 3, 4]. Kompozitler sadece çürükleri restore etmek için değil, dişlerin rengini ve biçimini değiştirerek kozmetik amaçlar için de kullanılabilirler.

Farklı bir çok materyal diş hekimliğinde yaygın olarak kullanılır(Şekil I.1.). Dolgu materyalleri dişin yenilenmesinde direkt kullanılırken, dişe yapışkan olarak davranan diş renklendirici reçine kompozit hamuru diş oyuğunun içine yerleştirilir ve materyal yerinde ışık kaynağıyla sertleştirilir(cure). Dolaylı yenilemede, dolgular ağız çukurunun dışında metal alaşımları seramikler veya reçine kompozitleriyle hazırlanır. Sonra dolgu cam iyonomer veya reçine kompozit birleştiricileri gibi uygun birleştirici kullanılarak yerine birleştirilir.



Şekil I.1. Diş Hekimliğinde Kullanılan Materyaller ve Klinik Uygulama Alanları

Materyal türleri incelendiğinde, nano teknoloji özellikle diş dolgu kompozitlerinin diş uygulamalarında organik-inorganik hibritler gibi mevcut nano dolgular sayesinde yeni gelişmeler sağlıyor. Özellikle yüksek aşınma direnci olan ve koruyuculuğu yüksek biyolojik uyumlu diş kaplamalarının oluşturulmasında nano tanecikler ve inorganik-organik nano kompozitler önemli bir rol oynar.

Kompozit malzemeler reçine (matrix) ve takviye (reinforcement) bileşenlerinden oluşur. Polimer kompozitler temel olarak bağlayıcı görevi gören reçine içine gömülmüş sürekli veya kırılmış elyaflardan oluşur. Polimerik dental yenileme kompozitleri genellikle birbirine bağlı üç faza sahip heterojen materyallerdir:

- 1) Bir veya daha fazla monomer/oligomerlerden ibaret bir reçine sisteminin kimyasal/fotokimyasal aktivasyonu ile polimerizasyonundan oluşan bir polimerik matris veya sürekli organik faz,
- 2) Çeşitli türlerde (silisyum ,seramik, v.s.), boyutlarda, şekillerde ve morfolojide inorganik dolgulardan ibaret yüksek oranda dağılmış homojen faz,
- 3) Hem sürekli hem de dağılmış fazlara bağlanmış interfacial (yüzeyler arası) veya interphasial (fazlar arası) faz.

Bu yolla sürekli polimer fazın mekanik dayanıklılığı artar ve fazlar arasındaki stres transferi kolaylaşır. Düşük modüllü polimerik matrislerin yüksek modüllü inorganik dolgulara polimerik bağlanması Van der Waals etkileşimleri, iyonik etkileşimler, hidrojen bağı, iyonik veya kovalent bağlanma ile oluşabilir. Çoğu mineral takviyeli diş kompozitleri için, polimerik matris ile dolgu fazı arasındaki yüzeyler arası bağlantı, silan

bağlayıcı ajanlar(silan coupling agents) olarak adlandırılan organo silan bileşikleri aracılığıyla kimyasal bağ oluşumu ile sağlanır.

İnorganik ve organik hibrit materyalleri, diş yenileme işlemlerinde polimerizasyon sırasında büzülme oranını düşürmede ve aşınma dayanımını, biyo-uyumluluğunu artırmada monomer matris olarak kullanılabilirler [5]. İstenilen özelliklerdeki inorganik-organik hibritler, epoksi grubu içeren reçinelerin reaktif grup içeren trialkoksisilanlarla sol-jel yöntemi ile reaksiyonlarından kolaylıkla elde edilebilirler.

Nanodolgular, diş kompozitlerinin elastiklik değerlerini artırmaya veya optik özelliklerini geliştirmeye katkıda bulunabilirler. Üstelik iyi tasarlanmış nano ve mikro yapılı sol-jel bileşikleri diş için koruyucu ve aşınmaya karşı dirençli kaplamalar üretmede kullanılabilirler [6].

Diş Kompozitlerinin Kompozisyonları:

Dolgular: Si- oksitler, Zr- oksitler, Ti- oksitler

Matris: Dimetakrilatlar, başlatıcılar

Organik reçine matrisi metakrilat kimyasına dayalıdır. Kompozisyonlarda yer alan uygun monomerlerin seçimi reaktiviteyi, viskoziteyi ve kompozit hamurun polimerleşmedeki büzülme payını, mekanik özelliklerin iyileşmesini, su çekmesini, ve sertleştirilen kompozitin şişmesini oldukça etkiler.

Düşük molekül ağırlıklı monomerler, yüksek molekül ağırlıklı monomerlerden daha yüksek polimerizasyon çekme payı gösterirler. Bununla birlikte yüksek molekül ağırlıklı monomerler çok viskozduurlar.

Kompozitteki dolgu maddesi oranıyla polimerizasyon sonucu büzülme payı ve viskozitesi arasında bir bağlantı vardır. Kullanılan epoksi akrilat oligomerinin polimerizasyon çekme payı onun en önemli dezavantajıdır. Bu nedenle yapılan araştırmalar sonucunda hiç büzülme yapmayan veya çok düşük oranlarda büzülme katsayılı polimerizasyon sistemleri bulunmuştur. Bu amaçla polimerleşen gruplar sol-jel yöntemiyle biraraya getirilerek diş dolgularında kullanılır.

UV ışınları ile sertleşen kaplamaların üç temel bileşenlerinden biri olan reaktif oligomerler, kaplamaların mekanik özelliklerini etkileyen temel faktördür. Bu nedenle, reaktif oligomerlerin tasarım ve sentezi büyük önem taşımaktadır [7]. Halkalı monomerler lineer monomerlerden daha düşük büzülme katsayısı gösterirler. Bu amaçla,

yapılan çalışmada, epoksi grubu içeren oligomerler kullanıldı ve bu oligomerler akrillenerek epoksi akrilat oligomerleri oluşturuldu. Epoksi akrilat oligomerler, epoksi oligomerlerin yüksek kimyasal dayanımlarını, kuvvetli yapışma özellikleri ve aşınma dayanımları ile akrilatların hava koşullarına karşı yüksek dayanımları ve yüksek optik özelliklerini bir arada bulunduran üstün nitelikli oligomerlerdir. Tüm bunların yanı sıra akrilatların ışığa karşı dayanımlarının iyi oluşu bu tür oligomerlerin UV ışınları ile çok daha kolay reaksiyon vermesine eden olmaktadır.

Hibrit kompozitler olumlu fiziksel, mekanik ve yumuşak cilalanabilir yüzey özelliklerini bir arada bulunduran yüksek performansa sahip kompozit monomerler oluşturmak için üretilmiştir. Partiküllerinin ortalama büyüklükleri 0,4- 2 µm arasındadır [4].

Hibrit sol-jel filmleri, klasik kaplamalarla kıyaslandığında daha yüksek kimyasal ve mekanik dayanıklılık, iyi optik özellikler, farklı kaplama yüzeylerine karşı daha iyi uyumluluk, daha düşük su absorpsiyonu ve su buharı geçirgenliği gösterirler. UV ışınları ile sertleşebilen hibrit malzemeler ise bu iki tür kaplamanın özelliklerini biraraya getiren son derece önemli ve dikkat çekici malzemelerdir.

Sol-jel yöntemi, metal-alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyon ile polimerleşmesi(sol) ve bir inorganik ağ oluşturulması(jel), ardından inorganik ağın bağlı olduğu polimerize olabilen grupların termal ya da yüksek enerjili ışığa yardımıyla reaksiyon vermesine dayanır. Bu yöntemde seramik materyalleri sol olarak hazırlanır, solün jelleşmesi sağlanır ve solvent uzaklaştırılır [8]. Sol, katı materyallerin bir likit içerisindeki kolloidal süspansiyonu şeklinde hazırlanır. Bu materyaller çeşitli organik ligandlarla çevrelenmiş metaller veya metaloidlerdir. Bu çalışmada sol-jel yöntemi için çok uygun bir materyal olan, düşük reaktiviteye sahip olmasından dolayı hidrolizin takibini ve reaksiyonun kontrolünü kolaylaştıran tetraetoksisilan (TEOS) metal alkoksiti sol-jel metoduyla asidik şartlarda hidroliz edildi.

I.2. AMAÇ

Halen kullanılmakta olan, UV ışınları ile sertleşebilen diş dolgu malzemelerinde hidrolitik ve akrilat kökenli yapılarına kararlılık sağlanmasında sorunlar yaşanmaktadır. Bu durum dolgunun dişe iyi yapışmamasına ve zaman içinde işlevini kaybederek düşmesine neden olmaktadır. Bu çalışmanın amacı, sol-jel yöntemi ile akrilat esaslı organik yapılara silisyum içeren metal alkoksi inorganik bileşenlerin ilavesiyle kovalent bağlı hibrit ağ yapısını elde etmek ve böylece diş yenileme malzemesinin mekanik özelliklerini ve biyolojik uyumluluğunu arttırmak, polimerizasyon büzülme katsayısını azaltmak, diş kenarlarına adaptasyonunu ve aşınma direncini iyileştirmektir.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1. FOTOKİMYANIN TEMEL İLKELERİ

II.1.1. Elektromanyetik Işımlar(IR, Radyo Dalgaları)

Elektromanyetik ışınlar, uzun radyo dalgaları ile çok kısa dalga boylu γ -ışınları arasında geniş bir spektrum içerir. Mor ötesi (UV, ultraviyole), görünür (V, visible) ve kızıl ötesi (IR, infrared) ışınların elektromanyetik ışınlar içindeki dağılımı Şekil II. 1'de gösterilmektedir [9].

Madde ve elektromanyetik ışımaya arasında meydana gelen etkinin incelenmesine spektroskopi denir.

Spektroskopik Teknikler;

- Ultraviyole-Görünür bölge (UV-VIS)
- İnfrared(IR)

- Nükleer Manyetik Rezonans(NMR)
- Kütle(MS)

UV-VIS, IR ve NMR spektroskopileri birbirine çok benzer .Bunlara absorpsiyon spektroskopisi de denir.

Elektromanyetik ışınlar, yayınladıkları ışığın enerjisine veya özelliklerine göre ölçülmektedir [9]. Yayınlanan bir ışık fotonunun enerjisi ile dalga boyu arasında,

$$E = h\nu = h(c/\lambda) = hc/\lambda \quad (II.1)$$

Bağıntısı bulunur [10].

Burada;

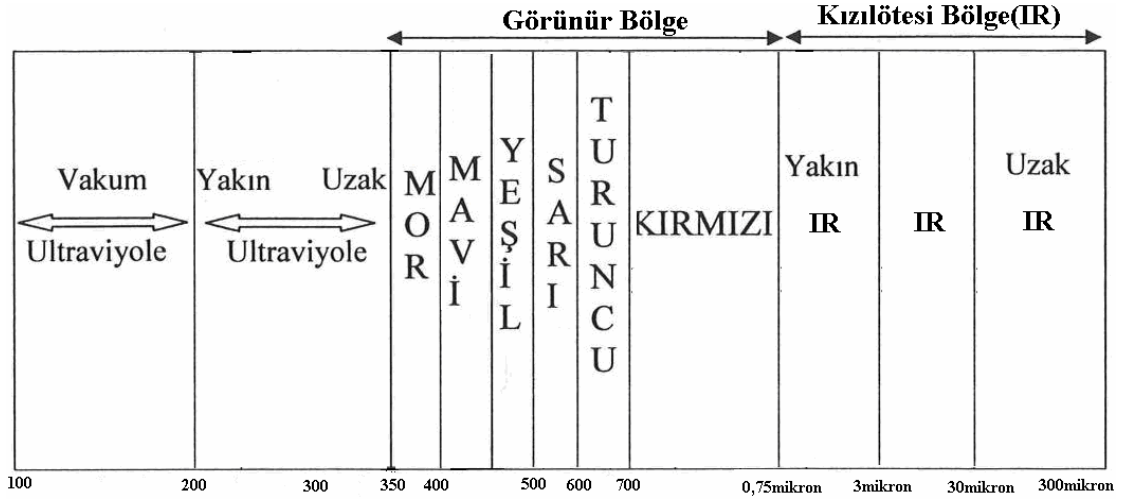
h = Planck sabitini, ($6,62620 \times 10^{-34}$ s)

ν = ışığın frekansını, (s^{-1})

λ = Dalga boyunu, (\AA , nm veya cm)

c = Işık hızını, ($2,997925 \times 10^8$ m.s⁻¹)

ν' = Dalga sayısını (cm^{-1}) gösterir.



Şekil II. 1. Elektromanyetik Işın Spektrumu

II.1.2. Işık Absorpsiyonu

Bir fotokimyasal reaksiyonda ilk ve en önemli adım bir ışık kuantumunun absorpsiyonudur. Bu nedenle, fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun sınırları, ışık kaynağının yayınladığı ışının spektrumu ile aynı bölgede olması gerekmektedir. Fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumu (UV-VIS), spektrofotometre ile belirlenmektedir. Spektrofotometrede absorplanan ışın oranı, fotobaşlatıcının absorpsiyon dalga boyu hakkında fikir vermektedir. Maddenin absorpladığı ışını Lambert-Beer yasasından yararlanarak hesaplamak mümkündür. Bu yasaya göre, molar absorpsiyon katsayısı (ϵ), belirli dalga boyundan gelen ışığın madde tarafından absorplanma olasılığının bir ölçüsüdür, (ϵ) değerinin büyük olması, belirli dalga boyundaki ışığın malzemenin içine girmesini güçleştirir [11]. Kaplama malzemesinin mekanik özelliklerini belirlemek amacı ile hazırlanan filmlerin kalınlığının fazla olduğu kısımlarda polimerizasyonun tam olarak gerçekleşmediği ve oluşan serbest filmde bu kısımların ıslak kaldığı bilinmektedir.

Bütün fotokimyasal reaksiyonlar, belirli enerji, yapı ve yaşam süresi olan uyarılmış moleküllerin aktif durumu sonucunda oluşmaktadır. Birçok fotobaşlatıcı türleri, yapılarında karbonil (C=O) grubunun konjuge olduğu, en az bir adet aromatik halka içerirler ve UV-ışınlarını kuvvetli bir şekilde absorplarlar.

Fotobaşlatıcının absorpsiyon dalga boyunun, gelen ışığın şiddetiyle uyum sağlamadığı durumlarda, foto uyarıcı adı verilen moleküller yardımıyla fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumu daha büyük dalga boylarına kaydırılır [12].

II.1.3. Absorpsiyon Sonrasında Oluşan Elektronik Geçişler

UV-Görünür bölge spektrometresi yardımıyla elektronik uyarılma incelenir. Işık absorpsiyonu ile fotobaşlatıcı molekülü uyarılmış hale geçer ve elektronlar bağ yapmayan orbitallere gönderilirler. Molekülün elektronik olarak uyarılmış hali farklı orbitallerinde iki paylaşılmamış elektron içerir. Bu elektronların spinlerinin paralel yönde olması uyarılmış halin triplet, zıt yönde olması uyarılmış halin singlet olduğunu gösterir. Triplet hal kendisine karşılık gelen singlet halden daha düşük enerji içerir. Bunun nedeni aynı spinli elektronların birbirini itme eğilimidir [9].

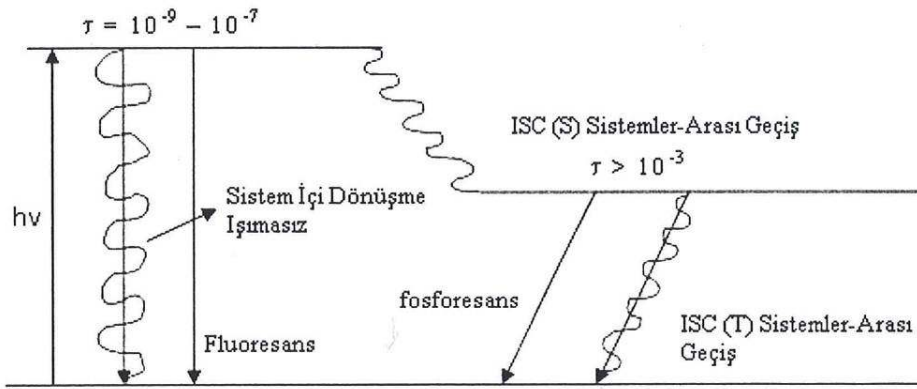
Işık enerjisinin fotobaşlatıcı tarafından absorplanarak, uyarılmış moleküllerin oluşması ile meydana gelen enerji düzeyleri arasındaki ilişkiler Şekil II.2'de Jablonsky diagramı ile şematik olarak verilmiştir [9,13,14]. Jablonsky diagramı, bir molekül ışıkla uyarıldıktan sonra molekülün enerji düzeyleri arasında meydana gelen elektronik geçişleri gösterir. Moleküllerin bir çoğu temel halde singlet durumunda oldukları için uyarıldıklarında da singlet uyarılmış hale geçer ve S_1 hali enerjisini beş farklı geçişle kaybedebilir. Bu geçişler sırası ile:

1. Işın sönmesi: Çarpışarak, Işın yaymadan S_0 haline geri dönmek,
2. Floresans: Işın yayarak S_0 haline geri dönmek,
3. Sönüm: Sistemin diğer ögelerinin etkisiyle meydana gelen sönme,
4. Sistemler arası geçiş (ISC): Singlet halden, kendisine karşılık gelen düşük enerjili triplet hale geçme,
5. Dolaylı uyarılma (Foto uyarılma): Sistemin başka bir ögesine molekül içinde enerji transferidir.

Jablonsky diagramında görüldüğü gibi, benzofenon, benzoin eter, 2,2 dimetoksi-2-fenil asetofenon (DMPA) ve dietoksiasetofenon (DEAP) gibi fotobaşlatıcılar, UV-ışınlarını absorplayarak, alt enerji düzeyindeki (S_0) singlet durumundan, uyarılmış (S_1) singlet durumuna geçerler. Uyarılmış (S_1) singlet durumunun 10^{-9} - 10^{-7} saniye gibi çok

kısa ömürlü olması nedeniyle reaksiyon verme olasılığı azdır. Spin tekleşmesi ile daha az enerji düzeyine sahip triplet (T_1) durumuna dönüşür.

Daha uzun ömürlü olan ($>10^3$ saniye) triplet (T_1), durumunda reaksiyon verme olasılığı artmaktadır. Bu şekilde, farklı spin sistemleri arasındaki geçişe "sistemler arası geçiş" denir [9,13].



Şekil II.2. Jablonsky Diyagramı

Burada;

S_1 = Uyarılmış singleti

S_0 = Uyarılmamış singleti (Temel Hal)

$h\nu$ = Işık enerjisi

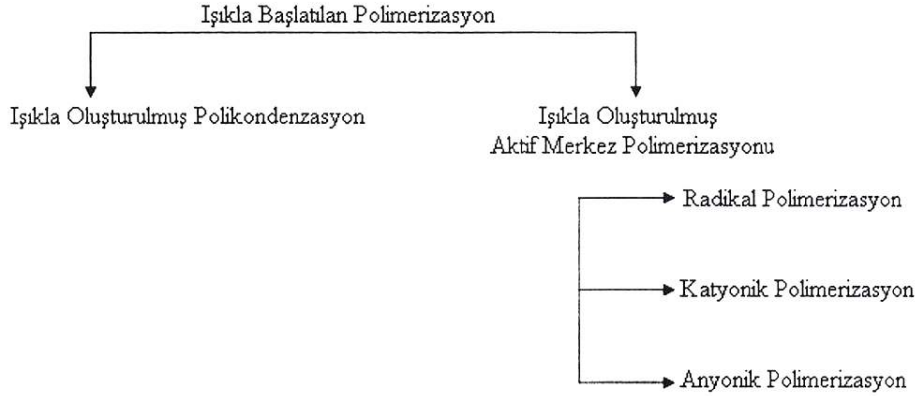
T_1 = Triplet durumunu

ISC = Sistem arası geçişi

gösterir.

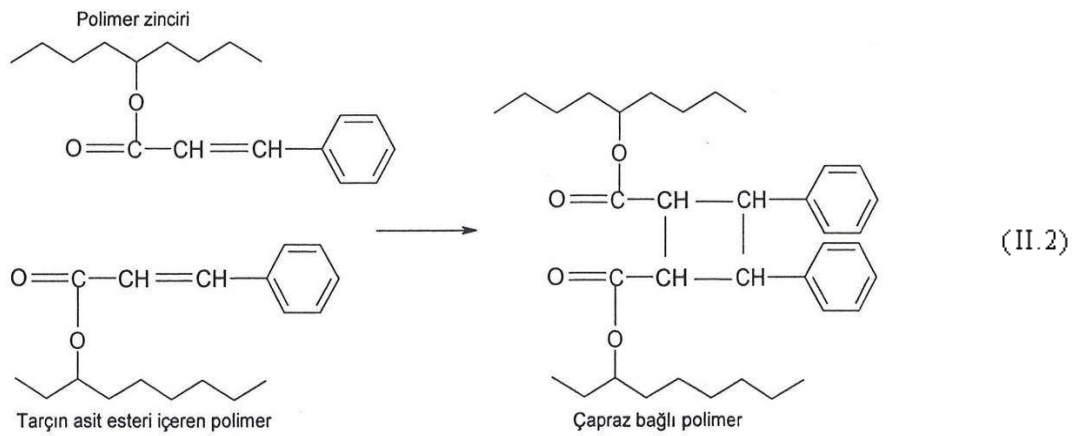
II.2. IŞIK ETKİSİYLE POLİMERİZASYON

Fotokimyasal reaksiyonlarla yapılan polimer sentezleri aşağıda şematik olarak gösterildiği gibi iki ana sınıfta toplanır [9].



II.2.1. Fotokimyasal Polikondensasyon

Işıklı başlatılan polikondensasyon reaksiyonuna örnek olarak tarçın asidi esterlerinin ve aril ketonların ışık etkisi ile dimer oluşturmaları verilebilir. Bunun en önemli uygulama alanı fotorezist teknolojisi olup, endüstride entegre ve baskı devrelerinin hazırlanmasında kullanılır [9]. Buradaki kimyasal reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir.



II.2.2. Serbest Radikal Polimerizasyonu

UV ışınları ile başlatılan radikal polimerizasyonlar endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Fotobaşlatıcı molekülünün UV ışını ile parçalanarak serbest radikal oluşturması nedeniyle polimerizasyon radikal mekanizma üzerinden yürür. Endüstride kullanılan ve UV ışınlarına duyarlı kaplama formülasyonlarının önemli bir kısmı radikal mekanizma üzerinden sertleşmektedir.

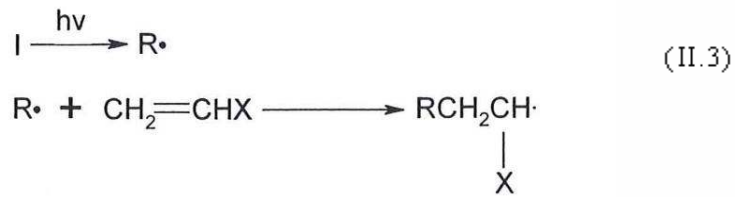
Radikal katılma reaksiyonlarında fotokimyasal yolla uyarılmış başlatıcı molekülleri monomere bağlanarak polimerizasyonu başlatan aktif radikal molekülleri oluştururlar ve zincir reaksiyonu sonlanma basamağına kadar radikal moleküller üzerinden yürür. Radikal mekanizma üzerinden yürüyen reaksiyonlar hızlı gerçekleşir ve oksijen tarafından durdurulmalarının dışında diğer atmosferik koşullardan etkilenmezler.

Başlatıcının oluşturduğu serbest radikale ait primer radikal tek elektronu ile monomerde bulunan çifte bağların n elektronları arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda spinleri ters olan iki elektronun çiftleşerek kovalent bağ oluşturmaktadırlar.

Serbest radikal polimerizasyonda olduğu gibi UV-ışınlan etkisi ile başlatılan serbest radikal polimerizasyonda başlama, çoğalma ve sonlanma reaksiyonları olmak üzere 3 basamaktan oluşmaktadır.

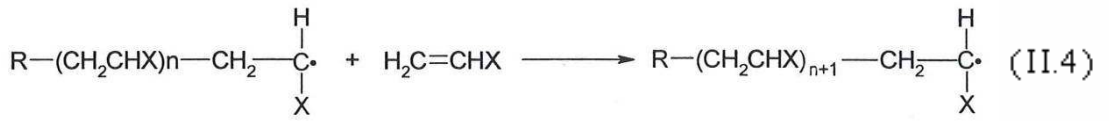
1. Başlama:

Başlama basamağında, başlatıcılar UV-ışınlarını absorblayarak öncelikle triplet halde molekül içi parçalanma ardından homolitik parçalanmaya uğrarlar. Parçalanma sonunda meydana gelen primer radikallere, monomer moleküllerinin katılması ile monomer radikal oluşur.



2. Çoğalma:

Çoğalma aşamasında, başlama basamağında oluşan aktif monomer radikalleri ortamda bulunan monomerler ile reaksiyona girmekte ve çok kısa sürede yüzlerce bazen binlerce monomer birimi zincire katılmaktadır [15]. Çoğalma, sistemdeki tüm monomerler tükenene kadar devam eder. Özellikle serbest radikallerin aktif olmayan kovalent bağlar yapmaya eğilimleri nedeniyle radikal konsantrasyonu çok yüksek olduğu zaman kısa zincirler elde edilmektedir.



3. Sonlanma:

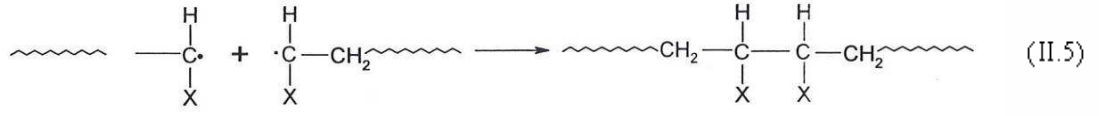
Aktif moleküllerin işlevini yitirdiği adımdır. Sonlanma, engelleyici yapıların bulunmaması durumunda bimolekülerin bir diğer ifade ile radikallerin birbirleriyle etkileşmeleri sonucu gerçekleşir ve ölü polimer zinciri oluşur. Genelde zincirlerin sonlanması aşağıda verilen mekanizmalardan birisi ile gerçekleşir:

1. İki aktif zincir ucunun etkileşmesi
2. Bir aktif zincir ucuyla bir başlatıcı radikalın reaksiyonu
3. Aktif merkezin bir başka moleküle (çözücü, başlatıcı, monomer) transferi ile sonlanma
4. Safsızlıklarla (oksijen gibi) veya inhibitör ile etkileşme

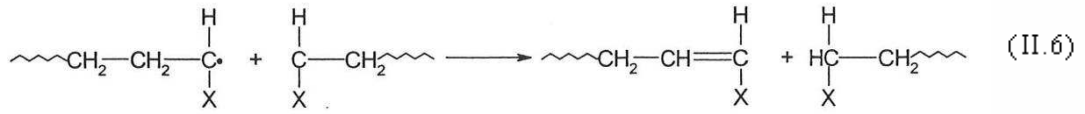
Aktif zincir ve başlatıcıdan oluşan serbest radikaller arasındaki sonlanmalar önemli değildir. Başlatıcı derişimi düşürülerek bu tür sonlanma tepkimelerinin hızı da azaltılabilir

Sonlanmaya neden olan etkin tepkimeler aktif polimer zincirleri arasında gerçekleşir. Bu etkin tepkimelerin mekanizmalarına örnekler aşağıdaki gibidir:

a) *Birleşme ile sonlanma*: İki büyümekte olan radikal bir uzun zincir oluşturacak şekilde birleşirler. Birleşerek sonlanmada bağ kırılması gözlenmez ve iki radikal düşük bir aktivasyon enerjisi ile birleşir.



b) *Orantısız Sonlanma*: Bir zincir ucundan hidrojen koparması ile bir doymuş bir doymamış grup içeren iki ölü polimer zincirinin oluşması şeklinde gerçekleşir.



Monomerin cinsine ve polimerleşme koşullarına göre polimerizasyonda sonlanma yöntemlerinin biri veya her ikisi de geçerli olabilir [16, 17].

Sonlanmanın türü genel olarak oluşan polimerin molekül ağırlığını etkiler. Orantısız sonlanma ile oluşan radikal polimerleşmesinden, birleşme ile sonlanana göre molekül ağırlığı daha düşük polimer elde edilir.

c) *Transfer Reaksiyonları*: Polimerizasyon ortamındaki aktif polimer zincirleri, büyüme yada sonlanma tepkimeleri dışında bazı yan tepkimelere de karışırlar. Polimer zinciri aktifliğini ortamda bulunan başka bir moleküle aktarabilir. Bu molekül ortamda bulunan monomer, başlatıcı, çözücü, polimer veya sisteme dışarıdan katılmış herhangi bir madde olabilir. Transfer reaksiyonu ile zincirin büyümesi dururken yeni bir radikal üretilmiş olur. Eğer bu radikal yeterince aktif ise, yeni bir polimer zincirinin oluşumu başlatılabilir.

II.2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Fotobaşlatıcılar

Fotobaşlatıcılar yüksek enerjili ışınları absorplayarak radikal oluşturan başlatıcılardır.

1.a. Birinci Tip Fotobaşlatıcılar (Ünimoleküler radikal kaynakları):

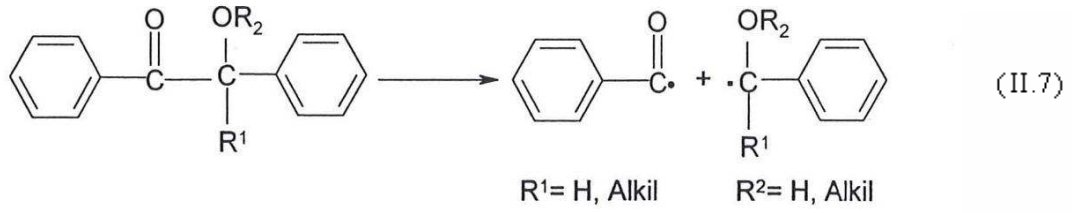
Çeşitli fonksiyonel grup içeren aromatik karbonil bileşiklerinin yapılarında bulunan zayıf kovalent bağlar radikal vermek üzere doğrudan homolitik foto parçalanmaya uğrarlar ve serbest radikalleri verirler. Fonksiyonel grubun yapısına ve moleküldeki

yerine göre parçalanma, karbonil grubunun yanındaki bağdan (α -yarılması) veya karbonil grubuna göre β pozisyonundaki bağdan (β -yarılması) gerçekleşir. Doğrudan foto parçalanmaya uğrayan fotobaşlatıcılar molekül yapılarına göre gruplara ayrılırlar.

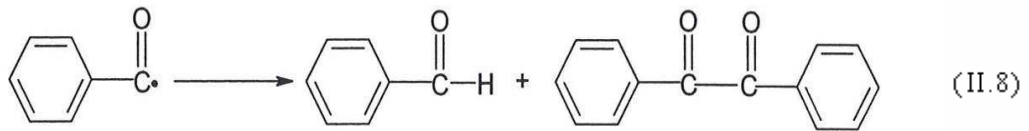
i-Benzoin Türevleri:

UV lambası ile aydınlatıldığı zaman vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonda yaygın olarak kullanılan başlatıcılar benzoin ve benzoin alkil eterlerdir. Bu bileşiklerin maksimum absorpsiyon dalga boyları $\lambda_{\max} = 320$ nm civarındadır.

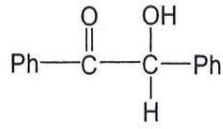
Vinil monomerinin yokluğunda benzoin ve benzoin alkil eterlerin fotolizinde benzoil ve α -alkoksi benzil radikalini verdiği, benzoil radikalinin hidrojen abstraksiyonu ve dimerizasyon reaksiyonları ile benzaldehit ve benzil gibi yan ürünler oluşturduğu görülmüştür.



