

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PROTETİK DİŞ TEDAVİSİ ANABİLİM DALI**

**DOKTORA PROGRAMI**

**KOPOLİMER YAPIDA HAZIRLANARAK FARKLI YÖNTEMLERLE  
POLİMERİZE EDİLEN PROTEZ KAİDE REZİNLERİNİN MEKANİK, KİMYASAL  
VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

Arş. Gör. Dt. Elif AYDOĞAN AYAZ

TRABZON-2011

## İÇİNDEKİLER

İçindekiler	I
Önsöz	V
Kısaltmalar	VI
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER</b>	<b>2</b>
2.1. Polimerler	3
2.2. Polimerlerin Yapı ve Özellikleri	4
2.2.1. Molekül Ağırlığı / Polimerizasyon Derecesi	4
2.2.2. Polimerlerin Moleküler Yapısı	5
2.2.3. Polimerlerin Fiziksel Yapısı	6
2.2.4. Çapraz Bağlanma ve Moleküler Şebeke	7
2.2.5. Kenetlenmiş Polimerik Şebekeler (IPN)	9
2.2.6. Polimerlerin Termal Özellikleri	10
2.3. Kopolimerler	12
2.3.1. Rastgele (Random) Kopolimer	12
2.3.2. Blok Kopolimer	13
2.3.3. Ardarda (Alternatif / Seçenekli) Kopolimer	13
2.3.4. Greft Kopolimer	13
2.4. Protez Kaide Maddesi Olarak Kullanılan Akrilik Rezinerler	14
2.4.1. Toz (Polimer)	15
2.4.2. Likit (Monomer)	16
2.4.3. Akrilik Rezinin Jel Tipi	17
2.4.4. Protez Kaide Maddesi Olarak Kullanılan Diğer Rezinerler	17
2.5. Protez Kaide Rezinerlerinin Sınıflandırılması	19
2.6. Polimerizasyon Aşamaları	20
2.7. Polimerizasyon Yöntemleri	21
2.7.1. Isı ile Polimerizasyon	21

2.7.1.1.	Konvansiyonel Basınç ile Kalıplama Tekniği	21
2.7.1.2.	Enjeksiyonla Kalıplama Tekniği	23
2.7.2.	Kimyasal Polimerizasyon (Otopolimerizasyon)	24
2.7.3.	Görülebilir Işık ile Polimerizasyon	24
2.7.4.	Mikrodalga Enerjisi ile Polimerizasyon	25
2.8.	Protez Kaide Maddelerinin Sahip Olması Gereken Özellikler	26
2.8.1.	Mekanik Özellikler	26
2.8.2.	Fiziksel Özellikler	26
2.8.3.	Biolojik Özellikler	27
2.9.	Protez Kaide Plaklarında Meydana Gelen Kırılmalar	27
2.10.	Akrilik Rezinlerin Mekanik Özelliklerinin Geliştirilmesi	31
2.11.	Akrilamid Monomer Yapılar	32
2.12.	Polimerlerin Mekanik Özelliklerinin Değerlendirilmesi	34
2.12.1.	Sertlik	34
2.12.2.	Transvers Dayanıklılık	36
2.12.3.	Elastik Modulus	38
2.13.	Polimerlerin Kimyasal Yapılarının Değerlendirilmesi	38
2.13.1.	Spektroskopik Analiz Yöntemleri	39
2.13.1.1.	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR)	40
2.13.1.1.1.	FTIR Cihazının Bölümleri	42
2.13.1.1.2.	Katı Maddelerde FTIR Spektrumu	43
2.13.1.2.	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	44
2.13.1.2.1.	NMR Spektroskopisinin Çalışma Prensipleri	47
2.13.1.2.2.	NMR Ölçümü İçin Örnek Hazırlanması	48
2.13.1.2.3.	Rezonans Yerlerinin Belirlenmesi	48
2.14.	Polimerlerin Termal Özelliklerinin Değerlendirilmesi	48
2.14.1.	Termogravimetrik Analiz (TGA)	49
2.14.1.1.	TGA Cihazının Bölümleri	49
2.14.2.	Diferansiyel Kalorimetrik Tarama (DSC)	50
2.14.2.1.	Diferansiyel Kalorimetrik Tarama Cihazı	52

<b>3.</b>	<b>MATERYAL VE METHOD</b>	<b>53</b>
3.1.	Akrilik Rezin Örneklerin Hazırlanması	54
3.1.1.	Isı ile Polimerize Olan Akrilik Rezin Örneklerin Hazırlanması	57
3.1.2.	Mikrodalga Enerjisi ile Polimerize Olan Akrilik Rezin Örneklerin Hazırlanması	59
3.2.	Test Yöntemleri	61
3.2.1.	Mekanik Testler	61
3.2.1.1.	Sertlik Testi	62
3.2.1.2.	Transvers Dayanıklılık Testi	64
3.2.2.	Kimyasal Analizler	65
3.2.2.1.	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopi Analizi	66
3.2.2.2.	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopi Analizi	67
3.2.3.	Termal Analizler	69
3.2.3.1.	Diferansiyel Kalorimetrik Tarama (DSC)	69
3.2.3.2.	Termogravimetrik Analiz (TGA)	70
<b>4.</b>	<b>BULGULAR</b>	<b>72</b>
4.1.	Mekanik Test Sonuçlarına Ait Bulgular	72
4.1.1.	Sertlik Testi Bulguları	72
4.1.2.	Transvers Dayanıklılık Test Bulguları	76
4.1.3.	Elastik Modülüs Test Bulguları	80
4.2.	Kimyasal Analiz Bulguları	84
4.2.1.	FTIR Bulguları	84
4.2.2.	NMR Bulguları	93
4.3.	Termal Analiz Bulguları	99
4.3.1.	DSC Bulguları	99
4.3.2.	TGA Bulguları	103
<b>5.</b>	<b>TARTIŞMA</b>	<b>106</b>
<b>6.</b>	<b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER</b>	<b>128</b>
<b>7.</b>	<b>ÖZET</b>	<b>131</b>

<b>8.</b>	<b>İNGİLİZCE ÖZET</b>	<b>132</b>
<b>9.</b>	<b>KAYNAKLAR</b>	<b>133</b>
	Boş Sayfa	
	ÖZGEÇMİŞ	

## ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında ve doktora eğitimim boyunca bilgi birikimi ve tecrübeleriyle bana rehber olan, yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Rukiye Durkan'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimim boyunca güler yüzlülüğü, bilgi birikimi ve manevi destekleri ile benden yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Bora Bağış'a ve tüm öğretim üyeleri hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Ortak doktora programı kapsamında aldığımız derslerle doktora eğitimimize katkıda bulunan Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince kimyasal analizlerin yapımı ve yorumlanması aşamasında bana değerli bilgileri ile yardımcı olan Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Ali Usanmaz'a saygılarımı sunarım.

İyi, kötü her an yanımda ve bana destek olan tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Maddi ve manevi hiçbir fedakarlıktan kaçınmayarak sevgi ve ilgilerini esirgemeyen annem, babam ve kardeşime çok teşekkür ederim.

Sevgi ve desteğini her zaman hissettiğim eşim Dr. Hakan Ayaz'a ve hayatıma renk katan kızım Yağmur'a çok teşekkür ederim.

Dt. Elif Aydoğan AYAZ

**KISALTMALAR**

AAm	: Akrlamid
$\alpha$	: Alfa
atm	: Atmosfer
$\beta$	: Beta
$T_g$	: Camsı geçiş sıcaklığı
$\Delta$	: Delta
DSC	: Diferansiyel kalorimetrik tarama
FRP	: Fiberle güçlendirilmiş plastik mufla
FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
GPa	: Cigapaskal
G	: Gram
Hz	: Hertz
KO	: Kareler ortalaması
KT	: Kareler toplamı
IPN	: Kenetlenmiş polimerik şebekeler
kg	: Kilogram
$T_e$	: Kristal erime sıcaklığı
$\mu$	: Manyetik moment
MHz	: Megahertz
MPa	: Megapaskal
MMA	: Metil metakrilat
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
MW	: Molekül ağırlığı
nm	: Nanometre
N	: Newton
NMR	: Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
DP	: Polimerizasyon derecesi
Ppm	: Part per million
PMMA	: Polimetil metakrilat

cm	:	Santimetre
°C	:	Santigrat derece
sd	:	Serbestlik derecesi
ss	:	Standart sapma
TGA	:	Termogravimetrik analiz
TMS	:	Tetrametilsilan
UV	:	Ultraviyole
ISO	:	Uluslararası Standartlar Örgütü
VST	:	Vickers sertlik testi
SPIN	:	Yarı kenetlenmiş polimerik şebekeler
W	:	Watt



## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Stomatognatik sistemin korunması ve restorasyonu ile hastanın estetik, fonetik ve fonksiyonel gereksinimleri karşılanmaktadır. Dişler ile çevre destek dokulardan oluşan bu sistem, yaşam boyu stabil değildir ve zamanla aşınma, çürük, periodontal hastalıklar ile travmatik yaralanmalar gibi fizyolojik ve/veya patolojik değişikliklere uğrar. Gelişen tedavi seçeneklerine rağmen diş kayıpları kaçınılmazdır. Protetik tedavinin amacı, hastanın kaybettiği fonksiyon, fonasyon ve estetiğin kazandırılmasıdır. Bunlar, tam protezlerin varlığında en belirgin şekilde kendilerini gösterirler.

Tam protezler, yapılması ve hastalara kullanılması en zor olan protez tipleridir. Çünkü kullandığımız malzemelerin ve tekniklerin bazı kısıtlamaları vardır. Bu kısıtlamalar, istenilen sonuçların alınmasını olumsuz yönde etkileyebilirler.

Tam protezlerdeki akrilik kaide plağı dayanıklılığının yetersiz olması, protezlerden beklenen ideal mekanik özelliklerin karşılanamamasına neden olmaktadır. Akrilik rezin protezlerin kırılması; hasta, diş hekimi ve protez kaide materyalinin yapısal özelliklerine bağlı multifaktöriyel bir durumdur (1, 2, 3).

Araştırmacılar, uzun yıllar protez kaide plağının direncini arttırmaya yönelik çalışmalar yapmışlardır. Bu amaçla kaide materyali olarak sıklıkla kullanılan akrilik rezinlere, çapraz bağlantı ajanları, farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip fiberler ve lastik fazda bütadien stiren ilave etmişlerdir. Farklı monomerler kullanılarak metil metakrilat kopolimerlerinin oluşturulması gibi kimyasal modifikasyonlar, akrilik rezinlerin dayanımını arttırmaya yönelik olarak gerçekleştirilen çalışmalar arasındadır. Günümüzde, protez yapımında halen ideal sonuçlara ulaşılamaması sebebiyle yeni materyaller ve polimerizasyon tekniklerinin geliştirilmesi yönündeki çalışmalar devam etmektedir (4, 5).

Polimetilmetakrilat'a (PMMA) alternatif kaide maddesi olarak poliamid, epoksi rezin, polistren, vinil akrilik ve polikarbonat gibi farklı polimerler kullanıma sunulmuş ancak hiçbiri PMMA'nın yerini alamamıştır.

Akrilik rezinlerin metal tel ya da plaka ilavesi ile güçlendirilmesi ise uygulanan bir diğer güçlendirme metodudur. Akrilik rezin ile güçlendirme materyali olarak kullanılan metal arasında iyi bir adezyon sağlanamaması nedeniyle polimer matriks yapısı içerisinde hava kabarcıkları ve boşluklar oluştuğu gözlenmiştir. Bu nedenle bazı olumsuz sonuçlar alınmış ve böylece istenen güçlendirme gerçekleştirilememiştir. Bu durumun üstesinden gelebilmek için silan ve benzeri bağlayıcı ajanların kullanımı gündeme gelmiştir (5, 6).

Kaide materyalinin fiziksel ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla yapıya çeşitli fiber sistemleri katılmıştır. Araştırmacılar bu amaçla karbon, aramid, cam ve polietilen fiberler kullanmışlardır. Akrilik rezinlerin yapısına ağ ya da iplikler halinde yerleştirilen fiberlerin, materyalin dayanıklılığında artma, azalma veya herhangi bir değişiklik olmaması gibi farklı etkiler sergilediği rapor edilmiştir. Ayrıca fiberle güçlendirme işleminde fiberin tipi, miktarı ve polimer matrikse bağlanmasının, rezinin dayanıklılığını etkileyen faktörler arasında olduğu bildirilmiştir. Bu tekniğin maliyet artışına sebep olması rutin olarak kullanımını sınırlandırmıştır (6, 7, 8).

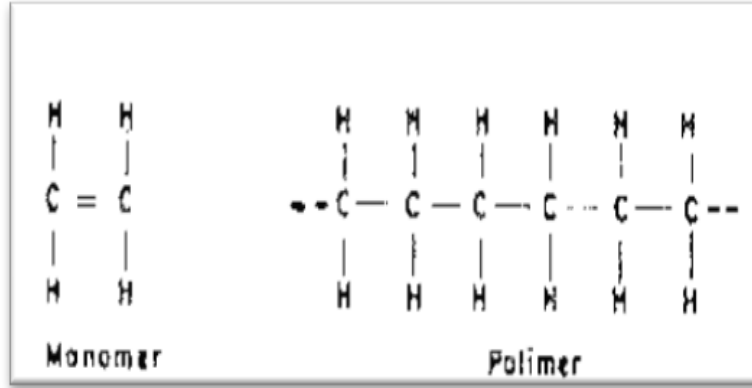
Akrilik rezinlerin kimyasal yapısının modifiye edilmesi yoluyla akrilik kopolimerlerin oluşturulması, faydası kanıtlanmış bir güçlendirme mekanizmasıdır. Polimetil metakrilata polimer matriks ile bağlantı yapan lastik ilave edilerek güçlendirilmesi günümüzde başarılı olduğu kabul gören bir güçlendirme yöntemidir. Ancak maliyetin yüksek olması nedeniyle rutin olarak kullanılmamaktadır. Konu ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde bütadien stiren, glikoldimetakrilat, floroalkilmetakrilat, etil metakrilat gibi maddelerin ilavesiyle akrilik kopolimerler elde edilmiş ve sonuç olarak elde edilen rezinin bazı mekanik ve fiziksel özelliklerinde değişiklik olduğu bildirilmiştir (4, 5, 6).

Bu bilgiler doğrultusunda tez çalışmamızda, akrilamid monomerinin farklı oranlarda ilavesiyle kopolimer yapıda hazırlanarak farklı yöntemlerle polimerize edilen akrilik kaide rezinlerinin, bazı mekanik ve termal özelliklerinin in vitro olarak değerlendirilmesi ve oluşturulan kopolimerlerin kimyasal yapılarının spektroskopik yöntemlerle analiz edilmesi amaçlanmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Polimerler

Bir polimerin yapısal birimlerinden birini veya daha fazlasını oluşturan moleküllere monomer denilmektedir. Çok sayıdaki aynı veya farklı monomerlerin bir kimyasal işlemle birbirleriyle birleşerek uzun zincirler oluşturmalarına ise polimerizasyon denir.



Şekil 1. Monomer ve polimer yapısı

Monomer küçük bir moleküldür. Aynı cins veya başka cins monomerlerle kimyasal bağlar yaparak polimer zincirlerini, yani makromolekülleri oluşturur. Tipik bir polimer zincirinde yüzlerce veya binlerce monomer molekülü bulunur. Etilen, vinil klorür, izobütlen, stiren tipik monomerler iken; polietilen, polivinilklorür, poliizobütlen ve polistiren bunların polimerleridir (9).

## 2.2. Polimerlerin Yapı ve Özellikleri

### 2.2.1. Molekül Ağırlığı / Polimerizasyon Derecesi

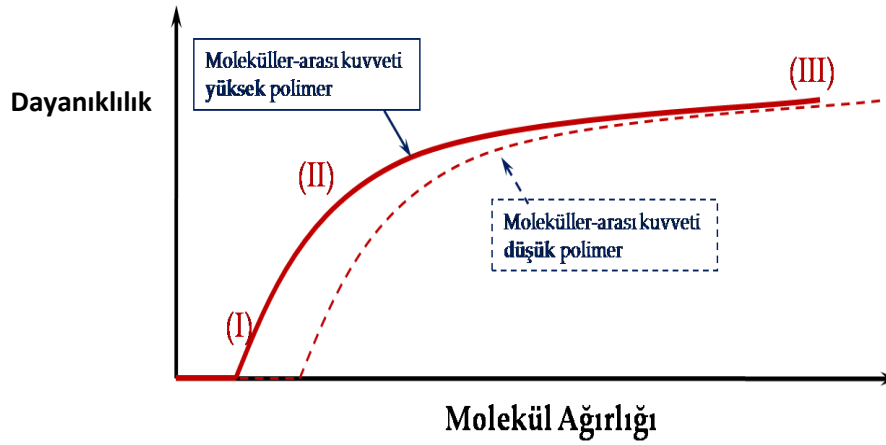
Bir polimerdeki tüm zincirler tek bir yapı biriminden oluşmasına rağmen her zincir birbirinin aynısı değildir. Farklılıklar temelde zincirlerin boyutlarından ve doğrusallıktan sapmalarından kaynaklanır. Bu durum polimerizasyon işleminin kinetiğinin bir sonucudur. Polimerizasyon işleminde meydana gelen polimerik zincirlerin doğrusal olduğu ve farklı sayılarda yapı birimi içerdiği kabul edilecek olursa, bu yapı birimlerinin sayısına ‘*polimerizasyon derecesi (DP)*’ denir ve bir polimerik zinciri tanımlayan en kantitatif değerdir. Pratikte aynı amaçla ‘*molekül ağırlığı (MW)*’ kavramı kullanılmaktadır.

1 cm<sup>3</sup> polimerde, 10<sup>19</sup> civarında farklı uzunluklarda polimerik zincirler topluluğu bulunmaktadır. Böyle bir polimerdeki zincirlerin molekül ağırlığını tanımlayabilmek için ‘ortalama’ kavramına gereksinim vardır. En basit ortalama yöntemi, bir kütle veya hacim polimerdeki toplam yapı birimleri sayısını, toplam zincir sayısına bölmektir. Elde edilen sayıya ‘*polimerizasyon derecesi sayısı veya ortalaması*’ ve bundan hesaplanan molekül ağırlığına da ‘*molekül ağırlığı sayısı veya ortalaması*’ denir (9, 10).

Molekül ağırlığı dağılımının, polimerlerin işlenmesinde ve son özelliklerin kazandırılmasında çok etkili olduğu bilinmektedir. Genel olarak yüksek molekül ağırlıkları, bir polimerin özelliklerini iyileştirir, fakat akışkan haldeki direncini yani viskozitesini yükselteceğinden polimerin işlenmesini zorlaştırır. Her polimer için en uygun özel bir molekül ağırlığı dağılım aralığı saptanabilir, ancak işleme koşulları ve farklı uygulamalar için değişik seviyelerde molekül ağırlığı dağılımına gereksinim vardır (11).

Polimerleri diğer malzemelerden farklı ve kullanılabilir kılan mekanik özellikler, molekül ağırlığının bir sonucudur. Polimerin mukavemetini karakterize eden birçok önemli mekanik özellik, büyük derecede molekül ağırlığına bağlıdır. Buna rağmen, moleküller arasında oluşan bağların meydana getirdiği kuvvetler de mukavemet özelliği üzerinde etkili olabilmektedir. Şekil 2’de bir polimerin molekül ağırlığı ile dayanıklılık özelliği arasındaki ilişki grafik halinde görülmektedir. Grafikte kesik çizgilerle gösterilen polimerler, düz çizgi ile gösterilen polimerlerden daha yüksek molekül ağırlıklarına sahiptir. Bu tip polimerlerin zincirindeki

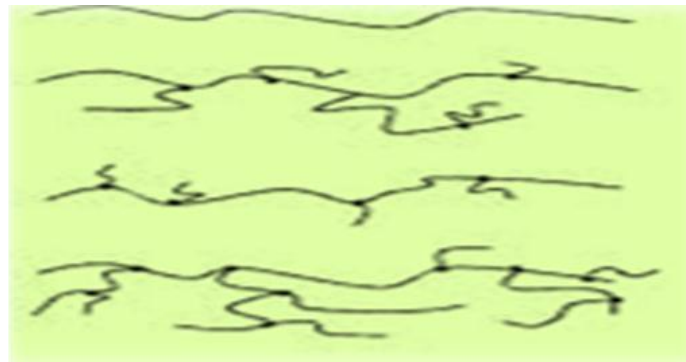
moleküller arası kuvvetler daha düşük olduğu için, zincirler birbirlerine sıkı sıkı bağlanamaz ve dayanıklılıkları daha düşük olur (12, 13).



Şekil 2. Molekül ağırlığı-dayanıklılık grafiği

### 2.2.2. Polimerlerin Moleküler Yapısı

Polimerik bir zincirdeki yapı birimleri, iskelet zinciri boyunca doğrusal modelden sapmalar gösterir. Polimerizasyon sırasında yan veya ikincil reaksiyonlar, yan zincirlerin veya dallanmaların oluşmasına yol açarlar. Polimerizasyon koşullarına göre, dallanmalar farklı şekiller gösterir. Dallanmalar az sayıda fakat uzun dallar şeklinde olabileceği gibi, çok sayıda fakat kısa dallar şeklinde de olabilir (13).



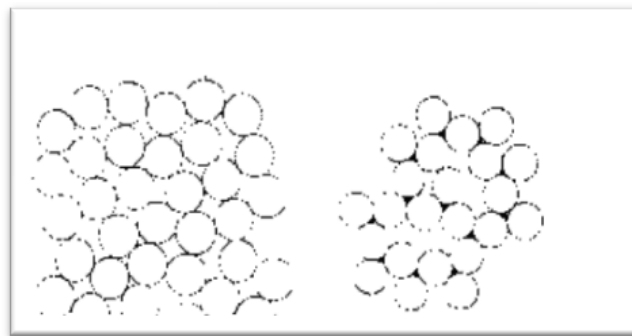
Şekil 3. Farklı yapıda polimerik dallanmalar

Dallanmanın çeşitliliği, polimerin bazı mekanik ve fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Örneğin molekül ağırlıkları birbirine yakın olan iki polimerden, doğrusal zincire sahip olan polimer, dallanmış zincirli olana göre farklı akış özellikleri gösterir. Bir polimerin kısa ve çok sayıda dallanmaya sahip olması ise kristallik derecesini ve sertlik değerini düşürür (13).

### 2.2.3. Polimerlerin Fiziksel Yapısı

Polimerik zincirlerin şekline göre polimerler iki fiziksel halde bulunurlar: Bunlar *amorft* veya *kristalin* yapılardır. Bazı polimerler her iki halde de bulunabilir. Yalnız amorf halde polimerler olduğu gibi %100 kristal polimerler de olabilir. Ancak, %100 kristal polimer pek sık rastlanan bir yapı değildir. Genellikle, kristalleşebilen polimerler *yarı-kristal* halde bulunur. Yani, zincirin bir kısmı kristal yapıyı oluştururken, diğer kısmı da amorf yapıyı oluşturur (13, 14).

Amorf, kelime olarak şekilsiz anlamındadır ve polimer için özel bir düzenin olmadığını ifade eder. Bütün polimerler yeteri kadar yüksek sıcaklıkta ve çözelti içerisinde amorf haldedir. Tek bir polimerik zincirin amorf haldeki şekli, çeşitli düzenlere girebilen bir boncuk zincire benzetilebilir. Böyle bir zincir yere atıldığında dağınık şekillerde olabileceği gibi, avuç içinde bir arada da toplanabilir. Bu iki durumda, zincirin detay özellikleri farklı, fakat genel yapısı aynıdır.



**Şekil 4.** *Polimerlerin amorf yapı düzeni*

Her polimerin, karakteristik sıcaklık bölgesinin üstündeki sıcaklıklarda moleküler hareketleri başlar ve polimerik zincirlerin parçalarında önemli yer değiştirmeler gözlenir. Molekül arası

etkileşimler ve fiziksel dolaşma olayları da polimerik zincirlerin oldukça sıkı bir şekilde bağlanmasını sağlar; bu yapı polimerin sıvı haldeki çok özel karakterlerini belirler (15).

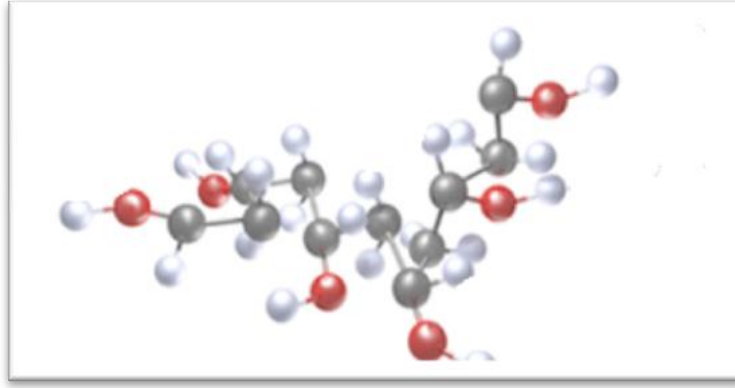
Polimer zincirlerinin kristal yapıları, 1930 yılından beri araştırılan bir konudur. Günümüzde kabul edilen modele göre polimer zinciri, sanal bir tablonun içine girip çıkarak düzenli kristal yapıyı oluştururken, arada tablodan sapmalar göstererek düzensiz amorf yapıyı da oluşturur (11).



**Şekil 5.** *Polimerlerin kristalin yapı düzeni*

#### **2.2.4. Çapraz Bağlanma ve Moleküler Şebeke**

Bağımsız polimerik zincirlerin, kimyasal bağlarla birbirine bağlanması ile üç boyutlu moleküler şebekeler meydana gelir. Bir şebeke polimerin sertliği, bunu oluşturan yapı birimlerinin doğasına bağlıdır ve sıcaklıktan etkilenir. Fakat çoğunlukla, sıkı şebekeler daha sert, gevşek şebekeler lastik malzemelere benzer daha yumuşak bir yapı gösterirler. Her durumda, şebeke polimerler akışkan hale gelmezler (13).



**Şekil 6.** Polimerin üç boyutlu moleküler şebeke formu

Şebeke polimerin oluşabilmesi için iki temel mekanizma vardır. Birincisi, iki basamaklı şebeke oluşumu mekanizmasıdır; burada önce bir monomerin bağımsız polimerik zincirleri yapılır, sonra bu zincirler arasında kimyasal bağlar oluşturulur.

Bu kimyasal zincir arası bağlantılara kimyasal çapraz bağlar, iki basamaklı polimerizasyon mekanizmasının ikinci basamağına da çapraz bağlanma denir. Bu mekanizmayla oluşan şebekeler, genellikle lastik özelliklerine benzer özellikler içeren gevşek şebekelerdir. Geleneksel lastik endüstrisinde iki basamaklı mekanizma uygulanır; çapraz bağlanma işlemine *vulkanizasyon* veya *kürleme* (*curing*) adı verilir.

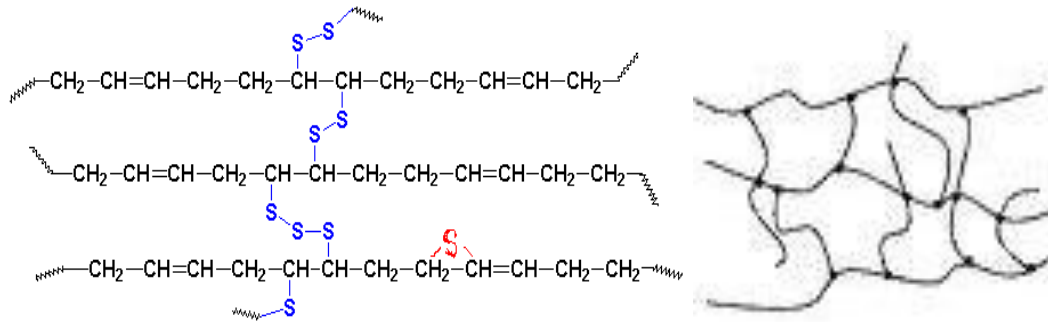
İkinci mekanizma ise doğrudan şebeke oluşumu mekanizmasıdır. Burada monomer molekülleri veya çok az polimerleşmiş ön-polimer molekülleri, anında polimerik bölgeler oluşturarak bunları şebeke biçiminde birleştirirler. Bu mekanizma ile elde edilen şebeke polimerler, daha sıkı ağ örgüleri oluşturur ve bu nedenle sert katılar gibi davranırlar.

Tüm şebeke polimerler bir fiziksel tersinmez işlemin sonucudur ve hiçbir fiziksel işleme, oluşan madde başlangıç haline döndürülemez; ayrıca madde akışkan hale getirilemez. Çapraz bağlar veya zincir arası bağlantılar sadece kimyasal işlemlerle parçalanabilirler (11, 13).

Poliakrilamid jelleri gibi çapraz bağlı jeller bir solventle şişmiş üç boyutlu poliakrilamid şebekelerdir (11). Polimer yapısına glikol dimetakrilat gibi çapraz bağlantı ajanı ilave edilmesi ile polimerin mekanik özelliklerinin olumlu yönde modifiye edildiği bildirilmiştir (16, 17). Ayrıca çapraz bağlanmaların, polimerin çekme ve transvers dayanıklılık ile sertlik özellikleri üzerinde etkili olduğu bildirilmiştir (18, 19).



Genellikle çapraz bağlı polimerler fiziksel açıdan daha dayanıklı olup, su emilimi ve çözünürlüğü az olan materyallerdir. Fiziksel özelliğin farklılığı, çapraz bağlayıcı ajanın konsantrasyonu ve kompozisyonuna bağlıdır (20).



**Şekil 7.** Çapraz bağlantılı polimerik yapı

### 2.2.5. Kenetlenmiş Polimerik Şebekeler (IPN)

Bazı ticari polimerik sistemler, kenetlenmiş polimerik şebeke (IPN, interpenetrating network) teknolojisiyle üretilirler. İki farklı makromolekül karıştırıldıktan sonra işleme koşullarına bağlı olarak ayrı fazlar oluşur. Moleküler dağılım, kararlı hale gelebilmek için çapraz bağlanma yapabilir böylece iki kenetlenmiş şebeke meydana gelir. Bu yapıya *IPN* denir. Sadece bir polimerin şebeke halinde bulunduğu polimerik yapıya *yarı-IPN* veya *SIPN (semi-IPN)* denir (11, 21).

Çok sayıda ticari IPN sistem bulunur. Bazıları silikon şebekelerinin, termoplastikler, geleneksel elastomerler, termoplastik elastomerler veya termosetler ile birleşimi şeklindedir. Diğer bir kısmı ise ürethanların, akrilikler, epoksi veya polyeşter reçineleri ile olan birleşme ürünleridir. Bazı ürünlerde bunlar üç bileşenli sistemler halindedir. İzosiyanatlar, disiyanatlar ve akrilikler ise polyeşter karbonatlarla birleşirler (11).

## 2.2.6. Polimerlerin Termal Özellikler

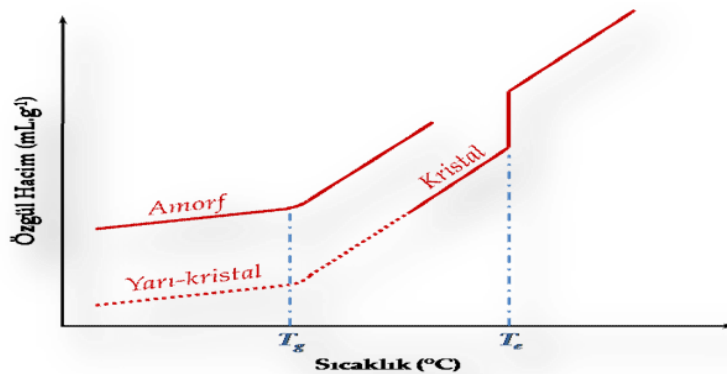
Polimerik malzemeleri karakterize etmek için kullanılan iki ana geçiş sıcaklığı vardır. Bunlar:

1. Kristal erime sıcaklığı ( $T_e$ )
2. Camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ).

Camsı geçiş, bir polimerin visköz hali ile sert ve kırılğan hali arasındaki tersinir dönüşümdür. Bu andaki sıcaklık ise camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) olarak tanımlanır. Camsı geçiş sıcaklığında polimerin genel özelliklerinde önemli değişiklikler olur;  $T_g$  noktasının üstündeki sıcaklıklarda, polimer 'kauçuksu' bir yapıya, altında ise 'camsı' bir yapıya bürünür. Amorf polimerlerde bu geçiş tek bir sıcaklıkta olurken, kristalin polimerler kauçuksu hale dönüşmeden önce kösele benzeri bir aşamadan geçerler. Bu sıcaklık aralığının orta noktası, materyalin kullanım ısı aralığının üst sınırını belirler (22, 23).

Tamamen amorf polimerler sadece  $T_g$  gösterirken, yarı-kristal polimerler ise hem  $T_g$ , hem de  $T_e$  gösterirler. Laboratuvar koşullarında oluşturulabilen %100 kristal polimerler ise sadece  $T_e$  ısıl geçişini gösterirken, camsı geçiş göstermezler. Bu iki ısıl geçiş arasındaki farkları daha iyi anlamak için polimerin eriyik halden ya da yüksek sıcaklıktan soğutulurken uğradığı değişime bakmak gerekir.

Her bir ısıl geçiş sırasında polimerin özgül hacmi ve ısı kapasitesi değişime uğrar. Grafikte de görüldüğü gibi amorf ve kristal polimerlerin ısıl geçişleri farklı davranış özellikleri göstermektedir (24).



Şekil 8. Sıcaklık-özgül hacim değişim grafiği

Erime ve camsı geçiş sıcaklıklarını gösteren karakterizasyon yöntemlerinden en yaygın olanları, Diferansiyel Kalorimetrik Tarama (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemleridir (23, 25).

Camsı geçiş sıcaklığı değişik analizlerle ölçülmektedir. Bu analizler kabaca polimerin kütle özelliklerini tanımlayarak, moleküler hareketin doğasını ve büyüklüğünü gösterir.  $T_g$ 'nin hesaplanmasında kullanılan en yaygın yöntemlerden biri hacimsel genleşme katsayısı metodudur. Bu metot ile sıcaklık katsayıları,  $T_g$ 'de önemli değişikliğe uğrayan diğer kütle özellikleri, ısı içeriği, refraktif indeks, katılık ve sertlik özellikleri değerlendirilebilmektedir.

Darbe testlerinde ölçülen kırılmanın başlama sıcaklığı ve çeşitli ısı testlerinde ölçülen yumuşama sıcaklığı,  $T_g$  yakınındaki sıcaklıklardır. Dolayısıyla bu değerler  $T_g$  değeri için de yaklaşık bilgiler verebilir (22, 23, 25).

Bir polimer örneği  $T_g$ 'nin hemen altındaki bir sıcaklığa hızla soğutulduğunda hacim azalması saatlerce devam eder. Bu nedenle, bir hacim-sıcaklık deneyinde gözlenen  $T_g$  değeri zamana göre farklılaşacaktır. Bu durumun standart hale getirilmesi için okumanın yapılacağı belirli bir zaman aralığı (10 dakika, 1 saat gibi) ayarlanmaktadır.

Camsı geçiş sıcaklığında polimer zincirinin uzun segmentlerinin hareketleri görülmektedir. Daha düşük sıcaklıklarda ise, ana zincir veya yan zincirlerin kısa bölümlerinin hareketlerine geçiş başlar. Camsı halin bazı geçiş karakteristikleri, sadece bu düşük sıcaklıklarda meydana gelmesine rağmen, geçişlerden en yüksek olan değeri  $T_g$  olarak kabul edilir. Sıcaklığın düşük değerlere inmesiyle oluşan geçişlere  $\alpha$ ,  $\beta$  gibi tanımlar verilir. Ana polimer zincirinin kısa segmentlerinin hareketiyle meydana gelen geçişlere daha çok polietilen, polipropilen ve politetrafluoroetilen gibi kristalin polimerlerde rastlanır. Bu polimerler tipik  $\alpha$  geçiş gösterirler. Yan zincir hareketleriyle oluşan geçişlere ise daha çok metakrilat polimerlerde rastlanır. Geçişler  $20^\circ\text{C}$  dolayında karboksimetil yan zincirinin relaksasyonu ve  $-150^\circ\text{C}$ 'nin altında alifatik ester gruplarının relaksasyonu sonucu oluşur (22, 26, 27).

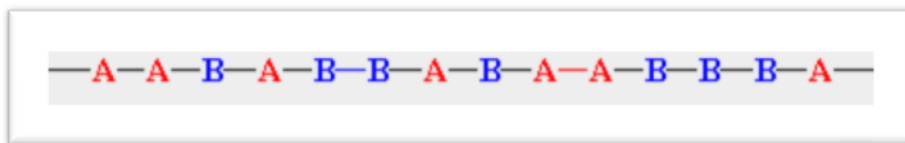
### 2.3. Kopolimerler

İki veya daha çok tipte monomer birimlerinin, bir yüksek polimer içinde bağlanması olayına kopolimerizasyon, böyle bir reaksiyonla elde edilen ürüne ise kopolimer denir. Çeşitli kopolimer moleküllerinde ve hatta bir tek kopolimer molekülünün değişik kısımlarında, farklı monomer birimlerinin sayılarının birbirlerine göre hep aynı oranda olması zorunlu değildir. Her kopolimer molekülünde, farklı monomer birimleri birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanmışlardır. Kopolimerizasyonda bir araya getirilen monomerlerin yapıları ve miktarları kopolimerin özelliklerini belirler (13).

Kopolimerler teknolojik bakımdan büyük önem taşır. Bu işlem sayesinde, istenilen özelliklerdeki bir polimerik ürünü daha geniş bir hareket serbestliği içinde tasarlayıp hazırlamak mümkün olabilmektedir. Kopolimere giren monomerlerin çeşitleri ile göreceli miktarlarının değiştirilmesi, hemen hemen sınırsız sayıda farklı polimerlerin yapılması olanağını sağlamaktadır. Kopolimerizasyon işleminin uygulamada getirdiği çeşitlendirmeleri görmek için polistirenin incelenmesi klasik bir örnek olarak bilinmektedir. Polistirenin kolay kırılabilir ve çözücülere karşı dayanıksız olmasına karşın, stiren ve akrilonitril monomerlerinden elde edilen stiren-akrilonitril kopolimeri darbe direnci yüksek ve çözücülere dayanıklı bir maddedir (11, 28). Yapıdaki monomerlerin dağılımına göre farklı tipte kopolimerler bulunmaktadır.

#### 2.3.1. Rastgele (Random) Kopolimer

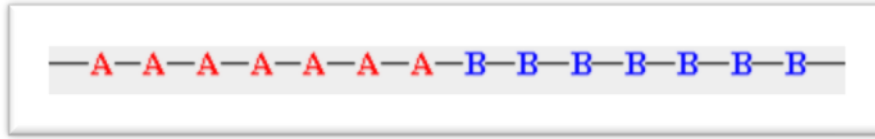
Bu tip kopolimerde monomer birimleri zincir boyunca rastgele dağılmışlardır, yani monomerlerin büyüyen zincire bağlanması rastgeledir. Rastgele kopolimerde, yapıdaki monomerlerin homopolimerlerinin özellikleri bulunmayabilir. Örnek olarak etilen ve propilen kopolimeri verilebilir; her iki monomerin homopolimeri kristallenebilen ve oda sıcaklığında katı plastikler şeklinde olduğu halde, %50 - %50 oranında monomerlerle hazırlanan rastgele kopolimeri kristallenemez ve bir kauçuk özelliğindedir (etilen-propilen kauçuğu).



Şekil 9. Rastgele kopolimer

### 2.3.2. Blok Kopolimer

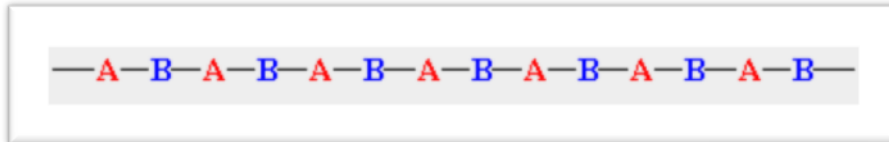
Bu kopolimer tipinde, yapı birimleri uzun bölgeler halinde ayrı ayrı bloklar oluştururlar. Her bir blok, kopolimerde, kendi homopolimerinin özelliklerini gösterecek kadar uzundur. Ayrıca, kopolimerin de kendine özgü davranışları vardır. Bu tip kopolimerler, monomerlerin aynı anda konulmasıyla üretilirler.



Şekil 10. Blok kopolimer

### 2.3.3. Ardarda (Alternatif / Seçenekli) Kopolimer

Kopolimer yapı, monomer birimlerinin ard arda sıralanmasıyla elde edilmiştir. Böyle bir kopolimerin özellikleri de bir homopolimerde olduğu gibidir.



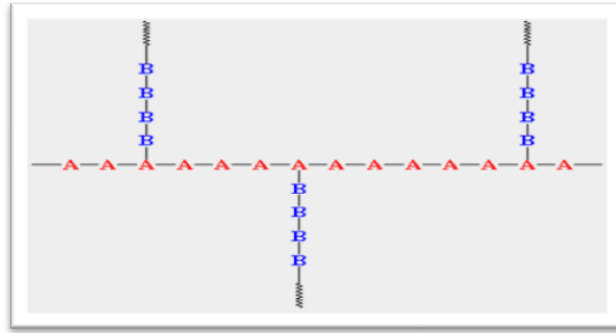
Şekil 11. Ardarda kopolimer

### 2.3.4. Greft Kopolimer

Polimer modifikasyonunun bir şekli de, bir polimerik zincire bir diğer monomer bloklarının aşılmasıdır. Burada, monomer bloklarına aşlar veya greftler denir. Esas yapı birimleri içeren ana iskelet zinciri modifiye edilmemiştir. Böyle greft kopolimerler, normal olarak iki

kademede üretilir. Önce homopolimer zincirleri polimerleştirilir, sonra iskelet üzerindeki uygun yerlere, aşılama ile greftler yerleştirilir.

Bu teknik, az miktarda bir modifiye polimerin, çok iyi dağıtılarak, greftler şeklinde zincir aralarına yerleştirilmesine olanak verir. Kırılğan plastiklerin kauçuk modifikasyonu tipik bir örnektir; düzgün kopolimerizasyon boyunca kauçuk blokları greftlenerek polimerin kırılğanlığı azaltılır. Greftler, dallanmalara benzediğinden dal uzunluğu ve sıklığı önemli kavramlardır (10, 11).



**Şekil 12.** *Greft kopolimer*

#### **2.4. Protez Kaide Maddesi Olarak Kullanılan Akrilik Reziner**

1935 yılında ilk akrilik rezin olan Kolladent'in üretilmesini takiben, 1937 yılında Walter H. Write tarafından geliştirilen ve ısı ile polimerize edilen akrilik reziner, protez kaidesi yapımında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. 1940'dan sonra plastik endüstrisindeki gelişmeler akrilik üretimini kolaylaştırmıştır. 1946 yılından itibaren ise, tüm protez kaidelerinin % 98'i metil metakrilat (MMA) polimer veya kopolimerinden yapılmaya başlanmıştır (1, 29).

Akrilik reziner, akrilik asit ve türevlerinden elde edilen polimerler grubudur. Ticari akrilik polimerler genellikle akrilik asit, metakrilik asit, akrilik asit esterleri, metakrilik asit esterleri, akrilonitril ve akrilamid monomerlerinin polimerizasyonu ile üretilmektedir. Yapısal formülünde vinil grupları içeren akrilikler, etilen türevi maddelerdir. Diş hekimliğinde en çok kullanılan akrilik rezin, metakrilik asitin metil esteri olan MMA'nın polimerizasyonu ile elde edilen PMMA polimeridir (12, 29).

PMMA, şeffaf bir rezin olup ultraviyole ışın altında geçirgenliği 250 nm dalga boyu kadardır. Knoop sertlik numarası 18-20, gerilme direnci yaklaşık 60 MPa, yoğunluğu  $1.19 \text{ g/cm}^3$  ve elastik modülü yaklaşık 2,4 GPa'dır. Ultraviyole ışıkta renklenmez. Yumuşama sıcaklığı  $125^\circ\text{C}$ 'dir.  $125^\circ\text{C}$  -  $200^\circ\text{C}$  arasında depolimerize olur. Su emilimi özelliğine sahip bir maddedir (30, 31).

**Tablo 1.** *Akrilik rezinlerin bazı fiziksel özellikleri*

Özellikler	Ortalama değer
Yoğunluk	1.16-1.18 ( $\text{g/cm}^3$ )
Isısal genleşme katsayısı	$81 \times 10^{-6} (^\circ\text{C})$
Su emilimi	0.69 ( $\text{mg/cm}^2$ )
Suda çözünürlük	0.02 ( $\text{mg/cm}^2$ )
Çekme dayanıklılığı	48.3-61.1 ( $\text{MN/m}^2$ )
Basma dayanıklılığı	75.9 ( $\text{MN/m}^2$ )
Transvers dayanıklılık	60 (MPa)

Protez kaide yapımında kullanılan akrilik rezinler piyasada toz-likit halinde veya jel formunda bulunurlar. Genel olarak kullanılan tipi toz-likit formunda olanıdır.

#### 2.4.1. Toz (Polimer)

Küçük küresel tanecikler şeklinde olan PMMA tozu, polimerleşmeyen bir sıvı içinde ısıtılmak suretiyle, MMA monomerinin polimere dönüşmesi ile elde edilir. Akrilik tozu, orijinal halinde şeffaftır ve içerisine çeşitli maddeler ilave edilmiştir. Toz içerisine ilave edilen maddeler;

1. Esas madde *PMMA*'dır. Darbelere karşı daha dirençli olması için küçük miktarlarda etil, bütil veya diğer alkali metakrilatlarla modifiye edilirler.

2. *Reaksiyon başlatıcı maddeler*: Genellikle polimerizasyon reaksiyonunu başlatmak için akrilik tozuna, benzol peroksit veya di-izobütil-azonitril gibi başlatıcı ajanlar ilave edilir.

3. *Pigment ve boyalar:* PMMA gibi saf polimerler şeffaftır ve renklendirilmesi mümkündür. Dokuya benzer renkler elde edebilmek amacı ile, merkürid sülfat (kırmızı), kadmiyum sülfat (sarı), kadmiyum senit, ferrik oksit (kahverengi), civa sülfat veya karbon siyahı gibi bileşikler ilave edilir. Bu maddeler, polimer taneciklerine ya ticari polimerizasyon sırasında ya da polimerizasyondan sonra mekanik olarak karıştırılırlar. Ağız mukozasının altındaki küçük damarları taklit etmek için ise, naylon veya akrilik fiber gibi boyanmış sentetik lifler protez materyallerine ilave edilmektedir.

4. *Opaklık verici maddeler:* Renkleştirici ajanlara ek olarak, çinko veya titanyum oksitler de opaklaştırıcı olarak kullanılmaktadır.

5. *Plastikleştirici maddeler:* Yüksek molekül ağırlıklı PMMA, monomer içerisinde yavaş çözünmektedir. Çözünürlüğü arttırmanın çeşitli yolları vardır. Bunlardan biri, dibütilfatalet gibi bir plastizeri yapıya eklemektir. Plastikleştiricinin ilavesi ile akrilik rezinin ağız sıvılarında bozunması önlenir. Bu maddeler yoğunluğu arttırırken, termal genleşme katsayısını azaltırlar (30, 32).

#### 2.4.2. Likit (Monomer)

Akrilik rezin likitini genellikle MMA oluşturmaktadır ve akrilik monomerleri ile modifiye edilebilmektedir.

1. Likidin temel yapısını oluşturan *MMA*, petrolün yan ürünlerinden elde edilen şeffaf, suda çözünmeyen, 100.8°C sıcaklıkta kaynayan, kendine özgü kokusu olan, toksik, yanıcı ve uçucu bir sıvıdır.

2. *Inhibitör maddeler:* Monomer; ışık, ısı ve oksijen etkisi ile polimerize olmaya başlar. Bu nedenle likit içerisine, polimerizasyonu önlemek ve yeterli raf ömrü kazandırmak amacı ile inhibitör madde olarak hidrokinon ilave edilmektedir.

