



DENTAL UYGULAMALAR İÇİN YENİ NESİL FONKSİYONEL NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Preparation and Characterization of New Generation Functional Nanocomposites for Dental Applications

Ayşe ASLAN¹  Sedef KAPTAN USUL² 
^{1,2}Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kocaeli

Geliş Tarihi / Received: 30.12.2020

Kabul Tarihi / Accepted: 04.08.2021

ÖZ

Bu çalışmada, yeni nesil antimikrobiyal, azol içerikli dental kompozit geliştirilmiş ve değerlendirilmiştir. 1,2,4-Triazol, 3-amino-1,2,4-t-Triazol ve 5-Aminotetrazol fonksiyonel SiO₂ nanopartiküller, reçine içerisine homojen olarak dağıtılarak polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Azol içerikli dental kompozitler, azol içerikli nanopartiküllerin BisGMA/TEGDMA reçineye bağlanmasını doğrulamak için FTIR spektroskopisi ile karakterize edildi. Taramalı elektron mikroskop analiz sonuçları, azollü nanopartiküllerin dental kompozit içerisinde homojen dağılımını doğrulamıştır. X-ışını kırınım çalışmaları, malzemelerin amorf karakterinin azollü nanopartiküllerin yapıya katılması ile geliştiğini göstermiştir. Termogravimetrik ve diferansiyel taramalı kalorimetrik analizleri ile düşük sıcaklıklarda, azollü dental kompozitlerin termal kararlılığının nanopartikül içeriğinin artışı ile büyük oranda arttığı belirlenmiştir. Dental kompozitlerin suda çözünürlükleri ve emilimleri 37°C’ de saf su içerisinde bekletilerek gözlemlenmiş, ISO şartlarına uygunluğu görülmüştür. Azol içeren dental kompozitlerin antimikrobiyal aktivite göstermesi, diş hekimliği uygulamalarında kullanılabileceğinin kanıtıdır.

Anahtar kelimeler: Dental kompozitler, Nanopartiküller, 1,2,4-Triazol, 3-amino-1,2,4-t-Triazol, 5 Aminotetrazol.

ABSTRACT

In this study, a new generation antimicrobial azole-containing dental composite has been developed and evaluated. Polymerization has been realized by dispersing 1,2,4-Triazole, 3-amino-1,2,4-t-Triazole ve 5-Aminotetrazole functional SiO₂ nanoparticles homogeneously into the resin. Azole-containing dental composites were characterized by FTIR spectroscopy to confirm the binding of azole-containing nanoparticles to BisGMA/TEGDMA resin. Scanned electron microscopic analysis results confirmed the homogeneous distribution of azole nanoparticles in the dental composites. X-ray diffraction studies have shown that the amorphous character of the materials is improved by the incorporation of azole nanoparticles into the structure. By thermogravimetric and differential scanning calorimetric analyzes, it has been determined that the thermal stability of azole dental composites greatly increased with the increase of nanoparticle content at low temperatures. The solubility and absorption of dental composites in water have been observed by keeping them in 37°C distilled water, and their compliance with ISO requirements has been observed. The fact that the azole-containing dental composites show antimicrobial activity is the proof that they can be used in dentistry applications.

Keywords: Dental composites, Nanoparticles, 1,2,4-Triazole, 3-amino-1,2,4-t-Triazole, 5-Aminotetrazole.

GİRİŞ

Günümüzde, insanlar diş çürüğü, kanal enfeksiyonları, estetik diş problemleri gibi bazı yaygın diş sorunlarından mustarıptir. Tüm bu sorunlar, dişlerin yapısına zarar veren bakteriyel enfeksiyondan kaynaklanmaktadır. Etkilenen dişin tedavisi için diş hekimleri, diş çürüklerinin çıkarılmasını ve boşlukların uygun malzemelerle doldurulmasını önermektedir. Uzun ömürlü dental restoratifler hem diş klinikleri hem de bilim camiası için ilgi çekicidir, çünkü hastaların muayenehane ziyaretlerini ve sonuçta ortaya çıkan fiziksel ağrıları ve masrafları azaltabilir. Klinik olarak diş dolgu restoratifler, sadece doğal dişlerle karşılaştırılabilir mekanik ve fiziksel özelliklere sahip olmalarının yanı sıra aynı zamanda dişlerin ikincil çürük oluşturmalarını engelleyebilecek antimikrobiyal özellik göstermelidir (Caneli, Chen, Sungsoo, Anderson, ve Xie, 2020).

Uzun yıllar boyunca kullanılan diş amalgamları çiğneme sırasında ve ilerleyen yıllarda cıva sızıntısı nedeniyle toksik etkilere sahiptir ve bu sızıntılar şekilsel bütünlüğü bozduğu için dişin yapısına zarar verirken insan sağlığını da olumsuz etkilemektedir. Günümüzde polimer kompozitler, eski dolgu malzemelerine kıyasla biyoyumluluk, mükemmel estetik, antibakteriyel ve toksik olmayan özellikler gibi üstün özellikleri nedeniyle dental restorasyon malzemeleri olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. İyi fiziksel, mekanik, termal ve tribolojik özellik göstermektedir. Metakrilat bazlı reçine matrisler ile inorganik dolgulardan oluşan dental reçine kompozitleri, kolay kullanımları ve mükemmel estetik özellikleri nedeniyle diş boşluğu için restorasyon olarak amalgamların yerini almak için yaygın şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde biyo bazlı monomerler, dental materyaller olarak uygulandıklarında düşük sitotoksosite veya hiç olmaması nedeniyle ilgi görmektedir (Li, Yu, Liu, Deng, ve He, 2020).

BisGMA ve diğer metakrilat esaslı dental monomerlerden oluşan reçine bazlı dental kompozitler, çürük dişleri restore etmek için diş hekimliğinde yaygın olarak kullanılmaktadır. BisGMA düşük polimerizasyon çekmesi, düşük uçuculuk ve yüksek viskoziteye sahiptir. Viskoziteyi azaltmak için, trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA), hidroksietil metakrilat, dental kompozitlerde seyreltici olarak kullanılır. Son zamanlarda silan bazlı nanofiller bazlı takviyeler, dental polimer kompozitlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Yadav ve Kumar, 2019).

Restorasyon sınırında biriken bakteriyel biyofilmlerin neden olduğu ikincil (tekrarlayan) çürükler, diş restorasyonlarının başarısız olması ve değiştirilmesinin önde gelen nedenidir. Bakteriyel biyofilmleri inhibe etmek ve tekrarlayan çürükleri azaltmak için, antibakteriyel aktivite sergileyen yeni kompozitler ve bağlama ajanları geliştirilmektedir (Wang vd. 2018).

