

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ KOORDİNATÖRLÜĞÜ

BİTİRME RAPORU

PROJE ADI

DİŞ RESTORASYON MALZEMELERİ
BİOKOMPOZİTLER OLUŞTURMAK İÇİN POLİMER
MATRİKS ÜRETİMİ

PROJE NO : 24-DPT-07-04-01

ŞEMİYE ALT PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ

ADI : Prof.Dr. Hüseyin YILDIRIM
VE FAKÜLTESİ : FEN-EDEBİYAT FAKÜLTESİ

PROJE EKİBİ : Prof.Dr. Hüseyin YILDIRIM
Doç.Dr. Ayfer SARAÇ
Yard. Doç. Dr. İlknur KÜÇÜK
Dr. Seyfullah KEYF

BAŞLAMA/BİTİRME TARİHİ : OCAK 2004 – HAZİRAN 2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET

ABSTRACT

1. GİRİŞ
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR
3. KOMPOZİTLERİN KARAKTERİZASYONLARI
4. ELDE EDİLEN SONUÇLAR
KAYNAKLAR

ÖZET

Dişçilikte kullanılan onarıcı dolgu maddeleri olarak polimerik kompozitlerle yapılan çalışmalardaki en son yenilikler esas olarak polimerizasyon büzülmesinin azaltılması, biotamamlayıcılığın geliştirilmesi, aşınma dayanımı ve kompozitin mekanik ve fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Yüksek dayanımlı polimer kompozit malzemeler, dimetakrilat monomerlerinin fotopolimerizasyonu ile üretilir. Yeni aşı monomerlerin ve en iyi dolgu partiküllerinin kullanılması ile istenilen özelliklere kısmen ulaşılmasına rağmen, uzun süreçlerde bu dolguların istenilen kimyasal, boyutsal ve mekanik kararlılığa sahip olmadıkları bilinmektedir.

Bu projede diş tedavi sistemlerinde kullanılan diş onarıcı dolguların yapımı için 2-hidroksietilmetakrilat (HEMA), 2-hidroksietilakrilat, 2-hidroksipropilmetakrilamid, polietilenglikol(n)diakrilat ve benzeri monomerler ya tek başlarına ya da monomer karışımları halinde çapraz bağlayıcı monomerler ile değişik oranlarda karıştırılarak önce kısmi polimerizasyona uğratıldı. Polimerizasyon esnasında zamana bağlı olarak jelleşme süreleri belirlendi, jelleşme ilerlemeden reaksiyon durdurularak oligomerler elde edildi. Daha sonra oligomer yapıya dolgu, UV absorplayıcıları ve başlatıcılar katılarak macun kıvamına getirildi. Bu macun uygun dozda ve sürede (insan sağlığına zararlı olmayacak) UV ışığına maruz bırakılarak sertleştirildi. Sertleştirilen numuneler uygun solventlerde şişirilerek çapraz bağ oranı belirlendi. Macuna katılan farklı boyutlardaki hidroksi apatit dolgularının sertleştirilen yapının mekanik özelliklerine etkisi detaylı şekilde incelendi. Nihai yapıya ulaşmış akrilik kopolimerlerin fiziksel ve mekanik özellikleri incelenerek ideal yapı belirlendi.

Anahtar Sözcükler

Polimerik diş kompozitleri, hidroksiapatit, fotopolimerizasyon, mekanik ve fiziksel özellikler

ABSTRACT

Polymer composites have been used in dental applications for recent years. New developments of polymeric composites for restorative filling materials are mainly focused on the reduction of polymerization, shrinkage and improvement of the biocompatibility, wear resistance and processing properties. Dental materials based on polymer composites are processed by photopolymerizing dimethacrylate monomers to yield materials with high strength. Although their properties and behaviour have been systematically improved, they still are not able to produce dental restorations chemically, dimensionally and mechanically stable for long periods of time.