3. *Çapraz bağlantı ajanları:* Birçok akrilik kaide maddesi % 1- 2 oranında glikol dimetakrilat gibi bir çapraz bağlantı ajanı içerir. Bu madde rezinin çatlama, çizilme, çarpma, yorulma ve ısıya karşı direnci ile sertliğini artırarak, çözünürlüğünü azaltır. Böylece maddenin dayanıklılığı artmış olur. Çapraz bağlantı sağlamak için, tetra-etilen glikol



dimetakrilat ve polietilen glikol dimetakrilat, 1,3-propandiol dimetakrilat ve 1,4-bütandiol dimetakrilat gibi maddeler de yapıya ilave edilmektedir (30, 31, 32).

**Tablo 2.** *Akrilik kaide rezinleri içeriği*

<b>Akrilik Rezinler</b>	
<b>Toz</b>	<b>Likit</b>
Polimetilmetakrilat (PMMA)	Metilmetakrilat (MMA)
Reaksiyon başlatıcı (benzol peroksit)	
Plastikleştirici (dibütilfitalat)	İnhibitör (hidrokinon)
Opaklık verici (çinko oksit, titanyum oksit)	
Pigment ve boyalar	Çapraz bağlantı ajanı (glikoldimetakrilat)

### **2.4.3. Akrilik Rezinin Jel Tipi:**

Protez kaide maddesi olarak kullanılan vinil akrilikler jel formunda bulunmaktadır. Bu jeller genellikle toz-likit formundaki akrilikler ile aynı içeriğe sahiptir, ancak toz ve likit jel formunu oluşturmak için karıştırılmaktadır. Yapı içerisine karıştırılan başlatıcı, hızlandırıcı ve monomerin reaksiyona girebilme ihtimali nedeniyle, toz-likit formundaki akriliklerden farklı olarak, kimyasal hızlandırıcılar eklenmemiştir. Raf ömrü çok uzun olmadığı için çok sık kullanılmamaktadırlar (32).

### **2.4.4. Protez Kaide Maddesi Olarak Kullanılan Diğer Rezinler**

PMMA'a alternatif olarak protez kaide yapımında kullanılan bir diğer madde asetal rezinlerdir. 1986 yılından itibaren diş hekimliğinde, pedodonti, ortodonti ve protetik uygulamalarda kullanım alanları bulmuştur. Enjeksiyon kalıplama tekniği kullanılarak polimerize edilen asetal rezinler, diş hekimliğinde protetik restorasyonlarda protez kaide materyali olarak kullanılmaktadır (33, 34).

Polietilmetakrilat veya bunun kopolimerleri ya da izobütil metakrilat monomerlerine bazı yumuşatıcı ajanlar eklenerek plastize akrilikler elde edilir. Likit, ester yapısında bir plastizer ve etil alkol içerir. Bu plastizer, polimer partiküllerinin içine difüze olur ve camsı geçiş sıcaklığını ağız sıcaklığının altına düşürür. Bazı ürünlerin likidi ise, alifatik bir ester olan dibütil sebasat ve etil alkolden oluşur. Eklenen plastizörler esnekliği artırır ve kırılabilirliği azaltır. Ancak bazı vakalarda hastanın kötü tat, koku ve ağız yanması gibi şikayetleri olduğu bildirilmiştir. Ayrıca bu akrilikler zamana bağlı deformasyona dirençli olmadıklarından dolayı kullanımı yaygın değildir (35).

Termo-enjeksiyon yöntemi ile hazırlanan poliamid esaslı protez kaide materyalleri (deflex), bazı vakalarda akrilik ve asetal rezinlere karşı alternatif olarak kullanılmaktadır. Tutucu kroşeler, protez kaidesi ile aynı materyalden yapılabildiği için estetiğin hedeflendiği vakalarda tercih edilmektedirler. Bu materyal, termo-enjeksiyon makinesinde enjekte edilmeye hazır alüminyum tüpler içerisinde sunulmaktadır. Materyalin tesviye ve bitirme işlemleri geleneksel akrilik rezinler ile aynı şekilde yapılmaktadır. Fizikokimyasal özellikleri, enjeksiyon makinesinin teknolojik hassasiyeti ve akril alerjisi görülen hastalarda alternatif çözüm sağlaması, tekniğin avantajları arasında yer almaktadır. Rijit protezlerin yapılması gereken vakaların varlığı ve protez tamirlerinin zor olması ise bu materyalin klinikte rutin kullanımını kısıtlamaktadır (36, 37).

Kaide rezinlerini darbelere karşı daha dayanıklı hale getirmek için çeşitli akrilikler geliştirilmiştir. Piyasada yüksek dirençli (*high impact*) (Lucitone 199) olarak adlandırılan bu akriliklerin yapısına bazı çapraz bağlantı ajanları ilave edilmiştir (38). Konvansiyonel rezinlerle karşılaştırıldıklarında, bu akriliklerin darbe dirençlerinde artış görülürken, transvers dayanımlarında fark olmadığı bildirilmiştir (39).

Metilmetakrilat alerjisi olan ve protez kullanan hastalar için, farklı monomer içeren “hipoalerjenik kaide maddeleri” konvansiyonel PMMA’ya karşı alternatif olarak sunulmaktadırlar. Monomer olarak MMA yerine, diüretan metakrilat, poliüretan, polietilenterefitalat vb. maddeler kullanılmıştır (40).

Protez kaide maddesi olarak kullanılan PMMA, saf halde iken şeffaf, cama benzer bir polimerdir. Bu orijinal haliyle nadiren kullanılır. Üretici firmalar tarafından, içerisine çeşitli pigmentler ve opaklık verici maddeler katılarak piyasaya sürülürler. Böylece doku rengine uygun protezlerin yapılması sağlanır. Kadmiyum, protez kaidesini renklendirmek üzere kadmiyum selenit veya kadmiyum sülfat şeklinde kullanılır. Kadmiyum tozlarının solunmasının zararlı etkileri olduğu bilinmektedir. Bu etkilere maruz kalmamak için kadmiyum içermeyen akrilikler kullanıma sunulmuştur (38).

## **2.5. Protez Kaide Rezinlerinin Sınıflandırılması**

Protez kaide materyalleri, polimerizasyon tekniği göz önüne alınarak sınıflandırılırlar:

1. Konvansiyonel basınçla kalıplama tekniği kullanılarak ısı ile polimerize olan akrilik rezinler

- a. Doldurucusuz polimetil metakrilat akrilik rezinler
- b. Çeşitli materyallerin ilavesiyle güçlendirilmiş akrilik rezinler
  - i. Fiber sistemleri ile güçlendirilmiş
  - ii. Metal tel ve partikülleri ile güçlendirilmiş
- c. Yüksek çarpma dayanıklılığına sahip akrilik rezinler

2. Enjeksiyonla kalıplama tekniği kullanılarak ısı ile polimerize olan rezinler

- a. Polimetil metakrilat
- b. Polikarbonat
- c. Poliamid
- d. Polisülfon

3. Kimyasal olarak polimerize olan akrilik rezinler (otopolimerizan rezinler)

- a. Konvansiyonel akrilik rezinler
- b. Akışkan akrilik rezinler
- c. Enjeksiyon kalıplama tekniği kullanılan akrilik rezinler

4. Işık ile polimerize olan akrilik rezinler

5. Mikrodalga enerjisi ile polimerize olan akrilik rezinler (31, 41).

## 2.6. Polimerizasyon Aşamaları

Esas olarak, ilave polimerizasyon ve kondenzasyon polimerizasyonu olmak üzere iki tip polimerizasyon vardır. Diş hekimliğinde kullandığımız akrilik rezinler ilave polimerizasyon reaksiyonu ile sertleşmektedir. İlave polimerizasyonun başlayabilmesi için, akrilik rezin tozunun içerisindeki benzol peroksitin parçalanarak serbest kökler oluşturması gerekir. Bu serbest kökler, monomerler ile reaksiyona girerek karbon çift bağlarını açar ve yeni serbest kökler meydana getirir. Bu yeni serbest kökler diğer monomerleri aktive eder ve böylece zincirleme reaksiyon yoluyla monomerin ilave polimerizasyonu başlamış olur (18,40). Polimerizasyon üç aşamada gerçekleşir:

**1.Başlama:** Polimerizasyonun başlaması için ısı, ışık, yüksek enerjiye sahip ışınlar, organik peroksit bileşikleri gibi bir etken kullanılmaktadır. Bu safhada başlatıcı ajan aktive edilir ve enerjisini monomer molekülüne iletir. Başlangıç enerjisi, her monomer molekülü için yaklaşık olarak 16000-19000 kalori arasındadır. PMMA'nın polimerizasyonu esnasında bu olay benzol peroksitin ısı sonucu ayrışarak serbest kökler oluşturması ile başlamaktadır. Soğuk akriliklerde ise, başlatıcı etken dimetil-para-toluidin gibi kimyasal maddelerdir. Kimyasal aktive sistemlerde, serbest radikaller genellikle organik peroksit başlatıcı ve amin akseleratörün reaksiyonu sonucu oluşmaktadır (8,30).

**2.Çoğalma:** Bu aşama, başlatıcı ajan aktivasyonu ile oluşan serbest köklere monomer moleküllerinin ardı ardına katılması ile ilerler. Çok sayıda molekülün birleşmesi ile oluşan polimer moleküllerindeki başlatıcıdan gelen ve zincir sonlarında bulunan bileşiklerin, polimer yapısına ve molekül ağırlığına etkisi olmadığı için polimerin moleküler yapısında yer almazlar. Zincir transfer tepkimeleri olarak adlandırılan bu reaksiyonlar, bütün monomerler polimere dönüşüncüye kadar devam eder.

**3.Sonlanma:** Çoğalma aşamasının sonunda aktif kökler, inaktif köklere transfer edilir ve daha sonra tekrar büyüyecek olan yeni bir çekirdek oluşur. Bu aşamada polimerizasyon zincirleri aktifliklerini; polimer, monomer veya başlatıcı moleküllerine aktararak kaybederler. Bu reaksiyonlarda polimer zincirleri sonlanırken radikal merkezler yok olmayarak başka bir moleküle aktarılır. Sonlanma reaksiyonu iki şekilde ilerleyebilir. Aktif olan polimer zincirlerinin birbirleriyle bağlanarak daha uzun zincir oluşturmasıyla birleşik sonlanma gerçekleşir. Aynı ayrı sonlanmada ise bir polimer zincirinden diğer zincire hidrojen atomu aktarılır ve polimer zincirinin sadece bir ucunda başlatıcı bulunur. Bu şekilde transfer edilen polimer zincirleri, polimerizasyon olayını sonsuza dek devam ettirirler (30,40).

## **2.7. Polimerizasyon Yöntemleri**

Akrilik rezinlerin polimerize edilerek kullanımlarını sağlamak için farklı polimerizasyon yöntemleri bulunmaktadır. Rezinin yapısındaki benzen peroksitini ayrıştırarak serbest köklerin açığa çıkmasını sağlayan polimerizasyon reaksiyonları çeşitli etkenler tarafından başlatılmaktadır. Bu etkenler; ısı, ışık, kimyasal maddeler ve mikrodalga enerjisidir.

### **2.7.1. Isı ile Polimerizasyon**

Polimerizasyon reaksiyonunu başlatacak ısıyı sağlamak için açık alev, buharlı ısı, kuru hava ısı, infrared ısıtma ve indüksiyon akımı gibi çeşitli kaynaklar kullanılmaktadır. Isı ile polimerize olan rezinler konvansiyonel basınçla kalıplama ve enjeksiyonla kalıplama tekniği olmak üzere iki yöntem ile hazırlanmaktadır.

#### **2.7.1.1 Konvansiyonel Basınç ile Kalıplama Tekniği**

Akrilik rezin hamurunun, mufla içindeki protez boşluğuna preslenerek yerleştirilmesinin ardından ısı ile polimerizasyonun sağlanması günümüzde en sık kullanılan polimerizasyon tekniğidir. Toz/likit formunda kullanıma sunulan akrilik rezinler, üretici firmaların önerdiği karıştırma oranına göre hazırlanır. Liflenme aşamasının sonunda akrilik rezin hamuru mufla içindeki boşluğa yerleştirildikten sonra preslenerek 15-20 dakika bekletilir ve takiben ısı ile polimerize edilir. Isı ile polimerizasyon, genellikle muflanın sıcak su banyosu içinde

kaynatılması ile sağlanır. Konvansiyonel metot olarak adlandırılan bu metotta kaynatma işlemi farklı şekillerde yapılmaktadır (29).

Hızlı polimerizasyon yönteminde; muflalar pres altından çıkarıldıktan sonra brid ile sıkıştırılır ve içi soğuk su dolu kabin içine konur. Bu sırada muflalar tümüyle suya gömülmelidir. Muflaların içinde bulunduğu su yarım saat içinde kaynama derecesine getirilir ve yarım saat kaynatılır. Sudan çıkarılan muflaların elle tutulacak kadar soğumaları beklenir. Daha çabuk soğumaları için soğuk su altında tutulmaları, ani ısı değişimi nedeniyle kitlenin deformasyonuna neden olabilir. Polimerizasyon için farklı süre ve sıcaklıklar kullanılmaktadır. Bunlardan, suyun 30 dakikada oda ısısından 70°C'ye çıkarılmasını, 70°C'de tutulmasını ve daha sonra da 30 dakika içinde 100°C'ye çıkarılmasını öneren araştırmacılar vardır (29, 42).

Tersine polimerizasyon tekniği, hızlı kaynatma yönteminde kullanılan akrilik rezinin kalın kesimlerinde pörözite oluşmaması için önerilen başka bir yöntemdir. Bu yöntemde muflalar önce kaynamakta olan suyun içine konur ve ısı kaynağı kapatıldıktan sonra 20 dakika kadar tutulur. Sonra su tekrar ısıtılır ve muflalar kaynar suyun içinde 20 dakika daha kaynatılır, daha sonra suyun içinde soğumaya bırakılır (38). Uzun süreli veya yavaş polimerizasyon tekniğinde ise, mufla içerisindeki akrilik rezin hamuru sıcaklığı 65°C'ye ayarlanmış bir su banyosu içinde 8 saat bekletilerek polimerize edilir (29).

Mufla içerisine gönderilmiş olan akrilik rezinin polimerizasyonu, konvansiyonel su banyosuna alternatif olarak otoklav polimerizasyon tekniği ile gerçekleştirilebilmektedir. Bu teknik ile brit arasına sıkıştırılan muflalar otoklavın iç haznesine yerleştirilerek kapak kapatılır. Belirlenen sıcaklık ve basınç değerleri ayarlanarak, istenilen sürede otoklavda polimerizasyon gerçekleştirilir. Polimerizasyonun, sıcaklık 60°C'de 30 dakika ardından 130°'ye ayarlanarak 20 dakikada tamamlanması önerilmektedir. Bu yöntem sayesinde, konvansiyonel su banyosu tekniğinden daha yüksek sıcaklık derecelerinde polimerizasyon gerçekleşeceğinden çapraz bağlantı ajanlarının aktivasyonunun artacağı belirtilmektedir. Böylece polimerin, çapraz bağlı matriks yapısı kazanacağı ve fiziksel özelliklerinin geliştirilmesinin sağlanacağı rapor edilmektedir. Durkan ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, konvansiyonel su banyosu ve otoklavda polimerize edilen akrilik rezinlerin eğilme

dirençleri karşılaştırılmış ve otoklavda polimerize edilen örneklerden daha yüksek sonuçların elde edildiği açıklanmıştır (43).

### **2.7.1.2 Enjeksiyonla Kalıplama Tekniği**

Enjeksiyon ile akril kalıplama prensipleri ilk olarak W.E. Wilson tarafından ortaya atılmış, 1942 yılında Pryor tarafından geliştirilmiştir. Günümüzde ise daha modern sistemler kullanılmaya devam edilmektedir. Kalıp içerisine enjeksiyon yoluyla akrilik gönderilmesi esasına dayanan bu teknikte, poliamid polimerler ve asetal rezinler gibi kaide maddelerinin polimerizasyonu gerçekleştirilmektedir (29).

Enjeksiyon yoluyla rezinin kalıp boşluğuna gönderilmesi tekniği SR-IVOCAP (Ivoclar) sisteminde kullanılmaktadır. Bu sistemde homojen rezin hamuru, üretici firmanın önerileri doğrultusunda, sistemde bulunan kapsül içerisindeki vibratörde karıştırılarak elde edildikten sonra, özel mufla içerisindeki protez boşluğuna 6 atm basınç altında enjeksiyon tekniğiyle yerleştirilir. Bu şekilde hazırlanan rezin hamurunun polimerizasyonu ısı ile sağlanır. Bu sistemin mekanizması sürekli ve sabit basınçla rezinin daima hazır bulunması şeklindedir. Böylece rezervuarda hazır bulunan rezin ile polimerizasyon esnasında oluşabilecek büzülme kontrol edilerek restorasyonun boyutsal netliği sağlanmaktadır. Burada kullanılan rezinin bir diğer özelliği ise kadmiyum içermemesidir (38, 44).

Bu sistem sayesinde yüksek dayanıklılığa sahip, az miktarda boyutsal değişim gösteren protezler yapılabilmektedir. Buna rağmen mekanik özellikleri polimetilmetakrilat içerikli kaide maddelerinden daha başarılı değildir. Enjeksiyon tekniği ile polimerize edilen kaide rezinlerine çeşitli fiber sistemleri ilave edilerek mekanik özellikleri güçlendirilmiştir (45, 46). Bu sistem özel ekipman gerektirmesi, maliyeti arttırması ve muflalama işleminin uzun sürmesi gibi dezavantajlarından dolayı yaygın olarak kullanılmamaktadır.

### **2.7.2. Kimyasal Polimerizasyon (Otopolimerizasyon)**

Otopolimerizan adı verilen ve kendi kendine sertleşen bu akriliklerde reaksiyon başlatıcı madde olarak tersiyer aminler, sülfürik asit veya bu asidin daha stabil tuzları kullanılır. En çok kullanılan aminler N.N- dimetil-para-toludin ve N.N-dihidroksi paratoluidin ajanlardır.

Otopolimerizan akriliklerde, akrilik tozu ile sıvısı karıştırıldığı andan itibaren polimerizasyon reaksiyonu başlar ve kitle sertleşinceye kadar sürer. Kitle sertleştikten sonra da bitmeden devam eder (47).

Bu rezinler, renk stabilitesinin iyi olmaması, yüksek maliyeti ve akma özelliği, yetersiz sertliği, yapay dişlerle bağlantısının zayıf olması ve yüksek oranda artık monomer içermesi gibi dezavantajlara sahiptir (48).

### **2.7.3. Görülebilir Işık ile Polimerizasyon**

Akrilik rezinlerin polimerize olabilmesi için, belirli bir dalga boyundaki ışık ve bu ışık ile aktive olabilen materyal gereklidir. Bu yöntemde kullanılan rezin, esas olarak üretan dimetakrilattır. Bu madde, yüksek molekül ağırlığına sahip akrilik rezin monomerleri içeren bir matriks yapı oluşturur. Görülebilir ışık altında reaksiyonu başlatan madde ise kamforokinonesamin'dir. Polimerizasyon 400-500 nm dalga boyuna sahip mavi ışık ile gerçekleşir. Bu dalga boyundaki ışık ile 5-6 mm kalınlıktaki bir kitleyi polimerize etmek mümkündür.

Görülebilir ışık ile polimerize olan akrilik rezinler tek bir malzeme olarak tabaka veya çubuk şeklinde piyasada bulunur. Işıkla kontamine olmaması için siyah veya opak plastik koruyucular içerisinde saklanır (47).

Işıkla polimerize olan üretan dimetakrilat rezinler kontak alerjileri önleme, konvansiyonel muflalama işlemlerinin elimine ederek çalışma zamanını kısaltma gibi nedenlerle tercih edilmektedirler (20). Bu tür akrilikler; geçici kaide plaklarının yapımında, diş ve kroşe ilavelerinde, kaide plağı kırıklarının tamirinde, özel kaşık yapımında ve geçici restorasyon yapımında kullanılmaktadırlar (27).

### **2.7.4. Mikrodalga Enerjisi ile Polimerizasyon**

Mikrodalga ışınları 100 – 300 000 MHz arasında frekansa sahip 1 – 30 cm dalga boyunda ışınlardır. Mikrodalga ısıtması, ısısal öz iletkenliğe bağlı bir yöntem olduğu için ısı iletkenliği



olmayan maddelerin ısıtılmasında çok etkili bir yoldur. Akrilik rezinlerin mikrodalga enerjisi ile polimerizasyonunda, rezinlerin yalıtkanlık özelliğinden yararlanılmaktadır. Spektrumdaki bütün ışınlar ısıya dönüşebildiklerinden, mikrodalga ışınları da ısıya dönüştürülerek akrilik rezinlerin polimerize edilmesinde kullanılmaktadırlar. Su ve benzeri maddeler mikrodalga ışınlarını absorbe ederler ve mikrodalga alanı içinde ısınırlar (49, 50).

Mikrodalga enerjisi elektromanyetik alanda, akrilik rezin içindeki MMA moleküllerinin kendi etrafında 2450 MHz'lik bir frekansla dönmesine neden olur ve birçok polarize molekül hızla kendi etrafında döner. Moleküllerin dönmesi sonucu oluşan çarpışmalar nedeniyle ısı meydana gelir. Başlangıç radikalleri, polimerizasyonu başlatmak üzere monomerlerle reaksiyona girer (51).

PMMA rezinlerin mikrodalga enerjisi ile polimerizasyonu için özel bir mufla sistemi kullanılmaktadır. Mikrodalga fırında kullanılan muflalar, metalden değil, dielektrik kaybı az olan yalıtkan malzemelerden yapılmalıdır. Bu malzemelerden en önemlileri; teflon polyester, kuartz ve bunların karışımlarıdır. Araştırmacılar, polyester mufla, cam elyaf ile güçlendirilmiş polyester (glass fiber reinforced polyester, FRP) mufla ve teflon mufla kullanmışlardır (52).

Mikrodalga fırında bulunan döner tabla ile akrilik rezin polimerizasyonunun homojen olması sağlanır. Fırında üretilen mikrodalgaların rezinden geçip tekrar magnetron jeneratöre dönerek sistemi bozmaması için su dolu bir kap fırında bulunmalıdır (52, 53).

Kaide materyallerinin polimerizasyonu, materyal içerisine iyi penetre olan ve monomer polimer etkileşimini sağlayan gamma ışınları ile de gerçekleştirilebilmektedir. Gamma ışınları, dalga boyu X-ışınlarından küçük olan elektromanyetik ışınlardır ve radyoaktif izotop çekirdeklerinden yayılırlar. Bu ışınlar ultraviyole (UV) ışınlarına oldukça benzerdir. Ancak daha derine inebilirler ve enerjileri daha yüksektir. Her ikisi de iyonize radyasyondur. Monomerdeki çift bağı açarak radikal üretirler. Bu radikaller polimerleşmeyi sağlar. Materyal üzerinde lokal ısı artışı oluşturmaması ve polimerizasyon derecesini arttırması gibi özellikleri nedeniyle dental materyallerin mekanik özelliklerini etkilediği gösterilmiştir (54).

## **2.8. Protez Kaide Maddelerinin Sahip Olması Gereken Özellikler**

### **2.8.1. Mekanik Özellikler**

İdeal protez kaide maddesi, çiğneme kuvvetleri altında elastik ve plastik deformasyon, kopma ve çatlama göstermemeli, intraoral ve ekstraoral kuvvetlere karşı yüksek dirence sahip olarak kırılmamalıdır.

Kaide maddeleri yeterli sertlikte olmalıdır. Materyalin yüksek elastik modülüne sahip olması, materyalin sertliğini arttıracığından kaide maddesi olarak kullanılan materyallerin aynı zamanda yüksek elastik modülüs değerlerine de sahip olmaları gerekmektedir (29, 32).

Protez kaide plağı, temelde çarpma ve yorulma kuvvetlerine bağlı olarak kırılmaktadır. Protezlerin temizlenmesi sırasında veya şiddetli öksürme, aksırma ve hapşırma ile sert zemine düşürülmesi sırasında gelişen çarpmanın etkisiyle kırılmalar oluşmaktadır. Alt tam protezlerde kırılmalar %80 oranında çarpma kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır. Yorulma, protez kaide plağına zarar vermeyecek düzeydeki tekrarlayan oklüzal kuvvetlerin etkisiyle, kaidenin sürekli düşük yoğunluktaki gerilimlere maruz kalması sonucu oluşur. Bu tip başarısızlıkta, öncelikle kaide plağında çekme geriliminin yoğunlaştığı bölgelerde mikroskobik çatlaklar meydana gelir. Gerilim devam ederse bu çatlaklar birleşerek kırılmaya neden olurlar. Bu nedenle kaide materyali yüksek yorulma ve çarpma direnci göstermelidir (6). Kaide maddelerinin kırıklara karşı dirençli olabilmesi için uygun bükülme dayanıklılığı değerlerine sahip olmaları gerekmektedir (55).

### **2.8.2. Fiziksel Özellikler**

Kullanım süreleri boyunca kaide maddesinin şeklinin değişmemesi için, kullanılan polimerlerin ağız içinde ve dışında uygun boyutsal stabiliteye sahip olması gerekmektedir (40).

Kaide maddesi olarak kullanılan polimerlerin, kullanım sırasında distorsiyon ve yumuşamasının önlenmesi için uygun camı geçiş ısısına sahip olması gerekmektedir. Ağız içindeki ısı normal koşullarda 32°C - 37°C arasında değişmekle birlikte hastalar 70°C'ye ulaşabilen sıcaklıklarda içecekler içebilmektedirler (56).

Protez kullanan hastaların, sıcak ve soğuk uyaranlara karşı normal doku reaksiyonunun ve ağız mukozasının sağlığının devamı için kaide maddesinin yeterli ısıl iletkenliğe sahip olması gerekmektedir (56, 57).

Kaide maddesi olarak kullanılan materyal, özellikle üst protezlerin yer değiştirmesine neden olabilen yerçekimi kuvvetlerini azaltabilmesi amacı ile mümkün olduğunca hafif olmalıdır (57).

İdeal olarak kaide maddeleri radyopak olmalıdırlar. Özellikle araba kazaları gibi olası travmalarda, hastalar protezlerin kırılan parçalarını yutabilmekte veya inhale edebilmektedirler. Böyle durumlarda radyografik olarak maddelerin tespit edilebilir olması hayati önem taşıyabilmektedir (58).

Kaide maddesi, manipulasyonu ve laboratuvar işlemleri esnasında uygulanması kolay olmalıdır. Dokulara uygun renk seçeneklerine sahip olmalı ve uzun süre kullanımda renk değişimi göstermemelidir. Yeterli raf ömrüne sahip olmalı, ucuz ve kolay elde edilebilir olmalıdır. Tesviye ve cilalama işlemleri kolay yapılabilmesi, iyi parlatılabilmeli ve gerektiğinde tamiri kolay olmalıdır (48).

### **2.8.3. Biyolojik Özellikler**

Kaide maddesi toksik ve karsinojenik etki göstermemeli; allerji, yanma ve irritasyona neden olmamalıdır. Bakteri, mantar ve metabolitlerden etkilenmemeli ve kolay temizlenebilmelidir. Asidik/bazik çözeltilerde ve ağız ortamında çözünür olmamalıdır.

Artık monomer içeriği ve salınması minimum seviyede kalmalıdır. Hastayı rahatsız edecek şekilde tadı ve kokusu olmamalıdır (32).

### **2.9. Protez Kaide Plaklarında Meydana Gelen Kırılmalar**

Hareketli bölümlü ve tam protezlerdeki akrilik kaide plağının beklenen ideal mekanik özellikleri göstermemesi, bu protezlerin kullanımı sırasında çok ciddi sorunlar meydana getirmektedir. Hargreaves, hareketli protezlerde, kullandıkları ilk 3 yıl içinde %68 oranında

kırık meydana geldiğini bildirmişlerdir (59). Yli-Urpo ve arkadaşları ise, protezlerin %39'unun 3 yıllık kullanımı sonucu tamir gerektirdiğini belirtmişlerdir (60).

Hareketli protezlerde, akrilik kaidelerin kırılmaları günümüzde hala sık rastlanan, hem zaman ve emek, hem de ekonomik kayba neden olan önemli bir sorundur. Yapılan çeşitli araştırmalar değerlendirilerek protez kırık oranları dikkate alındığında, kaide maddelerinin dirençlerinin artırılması gerekliliği ortak görüş olarak kabul edilmiştir.

Hareketli protezlerde görülen kırık tipleri ve sıklığı ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Darbar ve arkadaşlarının yaptığı araştırmaya göre, protez tamirlerinin %33'ünü diş kırıkları ve ilaveleri oluştururken, %29'unu üst tam protezin orta hattında görülen kırık tamirleri oluşturmaktadır. Diğer tip kırıklar ise yaklaşık olarak %38 oranında görülmektedir (61).

Protez kırıkları sadece kaide materyaline bağlı olmayıp çok sayıda faktörün etkisi altında oluşmaktadır. Kaide maddesinin deformasyonunu arttıran herhangi bir neden, geniş frenulum ataşmanı gibi stres birikimi oluşturabilecek alanlar, çok ince veya desteksiz kalmış protez kenarları, adaptasyonu kötü protezler, yetersiz rölyef yapılmış alanlar ve uyumsuz okluzyon protezlerde görülen başarısızlık nedenleri arasında sayılabilir (4).

Bir insanın yılda ortalama 500 000 kez ısırma yapması sebebiyle tam protezler fonksiyonel kullanımları boyunca, çok sayıda eğilmelere maruz kalmakta böylece yorulma başarısızlığı riski artmaktadır (62). Okluzal ısırma kuvvetleri protezlere veya destek dokulara düzenli dağılmazlar. Çiğneme sırasında üst protezin posterior kısmındaki sürekli lateral gerilmeler, üst 1. kesici dişler arası bölgelerde makaslama gerilimlerinin oluşmasına neden olur. Böylece orta hat kırılmaları meydana gelir ki bu durum büyük oranda kaide plağı yorulmalarından kaynaklanır (6, 7).

Protez kaide plağı kırılmasında etkili bir diğer faktör ise çarpma kuvvetleridir. Protezlerin temizlenmesi sırasında veya şiddetli öksürme ile sert zemine düşürülmesiyle kırılmalar oluşur. Alt tam protezlerde kırılmalar % 80 oranında çarpma kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır (6, 59).

Kaide plağı kırılmalarında etkili olan diğer faktörler ise şunlardır:

### 1.Kaide Plağının Deformasyonu:

Üst tam protezlerin fonksiyonu sırasında meydana gelen bükülme hareketleri sonucunda, materyalde oluşan yorgunluğa bağlı olarak deformasyon görülmektedir. Kaidenin bükülme hareketlerinin orta hat boyunca gerçekleşmesi nedeniyle, buna bağlı kırıklar da orta hatta görülmektedir (63).

Mandibular tam protezlerde 3 tip deformasyonun varlığından bahsedilmektedir. Bunlardan birincisi molar bölgelerinin birbirinden uzaklaşma hareketi, ikincisi molar bölgelerinin birbirine yaklaşma hareketi ve üçüncüsü ise posterior dişlerin bukkale rotasyonu, lingual flanjlardan ise linguale rotasyonu hareketlerinin kombinasyonudur. Birinci ve ikinci tip deformasyon horizontal düzlemde eğilme/bükülme tipinde iken, diğer tip deformasyonda ise anterior lingual kaide plağında çekme ve basma gerilimleri, bütün olarak protezde horizontal düzlemde çekme gerilimleri ile torsiyonel deformasyon şeklindedir. Frenilum bölgesi de kırık başlangıcı için diğer bir önemli etkidir. Bu bölgede başlayan çatlaklar, palatinal kısma doğru devam eder. Uzun frenilumlar ve frenilum sayısının fazla olması da kaide kırığı nedenlerindedir (64, 65).

Kaide plağı yapısındaki yabancı cisimler ve porözite, overdenture protezlerde, hassas bağlantı, kök veya dişlerin bulunduğu kaide kısımlarındaki zayıf noktalar, üst tam protez labial kısım kaidesinin ince olması veya ajusteli diş dizimi, kaide deformasyonu ile beraber kırılmalara olan eğilimi arttırmaktadır (6, 48).

### 2.Kaide Plağı ile Destek Doku Uyumsuzluğu:

Protezlerin destek dokulara uyumlu yapılmaması veya rezorbsiyona bağlı olarak doku uyumunu kaybetmesiyle kırılmalar olur. Bu durumda protezlere besleme veya kaide yenilemesi yapılmalı ve kırılmaları elimine etmek için kaide güçlendirilmelidir.

Üst tek tam protezlerde alveoler kreterlerde rezorbsiyon olurken palatinal bölgenin sert ve sıkı yapısını koruması nedeniyle protez, doku ile uyumunu kaybederek daha fazla gerilimlere maruz kalır. Üst tam dişsiz ve alt tam dişli veya Kennedy Class I restorasyonlarda da maksiller anterior bölgedeki hızlı rezorpsiyon sonucu protez doku uyumunu kaybederek gerilimlere maruz kalmaktadır (66).

### 3.Yetersiz Rölyef Yapılması:

Kemik yapıdaki ekzostozlar, toruslar, keskin ve sivri genial tüberküller ve mylohyoid çıkıntılar ile retromolar kabartı ve tüber maksillanın andırkatlı yapısı protezlerin stabilitesini bozar. Bu bölgelerde rölyef yapılarak basınç azaltılmalıdır. Eğer yapılmazsa mukoza zedelenir, oluşan kaldırma kuvvetlerinin etkisiyle stabilite bozulur ve tek protezlerde sıkça rastlanılan kaide kırıkları meydana gelir (8).

### 5.Yapay Diş Aşınmaları:

Tam protezlerde kullanılan yapay dişlerde zamana bağlı olarak görülen diş aşınmaları, protezlerin okluzal uyumunu bozarak proteze gelen gerilim kuvvetlerinin artmasına neden olur. Yapay dişlerin dizimi sırasında, kret üzerindeki yeri ve pozisyonları da proteze gelen kuvvetleri etkiler. Çiğneme kuvvetlerinin olumsuz etkilerinin giderilebilmesi için dişler nötral alanda dizilerek balanslı okluzyon oluşturulmalıdır (6, 8).

### 5.Tekrarlanan Protez Tamirleri:

Daha önce tamir edilen protezlerde akrilik kaidenin direnci % 20 oranında azalmaktadır. Eğer kırılmaya neden olan faktör elimine edilmeden tamir yapılırsa protez tekrar kırılır (6).

Tam protez kaide plaklarında kırıklara neden olan faktörler şu şekilde özetlenebilir;

#### 1.Okluzyon

- i. Tüberkül eğimleri
- ii. Dişlerin arktaki yeri

#### 2.Fonksiyon ve parafonksiyonla oluşan stresler

#### 3.Doku uyumuna bağlı oluşan yükler

#### 4.Frenilum çentiklerinin oluşturduğu stresler

#### 5.Yorulma, çarpma gibi mekanik özelliklere bağlı faktörler (66)

## 2.10. Akrilik Rezinlerin Mekanik Özelliklerinin Geliştirilmesi

Genel olarak akrilik rezinlerin (PMMA) darbe ve yorulmaya karşı direncini artırmak için 3 yöntem geliştirilmiştir.

1.PMMA'ya alternatif olabilecek yeni materyalin araştırılması ve geliştirilmesi

2.PMMA'ya bazı maddelerin ilavesi ile güçlendirilmesi

3.PMMA'nın kimyasal olarak modifikasyonu

Protez kaide materyali olarak poliamid (naylon), epoksi rezin, polistren, vinil akrilik, plastik greft kopolimer ve polikarbonat gibi değişik polimerler PMMA'ya alternatif olarak kullanılmış ancak tatmin edici bir sonuç elde edilememiştir (67).

Akrilik rezinlerin dirençlerini arttırmak amacıyla modifiye edilmeleri işleminde, lastik fazın polimer partiküllerine ilave edilmesi sayesinde yüksek çarpma dayanımlı akrilik rezinler üretilmiştir. Stafford ve arkadaşları, lastikle güçlendirilmiş rezinin darbe direncinin ve boyutsal stabilitesinin iyi, ancak yorulma ve eğilme dirençlerinin yetersiz olduğunu ve renk stabilitesinin düşük olduğunu bildirmişlerdir (68).

PMMA'nın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla yapısına metal güçlendiriciler veya çeşitli fiber sistemleri ilave edilmiştir (69). Kaide materyallerinin içerisine tel, plaka formunda ya da metal doldurucular şeklinde uygulanmaktadır. Metal ve rezinin farklı yapılarından kaynaklanan bağlantı sorunlarını çözmek amacıyla silan uygulaması ve alüminyum oksit ile kumlama gibi işlemler uygulanmıştır (70). Akrilik rezine katılan bu metal yapılar ile rezin matriks arasındaki adezyonun yetersiz olmasının, dayanıklılığı azalttığı görülmüştür (71). Bu nedenle klinik kullanım yönünden değerli bir yöntem olarak görülmemektedir.

PMMA'nın içerisine karbon fiberle, cam ve ultra yüksek molekül ağırlığına sahip polietilen fiberler ilave edilmiştir. Fiberle güçlendirme prensibi, daha esnek ve yumuşak yapıda olan polimer matriksin maruz kaldığı kuvvetleri, polimer/fiber birleşim yüzeyinde liflere aktarmasına dayanır. Bu tip güçlendirmede yapıya ilave edilen fiberin pozisyonu, uzunluğu ve kullanılan laboratuvar tekniği başarıyı etkileyen faktörlerdendir (72).

Kaide rezinlerinin güçlendirilmesinde kullanılan fiber sistemleri arasında en popüler olanı cam fiber sistemleridir. Cam liflerin kullanımı sırasında, lifler ve matriks arasında iyi bir adezyon olmalıdır. Bunun sağlanması amacıyla silan ajanları kullanılmaktadır (72, 73).

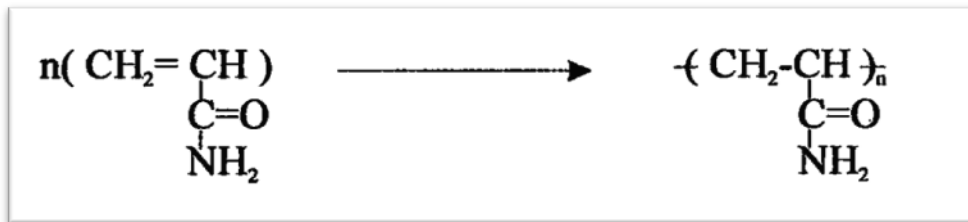
Farina ve arkadaşları, *in vitro* olarak protez kaide rezinlerine cam fiber ilave edilerek sertlik değerlerine etkilerini karşılaştırmışlardır. Mikrodalga enerjisi ile polimerize edilen akriliklerin sertlik ortalama değerlerinde artış gözlenirken, ısı ile polimerize olan akrilik rezinlerin sertlik değerlerinde bir değişiklik olmadığını bildirmişlerdir (74).

Değişik fiziksel özellikler gösteren iki farklı polimer, farklı oranlarda karıştırılarak farklı özelliklere sahip yeni bir yapı elde edilebilir. Bu şekilde mevcut polimerlerin çarpma dayanıklılığı, elastik modülü, esnekliği gibi mekanik özellikleri ile termal ve kimyasal yapıları geliştirilebilir. Akrilik rezinlerin güçlendirilmesi amacıyla, metilmetakrilat monomerine farklı monomerler katılarak kopolimer yapılar oluşturulmuştur. Stiren ve metil metakrilat monomerleri ile oluşturulan kopolimerler, kendi polimerleri ile kıyaslandığında, yapının direncinin arttığı bildirilmiştir (75, 76).

Kopolimerizasyon ile yapısı değişen rezinler, ilave edilen monomerlerin fiziksel ve mekanik özelliklerinden etkilenmektedir. Cunha ve arkadaşları, metil metakrilat esaslı protez kaide rezinlerine fluoroalkil metakrilat monomeri ilave ederek kopolimer yapı oluşturmuş ve rezinin bazı fiziksel ve mekanik özelliklerinin değiştiğini bildirmişlerdir (77).

### 2.11. Akrilamid Monomer Yapılar

Akrilamid ve türevi monomerler, kimya alanında farklı ticari ürünlerin yapısında kullanılan sentetik polimerlerdir. Akrilamidin, homo ve kopolimerizasyonu ile poliakrilamid polimerleri elde edilir.



Şekil 13. Akrilamid monomerinin kimyasal formülü



Akrilamidler, suda çözünebilen, düşük veya çok yüksek molekül ağırlığında üretilebilirler. İyonik türevlerinin olduğu polimerlerde, kimyasal reaksiyonlara girebilme yeteneğinden dolayı ticari bir öneme sahiptir (78).

Poliakrilamid sert camsı bir polimerdir. Noniyonik yapıdaki polimer genelde katı tanecikler halinde, beyaz renkli, suda ve morfolinde çözünen higroskopik bir maddedir. 23°C'deki yoğunluğu 1,302 g/ml ve camsı geçiş sıcaklığı 153°C'dir. Diğer polielektrolitler ile karşılaştırıldığında iyi bir ısıl kararlılığa sahiptir. Organik çözücülerde ısıtılan akrilamid, başlatıcı olarak benzoil peroksit ya da ultraviyole ışınları kullanılarak polimerize edilmektedirler (79).

Akrilamid monomeri, çöktürücü ve yardımcı olarak madencilikte mineral işlenmesinde, endüstride, artıkların ve atık suların arıtılmasında sıvı-katı ayrılması işlemlerinde kullanılırlar (80). Poliakrilamidler, büyük miktarlarda mukavva ve kağıt yapımında katkı maddesi olarak veya bunların işlenmesine yardımcı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, sulu süspansiyonda katıları uzaklaştırmak için etkili bir ayrıştırıcıdır (81).

Çapraz bağlı poliakrilamidler, genelde vinil gruplu, çoğunlukla akrilik yapıdaki monomerlerden elde edilirler. Bu amaçla en çok kullanılan monomerlerin başında akrilik ve metakrilik asit bileşikleri gelmektedir. Bu polimerlerde çapraz bağlantı ajanı olarak genellikle N,N'-metilen bisakrilamid, trietilen glikoldimetakrilat, tetrametilen glikoldiakrilat, divinil benzen gibi bifonksiyonel monomerler kullanılmaktadır (82).

Akrilamid monomerinin kullanıldığı alanlardan bazıları şunlardır: (83, 84).

- 1) Yiyeceklerde kıvam arttırıcı olarak,
- 2) İlaçlarda çözünürlük arttırıcı olarak veya zaman içinde etkili olabilecek ürünlerde, özellikle ağızdan alınan ilacın çok çabuk diffüzyonu veya uzunca bir zaman periyodunda serbest bırakılması amacıyla,
- 3) Bitkilere suyun sürekli sağlanabilmesi amacıyla,
- 4) Teknik ve elektronik aletlerin korozyon ve kısa devre oluşumundan korunmasında,
- 5) Elektroforez ve kromatografilerde jel yapısını ayırmada,

6) Fotoğraf teknolojisinde (ışığı geçirebilmeleri ve ışığa hassas bileşikleri bulundurma özelliğinden dolayı) kullanılmaktadırlar (85).

## **2.12. Polimerlerin Mekanik Özelliklerinin Değerlendirilmesi**

Polimerlerin mekanik özellikleri, maddenin uygulanan kuvvete cevabıyla ilişkilidir (86). Bu özellikler, belirli bir kuvvete maruz kalan polimerin davranışının belirlenmesi açısından önemlidir.

### **2.12.1.Sertlik**

Sertlik, maddenin kalıcı şekil değiştirmeye gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Polimerlerin sertlik özelliği, genellikle maddenin diğer mekanik özelliklerine bağlıdır. Örneğin, basma dayanımı yüksek olan bir malzemenin çoğunlukla sertlik derecesi de fazladır.

Sertlik ölçümleri genellikle, konik veya küresel standart bir ucun, maddeye batırılmasına karşı gösterilen direnci ölçmekten ibarettir. Çeşitli boyutlardaki sert uç, belli bir yük altında maddeye uygulandığında yüzeyde bir iz bırakmaktadır. Sertlik değeri, bu izin büyüklüğüyle ters orantılıdır.

Sertlik deneyleri basit ve tahribatsız deneyler olduğundan, maddenin diğer mekanik özelliklerini etkilemez. Bu nedenle aynı örnek üzerinde diğer mekanik testlerin yapılması mümkün olabilmektedir (87, 88).

Sertlik ölçme yöntemleri üç gruba ayrılabilir:

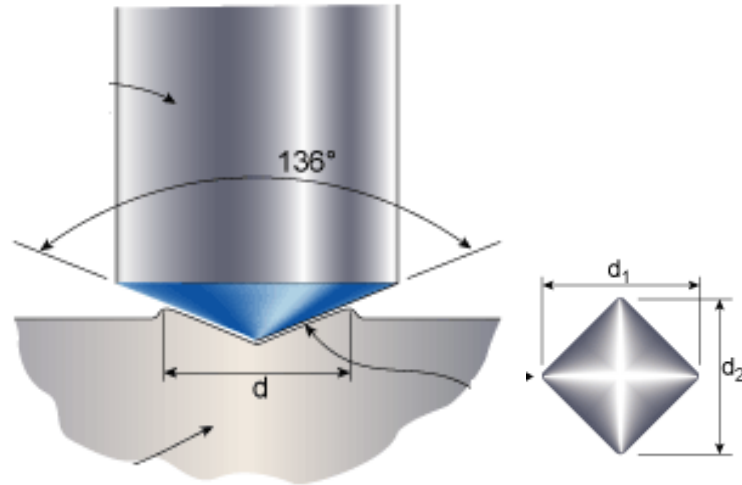
- 1) Örnek yüzeyini sert bir cisim ile çizerek yapılan sertlik deneyleri
- 2) Yüzeye sert bir cismi kuvvet altında batırmak suretiyle yapılan sertlik deneyleri
- 3) Sert bir bilyeyi örnek üzerine düşürmek ve sıçratmak suretiyle yapılan sertlik deneyleri (88, 89).

En sık uygulanan yöntem, sert bir cismin yüzeye batırılması ile gerçekleştirilen sertlik deneyleridir. Bunlar Rockwell, Brinell ve Vickers sertlik testleridir.

Rockwell sertlik testi, uygulaması çok kolay olması nedeniyle sertlik ölçümünde yaygın olarak kullanılan metotlardan biridir. Bu test, örnek üzerine yapılan bir seri yükleme ve boşaltma sonucu örnek yüzeyinde oluşan derinliğin ölçülmesi ile gerçekleştirilir. Metaller, seramikler ile naylon, polikarbonat ve polyster gibi sert plastiklerin sertliğinin belirlenmesinde kullanılır.

Brinell sertlik testinde ise sert, küre şeklinde bir bilye ile örneğin yüzeyine dik olarak belirli bir kuvvet ile bastırılır ve yük belirli bir süre uygulanır. Bilyenin kaldırılmasından sonra örnek üzerinde oluşan plastik şekil değişimi sonucunda yüzeyde küresel bir iz kalır. Deney esnasında malzeme yüzeyine belirli bir yük, belirli bir sürede ( 10 - 30 saniye) uygulanır.

Vickers sertlik testinde (VST), örnek yüzeyine baticı uç olarak kare kesitli ve tepe açısı  $136^\circ$  olan elmas piramit bir uç kullanılır. Piramidin bıraktığı izin köşegeni (d), her iki köşegen uzunluğunun milimetrenin 1/1000'i duyarlılıkta mikroskopla ölçülmesi ve ortalamasının alınması ile tespit edilir (88, 89, 90).



**Şekil 14.** VST'de kullanılan piramit ucun şematik görünümü

Vickers sertlik değeri (VSD) aşağıdaki formül ile hesaplanır:

$$VSD = (1.854 \times P) / d^2$$

P: piramidin tepe açısı

d: piramidin bıraktığı izin köşegeni (mm)

Testte uygulanan yük 0.025-120 kg arasında olabilir. Uygulama süresi ise 10 - 30 saniyedir. Vickers sertliğinin birimi  $\text{kg/mm}^2$ 'dir.

