

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DIŞ DOLGUSU İÇİN POLİHEDRAL OLİGOMERİK SİLSESKUOKZAN
(POSS) ESASLI NANOKOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yusuf YEŞİLAY

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2017

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DIŞ DOLGUSU İÇİN POLİHEDRAL OLİGOMERİK SİLSESKUOKZAN
(POSS) ESASLI NANOKOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Yusuf YEŞİLAY
155101011**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN
İkinci Danışmanı: Doç. Dr. Binnur AYDOĞAN TEMEL**

HAZİRAN 2017

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **155101011** numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Yusuf YEŞİLAY** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**DİŞ DOLGUSU İÇİN POLİHEDRAL OLİGOMERİK SİLSESKUOKZAN (POSS) ESASLI NANOKOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. M. Atilla TAŞDELEN**
Yalova Üniversitesi



İkinci Danışman : **Doç. Dr. Binnur AYDOĞAN TEMEL**
Bezmialem Üniversitesi



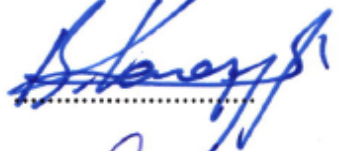
Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. M. Atilla TAŞDELEN**
Yalova Üniversitesi



Doç. Dr. Binnur AYDOĞAN TEMEL
Bezmialem Üniversitesi



Doç. Dr. Bünyamin KARAGÖZ
İstanbul Teknik Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Ozan TOPRAKÇI
Yalova Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Mithat ÇELEBİ
Yalova Üniversitesi



Teslim Tarihi : **23 Mayıs 2017**
Savunma Tarihi : **22 Haziran 2017**





Sevdiklerime,



ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı'nda gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle çalışmamın her kademesinde bana yardımcı olup yol gösteren, engin bilgileri ile bakış açımı değiştiren ve aydınlatan; yaptığım çalışmanın bu seviyelere çıkmasında büyük emeği olan danışman hocam sayın Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN'e ayrı bir parantez açarak, çalışma süresince desteklerini esirgemeyen sevgili ailem ile sevgili Ceren ÇÖĞENDER'e ve aynı laboratuvarı paylaştığım ekip arkadaşlarıma da ayrıca teşekkür ederim.

Eş danışmanım sayın Doç. Dr. Binnur AYDOĞAN TEMEL ve juri üyesi hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım ve araştırmalarım boyunca, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili babam Hulusi Yeşilay, annem Ayşe Yeşilay ve kardeşlerim Alper ve Melike Yeşilay' a ve son olarak değerli dostlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran 2017

Yusuf Yeşilay
(Polimer Mühendisliği)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	3
2. TEORİK BİLGİ	5
2.1 Fotokimya.....	5
2.2 Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu	9
2.2.1 Işığın absorpsiyonu	10
2.2.2 Fotobaşlama	11
2.2.3 I. Tip fotobaşlatıcı sistemi.....	13
2.2.4 II. Tip fotobaşlatıcı sistemi	14
2.2.4.1 Fotouyarıcılar	16
2.2.4.2 Hidrojen vericiler	18
2.3 Fotopolimerizasyonun Dental Uygulamaları	20
2.4 Polihedral Oligomerik Silseskuokzan (POSS).....	21
3. DENEYSEL KISIM.....	25
3.1 Malzemeler.....	25
3.2 Cihazlar	25
3.3 Dietanol Amin Fonksiyonlu POSS (POSS-DEA) Sentezi.....	26
3.4 II. Tip Fotopolimerizasyonla POSS Esaslı Nanokompozitlerin Hazırlanması	27
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
4.1 FT-IR ve ¹ H-NMR Sonuçları	29
4.2 Termal Özellikler	32
4.3 Mekanik Özellikler.....	33
4.4 Mikroskop Sonuçları	35
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	37
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ.....	43

KISALTMALAR

BisGDA	: Bisfenol-A glisidildiakrilat
BisGMA	: Bisfenol-A glisidilmetakrilat
CQ	: Kamforkinon
DEA	: Dietanolamin
DMA	: Dinamik mekanik analiz
DMF	: Dimetilformamid
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
¹H-NMR	: Hidrojen nükleer manyetik rezonans
NK	: Nanokompozit
POSS	: Polihedral oligomerik silseskuoksan
POSS-DEA	: Dietanolamin fonksiyonlu polihedral oligomerik silseskuoksan
R	: Alkil grubu
SAM	: Kendiliğinden birleştirilmiş mono-tabaka
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SiO₂	: Silika
SRP	: Serbest radikal polimerizasyonu
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
TEA	: Trietilamin
TEGDMA	: Trietilen glikol dimetakrilat
TGA	: Termogravimetrik analiz
UV	: Ultraviyole



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Sıklıkla kullanılan kromoforik gruplar.....	11
Çizelge 2.2 : Fotopolimerizasyonda yaygın olarak kullanılan monomerler.....	12
Çizelge 2.3 : Ticari olarak kullanılan I. tip fotobaşlatıcılar.....	14
Çizelge 2.4 : Ticari olarak kullanılan II. tip fotobaşlatıcılar.....	15
Çizelge 2.5 : II. tip hidrojen bağışlayıcılar ve yapıları	19





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Elektromanyetik spekturum.	5
Şekil 2.2 : Moleküler orbitallerin gösterimi	7
Şekil 2.3 : Elektronik Uyarılma Diyagramı (Jablonski Diyagramı)	8
Şekil 2.4 : Fotobaşlama mekanizması	9
Şekil 2.5 : Polimerizasyon mekanizması	10
Şekil 2.6 : Biradikaller ile polimerizasyonun başlatılması	11
Şekil 2.7 : Benzoinin I. tip fotobaşlatıcı mekanizması	13
Şekil 2.8 : II tip fotobaşlatıcılarla radikal üretimi	15
Şekil 2.9 : Benzofenonun II. tip fotobaşlatıcı mekanizması	17
Şekil 2.10 : Benzofenonun II. Tip fotobaşlatıcı mekanizması	17
Şekil 2.11 : Aminoalkillerin oksijenle zincirleme reaksiyonu	18
Şekil 2.12 : Bis-GMA ve TEGDMA'nın kimyasal yapısı	20
Şekil 2.13 : Kamforkinon'un kimyasal yapısı	21
Şekil 2.14 : Polihedral oligomerik silseskuokzan (POSS) molekülü	22
Şekil 2.15 : POSS moleküllerine bağlanabilen çeşitli fonksiyonel gruplar	22
Şekil 2.16 : POSS molekülünün anatomisi	23
Şekil 2.17 : Farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS moleküllerinin polimer matris ile etkileştirilmesi	23
Şekil 2.18 : POSS moleküllerinin çapraz bağlayıcı gibi davranması	24
Şekil 3.1 : Malzemeler	25
Şekil 3.2 : POSS-DEA sentezi	27
Şekil 3.3 : POSS-DEA içeren nanokompozit sentezi	27
Şekil 3.4 : (a) nanokompozit formülasyonu (b) formülasyonun aydınlatılması (c) ışık altında kürleşen nanokompozit	28
Şekil 4.1 : Glisidil POSS b) POSS-dietanol amin moleküllerinin ¹ H-NMR spektrumları	30
Şekil 4.2 : a) POSS-dietanol amin, b) NK% 10 nanokompozit c) sokslet ayırma işlemi sonrası NK-10'nun FT-IR spektrumları	31
Şekil 4.3 : NK-%0 (POSS içermeyen) ve NK-% 10 (% 10 POSS-dietanol amin içeren) örneklerinin TGA grafikleri	32
Şekil 4.4 : NK-%0 (POSS içermeyen) ve NK-% 2, NK-% 5 ve NK-% 10 numunelerinin depolama modülleri	33
Şekil 4.5 : NK-%0 (POSS içermeyen) ve NK-% 2, NK-% 5 ve NK-% 10 numunelerinin kayıp modülleri	34
Şekil 4.6 : NK-10 numenesinin SEM sonuçları	35



DİŞ DOLGUSU İÇİN POLİHEDRAL OLİGOMERİK SİLSESKUOKZAN (POSS) ESASLI NANOKOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Fotopolimerizasyon, fotoaktif moleküllerin aydınlatılmasıyla oluşan reaktif türlerin vasıtasıyla gerçekleşen çevreye duyarlı bir polimerizasyon tekniğidir. Termal polimerizasyona göre fotopolimerizasyon tekniğinin, oda sıcaklığında yüksek hızda tepkime gerçekleştirilebilme, daha az enerji tüketilmesi ve çözücüsüz formülasyonların hazırlanabilmesi gibi bir çok üstün özellikleri vardır. Tepkimeye girecek formülasyondaki monomer ve diğer kimyasalları düzenleyerek tepkime sonrasındaki sertlik, renk, çözünürlük, geçirgenlik, yapışkanlık, elektriksel iletkenlik gibi malzemenin performansına etki eden özellikler kolaylıkla ayarlanabilmektedir. Bu noktadan hareketle, fotopolimerizasyon tekniğinin kullanımı, istenilen özelliklere sahip malzemelerin hazırlanmasında son derece etkin bir yöntem olacağından tercih edilmiştir.

Nanokompozitler, sürekli bir polimer matris içerisine dağılmış en az bir boyutu 100 nanometreden küçük olan parçacıkları içeren heterofazlı kompozit yapılarıdır. Nanokompozit üretiminde kullanılan katkı maddeleri nanoyapılarına göre üç ana kategoriye ayrılmaktadır. Bunlar tek nanoboyutlu killer, iki nanoboyutlu karbon nanotüpler ve nanoteller, ve son olarak da üç nanoboyutlu silika, metal partiküller ve kuantum taneciklerdir. Özellikle 1.5 nm boyuta sahip küp şeklindeki polihedral oligomerik silseskuokzan (POSS) molekülleri çoğunlukla yüksek performanslı malzeme üretiminde tercih edilmektedir. Bu çalışmada dietanolamino fonksiyonlu POSS/kamforkinon fotobaşlatıcı sisteminin diş dolgusunda kullanımı irdelenmiştir. Görünür bölge ışığıyla uyarılmış kamforkinon molekülü POSS molekülü üzerindeki sekiz adet dimetilamino grubundan hidrojen kopartarak aktif radikaller üretilmesi sonucu radikal polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Böylelikle POSS molekülleri hem başlatıcı hem de çapraz bağlayıcı rolü oynamıştır. Sonuç olarak dietilamino fonksiyonlu POSS molekülü, hem II.tip fotopolimerizasyonda başlatıcı, hem çapraz bağlayıcı hem de takviye edici olmasıyla nanokompozit diş dolgusu başarıyla hazırlanmıştır. Elde edilen malzemelerin yapıları FT-IR spektroskopisi, termogravimetrik ve geçirimli elektron mikroskopu gibi değişik analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır.

Anahtar kelimeler: dental dolgular, fotopolimerizasyon, hibrit ağ yapıları, nanokompozitler, polihedral oligomerik silseskuoksan.



POLYHEDRAL OLIGOMERIC SILSESQUIOXANE (POSS) BASED NANOCOMPOSITES FOR DENTAL APPLICATION

SUMMARY

Photopolymerization is an environmentally sensitive polymerization technique which takes place by means of reactive species formed by the irradiation of photoactive molecules. The photopolymerization technique with respect to thermal polymerization has many superior properties such as reaction at room temperature, less energy consumption and preparation of solventless formulations. Properties affecting the performance of the material such as hardness, color, solubility, permeability, tackiness, electrical conductivity after reaction can be easily adjusted by regulating the monomer and other chemicals in the formulation to react. From this point, the use of the photopolymerization technique has been preferred because it is an extremely effective method for preparing materials having desired properties.

Nanocomposites are heterophasic composite structures comprising particles that are at least one dimension smaller than 100 nanometers dispersed in a continuous polymer matrix. The additives used in nanocomposite production are divided into three main categories according to their nanostructures. These are single nanostructured fillers, two nanosized carbon nanotubes and nanowires, and finally three nanosized silicas, metal particles and quantum particles. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) molecules, especially in the form of a cube with a size of 1.5 nm, are often preferred for high performance material production. In this study, the use of diethanolamino functional POSS/camphorquinone photoinitiator system in dental fillings has been examined. The radical polymerization of the active radicals was carried out by removing hydrogen from the eight dimethylamino groups on the camphorquinone molecule POSS molecule, which is induced by visible region light. Thus, POSS molecules play both a photoinitiator and a cross-linker role. As a result, the diethylamino-functional POSS molecule has been successfully prepared as a nanocomposite toothpaste both as initiator in II type photopolymerization, as a crosslinker and as a reinforcer. The structures of the obtained materials are clarified by different analysis methods such as FTIR spectroscopy, thermogravimetric and transmission electron microscopy.

Key words: dental fillings, photopolymerization, hybrid network structures, nanocomposites, polyhedral oligomeric silsesquioxane.



1. GİRİŞ

Gelişen polimer bilimi ve teknolojisi ile insan sağlığını daha ileri götürmek, mevcut hastalıklara çözüm bulmak amacıyla birçok çalışma yürütülmektedir. Bu amaçla geliştirilen çalışmalardan biri olan dental uygulamalarda, insan sağlığı için önemli bir sorun olan diş hastalıklarına önemli çözümler getirecek uygulamalar ortaya çıkarılmıştır. Diş dolguları bu uygulamaların başında gelmektedir. Diş dolgu maddesinin ilk uygulamaları metal bileşimli dolgu olan amalgam diş dolgularına dayanmaktadır.

Çok eski zamanlarda başlıca inorganik maddeler ve metallerin kullanıldığı diş dolguları, günümüzde inorganik ve organik maddelerin bir arada kullanıldığı özellikleri son derece gelişmiş kompozitler halini almıştır. [1]

Genel anlamda kompozit, farklı kimyasal yapıdaki iki ya da daha fazla sayıda malzemenin sınırlarını ve özelliklerini koruyarak oluşturduğu çok fazlı malzeme olarak tanımlanır. Dolayısıyla kompozit malzeme kendisini oluşturan bileşenlerden birinin tek başına sahip olmadığı özelliklere sahip olur.

Amalgama alternatif olarak üretilen ve uzun yıllardan beri estetik dolgu materyali olarak kullanılan kompozit reçineler, formülasyonlarındaki değişiklikler, geliştirilen fiziksel ve kimyasal özellikleri, diş sert dokularına adezyonları ve geniş renk skalasına sahip estetik görünümleri ile tartışılmaz üstünlüğe sahiptirler.

