MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRAVİYOLE IŞIKLA KÜRLENEBİLEN ORGANİK-İNORGANİK HİBRİT MALZEMELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

BORAN BERBEROĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (Türkçe) Anabilim Dalı
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

DANIŞMAN
Doç. Dr. Mustafa ÇAKIR

İSTANBUL, 2019

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRAVİYOLE IŞIKLA KÜRLENEBİLEN ORGANİK-İNORGANİK HİBRİT MALZEMELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

BORAN BERBEROĞLU
(Öğrenci No: 533317015)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (Türkçe) Anabilim Dalı
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

DANIŞMAN
Doç. Dr. Mustafa ÇAKIR

İSTANBUL, 2019

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Boran BERBEROĞLU'nun "Ultraviyole Işıkla Kürlenebilen Organik-İnorganik Hibrit Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu" başlıklı tez çalışması, 23 Aralık 2019 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Doç.Dr. Mustafa ÇAKIR (Danışman)
Marmara Üniversitesi ..... (İMZA).....

Prof. Dr. Ahmet ÜNAL (Üye)
Yıldız Teknik Üniversitesi ..... (İMZA).....

Doç. Dr. Halil DEMİRER (Üye)
Marmara Üniversitesi ..... (İMZA).....

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 02.01.2020 tarih ve 2020/01-02 sayılı kararı ile Boran BERBEROĞLU'nun Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (Türkçe) Anabilim Dalı Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Bülent EKİCİ

TEŞEKKÜR

Lisans eğitimimden bu yana birlikte çalışma fırsatı bulduğum, lisans bitirme projemin danışmanlığını yapan, yüksek lisans eğitimim boyunca hiçbir bilgisini ve tecrübesini benden esirgemeyen, yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca hem öğretici hem de sevecen tavırlarıyla olabilecek en uygun çalışma ortamını sağlamaya çalışan ve akademik hayatta olduğu kadar gerçek hayatta da tüm desteğini arkamda hissettiğim kıymetli hocam Doçent Doktor Mustafa ÇAKIR'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında laboratuvarı paylaştığım ve benden desteğini esirgemeyen hocam Araştırma Görevlisi Emre AKIN'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim öncesinde ve sırasında benden manevi desteğini ve fikirlerini hiçbir zaman esirgemeyen bana olan inancıyla daima güçlü kalmamı sağlayan Gamze ÇELİK'e tüm kalbimle teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen, tüm başarılarımın en büyük pay sahibi olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu yüksek lisans tezi, Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAPKO) tarafından FEN-C-YLP-110618-0345 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir. Tez çalışmasının gerçekleşmesine katkıda bulunan finansal destek için Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Kasım, 2019 **Boran BERBEROĞLU**

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER iii
ÖZET v
ABSTRACT vi
SEMBOLLER vii
KISALTMALAR viii
ŞEKİL LİSTESİ x
1. GİRİŞ 1
1.1. Hibrit Malzemeler 2
1.1.1. Doğal hibrit malzemeler 3
1.1.2. Hibrit malzemelerin tarihi ve gelişimi 4
1.1.3. Hibrit malzemeler ve nanokompozitler 7
1.2. Sol-Jel Yöntemi 10
1.2.1. Hidroliz reaksiyonu 12
1.2.2. Kondenzasyon reaksiyonu 15
1.3. Stöber Yöntemi ile Silika Partikül Sentezi 17
1.3.1. Silika partiküllerin yüzey modifikasyonu 18
1.4. Ultraviyole Işık ile Kürleme Teknolojisi 19
1.5. Fotokimyasal Polimerizasyon Yöntemleri 23
1.5.1. Serbest radikal fotopolimerizasyonu 24
1.5.2. Katyonik fotopolimerizasyon 27
2. MATERYAL VE YÖNTEM 29
2.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler 29
2.2. Çalışmada Kullanılan Test Yöntemleri ve Cihazları 38
2.2.1. Çekme testi 38
2.2.2. Üç nokta eğme testi 38
2.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizi 39
2.2.4. Sertlik testi 39
2.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi 40
2.3. Çalışmada Kullanılan Diğer Cihazlar 40
2.3.1. Evaporatör 40
2.3.2. Konveyörlü UV kurutma cihazı 41

2.3.3. Portatif UV kurutma cihazı 42
2.3.4. Manyetik karıştırıcı 42
2.3.5. Santrifüj 43
2.3.6. Analitik terazi 43
2.3.7. Kül fırını 44
2.3.8. Diskli öğütücü 44
2.3.9. Vakum fırını 45
2.4. Deneysel Çalışmalar 45
2.4.1. 2A reçinesinin sentezlenmesi 46
2.4.2. 3A reçinesinin sentezlenmesi 48
2.4.3. 1Si reçinesinin sentezlenmesi 49
2.4.4. 2Si reçinesinin sentezlenmesi 51
2.4.5. 3Si reçinesinin sentezlenmesi 53
2.4.6. Nano boyuttaki silika partiküllerin sentezlenmesi 55
2.4.7. Nano boyuttaki silika partiküllerin yüzeyinin modifiye edilmesi 56
2.4.8. Hidroksiapatit partiküllerinin elde edilmesi 56
2.4.9 Numunelerin hazırlanması 57
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 60
3.1. Sentezlenen Reçinelerin Karakterizasyonu 60
3.2. Sentezlenen ve Elde Edilen İnorganik Partiküllerin Karakterizasyonu ... 62
3.3. Elde Edilen Numunelerin Karakterizasyonu 67
3.3.1. Çekme testi 67
3.3.2. Üç nokta eğme testi 69
3.3.3. Sertlik testi 79
3.3.4. SEM analizi 82
4. SONUÇLAR 97
4.1. Öneriler 100
KAYNAKLAR 102
ÖZGEÇMİŞ 108

ÖZET

ULTRAVİYOLE IŞIKLA KÜRLENEBİLEN ORGANİK-İNORGANİK HİBRİT MALZEMELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada; organik-inorganik hibrit yapıya sahip ultraviyole ışıkla sertleşebilen malzemelerin sentezi ve karakterizasyonu üzerine çalışılmıştır. Ayrıca organik ve inorganik fazlar içeren nanokompozitler hazırlanarak karakterize edilmiştir.

Çalışma öncelikle, tamamen organik yapıya sahip ultraviyole ile sertleşebilen reçinelerin sentezi ve mekanik özelliklerinin incelenmesi ile başlamıştır. Bu kapsamda iki ve üç fonksiyonel üretan akrilat reçineleri sentezlenmiştir. Sentez reaksiyonları Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi ile doğrulanmıştır. Ardından, sentezlenen reçineler ile bazı ticari ultraviyole ile sertleşebilen reçine ve reaktif çözücüler kullanılarak farklı formülasyonlara sahip çekme testi numuneleri hazırlanmıştır. Numunelere yapılan çekme testi sonucunda çalışmada sentezlenen iki ve üç fonksiyonel üretan akrilat reçinelerinin önemli özellikler sergilediği gözlemlenmiştir.

İkinci aşamada; (3-aminopropil)trietoksisilan, 2-hidroksietilmetakrilat ve izosiyanat kullanılarak sentezi gerçekleştirilen organik-inorganik hibrit yapıya sahip reçineler ile üç fonksiyonel üretan akrilat reçinesi karıştırılarak üç nokta eğme ve sertlik testleri için numuneler hazırlanmıştır. Yapısındaki inorganik bileşen miktarı farklı olan üç farklı organik-inorganik hibrit reçine üç fonksiyonel üretan akrilat reçinesi içerisine ağırlıkça %10-20-30-40-50-60-70-80-90 oranlarında eklenmişlerdir. Elde edilen bu numuneler ve bu numunelerin bir hafta boyunca suda bekletilerek yaşlandırma işlemi uygulanan numunelerine üç nokta eğme ve sertlik testleri uygulanmıştır.

Tez çalışmasının üçüncü aşamasında ise; nano boyutta silika partiküller sentezlenmiştir. Sentezlenen silika partiküllerin yüzeyi 3-(trimetoksisilil)propil metakrilat ile modifiye edilmiştir. Sığır femur kemiğinden hidroksiapatit partikülleri elde edilmiştir ve nano boyutta zirkonyum partikülleri tedarik edilmiştir. Ardından bu dört çeşit inorganik partiküllerin takviye malzemesi, üç fonksiyonel üretan akrilat reçinesinin ise matris malzemesi olarak kullanıldığı ışıkla sertleşebilen nanokompozit numuneleri hazırlanmıştır. Bu numunelerin iç yapıları Taramalı Elektron Mikroskobu ile incelenmiştir ve mekanik özellikleri üç nokta eğme ve sertlik testleri ile tayin edilmiştir.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF UV-CURABLE ORGANIC-INORGANIC HYBRID MATERIALS

In this master thesis; the synthesis and characterization of hybrid structure of ultraviolet-curable materials have been studied. Furthermore, nanocomposites containing organic and inorganic phases were prepared and characterized.

First of all, the study started with the synthesis and determination of mechanical properties of completely organic ultraviolet-curing resins. Two and three functional urethane acrylate resins were synthesized. The reactions were confirmed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Then, different formulations of tensile test samples were prepared using synthesized resins, some commercial ultraviolet-curable resins and reactive solvents. As a result of the tensile test, it was observed that two and trifunctional urethane acrylate resins which synthesized in the study had important properties.

In the second stage; samples were prepared for three point bending and hardness tests by mixing trifunctional urethane acrylate resins with organic-inorganic hybrid resins synthesized using (3-aminopropyl)triethoxysilane, 2-hydroxyethyl methacrylate and isocyanate. Three different organic-inorganic hybrid resins having different inorganic component amounts were added to the trifunctional urethane acrylate resins at 10-20-30-40-50-60-70-80-90% by weight. The three-point bending and hardness tests were applied to the obtained samples and the aged samples of these which were aged for one week by soaking in water.

Finally, nano-sized silica particles were synthesized. The surface of the synthesized silica particles was modified with 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate. Hydroxyapatite particles were obtained from bovine femoral bone and nano-sized zirconium particles were provided from supplier. Subsequently, light-curable nanocomposite samples were prepared using reinforcing materials of these four types of inorganic particles and trifunctional urethane acrylate resins as matrix materials. The internal structures of these samples were examined by Scanning Electron Microscope and their mechanical properties were determined by three-point bending and hardness tests.

SEMBOLLER

Å	: Angström
C_2H_5OH	: Etil Alkol
$Ca_5(OH)(PO_4)_3$	: Hidroksiapatit
H_3O^+	: Hidronyum iyonu
NH_3	: Amonyak
NH_4OH	: Amonyum hidroksit çözeltisi
OH^-	: Hidroksit iyonu
R*	: Başlangıç radikali
Si-OH	: Silanol bağı
Si-O-Si	: Siloksan bağı
$Si(OH)_4$	: Silanol
TiO_2	: Titanyum dioksit
Ta_2O_5	: Tantal pentaoksit
ZrO_2	: Zirkonyum dioksit
ZnO	: Çinko oksit
-OH	: Hidroksil bağı
$(HO)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OH)_3$	: Kondanse olmuş silanol
°C	: Santigrat derece

KISALTMALAR

APTES : 3-Aminopropil) trimetoksisilan

Bis-GMA : Bisfenol A gliserolat diakrilat

CQ : Kamforokinon

DBTDL : Dibütil kalay dilaurat

DMAEMA : 2-(Dimetilamino)etil metakrilat

FT-IR : Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

HCl : Hidroklorik asit

HDDA : 1,6-Hekzandiol diakrilat

HEMA : 2-Hidroksietil metakrilat

M : Molar

MEMO : 3-(Trimetoksisilil)propil metakrilat

mm : Milimetre

mm/dk : Milimetre/dakika

MPa : Megapaskal

nm : Nanometre

N/mm : Newton/milimetre

pH : Asitlik derecesi

rpm : Devir/dakika

SAXS : Küçük açılı X-ışını saçılması

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

TEGDMA : Trietilen glikol dimetakrilat

TEOS : Tetraetoksisilan

THF : Tetrahidrofuran

TMOS : Tetrametoksisilan

TMPTA : Trimetilolpropan triakrilat

TPO : Difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin oksit

UV : Ultraviyole

µm : Mikrometre

4EDMAB : Etil 4-(dimetilamino) benzoat

^{29}Si NMR : Silikon nükleer manyetik rezonans

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Bir iki atomlunun silisyumdan oluşan iskeletinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

Şekil 1.2. Maya mavisi kullanılmış duvar resmi (Bonampak, Meksika)

Şekil 1.3. Maya mavisinin hibrit yapısının şematik gösterimidir (mavi ile işaretlenmiş bölgeler organik renk pigmentlerini belirtmektedir).

Şekil 1.4. 1987-2013 yılları arasında organik-inorganik hibrit malzemeler ile ilgili olan akademik yayın ve patent sayısını gösteren grafiktir (mavi sütunlar akademik yayınları, turuncu sütunlar ise patentleri ifade etmektedir).

Şekil 1.5. Kimyasal bağlar arasındaki kuvvet değişimidir.

Şekil 1.6. Hibrit malzemelerin farklı yapıları

Şekil 1.7. Sol-jel yönteminin basit gösterimi

Şekil 1.8. TEOS'un hidroliz reaksiyonu

Şekil 1.9. Hidroliz reaksiyonunda pH ile reaksiyon hızı arasındaki ilişki

Şekil 1.10. Asit ve baz katalizli hidroliz reaksiyonları

Şekil 1.11. TEOS-Su-Alkol karışabilirlik diyagramı

Şekil 1.12. Kondenzasyon reaksiyonunda pH ile reaksiyon hızı arasındaki ilişki

Şekil 1.13. Asit ve baz katalizli kondenzasyon reaksiyonları

Şekil 1.14. Silan bağlayıcı ajanlar ile nanopartikül yüzeyinde bulunan hidroksil gruplarının kondenzasyon reaksiyonu

Şekil 1.15. Bazı silan bağlayıcı ajanlar

Şekil 1.16. Elektromanyetik spektrum

Şekil 1.17. Işığın yayılma yönünde hareket eden bir elektromanyetik dalga olarak gösterilmesi

Şekil 1.18. Jablonski diyagramı

Şekil 1.19. Uyarılma enerjisinin dağılım yolları

Şekil 1.20. Norrish I tip fotobaşlatıcının ayrılma reaksiyonu

Şekil 1.21. Norrish II tip fotobaşlatıcının hidrojen koparma reaksiyonu

Şekil 1.22. Yaygın olarak kullanılan akrilat yapıları

Şekil 1.23. Bazı kimyasal grupların UV ile kürlenme hızlarının kıyaslanması

Şekil 1.24. Serbest radikal fotopolimerizasyon reaksiyonun aşamaları

Şekil 1.25. Bazı katyonik fotobaşlatıcılar

Şekil 2.1. Heksametilen diizosiyanatın kimyasal yapısı

Şekil 2.2. Desmodur® N3300'ün kimyasal yapısı

Şekil 2.3. HEMA'nın kimyasal yapısı

Şekil 2.4. THF'nin kimyasal yapısı

Şekil 2.5. DBTDL'nin kimyasal yapısı

Şekil 2.6. APTES'nin kimyasal yapısı

Şekil 2.7. MEMO'nun kimyasal yapısı

Şekil 2.8. TEOS'nin kimyasal yapısı

Şekil 2.9. Etil alkolün kimyasal yapısı

Şekil 2.10. : Hidroklorik asitin kimyasal yapısı

Şekil 2.11. Laromer® LR 8765'in kimyasal yapısı

Şekil 2.12. Bis-GMA'nın kimyasal yapısı

Şekil 2.13. TEGDMA'nın kimyasal yapısı

Şekil 2.14. HDDA'nın kimyasal yapısı

Şekil 2.15. TMPTA'nın kimyasal yapısı

Şekil 2.16. ZrO_2'nin kimyasal yapısı

Şekil 2.17. CQ'nun kimyasal yapısı

Şekil 2.18. Kamforokinon ultraviyole ışık emme grafiği

Şekil 2.19. TPO'nun kimyasal yapısı

Şekil 2.20. TPO'nun ultraviyole ışık emme grafiği [64]

Şekil 2.21. Irgacure® 184'ün kimyasal yapısı

Şekil 2.22. 4EDMAB'nin kimyasal yapısı

Şekil 2.23. DMAEMA'nın kimyasal yapısı

Şekil 2.24. Zwick Universal Z010 çekme cihazı

Şekil 2.25. Shimadzu IRTracer FT-IR analizi cihazı

Şekil 2.26. Zwick/Roell analog shoremetre

Şekil 2.27. Zeiss EVO MA10 taramalı elektron mikroskobu

Şekil 2.28. Rotavapor® R100 evaporatör cihazı

Şekil 2.29. Konveyörlü UV kurutma cihazı

Şekil 2.30. Portatif UV kurutma cihazı

Şekil 2.31. Manyetik karıştırıcı cihazı

Şekil 2.32. Santrifüj cihazı

Şekil 2.33. Analitik terazi

Şekil 2.34. Kül fırını

Şekil 2.35. Diskli öğütücü: a) dış görünüm, b) iç görünüm

Şekil 2.36. Vakum fırını

Şekil 2.37. Heksametilen diizosiyanat ile HEMA reaksiyonunun şematik gösterimi

Şekil 2.38. Heksametilen diizosiyanat ile HEMA'nın kimyasal reaksiyonu

Şekil 2.39. Desmodur® N3300 ile HEMA'nın kimyasal reaksiyonu

Şekil 2.40. İki akrilat, bir izosiyanat fonksiyonel grubuna sahip ara ürünün kimyasal yapısı

Şekil 2.41. Ara ürün ile APTES reaksiyonunun şematik gösterimi

Şekil 2.42. 1Si reçinesinin sentez reaksiyonu

Şekil 2.43. Bir akrilat, iki izosiyanat fonksiyonel grubuna sahip ara ürünün kimyasal yapısı

Şekil 2.44. 2Si reçinesinin sentez reaksiyonu

Şekil 2.45. 3Si reçinesinin sentez reaksiyonu

Şekil 2.46. Silika partikül sentezinin şematik gösterimi

Şekil 2.47. Silika partikülün MEMO ile yüzey modifikasyonu

Şekil 2.48. Tamamen organik yapıya sahip ışıkla sertleşebilen reçinelerin numunelerinin hazırlanması

Şekil 2.49. Organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin hazırlanması

Şekil 2.50. Hidroliz işlemi sonrasında a) 1Si reçinesinin, b) 2Si reçinesinin, c) 3Si reçinesinin kimyasal yapısı

Şekil 3.1. 2A ve 3A reçinelerinin FT-IR grafikleri

Şekil 3.2. 1Si, 2Si ve 3Si reçinelerinin FT-IR grafikleri

Şekil 3.3. Sentezlenen silika partikülün FT-IR grafiği

Şekil 3.4. MEMO ile yüzeyi modifiye edilen silika partikülün FT-IR grafiği

Şekil 3.5. Elde edilen hidroksiapatit partiküllerinin FT-IR grafiği

Şekil 3.6. Sentezlenen silika partiküllerin SEM görüntüleri; a) 5.000x büyütmeli, b) 10.000x büyütmeli, c) ve d) 30.000x büyütmeli, e) ve f) 45.000x büyütmeli, g) ve h) 100.000x büyütmeli

Şekil 3.7. MEMO ile yüzeyi modifiye edilmiş silika partiküllerinin SEM görüntüleri; a) 30.000x büyütmeli, b) 45.000x büyütmeli

Şekil 3.8. Numunelerin çekme deneyi sonucunda elde edilen çekme mukavemeti değerleri

Şekil 3.9. Numunelerin çekme deneyi sonucunda elde edilen elastik modülü değerleri

Şekil 3.10. Numunelerin çekme deneyi sonucunda elde edilen birim şekil değişimi oranları

Şekil 3.11. Organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen eğilme mukavemeti değerleri

Şekil 3.12. Organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen eğilme elastik modülü değerleri

Şekil 3.13 Organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen birim şekil değiştirme oranları

Şekil 3.14. Suda bekleyen organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen eğilme mukavemeti değerleri

Şekil 3.15. Suda bekleyen organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen eğilme elastik modülü değerleri

Şekil 3.16. Suda bekleyen organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen birim şekil değişimi oranları

Şekil 3.17. Partikül takviyeli reçine numunelerinin üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen eğilme mukavemeti değerleri

Şekil 3.18. Partikül takviyeli reçine numunelerinin üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen eğilme elastik modülü değerleri

Şekil 3.19. Partikül takviyeli reçine numunelerinin üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen birim şekil değişimi oranları

Şekil 3.20. Organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin Shore D cinsinden sertlik değerleri

Şekil 3.21. Suda bekleyen organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin Shore D cinsinden sertlik değerleri

Şekil 3.22. Partikül takviyeli numunelerin Shore D cinsinden sertlik değerleri

Şekil 3.23. 2A Reçinesinin 1.000x büyütmeli SEM görüntüsü

Şekil 3.24. 3A Reçinesi SEM görüntüleri: a) 1.000x büyütmeli, b) 2.000x büyütmeli, c) 5.000x büyütmeli, d) 10.000x büyütmeli, e) 20.000x büyütmeli, f) 50.000x büyütmeli

Şekil 3.25. 1Si Reçinesi SEM görüntüleri: a) 1.000x büyütmeli, b) 2.000x büyütmeli, c) 5.000x büyütmeli, d) 10.000x büyütmeli, e) 20.000x büyütmeli, f) 50.000x büyütmeli

Şekil 3.26. 2Si Reçinesi SEM görüntüleri: a) 1.000x büyütmeli, b) 2.000x büyütmeli, c) 5.000x büyütmeli, d) 10.000x büyütmeli, e) 20.000x büyütmeli, f) 50.000x büyütmeli

Şekil 3.27. %70 3A-%20 Silika-%10 MEMO numunesi SEM görüntüleri: a) 10.000x büyütmeli, b) 20.000x büyütmeli

Şekil 3.28. %50 3A-%40 Silika-%10 MEMO numunesi SEM görüntüleri: a) 10.000x büyütmeli, b) 20.000x büyütmeli

Şekil 3.29. %50 3A-%50 HAP numunesi SEM görüntüleri: a) 5.000x büyütmeli, b) 10.000x büyütmeli

Şekil 3.30. %50 3A-%40 HAP-%10 MEMO numunesi SEM görüntüleri: a) 5.000x büyütmeli, b) 10.000x büyütmeli

Şekil 3.31. %50 3A-%50 Zr numunesi SEM görüntüleri: a) 20.000x büyütmeli, b) 50.000x büyütmeli

Şekil 3.32. %50 3A-%40 Zr-%10 MEMO numunesi SEM görüntüleri: a) 5.000x büyütmeli, b) 20.000x büyütmeli

Şekil 3.33. %50 3A-%40 Mod. Silika-%10 MEMO numunesi SEM görüntüleri: a) 5.000x büyütmeli, b) 20.000x büyütmeli

Şekil 3.34. %20 3A-%78 HAP -%2 MEMO numunesi SEM görüntüleri: a) 5.000x büyütmeli, b) 10.000x büyütmeli

Şekil 3.35. %20 3A-%78 Zr -%2 MEMO numunesi SEM görüntüleri: a) 50.000x büyütmeli, b) 100.000x büyütmeli

Şekil 3.36. %20 3A-%78 Silika -%2 MEMO numunesi SEM görüntüleri: a) 10.000x büyütmeli, b) 20.000x büyütmeli

1. GİRİŞ

Dünyada teknolojinin gelişimi ile birlikte gelen hızlı değişim, insanlar tarafından ihtiyaç duyulan malzemelerin çeşitlerini ve özelliklerini büyük ölçüde etkilemiştir. Bu nedenle malzeme bilimindeki ilerlemeler hız kesmeden devam etmekte ve gerek gelişmiş özelliklere sahip malzemelerin üretilmesinde gerek ise bu malzemelerin pratik olarak uygulanmasında farklı yöntemler geliştirilmektedir. Bu kapsamda tezde ele alınan organik-inorganik hibrit malzemeler ile ultraviyole (UV) ışık kaynakları ile kürlenebilen (sertleştirilebilen) malzemelerin sentez yöntemleri ve uygulama alanları günümüzde yeni olarak adlandırılabilecek malzeme bilimi alanlarından sayılmaktadır.

Metaller, seramikler ve polimerler gibi günümüzde herkes tarafından bilinen malzemelerin çoğu sahip oldukları özellikler bakımından oluşan yeni uygulamalarda teknolojik olarak yetersiz kalmaktadırlar. Bilim insanları ve mühendisler söz konusu bu malzemelerin karışımlarının tek başlarına gösterdikleri özelliklerden çok daha mükemmel özellikler gösterebildiğini erkenden fark etmişlerdir. Bu farkındalık sonucunda meydana getirilen en önemli malzeme grubu, matris malzemesi olarak adlandırılan bir malzeme grubu içerisine başka bir malzeme katılması sonucunda elde edilen kompozitlerdir. Bu şekilde elde edilen malzemelerin çoğu gelişmiş mekanik özellikler göstermektedir ve bu malzemelere inorganik elyaf takviyeli polimerler iyi bir örnektir. Bu malzemeler günümüzde her tür taşıtın veya spor ekipmanının yapımında, ileri mekanik özelliklere sahip hafif malzemeler elde etmek için kullanılmaktadırlar. Söz konusu malzemelerde matris yapısına eklenen malzemeler ağırlıklı olarak inorganik malzemelerdir ve boyutları mikrometre altı ila milimetre aralığında değişmektedir. Bu nedenle organik ve inorganik olan iki farklı malzeme yapısının gözle görülebilir olduğu heterojen bir yapıya sahiptirler. [1]

Kompozit malzemeler ile birlikte yapılan çalışmalar sonucunda inorganik malzeme birimlerinin boyutlarının organik malzeme yapı taşları ile aynı boyuta kadar küçültülebilmesi ile daha homojen yapıya sahip malzemeler elde edilmesi sağlanmıştır. Böylece malzemelerin özelliklerinin moleküler ve nano ölçek seviyesinde daha hassas bir şekilde ayarlanabileceği keşfedilmiştir. Bu şekilde elde edilen yeni hibrit malzemelerin, yapısında bulundurdukları farklı malzemelerin karakteristik özelliklerinin

arasında bir özellik gösterdiği, hatta bu özelliklerin dışında yeni özellikler gösterdiği gözlemlenmiştir. [1]

Hibrit malzemeler gibi malzeme bilimi alanında bir diğer yenilikçi malzeme türü ise ultraviyole (UV) ışıkla kürlenebilen polimerik malzemelerdir. Bu malzemeler ultraviyole ışığın verdiği enerjiyle birlikte polimerize olurlar ve bu şekilde gerçekleşen polimerizasyon tekniğine fotopolimerizasyon adı verilir.

Fotopolimerizasyon tekniği, geleneksel termal yolla kürleme tekniğine göre birçok avantaj sağlamaktadır. Bu avantajlar; hızlı kürlenme, düşük enerji gerektirmesi, oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi ve solvent içermemesidir. Fotopolimerizasyon tekniğinde ışık, yeni bir polimerik sistem meydana getirmek için organik malzemelerdeki (monomer, oligomer, polimer) fotokimyasal reaksiyonları başlatır. Bu teknik, endüstride UV ile sertleştirilebilir mürekkepler, baskı plakaları ve yapıştırıcılar gibi çeşitli uygulamalara sahip malzemeler hazırlamamıza izin verir. Fotopolimerizasyon ayrıca elektronik malzemeler, optik malzemeler, membranlar, kaplamalar ve yüzey modifikasyonlarında da kullanılmaktadır. [2]

Bu tez çalışmasında fotopolimerizasyon tekniğiyle kürlenebilen ve hem organik hem de inorganik yapıya sahip hibrit malzemelerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Böylece hem organik ve inorganik malzemelerin farklı özelliklerinin birleştirilmesi hem de fotopolimerizasyon tekniğinin sağladığı avantajlardan yararlanılarak yeni bir çapraz bağlı ağ yapısı elde edilmiştir.

1.1. Hibrit Malzemeler

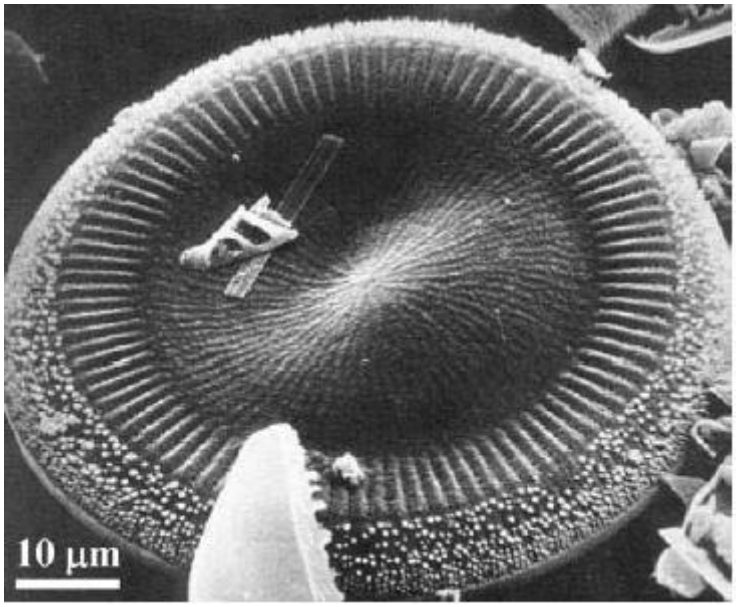
Hibrit malzemeler şu anda kimya, fizik, biyoloji ve mühendislik konularında en yoğun araştırılmış konular arasındadır. Bu durum, organik, polimerik ve inorganik fonksiyonel bileşenlerin uygun kombinasyonunun çoğu zaman, diğer malzemelerde bulunanlardan daha üstün, ilginç ve faydalı fiziksel özelliklere sahip yeni malzemelerin oluşumuna yol açmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, bu bağlamdaki iki ana zorluk; (i) belirli bir işlevi elde etmek için bileşenlerin uygun seçimi ve (ii) belirli bir uygulama için önceden belirlenmiş özelliklere sahip malzemenin önceden tanımlanmış (rasyonel) tasarımıdır. [3]

Hibrit polimerler ise; aynı polimer zincirleri içinde kovalent olarak bağlanmış organik ve inorganik yapılar veya bölgeler içeren polimerlerdir. Bu tür polimerler kavramsal olarak, birlikte fiziksel olarak harmanlanmış organik polimerler ve inorganik fazların karışımını içeren hibrit malzemeler veya geleneksel kompozitlerden farklıdırlar. Hibrit kompozit malzemelerden farklı olarak, hibrit polimerler içinde bulundurdukları iyi tanımlanmış organik ve inorganik yapılar moleküler seviyede tam olarak kontrol edilebilir. [4]

1.1.1. Doğal hibrit malzemeler

Birçok doğal malzeme (makro) moleküler veya nano ölçekte dağıtılan inorganik ve organik yapı taşlarından oluşur. Çoğu durumda, inorganik kısım, mekanik parça ve doğal nesnelere genel bir yapı sağlarken, organik kısım, inorganik yapı taşları ve/veya yumuşak doku arasında bağlanma sağlar. Bu tür malzemelerin tipik örnekleri kemik veya sedeftir. [1]

Doğanın bir diğer olağanüstü özelliği ise; farklı özellik veya fonksiyonlara (mekanik, yoğunluk, geçirgenlik, hidrofobi, renk, vs,) sahip akıllı ve doğal malzemelerin oluşturulmasına izin veren organik ve inorganik bileşenleri birleştirme yeteneğidir. Son beş yüz milyon yıldır doğa, radyolarya (ışınlılar olarak da bilinen tek hücreli canlılar) ve iki atomlularda bulunan güzelce oyulmuş yapılar gibi olağanüstü özelliklere sahip malzemeler üretmiştir. Doğanın meydana getirdiği bu hibrit malzemelere; kabuklu hayvanların kabukları, yumuşakçaların kabukları ve omurgalıların kemik veya diş dokuları verilebilir. Şekil 1'de bir iki atomlu canlının silisyumdan meydana gelen iskeletinin karmaşık ve oyuklu yapısının taramalı elektron mikroskobu ile görüntülenmiş morfolojisi görülmektedir. [5]



Şekil 1.1. Bir iki atomlunun silisyumdan oluşan iskeletinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

1.1.2. Hibrit malzemelerin tarihi ve gelişimi

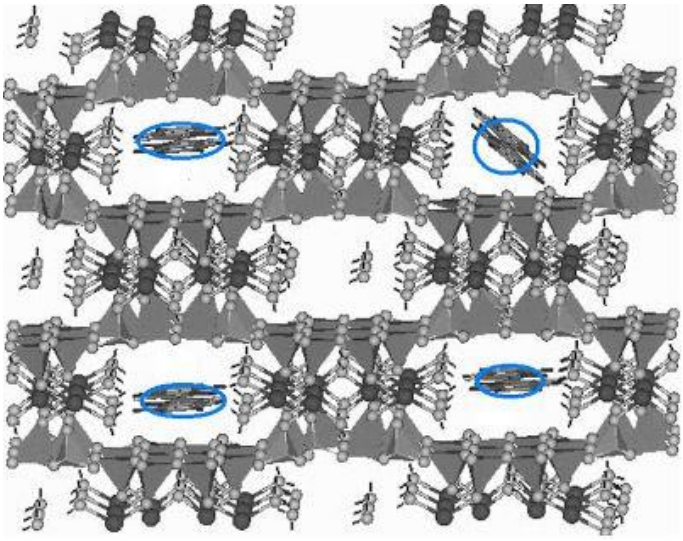
Her ne kadar hibrit malzemelerin ne zaman kullanılmaya başlandığını tam olarak bilmiyor olsak da organik ve inorganik bileşenlerin karışımının antik dünyada gerçekleştirildiği açıktır [1]. 1946'da, Doğu Chiapas'ta (Meksika) Bonampak (boyalı duvarlar) olarak bilinen bir alanda, şaşırtıcı bir arkeolojik keşif yapılmıştır [6]. Bu antik Maya bölgesinde, mucizevi bir şekilde korunmuş parlak mavi ve koyu sarı renkler içeren etkileyici bir fresk resim koleksiyonu bulunmuştur (Şekil 1.2) [6]. Bu duvar resimlerinin özellikle dikkat çekici yanları bulundurdukları canlı mavi tonlarıydı. Maya mavisi olarak bilinen bu mavi tonunun şimdiye kadar bilinmeyen bir pigment olduğu keşfedilmişti.

Karayip Denizi'nin tüm renklerini barındıran güzel tonlarına ek olarak, Maya mavisinin en dikkat çekici özelliği dayanıklılıdır [6]. Bu özel Maya mavisi pigmenti, 12 yüz yıl sonrasında bile 8. yüz yılda kullanıldığı zamanki gibi yepyeni görünüyordu. Maya mavisi, sadece biyolojik bozulmaya dayanıklı değil aynı zamanda asitlere, alkalilere ve organik çözücülere maruz kaldığında eşi görülmemiş bir dayanıklılık gösteren güçlü bir pigmenttir [5].



Şekil 1.2. Maya mavisi kullanılmış duvar resmidir (Bonampak, Meksika).

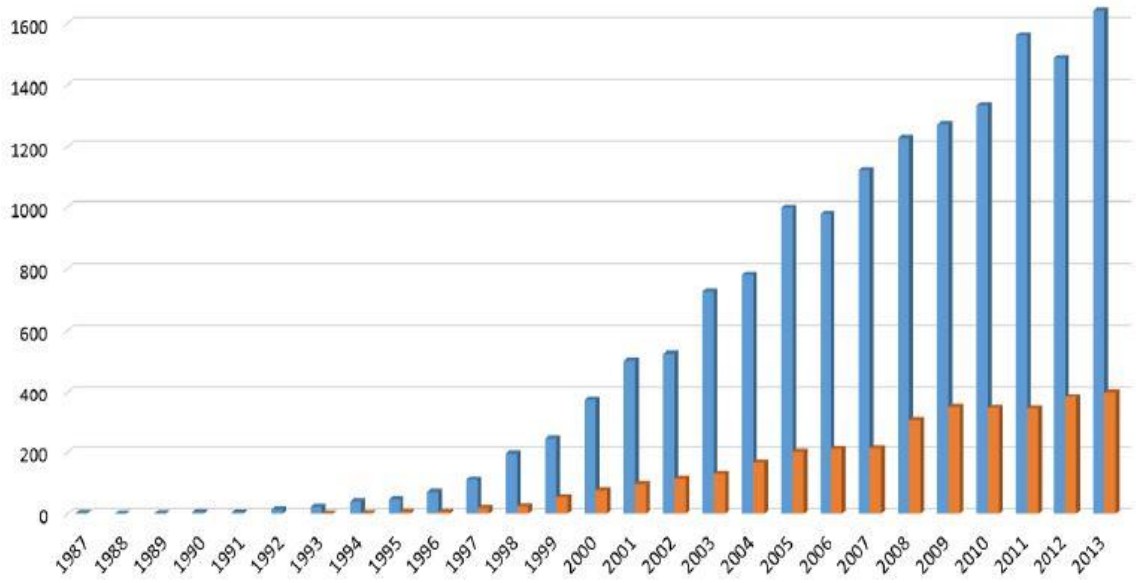
Maya mavisinin sırrı arkeolojik keşfinden yarım asır sonra keşfedilmiştir. Bu özel pigment; bir bakır minerali olmayıp Lapis Lazuli (laciverttaşı) ile de bir ilişkisi yoktur. Maya mavisi; *indigo (çivit)* olarak bilinen doğal mavi boya moleküllerinin *paligorskit* olarak bilinen bir kil mineralinin kanalları içerisine yerleştirilmesi sonucunda elde edilen bir organik-inorganik hibrit malzemedir (Şekil 1.3.). Bu malzeme, bir organik pigmentin rengi ile inorganik bir kafes yapısının direncini bir araya getiren insan yapımı, sinerjik bir malzemedir. [6]



Şekil 1.3. Maya mavisinin hibrit yapısının şematik gösterimidir (mavi ile işaretlenmiş bölgeler organik renk pigmentlerini belirtmektedir).

Maya mavisinin keşfedilmesi ve yapılan çalışmalar sonucunda hibrit yapısının tamamen anlaşılması ile birlikte organik-inorganik malzemeler üzerine çalışmalar giderek artmış ve yeni hibrit malzeme tasarımları çalışılmaya başlanmıştır. 2017 yılında, F. Sanchez ve arkadaşlarının farklı paligorskit kili modellemeleri ile indigo malzemesinin etkileşimini inceleyerek maya mavisinin özelliklerini analiz etmesi de bu alanda yapılmış önemli çalışmalardandır [7]. Maya mavisi ile farkına varılan bir diğer durum ise; hibrit malzemeler ve hatta nanoteknolojinin son 10 yılda keşfedilmediği, çok uzun zaman önce geliştirilmeye başlandığı olmuştur.

Son 10 yılda, hibrit malzemeler; malzeme bilimi alanında önemli bir yere sahip olacak kadar geliştirilmiş bir malzeme sınıfı haline gelmiştir. Günümüzde, hibrit malzemeler ile ilgili birçok temel araştırmalar yapılmaya devam edilmekte ve hibrit malzemelerin gerçekleştirilmiş birçok ekonomik uygulaması bulunmaktadır. Şekil 1.4'de 1980'li yıllardan 2013 yılına kadar hibrit malzemeler ile ilgili yapılan akademik yayınların ve alınan patentlerin sayıları ve artışları gösterilmiştir. [8]



Şekil 1.4. 1987-2013 yılları arasında organik-inorganik hibrit malzemeler ile ilgili olan akademik yayın ve patent sayısını gösteren grafiktir (mavi sütunlar akademik yayınları, turuncu sütunlar ise patentleri ifade etmektedir).

1.1.3. Hibrit malzemeler ve nanokompozitler

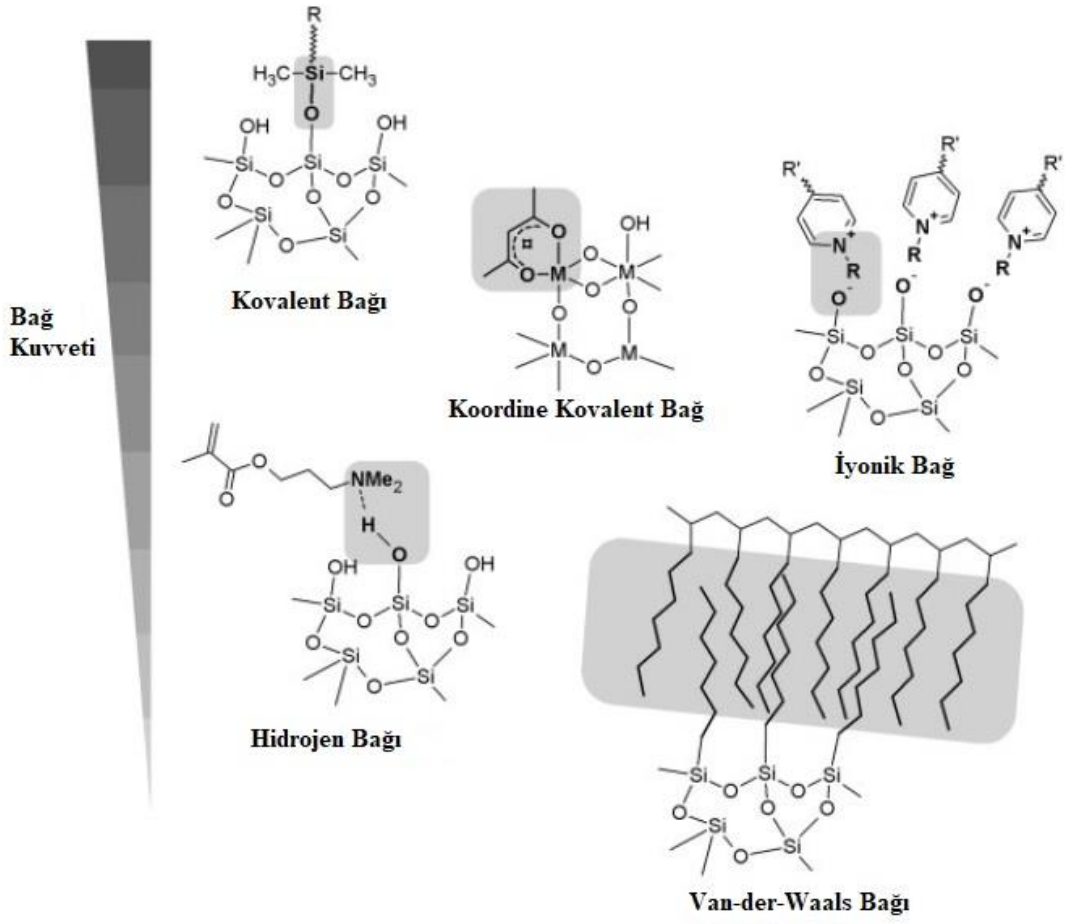
Hibrit malzemeler ile ilgili yapılan birçok çalışma ve alınan onlarca patent olmasına rağmen bu malzeme sınıfının tanımında halen kesin bir görüş birliği sağlanamamıştır. Malzeme biliminde zaman zaman cam elyaf takviyeli polimer matrisli kompozitler gibi makroskobik boyutlardaki kompozitler hibrit malzemeler olarak tanımlanmaktadır [9]. Ancak, kimyagerlere göre hibrit malzemeler; moleküler boyutlarda kompozit yapısına sahip olan malzemelerdir [8].

Hibrit organik-inorganik malzemeler basit bir fiziksel karışımdan meydana gelen malzemeler değildir. Bu malzemeler kabaca, çok iyi bir şekilde karıştırılmış organik ve inorganik bileşenlerden oluşan nanokompozitler olarak tanımlanabilir. Daha detaylı bir şekilde tanımlamak gerekirse; hibrit malzemeler, monomerlerden ve karışabilen organik ile inorganik bileşenlerden türetilmiş homojen sistemler veya en az bir bileşeninin boyutu birkaç angstrom (Å) ile nanometre arasında olan heterojen sistemlerdir. [5]

Ayrıca, Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından hibrit malzemeler*; "İnorganik bileşenler, organik bileşenler veya her iki tip bileşenin de homojen olarak karışımından meydana gelen malzemelerdir. Not: Bileşenler genellikle 1 μm'den küçük ölçeklerde karışmalıdırlar."* olarak tanımlanırken, nanokompozitler; *"Faz bölgelerinden en azından biri nanometre boyutlarında olan kompozit"* olarak tanımlanmıştır. [10]

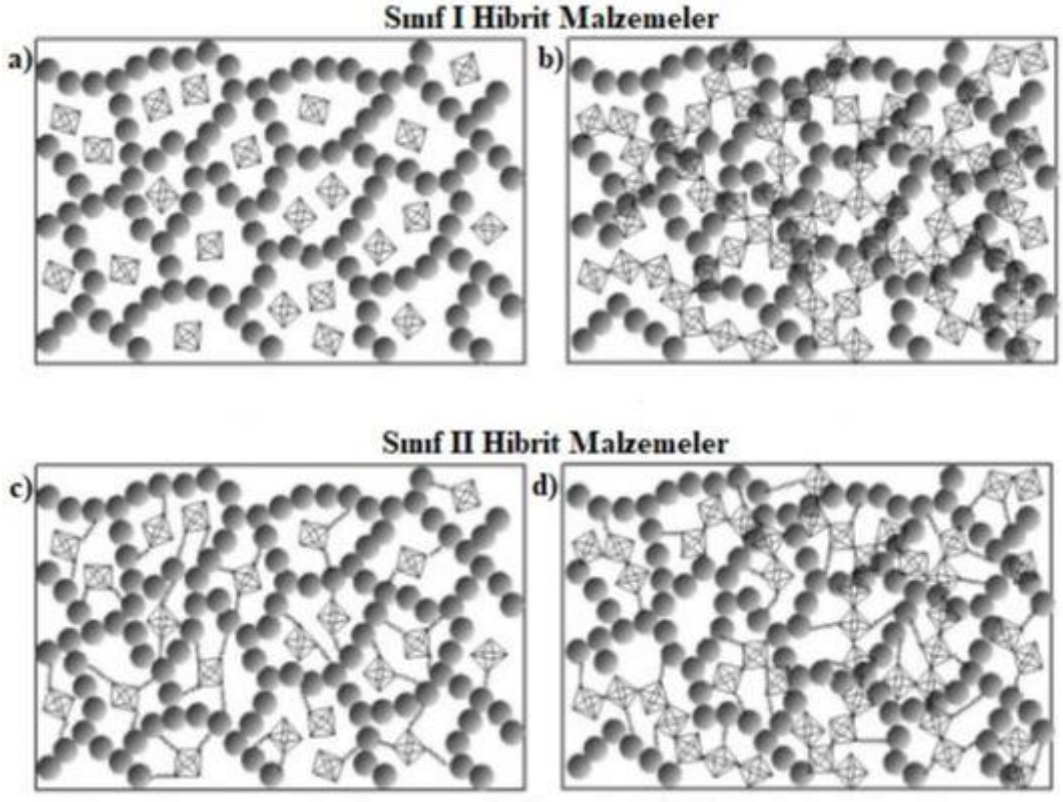
Hibrit malzemeler, moleküler düzeyde iki kısımdan oluşan malzemelerdir. Genel olarak bu kısımların biri inorganik iken diğeri organik bir yapıya sahiptir. Daha detaylı tanımlamak için hibrit malzemelerin matris yapısı, yapı taşları ve içerisinde bulundurduğu bileşenler arasındaki bağların yapısı incelenmelidir. Yani, hibrit malzemeler matris yapısı olarak kristalin veya amorf yapıda ya da organik veya inorganik yapıda bulunabilirler. Ayrıca hibrit malzemeyi oluşturan yapı taşları; moleküller, makromoleküller, partiküller veya elyaflar olabilir. Bu ayrımlar dışında ise; hibrit malzemeleri ayıran bir diğer özellik yapısında bulunan bileşenler arasındaki bağların kuvvet seviyesidir. Buna göre; Sınıf I hibrit malzemelerin yapısında bulundurduğu iki faz; Van der Waals bağı, hidrojen bağı veya elektrostatik etkileşim gibi zayıf bağlar ile bağlanmışken, Sınıf II hibrit malzemelerde bu bağlar kuvvetli

kimyasal bağlardan oluşmaktadır. Kimyasal bağlar arasındaki kuvvet farkının kademeli olarak değişimi Şekil 1.5'de gösterilmiştir. [1]



Şekil 1.5. Kimyasal bağlar arasındaki kuvvet değişimi

Ayrıca hibrit malzemelerin sahip olabilecekleri olası yapılar Şekil 1.6'da gösterilmiştir. Hibrit malzemenin yapısında bulunan organik ve inorganik yapı taşları arasında kuvvetli bir bağ bulunmuyorsa (kovalent bağ mevcut değilse) Şekil 1.6.a'da görüldüğü gibi bir yapı gözlemlenir. Eğer, organik ağ yapısı ile inorganik ağ yapısı birbiri içerisine geçmiş hafif çapraz bağlı bir yapı oluşmuş ve fiziksel etkileşimler meydana gelmiş ise Şekil 1.6.b'de bulunan yapı gözlemlenir. Ancak, hibrit malzemenin yapısını oluşturan organik birimler ile inorganik birimler birbirine kovalent bağlar ile bağlanmış ise Şekil 1.6.c ve Şekil 1.6.d'de görülen yapılar gözlemlenmektedir. Şekil 1.6.c'de sadece inorganik birimler ile organik birimler kovalent bağlı iken, Şekil 1.6.d'de inorganik birimler hem organik birimler ile hem de diğer inorganik birimler ile kovalent bağlar ile bağlanmıştır.