Bu yöntemle en yumuşak malzemeden en sert malzemeye kadar geniş bir aralıkta sertlik ölçümü yapılabilir. VST'nin avantajı, son derece doğru değerler vermesi, tüm metal ve işlem görmüş yüzeyler için sadece bir tip batıcı ucun kullanılmasıdır.

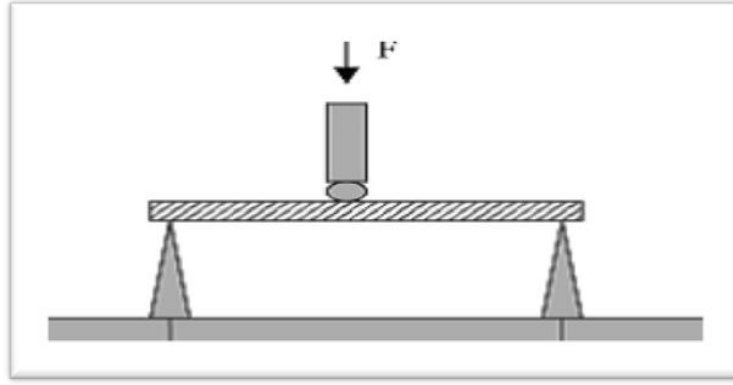
VST, metallerin, seramiklerin ve polimerlerin sertliğinin ölçümünde güvenilir ölçümler yapabilen bir yöntemdir. Maddenin sertliğini temsil edecek ortalama bir d değeri için çok sayıda izin ölçülmesi gerekir. Bu nedenle diğer testlere göre daha uzun zaman almasına rağmen en duyarlı sertlik ölçüm yöntemidir (89, 90).

### **2.12.2. Transvers Dayanıklılık**

Transvers dayanıklılık, bir maddenin esneme kuvvetleri nedeniyle kırılmaya karşı gösterdiği dirençtir. Bu test, çekme, basma ve makaslama gerilimlerinin ortak eş zamanlı ölçümüdür. İn vivo okluzal yükleme tipini en yakın temsil eden test olduğundan kaide rezininin dayanıklılığını tespit etmede en yaygın ve geçerli test yöntemi olarak kullanılmaktadır (18, 87, 91).

Test edilecek akrilik rezin örnekte, kuvvetin uygulama yönüne bağlı olarak değişik oranlarda basma, çekme ve makaslama gerilimleri oluşmaktadır. Tipik olarak materyalde kırılma öncesi önemli bir plastik deformasyon olur ve orantı sınırı üstündeki bu kalıcı şekil değiştirme ile kırılma meydana gelir (18).

Transvers dayanıklılık tespiti, iki ucundan desteklenen bar şeklindeki örneğe kırılma oluncaya kadar artan statik yük uygulayarak gerçekleştirilir. Transvers dayanıklılık özelliğinin tespitinde kullanılan bu test yöntemine 'üç nokta eğme testi' denir.



Şekil 15. Üç nokta eğme testinin şematik görünümü

Üç nokta eğme testi uygulanan bar şeklindeki örnek için transvers dayanıklılık aşağıda verilen formül ile hesaplanmaktadır.

$$TD = \frac{3Fl}{2bh^2}$$

TD = Transvers dayanıklılık (N/mm<sup>2</sup>)    b = Örnek genişliği (mm)

F = Kırılma anındaki yük (N)                      h = Örnek kalınlığı (mm)

l = Örnek yerleştirilen destekler  
arasındaki uzaklık (mm)

Bir maddenin transvers dayanıklılık değeri, eğilme kuvvetlerine maruz kaldığı durumda kırılmaya karşı direnç gösterme potansiyelini etkiler. Fonksiyon halindeki bir hareketli protezin yüksek transvers dayanıklılık ve elastik modülüs değerlerine sahip olması, fonksiyon esnasında torsiyonel kuvvetlere karşı direnç göstermesine yardımcı olarak protezin kullanım süresini uzatır (92). Akrilik kaide rezinlerinin transvers dayanıklılığı; rezinin bileşiminden, polimerizasyon tipinden, su emiliminden ve kullanım süresi içinde maruz kaldığı ısı değişimlerinden etkilenir (87).

### 2.12.3.Elastik Modülüs

Bir maddenin elastik modülüs özelliği, deformasyona karşı dayanıklılığının bir göstergesidir. Yüksek dayanıklılığa sahip materyallerin elastiklik modülü de yüksektir. PMMA rezine uygulanan gerilim, materyalin oranı sınırının altında olduğu zaman elastik deformasyon gözlenir, bu da materyalde kalıcı olmayan durum değişikliğini ifade eder. Ancak bu sınırın

üstünde gerilim uygulandığında plastik deformasyon meydana gelir ve materyal eski haline dönemez. Elastik modülüs aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır (83).

$$E = \frac{l^3 F}{4bh^3 \cdot d}$$

E=Elastiklik modülü (N/mm<sup>2</sup>)

l=örnek yerleştirilen destekler arasındaki uzaklık (mm)

F=uygulanan yük (N), d=maksimum bükülme (mm)

b=örnek genişliği (mm), h=örnek kalınlığı (mm)

### 2.13. Polimerlerin Kimyasal Yapılarının Değerlendirilmesi

Polimerlerin kimyasal analizleri temelde, küçük molekül ağırlıklı organik bileşiklerden önemli farklılıklar göstermez. Ancak polimerik madde tek bir molekül olmayıp, uzun zincirlerin bir karışımı olduğundan, analiz yöntemlerinde çözünürlük veya reaksiyona uygun ortamların hazırlanması gibi bazı modifikasyonlara gereksinim vardır.

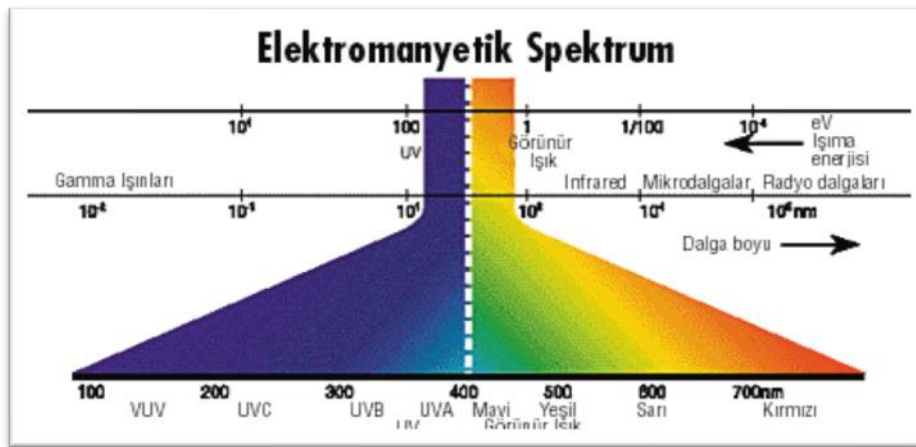
Polimerlerin kimyasal yapılarının incelenmesi klasik yöntemlerle veya spektroskopik tekniklerle gerçekleştirilir. Klasik yöntemler uygulaması kolay olup yüksek maliyet gerektirmezler. Ancak bu yolla yapılan kimyasal analizler uzun zaman alması, sonuçların otomatik olarak kaydedilememesi ve analiz için çok miktarda örnek madde gerektirmesi nedeniyle yerini spektroskopik yöntemlere bırakmıştır (93).

**Tablo 3.** Polimerlerin kimyasal yapılarının incelenmesinde kullanılan analiz tipleri

Analizler	Test tipi
Spektroskopi	Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)
	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR)
	Elektron paramagnetik rezonans spektroskopisi (EPR)
	X-ışını difraksiyonu analizi (XPS)
	Kütle spektrometresi (MS)
	Gaz kromatografisi (GC)
Termal	Diferansiyel kalorimetrik tarama (DSC)
	Diferansiyel termal analiz (DTA)
	Termogravimetrik analiz (TGA)
Mikroskopi	Işın mikroskobu
	Taramalı elektron mikroskobu

### 2.13.1. Spektroskopik Analiz Yöntemleri

Polimerlerin kimyasal yapılarının tayininde kullanılan yöntemlerin temeli spektroskopik tekniklere dayanmaktadır. Elektromanyetik spektrum, dalga boyları  $10^{-12}$  cm olan kozmik ışıklardan başlayarak  $10^6$  cm dalga boyunda olan radyo dalgalarına kadar uzanır (93).

**Şekil 16.** Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri

### 2.13.1.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi, madde üzerine gönderilen ışın sonucu moleküllerde meydana gelen titreşim hareketlerini inceleyen bir yöntemdir. İnfrared spektroskopi cihazları, örnek üzerine gönderilen ışınların frekanslarını analiz ederek bir spektrum haline getirirler. Frekans veya dalga boyu analizi, cihazda bulunan bir monokromator vasıtasıyla yapılır.

İnfrared ışınlarının dalga boyları 780 nm'den  $1 \times 10^6$  nm'ye kadar değişir. Bu aralık çok geniş olduğundan, dört absorpsiyon bölgesine ayrılarak incelenmektedir. Bunlar;

1. Yakın infrared absorpsiyon bölgesi
2. Orta infrared absorpsiyon bölgesi
3. Uzak infrared absorpsiyon bölgesi
4. En çok kullanılan infrared absorpsiyon bölgesidir.

Bu bölgelerde kullanılan ışınların dalga boyları ve dalga sayıları aşağıdaki tabloda verilmiştir (94).

**Tablo 4.** Farklı infrared bölgelerindeki ışınların dalga boyları ve dalga sayıları

Absorpsiyon bölgeleri	Dalga boyu (nm)	Dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )
Yakın	780-2500	12800-4000
Orta	2500-50000	4000-200
Uzak	50000-100000	200-10
Çok kullanılan	2500-15000	4000-670

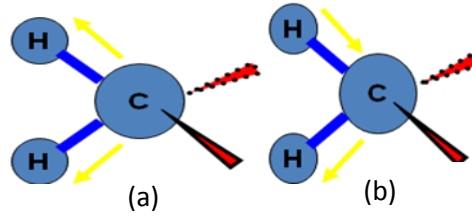
Organik madde spektrumlarının özellikle  $2000 \text{ cm}^{-1}$ 'den sonra gelen kısmı daha ayrıntılıdır. Bilimsel araştırmalarda daha çok bu absorpsiyon bölgesi kullanılır. Bundan dolayı bu bölgeye parmak izi bölgesi denir ve spektrumu iki kat genişletilerek alınır. Böylece madde hakkında daha ayrıntılı bilgi alınabilir (94, 95).



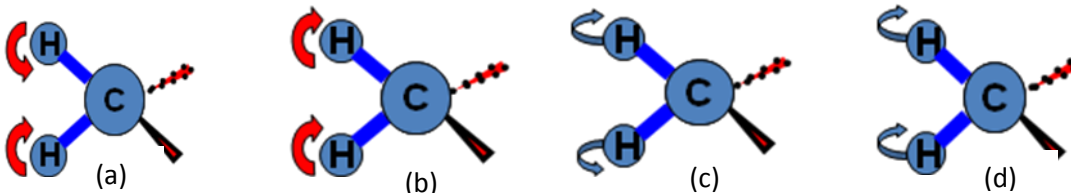
Bir molekül üzerine düşen ışının elektrik bileşeninin frekansı, molekülde bulunan bir titreşim hareketinin frekansına uyunca absorpsiyon olur. Absorpsiyon sonucu ışının enerjisi moleküle geçer ve titreşimin genliği büyür.

Bir moleküldeki atomların birbirine göre yerleşim durumları sabit olmayıp, moleküldeki bağlar etrafında çok sayıda titreşim ve dönme sonucu devamlı olarak değişir. Böylece titreşimlerin sayısını, özelliğini ve bu titreşimlerle absorplanan enerji arasındaki ilişkiyi açıklamak infrared analizi ile yapılabilir.

Moleküllerin titreşim hareketleri *gerilme* ve *eğilme* olmak üzere iki ana grupta toplanabilir. Gerilme titreşiminde, iki atom arasındaki bağ eksenini boyunca atomlar arasındaki uzaklığın devamlı değişmesi söz konusudur. Simetrik ve asimetrik şekillerde oluşabilir. Eğilme titreşimleri ise iki bağ arasındaki açının değişmesi ile karakterize edilir ve dört farklı tipte görülür. Bunlar *makaslama*, *sallanma*, *salınma* ve *burkulma* hareketleridir. Titreşim tipleri şekil 17 ve 18'de şematik olarak görülmektedir (94, 96).



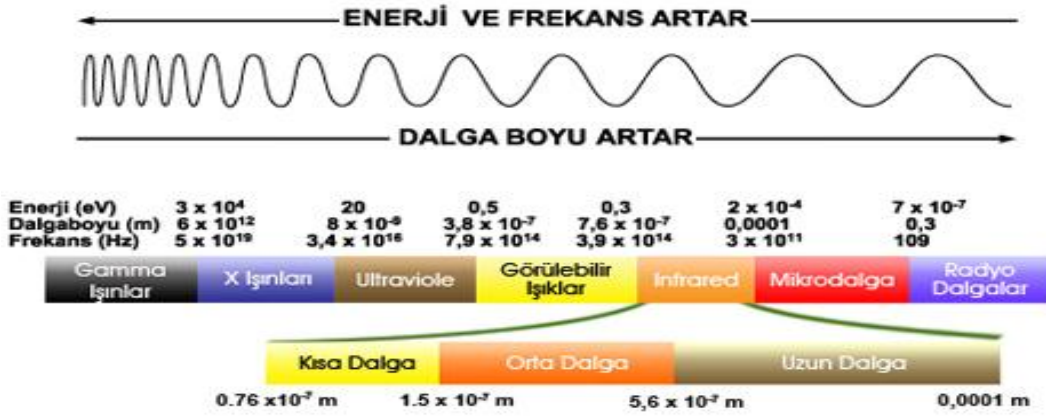
Şekil 17. Simetrik (a) ve asimetrik (b) gerilme hareketleri



Şekil 18. Makaslama (a), Sallanma (b), Burkulma (c) ve Salınma (d) hareketleri

Polimerlerin infrared spektrumlarının yorumlanması oldukça basittir. Bunun iki nedeni vardır: Birincisi polimerik maddenin aynı tekrar biriminin yüzlerce, binlerce kez yinelenmesiyle

oluşan uzun zincirlerden meydana gelmesidir. Bu durumda bir tekrar biriminin normal titreşimleri, tüm polimerdeki birimlerin titreşimleriyle aynı frekanslardadır. İkinci neden ise, pek çok titreşimin tekrarlanan zincirler ile engellenerek absorpsiyonun gerçekleştirilememesidir (93).



Şekil 19. İnfrared ışınlarının dalga boyları

Polimerik maddelerin infrared spektroskopisi ile incelenmesinde karşılaşılan en önemli sorun, infrared bölgede çok yoğun absorpsiyon yapmasıdır; bu durum çok ince polimer örnekleri hazırlanmasını zorunlu kılar. Örnek hazırlamada en yaygın yöntemler; sıkıştırma ile kalıplama, infrared bölgede şiddetli absorpsiyon yapmayan bir çözücüde (CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub> gibi) çözme, mikrotom veya öğütme ile ince bir film hazırlama, çözüldüden ince bir film dökme, çok ince öğütülmüş örneği potasyum bromür (KBr) ile karıştırarak bir disk hazırlamadır (93, 96).

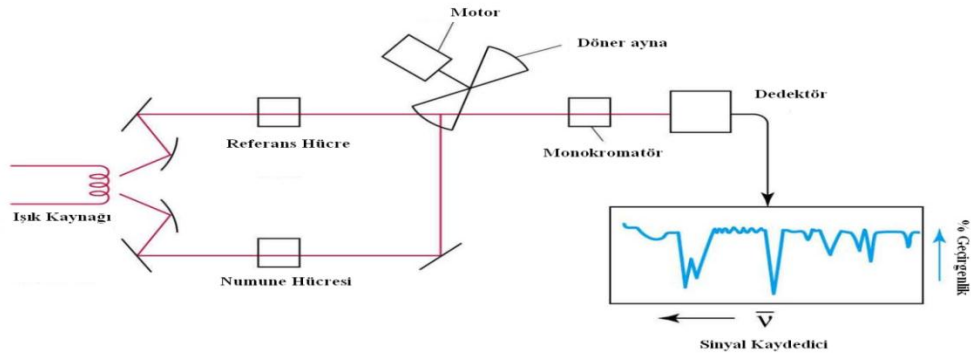
### 2.13.1.1.1. FTIR Cihazının Bölümleri

*Işın demeti kesicileri:* İnfrared cihazlarına, kaynaktan gelen ışın demetlerini modüle etmek için bir ışın demeti yolu kesicisi kullanılır. Bu alet, saniyede 5-10 devir yapan bir yarım aynadır. Böyle bir alet, detektör sisteminin, kaçak ışınları esas ışınlardan ayırmasına yardım eder.

*Işın demeti şiddetini ayarlayıcılar:* İnfrared cihazlarında referans maddesinden geçen ışın demetinin şiddeti, nümuneden geçen ışın demetinin şiddetine eşit yapılır. Referans ve

nümuneden geçen ışın demetleri, şiddetlerinin farkına göre, özel bir motorla hareket ettirilir. Ayrıca bu motor yazıcısını döndüren ikinci bir motorla uyumlu olarak çalışır.

*Monokromatorlar:* FTIR monokromatorlarında çok sayıda parlak yüzeyli, toplayıcı aynalar kullanılır. Bunlara ilave olarak sistemde prizmalar ve optik ağlar da mevcuttur.



**Şekil 20.** FTIR cihazının şematik görüntüsü

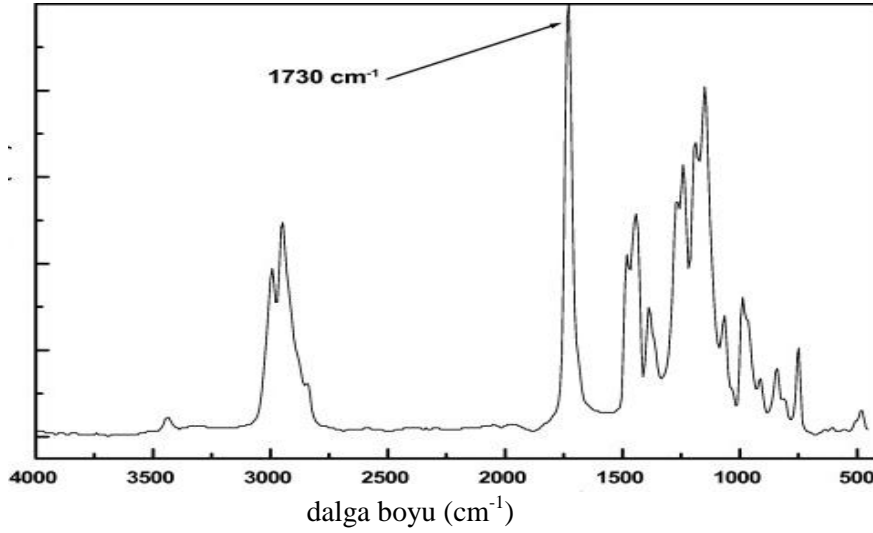
Prizmalar kuvarz, sodyum klorür, kalsiyum bromür, potasyum bromür, sezyum bromür ve lityum florür gibi çeşitli maddelerden yapılır. Prizma maddelerinin çoğunluğu nem çekici özellikte olup, nemden zarar gördüğü için infrared cihazlarının çok iyi korunması gerekir (93, 94, 95).

#### 2.13.1.1.2. Katı maddelerde FTIR Spektrumu

Katı maddelerde FTIR spektrumu, katı halde veya madde çözelti haline getirilerek alınır. Madde katı haldeyken, dimerleşme ve moleküller arası hidrojen bağları verebilir. Çözelti halindeyken ise çözücü molekülleriyle çeşitli şekillerde etkileşebilir.

Bir maddenin katı halinin spektrumu alınırken, ışının yansımalarını ve dağılmasını önlemek amacıyla incelenecek olan maddenin parçacıklarının boyutları, kullanılan ışının dalga boyundan daha küçük olmalıdır.

Her maddenin kendine has bir spektrumu vardır. İki maddenin spektrumu her bakımdan aynı olamaz. Organik madde spektrumlarının özellikle  $2000\text{ cm}^{-1}$  den sonra gelen parmak izi bölgesi daha ayrıntılıdır (94, 97).



**Şekil 21.** Saf polimetilmetakrilatın FTIR spektrası

Günümüzde hemen hemen bütün infrared cihazlarında bilgisayar sistemi bulunmaktadır. Böylece üzerinde çalışılan maddenin spektrumu bilgisayara kaydedilir. Bu spektrum daha önce bilinen saf maddelerden alınan ve bilgisayarda depolanan referans spektrumlarla karşılaştırılır. Karşılaştırma sonucu ortaya çıkan en muhtemel spektrum veya spektrumlar bilgisayara kaydedilir (94). Şekil 21'de örnek olarak saf PMMA'nın FTIR spektrası görülmektedir.

### 2.13.1.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, infrared spektroskopisi gibi maddede bulunan iki seviye arasındaki enerji farkını ölçmek için kullanılan bir metottur. Diğer spektroskopi metotlarından iki temel farkı vardır:

1. Işın enerjisi direkt olarak çekirdekler tarafından absorplanır.
2. Aralarındaki enerji farkı ölçülecek seviyeler maddede normal olarak hazır olmayıp, ancak madde üzerine dışarıdan uygulanan şiddetli bir manyetik alan tarafından ortaya çıkartılır (98).

NMR spektroskopisinin temeli, çekirdeğin manyetik özelliğine dayanır. Her elektrik akımı, çevresinde manyetik alan oluşturur. Ekseni etrafında dönen bir atom çekirdeği de, yüklü olması nedeniyle, çevresinde bir manyetik alan meydana getirir. Bu nedenle atom çekirdekleri bir mıknatıs gibi davranırlar. Çekirdeğin oluşturduğu manyetik alanın manyetik momenti vardır (93). Manyetik moment ' $\mu$ ' ile gösterilir ve vektörel bir değere sahiptir. Kendi ekseni etrafında dönen atom çekirdeği manyetik özelliğine bağlı olarak açılal momentuma sahiptir. Çekirdeğin ekseni etrafında dönmesi olayına çekirdek spini denir. Bir elementin NMR'da aktif olup olmaması, yani NMR ile incelenebilmesi, ilgili çekirdeğin spin kuvantum sayısına bağlıdır. Çekirdekte bulunan proton ve nötronların sayısı ile spin kuvantum sayısı arasında geçerli olan bazı kurallar vardır. Bir elementin NMR spektroskopisinde gözlenebilmesi için o elementin spin kuvantum sayısının sıfırdan büyük olması gerekir (93, 98, 99).

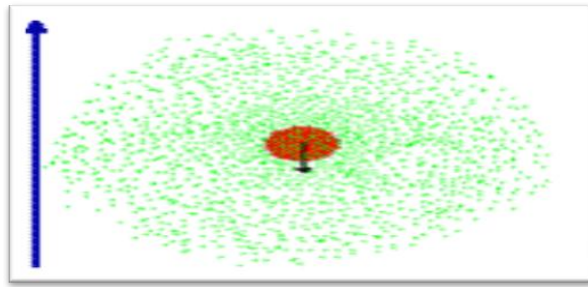
Bir molekülün infrared spektroskopisi, molekülde bulunan fonksiyonel grupların (-COR, -COOR, -CN, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>R-) varlığını ortaya koyar, fakat bu grupların nereye ve ne şekilde bağlandığı hakkında bilgi vermez. Aynı molekülün NMR spektrumları incelendiği zaman elde edilen bilgiler daha detaylı ve kesindir. NMR cihazları ile diğer analitik cihazlardan elde edilen bilgiler kıyaslanınca, kimyasal yapıyı en detaylı ortaya koyan bilgilerin NMR spektrumlarından elde edildiği görülmektedir.

NMR analizi ile genel olarak bileşiğin niteliği, yapı şekli ve bağlanması, karışım bileşenlerinin bileşimi, atomik bileşim, molekül ağırlığı, molekül formülü, polimer bileşimi, polimer düzeni, moleküler hareket, moleküller arası değişim işlemi, molekül içi değişim işlemi gibi özellikler belirlenebilir. Ancak kesin yapı tayini için diğer spektroskopik yöntemlere de başvurmak ve bunlardan elde edilen bilgileri kombine ederek analiz yapmak en doğru işlemdir (93, 96, 98).

Kimyasal yapı tayininde uygulanan bir diğer yöntem ise, X-ışınları spektroskopisidir. Bu yöntem ile bir bileşiğin yapısının doğru olarak belirlenmesinin yanı sıra, o bileşikte bulunan atomlar arasındaki bağ açıları, bağ uzunlukları gibi tüm parametreler de belirlenir. Fakat bu yöntem çok zaman alıcıdır. Herhangi bir bileşiğin yapı tayini için bir hafta gibi uzun bir süreye ihtiyaç vardır. Ayrıca bileşiğin katı olması da şarttır. Ancak NMR spektroskopisi ile birkaç dakika içerisinde bir bileşiğin NMR spektrumunu kaydederek yapısal analizini yapmak mümkündür. Bu nedenle X-ışınları, tüm spektroskopik yöntemlerle yapı çözülemediği zaman başvurulacak bir yöntemdir (99). NMR cihazları, kimya, fizik, biyokimya, eczacılık ve tıp

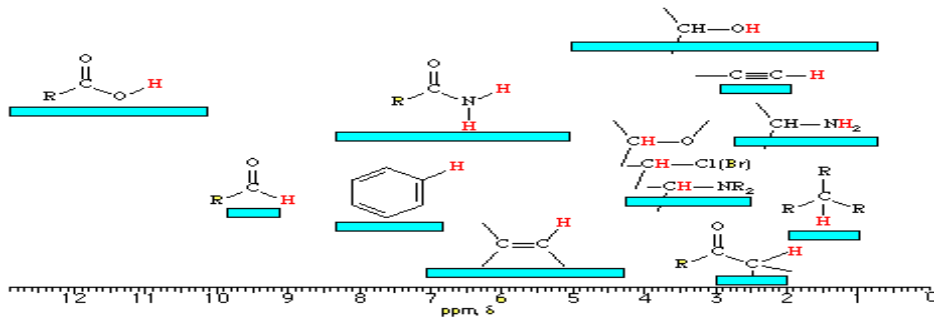
alanlarında moleküler yapının tayininde ve bazı fiziksel özelliklerin incelenmesinde kullanılmaktadır.

Manyetik alana maruz kalan çekirdekte proton absorpsiyon frekansında görülen farklılıklar, protonun bağlı olduğu grubun etkisinin bir sonucudur. Bu etkiye *kimyasal kayma* denir. Kimyasal kaymanın temeli, ortamda küçük manyetik alanların meydana gelmesi, bu küçük manyetik alanların oluşmasında ise elektronların çekirdek etrafında dönmeleri rol oynar. Bunların yönü genel olarak uygulanan alanın yönüne terstir (93, 98).



**Şekil 22.** Manyetik alana ters yönde hareket eden çekirdek

Fonksiyonel grupları ve bağlanma yerlerini tespit edebilmek için kimyasal kaymalardan yararlanır. Bunun için çeşitli tablolar ve haritalar kullanılır. Maddelerin moleküler yapıları ve bağ çeşitlerine göre sabit kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir.



**Şekil 23.** Farklı fonksiyonel gruplara ait kimyasal kayma aralıkları

### 2.13.1.2.1. NMR Spektroskopisinin Çalışma Prensipleri

NMR spektrometreleri temel olarak dört ana bölüme ayrılır:

1. Kutup uçları arasında yüksek derecede homojen manyetik alan içeren mıknatıs
2. Radyo frekans verici
3. Radyo frekans alıcı
4. Kaydedici (monitor)

Mıknatıs cihazın en önemli kısımlarından birisidir. Cihazın hassaslığı ve ayırma gücü, mıknatısın vereceği alan şiddetine ve bu alanın homojenliğine bağlıdır. Bir mıknatısın homojenliği tekrarlanabilir olmalıdır. NMR cihazlarında; elektromıknatıslar, doğal mıknatıslar ve süper iletken bobinli mıknatıs olmak üzere üç tip mıknatıs kullanılmaktadır. Doğal ve elektromıknatıslarda manyetik alan sık sık değişirken, süper iletken mıknatıslarda alan çok daha kararlıdır. Elektromıknatıslar zamanımızda oldukça az kullanılmaktadır. Doğal mıknatıslar geçmişte 30-60 MHz'lik proton NMR cihazlarında kullanılmış olup zamanımızda onlar da az kullanılmaktadır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan süper iletken bobinli mıknatıslar ise 600 MHz proton frekansına kadar çıkabilmektedir (93).

Radyofrekans vericisinden çıkan sinyaller manyetik alan şiddetine dik olan bir yönde bulunan iki bobine gönderilir. Rezonans halindeki çekirdekler tarafından meydana getirilen radyofrekans sinyali, örnek maddenin etrafını saran ve radyo sinyaline dik durumda bulunan bir radyo frekans alıcı tarafından alınır (93, 96, 98).

### 2.13.1.2.2. NMR Ölçümü İçin Örneklerin Hazırlanması

Doğru bir spektrum alabilmek için ölçülecek olan örneğin bir çözücü içerisinde çözülmesi şarttır. Hazırlanan örnek, 18 cm boyunda 0.5 cm çapında olan cam NMR tüpüne konur. Ölçülecek maddenin çözeltisi hazırlandıktan sonra süzülmesi tavsiye edilir. Özellikle çözelti içerisinde yüzen, gözle zor görülen çok küçük parçacıklar manyetik alanın homojenliğini bozar ve spektrumda görülen pikler genişler.

Tüpe doldurulan çözelti yüksekliği 4-5 cm civarında olması gerekir. Çözücü miktarı az olursa spektrum kaydı mümkün olmaz. Aşırı çözücü alındığı zaman hem maddenin konsantrasyonu

azalmış olur hem de maliyeti yüksek olan çözücü gereksiz yere kullanılmış olur. Ayrıca aşırı çözücü ile dolu bir tüp manyetik alanda dönme problemi oluşturur. Bu da rezolüsyonu etkiler. Ölçüm esnasında, manyetik alanın homojenliğinin sağlanması için, tüp basınçlı hava yardımı ile sürekli olarak belli bir hızda döndürülür (93).

### **2.13.1.2.3. Rezonans Yerlerinin Belirlenmesi**

Protonların farklı manyetik alanların etkisi altında kalmasına bağlı oluşan rezonans değerleri bir skala ile belirlenmektedir. Rezonans yerlerinin belirlenmesi için standart sinyal alınır ve diğer rezonansların standart sinyalinden olan uzaklığı hertz (Hz) cinsinden belirlenir. Böylece sinyallerin yerleri saptanmış olur. NMR ölçümlerinde standart sinyal olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılır (93, 94).

TMS'nin standart olarak kullanılmasının en önemli nedeni; organik bileşiklerin neredeyse tamamının, standart sinyalinin solunda rezonans olmasıdır. Silisyum atomu, karbona göre daha elektropozitif olduğundan, silisyuma bağlı metil grupları daha fazla perdelenir. Bu nedenle TMS sinyali oldukça yukarıda gözlenir. Ayrıca bu maddenin inert olması, birçok çözücüde çözünmemesi ve kaynama noktasının düşük olması gibi avantajları vardır (94, 99).

## **2.14. Polimerlerin Termal Özelliklerinin Değerlendirilmesi**

Kontrollü sıcaklık programı altında, bir maddenin özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri incelemeye kullanılan metotlar topluluğuna termal analiz metotları denir. Bu analizlerde, maddenin fiziksel özelliklerinde, zamana ve sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen değişimler değerlendirilir.

Termal analiz metotları, özellikle polimer, alaşım, kil, mineral kompleks, tuz ve tuz karışımlarının incelenmesinde kullanılmaktadır. Termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel kalorimetrik tarama (DSC) yöntemleri en yaygın olarak kullanılan termal analizlerdir (97).

### **2.14.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)**

Maddelerin ağırlığındaki değişim, zamana ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmektedir. Bu değişim, özellikle yüksek sıcaklıklarda, hidroliz ve parçalanma reaksiyonlarıyla maddenin



kimyasal yapısını oluşturan bağların kopması sonucu gerçekleşmektedir. Kimyasal bağlardaki kopma sonucu maddenin yapısında yer alan uçucu bileşenler maddeden ayrılmakta, bu sırada da maddenin ağırlığında azalma meydana gelmektedir.

Termogravimetrik analizde programlı olarak arttırılan bir ısıtma işlemiyle, maddenin kütesinde meydana gelen değişiklik sıcaklığın ve zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Zamanın fonksiyonu olarak maddenin kütesinde meydana gelen azalmayı gösteren grafiğe termogram veya termal bozunma eğrisi denir (9, 75).

#### **2.14.1.1 TGA Cihazının Bölümleri**

Termogravimetrik analiz cihazı başlıca beş kısımdan oluşur. Bunlar; hassas terazi, fırın, mikroişlemci, inert gazlı temizleme sistemi, analiz esnasında gaz kesme veya değiştirme sistemidir. Termogravimetride kullanılan teraziler genel olarak 1 mg'dan 100 g'a kadar kütleleri kantitatif olarak tartma özelliğine sahiptir. Bu terazilerin nümune kapları iyi tasarlanmış bir fırın içine yerleştirilir. Terazinin diğer kısımları bu fırından izole edilir. Çalışma esnasında nümune ısınır ama terazi hiçbir zaman ısınmaz. Tartma esnasında terazinin kollarında meydana gelen hareketler manyetik bir sistemle dengelenir. Modern termoterezilerde bir de bilgisayarlı sıcaklık ölçme sistemi bulunur (100).

Termogravimetride kullanılan fırınların sıcaklıkları 25-1600 °C arasında ayarlanabilir. Bu fırınlarda sıcaklık artışı farklı hızlara göre ayarlanabilir. Ayarlamalar dakikada birkaç derecelik sıcaklık yükselmesinden 150°C'ye kadar değişebilir. Fırın, terazi ile arasında ısı geçişi olmayacak şekilde imal edilmiştir. Fırına koyulan örneği oksijenden korumak amacıyla genel olarak saf azot gazı veya argon gazı kullanılır. Böylece hem analiz edilecek madde oksitlenmekten korunur, hem de fırının içi artık gazlardan temizlenir (93, 100).

Analiz edilecek örneğin miktarı, parça büyüklüğü ve fırına yerleştirilmesi farklı ısınmalara neden olmaktadır. Büyük parçaların dış kısımları hızlı ısınırken iç kısımları yavaş ısınır. Böylece örneğin dış kısımları bozunurken iç kısmı sağlam kalır. Bu nedenle termal parçalanma aralığı büyür ve analizin güvenilirliği azalır. Örnek parçacıklarının analiz edileceği kaba sıkıştırılarak yerleştirilmesi de doğru ısınmanın sağlanmasını önlemektedir (93).

### 2.14.2. Diferansiyel Kalorimetrik Tarama (DSC)

Maddelerin ısı analizi için kullanılan termoanalitik bir yöntemdir. Bu yöntem, polimerlerin sıcaklık değişimleri karşısında gösterdikleri fiziksel değişimlerin değerlendirilmesini sağlar.

DSC analizi yapılacak örnek ile cihazda bulunan referans maddeye, kontrollü bir sıcaklık programı uygulanır. Sıcaklık programı genel olarak örnek ve referansın bir arada ısıtılması şeklindedir. Bu uygulamada cihazın sıcaklığı düzenli olarak artırılır. Polimer bu şekilde bozunma sıcaklığına kadar ısıtılır. Bundan sonra örneğin sıcaklığıyla, referans sıcaklığı arasındaki fark devamlı olarak kaydedilir ve sıcaklığa bağlı bir grafik oluşur. Böylece bir diferansiyel termogram elde edilir. Bu termogram incelendiğinde, başlangıçta bir sıcaklık düşmesi görülmektedir. Bu sıcaklık düşmesi birçok polimerde görülen camsı geçişten ileri gelir. Camsı geçiş sıcaklığından hemen önce, cam gibi amorf ve sert olan polimer, bu sıcaklıkta lastik gibi esnek hale gelir. Esnekliği meydana getiren özellik yumak halinde olan polimer moleküllerinin birbirleriyle uyumlu halde uzayıp kısılmasıdır (66, 100, 101).

Diferansiyel termogramlarda görülen pik alanları, analiz edilen örneğin kütlesine, fiziksel veya kimyasal olaydaki entalpi değişmesine, geometrik faktörlere ve ısı iletkenliğine bağlıdır. Grafiklerde görülen piklerin altında kalan alanlar, reaksiyon esnasında madde tarafından verilen veya alınan ısıyla, piklerin yükseklikleri de reaksiyonun gerçekleşme hızıyla orantılıdır (22, 100, 101).

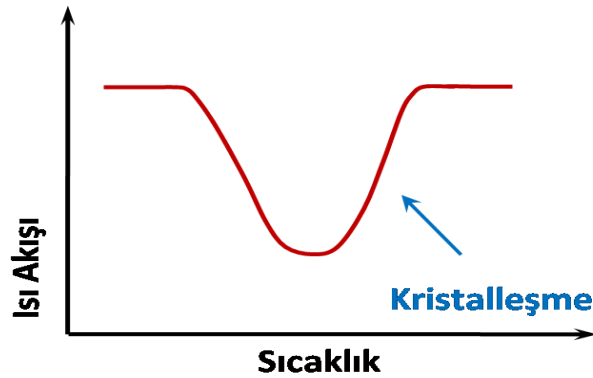
Polimer örnek ısıtıldığı zaman belli bir sıcaklıkta ısı akışı grafiği kaymaya uğrar. Bu kayma camsı geçiş eğrisini verir.



Şekil 24. Isıtılan polimerin camsı geçiş sıcaklık eğrisi

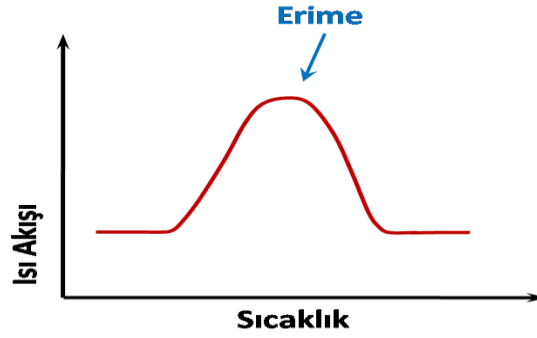
Camsı geçiş eğrisinin yukarı doğru kayması, maddenin daha fazla ısı alması anlamına gelmektedir. Yani polimerin ısı kapasitesinde bir artış olmaktadır. Polimerler camsı geçiş sıcaklığının üzerinde, kauçuk benzeri yapıda ve daha yüksek ısı kapasitesine sahiptir. DSC testi ile bu değişim ölçülerek polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı belirlenmektedir. Bu değişim bir anda olmaz, belli bir sıcaklık aralığında gözlemlenir. Bu sebeple DSC analizi kullanarak kesin bir  $T_g$  sıcaklığı hesaplanamaz. Genellikle değişim gözlemlendiği noktanın orta noktası  $T_g$  olarak kullanılır (22, 100).

Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde ısıtılan polimerlerde, eğer polimer kristal yapıya sahipse kristalleşme ve erime arka arkaya gözlemlenir. Camsı geçiş sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında polimer moleküllerinin hareketliliği artar ve farklı konformasyonlara geçiş eğilimi görülür. Moleküllerin bu hareketliliği sayesinde polimer zincirleri belirli bir düzen kurmaya ve kristal yapı oluşturmaya başlar. Kristalleşmenin gerçekleştiği sırada polimer molekülleri etrafa ısı verir ve bu nedenle termogramda çukur şeklinde bir eğri görülür.



Şekil 25. Isıtılan polimerin kristalleşme eğrisi

Kristalleşen polimerler ısıtılmaya devam ettiğinde ayrı bir ısı geçiş noktasına ulaşılmaktadır. Polimer kristallerinin erime sıcaklığına gelindiğinde kristal yapıdaki polimer zincirleri erimeye, düzenli yapılarını kaybetmeye ve moleküller serbestçe hareket etmeye başlar (22, 101).

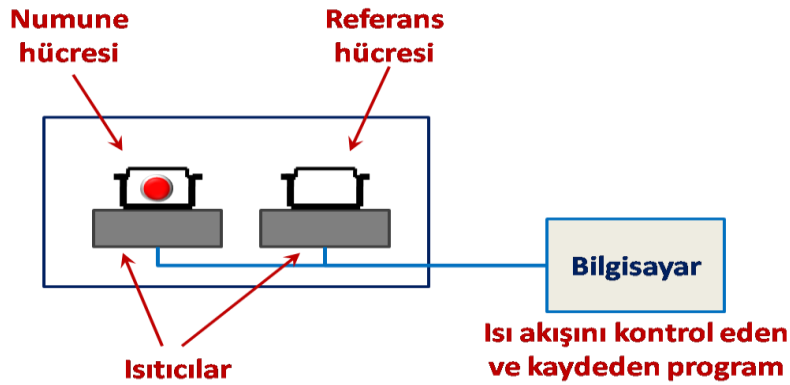


Şekil 26. Isıtılan polimerin erime eğrisi

### 2.14.2.1. Diferansiyel Kalorimetrik Tarama Cihazı

Bir referans ve bir örnek maddenin (numune) koyulduğu iki ısıtıcıdan, bu sistemi ısı kaybı olmadan tutan bir hücreden ve ısı akışını kontrol eden bilgisayardan oluşur. DSC analizinde, örnek ve referans madde, test boyunca aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılarak ve aynı hızda ısıtılarak, örneğin ve referansın üzerindeki ısı akışının hızı ölçülür ve karşılaştırılır Bu iki maddenin bulunduğu hücreler arasında meydana gelen  $\Delta E$  potansiyel farkı kaydedilerek diferansiyel termogram elde edilir.

Referans madde olarak genellikle cam boncuk, silisyum karbür, alümina gibi sıcaklığa karşı inert bir inorganik madde kullanılır. Örnek ve referansın yerleştirileceği hücreler cihazın içindeki havanın kolayca dolaşmasına imkan verecek şekilde tasarlanır. Bazı cihazlarda düşük veya yüksek basınçlarda çalışma seçenekleri vardır (101).



Şekil 27. DSC cihazının şematik görüntüsü

### 3. MATERYAL VE METOD

Tez çalışmamız Karadeniz Teknik Üniversitesi (KTÜ) Diş Hekimliği Fakültesi Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı Laboratuvarı, KTÜ Makine Mühendisliği Bölümü Malzeme Bilimleri Laboratuvarı ve Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuvarı ile ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda yürütülmüştür.

Çalışma kapsamında, iki farklı yöntem ile polimerize edilen protez kaide rezinlerinin monomerlerine, akrilamid monomeri farklı oranlarda ilave edilerek kopolimer yapı oluşturulmuştur. Çalışmada kullanılan kaide rezinleri ve polimerizasyon yöntemleri Tablo 5'te verilmiştir. Hazırlanan örneklerin mekanik özelliklerinin incelenmesi için transvers dayanıklılık, elastik modülüs ve sertlik testleri yapılmıştır. Kimyasal yapı fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) ve nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR) ile analiz edilmiştir. Termal özellikler ise termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel kalorimetrik tarama (DSC) yöntemleri ile incelenmiştir.

**Tablo 5.** *Çalışmada kullanılan akrilik rezinler ve polimerizasyon yöntemleri*

<b>Akrilik rezinler</b>	<b>Üretici firma</b>	<b>Polimerizasyon yöntemleri</b>
QC-20	Dentsply Ltd, Addlestone, United Kingdom	Isı
Stellon	AD International Limited, Dentsply, Switzerland	Isı
Acron MC	GC Lab Technologies Inc, Alsip, Japan	Mikrodalga

### 3.1. Akrilik Rezin Örneklerin Hazırlanması

Mekanik testlerin yapılması için gerekli örnekler 64 x 10 x 3.3 mm boyutlarında hazırlandı. Standart test örneklerinin oluşturulması için bu boyutlara uygun hazırlanmış paslanmaz çelik kalıplardan (Resim 1) yararlanılarak pembe plaka mumdan (Modelling Wax, De Trey S.A., Bois Colombes, Fransa) mum örnekler elde edildi. Rutin işlemlerle muflaya alınan bu mum yapılar eritilerek mufladan uzaklaştırıldı.



**Resim 1.** Test örneklerinin hazırlanmasında kullanılan paslanmaz çelik kalıp

Kopolimer yapı oluşturmak için her bir akrilik rezinin monomerine, partikül yapıda olan akrilamid monomeri (Merck, Hohenbrunn, Germany) ilave edildi. Üretici firmaların önerilerine göre akrilik rezinlerin toz/likit oranı hazırlandıktan sonra ilave edilecek akrilamid miktarının belirlenmesi için molekül ağırlıkları ve karışım yüzdeleri göz önüne alınarak aşağıdaki formül oluşturuldu.

$$\text{Akrilamid ağırlığı} = \frac{(\text{Metakrilat monomerinin ağırlığı} \times \text{Akrilamid ilave oranı} \times 56)}{[100 \times (100 + \text{Akrilamid ilave oranı})]}$$

Karışım oranları, akrilik rezin ve akrilamid monomerlerinin molekül ağırlık oranlarına göre % 5, % 10, % 15 ve % 20 olacak şekilde hazırlandı. Kopolimer yapı içerisindeki monomerler ve molekül ağırlıkları Tablo 6'da gösterilmiştir.

**Tablo 6.** *Çalışmada kullanılan monomerler ve molekül ağırlıkları*

Monomer	Molekül ağırlıkları (g/mol)
Metilmetakrilat	100 g/mol
Akrilamid	56 g/mol

Sıvı haldeki metilmetakrilat monomeri ile partikül formundaki akrilamid monomerlerinin ağırlık ölçümleri hassas terazi (A&D Company Ltd, Tokyo, Japan) ile yapıldı (Resim 2). Ağırlık ölçümleri sırasında ilk olarak, monomerlerin içine koyularak tartıldığı cam petri kaplarının ağırlığı belirlendi. Ardından kap içerisine yerleştirilen monomerlerin ağırlık ölçümleri gerçekleştirilerek net monomer ağırlıkları hesaplandı (Resim 3-4).



**Resim 2.** *Monomer ağırlıklarının ölçüldüğü hassas terazi*



**Resim 3.** Cam petri kapları



**Resim 4.** Akrilamid monomeri

Çalışmamızda üç adet kontrol grubu olmak üzere toplam 15 örnek grubu mevcuttur (Tablo 7).

**Tablo.7** Çalışmada hazırlanan örnek grupları

Materyal	Gruplar	Monomer oranları
QC-20	1	% 100 metilmetakrilat (Kontrol)
QC-20	2	% 5 akrilamid + % 95 metilmetakrilat
QC-20	3	% 10 akrilamid + % 90 metilmetakrilat
QC-20	4	% 15 akrilamid + % 85 metilmetakrilat
QC-20	5	% 20 akrilamid + % 80 metilmetakrilat
Stellon	6	% 100 metilmetakrilat (Kontrol)
Stellon	7	% 5 akrilamid + % 95 metilmetakrilat
Stellon	8	% 10 akrilamid + % 90 metilmetakrilat
Stellon	9	% 15 akrilamid + % 85 metilmetakrilat
Stellon	10	% 20 akrilamid + % 80 metilmetakrilat
Acron MC	11	% 100 metilmetakrilat (Kontrol)
Acron MC	12	% 5 akrilamid + % 95 metilmetakrilat
Acron MC	13	% 10 akrilamid + % 90 metilmetakrilat
Acron MC	14	% 15 akrilamid + % 85 metilmetakrilat
Acron MC	15	% 20 akrilamid + % 80 metilmetakrilat



### 3.1.1. Isı ile Polimerize Olan Akrilik Rezın Örneklerin Hazırlanması

Isı ile polimerize edilecek test örneklerinin hazırlanmasında protez kaide akriliği olarak QC-20 (Dentsply Ltd, Addlestone, United Kingdom) ve Stellon (AD International Limited, Dentsply, Switzerland) kullanıldı (Resim 5-6). Kontrol grupları için akril toz ve likiti, üretici firmanın önerisine göre 23 gr/10 ml olacak şekilde karıştırılarak 10 dakika ön polimerizasyon sağlandıktan sonra mufla içindeki kalıp boşluğuna uygulandı.