Bu çalışmada kullanılan azol fonksiyonel nano boyutlu SiO₂ nanoparçacıkları; nanoboyutlu yapıların artan yüzey alanı etkisiyle restoratif malzemeyle dış yüzeyi arasında maksimum etkileşim sağlayacak ve bu sayede sızıntıya, çatlak oluşumuna imkân vermeyecektir. Nano yapıların reçine içerisine katılanmasının en büyük avantajının sızıntılarda oluşacak biyofilmlerin önüne geçecek olduğu bilinmektedir (Wassel ve Khattab, 2017)

Azol içerikli yapılar, doğada bulunan en önemli kimyasal yapılardan biridir ve aynı zamanda çok sayıda sentetik yapının bir parçasıdır. Aynı zamanda peptitlerin, proteinlerin, biyoaktif bileşiklerin, ticari ilaçların, tarımsal kimyasalların ve polimerlerin omurgasını oluşturmaktadır. Kimya ve ilaç endüstrisinde en çok uygulanan prosedürler arasındadır. Atom ekonomisi ve çevresel sürdürülebilirlik açısından, operasyonel olarak basit, verimli, çevre dostu ve kemoselektif metodolojilerle azol içerikli moleküllerin yapımı hala büyük talep görmektedir (Moreno-Fuquen vd., 2020). Farmasötik kimyada ayrıcalıklı yapılar olarak kabul edilen triazol ve türevleri (3-amino-1,2,4-triazol ve 5-aminotetrazol monohidrat) beş üyeli heteroaromatik bir bileşiktir. Triazol ve türevleri geniş biyolojik aktiviteye ve düşük toksisiteye sahiptir. Ayrıca birçok alanda antibakteriyel, antifungal ve antitümör ajanlar olarak kullanılmaktadır. Dahası, triazolun çoğu çevre dostu malzemeler olarak rapor edilmektedir (Grytsai vd., 2020). Günümüzde bakteriler antibiyotik varlığında bile büyüyebilir ve hastalığa neden olabilir. Bakterilerde mutasyon sonucu antibiyotiklere direnç oluşur ve antibiyotik kullanımı arttıkça direnç sorunu doğal olarak artar (Djemoui vd., 2019; Gökalp, Dede, Tilki, ve Atay, 2020; Kaushik vd., 2021). Triazol ve türevlerinin tıbbi kimyadaki ve çeşitli ilaçların sentezindeki etkinliği, aromatik stabilizasyonlarını doğrulamak için çeşitli pH aralığında metabolik bozulmalarına direnen oksidoredüktaz ortamlarında asidik ve bazik hidrolize karşı stabilitelelerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, yüksek dipol momenti, dipol-dipol etkileşimi gösterme eğilimi ve H bağı, bu moleküllerin farklı biyolojik hedeflerle etkin bir şekilde bağlanabilir hale getirir (Tittal, Vikas, Yadav, Lal, ve Kumar, 2020).

Silika (SiO₂) nanopartiküller, kolay büyük ölçekli üretimi, düşük maliyeti, hidrofilik yapıları, iyi biyoyumlulukları, geniş özgül yüzey alanı ve gözenek hacmi, kolay yüzey modifikasyonu gibi eşsiz özellikleri sayesinde yaygın olarak çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Dış kompozitlerinde silika nanopartiküller, dolgu malzemesi olarak tercih edilmektedir. Bunun sebebi SiO₂'lerin kolay modifikasyonu ve biyoyumluluğunun yanı sıra az toksisiteye sahip olması, iyi antimikrobiyal özelliği ve biyoaktif davranış göstermesidir (Ghosh, 2020; Jandt ve Watts, 2020).

Bu çalışmada, 1,2,4-Triazol, 3-amino-1,2,4-t-Triazol ve 5-Aminotetrazol fonksiyonel SiO₂ nanopartiküller ile SiO₂ nanopartiküllerin, antibakteriyel etkisinin avantajını kullanmak

amacıyla diş uygulamaları için yaygın olarak kullanılan BisGMA/TEGDMA reçineleri hazırlandı. Tasarlanan dental kompozitlerin fiziksel özellikleri karakterize edilerek antifungal ve antibakteriyel özelliği incelendi.

GEREÇ VE YÖNTEM

Kimyasallar

Bisfenol A glisidil metakrilat (BisGMA>%85) ve trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA, %95), kamforokinon (CQ, %99), etil 4-(dimetilamino)benzoat (EDMAB, % 99), 1,2,4-Triazol(%98), 3-amino-1,2,4-t-triazol (>%95), 5-aminotetrazol monohidrat (%98) ve Silikondioksit (>%99.9) Sigma-Aldrich Co' dan satın alındı.

Fonksiyonel silika nanopartiküllerinin hazırlanması

Fonksiyonel SiO₂ sentezi, için 1 g SiO₂ 50 ml DMSO içerisinde ultrasonik banyoda 10 dk disperse edildikten sonra azot atmosferinde damla damla epiklorohidrin eklenerek 70°C 24 saat karıştırılmaktadır. Elde edilen epoksi silika (e-SiO₂), etil alkol/distile su ile yıkanarak 80°C' de etüvde kurutulur (Abd El-Fattah, El Saeed, ve El-Ghazawy, 2019; Aslan, Elanthikkal, ve Bozkurt, 2019a).

Fonksiyonel silika nanopartiküllerinin azollü bileşikler ile modifikasyonu

Yüzeyi epoksi grupları ile kaplanan SiO₂' ye benzimidazol bağlanması için kuruyan örnek 30 ml DMSO içerisinde ultrasonik banyoda 5-10 dk homojen olarak dağıtılmaktadır. Homojen olarak dağılan nanopartikül solüsyonunun içerisinde 5 gr triazol eklenerek 100°C de 72 saat karıştırılmaktadır. Sentez sonrası safsızlıkların giderilmesi için SiO₂-triazol (t-SiO₂) nanopartiküllerin etil alkol/distile su karışımı ile yıkanır. t-SiO₂ son olarak 72 saat etüvde bekletilerek konjugasyon basamağına geçilmektedir. 3-amino-1,2,4-triazol ve 5-aminotetrazol monohidrat ile SiO₂' nin modifikasyonunda t-SiO₂ sentezi ile aynı prosedür kullanılmıştır (Aslan ve Bozkurt, 2010; Aslan, Gümüşdereli, ve Soydan, 2019b; Han, Cheng, Gao, Zhao, ve Zhang, 2017; Lamanna, de la Horra, Jacobo, ve D'Accorso, 2009).

Dental kompozitlerin hazırlanması

Dental kompozitler, fonksiyonel SiO₂ ile hazırlanan azollü bileşikler, farklı ağırlık yüzdeleri ile BisGMA/TEGDMA reçineleriyle oluşturulmuştur. İlk olarak, monomerler BisGMA ve TEGDMA (ağırlıkça, %50:50) karıştırılarak 50°C' de homojenleştirildi. Daha sonra, farklı ağırlık yüzdelerinde SiO₂ ve azollü bileşikler eklenerek 25 dakika elle spatülasyon gerçekleştirildi. Tablo 1' de dental kompozitlerin bileşim oranları yer almaktadır. Bu işlemi,

CQ (ağırlıkça %0.1) ve EDMAB' dan (ağırlıkça %0.4) oluşan bir başlatıcı/inhibitör sisteminin eklenmesi takip etti. Viskoz malzemeler teflon kalıbına yerleştirildi ve karışımı ışınlamak için 60 saniye boyunca dalga boyu: 450-500 nm ve güç yoğunluğu: 1000 mW cm² olan LED ışık kaynağı kullanıldı.

Tablo 1. Dental Kompozitlerin Formülasyonu

	Dental kompozit	Azollü birleşik (%)	SiO ₂ (%)	BisGMA (%)	TEGDMA (%)
Triazol içerikli dental kompozitler	T0	0	50	25	25
	T10	10	40	25	25
	T20	20	30	25	25
	T30	30	20	25	25
3-amino triazol içerikli dental kompozitler	3A0	0	50	25	25
	3A10	10	40	25	25
	3A20	20	30	25	25
	3A30	30	20	25	25
5-amino tetrazol içerikli dental kompozitler	5A0	0	50	25	25
	5A10	10	40	25	25
	5A20	20	30	25	25
	5A30	30	20	25	25