Şekil 1.6. Hibrit malzemelerin farklı yapıları

Nanokompozit malzemeler; elyaflar, jeller, ince filmler ve partiküller olarak detaylandırılabilirler [11]. Bu malzemelerin yapısını nanometre boyutunda düzenleyerek, sergiledikleri özellikleri olağanüstü seviyelerde değiştirmek mümkündür [11]. Bu nedenle bu malzemeler; optik, elektronik, biyoteknoloji, kaplama teknolojisi gibi alanlarda uygulanma imkanına sahiptirler [12-14].

Organik-inorganik hibrit malzemeler ile organik-inorganik nanokompozitler arasında kesin bir fark bulunmamaktadır. Nanokompozit terimi, organik veya inorganik yapısal birimlerinden herhangi birinin boyutu 1-100 nm arasında ise kullanılmaktadır. Eğer, malzemenin yapısındaki ayrık yapısal birimler kendi boyutsal düzenine sahip ise nanokompozit terimi kullanılırken, malzeme yapısındaki inorganik birim, moleküler öncüler tarafından bulunduğu yerde meydana geliyor ise hibrit malzeme terimi kullanılır. Nanokompozitlerde ayrık birimlere nanopartiküller, nanoçubuklar, karbon nanotüpler ve kil mineralleri verilebilir. Genellikle bir Nanokompozit bu nanoboyuttaki inorganik birimler ile bir organik polimerin birleşiminden oluşmaktadır. [1]

1.2. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemindeki ‘sol’ kelimesi Türkçede çözelti anlamına gelmektedir. Bir sol, bir sıvının içindeki koloidal katı parçacıkların kararlı bir süspansiyonudur [15]. Bir sol koloidal çözeltisindeki parçacıklar 2 nm ila 0,2 μm arasında bir boyuta sahip olmalıdır ve bu, parçacık başına 10^3 ila 10^9 atoma karşılık gelmektedir [16]. İngilizcede ‘solution’ kelimesi ile ifade edilen çözelti, içerisindeki parçacıkların boyutu 2 nm ve altında olan çözeltileri; süspansiyon ise, içindeki parçacık boyutu 0,2 μm’den büyük olan çözeltileri ifade etmektedir.

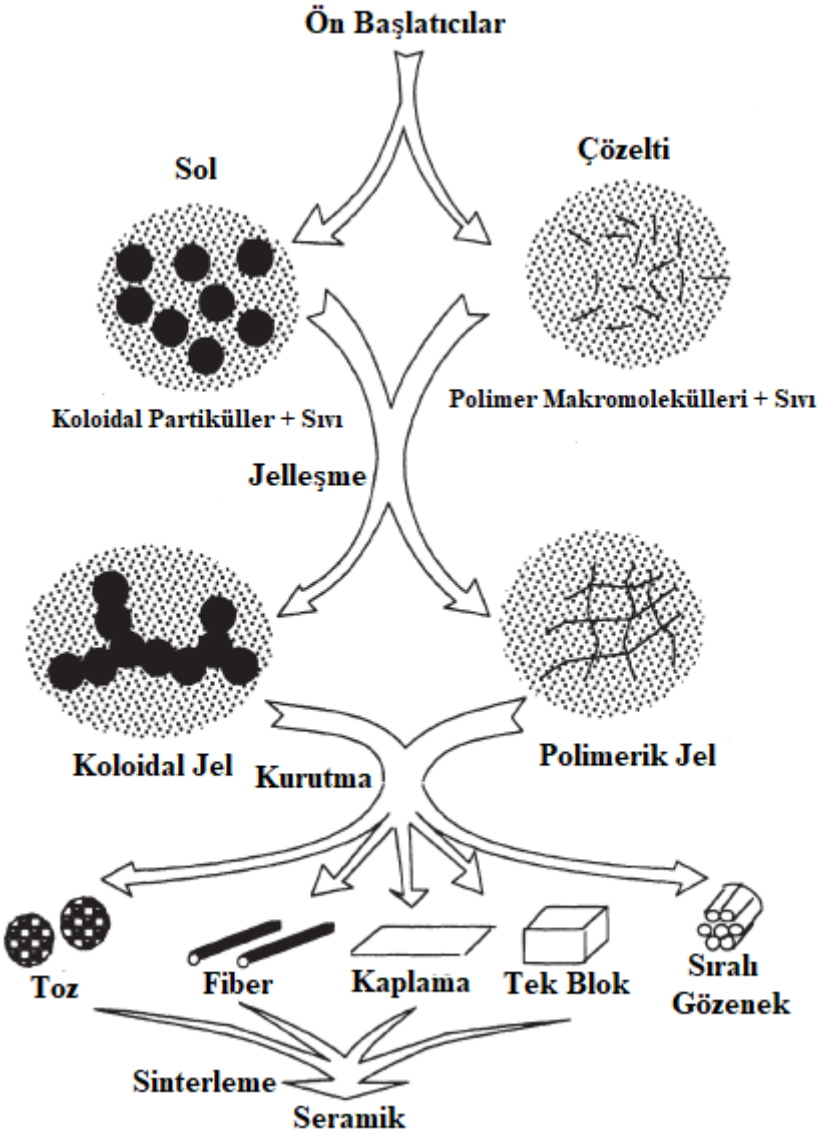
Jel ise; sıvı bir ortam boyunca stabil bir şekilde genişleyen ve sadece kabın büyüklüğü ile sınırlanan, gözenekli, 3 boyutlu olarak birbirine bağlı katı bir ağ yapısıdır. Eğer bu katı jel yapısı; koloidal partiküllerden oluşuyorsa koloidal jel, koloidal altı kimyasal birimlerden oluşuyorsa polimerik jel adı verilir. Jellerin doğası, katı bir ağ yapısı ve sıvı bir ortam arasındaki birlikte yaşama bağlıdır. Sıvı, jeli oluşturan katı ağ yapısı arasında bulunur; kendiliğinden dışarı akmaz ve katı ağ ile termodinamik dengededir. Bu sıvının çoğunluğunu su oluşturuyorsa o zaman karşılık gelen jel bir aquajel veya hidrojeldir. Eğer sıvı fazın çoğunluğunu alkol oluşturuyorsa da oluşan jele alkojel adı verilir. Sıvının tamamen uzaklaştırılmasından sonra elde edilen jeller ise; kurutma metoduna göre kserojel (xerogel) veya aerojel olarak adlandırılmaktadır. [16]

Günümüze kadar sol-jel yönteminin birçok tanımı yapılmıştır. Örneğin Dislich, sol-gel prosedürünün sadece atomik seviyede homojen olan çok bileşenli oksitleri dikkate aldığını düşünmektedir [17]. Segal ise, "sol-gel" yöntemini, koloidal dispersiyondan veya metal alkoksitlerden inorganik oksitlerin üretimi olarak tanımlar [18]. Daha genel tanımı ile sol-jel yöntemi; seramikleri bir sol ve/veya bir jel yapısı içeren bir ara işlem ile sentezlemek için kullanılan bir koloidal yöntemdir [16].

İnorganik polimerizasyon olarak adlandırılabilecek sol-jel yöntemi, en iyi deneysel metotlardan biridir. Aslında, bu malzeme sentezi yolu çok önemli iki özellik sergiler: (i) Kimya, moleküler kimya (organik, inorganik), polimer kimyası, koordinasyon kimyası ve biyokimya gibi kimya alanlarının tamamı sol-jel yöntemi ile uyumludur. Bunun anlamı sol-jel yöntemi için çok geniş olasılıkların olduğudur. (ii) Bu yöntem ile organik bileşenin doğasını değiştirerek, çok çeşitli özellikler sunan malzemeler elde etmek mümkündür. Bu malzemeler genellikle amorf yapıya sahiptir ve sol-gel işlemi sırasında

yapılarının kontrolü, nano bilimler ve nanoteknolojide heyecan verici bir araştırma alanı olmaya devam etmektedir. [19]

Sol-jel yöntemi; hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları olmak üzere iki ana reaksiyon aşamasından oluşmaktadır. Bu kimyasal reaksiyonlar sonucunda elde edilen jel yapıları kurutulduktan sonra toz, fiber, kaplama, tek blok ve düzenli gözenekli yapılar elde edilebilir. Elde edilen bu yapıların sinterlenmesi sonucunda istenilen seramik malzeme meydana gelmiş olur. Sol-jel yönteminin aşamaları basitçe Şekil 1.7.'de gösterilmiştir.

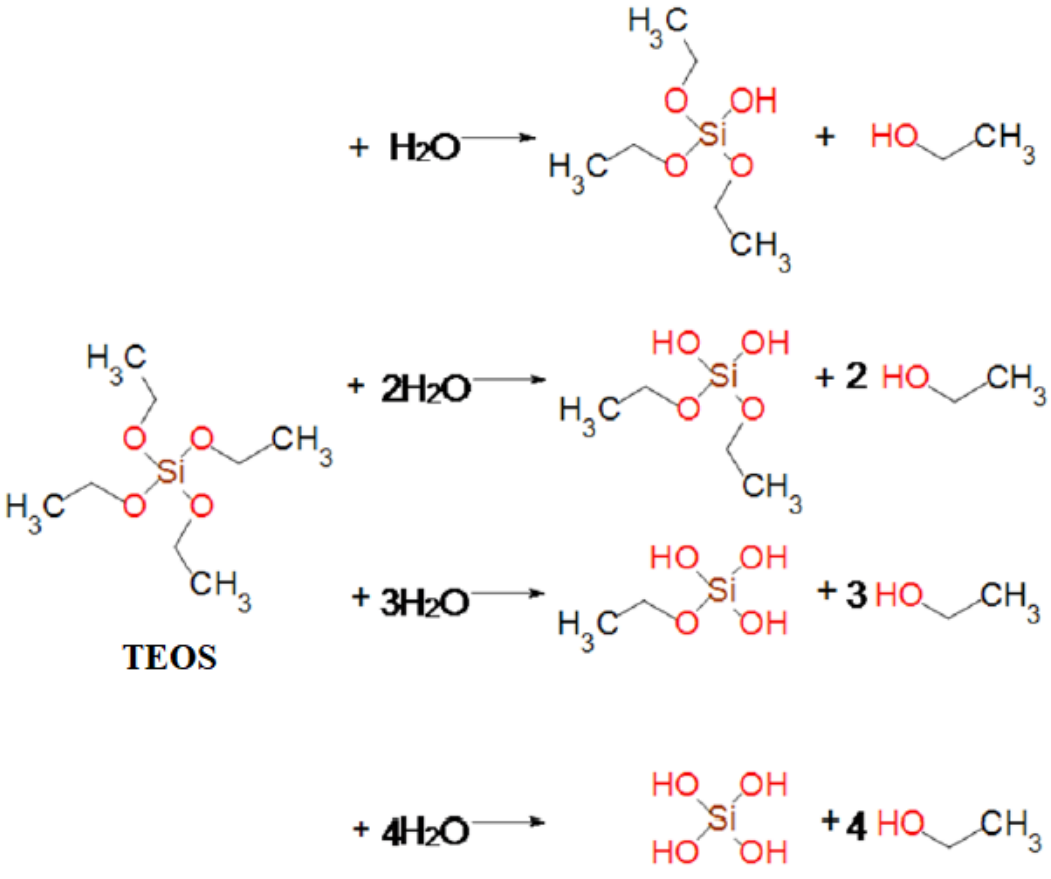


Şekil 1.7. Sol-jel yönteminin basit gösterimi

1.2.1. Hidroliz reaksiyonu

Silikon bazlı sol-gel prosesi muhtemelen en çok araştırılan prosestir. Bu nedenle temel reaksiyon prensipleri bu prosesin model bir sistem olarak kullanılması ile ele alınmaktadır. Silikon bazlı sol-jel yöntemi, organik gruplar ile modifiye edilmiş olan silanların basitçe birleştirilmesi ile oluşan hibrit malzemelerin elde edilmesi için ana yöntemlerden biridir. Si-C bağları genellikle, kullanılan sulu ortamda hidrolize karşı gelişmiş kararlılığa sahiptir. Bu durum birçok metal-karbon bağı için geçerli değildir. Bu nedenle, organik olarak modifiye edilmiş silanlar ile oluşan ağ yapısına çok çeşitli organik grupları kolayca dahil etmek mümkündür. [1]

Hidroliz reaksiyonu bir ön başlatıcı malzemenin; oda sıcaklığında, suyla ve bir asidik, bazik veya nükleofilik katalizörün varlığında reaktif grupların hidroksil (-OH) gruplarına dönüşmesidir [20-21]. En yaygın olarak kullanılan ön başlatıcılar; silikatların sulu çözeltileri ve tetrametoksisilan (TMOS) ile tetraetoksisilan (TEOS) gibi silikon alkoksitlerdir [22]. TEOS'un hidroliz reaksiyonu Şekil 1.8.'de gösterilmiştir.

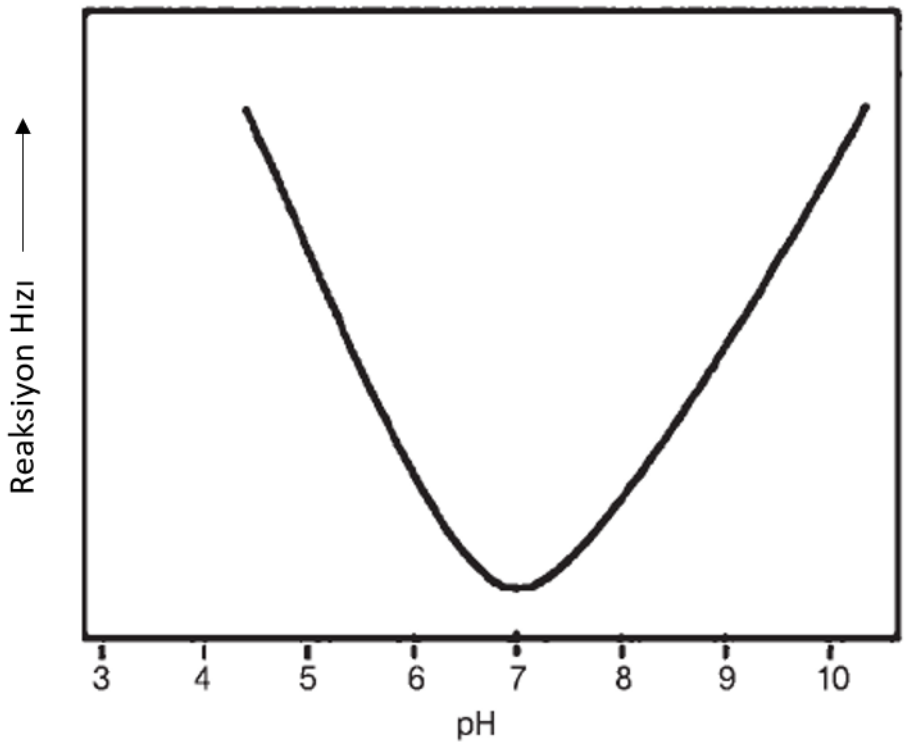


Şekil 1.8. TEOS'un hidroliz reaksiyonu [23]

Hidroliz reaksiyonunda, pH değeri, su içeriği ve çözücü değiştirilerek elde edilecek yapının gelişiminde kontrol sahibi olunabilir. pH değeri reaksiyon hızını belirlemede en önemli parametrelerden biridir ve alkoksisilanlar için pH ile reaksiyon hızı arasındaki ilişkiyi gösteren grafik Şekil 1.9.'da verilmiştir. pH 7'nin üzerinde çözeltide daha fazla hidroksit iyonu (OH^-) bulunurken pH 7'nin altındayken daha fazla hidronyum iyonu (H_3O^+) bulunduğu bilinmektedir. [1]

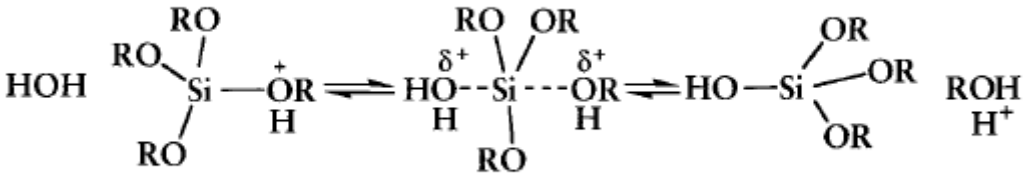
Hidroliz, bir su molekülünde bulunan oksijen ile silikon atomuna nükleofilik saldırı ile gerçekleşir. Asit katalizli hidrolizde ilk adım, bir alkoksit grubunun hızlı protonlanmasıdır; protonlu oksijen, silikonu suya karşı daha duyarlı hale getirir. Bazik koşullar altında ise hidroliz, silikon atomunun hidroksil anyonunun nükleofilik saldırısını ve ardından bir alkoksit anyonunun yer değiştirmesini içerir. Asit ve baz katalizli hidroliz reaksiyonları Şekil 1.10.'da gösterilmiştir. [20]

Hidroliz aşamasında bir diğer önemli etken ise hazırlanan çözeltinin karışabilirliğidir. TEOS ve su birbiri içerisinde karışmayan malzemelerdir. Bu nedenle bu iki malzemeyi birbiri içerisinde karışabilir hale getirmek için etanol ilave edilir. TEOS, su ve etanolün karışabilirlik diyagramı Şekil 1.11.'de verilmiştir.

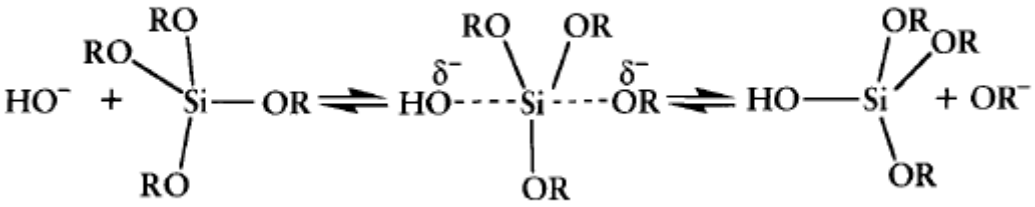


Şekil 1.9. Hidroliz reaksiyonunda pH ile reaksiyon hızı arasındaki ilişki

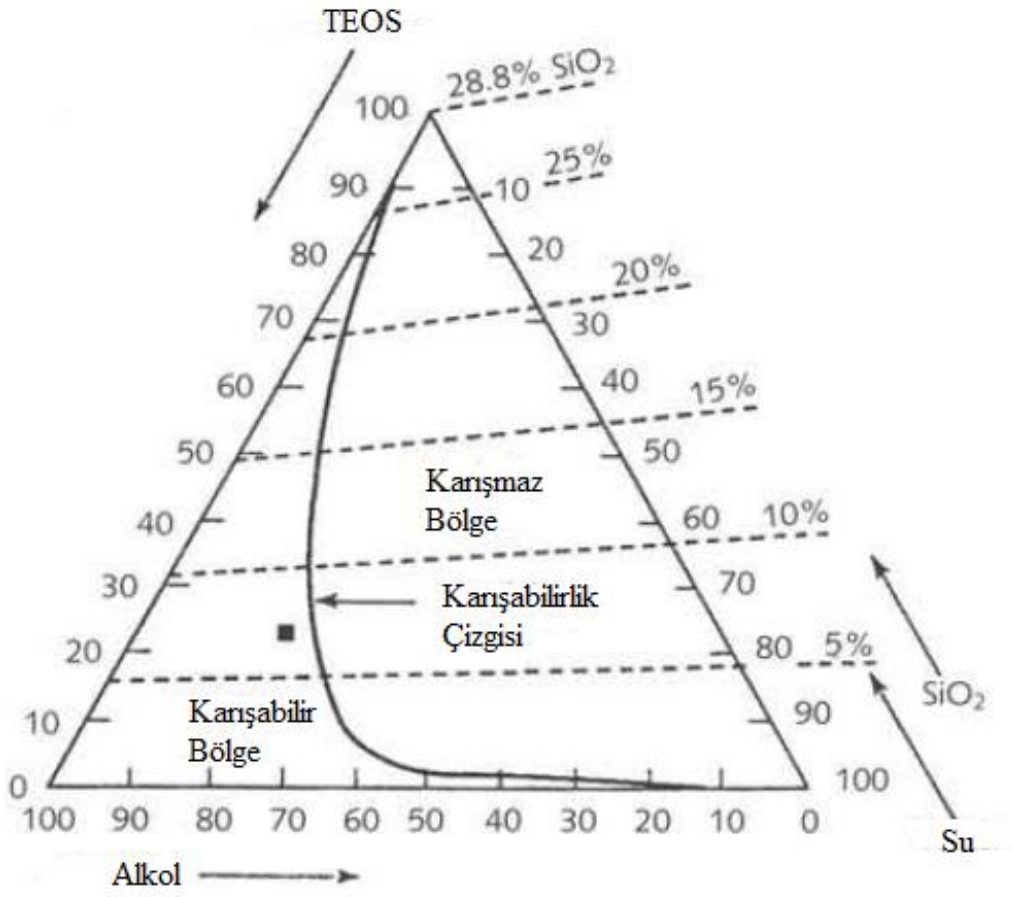
Asit Katalizli Hidroliz:



Baz Katalizli Hidroliz:



Şekil 1.10. Asit ve baz katalizli hidroliz reaksiyonları

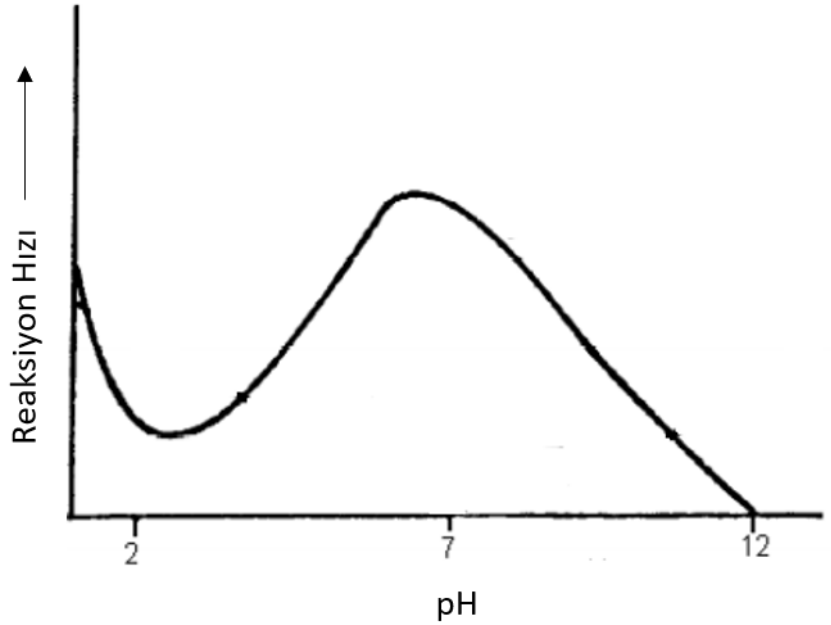


Şekil 1.11. TEOS-Su-Alkol karışabilirlik diyagramı

1.2.2. Kondenzasyon reaksiyonu

Kondenzasyon reaksiyonu; hidroliz reaksiyonu sonucunda meydana gelen silanollerin (Si-OH) birbirleri ile reaksiyona girerek siloksan bağlarını (Si-O-Si) oluşturmasıdır [20]. Kondenzasyon mekanizması; monomerlerin koloid benzeri oligomerlerin oluşması ve ardından üç boyutlu çapraz bağlı bir jel yapısının meydana gelmesinden oluşmaktadır [24].

Hidroliz reaksiyonunda olduğu gibi kondenzasyon reaksiyonunda da pH değeri; reaksiyonun hızı ve dolayısıyla elde edilen son ürün üzerinde büyük öneme sahiptir [25-26]. Kondenzasyon reaksiyonu için pH ile reaksiyon hızı arasındaki ilişki Şekil 1.12'de gösterilmiştir.

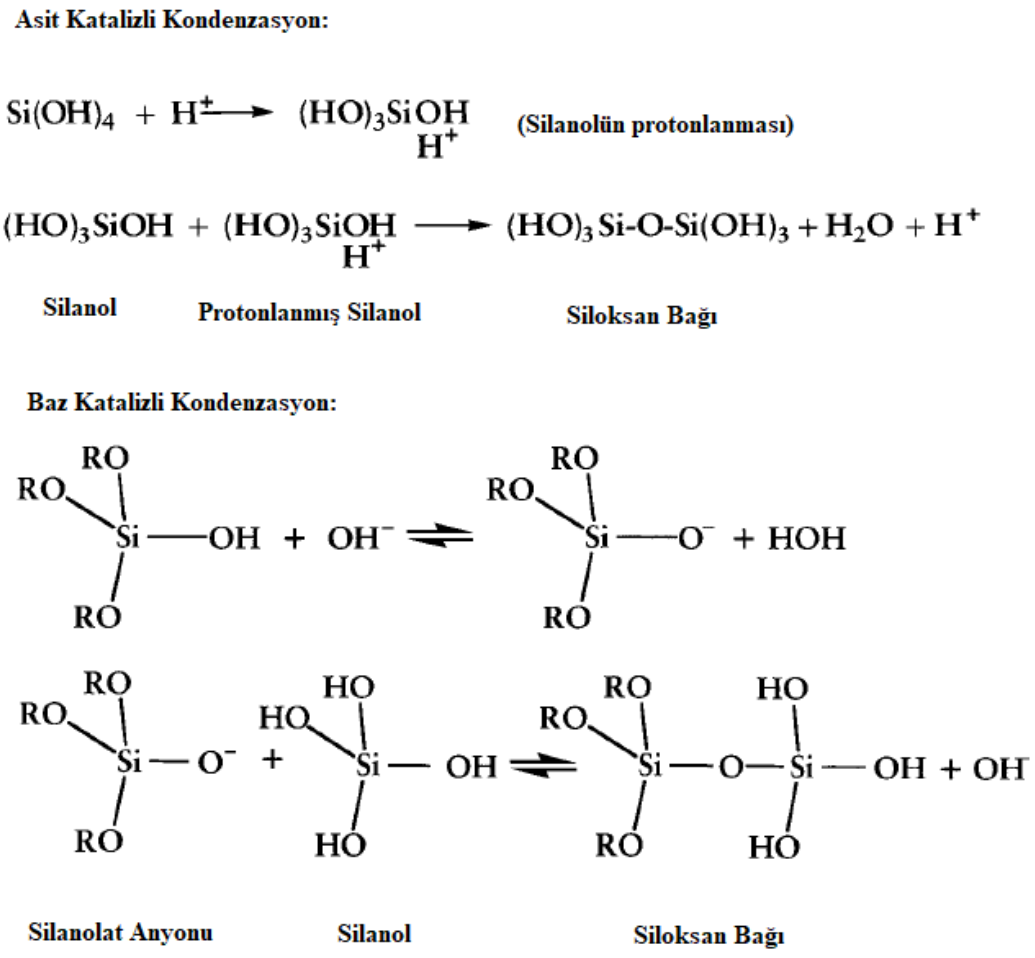


Şekil 1.12. Kondenzasyon reaksiyonunda pH ile reaksiyon hızı arasındaki ilişki

Kondenzasyon reaksiyonu da hidroliz reaksiyonun da olduğu gibi asit ve baz kataliz kullanımına göre farklı mekanizmalarda ilerlemektedir. Asit kataliz kullanımında; hidroliz sonunda ve kondenzasyonun başlayacakken ortamda birçok silanol ($Si(OH)_4$) oluşmaktadır ve silanollerin bir kısmı da asit kataliz tarafından protonlanmaktadır. Ardından protonlanmış olan silanoller (asidik) ile protonlanmamış silanoller (bazik) reaksiyona girmekte ve bu şekilde siloksan bağları oluşmakta, tekrardan su ve asit kataliz üretimi gerçekleşmektedir. Sonrasında ortamda bulunan monomerik ($Si(OH)_4$)

ve kondanse olmuş ($(HO)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OH)_3$) silanoller protonlanarak reaksiyonu devam ettirmektedirler.

Baz kataliz kullanımında ise; kondenzasyon, bir silanol monomerinin bir hidroksil anyonu ile deprotonasyonu sonucunda silanolat anyonu meydana getirmesi ile başlamaktadır. Silanolat anyonunun kendisi güçlü bir baz veya nükleofildir ve asidik silanollerle reaksiyona girmeye çalışmaktadır. Reaksiyonun başlangıcında en asidik silanol yapıları $Si(OH)_4$'lerdir. Böylece silanolat anyonları ile $Si(OH)_4$'lerin reaksiyonu sonucunda siloksan bağları meydana gelmekte ve yeniden baz kataliz oluşmaktadır. Bu şekilde kondenzasyon reaksiyonu devam etmektedir. Asit ve baz kataliz kullanımında meydana gelen kondenzasyon reaksiyonu mekanizmaları Şekil 1.13'de gösterilmiştir.



Şekil 1.13. Asit ve baz katalizli kondenzasyon reaksiyonları

1.3. Stöber Yöntemi ile Silika Partikül Sentezi

Çözeltiden ya da buhar fazından partikül sentezine izin veren birçok yöntem bulunmaktadır [27]. Bu yöntemlerin en popüler olanlarından biri, 0.05 μm'den 2 μm'ye kadar tekil dağılımlı silika küreleri hazırlamaya yarayan Stöber yöntemidir [28]. Bu yöntem; bazik (amonyak içeren) alkol çözeltilerinde alkil silikatların sol-jel yöntemi reaksiyonları olan hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonlarına dayanmaktadır [28]. Elde edilen partikül büyüklükleri; su ve amonyak konsantrasyonuna ve ayrıca çözücü olarak kullanılan alkolün yapısına da büyük ölçüde bağlı olmaktadır [28]. Ayrıca yöntemde kullanılan alkolün molekül ağırlığının artmasıyla reaksiyonun yavaşladığı ve ortalama partikül boyutu ile partikül boyut dağılımı artmaktadır [28].

1988 yılında Bogush ve çalışma arkadaşları, 0.1-0.5 M TEOS, 0.5-17.0 M H_2O, 0.5-3 M NH_3 konsantrasyonları üzerinde nihai parçacık boyutunun (d) oldukça iyi tahmin edilmesini sağlayan bir korelasyon keşfetmişlerdir [29]. Ancak korelasyon özellikle küçük partikül büyüklüğü ve yüksek TEOS konsantrasyonunda başarısız olmuştur [30]. Ayrıca, sıcaklığın 9-55°C aralığında değişmesinin etkisi de incelenmiştir. Nihai parçacık boyutunun, sıcaklık arttıkça giderek daha dar boyut dağılımları ile monoton bir şekilde azaldığı ve parçacıkların %10-15'lik bir gözenekliliğe sahip olduğu bulunmuştur [30].

0,5 M'lik bir TEOS içeriğinde %3'lük bir katı madde içeriğine ulaşılmıştır [29]. Daha büyük nihai kütle fraksiyonlarından daha büyük partiküller elde etmek için, "tohumdan büyütme (seeded growth)" işlemi önerilmiştir [29]. Bu durumda Stöber yöntemiyle elde edilen parçacıklar tohum görevi görür ve Stöber sentezi tamamlandığında, uygun miktarlarda TEOS ve su eklenir [30]. Bu işlem tekrarlanarak partikül boyutu arttırılabilir. Ayrıca, Stöber metodu 1982'de Brinker ve çalışma arkadaşları tarafından TiO_2, ZrO_2, ZnO, Ta_2O_5 gibi nanopartiküllerin hazırlanması ile genişletilmiştir [31].

1968 yılında Stöber ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmadan [28] sonra birçok bilim insanı bu yöntem üzerine çalışmalarını sürdürmüştür. 2007 yılında Naoki Shimura ve Makoto Ogawa yaptıkları çalışmada Stöber yöntemi ile TEOS, metanol, sulu amonyum çözeltisi ve setiltrimetil amonyum klorür içeren çözelti kullanarak 0,01 μm ile 1,5 μm aralığında partikül sentezlemeyi başarmışlardır [32]. Ayrıca metanol/TEOS oranı ile partikül boyutunun kontrol edildiği belirtilmiştir [32].

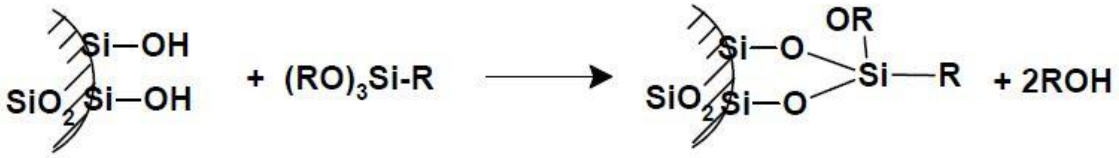
Green ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; TEOS'un metanol ve etanol içerisindeki baz katalizli hidrolizinden silika nanopartiküllerin sentezi ^{29}Si NMR ve küçük açılı X-Ray saçılım (SAXS) cihazları ile takip edilmiştir. Oluşan ilk çekirdeklerin fraktal ve açık yapıda oldukları gözlemlenmiştir. Ayrıca etanol içerisinde oluşan ilk çekirdeğin boyutu yaklaşık 8 nm iken metanol içerisinde oluşanların boyutu yaklaşık 4 nm tespit edilmiştir. [33]

1.3.1. Silika partiküllerin yüzey modifikasyonu

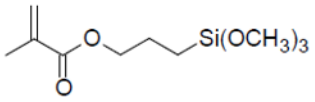
Nanopartiküllerin dağılımını ve nanopartiküller ile diğer malzemeler arasındaki uyumu geliştirmek ve nanopartiküllerin yüzey özelliklerini değiştirmek için yüzey modifikasyonu işlemleri uygulanır. Nanoparçacıkların yüzeyini kontrol etmek ve bu nanoparçacıkları endüstride ve biyotıpta kullanmak için, nanoparçacıkların temel özelliklerini derinlemesine anlamak gerekmektedir. [30]

Nanopartiküllerin çeşitli organik matrislere dahil edilmesiyle birlikte oluşan en büyük problem; partiküllerin yüksek yüzey enerjileri ve yüzey ile matris arasındaki uyumsuzluklarından dolayı topaklanmasıdır (aglomerasyon). Bu topaklanmanın bir sonucu olarak, nanopartiküller kendi bireysel özelliklerini kaybederler. Bu nedenle inorganik partiküllerin bir organik matris içine eklenmeleri sonucunda meydana gelen topaklanma, faz ayrımı ve dengesiz yapı oluşumu gibi durumlar yüzey modifikasyonu işlemi ile giderilir. [34]

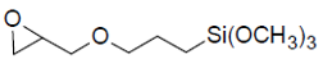
Partiküllerin yüzey modifikasyonu için; polimer emdirme, aşı polimerizasyonu, esterifikasyon ve silan bağlayıcı ajanlar ile sililasyon işlemleri uygulanabilmektedir [35]. Ancak bunlar arasında en yaygın olarak kullanılanı silan bağlayıcı ajanların partikül yüzeyine kovalent bağ ile bağlanmasıdır [36-37]. Çok çeşitli fonksiyonel gruplara sahip silan bağlayıcı ajanların bulunması nanoparçacıkların yüzey özelliklerini geniş bir aralıkta değiştirebilme olanağı sağlamaktadır. Silan bağlayıcı ajanların, silika nanoparçacıkların yüzeyine kovalent bağ ile bağlanması hidroksil grupları arasındaki kondenzasyon reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. Bu kondenzasyon reaksiyonu Şekil 1.14'de şematik olarak gösterilmiştir. Yüzey modifikasyonu için yaygın olarak kullanılan silan bağlayıcı ajanların bazıları ise Şekil 1.15.'de verilmiştir.



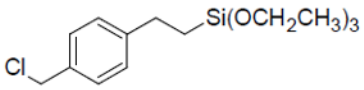
Şekil 1.14. Silan bağlayıcı ajanlar ile nanopartikül yüzeyinde bulunan hidroksil gruplarının kondenzasyon reaksiyonu



[3-(metakriloksi) propil]trimetoksisilan



[3-(glisidoksi) propil]trimetoksisilan



2-[4-(klorometil)fenil]etiltrietoksisilan



hekzadesiltrietoksisilan

Şekil 1.15. Bazı silan bağlayıcı ajanlar

[3-(metakriloksi) propil]trimetoksisilan ve [3-(glisidoksi) propil]trimetoksisilan; metakrilat veya epoksi reaksiyonlarında yüzeyi modifiye edilmiş nanopartiküllerin komonomer olarak kullanılmasını sağlar [38-46]. 2-[4-(klorometil)fenil]etiltrietoksisilan, yüzeye bağlanarak nanopartiküllerin yüzeyinden bir aşı polimerizasyonuna izin veren atom transfer radikal polimerizasyonu için bir başlatıcıdır [47-49]. Hekzadesiltrimetoksisilan ise; polimerler için kovalent bir bağlantıya yol açamaz, ancak polar olmayan çözücüler, monomerler veya polimerler ile süspansiyonlar hazırlama imkânı sunar [50-53].

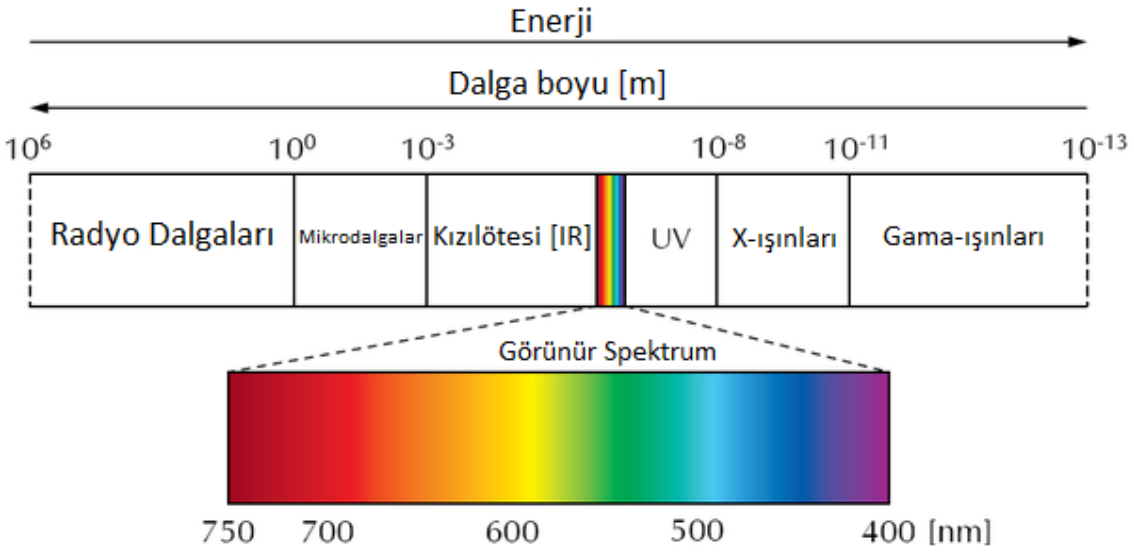
1.4. Ultraviyole Işık ile Kürleme Teknolojisi

Polimerik malzemelerin oluşumunda UV ışığının enerjisini kullanan UV ışık ile kürleme endüstrisi yaklaşık 50 yaşındadır. Bu süre zarfında monomerlerin, oligomerlerin ve foto başlatıcıların geliştirilmesi, çok çeşitli uygulamalara hizmet edebilecek, çok etkili formülasyonların meydana gelmesini sağlamıştır. Bir UV enerji kaynağı ile serbest radikallerin veya protonik asitlerin üretilmesi için bir foto başlatıcının kullanılması, UV kürleme işleminin temelini oluşturmaktadır. Az enerjiye ihtiyaç duyan, soğuk kürleme olanağı sağlayan ve çevre dostu olan bu teknoloji;

geleneksel solvent bazlı reçine teknolojisini istikrarlı yükselişi ile geride bırakmaya devam etmektedir. UV ışık ile kürleme teknolojisi günümüzde; kaplamalarda, verniklerde, grafik sanatlarında, matbaada, 3 boyutlu yazıcılarda, metallerin dekorasyonunda, yapıştırıcılarda, baskılı devre kartlarında, dişçilikte, kozmetikte, biyouyumluluk istenen proseslerde ve daha birçok alanda kullanılmaktadır. [54]

Ultraviyole (UV) kürleme işleminde ilk ve temel adım, UV enerjisinin ışık formunda emilmesidir. Reçine formülasyonuna eklenen foto başlatıcı, bu emilimi yapmak için tasarlanmıştır ve fotonlar veya ışık enerjisi paketlerinden etkilenerek reaktif bir yapı meydana getirmektedir. Meydana gelen serbest radikal veya katyonik gruplar daha sonra kullanılan monomerlerin ve oligomerlerin kimyasına bağlı olarak bir polimerizasyon işlemi başlatmaktadırlar. Fotobaşlatıcının kullanılan ışık kaynağının dalga boyuna karşılık tepki verebilmesi ve başlatıcının absorbans yeteneğinin ışık kaynağının türü ile (UV veya görünür ışık) eşleşebilmesi tüm işlemin verimlilikle gerçekleşebilmesi için çok önemlidir. [54]

Ultraviyole ışık ile kürleme teknolojisini iyi anlayabilmek için elektromanyetik spektrumun bilinmesi önemlidir. Elektromanyetik spektrum; güneşten yayılan ve radyo dalgalarını, mikrodalgaları, kızılötesi dalgaları, görünür spektrumun çeşitli renklerini, UV ışığını, X-ışınlarını ve gama ışınlarını içeren geniş enerji bandını kapsamaktadır. Elektromanyetik spektrum Şekil 1.16'da gösterilmiştir.

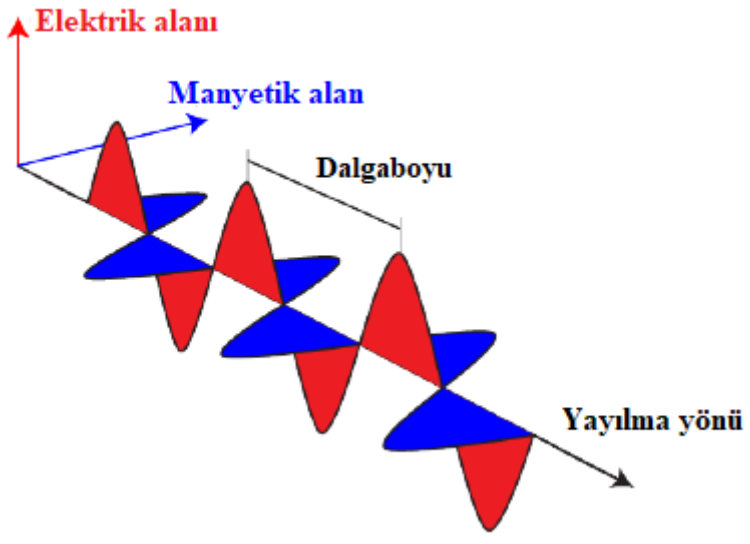


Şekil 1.16. Elektromanyetik spektrum

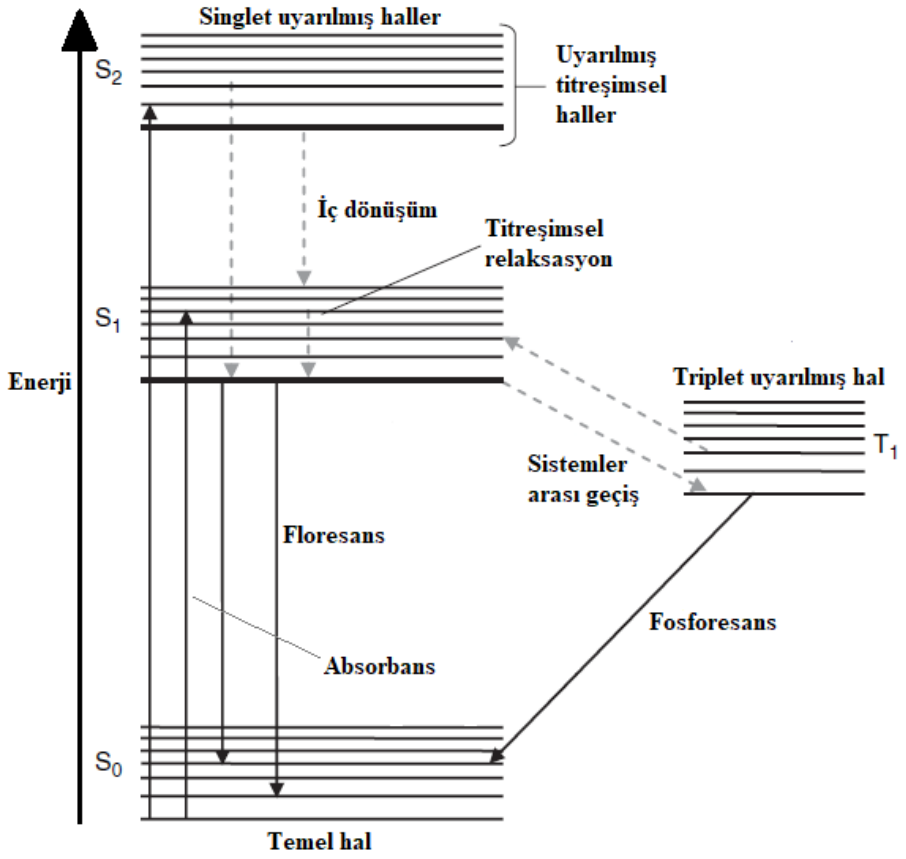
Bu teknolojide ışık kaynağı olarak pek çok lamba çeşidi kullanılabilmektedir. Bu lambalar; civa lambaları (düşük, orta ve yüksek basınçlı), indüksiyon (mikrodalga enerjili) lambaları, eksimer lambalar, ksenon lambalar, lazerler ve ışık yayan diyotlardır (LED). [55]

Söz konusu teknolojinin yeterince kavranabilmesi için kuşkusuz bilinmesi gereken reaksiyonlar fotokimyasal reaksiyonlardır. Bu nedenle Jablonski diyagramı büyük önem taşımaktadır. Jablonski diyagramı, fotokimyasal reaksiyonlarda meydana gelen geçişleri tanımlamaktadır.