**Resim 5-6.** Isı ile polimerize olan kaide akrilikleri

Kopolimer yapıda hazırlanacak örnek grupları için karıştırılacak olan monomerler daha önce ifade edilen oranlarda belirlenen formüle uygun olacak şekilde ağırlıkları hesaplanarak hassas terazide ölçüldü. Partiküller halindeki akrilamid monomeri akrilik rezinin monomeri olan likit içerisinde çözüldükten sonra akrilik rezin tozu ile karıştırıldı. Bu şekilde hazırlanan akrilik rezin hamuru, bilinen yöntemlerle mufladaki kalıp boşluğuna tepildi. Muflalar hidrolik pres altında (Emmevi SpA, Italy) 15 dakika bekletildikten sonra yaylı britlere (Hanau flask pres 2, Teledyne, Colorado, USA) alındı.

Örneklerin polimerizasyonu için 1 °C termostat ayar hassasiyeti özelliğinde laboratuvar tipi otoklav cihazı (QT 4060V, Nüve, İstanbul, Türkiye) kullanıldı (Resim 7). Otoklav polimerizasyon metodunda, brit arasına alınan muflalar cihaza yerleştirildikten sonra sıcaklık ve basınç ayarlaması yapıldı. Örnekler 60°C'de 30 dakikayı takiben 130°C'de 20 dakika sürede otoklavda polimerize edildi (43).



**Resim 7.** *Isı ile polimerizasyonda kullanılan otoklav cihazı*

Oda sıcaklığında kendi haline soğumaya bırakılan muflalardan çıkarılan örnekler için tesviye ve cila işlemlerine geçildi. Bu işlemler sırasında örnek yüzeylerinde mikroçatlak oluşturulmaması için tesviye ve cila işlemleri yapılırken türlü aletler kullanılmadı. Örnek yüzeylerinin düzeltilmesi için otomatik bir cihaz ile (Grin PO 2V, Grinder-Polisher, Metkon A.S., Bursa, Türkiye), sırasıyla 200, 400 ve 600 grenli zımparalar (Waterproof silikon carbide paper, English Abrasives Ltd., London, United Kingdom) kullanılarak, 250 devir/dakika hız ve su soğutmasıyla zımparalama işlemleri yapıldı. Her bir örneğin boyutlarının belirtilen değerlerde olup olmadığı dijital mikrometre ile kontrol edilerek uygun olmayan örneklerin yapımı tekrarlandı.

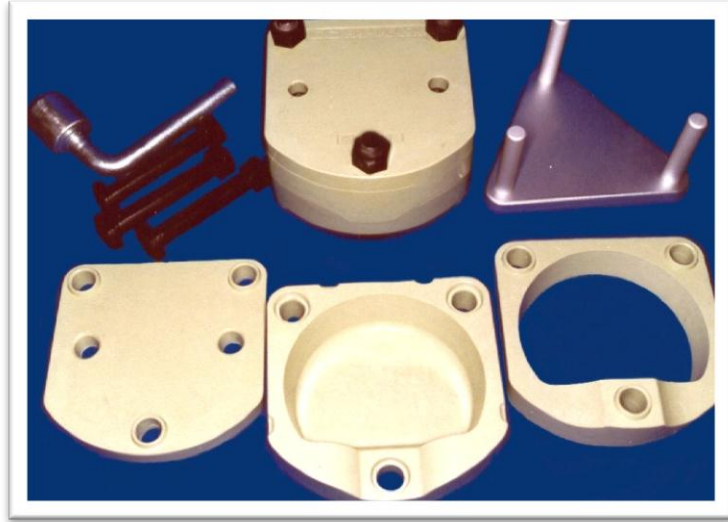
### 3.1.2 Mikrodalga Enerjisi ile Polimerize Olan Akrilik Rezin Örneklerin Hazırlanması

Mikrodalga enerjisi ile polimerize olan test örneklerinin hazırlanmasında kullanılan Acron MC (GC Lab Technologies Inc, Alsip, Japan) (Resim 8) kaide rezini için toz/likit oranı üretici firmanın önerisi doğrultusunda 100 gr/43 ml olarak hazırlandı.



**Resim 8.** Mikrodalga enerjisi ile polimerize edilen akrilik rezin

Kopolimer yapıda hazırlanacak örnek grupları için karıştırılacak olan monomerler daha önce ifade edilen oranlarda belirlenen formüle uygun olacak şekilde ağırlıkları hesaplanarak hassas terazide ölçüldü. Partiküller halindeki akrilamid monomeri akrilik rezinin monomeri olan likit içerisinde çözüldükten sonra akrilik rezin tozu ile karıştırıldı. Elde edilen akrilik hamuru, mikrodalga enerjisiyle polimerizasyona uygun yapıda üretilmiş olan fiberle güçlendirilmiş plastik muflalara (FRP Flask, GC Industrial Corp, Tokyo, Japan) yerleştirildi (Resim 9). Muflalar polikarbon vidalar kullanılarak sıkıştırıldı.



**Resim 9.** *Fiberle güçlendirilmiş plastik mufla ve polikarbon vidalar*

FRP muflalar 2450 MHz'lik frekans ile 500 W güce sahip mikrodalga fırınına (Vestel, Goldstar, Türkiye) yerleştirildi (Resim 10). Üretici firmanın önerileri doğrultusunda 3 dakika mikrodalga polimerizasyonunu takiben 20 dakika boyunca oda ısısında bekletildikten sonra 15 dakika akar su altında bırakılıp soğutma işlemleri yapıldı. Elde edilen örneklerin bitirme işlemleri, ısı ile polimerize edilen örnekler gibi yapılarak her bir test grubu için önerilen boyutlarda olup olmadığı tespit edilerek test işlemlerine geçildi.



**Resim 10.** *Mikrodalga enerjisi ile polimerizasyon yönteminde kullanılan mikrodalga fırın görüntüsü*

### 3.2 Test Yöntemleri

Farklı yöntemlerle polimerize edilen akrilik rezinlere ait kontrol ve kopolimer gruplarının mekanik, kimyasal ve termal özelliklerini incelemek amacıyla çalışmamızda kullandığımız test yöntemleri aşağıdaki Tablo 8’de gösterilmektedir.

**Tablo 8.** Çalışmada kullanılan test yöntemleri

Test Yöntemleri		
Mekanik testler	Kimyasal analizler	Termal analizler
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sertlik</li> <li>• Transvers dayanıklılık</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fourier dönüşümlü infrared spektroskopi (FTIR)</li> <li>• Nükleer manyetik rezonans (NMR)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diferansiyel kalorimetrik analiz (DSC)</li> <li>• Termogravimetrik analiz (TGA)</li> </ul>

#### 3.2.1. Mekanik Testler

Sertlik ve transvers dayanıklılık testleri için, ISO/DIS 1567:2004 nolu protez kaide materyalleri transvers dayanıklılık testi standartlarına uygun olacak şekilde 64 x 10 x 3.3 mm boyutlarında toplam 150 adet örnek kontrol ve kopolimer grubu olarak hazırlandı. Transvers dayanıklılık testi için hazırlanan örnekler üzerinde, kırma işlemi yapılmadan önce sertlik ölçümleri yapılabileceği belirtilmektedir (87, 88). Bu nedenle, aynı örnekler üzerinde öncelikle sertlik ölçümlerinin yapılması planlandı.

Bütün örnekler testlerden önce 48 saat 37°C’lik distile su içerisinde bekletildikten sonra yüzeylerindeki nem alınarak test işlemine geçildi.

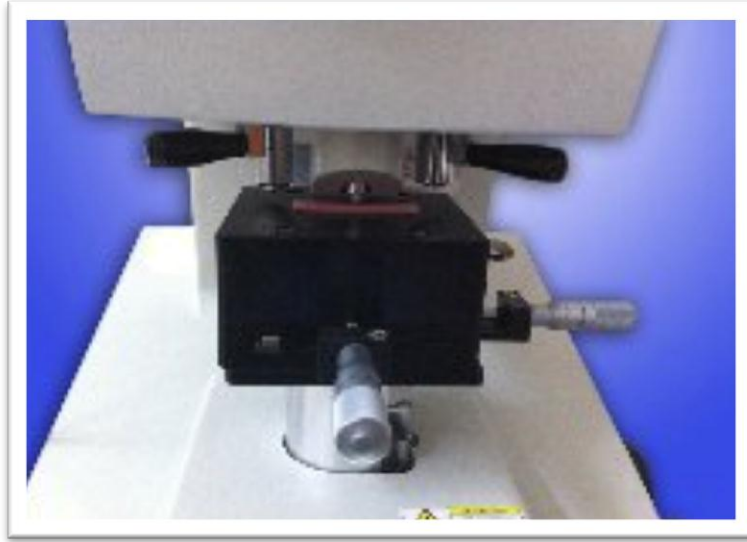
### 3.2.1.1. Sertlik Testi

Mikrosertlik ölçümleri, Vickers sertlik testi ile yapıldı. Mikrosertlik ölçümlerinde Universal sertlik cihazı (Struers Duramin, Struers A/S, Ballerup, Denmark) kullanıldı (Resim 11).



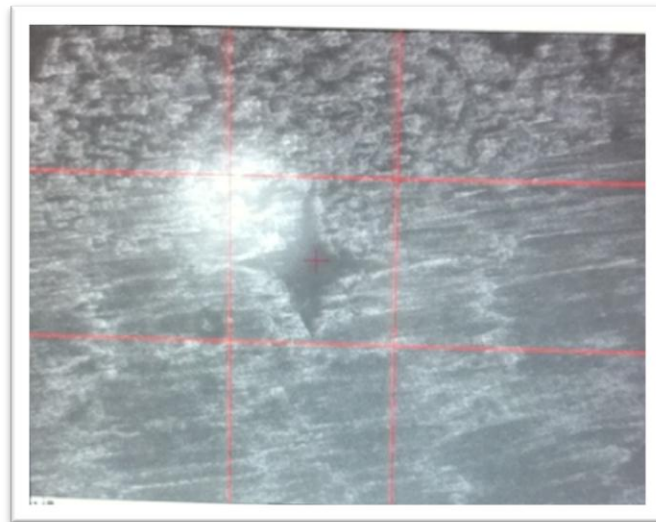
**Resim 11.** *Mikrosertlik test cihazı*

Cihazdaki tablaya yerleştirilen örnek üzerine, 1.6 mm çapındaki elmas piramidal uç ile, 4.91 N (~ 500 gr) yük 30 saniye süreyle uygulandı (Resim 12). Sertlik testi, örnek üzerinde yapılan ölçümlerin birbirlerini etkilememesi için, 15 mm aralıklı olacak şekilde üç ayrı bölgeden yapıldı. Elde edilen değerlerin ortalaması alındı.



**Resim 12.** *Akrilik rezin örneğın sertlik ölçümü*

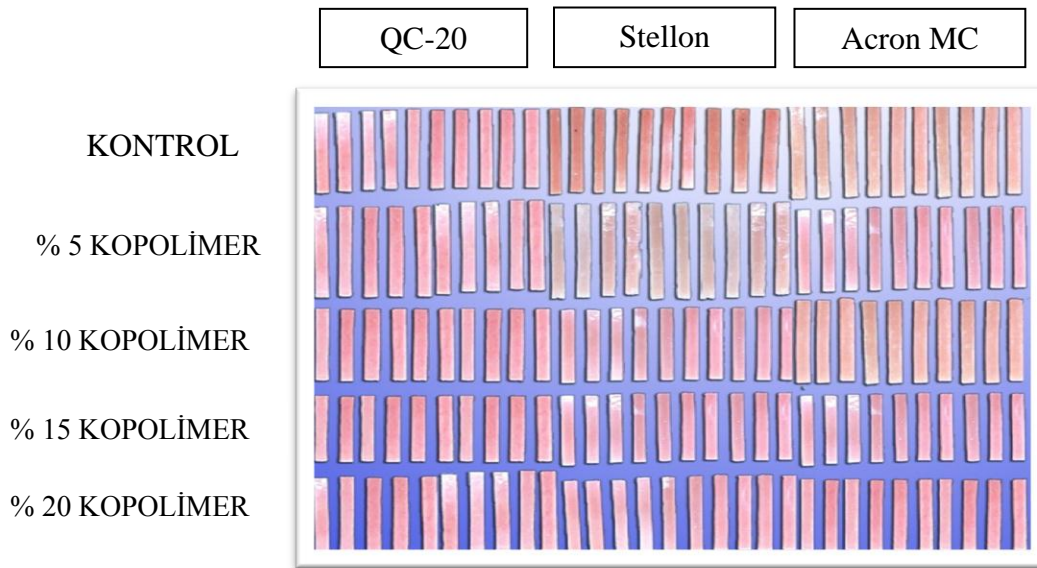
Örnek üzerinde oluşan izin boyutları, test cihazına bağılı olan bilgisayar ekranında x10 büyütme olarak görüntüledi. Örnek üzerinde oluşan piramidal iz boyutlarının tespiti için, cihaza bağılı bilgisayar ekranında beliren çizgilerden yararlanıldı. Ekrandaki piramit iz köşelerine bu çizgiler denk getirilerek ölçüm yapıldı ve ölçüm sonucu dijital olarak kaydedildi (Resim 13). Böylece direkt olarak örneklerin sertlik değeri Vickers Sertlik Değeri (VHN) tespit edildi.



**Resim 13.** *Örnek üzerinde oluşan piramidal iz şeklinin bilgisayar ekranındaki görüntüsü*

### 3.2.1.2 Transvers Dayanıklılık Testi

Transvers dayanıklılığın tespit edilmesi için üç nokta eğme testi yapıldı. Transvers dayanıklılık testi için gerekli örnekler ISO/DIS 1567:2004 no'lu standartlara uygun olarak 64 x 10 x 3.3 mm boyutlarında hazırlandı (Resim 14). Hazırlanan bütün örnekler testten önce 37°C'de distile su içerisinde 48 saat bekletildi.



**Resim 14.** *Transvers dayanıklılık testi için hazırlanan örnek grupları*

Transvers dayanıklılık testi Universal Test Cihazında (Universal Testing Machine, Lloyd, Instruments, LRx, Fareham Hant, United Kingdom) gerçekleştirildi (Resim 15). Testin yapıldığı cihazda örnek yerleştirilecek olan metal destekler arası uzaklık 50 mm olacak şekilde hazırlandı. Kırma hızı 5 mm/dk olarak ayarlandı. Örneği kırarak olan apacey, destekleri ortalayacak şekilde tasarlanmış olup genişliği 30 mm, uzunluğu 40 mm ve kalınlığı 3 mm boyutlarında hazırlanarak uç kısmı yuvarlatıldı. Her bir örneğin kırılması için gerekli maksimum kuvvet (N), bükülme derecesi (mm), maksimum bükülme değerleri ve maksimum yük değerleri cihazın bilgisayar sistemine otomatik olarak kaydedildi. Her bir kontrol ve kopolimer örnek gruplarına ait değerler, daha önce ifade edilen formüle göre yerlerine konularak transvers dayanıklılık ve elastik modül ( $N/mm^2 = MPa$ ) hesaplamaları gerçekleştirildi. Bu konuda yapılmış olan diğer çalışmalarla karşılaştırmak için 1000 sayısına bölünerek GPa birimine dönüştürülerek elastik modülüs sonuçları alındı.





**Resim 15.** *Transvers dayanıklılık test cihazı*

### 3.2.2 Kimyasal Analizler

Kimyasal analizler her rezin grubu için birer adet olmak üzere toplam 15 örnek ile yapıldı. Örnek boyutlarında standardizasyon gerekli olmadığı için mekanik testlerdeki boyutlar (65 x 10 x 3.3 mm) tercih edildi. Akrilik yapısındaki suyun uzaklaştırılması için, örnekler 70°C'ye ayarlanan termostatlı kuru hava fırınında (Nüve EN500, Ankara, Türkiye) 24 saat süreyle bekletildi. Kimyasal analiz sırasında gönderilen ışının yansıması ve dağılmasını önlemek için, bütün örnekler kurutma işleminden sonra bir maket bıçağı ile ısı oluşturmada toz ve talaş karışımı haline getirildi (Resim 16).



**Resim 16.** Toz ve talaş karışımı haline getirilen örnek grupları

### 3.2.2.1 Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopi Analizi (FTIR)

İnfrared analizi, Bruker Vertex-70 Fourier Transform Infrared Spektrometre (Bruker Optics Inc., Ettlingen, Germany) cihazı ile yapıldı (Resim 17).



**Resim 17.** İnfrared spektroskopi analiz cihazı

Cihazın analiz bölümünde, metal tabla ile birleşik halde 1 mm çapında elmas yüzey bulunmaktadır. Örneğin yerleştirildiği bu elmas yüzey aseton ile silinerek temizlendi. Temizleme işleminde su kullanılmamasının nedeni, su moleküllerinin yüzeyde kalarak analiz

sonucunu etkilemesini önlemektir. Toz ve talaş karışımı halindeki örnekten elmas yüzeyin üzerini örtecek miktarda (yaklaşık 1 mg) alınarak analiz bölümüne yerleştirildi (Resim 18).



**Resim 18.** *Örnek yerleştirilen elmas yüzey alanı*

Ölçümler cihazın çözünürlük değeri 16'ya ayarlanarak yapıldı. Analiz sonucunda, örneğin moleküler hareketlerine bağlı olarak oluşan piklerden elde edilen spektrum cihaza bağlı olan bilgisayar ekranında görüntülendi. Elde edilen bu değerlerin yorumları yapıldı. Bunun için, moleküllerin standart absorpsiyon pik değerleri referans olarak alındı.

### **3.2.2.2 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi Analizi (NMR)**

Analiz için dijital NMR spektrometre cihazı (Bruker Biospin, United Kingdom) kullanıldı (Resim 19). 400 MHz proton frekansında  $^1\text{H}$  NMR deneyi uygulandı. Analiz edilecek olan monomerlerin manyetik alandaki enerji seviyeleri bu deney için daha uygun olduğu için bu deney seçildi. Ölçümlerde referans solusyonu olarak tetrametilsilan (TMS) kullanıldı.



**Resim 19.** NMR cihazı



**Resim 20.** Örneklerin çözüldüğü NMR tüpleri

Toz/talaş halindeki akrilik rezinden yaklaşık olarak 0.5 mm çapında, 1mg kadar partikül alınarak NMR tüpüne yerleştirildi. Aynı NMR tüpü içerisine 0,4 ml döteryumlu kloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) solüsyonu koyuldu ve bir saat bekletilerek rezinin çözülmesi sağlandı (Resim 20).

İçerisinde çözülmüş örneğin bulunduğu NMR tüpü, cihazın numune probuna yerleştirildi ve cihaz çalıştırıldı. Cihaz içerisindeki manyetik alanın homojen olmamasına bağlı olarak görülebilecek etkileri elimine etmek için, NMR tüpü eksenini boyunca saniyede 30-40 devirle döndürülmektedir. Böylece alanın kararlılığı sağlanmış olur.

Radyofrekans yayıcısından tüpe gönderilen sinyaller, rezonans halindeki çekirdeklerden yansıyarak manyetik alan şiddetine dik bir yönde bulunan iki bobine gönderildi. Detektör tarafından alınan sinyallere bağlı elde edilen spektrumlarda görülen pikler dijital olarak kaydedildi. Elde edilen bu değerlerin yorumları yapıldı. Bunun için, NMR sisteminde bulunan standart pik değer tablosu referans olarak alındı.

### 3.2.3 Termal Analizler

Her rezin grubu için birer adet olmak üzere toplam 15 örnek ile yapıldı. Örnek boyutlarında standardizasyon gerekli olmadığı için mekanik testlerdeki boyutlar (65 x 10 x 3.3 mm) tercih edildi. Akrilik yapısındaki suyun uzaklaştırılması için, örnekler 70°C'ye ayarlanan termostatlı kuru hava fırınında (Nüve EN500, Ankara, Türkiye) 24 saat süreyle bekletildi. Bütün örnekler kurutma işleminden sonra bir maket bıçağı ile ısı oluşturmadan toz ve talaş karışımı haline getirildi.

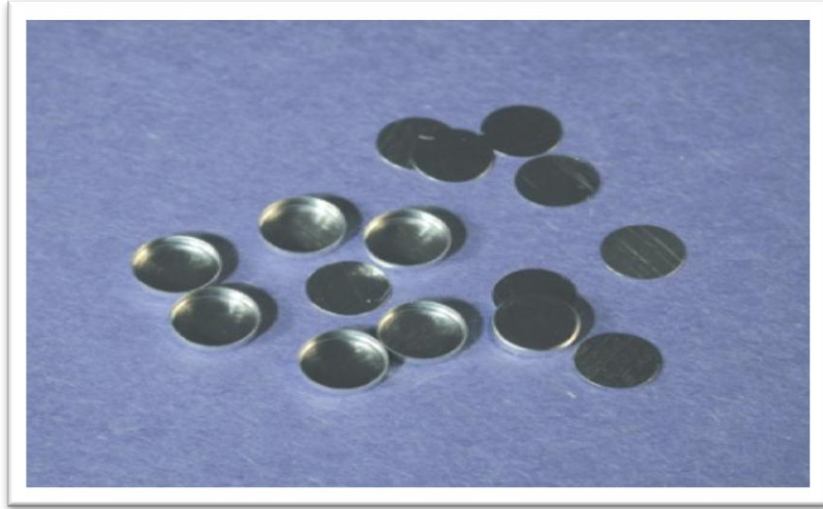
#### 3.2.3.1 Diferansiyel Kalorimetrik Tarama (DSC)

DSC testi, Perkin Elmer Diamond (Perkin Elmer, Massachusetts, USA) cihazı ile gerçekleştirildi. Cihaza ait bazı teknik bilgiler aşağıdaki tabloda belirtilmektedir.

**Tablo 9.** *Perkin Elmer Diamond cihazına ait teknik bilgiler tablosu*

❖ Sıcaklık aralığı: -170 °C - 730 °C	❖ Kalorimetre çözünürlüğü: < ± % 0.1
❖ Sıcaklık doğruluğu: ± 0.1 °C	❖ Kalorimetre duyarlılığı: 0.2 m W
❖ Sıcaklık çözünürlüğü: ± 0.01 °C	❖ Dinamik aralık: 0.2 m W - 800 mW
❖ İzleme hızı: 0.01 °C ile 500 °C/dak.	❖ Eş sıcaklık kayması (10 Dak.): -150/100 °C <15 m W/ < 10 m W
❖ Kalorimetre doğruluğu: < ± % 1	

DSC analizi için özel olarak üretilmiş olan alüminyum kapsüllerin içerisine, yaklaşık 4-6 mg toz/talaş karışımı halindeki örnek koyuldu (Resim 21-22). Bu kapsüller içinde preslenen örnek, cihazın ölçüm yapan haznesine yerleştirildi. Ölçüm ve referans haznelerinin sıcaklıkları, 25°C'den başlamak üzere dakikada 10°C artacak şekilde 250 °C'ye ayarlandı. Bu şekilde lineer ısıtma yapıldı. Sıcaklıklar platin direnç termometresi ile ölçüldü. Sıcaklık değişimleri grafik olarak elde edildi.



**Resim 21.** Örnek yerleştirilen alüminyum kapsüller



**Resim 22.** DSC analiz cihazı

### 3.2.3.2 Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA ölçümleri Perkin Elmer Pyris 1 (Perkin Elmer, Massachusetts, USA) cihazı ile gerçekleştirildi (Resim 23).



**Resim 23.** TGA analiz cihazı

Analizi yapılacak toz/talaş halindeki örnek, cihazdaki terazi içindeki numune kabına yerleştirildi. Fırın ile ısıtılan örneğin oksijen ile reaksiyona girmesini önlemek amacıyla, test ortamına azot gazı eklendi. Tartma esnasında terazi kollarında meydana gelen hareketler manyetik bir sistemle dengelendi.

Sıcaklık 35 °C'den başlayacak şekilde dakikada 10°C arttırılarak 600 °C'ye kadar çıkartıldı. Maddenin kütlesinde meydana gelen azalmaya göre sıcaklık/kütle kaybı termogramı elde edildi. Kontrol ve kopolimer gruplarına ait bu termogramlarda, sıcaklık artışına bağlı kütle kaybı değerleri karşılaştırılarak bozunma sıcaklıkları tespit edildi.

## 4. BULGULAR

Protez kaide materyali olarak kullanılan ve farklı yöntemlerle polimerize edilen akrilik rezinlerin güçlendirilmesini sağlamak amacıyla değişik oranlarda monomer karışımları ile kopolimer yapıda hazırladığımız örneklerin mekanik özelliklerine ait sertlik, transvers dayanıklılık ve elastik modülüs değerleri, kimyasal yapı analizlerinden FTIR ve NMR spektrumları ile termal özelliklerine ait TGA ve DSC termogram bulguları 3 ayrı bölümde değerlendirildi.

Mekanik özellikleri karakterize eden sertlik, transvers dayanıklılık ve elastik modülüs testlerine ait verilerin analizi SPSS, Windows 11.5 (SPSS Inc., Chicago, IL, United States) paket programında yapıldı. Sürekli değişkenlerin dağılımının normale yakın olup olmadığı Shapiro Wilk testi ile araştırıldı. Varyansların homojenliği ise Levene testiyle incelendi.

Elastik modülüs ve transvers dayanıklılık ölçümlerinin değerlendirilmesinde Kruskal Wallis testinden yararlanıldı. Etkileşim teriminin önemli bulunması halinde farka neden olan durumları tespit etmek amacıyla Conover'in parametrik olmayan çoklu karşılaştırma testi yapıldı. Sertlik ölçümleri ise 2-Yönlü Varyans analizi (ANOVA) ile incelendi. Gruplar arası çoklu karşılaştırma yapmak amacıyla Post-hoc Tukey testi kullanıldı. Tüm çoklu karşılaştırmalarda Tip I hatayı kontrol edebilmek için Bonferroni Düzeltmesi yapıldı.

### 4.1. Mekanik Test Sonuçlarına Ait Bulgular

#### 4.1.1. Sertlik Testi Bulguları

Üç farklı akrilik rezinin kontrol ve kopolimer gruplarına ait örneklerin ortalama ve standart sapma değerleri Tablo 10'da gösterilmektedir.



**Tablo 10.** Sertlik testi sonuçları

Akrilik rezinler	Gruplar	Örnek Sayısı	Ortalama değerleri $\pm$ ss
<b>QC-20</b>	Kontrol	10	15,48 $\pm$ 0,83
<b>QC-20</b>	% 5 kopolimer	10	15,59 $\pm$ 0,60
<b>QC-20</b>	% 10 kopolimer	10	15,72 $\pm$ 0,94
<b>QC-20</b>	% 15 kopolimer	10	16,23 $\pm$ 1,03
<b>QC-20</b>	% 20 kopolimer	10	16,22 $\pm$ 0,88
<b>Stellon</b>	Kontrol	10	14,01 $\pm$ 0,90
<b>Stellon</b>	% 5 kopolimer	10	14,99 $\pm$ 0,91
<b>Stellon</b>	% 10 kopolimer	10	15,28 $\pm$ 0,63*
<b>Stellon</b>	% 15 kopolimer	10	16,43 $\pm$ 0,61*
<b>Stellon</b>	% 20 kopolimer	10	16,46 $\pm$ 0,76*
<b>Acron MC</b>	Kontrol	10	14,73 $\pm$ 0,87
<b>Acron MC</b>	% 5 kopolimer	10	14,83 $\pm$ 0,65
<b>Acron MC</b>	% 10 kopolimer	10	15,25 $\pm$ 0,61
<b>Acron MC</b>	% 15 kopolimer	10	16,71 $\pm$ 0,77*
<b>Acron MC</b>	% 20 kopolimer	10	15,60 $\pm$ 0,57*

\* Bonferroni Düzeltmesine göre  $p < 0,01$  için sonuçlar istatistiksel olarak anlamlı kabul edildi. Test gruplarına ait iki yönlü varyans analiz sonuçları ve p değerleri tabloda gösterildi.

QC-20 akrilik rezinine ait kontrol ve kopolimer gruplarının ortalama değerleri karşılaştırıldığında QC-20 akriliğinin sertlik değerlerinde istatistik olarak fark görülmemiştir ( $p > 0,01$ ). QC-20 kaide maddesine akrilamid ilavesi ile beraber sertlik değerlerinde artış görülmesine rağmen bu artış istatistik olarak anlamlı değildir (Tablo 11).

Stellon ve Acron MC kaide rezinlerinde ise kopolimer gruplara ait sertlik ortalama değerleri ile kontrol grupları arasında anlamlı bir farklılık görülmüştür ( $p < 0,01$ ).

**Tablo 11.** Gruplar arasında sertlik ölçümlerine ait varyasyon kaynakları ve iki yönlü parametrik varyans analizi sonuçları

Gruplar	KT	sd	KO	F-istatistiği	p-değeri
QC-20	5,027	4	1,257	1,672	0,173
Stellon	42,933	4	10,733	19,077	<0,001*
Acron MC	25,495	4	6,374	12,911	<0,001*

KT: Kareler Toplamı, sd: serbestlik derecesi, KO: Kareler Ortalaması

Stellon kaide maddesinin grup içi kontrol ve kopolimer karşılaştırmalarında % 5 akrilamid kopolimer grubu ile kontrol grubu arasında fark görülmezken; %10, %15 ve %20 akrilamid ilavesi, sertlik değerini kontrol grubuna göre anlamlı derecede arttırmıştır ( $p<0,01$ ).

%15 ve %20 oranlarında akrilamid ilave edilerek hazırlanan Stellon kopolimer gruplarının ortalama değerleri, %5 oranında akrilamid ilavesi yapılarak hazırlanan örneklerin ortalama değerleri ile karşılaştırıldığında aradaki fark istatistik olarak anlamlıdır ( $p<0,01$ ). Stellon kaide rezini ile hazırlanan %15 ile %20 kopolimer grupları arasındaki artış ise istatistiksel olarak anlamlı değildir ( $p>0,01$ ). Bu gruplara ait çoklu karşılaştırma testi ve p değerleri Tablo 12'de gösterilmiştir.

Acron MC kaide maddesinin grup içi kontrol ve kopolimer karşılaştırmalarında kontrol grubu ile %5 ve %10 kopolimer grupları arasında sertlik özelliği bakımından fark görülmemiştir ( $p>0,017$ ). %15 akrilamid kopolimer grubu ise kontrol grubuna göre sertlik değerinde anlamlı bir artış göstermiştir ( $p<0,017$ ).

Acron MC kaide maddesine ait gruplarda %15 ile %20 akrilamid ilavesinin arasında çoklu karşılaştırma testlerine göre anlamlı fark olmadığı bulunmuştur ( $p>0,01$ ) (Tablo 12).

**Tablo 12.** Sertlik ölçümlerinin gruplar arasında yapılan çoklu karşılaştırma sonuçlarına ait p değerleri

Çoklu Karşılaştırmalar	Stellon	Acron MC
Kontrol - %5 kopolimer	p=0,041	p=0,998
Kontrol - %10 kopolimer	p=0,004*	p=0,471
Kontrol - %15 kopolimer	p<0,001*	p<0,001*
Kontrol - %20 kopolimer	p<0,001*	p=0,059
%5 - %10 kopolimer	p=0,908	p=0,670
%5 - %15 kopolimer	p<0,001*	p<0,001*
%5 - %20 kopolimer	p<0,001*	p=0,121
%10 - %15 kopolimer	p=0,011*	p<0,001*
%10 - %20 kopolimer	p=0,009*	p=0,798
%15 - %20 kopolimer	p=1,000	p=0,008*

\* p değerleri istatistiksel olarak anlamlı bulundu

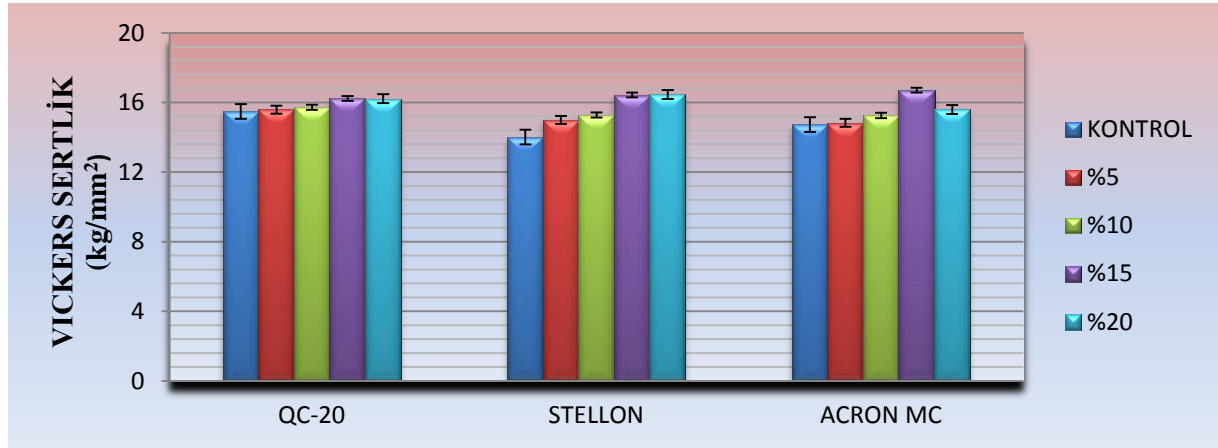
Üç farklı akrilik rezin grupları arasında yapılan çoklu karşılaştırma testi ve Bonferroni düzeltmesi göre, QC-20 ve Stellon akrilik rezinlerinin kontrol grupları arasında istatistiksel olarak farklılık görülmüştür (p<0,01). Acron MC rezini ile diğer iki rezinin kontrol grupları arasında fark yoktur (p>0,01). Bütün rezinlerin kopolimer grupları arasında ise istatistik olarak fark görülmemiştir (p>0,01) (Tablo 13).

**Tablo 13.** Gruplara göre sertlik ölçümlerine ait varyasyon kaynakları ve iki yönlü parametrik varyans analizi sonuçları

Gruplar	KT	sd	KO	F-istatistiği	p-değeri <sup>a</sup>
Kontrol	10,806	2	5,403	7,149	0,003*
%5 kopolimer	3,211	2	1,605	3,365	0,050
%10 kopolimer	1,385	2	0,692	1,251	0,302
%15 kopolimer	1,163	2	0,581	0,864	0,433
%20 kopolimer	3,939	2	1,969	3,554	0,043

KT: Kareler Toplamı, sd: serbestlik derecesi, KO: Kareler Ortalaması

Tüm gruplara ait sertlik ortalama değerleri ve standart sapmaları Şekil 28'de gösterilmiştir.



Şekil 28. Sertlik testine ait ortalama değerler ve standart sapmaları

#### 4.1.2. Transvers Dayanıklılık Test Bulguları

Üç farklı akrilik resinin kontrol ve kopolimer gruplarının transvers dayanıklılık (MPa) ortalama ve standart sapma değerleri Tablo 14'te gösterilmiştir.

Tablo 14. Transvers dayanıklılık testi sonuçları

Gruplar	Akrilik Resinler	Örnek Sayısı	Ortalama değerleri ± ss
QC-20	Kontrol	10	106,05 ± 7,68
QC-20	% 5 kopolimer	10	109,42 ± 6,83
QC-20	% 10 kopolimer	10	108,95 ± 4,92
QC-20	% 15 kopolimer	10	114,56 ± 3,05*
QC-20	% 20 kopolimer	10	106,91 ± 6,53
Stellan	Kontrol	10	99,73 ± 4,79
Stellan	% 5 kopolimer	10	109,42 ± 6,83
Stellan	% 10 kopolimer	10	100,99 ± 4,11
Stellan	% 15 kopolimer	10	110,31 ± 7,52*
Stellan	% 20 kopolimer	10	103,79 ± 1,93*
Acron MC	Kontrol	10	98,07 ± 2,95
Acron MC	% 5 kopolimer	10	99,11 ± 3,54
Acron MC	% 10 kopolimer	10	106,61 ± 1,95*
Acron MC	% 15 kopolimer	10	111,76 ± 4,60*
Acron MC	% 20 kopolimer	10	100,42 ± 4,21

Her bir kaide rezinine ait kontrol ve kopolimer gruplarının karşılaştırılması sonucunda, akrilamid ilavesinin kaide maddelerinin transvers dayanıklılık özelliklerini etkilediği istatistik olarak gösterilmiştir. Bonferroni Düzeltmesine göre  $p < 0,01$  için sonuçlar istatistiksel olarak anlamlı kabul edilmiştir (Tablo 15).

**Tablo 15.** *Transvers dayanıklılık ölçümlerinin parametrik olmayan varyans analizi*

<b>Gruplar</b>	<b>QC-20</b>	<b>Stellon</b>	<b>Acron MC</b>
Kontrol	20,40	16,80	12,30
%5 kopolimer	26,60	20,30	16,35
%10 kopolimer	22,00	20,10	35,70
%15 kopolimer	39,20	39,60	43,50
%20 kopolimer	19,30	30,70	19,65
<b>Ki-Kare</b>	12,499	16,835	33,895
<b>p-değeri</b>	0,014*	0,002*	<0,001*

\* p değerleri istatistiksel olarak anlamlı bulundu

QC-20 akrilik rezinine; %5, %10 ve % 20 oranlarında monomer ilave edilerek hazırlanan kopolimer grupların transvers dayanıklılık değerleri, kontrol grubuna göre artış göstermesine rağmen bu fark istatistik olarak anlamlı bulunmamıştır ( $p > 0,01$ ).

QC-20 kontrol grubu ile %15 kopolimer grubu karşılaştırıldığında ise transvers dayanıklılık değerlerinin anlamlı olarak arttığı görülmüştür ( $p < 0,01$ ).

QC-20 akrilik rezinine akrilamid ilave oranının %10'dan %15'e çıkarılması, transvers dayanıklılık sonuçlarını anlamlı olarak arttırmıştır ( $p < 0,01$ ). %20 oranında akrilamid ilavesi ise ortalama transvers dayanıklılık değerlerinde azalmaya sebep olmuştur ( $p < 0,01$ ).

Stellon kaide maddesine ait gruplarda da QC-20 grubuna benzer sonuçlara ulaşılmıştır. Stellon kaide akriliğinin %5 ve %10 kopolimer grupları, kontrol grubuna göre farklılık göstermezken ( $p > 0,01$ ), %15 ve % 20 monomer ilavesi ile hazırlanan örneklerde anlamlı bir artış görülmüştür ( $p < 0,01$ ).

Acron MC akrilik rezin ile hazırlanan örneklere, %5 ve %20 akrilamid ilavesi rezinin transvers dayanıklılığını kontrol grubuna göre arttırmasına rağmen bu artış istatistik olarak anlamlı bulunmamıştır ( $p > 0,01$ ). %10 ve %15 kopolimer grupları ise transvers dayanıklılık sonuçlarını anlamlı olarak arttırmıştır ( $p < 0,01$ ). Bu kaide maddesinde de diğer gruplarda

olduğu gibi % 20 kopolimer grubunun, diğer kopolimer grupları arasında en düşük transvers dayanıklılık değerine sahip olduğu görülmüştür (Tablo 16).

**Tablo 16.** *Transvers dayanıklılık ölçümlerinin grup içi çoklu karşılaştırma sonuçlarına ait p-değerleri*

<b>Çoklu Karşılaştırmalar</b>	<b>QC-20</b>	<b>Stellon</b>	<b>Acron MC</b>
Kontrol - %5	p=0,232	p=0,497	p=0,432
Kontrol - %10	p=0,756	p=0,522	p<0,001*
Kontrol - %15	p<0,001*	p<0,001*	p<0,001*
Kontrol - %20	p=0,831	p=0,009*	p=0,157
%5 - %10	p=0,373	p=0,969	p<0,001*
%5 - %15	p=0,018	p<0,001*	p<0,001*
%5 - %20	p=0,160	p=0,048	p=0,522
%10 - %15	p=0,002*	p<0,001*	p=0,134
%10 - %20	p=0,600	p=0,044	p=0,003*
%15 - %20	p<0,001*	p=0,089	p<0,001*

\* p değerleri istatistiksel olarak anlamlı bulundu

Gruplar arasında, polimerizasyon yöntemlerinin rezinlerin transvers dayanıklılık değerleri üzerindeki etkisi incelendiğinde bütün rezinlerin kontrol, %15 ve %20 kopolimer gruplarının kendi içlerinde yapılan karşılaştırmalarında, anlamlı bir farklılık olmadığı görülmüştür ( $p>0,01$ ). Sadece % 5 ve % 10 akrilamid ilavesi ile hazırlanan kopolimer yapıdaki bütün örnekler kendi içlerinde karşılaştırıldığında arada anlamlı bir farklılık olduğu bulunmuştur ( $p<0,01$ ). Bu bulgulara ait tek yönlü parametrik olmayan varyans analizi sonuçları tabloda verilmiştir (Tablo 17).

**Tablo 17.** Gruplar arası transvers dayanıklılık ölçümlerine ait ortalama sıra sayıları ve parametrik olmayan varyans analizi sonuçları

Gruplar	Kontrol	%5	%10	%15	%20
QC-20	21,60	22,90	22,30	18,70	20,60
Stellon	14,65	13,30	7,80	13,60	15,60
Acron MC	10,25	10,30	16,40	14,20	10,30
<b>Ki-Kare</b>	8,543	11,179	13,721	2,006	6,846
<b>p-değeri</b>	0,015	0,004*	<0,001*	0,367	0,033

\* p değerleri istatistiksel olarak anlamlı bulundu

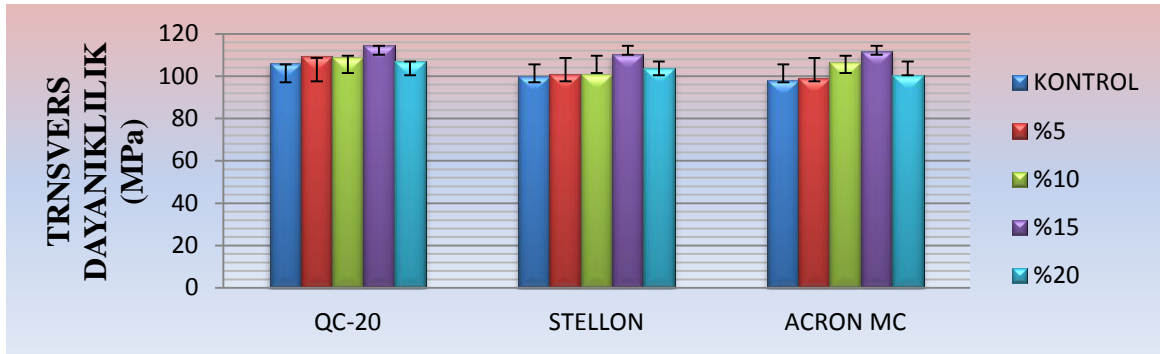
Transvers dayanıklılık testi sonucuna göre en yüksek değeri QC-20 akrilik rezin ile hazırlanan kopolimer grupları vermiştir ( $p<0,01$ ). %5 kopolimer grupları kendi aralarında karşılaştırıldığında Stellon ve Acron MC rezini ile hazırlanan gruplar arasında fark görülmemiştir ( $p>0,01$ ). %10 akrilamid ilave edilerek hazırlanan kopolimer grupları karşılaştırıldığında ise tüm gruplar arasında istatistik olarak fark bulunmuştur ( $p<0,01$ ) (Tablo 18).

**Tablo 18.** Transvers dayanıklılık ölçümlerinin gruplar arasında yapılan çoklu karşılaştırma sonuçlarına ait p değerleri

Çoklu Karşılaştırmalar	%5	%10
QC-20 – Stellon	$p<0,001^*$	$p<0,001^*$
QC-20 – Acron MC	$p<0,001^*$	$p=0,009^*$
Stellon – Acron MC	$p=0,164$	$p<0,001^*$

\* p değerleri istatistiksel olarak anlamlı bulundu

Tüm rezin gruplarına ait transvers dayanıklılık ortalama değerleri ve standart sapmaları Şekil 29'da görülmektedir.



Şekil 29. Transvers dayanıklılık testine ait ortalama değerler ve standart sapmaları

#### 4.1.3. Elastik Modülüs Test Bulguları

Üç farklı akrilik rezinin kontrol ve kopolimer gruplarındaki örneklerin ortalama elastik modülüs değerleri (GPa) ve standart sapmaları Tablo 19’da gösterilmiştir.

Tablo 19. Elastik modülüs testi sonuçları

Gruplar	Akrilik rezinler	Örnek Sayısı	Ortalama değerleri $\pm$ ss
QC-20	Kontrol	10	$2,07 \pm 0,07$
QC-20	% 5 kopolimer	10	$2,37 \pm 0,13$
QC-20	% 10 kopolimer	10	$2,99 \pm 0,08^*$
QC-20	% 15 kopolimer	10	$3,59 \pm 0,21^*$
QC-20	% 20 kopolimer	10	$3,30 \pm 0,14^*$
Stellan	Kontrol	10	$2,02 \pm 0,21$
Stellan	% 5 kopolimer	10	$2,55 \pm 0,24$
Stellan	% 10 kopolimer	10	$3,02 \pm 0,15^*$
Stellan	% 15 kopolimer	10	$3,27 \pm 0,33^*$
Stellan	% 20 kopolimer	10	$3,43 \pm 0,17^*$
Acron MC	Kontrol	10	$2,07 \pm 0,19$
Acron MC	% 5 kopolimer	10	$2,40 \pm 0,27$
Acron MC	% 10 kopolimer	10	$2,91 \pm 0,29^*$
Acron MC	% 15 kopolimer	10	$3,55 \pm 0,18^*$
Acron MC	% 20 kopolimer	10	$2,86 \pm 0,20^*$

Üç farklı akrilik rezine değişen oranlarda akrilamid ilave edilerek oluşturulan kopolimer yapılar ile kontrol grupları arasında, elastik modülüs özellikleri yönünden istatistiksel olarak anlamlı farklılıklar bulunmuştur. Bonferroni düzeltmesine göre p değeri 0,017 olarak belirlenmiştir (Tablo 20).



**Tablo 20.** *Gruplar içerisinde elastik modulus ölçümlerinin parametrik olmayan varyans analizi sonuçları*

<b>Gruplar</b>	<b>QC-20</b>	<b>Stellon</b>	<b>Acron MC</b>
Kontrol	5,70	6,10	7,00
%5 kopolimer	15,30	15,20	15,80
%10 kopolimer	25,50	27,80	30,60
%15 kopolimer	44,30	36,70	45,50
%20 kopolimer	36,70	41,70	28,60
<b>Ki-Kare</b>	45,883	41,206	41,033
<b>p-değeri</b>	<0,001*	<0,001*	<0,001*

Gruplar içi karşılaştırmalarda, QC-20 rezini kontrol grubu ile % 5 kopolimer grubu arasında fark görülmemiştir ( $p>0,01$ ). Kontrol grubu ile %10, %15 ve %20 kopolimer gruplarının karşılaştırılması sonucu elastik modül değerleri bakımından anlamlı bir artış belirlenmiştir ( $p<0,01$ ).

QC-20 % 5 kopolimer grubunun; % 10 kopolimer grubu ile arasında fark görülmezken ( $p>0,01$ ), %15 ve % 20 kopolimer grupları ile arasında anlamlı bir farklılık olduğu tespit edilmiştir ( $p<0,01$ ). % 10 kopolimer grubu ile % 15 kopolimer grupları arasındaki artış anlamlı bulunurken ( $p<0,1$ ), %10 ile %20 arasındaki artış anlamlı bulunmamıştır ( $p>0,01$ ).

QC-20 % 20 kopolimer grubuna ait elastik modül değerleri % 15 kopolimer gruplarına göre daha düşük olmasına rağmen, bu azalma istatistik olarak anlamlı değildir ( $p>0,01$ ).