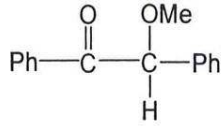
α -alkoksi benzil radikalinin dimerizasyonu ise pinakol türevinin oluşumu yan reaksiyonunu verir.



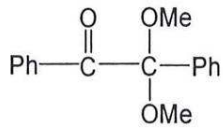
Benzoin Türevleri



Benzoin



Benzoin Metil Ester (BME)

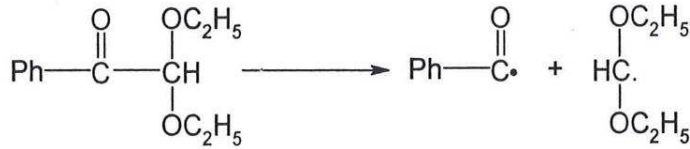


2,2 dimetoksi 2 fenil aseton (DMPA)

(II.9)

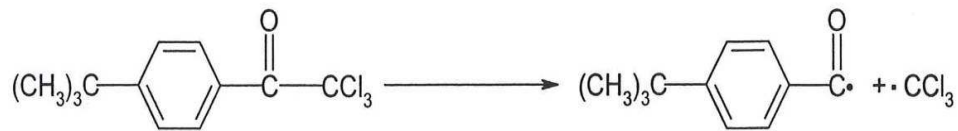
ii-Asetofenon Türevleri:

α,α -dietoksi asetofenon, vinil monomerinin serbest radikal yöntemle polimerleşmesinde en çok kullanılan asetofenon türevidir. Maksimum absorpsiyon dalga boyu $\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ nm}$ 'dir. Polimerizasyonun başlaması Norrish (α -yarılması) reaksiyonu ile gerçekleşir.

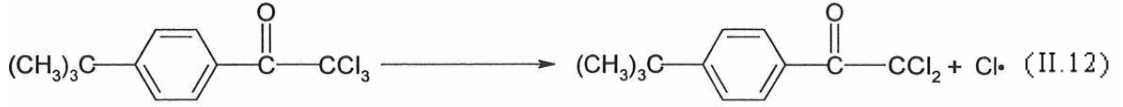


(II.10)

Halojenli asetofenon türevleri α -yarılmasına uğrayabildiği gibi β -yarılması ile de radikal verebilmektedir.



(II.11)



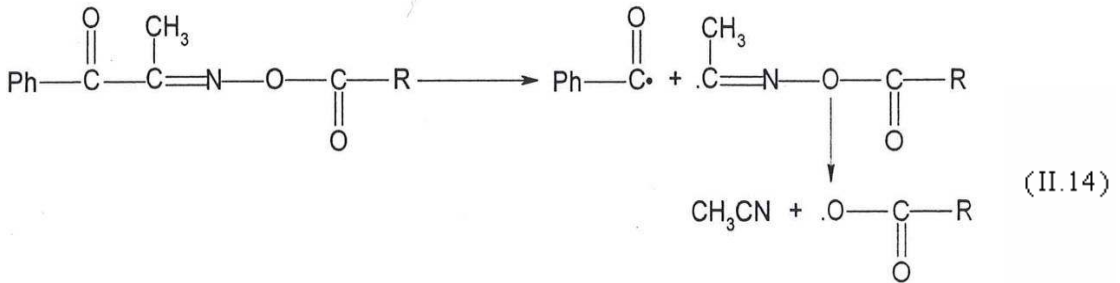
Diğer yandan, serbest klor radikalinin hidrojen abstraksiyonu ile hidroklorik asit oluşturması bir dezavantajdır ve birçok kaplamalarda istenmeyen bir özelliktir.



iii. Açıl oksim ester:

Açıl oksim esterleri diğer bir başlatıcı sistemdir. Akrilamid gibi çeşitli vinil monomerlerinin polimerleşmesinde fotobaşlatıcı olarak kullanılabilir olduğu gösterilmiştir.

Tüm radikaller reaksiyonu başlatmada kullanılabilir.

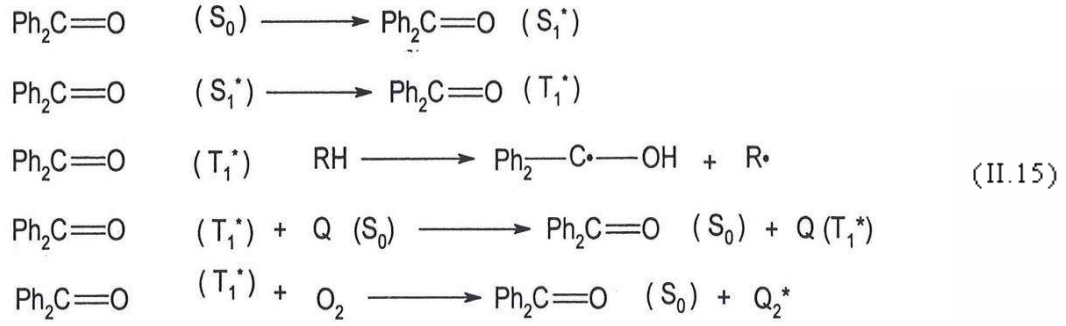


1.b. İkinci Tip Fotobaşlatıcılar (Uygun bir hidrojen taşıyıcıdan, bimoleküler hidrojen abstraksiyonu yoluyla radikal oluşturma):

Benzofenon gibi aromatik ketonlar, α -yarılması için gerekli olan yeterli uyarılma enerjisine sahip olmadıkları için, uygun hidrojen donörlerinden hidrojen abstraksiyonu yaparlar. Bunlar "yardımcı başlatıcı" (ko-başlatıcı, co-initiator) olarak adlandırılırlar.

Zayıf CO-C bağının olmamasından dolayı bu bileşikler triplet uyarılmış halde uzun süre kalabilir ve bimoleküler reaksiyonlara girebilirler. Fakat bu özellik, aynı zamanda atmosferdeki oksijen atomundan ve triplet söndürücülerden (quencher) dolayı sönmeye

yol açar. Alkol ve eterler (izopropil alkol ve THF) ve tersiyer aminler (trietyl amin) önemli hidrojen vericilerdir.



Tablo II.1. UV Kaplamalarda Kullanılan Yaygın Fotobaşlatıcılar

Elektron Transfer Fotobaşlatıcıları	Fotobaşlatıcıların Fotofragmentasyonları
Benzofenon	Benzoinin alkil eters
Difenoksi benzofenon	Benzil dimetil ketal
Halojenlenmiş ve amino fonksiyonel benzofenonlar	2-hidroksi-2-metilfenol-1-propanon
Floreonon türevleri	2,2-dietoksiasetofenon
Antrakininon türevleri	2- benzil-2-N, N-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil) butanon
Zanton türevleri	Halojenlenmiş asetofenon türevleri
Tiyozanton türevleri	Aromatik bileşiklerin sülfonil klorürleri
Kamforkinon	Asilfosfin oksitleri ve bis-asil fosfin oksitleri
Benzil	Benzimidazoller

II.2.3. Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyon, artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyondur.

Katyonik polimerizasyon reaksiyonu da bir zincir katılma reaksiyonudur. Başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma tepkimeleri katyonik polimerizasyon için de geçerlidir.

Endüstriyel önemi olan epoksitler, alkil vinil eterler gibi birçok vinil ve halkalı monomer radikal mekanizma ile polimerleştirilemezler. Bunun nedeni, örneğin vinil eterlerde çift bağlar üzerindeki elektron yoğunluğunun monomerin yapısında bulunan elektron verici gruplar tarafından arttırılması ve bu şekilde monomerin katyonik katılmaya yatkın hale gelmesidir. Polimerizasyon, iyonik başlatıcılar kullanılarak gerçekleştirilebilir. Işık etkisi ile başlatılan katyonik polimerizasyonlarda, genellikle

onyum tuzları başlatıcı olarak kullanılır. Katyonik polimerizasyonu başlatan aktif merkezler, karşı iyonları ile birlikte karbenyum, oksonyum ve bazı durumlarda amonyum iyonlarıdır. Alkenlerin polimerizasyonu ile oluşan aktif merkez, karbenyum iyonu; heterosiklik yapıların polimerizasyonu ile oluşan aktif merkezler ise onyum iyonlarıdır.

Triaril sülfonyum ve diaril iyodonyum vb. gibi UV ışınlarına duyarlı tuzların fotobaşlatıcı olarak kullanılmaya başlanması ile birlikte, UV ışınlarıyla gerçekleştirilen kasyonik polimerizasyon yöntemi endüstride yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır. Katyonik fotopolimerizasyonun, hava oksijeninden etkilenmemesi, kasyonik yöntemle polimerleşebilen monomerlerin toksik ve tahriş edici özelliklerinin daha az olması kasyonik polimerleşebilen fotopolimerlerin koruyucu kaplama, yapıştırıcı ve mürekkep uygulamalarında tercih edilir olmasını sağlamıştır [10,18,19].

Endüstride, kasyonik yöntemle hazırlanan yüzey kaplamaların radikal yöntemle elde edilen kaplamalara göre daha üstün niteliklere sahip oldukları görülmüştür. Radikalik ve kasyonik fotopolimerizasyon reaksiyonlarının birbirlerine göre farklı avantaj ve dezavantajları Tablo II.2. de verilmiştir [20].

Tablo II.2. Radikalik ve Katyonik Polimerizasyon Arasındaki Farklar

Radikalik Polimerizasyon	Katyonik Polimerizasyon
Ürün çeşitliliği fazladır.	Ürün çeşitliliği sınırlıdır.
Oksijen tarafından durdurulabilir.	Oksijenden etkilenmez.
Yüksek oranda nemden etkilenmez.	Yüksek oranda nemin durdurucu etkisi vardır.
Başlangıç maddelerinden etkilenmez.	Başlangıç maddeleri tarafından durdurulabilir.
Çapraz bağlanma saniyeler içinde tamamlanır.	Çapraz bağlanma hızı sıcaklığa bağlıdır. Reaksiyonun tamamlanması saatler sürebilir.
Çapraz bağlanma yoğunluğu yüksektir.	Çapraz bağ yoğunluğu düşüktür.
Zayıf yapışma özelliği	Düşük yapışma özelliği
Yüksek oranda büzülme	Düşük oranda büzülme
Orta derecede kimyasal dayanıklılık	Yüksek kimyasal dayanıklılık
UV kaynağı kapatıldıktan sonra polimerizasyon oranı düşüktür.	UV kaynağı kapatıldıktan sonra da polimerizasyon devam eder.

II.2.3.1. Katyonik Polimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Foto Başlatıcılar

Katyonik polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan foto başlatıcılar iki ana grup altında toplanabilirler.

1.a. Klasik Başlatıcılar: Kuvvetli protonik asitler (Bronsted asitleri), Lewis asitleri ($AlCl_3$, $ZnCl_4$, BF_3 gibi) karbenyum tuzları (trifenil metilyum) klasik tip başlatıcılara örnek olarak gösterilebilirler. Bu tür başlatıcılar ortama ilave edildikleri anda polimerizasyonu başlatırlar. Fakat, Lewis asitleri genelde, tek başlarına katyonik polimerizasyonu başlatmada yetersizdirler. Bu nedenle proton verme özelliğine sahip su, metanol gibi bileşikler Lewis asitleri yanında kokatalizör görevi yaparlar.

1.b. Dışarıdan Etkilendirilmiş Başlatıcılar: Bu tür başlatıcılar ancak uygun ısı ya da ışımaya maruz bırakıldıklarında katyon oluşturmaktadırlar. Başlatıcının ilave edilmesi ve reaksiyonun başlaması arasında ayarlanabilen bir zaman vardır.

Dolayısıyla bu tür başlatıcılar polimerleşme süresinin ve hızının kontrolüne imkan vermektedir [21,22].

Fotokimyasal katyonik polimerizasyon onyum tuzları etkisiyle kolayca gerçekleşir.

Başlıca onyum tuzları:

- Arildiazonyum tuzu ($\text{ArN}_2^+ \text{X}^-$)
- Diariliyodonyum tuzu ($\text{AR}_2\text{I}^+ \text{X}^-$)
- Triarilsulfonyum tuzu ($\text{Ar}_3\text{S}^+ \text{X}^-$) olup,

burada; X^- : BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- göstermektedir.

Diazonyum tuzu ısısal kararsızlığından dolayı uzun süre saklanmaya elverişli değildir. Bu nedenle, bu tür başlatıcının pratik uygulamalarda kullanımı yaygın değildir. Ayrıca azot gazı açığa çıkması nedeni ile kaplamalarda gaz kabarcıkları oluşturması dezavantajları arasındadır [23].

Diariliyodonyum tuzları, 227 nm dalga boyuna yakın bölgede absorpsiyon gösteren oldukça reaktif tuzlardır. Epoksi, vinil ve silikon bazlı monomer gibi birçok monomerlerin katyonik polimerizasyon reaksiyonlarında başlatıcı olarak kullanılmaktadır [24,25].

Sülfonyum tuzları UV absorpsiyon değeri açısından fotopolimerizasyonlarda tercih nedenidir. Sülfonyum tuzlarının yapısına farklı süstitüentlerin eklenmesiyle maksimum absorpsiyon değeri 315 nm dalga boyuna kadar çekilebilir. Triarilsulfonyum tuzları epoksi ve vinil gibi endüstride önemli bir yeri olan, oldukça reaktif grupların polimerleşmesinde kullanılmaktadır.

II.2.4. Anyonik Polimerizasyon

Anyonik fotopolimerizasyon oldukça yeni bir yöntem olup uygun fotobaşlatıcıların bulunmasında yaşanan güçlükler nedeniyle uzun süre bu konuda gelişme kaydedilememiştir [26]. Ancak, son yıllarda yapılan çalışmalarda anyonik fotopolimerizasyonda önemli adımlar atılmıştır.

Anyonik polimerizasyon da tıpkı radikalik ve katyonik polimerizasyonda olduğu gibi başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma adımları üzerinden yürür. Bu polimerizasyonda büyümeyi aktif anyonik uçlar sağlar ve polimerizasyon genelde karbanyonlar üzerinden ilerler.

Fotobaşlatıcı olarak, metal karbonil piridinyum tuzlarının siyanoakrilatlar gibi elektrofilik vinil monomerlerin anyonik polimerizasyonunda oldukça etkili oldukları bulunmuştur [27].

II.3. UV IŞINLARI İLE SERTLEŞTİRİLEBİLEN KAPLAMALAR

Ultra viyole ışınları ile sertleştirilebilen kaplamalarda polimerleşmeyi başlatmak için UV ışınları kullanılır. Bu tür kaplama formülasyonları solvent içermemekte, kompozisyonlarında oligomerler, fotobaşlatıcılar, reaktif seyrelticiler (çapraz bağlanma için) dolgu maddeleri ve çeşitli katkı maddeleri içermektedirler. Kaplama, reaktif seyrelticisine ve seçilen oligomer türüne bağlı olarak farklı viskozitede sıvı halinde uygulanır. Kaplama belirli bir yüzeye uygulandıktan sonra uygun dalga boyunda ve enerjide UV ışınına maruz bırakılır. Sertleşme serbest radikalik ya da katyonik mekanizma ile ilerler. Tamamen sertleşen kaplama yüksek moleköl ağırlıklı, çapraz bağlı ve yapışkan olmayan bir yapıdadır. UV ile sertleşebilen sistemlerdeki tüm reaktif bileşenler reaksiyona girerek polimerik kaplamanın ağ-yapısında yer alırlar. Bir başka deyişe yüzeye uygulanan kaplamanın % 100' ü serleşerek bir başka kalıntıya neden olmaz. Sertleşme sırasında hiçbir şekilde uçucu organik bileşen ortaya çıkmadığı için bu tür kaplamalar çevre dostu olarak bilinirler.

II.4. UV-IŞINLARI İLE SERTLEŞTİRİLEN KORUYUCU KAPLAMALARIN AVANTAJLARI

1. % 100 reaktif bileşenlerden (uçucu solventsiz) oluştuğu için çevre kirliliği en az düzeydedir.
2. Sertleşme işlemi çok kısa sürede ve homojen olarak gerçekleştiğinden kaplamaların kalınlığında değişiklik göstermez.
3. Elde edilen filmler, yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduklarından kimyasal ve mekanik dirençleri yüksektir.
4. UV ışınları ile sertleştirilen kaplamalarda, sertleşme olayı genellikle radikal mekanizma üzerinden ilerler. Polimer radikalleri birkaç saniye içerisinde en büyük boyutlarına ulaşır. Bu nedenle üretim çok hızlı ve yüksek kapasitede gerçekleştirilir (Yöntem oranı ~ 2 m/s) [14, 28-33].
5. Düşük sıcaklıklarda çalışılmaktadır ($T < 50^{\circ}\text{C}$).
6. Düşük enerji tüketimi vardır.
7. Daha küçük alanlarda ve daha az donanımla çalışılır, donanımın bakımı ve kullanımı kolaydır[14, 28-33].
8. Uygulamada çözücü açığa çıkmadığından solvent buharlarında olduğu gibi açığa çıkan çözücülerin geri kazanılması ya da yakılması için ek tesis yatırımlarına gerek yoktur. Bu nedenle toplam yatırım ve üretim maliyetleri daha düşüktür.

II.5. UV IŞINLARI İLE SERTLEŞTİRİLEN KORUYUCU KAPLAMALARIN SORUNLARI

1. Bazı pigmentlerin, UV ışınlarını kuvvetli şekilde absorblaması veya yansıtması, pigment oranı yüksek malzemelerin UV ışınları ile sertleştirilmesinde güçlükler neden olmaktadır [9,29,34].

2. Uygulama alanına göre istenilen viskoziteyi sağlamakta çeşitli sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Örneğin kullanılan reaktif çözücünün fazlasının kullanılması durumunda elde edilecek kaplamanın özelliklerinde olumsuz gelişmeler gözlenmektedir [29,30, 34].

3. Bazı koşullarda, havadaki oksijenin polimerizasyonu engellemesi nedeni ile mekanik dayanımı zayıf olan filmler elde edilebilmektedir [9,29,30,34].

II.6. UV - IŞINLARI İLE SERTLEŞTİRİLEN KAPLAMA SİSTEMLERİNİN BİLEŞENLERİ

UV ışınları ile sertleşebilen koruyucu kaplama formülasyonlarında üç temel bileşen bulunmaktadır [28,29,34].

1. Reaktif oligomerler(Binder)
2. Reaktif çözücüler ve çapraz bağ oluşturmalar (Bir veya çok fonksiyonel guruplu monomerler)
3. Fotobaşlatıcılar

UV ışınları ile sertleşebilen sistemlerde, yukarıdaki temel bileşenlere ek olarak, amaca göre çok çeşitli katkı maddeleri de kullanılmaktadır. Bunlar, reaktif olmayan dolgu pigmentleri, yapışmaya arttırıcılar, yumuşatıcılar, akışkanlık ayarlayıcılar, boyalar, yüzey kayganlığı vericiler gibi çok çeşitli kimyasal maddelerdir [28,34,35].

II.6.1 Reaktif Oligomerler(Binder)

UV ışınları ile sertleşen kaplamaların fiziksel özelliklerini belirleyen en önemli bileşendir. Bu nedenle, reaktif oligomerlerin tasarımları, sentezleri ve karakterizasyon yöntemleri özel uygulama alanının gerektirdiği fiziksel özellikleri sağlayacak şekilde yapılmalıdır.

Endüstride kullanılan oligomerler dört ana grupta sınıflandırılmaktadır. Bunlar:

1. Epoksi oligomerler
2. Tiyol-dien oligomerler
3. Doymamış poliester/stiren oligomerler
4. Akrilat oligomerler

olarak sıralanabilir [14, 29, 34, 36-38].

Reaktif oligomerlerin uç kısımları genelde akrillenmiştir. Akrlat fonksiyonel grupları, ışığa duyarlı olduğundan, UV altında daha rahat reaksiyon verilmesini sağlarlar.

II.6.1.1. Epoksi Oligomerler

Genellikle oksiran grubu içeren termoset reçinelerdir. Geniş kullanım alanına sahiptirler. Epoksi oligomerler,

-Güçlü yapışma özelliği gösterirler.

- Kimyasal maddelere, korozyona ve ısıya karşı yüksek (ıslakken 140 °C, kuruyken 220 °C ye kadar) oranda dayanıklıdır.

-Suya karşı dayanıklıdır.

-Sertleşme sırasında düşük oranda çekme gösterirler.

Fakat aromatik yapıları nedeniyle ışığa karşı hassas kırılma özellikleri olan ve yüksek maliyetli (5-25\$/kg) malzemelerdir.

Oksiran halkası içeren epoksi oligomerler, UV ışınlarının etkisiyle Lewis veya Bronsted asidi oluşturabilen katyonik başlatıcıların oksiran halkalarını açması ile polimerizasyona uğramaktadır [13,29,36,37,39]. Böylece kalın kaplamalar da derinlemesine sertleştirilebilir(cure). Sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle boya sanayinde koruyucu ve dekoratif kaplamalarda, bağlayıcı (matris) reçine olarak kompozit malzeme (cam ve karbon elyaf takviyeli) üretiminde ve yapıştırıcı sektöründe kullanılmaktadır.

II.6.1.2. Tiyol-dien Oligomerler

Çok fonksiyonlu tiyoller, elektronca zengin ya da fakir dienler ile bir araya geldiklerinde çok çabuk polimerizasyona uğrarlar ve üstün mekanik özelliklere sahip, yapışma problemleri en aza indirilmiş polimerik koruyucu filmler oluştururlar. Genel olarak, tiyol-en sistemleri iki basamakta gerçekleşen serbest radikal zincir mekanizması üzerinden polimerleşirler[40]. Bu basamaklar:

- i. Tiyollerin karbon merkezli radikallerinden hidrojen abstraksiyonu ile tiyil radikallerini oluşturması,
- ii. Tiyil radikallerinin başka bir en fonksiyonel grubuna ait karbon atomuna katılmasıdır.

Bazı oligotiofenlerin (tiyol uç gruplu konjuge oligomerler) moleküler boyutlu elektronik devrelerin üretiminde kullanılmaktadır [41].

Tio-en oligomerlerin polimerizasyonu saf akrilik oligomerlerin polimerizasyonundan çok daha avantajlıdır. Bu avantajlar sırası ile; başlatıcı kullanımının gerekli olmayışı, oksijenin inhibitör etkisinin daha az oluşu, homojen ağ yapılarının oluşması ve büzülme stresinin az oluşu olarak sıralanabilir.

II.6.1.3. Doymamış Poliester/ Stiren Oligomerler

Doymamış poliesterlerin, alkil benzoineter fotobaşlatıcılar kullanılarak, UV ışınlan etkisi ile polimerize oldukları Du Pont firmasının laboratuvarlarında saptanmıştır. Ticari olarak, ilk defa 1960 yılında, mobilya endüstrisinde dolgu verniği olarak Almanya'da uygulanmasına başlanmıştır [9].

Endüstride iki tip doymamış poliester oligomer kullanılmaktadır. Bunlardan ilki, havanın oksijeninden etkilenenler olarak adlandırılan türüdür, itakonik, oleik ve fumarik asitlerden gelen doymamış gruplar içerir. Diğeri ise, havanın oksijeninden etkilenmeyen, alil fonksiyonel gruplan ile modifiye edilmiş tiplerdir. Bunlara örnek olarak trimetilolpropan diallil eter (TMPDAE), trimetilolpropan triallileter (TMPTAE), diallil fialat (DAP) oligomerleri verilebilir [18,29]. Poliester reçinelerin polimerizasyon süreçlerinin tamamlanması için katalizör ve hızlandırıcı olarak adlandırılan ek maddelere ihtiyaç duyulur. Poliester reçineler,

- Kolay kullanımlıdır.
- Maliyetleri oldukça düşüktür(0.5-1\$/kg)
- Mekanik özellikleri orta düzeydedir.

Fakat,

- Sertleşme sırasında yüksek oranda çekme
- Kısa raf ömrü
- Zehirli stiren monomerlerin buharlaşması

Gibi olumsuz özellikleri vardır.

II.6.1.4. Akrilat Oligomerler

Akrilatların elektronca fakir doymamış yapısının ışığa karşı duyarlı olmaları nedeni ile doymamış akrilat fonksiyonel grupların içeren oligomerlerin sentezleri önemli yer tutmaktadır. Bu amaçla, akrilat gruplan çeşitli yöntemlerle polimer zincirine bağlanmakta ve zincirin yapısına göre;

1. Akrillenmiş poliesterler
2. Akrillenmiş epoksitler
3. Akrillenmiş polieterler

4. Akrillenmiş akrilatlar
5. Akrillenmiş poliüretanlar

olmak üzere beş genel sınıfa ayrılmaktadır [14,29,30,34,36,37,42].

6.a. Akrillenmiş Poliesterler:

Akrillenmiş poliesterler, düşük viskoziteleri ve atmosferik koşullarda gösterdikleri üstün özellikleri nedenleri ile UV ışınları ile kurutulan kaplamalarda geniş ölçüde kullanılmaktadır.

Uçlarında hidroksil grupları (-OH) içeren poliesterler ile akrilik asidin reaksiyon sonunda akrillenmiş poliesterler sentezlenmektedir. Bu oligomerlerin sentezinde üç temel faktörün göz önünde tutulması gerekmektedir. Bunlar;

- Akrilik asidin termal polimerizasyonunu önleyicilerinin seçimi,
- Akrilasyon işleminin düşük sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlayacak katalizörlerin seçimi,
- Ortamda oluşacak suyun uzaklaşmasını sağlayacak azeotrop sisteminin seçimi olarak sıralanabilir.

Ticari olarak çok sayıda ucuz poliöl ve dikarboksilli asitlerin bulunması farklı özelliklerde poliesterlerin sentezlenmesine olanak sağlamaktadır [14,29,36-38].

6.b. Akrillenmiş Epoksitler:

Epoksit halkası, asitlerle reaksiyona girerek kolaylıkla açılabilir. Bu nedenle, endüstride çeşitli epoksit türlerinin akrilik asit ile modifiye edilmesi ile hidroksi akrilat esterlerinin sentezleri önem kazanmıştır.

Aromatik, alifatik, novalak modifiye epoksiler ve epoksitlenmiş yağ asitlerinden çıkılarak çok değişik mekanik ve kimyasal özellikler gösteren epoksi akrilatlar sentezlemek mümkündür. Hacimli (bulky) akrilik yapılar hazırlayarak ya da -COOH gruplarının sayılarını arttırarak son ürünün sertliği ayarlanabilir. Akrilik fonksiyonlu epoksitler, UV ışınları ile hızlı kuruyabilen kaplamalar verebilmeleri, üstün fiziksel özellikler göstermeleri, düşük maliyetleri ve yüksek kimyasal dirençleri gibi üstünlüklerinden dolayı oldukça geniş uygulama alanına sahiptirler [14,29,36,38].

6.c. Akrillenmiş Polieterler:

Akrillenmiş polieterler, poliüretan ve epoksitlere göre düşük viskoziteli olmaları nedeni ile uygulamalarda daha az reaktif çözücüye gereksinim gösterir. Aşınma dayanıklılığının yüksekliği, esnekliği ve gösterdiği sağlamlık nedeniyle kâğıt, plastik ve kauçuk gibi yüzeylerin kaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu tür oligomerler, polieterlerin akrilik asitle kondenzasyonundan hazırlanabileceği gibi etil ve metil akrilatlardan ester değişimi yöntemi ile de sentezlenmektedir [29,31].

Kullanılan polieterin türüne, molekül ağırlığına ve taşıdığı hidroksil (-OH) fonksiyonel gruplarının miktarına (% ağırlıklı) ve fonksiyonalitesine bağlı olarak, çeşitli özellikler gösterebilen akrillenmiş polieterler sentezlenmektedir.

6.d. Akrillenmiş Akrilikler:

Akrilik polimerler üstün optik özellikleri ve dış hava koşullarındaki dayanıklılığı nedeni ile geniş uygulama alanı bulmuştur. Bu tür UV-ışınlarına duyarlı kaplama malzemelerinin hazırlanmasında kullanılan reaktif seyrelticilerin türü ve miktannın değişimi ile farklı sağlamlık ve esnekliğe sahip akrilik oligomerleri sentezlemek mümkündür. En çok kullanılan monomerler arasında metil metakrilat (MMA), etil akrilat (EA), butil akrilat (BA), glisidil metakrilat yer almaktadır.

Polimerik metakrilatlar hibrit dolgularda matriksle termodinamik uyumluluğu iyileştirir, sonuçta ıslanmayı artırır ve daha iyi birleşme için dolguların reçine ile arasındaki yüzey enerjisini düşürür. Ayrıca polimerik metakrilatlar kompozit materyalin mekanik özelliklerini iyileştirir.

Bu tür oligomerler, her ne kadar poliüretanların sağlamlığı veya epoksitlerin sahip olduğu kimyasal dayanıklılığını göstermez ise de, değişik oligomerlerle harmanlanarak, yetersiz olan bu özellikleri iyileştirilebilmektedir. Ucuz oluşları kullanımlarını artıran önemli bir etkidir [14,29].

6.e. Akrillenmiş Poliüretanlar:

Poliüretanların uç kısımlarına akrilik veya metakrilik bağlanarak akrillenmiş poliüretanlar elde edilir. Poliüretanlar, düşük sıcaklıkta, elastik, termopolastik, yıkamaya dayanıklılığı iyi, sağlam ve esnek maddelerdir. Akrilatlar hava koşullarına ve ışığa

dayanıklı maddelerdir. Akrillenmiş poliüretanlar, üretanların esnekliği ve düşük sıcaklıktaki özellikleri ile akrilatların optik özellikleri ve hava koşullarına dayanımını bir arada bulunduran üstün özellikli maddelerdir.

Akrillenmiş poliüretanlar, üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeni ile UV ışınları ile kuruyabilen kaplama sistemlerinde ticari önemi üst düzeyde olan oligomerler arasındadırlar. Bu tür oligomerler, hem poliüretanların aşınmaya, yırtılmaya karşı olan sağlamlığını, düşük sıcaklıktaki özel davranışlarını, hem de akrilatların atmosferik hava koşullarında gösterdiği üstün optik özellikleri gösterirler [14,28-32,34,36,43,44].

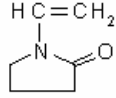
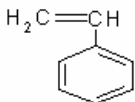
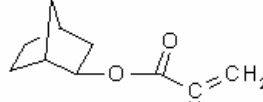
Akrillenmiş poliüretan oligomerler, UV - ışınlarına duyarlı reaktif oligomerler içinde önemli bir sınıfı oluşturmaktadır. Basit akrillenmiş üretanlar, izosiyanatlar ile hidroksietil akrilat (HEA), hidroksietil metakrilat (HEMA) veya hidroksipropil akrilat (HPA) gibi hidroksil grubu içeren akrilat monomerlerinden kolayca hazırlanabilmektedir. Ancak bu oligomerlerden sentezlenmiş filmler esnek olmayıp oldukça kırılabilir karakterdedirler.

Endüstride kullanılan üretan esaslı oligomerler iki aşamalı reaksiyonla elde edilmektedir. Poliester veya polieter bazlı polioller önce dizosiyanatlarla reaksiyona girmekte, ikinci aşamada ise molekülün uçlarındaki reaksiyona girmemiş izosiyanatlar hidroksil grupları içeren akrilat esterleri ile örtülerek oligomerlerin uçlarına akrilat fonksiyonlu gruplar takılmaktadır [45].

Polieter polioller, poliester polioller, kaprolaktam polioller, polikarbonat polioller gibi çok değişik özelliklere sahip polioller ile alifatik, aromatik veya siklo alifatik izosiyanatların kullanılmasıyla çok değişik özellikte poliüretanlar hazırlanabilmektedir. Alifatik izosiyanatlar daha elastik ve sararma yapmayan ürünler verirken, aromatik izosiyanatlar ise daha sert, kırılabilir ve sararmaya neden olan ürünler verirler. Sikloalifatik izosiyanatlar ise pahalı olmalarına karşın son ürüne aromatik ve alifatik poliüretanlar arasında özellik kazandırır.

