



## Characterization and thermal decomposition kinetics of a polymer composite from the dimethacrylate group

Jale Naktiyok\*<sup>1</sup> , Kübra Betül Uylaş<sup>2</sup> , Bünyamin Dönmez<sup>1</sup> 

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Atatürk University, Erzurum, Türkiye

<sup>2</sup>Department of Orthodontics, Faculty of Dentistry, Atatürk University, Erzurum, Türkiye

### Highlights:

- Photochemical production of dental composites
- Structure characterization, degradation conditions
- Behavior and distribution of SiO<sub>2</sub> in the structure

### Keywords:

- Polymer composite
- Characterization analysis
- TG-DTG
- Thermal degradation
- Kinetic analysis

### Article Info:

Research Article

Received: 11.03.2024

Accepted: 08.09.2024

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1451030

### Correspondence:

Author: Jale Naktiyok

e-mail:

jalenaktiyok@atauni.edu.tr

phone: +90 442 231 4562

### Graphical/Tabular Abstract

The use of polymer composite materials in daily life is very important. Polymer composites from Bis-GMA, TEGDMA structures with SiO<sub>2</sub> are the best-known resin-based composites, which they are used in dentistry due to its suitable properties such as aesthetics, antibacterial, biocompatibility and non-toxicity. In polymer composite production, when copolymers form a three-dimensional network, understanding the polymer degradation process becomes more difficult. Thermogravimetric analysis (TG-DTG) enables detailed examination of polymeric structures. It is given the decomposition process of the composite material (Bis-GMA, TEGDMA structures with SiO<sub>2</sub>) used in this study at Figure A. It is seen the TG curves at different heating rates, and the images of the composite at the beginning (original), different temperatures during the decomposition process.

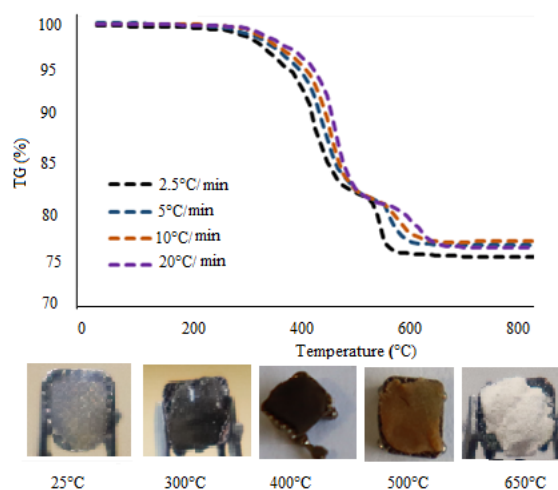


Figure A. TG curves and images of the polymer composite material

**Purpose:** Some structural analyzes were carried out in order to increase the use of the polymer composite material used in the study not only in dentistry but also in different fields. The characterization of polymer composite materials may need to be studied in more detail. It may provide significant advantages for the use of such structures in larger and more suitable areas.

**Theory and Methods:** First, a polymer composite was produced by photochemical reaction from a mixture of Bis-GMA and TEGDMA with SiO<sub>2</sub> in a short time in the laboratory environment. To characterize this composite structure, its chemical and morphological structures were examined by SEM, XRD, FTIR and TG-DTG analyses. Additionally, the thermal degradation kinetics of the structure at high temperatures were studied using TG-DTG data.

**Results:** It was observed that the composite material used was homogeneous, maintained its stable structure up to 280°C, and started to decompose above the temperature. It was observed that O-Si-O bonds were dominant and the presence of O-H, C=O, C=C, -CH bonds in the structure. It was determined that the degradation process occurred in two steps. In the two-stage process, activation energies were calculated for both steps according to KAS, FWO and Friedman methods.

**Conclusion:** In particular, revealing the degradation behavior of the composite material at high temperatures, the distribution pattern of inorganic SiO<sub>2</sub> in the carbonaceous structure, and it may shed light on different studies



## Dimetakrilat grubundan olan bir polimer kompozitin karakterizasyonu ve termal parçalanma kinetiği

Jale Naktiyok\*<sup>1</sup>, Kübra Betül Uylaş<sup>2</sup>, Bünyamin Dönmez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

<sup>2</sup>Atatürk Üniversitesi, Dış Hekimliği Fakültesi, Ortodonti Anabilim Dalı, Erzurum, Türkiye

### ÖNEÇIKANLAR

- Dental kompozitlerin fotokimyasal üretimi
- Yapı karakterizasyonu, bozunma şartları
- SiO<sub>2</sub>'in yapı içerisindeki davranışı ve dağılımı

### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 11.03.2024

Kabul: 08.09.2024

DOI:

10.17341/gazimmfd.1451030

### Anahtar Kelimeler:

Polimer kompozit,  
karakterizasyon analizleri,  
TG-DTG,  
termal bozunma,  
kinetik analiz

### ÖZ

Bu çalışmada, ticari öneme sahip olan, farklı alanlarda kullanılan ve SiO<sub>2</sub> matrisi içerisinde yer alan Bisfenol A glisidil Dimetakrilat (BisGMA), Trietilen glükol Dimetakrilat (TEGDMA) karışımının tepkimesi ile üretilen bir çapraz bağlı polimer kompozit malzemenin kimyasal, morfolojik yapısı incelenmiştir. Farklı ısıtma hızlarında, 25°C-800°C aralığında yapının termal davranışı incelemek için TG-DTG analizleri düzenlendi. Aktivasyon enerjisi; KAS, FWO ve Friedman yöntemlerine göre hesaplanmıştır. 1. bölge için KAS ve FWO metoduna göre 211 kJ/mol, Friedman yöntemine göre 218 kJ/mol'dür. 2. bölge için (KAS) 176 kJ/mol, (FWO) 180 kJ/mol ve (Friedman) 135 kJ/mol'dür. Yapı içerisinde önemli miktarda SiO<sub>2</sub> olduğu ve homojen bir şekilde dağıldığı, SEM analizinin bunu desteklediği, bozunmanın 280°C'den sonra başladığı XRD, SEM-EDS ve FTIR analizlerinden gözlenmiştir. TG-DTG analizleri ile polimer kompozitin bozunmasının iki basamaktan meydana geldiği ve KAS, FWO ve Friedman metodlarına göre hesaplanan aktivasyon enerji değerlerinde yaklaşık bir uyum olduğu gözlenmiştir. Özellikle kompozit malzemenin (organik yapıda inorganik SiO<sub>2</sub> bulunmasıyla birlikte) düşük ve yüksek sıcaklıklardaki bozunma davranışının ortaya konulması, gelecek çalışmalar için ayrı bir önem taşıyabilir.

## Characterization and thermal decomposition kinetics of a polymer composite from the dimethacrylate group

### HIGHLIGHTS

- Photochemical production of dental composites
- Structure characterization, degradation conditions
- Behavior and distribution of SiO<sub>2</sub> in the structure

### Article Info

Research Article

Received: 11.03.2024

Accepted: 08.09.2024

DOI:

10.17341/gazimmfd.1451030

### Keywords:

Polymer composite,  
characterization analysis,  
TG-DTG,  
thermal degradation,  
kinetic analysis

### ABSTRACT

In this study, the chemical, morphological structure of a cross-linked polymer composite material produced by the reaction of a mixture of BisGMA, TEGDMA in SiO<sub>2</sub> matrix, which has commercially important and used in different areas, was investigated. TG-DTG was performed in the range of 25°C-800°C at different heating rates to investigate its thermal behavior. The activation energy is calculated according to KAS, FWO and Friedman methods. For region 1, it is 211 kJ/mol according to KAS and FWO, it is 218 kJ/mol according to Friedman. For region 2, it is 176 kJ/mol (KAS), 180 kJ/mol (FWO) and 135 kJ/mol (Friedman). It was observed from XRD, SEM-EDS and FTIR analyses that there was a significant amount of SiO<sub>2</sub>, it was distributed homogeneously in the structure, SEM analysis supported the situation, and the decomposition started after 280°C. With TG-DTG, it was obtained that the decomposition of the polymer composite consisted of two steps and there was an approximate agreement between the activation energy values calculated according to KAS, FWO and Friedman. In particular, revealing the degradation behavior of the composite material (with the presence of inorganic SiO<sub>2</sub> in the organic structure) at low/high temperatures may be of particular importance for future studies.

\*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : jalenaktiyok@atauni.edu.tr, kbuyulas@gmail.com, bdonmez@atauni.edu.tr /  
Tel: +90 442 231 4562

## 1. Giriş (Introduction)

Polimer kompozitler; boya, vernik gibi dekoratif kaplamalar, yapıstırıcı, çelik yelekler, inşaat yapı malzemeleri, havacılık ve uzay araçları, otomotiv ve sağlık gibi farklı alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [1-3]. Bu gibi kompozitlerin bir kısmı, diş bozukluğu olan hastalarda dekoratif ve restorasyon amaçlı diş hekimliğinde sıkça kullanılmaktadır [4, 5]. Klinik olarak bu diş dolgu kompozitleri, doğal dişlere nazaran mekanik ve fiziksel özelliklerinin yanında dişlerin ikincil çürük oluşmasını engelleyebilecek özellikler de gösterebilmektedir [6]. Düşük maliyetli, büyük ölçeklerde kolayca üretilebilen, hidrofilik karaktere sahip olma gibi önemli özellikleri bulunan silika ( $\text{SiO}_2$ ) nanopartiküller, diş kompozitlerinde dolgu malzemesi olarak tercih edilmekte ve bu gibi uygulama alanlarında yaygın olarak kullanım bulmaktadır. Aynı zamanda iyi biyoyumlulukları, toksisitenin düşük olması, geniş özgül yüzey alanı ve gözenek hacmi, kolay yüzey modifikasyonu gibi eşsiz özellikleri sayesinde restoratif malzemeyle diş yüzeyi arasında maksimum etkileşim sağlayacak sızıntı, çatlak oluşumuna da imkân vermemekte ve iyi antimikrobiyal özellikler de sağlamaktadır [7]. Son zamanlarda silan bazlı nanofiller bazlı dental polimer kompozitler de yaygın olarak kullanılmaktadır [8]. Hidrofobik özellikleriyle öne çıkan özel geliştirilmiş nano ölçekli toz kimyasalları, polimer matrisi içerisinde homojen bir şekilde dağılarak karmaşık bir mikro yapı oluşturması ile birçok uygulama alanı bulmaktadır. İnorganik yapıların fiziksel olarak organik matriste dağılması, koloidal öğütme, yüksek hızlı karıştırma, uygun bir homojenizasyon ile sağlanabilir. Fakat etkileşimin kimyasal olması durumunda homojenizasyon ve uyumluluk açısından daha verimli olacaktır. Bu tür kimyasal etkileşimler genellikle inorganik parçacıkların birleştirme ajanları ve aşı polimerizasyonu yolu ile gerçekleştirilir [4,7].