Stellon kaide rezini ile hazırlanan kontrol ve kopolimer gruplarına ait elastik modül değerleri karşılaştırıldığında kontrol grubu ile %5 kopolimer grubu arasında fark görülmezken ( $p>0,01$ ), %10, %15 ve %20 kopolimer grupları arasında anlamlı bir farklılık görülmüştür ( $p<0,01$ ).

Stellon rezininin kopolimer grupları karşılaştırıldığında, QC-20 rezinine benzer şekilde % 5 kopolimer grubu ile % 10 kopolimer grubu arasında fark görülmezken ( $p>0,01$ ), %15 ve % 20 kopolimer grupları ile arasında anlamlı bir farklılık tespit edilmiştir ( $p<0,01$ ).

Ayrıca, Stellan %20 kopolimer grubu %10 kopolimer grubuna göre daha yüksek elastik modülüs ortalama değerlerine sahip iken ( $p<0,01$ ), %20 kopolimer grubu ile %15 kopolimer grubu arasında fark yoktur ( $p>0,01$ ).

Acron MC rezinine ait kontrol ve kopolimer grupları arasındaki farklılıklar diğer rezinlerdeki sonuçlara benzer şekilde, kontrol ile %5 kopolimerler ile arasında farklılık bulunmamış fakat kontrol ile %10, %15 ve %20 kopolimer grupları arasında fark bulunmuştur.

Acron MC rezini kopolimer grupları karşılaştırıldığında, %5-%10, %5-%15, %5-%20 ve %15-%20 grupları arasında fark görülürken ( $p<0,01$ ), %10-%20 grupları arasında fark görülmemiştir ( $p>0,01$ ).

Bu gruplara ait çoklu karşılaştırma sonuçları Tablo 21’de görülmektedir.

**Tablo 21.** Gruplar içerisinde elastik modülüs ölçümlerinin çoklu karşılaştırma sonuçlarına ait p değerleri

Çoklu Karşılaştırmalar	QC-20	Stellan	Acron MC
Kontrol - %5	$p=0,067$	$p=0,082$	$p=0,092$
Kontrol - %10	$p<0,001^*$	$p<0,001^*$	$p<0,001^*$
Kontrol - %15	$p<0,001^*$	$p<0,001^*$	$p<0,001^*$
Kontrol - %20	$p<0,001^*$	$p<0,001^*$	$p<0,001^*$
%5 - %10	$p=0,052$	$p=0,018$	$p=0,006^*$
%5 - %15	$p<0,001^*$	$p<0,001^*$	$p<0,001^*$
%5 - %20	$p<0,001^*$	$p<0,001^*$	$p=0,016^*$
%10 - %15	$p<0,001^*$	$p=0,089$	$p=0,006^*$
%10 - %20	$p=0,034$	$p=0,009^*$	$p=0,697$
%15 - %20	$p=0,144$	$p=0,333$	$p=0,002^*$

\* p değerleri istatistiksel olarak anlamlı bulundu

Gruplar arası, polimerizasyon yöntemlerine göre karşılaştırma sonuçlarına göre QC-20, Stellon ve Acron MC kaide rezinlerinin kontrol gruplarına ait örneklerin elastik modülüs değerleri arasında fark görülmemiştir ( $p>0,01$ ). Ayrıca %5, %10 ve %15 akrilamid ilave edilerek hazırlanan kopolimer gruplar arasında da anlamlı bir farklılık yoktur ( $p>0,01$ ). Gruplar arası karşılaştırma sonuçlarına göre yalnızca %20 kopolimer grupları arasında fark görülmüştür ( $p<0,01$ ) (Tablo 22).

**Tablo 22.** *Gruplara göre elastik modülüs ölçümlerine ait ortalama sıra sayıları ve parametrik olmayan varyans analizi sonuçları*

Gruplar	Örnek Sayısı	Kontrol	%5	%10	%15	%20
QC-20	10	15,65	12,10	13,60	18,60	18,10
Stellon	10	13,65	19,90	17,10	10,80	22,70
Acron MC	10	17,20	14,50	15,80	17,10	5,70
<b>Ki-Kare</b>		0,818	4,119	0,808	4,421	19,954
<b>p-değeri</b>		0,664	0,128	0,668	0,110	<0,001*

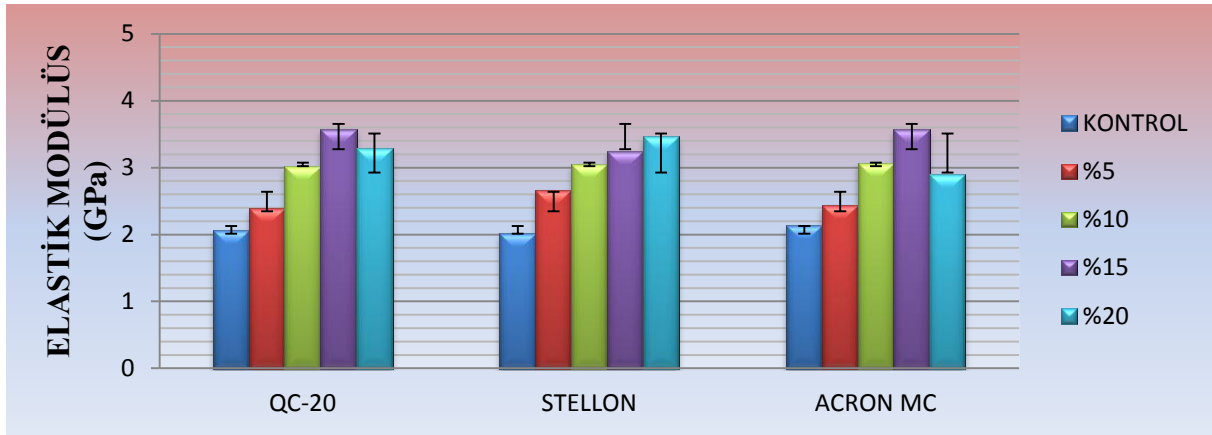
%20 kopolimer grupları arasında yapılan karşılaştırmaya göre ise QC-20 ve Stellon akrilik rezinlerine ait örneklerin elastik modülüs ortalama değerlerinin, Acron MC grubuna ait örneklerden daha yüksek olduğu bulunmuştur ( $p<0,01$ ).

**Tablo 23.** *Elastik modülüs ölçümlerinin gruplar arasında yapılan çoklu karşılaştırma sonuçlarına ait p değerleri*

Gruplar	KT	sd	KO	F-istatistiği	p-değeri
QC-20	5,027	4	1,257	1,672	0,173
Stellon	42,933	4	10,733	19,077	<0,001*
Acron MC	25,495	4	6,374	12,911	<0,001*

\* p değerleri istatistiksel olarak anlamlı bulundu

Tüm grupların elastik modülüs özelliklerine ait ortalama değerleri ve standart sapmaları Şekil 30'da görülmektedir.



Şekil 30. Elastik modülüs özelliklerine ait ortalama değerler ve standart sapmalar

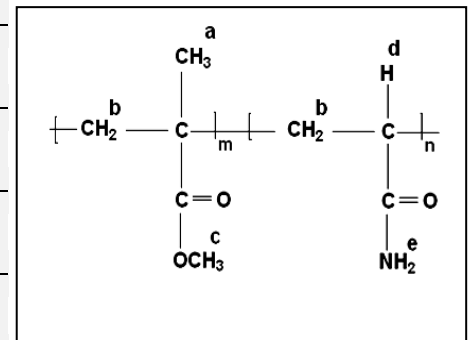
## 4.2. Kimyasal Analiz Bulguları

### 4.2.1. FTIR Bulguları

FTIR spektrumuna ait standart çizelgeden, çalışmada kullandığımız metil metakrilat ve akrilamid monomerlerine ait kimyasal bağ ile frekans aralığı değerleri Tablo 24'de görülmektedir.

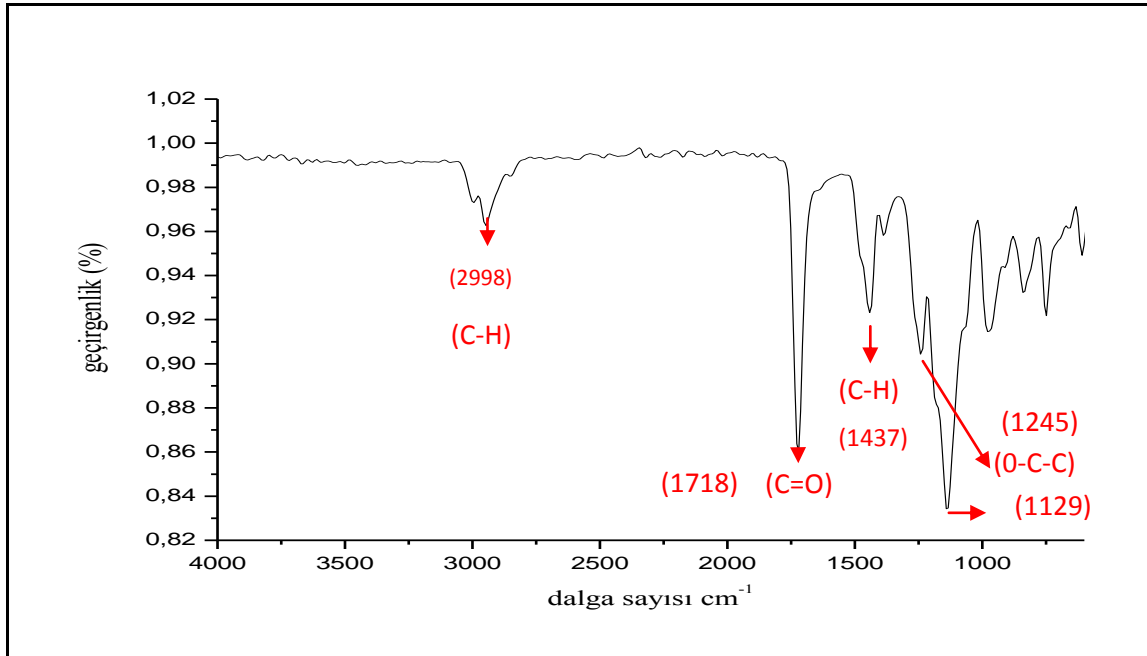
Tablo 24. Kimyasal bağlar ve frekans aralığı standart tablosu ( $\text{cm}^{-1}$ )

Monomer	Kimyasal bağ	Frekans aralığı ( $\text{cm}^{-1}$ )
metil metakrilat	-C-O (c)	1300 – 1050
metil metakrilat	-C=O (c)	1760 – 1690
metil metakrilat	-C-H (a,c)	1470 – 1340
metil metakrilat	-C-H (b)	3095 – 3010
akrilamid	N-H (d,e)	3500 – 3300



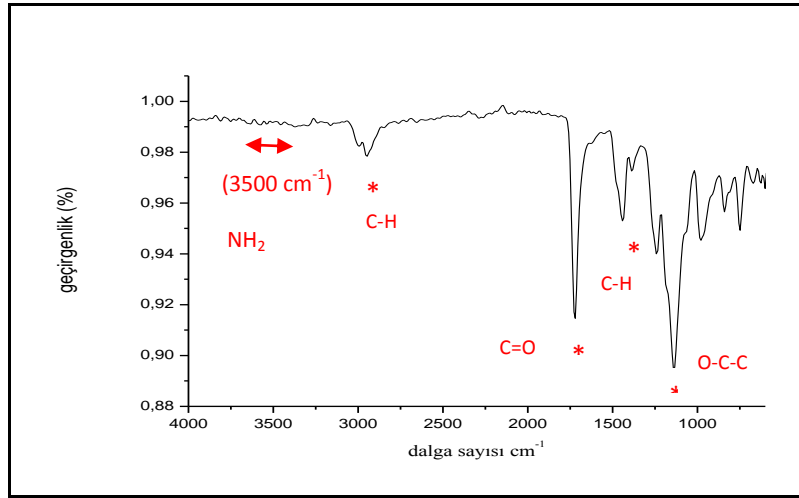
Kontrol ve kopolimer gruplarına ait FTIR spektrum görüntüleri Şekil 31-45'de gösterilmektedir.

Bütün gruplarda temel akrilik monomeri olan MMA'a ait kimyasal bağların dalga sayıları standart frekans aralığında gözlemlendi. Metil ( $\text{CH}_3$ ) grubuna ait C – H bağlarının gerilme titreşimleri  $2998 \text{ cm}^{-1}$ 'de, metilen ( $\text{CH}_2$ ) grubuna ait titreşimler ise  $2947 \text{ cm}^{-1}$  civarında görüldü. C = O bağlarının gerilme titreşimleri  $1718 \text{ cm}^{-1}$ 'de güçlü bir pik olarak izlendi. Metil ve metilen gruplarına ait C – H bağlarının eğilme titreşimleri  $1437 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Ester gruplarına ait C – C ( = O ) O – C – C bağları  $1245 - 1129 \text{ cm}^{-1}$  frekans aralığında karakteristik piklerini verdi. Metil grubuna ait sallanma titreşimleri ise  $75 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.

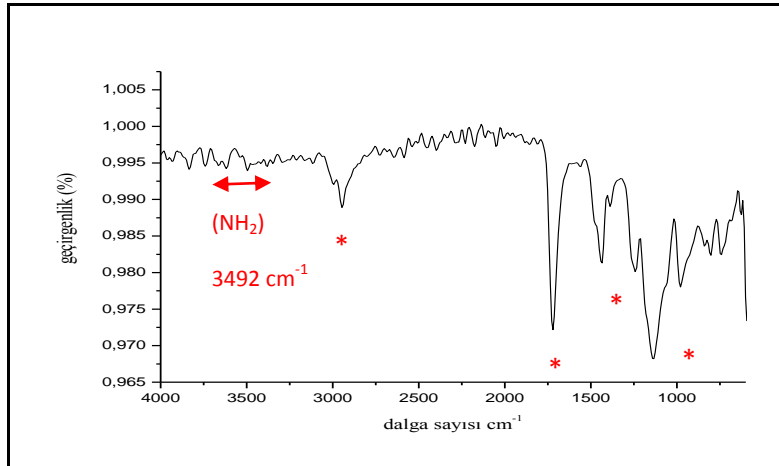


**Şekil 31.** QC-20 kontrol grubuna ait FTIR spektrumunda MMA monomerine ait moleküler düzeyde kimyasal bağ hareketleri

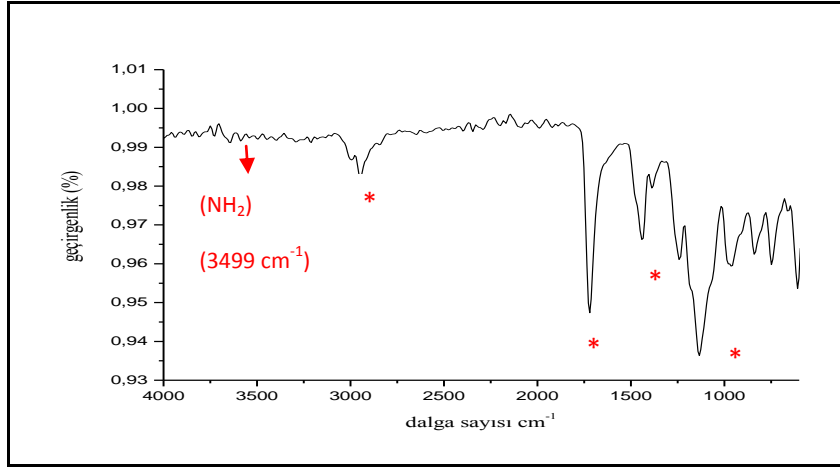
Ayrıca kopolimer gruplarına ait FTIR spektrumlarında, akrilamid monomerinden gelen R (C = O ) $\text{NH}_2$  bağında yaygın bir pik  $3467 \text{ cm}^{-1}$  değerinde izlendi. Bu pikin görülmesi ile kopolimerizasyonun gerçekleştiği görülmektedir.



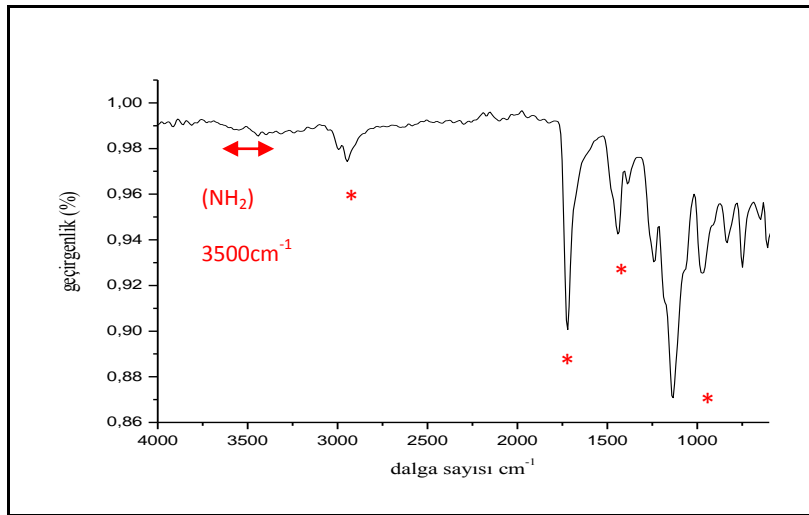
**Şekil 32.** QC-20 (%5) kopolimer grubuna ait FTIR spektrumunda MMA monomer molekül hareketleri ile birlikte, akrilamid monomerine ait  $\text{NH}_2$  bağının moleküler titreşimi  $3500 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf bir pik görüntüsü



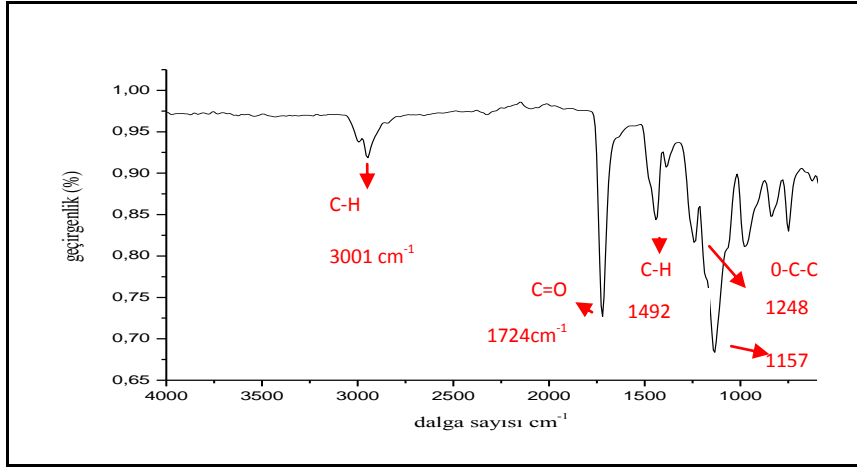
**Şekil 33.** QC-20 (%10) kopolimer grubuna ait FTIR spektrumunda akrilamid monomerinin  $\text{NH}_2$  bağının yaygın bir dalga şeklinde görüntüsü



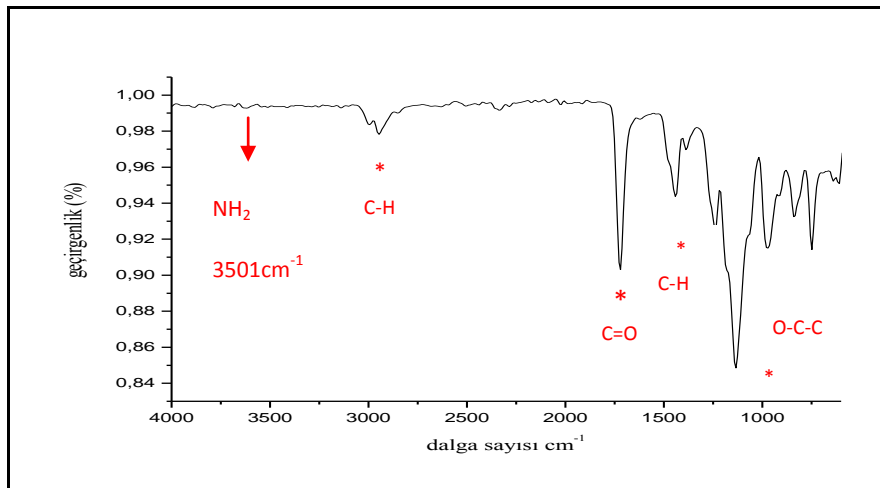
**Şekil 34.** QC-20 (%15) kopolimer grubuna ait FTIR spektrumunda  $\text{NH}_2$  bağının belirgin pik görüntüsü



**Şekil 35.** QC-20 (% 20) kopolimer grubuna ait FTIR spektrumunda akrilamid monomerine ait  $\text{NH}_2$  bağının yaygın pik görüntüsü

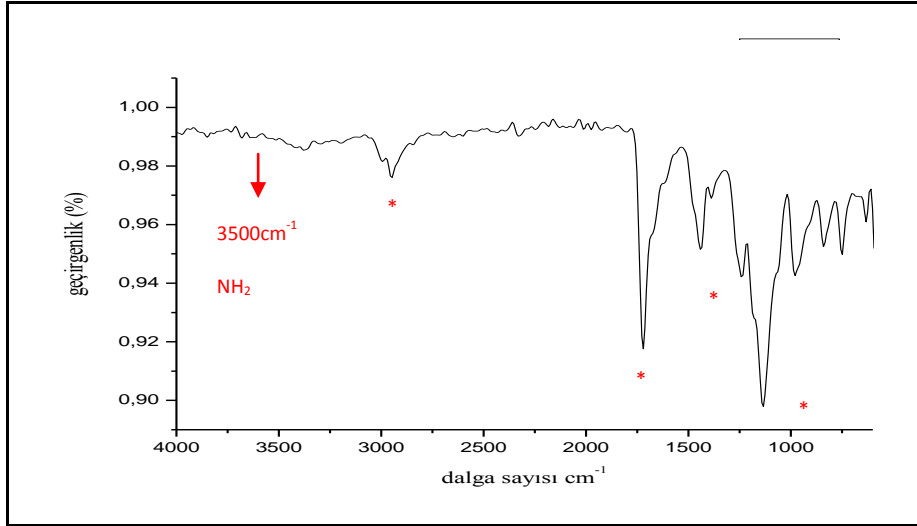


**Şekil 36.** *Stellon kontrol grubuna ait FTIR spektrumunda MMA monomerine ait moleküler düzeyde kimyasal bağ hareketleri*

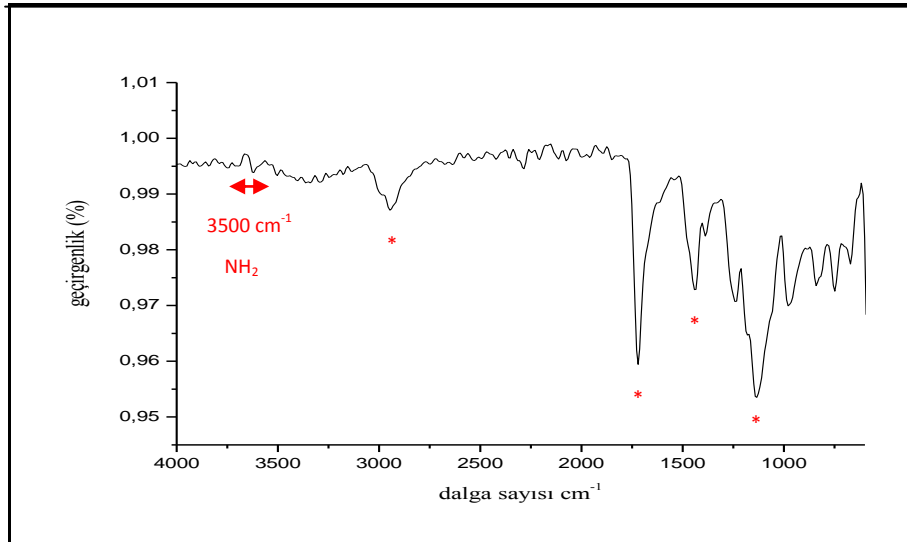


**Şekil 37.** *Stellon (%5) kopolimer grubuna ait FTIR spektrumunda MMA monomer molekül hareketleri ile birlikte, akrilamid monomerine ait NH<sub>2</sub> bağının moleküler titreşimi 3501 cm<sup>-1</sup>'de kısa bir pik görüntüsü*

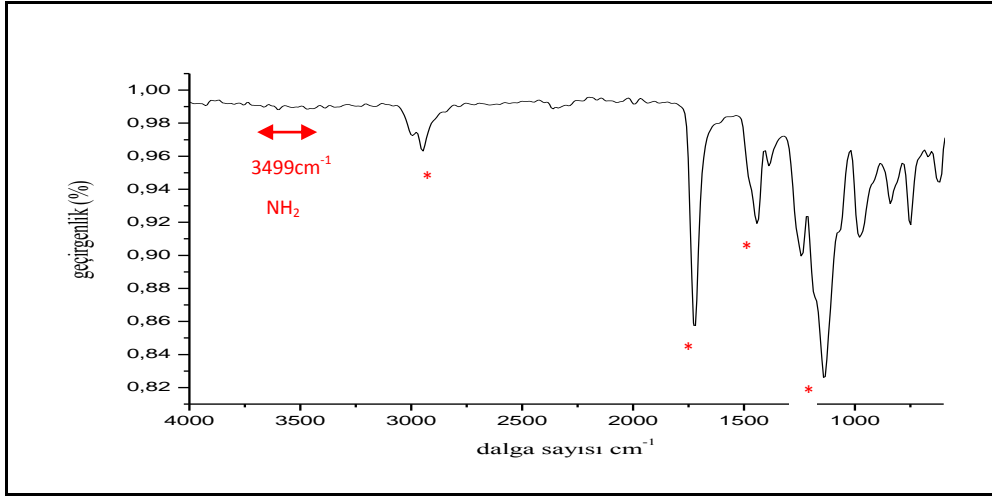




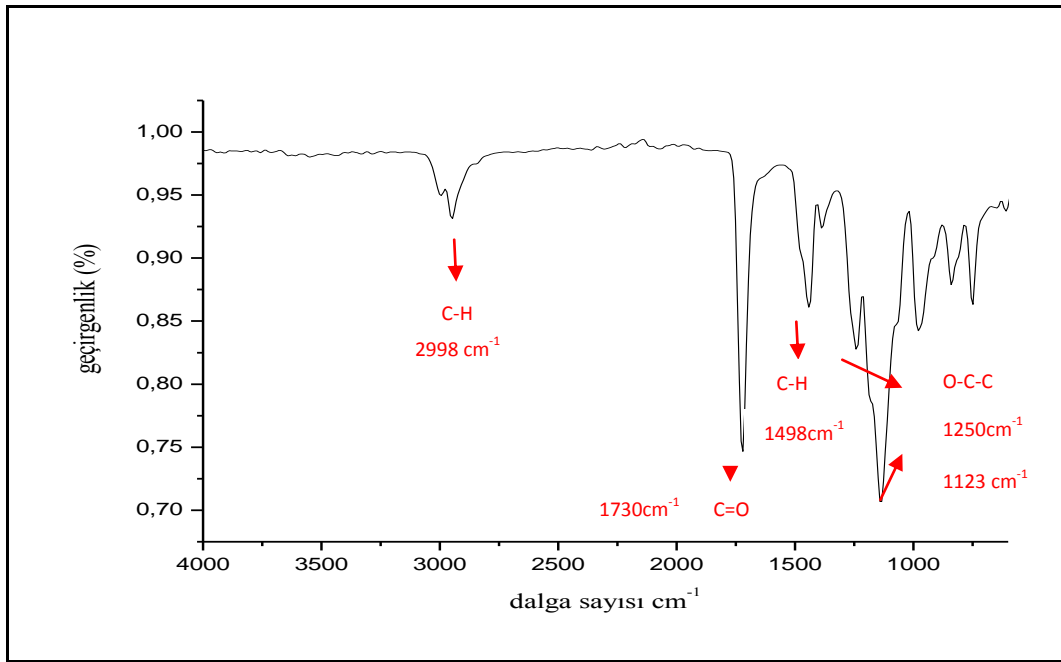
Şekil 38. Stellon (% 10) kopolimer grubuna ait FTIR spektrum görüntüsü



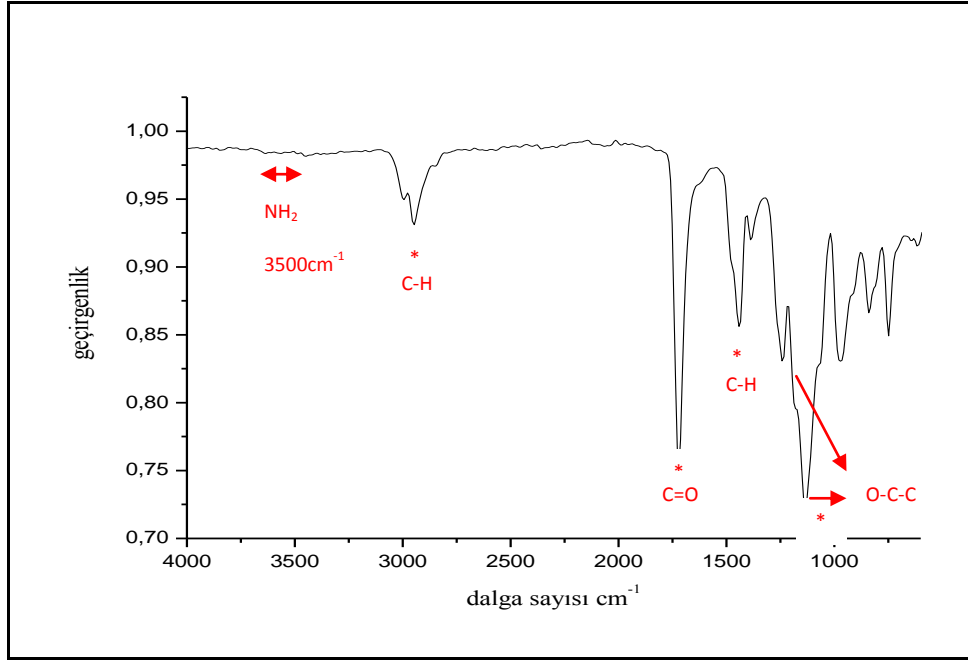
Şekil 39. Stellon (% 15) kopolimer grubuna ait FTIR spektrum görüntüsü



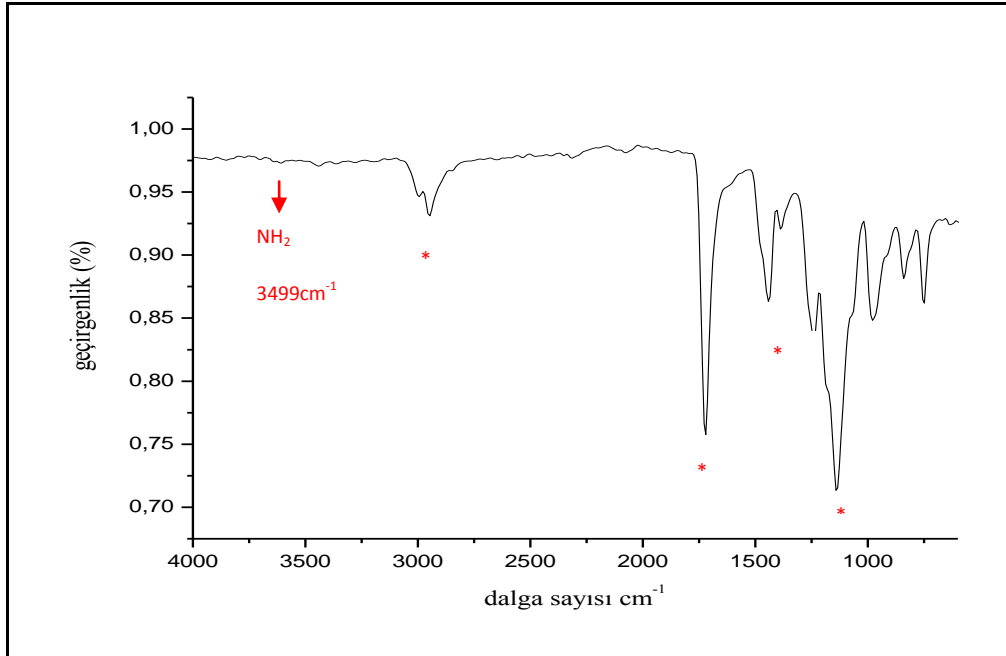
Şekil 40. Stellon (% 20) grubuna ait FTIR spektrum görüntüsü



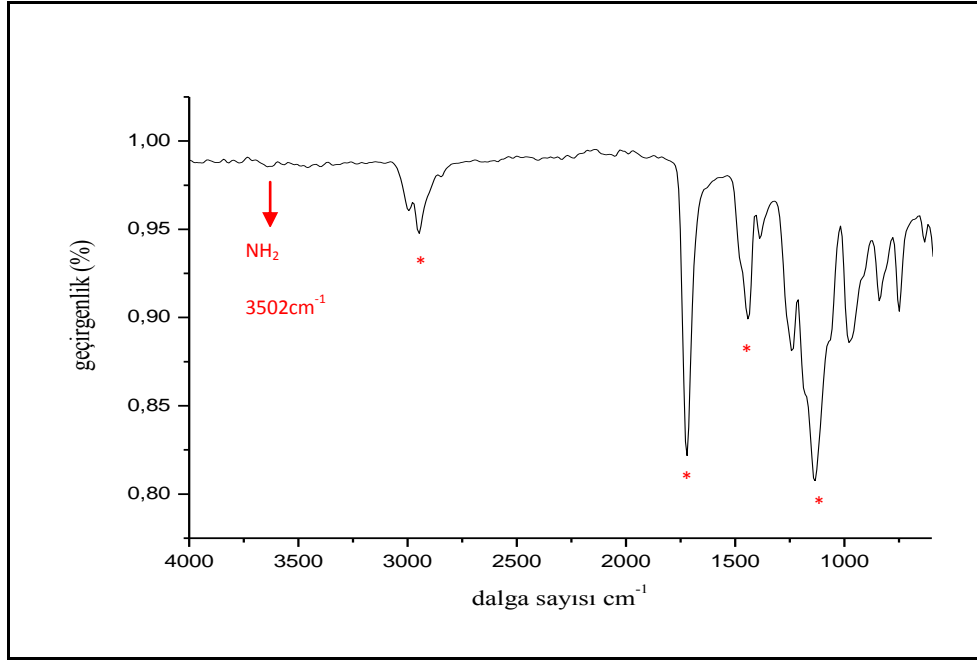
Şekil 41. Acron MC kontrol grubuna ait FTIR spektrumunda MMA monomerine ait moleküler düzeyde kimyasal bağ hareketleri



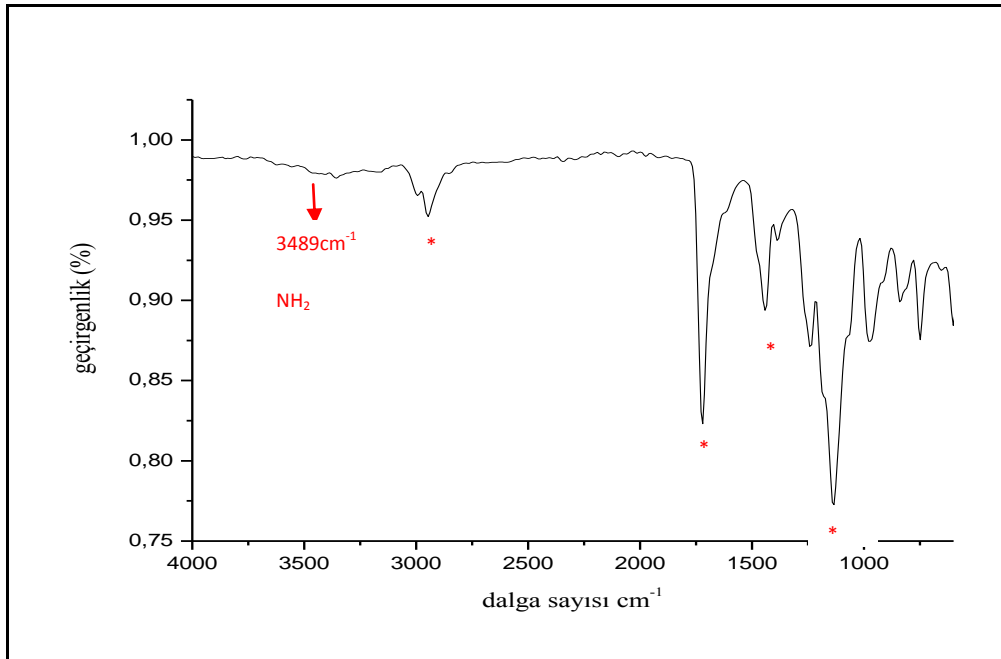
**Şekil 42.** Acron MC (% 5) kopolimer grubuna ait FTIR spektrumunda MMA monomer molekül hareketleri ile birlikte, akrilamid monomerine ait  $\text{NH}_2$  bağının moleküler titreşimi  $3500 \text{ cm}^{-1}$ 'de geniş bir pik görüntüsü



**Şekil 43.** Acron MC (% 10 )kopolimer grubuna ait FTIR spektrum görüntüsü



**Şekil 44.** Acron MC (%15) kopolimer grubuna ait FTIR spektrum görüntüsü



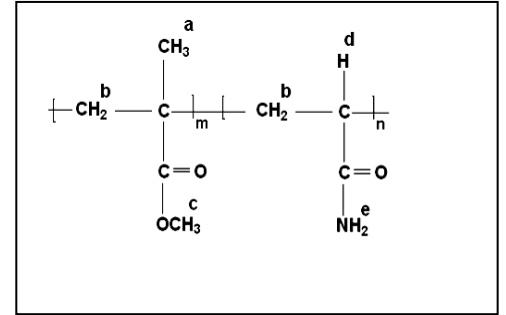
**Şekil 45.** Acron MC (%20) kopolimer grubuna ait FTIR spektrum görüntüsü

#### 4.2.1. NMR Bulguları

NMR spektrumunda görülmesi beklenen protonların kimyasal kayma aralıkları aşağıdaki Tablo 25'de görülmektedir.

**Tablo 25.** Kontrol ve kopolimer gruplarına ait moleküllerin kimyasal kayma parametreleri

Monomer	Proton tipi	Kimyasal kayma (ppm)
MMA	(CH <sub>3</sub> ) a	0.8-1.2
MMA	(CH <sub>2</sub> ) b	1.8-2.2
MMA	(OCH <sub>3</sub> ) c	3.2-3.8
AAM	(CH) d	2.1-2.4
AAM	(NH <sub>2</sub> ) e	6.2-6.6

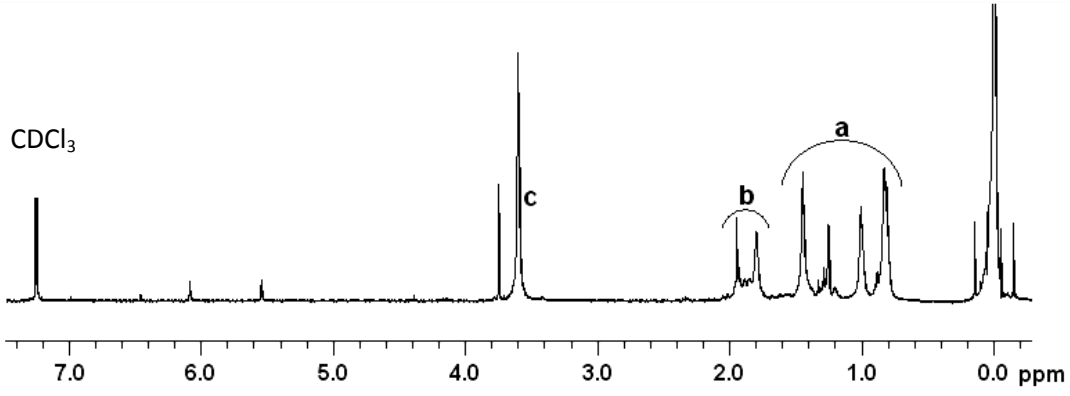


Kontrol ve kopolimer gruplarına ait NMR spektrum görüntüleri Şekil 46-60'da görülmektedir.

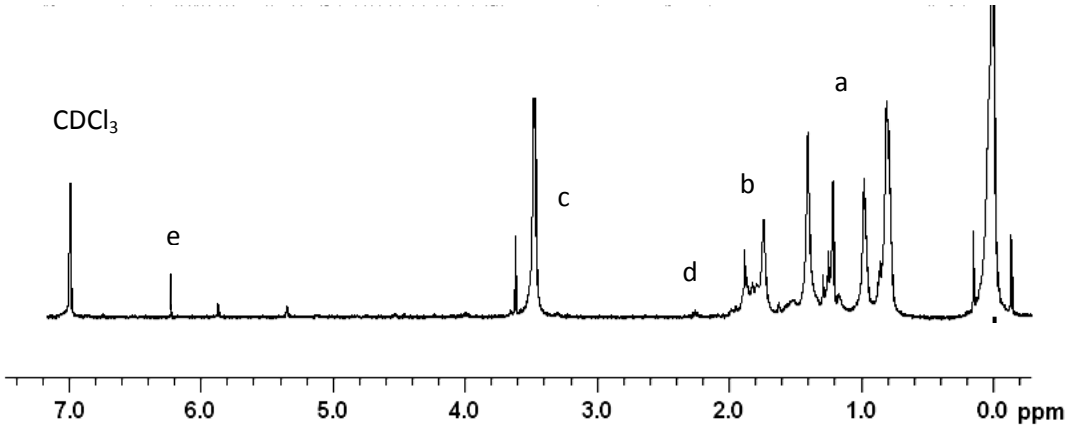
Kontrol ve kopolimer gruplarına ait NMR spektrumlarının değerlendirilmesi sonucunda MMA ve AAM monomerlerine ait protonların kimyasal kayma değerleri standart aralıklarda gözlemlendi.

Kontrol gruplarında, metil metakrilat monomerinin kimyasal yapısında bulunan oksijene bağlı C – H (- OCH<sub>3</sub>) bağlarından gelen protonlar 3.6 ppm civarında kaydedildi. Metilen ve metil grubuna ait pikler ise sırasıyla 1.9 ve 1.4 ppm değerlerinde izlendi.

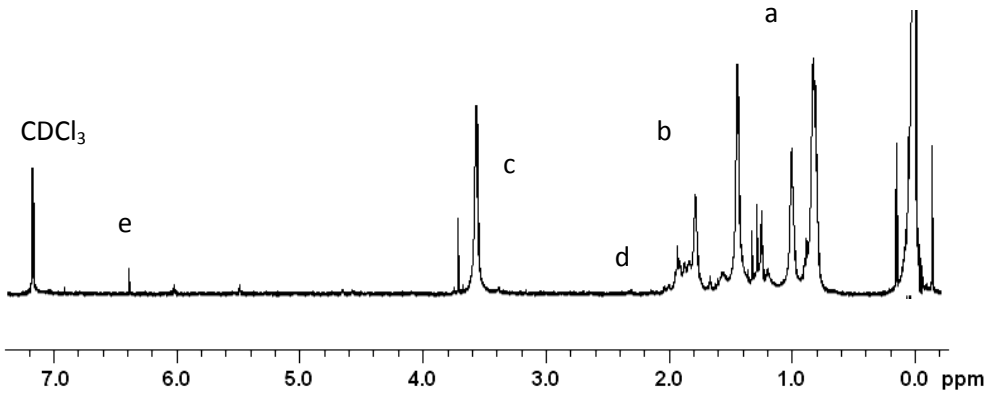
Kopolimer gruplarında, akrilamid monomerinin kimyasal yapısındaki -CH molekülünden gelen protonlar 2.4 ppm, -NH<sub>2</sub> molekülünden gelen protonlar ise 6.4 ppm değerinde kaydedildi.