Genel olarak ideal bir dolgu maddesi; mekanik etkilere karşı dirençli, kavite duvarlarına adaptasyonu iyi, ısı iletkenliği az, canlı dokularla biyolojik olarak uyumlu, hazırlanması ve uygulanması kolay olmalıdır. Ağız içinde hacim ve şekil değişikliğine uğramayan, maliyeti ucuz ve raf ömrü uzun, mine-dentin bonding ajanlarıyla uyumlu, bitirme ve polisaj işlemleri iyi ve kalıcı olmalıdır. İlk defa 1962 yılında Rafeel Bowen tarafından geliştirilen kompozit reçineler, esas olarak organik bir matris içerisine belli oranlarda ilave edilen inorganik doldurucular ve doldurucuların organik matrise tutunmasını sağlayan bağlayıcı kısımdan oluşan katkı maddeleridir. Ancak doldurucu partiküllerin büyük ve konsantrasyonunun düşük olması polisaj özelliklerini olumsuz yönde etkilediğinden dolguların zaman içerisinde renkleştiği saptanmıştır. Dr. Ray L. Bowen'ın yeni bir tür kompozit materyal üretmesi kompozit reçinelerde en önemli adımdır. Bowen'in başlıca buluşları bisfenol A glisidil metakrilat (Bis-GMA), dimetakrilat reçine ve bağlayıcı ajan olarak, doldurucu partiküller ile reçine matris arasında kullanılan, organik silanlardır. Aynı zamanda 1970'lerde ışıkla polimerize olan reçineler geliştirilmiştir. Yapılan araştırmalar, ışıkla polimerize olan kompozit reçinelerin aşınma dirençlerinin ve renk stabiliteilerinin kendi kendine polimerize olana göre çok daha iyi olduğunu göstermiştir. [2,3]

Dental kompozit kullanımı, bununla birlikte birçok eksik yön içermektedir. Bunlar arasında, polimerizasyon büzülmesi, su emilimi, reçine dentin kenar uyumunun olmaması sonucunda mikrosızıntı ve ikincil çürüklerin meydana gelmesi, kompozitin polimerizasyon işlemine girmemiş monomer yapılarının diş eti dokusu etrafında sitotoksik etki yapması, diğer dolgu maddelerine nazaran yüksek genleşme katsayısına sahip olması ve dayanımın amalgam dolgusuna nazaran daha düşük olması sayılabilir. Reçine bazlı dental materyallerle ilgili çalışmalar bu problemler üzerine odaklanmış ve önemli gelişmeler kaydedilmiştir. [4]

Bu çalışmada dietanolamino fonksiyonlu Polihedral oligomerik silseskuoksan (POSS)/kamforkinon fotobaşlatıcı sisteminin diş dolgusunda kullanımı irdelenmiştir. Görünür bölge ışığıyla uyarılmış kamforkinon molekülü POSS molekülü üzerindeki sekiz adet dimetilamino grubundan hidrojen kopartarak aktif radikaller üretilmesi sonucu radikal polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Böylelikle POSS molekülleri hem başlatıcı hem de çapraz bağlayıcı rolü oynamıştır. Sonuç olarak dietilamino fonksiyonlu POSS molekülü, hem II.tip fotopolimerizasyonda başlatıcı, hem çapraz bağlayıcı hem de takviye edici olmasıyla nanokompozit diş dolgusu başarıyla hazırlanmıştır. Elde edilen malzemelerin yapıları FT-IR spektroskopi, termogravimetrik ve taramalı elektron mikroskobu gibi değişik analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır.

1.1 Tezin Amacı

Son yıllarda diş hekimliğinde kullanılan polimer dental kompozitler, monomer matrisi içerisinde inorganik dolguların homojen bir şekilde dağıtılması ile elde edilen dolgu malzemesidir. Kompozit malzemenin oluşturulma amacı, birbirinden farklı tür ve fazların herbirinin bir başına sahip olmadığı özelliklerin ortaya çıkarılması ve birbirlerinin zayıf yönlerinin geliştirilmesini sağlamaktır. Kullanılan takviye/dolgu malzemesi nanoboyutlu bir malzeme ise oluşturulan malzeme nanokompozit olarak adlandırılır. Bu çalışmada, polimer nanokompozit için nanodolgu olarak Dietanol amin fonksiyonlu Polihedral oligomerik silseskuoksan (POSS-DEA) seçildi, buna göre II. tip fotobaşlatıcı sistemiyle çalışan formülasyonlarda POSS-DEA'nın 3 farklı rolü göze çarpmaktadır. Bunlardan ilki, görünür bölgede UV ışık altında parçalanabilen ve toksit madde içermeyen kamforkinon (CQ) ile yardımcı fotobaşlatıcı olarak görev almasıdır. Diğer görevleri ise kimyasal yapısı itibarıyla, çapraz bağlayıcı ve takviyelendirici olması olarak ifade edilir. Özellikle 1.5 nm boyuta sahip küp şeklinde olan POSS molekülleri nanokompozit malzeme içerisinde kullanıldığı düşünülünce son üründe malzemeye kattığı üstün özellikleri, yapılan test yöntemleri ile ortaya çıkarmak amaçlanmaktadır.

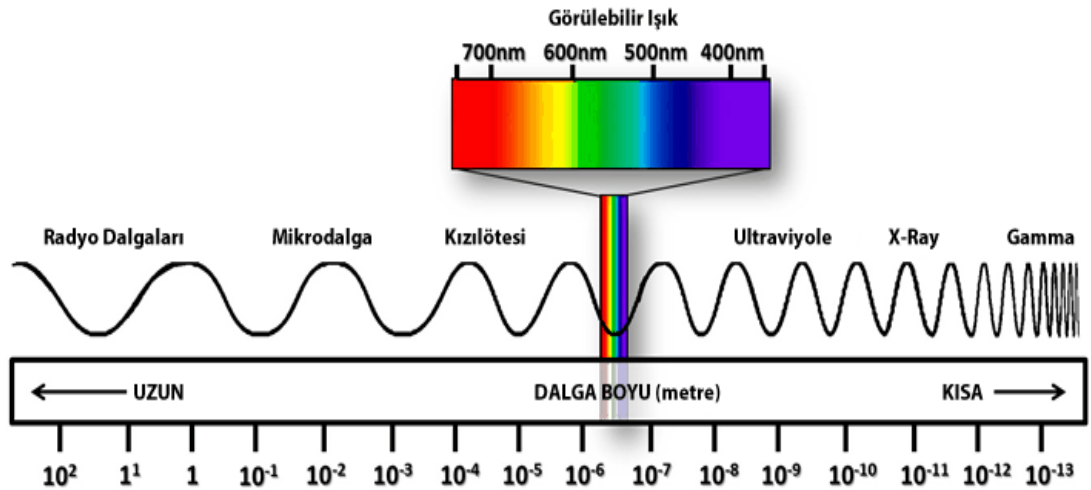


2. TEORİK BİLGİ

2.1 Fotokimya

Bir fotokimyasal reaksiyon uygun dalga boyundaki elektromanyetik radyasyonun bir molekül tarafından absorpsiyonunu içerir (Grotthuss-Draper Kuralı). Böylece molekülün elektronik olarak uyarılmış hali yaratılır ve bu molekül kararlı bir ürün oluşturmak üzere kimyasal bir dönüşüm yaşar ya da termal bir reaksiyon başlatma kapasitesine sahip geçiş reaktanı haline gelir. Alternatif olarak böyle bir hal, uyarılma enerjisini kimyasal bir değişime uğramadan boşaltır, yani fotofiziksel bir deaktivasyona uğrar. [5] Kısaca fotopolimerizasyon; aynı ortamda bulunan bir ışık kaynağına ait fotonların başlatıcıya ait moleküller tarafından absorplanması ile serbest radikalik ya da katyonik başlatıcı taneciklerin oluşturulması sayesinde başlar.

Bir dalga örüntüsünün tekrarlanan birimleri arasındaki mesafe (λ) dalga boyudur. Elektromanyetik spektrum ile yeryüzündeki tüm elektromanyetik ışınlar ile bu ışınların dalga boyları belirtilmiştir. Fotokimyada kullanılan ışığın dalga boyu, elektromanyetik spektrumun 200 nanometre ile 1500 nanometrelik uzak ultraviyole ve yakın kızılötesi bölümleriyle ilişkilidir.



Şekil 2.1 : Elektromanyetik spektrum.

Fotopolimerizasyonda kullanılan en önemli dalga boyları 200 nm ile 700 nm aralığındadır. Bu da ultraviyole ve görünür bölgede daha çok çalışıldığını göstermektedir. Çünkü bu radyasyon ile yapısında pi bağı bulunduran alkenler, karbonil grupları ve diğer kromoforları uyarmak daha uygundur.

Moleküller uyarılmadan önce temel halde bulunur, bu hal en düşük enerji seviyesindedir. Temel haldeki elektronların en düşük enerjili moleküler orbitallere yerleştirilmesi ile karakterize edilir.[18] Bilindiği üzere de her bir orbital en fazla iki elektron içerir ve birbirlerine göre ters yani spinli haldedirler ($\uparrow\downarrow$). Temel halde bulunan bir molekül bir fotonu absorpladığında, bir elektron yer değiştirerek kendi orbitallerinden daha yüksek enerji seviyelerindeki orbitallere geçer. Bu geçişler elektronik geçişler olarak adlandırılır ve elektronların üst enerji seviyelerine yerleşmesiyle moleküllerin uyarılmış hali oluşturulur.

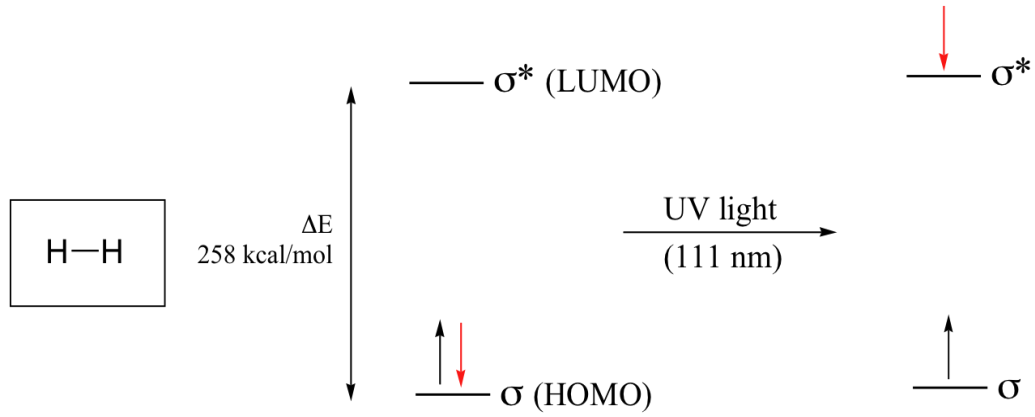
$n \rightarrow \pi^*$ geçişleri : 'n' bağ yapmamış elektronları temsil eder ve bu geçiş moleküller için en düşük enerji seviyesindeki geçiştir.

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri : Bu geçişin mümkün olması için π bağına ihtiyaç vardır. Bu geçiş yüksek enerjili moleküler orbital anti-bağ yapıcı (antibonding) orbital olan π^* orbitaline geçişi temsil eder.

$n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri : Bağ yapmamış elektron çiftleri içeren orbitallerde bulunan elektronlarda bu geçiş gözlemlenir. 150 – 250 nm aralığında gerçekleşir.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri : σ bağlarını parçalamak yüksek enerji gerektirir. Bu yüzden $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri için ihtiyaç duyulan enerjiden daha fazla enerjiye ihtiyaç vardır. 100-200 nm aralığında gerçekleşir.

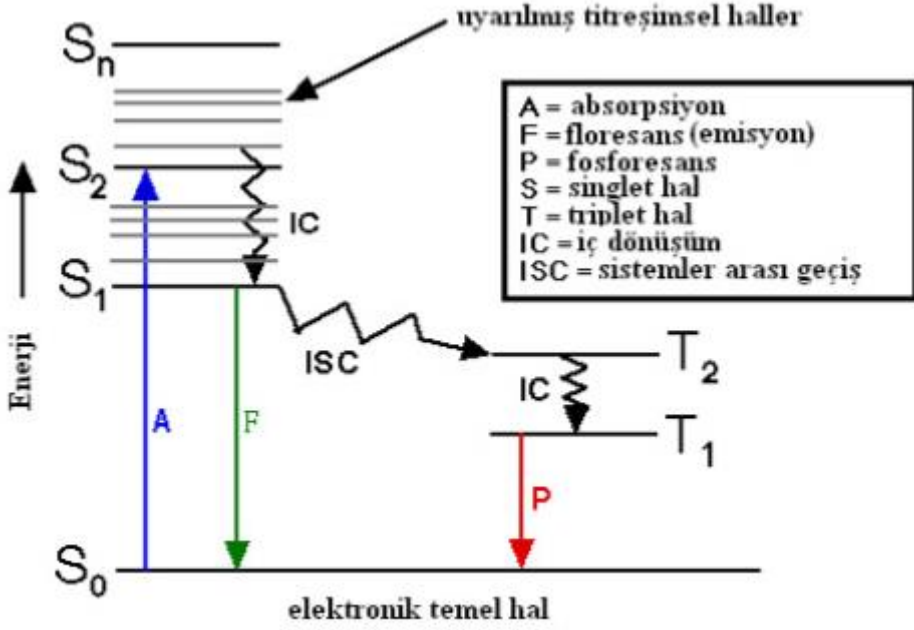
Bir molekül elektronik olarak uyarılmış halde, dolu en yüksek enerjili moleküler orbital (HOMO) ile boş en düşük enerjili moleküler orbital (LUMO) arasındaki enerji farkına (ΔE) eşit enerjiye sahip bir fotonu absorplamalıdır [5].



Şekil 2.2 : Moleküler orbitallerin gösterimi

Dolu orbitaller iki elektron içerir ve temel halde iken bu elektronlar spinli halde bulunurlar. Bu spinli elektronlar çiftleşmiş durumdadır(Şekil 2.2). Bir molekül için bütün elektron spinleri çiftleşmiş haline temel singlet hal diyebiliriz ve 'S₀' ile gösterilir. Uyarılan elektronlar ise temel singlet halden uyarılmış singlet hale geçer. Yarı dolu orbitallerdeki ve çekirdek içindeki elektronlar arasındaki manyetik etkileşimler nedeniyle oluşan spin dönüşümü sonucu uyarılmış triplet hal oluşur. Bu singlet ve triplet halleri daha iyi gözlemleyebilmek için Jablonski Diyagramı'ndan bahsetmek gerekir(Şekil 2.3). Bu diyagram, bir molekülün temel ve uyarılmış enerji seviyelerini, uyarılmış hallerin oluşumunu ve deaktif oldukları geçişleri gösterir. Foton absorpsiyonu ile S₀ halden uyarılmış S₁, S₂..S_n ve T₁ T₂ gibi elektronik geçişleri oluşturulmaktadır. [10]

S₀ + hν → S₁ ve S₀ + hν → T₁ absorpsiyon süreçleri ile uyarılmış hallerin oluşumunu, S₁ → S₀ + hν ve T₁ → S₀ + hν yayılım süreçleri ile de deaktive hallerin oluşumunu gözlemleyebiliriz. Bu süreçlerin bilgilerinden de hal enerji diyagramları çizilir. Triplet hal singlet halden daha düşük enerji seviyesine sahiptir. S₁ halden T₁ haline geçmek için T₁ halinin daha düşük enerji seviyesine sahip olması gerekir. S₀ halden S₁, S₂, S₃ hallerine geçmek ışık kuvvetine ve dalga boyuna bağlıdır. Yine S₃ halden de S₂ haline inilebilir ve direk S₁ hale de inilebilir. Ancak S_n halden S₀ temel haline direkt inilemez. Temel hale inmek için mutlaka S₁ haline inmek gerekir. Bu bir kuraldır ve bu kurala Kaşe Kuralı denir. S₁ → S₀ geçişine floresans ışınması denir. Gözle görülen bir ışınma değildir. Çok hızlı gerçekleşir. T₁ → S₀ geçişine ise fosforesans denir. Milisaniyelerden başlar dakika, saat hatta gün sürebilir. Uzun bir ışınma olabilir.