Işık, Şekil 1.17.'de görüldüğü gibi hem yayılma yönüne hem de birbirlerine dik olan elektrik ve manyetik alanlardan oluşan bir elektromanyetik dalga olarak tanımlanmaktadır [56]. Işık dalgası ile elektrik alanı ilişkisi nedeniyle, yüklü bir parçacık ışık dalgası ile karşılaştığında bir kuvvete maruz kalır ve bu parçacık ışık dalgasının elektrik alanından enerji emme yeteneğine sahiptir. Bu enerjiyi, temel seviyedeki moleküler yörüngede bulunan bir elektron emerek elektronun uyarılmış hali olarak bilinen daha yüksekteki boş bir moleküler yörüngeye yükselir. Şekil 1.18'de gösterilen Jablonski diyagramı enerji seviyeleri ve moleküler geçiş enerjilerini şematik olarak ifade eden bir diyagramdır. [57]



Şekil 1.17. Işığın yayılma yönünde hareket eden bir elektromanyetik dalga olarak gösterilmesi



Şekil 1.18. Jablonski diyagramı

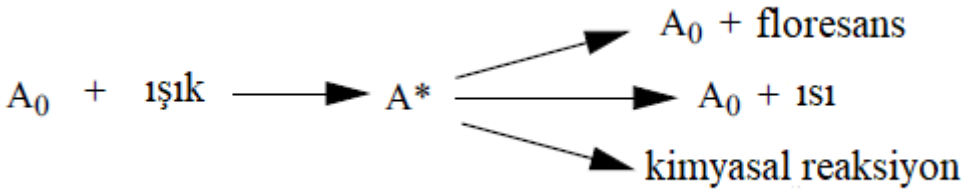
Jablonski diyagramında temel hal S_0, elektronik olarak uyarılmış birinci, ikinci ve n'inci singlet haller ise sırasıyla S_1, S_2 ve S_n olarak gösterilmektedir. Triplet haller de benzer şekilde T_1, T_2 ve T_n olarak belirtilmektedir. Eğer bir uyarılmış atomun tüm elektronları çiftleşmiş ve spinleri zıt ise bu düzene singlet hal denirken, iki çiftleşmemiş elektronun paralel spinli olduğu düzene de triplet hal denmektedir.

Jablonski diyagramında gösterildiği gibi uyarılmış bir molekülün temel haline döndüğü üç farklı deaktivasyon yolu bulunmaktadır:

1. Molekül doğrudan temel hale geri dönebilir. Bu sürece floresans formunda farklı dalga boyuna sahip bir ışık yayılımı eşlik eder. Yani temel hale dönüş işlemi gerçekleşirken bir foton yayılımı gerçekleşirse bu işleme floresans adı verilir.

2. Elektronun spinini tersine çevirdiği T_1 haline, bir sistemler arası geçiş gerçekleşebilir. Triplet halden temel hale geçişteki işleme fosforesans yayılımı eşlik eder. Yani triplet halden bir fotonun yayılması fosforesans olarak adlandırılır.

3. Molekül, kimyasal reaksiyona girmek için uyarma enerjisini kullanabilir. Uyarılma enerjisinin dağılım yolları Şekil 1.19.'daki gibi gösterilebilir. Burada A_0, organik molekülü; A^* ise, uyarılmış haldeki molekülü temsil etmektedir. [57-59]



Şekil 1.19. Uyarılma enerjisinin dağılım yolları

Jablonski diyagramı önemlidir; çünkü UV enerjisinin bir fotobaşlatıcı tarafından emilmesi, Jablonski diyagramında gösterilen enerji değişimlerinin meydana gelmesini sağlar. Öncelikle daha yüksek enerjiye sahip singlet hali oluşur ve ardından sistemler arası geçişle daha az enerjiye sahip ama daha kararlı triplet haline dönüşüm gerçekleşir. Fotobaşlatıcıların çoğu triplet halde radikal üretir; ancak bazıları uyarılmış singlet halinde de etkileşime girebilir. Serbest radikallerin oluşması için, bir foto başlatıcı UV enerjisini olabildiğince yüksek oranda emmeli ve uyarılmış hale geçmelidir. Ayrıca bir foto başlatıcı, UV enerjisinin dönüşümünün en verimli olacağı çeşitli dalga boylarında bir veya daha fazla emme (absorbsiyon) piki göstermektedir. [54]

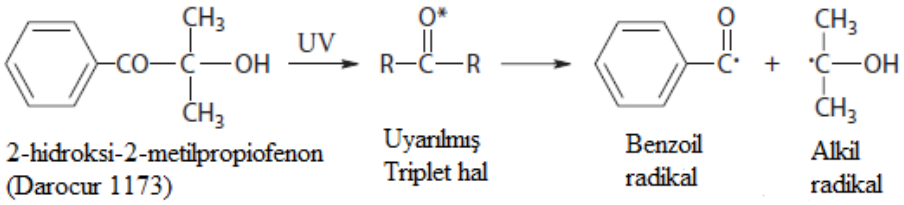
1.5. Fotokimyasal Polimerizasyon Yöntemleri

UV ışıkla kürleme için şu anda yaygın olarak kullanılan iki çeşit polimerizasyon yöntemi bulunmaktadır: serbest radikal polimerizasyonu ve katyonik polimerizasyon [54]. Bir UV ışık kaynağının enerjisinin etkisiyle radikaller üreten fotobaşlatıcıların kullanıldığı serbest radikal polimerizasyonu, akrilat ve metakrilat oligomerlerinin polimerize edildiği ticari uygulamalar için en yaygın kullanılan yöntemdir [54, 60]. Ayrıca ticari olarak çok sayıda radikal fotobaşlatıcı sistemi bulunmaktadır [60].

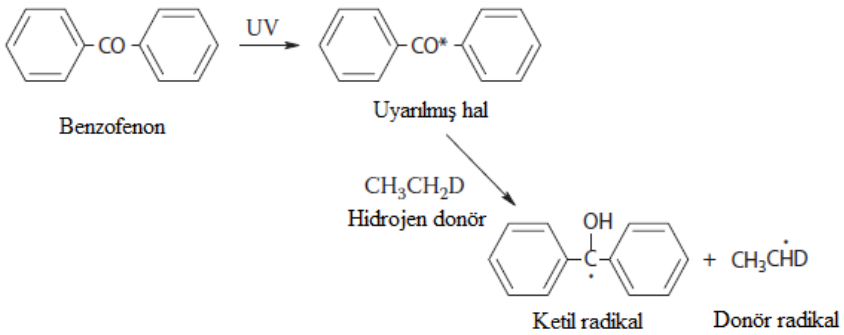
Katyonik polimerizasyon ise; UV enerjisi ile bir fotobaşlatıcıdan Brønsted veya Lewis asidinin üretilmesi prensibine dayanmaktadır. Bir asit üretmeye ek olarak, katyonik foto başlatıcıların fotolizi de serbest radikallerin oluşmasına neden olur. Üretilen proton; epoksiler, oksetanlar vb. gibi halkaların açılmasını sağlamakta ve bir halka açılma polimerizasyonu başlatmaktadır. [54, 61]

1.5.1. Serbest radikal fotopolimerizasyonu

Akrilat, metakrilat ve maleat/vinil eter sistemleri gibi bazı monomerlerin UV ile kürlenmesi serbest radikallerle başlatılır. Radikal oluşum iki olası reaksiyon sekansı ile gerçekleşir: Norrish I tip ve Norrish II tip reaksiyonları. Norrish I tipi reaksiyonda (α-bölünmesi); foto başlatıcı homolitik ayrışma yoluyla radikal bir çifte dönüşür ve doğrudan polimerizasyonu başlatabilen radikalleri oluşturur. Absorbe edilmiş radyasyon, bir karbonil grubu ile bitişik bir karbon arasında bağ kopmasına neden olur. Norrish II tipi reaksiyonda ise (hidrojen koparma); α-hidrojene sahip ketonların triplet halleri, tercihen hidrojen koparma yoluyla uygun hidrojen veren bileşiklerle reaksiyona girer. Elde edilen radikal çifti, R-H bağının homolitik bölünmesi veya bir ara yük aktarma kompleksi ve ardından proton aktarımı yoluyla üretilebilir. Uyarılmış başlatıcıların ömrü genellikle 10^{-6} saniyeden azdır. Bu süre zarfında esas olarak iki işlem gerçekleştirebilir: ışık ya da ısı yayımıyla orijinal durumuna geri dönebilir, başka bir serbest radikalle tepkimeye girebilen veya bir monomerin polimerizasyonunu başlatabilen reaktif bir ara ürün (serbest radikal ya da iyon) oluşturabilir. Norrish I tip ve Norrish II tip fotobaşlatıcıların radikal oluşturma reaksiyonları sırasıyla Şekil 1.20. ve Şekil 1.21.'de gösterilmiştir. [55]

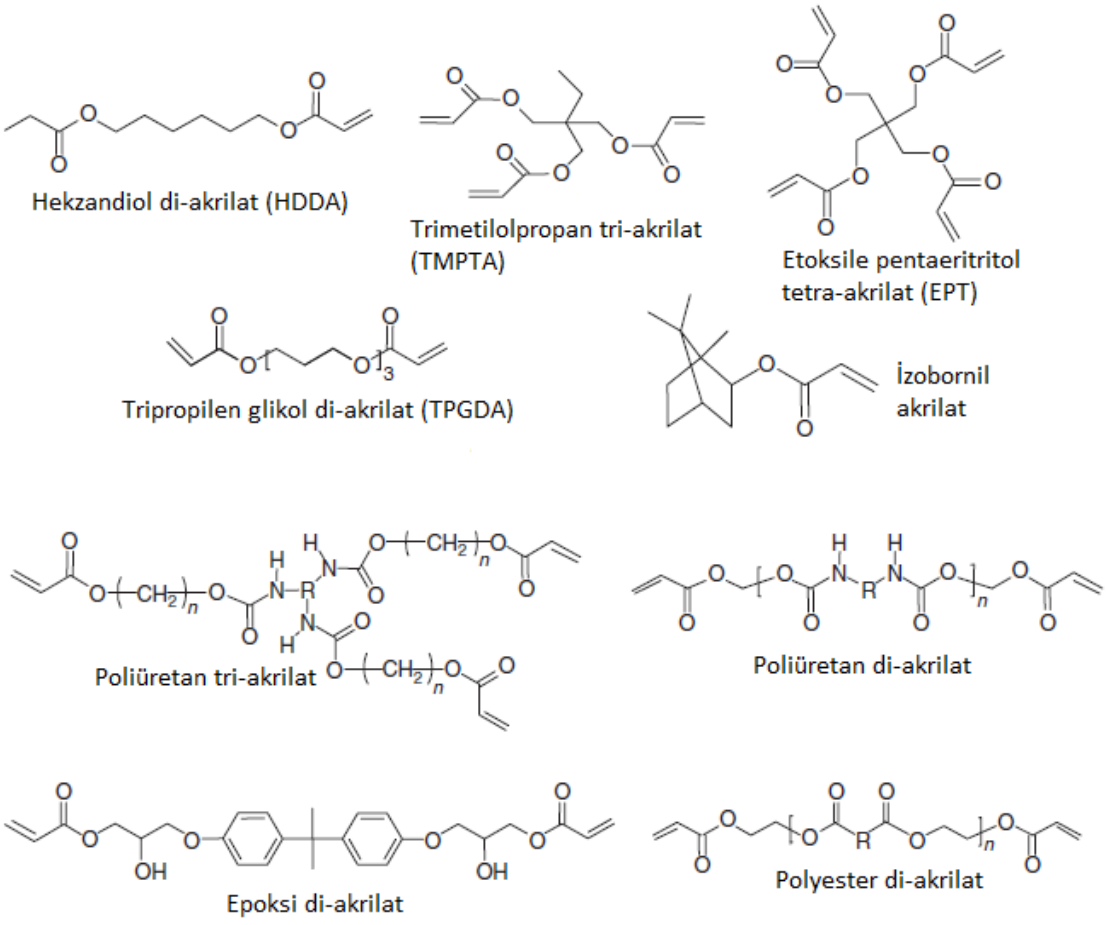


Şekil 1.20. Norrish I tip fotobaşlatıcının ayrılma reaksiyonu



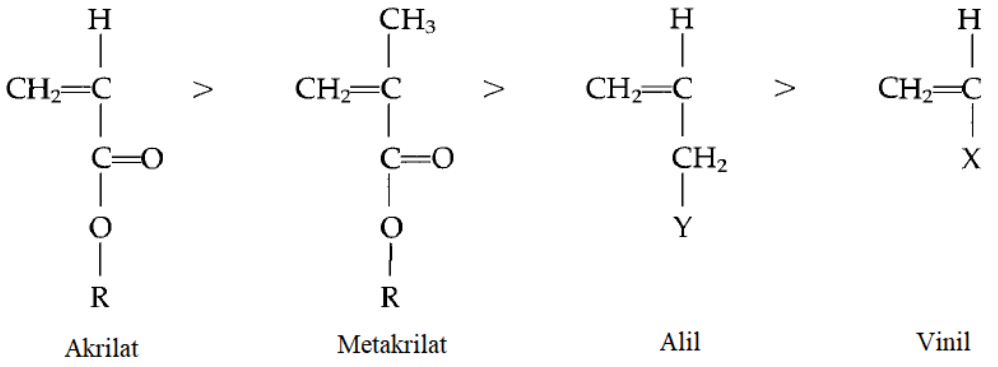
Şekil 1.21. Norrish II tip fotobaşlatıcının hidrojen koparma reaksiyonu

Serbest radikal polimerizasyonda en yaygın olarak kullanılan UV ile kürlenebilir sistemler akrilat yapısı içeren sistemlerdir. Metakrilatlar, akrilatlardan daha az reaktifdir, ancak daha az toksiktir ve akrilatlardan daha az cilt tahrişine neden olur. Akrilatların sertleşme reaksiyonu tipik olarak vinil monomerleri üzerinden ilerler. Bu nedenle çift bağ dönüşüm derecesi, kürlenme derecesinin ölçüsüdür. En iyi sonuçlar oligomerlerin bağlayıcı olarak ve monomerlerin reaktif inceltici olarak kullanılmasıyla elde edilir. En yaygın olarak kullanılan akrilat yapıları Şekil 1.22.'de verilmiştir. [55]



Şekil 1.22. Yaygın olarak kullanılan akrilat yapıları

Tahmin edildiği gibi bazı monomer tipleri diğerlerinden daha hızlı polimerize olur. Örneğin, endüstride vinil gruplarının ultraviyole radyasyonla kürlenmeye akrilatlardan çok daha az yanıt verdiği ve Şekil 1.23.'de verilen kürlenme hızı hiyerarşisinin var olduğu iyi bilinmektedir. Burada R, alkil grubu, Y hidroksil grubu, X ise, halojen, fenil veya alkil ester olabilmektedir. [61]



Şekil 1.23. Bazı kimyasal grupların UV ile kürlenme hızlarının kıyaslanması

Serbest radikal polimerizasyonunun bir dezavantajı oksijene karşı duyarlı olmasıdır. Çoğu zaman kürleme işlemi sonrasında yüzeyde oksijen tutma nedeniyle yumuşak bir tabaka oluşur. [62, 63]

Bir serbest radikal fotopolimerizasyon reaksiyonunun aşamaları Şekil 1.24.'de verilmiştir. Öncelikle, ışığın etkisiyle fotobaşlatıcı başlangıç radikallerini (R^*) oluşturur. Sonra radikal, ilk monomer (M) ile reaksiyona girerek makro radikal oluşturur ve polimerizasyonu başlatır. Reaksiyonun ilerlemesi, büyüyen makro radikal monomer ünitelerinin arka arkaya eklenmesi ile gerçekleşir. Son adım, deney koşullarına bağlı olarak, mono veya bimoleküler sonlandırma reaksiyonudur. Bimoleküler sonlandırma, iki polimer zincirinin yeniden birleşmesi (düşük sterik etki gösteren radikallerin birleşmesi için tercih edilir) veya orantısızlaşmasıdır (örneğin; iki ikameli radikaller). Monomoleküler sonlandırma ise; fotopolimerize olabilen reçinenin, reaktif merkezlere yakın kalan monomerin difüzyonunu engelleyecek kadar viskoz veya rijit olması sonucunda meydana gelir. Bu durumda, reaktif merkezler polimerik ortam içinde muhtemelen kapalı kalır ve sonuç olarak monomerin dönüşümü %100'den daha düşük olur. [63]

$PI \longrightarrow R^{\bullet} \quad (h\nu)$	başlangıç radikallerinin oluşumu
$R^{\bullet} + M \longrightarrow RM^{\bullet}$	başlangıç
$RM^{\bullet} + nM \longrightarrow RM_{n+1}{}^{\bullet}$	ilerleme
$R(M)_n{}^{\bullet} + R(M)_m{}^{\bullet} \longrightarrow R(M)_n\text{–}(M)_m R$	sonlanma (yeniden birleşme)
$R(M)_n{}^{\bullet} + R(M)_m{}^{\bullet} \longrightarrow R(M)_n\text{–H} + R(M)_{m-1}M_{-H}$	sonlanma (orantısızlaşma)

Şekil 1.24. Serbest radikal fotopolimerizasyon reaksiyonun aşamaları

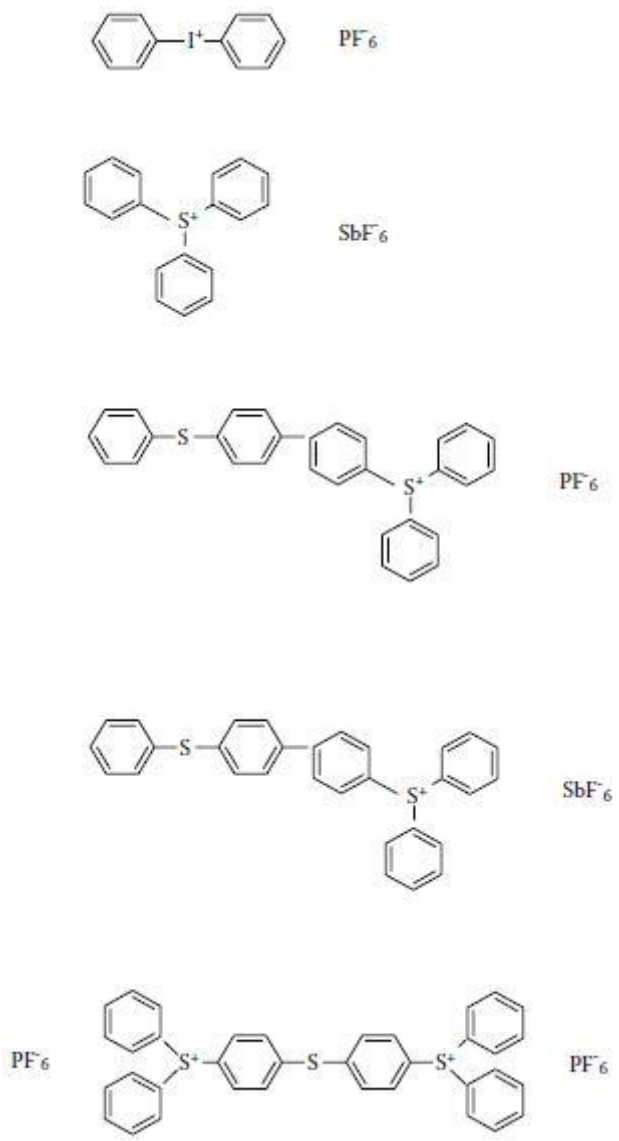
1.5.2. Katyonik fotopolimerizasyon

Katyonik polimerizasyon, UV kürleme endüstrisinde, özellikle serbest radikal sistemlere kıyasla kullanılan doğal olarak daha pahalı malzemeler nedeniyle, nispeten küçük fakat büyümekte olan bir yöntemdir. Katyonik polimerizasyon, katyonik foto başlatıcıdan protonik asit üretmek için UV enerjisinin kullanılmasını kapsamaktadır. Akrilat tipi monomerlerin zincir polimerizasyonunu teşvik eden serbest radikallerin aksine, protonik asit, polieterler ve epoksi reçinelerinin halka açılma polimerizasyonunu başlatmaktadır. Bu reçinelerin oksijene karşı duyarlı olmaması, mükemmel yapışma özelliği göstermesi ve kimyasal dirençleri avantajları olarak söylenebilir. [54]

Katyonik sistemlerin önemli bir avantajı, fotopolimerizasyon reaksiyonu sırasında %2'den %5'e kadar düşük büzülmeler nedeniyle gelişmiş yapışma özelliğidir. Ek olarak, bu sistemlerin kullanımı kolaydır çünkü kullanılan tüm ürünler düşük viskoziteli sıvılardır ve bileşikler kolayca karışabilir. Bu nedenle, formülasyon bileşenlerini birleştirmek için genellikle basit bir karıştırma işlemi yeterlidir. [61]

Alifatik ve sikloalifatik epoksitler (oksiranlar) katyonik işlemlerde en sık kullanılan malzemelerdir. Bununla birlikte, katyonik kürleme epoksi ile sınırlı değildir. Vinil esterler de katyonik bir mekanizma ile polimerleşebilir ve epoksiler ile harmanlandıklarında bir iç içe geçen polimerik ağ oluşturabilir. Çok fonksiyonlu polioller, katyonik UV kürleme formülasyonlarında, zincir aktarma ajanları olarak kullanılır, kür hızını arttırır, çapraz bağ yoğunluğunu değiştirir ve kaplamanın esnekliğini etkiler. [55]

Katyonik fotobaşlatıcılar, ultraviyole radyasyon ile uyarıldığında Lewis veya Brønsted asitleri oluşturmak için fotoliz olan onyum bileşikleridir. Fotoliz işleminde, serbest radikaller de oluşur ve bu nedenle hem epoksitler hem de etilenik olarak doymamış bileşikler, çift kürlü bir işlemle polimerize edilebilir. Günümüzde kullanılan foto başlatıcılar iyodonyum ya da sülfonyum metalik tuzlarından Brønsted ya da protonik asitler üretseler de, Lewis asidi üreten diazonyum tipi foto başlatıcılar da kullanılmaktadır. Bazı katyonik fotobaşlatıcılar Şekil 1.25.'de gösterilmiştir. [61]



Şekil 1.25. Bazı katyonik fotobaşlatıcılar

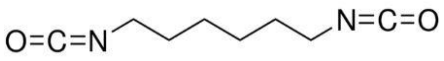
Katyonik polimerizasyonun kinetiği serbest radikal polimerizasyonuna göre daha karmaşıktır. Katyonik fotobaşlatıcının ışığa maruz kalması üzerine oluşan Brønsted veya Lewis asidi, bir monomer ile reaksiyona girer. Ardından ilerleme, makro monomer ile daha fazla monomerin reaksiyonu ile sağlanır. Katyonik polimerizasyonun sona ermesi, genellikle su, amino veya hidroksil içeren bileşikler gibi nükleofilik türlerin varlığından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, katyonik polimerizasyon neme karşı duyarlıdır. [63]

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler

→ Heksametilen diizosiyanat (Desmodur® H)

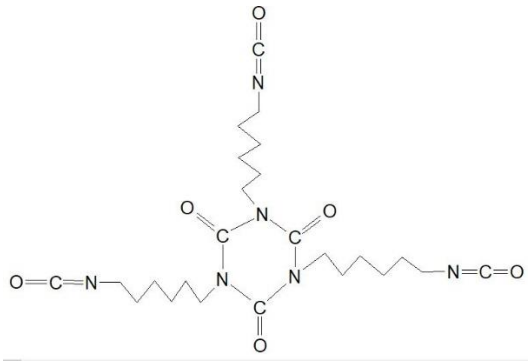
Monomerik alifatik bir izosiyanattır. Üretan akrilat sentezinde kullanılmıştır. Kimyasal yapısı Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Covestro firmasından temin edilmiştir. CAS numarası, 822-06-0; molekül ağırlığı, 168,19 gram/mol'dür ve >%99 saflıkta kullanılmıştır.



Şekil 2.1. Heksametilen diizosiyanatın kimyasal yapısı

→ 1,3,5-Tris(6-izosiyanatoheksil)-1,3,5-triazinan-2,4,6-trion (Desmodur® N3300)

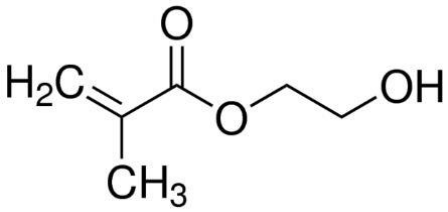
Üç fonksiyonelli alifatik poliizosiyanattır. HDI trimer olarak da bilinmektedir. Üretan akrilat sentezinde kullanılmıştır. Kimyasal yapısı Şekil 2.2.'de gösterilmiştir. Covestro firmasından temin edilmiştir. CAS numarası, 3779-63-3; molekül ağırlığı, 504,6 gram/mol'dür.



Şekil 2.2. Desmodur® N3300'ün kimyasal yapısı

→ 2-Hidroksietil metakrilat (HEMA)

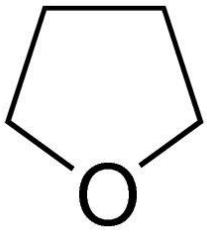
Üretan akrilat sentezinde kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kimyasal yapısı Şekil 2.3.'de gösterilmiştir. CAS numarası, 868-77-9; molekül ağırlığı, 130,14 gram/mol, saflığı %98'dir.



Şekil 2.3. HEMA'nın kimyasal yapısı

→ Tetrahidrofuran (THF)

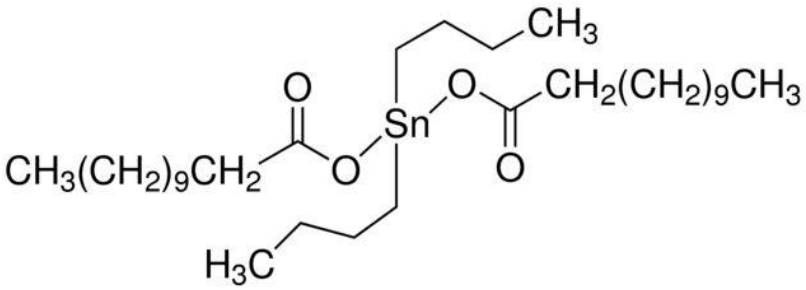
Çalışmada yapılan sentez reaksiyonlarında solvent olarak kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kimyasal yapısı Şekil 2.4.'de gösterilmiştir. CAS numarası, 109-99-9; molekül ağırlığı, 72,11 gram/mol; saflığı >%99'dur.



Şekil 2.4. THF'nin kimyasal yapısı

→ Dibütil kalay dilaurat (DBTDL)

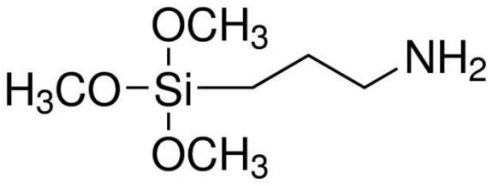
Çalışmada yapılan sentez reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kimyasal yapısı Şekil 2.5.'de gösterilmiştir. CAS numarası, 77-58-7; molekül ağırlığı, 631,56 gram/mol ve saflığı %95'dir.



Şekil 2.5. DBTDL'nin kimyasal yapısı

→ (3-Aminopropil) trimetoksisilan (APTES)

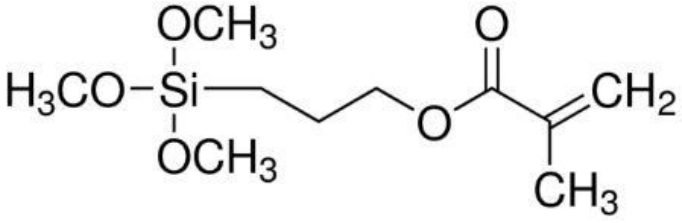
Organik-inorganik hibrit ışıkla kürlenebilen yapıların sentezinde kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kimyasal yapısı Şekil 2.6.'da gösterilmiştir. CAS numarası, 13822-56-5; molekül ağırlığı, 179,29 gram/mol ve saflığı %97'dir.



Şekil 2.6. APTES'nin kimyasal yapısı

→ 3-(Trimetoksisilil)propil metakrilat (MEMO)

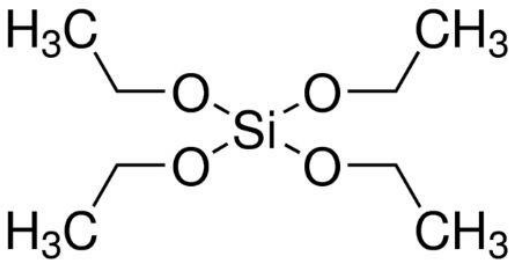
Silika partiküllerinin yüzey modifikasyonunda kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kimyasal yapısı Şekil 2.7.'de gösterilmiştir. CAS numarası, 2530-85-0; molekül ağırlığı, 248,35 gram/mol ve saflığı %98'dir.



Şekil 2.7. MEMO'nun kimyasal yapısı

→ Tetraetil ortosilikat (TEOS)

Silika partikül sentezinde kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kimyasal yapısı Şekil 2.8.'de gösterilmiştir. CAS numarası, 78-10-4; molekül ağırlığı, 208,33 gram/mol ve saflığı %98'dir.



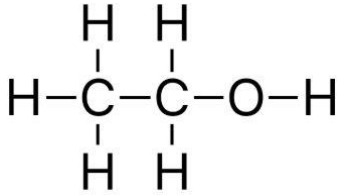
Şekil 2.8. TEOS'nin kimyasal yapısı

→ Amonyum hidroksit çözeltisi (NH_4OH)

Silika partikül sentezinde pH ayarlamasında kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. CAS numarası, 1336-21-6; molekül ağırlığı, 35,05 gram/mol'dür. %25-30'luk çözelti kullanılmıştır.

→ Etil Alkol (C_2H_5OH)

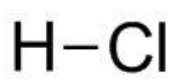
Organik-inorganik hibrit ve inorganik yapıların sol-jel yönteminin ilk aşaması olan hidroliz aşamasında ve silika partiküllerin modifiye edilmesinde çözünürlüğü arttırmak amacıyla kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kimyasal yapısı Şekil 2.9.'da gösterilmiştir. CAS numarası, 64-17-5; molekül ağırlığı, 46,07 gram/mol ve saflığı >%99,8'dir.



Şekil 2.9. Etil alkolün kimyasal yapısı

→ Hidroklorik asit (HCl)

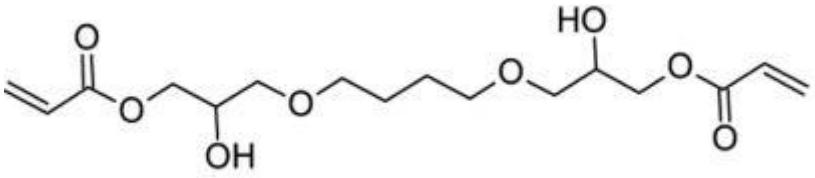
Organik-inorganik hibrit ve inorganik yapıların sol-jel yönteminin ilk aşaması olan hidroliz aşamasında pH ayarlaması amacıyla kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kimyasal yapısı Şekil 2.10.'da gösterilmiştir. CAS numarası, 7647-01-0; molekül ağırlığı, 36,46 gram/mol ve saflığı %37'dir.



Şekil 2.10. : Hidroklorik asitin kimyasal yapısı

→ Laromer® LR 8765

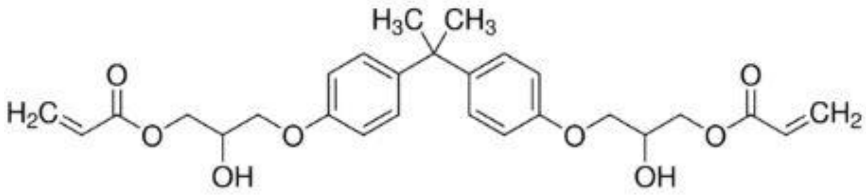
Bir epoksi akrilat oligomeridir. Işıkla kürlenebilen organik faz olarak kullanılmıştır. BASF firmasından temin edilmiştir. Kimyasal yapısı Şekil 2.11.'de gösterilmiştir. CAS numarası, 71281-65-7; molekül ağırlığı 330,37 gram/mol'dür.



Şekil 2.11. Laromer® LR 8765'in kimyasal yapısı

→ Bisfenol A gliserolat diakrilat (Bis-GMA)

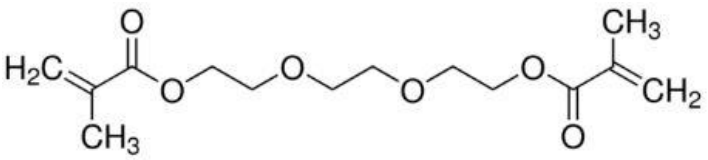
Bir epoksi akrilat oligomeridir. Işıkla kürlenebilen organik faz olarak kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kimyasal yapısı Şekil 2.12.'de gösterilmiştir. CAS numarası, 4687-94-9; molekül ağırlığı, 484,54 gram/mol'dür.



Şekil 2.12. Bis-GMA'nın kimyasal yapısı

→ Trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA)

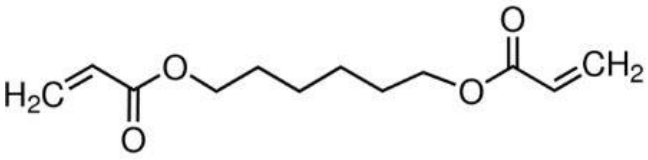
Işıkla kürlenebilen, iki fonksiyonel reaktif seyrelticidir. Viskoziteyi ayarlamak ve çapraz bağlanma oranını arttırmak için kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kimyasal yapısı Şekil 2.13.'de gösterilmiştir. CAS numarası, 109-16-0; molekül ağırlığı, 286,32 ve saflığı %95'dir.



Şekil 2.13. TEGDMA'nın kimyasal yapısı

→ 1,6-Hekzandiol diakrilat (HDDA)

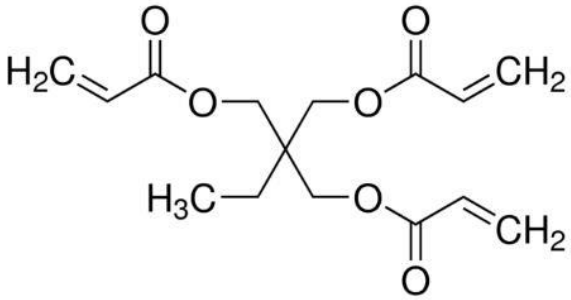
Işıkla kürlenebilen, iki fonksiyonel reaktif seyrelticidir. Viskoziteyi ayarlamak ve çapraz bağlanma oranını arttırmak için kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kimyasal yapısı Şekil 2.14.'de gösterilmiştir. CAS numarası, 13048-33-4; molekül ağırlığı, 226,27 gram/mol ve saflığı %80'dir.



Şekil 2.14. HDDA'nın kimyasal yapısı

→ Trimetilolpropan triakrilat (TMPTA)

Işıkla kürlenebilen, üç fonksiyonel reaktif seyrelticidir. Viskoziteyi ayarlamak ve çapraz bağlanma oranını arttırmak için kullanılmıştır. Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir. Kimyasal yapısı Şekil 2.15.'de gösterilmiştir. CAS numarası, 15625-89-5; molekül ağırlığı, 296,32 gram/mol'dür.



Şekil 2.15. TMPTA'nın kimyasal yapısı

→ Zirkonyum(IV) oksit (ZrO_2)

Zirkonyum nano tozları reçine içerisinde inorganik takviye malzemesi olarak kullanılmıştır. Partikül boyutu 100 nanometrenin altında tozlar kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kimyasal yapısı Şekil 2.16.'da gösterilmiştir. CAS numarası, 1314-23-4; molekül ağırlığı, 123,22 gram/mol'dür.



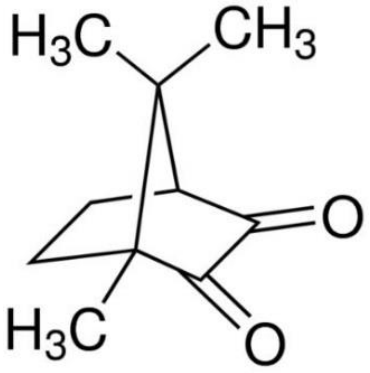
Şekil 2.16. ZrO_2'nin kimyasal yapısı

→ Hidroksiapatit ($Ca_5(OH)(PO_4)_3$)

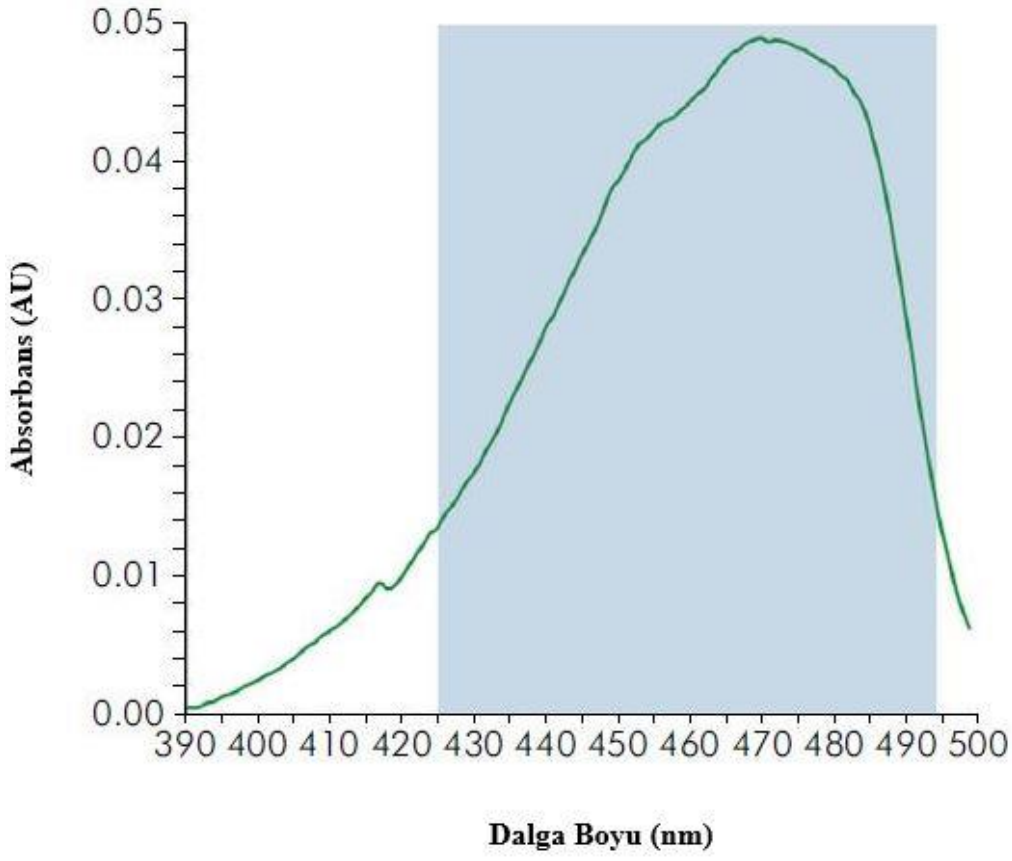
Sığırın femur kemiğinden elde edilen hidroksiapatit tozları inorganik takviye malzemesi olarak kullanılmıştır. Elde edilen malzemenin FT-IR spektrumu, '3.2. Sentezlenen ve Elde Edilen İnorganik Partiküllerin Karakterizasyonu' başlığı altında verilmiştir. Malzemenin CAS numarası, 12167-74-7 ve molekül ağırlığı, 502,31 gram/mol'dür.

→ Kamforokinon (CQ)

Fotobaşlatıcı olarak kullanılmıştır. Dalga boyu aralığı yaklaşık 425-495 nanometre arasındadır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kimyasal yapısı Şekil 2.17.'de ve UV ışık emme spektrumu Şekil 2.18.'de gösterilmiştir. CAS numarası, 10373-78-1; molekül ağırlığı, 166,22 gram/mol ve saflığı %97'dir.



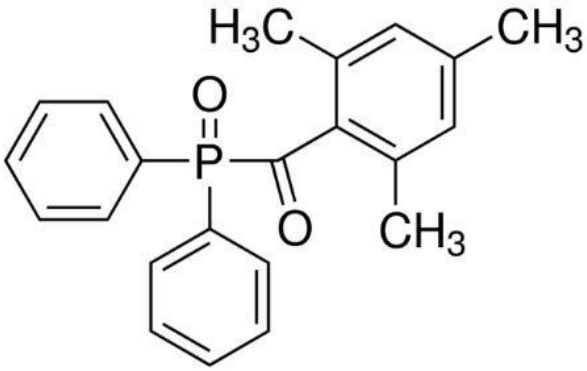
Şekil 2.17. CQ'nun kimyasal yapısı



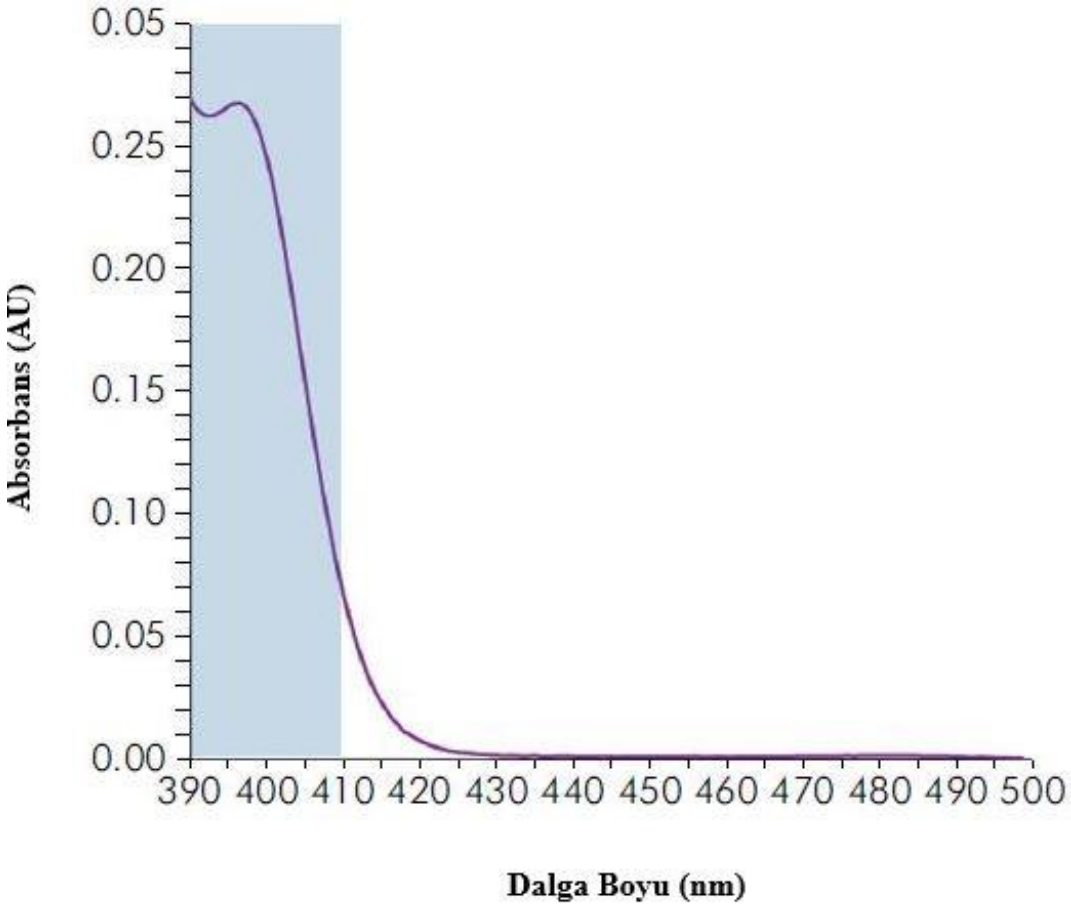
Şekil 2.18. Kamforokinon ultraviyole ışık emme grafiği [64]

→ Difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin oksit (TPO)

Fotobaşlatıcı olarak kullanılmıştır. Dalga boyu aralığı yaklaşık 390-410 nanometre arasındadır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kimyasal yapısı Şekil 2.19.'da ve UV ışık emme spektrumu Şekil 2.20.'de gösterilmiştir. CAS numarası, 75980-60-8; molekül ağırlığı, 348,37 gram/mol ve saflığı %97'dir.



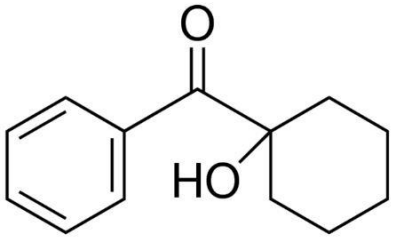
Şekil 2.19. TPO'nun kimyasal yapısı



Şekil 2.20. TPO'nun ultraviyole ışık emme grafiği [64]

→ 1-Hidroksisiklohekzil fenil keton (Irgacure® 184)

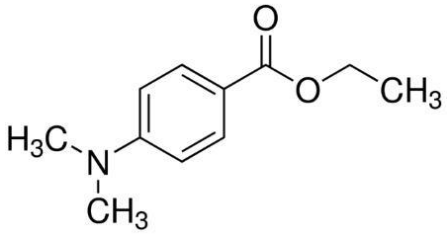
Fotobaşlatıcı olarak kullanılmıştır. Dalga boyu aralığı yaklaşık 390-410 nanometre arasındadır. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kimyasal yapısı Şekil 2.21.'de gösterilmiştir. CAS numarası, 947-19-3; molekül ağırlığı, 204,26 gram/mol ve saflığı %99'dur.