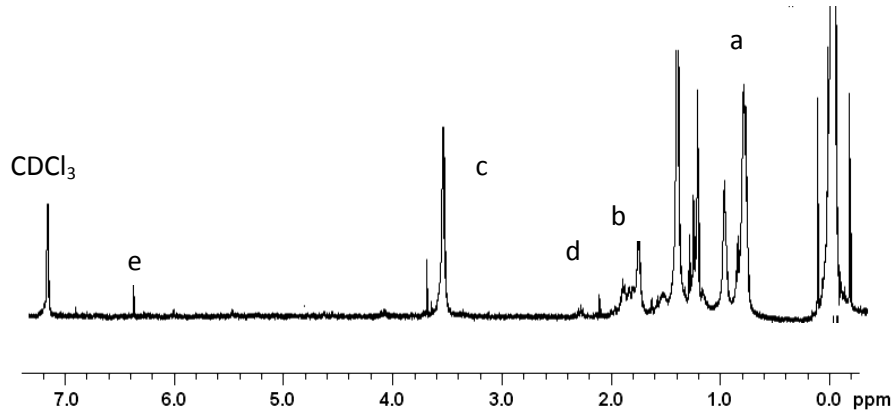
**Şekil 46.** QC-20 kontrol grubuna ait  $^1\text{H}$  NMR spektrum görüntüsünde metil metakrilat monomerindeki protonların ( $\text{H}^+$ ) kimyasal kayma değerleri (ppm)



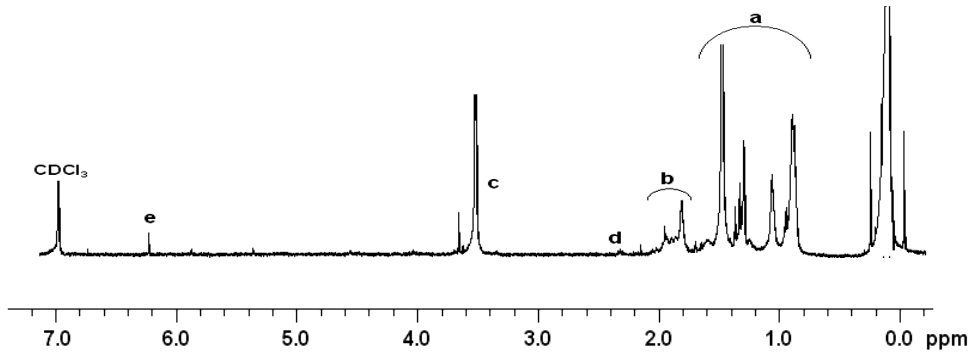
**Şekil 47.** QC (% 5) kopolimer grubunun  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda MMA ve AAm monomerlerinin kimyasal kayma değerleri (ppm)



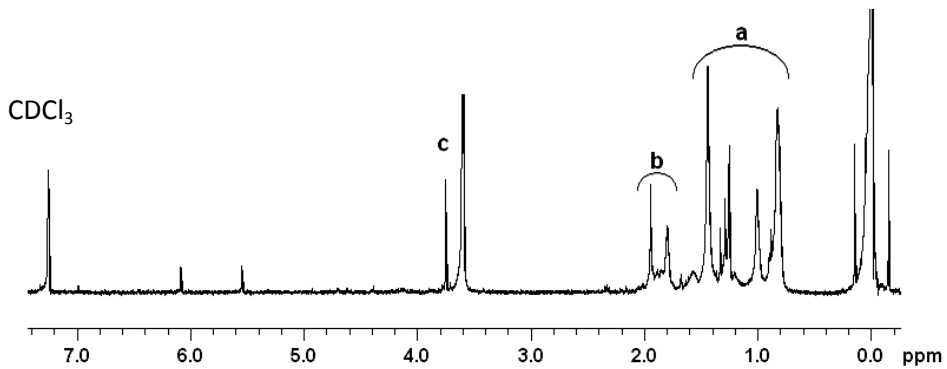
**Şekil 48.** QC (% 10) kopolimer grubunun  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda MMA ve AAm monomerlerinin kimyasal kayma değerleri (ppm)



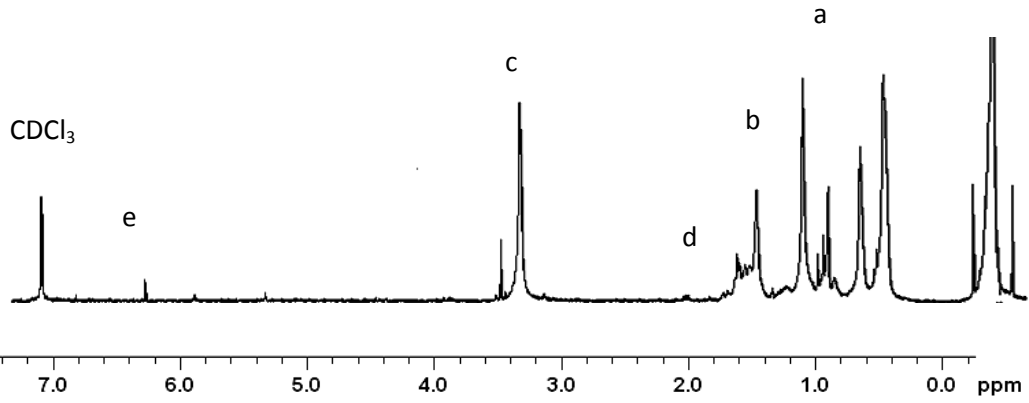
**Şekil 49.** QC (% 15) kopolimer grubunun  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda MMA ve AAm monomerlerinin kimyasal kayma değerleri (ppm)



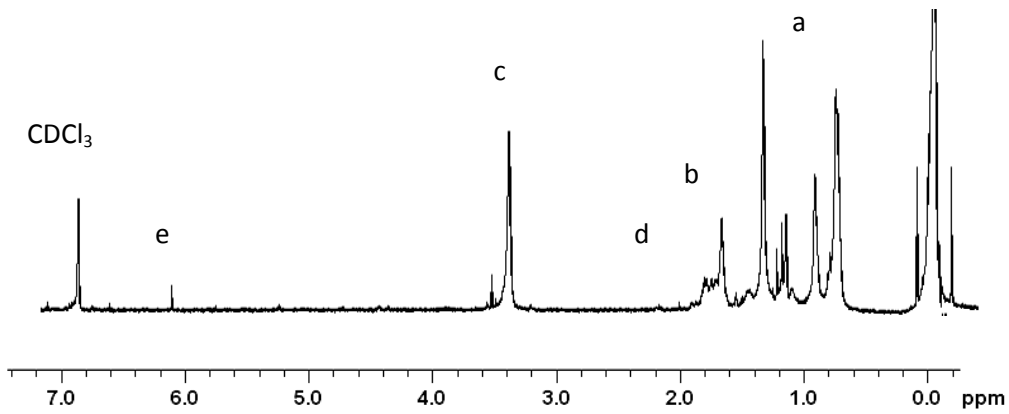
**Şekil 50.** QC (% 20) kopolimer grubunun  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda MMA ve AAm monomerlerinin kimyasal kayma değerleri (ppm)



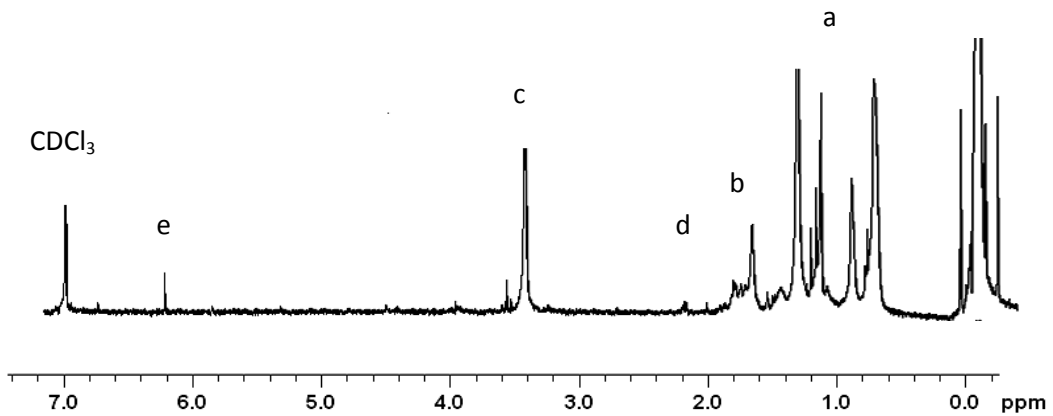
**Şekil 51.** Stellon kontrol grubunun  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda MMA monomerinin kimyasal kayma değerleri (ppm)



**Şekil 52.** *Stellon (% 5) kopolimer grubunun <sup>1</sup>H NMR spektrumunda MMA ve AAm monomerlerinin kimyasal kayma değerleri (ppm)*

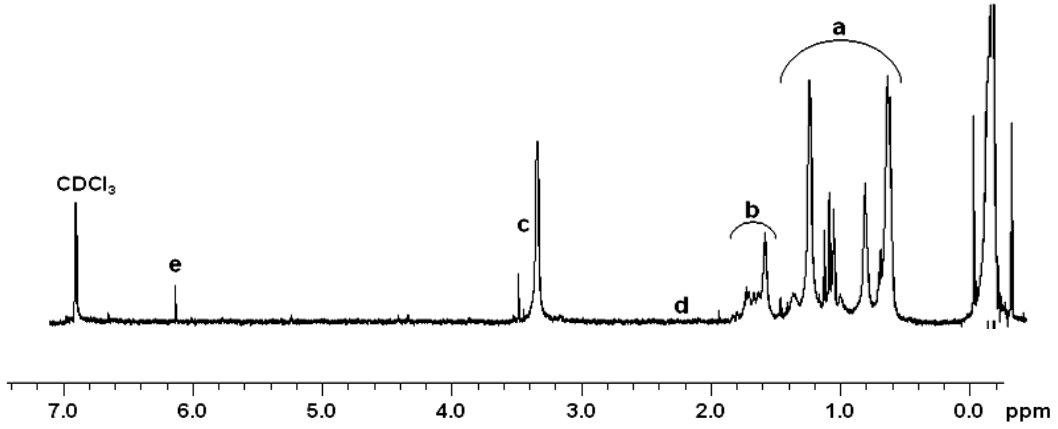


**Şekil 53.** *Stellon (% 10) kopolimer grubunun <sup>1</sup>H NMR spektrumunda MMA ve AAm monomerlerinin kimyasal kayma değerleri (ppm)*

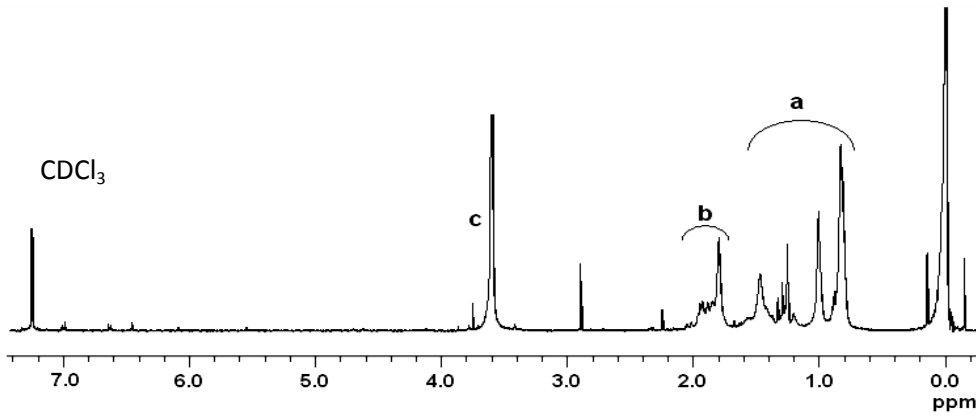


**Şekil 54.** *Stellon (% 15) kopolimer grubunun <sup>1</sup>H NMR spektrumunda MMA ve AAm monomerlerinin kimyasal kayma değerleri (ppm)*

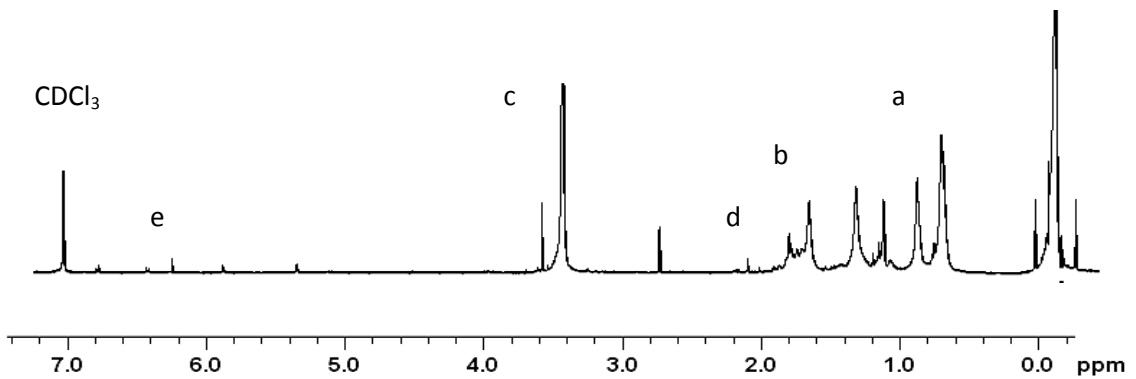




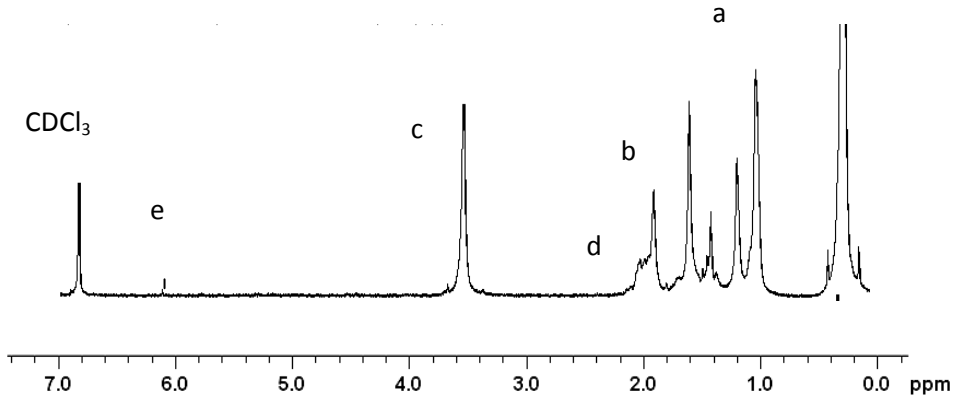
**Şekil 55.** *Stellon (% 20) kopolimer grubunun  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda MMA ve AAm monomerlerinin kimyasal kayma değerleri (ppm)*



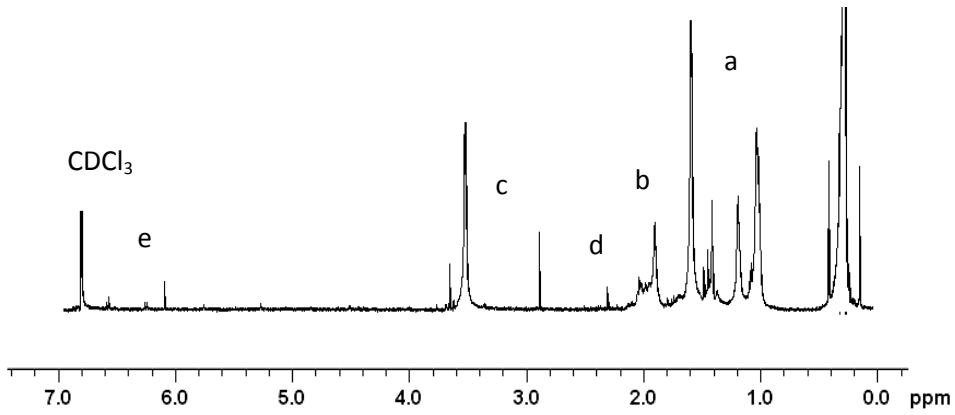
**Şekil 56.** *Acron MC kontrol grubunun  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda MMA monomerinin kimyasal kayma değerleri (ppm)*



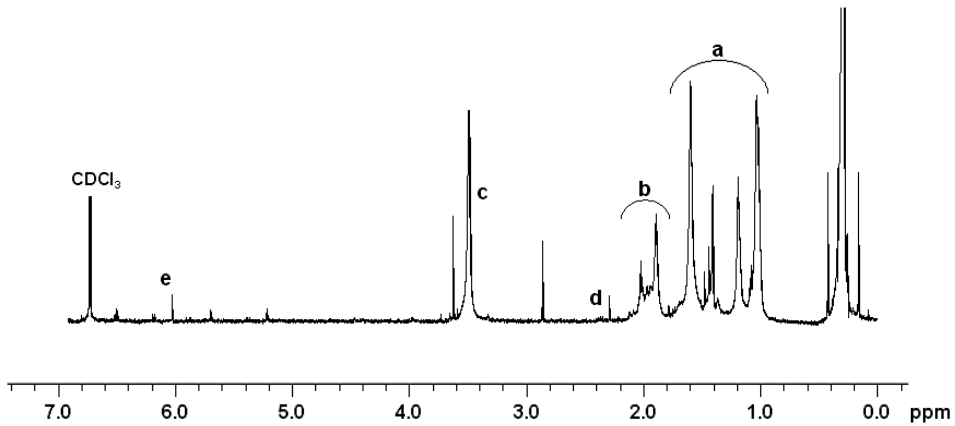
**Şekil 57.** *Acron MC (% 5) kopolimer grubunun  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda MMA ve AAm monomerlerinin kimyasal kayma değerleri (ppm)*



**Şekil 58.** Acron MC (% 10) kopolimer grubunun  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda MMA ve AAm monomerlerinin kimyasal kayma değerleri (ppm)



**Şekil 59.** Acron MC (% 15) kopolimer grubunun  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda MMA ve AAm monomerlerinin kimyasal kayma değerleri (ppm)



**Şekil 60.** Acron MC (% 20) kopolimer grubunun  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda MMA ve AAm monomerlerinin kimyasal kayma değerleri (ppm)

### 4.3. Termal Analiz Bulguları

#### 4.3.1. DSC Bulguları

Bütün akrilik rezinlere ait kontrol ve kopolimer gruplarının 25 - 250°C'lik sıcaklık aralığında izlenen DSC termogramları Şekil 61- 75'de görülmektedir.

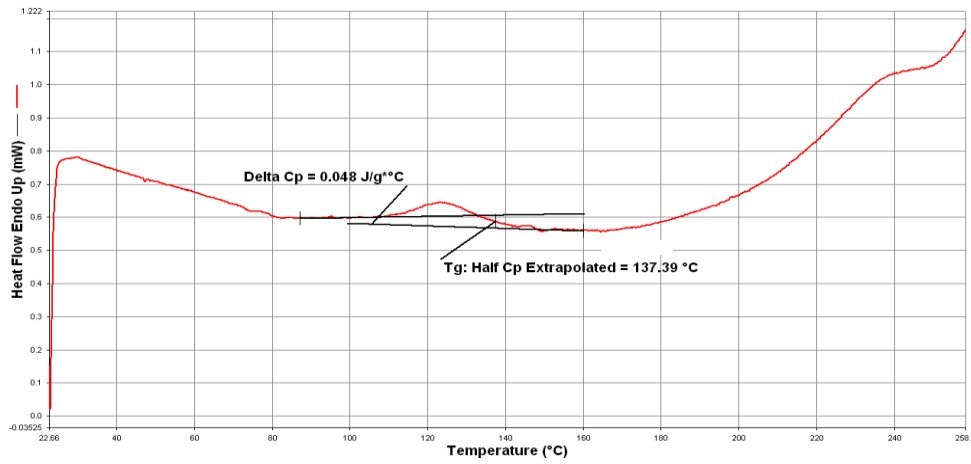
Termogramlar üzerinde camlaşmaya geçişin başlangıcı, sonlanması ve elde edilen bu değerlerin yapıdaki ısı akışına bağlı olarak camsı geçiş sıcaklığını ( $T_g$ ) ifade eden ortalama değerleri görülmektedir. Bu grafikler üzerinde izlenen  $T_g$  değerleri Tablo 26'da verilmiştir.

**Tablo 26.** DSC termogramlarında görülen  $T_g$  değerleri (°C)

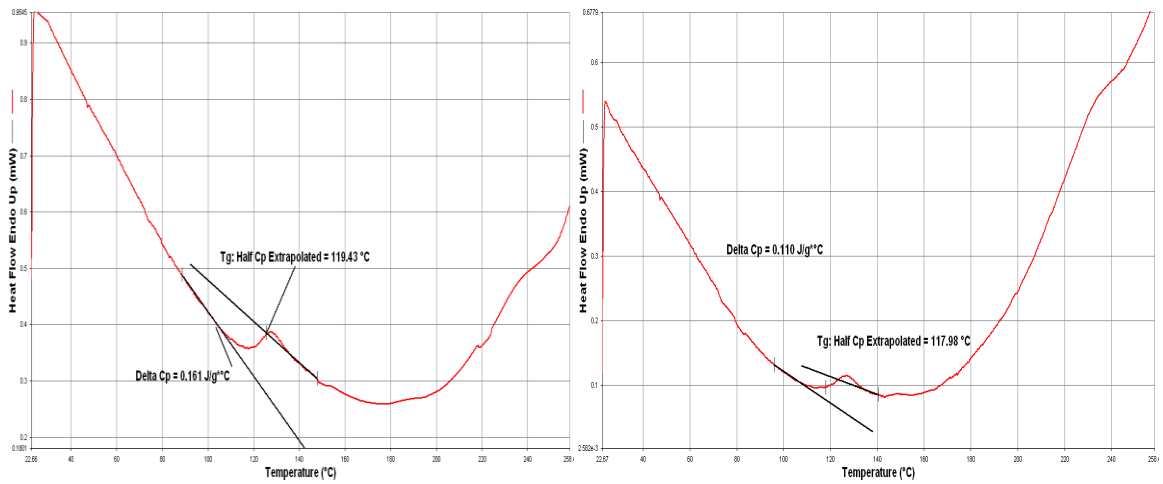
Materyal	Kontrol	%5 kopolimer	%10 kopolimer	%15 kopolimer	%20 kopolimer
QC-20	109	111	120	123	119
Stellon	118	117	123	126	121
Acron MC	111	111	117	113	114

Termogramlar üzerinde yapılan karşılaştırmalarda, kontrol ve kopolimer gruplarının ısı akışı benzer özellikler göstermektedir. Ayrıca camsı geçiş sıcaklık değerleri birbirlerine yakın olarak görülmektedir.

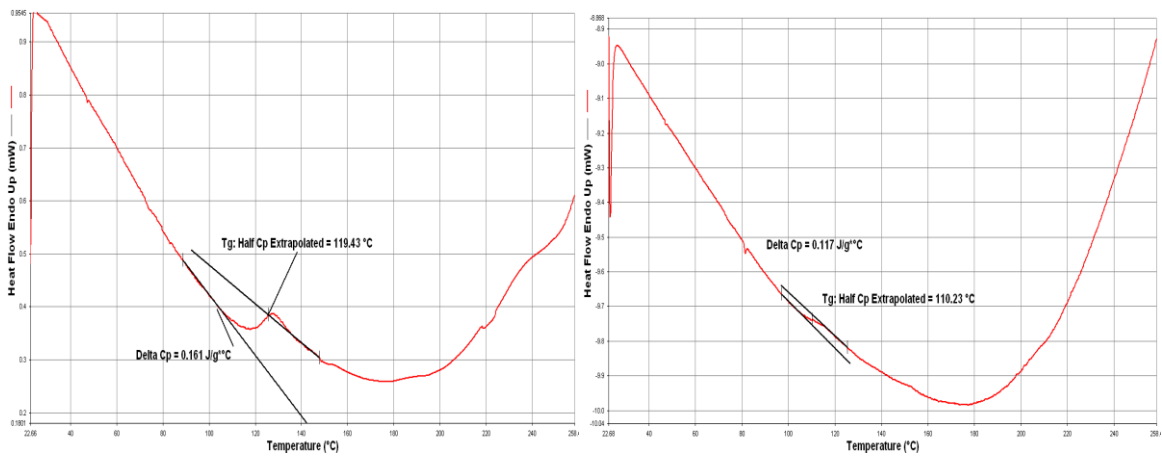
Kontrol gruplarının camsı geçiş sıcaklık değerlerinde, geniş bir aralıkta camlaşmaya geçiş görülmüştür. Kopolimer gruplarında ise tek bir  $T_g$  değeri ile daha keskin geçişler meydana gelmiştir. Burada camsı geçiş aralığının daralması, kopolimer yapının sentezlendiğini ve çapraz bağlanmaların oluştuğunu göstermektedir.



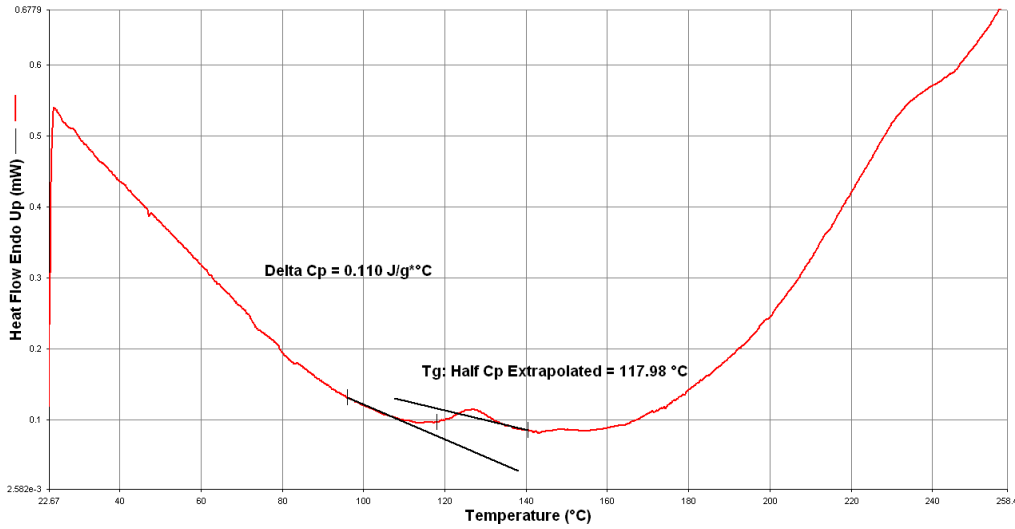
Şekil 61. QC-20 kontrol grubu DSC termogramı



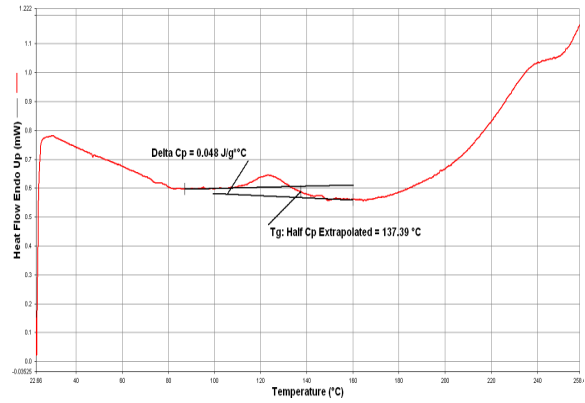
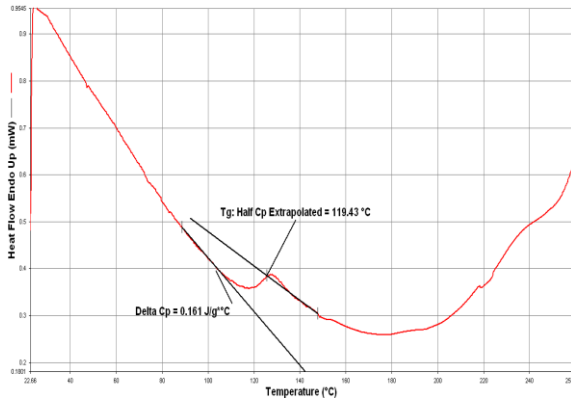
Şekil 62. QC-20 (%5) grubu DSC termogramı Şekil 63. QC-20 (%10) grubu DSC termogramı



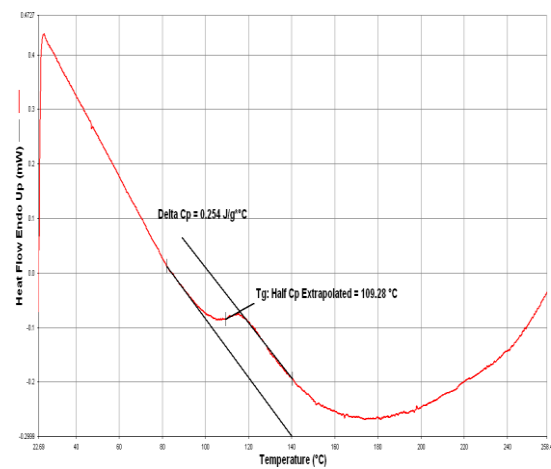
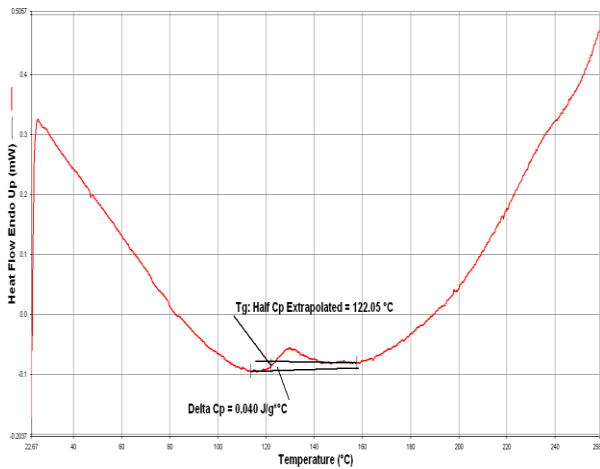
Şekil 64. QC-20 (%15) grubu DSC termogramı Şekil 65. QC-20 (%20) grubu DSC termogramı



Şekil 66. Stellon kontrol grubu DSC termogramı

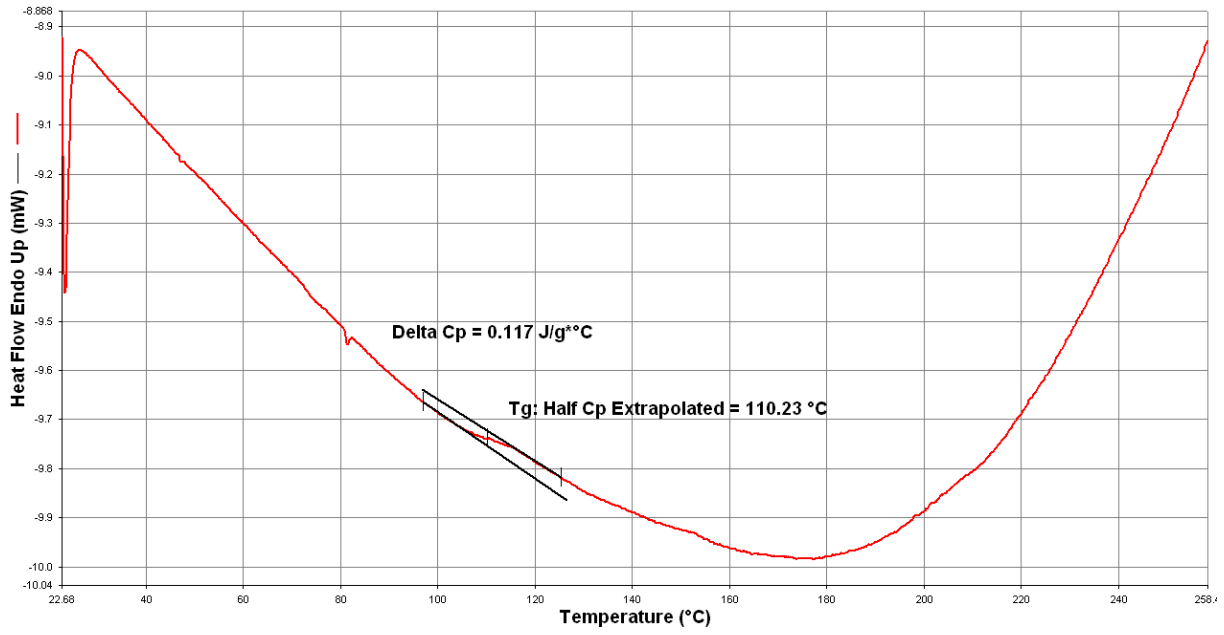


Şekil67. Stellon(%5) grubu DSC termogramı Şekil 68. Stellon (%10) grubu DSC termogramı

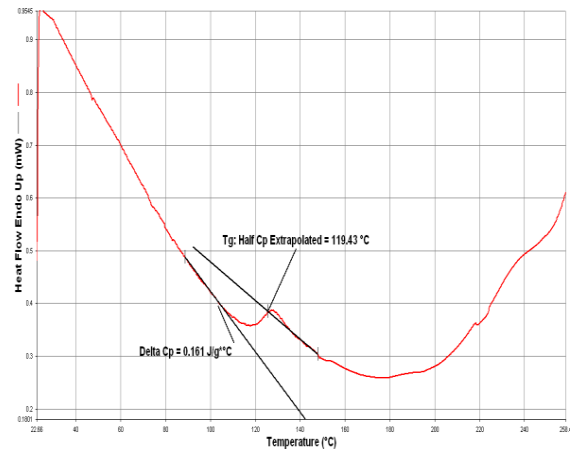
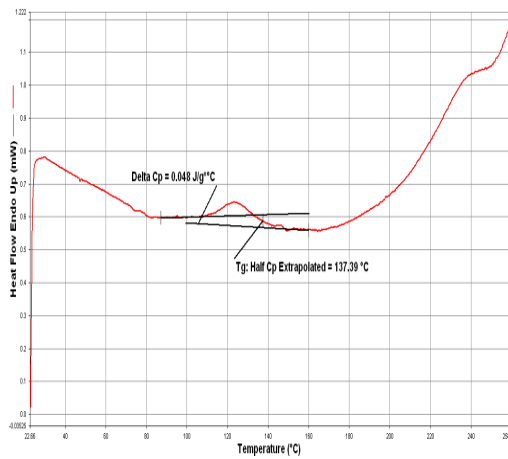


Şekil 69. Stellon (% 15) grubu DSC termogramı

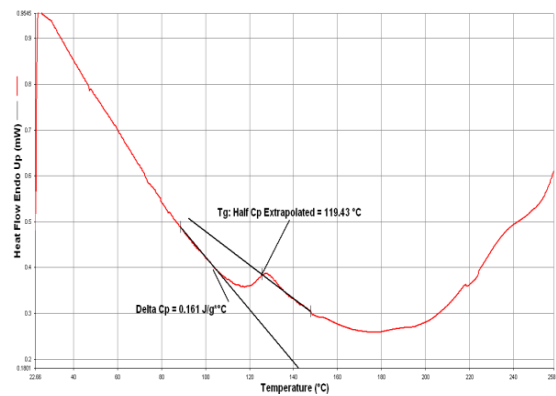
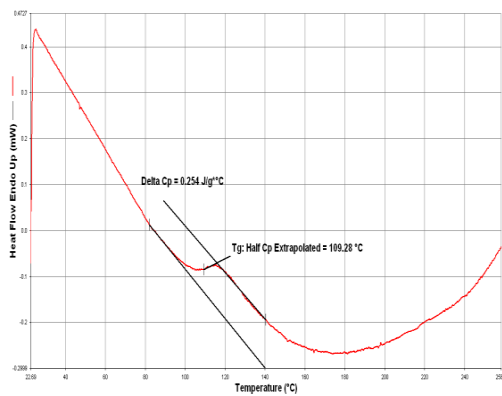
Şekil70. Stellon (% 20) grubu DSC termogramı



**Şekil71.** Acron MC kontrol grubu DSC termogramı



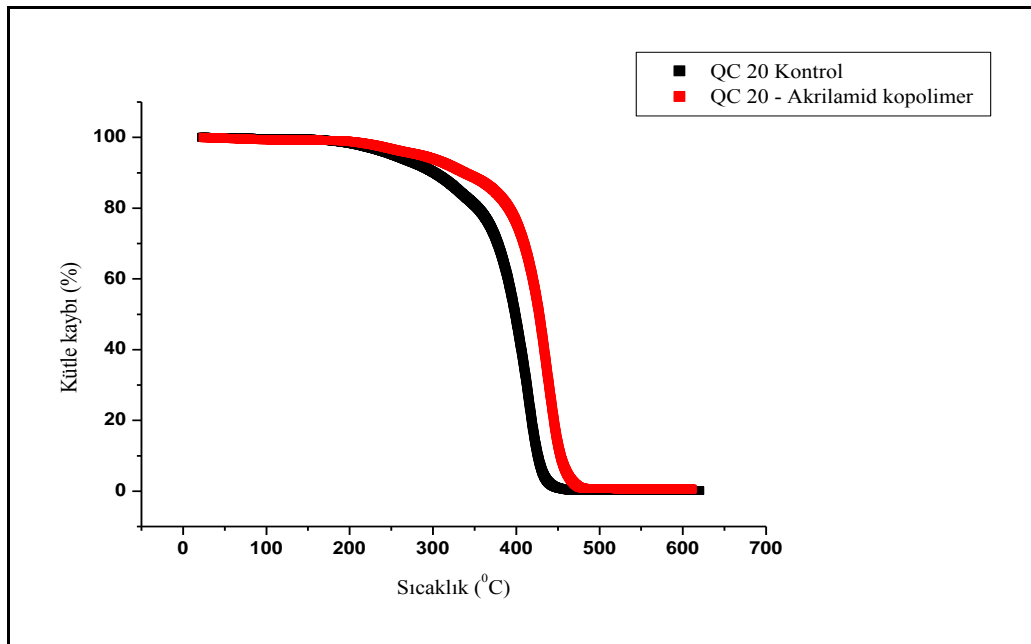
**Şekil72.** Acron MC (% 5) grubu DSC termogramı **Şekil73.** Acron MC (% 10) grubu DSC termogramı



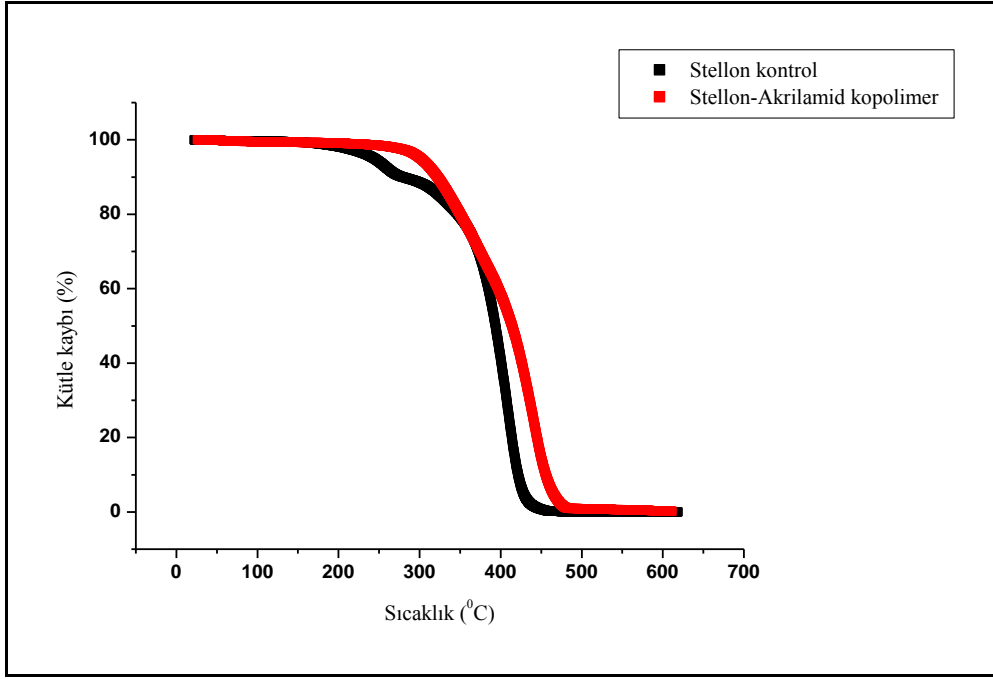
**Şekil74.** Acron MC (% 15) grubu DSC termogramı **Şekil75.** Acron MC (% 20) grubu DSC termogramı

### 4.3.2. TGA Bulguları

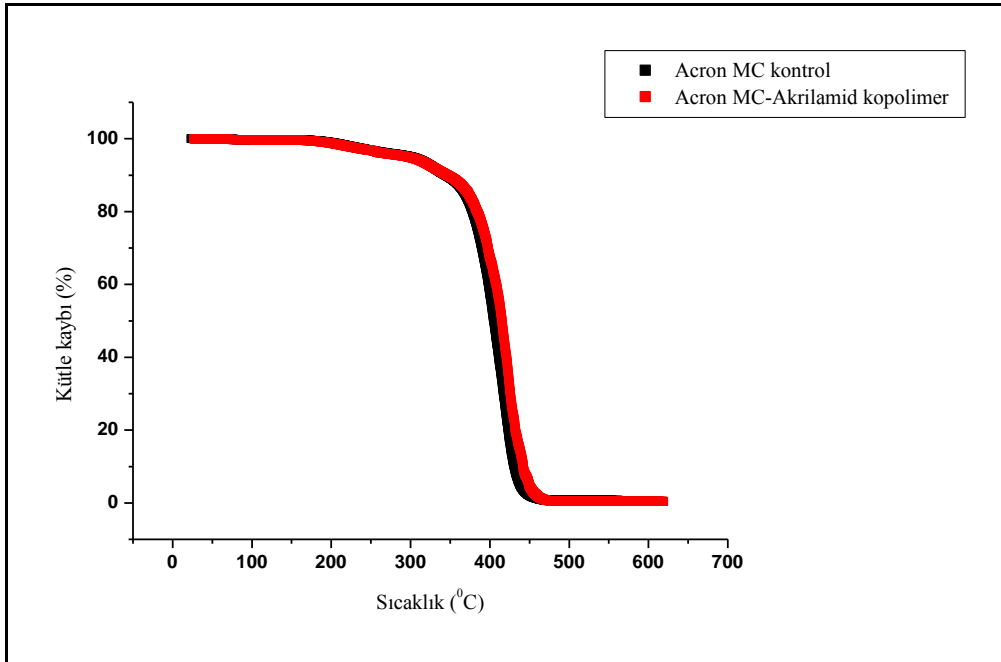
Kontrol ve kopolimer örnek gruplarının 25 - 250°C'lik sıcaklık aralığında gösterdiği sıcaklığa karşı kütle kaybı termogramları Şekil 76-78'de görülmektedir. Kütle kaybı %100 oranında gerçekleşip 0'a ulaştığı anda görülen sıcaklık degradasyon sıcaklığı olarak TGA termogramlarında görülmektedir. Her bir akrilik rezine kopolimer oluşturmak için ilave edilen %5, 10, 15 ve 20 oranlarının farklı olması oluşan kopolimer yapının termal karakterini değiştirmemiştir. Bu nedenle akrilik rezinlere ait kontrol grupları ile %15 kopolimer gruplarına ait termogramlar gösterilmektedir.



Şekil 76. QC-20 kontrol ve %15 kopolimer gruplarına ait TGA termogramı



Şekil 77. Stellon kontrol ve %15 kopolimer gruplarına ait TGA termogramı



Şekil 78. Acron MC kontrol ve %15 kopolimer gruplarına ait TGA termogramı



Kopolimer gruplarının tamamının, kontrol gruplarına göre daha yüksek sıcaklıklarda dekompoze oldukları görülmektedir. QC-20 rezininin kontrol grubunda degradasyon sıcaklıkları 418 °C iken, akrilamid monomerinin ilavesi ile oluşturulan kopolimer yapılarda bu sıcaklığın 437°C'ye kadar çıktığı görülmektedir. Benzer şekilde bu sıcaklık değerinin Stellon akrilik rezininde 411° C'den 442°C 'ye, Acron MC'de ise 418°C'den 422°C'ye çıktığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, akrilamid monomer ilavesinin, metil metakrilatın termal stabilitesini arttırdığını göstermektedir (Tablo 27).

**Tablo 27.** *Kontrol ve %15 kopolimer gruplarının degradasyon sıcaklık dereceleri*

<b>Degradasyon (Bozunma) Sıcaklık Dereceleri (°C)</b>		
<b>Materyal</b>	<b>Kontrol</b>	<b>Kopolimer</b>
QC-20	418	437
Stellon	411	442
Acron MC	418	422

## 5.TARTIŞMA

Tam protez kaide maddesi olarak sıklıkla kullanılan polimetilmetakrilat, mekanik özelliklerinin yetersiz olması sebebiyle birtakım başarısızlıklara neden olmaktadır. Özellikle transvers dayanıklılık, çarpma dayanıklılığı, sertlik ve yorulma direnci gibi özelliklerinin düşük olması nedeniyle protez kırıkları görülmektedir (4).

Protez kaide kırıkları, genel olarak bükülme yorgunluğu oluşturan kuvvetler ve çarpma kuvvetleri olarak iki değişik türdeki kuvvetlere bağlı olarak meydana gelirler (4, 6). Bükülme yorgunluğu, tek başına materyale zarar vermeyecek kadar küçük kuvvetlerin, kuvvet yoğunlaşmalarının olduğu bölgelerde zamanla küçük çatlaklar oluşturması şeklinde ifade edilmektedir. Bu kuvvetlerin devamlılığı sonucu, çatlaklar zaman içinde küçük yarıklara dönüşmekte ve yapıyı zayıflatmaktadır. Kırılma, yapının mekanik direncini aşacak bir yüklemeye devresine maruz kalması sonucu oluşmaktadır (102, 103). Çarpma kuvvetleri sebebiyle meydana gelen kırıklar ise çoğunlukla protezin ağız dışında iken düşürülmesine bağlı olarak görülmektedir (101).

Günümüzde akrilik rezin protezlerde kırık görülmesi, mekanik özelliklerin geliştirilmesi yönündeki çalışmaların yapılmasına sebep olmuştur. Bu doğrultuda bugüne kadar materyalin özelliklerinin artırılması için pek çok teknik ve yöntem denenmiştir. Söz konusu uygulamalar arasında; akrilik rezinlere metal çubuk, ağ veya plakaların katılması, etilen glikoldimetakrilat gibi bir çapraz bağlantı ajanı veya lastik ilave edilmesiyle kimyasal modifikasyonu ve çeşitli fiber sistemleri kullanılarak güçlendirilmesi yer almaktadır (104).

Kaidelerde oluşan çatlaklar, sadece materyalin özelliklerine bağlı olarak değil, kuvvet yoğunlaşmasına neden olan pek çok faktörün bir araya gelmesi ve etkileşimi sonucu oluşmaktadır. Geniş frenulum çentikleri, doku uyumu olmayan ya da uyumu bozulmuş protezler, yetersiz rölyef yapılması, uyumsuz okluzyon, tamir edilmiş veya kaide yenilemesi yapılmış protezler bu faktörlere örnek olarak gösterilebilir (39).

Akrilik rezinlerin güçlendirilmesi amacıyla, metakrilat monomerine çeşitli monomerler ilave edilerek kimyasal yapının modifikasyonu yoluyla kopolimer yapılar oluşturulmaktadır. Kopolimerizasyon mekanizması ile istenilen özelliklerdeki bir polimerik ürün hazırlanabilir. Bu nedenle kopolimerizasyon olayı teknolojik açıdan büyük önem taşımaktadır (23).

Puri ve arkadaşları, protez kaide maddesi olarak kullanılan akrilik rezinlerin yapısına, fosfat grubu moleküller ekleyerek rezinin kimyasal yapısını modifiye etmişlerdir. PMMA esaslı bir kaide rezini kullanılarak hazırlanan örnek gruplarına hacimce %10, %15 ve %20 oranlarında etilen glikol metakrilat fosfat (EGMP) monomeri eklemiş ve elde ettikleri kopolimer yapının mekanik özelliklerini Izod çarpma testi ve kırılma dayanıklılığı testi ile değerlendirmişlerdir. Elde edilen ortalama değerler incelendiğinde bu modifikasyonun rezinin mekanik özelliklerinde artma ya da azalmaya neden olmadığını bildirmişlerdir (105).

Rodford, polimetilmetakrilatın kopolimer oluşturarak güçlendirilmesi amacıyla düşük molekül ağırlığına sahip bütadienstiren monomerleri kullanmıştır. Elde edilen kopolimer yapılar, monomer ilavesi yapılmadan hazırlanan kontrol grupları ile karşılaştırıldıklarında darbe dayanımlarında artış görülmüştür. Bununla beraber monomer ilavesinin elastik modül değerlerinde azalmaya sebep olması gibi olumsuz etkileri de tespit edilmiştir (106).

Günümüze kadar akrilik kaide rezinlerinin kimyasal olarak güçlendirilmesi yolunda yapılan tüm çalışmalarda, rezinin oluşturduğu matriks yapı içinde doldurucu bir faz olarak yer alacak farklı bir faz kullanılmıştır (5, 107). Franklin ve arkadaşları, Trevalon kaide akriliğine yapıyı güçlendirmek amacıyla, hacimce %5, %10 ve %20 oranında cam partikülleri ilave ederek kırılma dayanıklılığını değerlendirmiştir. Test sonuçlarında cam partikül ilave ederek hazırladığı grupların kontrol gruplarına göre daha yüksek değerlere sahip olduğunu ifade etmiştir. Bunun yanında cam partikül ilave edilen rezinlerin granüler yapıda pörozite sergiledikleri de bildirilmiştir (108). Bu tez çalışmasında ise, polimetil metakrilatın oluşturduğu matriks yapısı kopolimerizasyon yoluyla değiştirilmiştir. Bu şekilde oluşan kopolimer yapılar, içeriğindeki monomerlerin özelliklerini de yansıtarak, homopolimerlerden farklı mekanik ve fiziksel davranışlar sergileyebilmektedir.

Konu ile ilgili literatürler incelendiğinde, diş hekimliğinde MMA ile kopolimer yapı oluşturmak için rijit rod monomerler, tetrametildisiloksan, etil-, bütül-, izobütül metakrilat ve flooroalkil metakrilat monomerleri kullanılmıştır. Kimya endüstrisinde ise, MMA ile

kopolimer yapılar oluşturmak için metakrilik asit, akrilamid, etil metakrilat, metil klorid, florin ve diamantil metakrilat monomerleri kullanılmıştır (76, 77, 105).

Yapılan bir çalışmada, N-metil akrilamid (NMA) ve partiküller arası çapraz bağlantı ajanı olarak görev yapan etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) monomerleri ile vinil monomerlerin kopolimerizasyonu yoluyla elde edilen polimerlerin gerilme, çarpma ve çekme kuvveti değerlerinde artış olduğu bildirilmiştir (109, 110).

Umamoto ve arkadaşları, polimetil metakrilat esaslı kaide maddeleri ile silikon esaslı yumuşak astar maddeleri arasında kimyasal bir bağlantı oluşturmak amacıyla, sıvı haldeki saf metil metakrilat monomerine, molekül ağırlıklarına göre %10, %30, %50 ve %70 oranlarında tetrametildisiloksan monomeri ilave etmişlerdir. Hazırladıkları kopolimer ve kontrol gruplarına uyguladıkları üç nokta eğme testi sonucunda transvers defleksiyon değerlerinde artış gözlerken, baskı ve eğilmeye karşı dayanıklılık ile eğilme modulus değerlerinde azalma görmüşlerdir (111).

Kopolimerizasyon işleminde, kopolimer yapıyı oluşturan monomerlerin çeşitleri ve miktarlarının değiştirilmesi ile daha geniş bir hareket serbestliği içinde farklı polimerler yapılabilmektedir (112). PMMA'nın su emilim miktarını azaltmak amacıyla yapılan bir çalışmada, MMA monomerine, hidrofobik fonksiyonel gruplara sahip olan narbonil ve fenil metakrilat monomerleri ilave edilerek kopolimer yapılar oluşturulmuştur. Sonuç olarak elde edilen kopolimerlerin su emilim değerlerinin, kontrol grubuna göre belirgin olarak azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca bu kopolimerlerin mekanik özelliklerinin de PMMA'ya göre farklılıklar gösterdiği bildirilmiştir (113).