In this work, Hema (2-hydroxyethyl methacrylate) and related monomers such as 2-hydroxypropylmethacrylamide, polyethyleneglycol(n)diacrylate, which either separately or their mixtures, were partially polymerized with different crosslinking agent to produce polymeric dental restorative composites. During polymerization gel periods were determined depending on time so oligomers were prepared by stopping reaction before gelation time. Filler materials, UV absorbers and initiators were added to oligomer structures and polymeric composite paste were obtained. Composite pastes were cured with UV radiation (harmless time and dose for human health). Crosslinking degree of cured specimens was determined by its swelling in different solvents. Effects of hydroxyapatite in different dimensions to mechanical properties of cured structure were investigated ideal structure was determined by investigating mechanical and physical properties of final acrylic copolymers.

Keywords

Dental Polymeric composites, hydroxyapatite, photopolymerization, mechanical and physical behaviours

1. GİRİŞ

Son yıllarda sağlık ve estetik kaygıları, tedavi amaçlı diş dolgularının geliştirilmesi yönündeki çalışmaları hızlandıran bir önem göstermiştir. Araştırmacılar, hastalar ve diş hekimleri için amalgam ve diğer metallerin yerini alacak, orijinal dişe olabildiğince yakın, renk ve parlaklığını koruyan malzemelerin üretilmesine çalışmaktadırlar. Bu noktada, iyi bilinen katkıların kullanımıyla kolaylıkla renk alternatifleri çeşitlendirilebilen polimer kompozitler dişçilik uygulamalarında ön plana çıkmaktadır. Dişçilikte kullanılan yüksek dayanımlı polimer kompozit malzemeler, dimetakrilat monomerlerinin fotopolimerizasyonu ile üretilir. Polimer kompozitler sahip oldukları önemli özellikleri dolayısıyla da kullanımları dişçilikle bağlantılı pek çok uygulamada yaygın hale gelmektedir (1).

Öte yandan, polimerik diş kompozitlerinin boyutsal kararlılıklarının yetersiz olması uzun süreli kullanımlarda başarıya ulaşmayı engellemektedir. Yerinde polimerizasyon esnasında monomerin polimere dönüşmesi sonucu oluşan büzülme diş ve malzeme arasında eksiliğe neden olur ve buda kendini dişte boşluklar şeklinde gösterir. Bu boşluklar suyun ve enfeksiyona neden olan bakterilerin diş içine kolaylıkla penetre olmasına yol açar (2).

Polimerizasyon büzülmesini azaltmak için pek çok yaklaşım geliştirilmektedir. Polimerizasyon esnasında genişleyen bir seri yeni monomerle çalışmalar yapılmaktadır. Halka açılma, likid kristalin, dallanma ve dentrik monomerler polimerizasyon büzülmesini en aza indirebilecek polimer örneklerinin öncüsüdür (3). Bununla beraber, bu tip özel monomerler kullanımı kararlılıklarının ve biouyumluluklarının hala istenilen düzeyde olmaması dolayısıyla düzenli olarak kullanılamamaktadır. Yüksek molekül ağırlıklı monomerler ve yüksek dolgu içeriği kullanan diğer ilgili çalışmalar minimum büzülme ile ilgili en başarılı yöntemlerdir ve ticari olarak hızla kabul görmektedirler. Bununla beraber bu yöntemlerde monomer-polimer dönüşüm oranı en fazla % 80 e ulaşabilir sistemin % 20 si reaksiyona girmemiş monomerden oluşur (4). Monomer dönüşümün düşük olması istenmeyen sonuçlara, renk ve boyutsal kararsızlık gibi zayıf mekanik özelliklere yol açar (5). Dahası dönüşmeden kalan monomer, sistemin tüm biouyumluluğunu etkiler ve

maddeden sızdırmaya sebep olabilir. (6,7)

Onarıcı dolgu maddeleri olarak polimerik kompozitlerle yapılan çalışmalarda en son yenilikler esas olarak polimerizasyon büzülmesinin azaltılması, biouyumluluğun geliştirilmesi, aşınma dayanımı ve yöntem özellikleri üzerinde odaklanmıştır ve bu yöndeki çalışmalar devam etmektedir (8,9).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Dişçilikte kullanılan onarıcı dolgu maddeleri olarak polimerik kompozitlerle yapılan çalışmalarda en son yenilikler esas olarak polimerizasyon büzülmesinin azaltılması, uyumluluğun geliştirilmesi, aşınma dayanımı ve kompozitin mekanik ve fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Yüksek dayanımlı polimer kompozit malzemeler, dimetakrilat monomerlerinin fotopolimerizasyonu ile üretildi.