Şekil 2.3 : Elektronik Uyarılma Diyagramı (Jablonski Diyagramı)

Fotopolimerizasyon için ışığı absorplayabilen formülasyonlar gereklidir. Bu formülasyonların olmazsa olmazı fotobaşlatıcılardır. Fotobaşlatıcı moleküllerin ortamda var olmaması, başlatıcı radikallerin oluşmaması anlamına gelir ve sistem çalışmaz. Bu nedenle ışık enerjisini absorplayıp bu enerjiyi kimyasal enerjiye dönüştüren fotobaşlatıcı moleküllerine ihtiyaç vardır.

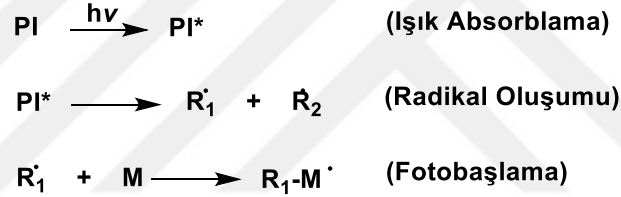
Formülasyonların diğer bileşenleri ise; monomerlerden, çapraz bağlayıcılardan ve çözücülerden oluşabilir. Uygun dalga boyunda bir ışık ile polimerizasyon gerçekleştirilir. Burada dikkat edilmesi gereken bir husus vardır. Formülasyondaki diğer bileşenler fotobaşlatıcı ile aynı dalga boyunda ışığı absorplamasıdır. Bu durumda fotobaşlatıcı radikalleri ile diğer bileşenler arasında absorplama rekabeti olur. Bu rekabet başlatıcı radikallerin etkinliğini azaltır. Bu yüzden kullanılan lambanın emisyon spektrumu ile fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun iyi çakışması istenir. [6]

Fotokimya gerçekleştirilen reaksiyonlar için iki temel polimerizasyon türü vardır. Bunlar; serbest radikal polimerizasyonu ve kationik polimerizasyondur. Serbest radikal polimerizasyonu zincir reaksiyon mekanizmasına sahip en yaygın yöntemdir.

2.2 Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu (SRP) radikal başlatıcı türlerin oluşturulduğu bir zincir reaksiyonudur. Serbest radikallerin üretilmesi ve zincir reaksiyonlarının başlaması başlatıcı tarafından sağlanır. Daha sonra, büyüyen polimer zinciri ortamda bulunan radikallerin aktifliğini yitirmesi ile sonlanır. Fotobaşlatılmış SRP üç ana reaksiyondan oluşur. Bunlar fotobaşlama, çoğalma(ilerleme ve zincir transferi) ve sonlanma reaksiyonlarıdır.

Fotobaşlama: Yapısında kromofor grup bulunduran fotobaşlatıcıya ait moleküller tarafından, Şekil 2.4'te gösterildiği gibi uygun dalga boyundaki ışık tarafından uyarılması ile ışık absorpsiyonu sağlanır. Homolitik parçalanma ya da bağ parçalanması gerçekleşir ve monomerler ile etkileşebilecek aktif uçlu radikaller oluşur. Radikaller ile monomelerin tepkimeye girmesi ile aktif radikalik merkezler oluşur.



Şekil 2.4 : Fotobaşlama mekanizması

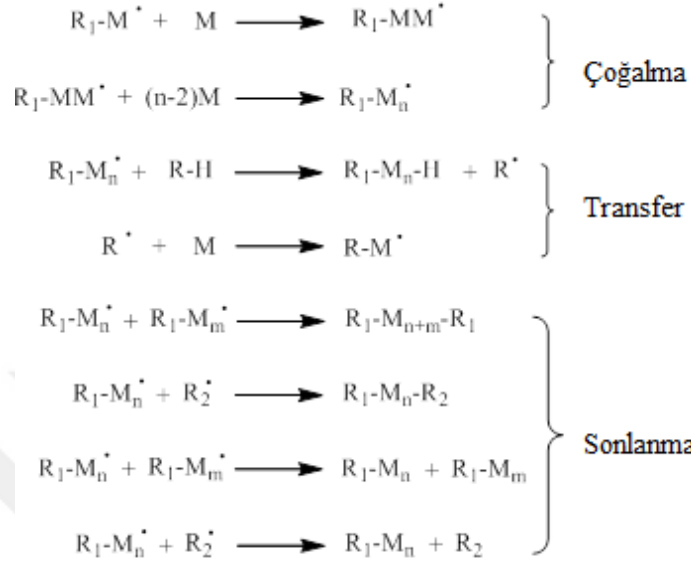
Çoğalma: Aktif radikalik merkezler etkin ve hızlı bir şekilde radikalik zincire katılır ve polimer ana iskeleti oluşturulur. Bu sürekli tekrarlanır böylelikle yeni zincir reaksiyonları birbirini takip eder.

Sonlanma: Büyüyen ve aktif olan polimer zinciri, polimerizasyon ortamındaki herhangi bir molekül ile etkileşerek aktifliklerini kaybederler ve ölü polimer zincirleri haline gelirler.

Sonlanma reaksiyonlarında radikaller yeni radikalleri oluşturmaksızın tüketilir. Oluşum hızları, reaksiyon hızını ve oluşan polimerin molekül ağırlığını düşürür. Sonlanma reaksiyonları iki farklı türde gerçekleşir:

- Birleşme ile sonlanma; bir polimer zinciri oluşturmak için iki radikal çiftin birleşmesi ile baş-baş düzeninde yapılar meydana gelir.

- Orantısız sonlanma; bir radikalik zincirinin sonunda bulunan radikalın, ortamda bulunan bir diğer radikalın karbon atomuna bağlı karbon atomundan bir hidrojen transfer etmesiyle ayrı ayrı iki radikalik merkezde de sonlanma meydana gelir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 : Polimerizasyon mekanizması

2.2.1 Işığın absorpsiyonu


Elektromanyetik radyasyon yani ışık, doğrusal olarak yayılan elektromanyetik bir dalgadır. Fotokimyanın birinci kanununa göre yalnızca absorplanan ışık, fotokimyasal bir değişime sebep olur. Fotokimyanın ikinci kanununa göre de ışık absorpsiyonu bir kuantum prosesidir. Genellikle bir foton yalnızca bir molekül tarafından absorbe edilir. [7]

Elektromanyetik radyasyonun en küçük birimi fotondur. Fotonların kütleleri yoktur ve boşlukta ışık hızında hareket ederler. Işık hızı 'c' ile gösterilir.[8] Bir foton tarafından taşınan enerjinin büyüklüğü Planck eşitliği ile ifade edilir. Buna göre; $E=hc/\lambda$ ile gösterilir ve h Planck sabiti, c ışık hızı, λ ise ışığın dalga boyudur.

Işığın absorpsiyonu da, $A= \epsilon Cl$ eşitliği ile açıklanmıştır. Lambert-Beer yasasına göre A absorbans, ϵ molar absorpsiyon katsayısı, C örnek konsantrasyonu, l ise ışık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı olarak ifade edilir. Yani geçirgenliğin olduğu bir sistemde absorplanan ışımının miktarı ışık yoğunluğuna ve ışık absorpsiyonunun gerçekleştiği ortamın uzunluğuna bağlıdır diyebiliriz. [9]

Molekül tarafından fotonda bulunan enerjinin absorbe edilebilmesi, molekülün uyarılabilmesi için enerji düzeylerine sahip kromofor gruplar içermesine bağlıdır. [10] Kromofor grupları, Çizelge 2.1’de de gösterilen ışığı absorplayabilen bir atom veya atomlar grubu olarak tanımlanabilir. Işımanın kısa olan dalga boylarında fotonların enerjisi fazla olur iken, ışığın dalga boyu arttıkça fotonların enerjileri düşmektedir [6]

Çizelge 2.1 : Sıklıkla kullanılan kromoforik gruplar

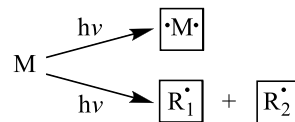
Kromofor	λ_{maks} (nm)	ϵ_{maks}
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	195	10,000
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	195	2,000
$-\text{N}=\text{N}-$	345	10
NO_2	270	18.6
$\text{S}=\text{O}$	210	1500
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	205	60
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	190	900
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \diagdown \end{array}$	280	15
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \diagdown \end{array}$	215	20,000
	185	60,000
	200	8,000
	255	200

2.2.2 Fotobaşlama

Fotobaşlama esas olarak sistemde bulunan kromofor grupların ışık altında parçalanıp radikallerin oluşturulması ile gerçekleştirilir. Bunu sağlayabilmenin iki yolu vardır.

a) Momonerler tarafından radikal oluşurması

Bazı monomerler ışık absorpsiyonu ile radikal türleri üretebilir. Önerilen iki olasılık ile fotobaşlama gerçekleştirilebilir. Şekil 2.6 tepkimesinde gösterildiği gibi, monomerin basit bir alfa-klivajın foto-indüklenmiş siklizasyonu ile oluşturulan bir radikal, polimerizasyonun başlatılmasından sorumlu olabilir.



Şekil 2.6 : Biradikaller ile polimerizasyonun başlatılması

Bu türler aydınlatılmamış (intakt) monomer molekülleri ile reaksiyona girebilir ve böylece büyüyen zincirlerin oluşumuna sebep olur. Çizelge 2.2’de bu türlere ait ticari monomerler verilmiştir.[11,12]

Çizelge 2.2 : Fotopolimerizasyonda yaygın olarak kullanılan monomerler

Allil metakrilat	Metil metakrilat
Baryum akrilat	1,6-heksandiyol diakrilat
Sinamil meakrilat	Pentaerythritol tetrametakrilat
Diallil ftalat	Stiren
Diallil isoftalat	Tetraetilen glikol dimetakrilat
Diallil teraftalat	Tetrafloroetilen
2-Etilhegzil akrilat	N-Vinilkarbazol
2-Hidroksietil metakrilat	Vinil sinamat
2-Hidroksipropil akrilat	Vinil 2-furoat
N,N’Metilenbisakrilamid	Vinil 2-furilakrilat

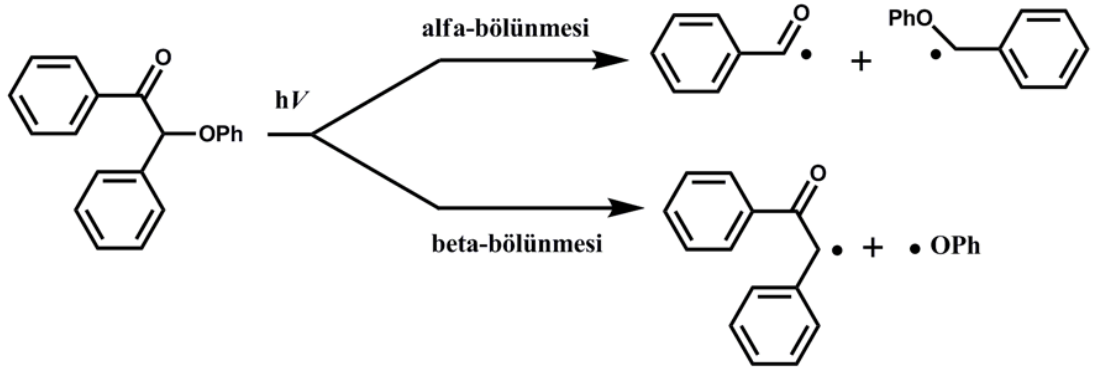
Öte yandan, vinil monomerin ışınlanması yoluyla radikal üretimi, radikal oluşumunun veriminin çok düşük olması ve genellikle yetersiz absorpsiyon özellikleri gibi teknik uygulamalar açısından önem taşımamaktadır. Örneğin, 313 nm’de aydınlatılan stiren, daha büyük miktarlarda stiren oligomerlere ek olarak az miktarda polistiren üretir.[46]

b) Fotobaşlatıcılar tarafından radikal oluşturulması

Yapısında kromofor grup bulunduran ve ışığı absorplayıp serbest radikallerin oluşmasını sağlayan bileşikler olan fotobaşlatıcılar, serbest radikalleri oluşturma türüne göre 1.Tip ve 2.Tip olarak sınıflandırılmışlardır. 1. Tip fotobaşlatıcılar, ışıktan aldıkları enerji ile uyarılırlar ve homolitik bağ bölünmesiyle parçalanıp serbest radikal oluştururlar. Homolitik bağ bölünmesinin gerçekleşmesi için fotobaşlatıcının uyarılma enerjisinin bağ kırılma enerjisinden daha fazla olması gerekmektedir. 2. Tip fotobaşlatıcılar ışık altında kendi kendilerine parçalanamazlar, bu yüzden yardımcı bir başlatıcıya ihtiyaç duyarlar. Yardımcı başlatıcı molekülleri ile arasında hidrojen transferi yaparak serbest radikal oluştururlar. [6,10]

2.2.3 I. Tip fotobaşlatıcı sistemi

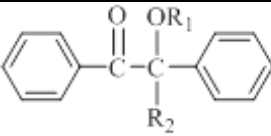
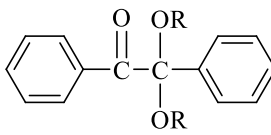
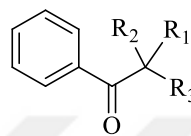
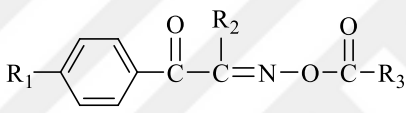
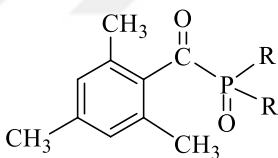
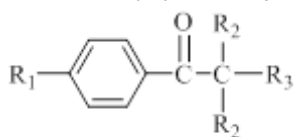
I. Tip fotobaşlatıcıların çoğu ışık altında direkt parçalanmaya ve radikalleri üretmeye uygun sübstitüentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. Burada karbonil grubu kromofor grubu görevi görür yani ışıktaki enerjiyi absorplar, fonksiyonel grubun yapısı ve moleküldeki parçalanma yeri hakkında bilgi verir. Örnek olarak, karbonil grubunun yanındaki komşu olan bir bağda, bölünme gerçekleşiyorsa α -bölünmesi olur. Yani alfa pozisyonundaki bir bağ parçalanıyor demektir. Beta pozisyonunda bulunan bir bağ parçalanıyor ise β -bölünmesi gerçekleşir (Şekil 2.7). Fotobaşlatıcı molekülleri için en önemli alfa bölünmesi karbonil grubu ile alkil aril ketonun C-C bağının bölünmesidir. Bu bölünmeye I. Tip Norrish Reaksiyonu denir. [13,14] Bu bölünmede gözlelediğimiz durum, homolitik bir bağ bölünmesi için alifatik karbonlara ihtiyaç vardır.



Şekil 2.7 : Benzoinin I. tip fotobaşlatıcı mekanizması

Genel olarak, alfa bölünme reaksiyonu ile oluşan radikal parçacıklardan bir tanesi reaktiftir. Bu tip başlatıcılar ışık altında uyarıldıktan sonra bölünme reaksiyonları çok hızlı gerçekleşir. Bu sebeple, I. tip fotobaşlatıcılar II. tip fotobaşlatıcılara göre daha kısa triplet ömre sahiptirler. Bunun sonucunda, I. tip fotobaşlatıcıların bölünme reaksiyonları oksijenin fotopolimerizasyon ortamında var olmasından etkilenmez. Bu, I. tip fotobaşlatıcılar için bir avantajdır [15].