Şekil 2.21. Irgacure® 184'ün kimyasal yapısı

→ Etil 4-(dimetilamino) benzoat (4EDMAB)

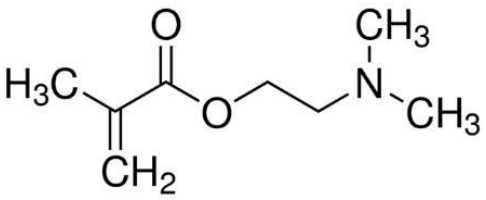
Kamforokinon ile birlikte kullanılan eş başlatıcılardan biridir. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kimyasal yapısı Şekil 2.22.'de gösterilmiştir. CAS numarası, 10287-53-3; molekül ağırlığı, 193,24 gram/mol ve saflığı >%99'dur.



Şekil 2.22. 4EDMAB'nin kimyasal yapısı

→ 2-(Dimetilamino)etil metakrilat (DMAEMA)

Kamforkinon ile birlikte kullanılan eş başlatıcılardan biridir. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kimyasal yapısı Şekil 2.23.'de gösterilmiştir. CAS numarası, 2867-47-2; molekül ağırlığı, 157,21 gram/mol ve saflığı %98'dir.



Şekil 2.23. DMAEMA'nın kimyasal yapısı

2.2. Çalışmada Kullanılan Test Yöntemleri ve Cihazları

2.2.1. Çekme testi

Tamamen organik yapıya sahip ışıkla kürlenebilen reçinelerin; çekme mukavemeti, elastik modülü ve birim şekil değişimi oranlarının tespit edilmesi için çekme testi yapılmıştır. Çekme testleri, Zwick Universal Z010 cihazında 5 mm/dk çekme hızıyla gerçekleştirilmiştir. Çekme cihazı Şekil 2.24.'de gösterilmektedir.



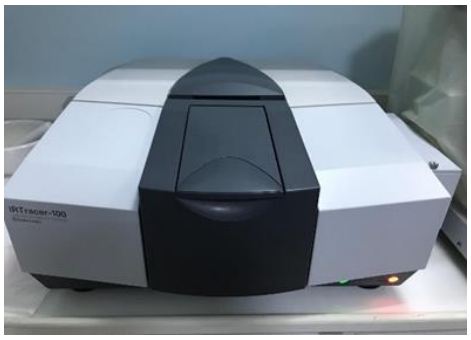
Şekil 2.24. Zwick Universal Z010 çekme cihazı

2.2.2. Üç nokta eğme testi

Çalışmada elde edilen organik-inorganik hibrit yapıya sahip ışıkla kürlenmiş numunelere ve farklı formülasyonlara sahip inorganik partiküller içeren nanokompozit numunelere üç nokta eğme testi uygulanmıştır. Bu test sonucunda malzemelerin; eğilme mukavemeti, elastik modülü ve birim şekil değişimi oranı belirlenmiştir. Üç nokta eğme testi, gerekli aparat değişimleri yapıldıktan sonra çekme testinin de yapıldığı Zwick Universal Z010 cihazında, 5 mm/dk hızla gerçekleştirilmiştir.

2.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizi

Yapılan reaksiyonlar sonucunda elde edilen reçinelerin doğrulanması için FT-IR analizi kullanılmıştır. Ayrıca sentezlenen silika partiküllerin, sığırın femur kemiğinden elde edilen hidroksiapatitin, MEMO ve TEOS ile yüzeyi modifiye edilen silika partiküllerin doğrulanmasında da kullanılmıştır. FT-IR analizleri Şekil 2.25.'de gösterilen Shimadzu IRTracer cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.25. Shimadzu IRTracer FT-IR analizi cihazı

2.2.4. Sertlik testi

Organik-inorganik hibrit yapıya sahip malzemelerin numunelerine ve partikül içeren nanokompozit malzemelerin numunelerine shoremetre ile sertlik testi yapılmıştır. Sertlik değerleri Shore D cinsinden belirlenmiştir ve shore metre iğnesinin numuneye battığı beşici saniyedeki değerler kabul edilmiştir. Bu testin yapımında Şekil 2.26.'da gösterilen Zwick/Roell marka analog shoremetre cihazı kullanılmıştır.



Şekil 2.26. Zwick/Roell analog shoremetre

2.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Taramalı elektron mikroskobu kullanılarak; organik-inorganik hibrit yapıların, partikül içeren yapıların morfolojileri gözlemlenmiştir. Ayrıca sentezlenen silika nanopartiküllerin boyut ölçümleri yapılmış ve yüzeyi modifiye edilen silika nano partiküllerin görüntüleri elde edilmiştir. Bu analiz için Şekil 2.27.'de gösterilen Zeiss EVO MA10 marka ve modeline sahip mikroskop kullanılmıştır.



Şekil 2.27. Zeiss EVO MA10 taramalı elektron mikroskobu

2.3. Çalışmada Kullanılan Diğer Cihazlar

2.3.1. Evaporatör

Çalışmada gerçekleştirilen reaksiyonlar sonrasında kullanılan solventin uzaklaştırılması için evaporatör cihazı kullanılmıştır. Cihaz, reçine içerisindeki solventin ısı uygulanarak ve vakum yapılarak uzaklaştırılması ve sonrasında soğutularak ayrı bir kapta biriktirilmesi prensibi ile çalışmaktadır. Kullanılan cihaz Buchi marka Rotavapor® R100 cihazıdır ve Şekil 2.28.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.28. Rotavapor® R100 evaporatör cihazı

2.3.2. Konveyörlü UV kurutma cihazı

Organik ve organik-inorganik hibrit yapıya sahip ışığa duyarlı malzemelerin kürlenmesi için Raycon marka konveyör bant sistemine sahip laboratuvar tipi UV kurutma makinesi kullanılmıştır. Cihazın içerisinde 600 W/cm^2 gücünde ve 320-390 nm dalga boyu aralığında ışık veren basınçlı civa ark lambası bulunmaktadır. Cihaz Şekil 2.29.'da gösterilmiştir.



Şekil 2.29. Konveyörlü UV kurutma cihazı

2.3.3. Portatif UV kurutma cihazı

Diş hekimleri tarafından diş restorasyonları ve dolgu işlemlerinde de kullanılan bir diğer cihaz da ışıkla sertleşen reçinelerin kürlenmesi için kullanılmıştır. Woodpecker marka ve LED-C model bu cihaz 420 ile 480 nm arası dalga boyunda ışık vermektedir ve ışık yoğunluğu 1000-1200 mW/cm^2 arasında değişmektedir. Woodpecker LED-C cihazı Şekil 2.30.'da gösterilmektedir.



Şekil 2.30. Portatif UV kurutma cihazı

2.3.4. Manyetik karıştırıcı

Çalışmada gerçekleştirilen reaksiyonlarda karıştırmayı gerçekleştirmek için ve diğer karıştırma gereken yerlerde Heidolph MR-Hei Standard marka manyetik karıştırıcı cihazı kullanılmıştır. Cihaz 300°C'e sıcaklığa kadar çıkabilmekte ve ±%2 hassasiyetindedir. Ayrıca 100 ila 1400 rpm arasında uygun hız ayarı sağlamaktadır. Cihaz Şekil 2.31.'de görülmektedir.



Şekil 2.31. Manyetik karıştırıcı cihazı

2.3.5. Santrifüj

Sentezlenen silika partiküllerin çökeltilmesi işleminde santrifüj cihazı kullanılmıştır. Santrifüj cihazı olarak Hettich markasının Universal 320 model cihazı kullanılmıştır. Cihaz 15.000 rpm hıza kadar ulaşabilmekte ve 99 dakika boyunca çalışabilmektedir. Cihaz, Şekil 2.32.'de görülmektedir.



Şekil 2.32. Santrifüj cihazı

2.3.6. Analitik terazi

Çalışmada yapılan tüm tartımlar için 0,0001 gram hassasiyete sahip Shimadzu marka ATX224 model analitik terazi kullanılmıştır. Cihaz Şekil 2.33.'de görülmektedir.



Şekil 2.33. Analitik terazi

2.3.7. Kül fırını

Sığırın femur kemiğinden hidroksiapatit elde edilmesi işleminde, kemiklerin organik kısımlarının tamamen uzaklaştırılması için 1200°C'de yakılması kül fırınında gerçekleştirilmiştir. 1200°C sıcaklığa kadar çıkabilen Elektromag marka kül fırını Şekil 2.34.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.34. Kül fırını

2.3.8. Diskli öğütücü

Femur kemiğinin yüksek sıcaklıklarda yakılması sonucunda elde edilen hidroksiapatit yapısının küçük partiküller haline getirilmesi için Herzog marka diskli öğütücü cihazı kullanılmıştır. Cihazın dış ve iç görünümü Şekil 2.35.'de verilmektedir.



Şekil 2.35. Diskli öğütücü: a) dış görünüm, b) iç görünüm

2.3.9. Vakum fırını

Vakum fırını suda bekletilen organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin test edilmeden önce kurutulması için kullanılmıştır. Kullanılan MMM grup firmasının Vacucell 55 markalı vakum fırını Şekil 2.36.'da gösterilmektedir.



Şekil 2.36. Vakum fırını

2.4. Deneysel Çalışmalar

Tez çalışmasında öncelikle, ışıkla kürlenebilen organik faz olarak kullanılacak reçinelerin sentezleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen bu reçinelerin ticari olarak satılan diğer reçineler ile mekanik yönden kıyaslanması adına çekme testi yapılmıştır. Sonrasında organik-inorganik hibrit yapıya sahip reçinelerin sentezi gerçekleştirilmiş ve bu reçinelerin yalnızca organik yapıya sahip bir reçine ile farklı oranlarda karıştırılması sonucunda elde edilen numuneler, üç nokta eğme ve sertlik testine tabi tutulmuştur. Ayrıca bu numunelerin taramalı elektron mikroskobunda iç yapıları da incelenmiştir. Son olarak da modifiye edilmiş ve edilmemiş inorganik yapıların ışıkla sertleşebilen reçine sistemi içerisine katılması sonucunda elde edilen numuneler, üç nokta eğme ve sertlik testlerine tabi tutulmuştur. Ayrıca bu numunelerin iç yapıları ve sentezlenen inorganik yapılar taramalı elektron mikroskobu ile görüntülenmiştir.

Işıkla kürlenebilen organik faz için iki fonksiyonel ve üç fonksiyonel olmak üzere iki farklı izosiyanatın HEMA ile reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve bu reaksiyonlar sonucunda iki ve üç akrilat grubuna sahip fotopolimer reçineleri elde edilmiştir. Sonrasında bu reçineler, bazı ticari ışığa duyarlı reçineler ve reaktif seyrelticiler ile birlikte hazırlanan karışımlar; fotobaşlatıcı eklenmesinin ardından teflon kalıba dökülmüş, UV ışık ile

kürlenmiş ve çekme testi için numuneler elde edilmiştir. Yapılan çekme testi sonucunda ise hazırlanan karışımların mekanik özellikleri yorumlanmıştır. Daha rahat anlaşılabilmesi için; iki akrilat fonksiyonel yapısına sahip reçine ve üç akrilat fonksiyonel yapısına sahip reçine sırasıyla 2A ve 3A olarak belirtilmiştir.

Organik-inorganik hibrit faz için yapılan çalışmalarda ise; yine üç fonksiyonelli izosiyanat monomerinden yola çıkılmıştır. İzosiyanat farklı oranlarda HEMA ile reaksiyona sokularak iki akrilat fonksiyonel grubuna sahip, bir izosiyanat fonksiyonel grubuna sahip ve iki izosiyanat fonksiyonel grubuna sahip, bir akrilat fonksiyonel grubuna sahip ara ürünler elde edilmiştir. Sonrasında bu ara ürünler APTES ile reaksiyona sokularak bir silan fonksiyonel grubuna sahip ve iki silan fonksiyonel grubuna sahip organik-inorganik hibrit yapılı reçineler elde edilmiştir. Bir diğer organik-inorganik hibrit yapı ise; üç fonksiyonelli izosiyanat monomerinin sadece APTES ile reaksiyona sokularak elde edilen üç silan fonksiyonel grubuna sahip reçinedir. Kısaca adlandırabilmek adına tez boyunca; bir silan grubuna sahip reçine, iki silan grubuna sahip reçine ve üç silan grubuna sahip reçine sırasıyla 1Si, 2Si ve 3Si olarak belirtilmektedir. Elde edilen bu reçinelerin, tamamen organik yapıya sahip 3A reçinesi ve fotobaşlatıcı ile karıştırıldıktan sonra teflon kalıba dökülerek üç nokta eğme ve çekme numuneleri elde edilmiştir. Ayrıca 1Si, 2Si ve 3Si reçinelerinin UV ışık ile kürlendikten sonraki iç yapıları da SEM ile görüntülenmiştir.

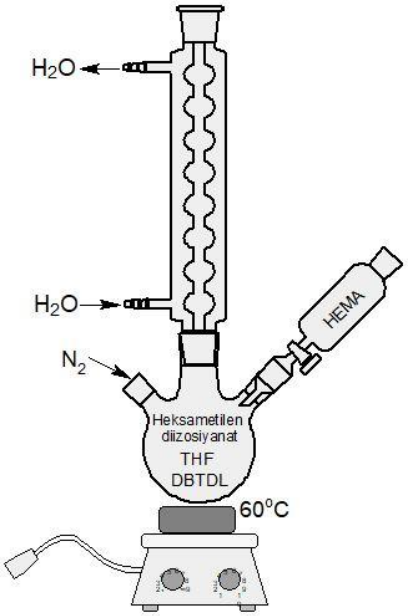
Yalnızca inorganik yapıya sahip faz için ise; nanoboyutta silika partiküller sentezlenmiş, sığır femur kemiğinden hidroksiapatit elde edilmiş ve hazır olarak temin edilen nanoboyutta zirkonyum partikülleri kullanılmıştır. Ayrıca sentezlenen nano silika partiküller MEMO ile yüzey modifikasyonuna tabi tutularak organik ve inorganik faz arasında kimyasal bağ kurulması amaçlanmıştır. İnorganik partiküller ile organik reçinelerin farklı oranlarda karıştırılması ve fotobaşlatıcı eklenmesi sonucunda elde edilen UV ışıkla kürlenmiş malzeme numuneleri üç nokta eğme ve sertlik testlerine tabi tutulmuştur. Ayrıca bu numunelerin iç yapıları SEM ile incelenmiştir.

2.4.1. 2A reçinesinin sentezlenmesi

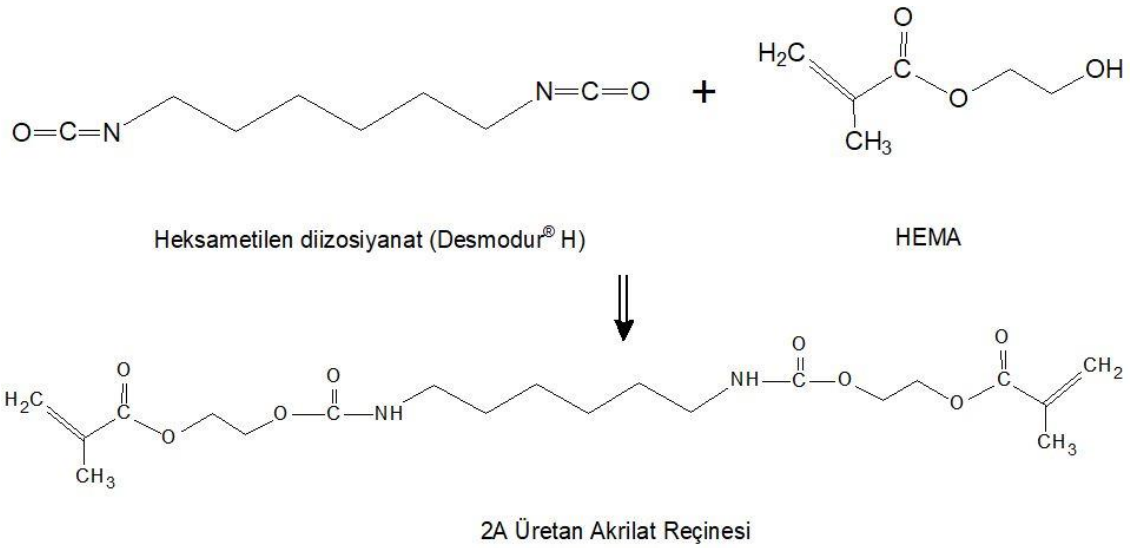
İki fonksiyonel izosiyanat ile HEMA'nın reaksiyonu sonucunda ışığa duyarlı 2A reçinesi elde edilmiştir. İki fonksiyonel izosiyanat olarak monomerik alifatik bir izosiyanat olan heksametilen diizosiyanat (Desmodur® H) kullanılmıştır. Üç boyunlu

500 ml'lik bir balona 40 gram heksametilen diizosiyanat ve solvent olarak 40 gram THF eklenmiştir. Karışım, izosiyanat tamamen çözünene ve homojen bir görünüm elde edilene kadar manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Sonrasında damlatma hunisine eklenen 66,279 gram HEMA, 400 rpm'de karışmaya devam eden çözelti içerisine 2 saat içerisinde damla damla eklenmiştir. Azot atmosferinde, geri dönüştürücü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon 3 saat boyunca 60^{o}C'de sürdürülmüştür. Ayrıca katalizör olarak DBTDL kullanılmıştır. Reaksiyonun şematik gösterimi Şekil 2.37.'de verilmiştir ve kimyasal reaksiyon Şekil 2.38.'de gösterilmiştir.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra balon içerisindeki solvent evaporatör yardımıyla 80^{o}C'de uzaklaştırılmıştır. Elde edilen üretan akrilatın 80^{o}C'nin altındaki sıcaklıklarda katı halde bulunduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 2.37. Heksametilen diizosiyanat ile HEMA reaksiyonunun şematik gösterimi

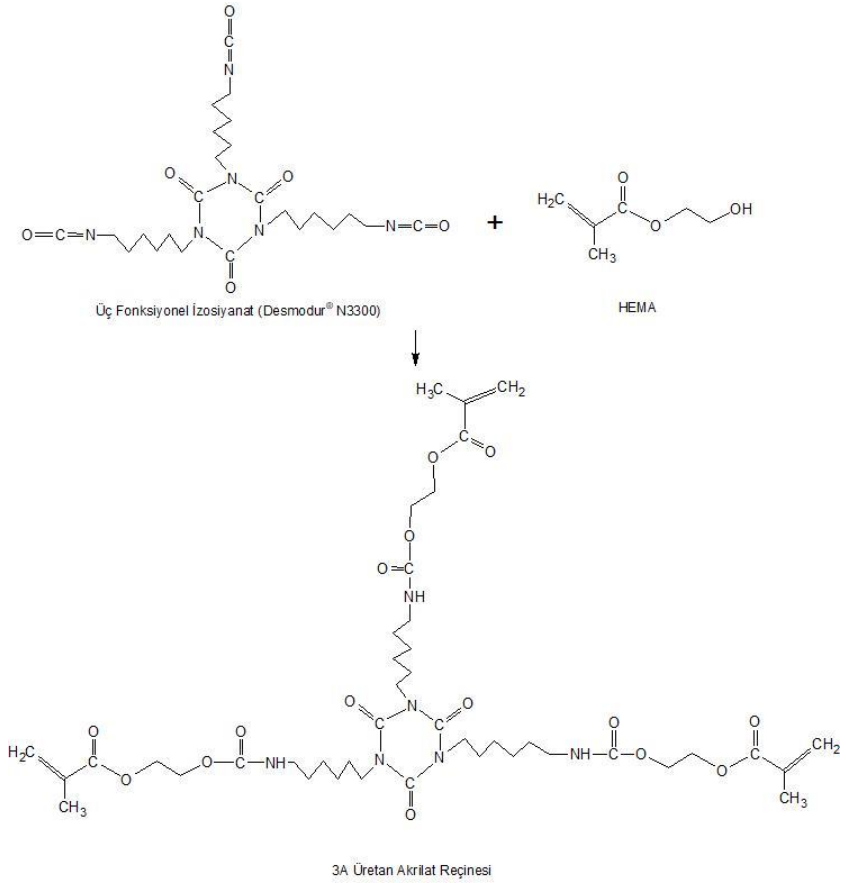


Şekil 2.38. Heksametilen diizosiyanat ile HEMA'nın kimyasal reaksiyonu

2.4.2. 3A reçinesinin sentezlenmesi

Üç fonksiyonel izosiyanat ve HEMA reaksiyonu sonucunda ise 3A üretan akrilat reçinesinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Üç fonksiyonel izosiyanat olarak, HDI trimer olarak da bilinen alifatik poliizosiyanat 1,3,5-Tris(6-izosiyanatoheksil)-1,3,5-triazinan-2,4,6-trion (Desmodur® N3300) kullanılmıştır. Üç boyunlu 500 ml'lik bir balona 50 gram HDI trimer ve 20 gram THF solvent olarak eklenmiştir. Sonrasında homojen bir görünüm elde edilene kadar karıştırılmıştır. Damlatma hunisine 38,686 gram HEMA eklendikten sonra balona geri dönüştürücü ve damlatma hunisi bağlanmıştır. Azot atmosferinde gerçekleştirilen reaksiyona HEMA 2 saat boyunca damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon 3 saat boyunca 60^{o}C'de ve 400 rpm karıştırma hızıyla sürdürülmüştür. Reaksiyonda katalizör olarak DBTDL kullanılmıştır.

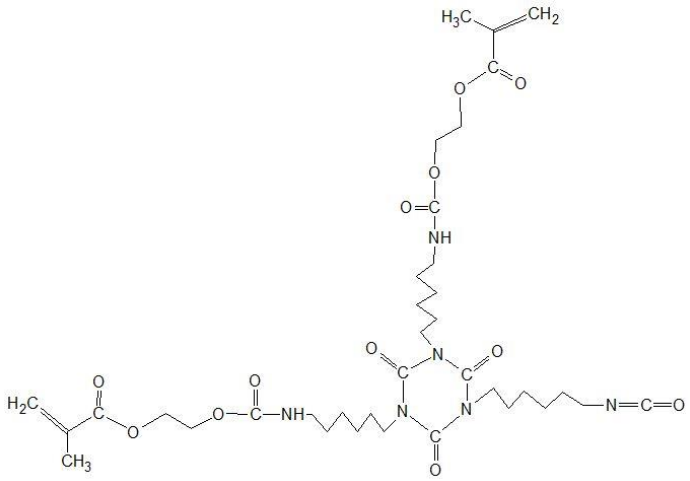
Reaksiyon tamamlandıktan sonra balon içerisindeki solvent evaporatör yardımıyla 80^{o}C'de uzaklaştırılmıştır. Elde edilen reçinenin viskoz ve şeffaf bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Kimyasal reaksiyon Şekil 2.39.'da gösterilmiştir.



Şekil 2.39. Desmodur® N3300 ile HEMA'nın kimyasal reaksiyonu

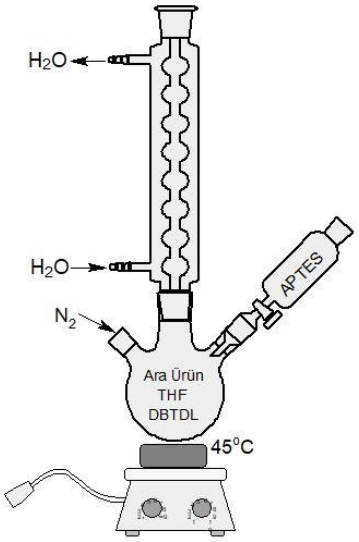
2.4.3. 1Si reçinesinin sentezlenmesi

Bu reçinenin sentezlenmesi için öncelikle yeniden Desmodur® N3300 ile HEMA reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Buradaki fark, üç fonksiyonelli izosiyanatın iki izosiyanatı ile reaksiyona girecek miktarda HEMA eklenmesidir. Buna göre; Üç boyunlu 500 ml'lik bir balona 50 gram HDI trimer ve 20 gram THF solvent olarak eklenmiş ve homojen bir görünüm elde edilene kadar karıştırılmıştır. Ardından damlatma hunisine 25,790 gram HEMA eklenmiştir ve 3A reçinesinin sentez reaksiyonu ile aynı şartlarda reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon sonucunda iki akrilat fonksiyonel grubuna ve bir izosiyanat fonksiyonel grubuna sahip ara ürün elde edilmiştir. Bu ara ürünün kimyasal yapısı Şekil 2.40.'da verilmiştir.

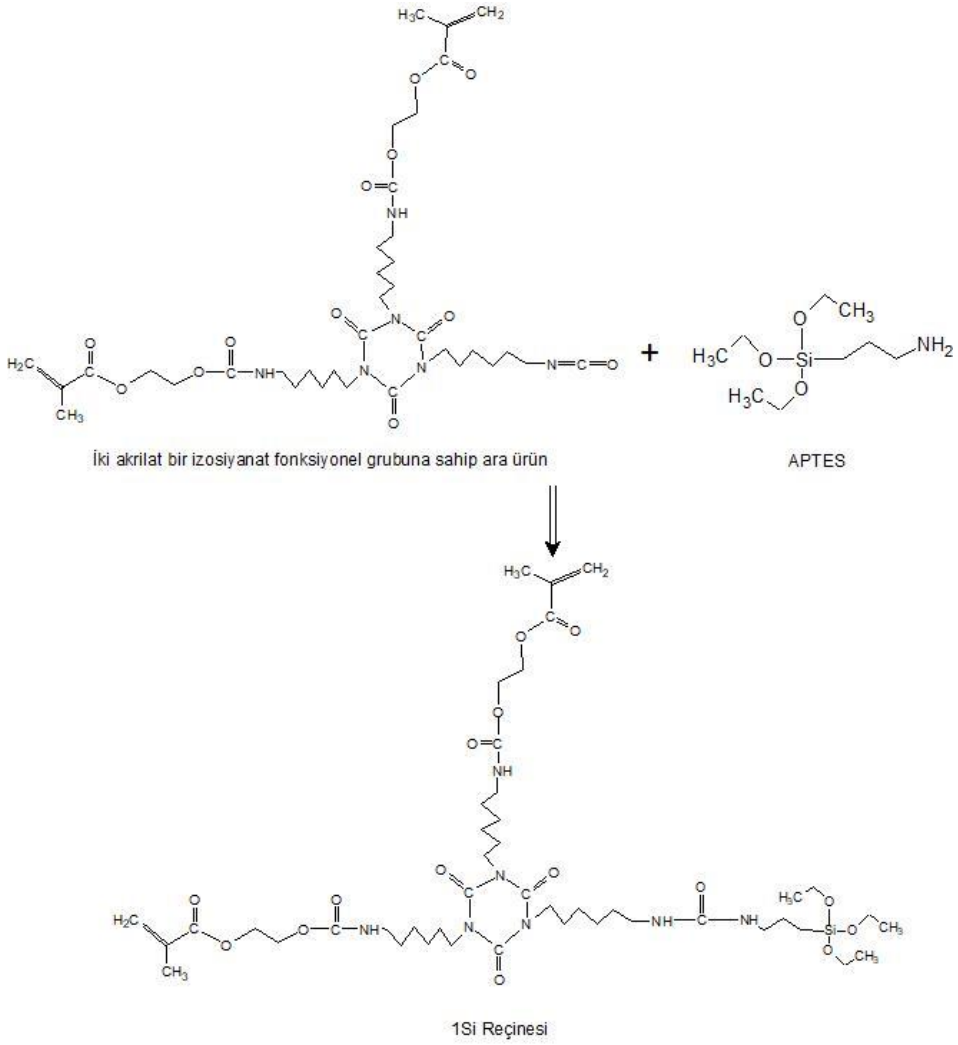


Şekil 2.40. İki akrilat, bir izosiyanat fonksiyonel grubuna sahip ara ürünün kimyasal yapısı

Sonrasında elde edilen bu ara ürün APTES ile reaksiyona sokularak 1Si reçinesi elde edilmiştir. 500 ml'lik üç boyunlu balon içerisinde bulunan ara ürün içerisinde solvent bulundurduğu için tekrar solvent eklemesi yapılmamıştır. Damlatma hunisi içerisine eklenen 21,934 gram APTES geri dönüştürücü bulunan sisteme ilave edilmiştir ve 2 saat içerisinde damla damla reaksiyona katılmıştır. Reaksiyon azot atmosferinde, 3 saat boyunca 45^{o}C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak yine DBTDL kullanılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra solvent 50^{o}C'de evaporatör yardımıyla uzaklaştırılmıştır. Reaksiyonun şematik gösterimi Şekil 2.41.'de ve kimyasal olarak gösterimi Şekil 2.42.'de verilmiştir.



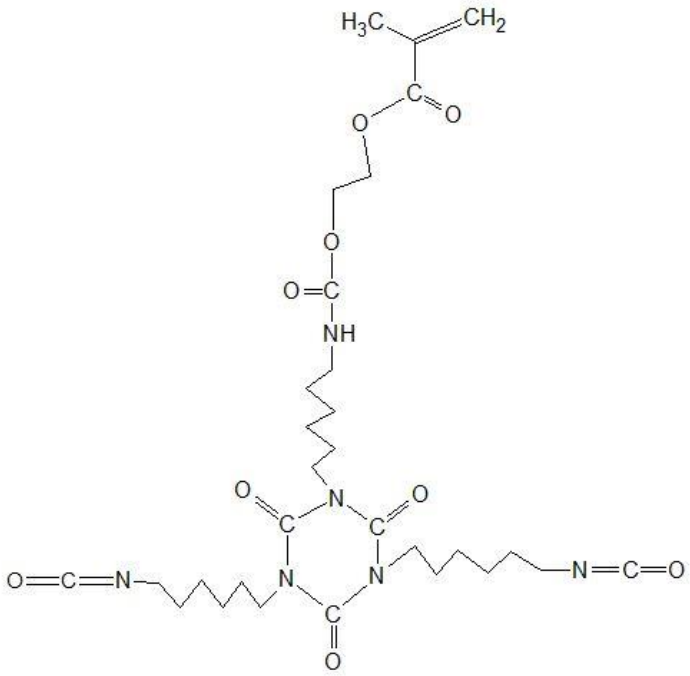
Şekil 2.41. Ara ürün ile APTES reaksiyonunun şematik gösterimi



Şekil 2.42. 1Si reçinesinin sentez reaksiyonu

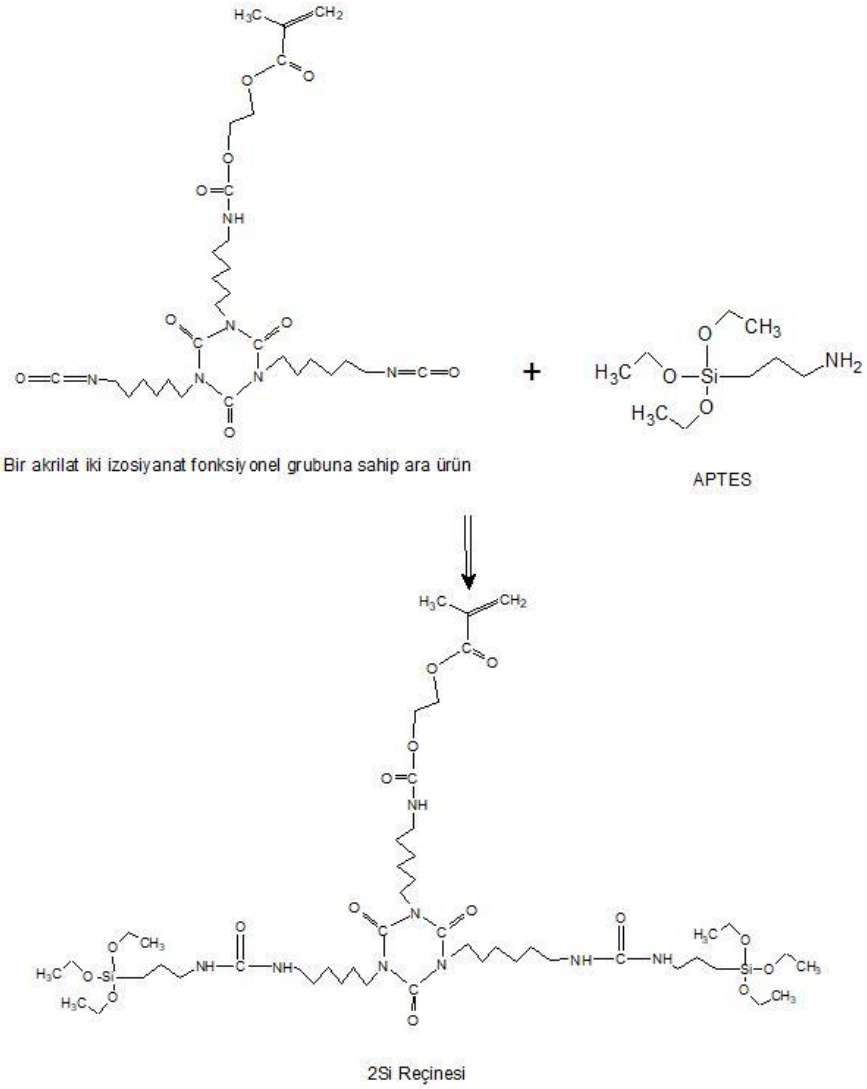
2.4.4. 2Si reçinesinin sentezlenmesi

1Si reçinesinde olduğu gibi HDI trimer ile HEMA reaksiyonu yapılmış ve bir akrilat, iki de izosiyanat grubuna sahip ara ürün sentezi gerçekleştirilmiştir. Buna göre; Üç boyunlu 500 ml'lik bir balona 50 gram HDI trimer ve 20 gram THF solvent olarak eklenmiş ve homojen bir görünüm elde edilene kadar karıştırılmıştır. Ardından damlatma hunisine 12,895 gram HEMA eklenmiştir ve 3A reçinesinin sentez reaksiyonu ile aynı şartlarda reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrasında elde edilen ara ürünün kimyasal yapısı Şekil 2.43.'de verilmiştir.



Şekil 2.43. Bir akrilat, iki izosiyanat fonksiyonel grubuna sahip ara ürünün kimyasal yapısı

Elde edilen bu ara ürün APTES ile reaksiyona sokularak 2Si reçinesi elde edilmiştir. 500 ml'lik üç boyunlu balon içerisinde bulunan ara ürün, içerisinde solvent bulundurduğu için tekrar solvent eklemesi yapılmamıştır. Damlatma hunisi içerisine eklenen 43,870 gram APTES geri dönüştürücü bulunan sisteme ilave edilmiştir ve 2 saat içerisinde damla damla reaksiyona katılmıştır. Reaksiyon azot atmosferinde, 3 saat boyunca 45^{o}C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak yine DBTDL kullanılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra solvent 50^{o}C'de evaporatör yardımıyla uzaklaştırılmıştır. Reaksiyonun kimyasal olarak gösterimi Şekil 2.44.'de verilmiştir.

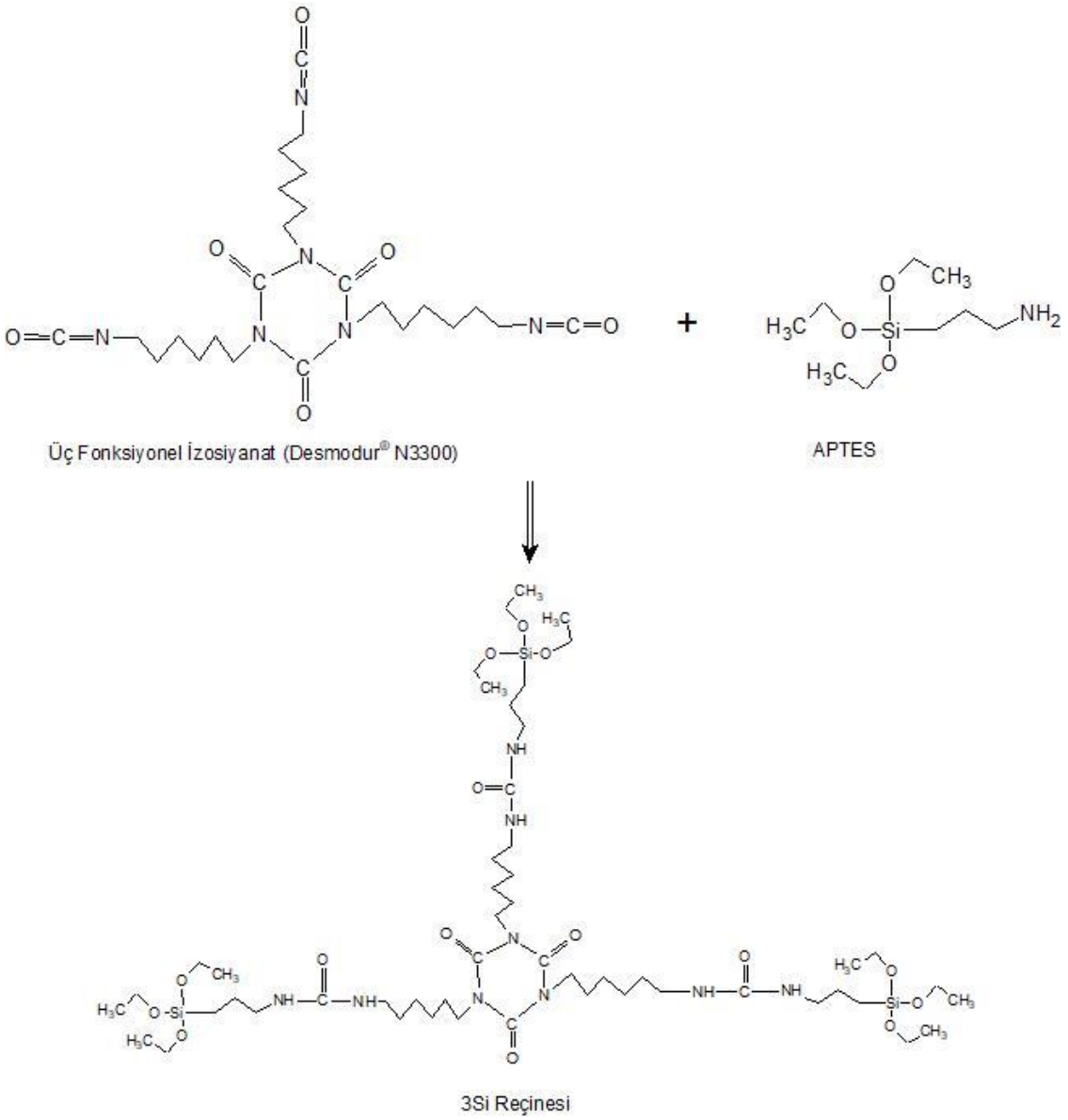


Şekil 2.44. 2Si reçinesinin sentez reaksiyonu

2.4.5. 3Si reçinesinin sentezlenmesi

3Si reçinesi ise; üç fonksiyonel izosiyanat ile direkt APTES'nin reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. İzosiyanatta bulunan üç adet izosiyanat fonksiyonel grubu APTES'nin amin fonksiyonel grubu ile reaksiyona girerek amid bağı oluşturmuştur ve böylece izosiyanat grupları yerine üç silan yapısı bağlanmış bir ürün elde edilmiştir. Bu ürünü elde etmek için öncelikle; 500 ml'lik üç boyunlu balon içerisine 50 gram HDI trimer alınmış ve 20 gram THF içerisinde karıştırma yardımıyla tamamen çözünmüştür. Sonrasında damlatma hunisine eklenen 65,805 gram APTES, geri dönüştürücü bulunan ve azot geçirilerek inert atmosferin oluşturulduğu düzeneğe 2 saat boyunca damla damla eklenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 45^{o}C'de tutulmuştur ve katalizör olarak DBTDL

kullanılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra solvent 50^{o}C'de evaporatör yardımıyla uzaklaştırılmıştır. Solvent uzaklaştırıldıktan sonra molekül ağırlığı çok yüksek olması nedeniyle neredeyse katı formda bir son ürün yapısı gözlemlenmiştir. Reaksiyonun kimyasal olarak gösterimi Şekil 2.45.'de verilmiştir.



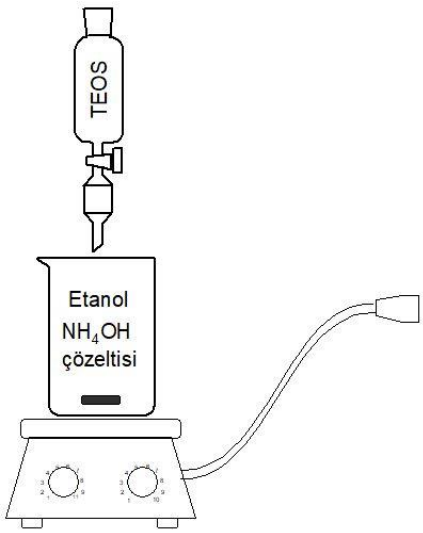
Şekil 2.45. 3Si reçinesinin sentez reaksiyonu

2.4.6. Nano boyuttaki silika partiküllerin sentezlenmesi

Sol-jel yöntemi kullanılarak nanometre mertebesinde silika partiküllerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu partiküller, ışıkla sertleşebilen reçine içerisine katıldığında polimerizasyon büzülmesini azaltması ve malzemenin dayanımını arttırması amacıyla sentezlenmiştir. Silika partiküllerinin boyutu da elde edilecek malzemenin özelliklerini etkileyen bir unsurdur. Partiküllerin boyutu küçüldükçe temas yüzeyi artmakta ve partiküller reçine matrisi içerisinde daha homojen dağılabilmektedir.

Silika partikül sentezi Nozawa ve arkadaşları tarafından uygulanan prosedüre göre gerçekleştirilmiştir [65]. Buna göre; 600 ml'lik bir beher içerisine 350 ml etanol ve 25 ml %25-30'luk amonyum hidroksit çözeltisi eklenmiştir. Manyetik karıştırıcı yardımıyla 700 rpm hızla karıştırılan karışıma damlatma hunisi yardımıyla 12 ml TEOS damla damla eklenmiştir. TEOS'un eklenmesi tamamlandıktan sonra karışım bu şekilde 24 saat boyunca karıştırılmıştır ve 24 saatin sonucunda silika partikül oluşumu gözle görülebilir hale gelmiştir.

Elde edilen karışım 5000 rpm hızla 20 dakika boyunca santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj ile çökeltilen partiküller %80 etanol, %20 saf su içeren beher içerisine alınmış ve 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Ardından tekrar aynı koşullarda santrifüj işlemi gerçekleştirilmiş ve elde edilen partiküller etanol içerisine alınmıştır. Böylece sentezlenen partiküllerin saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Silika partiküllerin sentezlenmesi Şekil 2.46.'da şematik olarak gösterilmiştir.

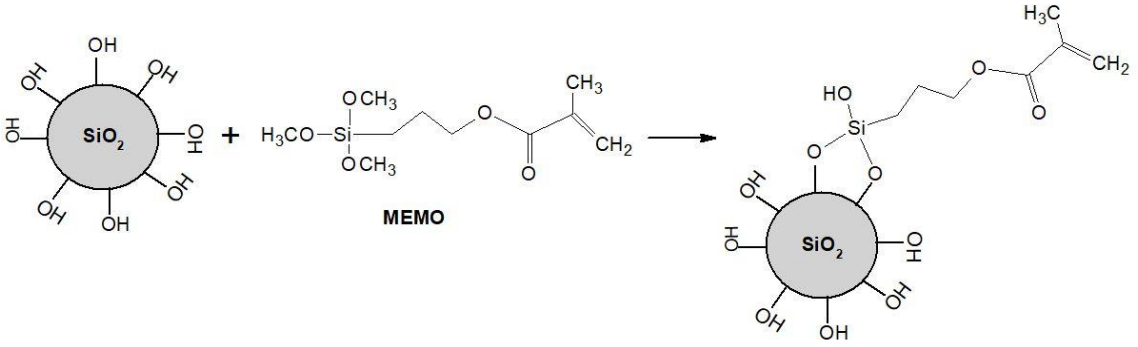


Şekil 2.46. Silika partikül sentezinin şematik gösterimi

2.4.7. Nano boyuttaki silika partiküllerin yüzeyinin modifiye edilmesi

Bir önceki bölümde anlatıldığı gibi sentezlenen nano boyuttaki silisyum oksit partiküllerinin yüzeyleri MEMO ile modifiye edilmiştir. Bu işlemin amacı; partiküllerin ışığa duyarlı reçine matrisi içerisinde daha homojen bir şekilde dağılabilmeleri ve organik olan reçine matrisi ile inorganik partiküller arasında kimyasal bağ kurulmasının sağlanmasıdır. Organik ve inorganik olmak üzere iki ayrı faz arasında kovalent bağlar ile kurulacak bir ara yüzey yapısının malzemenin mekanik özelliklerini arttırması hedeflenmiştir.

Bu kapsamda bir önceki bölümde anlatıldığı gibi silika partiküller sentezlenmiş ve saflaştırma işlemi sonucunda etanol içerisine alınmışlardır. Yüzey modifikasyonu için etanol ve silika partiküllerin bulunduğu beher içerisine 200 ml etanol, 5 ml %25-30'luk amonyum hidroksit çözeltisi ve 2,4 ml MEMO eklenmiştir. Bu şekilde 700 rpm hız ile 24 saat boyunca karıştırma işlemi devam etmiştir. Ardından silika partiküller santrifüj işlemi ile çökertilmiş ve çökertilen partiküller yalnızca etanol bulunan bir beher içerisine alınmıştır. Gerçekleştirilen yüzey modifikasyonu işlemi Şekil 2.47.'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.47. Silika partikülün MEMO ile yüzey modifikasyonu

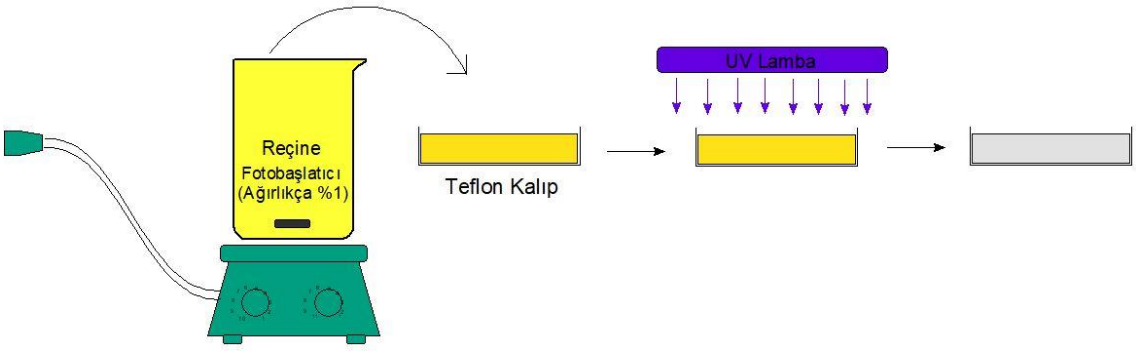
2.4.8. Hidroksiapatit partiküllerinin elde edilmesi

Hidroksiapatit malzemesi insanda dişin ve kemiklerin yapısında bulunan inorganik yapıya sahip bir malzemedir. Çalışmada inorganik yapı olarak kullanılmış ve sığırın femur kemiğinin bir dizi işlemden geçirilmesi sonucunda elde edilmiştir. Kasaptan tedarik edilen sığır femur kemiği öncelikle yağ ve organik kısımlarından ayrılması için su içerisinde 6 saat boyunca kaynatılmıştır. Ardından 1200^{o}C'de fırın içerisinde 4 saat

boyunca bekletilmiştir. Fırından çıkarıldığında hiçbir organik yapının kemik etrafında kalmadığı ve kemiğin bembeyaz bir renge büründüğü görülmüştür. Son olarak kemik mekanik olarak diskli öğütücü yardımıyla parçalanarak hidroksiapatit partikülleri elde edilmiştir.