Geleneksel dolgu malzemelerine kıyasla reçine esaslı kompozitlerden olan Bis-GMA, TEGDMA ve Bis-EMA yapıları; yukarıda da bahsedildiği gibi, estetik, antibakteriyel, biyoyumluluk ve toksik olmama gibi uygun ve üstün özelliklerinden dolayı kullanılan dental restorasyon malzemeleridir. İyi fiziksel-mekanik, termal ve tribiyolojik gibi özellikler de sergileyebilen ve diş bozukluğuna yönelik dekoratif ve restorasyon amaçlı bu tür kompozitler, diş ile çelik kalıp arasında bir ara maddesi olarak da işlev yapmaktadırlar. Metakrilat bazlı reçine matrisler ile inorganik dolgulardan oluşan dental reçine kompozitleri, kolay kullanımları ve mükemmel estetik özellikleri ile amalgamların da yerini alabilmektedirler [9, 10]. Literatürde, Bis-GMA ve TEGDMA gibi monomerlerin polimerizasyonunun radikalik bir mekanizma ile reaksiyonu girerek çapraz bağlı polimer elde edildiği belirtilmektedir [11].  $\text{SiO}_2$  içeren Bis-GMA ve TEGDMA karışımı, fotokimyasal yöntemle, ortam

sıcaklığında birkaç saniyede kopolimerize edilerek çapraz bağlı polimer kompozit elde edilmektedir (Şekil 1). Polimerizasyon derecesi ve viskozitesi yüksek, uçuculuğu düşük olan Bis-GMA ve Bis-EMA' den oluşan ürünün özelliklerini iyileştirmek ve viskozitesini azaltmak için seyreltici reaktif olarak TEGDMA kullanılmaktadır [12].

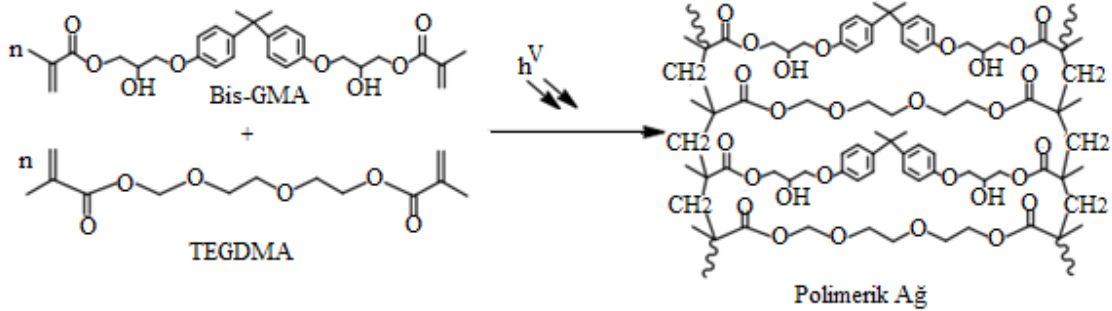
Son zamanlarda polimer kompozitlerinde, dolgu maddesi olarak silanla muamele edilmiş kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) ve diş uygulamalarında ise yapışmayı artırıcı olarak silikat metalleri, zirkonyum seramikleri veya titanyum kullanılmaktadır [14].

Sağlık alanında kullanılan kompozit polimerlerin biyoyumluluğu oldukça önemli olup halen tartışma konusudur. İnsan bünyesinde toksik etkilerin olmaması için, polimerizasyon tepkimelerinin önemli ölçüde tamamlanmış olması, reaksiyona girmemiş başka bir deyişle hastanın ağızına geçen atık monomer miktarının çok az olması gerekir. Bu durum, bu tip reçinelerin mekanik ve fiziksel özelliklerini önemli düzeyde etkilemektedir. Bununla beraber kompozit reçinenin tamamlanmış polimerizasyonu daha iyi bir renk stabilitesini sağlayacaktır [15].

Termogravimetrik analiz TGA (TG-DTG), polimerik yapıların ayrıntılı bir şekilde incelenmesini sağlar [16]. Polimerlerin termal bozunması; molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı, zincir dallanması, kristal/amorf özelliği, çapraz bağlanma yoğunluğu ve dönüşüm derecesi gibi birçok faktörden etkilenir. Özellikle kopolimerlerin termal bozunma süreci, homopolimerlerin bozunmasına göre daha karmaşıktır ve büyük ölçüde monomer türlerinin oranına bağlıdır. Polimer kompozit üretiminde, kopolimerler üç boyutlu bir ağ oluşturduğu zaman, polimer bozunma prosesini anlamak daha da zorlaşır. Çalışmada kullanılan dimetakrilat esaslı kompozit malzemelerin termal bozunmasına yönelik literatürde az sayıda makale bulunmaktadır [17]. Bu nedenle bu tür kompozit malzemelerin yapılarının detaylı bir şekilde araştırılması için TG-DTG analizlerinin yapılması oldukça önem arz etmektedir.

Diş hekimliği gibi alanlarda sıklıkla kullanılan Bis-GMA, TEGDMA gibi monomer yapılarına farklı nano boyutlu malzemeler eklenerek veya eklenmeden sentezlenen polimer kompozitlerin yapısal analizlerine yönelik birtakım çalışmalar yapılmıştır [18-21]. Bu araştırmalarda genellikle XRD, SEM ve FTIR gibi analizlerden faydalanılmıştır.

Bu çalışmada, laboratuvarında fotokimyasal olarak kullanıma hazır polimer kompozit malzeme üretilmiş olup karakterizasyon davranışı için yapının SEM-EDS, XRD, FTIR analizleri yapılmış ve TGA



Şekil 1. Bis-GMA ve TEGDMA'nın reaksiyonu ile çapraz bağlı polimer üretimi tepkimesi [13]  
(Cross-linked polymer production reaction by the reaction of Bis-GMA and TEGDMA)

analizleri ile elde edilen verilerden, polimerik maddenin yüksek sıcaklık bozunma kinetiği incelenmiştir. Özellikle kompozit malzemenin polimerizasyonunun tamamlanma derecesini test edebilmek amacı ile FTIR ve TGA analizleri de yapılmıştır. Bu yapısal analizlerin kullanımının, dental kompozit yapıların antimikrobiyal ve mekanik özelliklerinin belirlenmesinde önemli ölçüde katkıda bulunacağı düşünülmektedir. Bu çalışma ile metakrilat esaslı kompozit malzemelerin (organik yapı içinde anorganik karakterli SiO<sub>2</sub> varlığıyla beraber) karakterizasyonu ile beraber düşük ve yüksek sıcaklıkta bozunma davranışının ortaya konması, bu tür yapıların daha geniş ve daha uygun alanlarda kullanımı için sonraki çalışmalara avantajlar sağlayabilir.

## 2. Deneysel Metot (Experimental Method)

### 2.1. Polimer Kompozitin Hazırlanması (Preparation of Polymer Composite)

Araştırmada kullanılan polimer kompozit; SiO<sub>2</sub> (%70-80) ve Bisfenol-A-diğlisidilmetakrilat (BisGMA) ile Trietilen Glikol Dimetakrilat (TEGDMA) (~%20-30)' den oluşan karışımın laboratuvar ortamında fotokimyasal bir tepkime ile üretilmesi sonucu elde edilmiştir. Bu işlem, belli bir miktar (~ 20 mg) numunenin, ışık kaynağına yaklaşık 3 mm yaklaştırılarak (30 saniye içerisinde) UV ışınına maruz bırakılması ile gerçekleştirilmektedir. Tepkimenin fotokimyasal olarak başlatılması için EIGHTEETH Curing Pen E-LED marka cihaz kullanılmıştır. Bu cihaz, 385-515 nm dalga boyu aralığında ve pilinin doluluk seviyesinden bağımsız olarak 2300 mW/cm<sup>2</sup> enerji yoğunluğunda işlem yapmaktadır.

### 2.2. Karakterizasyon ve Termal Bozunma Deneyleri (Characterization and Thermal Degradation Experiments)

Polimer kompozit örneklerinin karakterizasyonu ve bozunma kinetiğini tespit etmek için NETZSCH STA 409 PC Luxx marka cihazda TG-DTG analizleri yapılmıştır. Hazırlanan numunelerin kırınım pikleri, PANalitical Ampiran X-Işını difraktometresi (XRD) ile belirlenmiştir. Bu amaçla, 25°C'de ve 2°/dak tarama hızında 20° ≤ 2θ ≤ 80° aralığında örnekler analiz edilmiştir. Morfolojik yapı tayini için numuneler, Zeiss Sigma 300 taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile test edilmiştir. Ayrıca, kompozit numunenin bağ yapılarını tespit için, Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi kullanılmıştır. Spektrumlar, Bruker VERTEX 70v cihazı ile 4000-400 cm<sup>-1</sup> aralığında elde edilmiştir.