Akrilamid monomer partikülleri, ısı ve pH değişimlerine karşı cevap olarak jel formasyonu gösterme eğilimindedir. Bu jel formasyonu, polimer zincirlerini güçlendirerek polimerin faz davranışını, dayanıklılığını ve çapraz bağlantı yapma kabiliyetini etkiler (114). Bu bakımdan araştırmamızda, akrilamid monomeri (AAm) ile metilmetakrilatın (MMA) kopolimerizasyonu oluşturulmuştur.

Bu çalışmada kullanılan akrilik rezinlerin monomeri olan metil metakrilat, oda sıcaklığında sıvı halde iken ilave edilecek akrilamid monomeri ise katı partikül formunda bulunmaktadır. Bu nedenle karışım miktarları belirlenirken hacimce bir oranlama yapmak mümkün değildir.

Bu durum göz önüne alınarak, monomerlerin molekül ağırlıklarına göre karıştırılacak miktarlar belirlenmiştir.

Cho ve arkadaşları, polimetilmetakrilatı güçlendirmek amacıyla oluşturdukları kopolimer yapıya, polibütül akrilat ve metil metakrilat fonksiyonel grubuna sahip polibütülmetil metakrilat katmışlardır. Kopolimerizasyonun, poli metilmetakrilattan oluşan matriks yapı ile lastik fazı olarak tanımladıkları polibütül metakrilat arasındaki arayüz bağlantısına etkisini incelemek amacıyla yaptıkları bu çalışmada, örneklere 5 mm/dakikalık transvers kuvvet uyguladıklarında iki grup arasında belirgin dayanıklılık farklılıkları gözlememiş fakat 100 mm/dakikalık transvers dayanıklılık testlerinde, fonksiyonel son gruplara sahip polibütül metakrilat grubunun daha dirençli olduğunu tespit etmişlerdir. Bunun açıklaması olarak ise, düşük gerilim oranlarında fazlar arasındaki van der Waals çekimlerinin etkili olacağını, yüksek gerilim oranlarında ise yüzeyler arası bağlantı sayesinde materyalin daha dirençli davranacağını belirtmişlerdir. Sonuç olarak, kopolimer yapı içinde bulunan iki polimer fazı arasında, test oranı ne olursa olsun iyi adezyon kuvvetleri bulunması gerekliliğini bildirmişlerdir (75).

Jagger ve arkadaşları tarafından yapılan araştırma ile elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, PMMA yapısına lastik fazın ilave edilmesi darbe dayanıklılığını olumlu olarak etkilerken, elastik modülüs değerlerini düşürdüğü bildirilmiştir. Bunun nedeni olarak ise lastik fazın elastik modül üzerinde zararlı etkileri olduğu ve bunun da kaide maddesinin sertliğini etkilediğini belirtmişlerdir (39).

Meng ve Latta, Lucitone 199 bütül lastiği ile güçlendirilmiş yüksek çarpma dayanıklılığına sahip ısı ile polimerize akrilik rezin ile, ısı ile polimerize üç farklı konvansiyonel akrilik rezine, Izod çarpma dayanıklılığı ve üç nokta eğme testleri uygulayarak mekanik özellikler yönünden karşılaştırmışlardır. Elde edilen ortalama değerler incelendiğinde, Lucitone 199 rezininin diğer konvansiyonel rezinlerden daha yüksek değerler (çarpma dayanıklılığı  $5.5 \pm 1.2$  N'm, transvers dayanıklılık  $99.5 \pm 4.5$  MPa) sergilediğini bildirmişlerdir (19).

Kaide rezinlerinin mekanik ve fiziksel özelliklerini geliştirmek amacıyla farklı polimerizasyon teknikleri geliştirilmiştir. PMMA'nın polimerizasyonu; ısı, ışık, kimyasal

maddeler ve mikrodalga enerjisi gibi etkenler ile sağlanmaktadır. Protetik tedavilerde kaide plağı olarak kullanılan akrilik rezinler, genellikle ısı ile polimerize edilirler.

Değişik sıcaklık ve sürelerde polimerizasyon yöntemleri geliştirilerek kaide rezinlerinin mekanik özelliklerinin karşılaştırıldığı çok sayıda çalışma mevcuttur (115, 116).

Doğan ve arkadaşları, farklı polimerizasyon sürelerinin, PMMA'nın artık monomer ve çekme dayanıklılığına etkisini araştırmıştır. QC-20 kaide rezini, polimerizasyonun sağlanması amacıyla konvansiyonel su banyosunda 30, 40 ve 50 dakika sürelerde kaynatılmıştır. Sonuç olarak polimerizasyon süresi arttıkça, artık monomerin azaldığını ve çekme dayanıklılığının arttığını bildirmişlerdir (117).

Polimerizasyon sıcaklığının, rezinin mekanik özellikleri üzerinde etkili olduğunu bildiren çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda, 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda polimerize edilen kaide rezinlerinde, 100 °C'nin altında polimerize edilen rezinlere göre daha olumlu sonuçlara ulaşıldığı rapor edilmiştir (118, 119).

Çalışmamızda ısı ile polimerizasyon işlemi, konvansiyonel su banyosu tekniğinden farklı olarak sabit bir sıcaklık ve basınç derecesine ayarlanabilen otoklavda gerçekleştirilmiştir. PMMA'nın çapraz bağlanması yaklaşık 110 - 140°C arasında gerçekleşmektedir. Bu bilginin ışığında, otoklava yerleştirdiğimiz muflaları, 60°C'de 30 dakika ısıtmanın ardından, sıcaklık 130°C'ye çıkartılıp 20 dakika bekletilerek polimerizasyon sağlanmıştır.

Durkan ve arkadaşları, QC-20 ve Paladent akrilik rezinlerini konvansiyonel su banyosunda ve otoklavda polimerize ederek transvers dayanıklılık özelliklerini incelemişlerdir. Otoklav polimerizasyonu, 60°C'de benzol peroksitin aktivasyonu sağlandıktan sonra 130°C'de 20 dakika ve 30 dakika olacak şekilde farklı sürelerde uygulanmıştır. En düşük transvers dayanıklılık değerleri, konvansiyonel su banyosunda kaynatılarak polimerize edilen rezin gruplarında görülmüştür. Otoklavda polimerizasyon süresinin uzatılması ile her iki rezinin de transvers dayanıklılık değerlerinde artış olduğu bildirilmiştir (43).

PMMA'nın yapısında bulunan ve polimerizasyon işlemi başlatıcı olarak rol oynayan benzol peroksitin aktivasyonu, sıcaklık etkisi ile gerçekleşmektedir. Polimerizasyon işleminin homojen olması için sıcaklığın sabit olması da çok önemlidir. Polimerleşme tamamlanmadan sıcaklığın ani artışı, monomeri buharlaştırır. Bu durum da rezinin içerisinde pörözite

görülmesine neden olur ve rezinin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkiler (115, 117). Polimerizasyonun otoklavda gerçekleştirilmesi, sıcaklığın sabit ve kontrollü olarak uygulanmasını sağlar.

Yapılan araştırma sonuçlarına göre; otoklavda polimerize edilen rezinlerin, konvansiyonel su banyosunda kaynatılarak polimerize edilen rezinlere göre daha yüksek transvers dayanıklılık değerlerine sahip olduğu bildirilmiştir. Bu yöntemin avantajları göz önüne alınarak, çalışmamızda ısı ile polimerizasyon tekniği olarak otoklav polimerizasyonu seçilmiştir (43).

Mikrodalga enerjisi de akrilik rezinlerin polimerizasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. Bu yöntemin avantajları arasında işlem süresinin kısalığı ve kolaylığı, minimal renk değişikliği, suni diş ve kaidelerde daha az kırık ve iyi bir protez adaptasyonunun olduğu araştırmacılar tarafından bildirilmektedir (21, 22, 23). Bizim çalışmamızda, ikinci polimerizasyon tekniği olarak mikrodalga enerjisi tercih edilmiştir.

Isı ve mikrodalga enerjisi ile polimerizasyon yöntemleri arasındaki fark monomer moleküllerinin, polimer moleküllerine doğru hareket etme şeklidir. Isı ile polimerizasyon yönteminde, monomer molekülleri, dışarıdaki ısıya bağımlı olarak diğer moleküllerden aldığı enerji ile pasif hareket eder ve polimerizasyon sonunda, serbest radikallerin ve polimerizasyon ısısının azalması ile polimerleşmemiş monomer miktarı artar. Mikrodalga ile polimerizasyon yönteminde ise mikrodalgaların oluşturduğu elektromanyetik alandan dolayı MMA moleküllerinin yüksek aktivitede dönme hareketi sonucu, rezinin içinde oluşan ısı ile monomer moleküllerinin aktivitesi artar ve kendi kendine ayarlanabilen polimerizasyon formu oluşur (48, 120).

Lai ve arkadaşları, PMMA esaslı bir kaide rezinini, ısı ve mikrodalga enerjisi ile polimerize ederek; sertlik, porözite ve transvers dayanıklılık özelliklerini karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. Çalışma kapsamında kullanılan Optilon-399 kaide rezinine mikrodalga enerjisi 80, 160, 240 ve 560 W güç sırayla 15, 10, 7 ve 2 dakika sürelerde uygulandıktan sonra 2 dakika 560 W güce tabii tutularak polimerizasyon tamamlanmıştır. Isı ile polimerizasyon ise 70°C'de 9 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Farklı yöntemlerle polimerize edilen rezinlerin sertlik ortalama değerleri birbirine yakın olarak görülürken, ısı ile polimerize olan rezinlerin porözite ve transvers dayanıklılık özellikleri bakımından daha olumlu sonuçlara sahip olduğu belirtilmiştir. Araştırmacılar, aynı kimyasal yapıdaki polimerlerin,

mekanik özelliklerde farklılıklar göstermelerinin sebebini, polimerizasyon yöntemi ve sıcaklığının farklı olması ile açıklamışlardır (118).

Retiz ve arkadaşları ile Shlosberg ve arkadaşları, ısı ve mikrodalga enerjisi ile polimerize olan akriliklerin pörozite, sertlik ve transvers dayanıklılık değerlerini karşılaştırmış ve bu iki yöntem arasında istatistik olarak önemli bir fark olmadığını belirtmişlerdir (121, 122).

Kaide materyalinin kompozisyonu ve polimerizasyon metodunun, materyalin mekanik özellikleri üzerinde etkisi olduğunu gösteren çalışmalar yapılmıştır (123). Machado ve arkadaşları, üç farklı içeriğe sahip kaide rezininin, transvers dayanıklılık özelliklerini karşılaştırmalı olarak değerlendirdikleri çalışmalarında, ısı ile polimerize olan Eclipse rezini, ışık ile polimerize olan Triad VLC rezini ve güçlendirilmiş kaide rezini olarak piyasaya sürülen Lucitone 199 akriliğini kullanmışlardır. Üç farklı kompozisyon ve polimerizasyon yöntemine sahip akrilik rezinlerin, transvers dayanıklılık değerleri arasında anlamlı fark olduğunu bildirmişlerdir. En yüksek transvers dayanıklılık değerini Eclipse rezini gösterirken (116,13 MPa), bunu sırayla Lucitone 199 (87,12 MPa) ve Triad VLC rezini (57,96 MPa) takip etmiştir (124).

Farklı yöntemlerle polimerizasyonları sağlanan PMMA kaide rezinlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelendiği bir başka çalışmada; ısı, mikrodalga enerjisi ve enjeksiyon kalıplama yöntemleri kullanılmıştır. Transvers dayanıklılık ve çarpma dayanıklılığı testi uygulanan gruplar arasında fark görülmüştür. Mikrodalga enerjisi ile polimerize olan kaide rezini en yüksek transvers dayanıklılık ( $97.55 \pm 9.71$  MPa) ve çarpma dayanıklılığı ( $0.27 \pm 0.004$ ) ortalama değerlerine sahip olduğu bildirilmiştir (44).

Usanmaz ve arkadaşları, QC-20 akrilik kaide rezinini, 65°C'de, benzol peroksitin aktivasyonu başlayacak şekilde ısıttıktan sonra, ısı ve mikrodalga enerjisi kullanarak, rezinlerin polimerizasyonunu sağlamışlardır. Bu iki yöntemin, mekanik özellikler üzerindeki etkisinin araştırıldığı çalışmada, kaide rezinlerine çekme ve transvers dayanıklılık testleri uygulanmıştır. Sonuç olarak, ısı ile polimerizasyon yöntemi ile elde edilen mekanik test değerlerinin, mikrodalga polimerizasyon yöntemi ile elde edilen ortalama değerlere göre daha başarılı olduğunu bildirmişlerdir (115).



Kaide rezinlerinin sertliği, protezin maruz kaldığı okluzal kuvvetler ile diğer mekanik etkilerin karşısında sergilediği dirençle ilişkili önemli bir fiziksel özelliktir. Bu nedenle protez kaide rezinlerinin sertliği, protezin ağız ortamındaki kullanım süresini etkilemektedir (3,4).

Polimerlerin sertlik özelliğinin belirlenmesi amacıyla uygulanan çok sayıda test yöntemi mevcuttur. Bu testler arasında kaide rezinlerinin sertliği için en yaygın olarak kullanılanlar Vickers ve Knoop sertlik testleridir (125). Bizim çalışmamızda kontrol ve kopolimer gruplarının sertliklerinin değerlendirilmesi amacıyla Vickers sertlik testi uygulanmıştır.

Farina ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada; konvansiyonel ısı, mikrodalga enerjisi ve otopolimerizasyon yöntemleri ile polimerize edilen farklı akrilik rezinlerin sertlik özellikleri, Vickers sertlik testi ile değerlendirilmiştir. En düşük sertlik değerini otopolimerizan rezinler gösterirken, ısı ve mikrodalga akrilikleri arasında fark görülmemiştir. Çalışmada kullanılan QC-20 akrilik rezininin Vickers sertlik değerı 15,91 olarak belirtilmiştir. Bu değer, bizim çalışmamızda elde ettiğimiz, QC-20 akrilik rezini kontrol grubu sertlik değerı (15,48) ile de benzerlik göstermektedir (74).

Bizim çalışmamızda, kontrol gruplarına ait sertlik değerleri karşılaştırıldığında ısı ve mikrodalga enerjisi ile polimerize edilen akrilik rezinler arasında fark görülmemiştir. Isı ile polimerize edilen QC-20 ve Stellon kaide akriliklerinin sertlik ortalama değerleri karşılaştırıldığında istatistik olarak anlamlı farklılık bulunmuştur. Aynı yöntemle polimerize edilen bu iki akrilik arasında görülen fark, içerdikleri çapraz bağlantı ajanı, plastizer ve başlatıcı gibi ilave maddelerin miktarlarının farklı olmasından kaynaklandığı düşünölmektedir.

Blagolevic ve Murphy, Acron MC, Biocryl NR ve Croform akrilik rezinlerini ısı ve mikrodalga enerjisi ile polimerize ederek bu iki yöntemi, sertlik, darbe dayanımı ve artık monomer testlerini kullanarak karşılaştırmalı olarak değerlendirmişlerdir. Akrilik rezinlerin ısı ile polimerize edileceği test gruplarında örnekler, konvansiyonel su banyosunda 14 saat 70°C'de bekletilmiş ardından 3 saat süreyle kaynatılmıştır. Mikrodalga ile polimerizasyonunu ise, 600 W güce ayarlanmış mikrodalga fırınında 3 dakikada gerçekleştirmişlerdir. Acron MC ve Croform rezinlerinin en düşük sertlik değerleri mikrodalga enerjisi ile polimerize edildikleri gruplarda göröldüğünü bildirilmişlerdir (126).

Çalışmamızda farklı yöntemlerle polimerize edilen akrilik rezinlerin kontrol grupları sertlik özelliği bakımından karşılaştırıldığında, gruplar arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. En düşük sertlik ortalama değeri ısı ile polimerize olan Stellon kaide rezini (14,01) grubunda görülmüştür. Bu değeri 14,73 ile Acron MC ve 15,48 ile QC-20 grupları izlemiştir.

Yapılan bir çalışmada, PMMA kaide rezinine rijit yapıda polifenilen bazlı doldurucular %10, %20 ve %30 oranlarında eklenerek bazı mekanik özellikler incelenmiştir. Kontrol ve güçlendirilmiş rezin gruplarının sertlik özelliği Vickers sertlik testi ile değerlendirilmiştir. Elde edilen değerler incelendiğinde güçlendirmenin sertlik değerlerini arttırdığı bildirilmiştir. Palapress kaide akriliğinin kullanıldığı çalışmada kontrol grubunun Vickers sertlik değeri 22.0 iken, %10 doldurucu içeren grupta 23.0, % 20 doldurucu içeren grupta 28.0, %30 doldurucu içeren grupta ise 26.0 olarak belirtilmiştir. Aynı grupların transvers dayanıklılık özellikleri incelendiğinde ise güçlendirme yapılan gruplarda, kontrol grubuna göre ortalama değerlerde azalma görülmüştür. Bu başarısızlığın nedeni, rijit yapıdaki doldurucu ile polimetilmetakrilat polimer yapı arasında IPN (kenetlenmiş moleküler şebeke) matriks formasyonunun oluşmaması ile açıklanmaktadır (21).

Günümüze kadar yapılan çalışmalarda, bizim çalışmamıza benzer olarak kopolimer yapıda hazırlanmış PMMA'nın sertlik özelliğini inceleyen çalışma olmadığından dolayı elde ettiğimiz kopolimer grupların sertlik değerlerini tartışma olanağı bulamamaktayız.

Çalışmamızda metil metakrilat monomerine, akrilamid monomerini % 5, % 10, % 15 ve % 20 oranlarında ilave ederek hazırladığımız kopolimer gruplardan elde ettiğimiz Vickers sertlik testi sonuçlarını şöyle özetleyebiliriz: QC-20 akrilik rezinine ait kontrol grubu sertlik değeri 15,48 iken, yapıya artan oranlarda akrilamid ilave edilmesiyle beraber sertlik değerleri sırasıyla % 5 kopolimer grubunda 15,59, % 10 kopolimer grubunda 15,72, % 15 kopolimer grubunda 16,23 ve % 20 kopolimer grubunda 16,22 şeklinde artış göstermiştir. Ancak akrilamid ilavesinin artışına paralel olarak görülen sertlik ortalama değerlerindeki artış istatistik olarak anlamlı değildir. Stellon ve Acron MC akriliklerine ait kontrol ve kopolimer gruplarının sertlik ortalama değerleri de QC-20 rezinine benzer şekilde artış göstermiştir.

Stellon akriliğine ait kopolimer gruplarda en yüksek değerler %15 ve %20 (16,43 ve 16,46) akrilamid içeren gruplarda görülmüştür. Acron MC akriliğinde en yüksek sertlik değeri ise %15 kopolimer grubuna (16,71) aittir. Tüm akrilik rezinlere ait kopolimer grupları incelendiğinde, % 15 ve % 20 oranında akrilamid ilavesi ile kopolimerizasyonun, akrilik rezinlerin sertlik özelliklerini olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir.

Kopolimer yapı oluşturulurken, ilave edilen akrilamid oranının % 15'ten %20'ye çıkarmak sertlik değerini arttırmamış, hatta bazı gruplarda azalmaya neden olmuştur. Buna rağmen %20 kopolimer gruplarının tamamı kontrol gruplarına göre yüksek sertlik değerleri göstermişlerdir. Bu nedenle metil metakrilatın akrilamid ile kopolimerizasyonunun, rezinin sertlik değerini arttırdığı belirlenmiştir.

Polimerlerin transvers dayanıklılık özelliği, çekme ve basma kuvvetlerinin kombinasyonu olarak değerlendirilmektedir. Bu nedenle klinik ortamda, protez kaide rezinlerinin maruz kaldığı çiğneme kuvvetlerini en iyi şekilde karakterize eden test yöntemi olarak kabul edilmektedir. Akrilik rezinlerin mekanik özelliklerinin değerlendirilmesinde transvers dayanıklılığın yanında önemli olan bir diğer özellik de elastik modülüs değeridir (91). Bu nedenle üç nokta eğme testi akrilik kaide rezinlerinin transvers dayanıklılık özelliklerinin tespit edilmesi için çok sayıda çalışmada kullanılmıştır (127, 128, 129).

Transvers dayanıklılık özelliğinin tespiti için uygulanan üç nokta eğme testinde yaygın olarak kullanımı kabul edilen universal test cihazıdır (39). Konu ile ilgili yapılmış olan diğer çalışmalarla daha doğru bir karşılaştırma yapmak için, biz de çalışmamızda uyguladığımız üç nokta eğme testini bu cihazda ve standartlara uygun olacak şekilde gerçekleştirdik.

Çalışmamızda, transvers dayanıklılık ve elastik modülüs testleri uygulanacak akrilik rezin örnekler 64 x 10 x 3.3 mm boyutlarında hazırlanmış ve testten önce 48 saat 37°C'de distile su içerisinde bekletilmiştir. Kaide rezinlerinin transvers dayanıklılık özelliğinin araştırıldığı birçok çalışmada benzer şekilde ISO 1567 nolu kaide rezinleri transvers dayanıklılık testi için örnek standartlarına göre hazırlandığı ve bekletildiği görülmüştür (124, 128, 130).

Elhadıry ve arkadaşları, protez kaide rezinlerini farklı yöntemlerle tamir ederek oluşturdukları grupların mekanik özelliklerini incelemek amacıyla üç nokta eğme testini kullanmışlardır.

Çalışmanın kontrol grubunda kullandıkları Meliodent akriliğinin transvers dayanıklılık değerini, 81,69 MPa olarak bildirmişlerdir (130).

Çalışmada oluşturulan her kontrol ve kopolimer grubu için elde edilen ortalama transvers dayanıklılık değeri, örnek boyutları ve destekler arası mesafe  $TD = 3F1 / 2bh^2$  formülündeki yerlerine yerleştirilerek kırılma anındaki maksimum kuvvet değerleri bulunmuştur. Tüm gruplara ait transvers dayanıklılık testi bulguları, ISO 1567 nolu standartta belirtilen minimum ortalama değer olan 55 N'un üzerinde olduğu gözlenmiştir.

Bu in vitro çalışmada oluşturulan her kontrol ve kopolimer grubu için elde edilen ortalama transvers dayanıklılık değerleri, ISO 1567 nolu standartta belirtilen minimum ortalama değer olan 55 N'un üzerinde olduğu gözlenmiştir.

Isı ve mikrodalga enerjisi ile polimerize edilen akrilik rezinlerin transvers dayanıklılıklarını karşılaştıran birçok çalışma vardır. Kantar, Paladent 20 (ısıyla polimerize akrilik rezin) ve Acron MC (mikrodalga enerjisi ile polimerize akrilik rezin) kullandığı çalışmasında, kontrol grubu Acron MC örneklerin transvers dayanıklılık değerini ortalama 104 MPa, Paladent 20 örneklerin transvers dayanıklılığını ise 77 MPa olarak saptamıştır (131).

Levent, kaide rezinlerinin mekanik özelliklerini incelediği çalışmasının transves dayanıklılık testi sonucunda, Acron MC kontrol grubu ortalama değerini 100 MPa, Paladent 20'nin ortalama değerini ise 78 MPa olarak bildirmiştir (132).

Bizim çalışmamızda elde ettiğimiz transvers dayanıklılık değerleri, ısı ile polimerize olan akrilik rezinler (QC-20 ve Stellon) kontrol grubu için, sırasıyla 106,05 MPa ve 99,73 MPa; mikrodalga ile polimerize edilen akrilik rezinlerin (Acron MC) kontrol grubu için ise 98,07 MPa olup, bulgularımız ısı ile polimerize olan rezinlerin transvers dayanıklılığının, mikrodalga enerjisi ile polimerize olan rezine kıyasla daha yüksek değerlerde olduğunu göstermektedir. Bu sonuç yukarıdaki çalışmaların bulgularına göre farklılık göstermektedir. Bu farklılığın sebebi ise ısı ile polimerize olan rezinlerin otoklavda polimerize edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Otoklavda polimerizasyon sırasında konvansiyonel su banyosuna göre daha yüksek sıcaklık değerlerine ulaşılarak, daha fazla sayıda molekülün aktivasyonu sağlanmaktadır. Böylece hem yapıdaki çapraz bağlanmaların artmasına bağlı olarak, hem de yapı içerisinde reaksiyona girmemiş halde bulunan artık monomer miktarının azaldığı varsayılarak rezinin transvers dayanıklılık değerleri artmış olabilir.

Durkan ve arkadaşlarının, konvansiyonel su banyosu ve farklı bir polimerizasyon yöntemi olarak otoklav polimerizasyonunu kullandıkları çalışmalarında, QC-20 ve Paladent kaide rezinlerine transvers dayanıklılık testi uygulanmıştır. Konvansiyonel su banyosunda polimerize edilen grupların transvers dayanıklılık değerleri QC-20 72.4 ve Paladent 81.24 MPa iken, otoklavda polimerize edilen gruplarda ise QC-20 91.26 ve Paladent 92.12 MPa olarak bildirilmiştir (43).

Archadian ve arkadaşları, transvers dayanıklılık testi uyguladıkları akrilik rezinlerin kontrol grupları arasında Acron MC'nin 105 MPa ile en yüksek ortalama değere sahip olduklarını belirtmişlerdir. Bu çalışmadan elde edilen değerler, bizim çalışmamızda kullandığımız Acron MC'ye ait ortalama transvers dayanıklılık değerlerini destekleyecek şekilde benzerlik göstermektedir (133).

Çalışmamızda hazırladığımız kopolimer yapıdaki akrilik rezinlerin transvers dayanıklılıklarını incelediğimizde en yüksek değerleri %15 kopolimer gruplarının verdiğini (QC-20 114,56 MPa, Stellon 110,31 MPa, Acron MC 111,76 MPa) görmekteyiz. Yaptığımız varyans analizi sonucunda her üç akrilik rezinin kontrol ve % 15 kopolimer grupları transvers dayanıklılık bulguları arasındaki farkın istatistik olarak anlamlı olduğu bulunmuştur. Çalışma kapsamında yaptığımız sertlik testinin de benzer sonuçlar vermesi, metilmetakrilatın %15 akrilamid ile kopolimerizasyonun mekanik özellikler üzerindeki olumlu etkisini destekler niteliktedir.

QC-20 rezini ile hazırlanan kopolimerler için elde edilen transvers dayanıklılık değerleri %5, 10, 15 ve 20 gruplarında sırasıyla 109,42 - 108,95 - 114,56 - 106,91 MPa; Stellon rezini kopolimerlerinde 100,79 - 100,99 - 110,31 - 103,79 MPa ve Acron MC rezini için 99,11 - 106,61 - 111,76 - 100,42 MPa olarak bulunmuştur.

Çalışmamızda tüm rezinlere ait kopolimer gruplarında akrilamid ilave oranının %15'ten %20'ye çıkarılması ile, transvers dayanıklılık değerlerinin azalması dikkat çekicidir. Bu

azalma % 20 oranında akrilamid miktarının, kopolimerdeki matriks yapının doygunluğu açısından fazla olduğunun bir göstergesi olabilir.

Materyallerin esnekliğinin belirtilmesi için kullanılan elastik modül değeri, gerilimin gerinime oranıdır. Bu değer aynı zamanda materyalin deformasyona karşı gösterdiği direnci de ifade etmektedir (27).

Elastik modülüs özelliğinin değerlendirilmesi için yapılan testler sırasında hazırlanan örneklerin uzunluk-kalınlık oranlarının ve uygulanan kuvvet miktarının elde edilen sonuçlar üzerinde etkili olduğu bildirilerek, test örneğinin kalınlığı ile elastik modülüs değerlerinin ters orantılı olduğu belirtilmiştir (134). Bu nedenle çalışma kapsamında hazırlanan kontrol ve kopolimer grubu örneklerde boyutsal olarak standardizasyonu sağlamak amacıyla ISO 1567 nolu standart esas alınmıştır.

Çalışma kapsamında kullandığımız QC-20 rezini ile hazırlanan kontrol ve kopolimerler için elde edilen elastik modülüs değerleri sırasıyla 2,07-2,37-2,99-3,59-3,30 GPa; Stellon rezini gruplarında 2,02-2,55-3,02-3,27-3,43 GPa ve Acron MC rezini için 2,07-2,40-2,91-3,55-2,86 GPa olarak izlenmiştir.

Yunus ve arkadaşları, elastik poliamid (nylon) kaide polimerleri ve rijit yapıdaki PMMA esaslı kaide rezinlerinin elastik modüllerini değerlendirdikleri çalışmalarında, en düşük elastik modül değerlerini, nylon polimeri ile elde ettiklerini belirtmişlerdir. Araştırmacılar, çiğneme kuvvetlerinin yoğun olduğu ve yüksek dirençli protezlerin yapımının gerekli olduğu vakalarda rijit yapı kaide rezinleri kullanılırken, elastik yapıdaki poliamid polimerlerinin belli bir dereceye kadar andırkatlı vakalarda blokaj yapılmadan bu bölgelerden tutuculuk için faydalanmak amacıyla kullanılmasını tavsiye etmişlerdir (135).

Bir başka çalışmada, ısı ile polimerize olan kaide akriliğine %10 ve %20 oranlarında floralkil metakrilat monomeri ilave edilerek hazırlanan kopolimer gruplarda, aynı rezinin kontrol grubuna göre daha düşük transvers dayanıklılık ve elastik modülüs değerleri gözlemlenmiştir. Bunun nedeni olarak da fluoalkil metakrilat homopolimerinin esas olarak zayıf bir madde olması şeklinde gösterilmiştir (76).

Günümüze kadar dental kaide rezini olarak kullanılan metilmetakrilat ve akrilamid monomeri ile hazırlanan kopolimerlerin transvers dayanıklılık özelliklerinin değerlendirildiği bir

çalışmaya rastlanmadığından, kopolimer gruplarından elde ettiğimiz bulguları tartışma imkanı bulamamaktayız.

Çalışmamızda elde ettiğimiz tüm mekanik test bulgularını bir arada incelediğimizde, tüm testler için hazırlanan kopolimer grupların ortalama değerlerinin, kontrol gruplarından daha yüksek olduğu görülmektedir.

Polimerlerin kimyasal yapı analizlerinde yaygın olarak spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) ve nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR) ile oldukça sağlıklı ve hassas veriler elde edilmektedir.

Polimerik maddelerin infrared spektroskopisi ile incelenmesi sırasında çok yoğun absorpsiyon bölgelerinin oluşması bazı sorunlara neden olmaktadır. Bu nedenle analizi yapılacak örneklerin hazırlanması çok önemli bir işlemdir. Örnek hazırlamada uygulanan en yaygın yöntemler; sıkıştırma ile kalıplama, infrared bölgede şiddetli absorpsiyon yapmayan bir çözücüde çözme, kesme veya öğütme ile ince bir film hazırlama ve çok ince öğütülmüş örneği KBr ile karıştırarak bir disk hazırlamadır (23). Çalışmamızda kontrol ve kopolimer grupların infrared analizi için kesme veya öğütme yöntemi kullanılarak madde toz/talaş haline getirilmiştir. Böylece çok ince polimer örnekler hazırlanarak daha hassas sonuçların alınması hedeflenmiştir.

Günümüzde, infrared cihazlarının çoğu bilgisayar destekli sistemler haline gelmiştir. Bu sistemler sayesinde, üzerinde çalışılan maddenin spektrumu bilgisayarın hafızasına kaydedilir. Bu spektrum daha önce bilinen saf maddelerden alınan ve bilgisayarın manyetik diskinde depolanan referans spektrumlarla karşılaştırılır. Karşılaştırma sonucu ortaya çıkan en muhtemel spektrum ise ekrana kaydedilir. Çalışmamızda oluşturulan kontrol ve kopolimer grupların infrared spektroskopik analizleri, bilgisayar destekli fourier dönüşümlü infrared cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

Umamoto ve Kurata, PMMA'nın bazı özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla, norbonil ve fenil metakrilat monomerlerini, %10, %20, %30 ve %40 oranlarında ilave edilerek metilmetakrilatın kopolimerizasyonunu denemişlerdir. Oluşturulan kontrol ve kopolimer gruplarının kimyasal yapıları FTIR ve NMR analizleri birlikte uygulanarak incelenmiştir.

PMMA'a ait kontrol gruplarının FTIR ve NMR spektrumları, çalışmamızda elde edilen kontrol grubu spektrumları ile benzer görüntü vermektedir (113).

Çalışmamızda, kopolimer gruplarından elde edilen FTIR spektrumları kontrol grupları ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Kontrol ve kopolimer gruplarının tamamının spektrumlarında, temel akrilik monomeri olan metil metakrilat monomerine ait C=O, C-O ve C-H kimyasal bağlarının dalga sayıları birbirlerine yakın ve beklenen değer aralıklarında gözlemlenmiştir. Akrilamid monomeri ilave edilerek hazırlanan kopolimer gruplarda ise, kontrol grubu spektrumlarından farklı olarak, akrilamid monomerinin yapısında bulunan N-H kimyasal bağına ait moleküler titreşimler izlenmiştir. Bu titreşimlere bağlı oluşan piklerin kontrol grubu spektrumlarında olmayıp sadece kopolimer gruplara ait FTIR spektrumlarında görülmesi, akrilamid ilavesi ile kopolimerizasyon oluşturulduğunu doğrulamaktadır.

Polimerlerin infared spektrumları incelenirken maddenin yapısının aydınlatılması amacıyla, çoğunlukla 5000-600  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarını içeren orta infrared absorpsiyon bölgesinden yararlanılır. Bu bölgenin de 3600-1200  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki absorpsiyon bantları fonksiyonel gruplar bölgesi olarak adlandırılır. Bizim çalışmamızda da kontrol ve kopolimer grupların IR spektrumlarında, metil metakrilat monomerine ait C-H, C-O ve C=O bağlarının absorpsiyon dalga sayıları 2998-1245  $\text{cm}^{-1}$ 'de, akrilamid monomerine ait N-H bağının absorpsiyon dalga sayısı ise 3467  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmiştir.

Çalışmamızda kopolimer gruplara ait absorpsiyon pikleri incelendiğinde PMMA'ya ait C-H, C-O ve C=O bağlarının absorpsiyon pik değerlerinin, kontrol gruplarındaki değerleri ile karşılaştırıldığında bir miktar değiştiği görülmektedir. Bu değişikliğin sebebi kopolimerizasyon olayının molekül üzerinde oluşturduğu etkilerden ileri gelmektedir. Çünkü kopolimerizasyon olayı ile molekülün yapısında ve bileşiminde meydana gelen bazı değişiklikler, parmak izi bölgesindeki grup frekanslarına ait absorpsiyon piklerinin bir miktar yer değiştirmesine neden olabilir. Bu değişiklikler sonucunda da, bütün absorpsiyon pik değerleri, beklenen frekans aralığında gözlemlenmiştir (136).

Üç farklı akrilik rezin kullanarak yapmış olduğumuz çalışmada, kontrol gruplarına ait FTIR spektrum görüntüleri birbirlerine benzerlik göstermektedir. Bu da farklı firmalar tarafından üretilen akrilik rezinlerin kimyasal yapılarının temel olarak aynı olduğu anlamına



gelmektedir. Ayrıca yapıyı oluşturan esas maddenin polimetilmetakrilat olduğu, bütün test gruplarının FTIR spektrumlarında belirgin olarak görülmektedir.

Farklı oranlarda akrilamid ilavesi ile hazırlanan kopolimer grupların FTIR spektrumları değerlendirildiğinde, kopolimer yapılar içerisindeki akrilamid oranı değiştiğinde, N-H bağına ait absorpsiyon pikinin görünümü de değişmektedir. %5 akrilamid içeren kopolimer gruplarda hafif bir pik izlenirken, %10 ve %15 kopolimer gruplarında pikler daha belirgin bir görünüm sergilemektedir. %20 kopolimer gruplarında ise N-H bağına ait pikin genişlediği görülmektedir. Bu sonuçlara göre, %10 ve %15 kopolimer gruplarında daha kararlı kopolimerik yapıların elde edildiğini düşünebiliriz. Kopolimer gruplara uygulanan mekanik test bulgularının da, çoğunlukla %10 ve %15 kopolimer gruplarında en yüksek değerlere sahip olması, bu kopolimer gruplarına ait FTIR spektrum görüntülerini desteklemektedir.

Polimerlerin FTIR spektrumlarında, bazen beklenenden veya hesaplanandan daha az absorpsiyon pikleri meydana gelebilir. Bunun çeşitli nedenleri vardır. Bunlar; simetrik olması nedeniyle molekülün söz konusu titreşimde dipollüğünün değişmemesi ve buna bağlı olarak pik meydana gelmemesi, bir molekülde iki veya daha fazla titreşimin aynı veya birbirlerine çok yakın olması ve titreşim enerjisinin kullanılan cihazın algılama sınırının dışında olmasıdır (136). Çalışmamızda, hazırladığımız kopolimer gruplarda  $3000-3500\text{ cm}^{-1}$  frekans bölgesinde, birbirine yakın pik görüntüleri izlenmektedir. Bu durum birbirine yakın dalga boyunda titreşim hareketleri gösteren kimyasal bağların varlığını göstermektedir. Spektrum  $1000\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında seçilerek büyütüldüğünde iki farklı pik olduğu görülmektedir. Akrilamid monomerine ait N-H bağının dalga boyuna yakın ve kaide rezinlerinin içeriğine katılan maddelerden biri olan bu molekül esas yapı içerisindeki oranı az olduğundan (yaklaşık olarak %2'den az) spektrumda belirgin olarak görülmemektedir.

İnfrared absorpsiyon spektroskopisi ile polimerdeki tekrarlayan uzun zincirler halindeki moleküllerin absorpsiyon frekansları belirlenerek yapı içerisindeki fonksiyonel gruplar ve kimyasal bağlar hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür. NMR spektroskopisinde ise, bu analizden elde edilen verilere ek olarak, polimerdeki zincir konfigürasyonu ve moleküllerin dizilme dağılımları da görülmektedir. Bu nedenle çoğu kez FTIR ve NMR analizleri beraber uygulanır ve birbirlerini tamamlayıcı olarak kullanılırlar. Çalışmamızda da kontrol ve

kopolimer grupların kimyasal yapıların analizleri için FTIR ve NMR spektroskopileri beraber uygulanmıştır.

Kurata ve Yamazaki, dental rezinlerin bazı mekanik özelliklerinin ve suya dayanıklılığının iyileştirilmesi amacıyla, metil metakrilat monomerine, dimethacryloxyethyl-1,1,6,6-tetrahydro-perfluoro-hexamethylene-1,6-dicarbamate monomerini farklı oranlarda ilave ederek kopolimerler oluşturmuştur. Elde edilen kopolimer yapıların kimyasal analizleri FTIR ve NMR spektroskopileri ile incelenmiştir (137).

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisinde kullanılan ışın enerjisi moleküldeki çekirdekler tarafından absorplanır. Absorpsiyon sonucu oluşan enerji farkı, madde üzerine dışarıdan uygulanan şiddetli bir manyetik alan tarafından ortaya çıkarılır (98). Çalışmamızda oluşturulan kontrol ve kopolimer grupların nükleer manyetik spektroskopisi ile incelenmesinde,  $^1\text{H}$  NMR (proton NMR) testi uygulanmıştır. Kurata ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada da, metil metakrilat polimeri ile bu maddeden elde edilen kopolimerlerin kimyasal yapılarının nükleer manyetik rezonans değerlendirmesinde  $^1\text{H}$  NMR yöntemi kullanılmıştır (113).

Li ve arkadaşları, biomateryal olarak kullanılan akrilamid monomerinin etil metakrilat ve metil klorid monomerleri ile oluşturulan kopolimerinin kimyasal yapı ve karakterizasyonunu değerlendirmek amacıyla FTIR spektroskopisi ve  $^1\text{H}$  NMR analizleri uygulamışlardır (138).

NMR spektrumlarının değerlendirilmesinde standart olarak kullanılan madde, pik yerlerinin tespitinde önemli rol oynamaktadır. Ölçüm yapılacak çekirdek proton olduğu zaman standart solusyon olarak genelde tetrametil silisyum (TMS) kullanılır. Çünkü bu maddede bulunan bütün protonlar eş değerdir. Bu nedenle çalışmamızda da, NMR analizleri için standart solusyon olarak TMS kullanılmıştır. Kontrol ve kopolimer gruplara ait bütün NMR spektrumlarında TMS'ye ait pikler, diğer bütün piklerden ayrı ve daha yüksek alan tarafında, yani en sağda izlenmektedir.

NMR spektroskopisinde, ölçümü yapılacak maddenin bir çözücü içerisinde çözülmesi gerekmektedir. İyi bir spektrum alabilmek için çözücü ve örnek maddeye ait pikler çakışmamalıdır. Bunun için de çözücü, proton içermemeli veya protonları döteryum ile değiştirilmiş olmalıdır. Döteryum protonların rezonans oldukları bölgede sinyal vermez ve

böylece çözücü pikleri gözlenmez (99). Bu nedenle çalışmamızda NMR analizleri için çözücü solusyon olarak döteryumlu kloroform ( $CDCl_3$ ) kullanılmıştır.

Çalışmada kullandığımız akrilik rezinlerin kontrol ve kopolimer gruplarına ait NMR spektrumlarında, metil metakrilat monomerinden gelen  $CH_2$ ,  $CH_3$  ve  $OCH_3$  çekirdeklerine ait protonların kimyasal kaymaları sırasıyla 1.4, 1.9 ve 3.6 ppm'de izlenmiştir. Bu NMR görüntüsü, tüm gruplarda PMMA'nın varlığını doğrulamaktadır. Kopolimer gruplarında, PMMA'tan gelen protonlara ilave olarak,  $CH$  ve  $NH_2$  çekirdeklerine ait protonlar için 2.4 ve 6.6 ppm'de kimyasal kaymalar izlenmiştir. Bu spektrum görünümü de, yapıdaki akrilamid varlığını doğrulamaktadır.

Kopolimer gruplarının NMR spektrumlarından elde edilen bulgular, aynı grupların FTIR spektrum bulgularını desteklemektedir.

NMR spektroskopik analizinin, diğer analiz yöntemlerinde olmayan önemli bir özelliği, spektrumdaki pik alanlarının kendilerini meydana getiren çekirdeklerin sayılarıyla orantılı olmasıdır. Böylece ölçülen pik alanı değerlendirilerek, doğrudan maddenin konsantrasyonu hakkında hesaplama yapmak mümkün olmaktadır (98). Çalışmamızda kopolimer gruplarının NMR spektrumlarında, akrilamid monomerine ait protonların oluşturduğu piklerin uzaması, kopolimer içerisindeki akrilamid oranının arttığını göstermektedir.

Polimerlerin termal karakterleri, maddenin fiziksel ve mekanik özelliklerini önemli derecede etkilemektedir (115). Çalışmamızda hazırladığımız kontrol ve kopolimer gruplarının termal davranışlarını belirlemek amacıyla DSC ve TGA testleri uygulanmıştır.

Ohyama ve Imai, sekiz farklı kaide rezinin camsı geçiş sıcaklıklarını, DSC analizi ile 20 °C ile 200 °C'lik sıcaklık aralığında incelemiştir. DSC termogramlarına göre rezinlerin  $T_g$  değerlerinin 110 °C ile 130 °C arasında izlendiği bildirilmiştir. Ayrıca termogramlarda görülen eğrilerin birbirine benzerlik göstermesi de bütün rezinlerin metilmetakrilat esaslı olmasından kaynaklanmaktadır (139). Çalışmamızda oluşturulan kontrol ve kopolimer gruplarının  $T_g$  değerleri, 109 °C ile 126 °C arasında görülmekte ve bu çalışmanın sonuçları ile desteklenmektedir.

Sıcaklık arttırıldığında materyal camsı fazdan önce viskoelastik daha sonra da lastik fazına geçer. Sıcaklık arttırıldıkça test edilen örneğin yapısında hareketlilik başlar ve  $T_g$  dolaylarında

minimumuna düşer. Burada polimer, camsı fazdan elastomerik faza geçmiştir. En düşük değerin görüldüğü sıcaklığa  $\alpha$  sıcaklığı denir. Sıcaklık artışı devam ederse polimer gittikçe artan akışkan bir yapı gösterir ve enerji depolanması olmaz. Molekül hareketliliğindeki artış denge durumundan uzaklaşmayı ifade eder (14).

Bu çalışma kapsamında, DSC analizinden elde ettiğimiz termogramlar üzerinde, test edilen her örneğin yapısında oluşan ısı akışını izlemekte ve iki adet  $T_g$  değeri görmekteyiz. Bu değerlerin arasında kalan bölge test örneğinin  $\alpha$  geçişini ifade etmekte ve ısının polimer içindeki akış oranına göre hesaplanan ortalama bir  $T_g$  değeri göze çarpmaktadır. Dolayısıyla  $T_g$  değeri olarak sadece gevşemenin başlangıcı değil, ortalaması da değerlendirilmektedir.

Polimerlerin ısı ve /veya basınç ile işlenmesini kolaylaştırmak, esnekliğini arttırmak amacıyla plastikleştiriciler yapıya ilave edilmektedir. Plastikleştirici, eklendiği yapının  $T_g$ 'sini ve elastik modülünü düşürme eğilimi göstermektedir. Bu materyaller polimer zincirlerini bir arada tutan bağlantı noktaları üzerinde etkilerini gösterirler. Bu bölgelerde molekül ağırlığını arttırarak polimeri adeta seyreltirler. Ancak küçük oranlarda yapıya ilave edilen bu organik materyaller, zamanla polimerden ayrılıp uzaklaşırlar. Bu durum, geride kalan polimer yapısının kırılabilirliğinin artmasına neden olur (21, 91). Akrilik kaide rezinlerinin kırılma nedenlerinden biri de budur. Eğer plastikleştirici organik bileşikler polimer zincirine kimyasal bağlarla bağlanabilirse, zamanla ayrılmaz ve materyali devamlı olarak esnek tutabilir. Bu şekilde kaide rezinlerine gelen kuvvetlerin etkileri tüm yapıya yayılarak, kırılmaya neden olan etkiler azaltılmış olur.

Çalışmamızdaki farklı rezinlere ait tüm kopolimer gruplarının, kontrol gruplarına göre daha yüksek  $T_g$  değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum metilmetakrilat monomerinin akrilamid monomeri ile kopolimerizasyonunun, rezinin camsı geçiş sıcaklığını arttırdığını göstermektedir.

Kopolimer yapılarda çapraz bağlanmalar gerçekleşmişse, camsı geçiş sıcaklık aralığı, yapıyı oluşturan esas polimer gruplarına göre daha kısa bir aralık olarak gözlenir. Eğer polimerizasyon sonucu çapraz bağlar oluşmamışsa, polimer zincirinin yan grupları serbest salınım yapırlar ve bu salınımlar DSC termogramlarında camsı geçiş sıcaklıkları olarak izlenir. Aşırı çapraz bağlanma durumunda ise DSC termogramında hiçbir salınım görülmez.

Mikrodalga ve konvansiyonel akrilik rezinlerinin DSC ile incelendiği bir başka çalışmada kontrol grubuna ait termogramlarda  $\gamma$ ,  $\beta$  ve  $\alpha$  geçişlerinin izlendiği belirtilmiş, polimerizasyon süresi arttırıldığında ise,  $\gamma$  geçişinin artık izlenmediğini tespit edilmiştir. Ayrıca polimerizasyon süresinin artmasıyla elde edilen  $\alpha$  geçiş sıcaklığının kontrol grubundakine göre daha yüksek olduğu belirtilerek, polimerizasyon süresinin uzatılması ile çapraz bağlanmaların arttığını, böylece ana zincir hareketliliğini ifade eden  $\alpha$  geçiş sıcaklığının daha yüksek değerlere taşındığı bildirilmiştir (140).

Kantar, ısı ve mikrodalga enerjisi ile polimerize olan akrilik rezinlere % 10, % 20 ve % 30 oranlarında etil, bütil ve izobütil metakrilat monomerleri ilave ederek oluşturduğu kopolimer yapıları incelediği çalışmasında, kontrol ve kopolimer grupların termal özelliklerini DSC testi ile değerlendirmiştir. Elde edilen  $T_g$  değerleri incelendiğinde, iki kontrol grubu arasında sadece 0,5 °C'lik küçük bir fark görüldüğünü bildirmiştir. Bu durum, iki kontrol grubunun ısıl davranışlarının benzer olduğunu ifade etmektedir. Ayrıca kopolimer gruplarının da, kontrol gruplarına yakın  $T_g$  değerlerine sahip olduklarını belirtmiştir. Bu durumu ise, kopolimer oluşturmak amacıyla kullandığı farklı alkil gruplarına sahip metakrilat monomerlerinin, elde edilen kopolimer yapı içindeki oranlarının düşüklüğü ile açıklamıştır (131).