Karakterizasyon

Fonksiyonel yapıların varlığı, FT-IR Pelkin Elmer Spectrum kullanılarak belirlenmiştir. Sentezlenen nanopartiküllerin morfolojisini gözlemlemek ve boyutu ile ilgili bilgi sahibi olmak için Taramalı Elektron Mikroskopu FEI (PHILIPS) XL30 SFEG SEM kullanıldı. X-ışını kırınım analizi, Cu K α radyasyonu kullanılarak oda sıcaklığında Bruker Smart Apex II Quazar kullanılarak gerçekleştirildi. Dental kompozitlerin termal stabiliteleri, termogravimetrik analiz (TGA), Shimadzu TA-60 W.s ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi, Netzsch 404 C cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Malzemeler (5 mg), 10°C/dakika hızında oda sıcaklığından 700-800°C' ye kadar çıkarılmıştır. Dental malzemelerin su içerisinde çözünmesi ve emilim stabilitelerinin tayini yapıldı. Antifungal çalışmalar için, aynı boyutta kuyulara sahip agar içerisine *Saccharomyces cerevisiae* ekildikten sonra dental kompozitlerin diskleri (3 mm kalınlık ve 5 mm çap) yerleştirilerek 48 saat 28°C'de bekletilmiştir. Antibakteriyel çalışmalar için, aynı boyutta kuyulara sahip agar içerisine *Escherichia coli* ekildikten sonra dental kompozitlerin diskleri (3 mm kalınlık ve 5 mm çap) yerleştirilerek 24 saat 37°C'de bekletilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

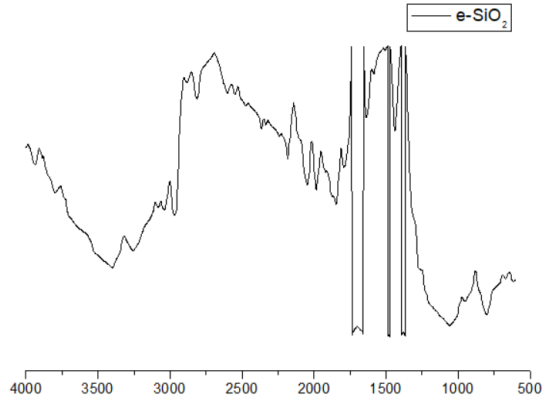
FTIR analizi

Epoksi silika nanopartikülünün FTIR grafiği Şekil 1' de incelendiğinde, SiO₂ nanopartikülüne özgü 1080 cm⁻¹ ve 786 cm⁻¹'de Si-O-Si bağının karakteristik asimetric esneme, simetric esneme ve eğilme titreşimlerini göstermektedir. Ayrıca, silis yüzeyinde bulunan aktif OH gruplarının gerilme ve bükülme titreşimlerine atanan 3383 cm⁻¹ ve 1604 cm⁻¹'de absorpsiyon zirveleri görülmektedir. Yüzey silanol germe modundan (ν (Si-OH)) kaynaklanan titreşim 943 cm⁻¹'de pik vermektedir (Aboelnaga, Shaarawy, ve Hagar, 2017). Silika parçacıkları epiklorohidrin ile muamele edildiğinde, epoksi gruplarının hidrojen bağı aracılığıyla nano boyuttaki silika ile etkileşime girmesi beklenmektedir. Etkileşim ile -OH grubunun konsantrasyonunun, Şekil 1' de azaldığı silika nanopartiküllerinin FTIR grafiği ile literatürde karşılaştırdığımızda görülmektedir (Leng, Md Akil, ve Hui Lin, 2007).

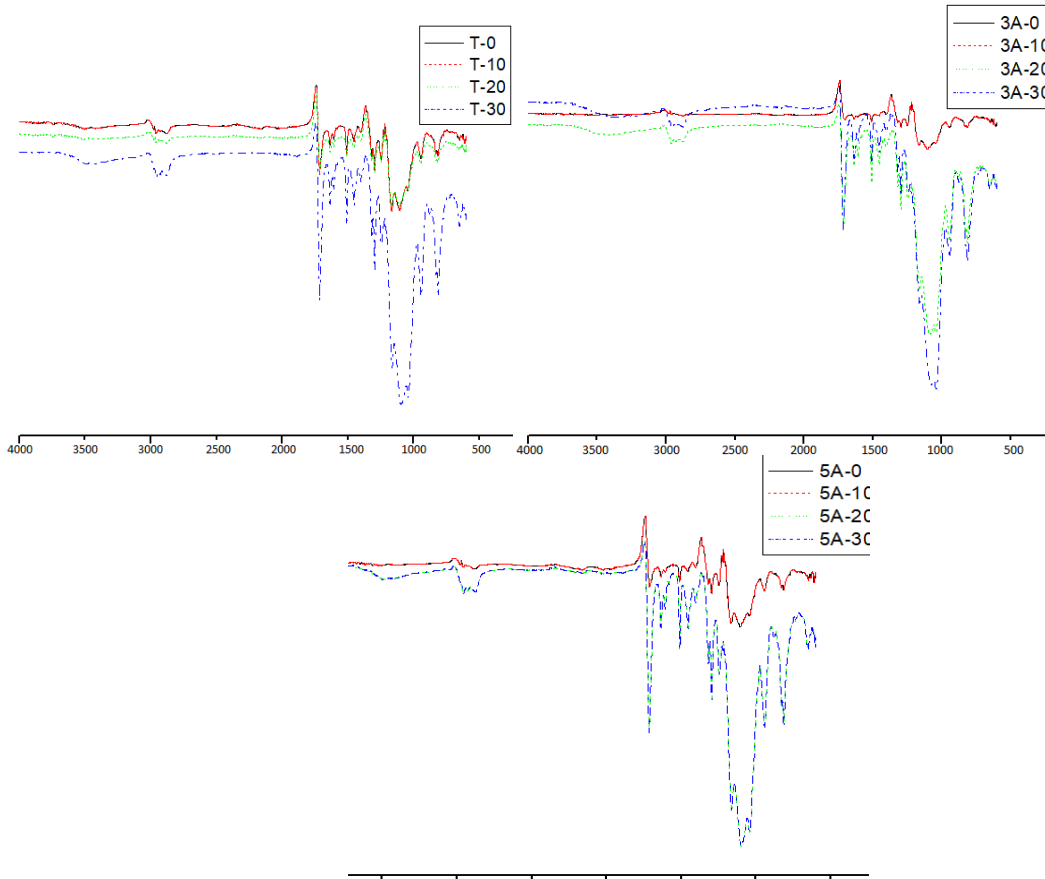
Dental kompozitlerin Şekil 2' de FTIR grafiği incelendiğinde, 2963 cm⁻¹ ile 2850 cm⁻¹'deki pikler, polimerin -CH₃ ve -CH₂ gruplarına (asimetric ve simetric esneme, güçlü ve keskin) karşılık gelmektedir. Zirvenin BisGMA' nın C-OH grupları nedeniyle 3479 cm⁻¹' de ortalandığı, 3050-3038 cm⁻¹'lik küçük dorukların =C-H bağlarından (veya aromatik H) kaynaklandığı açıktır. 1716 cm⁻¹'deki güçlü tepe tüm metakrilatların C=O grubuna bağılyken, 1636 cm⁻¹'deki orta, dar tepe C=C' nin gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1170 cm⁻¹'deki zirveler C-O bağlarına atfedilmektedir. 1610 cm⁻¹'de bir absorbans, BisGMA kompozit matrisin aromatik C=C bağlarına aittir. BisGMA absorpsiyon bantlarının düşük yoğunluğu, BisGMA ile azollü nanopartiküller ve silikon dioksitin arasındaki karışım oranına bağılı olarak değişiklik gösterdiği açıklanabilir (Al-Odayni vd., 2019).