Ticari olarak çok çeşitli türde poliester veya polieter poliollerin ve diizosiyanatların bulunabilmesi nedeni ile istenilen fiziksel özellikleri sağlayabilecek oligomerlerin tasarımı ve sentezi kolayca yapılabilmektedir[46].

Tablo II.3. UV ile Sertleşebilen Kaplamalarda Kullanılan Önemli Monomer Türleri

 <p>N-vinilprolidon</p>	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2)_n$ <p>Trimetilolpropantriakrilat</p>	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ <p>(poli)etilenglikol diakrilat</p>
 <p>Stiren</p>	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ <p>Hidroksietilakrilat</p>	 <p>Norbornilakrilat</p>

II.6.2. Reaktif Çözücüler

Oligomerlerin viskoziteleri uygulamanın gerektirdiği değerlerde ayarlanabilir ve bu durum uygulamaya yansır. Reaktif çözücülerin klasik çözücülerden farkı reaksiyon sırasında reaktif oligomerlerle reaksiyona girerek polimer matriks içinde bağlı kalarak kaplamaların özelliklerini de etkileyen çözücüler olmalarıdır. Reaktif çözücüler çapraz bağlanma yapar. Oligomerler, UV ışınları ile hazırlanan koruyucu filmlerde, elde edilecek filmin fiziksel özelliklerini etkileyen en önemli öğelerden biri olup aşağıda verilen nedenlerden dolayı reaktif çözücülerle birlikte kullanılmaktadır [28-31,33].

- Oligomerlerin viskozitesi yüksek olduğundan, klasik sistemlerde kullanılan ekipmanlar ile uygulanmaları zordur.
- Düşük çapraz bağ yoğunluklu (cross-link density) film oluşturmaları ve yavaş kurumaları nedeni ile, elde edilen kaplamaların fiziksel özellikleri yetersiz kalmaktadır.

Sonuç olarak oligomerler, reaktif çözücülerin belirli oranlarda katılması ile uygulama alanının gerektirdiği viskoziteyi ve fiziksel özellikleri gösterebilecek şekilde formüle edilerek kullanılmaktadır.

Kullanılan reaktif çözücüler (monomerler) tek ve çok fonksiyonel gruplu monomerler olmak üzere iki ana grupta toplanmaktadır. Genellikle tek fonksiyonel gruplu monomerler oligomerin viskozitesini düşürmek amacı ile kullanılmaktadır. Bu monomerler, elde edilen filmin sağlamlığını ve esnekliğini etkilemekle birlikte, uygulanan yüzeyi iyi ıslatarak filmin yapışmasını ve parlaklığının artmasını da sağlamaktadır [47,48].

Stiren, fenoksi akrilat (PEA), etoksietil akrilat (DEEA), metoksietil akrilat (MEA), izobornil akrilat (IDoA), N-vinil piroolidon (NVP), vinil asetat (VA), 2-etilhekzil akrilat(EHA) çok kullanılan tek fonksiyonlu monomerler içinde yer almaktadır.

Çok fonksiyonel gruplu monomerler, oligomerin viskozitesini, elde edilecek filmin kuruma hızını, çapraz bağ yoğunluğunu arttırarak, filmin sertlik, sağlamlık ve kimyasal maddelere dayanıklılık gibi fiziksel özelliklerini istenilen sınırdan olmasını ayarlamaktadır. Bu monomerler, gereğinden fazla kullanılırlarsa filmde büzülmelere, kırılmalara ve dolayısı ile filmin yüzeye iyi yapışmamasına neden olurlar.

Uygulamada, dietilenglikol dimetakrilat, 1,6- heksandiol diakrilat, trimetilolpropan triakrilat, gliserilpropoksi triakrilat gibi çok fonksiyonlu çeşitli monomerler yaygın olarak kullanılmaktadır.

Reaktif çözücü olarak kullanılacak monomerlerin seçiminde göz önünde tutulması gerekli başlıca faktörler;

- Düşük viskozite ve çözücülük gücünün yüksek,
- Zehirliliğinin az,
- Kolay ve ucuz bulunur,
- Reaktivitesinin fazla,
- Buhar basıncının düşük olması

olarak sıralanabilir.[13,29-31, 35,38].

II.6.3. Fotobaşlatıcılar

Serbest radikal ve katyonik yöntemle başlatılmış polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan fotobaşlatıcılar ile ilgili bilgi ayrıntılı olarak II.2.2.1. ve II.2.3.1 numaralı bölümlerde verilmiştir. Fotobaşlatıcının seçiminde önem verilecek unsurlar aşağıda verilmektedir[49].

a) Fotobaşlatıcının ve parçalanma ürünlerinin zehirli olmamaları ve ayrıca hazırlanan filmlerde sararma ve koku gibi kalıcı bozukluklara neden olmamaları gerekmektedir.

b) Fotobaşlatıcı konsantrasyonunun yüksek olması durumunda, gelen UV ışınlarının büyük bölümü filmin yüzeyine yakın yerlerde tutulmaktadır. Bu nedenle filmin derinliklerinde polimerizasyon tam olmamakta, bu durum filmin fiziksel özelliklerini etkilemektedir.

c) UV ışınlarını absorplayan pigmentleri içeren filmlerin hazırlanmasında, başlatıcı radikallerin oluşabilmesi için fotobaşlatıcının molar-absorpsiyon sabitinin (E) görünür bölgeden daha yüksek olması gerekmektedir.

II.7. SOL-JEL YÖNTEMİ VE HİBRİT MALZEMELER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

II.7.1. Sol - Jel Yöntemi ve Özellikleri

II.7.1.1. Sol - Jel Yönteminin Genel Özellikleri

Malzeme teknolojisi ile uğraşan bilim adamları son 30-40 Sol - Jel yöntemi üzerinde yaygın olarak çalışmaktadırlar. Sol-jel yöntemi, inorganik ve hibrit organik-inorganik malzemelerin üretim yöntemlerinden biridir. Hibrit organik-inorganik polimer malzemeler, başarılı ticari uygulamalarıyla 1950'den beri bu üretim teknolojisinin önemli bir parçası olmuşlardır [50].

Bu yöntem inorganik polimerizasyon reaksiyonları üzerine kurulmuştur. Bu yöntemde bir çözücüde bulunan okso metal polimerlerinin büyüyen ağ yapısı oluşturmaktan faydalanarak makromoleküller elde edilir.

Sol-jel yönteminin tarihsel gelişimi organik bileşiklerin inorganik bileşiklere karıştırılmasıyla başladı. Sol-jel yönteminde kompleks alkoksil silanlar kullanıldı, sonra silanların bir veya iki alkoksil grubu hidroliz olmayan organik ligandlarla (R^1) yer değiştirildi ve $R^1_nSi(OR)_{4-n}$ yapısı oluşturuldu[51].

Bu tür organik modifiye silan moleküllerine silan bağlama ajanları(coupling agents) denir. Sol-jel yöntemi ile elde edilen bu moleküllerde organik gruplar inorganik materyallere kovalent bağlanmışlardır. Organik grubun fonksiyonel olmaması durumunda (R^1) (metil grubu gibi) bu grup ağ modifiye edici olarak davranır, fonksiyonel olduğunda (metakrilik –propil veya amino-propil gibi) ağ yapısına katılır, veya diğer organik bileşiklerle bağlantı oluşturur. Metal alkoksilere bağlanan organik gruplar, ağ modifiye ederek ve ağ oluşumuna katılarak, esnek ve fonksiyonel camı materyaller verirler. Bunlar kimyasal yapılarına bağlı olarak hibrit materyaller

‘ORMOSİLler’ veya ‘ORMOCERler’ sırasıyla organik modifiye silanlar ve seramikler olarak adlandırılırlar. Hibrit materyallerinin sol-jel yöntemiyle sentezinde başka bir yaklaşım da metalalkoksitlerin alkoksi ligandlarının alkil gruplarının (R) organik monomerle (2-hidroksietilakrilat monomer gibi) polimerleşmesidir. Bu şekilde oluşan sol-jel yönteminde polimerleşen monomerler ROH gibi maddeleri serbest bırakırlar. Bu metakrilik monomerlerinin küçük bir miktarı, tamamlanmamış dönüşümden ötürü ışıkla sertleştirme işlemi sırasında serbest kalır. Bunlar alkol gibi buharlaştırılmazlar ve bilinen metakrilat reçinelerin oluşumuna neden olur. Bu durum dental kaplamalarda biyolojik açıdan olumsuz etki yapar. Monomerler silisyum ile Si-C zinciri gibi sağlam kovalent bağla bağlandıklarında, hareketsiz olurlar ve bu durum dental yenileyicilerin biyolojik uyumunu geliştirir.

Başlangıç olarak, sol - jel yöntemi yüksek kaliteli seramiklerin fabrikasyonu ve geleneksel tekniklerde kullanılan oldukça düşük sıcaklıklarda, bulk, fiber ve kaplama malzemelerinin hazırlanması için kullanılmıştır. Günümüzde ise bu teknik ile organik modifiye hibrit malzemelerinin geliştirilmesine yönelik çok sayıda çalışma yapılmakta ve bu çalışmaların önemli bir bölümünde de yapı-özellik ilişkileri araştırılmaktadır. Literatürde organik kimyada ilk hibrit yapılar polidimetilsiloksan(PDMS) ve silisyum içeren TEOS ile sentezlenmiştir, bu sentezde silisyum elastomer PDMS silisyum ile güçlendirilmiştir. Siloksan zinciri içeren PDMS, TEOS ile çok iyi bütünlük sergiler. Hibrit materyallerin oluşum adımlarından birinde polimerlerin karbon-karbon bağı oluşturduğu bulunmuştur. Bu şekilde oluşan hibrit materyallere CERAMER denilmiştir. CERAMERler seramikler ile polimerler arasında bir kompozisyona sahiplerdir. Bugüne kadar gerçekleşen çalışmalar sonunda ORMOSILs (organik modifiye silisyumlar), ORMOCERs (organik modifiye seramikler), CERAMERs (seramik polimerler) gibi ürünler geliştirilmiş ve pazara sunulmuştur [20,21].

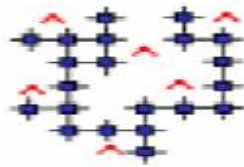
Polimer kimyası ve polimerlerin yapı-özellik ilişkilerinin anlaşılmasıyla geliştirilen polimer işleme teknikleri sayesinde malzeme bilimciler çeşitli metotlarla çeşitli spesifik özelliklere sahip yeni hibrit materyalleri geliştirme yoluna gitmişler ve gerçekleştirilen bu çalışmalar, yeni uygulama alanları ile mevcut malzemelere göre daha iyi bir fiyat-performans değerine sahip malzemelerin oluşturulmasını sağlamıştır. Ticari

uygulamalarında iyi performanslar gösteren mevcut hibrit polimer malzemelere bakılarak gelecekte sağlanabilecek pek çok başarı öngörülebilir. Sol-jel yöntemi ile üretilmiş hibrit malzemeler, bu tür yetenekli malzemelerin bir çeşidini teşkil etmektedirler[50].

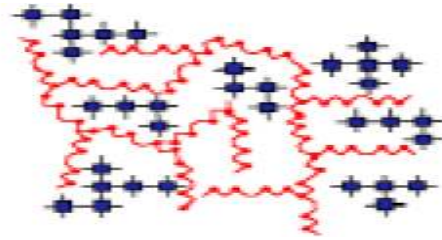
Sol-jel yöntemi ile organik-inorganik hibritlerin hazırlanmasını daha iyi anlayabilmek için, en çok kullanılan metal alkoksi tetraetoksisilan ve organik polimerler; poli (vinil asetat), hidroksipropil selülöz, poli (vinil alkol), poli (viniliden florür), propilen glikol ve poli (etil akrilat) ile elde edilen hibritler örnek olarak verilebilir.

Wilkes ve çalışma arkadaşları sol-jel yöntemi ile bir kısım oligomer ve polimerleri çeşitli metal alkoksitlerle birleştirmişlerdir. Önce, polimerler silan bağlama(coupling) ajanları ile modifiye edildi. Bu yolla, organik ve inorganik fazlar arasında kovalent etkileşimler sağlandı. Böylece farklı gruplarla da hibrit materyallerin sentezi gerçekleştirildi. Farklı hibrit materyallerinin organik ve inorganik fazları arasında hidrojen bağı etkileşimi oluşabilir veya organik bileşiklerin hidroksil grupları sol-jel yönteminin öncüsü olan alkoksi grupları ile hidroliz ve kondenzasyon polimerizasyonundan kümeler ve partiküller halinde oluşan farklı hibrit ağ yapılar sentezlenebilir(Şekil II.3.)[24,52-55].

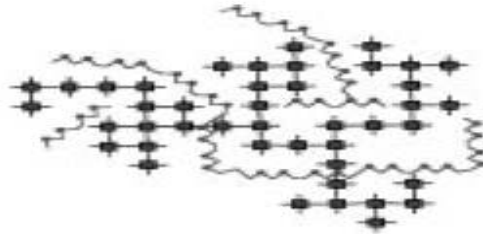
Hibrit materyallerin sentezi sırasında 4 çeşit ağ yapı oluşabilir(Şekil II.3.)



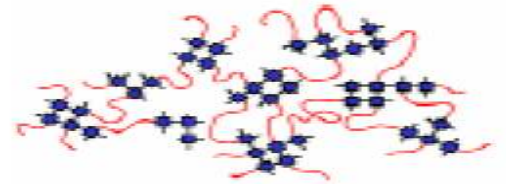
i. Organik kümeli inorganik matriks



ii. İnorganik kümeli organik matriks



iii. İç içe geçmiş ağlar



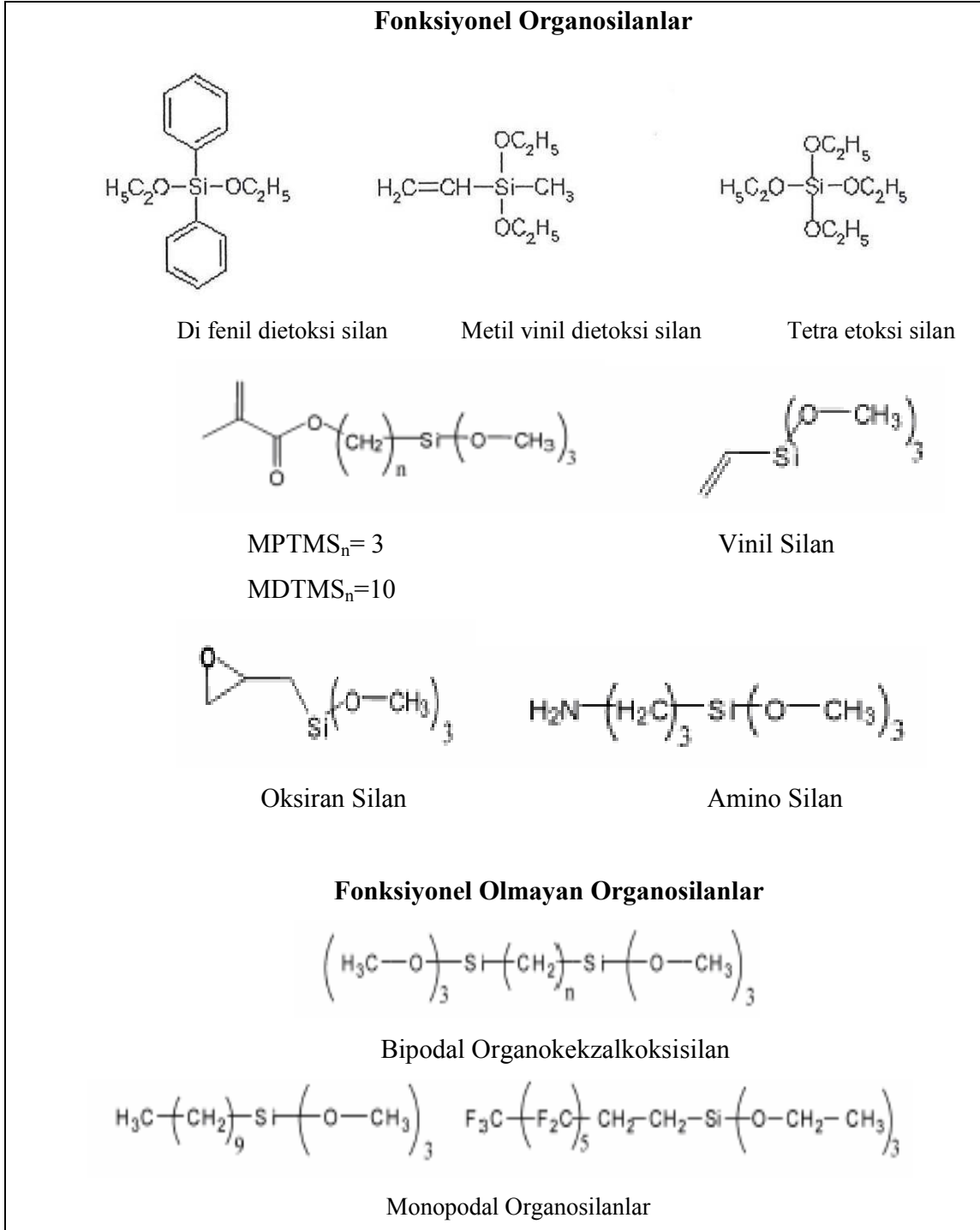
iv. Doğru hibrit yapı

Şekil II.3. Oluşabilecek Dört Farklı Hibrit Sınıfının Şematik Gösterilmesi. Çizgi Şeklinde Gösterilen kısımlar İnorganik Yapılardır.

II.7.2. Organosilanların Kimyası

Organosilanlar($R_1R_2R_3$)SiX_n(n=1 ile 3 arasında), organik silikon bileşiklerinin hidrolitik aktif silikon fonksiyonel gruba sahip olan (SiX_n) tek sınıfıdır. Organosilanlar hem inorganik hem de organik substratlarla bunun yanında kendileriyle ve diğer silanlarla kompleks hidroliz-kondenzasyon reaksiyonlarıyla reaksiyona girip bir tür organik-inorganik hibrit yapılarına dönüşürler. Organo silanlardaki R grupları hidrokarbon veya florokarbon zincirleri gibi non reaktif yapılar olabilirler, silanların bu türleri sıklıkla çeşitli yüzeylerin koruyucu kaplamalarında kullanılır. Ayrıca, R grupları uç gruplarla spesifik kimyasal reaksiyon verebilen reaktif gruplar da olabilirler. Örneğin; metakrilik veya epoksi monomerleriyle kopolimerize olacak türde modifiye olabilirler. Organosilanların bu son türleri çift fonksiyonelliğe sahiptir ve silan bağlayıcı ajan olarak davranabilirler. Y-($R_1R_2R_3$)-SiX_n genel formülü ile gösterilirler, R₁, R₂ ve R₃ organik substituentleri aynı veya farklı olabilirler, fakat en azından bir reaktif fonksiyonel gruba sahiplerdir. Y, ek olarak silanlanmış yüzeyle bağ yapabilen SiX_n grubuna sahiptir(n=1-3). Silikondaki X substituentleri, örneğin; -Cl, -H₂, -OCH₃, -OCH₂CH₃, veya -O₂CCH₃ gibi esterler çoğunlukla kolayca hidroliz olurlar, bunun için, RSiX₃ ün üç fonksiyonlu -SiX₃ grubu suyla reaksiyona girerek RSiX₂OH, RSiX(OH)₂, veya RSi(OH)₃ silanol ara ürünlerine dönüşebilirler. Çoğu silan bağ yapıcı ajanlar çoğunlukla üç fonksiyonludur(Y-R-SiX₃). Hidroliz olabilen substituentleri örneğin, -OCH₃, -OCH₂CH₃ gibi alkoksilerdir. Bununla birlikte, silikon fonksiyonel grubu 2 veya sadece 1 X substituentine, Y-R₁R₂SiX₂ ve YR₁R₂R₃SiX, sahiptir. Monoalkoksi silan sadece tek katmanlı bir yapıya dönüşebilir, halbuki trialkoksi ve dialkoksi silanlar(silanol yapılarının hidrolizinden sonra) çok katmanlı interfazlara yol açar. Şekil II.4. fonksiyonel ve nonfonksiyonel organosilanların spesifik kimyasal yapılarını gösteriyor. Bu organosilan ara ürünleri, silisyum ve benzer mineraller gibi substratların harcanması, veya hidroksil, amino veya karboksilik asit içeren organik bileşiklerin harcanmasıyla kendikendilerine kondenzasyon reaksiyonuyla ve hidrolizle kompleks bir sırayla dimer, trimer, tetramer ve sonunda oligomer ve silsesquioxaneler olarak bilinen (RSiO_{3/2})_n, polimerleri oluştururlar[56]. Silanizasyon yönteminin

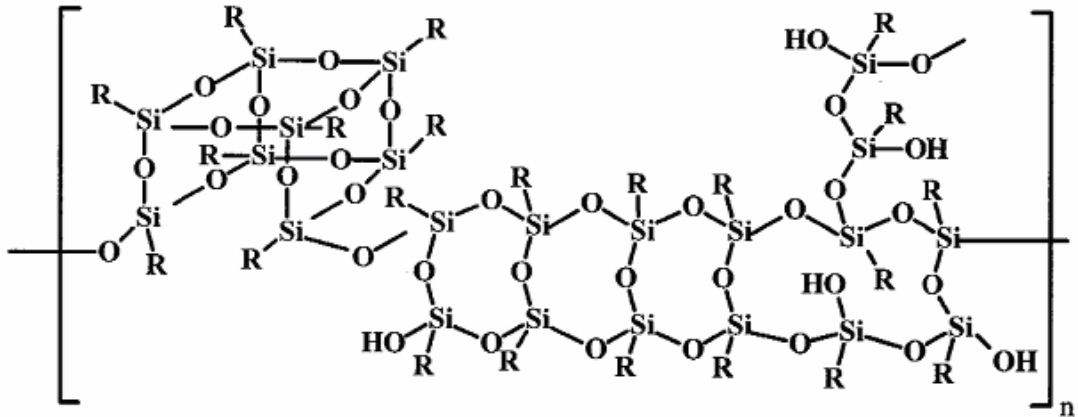
koşulları(katalizör,çözücü,sıcaklık) organosilanların kompleks hidroliz-kondenzasyon reaksiyonlarının ürünlerinin yapılarını etkiler.



Şekil II.4.Fonksiyonel ve Fonksiyonel Olmayan Organosilanlar

Organosilanlar, özellikle fonksiyonel organo silanlar (silan bağ yapıcı ajanlar) polimerik kompozitteki mineraller arasındaki sert interfacial bağların oluşmasına aracılık eder. Organosilanlar solventlerin(monomer içeren) içinde kendikendine kondenzasyon reaksiyonu verebilir bu durum polimerik silsesquioxane yapıyla hidroksillenmiş veya karboksillenmiş monomerlerin silil eterlere ve esterlere dönüşüm reaksiyonuyla sonuçlanabilir, silanların bu türü yüzeyleri silanlanmış mineral yüzeylere kolayca bağlanmada oldukça iyidir.

Organosilanlar hidroliz-kondenzasyon reaksiyonlarıyla mineralin yüzey silanolleriyle kondenzasyonda kovalent bağ ile etkileşebilir(dikey kondenzasyon), kendisiyle reaksiyona girip yatay kondenzasyonla siloksanları oluşturabilir, ve bu durumda $RSiX_3$ türünde üç fonksiyonlu silanlar, üç boyutlu kondenzasyonla silseskioksanlara dönüşebilir(Şekil II.5.)[56]. Kaplanacak yüzeyle sadece bir siloksan bağı yaparak veya kendisiyle reaksiyona girip siloksan dimer oluşturabilen R_3SiX ile yalnız tekkatmanlı yüzey oluşturmak mümkündür. $RSiX_3$ ve R_2SiX_2 türündeki yapıların herikisinde de silanlar hem yüzeydeki silanollerle oxan bağı hem de moleküller arası siloksan bağı yaparlar, böylece çok katmanlı yüzeylerin oluşumu kontrol edilir.



Şekil II.5. Üç Boyutlu Silseskioksanların Genel Yapısı

II.7.3. Sol - Jel Yöntemi Reaksiyon Mekanizması

Sol-jel yöntemi, genellikle, metal alkoksitlerin $M(OR)_n$ ($M = Na, Ba, Ca, Cu, Al, Si, Ti, Ge, V, W$ ve $R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$) hidroliz ve polikondenzasyon

reaksiyonuyla yürür. M ve R'nin çeşitli kombinasyonları mümkündür. Sol-jel yönteminde, metal alkoksitler, $M(OR)_n$ çözeltisi, reaktif olan sol'ü, metal hidroksite $M(OH)_n$ dönüştürmek için hidroliz edilirler. Termal olarak kararsız organik polimerler, düşük sıcaklıkta yürüyen sol-jel yöntemi ile metal alkoksitleri içeren inorganik maddelerle birleşebilirler [7,58].

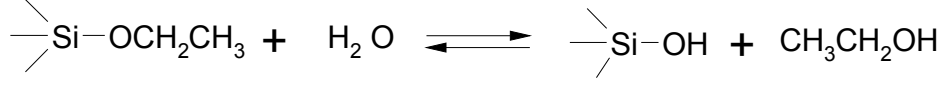
Sol-jel türevli organik / inorganik hibritlerin hazırlanmasını daha iyi anlayabilmek için, en çok kullanılan metal alkoksi tetraetoksisilan ve organik polimerler; poli (vinil asetat), hidroksipropil selülöz, poli (vinil alkol), poli (viniliden florür), propilen glikol ve poli (etil akrilat) ile elde edilen hibritler örnek olarak verilebilir.

Sol-jel yönteminde kullanılan en yaygın metal alkoksit türevleri(precursor) alkoksisilandır. Bu yapı su ile asidik veya bazik şartlarda reaksiyona girerek hidroliz olur ve Si-O-Si bağlarını oluşturur. Sol-jel yöntemi genellikle 3 aşama ile tanımlanır. Bu çalışmada kullanılan alkoksisilan tetraetoksisilan(TEOS) dır ve bu alkoksisilan ile uygulanan sol-jel yöntemi iki aşamalıdır. Kullanılan yöntemle inorganik fazın jelleşme olmadan kontrollü ilavesi sağlandı.

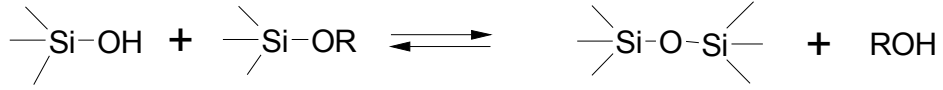
Yapılan çalışmada sol-jel aşamasında asit katalizörü kullanıldı, çünkü asit katalizli reaksiyon ortamında hidroliz kondenzasyondan daha hızlı gerçekleşmektedir. Asidik koşullar altında ($pH < 2,5$) hidronyum iyonunun (H_3O^+) alkoksi gruplarından birinin okijenine saldırmasıyla hidroliz başlar(Şekil II.8.). Asidik koşullardaki kondenzasyon iki aşamada gerçekleşir. Önce silanol protonlanır, silikon atomunun elektrofilik karakteri artar, sonra protonlanan silanol diğer silanol grupları ile birleşir, Şekil II.9. de görüldüğü gibi H_3O^+ serbest kalır.

Bazik koşullar altında OH^- anyonunun saldırısı ile bir silanol grubu oluşur(Şekil II.10.). Kondenzasyon sürecinde, bazik koşullar altında, silanol grupları protonlarını verir. Protonları kaybolmuş olan silanol grupları Şekil II.11. de görüldüğü gibi silikon içeren diğer moleküller ile reaksiyona girer.

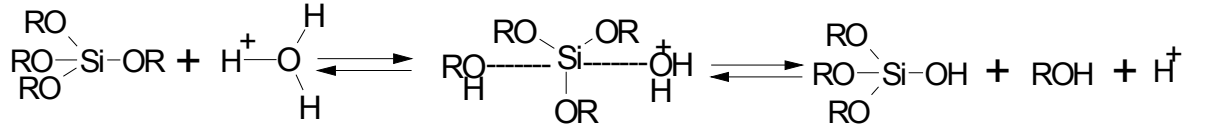
Hidroliz ve kondenzasyon oranı ortamın pH sine bağlıdır, asidik koşullarda hidroliz kondenzasyondan hızlı gerçekleşirken bazik koşullarda kondenzasyon hidrolizden hızlı gerçekleşir.



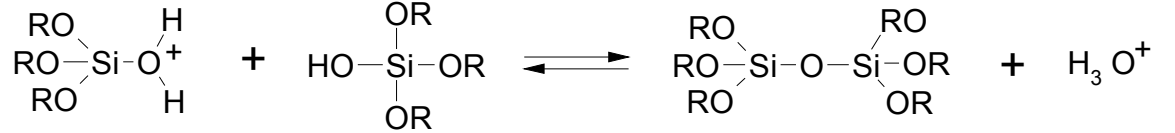
Şekil II.6. TEOS un Hidroliz Reaksiyonu



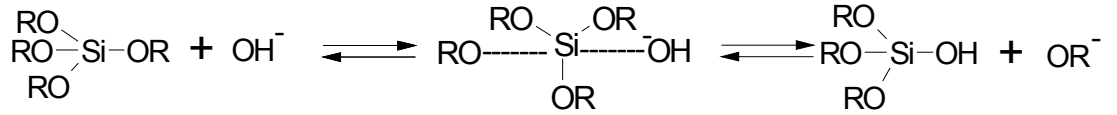
Şekil II.7. TEOS un Kondenzasyon Reaksiyonu. R= H veya Alkil



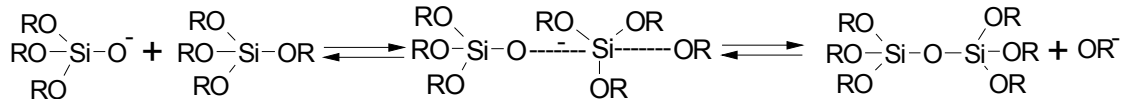
Şekil II.8. TEOS un Asidik Koşullar Altındaki Hidroliz Mekanizması



Şekil II.9. TEOS un Asidik Koşullar Altındaki Kondenzasyon Mekanizması



Şekil II.10. TEOS un Bazik Koşullar Altındaki Hidroliz Mekanizması



Şekil II.11. TEOS un Bazik Koşullar Altındaki Kondenzasyon Mekanizması

Bazik koşullar altında partiküller negatif yükenirler ve birbirlerini iterler çarpışamazlar. Bu nedenle birleşemezler ve ayrı dururlar. Asidik koşullar altında düşük pH' ta, partiküller az iyonik yüke sahiplerdir, çarpışabilirler ve agregasyonla jelleşmeye sebep olan sürekli dallanmış ağlar oluştururlar.

Sol-jel yöntemi bilinen yöntemlerle karşılaştırıldığında, oldukça saf materyallerin sentezlenebilmesini mümkün kıldığı için tercih edilen bir yöntemdir. Ayrıca bu yöntemle oda sıcaklığında bile seramikler sentezlenebilmektedir. Bu durum da organik-inorganik hibrit materyallerinin geliştirilmesi ile mümkün olmuştur.