Konu ile ilgili bir başka çalışmada, metilmetakrilat monomeri ile beş farklı oranda metakrilik asit monomeri karıştırılarak oluşturulan kopolimer yapıların termal özellikleri DSC ve TGA analizleri ile değerlendirilmiştir. Kontrol grubunun  $T_g$ 'si 107°C iken, kopolimer gruplarda bu sıcaklığın 112°C'ye kadar çıktığı bildirilmiştir (141).

Çalışmamızda hazırladığımız tüm gruplar için, yalnızca ana zincire ait  $T_g$  değeri görülmektedir. Bu sonuç oluşturduğumuz kopolimer yapıların rastgele kopolimerizasyon ile oluştuğunun bir göstergesidir.

Elde edilen  $T_g$  değerleri incelendiğinde, kontrol grupları ile kopolimer gruplarının birbirine yakın değerler sergilemekle beraber, değerlerin kopolimerizasyon ile bir miktar arttığı görülmektedir. Termogramlardan elde edilen  $T_g$  değerlerinin birbirlerine yakın olması, ısıl davranışların da benzer olduğunu göstermektedir.

Blagojevic ve Murphy' nin yapmış oldukları bir çalışmada, üç farklı kaide rezini hem ısı hem de mikrodalga enerjisi ile polimerize edilmiş ve camsı geçiş sıcaklıkları DTA analizi ile ölçülmüştür. Sonuç olarak elde edilen  $T_g$  değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu ve mikrodalga polimerizasyonu ile konvansiyonel su banyosunda gerçekleştirilen polimerizasyon yöntemlerinin camsı geçiş sıcaklığını etkilemediği ifade edilmiştir (126).

Bu çalışmada hazırlanan kontrol ve kopolimer gruplarına ait termogramlar, polimerizasyon tekniklerine göre karşılaştırıldığında, ısı ile polimerize edilen gruplarda  $T_g$  artışı daha fazla iken, mikrodalga ile polimerize edilen grupta artma miktarı daha az olarak izlenmektedir. Bunun sebebi ise, ısı ile polimerize edilen gruplarda polimerizasyonun otoklavda gerçekleşmiş olmasına bağlı olarak yapıda daha fazla çapraz bağın olduğu varsayımı ile açıklanabilir.

Termogravimetrik analiz sonucu elde edilen bilgiler, diğer termal analiz yöntemlerine göre daha sınırlıdır. Çünkü bu yöntemle sıcaklık yükselmesine bağlı olarak sadece maddenin kütesinde meydana gelen değişiklik görülmekte ve böylece bozunma, oksitlenme, buharlaşma reaksiyonları incelenmektedir (100). Bu nedenle çalışmamızda kopolimerizasyon sonucu oluşan yapıların termal özelliklerinin incelenmesinde TGA analizi, DSC analizi ile beraber uygulanmıştır.

Çalışmamızda TGA termogramlarında, 25 °C ile 250 °C arasında ısıtılan kontrol ve kopolimer gruplarının kütle miktarı, % 100'den başlayıp sifıra ulaşana kadar oluşan bozunma reaksiyonu incelenmiştir. Kontrol grubu ile kopolimer gruplarına ait termogram eğrileri karşılaştırıldığında, kopolimer gruplarda bozunmanın daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği izlenmektedir. Kopolimer grupların ısısal davranışları ise yüksek derecede birbirlerine benzerlik göstermektedir. Bu benzerlik, ilave edilen akrilamid oranının %5, %10, %15 ve %20 olmasının, oluşan kopolimer yapının termal karakterini değiştirmedeğinin bir göstergesidir. Bu sonuçlar, metilmetakrilat ile akrilamid monomerlerinin kopolimerizasyonunun, rezinin termal kararlılığını arttırdığını göstermektedir.

Akrilik rezinlerin termal analizleri sırasında incelenecek örneğin fiziksel özellikleri, analiz sonucunu etkilemektedir. Örneğin miktarı, parça büyüklüğü ve numune kabına yerleştirilmesi farklı ısınmalara neden olmaktadır. Büyük parçaların dış kısımları hızlı ısınırken iç kısımları yavaş ısınır. Bunun sonucunda ise, numunenin dış kısımları bozunurken iç kısımları sağlam

kalır. Böylece, termal parçalanma aralığı büyür ve analizin güvenilirliği azalır. Küçük parçacıklar bu olayın meydana gelmesini azaltırken, parçacıkların sıkıştırılması artırır. Ayrıca örneklerin parçacık büyüklükleri farklı ve yerleştirilmeleri de sıkıştırılarak yapılmışsa, tekrarlanabilen termogramların elde edilmesi güçleşir (100). Çalışmamızda termal analizleri yapılacak olan kontrol ve kopolimer gruplara ait örnekler hazırlanırken, bu durum göz önünde bulundurulmuştur. Toz/talaş haline getirilen örnekler, cihazın nümune kabına sıkıştırılmadan ve düzgün bir şekilde yerleştirilmiştir.

Sonuç olarak çalışmamızdan elde ettiğimiz tüm mekanik test bulgularını bir arada incelediğimizde, tüm testler için hazırlanan kopolimerlerin kontrol gruplarına göre daha yüksek değerlere sahip olduğunu görmekteyiz. FTIR ve NMR analizlerinden elde edilen spektrumlarda, kopolimeri oluşturan monomere ait tüm kimyasal bağ titreşim hareketleri ve proton kimyasal kaymalarının gözlenmesi ile kopolimerizasyonun sağlandığı gözlemlenmiştir. Böylece mekanik testlerde görülen artışın kopolimerizasyon mekanizmasından kaynaklandığı, spektroskopik analizlerle ortaya koyulmuştur. Oluşturduğumuz kopolimer yapıların termal özelliklerini değerlendirmek amacıyla uyguladığımız DSC ve TGA analiz sonuçları da birbiri ile uyumludur. DSC spektrumlarından elde edilen  $T_g$  değerleri, tüm gruplarda birbirlerine son derece yakın olmakla birlikte kopolimer grupların, kontrol gruplara göre daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca spektrumlarda sadece  $\alpha$  geçişleri izlenmektedir. Bu da yapının yüksek çapraz bağlanmalar içerdiğini göstermektedir. Kontrol ve kopolimer gruplara ait TGA termogramları da, DSC analiz sonuçları ile benzer şekildedir. Tüm kaide rezinlerine ait kopolimer gruplarda, bozunma sıcaklık derecelerinin kontrol gruplarına göre artmış olması bu yapıların ısıl kararlılıklarının arttığının bir göstergesidir.

## 6.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışmamızın sınırları dahilinde elde ettiğimiz verileri değerlendirdiğimizde:

1. Farklı yöntemlerle polimerize edilen polimetil metakrilat esaslı kaide rezinleri ile, akrilamid monomerinin değişik oranları (%5, %10, %15, %20) ile kopolimerizasyonunda, akrilik rezinin sertlik, transvers dayanıklılık ve elastik modülüs değerleri değişmiştir.
2. QC-20 akriliği ile farklı oranlarda akrilamid ilavesiyle oluşturulan kopolimerlerin sertlik değerlerinin bütün gruplarda arttığı görülmüştür. Ancak bu artış her ilave oranı için istatistiksel olarak anlamlı değildir.
3. Stellon akrilik rezinin %5 kopolimer gruplarındaki sertlik değeri artışı istatistiksel olarak anlamlı bulunmazken, %10-%15 ve %20 kopolimer gruplarında anlamlı bir artış görülmüştür.
4. Acron MC kaide akriliğinin %5 ve %10 kopolimer gruplarının sertlik değerlerindeki artış anlamlı bulunmazken, %15 ve %20 kopolimer gruplarında, kontrol gruplarına göre anlamlı bir artış izlenmiştir.
5. Üç farklı akrilik rezinin kontrol grupları sertlik özelliği açısından değerlendirildiğinde, ısı ile polimerize edilen QC-20 kaide akriliğinin en yüksek ortalama değerlere sahip olduğu belirlenmiştir.
6. Üç farklı kaide rezinine ait transvers dayanıklılık ortalama değerlerine bakıldığında, en yüksek değerlerin ısı ile polimerize olan QC-20 ve Stellon akriliklerinde görüldüğü tespit edilmiştir. En düşük değerlerin ise mikrodalga enerjisi ile polimerize edilen Acron MC kontrol grubunda olduğu tespit edilmiştir. Isı ile polimerizasyonun otoklavda gerçekleştirilmesi ile mikrodalga enerjisi ile polimerize olan rezinlere göre daha yüksek değerlere ulaşılmıştır. Bu nedenle rutin kullanımda olan ısı ile polimerize kaide rezinlerinin polimerizasyonu, basınç ve sıcaklık ayarı yapılabilen otoklavlarda sağlanması tavsiye edilmektedir.
7. Çalışmada kullanılan kaide akriliklerine %5 oranında akrilamid ilavesi bütün rezinlerin transvers dayanıklılık değerlerini arttırmış ancak anlamlı bir farklılık gözlenmemiştir.



8. Isı ile polimerize olan gruplarda %10 kopolimer gruplarının transvers dayanıklılık değerleri artışı anlamlı bulunmazken, %10 akrilamid ilavesi mikrodalga akriliklerinin ortalama değerlerini anlamlı şekilde arttırmıştır.

9. QC-20, Stellon ve Acron MC akrilik rezinlerinin %15 akrilamid ilavesiyle oluşturulan kopolimer gruplarında, transvers dayanıklılık değerlerinde kontrol gruplarına göre anlamlı bir artış kaydedilmiştir.

10. Çalışmada kullanılan ısı ve mikrodalga enerjisiyle polimerize edilen rezinler ile hazırlanan %20 kopolimer grupları, %15 kopolimer gruplarına göre daha düşük transvers dayanıklılık değerlerine sahiptir.

11. Çalışmada kullanılan akrilik rezinlere %5 oranında akrilamid ilavesi elastik modül değerlerini kontrol gruplarına göre arttırmış, ancak bu artış istatistik olarak anlamlı bulunmamıştır.

12. Farklı yöntemlerle polimerize edilen akrilik rezinlerin %10, %15 ve %20 akrilamid kopolimer grupları, aynı rezinlerin kontrol gruplarına göre elastik modülüs değerleri bakımından anlamlı farklılık göstermiştir.

13. Isı ve mikrodalga enerjisiyle polimerize edilen kaide akrilikleri arasında elastik modülüs özelliği bakımından bir farklılık görülmemiştir.

14. Kopolimerizasyonun sağlanması için ilave edilen monomerin %5, %10, %15 ve %20 gibi farklı oranlarda olması çalışmada kullanılan akrilik rezinlerin mekanik özelliklerini farklı şekillerde etkilemektedir. Akrilamid oranının %5'ten %10'a ve %10'dan %15'e arttırılması sertlik, transvers dayanıklılık ve elastik modülüs ortalama değerlerini arttırmıştır. Sadece %20 kopolimer gruplarının bazılarında ortalama değerler, diğer kopolimer gruplarından daha düşük olarak görülmüştür. Bu sonuçlara göre akrilik rezinlere %15 oranında akrilamid ilavesiyle kopolimerizasyon oluşturulması, mekanik özellikleri arttırdığı için önerilmektedir.

15. Isı ile polimerizasyon sırasında, sıcaklık ayarı yapılabilen otoklavların kullanılması ile polimerizasyon esnasında PMMA'nın çapraz bağlanmaları için gerekli olan 110-140°C arası sıcaklığa ulaşılması sağlanmaktadır. Bu nedenle otoklav polimerizasyonunun, konvansiyonel su banyosuna göre alternatif bir yöntem olarak kullanılmasını tavsiye etmekteyiz.

16. Çalışmada kullanılan akrilik rezinlerin kontrol gruplarına ait FTIR spektrumları incelendiğinde bütün grupların temel monomeri olan metilmetakrilata ait kimyasal bağ hareketleri gözlenmiştir. Kopolimer gruplara ait spektrumlarda ise, kontrol grubundaki piklere ek olarak akrilamid monomerinin  $\text{NH}_2$  molekülüne ait titreşim hareketleri izlenmiştir. Bu sonuçlara göre akrilamid ile kopolimerizasyonun başarılı bir şekilde sentezlendiği söylenebilir.

17. Çalışmada kullanılan protez kaide akriliklerinin kontrol ve kopolimer gruplarından elde edilen NMR spektrum sonuçlarına göre MMA ve AAm monomerlerine ait protonların kimyasal kayma değerleri standart aralıklarda gözlemlenmiştir.

18. DSC analizi sonuçlarına göre, bütün kontrol ve kopolimer gruplarına ait camsı geçiş sıcaklıkları birbirine yakın olmakla birlikte kopolimer gruplarda daha yüksek değerler gözlenmiştir.

19. Kopolimer gruplarının DSC termogramlarında, camsı geçiş aralıklarının kontrol gruplarına göre daralmış olduğu gözlenmiştir. Bu durum çapraz bağlanmaların arttığının bir göstergesidir.

20. TGA analizi sonuçlarına göre, ısı ve mikrodalga enerjisiyle polimerize edilen akrilik rezinlerin akrilamid ilavesiyle hazırlanan kopolimer gruplarında kontrol gruplarına göre daha yüksek sıcaklık derecelerinde degradasyon (bozunma) olayının gerçekleştiği tespit edilmiştir.

21. Bundan sonraki aşamalarda, metil metakrilatın, akrilamid ile oluşturduğu kopolimer yapıların yüzey pürüzlülüğü, cilalanabilirlik gibi fiziksel özellikleri ile artık monomer, sitotoksite, bakteriyel tutulum gibi biyolojik özelliklerinin değerlendirileceği araştırmaların yapılması planlanmaktadır. Tüm bu çalışmaların, diş hekimliğinde protezlerin klinik başarısının geliştirilmesi ve buna bağlı olarak hasta memnuniyetinin artırılması yönünde bir adım oluşturacağı düşüncesindeyiz.

22. Tez çalışmamızın sonuçları bir bütün olarak ele alındığında; elde ettiğimiz bulguların konu ile ilgili araştırmalara katkı sağlayacağı ve yapılacak çalışmalara öncülük yapacağı görüşündeyiz. Çalışmamızın sonuçları, diş hekimliğinde akrilik rezinlerin güçlendirilmesi ile ilgili çalışmalara örnek olabilecektir.

## 7.ÖZET

### **Kopolimer Yapıda Hazırlanarak Farklı Yöntemlerle Polimerize Edilen Protez Kaide Rezinlerinin Mekanik, Kimyasal ve Termal Özelliklerinin Değerlendirilmesi**

Tam protezlerde kullanılan akrilik kaide rezinlerinin beklenen ideal mekanik özellikleri gösterememesi nedeniyle, kaide rezini olarak kullanılan PMMA'nın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin artırılması amacıyla çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu çalışmada farklı yöntemlerle polimerize edilen akrilik rezinlere değişen oranlarda akrilamid monomer ilavesiyle oluşturulan kopolimer yapıların mekanik özelliklerini incelemek için sertlik ve transvers dayanıklılık testleri, kimyasal yapının incelenmesi için FTIR ve NMR analizleri ve termal değişikliklerin değerlendirilmesi için DSC ve TGA analizleri uygulanmıştır.

Çalışmada ısı ile polimerize olan QC-20 ( Dentsply Ltd, Addlestone, UK) ve Stellon (AD International Ltd, Dentsply, Switzerland) ile mikrodalga enerjisiyle polimerize olan Acron MC (GC Lab Technologies Inc, Alsip, Japan) kaide akrilikleri kullanılmıştır. Araştırmanın kontrol gruplarını oluşturan akrilik rezinlerin monomerlerine molekül ağırlıklarına göre %5, %10, %15 ve %20 oranlarında akrilamid monomeri (Merck, Hohenbrunn, Germany) ilave edilmiştir. Isı ile polimerize olan rezinlerin polimerizasyonu otoklavda (60°C 30 dakikayı takiben 130°C 20 dakika), mikrodalga enerjisi ile polimerize olanlar ise mikrodalga fırınında gerçekleştirilmiştir (500 W 3 dakika). Kontrol ve kopolimer gruplarının sertliğinin ölçülmesi için Vickers sertlik testi, Universal sertlik cihazı (Struers Duramin, Struers A/S, Ballerup, Denmark) kullanılarak uygulanmıştır. Transvers dayanıklılık ve elastik modülüs özelliği ise, Universal test cihazı kullanılarak (Llyod Instruments, LRx, Fareham Hant, UK) üç nokta eğme testi ile değerlendirilmiştir. Bütün grupların kimyasal yapılarının incelenmesi için FTIR (Bruker Vertex-70 Fourier Transform Infrared Spektrometre, Bruker Optics Inc., Ettlingen, Germany) ve NMR (Bruker Biospin, UK) analizleri uygulanmıştır. Ayrıca bütün grupların termal özelliklerinin değerlendirilmesi amacıyla DSC (Perkin Elmer Diamond DSC, Massachusetts, USA) ve TGA (Perkin Elmer Pyris 1 TGA, Massachusetts, USA) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Mekanik test sonuçları değerlendirildiğinde kopolimer gruplarının tamamında kontrol gruplarına göre artış gözlenmiştir. Kopolimer sentezi, FTIR ve NMR spektrumları ile doğrulanmıştır. DSC termogramlarında,  $T_g$  değerleri kontrol ve kopolimer gruplarında birbirine yakın olmakla beraber kopolimerlerde kontrol gruplarına göre artış görülmüştür. TGA termogramları, kopolimer gruplarının termal stabilitelerinin akrilamid ilavesi ile arttığını göstermiştir.

**Anahtar sözcükler:** Kopolimer, akrilamid, mekanik dayanım, spektroskopik analiz, diferansiyel kalorimetrik tarama, termogravimetrik analiz

## 8. ABSTRACT

### **Evaluation of Mechanical, Chemical and Thermal Properties of Denture Base Resin Copolymers Polymerized by Different Techniques**

Several methods have been investigated to improve the physical and chemical properties of denture base resins due to their poor mechanical properties. The purpose of this study was to investigate the mechanical, chemical and thermal properties of denture base resin with different ratios of acrylamide copolymers polymerized by different techniques.

Heat cured QC-20 (Dentsply Ltd, Addlestone, UK), Stellan (AD International Ltd, Dentsply, Switzerland) and microwave cured Acron MC (GC Lab Technologies Inc, Alsip, Japan) denture base resins were used. %5, %10, %15 and %20 acrylamide monomer (Merck, Hohenbrunn, Germany) were mixed with the control group monomers according to the molecular weight ratio. Heat cured resins were polymerized in autoclave (60°C 30 min, then 130°C 20 min) and microwave cured resins were polymerized in microwave oven (500 W 3 min). Vickers hardness test were performed by using Universal hardness device (Struers Duramin, Struers A/S, Ballerup, Denmark) for all control and copolymer groups. Three point bending test were performed with Universal testing machine (Lloyd Instruments, LRx, Fareham Hant, UK) to evaluate the transvers strength and elastic modulus of the resin groups. The chemical structure were investigated with FTIR (Bruker Vertex-70 Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Bruker Optics Inc, Ettlingen, Germany) and NMR (Bruker Biospin, UK) analysis. Also DSC (Perkin Elmer Diamond DSC, Massachusetts, USA) and TGA (Perkin Elmer Pyris 1 TGA, Massachusetts, USA) tests were performed to investigate the thermal characters of all groups.

According to the mechanical test results, copolymer groups showed higher values than the controls. The copolymer synthesis was confirmed by FTIR and NMR spectroscopy. Tg values of both control and copolymer groups were determined similar, but copolymer Tg values were higher than the controls at DSC thermograms. The TGA thermograms showed that thermal stability of copolymer groups were increased by the insertion of acrylamide monomer.

**Key words:** Copolymer, acrylamide, mechanical strength, spectroscopy, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis

## 9.KAYNAKLAR

1. McCord, J.F.: Contemporary techniques for denture base fabrication. J Prosthodont., 18: 106-111, 2009.
2. Ping-Chaing, B.K.: Polymers in the service of prosthetic dentistry. J Dent., 12 (3): 203-214, 1984.
3. Phoenix, R.D.: Denture base materials. Dent. Clin. North. Am., 40: 113-120 ,1996.
4. Jagger, D.C., Harrison, A., Jandt, K.D.: The reinforcement of dentures: Review. J Oral Rehabil., 26: 185-194, 1999.
5. Pamir, AD., Bağış, B., Durkan, R., Köroğlu, A.: Tam protez kaide plağı kırılma nedenlerinin değerlendirilmesi. Cumhuriyet Üniv. Diş Hekimliği Fak. Derg., 10(1): 64-68, 2007.
6. Jagger, D.C. and Harrison, A.: The fractured denture-solving the problem. An update for general dental practice. Prim Dent Care., 5: 159-162, 1998.
7. Valittu, P.K.: A review of fibre-reinforced denture based resins. J Prosthodont., 5: 270-276, 1996.
8. Levent, H., Karaağaçlıoğlu, L.: Protez kaide rezinlerinin güçlendirilmesi. Gazi Üniv. Diş Hekimliği Fak. Derg., 21(2): 135-142, 2004.
9. Beşergil B.: Polimer Kimyası. İkinci baskı. Gazi kitabevi, Ankara, 2008, s.31-37.
10. Baysal B.: Polimer Kimyası. İkinci baskı. Orta Doğu Teknik üniv. Yayınları, Ankara, 1994, s.2-50.
11. Beşergil B.: Polimer Kimyası. İkinci baskı. Gazi Kitabevi, Ankara, 2008, s.60-72.

12. Rawls, H.R.: Dental Polymers. In: Phillips' Science of Dental Materials. Elsevier Science Ltd, St. Louis, 2003, pp. 610-625.
13. Cheremisinoff, NP.: Advanced Polymer Processing Operations. Noyes Publication, Westwood NJ, 1998, p.245.
14. Cheremisinoff, NP.: Polymer Characterisation. Laboratory Techniques and Analysis. Noyes Publication, Westwood NJ, 1996, pp. 123-128.
15. Heijboer J. A molecular mechanics study on rotational motions of side groups in polymethyl methacrylate. Polym., 28: 509-513, 1987.
16. Diaz, AM., Vargas, MA., Shaull, KL., Laffoon, JE., Qian F.: Flexural and fatigue strengths of denture base resins. J Prosthet Dent., 100(1): 47-51, 2008.
17. Memon MS., Yunus, N., Abdulrazak, AA.: Some mechanical properties of a highly cross-linked, microwave polymerized, injection molded denture base polymers. Int J Prosthodont., 14: 214-218, 2001.
18. Phillips, R.W.: Science of Dental Materials. 9th Ed. W.B. Saunders Co., Philadelphia, 1991, pp15-35.
19. Meng, T.R. and Latta, M.A.: Physical properties of four acrylic denture base resins. J Contemp Dent Pract., 15:6(4): 93-100, 2005.
20. Philips, R.W., Swartz, M.J., Norman, R.D.: Materials for the practicing dentist. The C.V. Mosby Comp., St. Louis, 1969, pp.68-95.
21. Vuorinen, A.M., Dyer, S.R., Lasilla, L, Vallittu, P.K.: Effect of rigid polymer filler on mechanical properties of poly-methyl methacrylate denture base materials. Dent Mater., 24: 708-713, 2008.

22. Sorai M.: Comprehensive Handbook of Calorimetry and Thermal Analysis. J. Wiley, 29: 123-135, 2004.
23. Beşergil B.: Polimer Kimyası. İkinci baskı. Gazi Kitabevi, Ankara, 2008, s.21-24.
24. www.PolimerNedir.com. Powered by Word press. Erişim tarihi: 09.08.2011.
25. McCave, J.F. and Wilson, H.J.: The use of differential scanning calorimetry for evaluation of dental materials. J Oral Rehab, 7:103-110, 1980.
26. Penzel, E., Rieger, J.: The glass transition temperature of random copolymers. Polymer, 38(2): 325-337, 1997.
27. Clarke, RL.: Dynamic mechanical thermal analysis of dental polymers, 1-heat cured poly (methyl methacrylate)-based material. Biomat., 10: 494-498, 1989.
28. Qiang, Y., Spencer, Paulette, Wang, Y.: Nanoscale patterning in crosslinked methacrylate copolymer networks: An atomic force microscopy study. J Appl Polym Sci 106(6): 3843-3851, 2007.
29. Çalikkocaoğlu, S.: Tam protezler. Üçüncü Baskı. Protez Akademisi ve Gnatoloji Derneği Bilimsel Yayını, İstanbul, 1998, s. 532- 550.
30. Craig RG, O'Brien WJ, Powers JM. Dental materials properties and manipulation. 4th ed. St. Louis, The C.V. Mosby Company, 1987, pp. 272- 286.
31. Zaimoğlu A, Can G, Ersoy A.E, Aksu L. Diş hekimliğinde maddeler bilgisi. Ankara Üniv. Diş Hek Fak. Yayınları, Ankara, 1993, s. 183- 223.
32. Craig R.G.: Restorative Dental Materials, 10th edn, CV Mosby, St. Louis, 1997, p.500.

33. Fitton J.S, Davies E.H, Howlett J.A. The physical properties of a polyacetal denture resin. *Clin Mater.*, 17: 125 – 129, 1995.
34. Özkan Y, Arıkan A , Akalın B, Arda T. An in vitro investigation of water sorbtion and solubility of two acetal denture base resins. *Ent J Prosthodont Restore Dent.*, 13(3): 119-122, 2005.
35. Murata H., Kawamura M, Hamada T, Saleh S, Kresnoadi U. Dimensional stability and weight changes of tissue conditioners. *J Oral Rehabil.*, 28: 918-923, 2001.
36. Takabayashi, Y.: Characteristics of denture thermoplastic resins for non-metal clasp dentures. *Dent Mater J.*, 29(4):353-361, 2010.
37. Hamanaka, I., Takahashi, Y., Shimiziu, H.: Mechanical properties of injection-molded thermoplastic denture base resins. *Acta Odontol Scand.*, 69(2): 75-79, 2011.
38. Çalikkocaoğlu, S.: *Dişsiz Hastaların Protetik Tedavisi: Klasik Tam Protezler*, Quintessence yayıncılık, İstanbul, 2010, s.446.
39. Jagger, D.C., Jagger, R.G., Allen, S.M., Harrison, A.: An investigation into the transverse and impact strength of `high strength' denture base acrylic resins. *J Oral Rehabil.*, 29: 263-267, 2002.
40. Pfeiffer, P. and Rosenbauer, E.U.: Residual methyl methacrylate monomer, water sorption, and water solubility of hypoallergenic denture base materials. *J. Prosthet. Dent.*, 92(1):72-78, 2004.
41. O'brien, W.J.: *Dental Materials and Their Selection*. 3rd Ed. Quintessence Publishing Co. Inc., Chicago, 2002, p. 340.



42. Yannikakis, S., Zissis, A., Polyzois, G., Andreopoulos, A.: Evaluation of porosity in microwave-processed acrylic resin using a photographic method. *J Prosthet Dent.*, 87(6): 613-619, 2002.
43. Durkan, R., Özel, M.B., Bağış, B., Usanmaz, A.: In vitro comparison of autoclave polymerization on the transverse strength of denture base resins. *Dent Mater J.*, 27(4): 640-642, 2008.
44. Ganzarolli, S.M., Mello, J.A., Shinkai, R.S., Curry D.B.: Internal adaptation and some physical properties of methacrylate-based denture base resins polymerized by different techniques. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.*, 82(1): 169-173, 2007.
45. Hedzelek, W. and Gajdus, P.: Comparison of mechanical strength of palatal denture bases made from various plastic materials. *Int J Prosthodont*, 19(2): 193-194, 2006.
46. Hedzelek, W. and Gajdus, P.: Mechanical strength of an acrylic resin palatal denture base reinforced with a mesh or bundle of glass fibers. *Int J Prosthodont*, 20(3): 311-312, 2007.
47. O'Brien, W.J. *Dental materials and their selection.*: Quintessence Publishing Co. Inc. North Kimberly, 2008, pp.65.
48. Kaplan, R.: Isı ve mikrodalga enerjisi ile polimerize olan akrilik kaide rezinlerine dental fiber sistemlerinin etkilerinin in vitro olarak değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniv. Sağlık Bilimleri Enst., Ankara 2002.
49. Nishii M.: Studies on the curing of denture base resins with microwave irradiation: with particular reference to heat-curing resins. *J Osaka Dent Sch*, 2: 23-40, 1968.
50. Keskin Y. Farklı yöntemlerle polimerizasyonu sağlanan akriliklerin bazı fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması olarak değerlendirilmesi. Doktora tezi, Ankara üniv. Sağlık Bilimleri Enst., Ankara 1993.

51. De Clerk, J.P. Microwave polymerization of acrylic resins used in dental prostheses. *J Prosthet Dent.* 57:650-659, 1987.
52. Frangou, M.J. and Polyzois, L.G.: Effect of microwave polymerization on indentation creep, recovery and hardness of acrylic denture base materials. *Eur J Prosthodont Res Dent*, 1:111-115, 1993.
53. Karacaer, Ö., Doğan, A., Doğan, O.M., Usanmaz, A.: Dynamic mechanical properties of dental base material reinforced with glass fiber. *J Appl Polym Sci.*, 85: 1683- 1697, 2002.
54. Şekeroğlu T. Thermal and Mechanical Properties of Ultra High Modulus Polyethylene Reinforced Poly(methyl methacrylate) Cured by Gamma Radiation Used as a Dental Base Material. Master Tezi, Orta Doğu Teknik Üniv., Ankara 2000.
55. McCabe, J.F. and Walls, A.: *Applied Dental Materials*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 2008, pp.56-68.
56. Craig, R.G. and Ward, M.L.: *Restorative Dental Materials*. Mosby Inc., Edinburgh, 1997, p.168.
57. Çalikkocaoğlu, S.: *Dis Hekimliğinde Maddeler Bilgisi (Metal Olmayan Maddeler)*. Mor Ajans, İstanbul, 2000, s. 53.
58. Price, C.A.: A history of dental polymers. *Aust. Prosthodont. J.*, 8: 47-54, 1994.
59. Hargreaves, A.S: The prevalence of fracture denture. A survey. *Br Dent J.*, 126: 451-455, 1969.
60. Yli-Urpo, A., Lappalainen, R., Huuskonen, O.: Frequency of damage to and need for repairs of removable dentures. *Proc Finn Dent Soc.*, 81:151-155, 1985.

61. Darbar, U.R., Hugget, R., Harrison, A.: Denture fracture. A survey. *British Dent J*, 176: 342-345, 1994.
62. Lassila, V., Holmund, I., Koivumaa, K.K.: Bite force and its correlations in different denture types. *Acta. Odontol. Scand.*, 43: 127-132, 1985.
63. Mutlu, G., Huggett, R., Harrison, A.: Factors that affect the rheologic properties of acrylic resin denture base materials. *J Prosthet Dent*, 71: 186-191, 1994.
64. Yalçın, H. ve Gürü, M.: *Malzeme Bilgisi*. Palme Yayıncılık. Ankara, 2002, s. 203.
65. Ladizesky, N.H. and Chow, T.W.: The effect of interface adhesion, water immersion and anatomical notches on mechanical properties of denture base resins reinforced with continuous high performance polyethylene fibres. *Aust. Dent. J.*, 37: 277-289, 1992.
66. Uzun, G.: Protez kaide rezinlerinin güçlendirilmesinde liflerin kullanımı. *H. Ü. Diş. Hek. Fak. Derg.*, 24: 70-76, 2000.
67. Polat, N.T.: Polimetil metakrilat (PMMA)'ların cam fiberle güçlendirilmesi. *Cumhuriyet Üniv. Derg.* 651, 2002.
68. Stafford, G.D., Smith, D.C.: Some studies of the properties of denture base polymers. *British Dent J.*, 15: 337-342, 1968.
69. Kostoulas, I.E., Kavoura, V.T., Frangou, M.J., Polyzois, G.L.: The effect of length parameter on the repair strength of acrylic resin using fibers or metal wires. *Gen Dent.*, 56(1): 51-55, 2008.
70. Shimizui, H., Mori, N., Takahashi, Y.: Use of metal conditioner on reinforcement wires to improve denture repair strengths. *N Y State Dent J.*, 74(2): 26-28, 2008.

- 71.** Narva, K.K, Vallittu, P.K, Helenius, H., Yli-Urpo, A.: Clinical survey of acrylic resin removable denture repairs with glass-fiber reinforcement. *Int J Prosthodont.*, 14: 219-224, 2001.
- 72.** Vallittu, P.K.: Comparison of two different silane compounds used for improving adhesion between fibers and acrylic denture base material. *J Oral Rehabil.*, 20: 533-539, 1993.
- 73.** Solnit, G.S.: The effect of methyl methacrylate reinforcement with silane-treated and untreated glass fibers. *J Prosthet Dent.*, 66: 310-314, 1991.
- 74.** Farina, A.P., Cechin, D., Soares, R.G., Botelho, A.L., Takahashi, J.M., Mazzetto, O., Mesquita, F.M.: Evaluation of Vickers hardness of different types of acrylic denture base resins with and without glass fibre reinforcement. *Gerodontol.*, doi: 10.1111/j.1741-2358.2010.00435.x, 2010.
- 75.** Cho, K, AHN., Ryu, HS., Seo, KH.: Mechanical effects according to the type of poly (styrene-co-methyl methacrylate) copolymers at polystyrene/poly(methyl methacrylate) interfaces. *Polym.*, 37: 21-24, 1996.
- 76.** Arlen, M.J. and Dadmun, M.D.: The reinforcement of polystyrene and poly (methyl methacrylate) interfaces using alternative copolymers. *Polym.*, 44: 6883-6889, 2003.
- 77.** Cunha, T.M., Regis, R.R., Bonatti, M.R., Souza, R.F.: Influence of incorporation of fluoroalkyl methacrylates on roughness and flexural strength of a denture base acrylic resin. *J Appl Oral Sci.*, 17(2):103-107, 2009.
- 78.** Mac Willans, D.C., Yocum R.H., Nyquist, E.B.: *Functional Monomers*. Marcel Dekker Inc., New York, 1973, pp128-179.
- 79.** Morris, J.D. and Denzenstadler, R.J.: *Acrylamide Polymers*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.1, John-Wiley Inc., New York, 1963, pp.312-330.

- 80.** Clauss, C.R.A, Appleton, E.A,Vink, J.J.: Selective Flocculation of Cassiterite in mixtures with quartz using a modified polyacrylamide flocculant. *Int J. Min. Proc.* 3: 27-34, 1976.
- 81.** Tadashi, K. and Masao, H.: Manufacture of paper with improved strength. *Koho JP.*, 2: 112,1990.
- 82.** Finch, C.A.: *Hydrophilic Polymers, Speciality Polymers.* John Wiley, New York, 1982, pp.65-81.
- 83.** Diaz, A.F. and Bargon, J.: *Handbook of Conducting Polymers.* T. A. Skotheim Ed. New York, 1986, pp.56-82.
- 84.** Kulicke, W.M. and Nottelman, H.: Structure and swelling of some synthetic, semisynthetic, and biopolymer hydrogels. *Polymers in Aqueous Media.* İkinci baskı. ACS, Washington, 1989, pp.13-44.
- 85.** Harland, RS. and Prud'homme, R.K.: *Polyelectrolyte Gels.* ACS, Washington, 1992, pp.123-128.
- 86.** Leinfelder, K.F and Lemons, J.E.: *Clinical Restorative Materials and techniques.* Lea & Febiger. Philadelphia, 2002, p.158.
- 87.** Zaimoğlu, A., Can, G., Ersoy, A.E., Aksu, L.: *Diş Hekimliğinde Maddeler Bilgisi.* Ankara Üniv. Diş Hek Fak Yayınları, Ankara, 1993, s. 183- 223.
- 88.** Erdoğan D.: *Makine Malzeme Bilgisi.* Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Ankara, 1999, s.1507.
- 89.** İpek, R.: *Pratik Malzeme Bilgisi.* Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları. Sivas, 1999, s.81.

90. Yalçın, H. ve Gürü, M.: Malzeme Bilgisi. Palme Yayıncılık. Ankara, 2002, s. 203.
91. Poers, J.M. and Sakaguchi, R.L.: Prosthetic Applications of Polymers. In Craig's Restorative Dental Materials. Mosby Elsevier, St. Louis, USA, 2006, pp.513-553.
92. Ayman, E., Ellakwa, M.A., Morsy, A.M.: Effect of aluminum oxide addition on the flexural strength and thermal diffusivity of heat polymerized acrylic resin. J Prosthodont., 17: 439-444, 2008.
93. Beşergil, B.: Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi. İkinci baskı, Ankara, 2008, s.8-20.
94. Gündüz, T.: Instrumental Analiz. Gazi Kitabevi, Ankara, 2007, s.321-325.
95. Skoog, D.A. and Leary, J.J.: Instrumental Analysis. Sounders College Publishing. New York, 1992, pp.230-256.
96. Pungor, E.: A Practical Guide to Instrumental Analysis. CRC Press. Inc. Boca Raton, 1995, p.34.
97. Skoog, D.A. and Holler, F.J.: Principles of Instrumental Analysis. Harcourt Brace and Company. T.A. Nienman., 1998, pp.76-78.
98. Gündüz, T.: Instrumental Analiz. Gazi Kitabevi. Onuncu baskı. Ankara, 2007, s.459-500.
99. Balcı, M.: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi. Odtü Yayıncılık. Üçüncü baskı. Ankara, 2011, s.7-34.
100. Gündüz, T.: Instrumental Analiz. Gazi Kitabevi. Onuncu baskı, Ankara, 2007, s.749-768.
101. Brown, M.E.: Introduction to Thermal Analysis. Kluwer Aca. Pub. St. Louis, 2001, pp19-88.
102. Wisskott, H.W.A., Nichols J.I., Belser, V.C.: Stress fatigue: Basic principles and prosthodontic implications. Int J Prosthodont., 8: 105-116, 1995.

- 103.** Polyzois, G.L., Tarantili, P.A., Frangou, M.J., Andreopoluos, A.G.: Fracture force, deflection at fracture, and toughness of repaired denture resin subjected to microwave polymerization or reinforced with wire or glass fiber. *J Prosthet Dent.*, 86(6): 613-619, 2001.
- 104.** Jagger, D.C., Harrison, A., Vowles, R., Jagger, R.: The effect of the addition of surface treated chopped and continuous poly (methyl methacrylate) fibres on some properties of acrylic resin. *J. Oral Rehabil.*, 28: 865-872, 2001.
- 105.** Puri, G., Berzins, D.W., Dhuru, V.B., Raj, P.A., Rambhia S.K., Dhir, G., Dentino, A.R.: Effect of phosphate group addition on the properties of denture base resins. *J Prosthet Dent.*, 100: 302-308, 2008.
- 106.** Rodford, RA.: Further development and evaluation of high impact strength denture base materials. *J Dent.*, 18: 151-157, 1990.
- 107.** Matsukawa, S., Hayakawa, T., Nemoto, K.: Development of high-toughness resin for dental applications. *Dent Mater.*, 10: 343-346, 1994.
- 108.** Franklin, P., Wood, D.J., Bubb, N.L.: Reinforcement of poly(methyl methacrylate) denture base with glass flake. *Dent Mater.*, 21: 365–370, 2005.
- 109.** Bufkin, BG., Grawe, JR.: Survey of the Applications, Properties, and Technology of Crosslinking Emulsions-1. *J. Coat. Technol.*, 50 (641): 41-55, 1978.
- 110.** Huang, Y., Jones, F.N.: Synthesis of crosslinkable acrylic latexes by emulsion polymerization in the presence of etherified melamine-formaldehyde (MF) resins *Prog Org Coat.*, 28: 133-141, 1996.
- 111.** Umemoto, K., Kurata, S., Morishita, K., Kawase, K.: Basic study of a new soft resin applied with bisfunctional siloxane oligomer. *Dent Mater J.*, 26 (5): 656-658, 2007.

- 112.** Warson, H. and Finch, C.A.: *Fundamental of Polymer Chemistry*. Vol 1. Applications of synthetic resin latices. John Wiley and Sons Publishing. New York, 2001, pp.3-16.
- 113.** Umemoto, K. and Kurata, S.: Basic study of a new denture base resin applying hydrophobic methacrylate monomer. *Dent Mater J.*, 16(1): 21-30, 1997.
- 114.** Pai, R.K., Jovice, B.S., Pillai, S., Bergström, L., Hedin, N.: Temperature-induced formation of strong gels of acrylamide-based polyelectrolytes. *J Col and Inter Sci.*, 337(1): 46-53, 2009.
- 115.** Usanmaz, A., Ateş, J., Doğan, A.: Thermal and Mechanical Properties of Microwave- and Heat-Cured Poly(methyl methacrylate) Used as Dental Base Material. *J Appl Polym Sci* 90: 251-256, 2003.
- 116.** Ali, IL., Yunus, N., Abu-Hassan, M.I.: Hardness, flexural strength, and flexural modulus comparisons of three differently cured denture base systems. *J Prosthodont.*, 17:545-549, 2008.
- 117.** Doğan, A., Bek, B., Çevik, N., Usanmaz, A.: The effect of preparation conditions of acrylic denture base materials on the level of residual monomer, mechanical properties and water absorption. *J Dent.*, 23: 313-318, 1995.
- 118.** Lai, C.P., Tsai, M.H., Chen, M., Chang, H.S., Tay, H.H.: Morphology and properties of denture acrylic resins cured by microwave energy and conventional water bath. *Dent Mater.*, 20: 133-141, 2004.
- 119.** Bayraktar, G., Güvener, B., Bural, C., Uresin, Y.: Influence of polymerization method, curing process, and length of time of storage in water on the residual methyl methacrylate content in dental acrylic resins. *J Biomed Mater Res Part B:Appl Biomater*, 76(2):340-345, 2006.



- 120.** Compagnoni, MA., Barbosa, DB., Souza, RF., Pero, AC.: The effects of polymerization cycles on porosity of microwave processed denture base resins. *J Prosthet Dent.*, 91: 281-285, 2004.
- 121.** Reitz, P.V., Sanders, J.L., Levin, B.: The curing of denture acrylic resins by microwave energy: physical properties. *Quint. Int.*, 8: 547-551, 1985.
- 122.** Shlosberg, S.R., Goodcare, C.J., Munoz, C.A., Moore, B.K., Schnell, R.J.: Microwave energy polymerization of poly(methyl methacrylate) denture base resin. *Int. J. Prosthodont.*, 2: 453-458, 1989.
- 123.** Faot, F., Costa, MA., Del Bel Cury, AA., Rodrigues Garcia, RC.: Impact strength and fracture morphology of denture acrylic resins. *J Prosthet Dent.*, 96(5): 367-373, 2006.
- 124.** Machado, C., Sanchez, E., Azer, SS., Uribe, JM.: Comparative study of the transverse strength of three denture base materials. *J Dent.*, 35(12): 930-933, 2007.
- 125.** Shahdad, SA., McCabe, JF., Bull, S., Rusby, S., Wassell, RW.: Hardness measured with traditional Vickers and Martens hardness methods. *Dental Mater.*, 23: 1079-1085, 2007.
- 126.** Blagojevic, V., Murphy, VM.: Microwave polymerization of denture base materials. A comparative study. *J Oral Rehab.*, 26(10):804-808, 1999.
- 127.** Nagai, E., Otani, K., Satoh, Y., Suzuki, S.: Repair of denture base resin using woven metal and glass fiber: effect of methylene chloride pretreatment. *J Prosthet Dent.*, 85: 496-500, 2001.
- 128.** Vojdani, M., Rezaei, S., Zareeian, L.: Effect of chemical surface treatments and repair material on transverse strength of repaired acrylic denture resin. *Indian J Dent Res.*, 19: 2-5, 2008.

- 129.** Rached, R.N. and Del Bel Curry, A.A.: Heat-cured acrylic resin repaired with microwave-cured one: bond strength and surface texture. *J Oral Rehabil.*, 28: 370–375, 2001.
- 130.** Elhadiry, SS., Yunus, N., Arrifin, YT.: Effect of cavity preparation on the flexural strengths of acrylic resin repairs. *J Appl Oral Science.*, 18(6): 546-550, 2010.
- 131.** Kantar, K.: Kopolimer yapıda hazırlanan akrilik rezinlerin termal ve reolojik özelliklerinin dinamik mekanik analiz (DMA) ile incelenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniv. Sağlık Bilimleri Enst., Ankara 2005.
- 132.** Levent, H.: Farklı materyallerle güçlendirilen akrilik rezinlerin yaşlandırma işlemi sonrası fiziksel özelliklerinin değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniv. Sağlık Bilimleri Enst., Ankara 2002.
- 133.** Archadian, N., Kawano, F., Ohguri, T., Ichikawa, T., Matsumoto, N.: Flexural strength of rebased denture polymers. *J. Oral Rehabil.*, 27: 690-696, 2000.
- 134.** Rodford, RA., Braden, M., Clarke, RL.: Variation of young's modulus with the specimen's aspect ratio. *Biomat.*, 14(10): 787-786, 1993.
- 135.** Yunus, N., Rashid, A., Azmi, L.L., Abu-Hassan, M.I.: Some flexural properties of a nylon denture base polymer. *J Oral Rehabil.*, 32: 65-71, 2005.
- 136.** Gündüz, T.: *Instrumental Analiz*. Gazi Kitabevi. Onuncu baskı. Ankara, 2007 s.334-356.
- 137.** Kurata, S., Yamazaki, N.: Synthesis of dimethacryloxy ethyl-1,1,6,6-tetrahydro perfluorohexamethylene-1,6-dicarbamate as dental base monomers and the mechanical properties of the copolymers of the monomer and methyl methacrylate. *Dent Mater J.*, 30(1): 103-108, 2011.

- 138.** Li, X., Yang, T., Gao, Q., Yuan, J., Cheng, S.: Biomimetic synthesis of copolymer–silica nanoparticles with tunable compositions and surface property. *J. Colloid Interface Sci.*, 338(1): 99-104, 2009.
- 139.** Ohya, A. and Imai, Y.: Differential Scanning Calorimetric Study of Acrylic Resin Powders Used in Dentistry. *Dent Mater J.*, 19(4): 346-351, 2000.
- 140.** Muhtarogullari, İ.F.: Akrilik rezin protez materyallerinin reolojik özelliklerini etkileyen faktörler. Doktora Tezi, Gazi Üniv. Sağlık Bilimleri Ens., Ankara, 1997.
- 141.** Chen, T. and Kusy, RP.: Effect of methacrylic acid:methyl methacrylate monomer ratios on polymerization rates and properties of polymethyl methacrylates. *J Biomed Mater Res.*, 36(2): 190-199, 1997.



**ÖZGEÇMİŞ**

- Ad- Soyad:** ELİF AYDOĞAN AYAZ
- Doğum Tarihi:** 23.04.1983
- Uyruğu:** TC
- Eğitimi:**
- Dumlupınar İlkokulu (1989-1992)
  - İhsan Koz İlköğretimokulu (1992-1994)
  - Trabzon Kanuni Anadolu Lisesi (1994-2001)
  - Ankara Üniversitesi Diş Hekimliği Fakóltesi (2001-2006)
  - Karadeniz Teknik Üniversitesi Diş Hekimliği Fakóltesi  
Protetik Diş Tedavisi AD araştırma görevlisi (2006-....)
  - Karadeniz Teknik Üniversitesi Diş Hekimliği Fakóltesi  
Protetik Diş Tedavisi AD doktora öğrencisi (2007-....)
- Yabancı Dil:** İngilizce
- İletişim Adresi:** Karadeniz Teknik Üniversitesi Diş Hekimliği Fakóltesi  
Protetik Diş Tedavisi AD/TRABZON
- Telefon:** (0462) 3774779
- E.mail:** aydelif@hotmail.com