Triazol içerkli dental kompozitin FTIR analizinde triazole özgü karakteristik pikler, 3034 ve 3095 cm⁻¹'de C-H aromatik titreşimler nedeniyle oluşmuştur. 1529 ve 1483 cm⁻¹'de -C=C (aromatik) gerilmesinden kaynaklanan titreşim zirveleri gözlemlenmiştir (Trivedi vd., 2015). 3-amino triazol içerkli dental kompozitin FTIR analizinde 3 amino triazole özgü karakteristik pikler, 1700-600 cm⁻¹ aralığında triazol halkasının ve dış amino grubunun karakteristik gerilme ve deformasyon titreşim bantları gözlemlenmiştir. 700-600 cm⁻¹'deki pik triazolün deformasyon titreşimlerinden, 1195 cm⁻¹'deki pik ekzosiklik N-N bağının gerilme titreşimlerinden, 1632 cm⁻¹'deki pik NH₂'nin deformasyon titreşimleri nedeniyle oluşmuştur (Cudzilo ve Nita, 2010). 5-amino tetrazol içerkli dental kompozitin FTIR analizinde 5 amino tetrazole özgü karakteristik pikler, 1650-1500 cm⁻¹ aralığındaki absorpsiyon bantları, ikincil

amin grubunun (-NH) düzlem içi bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (D. Zhang, Cao, Lu, Cheng, ve H. P. Zhang, 2019).



Şekil 1. Epoksi Silikannın FTIR Grafiği

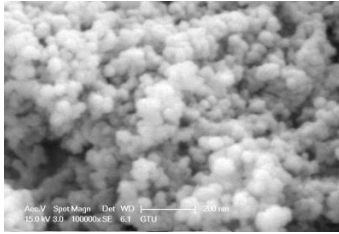


Şekil 2. Dental Kompozitlerin FTIR Analizi

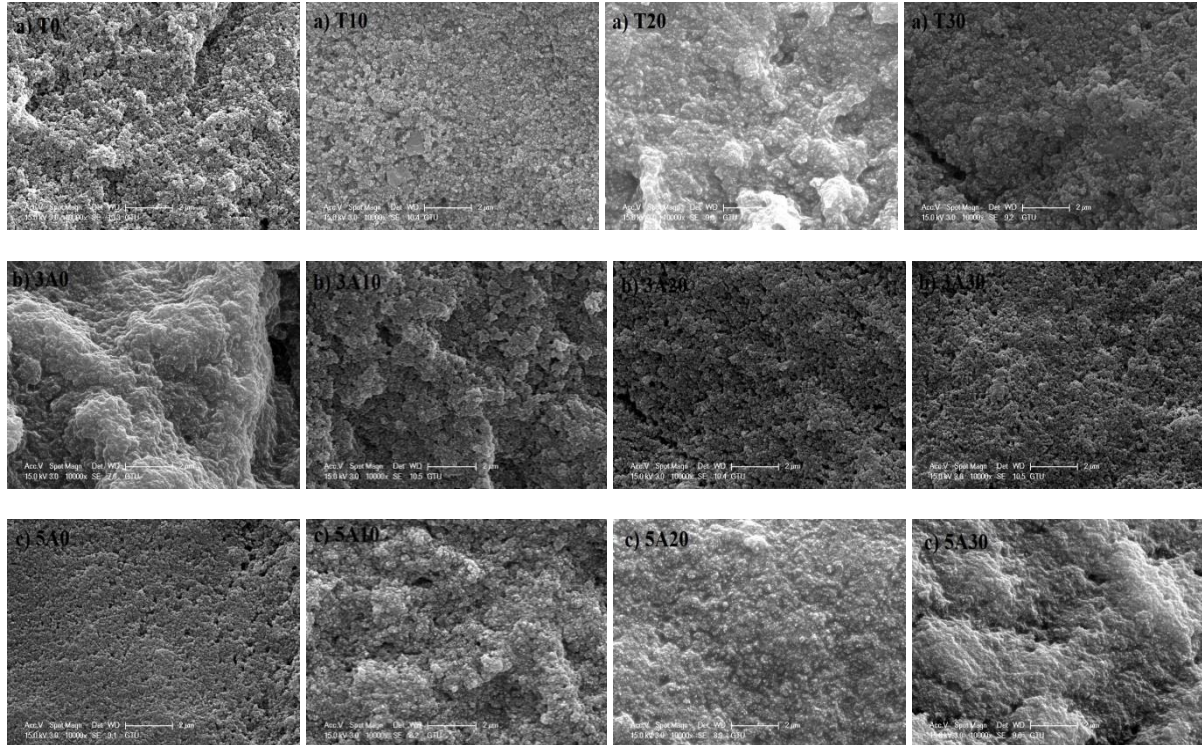
SEM analizi

Epoksi silika nanopartiküllerinin SEM görüntüsü Şekil 3' de yer almaktadır. Ayrıca SEM görüntüsünde yer alan ölçek ile e-SiO₂' nin nanopartikül boyutu 40-50 nm civarında olduğu görülmüştür. 10-20 nm boyuta sahip SiO₂ nanopartiküllerinin boyutu BET analizi ile yapılmış olarak Sigma Aldrich' ten satın alınmıştır. SEM görüntüsünden elde edilen nanopartikül boyutu

ile SiO₂ nanopartikül boyutunu karşılaştırdığımızda, modifikasyonun gerçekleştiğini doğrulamaktadır. T, 3A ve 5A dental kompozit serilerinin yüzey morfolojileri, Şekil 4' te gösterildiği gibi SEM ile incelenmiştir. Dental kompozitlerin T0-T30, 3A0-3A30 ve 5A0-5A30 serilerinin resimleri, numunelerin iletken bir tabaka ile kaplanmasından sonra elde edilmiştir. Dental kompozitlerin hafif pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu ve dolgu maddelerinin matris içinde dağıldığı ve sonuçta faz ayrışmasına neden olmadığı açıktır. Ek olarak nanopartiküllerin dental kompozit içerisinde dağılımı homojendir. Ayrıca, azollü nanopartikül miktarı arttıkça yüzey pürüzlülüğü artmış ve nanopartiküller oldukça iyi dağılmıştır (Aboelnaga vd., 2017; Barot, Rawtani, Kulkarni, Hussain, ve Akkireddy, 2020; Rodríguez, Kriven, ve Casanova, 2019). Sonuç olarak, nano katkı maddelerinin bu homojen dağılımı, dental kompozitlerin antimikrobiyal ve mekanik özelliklerini önemli ölçüde iyileştireceği düşünülmektedir.



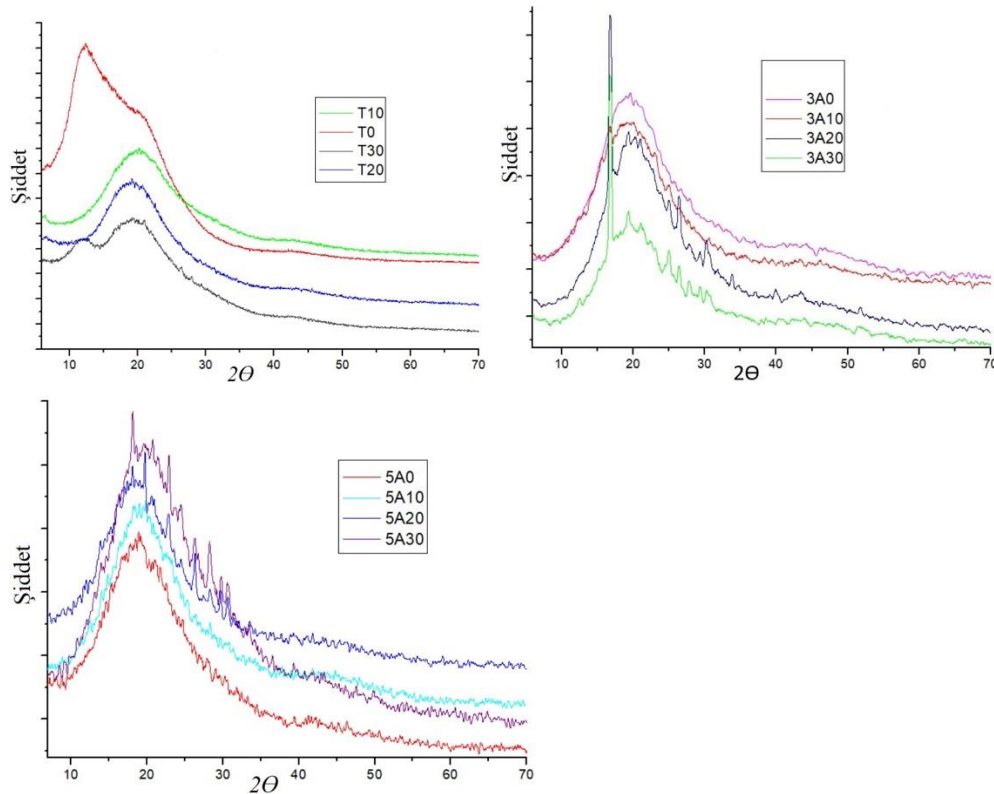
Şekil 3. Epoksi Silika SEM Görüntüsü



Şekil 4. a) Triazol İçerikli Dental Kompozitlerin, b) 3-Amino Triazol İçerikli Dental Kompozitlerin, c) 5-Amino Tetrazol İçerikli Dental Kompozitlerin SEM Görüntüleri