Kullanılan TG cihazı, sıcaklık ve ağırlık değişimlerine karşı oldukça hassastır. Deneyler, denge ve sıcaklık kontrol sisteminin 0,001 mg'lık ağırlık kaybını doğru bir şekilde kaydedebildiği termogravimetrik analiz cihazı NETZSCH STA 409 PC Luxx kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizlerden önce, TG analizinde kalibrasyon deneyleri için kalsine edilmiş α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozu standart referans olarak kullanılmıştır. TG deneyleri, platin kroze de yaklaşık 15-20 mg numuneler ile yapılmıştır. Numuneler, hava atmosferi altında 25°C-800°C sıcaklık aralığında 2,5, 5, 10 ve 20°C/dak hızlarında ısıtılmıştır. Deneyler 90 mL/dak gaz akış hızında gerçekleştirilmiştir. Bozunma kinetiğine ait parametreler TG-DTG verilerinden elde edilmiştir.

## 3. Deneysel Bulgular (Experimental Findings)

Ağ yapılı polimerik reçinelerde, fonksiyonel grupların ve yapılarının tam olarak aydınlatılması zor olduğu için bu çalışmada kompozit yapı, birkaç analiz (SEM-EDS, XRD, FTIR ve TG-DTG) desteği eşliğinde açıklanmaya çalışılmıştır.

### 3.1. SEM-EDS Analizi (SEM-EDS Analysis)

SEM analizini temsil eden Şekil 1'e göre, kompozit yapıdaki inorganik kısmın karbonlu yapı içindeki dağılımı gözlemlenmiş,

polimer kompozitin pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu ve SiO<sub>2</sub>'in matris içinde homojen bir şekilde dağıldığı ve herhangi bir faz ayrımının olmadığı gözlenmiştir. SEM analizi ile ve dental reçine bünyesinde bulunan SiO<sub>2</sub>'in homojen dağılımının tespiti, bu gibi kompozit yapıların antimikrobiyal ve mekanik özellikleri üzerine önemli ölçüde katkıda bulunacağı düşünülmektedir [22]. Ayrıca, SEM görüntülerinden, yapının yüzeyinde herhangi bir çatlak, kırık ve boşluk olmadığı görülmüştür. Kompozit malzemenin elementel niceliği, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizi ile belirlenmiş ve Şekil 2' de gösterilmiştir. EDS spektrumunda Si, C ve O atomları tespit edilmiştir. EDS sonuçlarına göre, silisyum oranının karbona göre oldukça fazla olduğu gözlenmiştir.

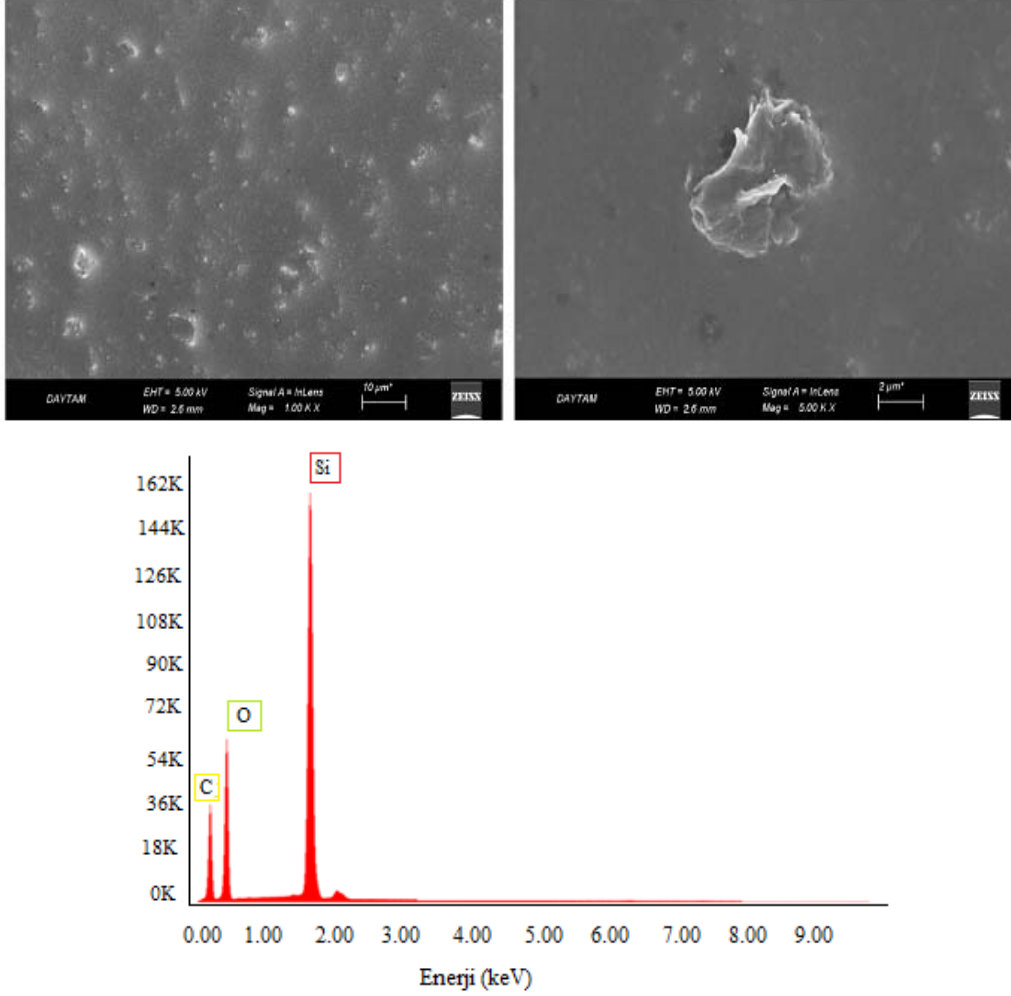
### 3.2. FTIR Analizi (FTIR Analysis)

Dişçilikte kullanılan metakrilat esaslı kompozit malzemelerin polimerleşmesinde dönüşüm oldukça önemlidir. Metakrilat esaslı polimer kompozitlerdeki çift bağ yapılarını belirleyebilmek amacıyla en çok kullanılan yöntemlerden birisi de FTIR analizidir. Dental reçinelerde elde edilen yüksek dönüşüme rağmen, alifatik C=C çift bağlarının tamamen dönüşümü gerçekleştirilememiştir. Yapıda dönüşmemiş çift bağlar, reaksiyona girmemiş monomerlerde ve polimer zincirinin uç kısımlarında bulunan çift bağlarda yer almaktadır. Polimer ağındaki reaksiyona girmemiş monomerler çevresindeki dokuların tahriş olmasına neden olabilir. Ayrıca düşük dönüşüm oranı, polimerin zamanla oksidasyonuna ve hidrolitik bozunmaya yol açarak restoratif prosedürlerin uygunluğu etkileyebilir [23, 24].

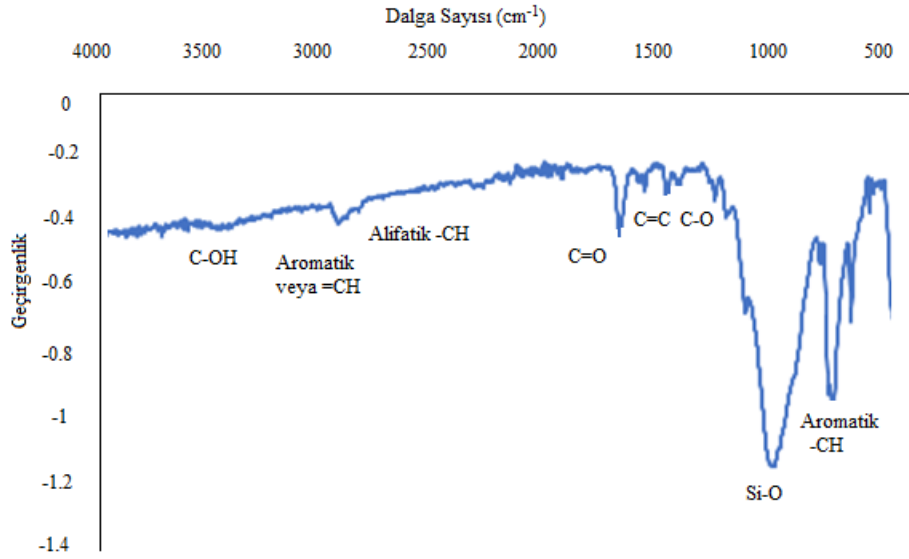
Anorganik yapıların mekaniksel olarak organik matris içerisinde dağılması uygun bir homojenizasyon ile mümkün olabilmektedir. Bilindiği gibi ikincil bağlar yoluyla oluşan fiziksel etkileşimler, polimerlerin çözünme, absorpsiyon, adsorpsiyon, difüzyon, deformasyon ve morfolojik yapı gibi birçok özellik üzerinde oldukça etkilidir. Yapıdaki Oksijen nedeni ile moleküller arası bir polarlık söz konusudur. Bu ise nanomateryal özellikteki SiO<sub>2</sub> ile organik yapı arasında kısmi anlamda hidrojen bağları ve dipol-dipol etkileşimlerinin olmasını mümkün kılmaktadır. Yani dipol momenti, kısmi dipol-dipol etkileşimleri ve hidrojen bağları [25], yüksek mekanik ve ısı dayanıklılığa yol açabilmektedir [26]. FTIR grafiğine (Şekil 3) bakıldığında, SiO<sub>2</sub> nanopartikülüne ait yaklaşık 1100 cm<sup>-1</sup> ve 800 cm<sup>-1</sup> değerlerinde Si-O-Si bağının karakteristik asimetric esneme, simetrik esneme ve eğilme titreşimlerini görülmektedir. Ayrıca, silis yüzeyinde bulunan aktif OH gruplarının gerilme ve bükülme titreşimlerine yönelik 3400 cm<sup>-1</sup> de absorpsiyon gözlenmiştir. Silika parçacıklarının BisGMA ve TEGDMA karışımı ile olan etkileşimi sonucunda oluşan hidrojen bağının da kompozitin çözünme, absorpsiyon, difüzyon, deformasyon gibi özellikler üzerinde oldukça etkin olacağı tahmin edilmektedir. Bu tür etkileşimler literatürle de örtüşebilmektedir [27, 28].

