

**T.C.  
HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
DİŞ HEKİMLİĞİ FAKÜLTESİ  
PROTETİK DİŞ TEDAVİSİ ANABİLİM DALI**

**FARKLI ÜRETİM TEKNİKLERİYLE ÜRETİLEN PROTEZ  
KAİDE MATERYALLERİNDEN SALINAN REZİDÜEL  
MONOMER MİKTARININ KARŞILAŞTIRILMASI**

**Dt. Mert TEZCAN**

**PROTETİK DİŞ TEDAVİSİ PROGRAMI  
UZMANLIK TEZİ**

**ANKARA**

**2022**



**T.C.  
HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
DİŞ HEKİMLİĞİ FAKÜLTESİ  
PROTETİK DİŞ TEDAVİSİ ANABİLİM DALI**

**FARKLI ÜRETİM TEKNİKLERİYLE ÜRETİLEN PROTEZ  
KAİDE MATERYALLERİNDEN SALINAN REZİDÜEL  
MONOMER MİKTARININ KARŞILAŞTIRILMASI**

**Dt. Mert TEZCAN**

**PROTETİK DİŞ TEDAVİSİ PROGRAMI  
UZMANLIK TEZİ**

**TEZ DANIŞMANI  
Prof. Dr. Ahmet Atila ERTAN**

**ANKARA  
2022**

## ONAY SAYFASI

## YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü/Dekanlık tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “*Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge*” kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricince YÖK Ulusal Tez Merkezi / H.Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir. (1)
- Enstitü / Fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren ... ay ertelenmiştir. (2)
- Tezimle ilgili gizlilik kararı verilmiştir. (3)

02/09/2022

Mert Tezcan

<sup>i</sup> “*Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge*”

(1) *Madde 6. 1. Lisansüstü teze ilgili patent başvurusu yapılması veya patent alma sürecinin devam etmesi durumunda, tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü veya fakülte yönetim kurulu iki yıl süre ile tezin erişime açılmasının ertelenmesine karar verebilir.*

(2) *Madde 6. 2. Yeni teknik, materyal ve metotların kullanıldığı, henüz makaleye dönüşmemiş veya patent gibi yöntemlerle korunmamış ve internette paylaşılmış durumda 3. şahıslara veya kurumlara haksız kazanç imkânı oluşturabilecek bilgi ve bulguları içeren tezler hakkında tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü veya fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile altı ayı aşmamak üzere tezin erişime açılması engellenebilir.*

(3) *Madde 7. 1. Ulusal çıkarları veya güvenliği ilgilendiren, emniyet, istihbarat, savunma ve güvenlik, sağlık vb. konulara ilişkin lisansüstü tezlerle ilgili gizlilik kararı, tezin yapıldığı kurum tarafından verilir \*. Kurum ve kuruluşlarla yapılan iş birliği protokolü çerçevesinde hazırlanan lisansüstü tezlere ilişkin gizlilik kararı ise, ilgili kurum ve kuruluşun önerisi ile enstitü veya fakültenin uygun görüşü üzerine üniversite yönetim kurulu tarafından verilir. Gizlilik kararı verilen tezler Yükseköğretim Kuruluna bildirilir.*

*Madde 7.2. Gizlilik kararı verilen tezler gizlilik süresince enstitü veya fakülte tarafından gizlilik kuralları çerçevesinde muhafaza edilir, gizlilik kararının kaldırılması halinde Tez Otomasyon Sistemine yüklenir*

\* *Tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü veya fakülte yönetim kurulu tarafından karar verilir.*

## ETİK BEYAN

Bu çalışmadaki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, görsel, işitsel veyazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, yararlandığım kaynaklara bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu, tezimin kaynak gösterilen durumlar dışında özgün olduğunu, Prof. Dr. Ahmet Atila ERTAN danışmanlığında tarafımdan üretildiğini ve Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Yönergesine göre yazıldığını beyan ederim.

Mert Tezcan

## TEŞEKKÜR

Tez jürimde bulunarak bizi onurlandıran değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Şenay Canay ve Sayın Prof. Dr. Selim Erkut'a,

Beni hiçbir zaman cevapsız bırakmayan, tecrübelerini aktaran çok değerli hocalarıma ve H.Ü Protetik Diş Tedavisi Akademik Kadrosu'na,

Tez çalışmama olan katkılarından dolayı H.Ü Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalında Doktorasına devam eden Ozan Kaplan'a

Tez çalışmama olan katkılarından dolayı H.Ü Diş Hekimliği Fakültesi Protetik Diş Tedavisi Teknisyeni Hakan Yalçın'a

İyi ve kötü günde, hiçbir zaman beni yalnız bırakmayan kardeşim Şamil Doymuş'a

Merve Uzel, Aylin Çakmak, Cemil Ulaş ve tüm asistan arkadaşlarıma

Desteklerini her zaman yanımda hissettiğim canım aileme

Teşekkürlerimi sunarım.