Bu çalışmada monomer (2-Hidroksietilmetakrilat (HEMA), 2-hidroksipropilmetakrilamid ve benzeri monomerler)/çapraz bağ yapıcı monomer (diakrilat) oranları 1 :1 den başlayarak, monomerlerin birbirine oranı değiştirilerek serbest radikal başlatıcısı ile kütle polimerizasyonu tekniği kullanılarak monomer/çapraz bağlayıcı monomer karışımı jelleşme öncesine kadar polimerleştirildi. Monomer / çapraz bağ yapıcı monomer oranı değiştirilerek aynı reaksiyonlar çeşitli çapraz bağlayıcılar ile gerçekleştirildi. Monomer, çapraz bağ yapıcı monomer oranlarına bağlı olarak polimerizasyon süresi değiştirildi. Oluşan jeller dolgu ve UV absorplayicileri ilave edilerek UV ışınları ile sertleştirildi. Dolgu olarak farklı boyutlarda hidroksi apatit kullanıldı. Farklı boyutlardaki dolgunun matriks yapıya katılması iki farklı şekilde yapıldı. İlk olarak apatit ve türevleri reaksiyonun hemen başlangıcında monomer / çapraz bağlayıcı monomer içinde homojen dağıtılarak polimerizasyon yürütüldü. Diğer yöntemde ise apatit kısmı polimerizasyona uğratılan monomer / çapraz bağlayıcı monomer karışımlarına katıldı. Sertleştirilen numunelerde kullanılan hidroksi apatit dolgularının serleştirilen yapının mekanik özelliklerine etkisi incelendi. Sertleştirilen numuneler uygun solventlerde şişirilerek çapraz bağ oranı incelendi. Nihai yapıya ulaşmış akrilik kopolimerlerin fiziksel ve mekanik özellikleri incelenerek ideal yapı belirlendi. Elde edilen diş polimer kompozitlerdeki nihai yapılarının fiziksel

ve mekanik özellikleri incelendi. Bu inceleme sonucuna göre kompozitlerin ideal yapıya ulaştığı saptandı.

Tedavi amaçlı diş dolgularının hazırlanmasında diğer bir yöntemde ise çapraz bağlayıcı yapı uygun fonksiyonel gruplar içeren monomerlerle kondensasyona uğratılması idi. Oluşan ürün, monomer veya monomer karışımları ile kısmen polimerleştirilmeden stoklandı. Ürüne dolgu ve UV başlatıcıları ilave edilerek macun haline getirildi. Macuna, monomer / çapraz bağlayıcı ilave edilerek nihai yapıya ulaşmış akrilik kopolimerlerin fiziksel ve mekanik özellikleri incelenerek ideal yapı belirlendi. Elde edilen diş polimer kompozitlerdeki nihai yapılarının fiziksel ve mekanik özellikleri incelendi. Bu inceleme sonucuna göre kompozitlerin ideal yapıya ulaştığı saptandı.

3. KOMPOZİTLERİN KARAKTERİZASYONLARI

a. Jelleşme Süresinin Belirlenmesi

b. Çapraz Bağ Derecesi Tayini

c. Mekanik Özelliklerin Tayini

Kopma Mukavemeti Tayini

Aşınma Dayanımı Tayini

Darbe Dayanımı Tayini

d. Termal Özelliklerin Tayini

DSC ile Tg Tayini

e. Kimyasal Testler

Asidlere, Bazlara, Alkollere, Suya Dayanım Testleri
yapılarak ideal yapı belirlendi.

4. ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Çeşitli monomer ve çapraz bağlayıcılar kullanılarak oligomerler oluşturuldu. Jelleşme süresi belirlendi Elde edilen macunun uv ışığına maruz bırakılarak sertleştirildi. Elde edilen diş kompozit matriksin toluen, hegzan, siklohegzanol gibi çözücülerde bekletilmesi ile şişme dereceleri ve buna bağlı olarak çapraz bağ yoğunluğu belirlendi.