Şekil 3'deki FTIR Spektrumu ile yapının fonksiyonel grupları belirlenmiştir. Bu tür kompozit materyallerin fonksiyonel gruplarını tam olarak tanımlamak oldukça zordur, ancak önemli ve ayırt edici özellikler kolaylıkla gözlemlenebilir. Bu spektrumlara ait yorumlar aşağıda verilmiştir:

- 3500-3380 cm<sup>-1</sup> (geniş pik) aralığında O-H gerilme titreşimi kendini gösterir. Bu pik, polimerdeki Bis-GMA'lı kısımdaki hidroksillerin gerilme titreşimidir.
- 3050-2810 cm<sup>-1</sup> aralığındaki pikler sırasıyla, aromatik-H veya =C-H bağlarına ve alifatik bileşiklerden gelen C-H gerilme bantlarına aittir.
- 1750-1640 cm<sup>-1</sup> bölgesindeki pikler, dimetakrilatların C=C ve C=O esterik gruplarını temsil etmektedir.



Şekil 2. Polimer kompozitin SEM görüntüleri ve EDS grafiği (SEM images and EDS graph of polymer composite)



Şekil 3. Polimer kompozit malzemenin FTIR spektrum (FTIR spectrum graph of polymer composite material)

- 1640 ve 1608 cm<sup>-1</sup>'deki pikler sırasıyla alifatik (vinil grubundan) ve aromatik (benzen halkasından) C=C bağlarının gerilmesini

göstermektedir [29]. Şekil 3'de bu piklerin diğer piklere göre oldukça küçük olduğu göze çarpmaktadır.

- Ayrıca  $1608\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik, kompozit matriste bulunan yapılar arasındaki C...C bağları ile de ilgilidir [30].

### 3.3. XRD Analizi (XRD Analysis)

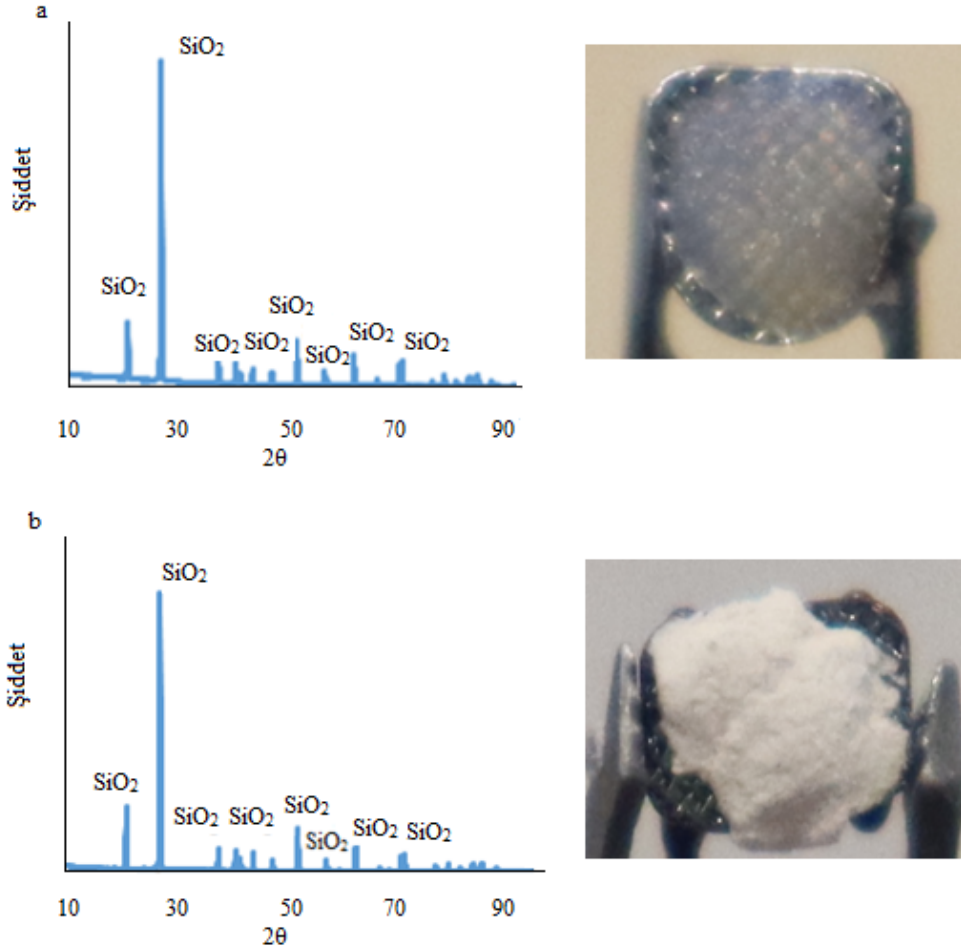
XRD analizi ile çalışmada kullanılan kompozit yapının inorganik kısmı belirlenmiştir. Ayrıca bu yapının daha iyi karakterize edilebilmesi için TG analizinden sonra elde edilen kalıntının da XRD analizi yapılmıştır. Orijinal polimer kompozit (a) ve  $800^\circ\text{C}$  sıcaklığa maruz bırakılan kompozitten (b) elde edilen kalıntının XRD pikleri Şekil 4'de gösterilmektedir. Şekil 4a ve Şekil 4b'deki XRD grafiklerinde elde edilen piklerin tamamen  $\text{SiO}_2$  pikleriyle birebir örtüştüğü görülmektedir. X-ışını kırınım çalışmaları ve SEM analizleri ile yapı içerisinde önemli miktarda  $\text{SiO}_2$  olduğu bozunmanın  $280^\circ\text{C}$ 'den sonra başladığı, bozunma sonrasında pürüz ve çatlak oluşmadığı, yapıda homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir [22, 31]. XRD piklerinden, kompozit içerisinde sadece  $\text{SiO}_2$  yapısının hâkim olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca  $800^\circ\text{C}$  işlem sonrası kalıntıdaki  $\text{SiO}_2$ 'in yapısında herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir.

### 3.4. TG-DTG Analizleri (TG-DTG Analysis)

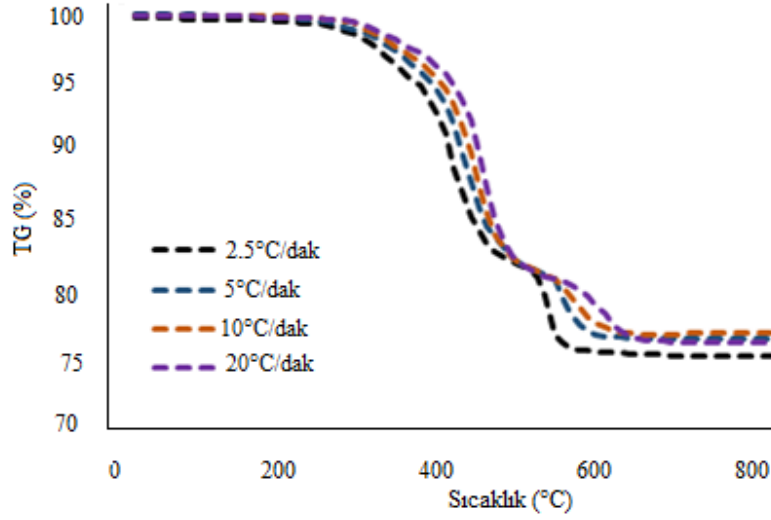
Kompozitin bozunma kinetiğini belirlemek için özellikle dört farklı ısıtma hızı kullanılmıştır. Bozunma prosesinin kinetik analizinde iso-konversiyonal yöntemlerini uygulayabilmek için farklı ısıtma hızları

gerekmektedir. Şekil 5 ve Şekil 6, (2,5, 5, 10 ve  $20^\circ\text{C}/\text{dak}$ ) ısıtma hızlarında sırasıyla TG ve DTG grafiklerini göstermektedir. Isıtma hızının artması ile TG-DTG eğrilerinin sağa doğru kaydığı ve bozunmanın daha yüksek sıcaklıklara doğru ilerlediği görülmektedir [32]. Bu durum termal analiz çalışmalarında beklenen bir durumdur. Çünkü ısıtma hızı arttıkça birim zamanda fırın ile numune arasındaki sıcaklık farkı artmakta ve yapının bozunma hızı da artmaktadır. TG-DTG eğrilerinden, polimer kompozit içerisinde hiç nemin bulunmadığı ve bozunmanın iki bölgeye ayrıldığı görülmektedir. Zaten çapraz bağlı dimetilakrilat esaslı kompozitlerin bozunması karmaşık olup genellikle birden fazla basamakta gerçekleşebilmektedir. TG-DTG analizlerinin en önemli avantajlardan birisi de bozunma prosesine ait elde edilen sıcaklık verileridir. Her iki bölge için bozunmaya ait başlangıç, bitiş ve pik sıcaklıkları ( $^\circ\text{C}$  olarak) Tablo 1'de verilmiştir.