X-Işını Kırınımı

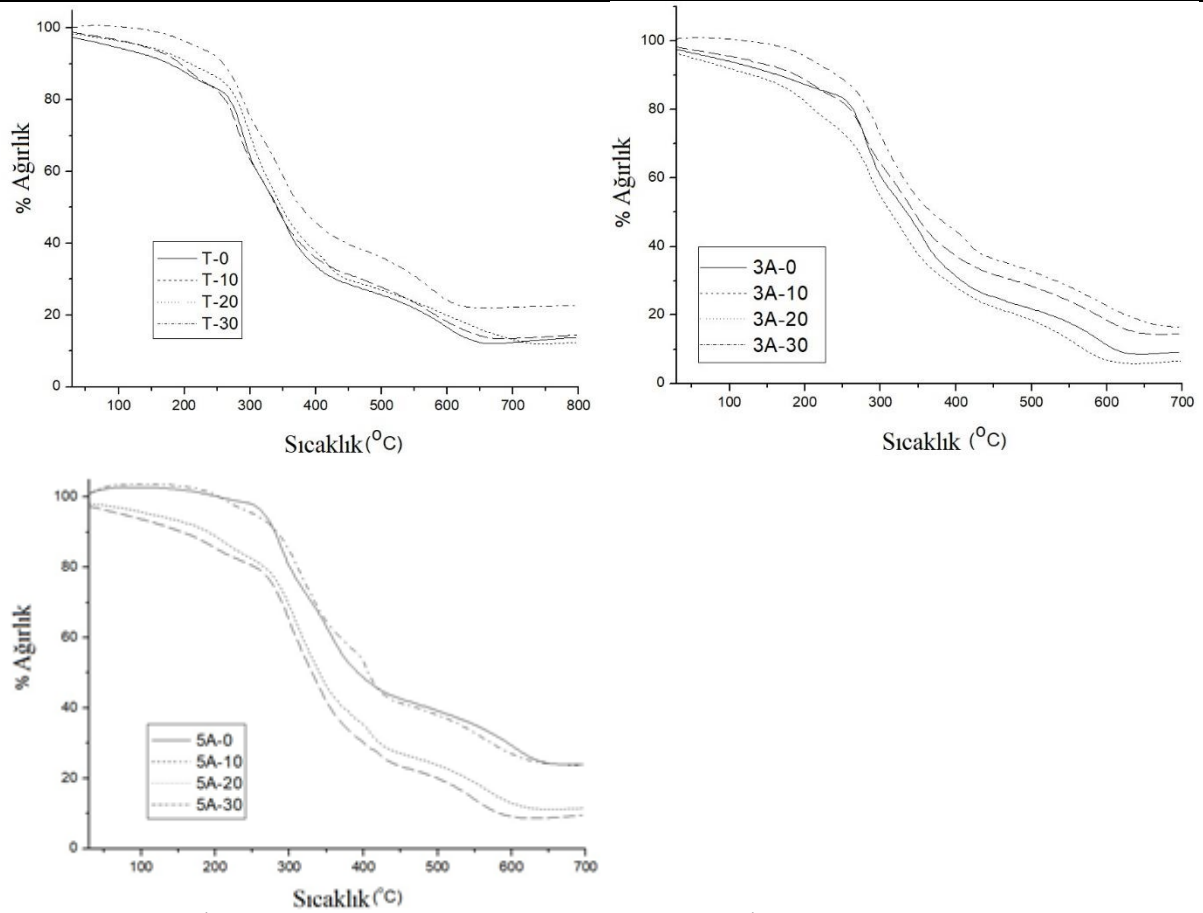
Kompozit malzemelerin kristal fazlarını analiz etmek için X-ışını kırınımı incelemesi sonuçları Şekil 5' te görülmektedir. Dental kompozit içerisinde yer alan azollü nanopartikül miktarı arttıkça, kompozit çeşitlerinde pikin yoğunluğunda genel bir artış gözlemlenmiştir. Triazol içerikli dental kompozitin XRD pikleri: 22.57°, 24.67 ° ve 28.10°, 3 amino triazol içerikli dental kompozitin XRD pikleri: 16.80°, 19.26 °, 26.37°, 30.22° ve 33.86°, 5 amino tetrazol içerikli dental kompozitin XRD pikleri: 18.10°, 22.94°, 26.36°, 28.24° ve 29.78°'dir (Ficai, Andronescu, Voicu, ve Vasile, 2011; Trivedi vd., 2015).



Şekil 5. Azol İçerikli Nanopartikülerden Oluşan Dental Kompozitlerin X-Işını Kırınımaları

Termogravimetrik Analiz (TGA)

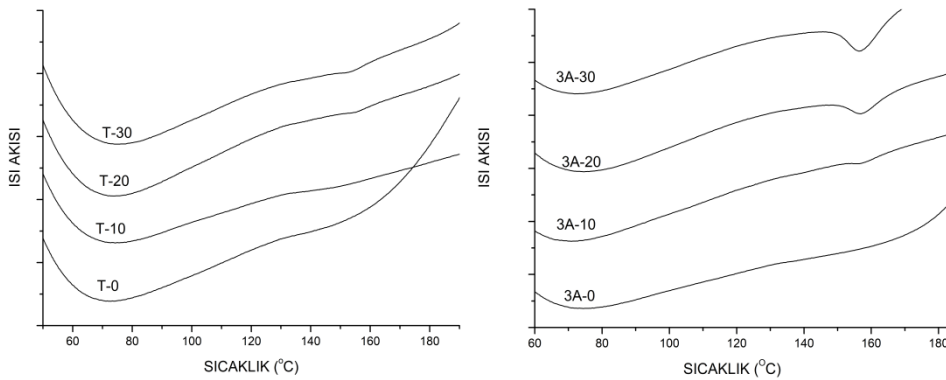
Dental kompozitleri temsil eden TGA eğrileri Şekil 6 'da gösterilmektedir. Azol içerikli nanopartikül oranı kompozit içerisinde arttıkça termal karalılıklarında genel olarak artış görülmüştür. Kompozitlerin yapısı, inert bir atmosferde termal ayrışmaya karşı oldukça dayanıklıdır. Polimer bağını kırmak için çok fazla enerji gerekmektedir. Organik matris ve azollerin ayrışması, sıcaklık 400°C' nin altında olduğunda meydana gelmektedir. Bununla birlikte, sıcaklık 400°C'nin üzerinde olduğunda, kütle kaybı inorganik fazdan kaynaklanmaktadır. Monomerlerin (BisGMA ve TEGDMA) ayrışma davranışları kimyasal yapılarından önemli ölçüde etkilemektedir (Wu vd., 2014).