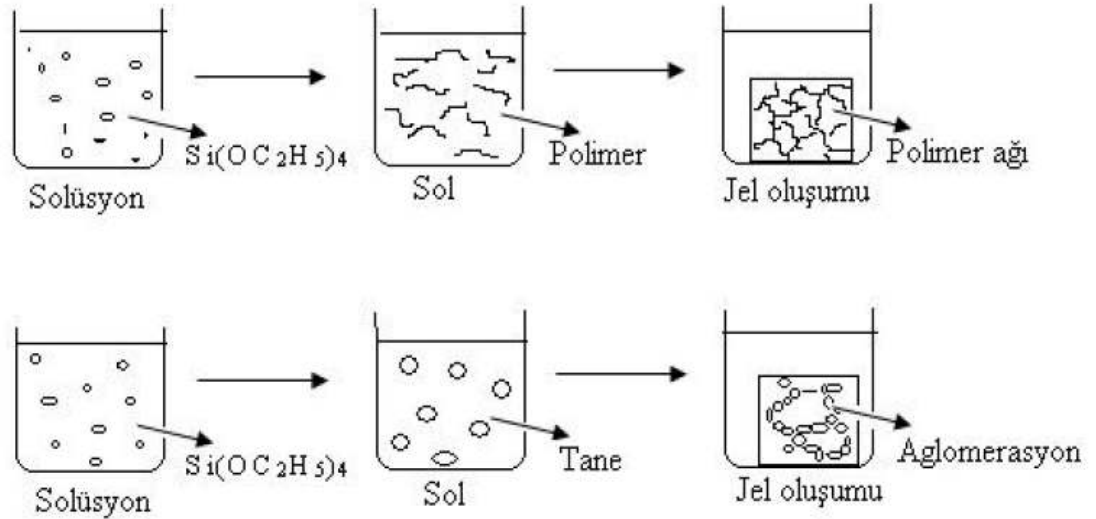
II.7.4. Hibrit Polimerler

Hibrit organik-inorganik polimerlerin kesin olarak kabul edilmiş bir tanımı mevcut değildir. En genel anlamıyla; asıl morfolojisini oluşturan organik yapıda, heteroatomların(C, H, N, O) belirgin olarak dahil olduğu bölgeler içeren ve fiziksel özellikleri, geometrik yapısı içerisinde lineerlik göstermeyen malzeme olarak açıklanabilirler[50].

Hibrit polimerler yüksek oranda ağ içeren, kullanılan başlangıç maddelerine göre farklı ağ yapılarına ve modifikasyona sahip polimerlerdir. Hibrit polimerlerin sentezi aşamasında kullanılan başlangıç maddelerine ve koşullara göre termal veya yüksek enerjili ışıma ile oluşturulan radikal esaslı katılma gibi çeşitli polimerizasyon, polikondenzasyon, veya çapraz bağlanma reaksiyonları mümkündür.

Hibrit polimerlerde a yapıya bağlanmış ve ana yapıdan belirgin farklılıklarda fiziksel özellikler içeren bölgelerin minimum boyutları yaklaşık 1 nm civarındadır. Siloksan zincirli blok polimerlerde bu yapı, 4–6nm arasında değişen birimlerin spesifik boyutlarıyla ifade edilirken nanokompozitlerde, silseskoikzan'ın kübik yapısının boyutlarıyla açıklanır. Bu yapıdaki malzemeler içinde çoğunlukla silikon üstünlüklü olmak üzere, IVA ve IVB elementlerinden türetilmiş inorganik polimerler ticari alanda geniş bir statüye sahiptir ve bu alandaki uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar [50]. Çoğu hibrit polimerler, organik bir yapıdan, silisyum ve siloksanlar ile birleştirilmiş amorf polioksimetalat yapısına türetilmişlerdir. Bu yapıların

artar[59,60]. Oluşan malzemenin özellikleri, ortamın pH'ına, alkoksi grubuna (R), su: alkoksisilan oranına, sıcaklık ve solvent miktarına bağlıdır. Asidik şartlar ve su oranının alkoksisilana göre düşük olması durumunda dallanmış polimer yapı oluşmasına karşın yine asidik şartlarda ve su oranının alkoksisilana göre yüksek olması durumunda ise, yoğun partikül şekilli jel oluşur [61-64](Şekil II.13.).



Şekil II.13. Jelleşme Sürecinde Görülen Mekanizmalar

II.7.4.1 Hibrit Polimerlerde İnorganik-Organik Yapılar Arasındaki Etkileşimler

Organik polimer ya da cam benzeri inorganik malzemelerin kompozitlerini moleküler boyutta bir araya getirerek oluşturmak, inorganik ve organik ağ yapılarının çok farklı oluşum reaksiyonlarına bağlı olarak büyük uğraşlar gerektirmektedir. Örneğin organik yapılar sınırlı termal dayanımları nedeniyle yüksek sıcaklıkların gerekli olduğu klasik cam ve seramik yöntemleri ile cam ya da seramiklerin yapılarına katılamazlar. Ancak, son 20-30 yıl içerisinde bu katılımı mümkün kılan ve çözelti içinde gerçekleşen ılıman kimyasal yöntemler geliştirilmiş böylece birçok hibrit malzeme kompozisyonları oluşturulmuştur.

Allock'a göre polimerler için temel olarak iki tür hibritten söz edilebilir[65]. Hibrit materyallerin en önemli özelliği organik ve inorganik fazlar arasındaki etkileşimlerdir. Hibrit malzemelerin özellikleri sadece organik ve inorganik bileşenlerin özelliklerine bağlı olmayıp bileşenlerin yüzeylerarası özellikleri hibrit materyallerin morfolojisini etkiler. Hibrit materyaller yüzey etkileşimlerine göre sınıflandırılırlar[66-71]. **I.Tür hibritlerde** fiziksel etkileşimler söz konusudur, organik ve inorganik bileşenler arasında van der Waals, hidrojen veya iyonik etkileşimler gibi zayıf bağlar söz konusudur. Örneğin iç içe girmiş ağlar(IPN). **II.Tür hibritler** kimyasal hibritlerdir ki bu çalışmada oluşturulan hibrit türleri de bu sınıftalardır. Bu tür hibritlerde organik bileşenler inorganik ağa kovalent bağla bağlanırlar(Şekil II.14.). Landry ve çalışma arkadaşları TEOS u çeşitli polimerlerle polimerize ederek elde ettikleri hibrit materyallerdeki etkileşimlerin kimyasal yapısını araştırmışlardır[72].

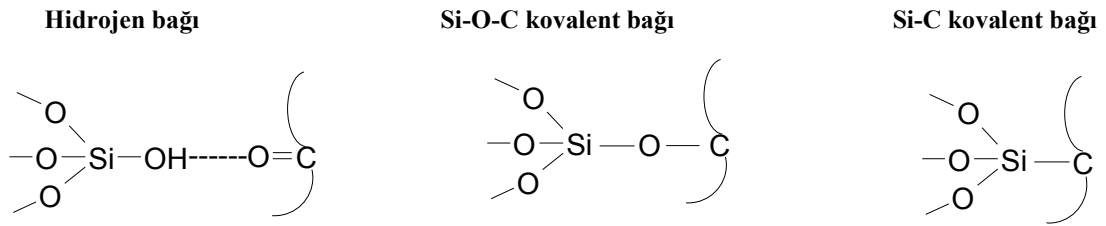
Diş kompozitlerinin matrisi için hibrit ağ yapıyı oluşturan bileşenlerin etkileşimi oldukça önemlidir. Hibrit materyalleri oluştururken organik kısımlara inorganik yapıların birleştirilmesindeki amaç, materyallerin mekanik özelliklerini artırmak, polimerizasyon büzülme katsayısını azaltmak ve dişin kenarlarına olan adaptasyonu ve aşınma direncini iyileştirmektir. Yukarıda bahsedildiği gibi II.Tür hibrit materyallerin hidrolitik kararlı bağlar olan, polimer ve silisyum arasındaki Si-C zincirleri önemli bir avantajı beraberinde getirmektedir. Bu materyaller homojen reçine elde etmek için farklı yöntemlerle amaca uygun olarak modifiye edilebilirler. Si-C bağları ile monomerlerin sağlam kovalent bağla bağlanması sonucu dental yenileyicilerin biyolojik uyumu artmaktadır[56].

TEOS' un hidrolizi sonucu Si-OH yapısı ve bunların kondenzasyonu sonucu Si-O-Si bağları oluşur. Kovalent bağ oluşturma fonksiyoneliyesi olmayan polimerleri TEOS ile polimerleştirip hidrojen bağıyla bağlanan I.Tür hibritler oluşturulabilir, fakat bu durum sadece asidik koşullarda ve polimer zinciri üzerinde hidrojen bağı yapabilecek grup varsa mümkündür. Bu koşullar altında silisyum zincirleri yüksek oranda hidratize olurlar ve buna bağlı olarak hidrojen bağı yapabilecek gruplarla etkileşime girebilirler.

Bu çalışmada sikloalifatik epoksi reçine akrilik asit ile reaksiyona sokulup, IPTMS ile organik yapıya inorganik grup bağlandıktan sonra TEOS(sol-jel) ile polimerize

edilip , organik ve inorganik fazları arasında kovalent etkileşim bulunan II.Tür hibrit (Si-C ve Si-O)ağları elde edildi.

Silan fonksiyonize organik bileşiklerin yanı sıra, ikinci tür hibritler hidroksil içeren organik bileşiklerden de elde edilebilir. Organik bileşenin hidroksil grupları alkoksilanlarla reaksiyon verebilir, sonuçta organik ve inorganik bileşenler arasında kovalent bağ oluşabilir(Si-O-C). Si-O-C kovalent bağı hidrolize karşı duyarlı ve Si-C bağından daha az kararlıdır. Hidroksil fonksiyonelliğine sahip polimerler TEOS ile reaksiyona sokulduğunda Si-O-C bağları meydana gelir. Organik bileşenlerin hidroksil gruplarının alkoksilanlarla reaksiyonlarının derecesi hibrit materyallerin organik solventle ekstraksiyonu ile tesbit edilir[73-76]. Ekstraksiyon sonunda yüksek oranda çözünmeyen miktar(jel içeriği) elde edildiğinde polimerizasyonun ve aynı zamanda organik ve inorganik bileşenler arasında Si-O-C bağları oluşmuş demektir. İnorganik siloksan içeren materyaller ile organik polimerler arasında oluşabilecek bağ türleri Şekil II.14. de verilmiştir.



Şekil II.14. İnorganik siloksan içeren materyaller ile organik polimerler arasında oluşabilecek bağ türleri (Hibrit yapıdaki bağ türleri)

II.7.4.2. Hibrit Malzemelerin Yapısal Birimleri, Başlangıç Maddeleri ve Yöntemleri

Hibrit polimerler, Şekil II.15'te görüldüğü gibi, inorganik camlar ile yüksek oranda organik ağ yapı içeren kompozisyonlar arasında değişen yapısal birimlerden elde edilirler. Tüm yapısal birimler birbirlerine kuvvetli kovalent bağlar ile bağlanmışlardır. Farklı hibrit polimerlerin elde edilme prensipleri ise değişik türlerdeki başlangıç maddelerine bağlıdır. Bu başlangıç maddeleri ağ yapılarının oluşumuna ya da

modifikasyondaki görevlerine göre sınıflandırılabilirler [77]. Çeşitli polimerizasyon, polikondenzasyon ya da çapraz bağlanma reaksiyonları mümkündür.

Hibrit polimerlerin sentezi için temel olarak dört çeşit başlangıç maddeleri kullanılabilir.

Tür-1: İnorganik ağ yapı oluşturucular; Si (tetrametoksisilan TMOS, Tetraetoksisilan TEOS), Al (Al-tri-sec-butilat), Ti (Ti-izopropilat), Zr (Zr-butilat) alkoksitleri gibi...

Tür-2: Organik olarak reaktif olmayan modifikasyonla oluşmuş inorganik ağ yapı oluşturucular. Si-C bağının hidrolitik kararlılığına bağlı olarak, inorganik ağ yapının modifikasyonu için oldukça çok farklı türlerde organik yapılar mevcuttur.

Tür-3: Çapraz bağlanma / polimerizasyon reaksiyonları için organik modifikasyon ile oluşturulan inorganik ağ yapılar ya da inorganik Si-O-Si bağları ile kokondenzasyon / çapraz bağlanma gerçekleştirmek için silanlanmış uç gruplara sahip organik monomerler / polimerler. Bu tür başlangıç maddeleri hibrit polimerlerin kilit bileşenleridir.

Tür-4: Modifiye olmuş metal alkoksitlerin kimyasal çapraz bağlanma ya da polimerizasyon ile reaksiyona girdikleri organik monomerler. Başlangıç maddeleri çok fonksiyonel gruplu moleküllerdir dolayısıyla bu moleküllerin birden fazla türde reaktif uç grupları (inorganik ve organik) vardır.

İnorganik silisyum türünün ya da daha genel olarak metal oksit ağ yapısının oluşumu sol-jel oluşumunu takip eder. Si alkoksitlerin olması durumunda reaksiyon basamağı aşağıdaki gibidir [78].

Hidroliz:

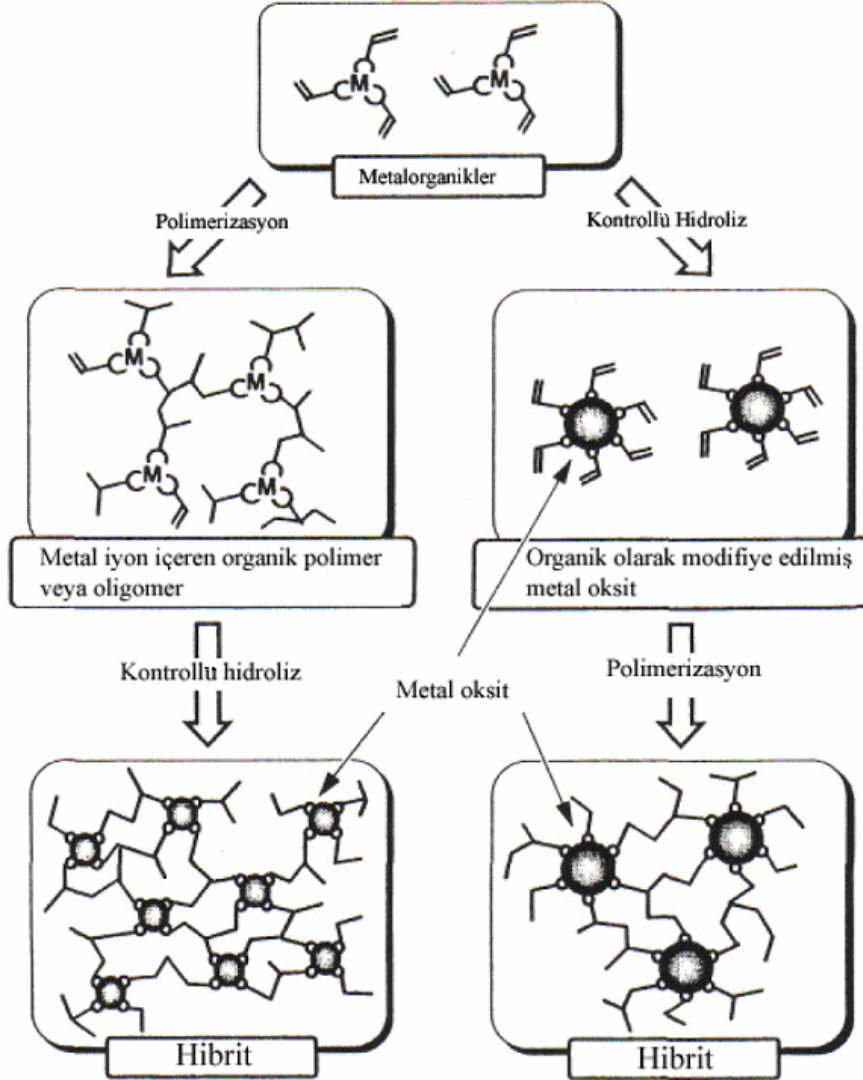


Polikondenzasyon:



Bu aşama, ORMOCER'lerin sentezi için organik çapraz bağlanma ya da polimerizasyonun takip ettiği ilk aşamadır. Organik grupların termal olarak çapraz bağlanması 80°C ile 180°C arasındaki sıcaklıklarda ya da UV ile başlatılmış reaksiyonlarla sağlanır [78]. Vinilalkol / stiren- kopolimeri (molekül ağırlığı yaklaşık 1200 g/ Mol) ya da polivinilbutiral-PVB (molekül ağırlığı 60000 g/ Mol) gibi

fonksiyonel -OH gruplarına sahip polimerler kullanıldığında OH gruplarının %10–20 kadarının silanlanması uygundur [79].



Şekil II.15. Hibrit Materyallerin Oluşum Yolları.

II.7.4.3. Dış Yenileme Kompoziti Olarak Kullanılan İnorganik-Organik Hibrit Materyaller

Dış yenilemede kullanılan kompozitler inorganik tutucu partiküllerin büyüklüğüne göre altıya ayrılır;

2.a. *Megafil kompozitler:* Partiküller genellikle 50-100µm büyüklüğündedir. Çok aşınan bölgelerde kullanılması uygun olan kompozitlerdir.

2.b. *Makrofil kompozitler:* Partiküller genellikle 1-10 µm büyüklüğündedir. Aralarında 10-100 µm büyüklüğünde partiküller de vardır. Geleneksel kompozitler makrofil kompozitler olarak adlandırılır. Dolgu içermeyen akrilik reçinelere oranla 4-5 kat daha fazla sıkışma dayanıklılığı, 2 kat daha fazla gerilme dayanıklılığı gösterirler ve su absorpsiyonları daha düşüktür.

2.c. *Minifil kompozitler:* Partikül büyüklüğü 0,1-1 µm arasındadır. Bu tür kompozitlerde inorganik partikül miktarı daha fazladır. İnorganik partiküllerin daha küçük olması düzgün bir yüzey oluşmasını sağlar.

2.d. *Mikrofil kompozitler:* inorganik partikül büyüklüğü 0,01-0,1 µm arasındadır. Bu tür kompozitlerle oldukça pürüzsüz bir yüzey oluşturmak mümkündür. Makrofil kompozitlerden tek üstünlükleri sıkışma dayanıklılıklarıdır.

2.e. *Nanofil kompozitler:* inorganik partikül büyüklüğü 0,005-0,01 µm arasındadır. Bu kompozitlerin yapısındaki inorganik partiküller görünür ışık dalga boyundan daha küçüktür. Bu kadar küçük olmaları dolayısıyla çeşitli polimer zincirleri arasına iyi bir uyum göstererek yerleşebilirler.

2.f. *Hibrit kompozitler:* Geleneksel kompozitlerin olumlu fiziksel ve mekanik özellikleri ile mikrofil kompozitlerin yumuşak cilalanabilir yüzey özelliklerinin birleştirilerek yüksek performansa sahip bir kompozit oluşturmak için hibrit kompozitler üretilmiştir. Partiküllerinin ortalama büyüklükleri 0,4-2 µm arasındadır; geleneksel partikül büyüklüğü 1 µm ve altında olan hibrit kompozitlere mikrohibrit kompozitler denir[2,4,105].

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen inorganik-organik hibrit materyaller, oligomerler ve polimerler gibi organik yapılarla inorganik oksitlerin(bu çalışma için TEOS) (metaloksitler) nano veya herhangi bir moleküler boyuttaki moleküllerin başlatıcı kullanılması ile elde edilen suya dayanıklı materyallerdir.

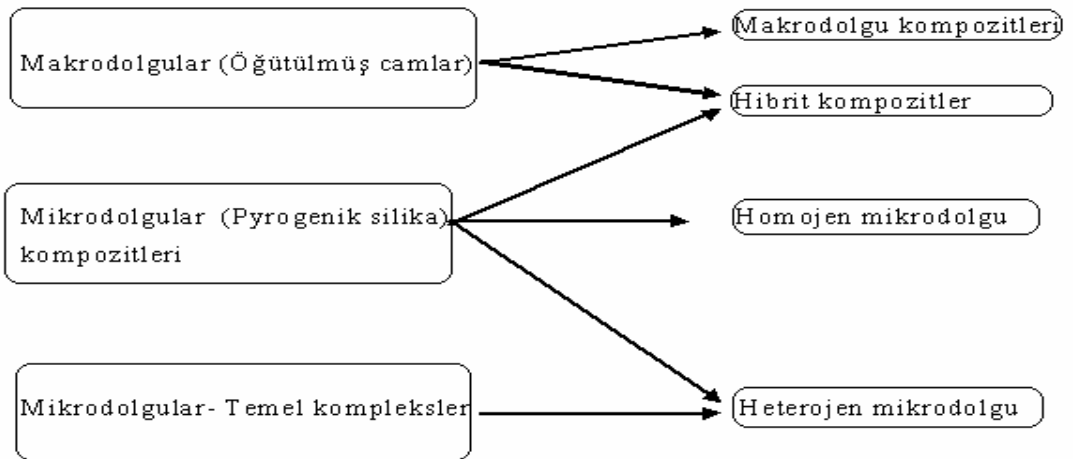
Hidroliz ve kondanse olabilen alkoksisilanlar, metakrilat gruplarıyla reaksiyona girerek ticari açıdan önemli dental kompozitler oluştururlar. Bu çalışmada silanlar sıvı sollerde hidroliz ve kondanse edildi, akrillenmiş ve üretilenmiş sikloalifatik epoksi oligomerleri ile karıştırılıp diş kliniğinde polimerize edildi.

Polikondenzasyon sonucunda büzülme oranını azaltma, mekanik özellikleri ve hidrolitik kararlılığı artırmak için inorganik ve organik hibrit materyaller polimerik

metakrilatlara ve silisyuma bağlı olarak hazırlanır. Polimerik metakrilatlar hibrit dolgularda matrisle termodinamik uyumluluğu iyileştirir, sonuğa ıslanma yeteneği artar ve daha iyi birleşme için dolguların reçineyle arasındaki yüzey enerjisini dşurr. Ayrıca polimerik metakrilatlar, kompozit materyalin mekanik özelliklerini geliştirir.

Silisyum hibrit materyalleri, silisyuma kovalent bağla bağlı polimer yapı birimleri, dental kompozit olarak ideal sol-jel hibrit dolgularıdır. Kompozitin dayanıklılığı dolgu içeriğinin artmasıyla eğme kuvveti azalırken artar. Metal alkoksit içeriği dolgunun sağlamlığına ve refraktif indekste değişime neden olur. Refraktif indeksin matrikse adaptasyonu materyalin ışık geirmezliğinin önüne geçmemize imkan verir. Kompozitin Őeffaflıđı fotopolimerizasyonda görünür bölge ışığı kullanıldığında derinlemesine sertleştirilebilmesi açısından oldukça önemlidir. Bu tür dolgular yüksek parlaklıktalardır.

Dental kompozit yenileyicilerin özellikleri dolguların kullanılmasında çok etkilidir. Dental kompozitlerin içinde kullanılan dolgular materyalin ışık geçirgenliğini, aşınma direncini, bükülme moduln ve termal genleşme katsayısını direkt etkiler. Şekil II.16. de dental kompozit yenileyicilerde kullanılan dolgu türlerinin 20 yıllık ve halen geçerliliğini koruyan sınıflandırılması verilmiştir[81].



Şekil II.16. Kompozit Reçine Dolguların Sınıflandırılması

Makrodolgular mekanik olarak büyük radyoopak cam, kuvars veya seramiklerin küçük parçacıklara öğütülmesi ile hazırlanır. Makrodolgu parçaları tamamen inorganiktir ve 0,2 ile 5,0 makrometre arasında boyutlara sahiplerdir. Mikrodolgular 0,1 mikrometreden küçük parçacıklar içerir. Pyrojenik silisyum bu tür dolgulara en iyi

örnektir. Bunun yanında, diğer farklı dolgular da hazırlanmaktadır, örneğin sol-jel yöntemi ile, tetraalkil ortosilisyumlar (bu çalışmada TEOS kullanıldı) gibi metalalkoksitlerden başlanarak 0,4-2 µm boyutlarında küresel inorganik hibrit dolgular oluşturulabilmektedir[81].

Kompozit yenileyici materyaller fizikokimyasal, klinik ve toksikolojik ihtiyaçlara göre seçilir [81].

1. Oluşum Gereksinimleri

- Uygun yoğunluk
- Uygun renk seçme
- Yüksek parlaklık
- En iyi reaktiflik
- Işığa karşı duyarlılık

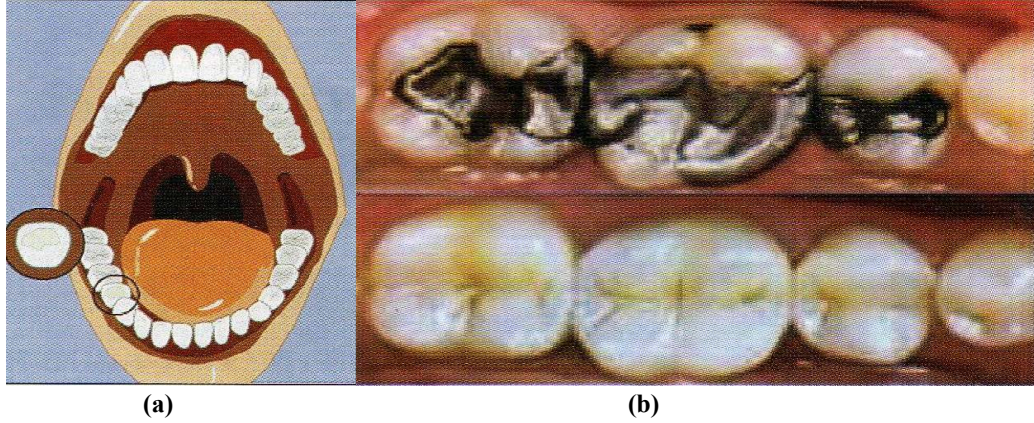
2. Fizikokimyasal Şartlar

- İyi mekanik özellikler
- Düşük polimerizasyon büzülme oranı
- Sınırlı su absorpsiyonu/çözünürlüğü
- Düşük ısı geçirgenliği
- Yüksek monomer dönüşümü
- İyi depolama kararlılığı

3. Klinik ve Toksikolojik Gereksinimler

- Ağız koşullarına mükemmel dayanıklılık
- İyi renk kararlılığı
- Mine gibi aşınmaya dayanıklılık
- Ağız kenarlarına mükemmel adaptasyon
- Kenarlarda uzun süre kararlılık
- Yeterli ışık geçirgenliği
- Yapışma sistemiyle uygunluk
- Minimum zehirlenme riski

Dental yenilemede dişin arka bölgesindeki stres ön bölgedekinden fazladır. Hibrit kompozitlerin arka bölgelerde kullanım süresi 4 yıla yakınken amalgamlarınki 8 yıldır. Hibritler sadece çürükleri restore etmek için değil, dişlerin rengini ve biçimini değiştirerek kozmetik etkiler için de kullanılabilirler(Şekil II.17).



Şekil II.17. a) Estetik Dolgu, b) Kompozit Restorasyon Amalgam Restorasyon Farkı

Bu çalışmada, sol-jel tekniği ile elde edilen hibrit dental yenileyicilerin geliştirilmesindeki amaçlar;

- 1.Diş çeperlerine iyi adaptasyon için polimerizasyon sırasındaki büzölmeleri azaltmak,
- 2.Mekanik özellikleri geliştirmek, özellikle aşınmaya karşı direnci artırmak,
- 3.Bileşenlerin çözünürlüğünü azaltarak biyolojik uyumluluğu artırmak

Olarak özetlenebilir.

İnorganik-organik hibrit materyaller sol-jel yöntemi ile akrilat esaslı , yarıçapları 1-10 mikrometre olan organik parçacıkların 10-12nm hidrodinamik yarıçaplarla izole edilmiş inorganik partiküllerle reaksiyonundan sentezlenebilirler. Akrilat esaslı organik yapı ile inorganik partiküllerin polimerizasyonları sonucu Si-O-Si köprüleri ile çapraz bağlanma gerçekleşir, aşınma direnci artar, düz ve yüksek parlaklıkta yüzeyler elde edilir.

Bu şekilde elde edilen kompozitlerde polimerizasyon büzölme oranı önemli ölçüde düşer.

II.7.5. Sol-jel Bileşenlerine Dayalı Dental Kaplamalar

Organik-inorganik hibrit materyaller dental kaplamalar için son derece uygundur. Bu materyaller dental kaplamanın aşınma direncini ve biyolojik uyumunu artırır, fonksiyonel gruplar kaplamanın dental substrata iyi yapışmasına katkıda bulunurlar.

Kaplamalar dişin sert dokuları için kullanılır, özellikle mine ve *diş boynunun* açılması durumunda.

Kaplamaların kullanım amaçları;

- Dişin sert dokusunu aşınma, renginin bozulması, çatlama, v.b. eskime sürecine karşı korumak
- Estetik açıdan diş parlattırma
- Çürüklerin önüne geçmek

Bu çalışmada; sol-jel tekniğiyle elde edilen hibrit kaplamalar dişteki çatlakları onarmak ve boşlukları doldurmak için hazırlandı. Bu tür kaplamalar canlı dokuya uygulandıktan sonra UV ışınları yardımıyla sertleştirildi. Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış dolgu materyalleri, başka metotlarla hazırlanmış materyallerden daha bioaktiflerdir.

II.7.6. Silan Türevi Dental Kompozitlerdeki Etkileşimler

Metakrilik reçine bazlı dental kompozitlerde, destek dolgular ve polimerik matriks arasındaki yapışma çoğunlukla silan bağlayıcı ajanlar kullanılarak sağlanır.

3-metakriloksipropiltrimetoksisilan(MPTMS) bileşiği yapısındaki alkoksil silan gruplarının kendi arasında ve dolgu malzemesiyle, öte yandan organik kısımdaki metakrilat fonksiyonel grubuyla reçine arasında kovalent bağ oluşturabilen çift fonksiyonlu bir moleküldür. Silan bağlayıcı ajanların cam dolguyla(-Si-O-Si- bağı oluşumu), kendisiyle(siloksan oluşumu) ve reçine sistemiyle (Aşırı polimerizasyonuyla) olan etkileşimi reaksiyon derecesini tayin eder. Silanlama ajanları ile mineral dolgular arasında oluşan oksijen bağı(silikon-oksijen-silikon) özellikle hidrolize karşı zayıftır, çünkü bu kovalent bağ önemli iyonik karaktere sahiptir. Ayrıca, silanla polimer matriksi

arasında oluşan karbon-karbon kovalent bağı disilikon-oksijen kovalent bağına göre hidrolitik olarak daha karardır.

Reçine/dolgu sisteminde kullanılan silanlayıcı ajanın fiziksel ve kimyasal özellikleri (kimyasal yapı, moleküler büyüklük, hidrofobiklik derecesi, reaktivitesi, fonksiyonelliği), kullanılan silanlama metodu, fazlararası etkileşimin fizikokimyasal ve mekanik özelliklerini belirlemede silanın dişte mevcut farklı kimyasal yapıdaki katmanlarla uyumu, dolgu derinliğini artırmada ve/veya geliştirmede önemli parametrelerdir. Ağız çevresindeki interfaz/interface dayanıklılığı ve çiğneme esnasında polimer ve dolgu fazı arasındaki stres transfer gücü dental kompozitin sahip olması gereken önemli özelliklerdir. Dolgu/matriks yüzey kalitesini ve dayanıklılığını geliştirmek için iyi bir yaklaşım MPTMS den daha hidrofobik ve esnek(flexible) silan bağlayıcı ajanlar kullanmaktır.

II.7.7. Hibrit Malzemeleri Sertleştirme Yöntemleri

II.7.7.1. Oda Sıcaklığında Sertleştirme

Oda sıcaklığında sertleştirilen hibrit materyallere örnek olarak inorganik silisyum yapı taşı olarak kullanılan Tetraetoksisilan (TEOS)'la alkolde çözülebilen poliüretanların oluşturduğu hibrit materyaller verilebilir. Burada, poliüretan reçine-silisyum cam hibrit sol çözeltisini hazırlamak için alkolde çözülebilen poliüretan reçinesi TEOS'la karıştırılır. Hibrit filmler bu çözeltiden elde edilir. Poliüretan reçine-silisyum cam hibrit sol çözeltisi kuruduktan sonra, hidrolizle beraber yürüyen TEOS'ın kondenzasyon reaksiyonu atmosferik nemde oluşur. TEOS ve poliüretan reçinesinin hibritizasyonu, doğal ortamda kuruyan bir film verir. Bu film çok yüksek sertlik, yüksek parlaklıkta şeffaflık ve çözücü direnci verir [82].