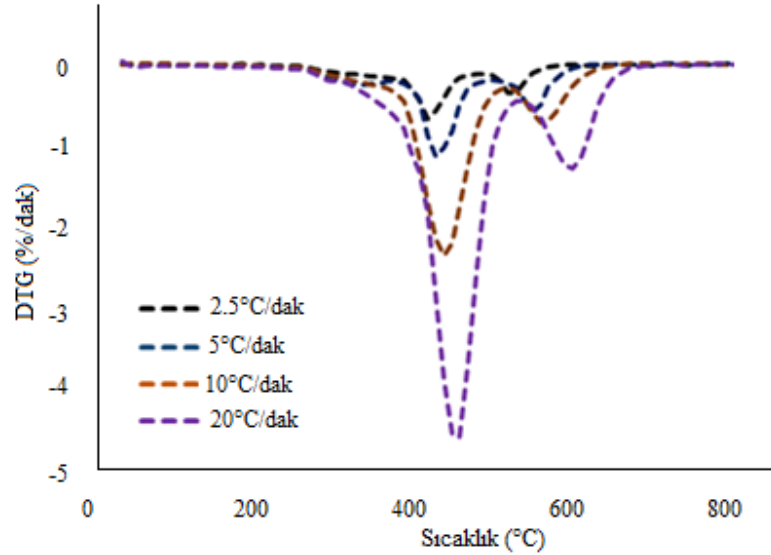
*1. Bölge:* Bu bölgede kompozit yapı içindeki monomer birimleri parçalanmakta ve yaklaşık %18 oranında kütle kaybı meydana gelmektedir. Polimer yapının bozunmasında tüm ısıtma hızları için başlangıç aralığı  $253^\circ\text{C}$ - $258^\circ\text{C}$  olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıklara kadar hiç kütle kaybının olmaması, başlangıç monomerlerinin polimerizasyonu için uygulanan fotoiyonizasyon işleminin tamamlandığını ve kompozit reçinedeki tüm türlerin tam olarak reaksiyona girdiğini ortaya koymaktadır [17]. Özellikle dışçilikte monomerlerin tamamen polimerize olması ve dolayısıyla ağızda hiç kalıntı bırakmaması sağlık açısından oldukça önemlidir.



Şekil 4. Orijinal polimer (a) ve  $800^\circ\text{C}$  işlem sonrası kalıntının (b) XRD pikleri ve resimleri (XRD peaks and images of the original polymer (a) and the residue (b) after  $800^\circ\text{C}$  treatment)



Şekil 5. Bozunma süreci için TG eğrisi (TG curve for degradation process)



Şekil 6. Bozunma süreci için DTG eğrisi (DTG curve for degradation process)

Tablo 1. Isıtma hızına göre polimer kompozitin bozunma sıcaklıkları

Isıtma hızı (°C/dak)	Birinci Bölge			İkinci Bölge			Kalıntı (%)
	T <sub>baş</sub>	T <sub>pik</sub>	T <sub>son</sub>	T <sub>baş</sub>	T <sub>pik</sub>	T <sub>son</sub>	
2,5	253	413	473	473	523	583	76,55
5	255	423	483	483	553	613	76,55
10	257	433	493	493	563	623	76,55
20	258	453	533	533	593	673	76,35

2. Bölge: Bu bölgede polimerik yapıda var olan aromatik kısımların parçalanmaya başladığı ve %5,45'lik bir kütle kaybının olduğu görülmektedir. Tablo 1'den de görüleceği gibi ısıtma hızları ile bozunma sıcaklıkları da değişmektedir. Proses sonrası kompozit madde içinde bulunan kalıntı ise sadece SiO<sub>2</sub>'dir. Tüm ısıtma hızlarında TG-DTG deneyleri sonrası elde edilen kalıntı miktarı %76,55 olup bu değer sabittir. Bozunma sonrası, kompozit yapı içindeki karbonlu yapının %23,45 (kayıp %'si) olduğu gözlenmiştir. Deneysel metot, polimer kompozitin hazırlanması kısmında verilen

değerlerde %70-80 civarında SiO<sub>2</sub> ve %20-30 civarında ise organik kısmın varlığından söz edilmiştir. Kompozit malzemenin bozunma süreci için yapılan TG deneylerinde hesaplanan % kayıp-kalıntı değerleri ile bu sonuçlar birbirlerini doğrulamaktadır.

### 3.5. Kinetik Analiz (Kinetic Analysis)

Kinetik tahminler, kinetik analizin en önemli pratik uygulamasıdır. Kinetik analizde önemli bir adım, aktivasyon enerjisinin (E<sub>a</sub>)

dönüşüme ( $\alpha$ ) bağımlılığının bilinmesidir. Bu durum çok adımlı proseslerin kinetik analizini kolaylaştırır. Reaksiyon hızı, Eş. 1'deki gibi ifade edilmektedir:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

Burada  $f(\alpha)$  reaksiyon mekanizmasına bağlı bir fonksiyondur. İzotermal olmayan şartlar için ısıtma hızı ( $\beta = dT/dt$ )'dir ve dönüşüm oranına göre Eş. 2'deki gibi yazılabilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

Reaksiyon hız sabiti, Arrhenius eşitliğine göre ve ayrıca Eş. 2, Eş. 1'de yerine yazılırsa Eş. 3 elde edilir.

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot dT \quad (3)$$

Bu ifade sınırlar şartları yerine yazılarak entegre edilirse Eş. 4 elde edilir.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \cdot \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (4)$$

Bu denklemin analitik bir çözümü yoktur. Bu nedenle farklı yaklaşım ve yöntemlerle (modele bağlı olan ve modele bağlı olmayan) çözüme ulaşılabilmektedir.

Yapılan çalışmada, prosesin kinetik analizi için; KAS (Kissinger-Akahira-Sunose), FWO (Flynn ve Wall ve Ozawa) integral yöntemleri ve Friedman'ın diferansiyel yöntemi kullanılmıştır [33-37]. Polimer kompozitin bozunma prosesinde, dönüşümün sıcaklık ile ilişkisini tespit etmek önemlidir. Reaksiyon modeline bağlı olmayan KAS, FWO ve Friedman yöntemleri, her bir dönüşüm değeri için aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasında kullanılmaktadır. Bu yöntemler, reaksiyon modeli seçilmeden Arrhenius parametrelerinin değerlendirilmesine olanak sağlar.

Friedman ve FWO yöntemlerinin sonuçları birbirlerine benzemekle birlikte bazen Friedman ile elde edilen değerlerde (mevcut çalışmada da görüldüğü gibi) bazı sapmalar olabilmektedir [30]. Friedman yöntemi, diferansiyel bir metottur, KAS ve FWO yöntemleri ise integral metotlardır. Herhangi bir bozunma prosesi için aktivasyon enerjisinin belirlenmesinde diferansiyel metotla elde edilen değerlerin integral metotlarla elde edilen değerlerden farklılık göstermesi beklenebilen bir durumdur. Friedman yöntemi anlık hız değerlerini kullanır ve bu nedenle deneysel verilerden (titreşimlere) yani TG analizi esnasındaki verilerden karşı oldukça duyarlıdır. Bununla beraber literatürde KAS, FWO metotları ile hesaplanan aktivasyon enerjisinin Friedman metodu ile hesaplanan aktivasyon enerjisinden farklı çıkmasının sebeplerinden birisi de  $g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$  ifadesinin çözümü için kullanılan yaklaşımlardan kaynaklanan bir takım sistematik hatalar olduğu ifade edilmektedir [11, 15, 28].

KAS yönteminde, aktivasyon enerjisini hesaplamak için Eş. 5 kullanılmaktadır.

$$\ln(\beta/T^2) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{E_a \cdot g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

$E_a$  değerlerini tespit etmek için  $\ln(\beta/T^2)$  karşı  $1/T$  grafiği çizilmiştir (Şekil 7a, Şekil 8a). Bu grafiğe bakıldığında, dört ayrı ısıtma hızında, 0,1-0,9 aralığındaki her bir dönüşüm değerine karşılık gelen doğruların eğimleri hesaplanmıştır. Her bir eğrinin eğim değeri sabit olup “-1,052\* $E_a/R$ ” e eşittir. Burada  $\beta$  ısıtma hızı ( $^{\circ}C/dak$ ),  $\alpha$  1080

dönüşüm oranı, A Arrhenius sabiti, R ideal gaz sabiti (8,314 J/mol.K),  $E_a$  aktivasyon enerjisi (kJ/mol),  $g(\alpha)$  ve T sıcaklık (K)'dir.

FWO yönteminde, aktivasyon enerjisini hesaplamak için Eş. 6 kullanılmaktadır.

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{A E_a}{R g(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052 \cdot \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

$E_a$  değerlerini tespit etmek için  $\ln \beta$ 'ya karşı  $1/T$  grafiği çizilmiştir (Şekil 7b, Şekil 8b). Bu grafiğe ait doğruların eğimleri, dört ayrı ısıtma hızında, 0,1-0,9 aralığındaki her bir dönüşüm değeri için hesaplanmıştır. Her bir eğrinin eğim değeri sabit olup “- $E_a/R$ ” ye eşittir.

Friedman yönteminde ise, aktivasyon enerjisini hesaplamak için Eş. 7 kullanılmaktadır.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[A(\alpha) \cdot f(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

Bu analizde aktivasyon enerjisinin hesabı için  $\ln(d\alpha/dt)$ 'ye karşı  $1/T$  eğrileri çizilmiştir (Şekil 7c, Şekil 8c). Bu analiz içinde dört ayrı ısıtma hızında, 0,1-0,9 dönüşüm aralığında doğrular çizilmiştir. Doğruların eğimi  $-E_a/R$ 'ye eşittir.