Çizelge 2.3 : Ticari olarak kullanılan I. tip fotobaşlatıcılar

Fotobaşlatıcılar	Yapı	λ_{maks} (nm)
Benzoin eterler	 $R_1 = \text{H, Alkil}$ $R_2 = \text{H, Süstitüent Alkil}$	323
Benzil ketaller	 $R = \text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_7, \text{CH}_2$	365
Asetofenonlar	 $R_1 = \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$ $R_2 = \text{OCH}_3, \text{H}$ $R_3 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{OH}$	340
Benzil oksimler	 $R_1 = \text{H, SC}_6\text{H}_5$ $R_2 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_{13}$ $R_3 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{OC}_2\text{H}_5$	335
Asilfosfin oksit	 $R = \text{C}_6\text{H}_5 \text{ or } \text{OCH}_3$	380
Aminoalkil fenonlar	 $R_1 = \text{SCH}_3,$ $R_2 = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Ph} \quad \text{C}_2\text{H}_5$ $R_3 = \text{N}(\text{CH}_3)_3,$	320

2.2.4 II. Tip fotobaşlatıcı sistemi

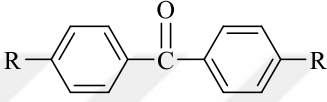
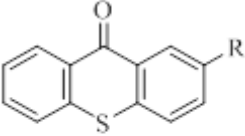
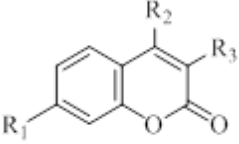
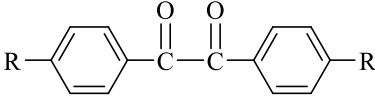
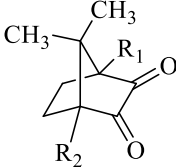
II. Tip fotobaşlatıcılar I.tip fotobaşlatıcılar gibi ışık altında uyarıldıktan sonra kendi kendilerine parçalanmazlar, yani bağ bölünmesi yapamazlar. Bunun nedeni uyarılma enerjilerinin, bağ kırılma enerjisinden düşük olmasıdır. Ayrıca II. Tip fotobaşlatıcılarda alifatik karbon bulunmamaktadır. Yani, zayıf C-C bağı bulunmayışı homolitik bağ bölünmesinin gerçekleşmeyeceği anlamına gelir.

Başlatıcı radikallerin oluşturulması için yardımcı başlatıcılara ihtiyaç vardır. Buna göre, uyarılmış fotobaşlatıcı molekülleri yardımcı başlatıcı molekülleri ile reaksiyona girerler ve başlatıcı radikalleri oluştururlar. Bu reaksiyona II. Tip Norrish Reaksiyonu denir.[10,14]



Şekil 2.8 : II tip fotobaşlatıcılarla radikal üretimi

Çizelge 2.4 : Ticari olarak kullanılan II. tip fotobaşlatıcılar

Fotobaşlatıcılar	Yapı	λ_{maks} (nm)
Benzofenonlar	 <p>R = H, OH, N(C₂H₅)₂, C₆H₅</p>	335
Tiyokzantonlar	 <p>R = H, Cl, isopropil</p>	390
Kumarinler	 <p>R₁ = N(C₂H₅)₂, N(CH₃)₂ R₂ = CH₃, siklopentan R₃ = benzotiazol H</p>	370
Benziller	 <p>R = H, CH₃</p>	340
Kamforkinonlar	 <p>R₁ = CH₃, H R₂ = H, CH₃</p>	470

Bu sistemde, fotonlar yakın UV ve görünür bölge dalga boylarında absorplanırlar. Serbest radikalik aktif merkezler, hidrojen transferi yada fotobaşlatılmış elektron transferi ile oluşturulur.[16]

Hidrojen Trasferi: Bir hidrojen transferi mekanizması yoluyla ilerleyen foto başlatıcılara, benzofenon ve bir hidrojen verici kombinasyonu örneklenmektedir. R-H hidrojen verici bir amin olduğunda, benzofenonun bir elektron transferinin, ardından başlatıcı bir tür ve semipinakol radikali üretmek için bir hidrojen vermesi gerçekleşir. Semipinakol radikali, polimerizasyonu etkin bir şekilde başlatmaz ve tipik olarak diğer radikaller ile polimerizasyon hızında bir azalmaya neden olan bir sonlanma türü olarak reaksiyona girer.

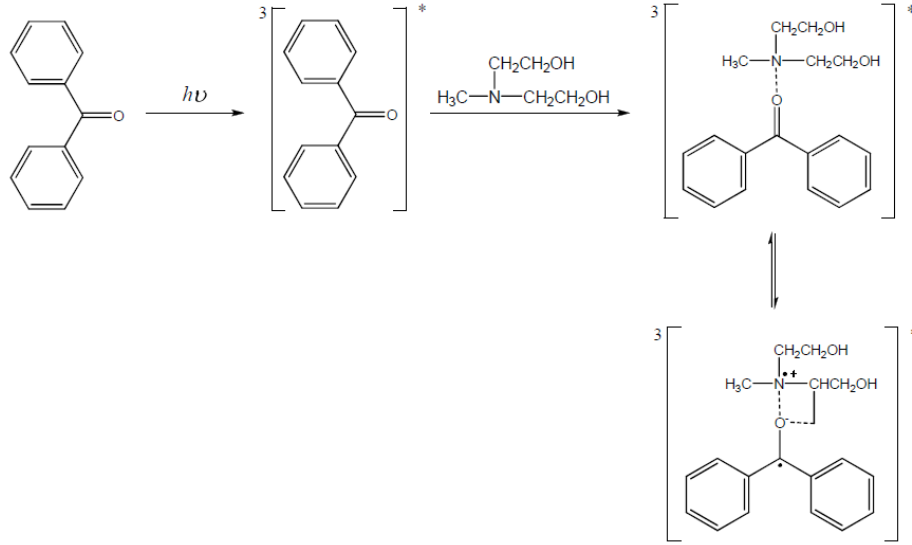
II. Tip fotobaşlatıcılar I. Tip fotobaşlatıcılara göre daha yavaş reaksiyon verirler. Bunun nedeni başlatıcı moleküllerin ışık altında kendi kendine parçalanamamasıdır. Yaygın olarak kullanılan II. Tip fotobaşlatıcılar çizelge 2.4'te verilmiştir.

Bu başlatıcı sisteminde yaygın olarak kullanılan yardımcı başlatıcılar tersiyer amin bileşikleridir. Bunun yanı sıra, alkol, eter ve tiyoller de kullanılmaktadır.[17]

2.2.4.1 Fotouyarıcılar

Benzofenonlar

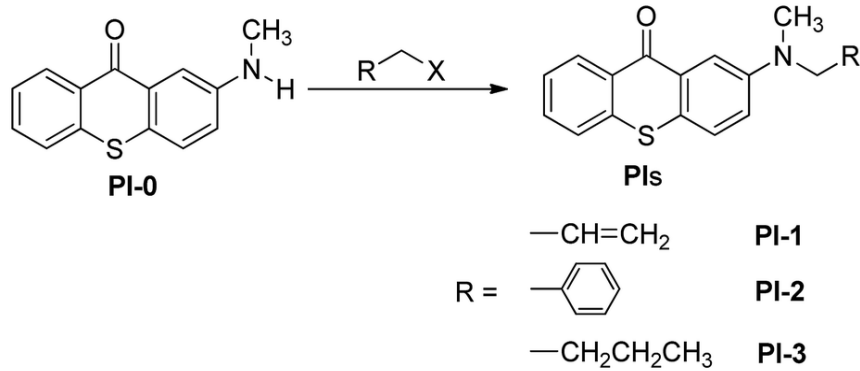
Benzofenonlar II. Tip başlatıcı sistemi için çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır.[29] Benzofenon aromatik bir ketondur ve ketil radikalleri tek başına başlatıcı özelliğine sahip değildir. Bunun nedeni, molekülde bulunan proton ve elektronların delokalize olmasıdır. Delokalize olabilen iyonlar, tek bir atomla yetinmeyip birçok atom tarafından paylaşılır, bu da molekülün kararlı bir yapıya sahip olduğunu gösterir. [15] Başlatıcı sisteminin çalışması için kullanılan en bilindik sistem, tersiyer amin ile benzofenon kombinasyonudur. Çoğunlukla benzer bir alifatik amin kullanılır.



Şekil 2.9 : Benzofenonun II. tip fotobaşlatıcı mekanizması

Tiyokzantonlar

Tek başına ışık altında başlatma mekanizması yönünden etkili olmayan tiyokzantonlar, tersiyer aminler varlığında etkili olan bir fotobaşlatıcıdır. Renksizdirler ve son üründe sarılaşmaya neden olmazlar.[29] Tersiyer aminli fotobaşlatıcı sistemleri benzofenon-amin fotobaşlatıcı sistemleriyle benzer reaksiyonu verir. Diğer II. Tip fotobaşlatıcılarda gözlemlendiği gibi, düşük triplet enerjili monomerlerin söndürücü etkisi göz önünde bulundurulmalıdır.[12]



Şekil 2.10 : Benzofenonun II. Tip fotobaşlatıcı mekanizması

Kumarinler

Tersiyer aminler ile birlikte kullanıldıkları fotobaşlatıcı sistemleri yüksek verime sahiptir.[30] Yardımcı başlatıcı olarak alkil amin ve aril amin kullanımı yaygındır. Uygun substituent kullanımı ile spektrumda görünür bölgede çeşitli dalga boylarına kadar gidilebilir. Yine bağlanan gruplara göre kumarin elektron verici veya elektron

alıcı olarak davranır. 5 ve 7 pozisyonlarında alkoksi sübstitüenti içeren 3-Ketokumarinler, yakın UV bölgesinde çok iyi absorpsiyon gösterirler ve mükemmel elektron alıcılarıdır. Yardımcı başlatıcılar olarak alkilaminler, en uygun yardımcı başlatıcılarıdır.

Benzil ve Kuinonlar

9,10-fenantren kuinon ve kamforkinon hidrojen vericilerle kombinasyonu ile birlikte benzil ve kuinonlar, hem UV hem de görünür bölgede foto-başlatıcı olarak kullanılabilir.[31,32] Metil metakrilatın benzil kullanılarak fotopolimerizasyonu Hutchiso ve arkadaşları tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir.[31] Sistemde tetrahidrofuran gibi hidrojen bağışlayan bir çözücü kullanıldığında, polimerizasyon hızında üç kat artış gözlemlenmiştir.

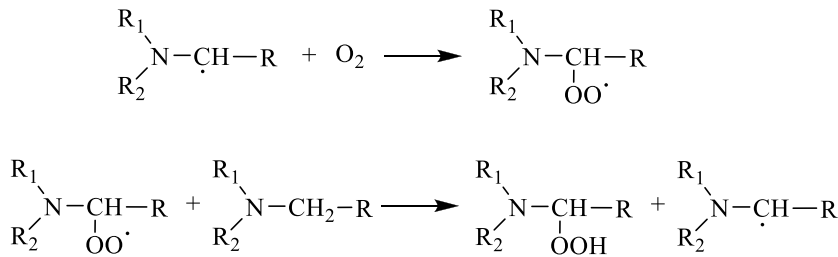
Dimetilanilin ve trietilamin gibi aminler, serbest radikal polimerizasyonu için birlikte başlatıcı moleküller olarak da kullanılırlar.[33] Bu durumlarda başlatıcı radikaller, muhtemelen eksipleks oluşumuyla üretilir ve ardından proton transferi oluşur. Kamforkinonun düşük toksisite düzeyi ve görünür ışık ile iyileştirilmesi, bu tür sistemleri özellikle dış uygulamaları için kullanışlı kılmaktadır.[34,35]

2.2.4.2 Hidrojen vericiler

Amin, eter tiyol ve alkol gibi göç edebilen α -hidrojenlere sahip yardımcı başlatıcılar çizelge 2.5'te sınıflandırılmıştır.

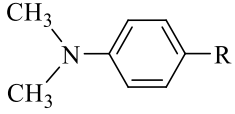
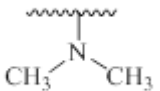
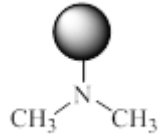
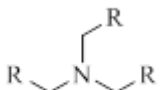
Aminler

Tersiyer aminler, II. tip sistemlerde α -amino alkil radikallerinin oluşum kolaylığı, monomerlerin çift bağlarına karşı yüksek reaktiviteleri ve tersiyer aminlerin oksijen inhibisyonunu azaltma kabiliyeti nedeniyle yardımcı başlatıcılar olarak yaygın olarak kullanılmaktadır.[36,37] Yardımcı başlatıcı etkinliği ve oksijen tutma kapasitesi tersiyer aminlerin yapılarıyla doğrudan ilişkilidir. [38] Hava ortamında polimerizasyonun etkili bir şekilde hızlandırılması için, aminler, α -aminoalkil radikalleri oksijenle reaksiyonunu içeren zincirleme reaksiyonu sürdürebilmelidir.



Şekil 2.11 : Aminoalkillerin oksijenle zincirleme reaksiyonu

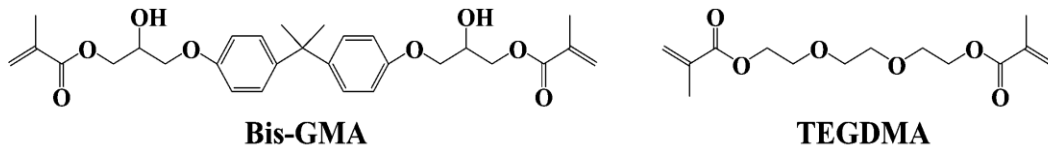
Çizelge 2.5 : II. tip hidrojen bağışlayıcılar ve yapıları

Hidrojen Bağışlayıcılar	Yapı
Alifatik aminler	$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2 - N - R_3 \end{array}$ <p>$R_1 = C_2H_5, CH_3, CH(CH_3)_2$ $R_2 = C_2H_5, C_2H_4OH, CH(CH_3)_2$ $R_3 = C_2H_5, C_2H_4OH, CH(CH_3)_2$</p>
Aromatik aminler	 <p>$R = H, COOH, COOCH_2CH_3, COOC_8H_{17}$</p>
Polimerik aminler	
Dendirimerik aminler	
Akrillenmiş aminler	
Alkoller	$R-OH$
Eterler	$R-O-R$
Tiyoller	$R-SH$

Ancak, aminlerin bazı dezavantajları vardır: UV ile kürlenene son üründe sararmaya neden olur; son ürünün hidrofilitasını artırır; ve alt tabakanın aşınmasına neden olabilirler. Aromatik aminler genellikle foto-kürlenebilen dental dolgularda kamforkinon ile yardımcı başlatıcı olarak kullanılır.[39]

2.3 Fotopolimerizasyonun Dental Uygulamaları

Dental dolgularda fotopolimerizasyon reaksiyonu sırasında ideal olarak, tüm monomerlerin polimerize olması istenir. Polimerik dolguların fiziksel ve mekanik özellikleri, polimerizasyon yöntemlerinden ve farklı ışık kaynaklarından etkilenmektedir.[40] Dental dolgu formülasyonlarında en çok kullanılan monomer Bisfenol-A glisidil metakrilat (Bis-GMA), viskozite seyreltici/çapraz bağlayıcı olarak Trietilen glolikol dimetakrilat (TEGDMA) kullanılmaktadır.[42]

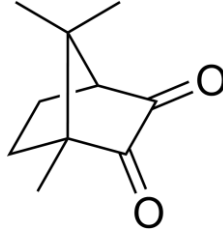


Şekil 2.12 : Bis-GMA ve TEGDMA'nın kimyasal yapısı

Bis-GMA dokulara olan düşük difüzyonu ve hacimsel büzülmesinin az olması gibi avantajlara sahiptir.[43] Yüksek molekül ağırlığına sahip ve oldukça viskoz bir malzemedir. Bis-GMA günümüzde kullanılmakta olan tüm kompozitlerin reçine matrislerini oluşturmaktadır. Yüksek molekül ağırlığına sahip olması da reçinenin kırılma olmamasına uzun ömürlü olmasını sağlar. Düşük miktarlarda dolgu ilavesi halinde bile klinik kullanım için fazlasıyla sert bir kompozit elde edilmektedir. Bu sorunu gidermek için, viskozite kontrol edici olarak bilinen TEGDMA gibi düşük viskoziteli monomerler sisteme ilave edilir. [3] Yüksek miktarda TEGDMA kullanımı durumunda matriste, polimerizasyon büzülmesi ve su emiliminde artış gözlemlenir. [44]

Polimerizasyon büzülmesini ortadan kaldırmak için polihedral oligomerik silsesküoksan (POSS) gibi yeni organik/inorganik dolgulu reçineler; son zamanlarda üzerinde sıklıkla çalışılan konuların başında gelmektedir. POSS hibrit bir monomerdir ve dental kompozitlerin termal, mekanik özelliklerini arttırmak için iddialı bir monomerdir.[45]

Bahsedilen bu formülasyonların polimerleşmesi ve uygulamalarda olumlu sonuçlar almak için, fotopolimerizasyon reaksiyonuna ihtiyaç vardır. Buna göre formülasyonda olmazsa olmaz bir fotobaşlatıcı ki bu da dental uygulamalarda sıklıkla kullanılan kamforkinondur (CQ).