II.7.7.2. Termal Yolla Sertleştirme

Yüksek sıcaklıkta yapılan sol-jel reaksiyonlarına örnek olarak silikon ve fosfor içeren epoksi türlerini verebiliriz. İlk aşamada, digilidil eter bisfenol A (DGEBA) ve 3-

izosiyanato propil trietoksisilandan (IPTMS) oluşan A çözeltisi önce 60°C de karıştırılarak ısıtılır ve -NCO gruplarının reaksiyona girmesi sağlanır. Sonra 4,4' -diaminofenilsülfon (sertleştirme ajanı) ilave edilir ve şeffaf bir çözelti elde edilinceye kadar karışım karıştırılır ve 80°C ısıtılarak sertleşme sağlanır. Sonuçta elde edilen modifiye edilmiş epoksi bazlı nanokompozitler yüksek sıcaklıklarda çok iyi termal kararlılık göstermişlerdir. Aynı zamanda modifiye edilmiş epoksinin çok yüksek yanma direncine sahip olduğu tespit edilmiştir [83].

II.7.7.3.Yüksek Enerjili Işıma İle Sertleştirme

3.a. Elektron Demeti (EB) ile Sertleştirme:

Elektron demeti(EB) ile sertleştirme yönteminin, özellikle fotobaşlatıcıya gerek duyulmaması nedeni ile spesifik kullanım alanları bulmaktadır. Sol-jel malzemeler elektron demetine(EB,Elektron Beam) karşı çok hassas olup çok kısa bir sürede polimerleşme ile hibrit malzemeler elde edilebilmektedir.

3. b. Ultraviyole (UV) Işınları Kullanımı İle Sertleştirme

UV-ışınları ile sertleşebilen ORMOCER kaplamaların refraktif indeks, sertlik ve yapışma gibi özelliklerinin zirkonyum gibi komplekslerin yapı içerisinde bulunmasıyla daha da arttığı tespit edilmiştir. Böylece, termal yöntemle sertleşmiş ORMOCERlerde elde edilen sertliğe ve lenslerde olan refraktif indekse yakın UV-ışınları ile sertleşebilen hibrit kaplamalar elde edilmiştir[84].

Ancak, UV ışınları ile sertleştirmede yoğun UV ışınmasının sebep olduğu sararma ve tersinmez renklilik gibi sakıncalı yönler vardır. Bu problemler, özel alüminyum komplekslerinin kullanılmasıyla çözülmüştür. Bu bileşik, lakların UV ışınları ile sertleşme yöntemine etki etmeksizin UV absorplayıcı olarak görev yaptığı gibi kaplamada da önemli bir ölçüde sertleşmeyi de sağlar. Sonuçta, hibrit formülasyonu içersine Ti, Zr, Al gibi alkoksitlerin ana komponentler yanında katılması hibrit özelliklerin geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadır [84].

UV ışınlarını kullanarak reaktif komponentlerle yapılan sol-jel reaksiyonuyla elde edilen kaplamalar, düşük maliyete, çok hızlı sertleşmeye, düşük viskoziteye ve uzun raf ömrüne sahiptir. Bu yöntemle, süper yapışkanlığa, sertliğe ve mükemmel mekanik, kimyasal özelliğe sahip çevreye karşı uyumlu kaplama malzemeleri elde edilmiştir.

II.7.8. Hibrit Malzemelerin Avantajları

Hibrit malzemelerin başlıca avantajları;

1. Cam ve metal gibi birçok yüzeye iyi yapışabilmesi,
2. Klasik kaplama metodlarının kolaylıkla uygulanabilmesi,
3. Sertleşmenin düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$),
4. Toksik olmaması,
5. Düşük kapasitelerde bile ekonomik olması,
6. İlave dekoratif etkilerin mümkün olması (sınırsız renklendirme, kısmi renklendirme),
7. Nemli ortama dayanıklı olmaları,
8. Yüksek elektriksel dirençleri,
9. Homojen ve şeffaf olmaları,
10. İstenilen özelliklerin ilave bileşenlerle kolayca sağlanabilmesi,
11. Yüksek aşınma ve yırtılma direncine sahip olmaları,
12. Pigment, boyar ve dolgu maddelerinin ilave edilebilmesi,
13. Tozlanmama, antistatik ve antireflektif gibi özelliklere sahip olmaları sayılabilir [85].

II.7.9. Hibrit Malzemelerin Uygulama Alanları

Sol jel yöntemi, kaplamalar, partiküller ve fiberler gibi çeşitli ürünlerin oluşturulmasında kullanılan çok yönlü bir yöntemdir. Bununla beraber saf inorganik sol jel kompozisyonlarının olması durumunda, inorganik ağ yapının birleşimi boyunca meydana gelen yüksek büzölmeye bağlı olarak hacimli malzemelerin oluşumu sınırlıdır. ORMOCER'ler oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Özellikle son 15 yıl içerisinde fonksiyonel kaplama malzemesi (film inceliği $1-10\text{ }\mu\text{m}$) olarak başarılı gelişme göstermiştir [86,87]. Optik polimerler için şeffaf ve sert kaplamalar, kristal camların bulaşık makinelerinde çizilmelerine karşı dayanıklı fonksiyonel ve dekoratif kaplamalar ile polimer folyolar için yüksek bariyer özelliklerde şeffaf kaplamalar çarpıcı endüstriyel uygulamalarına örnek oluşturur [88,89]. ORMOCER'lerle ilgili bir başka

başarılı gelişme ise diş hekimliği alanında olmuştur. Özel olarak tasarlanmış çok fonksiyonel gruplu akrillenmiş silanlar uluslararası büyük pazarlara sahiptir [77,90,91]. Burada ORMOCER'lerin ışıkla sertleşme süresince düşük büzülme göstermeleri, mükemmel mekanik aşınma dayanımları ve biyo-uygunlukları nedeniyle inorganik dolgu malzemeleri ile birlikte diş dolgularının hazırlanmasında uygulama bulmuşlardır. Çok fonksiyonel gruplu akrillenmiş silan kompozisyonlarından oluşan gözenekli fiberlerin ilginç geçirgenlik özelliklerine sahip oldukları ve membran olarak kullanılabileceği gösterilmiştir [92].

ORMOCER'ler endüstride mikrooptik ve mikroelektronik alanlarında geniş bir uygulama alanına sahiptir [94]. Mükemmel optik geçirgenlikleri (yakın infrared dahil), iyi termal kararlılık ve mekanik üstünlük göstermeleri nedeniyle optik dalga yönlendiriciler olarak da uygulama alanı bulmuşlardır[83]. Yapısında iyonik iletken fonksiyonel gruplar içeren ORMOCER'lerin ince- polimer film ve / veya yakıt pillerinde kullanılabileceği gösterilmiştir [95,96].

Hibrit malzemelerin kullanım alanları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Paketleme endüstrisinde koku ve gazlar için bariyer tabakası,
- Cam yüzeyine dekoratif amaçlı olarak renkli kaplamalar,
- Otomotiv sektöründe,
- İnşaat sektöründe cam üzerine yapılan kaplamalar,
- Katı iyon iletkenleri(Lityum bataryalar, süper kapasitörler ve elektronik camlar),
- Mikrosistem teknolojilerinde dielektrikler ve izole sistemler,
- Cam, metal gibi birçok yüzeye koruyucu kaplama malzemesi olarak,
- UV ışınları ile sertleşebilen yapıştırıcılar,
- Antireflektif kaplamalar,
- Sensör teknolojisinde,
- Optik mikrosistem uygulamalarında,
- Hidrofobik, hidrofilik ve oleofobik kaplamalar,
- Diş dolgusu ve ilaçlarında,
- Korozyon önleyici kaplamalarda,
- Kontak lenslerde,

- Membranlarda,
- Elyaf yapımında,
- Yanma geciktirici malzemelerin yapımında.

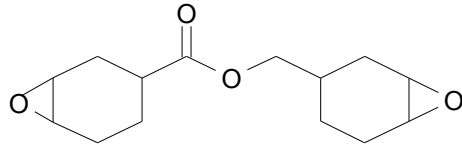
Hibrit malzemelerin yapışma testi (Tape Adhesion), kaplamanın bulunduğu yüzey üzerine birbirini dik açıyla kesen eşit aralıklı paralel çizgilerin çizilip ardından çizilen yerlere yapışkan bir bant yapıştırılarak, bantın çekilmesi şeklinde yapılır ve yapışma özelliği yüzeyden kopan film sayısı ile belirlenir[97-100].

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

III.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

CYRACURE UVR-6107 Sikloalifatik Epoksit

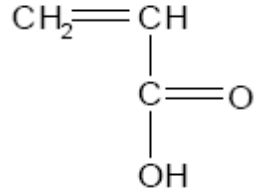


Dow Türkiye den temin edilen, CYRACURE UVR-6107 siklo alifatik epoksit kullanıldı. Epoksi içeriği deneysel olarak tayin edildi. Bulunan sonuçlar teorik değerlere çok yakın olduğundan reçine herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Epoksi grup içeriği:131-140 EEW

Epoksi içeriği: 7,63 mol/kg reçine

Akrilik Asit

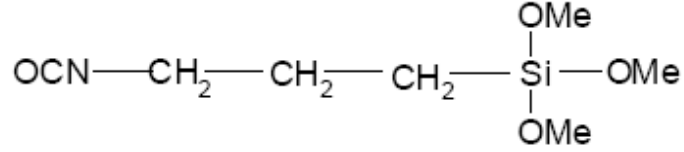


Henkel firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı:72,06g/mol

Yoğunluk:1,051g/ml

(3-izosiyanato propil) Trimetoksi Silan (IPTMS) (%99)



Wacker firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı:205 g/mol

Kaynama noktası: 210 °C

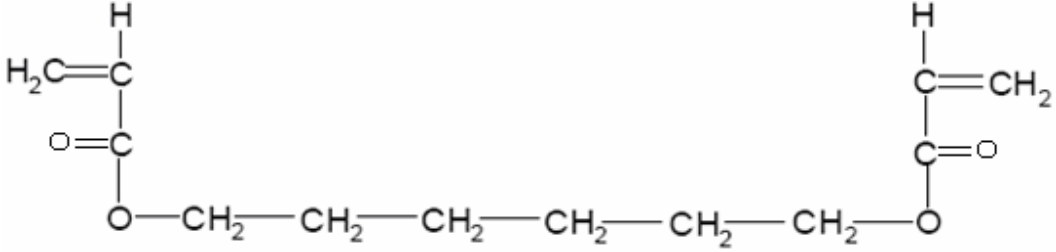
Dibutylkalaydilat (DBTDL, T12 Katalizör)

Henkel firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 632 g/mol

Kaynama noktası: 22–24 °C

Hekzan Diol Di akrilat (HDDA)

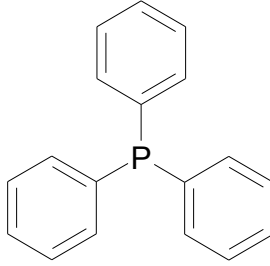


AGI Corporation firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 226 g/mol

Viskozite (25°C): 5 ~ 10 cps

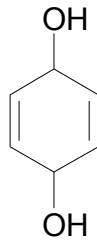
Trifenilfosfin(Ph₃P)



Fluka Chemikadan temin edildi. Herhangibir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 277,42

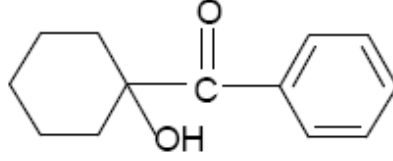
Hidrokinon(HQ)



Merck firmasından temin edildi. Herhangibir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 116,16 g/mol

Irgacure 184 (1-Hidroksi sikloheksil fenil keton)

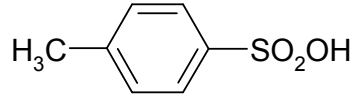


Ciba Speciality Chemicals firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan radikal fotobaşlatıcı olarak kullanıldı.

Molekül ağırlığı:204 g/mol

Erime noktası: 45–49 °C

Para Toluen Sülfonik Asit

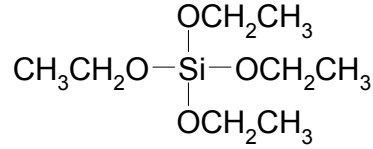


Fluka firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı:190,22g/mol

Safılık:%98

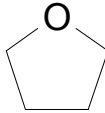
Tetraetoksiortosilisyumt(TEOS)



Fluka firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı:208g/mol

Tetrahidrofuran(THF)



Fluka firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı:72,11g/mol

Safılık:%99

Yoğunluk: 0,88g/ml

Potasyum klorür(KCl)

MERCK firmasından temin edildi. Herhangibir işlem yapılmadan kullanıldı.
Mol Ağırlığı: 74,5 g/mol

Sodyum hidrojen karbonat(NaHCO₃)

MERCK firmasından temin edildi. Herhangibir işlem yapılmadan kullanıldı.
Molekül Ağırlığı: 84,01 g/mol

Sodyum hidrojen fosfat monohidrat(NaH₂PO₄.H₂O)

MERCK firmasından temin edildi. Herhangibir işlem yapılmadan kullanıldı.
Molekül Ağırlığı: 137,99 g/mol

Potasyum Tiyosiyanat(KNCS)

MERCK firmasından temin edildi. Herhangibir işlem yapılmadan kullanıldı.
Molekül Ağırlığı: 97,18 g/mol

Laktik Asit

Saf Kimya Sanayiinden temin edildi. Herhangibir işlem yapılmadan kullanıldı.
Safılık: %80

Moleküler Kurutucular (Moleküler Sieve)

Merck firmasından temin edildi. Kullanılmadan önce 180 °C sıcaklıktaki etüvde 2 saat süre ile rejenere edildi. Etüvün kapağı açılmadan 1 saat soğumaya bırakıldı. Soğuyan moleküler kurutucular azot gazını kurutmak amacı ile kolon dolgu maddesi olarak kullanıldı.

Tanecik büyüklüğü: 4 Å

Kullanılan Çözücüler

Deneysel çalışmalar sırasında metanol, aseton, etanol gibi çözücüler hiçbir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Soğuk Akrilat

Testler için hazırlanan formülasyonlarla kaplanacak diş kesitleri soğuk akrilat içinde sabitlendi.

III.2. KULLANILAN CİHAZLAR VE MATERYALLER

FT-IR Spektrofotometresi

Shimadzu 8300 marka FT-IR spektrofotometre cihazı kullanıldı.

Real Time FT-IR Cihazı

Macam marka UVL5201/8/1000 model cihaz kullanıldı.

UV Lambası

Osram marka yüksek basınçlı 300Watt gücünde Ultraviole civa lambası.

Işıklı Dolgu Cihazı

Hilux Ledmax marka 1600 mw/cm ışık yoğunluklu ve 350-950 mm ışın gücünde cihaz kullanıldı.

Termal Gravimetrik Analiz Cihazı (TGA)

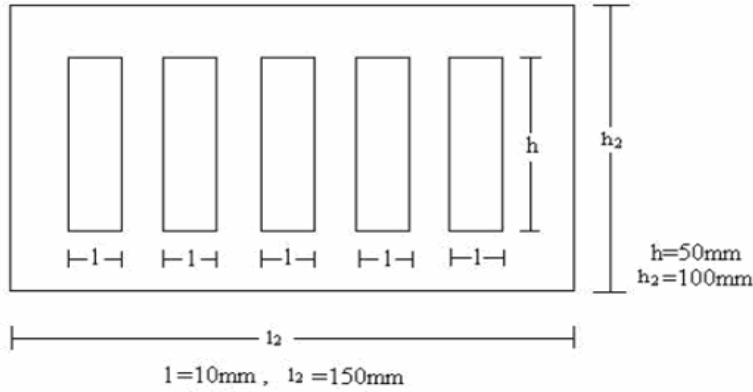
Farklı kompozisyonlarda hazırlanmış hibrit kaplama malzemelerinin termooksidatif kararlılığını belirlemek amacıyla, NETZSCH STA 449C markalı TGA cihazı kullanılmıştır. Analizler Sabancı Üniversitesi Doğa ve Mühendislik Bilimleri Fakültesinde yapıldı.

Scanning Electron Microscopy Cihazı (SEM)

Farklı kompozisyonlarda hazırlanmış hibrit kaplama malzemelerinin yüzey morfolojisini analiz etmek amacıyla, LEO Supra VP35 FE-SEM markalı cihaz kullanılmıştır. Analizler Sabancı Üniversitesi Doğa ve Mühendislik Bilimleri Fakültesinde yapıldı.

Cam Kalıp

Serbest film hazırlamak için Şekil III.1.' de gösterilen cam kalıp, 100 mm × 150 mm × 4 mm ebatlarında ki bir cam üzerinde 50 mm × 10 mm × 1 mm boyutlarında havuzlar olacak şekilde dizayn edilmiş ve havuzlar HF ile cam aşındırma tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Havuzların yüzeyi çeşitli aşındırma teknikleri kullanılarak pürüzsüz hale getirilmiştir.



Şekil III.1. Serbest Film Hazırlamak İçin Kullanılan Cam Kalıp

Germe-Şekil Değişirme Testlerinde Kullanılan Tensilon Cihazı

Polimerik filmlerin germe-gerilme mukavemetlerini ve % uzama değerlerini ölçmek amacıyla Zwick Z010 markalı Universal Tensile Tester tensilon cihazı kullanıldı. Çekme hızı 5 mm/dak olarak ayarlandı.

Sertlik Ölçüm Kalemleri

Diş yüzeyine uygulanan filmlerin sertliklerini ölçmek amacıyla ASTM D 3363 standardına göre HB, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H, 7H sertlikteki kalemler kullanıldı.

Dişler

Yapılan çalışmada elde edilen malzemelerin amaca uygunluğunu tesbit etmek amacıyla diş hekimlerinden arka küçük azı dişleri temin edilerek bunların boyuna kesitleri kullanılmıştır.

Teflon Halkalar

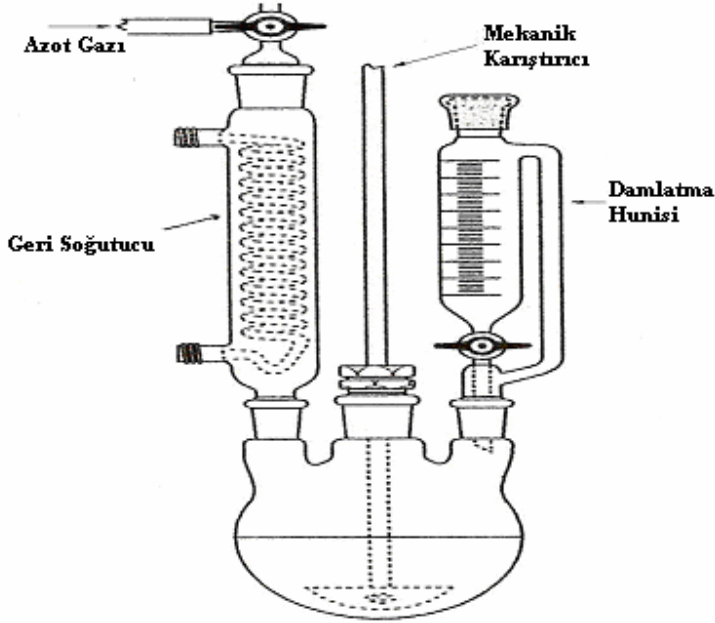
Hazırlanan formülasyonların diş yüzeyine uygulanabilmesi için 3cm çapında teflon halkaların içinde soğuk akrilata gömülmüş dişler sabitleştirildi.

III.3. DENEYSEL YÖNTEMLER

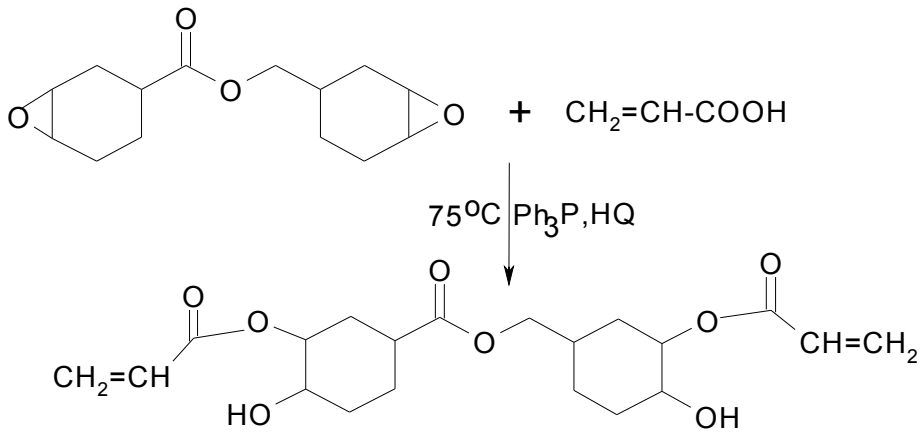
III.3.1. EPOKSİ AKRİLAT SENTEZİ

Magnetik karıştırıcılı ısıtıcının üzerine yağ banyosu yerleştirildi ve bunun içine 250 ml lik üç boyunlu balon oturtuldu. Balonun boyunlarına damlatma hunisi, karıştırıcı şaftı, mekanik karıştırıcı ve geri soğutucu takılıp reaksiyon ortamına geri soğutucunun üstünden inert azot gazı bağlantısı yapıldı. Sıcaklık kontrolü için yağ banyosunun içine termometre yerleştirildi(Şekil III.2). Balonun içerisine 20.0 gram CYRACURE UVR-6107, 0,2 gram Ph_3P (kataliz) ve 0,02 gram HQ(inhibitör) yüklendi. 32°C de 300 rpmde mekanik karıştırıcı çalıştırılarak kimyasalların homojen olarak karışması sağlandı. 30 dk sonra reaksiyon sıcaklığı 55°C ye ulaşıncaya ortama 9,6 ml Akrilik asit damlatma hunisinden damla damla ilave edildi. 30 dk sonra sıcaklık 65°C ye ulaştığında Akrilik asit ilavesi tamamlandı. Reaksiyonun yürüyüşü t=0'da ve 15 dakikalık aralıklarla FT-IR ile izlendi. Akrilik asit ilavesi tamamlandıktan sonra reaksiyona sıcaklık 70°C-80°C arasında tutularak 5 saat daha devam edildi. 5. saat sonunda reaksiyon, FT-IR spektrumunda beklenen piklerin gözlenmesi ve istenen asit değerine ulaşıncaya Şekil III.3. de mekanizması verilen reaksiyon sonlandırıldı . Elde edilen ürünün viskozitesinin başlangıçtakine göre fazla olduğu gözlemlendi. Balon yağ banyosundan çıkarılarak soğumaya bırakıldı, daha sonra viskoziteyi ayarlamak için balondaki reaktiflerin toplam kütesinin %20 si oranında bir reaktif çözücü olan hekzan diol di akrilat(HDDA) balon içerisine ilave edilerek mekanik karıştırma ile homojen çözelti hazırlandı. Bu yöntemle hazırlanan ürün gün ışığından meydana gelebilecek istenmeyen fotopolimerizasyonun önüne geçmek için koyu renkli cam şişede

buzdolabında muhafaza edildi. Bu yöntemle aynı miktarlarda 4 adet aynı tür epoksi akrilat sentezlenip belirtildiği şekilde muhafaza edildi.



Şekil III.2.Reaksiyon düzeneği



Şekil III.3. Siklo alifatik epoksi monomerinin akrilik asitle tepkimesi

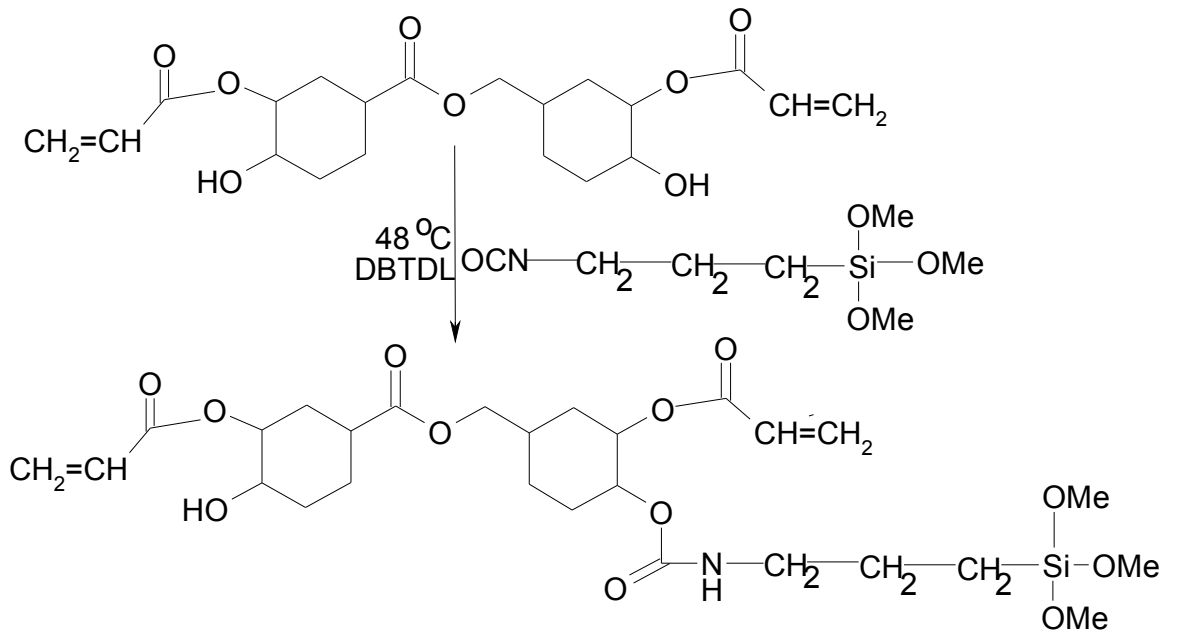
III.3.2.ÜRETAN MODİFİYE EPOKSİ AKRİLAT SENTEZLERİ

Deneysel çalışmanın bu kısmında III.3.1 de sentezlenen epoksi akrilatların –OH grupları, silan coupling ajanı olan 3-izosiyanato propil trimetoksi silanın(IPTMS) izosiyanat grupları ile %5, %10 ,%16 ve %20 olmak üzere 4 farklı oranda modifiye edildi.

Bu amaçla 250 ml lik üç boyunlu balonun boyunlarına damlatma hunisi,karıştırıcı shaftı, mekanik karıştırıcı ve geri soğutucu takılıp reaksiyon ortamına geri soğutucunun ucundan inert azot gazı bağlantısı yapıldı(Şekil III.2.). Reaksiyon ortamındaki olası nem gidermek için düzeneğe flash yapıldı zira ortamdaki eser miktardaki nem IPTMS'nin ucundaki isosiyanat grubuyla tepkimeye girerek istenmeyen reaksiyon ürünlerini oluşturur.

%5 oranında üretan modifiye epoksiakrilat elde etmek için; balon içerisine daha önceden sentezlenen ve HDDA ile %20 oranında seyreltilen epoksi akrilat reçinesinden içerisindeki –OH grubu mol sayısı $1,49 \cdot 10^{-1}$ olacak şekilde 36,67 gram ve T-12 katalizinden 0,2 gram yüklendi. Malzemeler mekanik karıştırıcı ile homojen bir karışım oluşana dek 28°C de 10 dakika karıştırıldı. Daha sonra damlatma hunisinden epoksi akrilat reçinesinin hidroksil gruplarını teorik olarak molce %5 oranında üretanla modifiye etmek için $7,45 \cdot 10^{-3}$ mol NCO grubu içeren 1,52 gram IPTMS damla damla reaksiyon balonuna damlatıldı. IPTMS ilavesi devam ederken sıcaklık 48°C ye çıkarıldı ve –NCO gruplarının reaksiyonu her 15 dakikada bir FT-IR spektrumu ile takip edildi. IPTMS ilavesinden 3 saat sonra FT-IR spektrumunda $2270\text{-}2275\text{cm}^{-1}$ aralığında gözlenen –NCO pikinin kaybolması ile reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan ürünün viskozitesi akrillenmiş reçineye oranla daha düşük olduğu gözlemlendi. Elde edilen ürün, UV ışınlarından dolayı istenmeyen fotopolimerizasyonun önüne geçmek için koyu renkli cam şişeye konularak alüminyum folyo ile sarıldı ve kurutulmuş moleküler elek bulunan bir poşet içinde buzdolabında $+4^{\circ}\text{C}$ de muhafaza edildi.

Aynı prosedürle damlatma hunisinden %10 ürethan modifiye akrilik oligomer sentezlemek için $1,49 \cdot 10^{-2}$ mol $-NCO$ grubu içeren 3,04 gram IPTMS, %16 ürethan modifiye akrilik oligomer sentezlemek için $2,38 \cdot 10^{-2}$ mol $-NCO$ grubu içeren 4,89 gram IPTMS ve %20 ürethan modifiye akrilik sentezlemek için $2,98 \cdot 10^{-2}$ mol $-NCO$ grubu içeren 6,08 gram IPTMS ilave edildi. Sentezlerin genel tepkimesi Şekil III.4.'de gösterilmiştir.



Şekil III.4. Akrillenmiş Oligomerin IPTMS ile Modifiye Edilmesi

III.3.3. EPOKSİ TAYİN YÖNTEMİ

III.3.3.1. Kullanılan Çözeltiler

- *0,1 N HClO₄ çözeltisi:* 250 ml buzlu (glasiyel) asetik asit ve 9,69 ml % 65'lik perklorik asit 1 l'lik balon jøjeye alınarak karıştırıldı.50 ml asetik anhidrit ilave edildikten sonra çözelti buzlu asetik asit ile 1 l'ye tamamlandı.

- *Et3N+Br- çözeltisi*: 25 g Et3N+Br- 100 ml glasiyel asetik asit içerisinde çözüldü.

III.3.3.2. Yöntem

250 ml' lik bir erlen içerisinde 0,50 g civarında numune hassas tartılarak alındı. Üzerine 10–15 ml CH₂Cl₂ eklenecek şekilde numunenin çözünmesi sağlandı. Bu çözelti üzerine 10 ml Et₃N+Br çözeltisi ve çok çok az miktarda kristal viyole indikatörü ilave edildi. Oluşan mavi renkli çözelti 0,1 N HClO₄ çözeltisiyle mavi renk yeşil renge dönüşene dek titre edildi. Titrasyonda 36,85 ml HClO₄ çözeltisi harcandı. Aynı işlemler numune kullanılmadan tekrar edildi. Aşağıdaki eşitliklerden yararlanılarak istenen değerler hesaplandı.

$$E = 4,3 \times V \times N / W \quad (\% \text{Ağırlıkça epoksi içeriği})$$

$$W_{EE} = 43 \times 100 / E \quad (\text{Epoksi ekivalent})$$

$$O = 16 / 43 \times E \quad (\% \text{Oksijen})$$

Sonuçlar;

$$E = 4,3 \times 36,85 \times 0,1 / 0,5 = 31,69 (\% \text{Ağırlıkça epoksi içeriği})$$

$$W_{EE} = 43 \times 100 / 31,69 = 135,69 (\text{Epoksi ekivalent})$$

$$O = 16 / 43 \times 31,69 = 11,79 \quad (\% \text{Oksijen})$$

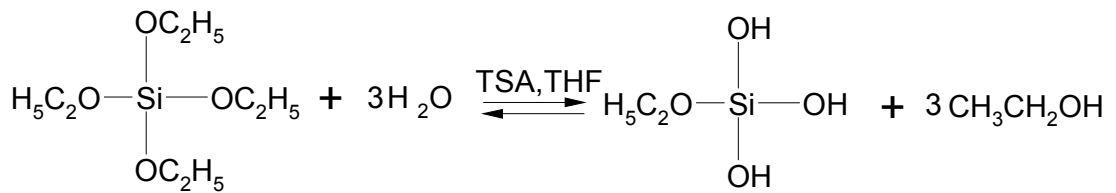
olarak bulundu.