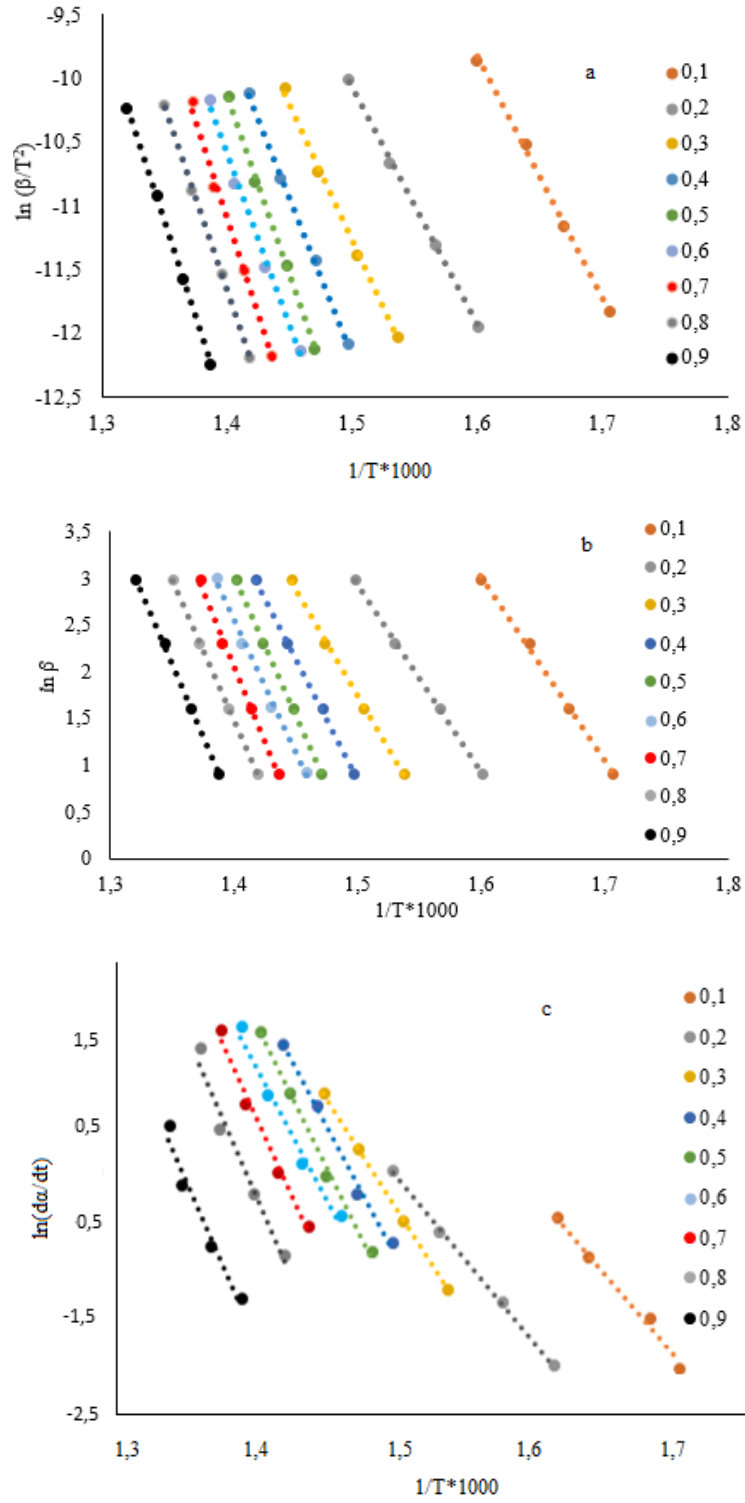
Bu yöntemlerin temel yaklaşımı, reaksiyon hızının yalnızca sıcaklığa bağlı (sabit bir dönüşüm için) olduğunu dikkate almaktadır. Bu yöntemleri kullanmak için farklı ısıtma hızlarında bir dizi deney planı hazırlamak gerekir. Dönüşüm oranına karşılık gelen aktivasyon enerjisi, çok adımlı reaksiyonların tanınmasına ve prosesin kinetik verilerinin tahmin edilmesine yardımcı olur. Polimerlerin bozunma reaksiyonlarının kinetik analizi, bu tür malzemelerin termal kararlılıklarının belirlenmesinde faydalıdır.

Mevcut çalışmada TG verilerinden, polimer kompozitin bozunma eğrisinin iki bölgeye ayrıldığı görülmektedir. Her bir bozunma bölgesi için kinetik parametreler ayrı ayrı olarak hesaplanmıştır. Kinetik parametrelerin hesaplanmasında, her bir sıcaklık için dönüşüm ( $\alpha$ ) oranları belirlenmiştir.

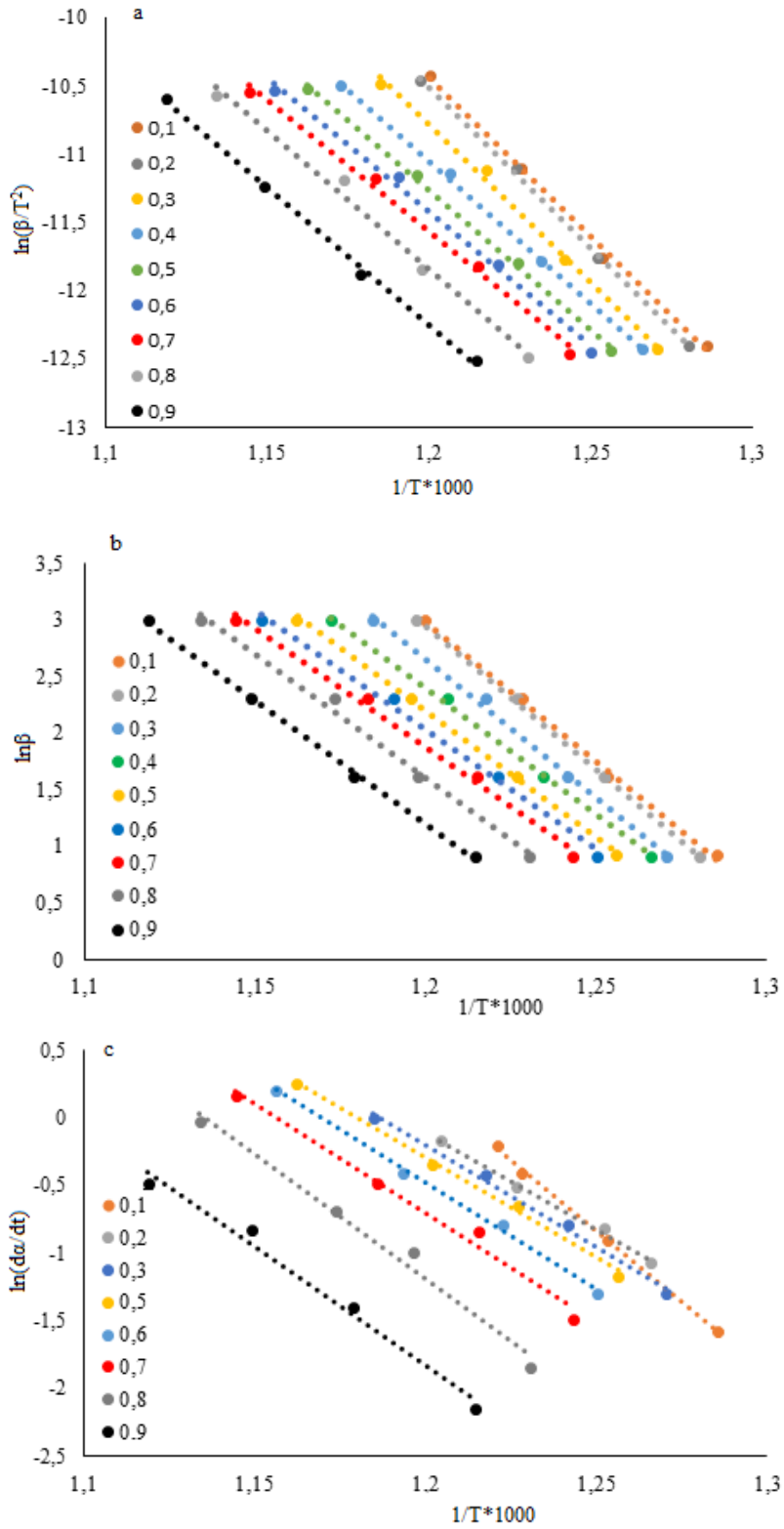
Her bir metot için elde edilen doğruların denklemleri,  $R^2$  değerleri ve hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri Tablo 2 ve Tablo 3'te yer almaktadır. Özellikle KAS ve FWO metotlarının sonuçlarının birbirleriyle oldukça uyumlu (neredeyse aynı) oldukları görülmektedir. 1. bölgeye ait olan bozunma için gerekli ortalama aktivasyon enerjisi KAS ve FWO yöntemleri için 211 kJ/mol, Friedman yönteminde ise 218 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. 2. Bölgeye ait olan bozunma için gerekli enerji ortalama aktivasyon enerjisi ise KAS yönteminde 176 kJ/mol, FWO yönteminde 180 kJ/mol ve Friedman yönteminde ise 135 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Hesaplamalar sonucu her bir  $E_a$  değerinin yüksek  $R^2$ 'ye sahip olduğu ve sonuçların kabul edilebilir olduğu görülmektedir. Şekil 9a'da 1. bölge için aktivasyon enerjisinin  $\alpha=0.3$ 'e kadar sabit olduğu,  $\alpha=0.4$ 'den sonra arttığı görülmektedir. Literatürde, düşük aktivasyon enerjisi ile başlayan bozunma prosesinin kompozit yapı içindeki zayıf bağlardan başladığını ifade etmektedir [35]. Dönüşüm arttıkça aktivasyon enerjisindeki artış zayıf bağların giderek azaldığını ve rastgele bozunmaların varlığını göstermektedir. Şekil 9b'de 2. bölge için, dönüşümün artması ile aktivasyon enerjisinin azalarak sabitlendiği gözlenmiştir. Yüksek aktivasyon enerjisi bozunma ile kalan kalıntının daha kararlı bir yapı sergilediği, miktarı azaldıkça aktivasyon enerjisinin azaldığı anlaşılmaktadır. Değişen dönüşüme karşılık aktivasyon enerjisinin sabit bir değerde olması, bozunma prosesinde birbirleriyle yarışan reaksiyonların varlığını da göstermektedir. Yani, bu durumda eşzamanlı reaksiyonların meydana geldiği söylenebilir [20].