2.4.9 Numunelerin hazırlanması

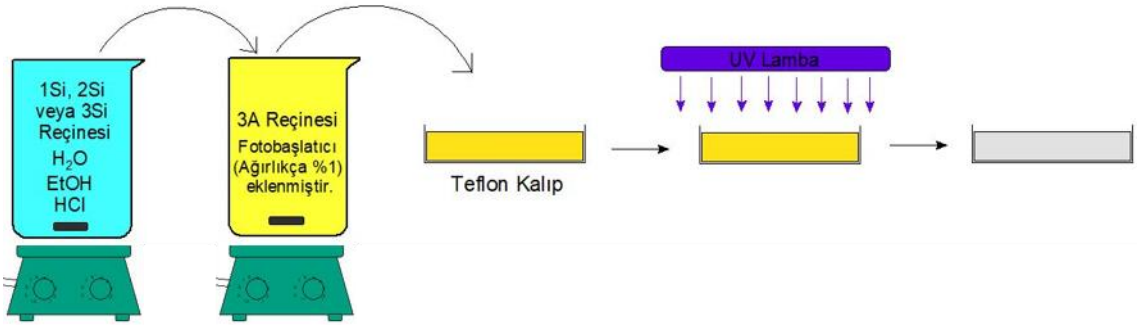
Çalışmada öncelikle sadece organik yapıya sahip ultraviyole ışığa duyarlı reçine ve reçine sistemlerinin çekme testi numuneleri hazırlanmıştır. Bu kapsamda; reçine veya reçine karışımları bir beher içerisinde ağırlıkça %1 oranında Irgacure® 184 fotobaşlatıcısı eklendikten sonra manyetik karıştırıcı yardımıyla tamamen homojen olacak şekilde karıştırılmışlardır. Sonrasında elde edilen karışım, teflon kalıp üzerine işlenmiş olan 70 mm uzunluğunda, 5 mm kalınlığında ve 2 mm derinliğinde çekme numunesi bölümlerine dökülmüştür. Döküm işlemi sırasında numunenin her bölümünün aynı kalınlıkta olmasına ve hava kabarcığı bulunmamasına dikkat edilmiştir. Bazı reçine ve reçine sistemlerinde viskoziteyi azaltmak ve rahat döküm gerçekleştirmek adına kalıp ve reçine sistemi ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Kalıba döküm işlemi gerçekleştirildikten sonra kalıp konveyörlü UV kurutma cihazından geçirilerek sertleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Numuneler 3-5 saniye boyunca UV ışığına maruz bırakılmıştır. Tamamen organik yapıya sahip ışıkla sertleşebilen reçinelerin numunelerinin hazırlanması Şekil 2.48.'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.48. Tamamen organik yapıya sahip ışıkla sertleşebilen reçinelerin numunelerinin hazırlanması

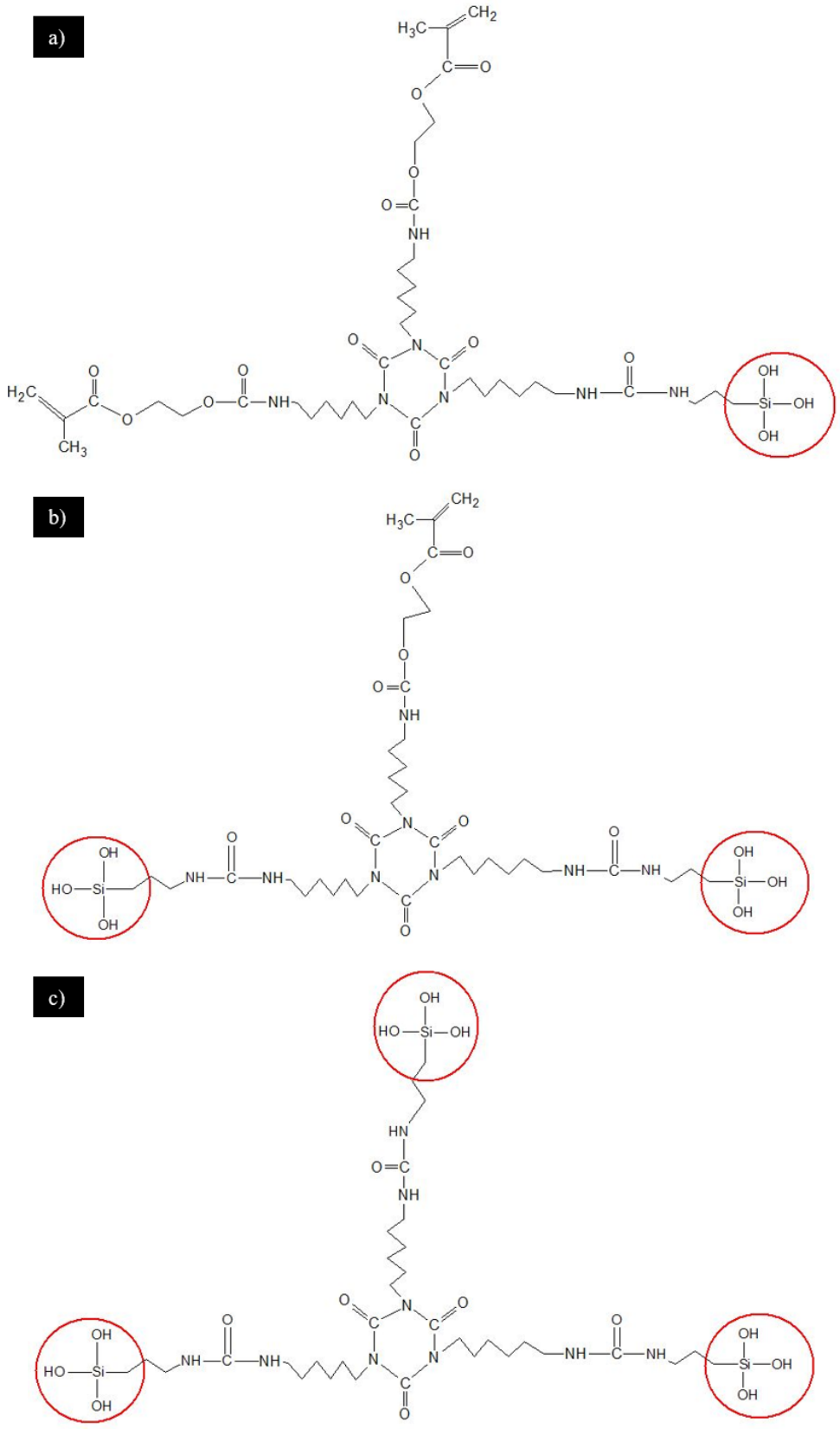
Organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin sertleştirme işlemi de benzer şekilde gerçekleştirilmiştir. Ancak bu numunelerde silan yapısına sahip olan 1Si, 2Si ve 3Si

reçineleri 3A reçinesi ile karıştırılmadan önce sol-jel yönteminin ilk aşaması olan hidroliz işlemine tabi tutulmuşlardır. Hidroliz işleminin amacı; reçinelerin alkoksisilan fonksiyonel gruplarını silanol gruplarına dönüştürmek ve sonrasında Si-O-Si bağları ile çapraz bağlı bir yapı oluşturmalarını sağlamaktır. Hidroliz işlemi; HCl ile pH ayarlamasının yapıldığı bir ortamda reçinenin etanol ve su ile birlikte 2 saat boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılması sonucunda gerçekleştirilmiştir. Organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin hazırlanması Şekil 2.49.'da şematik olarak gösterilmiştir. 1Si, 2Si ve 3Si reçinelerinin hidroliz işleminden sonraki kimyasal yapıları ise Şekil 2.50.'de verilmiştir. Üç nokta eğme testi için hazırlanan numuneler 20 mm uzunluk, 7 mm kalınlık ve 3 mm derinlik ölçülerine sahiptir.



Şekil 2.49. Organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin hazırlanması

Partikül içeren numunelerin hazırlanması işlemi ise; bir beher içerisine öncelikle 3A reçinesi ve fotobaşlatıcı sisteminin eklenerek iyice karıştırılması ile başlamaktadır. Fotobaşlatıcı sistemi toplamda reçine miktarının ağırlıkça %1'i olarak kullanılmıştır. Fotobaşlatıcı sistemini CQ ile TPO fotobaşlatıcıları ve 4EDMAB ile DMAEMA eş başlatıcılarından oluşmaktadır. Tüm numunelerde aynı fotobaşlatıcı sistemi kullanılmıştır. 3A reçinesi ve fotobaşlatıcı sistemi homojen bir görünüm elde edilene kadar karıştırıldıktan sonra parçalar halinde inorganik partikül eklemeleri gerçekleştirilmiştir ve partiküller bir spatula yardımıyla karıştırılarak reçineye olabildiğince yedirilmiştir. Partikül eklemesi tamamlandıktan sonra numuneler hamur kıvamına gelmişlerdir ve bu şekilde teflon kalıp içerisine yerleştirilmişlerdir. Numune şeklini alan hamur kıvamındaki karışımlar portatif UV kurutucu cihazı yardımıyla 20 saniye boyunca ışığa maruz bırakılarak sertleştirilmişlerdir. Böylece partikül içeren numunelerin üç nokta eğme testi numuneleri elde edilmiştir.

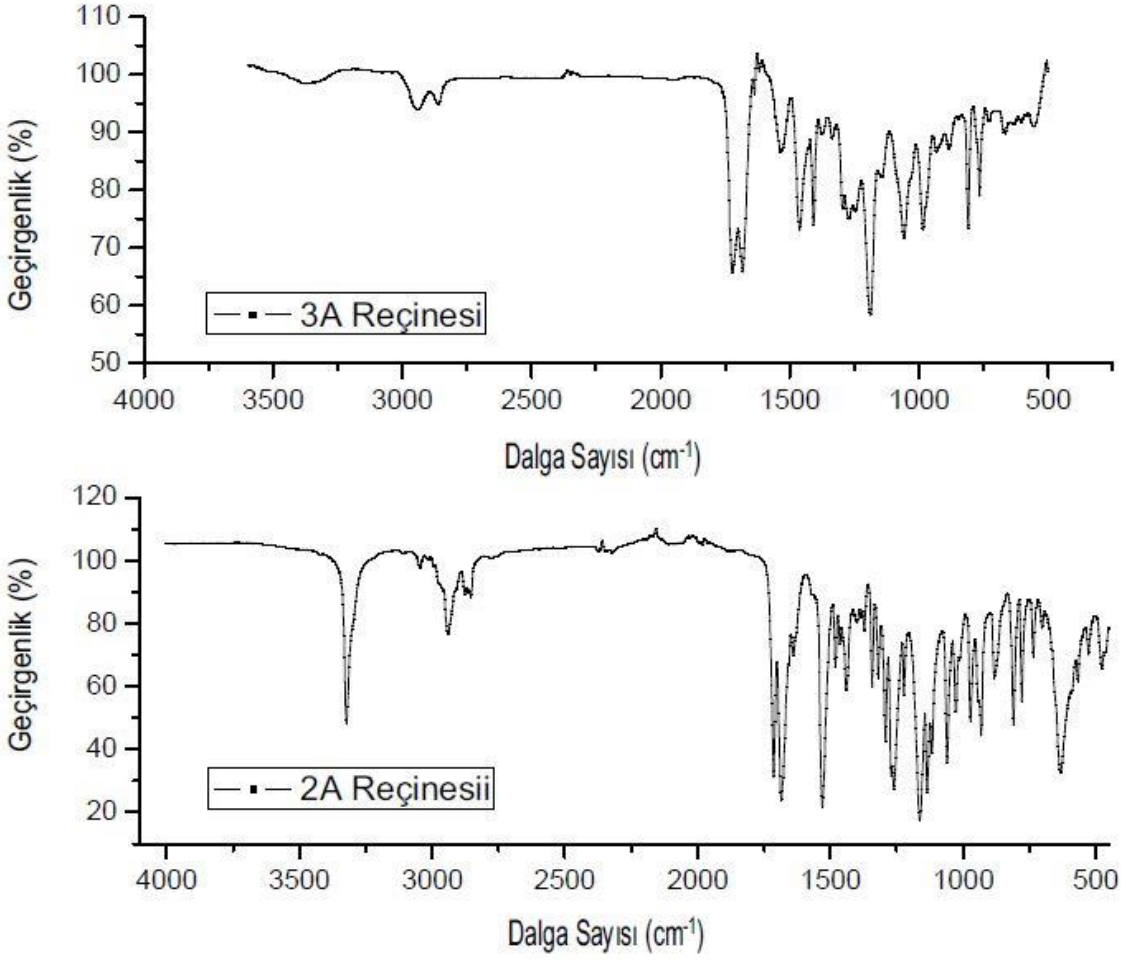


Şekil 2.50. Hidroliz işlemi sonrasında a) 1Si reçinesinin, b) 2Si reçinesinin, c) 3Si reçinesinin kimyasal yapısı

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

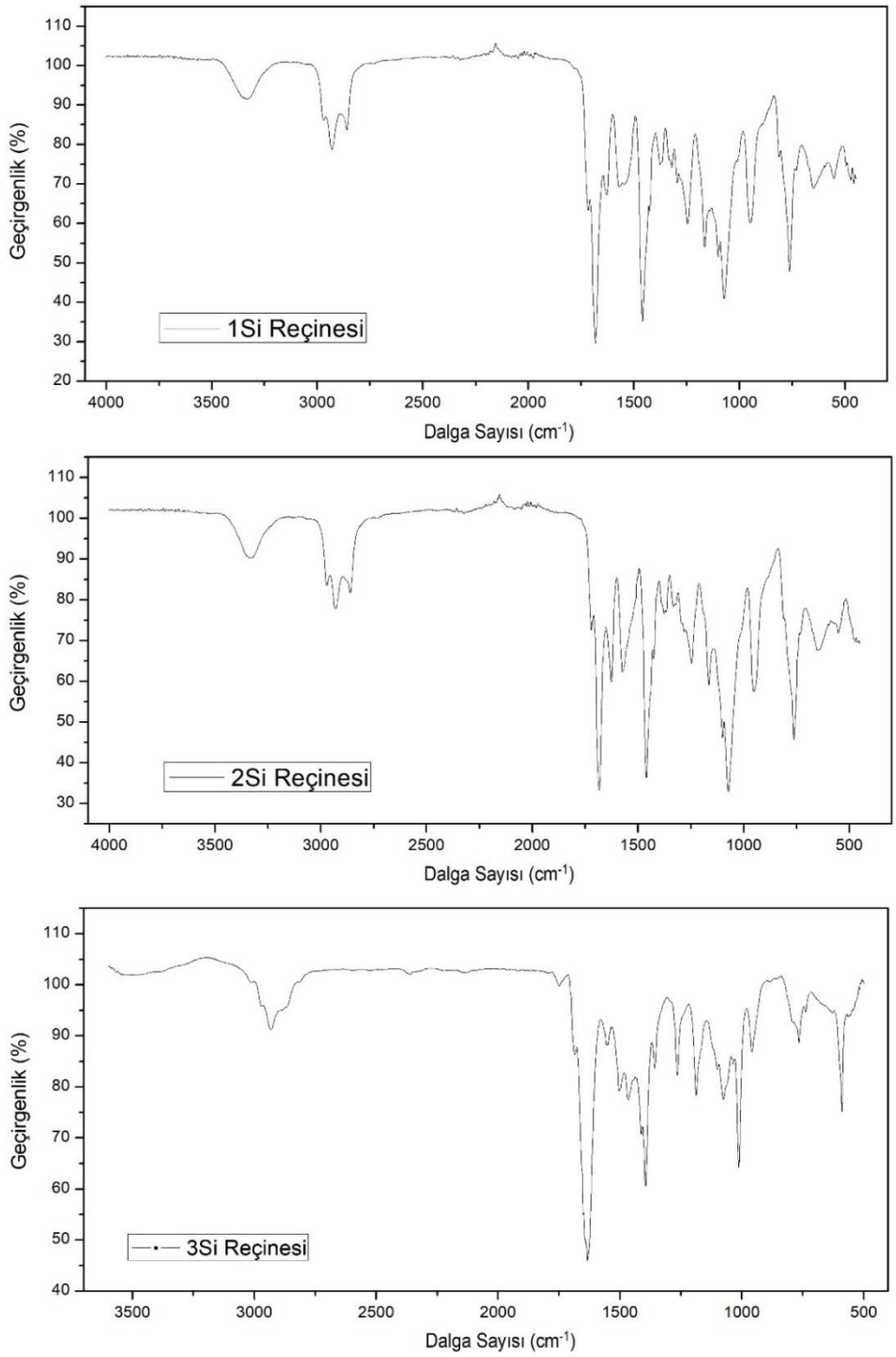
3.1. Sentezlenen Reçinelerin Karakterizasyonu

Çalışmada 2A, 3A, 1Si, 2Si ve 3Si



Şekil 3.1. 2A ve 3A reçinelerinin FT-IR grafikleri

Şekil incelendiğinde; görülen iki grafikte de 3250-3500 cm^{-1} değerleri arasında üretan bağında bulunan -NH bağı açıkça görülebilmektedir. Ayrıca 1700 cm^{-1} civarında bulunan -C=O bağı, 1600 cm^{-1} civarında bulunan -C-N bağı ve 1525 cm^{-1} civarında bulunan -C=C bağı pikleri de gözlemlenmiştir. [66]

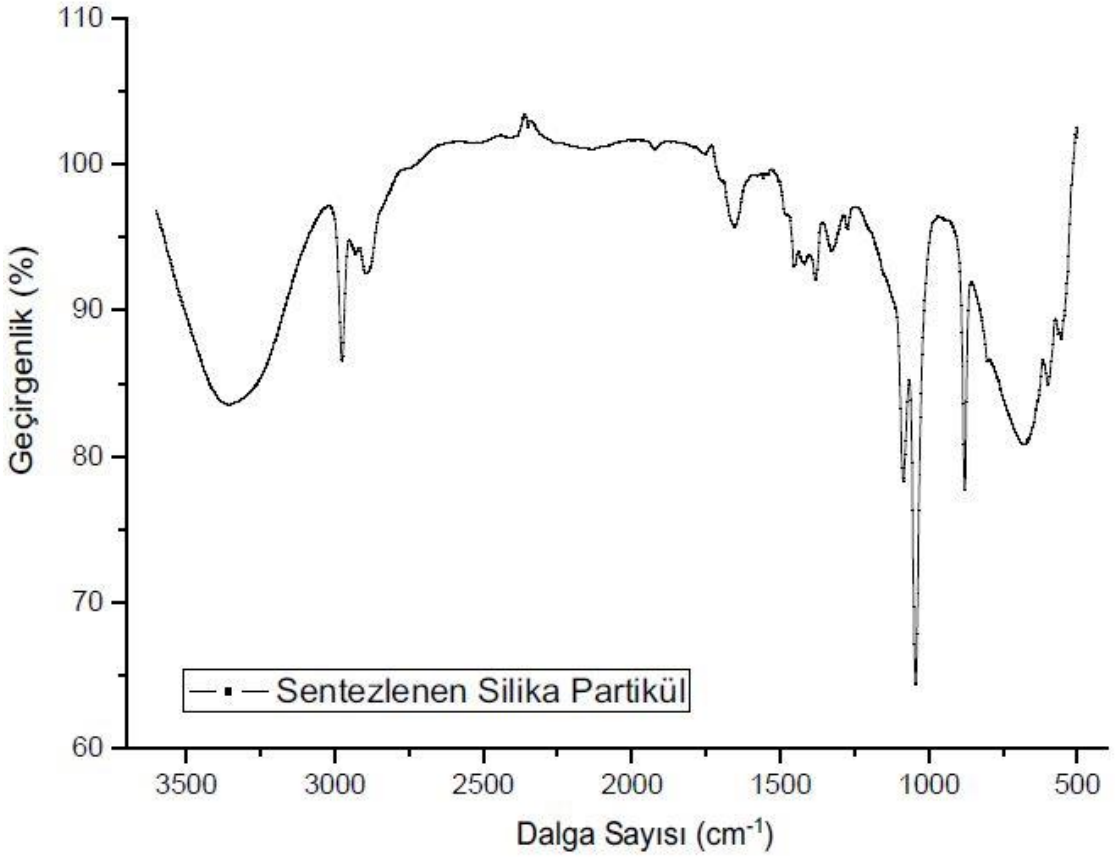


Şekil 3.2. 1Si, 2Si ve 3Si reçinelerinin FT-IR grafikleri

1Si, 2Si ve 3Si reçinelerinin FT-IR grafiklerinde de 2A ve 3A reçinelerinde olduğu gibi -NH bağı, -C=O bağı, -C-N bağı ve -C=C bağı pikleri gözlemlenmiştir. Bu piklere ilave olarak; 1100 cm^{-1} civarında bulunan Si-O-C bağının bulunması da izosiyanat-APTES reaksiyonunu doğrulamaktadır. [67]

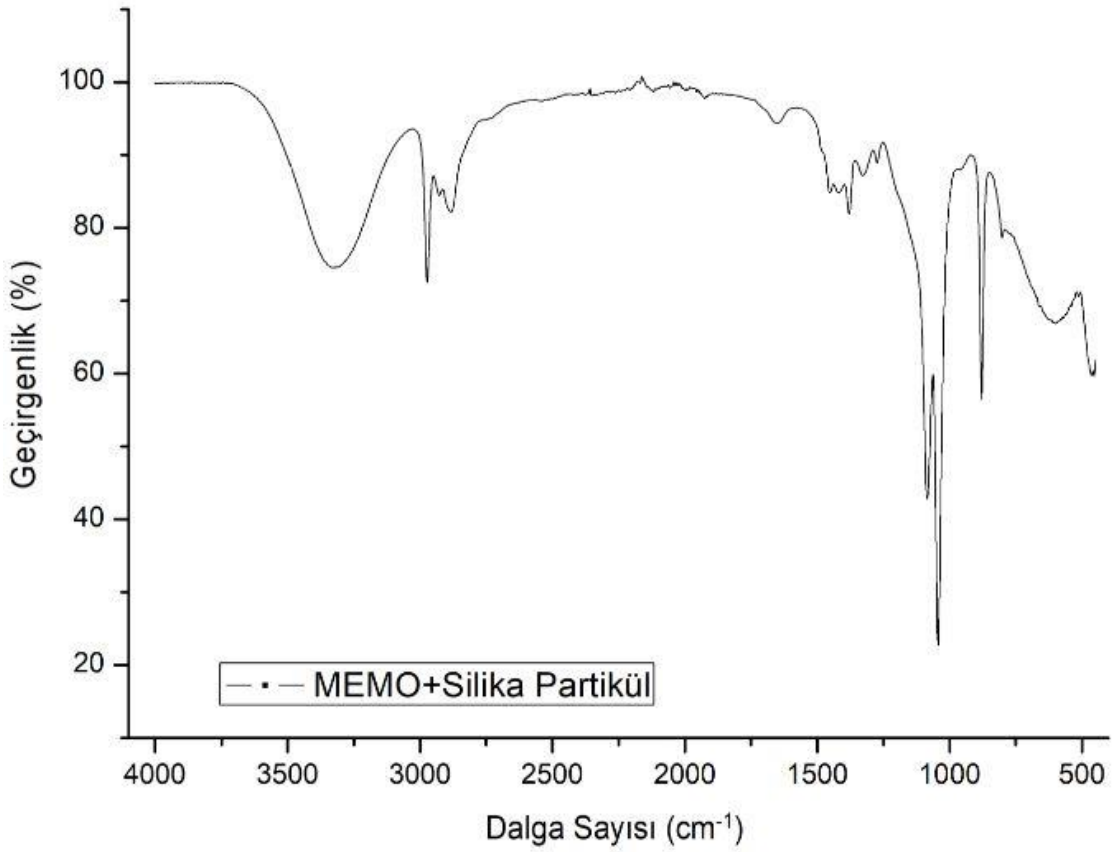
3.2. Sentezlenen ve Elde Edilen İnorganik Partiküllerin Karakterizasyonu

Yapılan çalışmada Stöber Yöntemi ile silika nanopartiküllerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında sentezlenen bu partiküllerin yüzeyleri MEMO ile modifiye edilmiştir. Ayrıca bir diğer inorganik partikül olarak da sığır femur kemiğinden elde edilen hidroksiapatit parçacıkları kullanılmıştır. Sentezlenen ve elde edilen bu partiküller FT-IR analizi ve SEM görüntüleri ile karakterize edilmişlerdir. Silika partikül FT-IR grafiği Şekil 3.3.'de, MEMO ile modifiye edilmiş silika partikül FT-IR grafiği Şekil 3.4'de ve elde edilen hidroksiapatitlerin FT-IR grafiği ise; Şekil 3.5.'de verilmiştir.



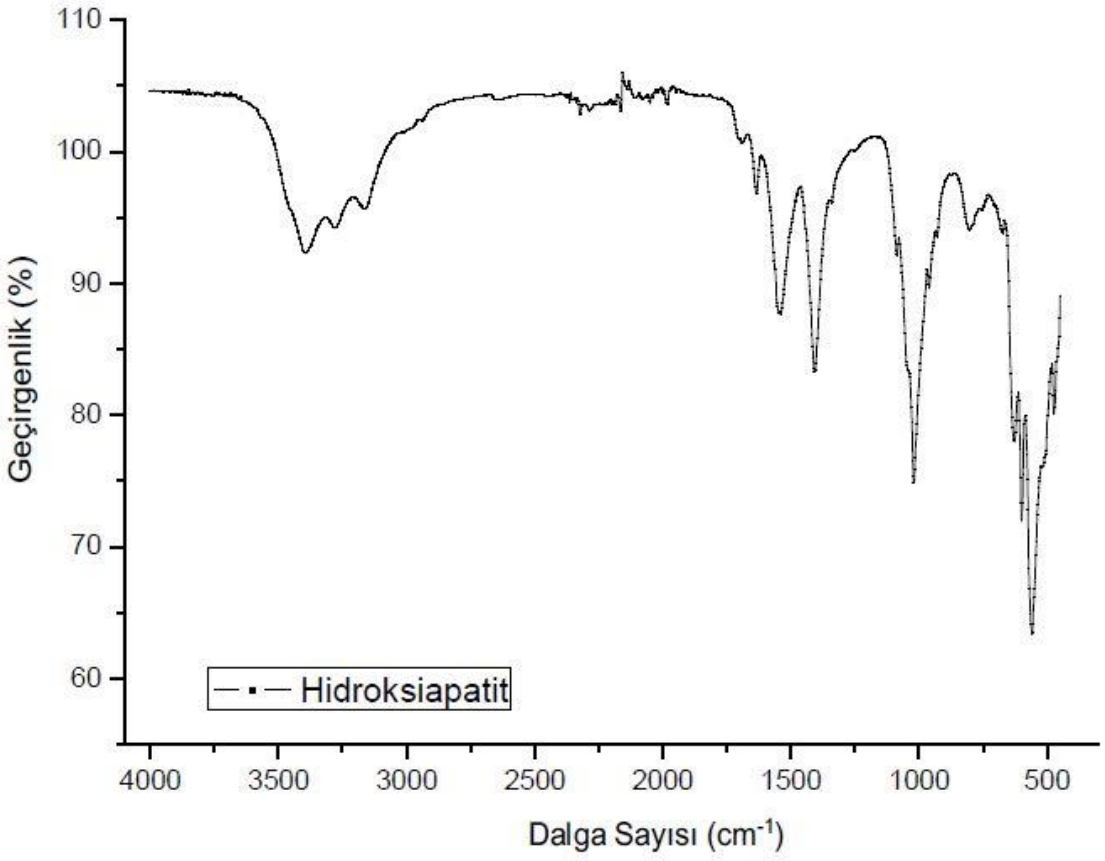
Şekil 3.3. Sentezlenen silika partikülün FT-IR grafiği

Sentezlenen silika partiküllerin FT-IR grafiğine bakıldığında; Si-O-Si asimetrik gerilimi 1020-1110 cm^{-1} arasında, Si-O-Si simetrik gerilimi 790 cm^{-1} civarında ve Si-OH gerilimi 950-960 cm^{-1} arasında silika partiküllerin karakteristik pikleri olarak görülmüştür. [68-71]



Şekil 3.4. MEMO ile yüzeyi modifiye edilen silika partikülün FT-IR grafiği

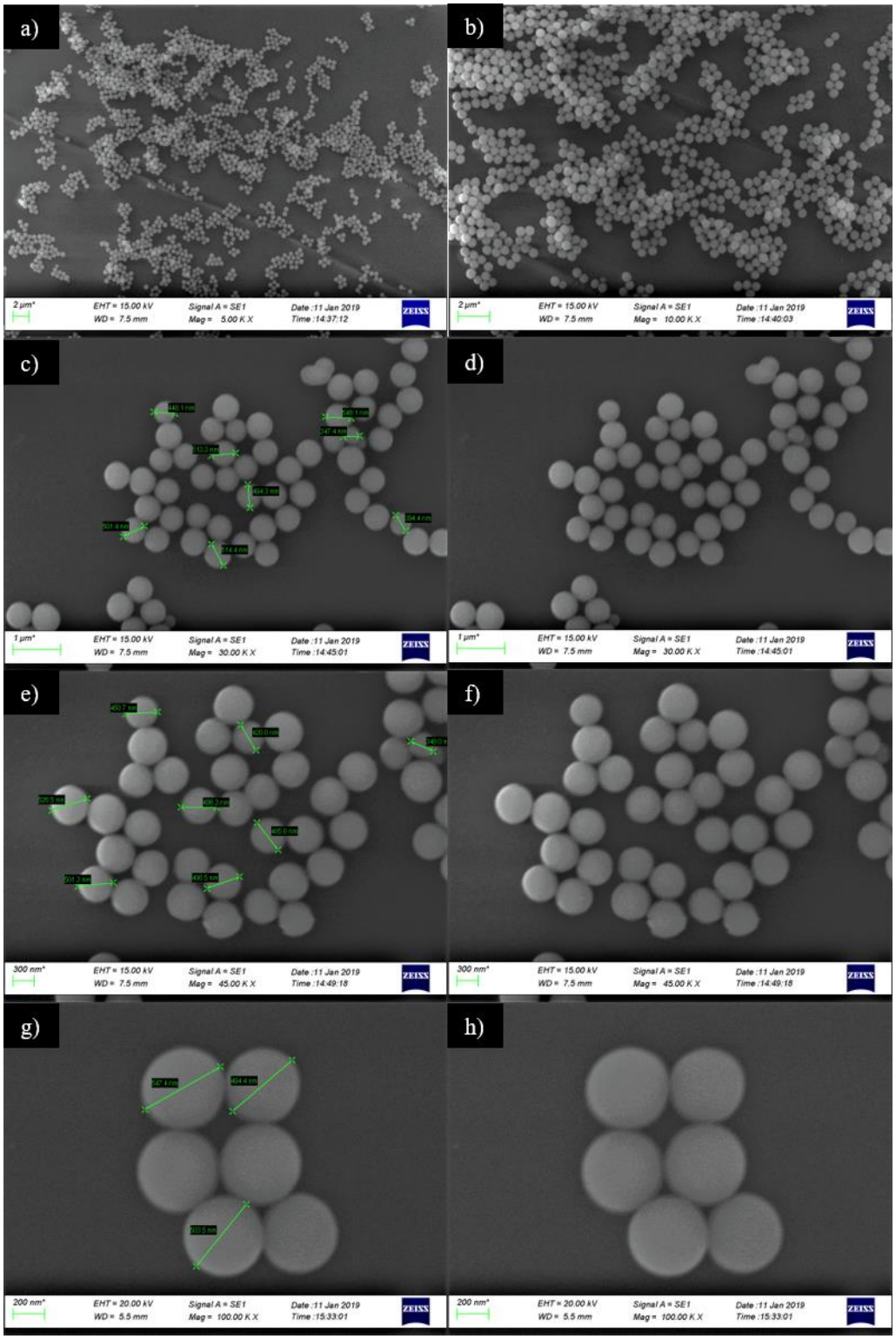
MEMO ile yüzeyi modifiye edilmiş olan silika partiküllerin FT-IR grafikleri incelendiğinde; 3400 cm^{-1} civarında O-H bağının gerilme titreşimi açıkça görülmektedir ve 1640 cm^{-1} civarında ise Si-H_2O bağı titreşimi emilmiş su moleküllerini temsil etmektedir. 2960-2870 cm^{-1} aralığında, alkil gruplarının (CH_3 ve CH_2) gerilme titreşimlerinin emme bantları görülmektedir. Ayrıca 1700 cm^{-1} civarında pek belirgin olmasa da C=O bağı ve 1650 cm^{-1} civarında ise C=C bağı gruplarının gerilme titreşimleri görülmektedir. Bu titreşimler MEMO'nun karakteristik piklerini ifade etmektedir. [72-76]



Şekil 3.5. Elde edilen hidroksiapatit partiküllerinin FT-IR grafiği

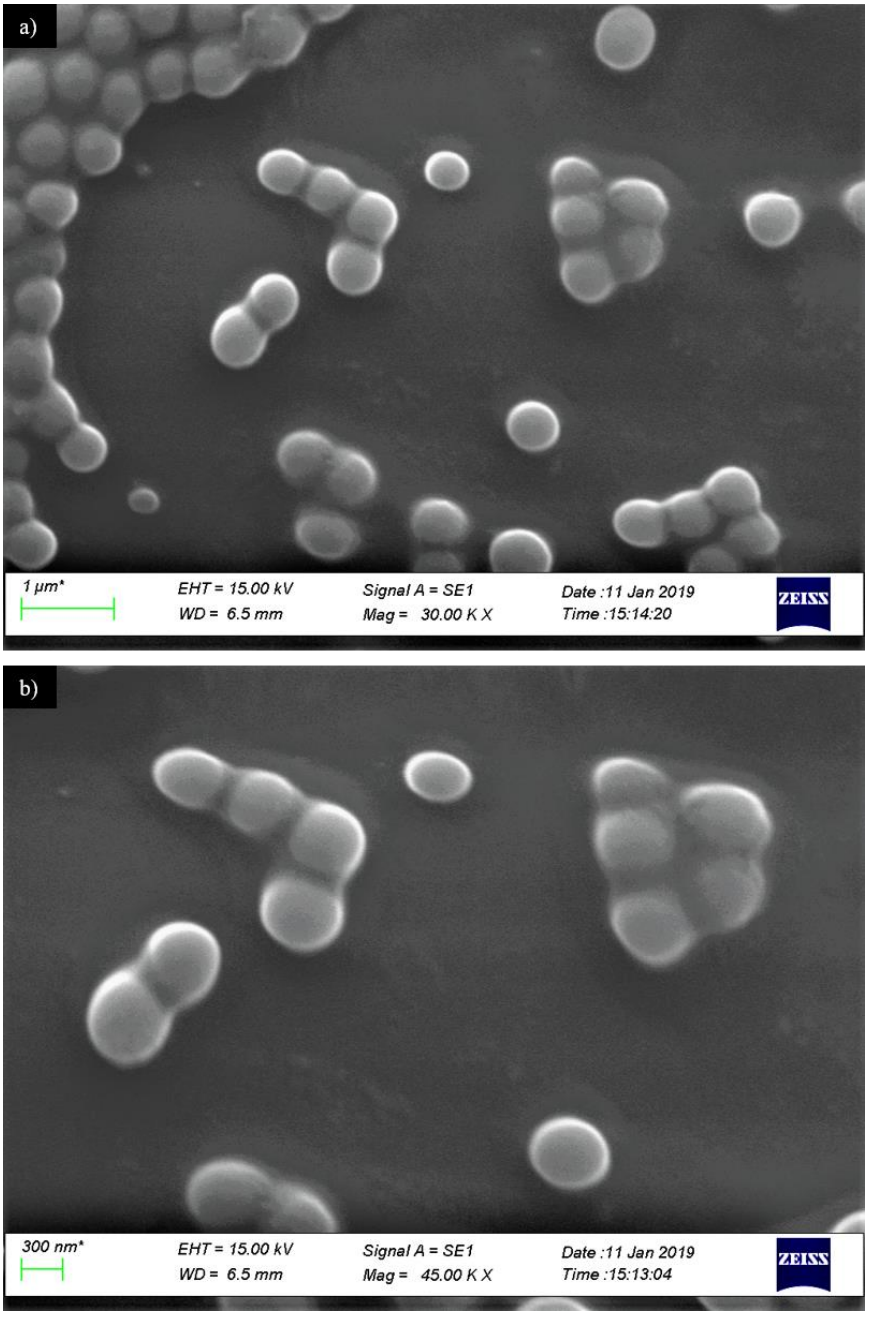
Şekil ‘de 3500 cm^{-1}’de HAP’da bulunan -OH bağının piki, 1100 cm^{-1}’de P-O bağ gerilimi piki, 560-600 cm^{-1} arasında P-O bağının bükülmesinden kaynaklanan pikler, 1600 cm^{-1} civarında ise H-OH bağı geriliminin piki açıkça görülebilmektedir. [77-80]

Şekil 3.6’da Stöber yöntemi ile sentezlenen nano boyuttaki silika partiküllerin SEM görüntüleri farklı büyütme değerlerinde görülmektedir. Görüntüler incelendiğinde dairesel partiküller açıkça görülmektedir. SEM ile yapılan ölçümlerde partikül boyutlarının yaklaşık olarak 300-500 nm arasında değiştiği gözlemlenmiştir.



Şekil 3.6. Sentezlenen silika partiküllerin SEM görüntüleri; a) 5.000x büyütmeli, b) 10.000x büyütmeli, c) ve d) 30.000x büyütmeli, e) ve f) 45.000x büyütmeli, g) ve h) 100.000x büyütmeli

Şekil 3.7.‘de verilen yüzeyi modifiye edilmiş silika partiküllerin SEM görüntüleri incelendiğinde ise; partiküllerin çevresinde saçağa benzer bir yapının oluştuğu ve bir veya birkaç partikülün bu saçak yapısı ile birbirlerine bağlandığı açıkça görülebilmektedir. Böylece yüzey modifikasyon işleminin doğruluğunun kanıtlandığı, MEMO monomerinin partikül çevresine bağlanarak bir tür saçak yapısı meydana getirdiği ve partikülleri birbirine bağlayabildiği söylenebilir.

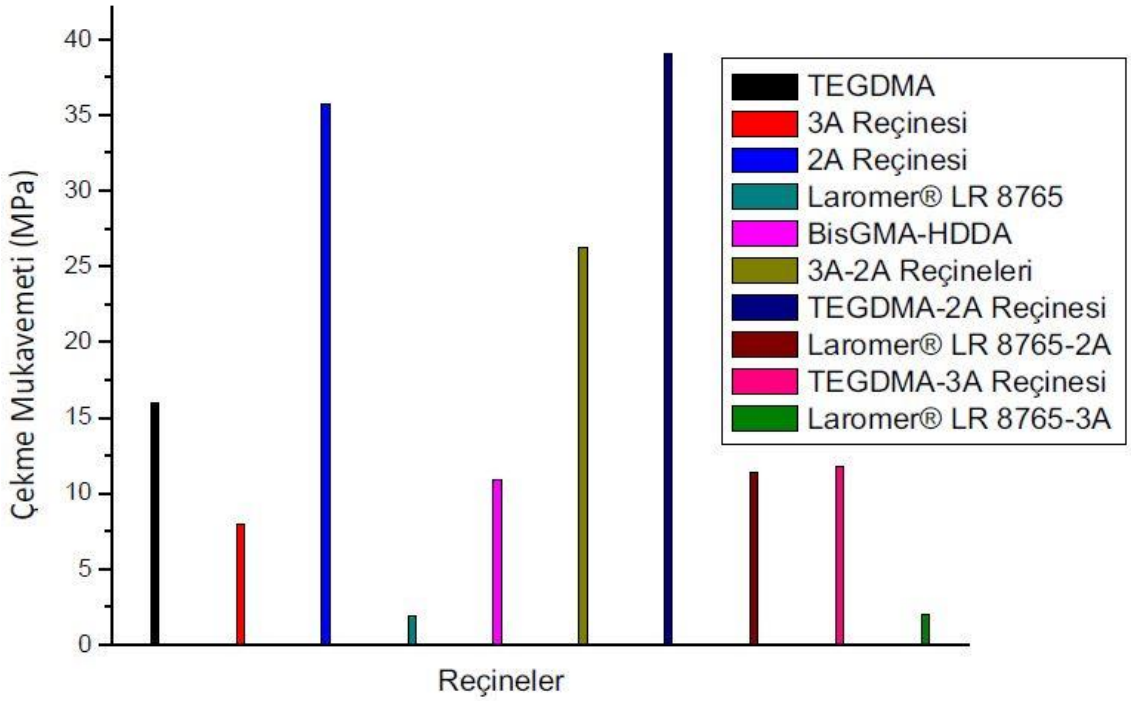


Şekil 3.7. MEMO ile yüzeyi modifiye edilmiş silika partiküllerinin SEM görüntüleri; a) 30.000x büyütmeli, b) 45.000x büyütmeli

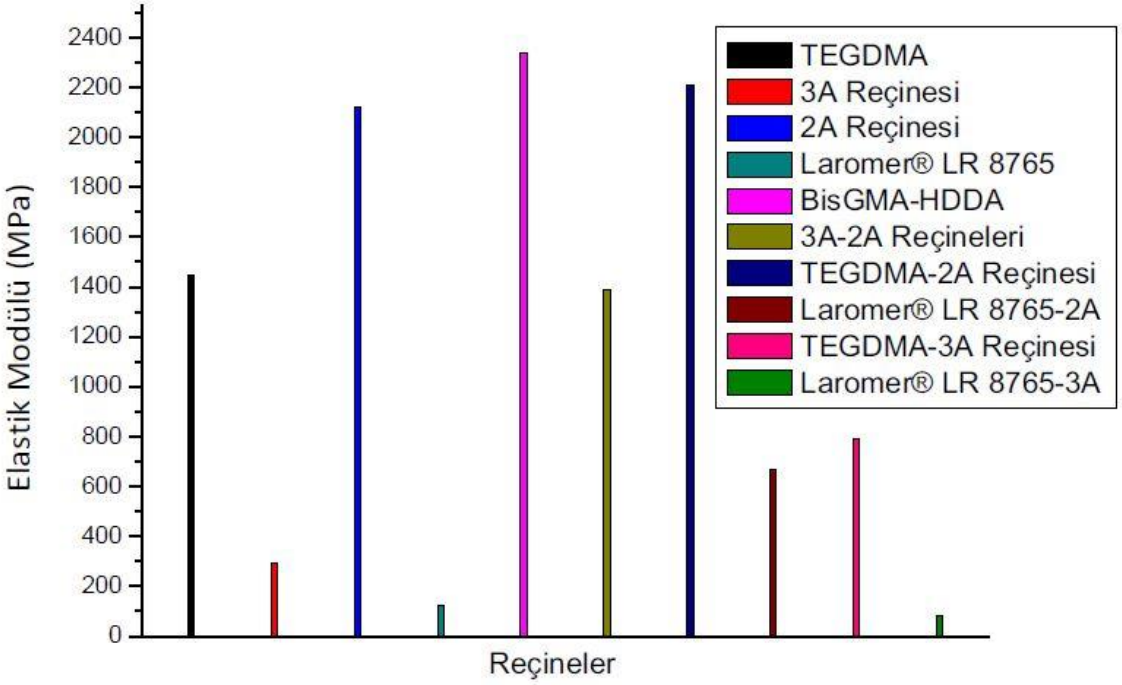
3.3. Elde Edilen Numunelerin Karakterizasyonu

3.3.1. Çekme testi

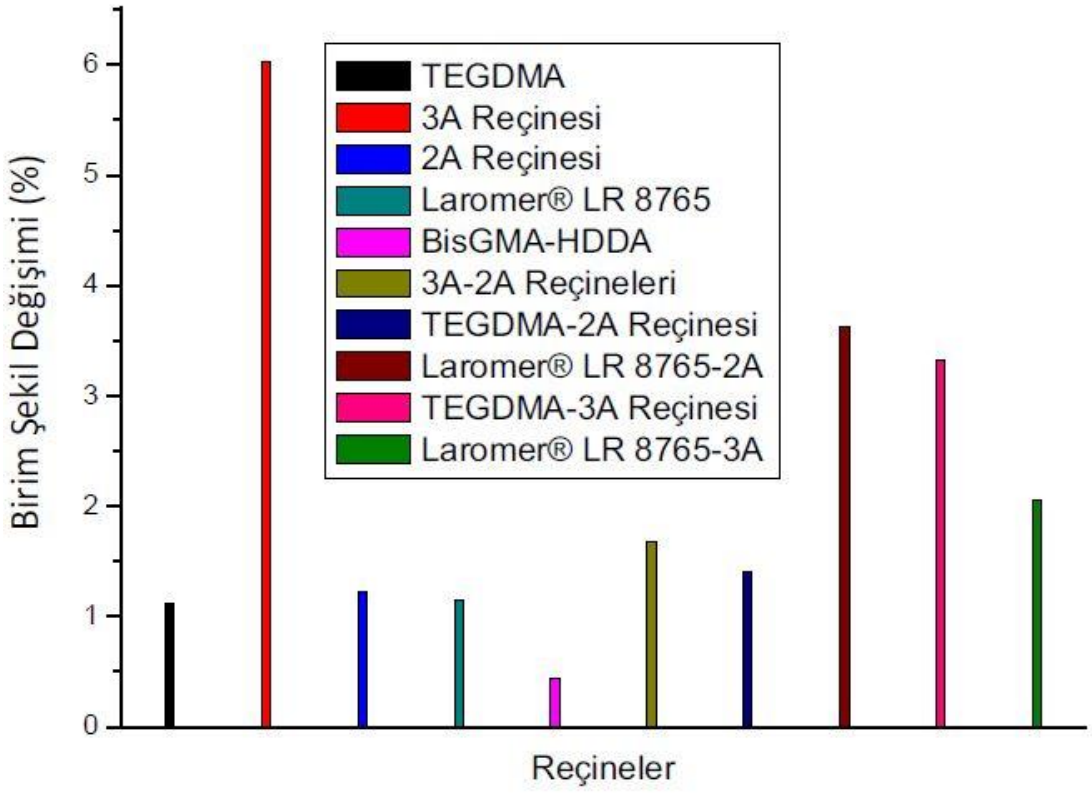
Çekme testi, çalışmanın başında tamamen organik yapıya sahip, ışıkla sertleşebilen 2A ve 3A reçinelerinin ve ayrıca ışıkla sertleşebilen bazı ticari reçine karışımlarının mekanik özellikleri ile ilgili fikir edinmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda; %100 TEGDMA, %100 3A reçinesi, %100 2A reçinesi, %100 Laromer® LR 8765, ağırlıkça %50 Bis-GMA-%50 HDDA, ağırlıkça %50 3A reçinesi-%50 2A reçinesi, ağırlıkça %50 TEGDMA-%50 2A reçinesi, ağırlıkça %50 Laromer® LR 8765-%50 2A reçinesi, ağırlıkça %50 TEGDMA-%50 3A reçinesi, ağırlıkça %50 Laromer® LR 8765-%50 3A reçinesi numuneleri hazırlanarak çekme testleri gerçekleştirilmiştir. Çekme testlerinin tamamı 5 mm/dk hızla Zwick Universal Z010 cihazında gerçekleştirilmiştir. Testler sonucunda numunelerin elde edilen çekme mukavemeti, elastik modülü ve birim şekil değiştirme değerleri sırasıyla Şekil 3.8., 3.9. ve 3.10.'da verilmiştir.