III.3.4. Sol-jel Karışımının Hazırlanması

25 ml lik dibi yuvarlak bir balona; 5 gram(0,024 mol) TEOS, bunun -OC₂H₅ gruplarının 3 molünü hidroliz edebilmek için TEOS un mol sayısının 3 katına (0,072

mol) karşılık gelen miktar olan 1,296 gram H₂O ve ağırlıkça TEOS un %2 si kadar(0,1gram) p-toluen sülfonik asit yüklendi. Daha sonra karışıma 5 ml (4,45 gram) THF ilave edilip karışım bir magnetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında karıştırılmaya başlandı. Hidroliz reaksiyonuna 1 saat boyunca oda sıcaklığında devam edildi. Bu şekilde hazırlanan hidroliz olmuş TEOS (sol) cam bir şişede alüminyum folyo ile sarılıp buzdolabında muhafaza edildi.

TEOS un hidrolizi esnasında kondenzasyon da gerçekleşebilir. Ancak asidik şartlarda hidroliz kondenzasyondan daha hızlı gerçekleşir(Şekil III.5.).



Şekil III.5. TEOS un Hidroliz Reaksiyonu

Asidik şartlarda hidroliz hidronyum iyonunun alkoksi gruplarındaki oksijenlere saldırmasıyla gerçekleşir.

Sol-jel yönteminin uygulanmasında iki aşamalı prosedür izlendi. Buna göre birinci aşamada önce III.3.1 ve III.3.2. de anlatılan şekilde organik faz , sikloalifatik epoksit reçine (CYRACURE UVR-6107) nin akrilik asit ile akrillenmesini takiben IPTMS ile çeşitli oranlarda modifiye edilerek elde edildi.

İnorganik faz, TEOS un THF çözücüsü içinde oda koşullarında su ve katalizör olarak TSA ile hidroliziyle elde edildi.

İkinci aşamada ise, organik faz ve inorganik faz reaksiyona sokularak(kondenzasyon) hibrit yapı elde edilebilir. Bu çalışmada organik/inorganik hibrit ağı farklı oranlarda üretilen modifiye olmuş organik faz örneklerine değişik oranlarda TEOS içeren inorganik fazların karıştırılmasıyla elde edildi.

Bu iki aşamalı prosedür ile inorganik fazın jelleşmeden kontrollü olarak organik faza bağlanması sağlandı.

III.3.5 UV Işınlarıyla Sertleşebilen Serbest Filmlerin Hazırlanması

Sentezlenen 4 farklı üretan modifiye epoksi akrilat oligomer örneklerin her birinden 5 gramlık miktarlar 10 ml lik beherlere kondu, sonra beherlerin her birine hidroliz edilmiş TEOS'un değişik oranları ve fotobaşlatıcı (Irgacure184) ilave edilip bir cam bagele maddelerin iyice karışması sağlanarak 16 farklı kompozisyon hazırlandı(Tablo III.1.). Karıştırmaya bağlı oluşan hava kabarcıklarını gidermek için formülasyonlar alüminyum folyo ile sarılıp ısıtma işlemi yapılmadan vakum etüvünde 1 saat vakumlandı.

16 değişik kompozisyon %5, %10, %16, %20 oranında IPTMS ile modifiye edilen epoksi akrilat oligomer örneklerinin her birine yapılarındaki IPTMS nin molce %10, %20, %30 ve %40 oranında TEOS içeren hidroliz edilmiş TEOS un uygun oranlarda karıştırılmasıyla elde edildi. Bu kompozisyonların kodları Tablo III.1. de ve kompozisyonlardaki bileşenlerin miktarlar Tablo III.2. de verilmiştir.

Tablo III.1. Hibrit Sol-jel Kompozisyonlarının Kodları

ÖRNEK	% IPTMS	% TEOS
A1	5	10
A2	5	20
A3	5	30
A4	5	40
Y1	10	10
Y2	10	20
Y3	10	30
Y4	10	40
Ş1	16	10
Ş2	16	20
Ş3	16	30
Ş4	16	40
E1	20	10
E2	20	20
E3	20	30
E4	20	40

Tablo III.2. Kompozisyonların Bileşenlerinin Miktarları

ÖRNEK	Üretan modifiye reçine(g)	Hidroliz edilmiş TEOS(g)	Fotobaşlatıcı(g)
A1	5	0,044	0,15
A2	5	0,088	0,15
A3	5	0,013	0,15
A4	5	0,017	0,15
Y1	5	0,084	0,15
Y2	5	0,168	0,15
Y3	5	0,252	0,15
Y4	5	0,355	0,15
Ş1	5	0,191	0,15
Ş2	5	0,381	0,15
Ş3	5	0,572	0,15
Ş4	5	0,763	0,15
E1	5	0,156	0,15
E2	5	0,312	0,15
E3	5	0,468	0,15
E4	5	0,624	0,15

Hazırlanan kompozisyonlardan serbest film elde etmek amacıyla 1er gramlık örnekler alınarak asetonla temizlenmiş cam kalıbın iki hücreğine döküldü, kompozisyonların üzeri 0,1mm kalınlığında saydam cama yapışmayan Teflon® film her iki hücredeki kompozisyonun üzerine homojen dağılımı sağlayacak şekilde örtüldü ve teflon filmin üstüne cam plaka yerleştirilerek reçine UV lambasından 15 cm uzaklıkta 1 dakika süre ile sertleştirildi. Bu şekilde elde edilen filmlerin TGA, çekme kopma(germe-gerilme), su absorpsiyon, jel içeriği, SEM ve Si-NMR analizleri yapıldı.

III.4. UV IŞINLARI İLE SERTLEŞTİRİLMİŞ SERBEST HİBRİT FİMLERE UYGULANAN TESTLER

III.4.1. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Farklı formülasyonlarda hazırlanmış serbest hibrit filmlerin termo-oksidatif kararlılıklarını ölçmek amacıyla, Perkin Elmer markalı TGA cihazı kullanılmıştır. Atmosfer koşullarında 10°C/dak ısıtma hızıyla, 27°K'den 1000°K' ye kadar ısıtılarak çekilmiştir. Bu analizler Sabancı Üniversitesi Doğa Bilimleri ve Mühendislik Fakültesinde yapılmıştır. Farklı kompozisyonlardan hazırlanmış serbest filmlerin termogravimetrik analiz sonuçları Şekil IV.4-8' de görülmektedir. Termogramlardan elde edilen sonuçlar Tablo IV.1.' de verilmiştir.

III.4.2.Germe Şekil Değişirme Testleri

Gerilme-şekil değişirme (Stress-Strain) ölçümü en çok kullanılan mekanik testlerden biri olup, hazırlanmış kaplamanın mekanik direnci ve uzama karakteristikleri hakkında bilgi vermektedir. Bu test, boyutları kesin olarak bilinen serbest film örneklerine uygulanmaktadır [102].

Uygulanan germe gerilimi (tensile stress) belirli bir alana dik olarak uygulanan germe kuvveti (tensile force) olup aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (\text{III.1})$$

Burada;

σ = Germe gerilimini (tensile Stres),

F = Germe kuvvetini,

A_0 = Orijinal alanı gösterir.

Germe kuvveti, örnek kopana kadar arttırıldığında, gerilme-şekil değiştirmenin en yüksek olduğu değer, kopma dayanıklılığını (ultimate tensile strenght = nihai mukavemet) verir.

$$\sigma = \frac{F_1}{A_1} \quad (\text{III.2})$$

Burada;

σ = Kopma dayanıklılığını,

F = Kopma anındaki kuvveti,

A_0 = Kopma anındaki kesit alanını, gösterir.

Germe sırasında numunenin kesitindeki değişmelerin belirlenmesi güç olduğundan genellikle başlangıçtaki kesit alanı kullanılarak kopma dayanıklılığı hesaplanır.

Germe ile şekil değiştirme (stress, strain) ise, örnekte kuvvetin uygulanma yönünde L_0 ' dan L_1 ' e kadar bir uzama olduğu zaman aşağıdaki bağıntıdan bulunmaktadır.

$$\varepsilon_1 = \frac{(L_1 - L_0)}{L_0} \quad (\text{III.3})$$

Kopmadaki uzama (ultimate elongation), yukarıdaki bağıntıda L_1 yerine, örneğin koptuğu andaki uzunluğu (L) konularak hesaplanmakta olup genellikle, % olarak ifade edilmektedir.

Germe-şekil değiştirme (stress-strain) bilgileri verilirken uygulanan gerilimin hızının belirtilmesi gerekir. Çünkü filmin uzaması gerilme hızı ile ters, dayanıklılığı ise doğru orantılıdır.

Hooke kuralına göre, ideal esnek katılarda şekil değiştirme (strain) gerilme ile doğru orantılı olup bu sabit orana "Young Modülü" denir [103].

Polimerik malzemelerde, Young modülü, gerilme-şekil değiştirme eğrisinin doğrusal kısmının eğimi olarak alınır ve aşağıdaki bağıntı ile ifade edilir [104].

$$\text{Young modülü} = \sigma_L / \epsilon_L \quad (\text{III.4.})$$

Burada;

σ = L noktasındaki gerilmeyi,

ϵ = L noktasındaki uzamayı,

gösterir.

Polimerlerin mekanik özellikleri, yükün uygulama hızı, sıcaklık, şekil değiştirme miktarı (strain), gibi test koşullarına bağlıdır. Bu nedenle mekanik özelliklere göre; camsı katı, viskoz sıvı gibi sınıflandırmak kolay değildir.

Bu çalışmada Bölüm III.3.4' de anlatıldığı gibi hazırlanan serbest filmlerden hazırlanan test örneklerinin kalınlıkları, dört değişik noktadan mikrometre ile ölçülerek ortalaması alındı. Filmler uçlarından tensilon cihazının çeneleri arasına tutturuldu, iki çene arasındaki uzaklık hassas bir şekilde ayarlandı. Çenelerin birbirlerinden ayrılma hızı, 5 mm/dak olarak ayarlandı. Çekme testine kopma anına kadar devam edildi.

Mekanik testler her bir örnek için 3 kez tekrarlandı. Tensilon cihazında gerilme-şekil değiştirme deneyleri ASTM metoduna göre ve oda sıcaklığında yapıldı. Uzamaya karşılık gelen çekme kuvveti değerleri kullanılarak % kopma uzaması ve nihai kuvvet değerleri bulundu.

III.4.3. Su Absorpsiyon Testleri

Her bir formulayondan hazırlanan serbest filmlerin belirli miktarları ayrı ayrı destile su içerisinde bekletildi. Filmlerin kütleleri birer gün arayla rutin olarak tartıldı. Kütleler sabitlendiğinde ilk kütleyle göre artış hesaplanıp malzemenin ne kadar su emdiği bulundu.

III.4.4. Soxhlet Ekstraksiyonu

Hazırlanan malzemelerin jel içeriğini tayin etmek için kullanılan bu yöntemde ağ yapısına girmemiş polimerik yapı ve serbest haldeki monomerler uygun bir çözücü ile ekstrakte edilir. Belirli süre sonundaki kütle kaybı ekstrakte olabilenlerin miktarını verir. Bu tartımlardan yararlanarak malzemenin jel yüzdesi hesaplanır

Hazırlanan hibritlerin serbest filmlerin ilk tartımı alınıp aseton ile 6 saat ekstrakte edilirdi. Ekstrakte edilen filmler vakum etüvünde kurutuldu ve kütleleri hassas terazi ile tartıldı. Ekstraksiyon sonrasında filmlerin kütlelerinde polimerleşmeyen maddelerin aseton fazına geçmesinden kaynaklanan bir azalma gözlemlendi. Örnekler için hesaplanan kütle kaybı değerleri, serbest film içindeki polimerleşmemiş ve çözünebilir maddeleri temsil eden sol kısımlarına(asetonda çözünen kısım), kurutulmuş serbest film örneği içindeki polimerleşmiş maddeleri temsil eden jel kısımlarına aittir. Her bir serbest film örneğinin kurutulduktan sonraki kütlelerinin ekstraksiyon öncesindeki kütlelerine bölümü ile jel yüzdeleri hesaplandı.

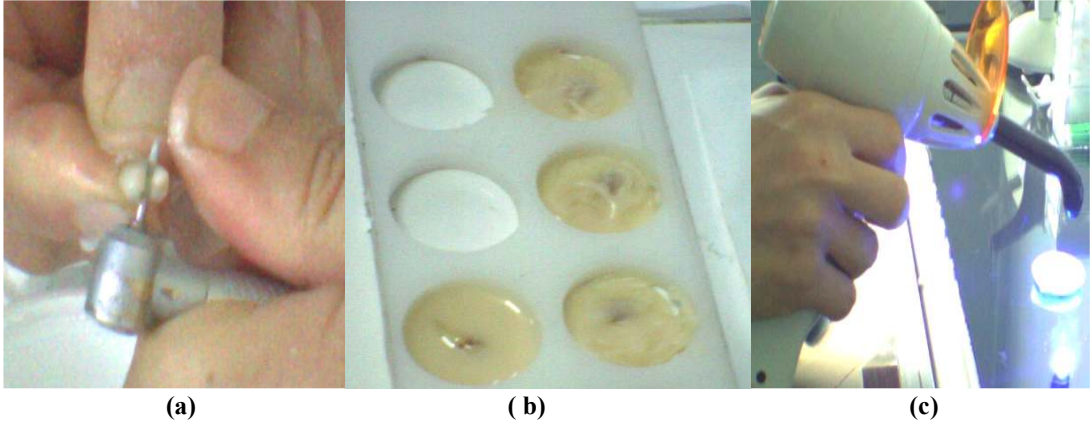
III.4.5. SEM(Scanning Electron Microscopy) Analizleri

Farklı kompozisyonlarda hazırlanmış hibrit kaplama malzemelerinin yüzey morfolojisini analiz etmek amacıyla A1 ve E1 formülasyonlarından seçilen serbest filmlerin kırık yüzey ve yüzeyden elektron mikroskopuyla fotoğrafları çekildi ve inorganik kısmın organik kısım içinde dağılımı incelendi.

III.4.6. ²⁹Si Nükleer Manyetik Rezonans(NMR) Spektrumu

Önceden hazırlanmış A2 ve Y2 formülasyonlarının serbest filmlerinden seçilen örneklerdeki kondenzasyon derecesinin yani -Si-O-Si- bağlarının oluşumunun kontrolü için ²⁹Si-NMR'ları çekilmiştir. ²⁹Si-NMR sonucu elde edilen grafiklerdeki piklerden yararlanarak Si atomlarının polimerik ağ içerisindeki durumu bulunabilir.

III.5. Diş YÜZEYİNİN KAPLANMASI



Şekil III.6. a) Dişin Kesilmesi b) Teflon Kalıp İçinde Soğuk Akrilatla Sabitlenen Dişler c) Diş Yüzeyine Uygulanan Kaplamamın Sertleştirilmesi

Hazırlanan dental kompozitler elmas frezle boyuna kesilip teflon kalıp içinde soğuk akrilat ile sabitlenen arka küçük azı dişleri üzerine 30µ luk aplikatörle uygulanarak UV ışınları ile sertleştirildi (Şekil III.6.).

III.6. UV IŞINLARI İLE SERTLEŞTİRİLMİŞ HİBRİT FİLMLE KAPLANMIŞ YÜZEYE UYGULANAN TESTLER

Kaplanmış dişlere,

- Parlaklık testi
- Yapışma testi
- Kalem sertliği testi ve
- Tükürük testi

uygulanmıştır.

III.6.1. Parlaklık Testi

BYK-Gardner Micro-Triglass meter(E-4430) ile kaplamaların parlaklığı 20°C, 60°C ve 80°C açılarla ölçülür. Silisyum oranına göre parlaklık değişimi incelenir.

III.6.2. Yapışma Testi(Tape Adhesion)

ASTM D 3359 standardına göre dış yüzeyine uygulanmış kaplamanın üzerine birbirini dik açıyla kesen eşit aralıklı paralel çizgiler çizilip ardından çizilen yerlere yapışkan bir bant yapıştırıldı. Bantın çekilmesi sonucu kalkan kaplamanın oranına göre yapışma özelliği belirlendi.

III.6.3. Kalem Sertliği Testi

Kalem sertliği testi kaplamanın bulunduğu yüzey üzerine ASTM D 3363 standardına göre HB, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H, 7H sertlikteki kalemlerle yapıldı. Kaplamayı çizen kaleme göre kaplamanın dayanıklılığı belirlendi.

III.6.4. Tükürük Testi

Kaplama malzemesi uygulanmış dişlerin ilk tartımları alınıp suni tükürük formülasyonunu içine atıldı, birer gün arayla bu dişlerin ıslak ve kuru tartımları alındı ve kaplamanın ağız ortamındaki dayanıklılığı, çözünürlüğü yorumlandı.

BÖLÜM IV

SONUÇLAR

IV.1. EPOKSİ AKRİLAT VE ÜRETAN MODİFİYE EPOKSİ AKRİLAT OLİGOMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

IV.1.1. FT-IR Spektrumu

Epoksi akrilat oligomer sentezi, Bölüm III.1 de; üretan modifiye epoksi akrilat oligomeri ise Bölüm III.2' de anlatılan yöntemlere göre Şekil III.3. 'de gösterilen sistemde yapıldı. Akrilik asitin reaksiyonu ile epoksi oligomerin oksiran halkasının açılmasıyla oluşan -OH grupları, (3-izosiyanato propil) trimetoksisilan (IPTMS) nın -NCO gruplarıyla reaksiyona girmektedir. Reaksiyon yürüyüşü ve üretan modifiye epoksi akrilat oligomerlerin (A, Y, Ş, E) sentezlendiği FT-IR spektrumu ile kanıtlanmıştır. Reaksiyon şematik olarak da verilmiştir.

Formulasyonlar için Şekil IV.1. ve Şekil IV.2. de genel olarak gösterilen FT - IR spektrumlarından;

1. İzosiyanat (-NCO) grubunun 2275 cm^{-1} 'de verdiği asimetric gerilme titreşim bandının tamamen kaybolduğu;

2. Üretanlar için karakteristik olan -NH gerilme titreşim bandının 3300 cm^{-1} de olduğu, $1725-1730 \text{ cm}^{-1}$ de ise akrillenmiş epoksi oligomere ait karbonil -CO-NH- grubunun gerilme titreşim bandının varolduğu;

3. -NH deformasyon ve C-N gerilme titreşim bandı (amid II bandı)'nın kombinasyonu olan -C-NH- grubu bandının $1500-1510 \text{ cm}^{-1}$ de olduğu,

4. 3420 cm^{-1} civarında halka açılması ile oluşan sekonder -OH gruplarının titreşim bandının oluştuğu,

5. 1615 cm^{-1} ve 1638 cm^{-1} civarında akrilat gruplarından gelen C=C çift bağ titreşim bandının oluştuğu gözlenmektedir. Buna göre izosiyanat reaksiyonunun tamamlandığı ve üretan modifiye epoksi akrilat oligomerlerin oluştuğu söylenebilir.

Elde edilen bu oligomerlere TEOS ilavesi sonucu,

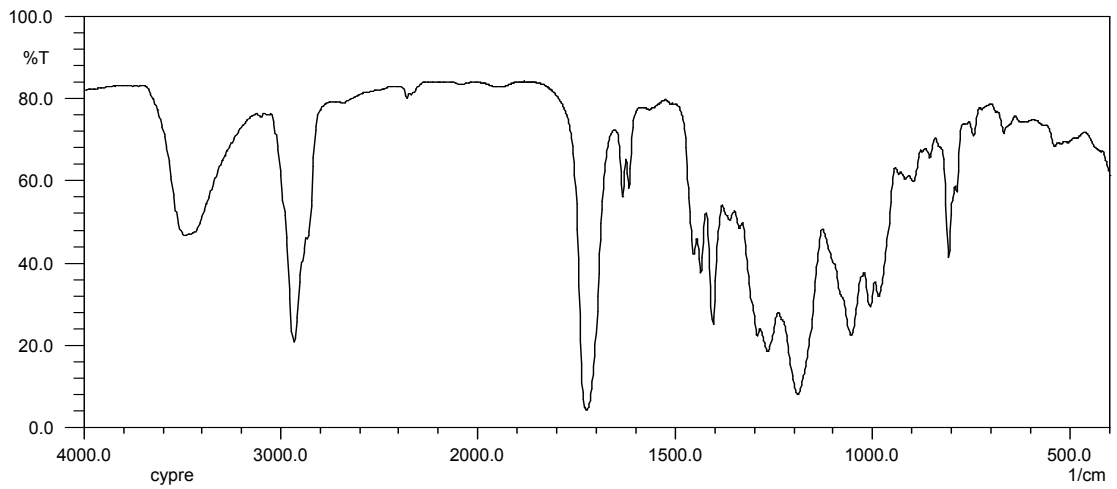
- 1100 cm^{-1} civarında görülen pik poli üretan zincir ile silisyum arasındaki -Si-O-Si- oluşumunun karakteristik pikidir.
- $3000-3800 \text{ cm}^{-1}$ de Si-OH grubunun -OH piki görülür.
- 3690 cm^{-1} yakınlarında Si-OH gruplarının -OH ının serbest veya hidrojen bağı yapmamış bandı yoktur.
- IPTMS nin Si-O-CH₃ asimetric ve simetric gerilme bantları 1088 cm^{-1} ve 817 cm^{-1} dedir.
- 1700 cm^{-1} de beklenen C=O bandı (C=O-----HO-Si) hidrojen bağından dolayı 1720 cm^{-1} e kayar, ve Si-O-Si simetric gerilim bandı 696 cm^{-1} civarındadır.

IV.1.1.1. Gerçek Zamanlı FT-IR (Real Time Infrared) Spektrumu

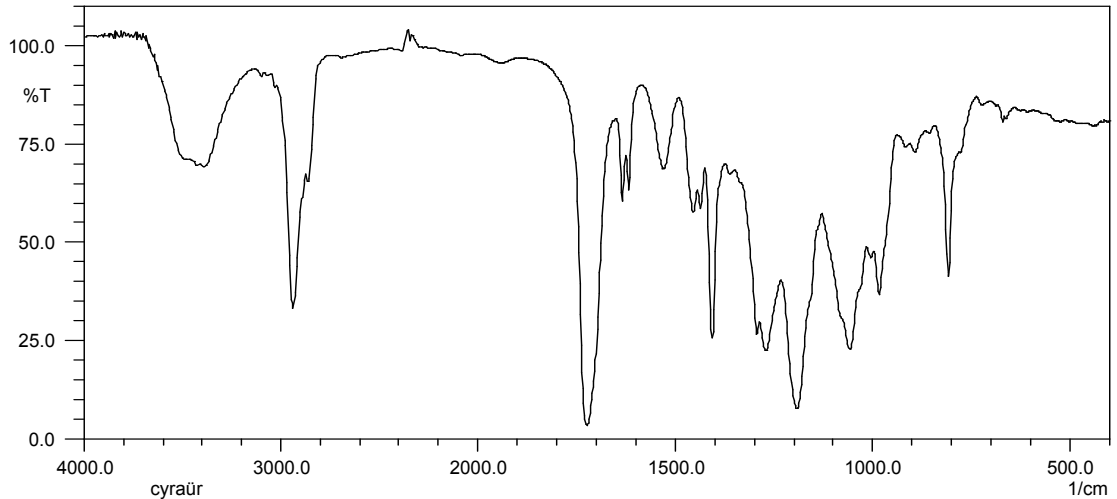
Sentezlenen oligomerlere hidroliz edilen TEOS un uygun miktarlarının ilavesiyle(sol-jel) elde edilen on altı farklı formulasyona sahip hibrit yapıların her birinin gerçekzamanlı FT- IR(Real Time Infrared) spektrumları 0-240 sn aralıklarında alındı. Bu spektrumlarda akrilik gruplarından gelen C=C bağlarının 1615 cm^{-1} deki pik şiddetinin

zamanla azaldığı gözlemlendi. Hazırlanan formülasyonların yapısındaki akrilat gruplarından gelen C=C bağlarının %dönüşümleri Tablo IV.1. de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

TEOS un suyla reaksiyonu boyunca, karıştırma sürecinde suda azalma meydana gelir, bu da gösterir ki başlangıçta alkoksil grupları hidroliz olup silanol gruplarına dönüşür. Sol organik faza karıştırıldıktan sonra silanollerin polikondenzasyon reaksiyonları boyunca ortamdaki su miktarı önemli oranda artmaya başlar.



Şekil IV.1. Akrillenmiş Siklo Alifatik Epoksi (CYRACURE UVR-6107) nin IR Spektrumu



Şekil IV.2. %20 Üretan Modifiye Siklo Alifatik epoksi Akrilatın IR Spektrumu(E)

Tablo IV.1. Hibrit malzemelerin C=C Bağlarının Real Time FT-IR Spektrumlarına Göre Zamana Bağlı % Dönüşümleri

t (sn)	A1	A2	A3	A4	Y1	Y2	Y3	Y4	Ş1	Ş2	Ş3	Ş4	E1	E2	E3	E4
0																
1	33,4	31,6	27,3	60,8	25,6	33,3	42,6	35,6	34,2	35,6	19,2	25,7	20,5	17,7	26,5	19,4
2	38,1	37,6	31,6	60,8	26,8	41,4	46,7	40,6	37,2	40,6	22,4	30,7	22,0	19,4	29,0	21,8
3	40,6	38,5	32,8	61,6	28,0	43,1	47,4	41,3	37,7	41,3	22,4	33,4	22,3	20,3	30,5	22,3
4	41,3	41,5	35,6	61,8	29,9	45,1	49,6	43,8	38,2	43,8	24,1	36,1	24,4	21,1	31,5	23,7
5	43,0	41,9	36,8	62,4	31,1	45,5	50,0	44,4	39,7	44,4	24,9	36,4	25,3	22,0	32,0	24,2
7	43,6	43,6	37,5	63,2	31,1	46,1	50,4	45,0	40,2	45,0	26,5	37,1	25,3	25,0	32,0	27,0
10	44,6	43,6	37,5	63,2	38,4	47,5	51,8	45,6	40,7	45,6	26,9	38,9	25,9	25,4	33,5	27,5
15	45,2	44,0	38,3	64,0	39,0	48,5	53,3	46,9	41,2	46,9	27,3	40,1	25,9	26,3	34,0	29,4
20	45,8	44,9	38,7	64,0	39,0	50,8	53,7	47,5	42,7	47,5	27,8	43,1	26,5	26,7	35,0	29,4
40	47,8	46,2	39,5	64,8	40,9	55,6	55,5	50,0	42,7	50,0	27,8	49,3	30,1	27,2	35,0	29,9
70	47,7	46,6	39,9	64,8	41,5	55,6	57,0	50,6	43,7	50,6	28,6	49,5	32,8	27,6	36,0	30,3
100	49,0	47,0	41,5	64,8	42,7	55,9	57,4	51,3	44,2	51,3	29,0	50,0	33,4	29,3	36,0	32,7
130	49,2	47,0	41,5	65,6	43,3	55,9	57,4	53,1	45,7	53,1	29,4	50,2	34,0	29,7	37,5	33,2
170	49,8	47,0	42,7	65,6	50,0	57,9	58,2	55,0	46,2	54,3	30,2	53,5	34,3	31,5	37,5	33,6
210	50,0	47,4	43,1	65,6	54,3	58,2	59,9	55,0	47,7	54,9	30,2	54,0	34,6	31,9	38,5	35,5
240	50,0	47,4	43,5	65,6	64,0	59,6	59,9	58,7	48,4	55,0	30,2	55,7	34,6	32,8	38,5	36,0

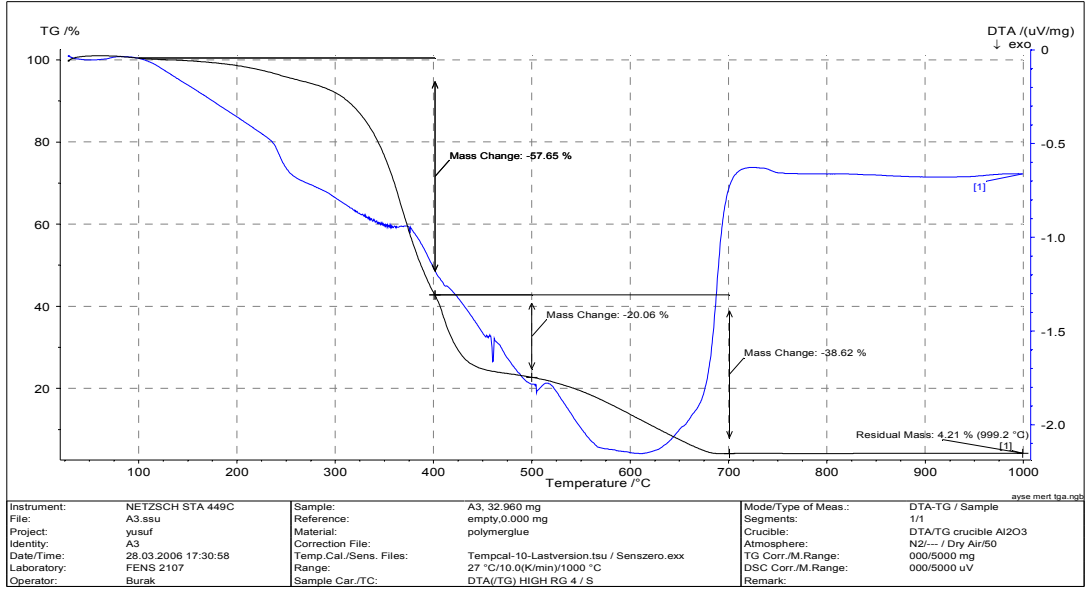
IV.1.2. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Farklı formülasyonlarda hazırlanmış serbest hibrit filmlerin termo-oksidatif kararlılıklarını ölçmek amacıyla, NETZSCH STA 449C markalı TGA cihazı kullanılmıştır.

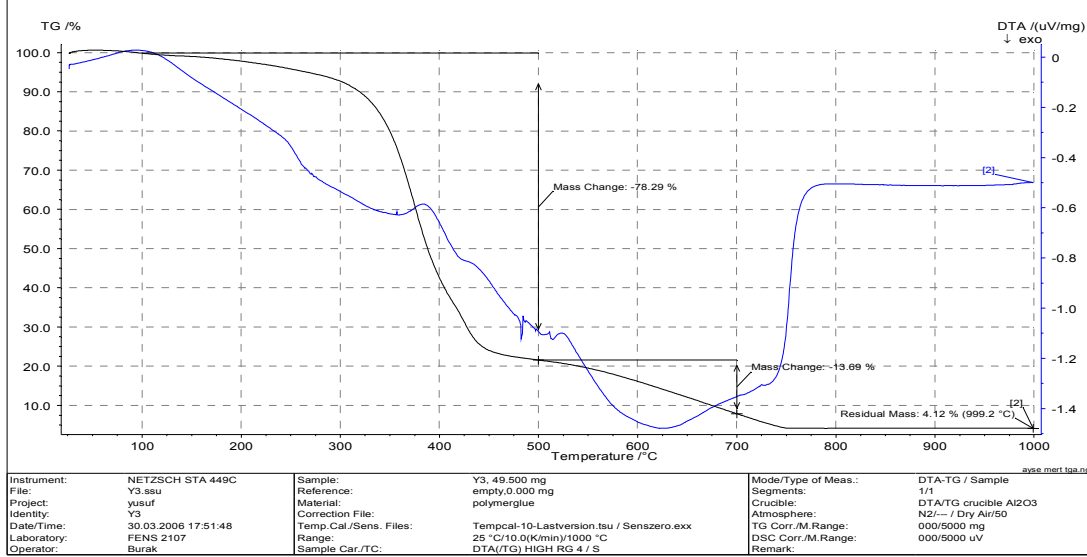
Azot atmosferi altında, 10°C/dak ısıtma hızıyla, 27°K'den 1000°K' ye kadar ısıtılarak çekilmiştir. Bu ölçümler Sabancı Üniversitesi Doğa Bilimleri ve Mühendislik Fakültesinde yapılmıştır. Analiz sonuçları Tablo IV.2' de ve Şekil IV.3.-Şekil IV.7. ' de görülmektedir.