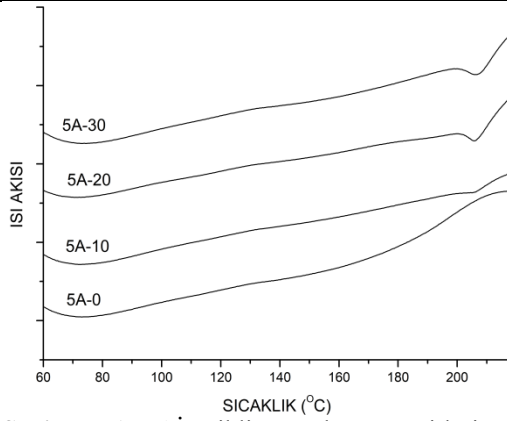


Şekil 6. a) Triazol İçerikli Dental Kompozitlerin, b) 3-Amino Triazol İçerikli Dental Kompozitlerin, c) 5-Amino Tetrazol İçerikli Dental Kompozitlerin TGA Grafikleri

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) analizi

Dental kompozitlerin termal davranışının belirlenmesi için örnekler azot atmosferinde 10°C/dk sıcaklık artışı ile 25 °C' den 100 °C' ye çıkılarak birinci döngünün tamamlanmasının ardından ikinci döngüde 10°C/dk sıcaklık artışı ile 25 °C' den 220°C' ye çıkılmıştır. Şekil 7' de Tg değerleri, ısı akış eğrilerindeki bükülme noktalarını temsil eden zirvelerin sıcaklığı olarak rapor edilmiştir (Song vd., 2019).





Şekil 7. Triazol İçerikli Dental Kompozitlerin, 3-Amino Triazol İçerikli Dental Kompozitlerin Ve 5-Amino Tetrazol İçerikli Dental Kompozitlerin DSC Grafikleri

Dental kompozitlerin Tablo 2’deki Tg değerleri ve Şekil 7’ de grafikleri incelendiğinde azollü nano parçacık oranı arttığında Tg sıcaklıklarında da artış olduğu tespit edilmiştir. Faz ayrışması ve erime olayları olmadığı da gözlenmiştir. DSC sonuçlarına göre tek bir Tg değerinin varlığı kompozitlerde herhangi bir faz ayrımı olmadığını, kompozitlerin homojen olduğunu doğrulamıştır.

Tablo 2. Dental Kompozitlerin Tg Değerleri

Dental kompozit	Tg (°C)
T0	136
T10	141
T20	148
T30	156
3A0	145
3A10	152
3A20	154
3A30	158
5A0	145
5A10	198
5A20	203
5A30	208

Dental nanokompozit sistemlerde artan nanoparçacık miktarı ile Tg noktasının artışı serbest hacim teorisi ile açıklanabilir. Nano yapıların üzerindeki azol grupları ile polimer zincirlerinin etkileşimlerinin olması ve nano parçacıkların boşlukları doldurması polimerik yapıların dönme hareketlerini engelleyeceğinden Tg noktasının üst sıcaklıklara kaymasına sebep olmuştur (Azizabadi, Akbarzadeh, Sargazi, ve Chauhan, 2020).

Dental kompozitlerin su emilimi ve çözünürlüğü

Dental kompozitlerde, çözünürlük ve su emilimi, restorasyon bağ açılmasını, tekrarlayan çürümeyi ve dayanıklılığı değerlendirmek için önemli özelliklerdir. Her örneğin ilk kuru ağırlığı (M1), 0.0001 g hassasiyetle bir elektronik terazi ile ölçülmüştür. Daha sonra örnekler

10 ml distile suya batırılarak 37°C’ de tutulmuştur. Sabit zaman aralıkları ile numuneler suda çıkarılıp fazla su uzaklaştırılarak yeniden tartılıp suya geri konuldu. Denge kütlesi (M2), önemli bir değişiklik olmadığını gösteren 21 günlük daldırma sırasında elde edilmiştir. Daha sonra numuneler 60°C’ de kurutuldu ve sonuç M3 olarak kaydedildi (Luo, Liu, ve He, 2019). Deneyler 3 tekrarlı yapılarak ortalama değerler tabloya işlenmiştir. Hesaplamada kullanılan denklemler aşağıda yer almaktadır (1) ve (2):

$$\text{Suda emilim} = \frac{M2-M3}{V} \quad (1)$$

$$\text{Suda çözünme} = \frac{M1-M3}{V} \quad (2)$$

Azollü nanopartikül miktarı arttıkça, Tablo 3’ te gösterildiği gibi hem çözünürlük hem de emme özelliğinin arttığı görülmektedir. İstisna olarak 5A serisi dental kompozitlerde çözünürlük azol içerikli nanopartikül miktarı arttıkça sudaki çözünürlük azalmıştır. Bileşiklerin sudaki emilim ve çözünürlük değerlerinin, dental uygulamalar için gerekli ISO 4049 değerine yakın olduğu görülmüştür.

Tablo 3. Dental Kompozitlerin Suda Emilimi ve Çözünmesi

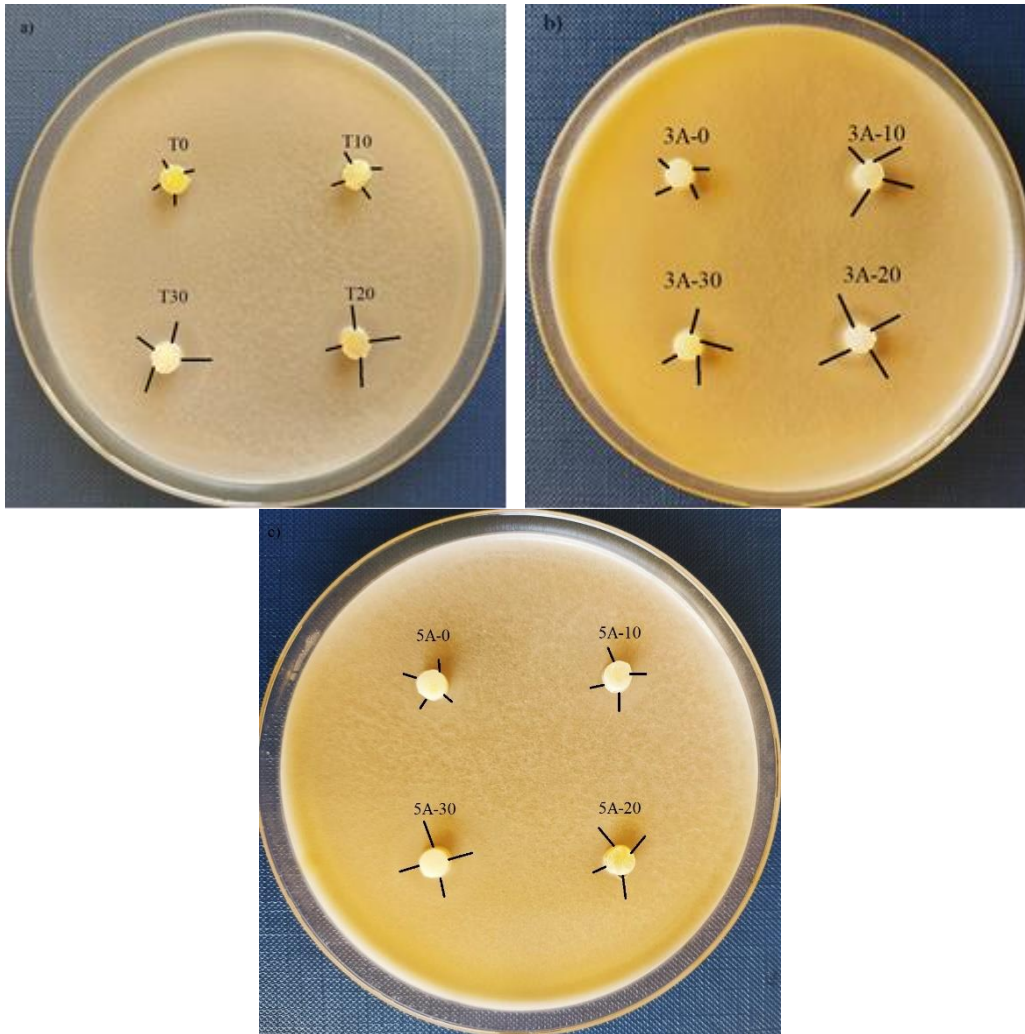
	Suda emilim (mg/mm ³)	Suda çözünürlük (mg/mm ³)
T0	0.05480226	0.028813559
T10	0.063841808	0.04180791
T20	0.085310734	0.053107345
T30	0.097175141	0.05480226
3A0	0.055932203	0.030508475
3A10	0.074576271	0.036723164
3A20	0.091525424	0.05480226
3A30	0.133898305	0.062711864
5A0	0.055367232	0.03220339
5A10	0.059322034	0.031638418
5A20	0.064971751	0.030508475
5A30	0.076836158	0.027118644