Polimer matrikslerin basma, kopma mukavemeti, darbe dayanımı için uygun örnekler hazırlanarak testleri yapıldı, değerleri saptandı. Elde edilen değerler ile polimer matrikslerin yeterli mekanik özelliklere sahip olduğu gözlemlendi. Çapraz bağlı polimer matriksler %5lik asit, baz, alkol ve su içerisinde 40°C de 14 gün bekletildi. Bu süre sonunda polimer matriks üzerine asit, baz, alkol ve suyun etkileri belirlendi. Elde edilen bulgular Journal of Applied Polymer Science adlı uluslararası dergiye yayınlanmak üzere gönderildi.

KAYNAKLAR

- 1.R.L. Oréfice, J.A.C. Discacciati, A.D. Neves, H.S. Mansur, Jansen, W.C, "In situ evaluation of the polymerization kinetics and corresponding evolution of the mechanical properties of dental composites", Polymer testing 22, (2003), 77
2. K.F. Leinfelder, New Developments in resin restorative systems", J. Am. Dental Ass, 128 (5) (1997), 573
3. N. Moszner, U. Salz, "New developments of polymer dental composites", Prog. Polymer Sci., 26, (2001), 535
- 4 I. Sideridou, V. Tserki, G. Papanastasiou, "Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cures dimethacrylate based dental resins", Biomaterials, 23, (2002), 1819
5. L.G. Lovell, H.Lu, J.E. Elliott, J.W. Stansbury, C.N. Bowman, "The effect of cure rate on the mechanical properties of dental composites", Dental Mat., 17, (2001), 504
6. A.U.J. Yap, H.K. Lee, R. Sabapathy, "Release of methacrylic acid from dental composites", Dental Mat., 16, (2000), 172
- 7.F. Jaffer, Y. Finner, J.P. Santerre, "Interactions between resin monomers and commercial composite resins with human saliva derived esterases, Biomaterials, 23, (2002), 1707
8. N. Tanoue, H. Matsumura, M. Atsuta, "Effectiveness of polymerization of prosthetic composites using three polymerization systems", J. Prost. Dent., 82, (3), (1996), 336
9. J. Weitao, J. Shuhua, "Polymer dental materials", USPTO Patent, (2002)

PROJE BÜTÇESİ.

B.A.P.K. DESTEĞİ	:	-
DİĞER KURULUŞLAR	:	25.000 YTL (DPT)
(DPT, TÜBİTAK, SANAYİİ)	:	

TOPLAM : 25.000 YTL

PROJE KAPSAMINDA ALINAN CİHAZ VE DEMİRBAŞLAR

[illegible]

Projeden dönem içinde yapılan yayınlar, bildiriler, tez vb... (Gerekirse ek sayfa kullanınız.)

YAZARLAR	YAYIN ADI	ACIKLAMA	TARİH	YER	TEZ		TÜR		TEBLİĞ		YAYIN			
					YL	D	Y.I	Y.D	PS	SZ	P	A	B	C
İlknur KÜÇÜK, Ayfer SARAÇ, Seyfullah KEYF, Hüseyin YILDIRIM	“Diş Restorasyon Malzemelerinde Polimer Matriksler”, 103-104	International Workshop on “Bioengineering; Problems and Perspectives”	20-23 October 2004	İstanbul- TÜRKİYE						X				
İlknur KÜÇÜK, Ayfer SARAÇ, Seyfullah KEYF, Hüseyin YILDIRIM	“Various Methacrylate Polymers For Use In Dental Composites” başlıklı çalışma uluslararası kongrede sunuldu. (PC 11)	“23rd Discussion Conference of P.M.M. Current and Future Trends in Polymeric Materials”	26-30 Haziran 2005	Prag – ÇEK CUMHURİYETİ					X					

YL: Yüksek Lisans Tezi

D: Doktora Tezi

Y.İ: Yurtiçi

Y.D: Yurtdışı

PS: Poster

SZ: Sözel