Şekil 3.8. Numunelerin çekme deneyi sonucunda elde edilen çekme mukavemeti değerleri



Şekil 3.9. Numunelerin çekme deneyi sonucunda elde edilen elastik modülü değerleri



Şekil 3.10. Numunelerin çekme deneyi sonucunda elde edilen birim şekil değişimi oranları

Şekil 3.8., 3.9. ve 3.10. incelendiğinde; çekme mukavemeti değerlerinin 39,02 MPa ile TEGDMA-2A reçinesi karışımında, 35,73 MPa ile 2A reçinesinde ve 26,25 MPa ile 3A reçinesi-2A reçinesi karışımında en yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca elastik modülü değerlerine bakıldığında; 2340 MPa ile BisGMA-HDDA karışımında, 2210 MPa ile TEGDMA-2A reçinesi karışımında ve 2120 ile 2A reçinesinde en yüksek olduğu görülmektedir. Birim şekil değiştirme oranlarında bakıldığında ise; %6,03 ile 3A reçinesi diğer numuneleri oldukça geride bırakmayı başarmıştır. Tüm bu sonuçlar incelendiğinde çalışmada sentezi gerçekleştirilen 2A ve 3A reçinelerinin önemli özellikler gösterdiği görülmüştür. Ancak 2A reçinesinin 80^{o}C'nin altında katı formda bulunması kullanılabilirlik açısından önemli bir dezavantaj olacağından ve 3A reçinesinin önemli birim şekil değiştirme oranı özelliği nedeniyle organik-inorganik hibrit yapıya sahip ve partikül içeren numunelerde 3A reçinesi kullanılmıştır.

3.3.2. Üç nokta eğme testi

Organik-inorganik hibrit yapıya sahip ışıkla sertleşebilen reçine sistemlerinin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde üç nokta eğme testi kullanılmıştır. Üç nokta eğme test numuneleri 20 mm uzunluk, 7 mm kalınlık ve 3 mm derinlik ölçülerine sahip olacak şekilde hazırlanmıştır. Her grup için beş farklı numune, spun ölçüsü 21 mm olacak şekilde ve 5mm/dk hızla test edilmiştir. Buna göre; numunelerin eğilme mukavemeti, elastik modülü ve birim şekil değiştirme değerleri belirlenmiştir. Üç nokta eğme testi Zwick Universal Z010 cihazında gerçekleştirilmiştir. Numuneler, 3A reçinesine ağırlıkça %10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 ve 90 oranlarında 1Si, 2Si ve 3Si reçinelerinin karıştırılması ile elde edilmiştir. Ayrıca 1Si ve 2Si reçineleri numuneleri de teste tabi tutulmuştur. Numuneler kısaca 3A+%X-Y olarak isimlendirilmişlerdir. Burada Y, eklenen reçinenin kısaltılmış adını, X ise ağırlıkça eklenme miktarını göstermektedir. Örneğin; 3A reçinesine ağırlıkça %10 1Si reçinesinin eklenmesi ile elde edilen numune kısaca; '3A+%10-1Si' olarak adlandırılmıştır. Organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen eğilme mukavemeti değerleri, elastik modülü değerleri ve birim şekil değiştirme oranları sırasıyla Şekil 3.11, 3.12 ve 3.13.'de verilmiştir.

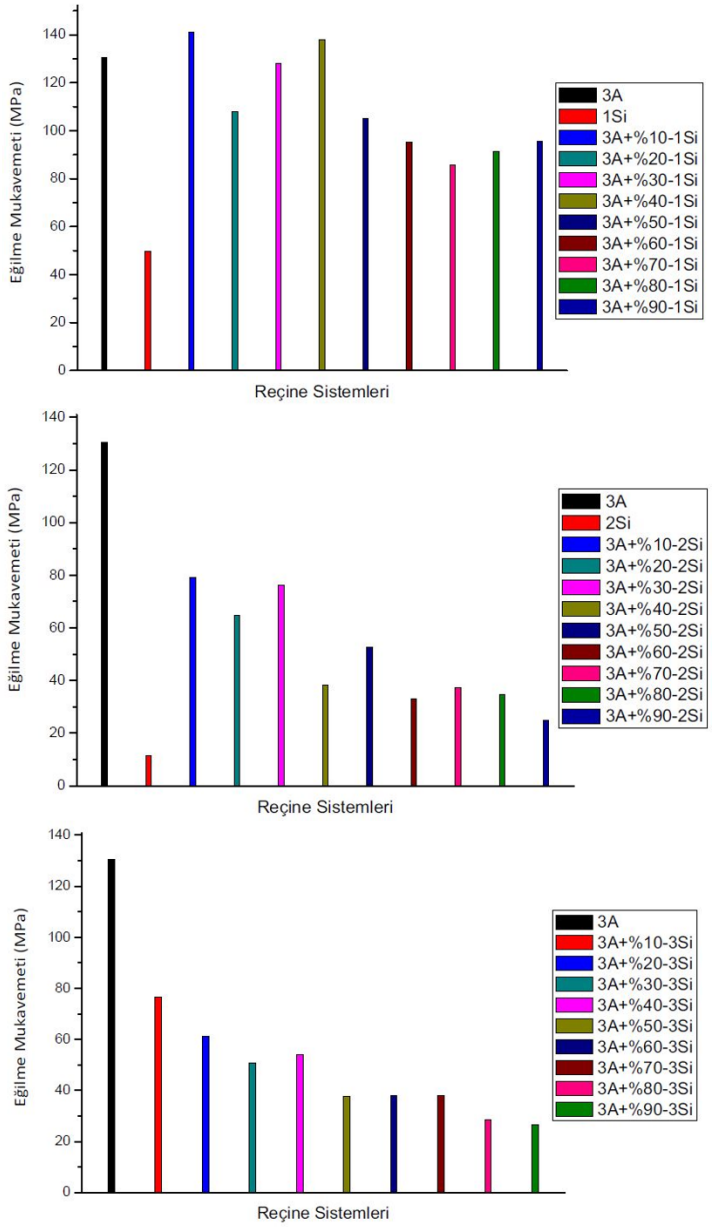
Üç nokta eğme testi ayrıca hazırlanan tüm organik-inorganik yapıya sahip ışıkla sertleşebilen numunelerin suda bekletildikten sonraki mekanik özelliklerinde meydana

gelen değişimlerin gözlemlenmesi için de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tüm numuneler bir hafta boyunca su içerisinde bekletilmiş ve sonrasında vakum fırınında 60^{o}C sıcaklıkta 24 saat kurutulduktan sonra aynı şartlar altında üç nokta eğme testine tabi tutulmuştur. Söz konusu numuneler de diğer numunelere benzer olarak '3A+%X-Y-SU' olarak isimlendirilmiştir. Burada Y, eklenen reçinenin kısaltılmış adını; X, ağırlıkça eklenme miktarını; SU ise numunenin suda bekletilmiş olduğunu belirtmektedir. Örneğin; 3A reçinesine ağırlıkça %10 1Si reçinesinin eklenmesi ile elde edilen ve su içerisinde bekletilmiş olan numune kısaca '3A+%10-1Si-SU' olarak adlandırılmıştır. Ayrıca 3A, 1Si ve 2Si numunelerinin suda bekletilmiş olanları ise sırasıyla 3A-SU, 1Si-SU ve 2Si-SU olarak adlandırılmıştır. Suda bekletilmiş olan numunelerin üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen eğilme mukavemeti değerleri, elastik modülü değerleri ve birim şekil değiştirme oranları sırasıyla Şekil 3.14., 3.15. ve 3.16.'de verilmiştir.

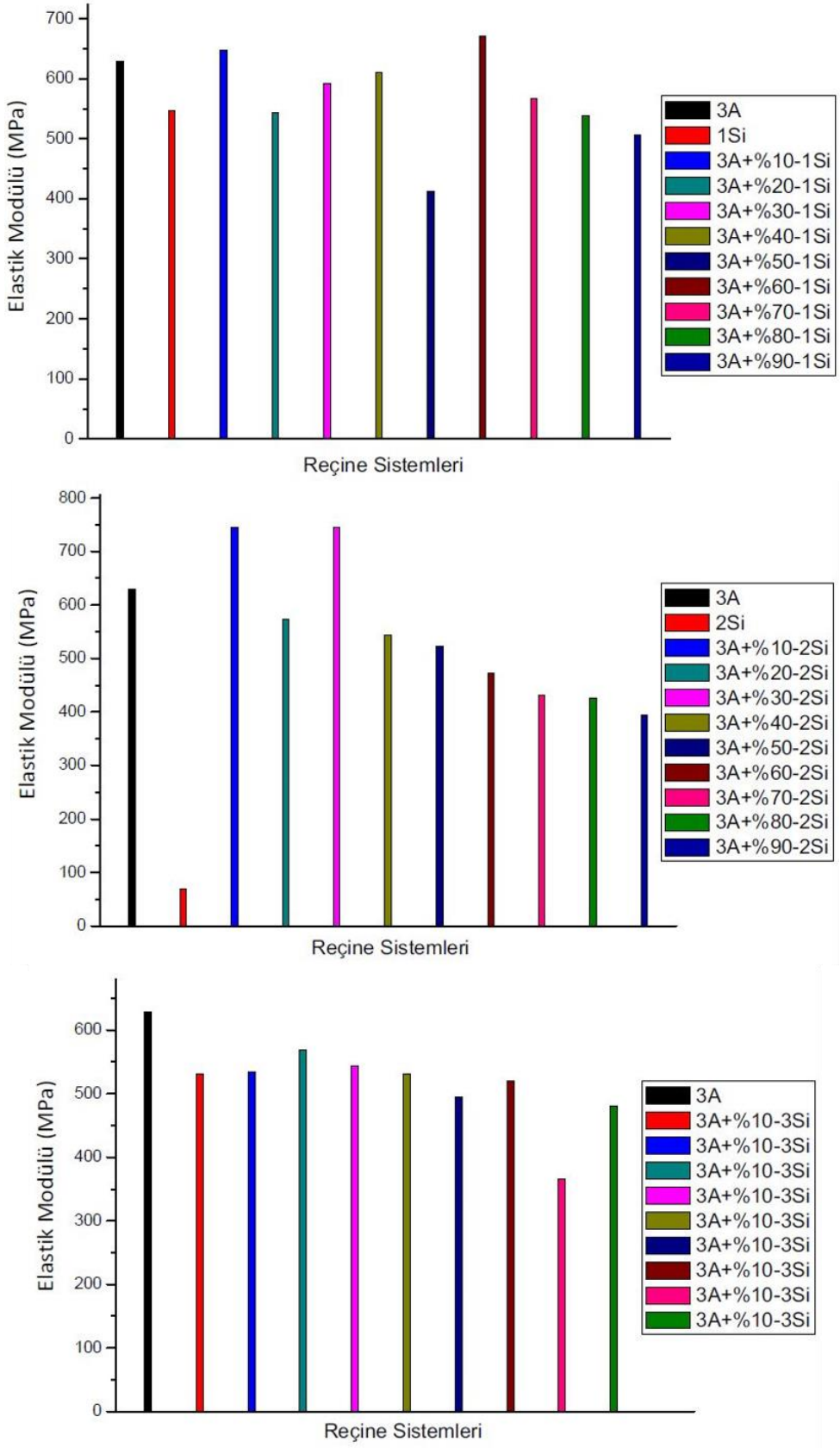
Sonuçlar incelendiğinde; eğilme mukavemeti değerleri, 3A reçinesi için 130,5 MPa, 1Si reçinesi için 49,5 MPa ve 2Si reçinesi için 11,5 MPa olarak tespit edilmiştir. Elastik modülü değerleri; 3A reçinesi için 629,5 MPa, 1Si reçinesi için 547,2 ve 2Si reçinesi için 68,4 MPa iken; birim şekil değiştirme oranları, 3A reçinesi için %5,5, 1Si reçinesi için %5 ve 2Si reçinesi için ise %16,5'dir. 3A reçinesine %40'a kadar 1Si reçinesi eklenmesinin eğilme mukavemetini arttırdığı söylenebilirken %40'dan sonra bir düşüş gözlemlenmiştir. 2Si ve 3Si reçinelerinin eklenmesi ise 3A reçinesinin eğilme mukavemeti değerini önemli ölçüde düşürmüştür. Silan yapısına sahip reçinelerinin elastik modülü değerinde ise önemli ölçüde bir artışa sebep olmadığı hatta 2Si reçinesinin ağırlıkça yüzdesinin artmasıyla düzenli bir düşüşe neden olduğu söylenebilir. Birim şekil değişimi oranları incelendiğinde ise; genelde silan yapısına sahip reçinelerin 3A reçinesinin birim şekil değiştirme oranını arttırdıkları; ancak 1Si reçinesinin en iyi sonucu verdiği görülmüştür. Bu sonuçlara göre 1Si reçinesi ile 3A reçinesinin karıştırılması ile en iyi sonuçların elde edildiği ve bu karışımın daha detaylı çalışmalar yapılarak önemli bir organik-inorganik hibrit yapıya sahip reçinenin meydana getirilebileceği söylenebilir.

Suda bekletilen organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin üç nokta eğme testi sonuçları gözden geçirildiğinde 3A reçinesinin eğilme mukavemeti değeri ile birim şekil değiştirme oranında önemli bir değişimin olmadığı; ancak elastik modülü

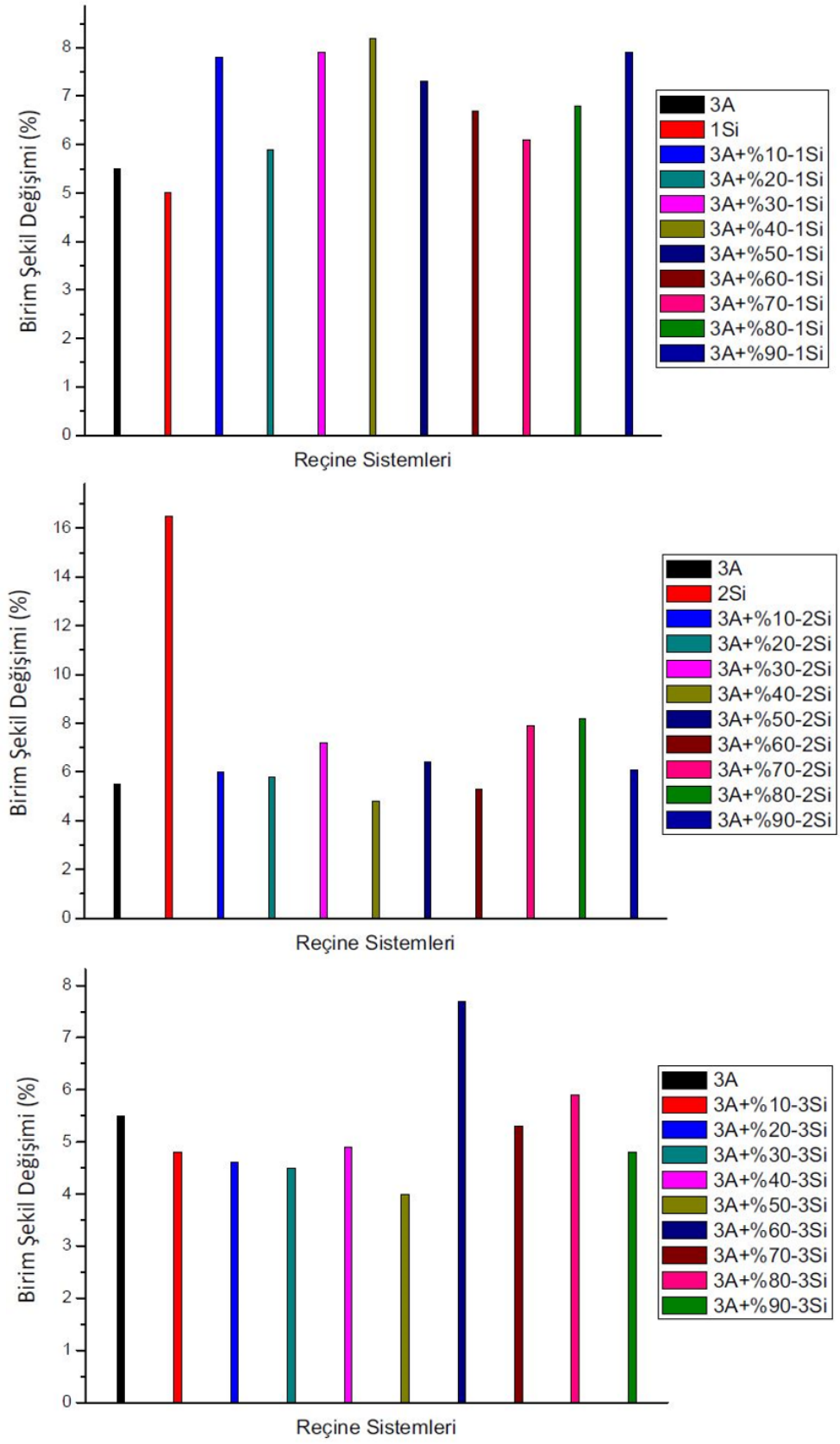
değerinde %70'lik bir düşüş olduğu görülmüştür. Suda beklemenin 1Si reçinesinin; elastik modülü değeri ve birim şekil değiştirme oranını önemli düzeyde etkilemediği, eğilme mukavemetini ise az da olsa arttırdığı, 2Si reçinesinin ise; eğilme mukavemeti ile birim şekil değiştirme oranını azaltırken elastik modülünü arttırdığı gözlemlenmiştir. Suda bekleyen numunelerin test sonuçları detaylı olarak incelendiğinde silan içeren reçinelerin eğilme mukavemetinde düşüşe neden olduklarını, elastik modülü değerinin su etkisiyle düşmesi engelledikleri ve birim şekil değiştirme oranında ise olumlu katkı sağladıklarını söylemek mümkündür.



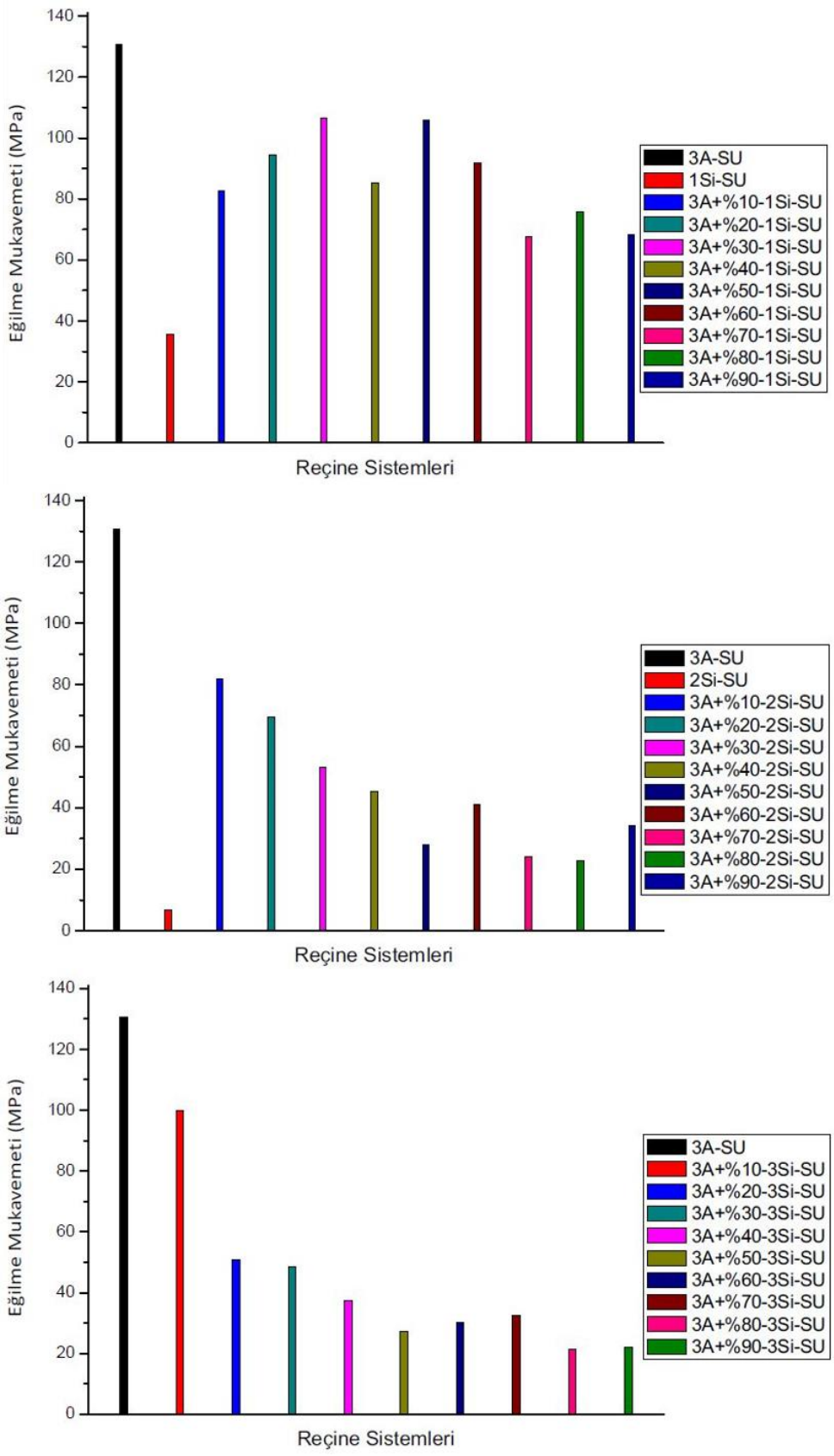
Şekil 3.11. Organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen eğilme mukavemeti değerleri



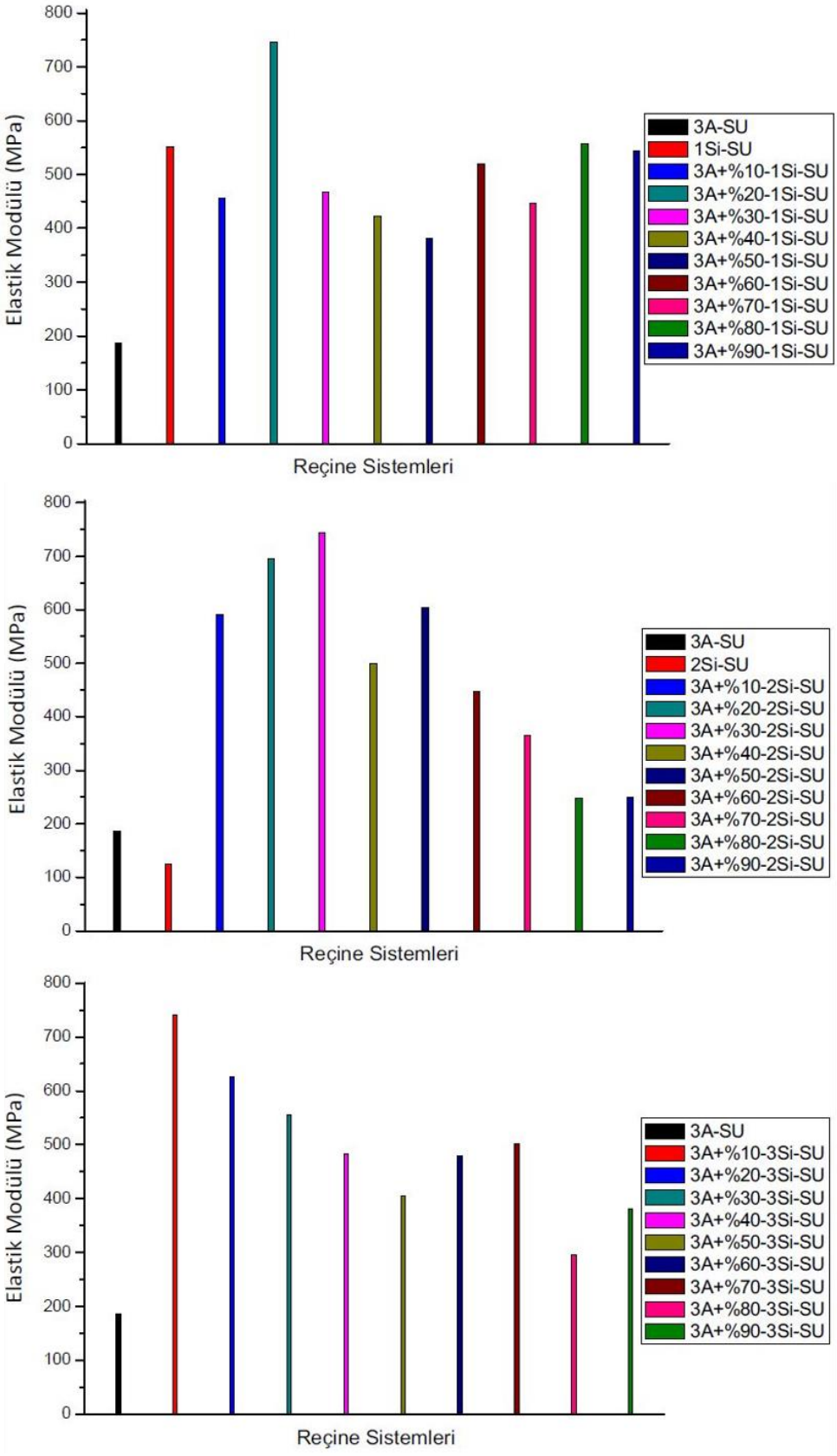
Şekil 3.12. Organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen eğilme elastik modülü değerleri



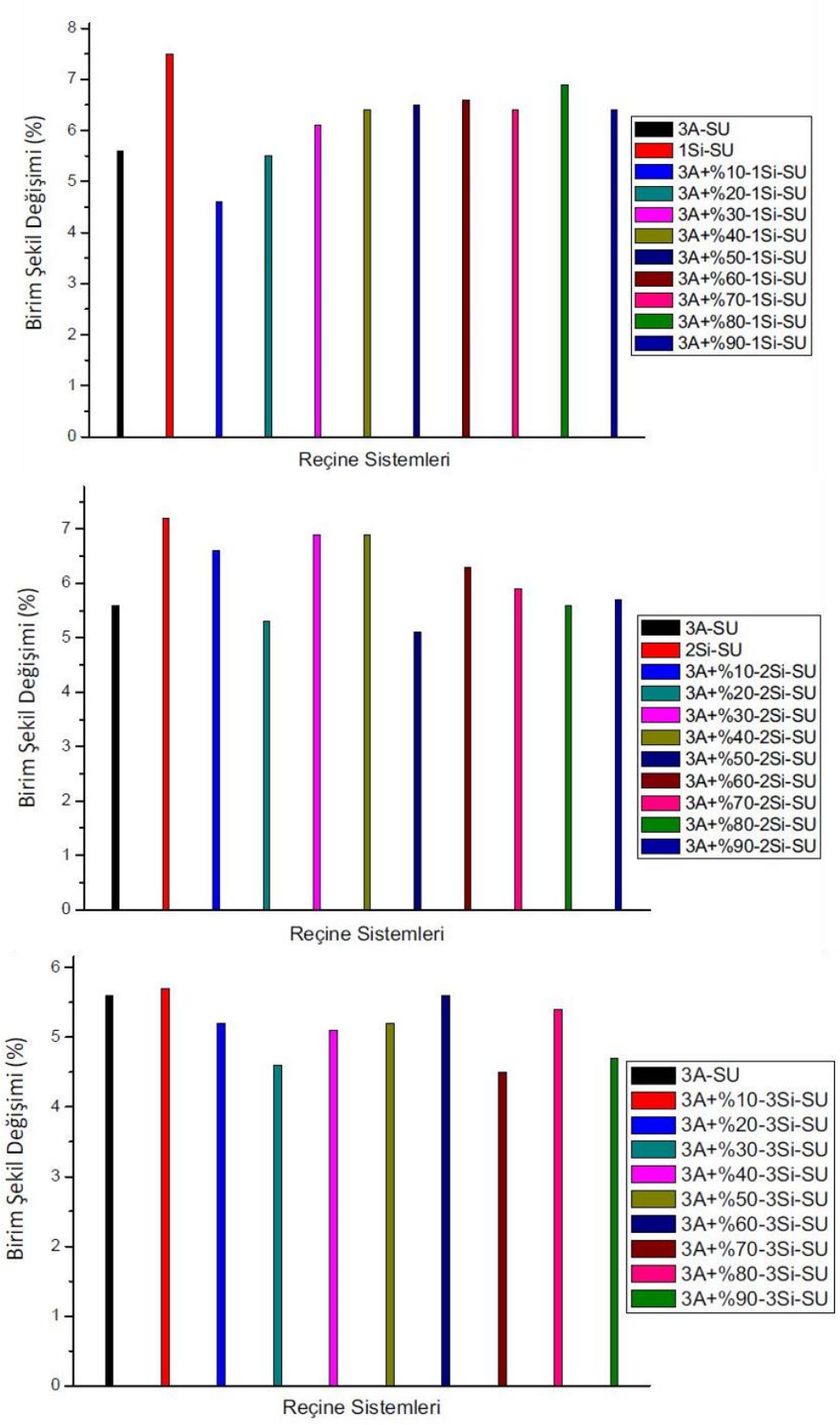
Şekil 3.13 Organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen birim şekil değiştirme oranları



Şekil 3.14. Suda bekleyen organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen eğilme mukavemeti değerleri



Şekil 3.15. Suda bekleyen organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen eğilme elastik modülü değerleri

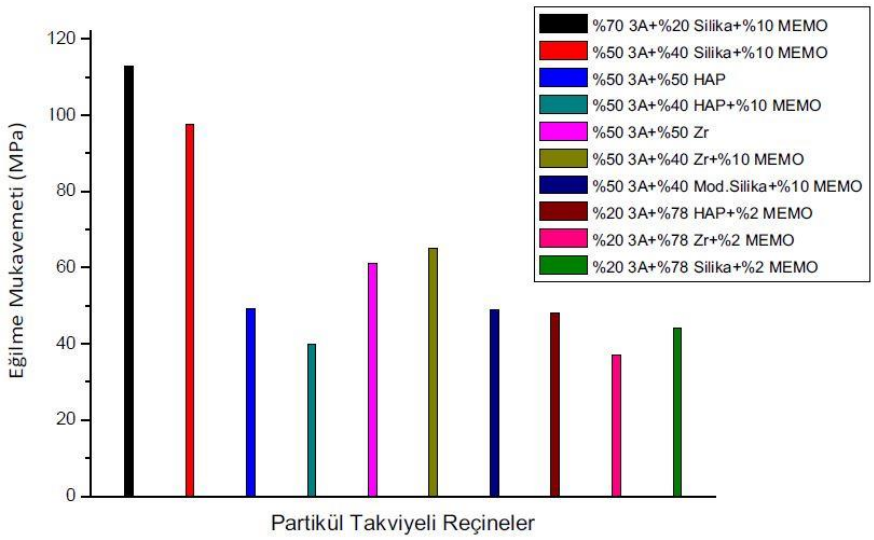


Şekil 3.16. Suda bekleyen organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen birim şekil değişimi oranları

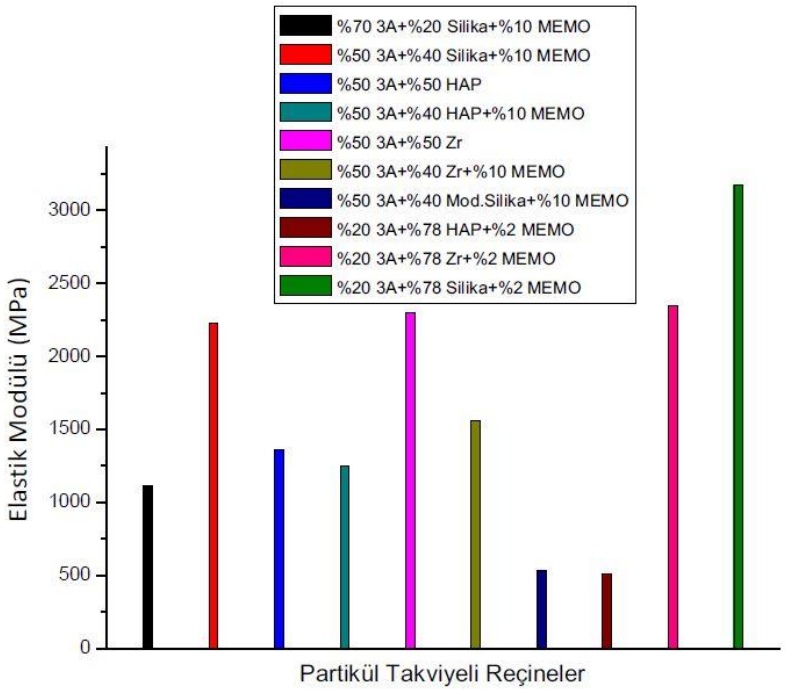
Üç nokta eğme testi ile farklı inorganik partiküller ile takviyelendirilmiş 3A reçinesi numunelerinin de mekanik özellikleri belirlenmiştir. Partikül takviyeli numunelerin tamamında organik kısım olarak 3A reçinesi kullanılmıştır. İnorganik kısım olarak ise nano boyuttaki silika partikülleri, zirkonyum partikülleri ve femur kemiğinden elde edilen hidroksiapatit partikülleri kullanılmıştır. Ayrıca bazı numunelerde organik ve inorganik kısımlar arasında bir ara faz oluşturması amacıyla MEMO monomeri de ilave edilmiştir. Buna göre hazırlanan numuneler; %70 3A+%20 Silika+%10 MEMO, %50 3A+%40 Silika+%10 MEMO, %50 3A+%50 HAP, %50 3A+%40 HAP+%10 MEMO, %50 3A+%50 Zr, %50 3A+%40 Zr+%10 MEMO, %50 3A+%40 Mod. Silika+%10 MEMO, %20 3A+%78 HAP+%2 MEMO, %20 3A+%78 Zr+%2 MEMO, %20 3A+%78 Silika+%2 MEMO şeklindedir. Bu kısaltmalarda; 3A; 3A reçinesini, Silika; nano boyuttaki silika partiküllerini, HAP; hidroksiapatit partiküllerini, Zr; zirkonyum partiküllerini, Mod. Silika; yüzeyi modifiye edilmiş nanoboyutta bulunan silika partiküllerini ifade etmektedir. Ayrıca yüzdelikler ise sağında bulunan malzemenin ağırlıkça eklenme miktarıdır. Tüm numunelerde CQ, TPO ve 4EDMAB'dan oluşan bir fotobaşlatıcı sistemi de bulunmaktadır. Fotobaşlatıcı sistemi her numune için toplam ışıkla sertleşebilen reçine miktarının %1'i olacak şekilde ilave edilmiştir. Partikül takviyeli reçine numunelerinin üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen eğilme mukavemeti ve elastik modülü değerleri ile birim şekil değiştirme oranları sırasıyla Şekil 3.17., 3.18. ve 3.19.'de verilmiştir.

Partikül içeren numunelerin üç nokta eğme testi sonuçlarını gösteren Şekil x,y ve z incelendiğinde; en yüksek eğilme mukavemeti değerlerinin 113 MPa ile %70 3A+%20 Silika+%10 MEMO ve 97,5 MPa ile %50 3A+%40 Silika+%10 MEMO numunelerine ait olduğu görülmektedir. Elastik modülü değeri ise; 3175 MPa ile %20 3A+%78 Silika+%2 MEMO numunesinde en yüksek olarak tespit edilmiştir. Bu numuneyi yaklaşık olarak 2250-2350 MPa değer aralığına sahip %50 3A+%40 Silika+%10 MEMO, %50 3A+%50 Zr ve %20 3A+%78 Zr+%2 MEMO numuneleri takip etmektedir. Ayrıca birim şekil değiştirme oranında; en yüksek değeri yine %6,3 ile %70 3A+%20 Silika+%10 MEMO numunesi verirken bu değeri %5 ile %50 3A+%40 Mod. Silika+%10 MEMO ve %4,2 ile %50 3A+%40 Silika+%10 MEMO numunesi takip etmektedir.

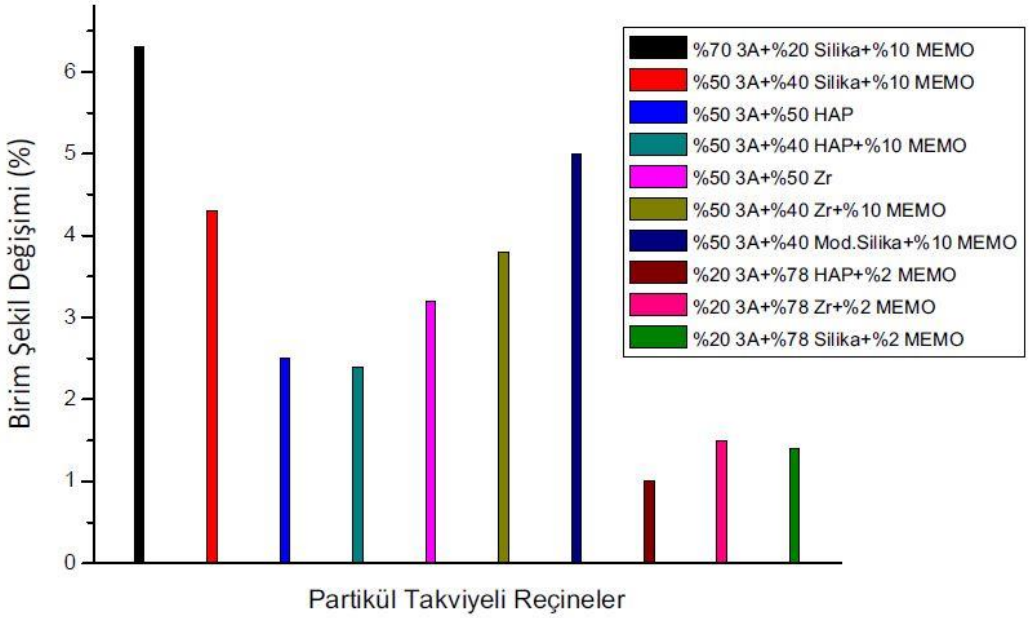
Genel olarak inorganik partiküllerin 3A reçinesinin eğilme mukavemeti değerini arttırmadığı hatta çoğu numunede bu değeri düşürdüğü görülmüştür. Ancak partikül eklemesi ile reçinenin elastik modülü değerinin %500 arttırılabileceği gözlemlenen önemli sonuçlardan biridir. Birim şekil değiştirme oranı ise; partikül eklenmesi ile genellikle düşüş göstermiştir.



Şekil 3.17. Partikül takviyeli reçine numunelerinin üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen eğilme mukavemeti değerleri



Şekil 3.18. Partikül takviyeli reçine numunelerinin üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen eğilme elastik modülü değerleri

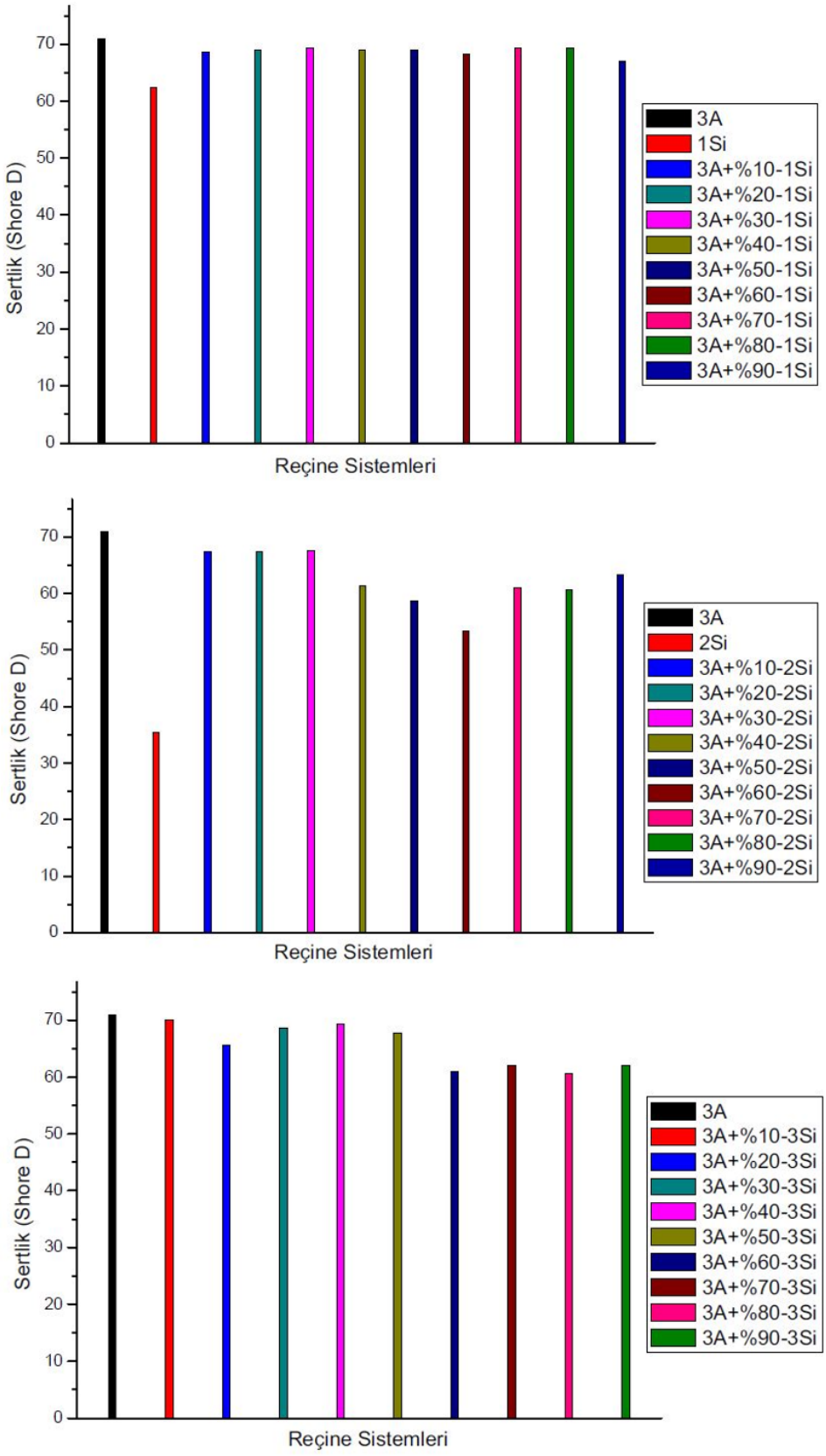


Şekil 3.19. Partikül takviyeli reçine numunelerinin üç nokta eğme testi sonucunda elde edilen birim şekil değişimi oranları

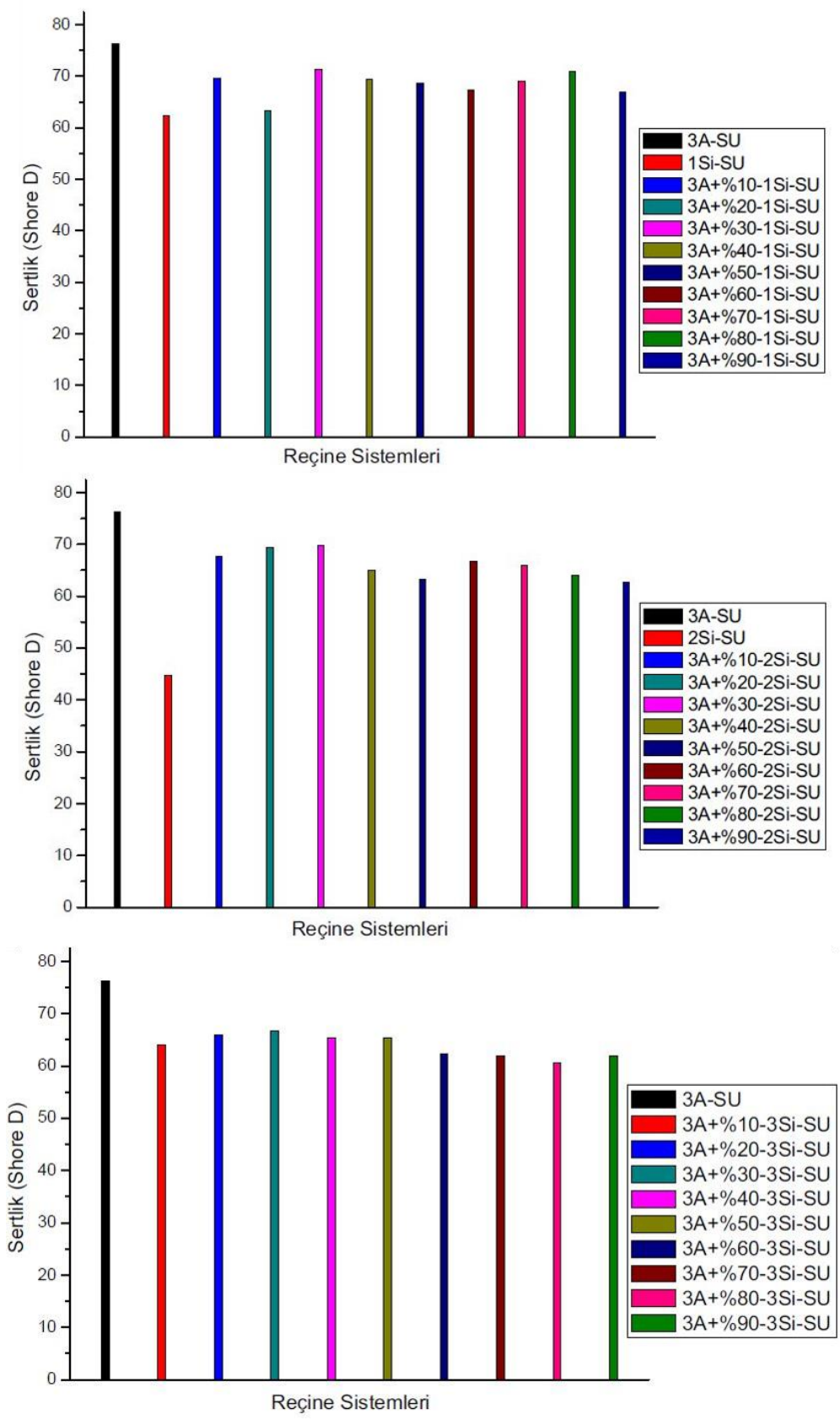
3.3.3. Sertlik testi

Sertlik testi, üç nokta eğme testinde olduğu gibi üç farklı numune grubuna uygulanmıştır. Organik-inorganik hibrit yapıya sahip numuneler, suda bekleyen organik-inorganik hibrit yapıya sahip numuneler ve partikül takviyeli numuneler bu üç grubu oluşturmaktadır. Sertlik testi durometre ile gerçekleştirilmiştir ve ölçümlerde Shore-D skalası kullanılmıştır. Organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin, suda bekleyen organik-inorganik yapıya sahip numunelerin ve partikül takviyeli numunelerin sertlik değerleri Şekil 3.20., 3.21. ve 3.22'de verilmiştir.