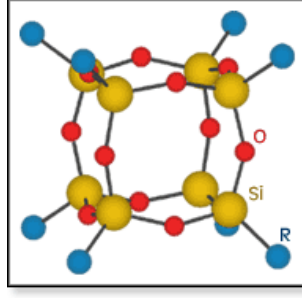
Şekil 2.13 : Kamforkinon'un kimyasal yapısı

Dental uygulamalarda sadece görünür ışık alanı olarak adlandırdığımız enerji bandı kullanılmaktadır. İnsan gözü bu dar enerji bandında farklı dalga boylarına sahip elektromanyetik enerjiyi fark edebilmektedir. Bu bant yaklaşık 700 nm dalga boyunda başlar ve yaklaşık 400 nm doğru dalga boyuna azalarak devam eder. Dental materyallerde çoğunlukla fotobaşlatıcı olarak kamforokinon kullanılır. Bu bileşik oda sıcaklığında sarı ve katı bir maddedir ve görünür ışık spektrumunun 450 nm–500 nm arasında dalga boyunda mavi ışığa duyarlıdır. CQ uygun dalga boyu ve şiddetindeki elektromanyetik enerjiye maruz kaldığında fonksiyonel gruplar fotonları absorbe eder ve molekül aktive olarak ortamda bulunan aminlerle bir araya gelir ve elektron transferi oluşturur. Işık enerjisi ne kadar yüksek olursa o kadar çok foton olacaktır. Foton sayısının artması aminle reaksiyona giren CQ oranını dolayısı ile serbest radikal oluşumunu arttıracaktır. Bu nedenle polimerizasyon derecesini artırmak amacı ile yüksek ışık şiddetinde kaynaklar kullanılmaktadır.[41]

Yapılarında, 400-500 nanometre (nm) dalga boyu civarındaki ışıkla aktive olarak polimerizasyon reaksiyonunu başlatan “kamforkinon” ve hızlandıran “alifatik aminler” bulunur. Polimerizasyonun başlatılması ışığa bağlıdır. Daha düzgün ve aşınmaya dirençli bir yüzey elde edilir, renk seçenekleri çoktur.[40]

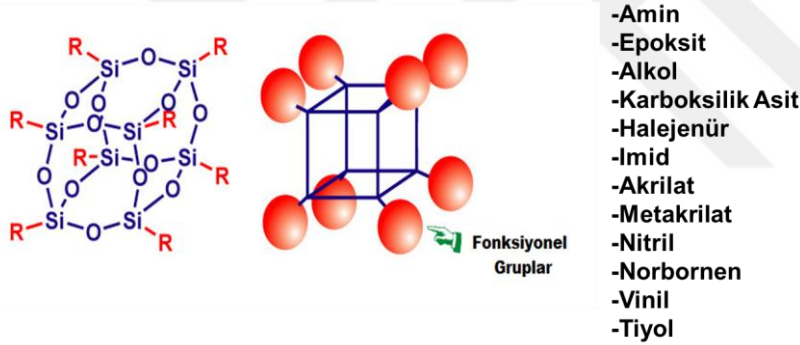
2.4 Polihedral Oligomerik Silseskuoksan (POSS)

Polihedral oligomerik silseskuoksan yapısal olarak kafes, kısmi kafes ve ladder (basamaklı) şeklinde olup, molekülleri hem monomerik hem de polimerik yapıların takviyelendirilmesinde kullanılan hibrit yapılu bileşiklerdir. POSS molekülleri üç boyutlu, nanometre seviyesinde ve kubik şekillidir. (Şekil 2.14). Kapalı formülü $(RSiO_{1,5})_n$ 'dir; oksijen ve silikondan oluşan polihedral iskeletler vardır. Her silikon için $\frac{1}{2}$ oksijen vardır ve n 4'ten büyüktür genellikle de 8'dir. [20]



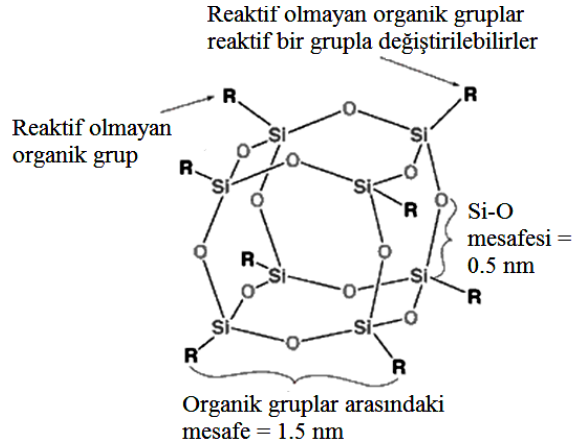
Şekil 2.14 : Polihedral oligomerik silseskuokzan (POSS) molekülü

Yapıda bulunan silisyum/oksijen kafes yani anorganik kısımdır, silisyum atomuna bağlı olan gruplar da (R) alkil gruplarıdır. R grubu birbirinden farklı fonksiyonel grupları temsil eder. Bu gruplar, alkoller, olefinler, alkoller, esterler, anhidritler, asitler, aminler, imidler, epoksiler, tioller, sülfonatlar, floroalkiller, silanoller, siloksitler olabilir. Bu yüzden çok sayıda POSS türü bulunmaktadır. R grupları ile POSS moleküllerinin farklı polimer matrislerindeki çözünürlüğü ve reaktivitesi gibi kimyasal ve fizikokimyasal özellikleri ayarlanabilmektedir. [19]



Şekil 2.15 : POSS moleküllerine bağlanabilen çeşitli fonksiyonel gruplar

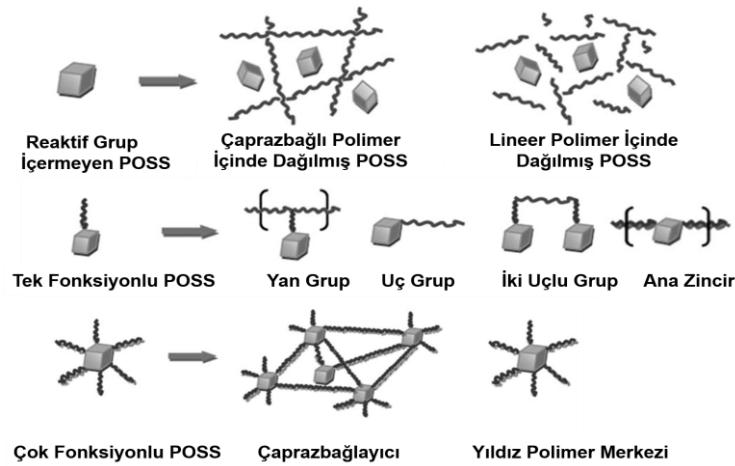
POSS yapıların 2 önemli özelliği vardır. Birincisi, kimyasal bileşiminin hibrit olması ve $(\text{RSiO}_{1.5})$ ile silika (SiO_2) ve silikon (R_2SiO) arasında özellik göstermesidir. İkincisi, POSS moleküllerinin yaklaşık 1,5 nm çapında olmasıdır. Bu büyüklükteki POSS molekülü, moleküler boyutta polimerik yapıya ait zincirlerin arasına rahat bir şekilde girebilmekte ve polimer matrisi buna bağlı olarak güçlendirmektedir. POSS molekülleriyle güçlendirilmiş nanokompozitler malzeme özellikleri bakımından polimer ve seramik bölgenin arasındadır.[19,21]



Şekil 2.16 : POSS molekülünün anatomisi

POSS bileşiğinin silika kısmı yani inorganik kısım inert ve sert olmasına rağmen, etrafındaki organik gruplar matrisle uyumluluk sağlar ve işlenebilirliği kolaylaştırır. POSS dolgu malzemesini, inorganik dolgu maddeleri olarak düşündüğümüz zaman diğer dolgu maddeleri gibi inert ve kırılındır, öte yandan, dolgu maddelerinden farklı olarak polimerlerde çözünabilir. POSS molekülleri, polimerde çözünerek diğer katkı maddelerine göre mekanik ve ısıl özelliklerin iyileştirilmesi gibi önemli ve üstün performans avantajları sağlar. [23,24]

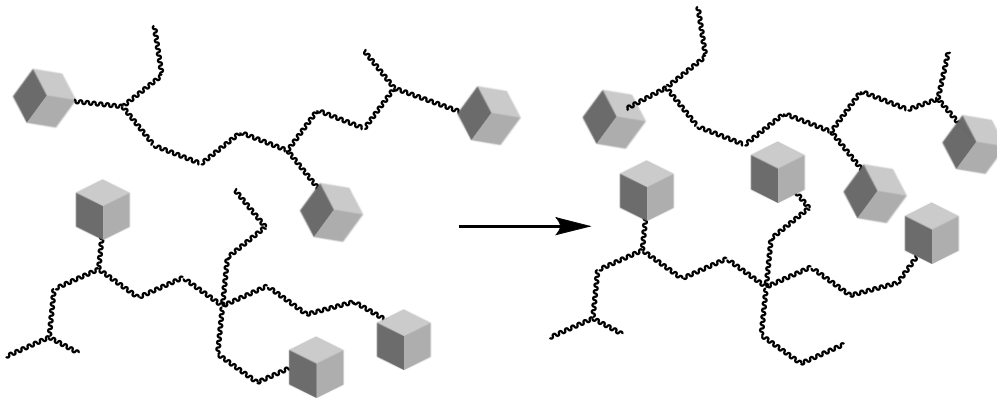
POSS bileşikleri polimer matrislerle yapısındaki radikal gruplarına göre etkileştiklerinde, fiziksel veya kimyasal bağlar sayesinde zincirlere bağlanarak zincir hareketliliğini azaltır, polimerin mekanik, termal ve boyutsal kararlılık özelliklerini modifiye edebilirler.[22]



Şekil 2.17 : Farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS moleküllerinin polimer matris ile etkileştirilmesi

Monomer fonksiyonlu POSS molekülleri fonksiyonel grubun yardımıyla polimer eldesinde kullanılabilir. Polimerizasyon tepkimesini başlatma mekanizmasında kendisine bağlı olan fonksiyonel grubun etkisiyle yardımcı başlatıcı görevini de üstlenmiş olur.

POSS takviyeli nanokompozitler üstün mekanik ve ısıl özellikler sergilemelerinden dolayı son zamanlarda oldukça dikkat çekmiş ve bilimsel çalışmalara konu olmuştur. [25] POSS molekülleri fonksiyonel grubun türü ve reaktivitesini gözetmeksizin polimer matris içerisine fiziksel karıştırılabilmektedir. İki POSS bileşiğinin kendi aralarındaki POSS-POSS etkileşimi polimer matris içinde topaklaşmaya sebep olur. Bazı durumlarda da POSS molekülleri polimer zincirleri üzerinde olmalarına rağmen topaklaşabilirler. Bunun sonucunda mikro faz ayrışmaları gözlenir. POSS ve polimer arasındaki etkileşimler, POSS kafes üzerindeki fonksiyonel grupların entalpik etkileşimlerinden, ve diğer monomer kalıntılarında etkilenir ve camsı geçiş sıcaklığını artırır.[25] Bu etkileşim zayıf ise POSS molekülleri yapıda topaklaşır, buna rağmen camsı geçiş sıcaklığı artar. Şekil 2.18 de verildiği gibi, POSS topakları kovalent karakterde olmayan çapraz bağlayıcılar gibi davranır. En iyi sonuç çoklu işlevsel gruplara sahip POSS molekülleriyle elde edilen nanokompozitlerde gözlenir. Her POSS grubu birçok fonksiyonel grup içerdiğinden, POSS molekülleri matris içerisinde çapraz bağ noktaları gibi davranırlar.

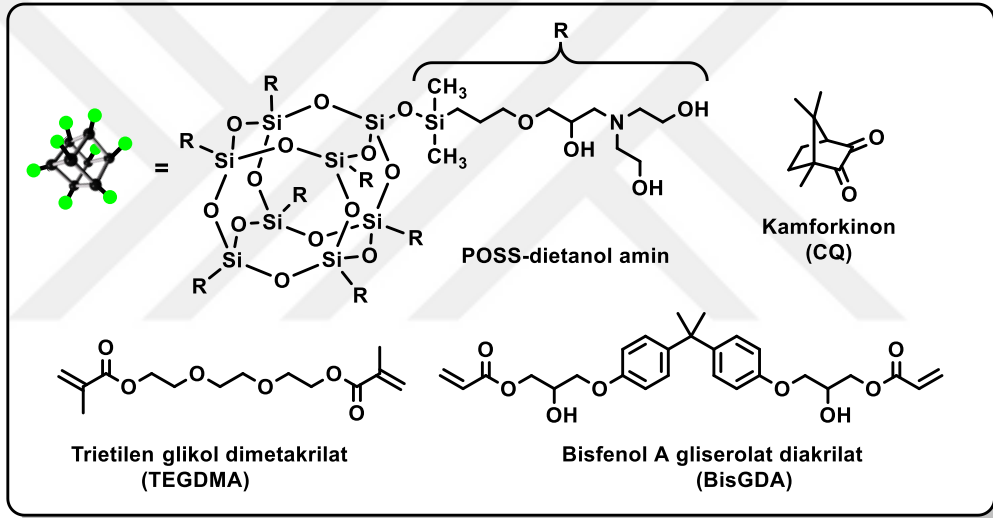


Şekil 2.18 : POSS moleküllerinin çapraz bağlayıcı gibi davranması

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Malzemeler

Bisfenol - A dimetakrilat (BisGDA) (>98% Sigma-Aldrich), Trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA) (80-120 ppm MEHQ inhibitör içermekte, 95%), oktakis-glisidil-POSS (EP0409, Hibrid Plastik), kamforkinon (97% Sigma-Aldrich), trietilamin ($\geq 99\%$ Sigma-Aldrich) ve ticari solventler (metanol ve N,N-dimetilformamid) Merck' ten satın alındı ve kullanıldı.