Antifungal analiz

Dental kompozitlerin antifungal özellikleri, agar kuyusu difüzyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. 400 µl kültüre edilmiş *Saccharomyces cerevisiae* (*S. cerevisiae*) agar besiyerinin üzerine dökülerek kuruması beklendikten sonra kuyulara hazırlanan örnekler yerleştirilerek 48 saat 28°C’ de bekletilmiştir (M. J. Lee, Kim, Kwon, S. B. Lee, ve Kim, 2017). Tablo 4’ te ve Şekil 6’ da *S. cerevisiae* fungusine karşı dental kompozitlerin gösterdiği antifungal özelliği sonucu oluşan zon bölgelerinin çaplarını göstermektedir.

Tablo 4. Zon Çapları

Mikroorganizma	Örnek(%)	n	Minimum(mm)	Maksimum(mm)	Ortalama(mm)	Standart sapma
<i>S. cerevisiae</i>	T0	3	0.2	0.3	0.2467	0.05
	T10	3	0.45	0.55	0.5	0.05
	T20	3	0.6	0.85	0.73	0.12
	T30	3	0.55	0.7	0.63	0.05
	3A0	3	0.15	0.25	0.2	0.05
	3A10	3	0.5	0.6	0.56	0.06
	3A20	3	0.65	0.7	0.683	0.02
	3A30	3	0.3	0.5	0.43	0.12
	5A0	3	0.1	0.2	0.15	0.05
	5A10	3	0.4	0.5	0.45	0.05
	5A20	3	0.4	0.55	0.5	0.22
	5A30	3	0.6	0.7	0.63	0.06

**Şekil 6.** a) Triazol İçerikli Dental Kompozitlerin, b) 3-Amino Triazol İçerikli Dental Kompozitlerin, c)5-Amino Tetrazol İçerikli Dental Kompozitlerin Antifungal Özelliği

Triazol içerikli dental kompozitin Tablo 4' te antifungal özelliği incelendiğinde T-20 kompozitinde maksimum antifungal özelliği görülmüştür. 3-amino triazol içerikli dental kompozitin Tablo 4' te antifungal özelliği incelendiğinde, 3A-20 kompozitinde maksimum

antifungal özelliği görülmüştür. 5-amino tetrazol içerikli dental kompozitin Tablo 4' te antifungal özelliği incelendiğinde, 5A-30 kompozitinde maksimum antifungal özelliği görülmüştür.

Antibakteriyel analiz

Dental kompozitlerin antibakteriyel özellikleri, agar kuyusu difüzyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. 200 µl kültüre edilmiş *Escheria coli* (*E. Coli*) agar besiyerinin üzerine dökülerek kuruması beklendikten sonra kuyulara hazırlanan örnekler yerleştirilerek 24 saat 37°C' de bekletilmiştir (Almoussa, Wen, Anderson, ve Xie, 2019; Mohamed, vd., 2020). Tablo 5' te *E. coli* fungusine karşı dental kompozitlerin gösterdiği antibakteriyel özelliği sonucu oluşan zon bölgelerinin çaplarını göstermektedir.

Tablo 5. Zon Çapları

Mikroorganizma	Örnek(%)	n	Minimum(mm)	Maksimum(mm)	Ortalama(mm)	Standart sapma
<i>E. coli</i>	T0	3	0,2	0,4	0,3	0,1
	T10	3	0,7	1	0,83	0,15
	T20	3	0,4	0,7	0,53	0,15
	T30	3	0,3	0,4	0,33	0,06
	3A0	3	0,2	0,3	0,26	0,06
	3A10	3	0,8	0,9	0,83	0,06
	3A20	3	0,4	0,5	0,43	0,06
	3A30	3	0,3	0,5	0,37	0,12
	5A0	3	0,1	0,2	0,13	0,06
	5A10	3	0,4	0,6	0,5	0,1
	5A20	3	0,3	0,5	0,4	0,1
	5A30	3	0,3	0,4	0,33	0,06

Triazol içerikli dental kompozitin Tablo 5' te antibakteriyel özelliği incelendiğinde T-10 kompozitinde maksimum antibakteriyel özelliği görülmüştür. 3-amino triazol içerikli dental kompozitin Tablo 5' te antibakteriyel özelliği incelendiğinde, 3A-10 kompozitinde maksimum antibakteriyel özelliği görülmüştür. 5-amino tetrazol içerikli dental kompozitin Tablo 5' te antibakteriyel özelliği incelendiğinde, 5A-10 kompozitinde maksimum antibakteriyel özelliği görülmüştür.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu makalede, BisGMA/TEGDMA ve azol içerikli nanopartiküller ile SiO₂' nin yeni nesil dental kompozitlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. FTIR, diş kompozitlerinin sentezini gerçekleştirdiğini göstermiştir. SEM sonuçları, polimer matrisinde iyi bir dağılım işlevi gören azol içerikli nanopartikülleri doğrulamıştır. TGA ve DSC, kompozitlerin termal bozunma sıcaklığının 280°C civarında başladığını göstermiştir. Malzemeler ait Tg değerleri malzemenin

homojen yapısını doğrulamış ve artan nanoparçacık miktarı ile Tg değerinin arttığını göstermiştir. Malzemelerin su içerisindeki emilimi ve çözünmesi ISO şartlarına uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca, kompozitler T, 3A ve 5A serileri üzerinde yapılan antifungal ve antibakteriyel çalışmalarında, T-20, 3A-20 ve 5A3-0' un diğer örneklere kıyasla antifungal özelliğinin, T-10, 3A-10 ve 5A-10'un diğer örneklere kıyasla antibakteriyel özelliğinin daha iyi olduğu ortaya koyulmuştur. Sonuç olarak, elde edilen dental kompozitler, diş hekimliğinde dolgu veya simantasyon malzemeleri olarak potansiyel uygulamalara sahiptir.