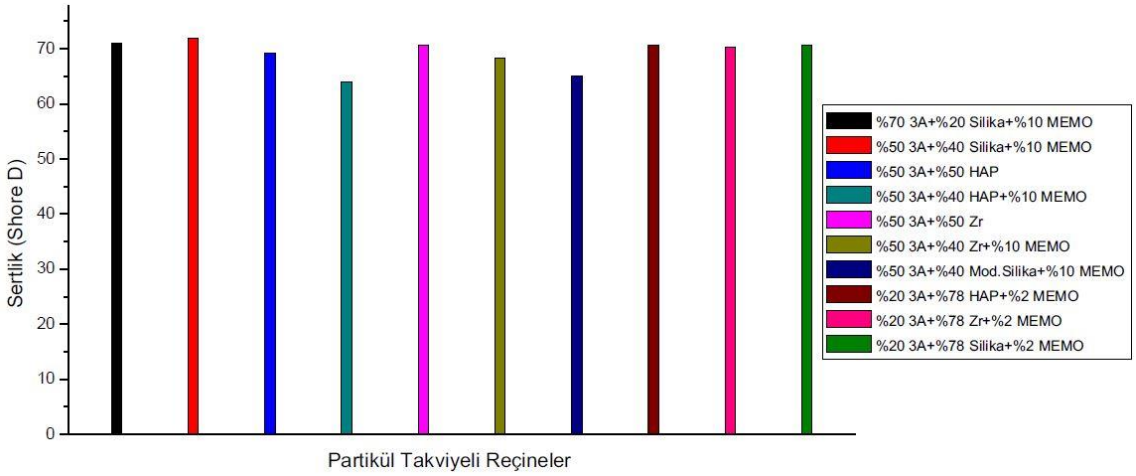
Sertlik testi sonuçları gözden geçirildiğinde; 3A reçinesinin Shore-D sertlik değeri 71 iken 1Si reçinesinin 61, 2Si reçinesinin ise 35,2'dir. Buna göre; 1Si, 2Si ve 3Si reçinelerinin 3A reçinesine eklenmesi ile elde edilen numuneler sertlik özelliklerini önemli ölçüde etkilemese de düşüşe neden olmuşlardır. Ayrıca 3A, 1Si ve 2Si reçinelerinden elde edilen numunelerin suda beklemesi ile çok önemli olmasa da küçük bir artış gözlemlenmiştir. Bu artış 3A reçinesi için %7, 1Si reçinesi için %3 ve 2Si reçinesi için de %20'dir. Suda bekleyen karışım numunelerinin sertlik değerlerinde ise önemli bir değişim görülmemiştir. Aynı şekilde partikül içeren numunelerin sertlik değerlerinde de önemli bir değişim görülmezken değerler; 65-72 Shore-D arasında değişim göstermektedir.



Şekil 3.20. Organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin Shore D cinsinden sertlik değerleri



Şekil 3.21. Suda bekleyen organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin Shore D cinsinden sertlik değerleri



Şekil 3.22. Partikül takviyeli numunelerin Shore-D cinsinden sertlik değerleri

3.3.4. SEM analizi

SEM analizi farklı büyütme değerlerinde ve numunelerin kırılma yüzeylerinden çekilen görüntüler ile gerçekleştirilmiştir. Buna göre 2A, 3A, 1Si ve 2Si numunelerinin SEM görüntüleri sırsıyla Şekil 3.23., 3.24., 3.25. ve 3.26'da verilmiştir. Ayrıca; %70 3A-%20 Silika-%10 MEMO, %50 3A-%40 Silika-%10 MEMO, %50 3A-%50 HAP, %50 3A-%50 HAP-%10 MEMO, %50 3A-%50 Zr, %50 3A-%40 Zr-%10 MEMO, %50 3A-%40 Mod. Silika-%10 MEMO, %20 3A-%78 HAP -%2 MEMO, %20 3A-%78 Zr -%2 MEMO ve %20 3A-%78 Silika -%2 MEMO numunelerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.27., 3.28., 3.29., 3.30., 3.31., 3.32., 3.33., 3.34., 3.35. ve 3.36.'da görülmektedir.

3A, 1Si ve 2Si numunelerinin SEM görüntüleri incelendiğinde dalgalı yapıların malzemelerin sünek kırılma göstermesi nedeniyle oluştuğu söylenebilir. 3 numunede de genel olarak homojen bir yapı elde edilmiştir; ancak 2Si reçinesinde 10 bin ve üzeri büyütmelerde daha katmanlı bir yapı görülmektedir. Bu durumun silan oranının artmasıyla meydana geldiği düşünülmektedir.

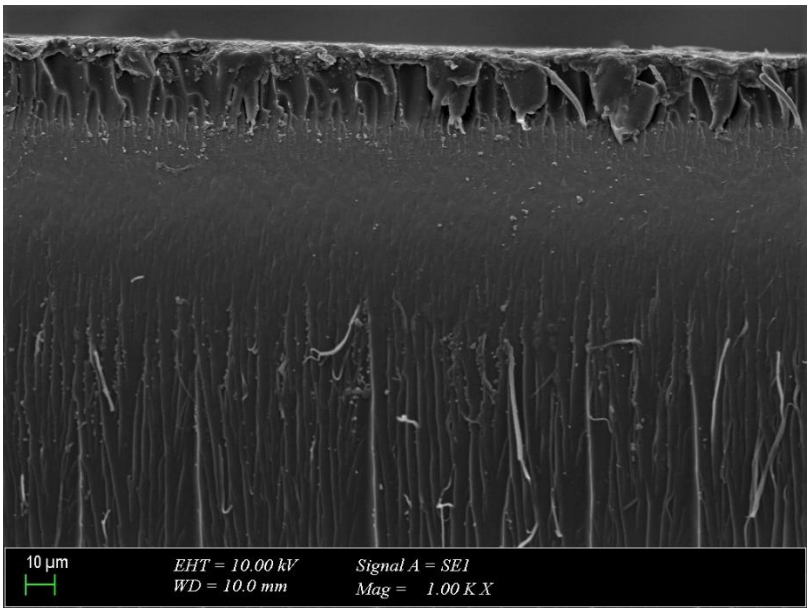
%70 3A-%20 Silika-%10 MEMO numunesinde silika partiküllerin homojen olarak dağıldığı ve aralarında bir ara fazın bulunduğu açıkça görülmüştür. Bu numunede partiküllerin homojen dağılımı sağlanmıştır. %50 3A-%40 Silika-%10 MEMO numunesinde de benzer olarak oldukça homojen, partikülleri çevreleyen ve organik reçine ile bağ kurmasını sağlayan bir yapı olduğu açıkça görülmektedir.

%50 3A-%50 HAP ve %50 3A-%40 HAP+%10 MEMO numunelerinin SEM görüntülerinde yine homojen bir yapının elde edildiği ancak HAP partiküllerinin silikalara göre çok daha büyük oldukları ve daha farklı boyutlarda bulundukları görülmektedir. Ayrıca %50 3A-%40 HAP+%10 MEMO numunesinin görüntüsünde HAP partikülleri etrafında bir katmanın bulunduğu görülmekte ve bu katmanın MEMO monomeri olduğu düşünülmektedir.

%50 3A-%50 Zr ve %50 3A-%50 Zr+%10 MEMO numunelerinde kullanılan Zr partikülleri 100 nm'den küçüktür. Bu nedenle yapı içerisinde oldukça küçük beyaz noktalar olarak gözükmektedirler. Bu numunelerde de kısmen homojen bir yapının elde edildiği söylenebilir. Ayrıca partikül boyutu nedeniyle aynı alana düşen partikül miktarı daha fazla ve partiküllerin yüzey alanları daha fazladır.

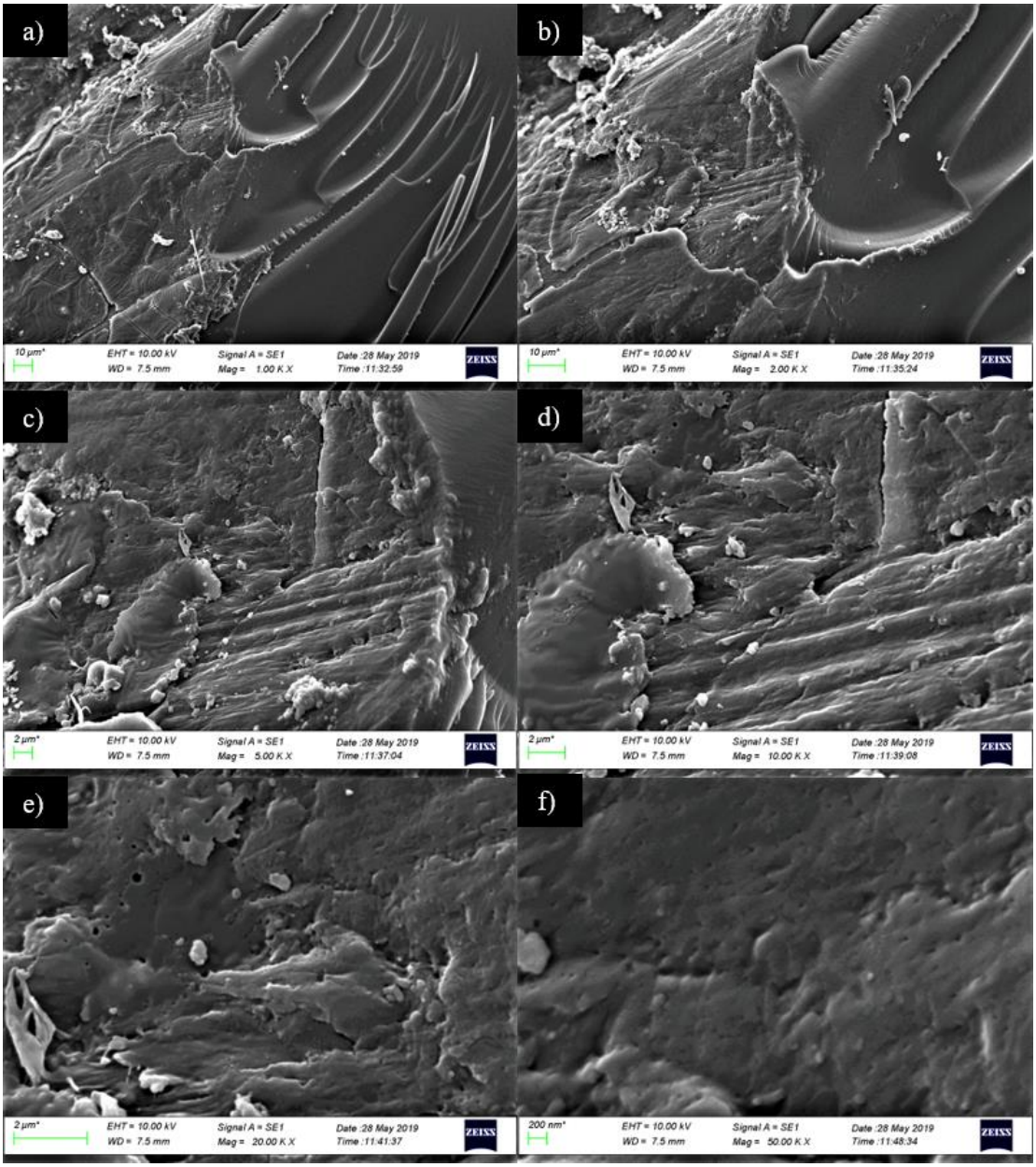
%50 3A-%40 Mod. Silika-%10 MEMO numunesinde silika partiküllerin oldukça homojen bir şekilde yapı içerisine dağıldıkları ve yüzeylerini çevreleyen bir katmanın partikülleri ve reçineyi birbirine bağladıkları açıkça gözlemlenebilmektedir.

%20 3A-%78 HAP-%2 MEMO, %20 3A-%78 Zr-%2 MEMO ve %20 3A-%78 Silika-%2 MEMO numuneleri incelendiğinde ise partikül oranının oldukça yüksek olmasından kaynaklı topaklanmalar görülmektedir. Bu durum en çok %20 3A-%78 Silika-%2 MEMO numunesinde belirgindir; bazı noktalarda hiç partikül bulunmazken bazı noktalarda üst üste binmiş partiküller görülmektedir.

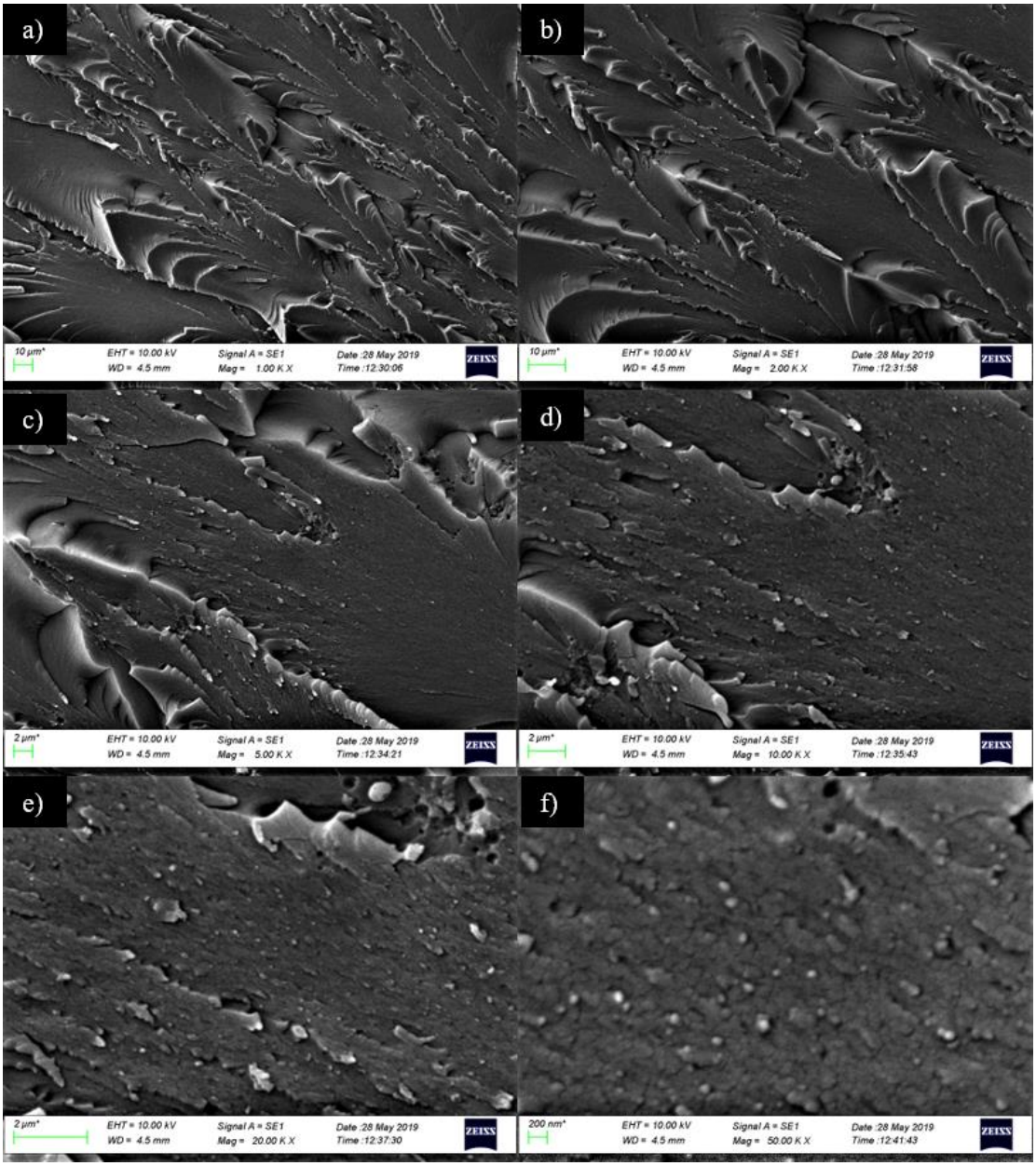


Şekil 3.23. 2A Reçinesinin 1.000x büyütmeli SEM görüntüsü

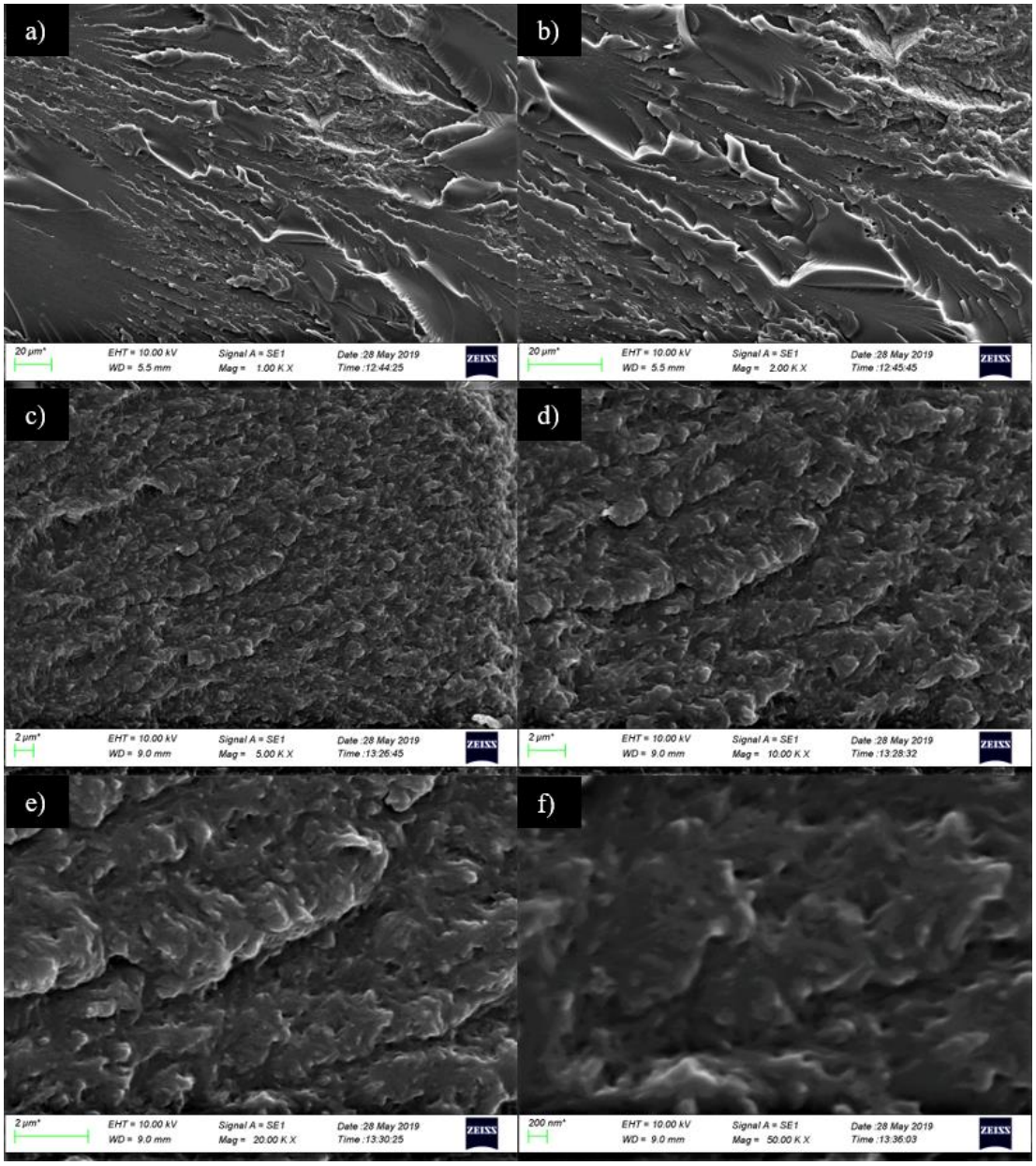
Şekil 3.23'deki 2A reçinesinin SEM görüntüsü incelendiğinde reçinenin keskin bir kırılma yüzeyine sahip olduğu görülmektedir. Reçine ışıkla sertleştirildikten sonra gevrek bir yapısı bulunmaktadır. Bu nedenle görülen kırılma yüzeyi normal olarak karşılanmaktadır. Ayrıca yapıda bir yönlenme olduğu ve kristalin bir yapı elde edildiği de söylenebilir.



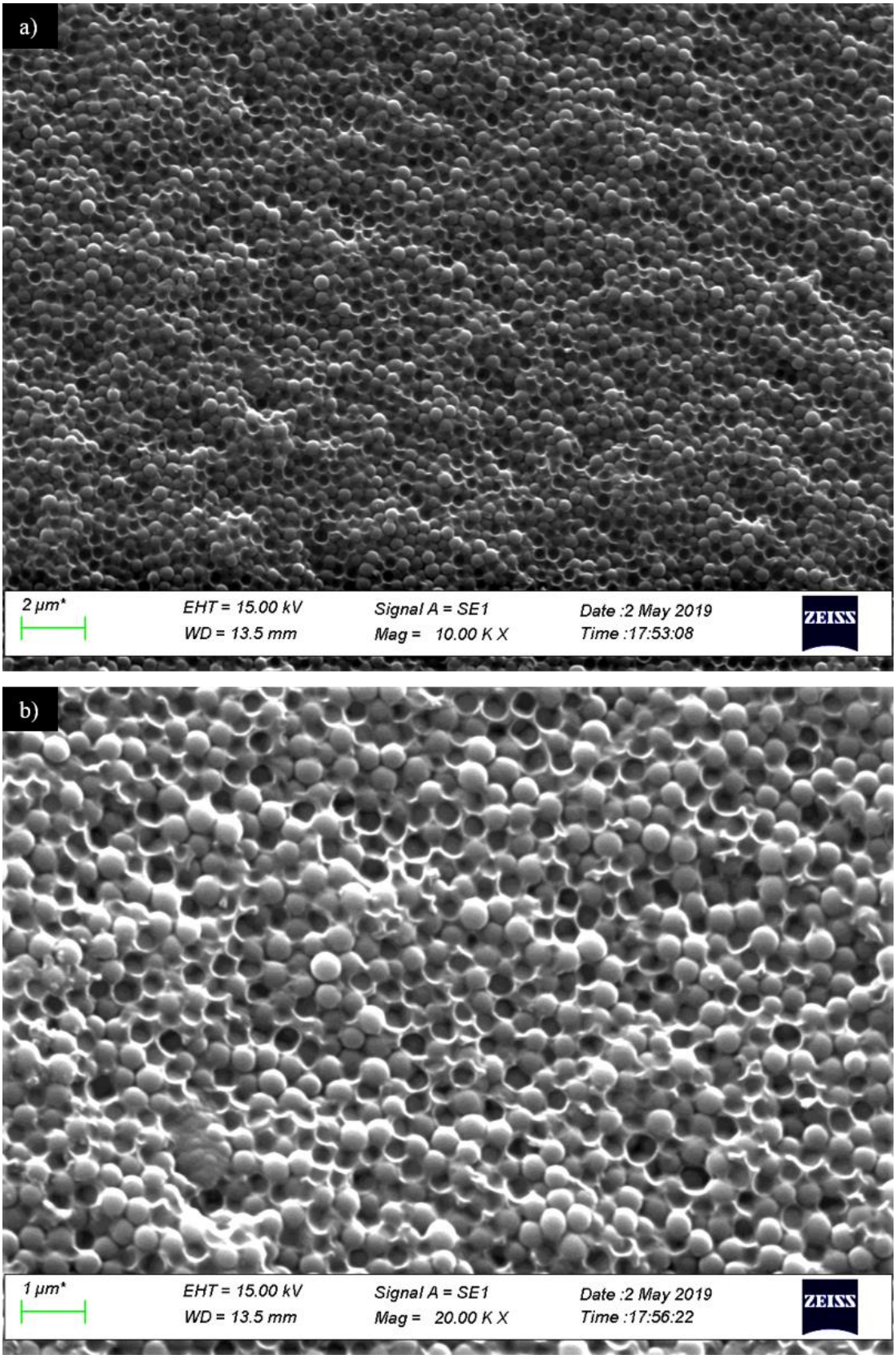
Şekil 3.24. 3A Reçinesi SEM görüntüleri: a) 1.000x büyütmeli, b) 2.000x büyütmeli, c) 5.000x büyütmeli, d) 10.000x büyütmeli, e) 20.000x büyütmeli, f) 50.000x büyütmeli



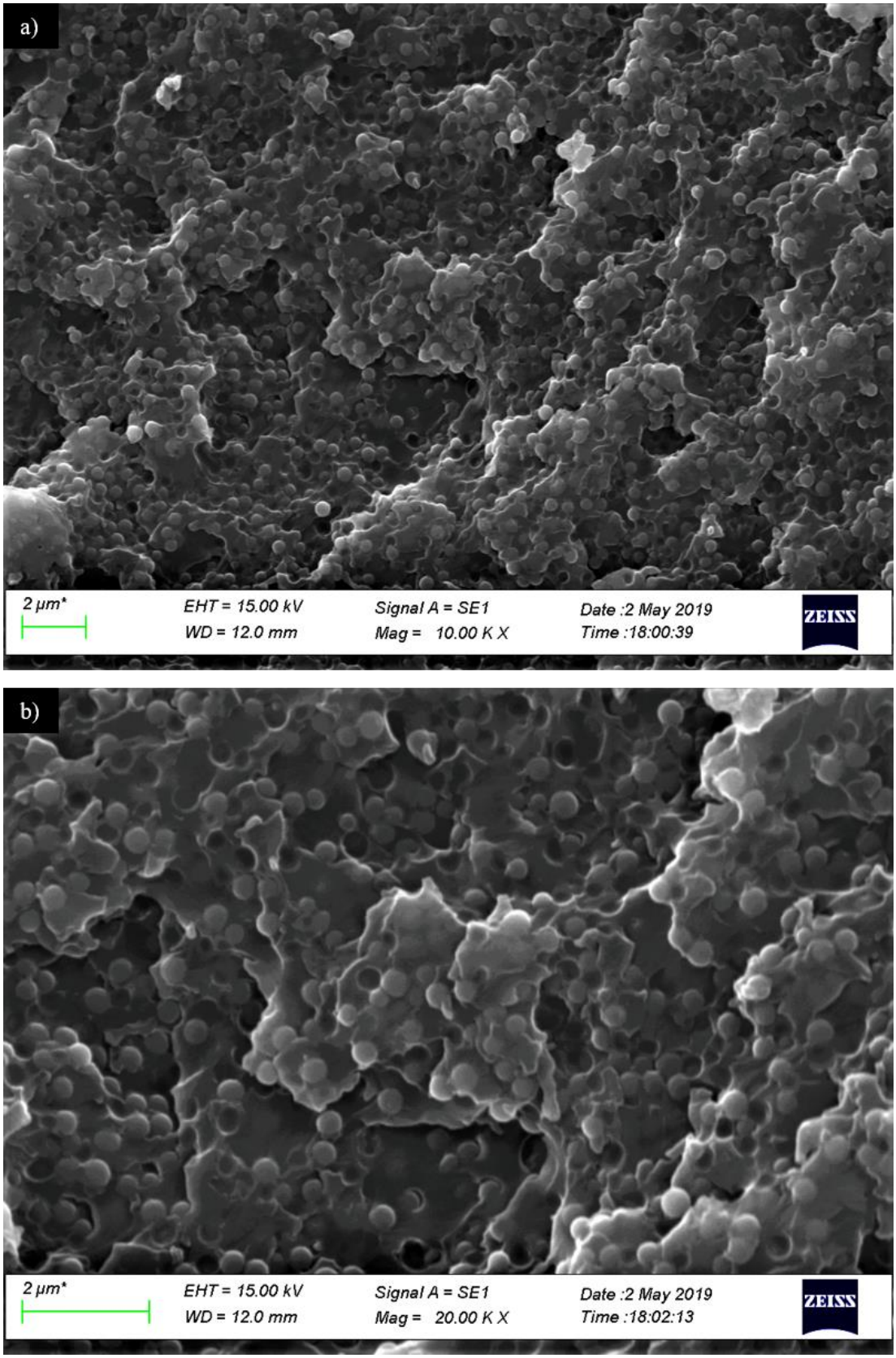
Şekil 3.25. 1Si Reçinesi SEM görüntüleri: a) 1.000x büyütmeli, b) 2.000x büyütmeli, c) 5.000x büyütmeli, d) 10.000x büyütmeli, e) 20.000x büyütmeli, f) 50.000x büyütmeli



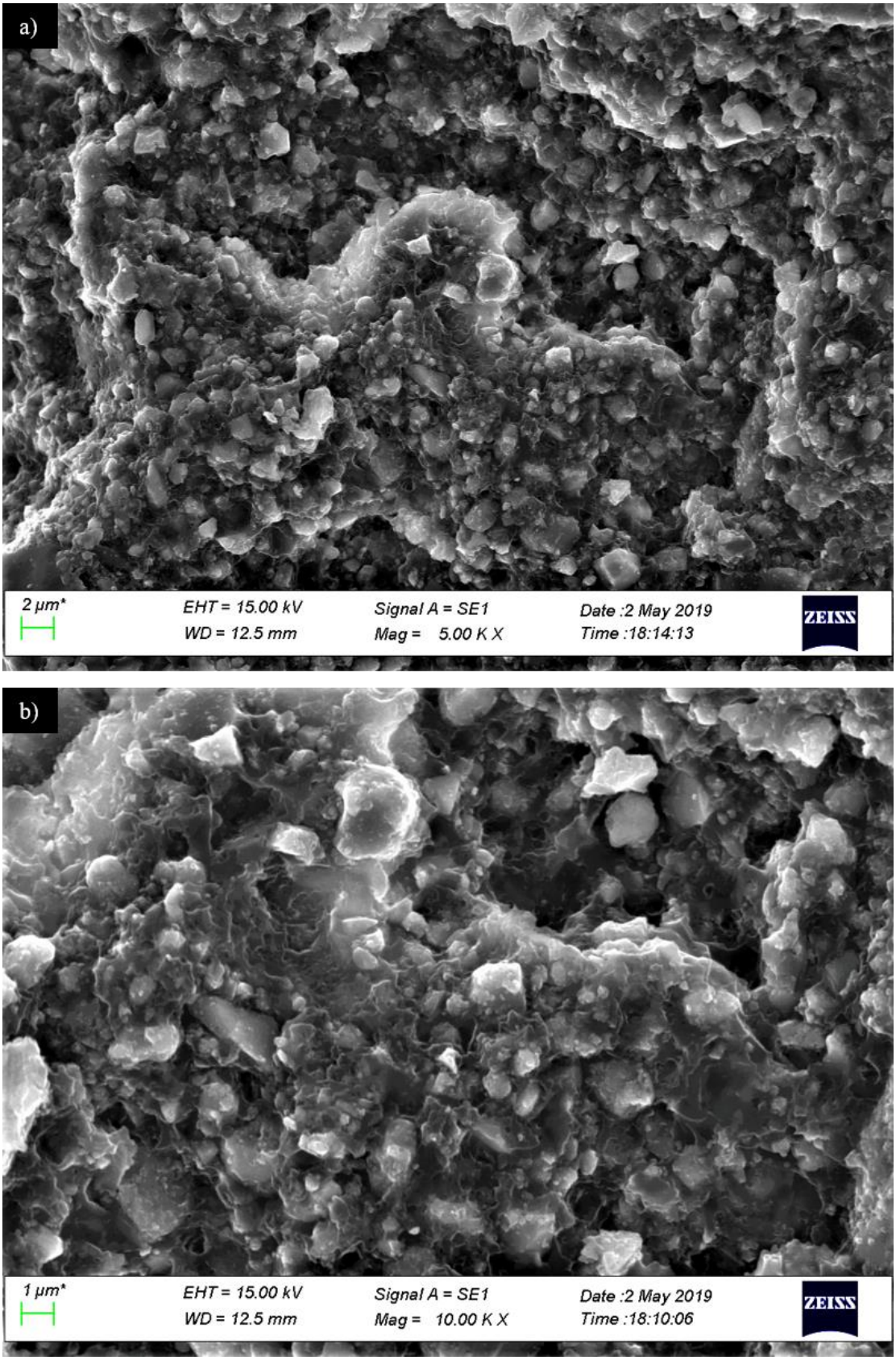
Şekil 3.26. 2Si Reçinesi SEM görüntüleri: a) 1.000x büyütmeli, b) 2.000x büyütmeli, c) 5.000x büyütmeli, d) 10.000x büyütmeli, e) 20.000x büyütmeli, f) 50.000x büyütmeli



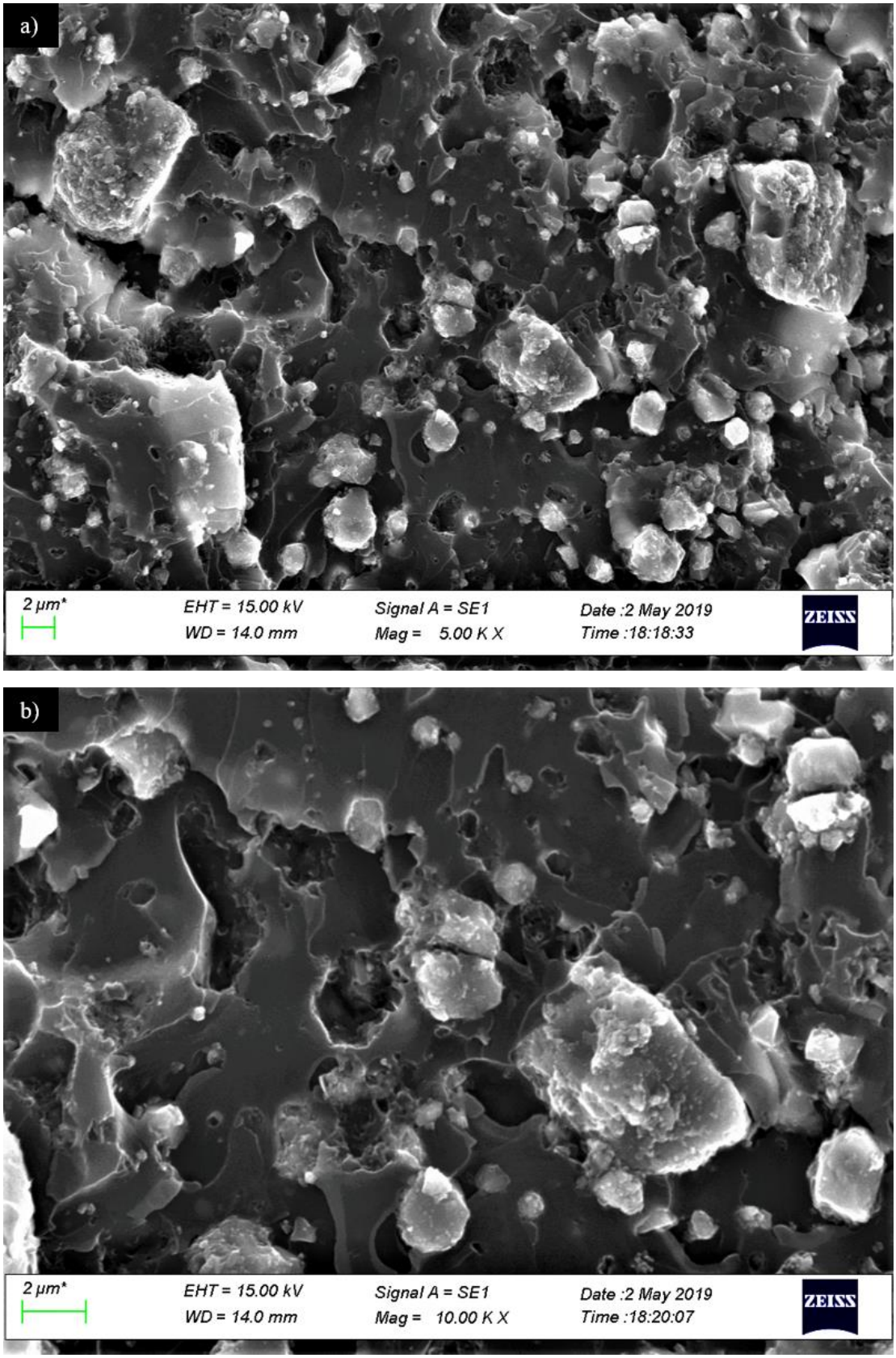
Şekil 3.27. %70 3A-%20 Silika-%10 MEMO numunesi SEM görüntüleri: a) 10.000x büyütmeli, b) 20.000x büyütmeli



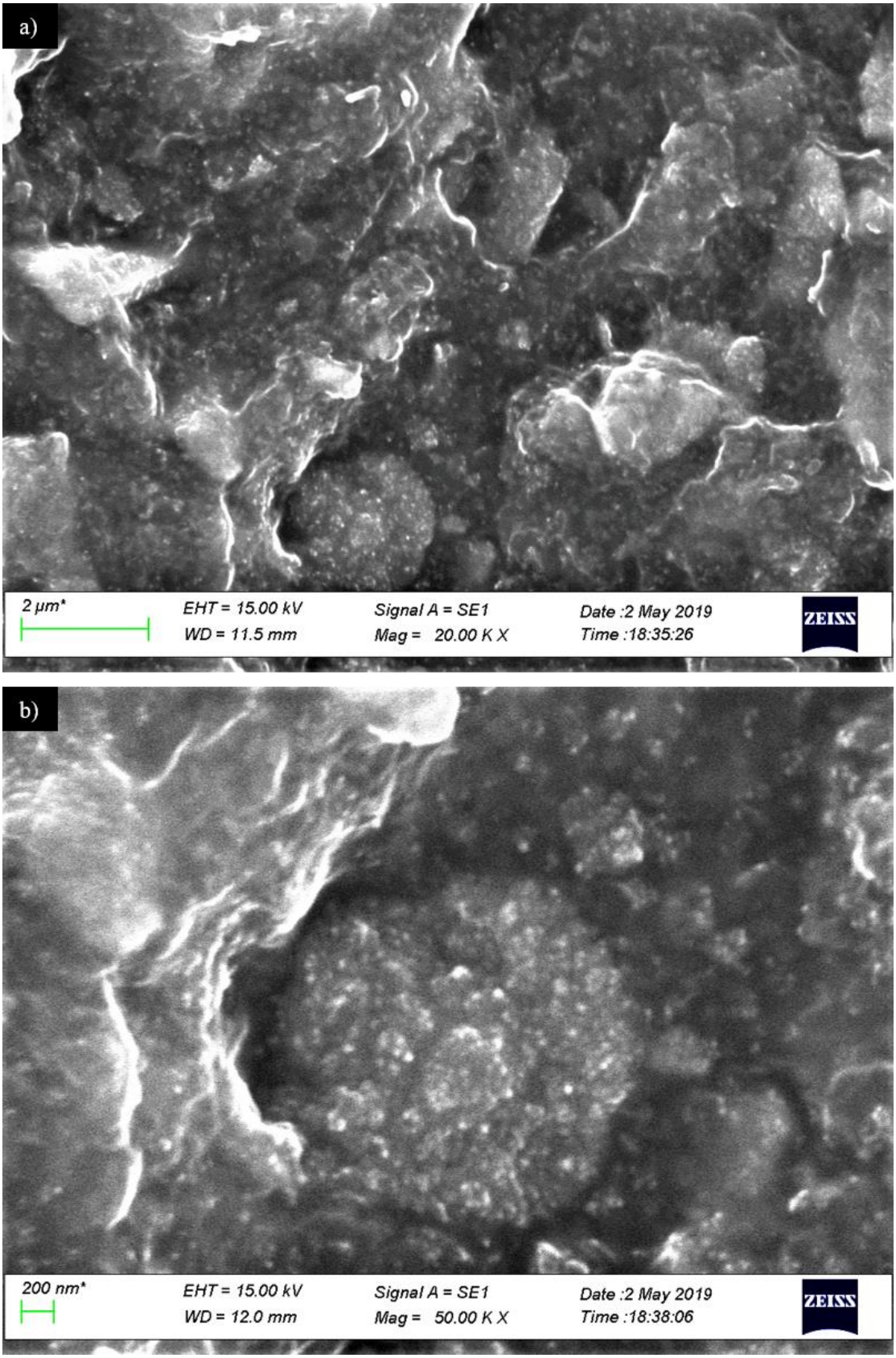
Şekil 3.28. %50 3A-%40 Silika-%10 MEMO numunesi SEM görüntüleri: a) 10.000x büyütmeli, b) 20.000x büyütmeli



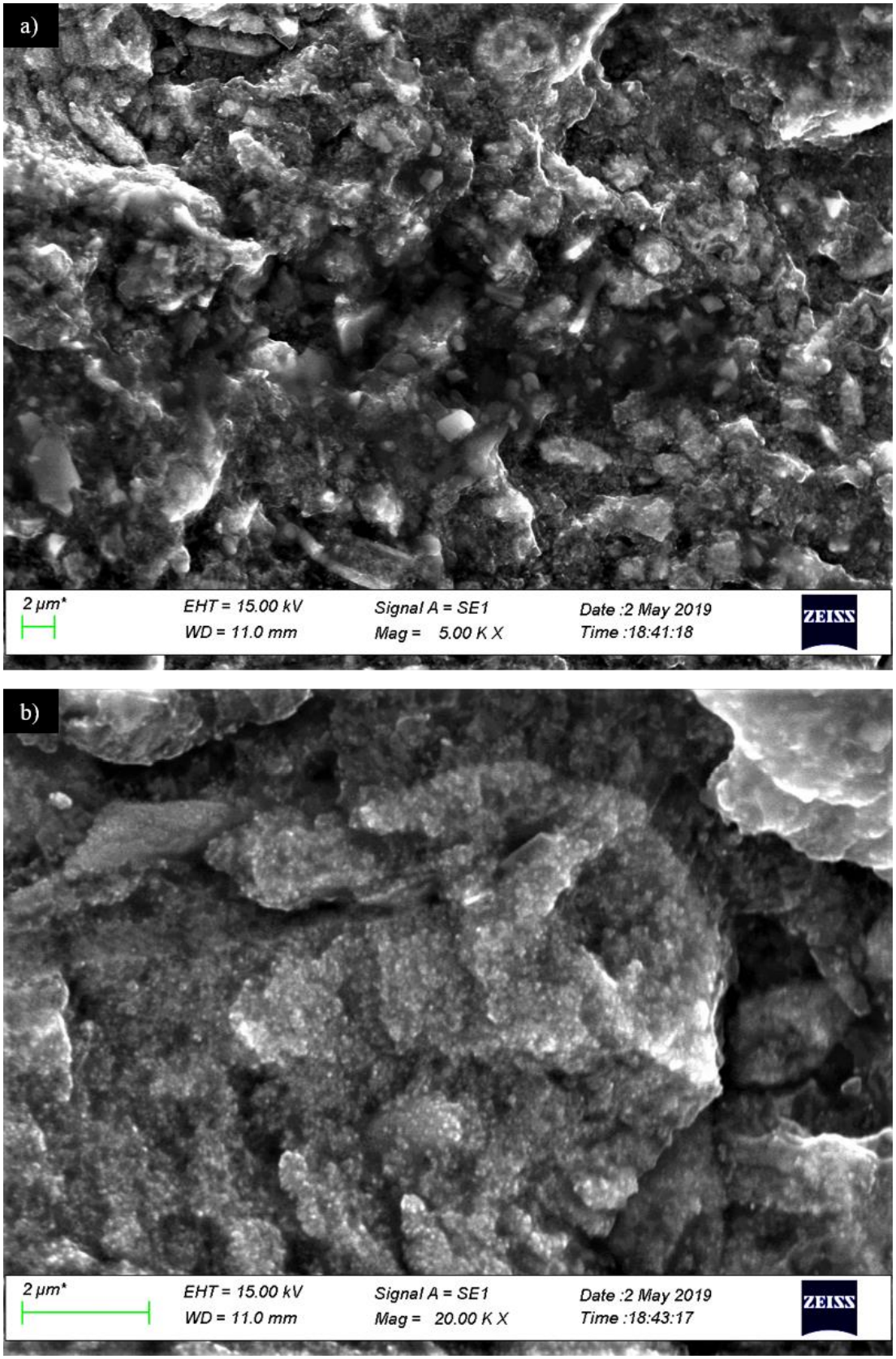
Şekil 3.29. %50 3A-%50 HAP numunesi SEM görüntüleri: a) 5.000x büyütmeli, b) 10.000x büyütmeli



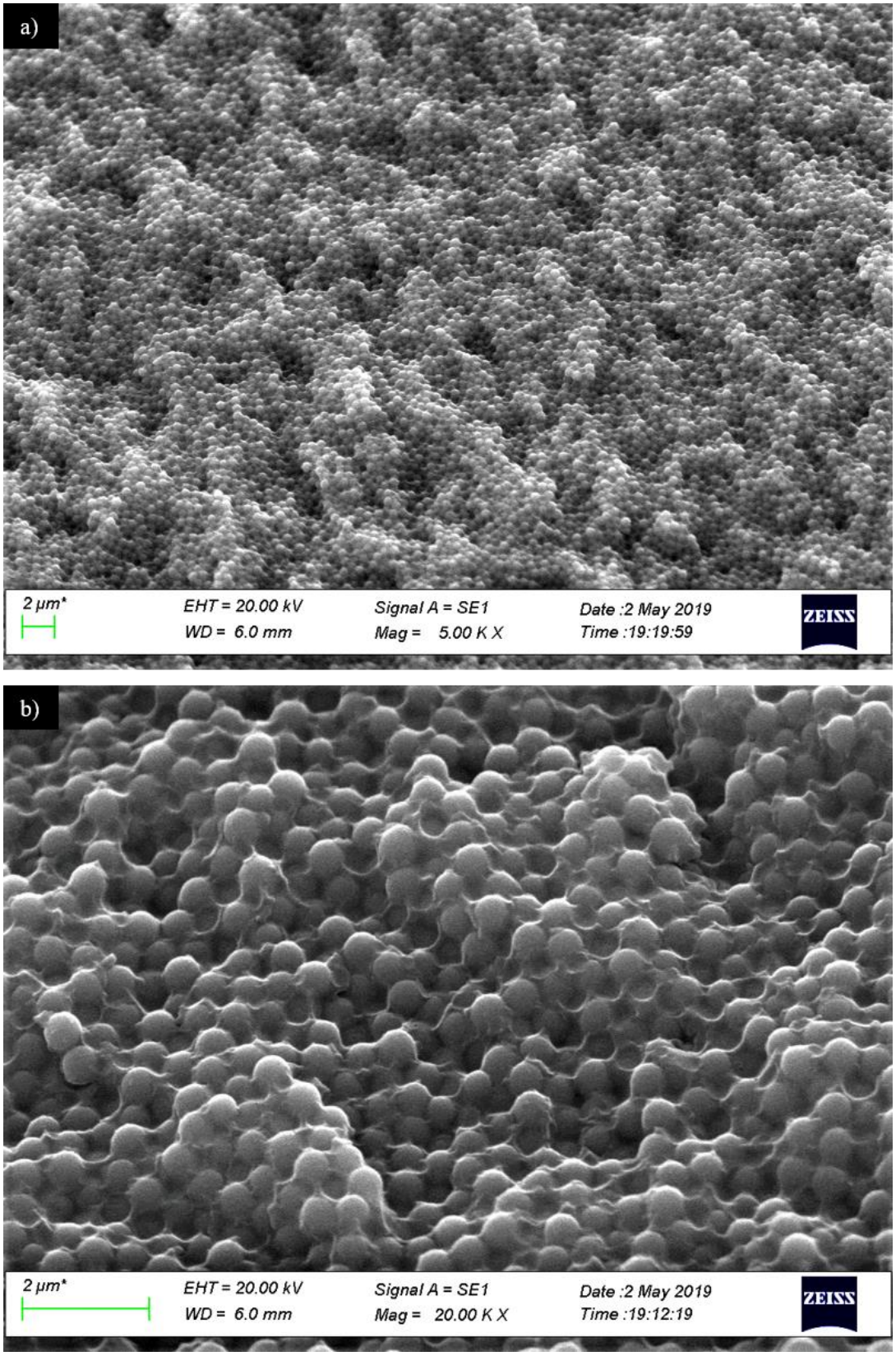
Şekil 3.30. %50 3A-%40 HAP-%10 MEMO numunesi SEM görüntüleri: a) 5.000x büyütmeli, b) 10.000x büyütmeli