Şekil 3.1 : Malzemeler

3.2 Cihazlar

Manyetik Karıştırıcı

Kimyasal tepkimelerin gerçekleştirilmesinde kullanıldı.

Fotoreaktör

Kimyasal tepkimelerde 350 nm ışık yayan 16 adet Philips 8W/06 lambası ve soğutma fana sahip fotoreaktör kullanıldı.

Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (¹H-NMR)

Sentezlenen bileşiklerin yapı tayin çalışmalarında ¹H NMR ölçümleri CDCl₃ ve Si(CH₃)₄ standardı varlığında, Bruker AC250 (250.133 MHz) cihazı kullanılarak yapılmıştır.

FT-IR Spektrometresi

FT-IR spektrumu, ATR spektrometresine (ZnSe, Pike Miracle Aparatı) ve kadmiyum tellürid (MCT) dedektörüne sahip Perkin Elmer Spectrum One cihazı kullanılarak alınmıştır. Çözünürlük 4 cm⁻¹'dir ve 0.2 cm/s hızında 16 kez taramalı sistem kullanılmıştır.

Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analizler (TGA) Perkin-Elmer Diamond TA/TGA cihazı ile 10 °C/dakikalık ısıtma hızında ve azot akışı (200 mL/dk) altında yapılmıştır.

Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

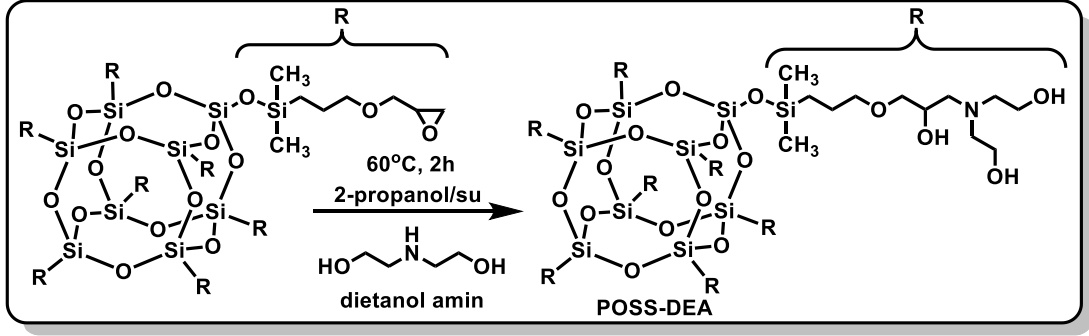
Dinamik mekanik analiz (DMA) ExStar 6100 marka cihaz ile 3°C dk⁻¹ tarama oranı ile -20'tan +180 °C'ye kadar yapılmıştır. Numune ebatı 1 mm × 20 mm × 10 mm' dir.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Örneklerin morfolojileri 200 kV'lık FEI Tecnai™ G² F30 marka geçirimli elektron mikroskopu ile incelendi. Test örnekleri yaklaşık 100 nm olacak şekilde EMUC₆ + EMFC₆, Leica marka ultramikrotom cihazıyla hazırlandı. Hazırlanan numunelerin ölçümleri karbon kaplamalı delikli ızgaralarda gerçekleştirildi.

3.3 Dietanol Amin Fonksiyonlu POSS (POSS-DEA) Sentezi

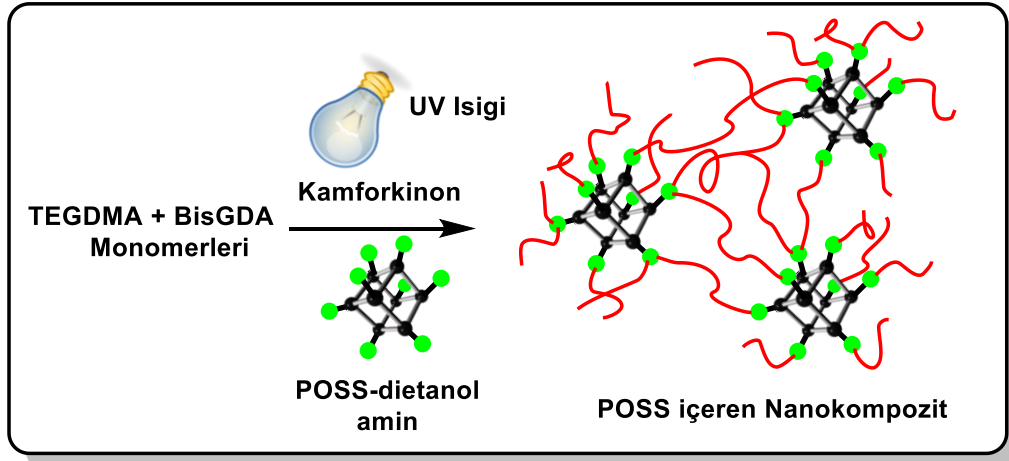
Dietanol amin fonksiyonlu POSS'un tercih edilmesinin başlıca sebebi hem yardımcı başlatıcı olarak rol üstlenmesi hem de nanokompozit malzemede takviyelendirici rolü sergilemesidir. Buna göre, öncelikle glisidil 3 gr POSS (2.1 mmol) 50 ml metanolde ısı yardımıyla çözüldü. Daha sonra üzerine yüksek miktarda, 5 ml dietanolamin (52 mmol) eklenerek 60 °C'de yağ banyosunda 24 saat ısıtıldı. 24 saat sonunda tepkime karışımı, hacimce karışımın 10 katı olan hekzanda çöktürme işlemi uygulandı. Ele geçen dietanol amin fonksiyonlu POSS çökeleği süzülüp vakum etüvünde kurutuldu. (Verim % 85)



Şekil 3.2 : POSS-DEA sentezi

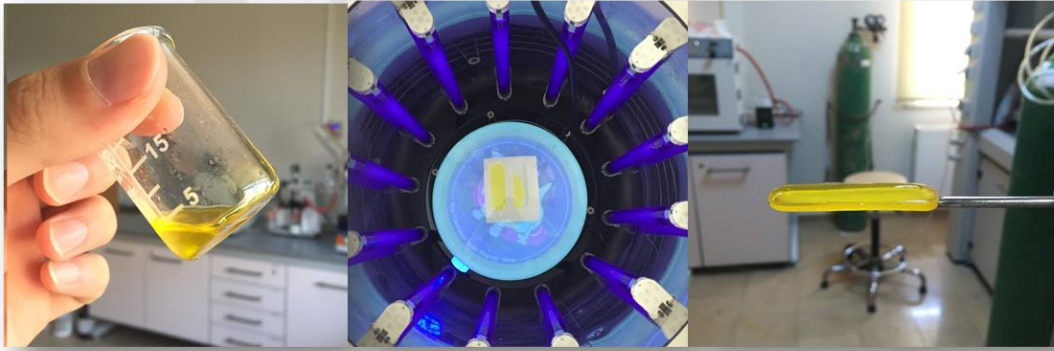
3.4 II. Tip Fotopolimerizasyonla POSS Esaslı Nanokompozitlerin Hazırlanması

Fotopolimerizasyonun hazırlanan formülasyonda gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini saptamak için öncelikle deneme formülasyonu hazırlandı. POSS-DEA (0,01 g) DMF (2 ml) içinde çözüldü. Metil metakrilat (1 ml, 0,963g), kamforkinon (0,01 g) ve DMF’de çözülmüş POSS-DEA deney tüpü içerisine alınıp manyetik karıştırıcı yardımıyla çözüldü. Daha sonra tüpten azot geçirildi ve tüpün hava ile teması kapak yardımıyla engellendi. Hazırlanan formülasyon 350 nm değerinde ışık yayan 16 adet Philips 8W/06 lambası ve soğutma fanı bulunan bir fotoreaktör içerisinde 2 saat aydınlatıldı. Kürleşen nanokompozit malzeme FT-IR ile incelendi ve deneme formülasyonu olumlu sonuçlandı.



Şekil 3.3 : POSS-DEA içeren nanokompozit sentezi

Buna göre yüzde miktarları %0, %2, %5 ve 10 olan POSS-DEA takviyeli nanokompozitler için, her formülasyonda ağırlıkça %49,5 Bis-GDA ve %0,5 CQ kullanıldı. TEGDMA; ağırlıkça %2 POSS-DEA içeren formülasyon için %48, %5 POSS-DEA için %45 ve %10 POSS-DEA içeren formülasyon için %40 kullanıldı. POSS-DEA içermeyen formülasyon için yardımcı başlatıcı amine ihtiyaç olmasından dolayı trietilamin kullanıldı. Hazırlanan formülasyonların herbiri için önce monomerler Bis-GDA, TEGDMA ve POSS-DEA deney tüpünde manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Homojen bir karışım elde edildikten sonra fotobaşlatıcı CQ formülasyona eklendi ve deney tüpü alüminyum folyo ile ışık geçirmeyecek şekilde sarıldı. Yeniden karıştırılan formülasyon film oluşturulmak üzere film kalıbına aktarıldı ve kalıp üzerine hava ile teması kesmek için bir cam fanus örtüldü. 2 saat boyunca fotoreaktörde aydınlatıldı. Kürleşen nanokompozit filmler fotoreaktörden çıkarıldı.



Şekil 3.4 : (a) nanokompozit formülasyonu (b) formülasyonun aydınlatılması (c) ışık altında kürleşen nanokompozit

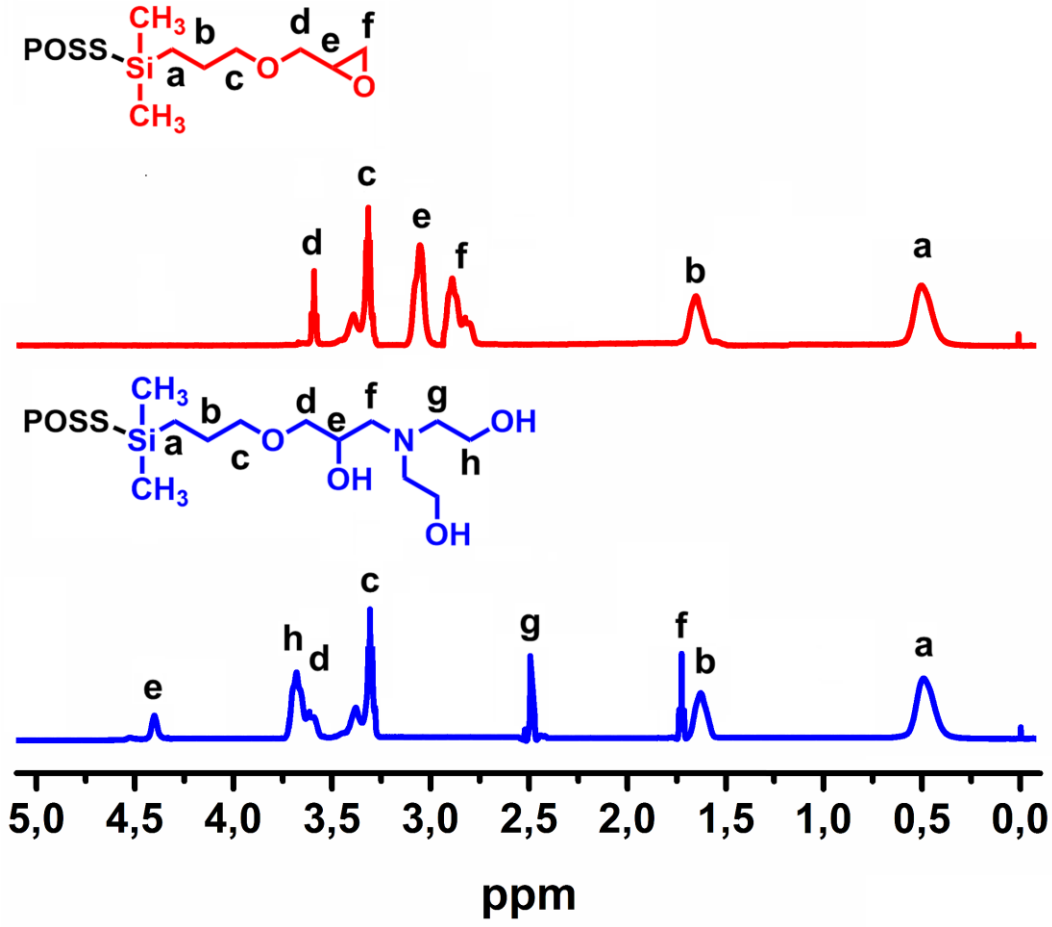
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Hidrojen transfer reaksiyonu foto-başlatılmış polimerizasyonda başlatıcı radikaller üretmenin bir yoludur. Radikaller, hidrojen transferi reaksiyonları ile foto-uyarılmış aromatik karbonil bileşiklerinin indirgenmesi ile bimoleküler bir proseste üretilir. Bir hidrojen verici (bir amin gibi) varlığında aromatik başlatıcıların (kamforkinon ve benzofenon gibi) foto-parçalanması, karbonil bileşiğinden kaynaklanan reaksiyona girmemiş bir radikal oluşmasına neden olur ve bir reaktif radikal, hidrojen verici molekül yardımıyla üretilir. Yakın geçmişte, bu reaksiyonun kendiliğinden birleştirilmiş (SAM) mono-tabakaların yüzey modifikasyonu ve polimer / kil nanokompozitlerin hazırlanması için kullanılabileceği ispat edildi. Kamforkinon, SAM veya kil yüzeyleri üzerine sabitlenmiş tersiyer amin varlığında aydınlatılması üzerine hidrojen transferi mekanizması ile iki radikal oluşturuldu.[26,27] Yüzeyde oluşan radikal, vinil monomerlerinin polimerizasyonunu başlatabilirken, ketil radikalleri başlatamaz ve genellikle birleşerek ortamdaki uzaklaşırlar. Bu sayede yüzeylerde kovalent olarak bağlanmamış polimer zincirlerinden kaçınılmış olur. Bu çalışmada, Bis-GDA / polihedral oligomerik silseskuoksanlar (Bis-GDA / POSS) melez ağlarının hazırlanması için benzer hidrojen transfer tepkimesinden yararlandı. POSS nanopartikülleri üzerine tersiyer amin gruplarının katılabilmesi için ticari olarak piyasada bulunan glisidil POSS'nin dietanol amin ile nükleofilik halka açma reaksiyonu metanol varlığında gerçekleştirildi. POSS-DEA'nın yapısı, ¹H-NMR ve FT-IR spektroskopisi ile incelendi. (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2).