Tablo IV.2. Hibrit malzemelerin TGA sonuçları

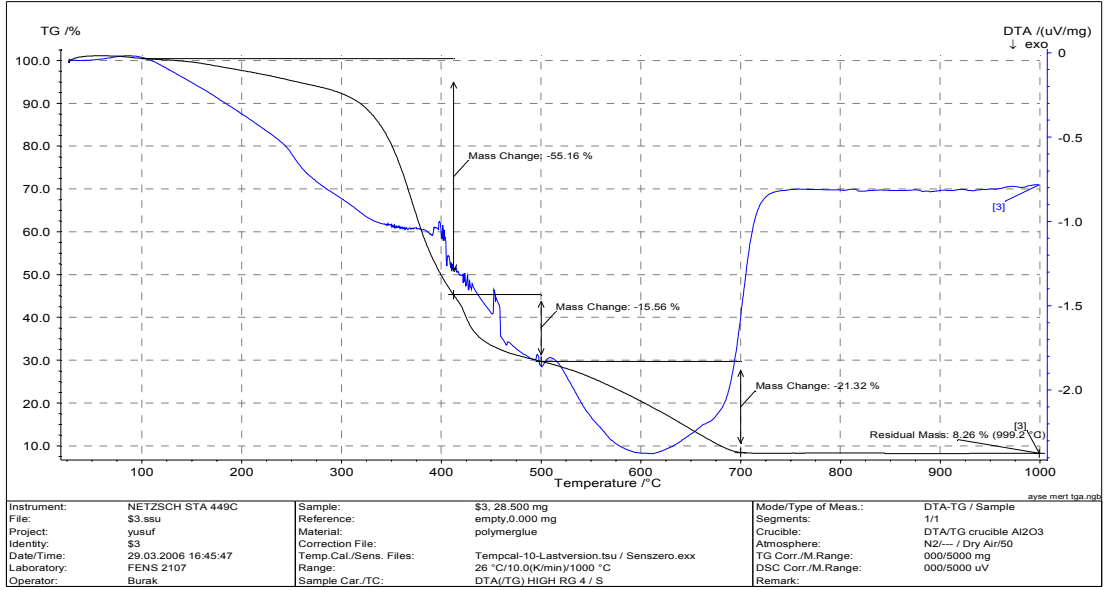
ÖRNEK	% IPTMS	% TEOS	% 10 Kütle Kaybı (°C)	% 50 Kütle Kaybı (°C)	% 70 Kütle Kaybı (°C)	Maksimum Kütle Kaybı (°C)	Son Kütle Kaybı (°C)	Kül (char) Miktarı
A3	5	30	210	525	730	405	675	4,20
Y3	10	30	215	525	730	500	735	4,10
Ş3	16	30	225	530	730	420	690	8,25
E3	20	30	225	530	730	510	716	7,00



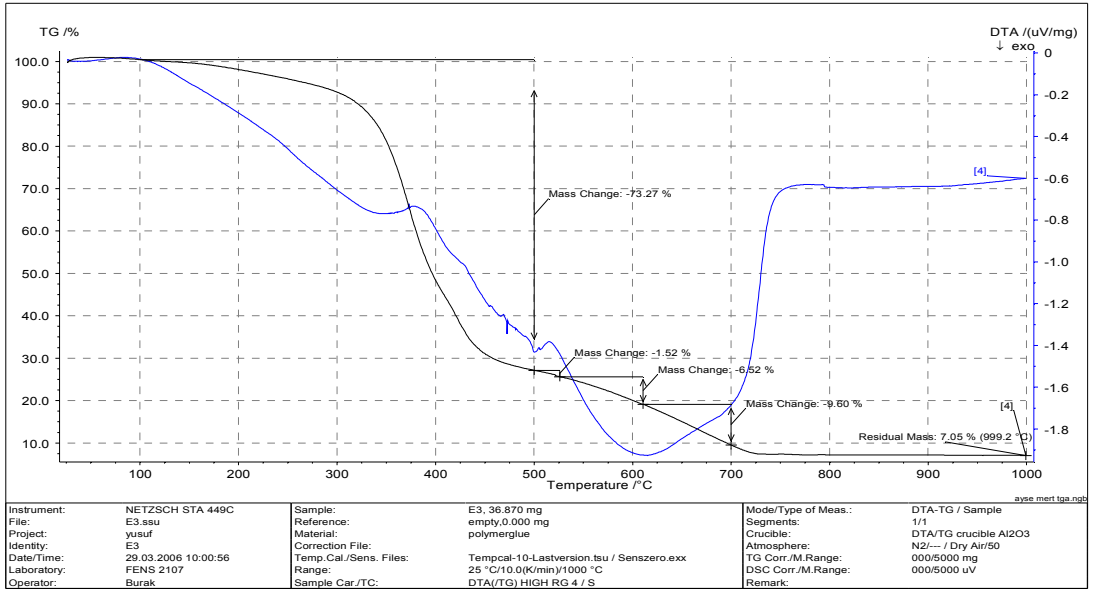
Şekil IV.3. A3 Formülasyonunun TGA Sonuçları



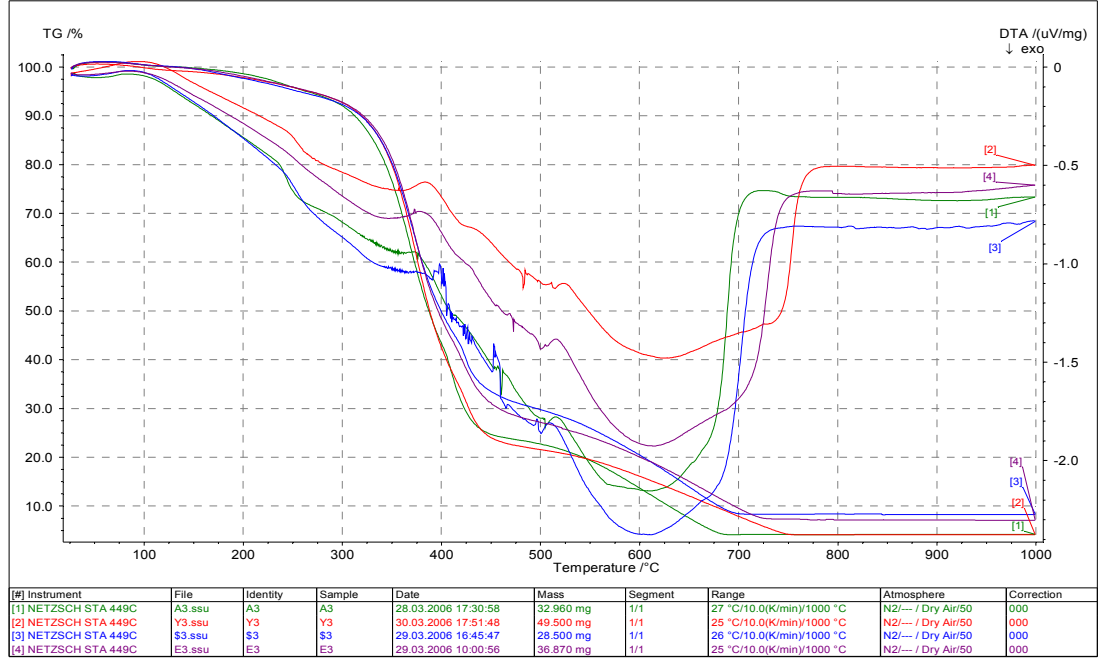
Şekil IV.4. Y3 Formülasyonunun TGA Sonuçları



Şekil IV.5. S3 Formülasyonunun TGA Sonuçları



Şekil IV.6. E3 Formülasyonunun TGA Sonuçları



Şekil IV.7. A3, Y3, S3 ve E3 Formülasyonlarının Karşılaştırmalı TGA Sonuçları

IV.1.3. Germe Şekil Değişirme Testleri

Bölüm III.3.5’ de hazırlanışı anlatılan serbest filmlerden hazırlanan test örneklerinin kalınlıkları, dört değişik noktadan mikrometre ile ölçülerek ortalaması alındı. Filmler uçlarından tensilon cihazının çeneleri arasına tutturuldu, iki çene arasındaki uzaklık hassas bir şekilde ayarlandı. Çenelerin birbirlerinden ayrılma hızı, 5 mm/dak olarak ayarlandı. Çekme testine kopma anına kadar devam edildi.

Mekanik testler her bir örnek için 3 kez tekrarlandı. Tensilon cihazında gerilme-şekil değiştirme deneyleri ASTM metoduna göre ve oda sıcaklığında yapıldı. Uzunlamasına karşılık gelen çekme kuvveti değerleri kullanılarak % kopma uzaması ve nihai kuvvet değerleri bulundu. Bu çalışmada elde edilen hibrit malzemelere ait germe-gerilme değerleri Tablo IV.3’ de verilmiştir.

TabloIV.3. Hibrit Malzemelere Ait Germe-Gerilme Değerleri

ÖRNEK	% IPTMS	% TEOS	Kopma Anındaki Mukavemet (σ) Mpa	Kopma Uzaması (ϵ) %	Young Modülü
A1	5	10	30,8	1,58	3736,06
A2	5	20	36,9	1,56	3796,58
A3	5	30	50,1	1,48	4057,85
A4	5	40	65,34	1,38	4115,48
Y1	10	10	39,7	1,64	3149,76
Y2	10	20	66,2	1,57	3662,12
Y3	10	30	69,7	1,41	3715,55
Y4	10	40	70,4	1,99	4152,81
Ş1	16	10	41,3	1,44	2393,53
Ş2	16	20	42,6	1,36	2463,37
Ş3	16	30	41,9	1,86	3034,29
Ş4	16	40	44,0	2,16	3408,59
E1	20	10	35,1	2,46	2357,13
E2	20	20	42,9	1,79	2791,95
E3	20	30	47,1	1,73	2834,08
E4	20	40	54,5	1,6	3185,37

Tablo IV.3. de verilen sonuçlardan görüldüğü gibi, aynı oranda IPTMS içeren örneklerde %TEOS(sol-gel) içeriğinin artması ile kopma anındaki mukavemet ve Young Modülü artarken % uzama değerlerinde azalma olmaktadır.

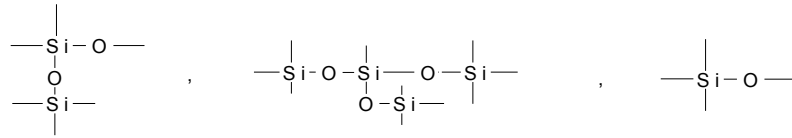
Öte yandan, hibrit yapılarıdaki IPTMS ve TEOS modifikasyon oranı arttıkça malzemenin tokluğu yani sağlamlığı dolayısı ile de kopma mukavemeti artmakta ve % uzama miktarları düşmektedir. IPTMS ile %10 modifiye edilmiş malzemede kopma mukavemetinin 60-70 Mpa gibi değerlere çıkması kuvvetli bir yapıya ulaşıldığını gösterir.

Hibrit yapılarıdaki silisyum içeriği arttıkça, Young Modülleri, kırılma ve sıkışma gücü hızla artmıştır.

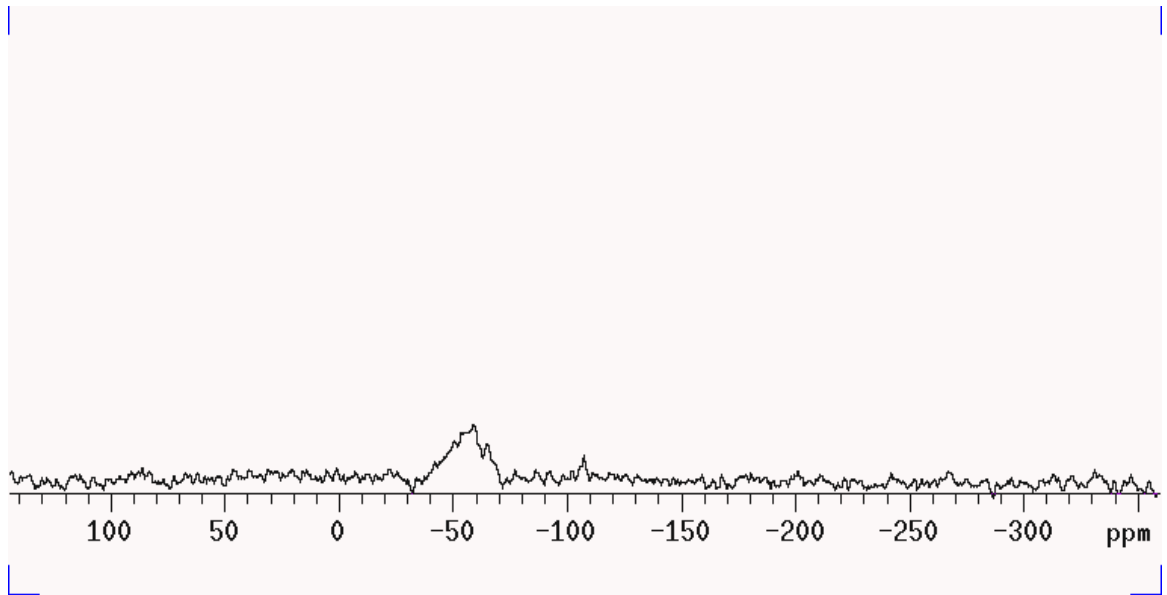
IV.1.4. ²⁹Si Nükleer Manyetik Rezonans(NMR) Spektrumu

Önceden hazırlanmış A2 ve Y2 formülasyonlarının serbest filmlerinden seçilen örneklerdeki kondenzasyon derecesini yani -Si-O-Si- bağlarının kontrolü için ²⁹Si-NMR'ları çekilmiştir. ²⁹Si-NMR sonucu elde edilen grafiklerdeki piklerden yararlanarak Si atomlarının polimerik ağ içerisindeki durumu bulunabilir. Buna göre -42ppm'deki pik Si atomlarını hiç subsite olmadığını, -50ppm'de mono subsite, -60ppm'de di subsite ve -67ppm'de tri subsite olduğunu gösterir. Nanokompozitlerde Tri subsite olma durumu sık rastlanan bir durum değildir. Mono ve di subsite olma durumu sıkça görülen bir durumdur. Bu çalışmada elde edilen sol-gel oranları aynı fakat üretilen oranları farklı olan A2 ve Y2 örneklerinin ²⁹Si NMR'ları Şekil IV.8. ve Şekil IV.9. da verilmiştir.

Şekil IV.8.'de ²⁹Si-NMR verilerine göre -50 ppm'de T2, -67 ppm'de T3 ve -110 ppm civarında Q3 pikleri görülmektedir. Buna göre inorganik-organik hibrit ağda,

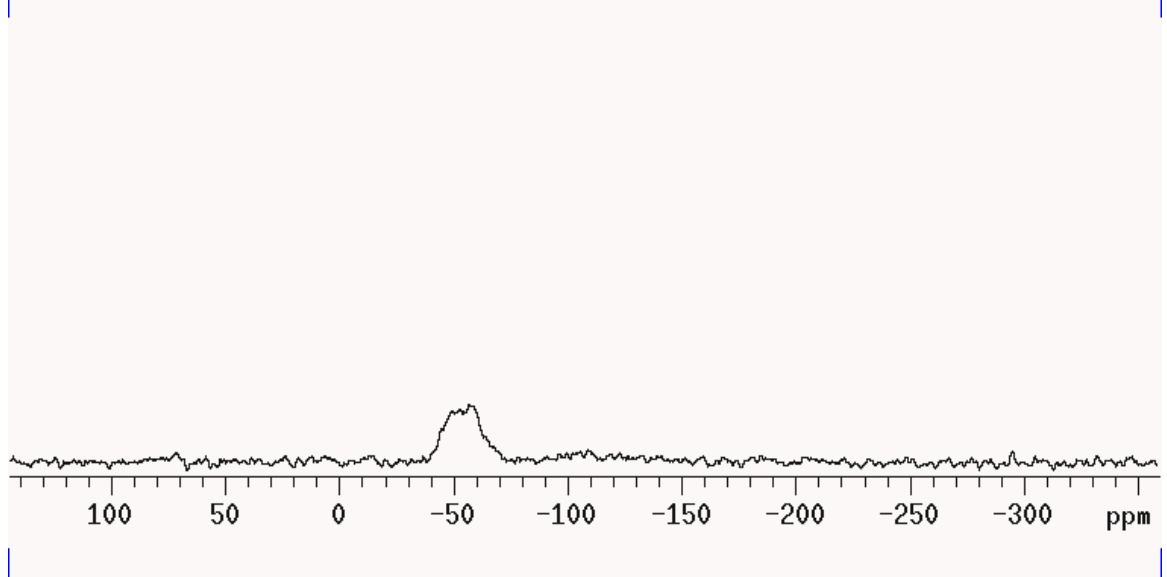


yapıları mevcuttur.



Şekil IV.8. A2 için ²⁹Si-NMR Spektrumu

Şekil IV.9.'da ^{29}Si -NMR verilerine göre -50 ppm'de T2, -61 ppm'de T3 pikleri görülmektedir.



Şekil IV.9.Y2 için ^{29}Si -NMR Spektrumu

IV.1.5. Soxhlet Ekstraksiyon Yöntemi - Jel Miktarı(%) Tayini

Soxhlet ekstraksiyonu ile elde edilen hibrit örneklerinde jel oranları tayin edildi. Bu amaçla, hazırlanan hibritlerin serbest filmlerin ilk tartımı alınıp aseton ile 6 saat ekstrakte edildi. Ekstrakte edilen filmler vakum etüvünde kurutuldu ve kütleleri hassas terazi ile tartıldı. Ekstraksiyon sonrasında filmlerin kütlelerinde polimerleşmeyen maddelerin aseton fazına geçmesinden kaynaklanan bir azalma gözlemlendi. Örnekler için hesaplanan kütle kaybı değerleri, serbest film içindeki polimerleşmemiş ve çözünebilir maddeleri temsil eden sol kısımlarına(asetonda çözünen kısım), kurutulmuş serbest film örneği içindeki polimerleşmiş maddeleri temsil eden jel kısımlarına aittir. Her bir serbest film örneğinin kurutulduktan sonraki kütlelerinin ekstraksiyon öncesindeki kütlelerine bölümü ile yüzde jelleşme(polimerleşme) değerleri hesaplandı. Hesaplanan % jel miktarları Toblo.IV.4.de gösterilmiştir.

Tablo IV.4. Asetonla Soxhlet Ekstraksiyonu Sonucu Serbest Filmlerdeki Jelleşme Oranları

ÖRNEK	% IPTEOS	% TEOS	İlk Kütle(g)	Kalan Kütle(g)	% Jel Oranı
A1	5	10	0,068	0,065	95
A2	5	20	0,0249	0,0242	97
A3	5	30	0,0655	0,064	98
A4	5	40	0,0466	0,0459	98
Y1	10	10	0,0354	0,034	96
Y2	10	20	0,043	0,0388	96
Y3	10	30	0,033	0,0321	97
Y4	10	40	0,108	0,105	97
Ş1	16	10	0,1069	0,1024	96
Ş2	16	20	0,1704	0,1637	96
Ş3	16	30	0,0723	0,0701	97
Ş4	16	40	0,1853	0,1795	97
E1	20	10	0,068	0,0659	97
E2	20	20	0,0885	0,086	97
E3	20	30	0,0387	0,0382	97
E4	20	40	0,1075	0,1046	97

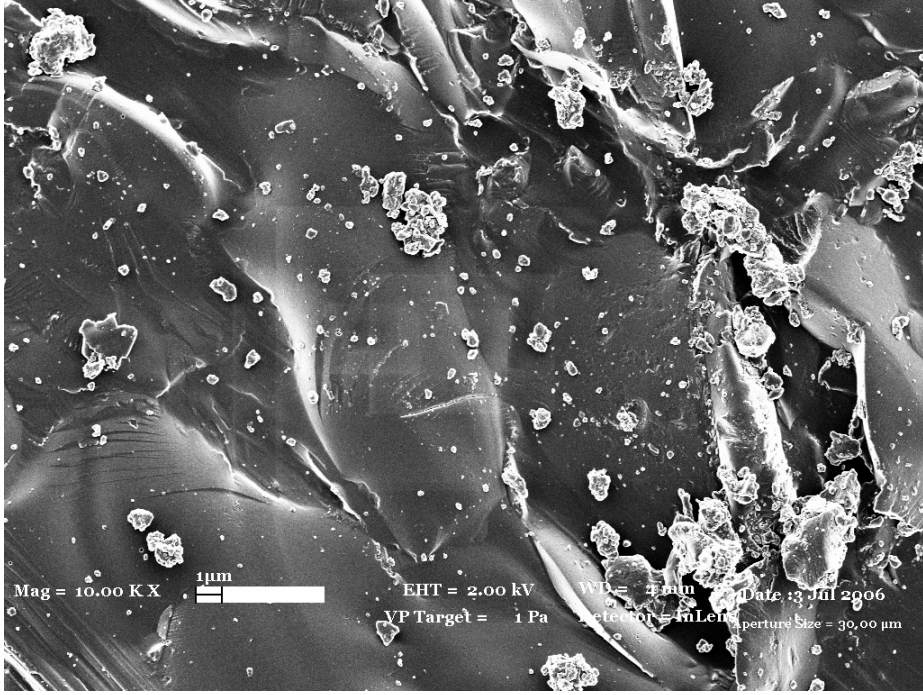
Tablodaki değerler incelendiğinde formülasyonlarda kullanılan bileşenlerin tamamına yakın bir kısmının(%97) jelleştiği (polimerleşme) saptanmıştır, bu da dış kaplamasında biyolojik ve toksikolojik açıdan oldukça önemlidir.

IV.1.6. SEM(Scanning Electron Microscopy) Fotoğrafları

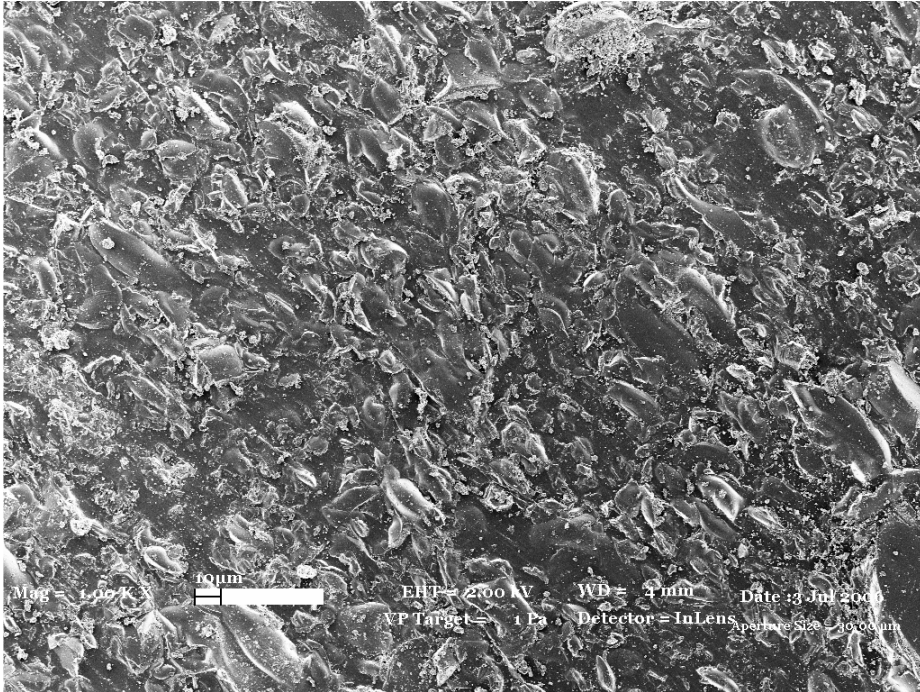
Hazırlanan hibrit malzemelerin A1 ve E1 formülasyonlarının yüzey morfolojilerinin analizi için yüzeyden çekilen SEM fotoğrafları Şekil IV.10-Şekil IV.13 de verilmiştir.

Bu fotoğraflar, A1 formülasyonundaki SiO₂ oranı %1,3 ve E1 formülasyonundaki SiO₂ oranı %4,9 olduğu göz önünde bulundurularak incelendiğinde hibrit polimer matriksinin yapısındaki inorganik kısım arttıkça inorganik partiküllerin daha yoğun ve homojen olarak organik kısımlar arasında silisyum ağı oluşturarak dağılmaktadır.

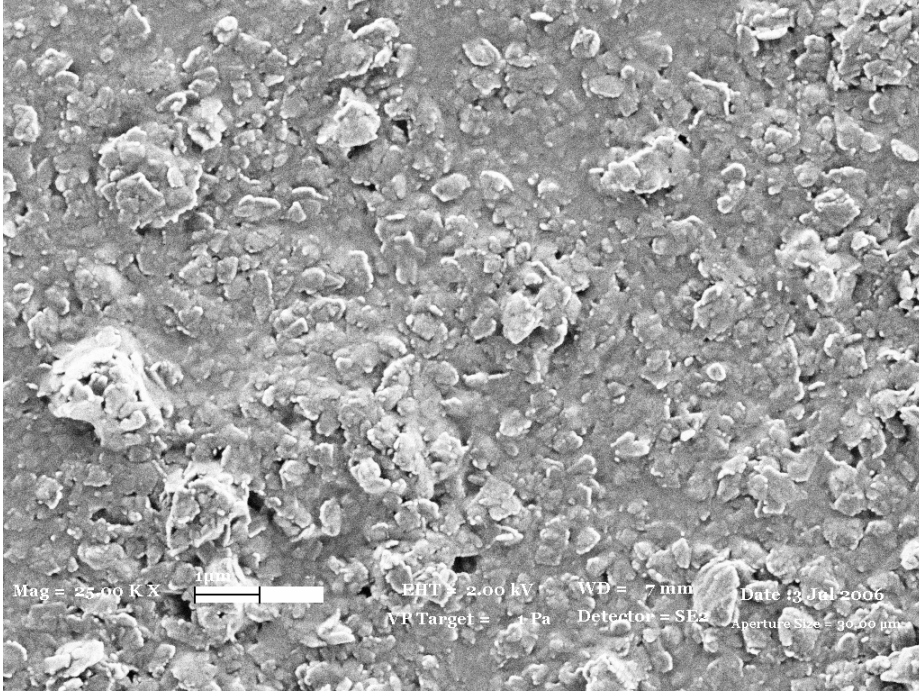
İnorganik partiküllerin polimer matriksi içinde bu şekilde homojen olarak dağılmasının bağlı olarak yüzeyleri oldukça pürüzsüz, fiziksel ve mekanik özellikleri iyi düzeyde hibrit kaplama malzemesi elde edildiği sonucuna varıldı.



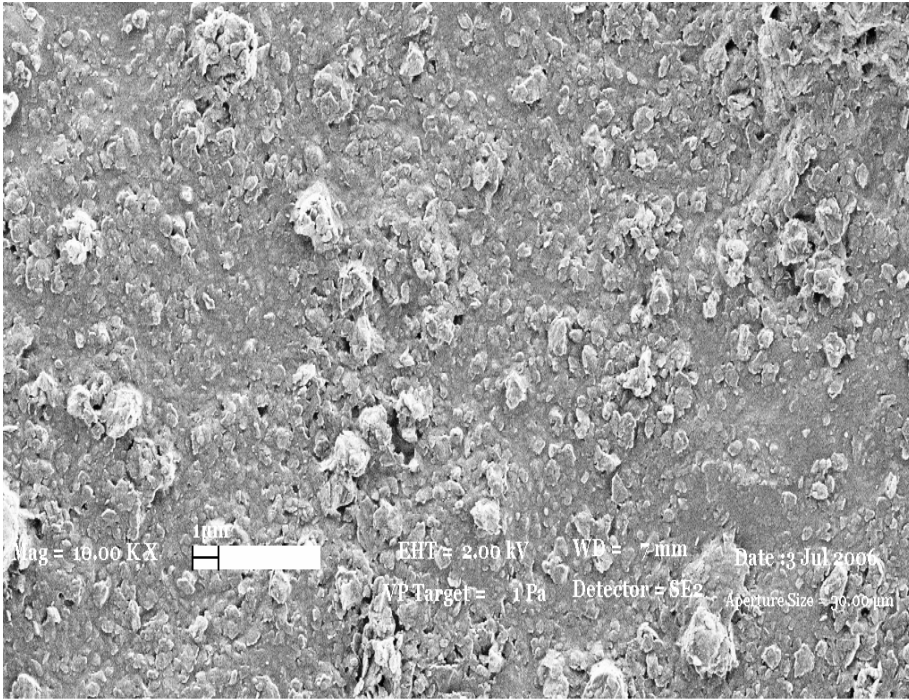
Şekil IV.10. Al in SEM Fotoğrafi(Karbonla Kaplanmış Yüzey)



Şekil IV.11. Al in SEM Fotoğrafi(Karbonla Kaplanmış Yüzey)



Şekil IV.12. E1 in SEM Fotoğrafi(Karbonla Kaplanmış Yüzey)



Şekil IV.13. E1 in SEM Fotoğrafi(Karbonla Kaplanmış Yüzey)

IV.1.7. Su Absorpsiyon Testi

Her bir formulanın hazırlanan serbest filmlerin Tablo IV.5. de belirtilen miktarları ayrı ayrı destile su içerisinde bekletildi. Filmlerin kütleleri birer gün arayla rutin olarak tartıldı. İlk kütle(m_0), beşinci(m_5), dokuzuncu(m_9) ve onuncu(m_{10}) gün sonundaki kütleler tablodaki gibi bulundu. Onuncu gündeki kütle değerlerinin bir önceki tartımla aynı olduğu görüldü. Buna göre serbest filmlerin absorpladıkları maksimum su miktarları onuncu gün sonundaki kütle farkı kadardır. Tablo IV.5. de maksimum su absorpsiyon miktarı ‘% absorpsiyon’ olarak verilmiştir.

Tablo IV.5. %IPTMS ve %TEOS(sol-jel) Oranına Göre % Su Absorpsiyon Oranları

ÖRNEK	% IPTEOS	% TEOS	m_0	m_5	m_9	M_{10}	%su Absorpsiyon
A1	5	10	0,055	0,0566	0,0568	0,056	1,8
A2	5	20	0,0445	0,0458	0,046	0,046	3,4
A3	5	30	0,0868	0,0896	0,0897	0,09	3,7
A4	5	40	0,0628	0,065	0,06551	0,0652	3,8
Y1	10	10	0,0784	0,081	0,081	0,081	3,3
Y2	10	20	0,048	0,049	0,0495	0,05	4,2
Y3	10	30	0,0432	0,0451	0,0451	0,0451	4,4
Y4	10	40	0,051	0,0531	0,0533	0,0533	4,5
Ş1	16	10	0,0386	0,0398	0,0398	0,0398	3,1
Ş2	16	20	0,0465	0,048	0,048	0,048	3,2
Ş3	16	30	0,047	0,0487	0,0488	0,0488	3,7
Ş4	16	40	0,05	0,0517	0,0518	0,0516	3,2
E1	20	10	0,024	0,0246	0,0247	0,0248	3,3
E2	20	20	0,0698	0,072	0,0722	0,0722	3,4
E3	20	30	0,0547	0,0565	0,0566	0,0566	3,5
E4	20	40	0,061	0,063	0,0632	0,0632	3,6

Her bir formülasyonun su absorpsiyon oranları incelendiğinde IPTMS oranları aynı olan formülasyonlarda(A lar, Y ler, Ş ler ve E ler kendi içinde) sol-jel oranı arttıkça su absorpsiyon oranı da artmaktadır. Benzer şekilde Her bir formülasyondaki IPTMS oranı

artıkça da su absorpsiyon oranı artmaktadır. Buna göre hibrit yapıdaki silisyum oranı (inorganik kısım) artıkça malzemelerin su absorpsiyonunun arttığı sonucuna varıldı.

IV.2. HAZIRLANAN DENTAL MATERYALİN KARAKTERİZASYONU

UV ışınlarıyla insan dişinde sertleştirilebilen dental yenileme materyallerine uygulanan tükürük testi, yapışma, kalem sertliği ve parlaklık testlerinin sonuçları aşağıdaki gibidir.