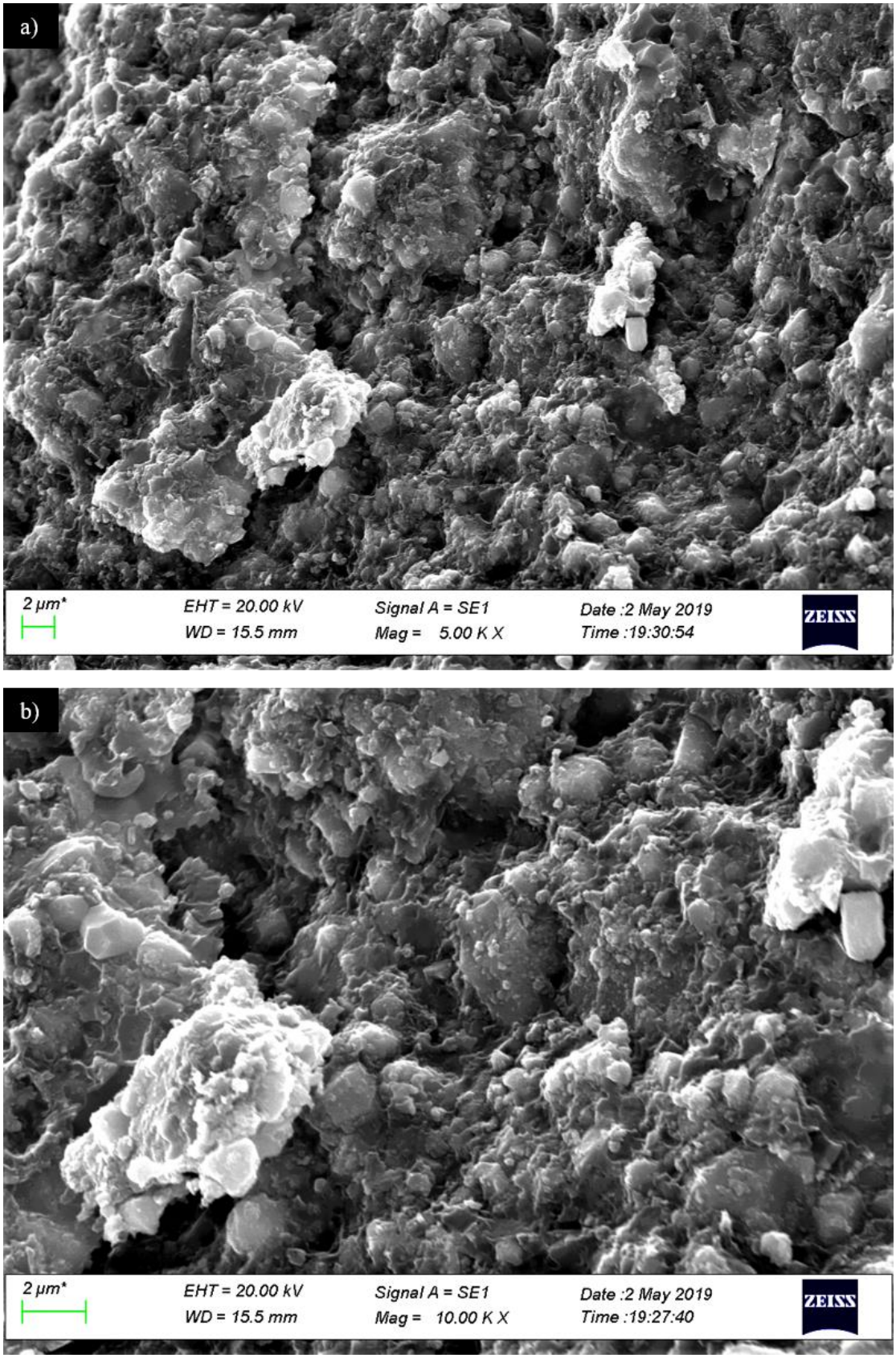
Şekil 3.31. %50 3A-%50 Zr numunesi SEM görüntüleri: a) 20.000x büyütmeli, b) 50.000x büyütmeli



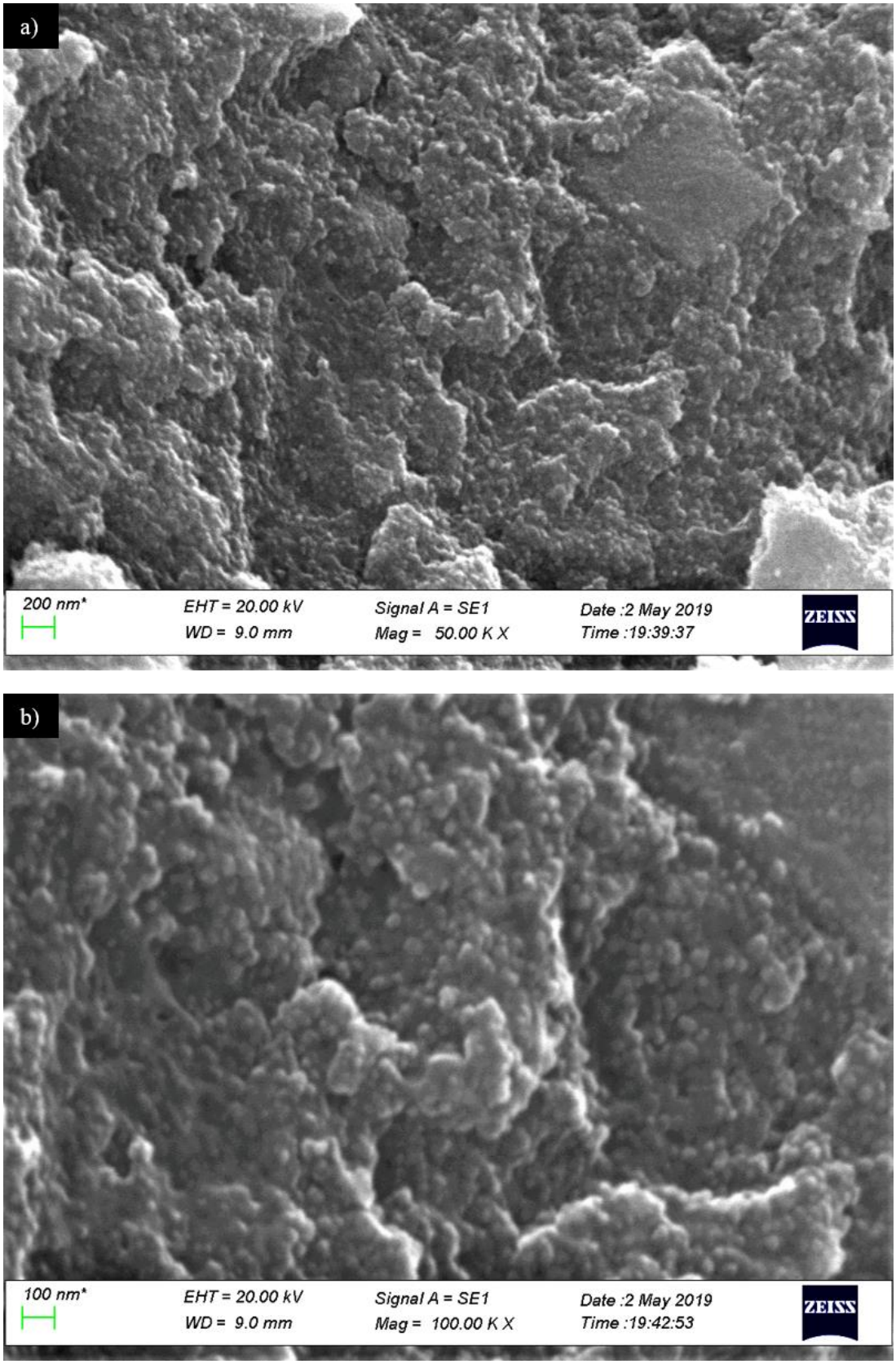
Şekil 3.32. %50 3A-%40 Zr-%10 MEMO numunesi SEM görüntüleri: a) 5.000x büyütmeli, b) 20.000x büyütmeli



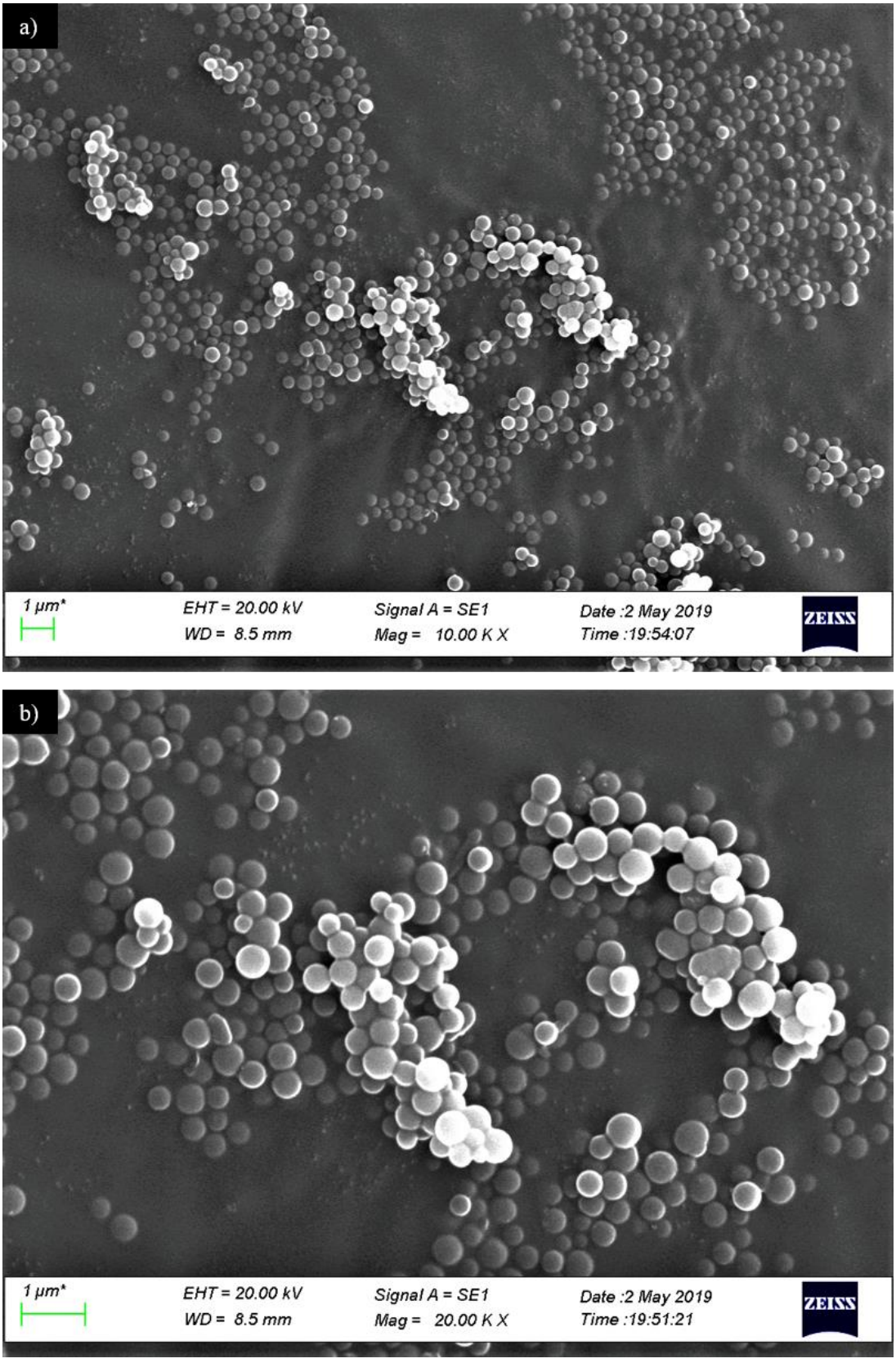
Şekil 3.33. %50 3A-%40 Mod. Silika-%10 MEMO numunesi SEM görüntüleri: a) 5.000x büyütmeli, b) 20.000x büyütmeli



Şekil 3.34. %20 3A-%78 HAP -%2 MEMO numunesi SEM görüntüleri: a) 5.000x büyütmeli, b) 10.000x büyütmeli



Şekil 3.35. %20 3A-%78 Zr -%2 MEMO numunesi SEM görüntüleri: a) 50.000x büyütmeli, b) 100.000x büyütmeli



Şekil 3.36. %20 3A-%78 Silika -%2 MEMO numunesi SEM görüntüleri: a) 10.000x büyütmeli, b) 20.000x büyütmeli

4. SONUÇLAR

Gerçekleştirilen çalışmada ultraviyole ışıkla kürlenebilir organik, organik-inorganik hibrit yapıya sahip reçine sistemleri ve organik-inorganik hibrit yapıya sahip nanokompozitler üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu kapsamda; tamamen organik yapıya sahip UV ışıkla kürlenebilen 2A ve 3A üretan akrilat reçinelerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu reçineler ve bu reçineler kullanılarak elde edilen reçine sistemlerinin, bazı ticari reçine ve reçine sistemleri ile çekme testi yardımıyla mekanik özellikleri kıyaslanmıştır. Çekme testi sonucunda elde edilen çekme mukavemeti, elastik modülü ve gerinim oranı değerleri incelendiğinde; çekme mukavemeti bakımından 2A reçinesinin ve 2A-3A reçine sisteminin oldukça iyi bir sonuç verdiği, elastik modülü bakımından yine 2A reçinesinin ticari olarak en çok kullanılan reçineler arasında olan BisGMA reçinesine yakın bir performans gösterdiği görülmüştür. Ayrıca birim şekil değişimi özellikleri incelendiğinde de 3A reçinesinin diğer reçine ve reçine sistemlerine göre çok daha yüksek birim şekil değişimi oranına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu kapsamda çalışmada sentezi gerçekleştirilen 2A ve 3A reçinelerinin ticari olarak da kullanılabilecek özelliklere sahip oldukları rahatlıkla söylenebilir. Çekme testi ile birlikte çalışmanın devamında hazırlanacak organik-inorganik hibrit yapıya sahip numuneler için tamamen organik faz görevi görecek bir reçine veya reçine sistemi seçimi gerçekleştirilmiştir. 2A reçinesi etkileyici özellikler göstermiş olsa da bir dezavantajı 80^{o}C sıcaklığa kadar katı formda bulunuyor olmasıdır. Bu durumun ileride yapılacak çalışmalarda sorun çıkarabileceği düşünüldüğünden 3A reçinesi ile çalışmalara devam edilmiştir.

Tez çalışmasının bir sonraki aşaması organik-inorganik hibrit yapıya sahip ışıkla kürlenebilen 1Si ve 2Si reçinelerinin ve tamamen inorganik yapıya sahip 3Si reçinesinin sentez işlemleri olmuştur. Bu reçineler ağırlıkça %10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 olacak şekilde 3A reçinesi ile karıştırılmış ve üç nokta eğme ile sertlik testleri için numuneler hazırlanmıştır. Sadece 3A, 1Si ve 2Si reçinelerinden oluşan numuneler de hazırlanmış ve yapılan üç nokta eğme ve sertlik testleri sonucunda numunelerin bazı mekanik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca bu numunelerin tamamı bir hafta boyunca su içerisinde bekletildikten ve kurutulduktan sonra da üç nokta eğme ve sertlik testlerine tabi tutulmuşlardır. Numunelerin suda bekletilmesindeki amaç; inorganik yapıyı

oluşturan ve ışıkla sertleştirme esnasında reaksiyona girmemiş olan silanol yapılarının reaksiyona girmesi ile çapraz bağlı yapının kuvvetlendirilmesidir.

Üç nokta eğme testi ile organik-inorganik hibrit yapıya sahip numunelerin eğilme mukavemeti, elastik modülü ve birim şekil değiştirme oranı değerleri incelenmiştir. 3A reçinesinin eğilme mukavemeti 130 MPa civarındayken 1Si reçinesinin 50 MPa ve 2Si reçinesinin 10 MPa civarında olduğu bulunmuştur. 3A reçinesinin eğilme mukavemeti değerini, 2Si ve 3Si reçinelerinin herhangi bir oranda eklenmesi olumlu sonuç vermemiştir. Hatta ağırlıkça yapı içerisindeki oranları arttıkça eğilme mukavemetinin düzenli bir azalma gösterdiği söylenebilir. Ancak 1Si reçinesinin ağırlıkça %10 ve %40 oranlarında eklenmesinin eğilme mukavemeti değerini arttırdığı görülmektedir ve %40 oranından sonra eğilme mukavemetinde önemli bir düşüş görülmüştür. Buna göre, 3A reçinesine %40'a kadar eklenecek 1Si reçinesinin eğilme mukavemetinde olumlu sonuca yol açacağı söylenebilir ve %20 ve %30 oranlarındaki düşüşler numunelerin hazırlanma esnasındaki yetersiz karıştırmadan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Elastik modülü değerleri incelendiğinde de ağırlıkça %10'luk 1Si ve 2Si reçinelerinin 3A reçinesine eklenmesinin değerleri yükselttiği ancak oranın artmasıyla birlikte düşüşlerin görüldüğü söylenebilmektedir. Ayrıca 3Si reçinesinin eklenmesi ile 3A reçinesinin elastik modülü değerinin azaldığı açıkça görülebilmektedir. 3A reçinesinin birim şekil değiştirme oranını 1Si ve 2Si reçinesinin eklenmesi ile önemli ölçüde yükseldiği de üç nokta eğme testi sonucunda ulaşılan verilerdendir. 3Si reçinesinin eklenmesi ise; birim şekil değiştirme oranında önemli bir değişime neden olmamıştır. Sertlik testinin sonuçları incelendiğinde ise; inorganik yapı içeren reçinelerin eklenmesinin 3A reçinesinin sertlik değerlerinde genel olarak önemli bir değişikliğe neden olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

Suda bekleyen numunelerin üç nokta eğme testi sonuçları incelendiğinde; 3A reçinesinin eğilme mukavemeti değerinde önemli bir değişim olmadığı görülmüştür. Diğer numuneler incelendiğinde ise bazılarının eğilme mukavemeti değerlerinin yükseldiği bazılarının ise düştüğü gözlemlenmiştir. Elastik modülü değerlerine bakıldığında ise 3A reçinesinin suda beklemesi ile elastik modülündeki düşüş yaklaşık %70'iken inorganik yapı içeren reçine eklenmesi ile bu oranın önemli ölçüde azaltılabildiği hatta %30 1Si reçinesinin eklendiği numunede olduğu gibi bazı numunelerde elastik modülü değerinin yükseldiği görülmüştür. Ayrıca yalnızca 1Si ve

2Si reçinelerinden oluşan numunelerinde su etkisiyle elastik modülü değerleri artmıştır. Birim şekil değişimi oranında 3A ve 1Si reçinelerinde ufak artışlar görülürken 2Si reçinesinde önemli bir azalma görülmüştür. Yapılan reçine sistemi numunelerinin bazılarında artış görülürken bazılarında azalma görülmüştür. Sertlik değerlerinde de durumun birim şekil değiştirme oranına benzer olduğu söylenebilir. Farklı olarak 2Si reçinesinin sertlik değerinde de artış görülmüştür.

Tüm yapılan bu çalışmaların ardından organik yapılar ile inorganik yapıların birleştirilmesi sonucunda bazı mekanik özelliklerde gelişmelerin gerçekleştirilebileceği görülmüştür. Ancak inorganik yapı oranının artmasıyla birlikte özeliklerde düşüşlerin görülmeye başlanacağı kanıtlanmıştır. Bunun yanı sıra hibrit yapıya sahip malzemelerin hazırlanmasında yeterli karıştırma işleminin yapılması ve tamamen homojen bir yapının elde edilmesi önem arz etmektedir. Çalışmada görülen bazı dengesiz sonuçların numunelerin homojen olmayan iç yapılarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Mekanik testlerde bir numunenin iç yapısının tamamen homojen olması büyük önem taşımaktadır. Bu kapsamda hibrit yapıya sahip ışıkla sertleşebilen malzemelerin araştırılması üzerine çalışmalar sürdürülecek ve numune hazırlama prosesleri geliştirilecektir.

Yapılan çalışmaların son aşamasında ise yine organik faz olarak 3A reçinesi kullanılarak farklı nanokompozitler elde edilmiştir. Bu nanokompozitlerde inorganik yapı olarak; sentezlenen nano boyuttaki silika partiküller, yine nano boyutta olan yüzeyi modifiye edilmiş silika partiküller, sığır femur kemiğinden elde edilen hidroksiapatit partikülleri ve nano boyutta olan zirkonyum partikülleri kullanılmıştır. Bu numunelerde organik yapı ile inorganik yapı arasında kovalent bağ kurması için ise MEMO monomeri kullanılmıştır. Söz konusu numunelerin fiziksel özelliklerinin incelenmesi için üç nokta eğme ve sertlik testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca iç yapılarının incelenebilmesi için de SEM görüntüleri çekilmiştir. Bu kapsamda; %70 3A+%20 Silika+%10 MEMO ve %50 3A+%40 Silika+%10 MEMO numunelerinin test sonuçları incelendiğinde; sertlik değerinde önemli bir değişim görülmediği, silika partikül oranının artmasıyla birlikte elastik modülü değerinin neredeyse iki katına çıktığı; ancak eğilme mukavemetinde yaklaşık %14'lük bir azalma görülürken birim şekil değiştirme oranında da %2'lik bir azalma görülmüştür. Bu durumda yapıdaki partikül miktarının elastik modülünü büyük ölçüde arttırdığı söylenebilir. %20 3A+%78 Silika+%2 MEMO

numunesinin özeliklerine bakıldığında da bu durum doğrulanmaktadır. Partikül miktarının daha da arttırılması elastik modülünü 1000 MPa'lardan 3000 MPa'lara kadar çıkarmıştır ancak partikül oranının çok artmasıyla eğilme mukavemeti ve birim şekil değişiminde önemli düşüşler görülmüştür.

%50 3A+%50 HAP ve %50 3A+%40 HAP+%10 MEMO numuneleri ile %50 3A+%50 Zr ve %50 3A+%40 Zr+%10 MEMO numuneleri incelendiğinde de MEMO'nun yapıya olan etkisi gözlemlenebilmektedir. Burada HAP içeren numunelerde MEMO eklenmesi ile tüm değerlerde düşüş görülürken Zr içeren numunelerde MEMO'nun eklenmesi ile elastik modülü ve sertlikte düşüş, eğilme mukavemeti ve birim şekil değiştirme oranında ise artış görülmektedir. MEMO'nun iki farklı partikül türünde farklı etkiler göstermesi partikül boyutu ve çeşidine bağlanabilir. Çünkü zirkonyum partiküllerinin boyutları 100 nm'den küçük iken HAP partikülleri mikron boyutlarındadır. Bu durum partikülün temas yüzeyini büyük ölçüde etkilemektedir ve bu nedenle MEMO ile modifiye edilmek istenen yüzey miktarında da değişim meydana gelmektedir.

Bir diğer çıkarılabilecek sonuç ise; %50 3A+%40 Mod.Silika+%10MEMO numunesinin eğilme mukavemeti, elastik modülü ve sertlik değerlerinin %50 3A+%40 Silika+%10 MEMO numunesine göre oldukça düşük çıkmasıdır. Hem silika partiküllerin yüzeyinin MEMO ile modifiye edilmesi hem de yapıya ayrıca MEMO eklenmesinin yapıyı olumsuz yönde etkilediği söylenebilir.

İnorganik partikül içeren nanokompozit numunelerinin hazırlanmasında da en önemli sorunlardan biri karıştırma sorunu olmuştur. Reçine içerisine partikül eklenmesi ile yapı hamur kıvamına gelmekte ve bir spatül yardımıyla karıştırılması oldukça güçleşmektedir. Elde edilen SEM görüntülerinde numunelerde kısmen homojen bir yapının elde edildiği gözlemlenmiş olsa da çok daha etkili bir karıştırma sonucunda elde edilecek mekanik özelliklerin artacağı ön görülmektedir.

4.1. Öneriler

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, ışıkla sertleşebilen organik reçineler, organik-inorganik reçineler ve nanokompozitler üzerine önemli çalışmalar yapılmıştır ve çok farklı kombinasyonlarda numuneler hazırlanmıştır. Bu kapsamda söz konusu

malzemeler üzerine oldukça farklı yorumlar yapılabilmiş ve parametreler incelenebilmiştir.

Ultraviyole ışıkla kürleme teknolojisinin önemli avantajları ve sürekli artan kullanım alanlarıyla önemi her geçen gün artmaktadır. Dolayısıyla ultraviyole ışıkla sertleşen malzemelerin de önemi artmakta ve yeni malzemeler üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmaktadır. Bu nedenle yapılan bu çalışmanın gelecekte bu konularda yapılacak çalışmalara ışık tutabileceği ve destek olabileceği düşünülmektedir.

UV ile kürlenebilen reçineler endüstriyel düzeyde birçok alanda kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu kapsamda organik-inorganik yapıya sahip kaplamaların da sert kaplamalar olarak kullanıldıkları bilinmekte ve gelecekte daha da fazla kullanılacakları ön görülmektedir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ve sentezi gerçekleştirilen reçineler, gelecekte yapılacak yeni çalışma ve fikirlere yön gösterebilecek ve belki de endüstride kullanılabilecek bir kaplama malzemesi üretimine temel oluşturabilecektir.

Ayrıca yine çalışmada hazırlanan nanokompozit numunelerine benzer malzemeler, günümüzde diş hekimleri tarafından diş dolgu tedavisinde veya diş restorasyonlarında kullanılmaktadır. Bu malzemeler üzerine yapılacak geliştirmeler ve yeni çalışmalar gelecekte sağlık sektörü için bir ürün elde edilmesine de neden olabilir.

Bu kapsamda; söz konusu malzemelerin ve ışıkla kürleme teknolojisinin gelecek için önemli olduğu düşünülmekte ve bu konular üzerine yapılan çalışmaların arttırılması önerilmektedir.

Ayrıca yapılan bu çalışmalarda; kullanılan fotobaşlatıcıların çeşidi ve miktarı, kullanılan ışık kaynaklarının çeşidi, güçleri ve yaydıkları ışığın dalga boyu ve hazırlanan numunelerin tamamen homojen bir yapıya sahip olmaları oldukça önemlidir. Bunun yanı sıra inorganik yapıya sahip reçinelerle yapılan çalışmalarda sol-jel yönteminin iyi bir şekilde biliniyor olması ve bu yöntemin hidroliz aşamasının başarılı bir şekilde gerçekleştirilebiliyor olması da bir diğer önemli noktadır.

KAYNAKLAR

[1] Kickelbick. G. (2007). Introduction to Hybrid Materials, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim Betz-Druck GmbH, Darmstadt

[2] Ferreira, P., Coelho, J. F. J., Almeida, J. F., & Gil, M. H. (2011). Photocrosslinkable polymers for biomedical applications. Biomedical Engineering–Frontiers and Challenges. In Tech Publisher: Croatia, 55-74.

[3] Delville, M. H., & Taubert, A. (Eds.). (2018). Hybrid organic-inorganic interfaces: towards advanced functional materials (Vol. 1). John Wiley & Sons.

[4] Escudé, N. C., & Chen, E. Y. X. (2009). Stereoregular methacrylate-POSS hybrid polymers: syntheses and nanostructured assemblies. Chemistry of Materials, 21(24), 5743-5753.

[5] Sanchez, C., Julián, B., Belleville, P., & Popall, M. (2005). Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. Journal of Materials Chemistry, 15(35-36), 3559-3592.

[6] Gómez-Romero, P., & Sanchez, C. (Eds.). (2006). Functional hybrid materials. John Wiley & Sons.

[7] Sánchez-Ochoa, F., Cocoletzi, G. H., & Canto, G. (2017). Trapping and diffusion of organic dyes inside of palygorskite clay: The ancient Maya Blue pigment. Microporous and Mesoporous Materials, 249, 111-117.

[8] Kickelbick, G. (2014). Hybrid materials–past, present and future. Hybrid Mater, 1(1), 39-51.

[9] Ashby, M. F., & Bréchet, Y. J. M. (2003). Designing hybrid materials. Acta materialia, 51(19), 5801-5821.

[10] Alemán, J. V., Chadwick, A. V., He, J., Hess, M., Horie, K., Jones, R. G., ... & Penczek, S. (2007). Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). Pure and Applied Chemistry, 79(10), 1801-1829.

[11] Bourgeat-Lami, E. (2004). Organic/inorganic nanocomposite colloids. In Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology (Vol. 8, No. 332, pp. 305-332). American Scientific Publishers.

[12] Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Materials Science and Engineering: R: Reports, 28(1-2), 1-63.

[13] Beecroft, L. L., & Ober, C. K. (1997). Nanocomposite materials for optical applications. Chemistry of materials, 9(6), 1302-1317.

[14] Rajeshwar, K., de Tacconi, N. R., & Chenthamarakshan, C. R. (2001). Semiconductor-based composite materials: preparation, properties, and performance. Chemistry of Materials, 13(9), 2765-2782.

[15] Hiemenz, P. C., & Rajagopalan, R. (2016). Principles of Colloid and Surface Chemistry, revised and expanded. CRC press.

[16] Pierre, A. C. (2013). Introduction to sol-gel processing (Vol. 1). Springer Science & Business Media.

[17] Dislich, H. (1983). Glassy and crystalline systems from gels: chemical basis and technical application. Journal of non-crystalline solids, 57(3), 371-388.

[18] Segal, D. L. (1984). Sol-gel processing: routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxide intermediates. Journal of Non-Crystalline Solids, 63(1-2), 183-191.

[19] Chauhan, B. P. (Ed.). (2011). Hybrid Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Applications. John Wiley & Sons.

[20] Wheeler, G. (2005). Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone. Getty Publications.

[21] Corriu, R., & Nguyên, T. A. (2009). Molecular chemistry of sol-gel derived nanomaterials (p. 13). New York: Wiley.

[22] Levy, D., & Zayat, M. (Eds.). (2015). The Sol-Gel Handbook, 3 Volume Set: Synthesis, Characterization, and Applications (Vol. 2). John Wiley & Sons.

[23] Montaño-Priede, J. L., Coelho, J. P., Guerrero-Martínez, A., Peña-Rodríguez, O., & Pal, U. (2017). Fabrication of Monodispersed Au@ SiO2 Nanoparticles with Highly Stable Silica Layers by Ultrasound-Assisted Stöber Method. The Journal of Physical Chemistry C, 121(17), 9543-9551.

[24] Mishra, A. K. (Ed.). (2017). Sol-gel Based Nanoceramic Materials: Preparation, Properties and Applications (pp. 253-274). Johannesburg: Springer.

[25] Bera, S., Udayabhanu, G., Narayan, R., & Rout, T. K. (2013). Sol–gel process for anticorrosion coatings. J. Res. Updates Polym. Sci, 2, 209.

[26] P Chiriac, A., E Nita, L., Neamtu, I., & T Nistor, M. (2011). Sol-gel technique applied for biomaterials achievement. Recent Patents on Materials Science, 4(3), 224-237.

[27] Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (2013). Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic press.

[28] Stöber, W., Fink, A., & Bohn, E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. Journal of colloid and interface science, 26(1), 62-69.

[29] Bogush, G. H., Tracy, M. A., & Zukoski Iv, C. F. (1988). Preparation of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction. Journal of non-crystalline solids, 104(1), 95-106.

[30] Reddy, B. (Ed.). (2011). Advances in Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Industrial Applications. BoD–Books on Demand.

[31] Brinker, C. J., Keefer, K. D., Schaefer, D. W., & Ashley, C. S. (1982). Sol-gel transition in simple silicates. Journal of Non-Crystalline Solids, 48(1), 47-64.

[32] Shimura, N., & Ogawa, M. (2007). Preparation of surfactant templated nanoporous silica spherical particles by the Stöber method. Effect of solvent composition on the particle size. *Journal of materials science*, *42*(14), 5299-5306.

[33] Green, D. L., Lin, J. S., Lam, Y. F., Hu, M. C., Schaefer, D. W., & Harris, M. T. (2003). Size, volume fraction, and nucleation of Stober silica nanoparticles. Journal of colloid and interface science, 266(2), 346-358.

[34] Kickelbick, G., Holzinger, D., & Ivanovici, S. (2008). Organically Functionalized Silica Nanoparticles. In Materials Syntheses (pp. 127-133). Springer, Vienna.

[35] Gellermann, C., Storch, W., & Wolter, H. (1997). Synthesis and characterization of the organic surface modifications of monodisperse colloidal silica. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 8(1-3), 173-176.

[36] Beck, C., Härtl, W., & Hempelmann, R. (1999). Covalent Surface Functionalization and Self-Organization of Silica Nanoparticles. Angewandte Chemie International Edition, 38(9), 1297-1300.

[37] van Blaaderen, A., & Vrij, A. (1993). Synthesis and characterization of monodisperse colloidal organo-silica spheres. Journal of Colloid and Interface Science, 156(1), 1-18.

[38] Rahim, T. N. A. T., Mohamad, D., Ismail, A. R., & Akil, H. M. (2011). Synthesis of nanosilica fillers for experimental dental nanocomposites and their characterisations. J Phys Sci, 22(1), 93-105.

[39] Philipse, A. P., & Vrij, A. (1989). Preparation and properties of nonaqueous model dispersions of chemically modified, charged silica spheres. Journal of Colloid and Interface Science, 128(1), 121-136.

[40] Posthumus, W., Magusin, P. C. M. M., Brokken-Zijp, J. C. M., Tinnemans, A. H. A., & Van der Linde, R. (2004). Surface modification of oxidic nanoparticles using 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane. Journal of Colloid and Interface Science, 269(1), 109-116.

[41] Zhang, J., Guo, Z., Zhi, X., & Tang, H. (2013). Surface modification of ultrafine precipitated silica with 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane in carbonization process. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 418, 174-179.

[42] Tang, E., Tian, B., Zheng, E., Fu, C., & Cheng, G. (2008). Preparation of zinc oxide nanoparticle via uniform precipitation method and its surface modification by methacryloxypropyltrimethoxysilane. Chemical Engineering Communications, 195(5), 479-491.

[43] Qu, P., Zhou, Y., Zhang, X., Yao, S., & Zhang, L. (2012). Surface modification of cellulose nanofibrils for poly (lactic acid) composite application. Journal of Applied Polymer Science, 125(4), 3084-3091.

[44] Johansson, U., Holmgren, A., Forsling, W., & Frost, R. L. (1999). Adsorption of silane coupling agents onto kaolinite surfaces. Clay Minerals, 34(2), 239-246.

[45] Kathalewar, M., Sabnis, A., & Waghoo, G. (2013). Effect of incorporation of surface treated zinc oxide on non-isocyanate polyurethane based nano-composite coatings. Progress in Organic Coatings, 76(9), 1215-1229.

[46] Jesionowski, T., Bula, K., Janiszewski, J., & Jurga, J. (2003). The influence of filler modification on its aggregation and dispersion behaviour in silica/PBT composite. Composite Interfaces, 10(2-3), 225-242.

[47] Holzinger, D., & Kickelbick, G. (2003). Preparation of amorphous metal-oxide-core polymer-shell nanoparticles via a microemulsion-based sol− gel approach. Chemistry of materials, 15(26), 4944-4948.

[48] Holzinger, D., & Kickelbick, G. (2004). Hybrid inorganic–organic core–shell metal oxide nanoparticles from metal salts. Journal of Materials Chemistry, 14(13), 2017-2023.

[49] Tian, C., Bao, C., Binder, A., Zhu, Z., Hu, B., Guo, Y., ... & Dai, S. (2013). An efficient and reusable “hairy” particle acid catalyst for the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from dehydration of fructose in water. Chemical Communications, 49(77), 8668-8670.

[50] Zhi, J. H., Zhang, L. Z., Yan, Y., & Zhu, J. (2017). Mechanical durability of superhydrophobic surfaces: The role of surface modification technologies. Applied Surface Science, 392, 286-296.

[51] Pujari, S. P., Scheres, L., Marcelis, A. T., & Zuilhof, H. (2014). Covalent surface modification of oxide surfaces. Angewandte Chemie International Edition, 53(25), 6322-6356.

[52] Dopierala, K., Maciejewski, H., Karasiewicz, J., & Prochaska, K. (2013). Alkyl- and fluoroalkyltrialkoxysilanes for wettability modification. Applied Surface Science, 283, 453-459.

[53] Gomathi, A., & Rao, C. N. R. (2008). Hexadecyltriethoxysilane-induced dispersions of metal oxide nanoparticles in nonpolar solvents. Journal of Cluster Science, 19(1), 247-257.

[54] Green, W. A. (2010). Industrial photoinitiators: a technical guide. CRC Press.

[55] Drobny, J. G. (2010). Radiation technology for polymers. CRC press.

[56] Džebo, D. (2016). Photon Upconversion Through Triplet-triplet Annihilation: Towards Higher Efficiency and Solid State Applications. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Chalmers University of Technology.

[57] Jain, A., Blum, C., & Subramaniam, V. (2009). Fluorescence lifetime spectroscopy and imaging of visible fluorescent proteins. In Advances in Biomedical Engineering (pp. 147-176). Elsevier.

[58] Ravve, A. (2006). Light-associated reactions of synthetic polymers. New York: Springer.

[59] Ravve, A. (2013). Principles of polymer chemistry. Springer Science & Business Media.

[60] Salmi, H., Allonas, X., Ley, C., Marechai, D., & Ak, A. (2012). Photopolymerization using photolatent amine catalysts. Journal of Photopolymer Science and Technology, 25(2), 147-151.

[61] Koleske, J. V. (2002). Radiation curing of coatings (No. 45). West Conshohocken, PA: ASTM international.

[62] Crivello, J. V., & Mao, Z. (1997). Preparation and Cationic Photopolymerization of Organic− Inorganic Hybrid Matrixes. Chemistry of materials, 9(7), 1562-1569.

[63] Fouassier, J. P., & Lalevée, J. (2012). Photoinitiators for polymer synthesis: scope, reactivity, and efficiency. John Wiley & Sons.

[64] Rueggeberg, F. A., Giannini, M., Arrais, C. A. G., & Price, R. B. T. (2017). Light curing in dentistry and clinical implications: a literature review. Brazilian oral research, 31.

[65] Nozawa, K., Gailhanou, H., Raison, L., Panizza, P., Ushiki, H., Sellier, E., ... & Delville, M. H. (2005). Smart control of monodisperse Stöber silica particles: effect of reactant addition rate on growth process. Langmuir, 21(4), 1516-1523.

[66] Wong, C. S., & Badri, K. H. (2012). Chemical analyses of palm kernel oil-based polyurethane prepolymer. Mater Sci Appl, 3(2), 78-86.

[67] Jing, S. Y., Lee, H. J., & Choi, C. K. (2002). Chemical bond structure on Si-OC composite films with a low dielectric constant deposited by using inductively coupled plasma chemical vapor deposition. Journal of the Korean Physical Society, 41(5), 769-773.

[68] Panwar, K., Jassal, M., & Agrawal, A. K. (2015). In situ synthesis of Ag–SiO2 Janus particles with epoxy functionality for textile applications. Particuology, 19, 107-112.

[69] Feifel, S. C., & Lisdat, F. (2011). Silica nanoparticles for the layer-by-layer assembly of fully electro-active cytochrome c multilayers. Journal of nanobiotechnology, 9(1), 59.

[70] Zhang, H., Li, C., Guo, J., Zang, L., & Luo, J. (2012). In situ synthesis of poly (methyl methacrylate)/SiO 2 hybrid nanocomposites via Grafting Onto strategy based on UV irradiation in the presence of iron aqueous solution. Journal of Nanomaterials, 2012, 3.

[71] Vinoda, B. M., Vinuth, M., Bodke, Y. D., & Manjanna, J. (2015). Photocatalytic degradation of toxic methyl red dye using silica nanoparticles synthesized from rice husk ash. J Environ Anal Toxicol, 5(336), 2161-0525.

[72] Stojanović, D. B., Brajović, L., Orlović, A., Dramlić, D., Radmilović, V., Uskoković, P. S., & Aleksić, R. (2013). Transparent PMMA/silica nanocomposites containing silica nanoparticles coating under supercritical conditions. Progress in Organic Coatings, 76(4), 626-631.

[73] Stojanovic, D., Orlovic, A., Markovic, S., Radmilovic, V., Uskokovic, P. S., & Aleksic, R. (2009). Nanosilica/PMMA composites obtained by the modification of silica nanoparticles in a supercritical carbon dioxide–ethanol mixture. Journal of materials science, 44(23), 6223-6232.

[74] Rodriguez, M. A., Liso, M. J., Rubio, F., Rubio, J., & Oteo, J. L. (1999). Study of the reaction of γ–methacryloxypropyltrimethoxysilane (γ–MPS) with slate surfaces. Journal of materials science, 34(16), 3867-3873.

[75] Nguyen, D. D., Vu, C. M., Vu, H. T., & Choi, H. J. (2019). Micron-Size White Bamboo Fibril-Based Silane Cellulose Aerogel: Fabrication and Oil Absorbent Characteristics. Materials, 12(9), 1407.

[76] Seo, J. Y., & Han, M. (2010). Multi-functional hybrid coatings containing silica nanoparticles and anti-corrosive acrylate monomer for scratch and corrosion resistance. Nanotechnology, 22(2), 025601.

[77] Singh, A., & Purohit, K. M. (2011). Chemical synthesis, characterization and bioactivity evaluation of hydroxyapatite prepared from garden snail (helix aspersa). J. Bioproc. Biotech, 1, 104-109.

[78] Najafizadeh, F., Sadjadi, M. A. S., Fateami, S. J., Mobarakeh, M. K., & Afshar, R. M. (2016). The Effects of Silica and a Nature Polymer on the Size and Properties of Nano-Hydroxyapatite. Oriental Journal of Chemistry, 32(3), 1639.

[79] Rivera-Muñoz, E. M. (2011). Hydroxyapatite-based materials: synthesis and characterization. Biomedical Engineering-Frontiers and Challenges, 75-99.

[80] Sagadevan, S., & Dakshnamoorthy, A. (2013). Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite (n-HAP) using the wet chemical technique. International Journal of physical sciences, 8(32), 1639-1645.

ÖZGEÇMİŞ



Boran BERBEROĞLU
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

Kişisel Bilgiler:

Cinsiyet	**:** Bay
Doğum Tarihi	**:** 24/08/1994
Medeni Durum	**:** Bekar
Uyruk	**:** T.C.
Sürücü Belgesi	**:** B
Askerlik Durumu	**:** Yapılmadı / 2 yıl tecilli

İletişim Bilgileri:

Adres Bilgileri	**:** Küçükçekmece/İSTANBUL
Cep Telefonu	**:** +90 (534) 318 98 93
E-Posta	**:** boranberberoglu@hotmail.com

İş Deneyimi:

01/2018-Halen	Hexagon İleri Malzemeler ve Teknolojiler Tic. Ltd. Şti. Kurucu Ortak – Genel Müdür
08/2015 – 02/2016	Morgan Advanced Materials/ İstanbul Üretim Destek Mühendisi
07/2015 - 08/2015	Termosan Isıl İşlem San. Tic. A.Ş. / İstanbul Stajyer Mühendis
06/2015 - 07/2015	Papatya Mobilya Hidromekanik Makine San. A.Ş. / İstanbul Stajyer Mühendis

04/2015 - 06/2015 Marmara Üniversitesi / İstanbul
Kısmi Zamanlı Öğrenci

10/2014 - 06/2015 Prestij Yayıncılık / İstanbul
Reklam ve Halkla İlişkiler Sorumlusu

09/2014 - 06/2016 Marmara Üniversitesi / İstanbul
Öğrenci Temsilcisi

06/2014 - 08/2014 Telas Lastik A.Ş. / İstanbul
Stajyer Mühendis

Çalışılan Projeler:

TÜBİTAK SADE Genel Çağrı Projesi Yüksek Termal Kararlılığa Sahip Poliimid Köpük Üretimi – Proje Yürütücüsü 08/2019-08/2021 (Devam etmektedir.)

Marmara Üniversitesi BAPKO Projesi Ultraviyole Işıkla Kürlenebilen Organik-İnorganik Hibrit Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu - Araştırmacı 06/2018-06/2019 (Başarıyla tamamlanmıştır.)

TÜBİTAK 1512 (BİGG) Projesi Kompozit Diş Dolgu Malzemesi ve Protez Üretimi – Proje Yürütücüsü 02/2018-02/2019 (Başarıyla tamamlanmıştır.)

Eğitim Bilgileri:

Üniversite (Yüksek Lisans) Marmara Üniversitesi – İstanbul (Tezli Yüksek Lisans)
Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (Türkçe) Tez Konusu: Ultraviyole Işıkla Kürlenebilen Organik-İnorganik Hibrit Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu 07/2017-Halen

Üniversite (Lisans) Marmara Üniversitesi – İstanbul (Örgün Öğretim)
Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (Türkçe) 09/2012 – 06/2016

Üniversite (Lisans) İstanbul Üniversitesi – İstanbul (Açık Öğretim)
Açık Öğretim Fakültesi, İşletme (Türkçe) 09/2012 – Halen

Lise Fahrettin Kerim Gökay Anadolu Lisesi – İstanbul
09/2008 – 06/2012

Akademik Yayınlar:

Tam Metin Ultaviyole Işik İle Kürlenebilen Organik-İnorganik Hibrit Polimerlerin Sentezi Ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi
4. International Conference on Material Science and Technology in

Kızılcahamam/ANKARA (IMSTEC 2019) – 10/2019

Tam Metin Silan İle Sonlanmiş Silikon İçeren Aerojellerin Hazirlanmasi Ve Karakterizasyonu
4. International Conference on Material Science and Technology in Kızılcahamam/ANKARA (IMSTEC 2019) – 10/2019

Makale E-Cam Elyaf Takviyeli Epoksi Matrisli Kompozit Malzemelerin Elyaf Oranındaki Artış ile Mekanik Özelliklerindeki Değişimlerin İncelenmesi
El-Cezeri Journal of Science and Engineering (DOI: 10.31202/ecjse.415482) - 08/2018