Şekil 7. KAS (a), FWO (b) ve Friedman (c) yöntemlerine ait grafikler (1. bölge)  
(Graphs of KAS (a), FWO (b) and Friedman (c) methods (1st region))



**Şekil 8.** KAS (a), FWO (b) ve Friedman (c) yöntemlerine ait grafikler (2. bölge)  
(Graphs of KAS (a), FWO (b) and Friedman (c) methods (2nd region))

**Tablo 2.** Prosele ait hesaplanan aktivasyon enerjileri ve korelasyon katsayıları (1. bölge)  
(Calculated activation energies and correlation coefficients of the process (1st region))

$\alpha$	KAS metodu		FWO metodu		Friedman metodu	
	Ea (kJ/mol)	R <sup>2</sup>	Ea (kJ/mol)	R <sup>2</sup>	Ea (kJ/mol)	R <sup>2</sup>
0,1	156,3	0,9984	157,1	0,9979	139,5	0,9911
0,2	154,8	0,9995	157,4	0,9999	141,5	0,9984
0,3	177,9	0,9968	179,7	0,9972	186,3	0,9997
0,4	204,5	0,9990	205,3	0,9991	239,1	0,9942
0,5	237,1	0,9983	236,4	0,9984	220,5	0,9932
0,6	225,5	0,9906	225,5	0,9915	225,3	0,9789
0,7	254,1	0,9940	252,8	0,9945	260,6	0,9832
0,8	239,2	0,9990	237,8	0,9993	277,1	0,9727
0,9	248,9	0,9997	245,9	0,9940	273,1	0,9641
Ort.	211		211		218	

**Tablo 3.** Prosele ait hesaplanan aktivasyon enerjileri ve korelasyon katsayıları (2. bölge)  
(Calculated activation energies and correlation coefficients of the process (2nd region))

$\alpha$	KAS metodu		FWO metodu		Friedman metodu	
	Ea (kJ/mol)	R <sup>2</sup>	Ea (kJ/mol)	R <sup>2</sup>	Ea (kJ/mol)	R <sup>2</sup>
0,1	193,7	0,9969	193,9	0,9977	173,9	0,9984
0,2	195,7	0,9992	198,8	0,99930	117,8	0,9959
0,3	190,3	0,9958	193,8	0,9964	125,3	0,9924
0,4	173,1	0,9987	177,5	0,9989	-	-
0,5	170,2	0,9985	174,9	0,9988	122,6	0,9951
0,6	163,0	0,9945	168,1	0,9954	130,5	0,9966
0,7	160,3	0,9935	165,6	0,9947	122,6	0,9951
0,8	167,9	0,9902	172,9	0,9917	134,2	0,9865
0,9	167,2	0,9978	172,5	0,9980	153,7	0,9816
Ort.	177		180		135	

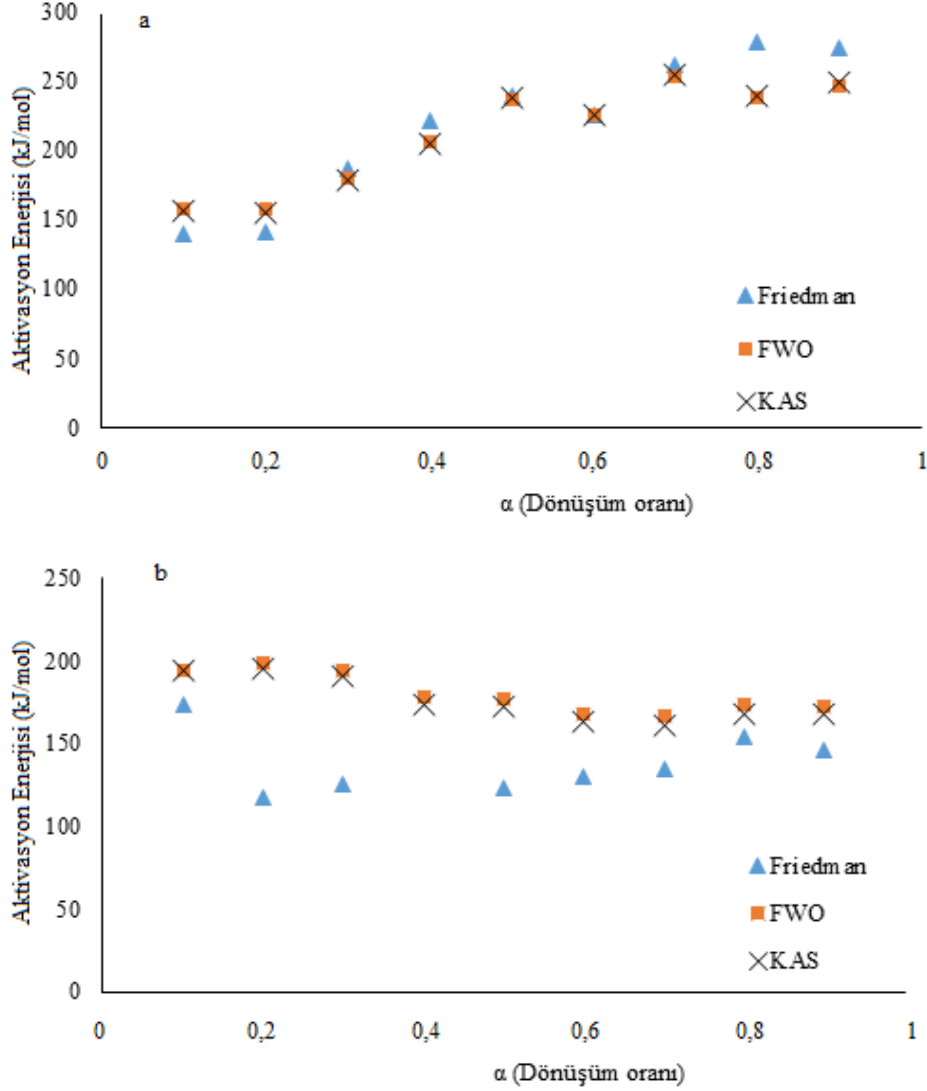
Literatürde yapılan bir çalışmada, Bis-GMA ve TEGDMA gibi pek çok dimetakrilat sınıfından olan monomerler, tek başlarına fotokimyasal olarak polimerize edilmiş ve daha sonra TG cihazında farklı ortamlarda bozunma eğrileri incelenmiştir. TG eğrilerinden faydalanarak FWO, Friedman yöntemleri ile bozunma için gerekli olan aktivasyon enerjileri elde edilmiştir. Saf Bis-GMA monomerinin bozunmasının tek basamakta gerçekleştiği bu bozunma için gerekli olan aktivasyon enerjisinin 0,1-0,8 dönüşüm aralığında Friedman yöntemi ile 130 kJ/mol ile 850 kJ/mol aralığında arttığı gözlenmiştir. FWO metoduna göre ise yine 0,1-0,8 dönüşüm için 130 kJ/mol ile 550 kJ/mol aralığında arttığı gözlenmiştir [38]. Saf TEGDMA monomerinin bozunması için FWO ve Friedman yöntemlerine göre 130-170 kJ/mol aralığında değişiklik gösteren aktivasyon enerjileri elde edilmiştir.

Başka bir çalışmada ise dimekrilat monomerlerinden hazırlanmış olan birçok ticari kompozitin bozunma davranışları (azot ortamında) TG ile incelenmiş ve elde edilen değerlerden bozunma için kinetik analiz gerçekleştirilmiştir. Kompozit malzemelerin termal kararlılıklarının çoğunlukla polimerik matrisin yapısına ve monomerlerin yüzdesine bağlı olduğu bulunmuştur. KAS ve Friedman yöntemlerine göre

yapılan kinetik analiz sonucunda (0,05-0,7 dönüşüm aralığı için) aktivasyon enerjisinin düşük değerlerden (~110-180 kJ/mol) başlayarak dönüşüm oranı arttıkça arttığı gözlenmiştir. Daha zayıf bağların bozunmasının daha düşük aktivasyon enerjisine sahip olduğu da belirtilmektedir [30]. Sadece Bis-GMA ve TEGDMA' dan oluşan kompozit malzemenin bozunmasında ise 130-270 kJ/mol aralığında değişen ama neredeyse sabit olan aktivasyon enerjisi değerleri elde edildiği gözlenmiştir. Bizim çalışmamızda kullanılan kompozit malzemenin bozunması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri de 139,5-273,5 kJ/mol aralığında değişiklik göstermektedir. Sonuçların literatürdeki sonuçlar ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

#### 4. Simgeler (Symbols)

$\alpha$	: Dönüşüm oranı
$\beta$	: Isıtma hızı (°C/dak)
T	: Sıcaklık (°C)
R	: İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol. K)
Ea	: Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
A	: Arrhenius sabiti (dak <sup>-1</sup> )
g( $\alpha$ )	: Sıcaklık integrali



Şekil 9. Üç yöntem için dönüşüme karşı Ea değerleri (1. bölge (a) ve 2. bölge (b))  
(Ea values against conversion for three methods (1st region (a) and 2nd region (b)))

## 5. Sonuçlar (Conclusions)

Mevcut çalışmada, önce laboratuvar ortamında, SiO<sub>2</sub> içeren Bis-GMA ve TEGDMA karışımından kısa süre içerisinde fotokimyasal tepkime ile polimer kompozit üretilmiştir. Daha sonra birçok alanda ve özellikle de diş hekimliğinde sıkça kullanılan bu kompozit yapının karakterizasyonuna yönelik SEM, XRD, FTIR ve TG-DTG analizleri ile kimyasal ve morfolojik yapıları incelenmiştir. Ayrıca, TG-DTG verilerinden faydalanarak yüksek sıcaklıkta yapının termal bozunma kinetiği çalışılmıştır. Araştırmadan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- XRD analizi ile hem orijinal ve hem de 800°C'de yapılan bozunma sonrasında, yapı içinde önemli miktarda SiO<sub>2</sub> gözlenmiştir.
- SEM analizine göre ise, SiO<sub>2</sub>'in kompozit yapı içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı, yapıda herhangi bir çatlak olmadığı görülmüştür.
- FTIR analizine göre, O-Si-O yapılarının baskın olduğu ve O-H, C=O, C=C, -CH bağlarının varlığı görülmüştür.