KAYNAKLAR

- Abd El-Fattah, M., El Saeed, A. M., El-Ghazawy, R. A. (2019). Chemical interaction of different sized fumed silica with epoxy via ultrasonication for improved coating. *Progress in Organic Coatings*, 129, 1-9.
- Aboelnaga, A., Shaarawy, S., Hagar, M. (2017). A novel chitosan 3-amino-1, 2, 4-triazole hybrid: Preparation and its effects on cotton fabric properties. *Journal of Taibah University for Science*, 11(5), 768-774.
- Al-Odayni, A. B., Alfotawi, R., Khan, R., Saeed, W. S., Al-Kahtani, A., Aouak, T., Alrahlah, A. (2019). Synthesis of chemically modified BisGMA analog with low viscosity and potential physical and biological properties for dental resin composite. *Dental Materials*, 35(11), 1532-1544.
- Almoussa, R., Wen, X., Anderson, G. G., Xie, D. (2019). An improved dental composite with potent antibacterial function. *The Saudi dental journal*, 31(3), 367-374.
- Aslan, A., Bozkurt, A. (2010). Bioinspired Blend Membranes Based on Adenine and Guanine Functional Poly (glycidyl methacrylate). *Langmuir*, 26(16), 13655-13661.
- Aslan, A., Elanthikkal, S., Bozkurt, A. (2019a). Chitosan/hollow silica sphere nanocomposites for wound healing application. *Journal of Materials Research*, 34(2), 231-239.
- Aslan, A., Gümüşdereli, E., Soydan, A. M. (2019b). PEM yakıt hücresi uygulamaları için imidazol fonksiyonel nano SiO₂/Nafyon nanokompozit membranların üretilmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 34(1), 351-364.
- Azizabadi, O., Akbarzadeh, F., Sargazi, G., Chauhan, N. P. S. (2020). Preparation of a Novel Ti-metal Organic Framework Porous Nanofiber Polymer as an Efficient Dental Nano-coating: Physicochemical and Mechanical Properties. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 1-10.
- Barot, T., Rawtani, D., Kulkarni, P., Hussain, C. M., Akkireddy, S. (2020). 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.
- Caneli, G., Chen, Y., Sungsoo, N., Anderson, G. G., Xie, D. (2020). A dental filling composite resin restorative with improved antibacterial function and hardness. *Journal of Composite Materials*, 0021998320947144.
- Cudzilo, S., Nita, M. (2010). Synthesis and explosive properties of copper (II) chlorate (VII) coordination polymer with 4-amino-1, 2, 4-triazole bridging ligand. *Journal of hazardous materials*, 177(1-3), 146-149.
- Djemoui, A., Naouri, A., Ouahrani, M. R., Djemoui, D., Lahcene, S., Lahrech, M. B., Monteiro, F. L. (2020). A step-by-step synthesis of triazole-benzimidazole-chalcone hybrids: Anticancer activity in human cells+. *Journal of Molecular Structure*, 1204, 127487.
- Ficai, M., Andronescu, E., Ficai, A., Voicu, G., VASILE, B. Ş. (2011). Poly bis-GMA/HA based hybrid composite materials. *UPB Sci Bull, Series B*, 73, 75-84.

- Ghosh, S. (2020). *Ceramic and glass-ceramic fillers in dental composites-A review. Journal of Metals, Materials and Minerals*, 30(2), 22-30.
- Gökçalp, M., Dede, B., Tilki, T., Atay, Ç. K. (2020). *Triazole based azo molecules as potential antibacterial agents: Synthesis, characterization, DFT, ADME and molecular docking studies. Journal of Molecular Structure*, 1212, 128140.
- Grytsai, O., Valiashko, O., Penco-Campillo, M., Dufies, M., Hagege, A., Demange, L., Benhida, R. (2020). *Synthesis and biological evaluation of 3-amino-1, 2, 4-triazole derivatives as potential anticancer compounds. Bioorganic Chemistry*, 104, 104271.
- Han, M., Cheng, X., Gao, Z., Zhao, R., Zhang, S. (2017). *Inhibition of tumor cell growth by adenine is mediated by apoptosis induction and cell cycle S phase arrest. Oncotarget*, 8(55), 94286-94296.
- Jandt, K. D., Watts, D. C. (2020). *Nanotechnology in dentistry: Present and future perspectives on dental nanomaterials. Dental Materials*, 36, 1365-1378.
- Kaushik, C. P., Sangwan, J., Luxmi, R., Kumar, D., Kumar, D., Das, A., Singh, D. (2021). *Design, synthesis, anticancer and antioxidant activities of amide linked 1, 4-disubstituted 1, 2, 3-triazoles. Journal of Molecular Structure*, 1226, 129255.
- Lamanna, M. E., de la Horra, E., Jacobo, S., D'Accorso, N. B. (2009). *Synthesis of an organic semiconductor by polymerization of 3-amino-1, 2, 4-triazole. Reactive and Functional Polymers*, 69(10), 759-765.
- Lee, M. J., Kim, M. J., Kwon, J. S., Lee, S. B., & Kim, K. M. (2017). *Cytotoxicity of light-cured dental materials according to different sample preparation methods. Materials*, 10(3), 288.
- Leng, P. B., Md Akil, H., Hui Lin, O. (2007). *Thermal properties of microsilica and nanosilica filled polypropylene composite with epoxy as dispersing aid. Journal of reinforced plastics and composites*, 26(8), 761-770.
- Li, S., Yu, X., Liu, F., Deng, F., He, J. (2020). *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.
- Luo, S., Liu, F., He, J. (2019). *Preparation of low shrinkage stress dental composite with synthesized dimethacrylate oligomers. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 94, 222-228.
- Mohamed, D. S., El-Baky, A., Mahmoud, R., Sandle, T., Mandour, S. A., Ahmed, E. F. (2020). *Antimicrobial Activity of Silver-Treated Bacteria against Other Multi-Drug Resistant Pathogens in Their Environment. Antibiotics*, 9(4), 181.
- Moreno-Fuquen, R., Hincapié-Otero, M. M., Becerra, D., Castillo, J. C., Portilla, J., Macías, M. A. 2020. *Synthesis of 1-aryl-3-methylsulfanyl-5-amino-1, 2, 4-triazoles and their analysis by spectroscopy, X-ray crystallography and theoretical calculations. Journal of Molecular Structure*, 1226, 129317.
- Rodríguez, H. A., Kriven, W. M., Casanova, H. (2019). *Development of mechanical properties in dental resin composite: Effect of filler size and filler aggregation state. Materials Science and Engineering: C*, 101, 274-282.
- Song, L., Ye, Q., Ge, X., Misra, A., Tamerler, C., Spencer, P. (2019). *New silyl-functionalized BisGMA provides autonomous strengthening without leaching for dental adhesives. Acta biomaterialia*, 83, 130-139.
- Tittal, R. K., Vikas, D. G., Yadav, P., Lal, K., Kumar, A. (2020). *Synthesis, Antimicrobial Potency with In Silico Study of Boc-Leucine-1, 2, 3-Triazoles. Steroids*, 108675.
- Trivedi, M. K., Tallapragada, R. M., Branton, A., Trivedi, D., Nayak, G., Mishra, R., Jana, S. (2015). *Characterization of physical, spectral and thermal properties of biofield treated 1, 2, 4-Triazole.*

-
- Wang, Y., Costin, S., Zhang, J. F., Liao, S., Wen, Z. T., Lallier, T., Xu, X. (2018). *Synthesis, antibacterial activity, and biocompatibility of new antibacterial dental monomers. American journal of dentistry, 31(SP IS B), 17B-23B*
- Wassel, M. O., Khattab, M. A. (2017). *Antibacterial activity against Streptococcus mutans and inhibition of bacterial induced enamel demineralization of propolis, miswak, and chitosan nanoparticles based dental varnishes. Journal of advanced research, 8(4), 387-392.*
- Wu, M., Zhang, F., Yu, J., Zhou, H., Zhang, D., Hu, C., Huang, J. (2014). *Fabrication and evaluation of light-curing nanocomposite resins filled with surface-modified TiO₂ nanoparticles for dental application. Iranian Polymer Journal, 23(7), 513-524.*
- Yadav, R., Kumar, M. (2019). *Dental restorative composite materials: A review. Journal of Oral Biosciences, 61(2), 78-83, 488-495.*
- Zhang, D., Cao, C. Y., Lu, S., Cheng, Y., Zhang, H. P. (2019). *Experimental insight into catalytic mechanism of transition metal oxide nanoparticles on combustion of 5-Amino-1H-Tetrazole energetic propellant by multi kinetics methods and TG-FTIR-MS analysis. Fuel, 245, 78-88.*