IV.2.1.Tükürük Testi

Diş yüzeyine uygulanmış onaltı farklı formülasyonun ağız ortamındaki uyumlarını incelemek için suni tükürük hazırlandı ve hibrit formülasyonla kaplı dişler suni tükürüğün içine atıldı.

IV.2.1.1. Suni Tükürük Formülasyonunun Hazırlanışı:

Testler için gerekli olan suni tükürük çözeltisi 2 litrelik balon jodede hazırlandı. Balon jojeye 3 g potasyumklorür (KCl), 3 g sodyumhidrojen karbonat(NaHCO_3), 1 g sodyum dihidrojenfosfatmonohidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 1 g potasyum tiyo siyanat(KNCS) ve 1,8 g laktik asit alındı ve balon joje deionize destile suyla 2 litreye tamamlandı.

IV.2.1.2. Yöntem:

16 deney tüpüne 10 mL suni tükürük çözeltisi kondu ve hibrit malzeme ile kaplanmış dişler ilk tartımları alındıktan sonra bu deney tüplerinin içine kondu ve ağızları parafilmle kapatıldı. Deney tüpleri içi su dolu beherlerde sabitlendi ve beherler 37 °C sıcaklıktaki çalkalamalı su banyosuna oturtuldu. Daha sonra rutin olarak birer gün arayla bu dişlerin kuru tartımları alındı. Alınan tartımların altı gün sonunda sabitlendiği görüldü. Tablo IV.6. de kaplanmış dişlerin ilk kütleleri(m_0), bir gün sonra kuru kütleleri (m_1), üç gün sonra kuru kütleleri(m_3), beş gün sonra kuru kütleleri(m_5), altıncı gün

sonundaki kuru kütleleri(m_6) ve bu tartımlara bağlı olarak hesaplanan %kütle(kuru) değişimleri verilmiştir.

Tablo IV.6. Diş Üzerine Uygulanmış Hibrit Malzemelerin Tükürük Testi Sonucundaki Kütle Değişimleri.

ÖRNEK	% IPTEOS	% TEOS	m_0	m_1	m_3	m_5	m_6	%Kütle değişimi(Kuru)
A1	5	10	0,472	0,47	0,468	0,466	0,466	-1,4
A2	5	20	0,448	0,446	0,444	0,442	0,442	-1,3
A3	5	30	0,376	0,374	0,373	0,72	0,372	-1,1
A4	5	40	0,408	0,406	0,405	0,404	0,403	-1,2
Y1	10	10	0,426	0,423	0,42	0,418	0,418	-1,9
Y2	10	20	0,263	0,26	0,26	0,259	0,259	-1,5
Y3	10	30	0,362	0,36	0,259	0,358	0,357	-1,4
Y4	10	40	0,348	0,348	0,348	0,347	0,347	-0,3
Ş1	16	10	0,383	0,382	0,381	0,38	0,38	-0,7
Ş2	16	20	0,249	0,247	0,247	0,246	0,246	-1,2
Ş3	16	30	0,409	0,408	0,404	0,401	0,4	-2,2
Ş4	16	40	0,319	0,315	0,314	0,313	0,313	-1,9
E1	20	10	0,432	0,427	0,426	0,426	0,426	-1,4
E2	20	20	0,495	0,491	0,49	0,489	0,489	-1,2
E3	20	30	0,261	0,259	0,258	0,257	0,257	-1,5
E4	20	40	0,256	0,255	0,255	0,254	0,254	-0,8

Tükürük testinde, kuru kütle değişimine bakıldığında aynı oranda IPTMS içeren hibrit kaplama malzemelerinin sol-jel oranı arttıkça kütle değişimi azalmakta, aynı sol-jel oranına sahip formülasyonlarda IPTMS oranı arttıkça da kütle değişimi düzensiz olarak azalmaktadır. Kaplamaların kuru kütle değişimleri üzerinde ağız ortamındaki çözünme faktörleri etkilidir. Son kuru kütle değerleri ilk kuru kütleyle oranlandığında bulunan değerler soxhlet ekstraksiyonu sonucu bulunan %jel değerleriyle tutarlılık göstermektedir. Buna göre kuru kütleler arasındaki kayıp polimerleşmeyen monomerlerden de kaynaklanmaktadır. % kütle kayıpları incelendiğinde elde edilen hibrit kaplamanın biyolojik açıdan oldukça uyumlu jel oranı yüksek bir kaplama olduğu sonucu pekiştirildi.

Suni tükürükte bekletilen hibrit malzemeyle kaplanmış dişlerin parlaklıklarında (gloss) zaman içinde gözle görülür bir değişiklik olmadığı gözlemlendi. Hesaplamalar ve gözlemler sonucunda elde edilen hibrit malzemelerin ağız ortamına karşı dayanıklı ve istenildiği gibi çözünürlüğü az ve buna bağlı olarak biyolojik açıdan uyumlu olduğu sonucuna varıldı.

IV.2.2. Yapışma Testi

Diş yüzeyine uygulanmış kaplamanın üzerine ASTM D 3359 standardına göre yapışma testi (Tape Adhesion) uygulandı. Buna göre, kaplamanın bulunduğu yüzey üzerine birbirini dik açıyla kesen eşit aralıklı paralel çizgiler çizilip ardından çizilen yerlere yapışkan bir bant yapıştırıldı. Bantın çekilmesi sonucu kalkan kaplamanın oranına göre yapışma özelliği belirlendi(Tablo IV.7.).

Pratikte kompozitlerin diş yüzeyine uygulanmasında iyi yapışma için diş yüzeyleri fosforik asitle pürüzlendirilir ardından bağlayıcı polimer diş yüzeyinde polimerleştirilir daha sonra kompozit bu polimerin üzerinde sertleştirilir. Yapılan bu çalışmada ise kompozit malzeme direkt olarak diş yüzeyine hiçbir işlem yapılmadan, dişe uygulandı. Bu durumlar göz önünde bulundurulursa Tablo IV.7. da verilen yapışma kayıpları oldukça iyi sonuçlardır.

IV.2.3. Kalem Sertliği Testi

Kalem sertliği testi kaplamanın bulunduğu yüzey üzerine ASTM D 3363 standardına göre HB, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H, 7H sertlikteki kalemlerle yapıldı. Kaplamayı çizen kaleme göre kaplamanın dayanıklılığı belirlendi.

Bu çalışmada diş yüzeyine kaplanmış hibrit kompoziti türlerinin hiçbiri 7H sertlikteki kalemle çizilememiştir(Tablo IV.7.).

Tablo IV.7. Diş Üzerine Uygulanmış Hibrit Malzemelerin Yapışma ve Kalem Sertliği Test Sonuçları

ÖRNEK	Yapışmadaki Kayıp(%)	Kalem Sertliği
A1	0	7H+
A2	5	7H+
A3	15	7H+
A4	15	7H+
Y1	0	7H+
Y2	15	7H+
Y3	10	7H+
Y4	0	7H+
Ş1	0	7H+
Ş2	30	7H+
Ş3	10	7H+
Ş4	10	7H+
E1	30	7H+
E2	25	7H+
E3	15	7H+
E4	0	7H+

IV.2.4. Parlaklık Testi

Bu çalışmada sentezlenen hibrit kaplamaların diş yüzeyine uygulandı. Mevcut imkanlarla herhangi bir glossmetre ile diş yüzeyine kaplı malzemenin parlaklığı, diş yüzeyinin alanının uygun olmamasından dolayı ölçülemediğinden gözle kontrol edildi. Buna göre hibrit yapıdaki silisyum oranı arttıkça parlaklığın arttığı gözlemlendi. Bu durum beklenen bir durumdur, silisyum oranının artışı malzemenin parlaklığını ve sertliğini arttırmaktadır.

BÖLÜM V

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada önce akrilat ve üretan modifiye siklo alifatik epoksi oligomerler (A, Y, Ş, E), siklo alifatik epoksi oligomer (CYRACURE UVR-6107) ve akrilik asitten çıkılarak sentezlendi. Bunların yapı aydınlatılması FT-IR spektrofotometresi ve ²⁹Si-NMR spektrumlarıyla yapıldı. Bu amaçla ilk önce akrillenmiş siklo alifatik epoksi oligomeri sentezlendi. Oksiran(epoksi) halkalarının açılarak ışığa karşı duyarlı doymamış akrilat gruplarının bağlanması akrilik asit kullanılarak gerçekleştirildi. Akrilleme reaksiyonunun başarı ile gerçekleştiği, IR spektrumunda 3420 cm⁻¹ de görülen ve epoksit halkalarının açılması ile oluşan –OH gruplarına ait karakteristik yayvan pikten anlaşıldı.

1700-1730 cm⁻¹ deki karbonil grubuna ait pik, yapıda akrilat ester gruplarından gelen ester bağlarının oluştuğunu göstermektedir. Epoksi akrilat oligomerinin sentezi sırasında oksiran halkalarının açılması ile oluşan -OH fonksiyonel grupları, değişik oranlarda 3-izosiyanatopropiltrimetoksisilan (IPTMS) ile reaksiyona sokularak farklı oranda üretan modifiye siklo alifatik epoksi akrilat oligomerleri sentezlendi. Bu reaksiyonların başarı ile gerçekleştiği, izosiyanat (-NCO) grubunun 2275 cm⁻¹ de verdiği asimetric titreşim bandının tamamen yok oluşu ve 3370 cm⁻¹ de oluşan ve üretanlar için karakteristik olan –NH gerilme bandından anlaşıldı.

Söz konusu oligomerlerle, THF çözücüsü içinde oda koşullarında su ve TSA (katalizör) ile hidroliz edilen TEOS'un farklı oranlarda karıştırılması sonucu organik faz ve inorganik fazın kondenzasyonu ile oluşan çeşitli kompozisyonlardaki hibrit yapıların gerçek zamanlı FT-IR spektrumlarından akrilat gruplarına ait C=C bağlarının 1615cm⁻¹ deki piklerinin zamanla azaldıkları gözlemlendi.

Ayrıca, bu çalışmada arka küçük azı dişlerinin boyuna kesitleri, elde edilen hibrit restorasyon malzemeleri ile muamele edildi ve bu malzemelerin sergiledikleri özellikler incelendi.

Tükürük testi sonucunda malzemenin çözünürlüğünün az ki bu kompozit dolgu ve restorasyon malzemelerinde aranan bir durumdur, buna bağlı olarak biyolojik uyumluluğunun iyi olduğu anlaşıldı.

Parlaklık test sonuçlarına göre, IPTMS modifiye oranı ve sol-jel içeriği arttıkça malzemelerin parlaklığı artmaktadır.

Yapışma test sonuçlarına göre, sol jel içeriğinin artması yapışmayı azaltıcı yönde etki yapmaktadır. Pratikte kompozitlerin diş yüzeyine uygulanmasında iyi yapışma için diş yüzeyleri fosforik asit (veya sitrik asit, nitrik asit, okzalik asit ve maleik asit) ile pürüzlendirilir. %98'i inorganik doku olan mine yüzeyine asit uygulandığında yüzeydeki hidrojen iyonu konsantrasyonu artar ve bu artışla kristal altıgen yapıdaki mine prizmalarının merkezinde çatlamlar ve çökmeler olur. Böylece yüzeyde bal peteği görünümündeki gözenekler oluşur. Bu gözenekler sayesinde mikro mekanik bağlanma artar.

Asitle muamelenin ardından kompozitin dişe iyi yapışması için bağlayıcı polimer diş yüzeyinde polimerleştirilir daha sonra kompozit bu polimerin üzerinde sertleştirilir. Yapılan bu çalışmada ise kompozit malzeme direkt olarak diş yüzeyine hiçbir işlem yapılmadan uygulandı. Buna göre elde edilen hibrit malzemenin yapışma sonuçlarının oldukça iyi olduğu görüldü.

Germe-gerilme test sonuçlarına göre üretilen modifiye siklo alifatik epoksi akrilat esaslı hibrit malzemelerin sol-jel oranı arttıkça nihai kopma mukavemetinin arttığı gözlemlendi. Modülde de IPTMS ve TEOS ile % modifikasyon oranının artışı ile birlikte artış vardır. Bu durum malzemenin, tokluğunun giderek arttığını, sert ve kuvvetli (dayanıklı) bir özellik kazandığını göstermektedir.

Malzememizin termo-oksidatif kararlılığı Termal Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemi ile incelendi. TGA sonuçlarına göre öncelikle 210 °C' de yaklaşık %10 luk gibi düşük bir ağırlık kaybı gözlemlendi. 210 °C de oluşan ağırlık kaybının fotobaşlatıcı ve filmde kalmış olabilen su, solvent ve serbest akrilatlardan kaynaklandığı şeklinde yorumlandı.

Termogramların incelenmesinden görüleceği gibi ilk % 10 luk kütle kayıpları 210-225°C aralığında gerçekleşmiştir. Isıtmaya devam edildiğinde %50' lik kütle kaybı 500 °C üzerinde gerçekleşmiştir. Bu durum bize kaplama malzememizin oksidatif kararlılığının yüksek olduğunu göstermektedir. Tüm bunlar dışında, örneklerimiz 650°C' den yukarıda son bir kütle kaybına uğramakta ve bu bozunma sıcaklığı malzememizin Si içeriğine bağlı olarak bir artış göstermektedir. Geri kalan, kül (char) miktarı örneklerdeki SiO₂ miktarının artışı ile paralel olarak artmaktadır.

UV ışınları ile sertleşebilen serbest filmler ve kaplanmış dişler üzerine yapılan testlerden, bu çalışmada geliştirilen sol türevli hibrit malzemelerin dental materyallerin yüzey özelliklerini iyileştirdiği ve yenileme malzemesi olarak kullanılacakları sonucuna varıldı.

KAYNAKLAR

- [1] Craig R.G.; O'Brien W.J.; Powers J.M.: "*Dental Materials Properties and Manipulation*", USA, Mosby(1992).
- [2] Dayangaç B.: "*Kompozit Rezin Restorasyonlar*", Ankara(2000)
- [3] Koray F.; Yücel T.: "*Kompozitin Ön Dişlerde Kullanımı* ",TDBD, Kasım(2002), 71
- [4] <http://www.cda-adc.ca/jcda/vol-64>
- [5] Hench L.L.: "*Sol-gel materials for bioceramic applications*". Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., Vol.2, (1997). 604-610
- [6] Brinker C.J.; Scherer G.W.: "*Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*". Academic Pres, San Diego,(1990). P.839ff
- [7] Pappas, S.P.: Prog.Organic Coat. 13, (1985) 35.
- [8] Frings S.: "Organic-Inorganic Hybrid Coatings: based on polyester resins and in situ formed silica", Eindhoven: Technishe Universiteit Eindhoven, (1999).
- [9] Pappas S.P.: "*UV Curing Science and Technology*", Technology Marketing corporation, Stanford, USA, (1978).
- [10] Holman, R.; Oldring, P.; "*UV& EB curing formulation for printing inks, coatings and paintings*", London (1998).
- [11] Gündüz, T.; *Instrumental Analiz*, Bilge Yayıncılık, Ankara, Türkiye, (1997).
- [12] Cho, J.; Kim, E.; Kim, H.K.; Hong, J.: "*An investigation of the surface properties and curing behaviour of photocurable cationic films photpsensitized by anthracene*" Polymer Testing, 21 (2002).781
- [13] Ranby, B.; Rabek, F.J.: "*Photodegradation Photooxidation and Photostablization of Polymer*", John Wiley and Sons , London, (1974)
- [14] Vrancken A.: "*Radiation Curing in The Eighties*", J.Oil.Col. Chemical Assoc. No:5 (1984), 118-116
- [15] Seymour R.B., Carraher C.E.Jr., "*An introduction To Polymer Chemistry*", 5

Marcel Dekker Inc., 2nd Ed., New York.

- [16] Akar A., "Polimer Kimyasina Giriş", ITÜKF (1982)
- [17] Ledwith A., Sherrington D.C., "*Reactivity and Mechanism and Structure in Polymer Chemistry*", Wiley, London, (1974)
- [18] Crivello, J.V.; Lee, J.L.; Conlon, D.A.: "*New Monomers for Cationic UV Curing*", *Radiation Curing IV. Conference, proceedings*, Chicago, USA (1982)
- [19] Fouassier J.P., Rabek J.F.; "*Radiation Curing in Polymer Science and Technology*", (1993).
- [20] Willard, K.: "*UV-EB Curing for Automotive Coatings*", Rad. Tech. Report, November-December (2000) 18.
- [21] Pappas S.P.; Ginniss, V.D.: "*UV Curing Science and Technology*", Technology Marketing Corp. Norwalk Conn (1988)
- [22] Pappas, S.P.: *Prog.Organic Coat.* 13, (1985) 35.
- [23] Yagci, Y.; Reetz, I.: "*Externally Stimulated Initiator Systems for Cationic Polymerization*", *Prog. Polym. Sci.*, (1998)
- [24] Crivello, J.V.; Varlemann, U.: *J.Polm.Sci.Part A: Polym. Chem.*, 33 (1995) 2463.
- [25] Crivello, J.V.; Bi, D.: *J.Polm.Sci.Part A: Polym. Chem.*, 31 (1993) 3109.
- [26] Kelly, J.M.; McArdle, C.B.; Maunder, M.J. de F.: "*Photochemistry and Polymeric Systems Royal Society of Chemistry*", London, England (1993)
- [27] Cataldoa, F.: "*On cyanogen photopolymerization*", *European Polymer Journal*, 35 (1999) 571.
- [28] Scmidle C.S., "*Ultraviolet Curable Flexible Coatings*" *Journal of Coated Fabrics*, 8, (1978) 10-20
- [29] Sacks M., "*UV curing of Coatings, Printing Inks and Adhesives*", *Process Economics Programme*, Menlo Park, California, Report:152, (1982)
- [30] Pelgrims, J: Present Status of Ultraviolet Curable Coatings Technology in the US, *J. Oil Chem. Assoc.*, (1978) 61, 114-118
- [31] Rybny, C.B., Vona, J. A.: New Developments in UV Curable Coating Technology, *J.Oil Cal. Chem. Assoc.*, (1978) 61/6, 179-188
- [32] Grosset, A.M., Su, W: F.A.: *Ultraviolet Radiation Curable Paints*, Ind, Eng.

- Chem. Prod Res. Dev.*, 24/1, **(1985)**, 113-120
- [33] Stowe, F.S.: Speciality Reactive Monomers for RC Coatings, *Modern Paint and Coating*, **(1983)**, 72/5, 43-47
- [34] Levine E., "*Formulating Ultraviolet Curable Coatings*", *Modern. Paint and Coatings*. 73, 8, (1983) 26-29
- [35] Ioan, S.; Grigorescu, G.; Stanciu, A., *Polym. Plast. Tech. Eng.*, 39 **(2000)** 807
- [36] O'Hara K.: "*Liquid Resin Systems for UV Curing- A Review*", *J. Of Polym. Paint Color*, 175,4141, **(1985)** 254-270
- [37] Dufour, P., Pincus, A., Tanifiata, T., Skelhorne, G. G., Knight, R. E.: *Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, Vol. I*, SITA Technology, England, **(1991)**
- [38] Bratihwaite, M., Davidson, R.S., Holman, R., Lowe, C., Oldring, P.K.T., Sailm M., S., Wall, C.: *Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paintings, Vol. IV*, SITA Technology, England, **(1991)**
- [39] Decker,C.; Nguyen,T.; Wiet,T.;Pothi,H.:*Polymer International*50,986-997**(2001)**
- [40] [www.radtech-europe.com/ download/hoylepaperfebruary2004.pdf](http://www.radtech-europe.com/download/hoylepaperfebruary2004.pdf)**(erisim 2005)**
- [41] Boer, B.; Meng, H.; Prepichka, D.F.; Zheng, J.; Frank, M.M.; Chabal, Y.J.; Bao, Z.: "*Synthesis and Characterization of Conjugated Mono and Dithiol Oligomers and Characterization of Their Self Assembled Monolayers*",*Langmuir*,19,**(2003)**4272-4284.
- [42] Dolez, P.; Ivfark, M.; Love, B.I: *Journal of Applied Polymer Science*, 0182, 546-554 **(2001)**
- [43] Yıldız, E., Güngör, A., Yıldırım, H., Baysal, B, B.M.: Synthesis and Characterization of UV-curable acrylated urethane prepolymers-I, *Die Angrew.Macromal. Chem.*, **(1994)**,219, 55-56
- [44] Yıldız, E., Güngör, A, Yıldırım, H., Baysal, B, B.M.: Synthesis and Characterization of UV-curable acrylated urethane prepolymers-II, *Die Angrew. MacromaL. Chem.*, **(1994)**, 233, 533-45
- [45] Lin, S.B., Tsay, S.Y., Spechard, T.A., Hwang, K.K.S., Jezere, J.J., Cooper, S.L.: Properties of UV-cured Polyurethane Acrylates: Effect of Polyol Type and Molecular Weight, *Chem. Eng. Comnuiii.*, **(1984)**, 30, 251-273
- [46] Demirci, R.: "UV-Isinlari ile Sertleşebilen Akriyat/Vinil Eter Bazlı İç İç

- Girmiş Polimerik Ağ Yapıların Sentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **(2003)**.
- [47] Lorenz, D.H.; Azorlosa, J.L.; Tu, T.S.: N-Vinyl- 2- Pyrrolidone as Reactive Diluent in Radiation Curing, *Radiat. Chem.*, **(1997)**, 9, 843-849
- [48] Krongauz, V.V.; Tortorello, A.I.: Reactive Diluents and Properties of UV-cured Polycarbonate Urethane Acrylates, *J. of Applied Polym. Sci.*, **(1995)**, 57, 1627-1636
- [49] Bayramoğlu G., Plexiglass türü malzemelerin UV ışınları ile sertleşebilen sol-gel tekniği kullanılarak yüzey özelliklerinin modifiye edilmesi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul **(2005)**
- [50] Arkles B., Commercial Application Of Solgel-Derived Hybrid Materials, MRS Bulled in, pp.402-407, May, **(2001)**.
- [51] Schmidt H. Organically modified silicates by the sol-gel process. *Mater. Res.Soc. Symp. Proc.*, 32:327-335, **(1984)**.
- [52] Kohjiya S., Ochiai K., and Yamashita S.: Synthesis and properties of inorganic/organic hybrid gels. *In Polym. Gels: Fundam. Biomed. Appl. Proc. Int. Symp.*, pages 77-91. Plenum, **(1991)**.
- [53] Guglielmi M., Colombo P., Brusatin G., Facchin G., and Gleria M.. New materials based on the reaction of cyclo- and poly-(organophosphazenes) with SiO₂, TiO₂ and ZrO₂ precursors. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2:109-114, **(1994)**.
- [54] Amara Ch. B., Gharbi N., Zarrouk H.: A new route to hybrid organicinorganic gels: synthesis and characterization. *J. Mater. Synth. Process.*, 3(5):287-301, **(1995)**.
- [55] Ravaine D., Seminel A., Charbouillot Y., Vincens M. A new family of organically modified silicates prepared from gels. *J. Non-Cryst. Solids*, 82:210-219, **(1986)**.
- [56] Antonucci Joseph M., Dickens Sabine H., Fowler Bruce O., Xu Hockin H. K., McDonough Walter G.: "Chemistry of Silanes: Interfaces in Dental Polymers and Composites", Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, Volume 110, Number 5, September-October **(2005)**.
- [57] Osterholtz F.D., Pohl E.R.: "Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxy silanes: a review". *J. Adh. Sci. Technol.*, 6(1):127-149,**(1992)**.

- [58] Plueddemann E.P.: *"Silane Coupling Agents"*. Plenum Press, (1982).
- [59] Schubert U., Hüsing N., Lorenz A.: *"Hybrid Inorganic.organic materials by Sol.gel processing of organofunctional metal alkoxides"*. Chem. Mater., Vol.7, pp.2010-2023(1995).
- [60] Schubert U.: *"New materials by Sol.gel processing: design at the molecular level"*., J. Chem. Soc., Dalton Trans, pp.3343-3348(1996).
- [61] Hay J.N., Raval H.M.: *"Synthesis of organic.inorganic hybrids via the non-hydrolytic sol.gel process"* .,Chem.Mater., vol.13, pp.3396-3403(2001)
- [62] Corriu R.J.P.: *"Ceramics and nanostructures from molecular precursors"* ., Angew. Chem. Int. Ed., Vol.39, pp.1376-1398(2000).
- [63] Ellsworth M.W., Novak B.M.: *"Inverse organic.inorganic composite materials. 3.High glass content .nonshrinking sol-gel composites via poly(silicic acid esters)"*., Chem. Mater., Vol.5. pp.839-844.(1993).
- [64] Novak B.M., Davies C.: *"Inverse organic.inorganic composite materials. 2.Free – radical routes into nonshrinking sol-gel composites"*., Macromoleculs, Vol.24, pp.5481(1991).
- [65] H.L. Allcock, H.L.: *Adv. Mater.* 6. (1994) 106.
- [66] Sanchez C., Ribot F.: *"Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry"*. New. J. Chem., 18:1007-1047, (1994).
- [67] Mark J.E.: *"Ceramic reinforced polymers and polymer modi_ed ceramics"*. Polym. Eng. Sci., 36(24):2905-2920, (1996).
- [68] Schmidt H.: *"Survey over the state of the art in the _eld of processing of inorganic-organic composite materials"*. In Vilminot S., Nass R., Schmidt H., editors, Eurogel '91, pages 65-74, (1992).
- [69] Novak B.M.: *" Hybrid nanocomposite materials: Between inorganic glasses and organic polymers"*. Adv. Mater., 5(6):422-433, (1993).
- [70] Judeinstein P., Sanchez C.: *" Hybrid organic inorganic materials: A land of multidisciplinary"*. J. Mater. Chem., 6(4):511-525, (1996).
- [71] Klein L.C., Beaudry C.L., *"Controlling transparency in polyethylene PEO/silica gels"*. SPIE, 3136:20-24, (1997).
- [72] Landry C.J.T., Coltrain B.K., Wesson J.A., Zumbulyadis N., Lippert J.L.:

- "Insitu polymerization of tetraethoxysilane in polymers. Chemical nature of the interaction"*. Polymer, 33(7):1496-1506, **(1992)**.
- [73] Kohjiya S., Ochiai K., Yamashita S.: *"Preparation of inorganic/organic hybrid gels by the sol-gel process"*. J. Non-Cryst. Solids, 119:132-135, **(1990)**.
- [74] Girard-Reydet E., Lam T.M., Pascault J.P.: *"In situ polymerization of tetraethoxysilane in poly(vinylacetate) "*. Macromol. Chem. Phys., 195:149-158,**(1994)**.
- [75] Tian D., Dubois Ph., Jérôme R.: *"A new poly(ϵ -caprolactone) containing hybrid ceramer prepared by the sol-gel process"*. Polymer, 37(17):3983-3987, **(1996)**.
- [76] Guglielmi M., Brusatin G., Facchin G, Gleria M.: *"Hybrid materials based on the reaction of polyorganophosphazenes and SiO₂ precursors"*. J. Mater. Res., 11(8):2029-2034, **(1996)**.
- [77] Haas K-H.; H. Wolter.: *Curr Opin. Solid State Mater. Sci.* 4 **(1999)** 571.
- [78] Brinker C.J.; Scherer, G.W. *Sol-Gel Science* (Academic Press, San Diego,**(1990)**).
- [79] Haas K-H.; Rose, K.: "Hybrid Inorganic/Organic Polymers With Nanoscale Building Blocks: Precursors, Processing, Properties and Applications". *Rev.Adv.Mater.Sci.*5.**(2003)** 47-52.
- [80] McCabe J.: *Dişhekimliği Maddeler Bilgisi*, İstanbul**(1999)**.
- [81] Moszner N., Klopdohr S.: *Int. J. Of Nanotechnology*, Vol.1, Nos.1/2 **(2004)**.
- [82] Shinsuke, Y.: "Preperation and Properties of Polyurethane Resin-Silica Glass Hybrid Materials". *J.of NIMC.* 4(1), **(1996)** 41-47
- [83] Yuming, Z.; Juzhing, L.: "Synthesis, Structural and Morphological Characteristics of P(MA-MPTMS) / SiO₂ Hybrid Nanocomposites. Department of Chemistry and Chemical Engineering". Southeart Universty, Nanjinga **(2003)**.
- [84] <http://www.isc.fraunhofer.de/german/improfil/presse/publikationen/media/e22-23.pdf>. **(erişim 2005)**
- [85] http://www.isc.fhg.de/alteseiten/ormocere_e/o3_1_1.html **(erisim 2005)**
- [86] Schottner, G., Possetand U.; Rosel K: *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 27 **(2003)** 71.
- [87] Rose K.: *Vakuum in Forschung und Praxis*13 **(2001)** 244.
- [88] Kron, J.; Sehottner G.; Deichmann K.J.: *Thin Solid Films* 392 (2001) 236.
- [89] Amberg-Schwab, S.; Katschorek, H.; Weber, U.; Hoffmann M.; Burger A.: *J. Sol-Gel Sci. Tech.*19 **(2000)** 125.

- [90] Wolter, H.; Glaubitt W.; Rose, K.: In: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. "Better Ceramics through Chemisfry V'* 271 (1992) p. 719.
- [91] Wolter, H.; Storch W.; Ott, H.: In: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. "Better Ceramics through Chemistry V'* 346 (1994) p. 143.
- [92] Ballweg, T.; Wolter H.; Storch W.: *Keramische Zeitschrift*53 (2001) 678.
- [93] Popall, M.; Buestrich, R.; Kahleoberg, F.; Andersson, A.; Haglund, J.; Robertsson, M.; Blau, G.; Gale, M.; Rösch, O.; Dabek, A.;Rodekirch, J.; Cergel, L.; Lambert, D.: In: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. "Hybrid Organidlnorganic Materials"*. 628 (2000) CC9.4.1-CC9.4.
- [94] Streppet, U.; Dannberg, P.; Waechter, C.; Braeuer, A.; Nicole, P.; Froehlich, L.; Houbertz R.; Popall M.: *Optical Materials* (2002). 475.
- [95] Popall, M.; Buestrich, R.; Semrau, G.; Eichinger, G.; Andrei, M.; Parker, W.; Skaarup S.; West K.: *Electrochimica Acta*,46, (2000), 1499.
- [96] Depre, L.; Ingram, M.;PoinsignonC.; Popall M.:*Bectrochimica Acta*45(2000)1377.
- [97] Güngör, A.: "UV -Isinlari ile Sertlestirilen Polimerik Filmlerin Hazirlanmasi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanlari", *Doktora Tezi*, Istanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Istanbul, Türkiye, (1987), 27-31.
- [98] DIN 53157.: "*DIN Deutsches Inslitiit für Normung*", Germany, (1983).
- [99] ASTM D522-60.: "*American Society of Testing Materials*", USA, (1983).
- [100] ASTM D2794-82.: "*American Society of Testng Materials*", USA, (1983).
- [101] ASTM D3359-78.: "*American Society of Testing Materials*", USA, (1983).
- [102] Ives, G. C.; Mead. J.A.; Riley, M.M.: *Handbook of Plastics Test Methods*, Published fort he Plastics Institute, London (1970).
- [103] Ward, I.M.: *Mechanical Properties of Solid Polymers*, Wiley-Interscience Division of John Wiley and Sons Ltd., London (1970).
- [104] Nielsen, L.E.: *Mechanical Properties of Polymers*, Reinhold Publishing Corporation, USA (1962).
- [105] Agüloğlu S.: "*Kompozitler*", Dental Medya , Sayı:14, Mayıs-Haziran (2006).
- [106] Kahraman M.V., Kuğu M., Menciloğlu Y., Kayaman N., Güngör A.: "*The novel use of organo alkoxy silane for the synthesis of organic-inorganic hybrid coatings*", Journal of non-cry. Solids, Volume.352, pp.2143-2151, (2006)

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Trabzon'da dünyaya geldi. İlk ve orta öğrenimini Trabzon'da tamamladı.1998 yılında kayıt yaptırdığı T.C. Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünü 2003 yılında derece ile bitirdi.

Aynı yıl Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Organik Kimya Bölümüne yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edildi.