4.1 FT-IR ve ¹H-NMR Sonuçları

Glisidil POSS'un halka açılma tepkimesinden sonra, epoksi halkalarındaki protonların (e ve f) sinyali 3,0 ve 3,2 ppm'de tamamen 4,4 ve 1,9 ppm'e kaydıkları tespit edilmiştir. Ayrıca dietanol aminin metilen protonlarına (g ve h) karşılık gelen yeni sinyaller de yaklaşık 2,5 ve 3,4 ppm de gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, glisidil POSS'un dietanol amin tarafından halka açma reaksiyonu yoluyla POSS-DEA'nın başarılı bir şekilde oluşumunu doğrulamıştır. Bu gözlemler FT-IR analizi ile

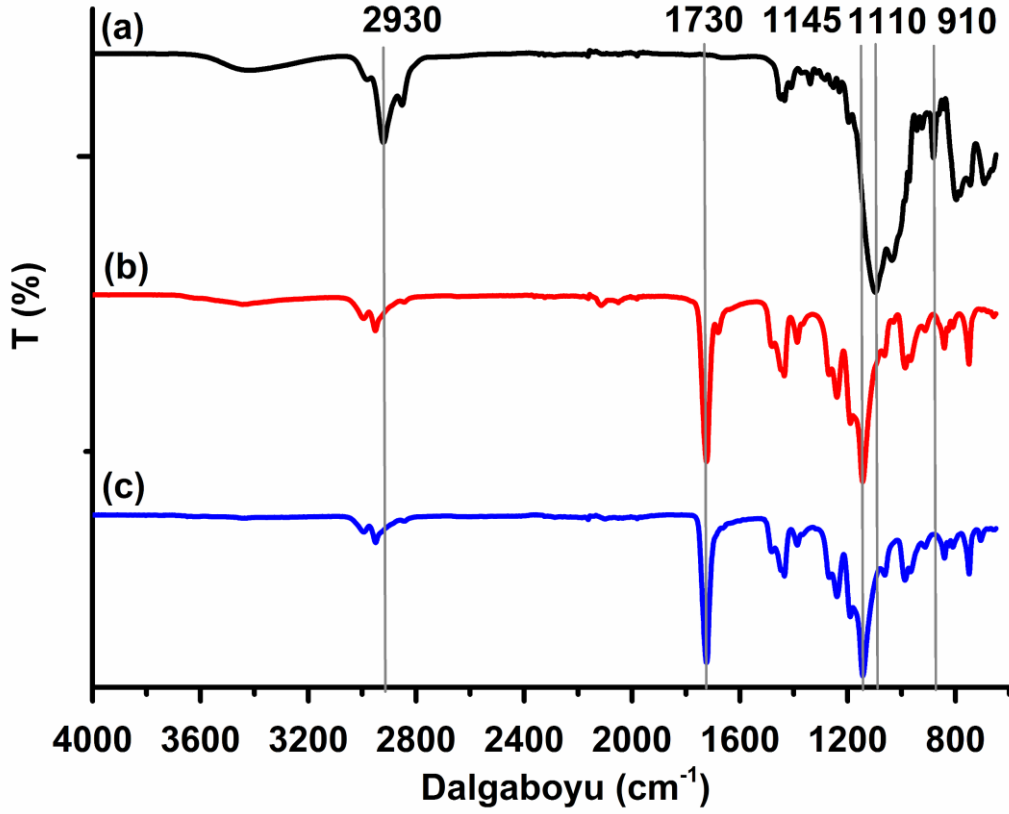
doğrulanmıştır. Glisidil POSS molekülündeki epoksi halkasına ait 910 cm^{-1} görülen C-O gerilme piki halka açılmasından sonra tamamıyla kaybolmuştur.



Şekil 4.1 : Glisidil POSS b) POSS-dietanol amin moleküllerinin ^1H -NMR spektrumları

Elde edilen POSS-DEA'nın FT-IR spektrumu dietanolamin gruplarına karşılık gelen $2,930\text{ cm}^{-1}$ (C-H, gerilme), $1,540\text{ cm}^{-1}$ (C-C gerdirme), 750 ve 680 cm^{-1} (C-H, "oop") karakteristik bir alifatik tepe noktaları olduğu kadar güçlü POSS'a tekabül eden 990 ve $1,200\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{Si-O-Si}$ 'nin asimetrik germe titreşimi) civarında zirveye ulaşır.

Ayrıca 910 cm^{-1} 'de epoksi halkaların asimetrik gerilme titreşim bandının kaybolması ve hidroksil gruplarının simetrik gerilme titreşim bandına atanmış $3,450\text{ cm}^{-1}$ yakınında yeni bir geniş zirve görünümü, POSS'un epoksi halkalarının açıkça açıldığını doğrulamıştır.



Şekil 4.2 : a) POSS-dietanol amin, b) NK% 10 nanokompozit c) sokslet ayırma işlemi sonrası NK-10'nun FT-IR spektrumları

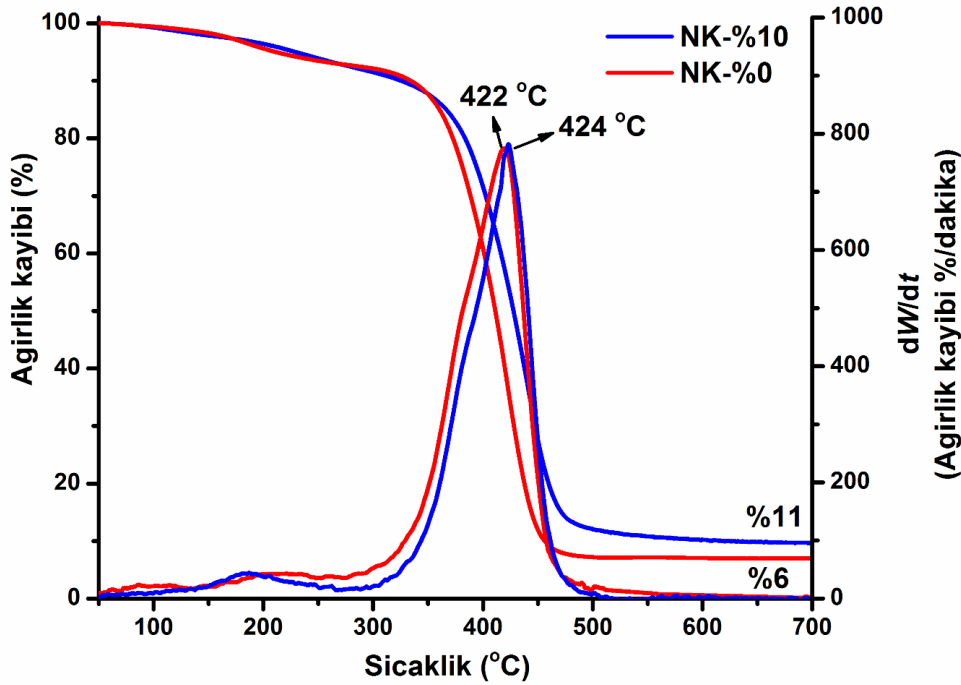
BisGDA-TEGDMA / POSS hibrid ağları, UV ışığı altında hidrojen verici ve ışık absorblayan olarak kamforkinon ve POSS-DEA varlığında Bis-GDA'nın yerinde Tip II. foto-başlatılmış polimerizasyonu ile hazırlandı. Benzofenonun fotolizinde oluşan üç durumlu ara formu POSS-DEA'nın reaktif hidrojen atomlarıyla tepkimeye girerek hidrojen transfer mekanizması yoluyla iki radikali (ketil ve aminoalkil kökleri) üretti. CQ'dan üretilen ketil radikali nispeten reaksiyona girmemiştir ve POSS-DEA'dan gelen aminoalkil radikali bir organik-inorganik-organik hibrid ağı içinde kimyasal çapraz bağların oluşumu için reaktif türler olarak kullanılmıştır.

POSS'un formülasyonda fiziksel bir karışımdan ziyade kimyasal olarak bağlandığını kanıtlamak için sokslet ayırma işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen POSS içeren nanokompozit kartuş içerisine yerleştirilerek sikloheksan içerisinde 48 saat kaynatıldı. Sikloheksan POSS için iyi bir çözücüken, çapraz bağlı polimeri çözememektedir. Daha sonra sokslet kartuşunda kalan ürün kurutulmuş ve FT-IR ile karakterize edilmiştir. Bu üründe de yine daha önceki gibi hemen hemen aynı absorpsiyon yoğunluğuyla Si-O-Si bağının karakteristik piki 1,150 ila 1,100 cm⁻¹

bölgesinde gözlemlendi (Şekil 4.2). Bu sonuç, POSS nanoparçacıklarının kimyasal olarak POSS içermeyen polimer matrisi içine hibrid Polimer / POSS hibrid ağları üretmek için ilave edildiğini doğruladı.

4.2 Termal Özellikler

Hibrid ağların termal kararlılığı, TGA ile azot atmosferi altında araştırıldı. Şekil 4.3'de, POSS içermeyen polimer ve Polimer / POSS hibrid nanokompozitlerin TGA termogramlarını göstermektedir. % 0 ve %10 POSS içeren nanokompozitler için ağırlık kaybı sıcaklıkları ve kül verimi Tablo 1'de listelenmiştir. Hem POSS içermeyen polimerde hem de Polimer / POSS nanokompozitinde iki adımlı bir termal ayrışma gösterdiği görüldü. POSS içermeyen polimer 290-490 ° C aralığında degrades oldu, bu doğrultuda hibrid yapı NK-%10, 310 - 500 ° C'de degrades olmuştur. İlk degradesyon, uç C-C bağları tarafından başlatılan depolimerizasyona bağlı olabilir. İkinci parçalanma, ana zincirlerin rastgele parçalanmasından kaynaklıdır.



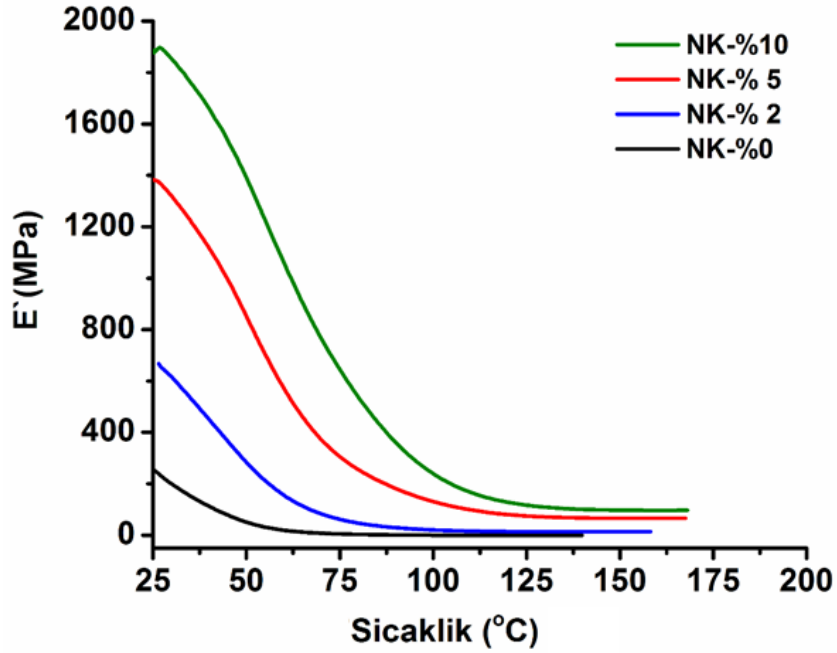
Şekil 4.3 : NK-%0 (POSS içermeyen) ve NK-%10 (% 10 POSS-dietanol amin içeren) örneklerinin TGA grafikleri

Kül verimi 700 °C’de POSS-DEA içermeyen NK-%0’da %6 iken NK-%10’da %11’dir. TGA sonuçlarına göre, azot atmosferi altında degradasyon sıcaklıkları ve Polimer / POSS hibrid ağlarının kül verimleri degrede olmamış POSS içermeyen polimerinkinden daha yüksektir. Bu sonuçlara göre, inorganik POSS çekirdeklerinin sisteme dahil edilmesi, sadece ağlardaki anorganik içeriği arttırmakla kalmayıp aynı zamanda, polimer zincirlerinin segmental hareketi ve gazlı parçacık ürününün gecikmeli difüzyonunu engelleyen çapraz bağlanma yoğunluğunu da arttırmaktadır [28].

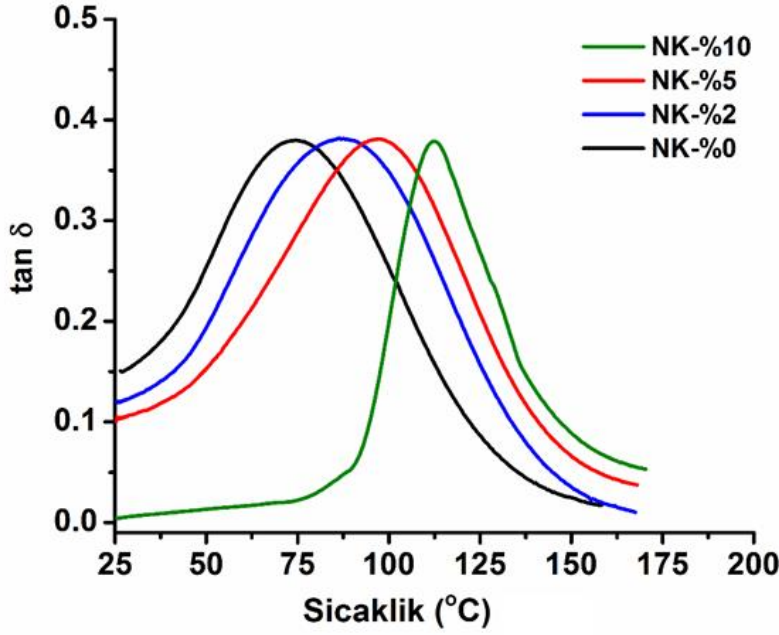
Bu sonuçlar ışığında POSS moleküllerinin polimer matrisi içine düzgün dağılımı, oluşan nanokompozitin termal kararlılığını artırdığı ve nanokompozitin termal stabilitesini etkili bir şekilde değiştirdiğini doğruladı.

4.3 Mekanik Özellikler

Şekil 4.4’te görüldüğü üzere çapraz bağ için gerekli olan fonksiyonaliteye sahip POSS dolgusunun ağırlıkça formülasyondaki miktarı arttıkça kayıp modül piki daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır ve tan delta pikleri daha da genişlemiştir. Bu da elde edilen filmin camsı geçiş sıcaklığının çapraz bağ miktarı arttıkça artacağını gösterir ve mekanik özelliklerin de gelişeceğini gösterir.