- TG-DTG analizleri ile polimer kompozitin bozunma sürecinin iki basamaktan meydana geldiği belirlenmiştir. Bu iki basamaklı proseste her basamak için KAS, FWO ve Friedman metodlarına göre aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.
- 1. bölge için aktivasyon enerjisi KAS ve FWO metoduyla ortalama olarak 211 kJ/mol, Friedman metoduna göre ise 218 kJ/mol; 2. bölge için KAS'a göre 176 kJ/mol, FWO için 180 kJ/mol ve Friedman metoduna göre ise 135 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Çalışmada, 1. ve 2. bölge için elde edilen sonuçların birbiri ile son derece uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Fakat Friedman metoduna göre 2. bölgeye ait ortalama aktivasyon enerjisi değeri biraz düşük çıkmıştır. Bu durum, iki bölge arasındaki dönüm noktasına yakın olan alanlardaki eğrilerin çakışmasına atfedilebilir.
- Yapılan termal analiz ile kullanılan kompozit malzemenin homojen olduğu, 280°C'ye kadar kararlı yapısını koruduğu ve bu sıcaklığın üzerinde bozunmaya başladığı gözlenmiştir.
- Bu çalışmada kullanılan polimer kompozit malzemenin sadece diş hekimliği değil, farklı alanlarda da kullanımını artırabilmek için

bazı yapısal analizler gerçekleştirilmiştir. Özellikle kompozit malzemenin yüksek sıcaklıkta nasıl bir bozunma davranışı sergilediği, inorganik SiO<sub>2</sub>'in karbonlu yapı içinde dağılım şekli ve yapının gözenek davranışının ortaya konması, farklı çalışmalara ışık tutabilir.

- Polimer kompozit malzemelerin karakterizasyonunun daha ayrıntılı bir şekilde çalışılması gerekmektedir. Bu durum bu tür yapıların daha geniş ve daha uygun alanlarda kullanımı için önemli avantajlar sağlayabilir.

#### Kaynaklar (References)

- Hsissou R., Seghiri R., Benzekri Z., Hilali M., Rafik M., Elharfi A., Polymer composite materials: A comprehensive review, *Composite Structures*, 262, 113640, 2021.
- Kharbanda S., Bhadury T., Gupta G., Fuloria D., Pati P.R., Mishra V. K., Sharm A., Polymer composites for thermal applications - A review, *Materials Today: Proceedings*, 47, 2839–2845, 2021.
- Eren Ş., Poyraz B., Gökçe N., Şamandar A., Aykanat B., Subaşı S., Investigation of the initiator effect on mechanical, thermal and chemical properties of polyesters used composite material production, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 33 (4) 1383-1396, 2018.
- Çankaya N., Synthesis, characterization, thermal properties and reactivity ratios of methacrylate copolymers including methoxy group, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33 (3), 1155-1170, 2018.
- Jandt K.D., Watts D.C., Nanotechnology in dentistry: Present and future perspectives on dental nanomaterials. *Dental Materials*, 36, 1365-1378, 2020.
- Caneli G., Chen Y., Sungsoo N., Anderson G.G., Xie D., A dental filling composite resin restorative with improved antibacterial function and hardness. *Journal of Composite Materials*, 0021998320947144, 2020.
- Ghosh S., Ceramic and glass-ceramic fillers in dental composites-A review. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 30 (2), 22-30, 2020.
- Yadav R., Kumar M., Dental restorative composite materials: A review, *Journal of Oral Biosciences*, 61 (2), 78-83, 488-495, 2019.
- Teshima W., Nomura Y., Ikeda A., Kawahara T., Okazaki M., Nahara Y., Thermal degradation of photo-polymerized BisGMA/TEGDMA-based dental resins, *Polymer Degradation Stability*, 84, 167-172, 2004.
- Li S., Yu X., Liu F., Deng F., He J., Synthesis of antibacterial dimethacrylate derived from niacin and its application in preparing antibacterial dental resin system. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 102, 103521, 2020.
- Achilias D.S., Karabela M.M., Sideridou I.D., Thermal degradation and isoconversional kinetic analysis of light-cured dimethacrylate copolymers, *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, 99, 917-923, 2010.
- Bannach G., Cavalheiro Ccs., Calixto L., Cavalheiro E., Thermoanalytical study of monomers: BisGMA, BisEMA, TEGDMA, UDMA and their mixture, *Brazilian Journal of Thermal Analysis*, 4 (1-2), 28-34, 2015.
- Bouzidi A., Bayou S., Khier N., Dehamchia M., Photoinitiated polymerization of a dental formulation, part 2: kinetic studies, *Polymer Bulletin*, 81, 4221-4235, 2023.
- Matinlinna Jp., Lassila L.V.J., Vallittu P.K., The effect of three silane coupling agents and their blends with a cross-linker silane on bonding a Bis-GMA resin to silicized titanium (a novel silane system), *Journal of Dentistry*, 34, 740-746, 2006.
- Nalçacı A., Kompozit Resinlerdeki BİSGMA+TEGDMA Miktarının Spektroskopik Yöntem İle Değerlendirilmesi, *Ankara Üniversitesi Dış Hek. Fak. Dergisi*, 31 (1), 9-17, 2004
- La Mantia F.P., Morreale M., Botta L., Mistretta M.C., Ceraulo M., Scaffaro R., Degradation of polymer blends: A brief review, *Polymer Degradation Stability*, 145, 79-92, 2017.
- Stanescu P.O., Florea N.M., Lungu A., Iovu H., Kinetic Study on the Thermal Degradation of UDMA-BisGMA Copolymers, *Materiale Plastice*, 48 (2), 148-153, 2011.
- Chen L., Yu Q., Wang Y., Li H., BisGMA/TEGDMA dental composite containing high aspect-ratio hydroxyapatite nanofibers, *Dental Materials*, 27 (11), 1187-1195, 2011.
- Xia Y., Zhang F., Xie H., Gu N., Nanoparticle-reinforced resin-based dental composites, *Journal of Dentistry*, 36, 450-5, 2008.
- Mitra S.B., Wu D., Holmes B.N., An application of nanotechnology in advanced dental materials, *Journal of American Dental Association*, 134, 1382–90, 2003.
- Arcis R.W., Lopez-Macipe A., Toledano M., Osorio E., Rodriguez-Clemente R., Murtra J., et al., Mechanical properties of visible light-cured resins reinforced with hydroxyapatite for Dental restoration, *Dental Materials*, 18, 49-57, 2002.
- Aslan A., Usul S.K., Dental Uygulamalar İçin Yeni Nesil Fonksiyonel Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, *İnönü Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Dergisi*, 9 (3), 1027-1043, 2021.
- Collares F.M., Portella F.F., Leitune V.C., Samuel S.M., Discrepancies in degree of conversion measurements by FTIR, *Brazilian Oral Res.* 28, 453–454, 2013.
- Encalada-Alayola J.J., Veranes-Pantoja Y., Uribe-Calderón J. A., Cauch-Rodríguez J. V., Cervantes-Uc J. M., Effect of type and concentration of nanoclay on the mechanical and physicochemical properties of Bis-GMA/TEGDMA, *Dental Resins, Polymers*, 12, 601, 2020.
- Tittal R.K., Vikas D.G., Yadav P., Lal K., Kumar A., Synthesis, Antimicrobial Potency with in Silico Study of Boc-Leucine-1, 2, 3-Triazoles. *Steroids*, 108675, 2020.
- Jojibabu P., Zhang Y.X., Prusty B.G., A review of research advances in epoxy-based nanocomposites as adhesive materials, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 96, 102454, 2020.
- Leng P.B., Md Akil H., Hui Lin O., Thermal properties of microsilica and nanosilica filled polypropylene composite with epoxy as dispersing aid. *Journal of reinforced plastics and composites*, 26 (8), 761-770, 2007.
- Abd El-Fattah M., El Saeed A.M., El-Ghazawy R.A., Chemical interaction of different sized fumed silica with epoxy via ultrasonication for improved coating. *Progress in Organic Coatings*, 129, 1-9, 2019.
- Stuart B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 2004, John Wiley & Sons, Ltd.
- Vouvoudi E.C., Achilias D.S., Sideridou I.D., Dental light-cured nanocomposites based on a dimethacrylate matrix: Thermal degradation and isoconversional kinetic analysis in N<sub>2</sub> atmosphere, *Thermochimica Acta*, 599, 63-72, 2015.
- Barot T., Rawtani D., Kulkarni P., Hussain C.M., Akkireddy S., Physicochemical and biological assessment of flowable resin composites incorporated with farnesol loaded halloysite nanotubes for dental applications. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 104, 103675, 2020.
- Naktiyok J., Bayrakçeken H., Özer A.K., Gülaboğlu M.Ş., Investigation of combustion kinetics of Umütbaça-lignite by thermal analysis technique, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 129 (1), 531-539, 2017.
- Flynn J.H., Wall L.A., General treatment of thermogravimetry of polymers, *J Res Natl Bur Stand*, 70A, 487, 1966.
- Ozawa T., A new method of analyzing thermogravimetric data, *Bull Chem Soc Jpn.*, 38, 1881, 1965.
- Kissinger H., Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *J Res Nation Bureau Stand*, 57 (4), 217-221, 1956.
- Akahira T., Sunose T., Joint Convention of four electrical institutes, *Sci Technol.*, 16, 22-31, 1971.
- Friedman H.L., Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to phenolic plastic, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, C6, 183, 1964.
- Achilias D.S., Karabela M.M., Sideridou I.D., Thermal degradation of light-cured dimethacrylate resins Part I. Isoconversional kinetic analysis, *Thermochimica Acta* 472, 74-83, 2008.