Şekil 4.4 : NK-%0 (POSS içermeyen) ve NK-%2, NK-%5 ve NK-%10 numunelerinin depolama modülleri

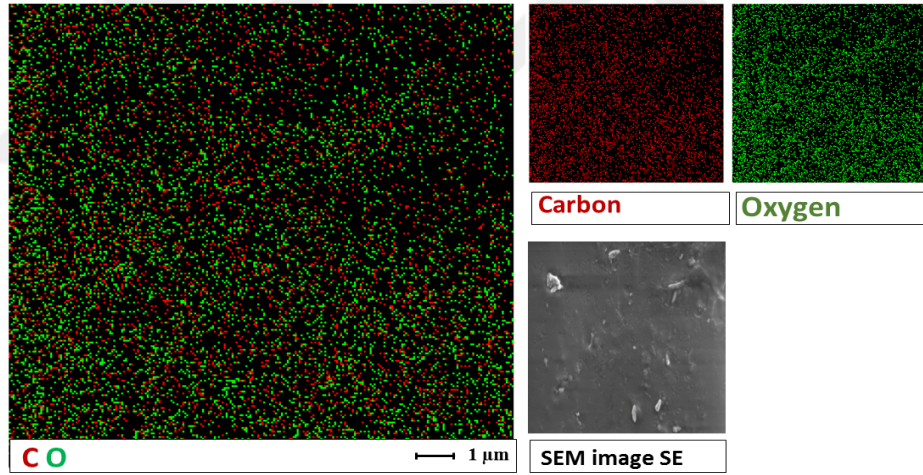


Şekil 4.5 : NK-%0 (POSS içermeyen) ve NK-%2, NK-%5 ve NK-%10 numunelerinin kayıp modülleri

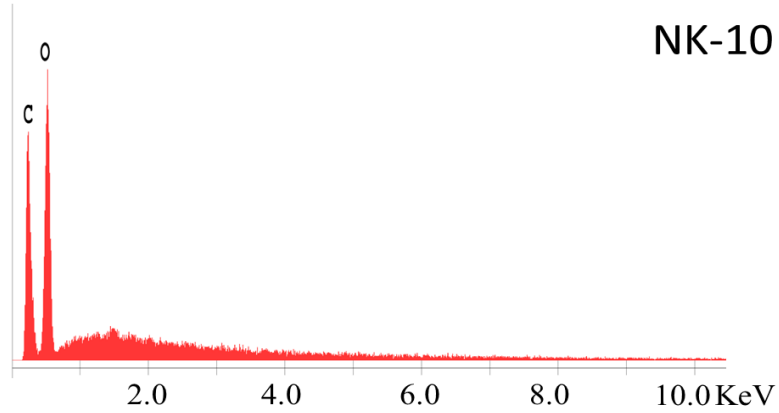
Elde edilen termosetlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), depolama modülü (E') ve sönümlenme özellikleri ($\tan \delta$) gibi mekanik özellikleri dinamik mekanik analiz (DMA) ile araştırılmıştır (Şekil 4.4, Şekil 4.5). DMA testinde, depolama modülü ile nanokompozitin elastik karakteri ve sertliği ölçüldü; kayma modülü ile viskoz karakteri ölçülüp materyalin sönümlenme kapasitesi ifade edildi. Farklı oranlarda POSS miktarının mekanik özelliklere etkisini değerlendirmek için dört farklı formülasyona ait polimer araştırıldı. Ağırlıkça yüksek miktarda POSS-DEA içeriğine sahip NK-%10 daha fazla çapraz bağ yoğunluğuna sahip olan nanokompozittir. Bu da malzemenin mekanik dayanımı artırmıştır. Bunu da Şekil 4.4'teki kayıp modülünde gözlemleyebilir, camsı geçiş sıcaklığı diğer POSS-DEA içeren nanokompozitlerden daha yüksektir (NK-%10'dan NK-%0'a sırasıyla T_g sıcaklıkları 115, 100, 90 ve 75 °C). Depolama modülü NK%0 için 25-65 °C ve 250 MPa, NK%2 için 25-85 °C 650 MPa, NK%5 için 130 °C ve 1400 MPa, NK%10 için ise 135 °C ve 1850 MPa şeklinde POSS-DEA miktarı nanokompozitlerde arttıkça depolama modülü de daha yüksek değerler sergilemiştir. Bu gözlemlere dayanarak, numunelerin termal ve mekanik özellikleri, nano kompozitin kimyasal bileşimi ile ilgili iyileşmiş görünüyor; nano dolgu ilavesi arttıkça numunelerin T_g 'si artıyor ve mekanik dayanımı oldukça yüksek seviyelere çıkıyor.

4.4 Mikroskop Sonuçları

Elde edilen POSS nanodolgu içeren filmlerin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilir. SEM mikrograflarında elektron demeti gönderilerek matrisi oluşturan elementleri belirlemek mümkündür. Yeşil renkli bölgeler oksijen atomunu, kırmızı renkli bölgeler karbon atomunu işaret etmektedir. Sonuç olarak %10 POSS dolgululu NK%10 numunesinin matrisin büyük kısmını bu iki elementten oluştuğu gözlemlenmiştir. Fakat POSS molekülündeki silikon atomlarına ait bölgeler tespit edilememiştir. Bunun iki farklı sebebi olduğu düşünülmektedir. Birincisi SEM görüntülerin sadece malzemenin yüzey kısmının içeriğini görüntülemesi sonucu, ikincisi ise %10 POSS beslemesi olmasına rağmen silikon atomunun tüm malzemede konsantrasyonun düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak, elde edilen malzemelerin daha yüksek çözünürlük ve malzemenin içeriği hakkında daha detaylı bilgi veren geçirimli elektron mikroskobuyla incelenmesi gerekmektedir.



NK-10



Şekil 4.6 : NK-10 numunesinin SEM sonuçları



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada POSS içereğine göre polimer nanokompozitlerin ve POSS içermeyen polimerin morfolojik ve termal araştırmaları yapıp aydınlatılmıştır. Buna göre, FT-IR, TGA, DMA ve SEM kullanılarak incelendi. SEM sonuçlarına göre, nanokompozitin malzemenin büyük kısmı oksijen ve karbon elementinden oluştuğu ve POSS molekülündeki silikon elementine rastlanmadığı görülmüştür. Polimerik matristeki POSS'un düzgün dağılımı, POSS içermeyen polimerin fiziksel özelliklerini geliştirmeye yardımcı oldu. Termal analizler, Polimer / POSS hibrid ağlarının, POSS içermeyen polimerden daha yüksek Tg'ye ve daha iyi termal özelliklere sahip olduğunu ve ağdaki POSS içeriğinin artmasıyla birlikte Tg'nin arttığını ve termal kararlılığın arttığını gösterdi. Dinamik mekanik analizler ile yine POSS nano dolgu miktarı formülasyonlarda arttıkça (%0-10 arasında) termal özellikler iyileşiyor. Depolama modülü ile malzemenin elastik karakteri ortaya çıkarken, kayıp modülü ile de malzemenin termal kararlılığı ifade edilmiştir. Termal ve mekanik dayanımları formülasyonlara göre sınıflandırılıp NK%10 numunesi diğeri formülasyonlara göre çok daha iyi bir mekanik karakter sergilemiştir.



KAYNAKLAR

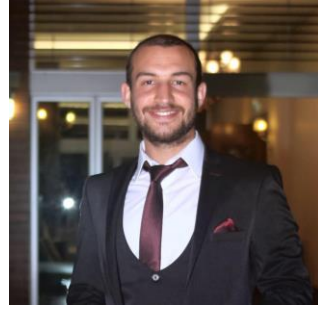
- [1] **Anusavice, K.J. Phillips, R.W. Shen, C. ve Rawls, H.R.**, (2012). Phillips' science of dental materials: Elsevier Health Sciences.
- [2] **Craig, R.G. ve Powers, J.M.**, (1993) Restorative dental materials: Mosby St. Louis.
- [3] **Craig, R.G. Powers, J. ve Wataha, J.**, (2000). "Direct esthetic restorative materials", Dental Materials Properties and Manipulation: 57-79.
- [4] **Jandt, K. D. ve B. W. Sigusch** 2009. "Future perspectives of resin-based dental materials." Dent Mater 25(8): 1001-1006.
- [5] **Braun, D., Kuchler, U., Pietsch, G.**, (1991)., J. Phys. D: Appl. Phys: 24, 564-72.
- [6] **Dietliker, K.**, (1991), "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints", Vol.III "Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polimerization", Ed.P.T.Oldring, SITA.
- [7] **Klan, P., Wirz, J.**, (2009). "Photochemistry of organic compounds: From concept to practice", A John Wiley and Sons Ltd.
- [8] **Wayne, R.P.**, (1970). Photochemistry, University Lectures, London.
- [9] **Rogathi-Mukherjee, K.K.**, (1986). Fundamentals of Photochemistry, New Age International Publieshers, Delhi, India.
- [10] **Schenabel, W.**, (2007), Polymers and Light: Fundamentals and Technical Application, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA.
- [11] **Scherzer, T.**, 2004, Photopolymerization of acrylates without photoinitiators with short-wavelength UV radiation: A study with real-time Fourier transform infrared spectroscopy, Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 42, 894-901.
- [12] **Reetz, I., Yagci, Y., and Mishra, M.K.**, 1998, Photoinitiated Radical Vinyl Polymerization, in Handbook of Radical Vinyl Polmerization, Eds.Yagci, Y., Mishra, M. K., p.149-203, Marcel Dekker, Inc., New York.
- [13] **Fouassier, J.P.**, (1995). Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Munich: Hanser Publishers
- [14] **Arsu, N.**, (2002). "Use of 2-(N-methyl-N-phenylamino)-1-phenylethanol as Synergist in UV-Curing Applications", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 153: 129-133
- [15] **Davidson, R.S.**, (1999). Exploring the Science, Technology and Applications of UV and E.B. Curing, SITA Technology Ltd., London, U.K.
- [16] **Matyjaszewski, K. ve Davis, P.T.**, (2002). Handbook of Radical Polymerization, Jhon Wiley and Sons, Canada.
- [17] **Mishra, M.K., Yagci, Y.**, (1998), Handbook of Radical Vinyl Polymerization, Marcel Decker, N.Y. 149-203.
- [18] **DEWAR, M. J. S., & DOUGHERTY, R. C.** (1975), The PMO theory of organic chemistry. New York, Plenum Press.
- [19] **Feher F. J., Luecke S., Schwab J. J., Lichtenhan J. D., Phillips S. H., Lee A.**, Hybrid materials from epoxide-substituted POSS frameworks, Abst. Pap. Am. Chem. Soc., 2000, 219, U362-U362.

- [20] **Joshi, M. and Butola, B.S.** (2004). Polymeric nanocomposites - polyhedral oligomeric silsesquioxanes (poss) as hybrid nanofiller, *Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews*, C44, 389-410.
- [21] **Ghanbari, H., Cousins, B.G., and Seifalian, A.M.** (2011). A nanocage for nanomedicine: Polyhedral oligomeric silsesquioxane (poss), *Macromolecular Rapid Communications*, 32, 1032-1046.
- [22] **Zeng J., Kumar S., Iyer S., Schiraldi D. A., Gonzalez R. I.**, Reinforcement of poly(ethylene terephthalate) fibers with polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), *High Perform. Polym.*, 2005, 17, 403-424.
- [23] **Kodal M., Ozkoc G.**, Micro and nanofillers in rubbers, **Editors: Visakh P. M., Thomas S., Chandra A. K., Mathew A. P.**, *Advances in elastomers I: blends and interpenetrating networks*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 318-319, 2013.
- [24] **Harrison P. G.**, Silicate cages: precursors to new materials, *J. Organomet. Chem.*, 1997, 542, 141-183.
- [25] **Kuo, S.W. and Chang, F.C.** (2011). Poss related polymer nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 36, 1649-1696.
- [26] **C. Altinkok, T. Uyar, M.A. Tasdelen, and Y. Yagci**, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 49, 3658 (2011).
- [27] **D.J. Dyer, J.X. Feng, R. Schmidt, V.N. Wong, T.F. Zhao, and Y. Yagci**, *Macromolecules*, 37, 7072 (2004).
- [28] **J. Zhang, R.W. Xu, and D.S. Yu**, *Eur. Polym. J.*, 43, 743 (2007).
- [29] **Allen, N.S., Catalina, F., Green, P.N., and Green, W.A.**, 1986, Photochemistry of Carbonyl Photoinitiators - Photopolymerization, Flash-Photolysis and Spectroscopic Study, *European Polymer Journal*, 22, 49-56.
- [30] **Specht, D.P., Martic, P.A., and Farid, S.**, 1982, Ketocoumarins - a New Class of Triplet Sensitizers, *Tetrahedron*, 38, 1203-1211.
- [31] **Hutchiso, J., Lambert, M.C., and Ledwith, A.**, 1973, Role of Semi-Pinacol Radicals in Benzophenone-Photoinitiated Polymerization of Methyl- Methacrylate, *Polymer*, 14, 250-254.
- [32] **Allen, N.S., Pullen, G., Edge, M., Weddell, I., and Catalina, F.**, 1995, Photoinitiator Properties of 2-Substituted Amido and Acryloxanthraquinones, *European Polymer Journal*, 31, 15-21.
- [33] **Encinas, M.V., Garrido, J., and Lissi, E.A.**, 1989, Polymerization Photoinitiated by Carbonyl-Compounds .8. Solvent and Photoinitiator Concentration Effects, *Journal of Polymer Science Part a- Polymer Chemistry*, 27, 139-145.
- [34] **Kim, O.**, 2003, Effect of camphorquinone photo-initiator on the dental properties of polymeric dental restorative composites, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 9, 372-380.
- [35] **Kucybala, Z., Pietrzak, M., Paczkowski, J., Linden, L.A., and Rabek, J.F.**, 1996, Kinetic studies of a new photoinitiator hybrid system based on camphorquinone-N-phenylglycine derivatives for laser polymerization of dental restorative and stereolithographic (3D) formulations, *Polymer*, 37, 4585-4591.
- [36] **Kloosterboer, J.G.**, 1988, Network Formation by Chain Crosslinking Photopolymerization and Its Applications in Electronics, *Advances in Polymer Science*, 84, 1-61.

- [37] **Olaç, O.F., Kornherr, A., and Zifferer, G.**, 1999, Chain-length-dependent termination in rotating sector polymerization. 2. Evaluation of the rate coefficient of bimolecular chain termination $k(t)$, *Macromolecules*, 32, 8800- 8806.
- [38] **Davidson, R.S.**, 1999, Exploring the Science, Technology and Applications of UV and EB Curing, SITA Technology Ltd, London.
- [39] **Mateo, J.L., Bosch, P., and Lozano, A.E.**, 1994, Reactivity of Radicals Derived from Dimethylanilines in Acrylic Photopolymerization, *Macromolecules*, 27, 7794-7799.
- [40] **Küçükeşmen Ç.**, Farklı Işık Kaynakları Ve Yeni Polimerizasyon Teknikleri, Cumhuriyet Üniversitesi, Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi, Cilt: 9 Sayı: 2 2006
- [41] **Bektaş Ö., Hergüner S. Ş., Eren D.**, Işık Kaynakları, Polimerizasyon ve Klinik Uygulamalar, EÜ Dişhek Fak Derg 2006; 27: 117-124
- [42] **Arcis, R.W., Lopez-Macipe, A., Toledano, M., Osorio, E., Rodriguez-Clemente, R., Murtra, J., Fanovich, M.A. ve Pascual, C.D.**, (2002), "Mechanical Properties of Visible Light-Cured Resins Reinforced with Hydroxyapatite for Dental Restoration", *Dent Mater*, 18(1):49 57.
- [43] **Antonucci, J.M. ve Stansbury, J.W.**, (1997), Molecular Designed Dental Polymers, In: Arshady R, Editor, Desk Reference of Functional Polymers: Synthesis and Application, American Chemical Society Publication, p.719- 38.
- [44] **Shobha, H.K., Sankarapandian, M., Kalachandra, S., Taylor, D.F. ve Mcgrath, J.E.**, (1997), "Journal of Material Science", *Material in Medicine*, 8:583-586.
- [45] **Lichtenhan, J.D.**, (1995), "Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes: Building Blocks for Silsesquioxane-based Polymers and Hybrid Materials", *Comment. Inorg. Chem.*, 17:115-30.
- [46] **Rabek, J.F.**, 1987, Mechanisms of Photophysical and Photochemical Reactions in Polymer: Theory and Practical Applications, Wiley, New York.



ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Yusuf Yeşilay

Doğum Yeri ve Tarihi: Keçiören / 14.04.1992

Adres: Bahçelievler Mah. Marmara Cad. Ulubey Sok. No:4/7 Merkez/YALOVA

E-Posta: y.yesilay@uzunoglu.com.tr

Lisans: Yalova Üniversitesi, Polimer Mühendisliği

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

- Uzunoglu Plastik – Kalite Güvence Müdürü
- 6. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi – En iyi Bildiri Ödülü

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Dietanolamino Fonksiyonlu POSS/Kamforokinon Fotobaşlatıcı Sisteminin Dış Dolgusunda Kullanımı, Y. Yesilay, M. A. Tasdelen, 6. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi Ankara, Türkiye, (2016)