## ÖZET

**TEZCAN M. Farklı Üretim Teknikleriyle Üretilen Protez Kaide Materyallerinden Salınan Rezidüel Monomer Miktarının Karşılaştırılması Hacettepe Üniversitesi, Diş Hekimliği Fakültesi. Protetik Diş Tedavisi Uzmanlık Tezi, Ankara, 2022.** 3 boyutlu yazıcı teknolojisi kullanımı dental alanda hızla artmaktadır. Bilgisayar destekli üretim kategorisinde bulunan eklemeli üretim olarak da adlandırılan bu teknoloji protez kaidesi üretimi için de kullanılmaktadır. Protez kaidesi üretimi için kullanılan polimerlerin polimerizasyonu sırasında, tüm monomerler tepkimeye katılamaz ve polimer içerisinde serbest halde bulunurlar. Rezidüel monomerler oral kaviteye sızarak inflamasyon, iritasyon, hipersensitivite gibi sitotoksik ve alerjik etkiler yaratabilirler. Protezin hastaya teslimi öncesinde polimer içerisinde veya etrafında kalan rezidüel monomer miktarını azaltmak amacıyla farklı yöntemler uygulanmaktadır. Bu çalışmanın amacı farklı rezidüel monomer miktarı azaltma yöntemleri uygulanan konvansiyonel ısı ile polimerize veya 3 boyutlu yazıcı ile üretilen protez kaide materyallerinden 1gün ve 1 hafta içerisinde salınan rezidüel monomer miktarlarını karşılaştırmaktır. Kullanıcı talimatlarına göre 3 boyutlu yazıcı ile (n=96) konvansiyonel yöntem ile (n=96) olmak üzere toplam 192 polimer örneği üretilmiştir. Her iki grup uygulanacak rezidüel monomer azaltma yöntemleri için 4 farklı alt gruba (n=24) bölünmüştür. Her alt grup ise 1 gün ve 1 hafta bekleyecek şekilde tekrar ikiye ayrılmıştır. Oluşturulan alt gruplardaki örnekler (n=24); herhangi bir işlem uygulanmayan (kontrol), 5 dakika ultrasonik (40khz) izopropil alkol banyosu (%99), 24 saat distile su banyosu, 3 dakika etanol(%99) banyosu olmak üzere rezidüel monomer azaltma yöntemleri uygulanmıştır. 3ml %75 etanol sıvısında 1 gün ve 1 hafta bekletilen polimer örneklerinden salınan rezidüel monomer miktarını belirlemek amacıyla yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) yöntemi uygulanmıştır. Konvansiyonel ısı ile polimerize olan total protez kaidesi örneklerinden salınan MMA ve EGDMA, 3 boyutlu yazıcı ile üretilen protez kaide örneklerinden salınan UDMA ve TEGDMA monomerleri analiz edilmiştir. Veriler rezidüel monomer azaltma yöntemleri için Kruskal Wallis ile değerlendirilmiştir. Aynı rezidüel monomer azaltma yönteminin uygulandığı 1 gün ve 1 hafta bekletilen gruplar arasında ise Mann Whitney U testi uygulanmıştır. 3 boyutlu yazıcı ile üretilen gruplarda 5 dakika ultrasonik izopropil alkol banyosu uygulanan ve 3 dakika etanol(%99) banyosu uygulanan 1 gün ve 1 hafta bekletilen gruplarda UDMA ve TEGDMA monomerleri salınım miktarları açısından kontrol grubuna göre istatistiksel olarak anlamlı derecede daha düşük bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Konvansiyonel yöntem olan ısı ile polimerize kaide materyali örnek gruplarında ise rezidüel monomer azaltma yöntemleri açısından bir fark bulunamamıştır ( $p>0,05$ ). 3 boyutlu yazıcı ile üretilen protez kaide materyaline uygulanan ultrasonik izopropil alkol banyosu veya etanol banyosu rezidüel monomer salınımını önemli ölçüde azaltmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** rezidüel monomer, eklemeli üretim, protez kaide materyali, rezidüel monomer azaltma yöntemleri, yüksek performanslı likit kromatografisi

Destekleyen kurumlar: H.Ü.B.A.K.B Destek Projesi (Proje Kodu: TDH-2021-19291)



## ABSTRACT

**TEZCAN M. Comparison of the Amount of Residual Monomer Released from Denture Base Produced with Different Production Techniques Hacettepe University, Faculty of Dentistry, Thesis in Prosthodontics, Ankara, 2022.** The use of three-dimensional printer technology is increasing rapidly in the dental field. This technology, also called additive manufacturing, which is in the category of computer aided production, is also used for the production of denture bases. During the polymerization of denture polymers, all monomers can't participate in the reaction and some monomers are free in the polymer. Residual monomers may leak into the oral cavity and cause cytotoxic and allergic effects such as inflammation, irritation, and hypersensitivity. Before the delivery of the denture to the patient, different methods are applied to reduce the amount of residual monomer. The aim of this study is to compare the amount of residual monomer released in 1 day and 1 week separately from heat-polymerized or 3D printed denture base materials applied different residual monomer amount reduction methods. A total of 192 polymer samples were produced with a 3D printer (n=96) and conventional method (n=96) according to user instructions. Both groups were divided into 4 different subgroups (n=24) for the residual monomer reduction methods to be applied. Each subgroup is divided into two, storage time for 1 day and 1 week. For the samples in the subgroups (n=24); residual monomer reduction methods were applied. Including no treatment (control), 5 minutes of ultrasonic (40kHz) with isopropyl alcohol bath (99%), 24 hours of distilled water bath, 3 minutes of ethanol (99%) bath. High performance liquid chromatography method was applied to determine the amount of residual monomer released from polymer samples kept in 3ml 75% ethanol storage media for 1 day and 1 week separately. MMA and EGDMA released from conventional heat-cured total denture base samples, UDMA and TEGDMA monomers released from denture base samples produced with 3D printer were analyzed. Data were evaluated with Kruskal Wallis for residual monomer reduction methods. The Mann Whitney U test was applied between the groups that were kept for 1 day and 1 week in which the same residual monomer reduction method was applied. UDMA and TEGDMA monomer release amounts were found to be statistically significantly lower in the groups produced with a 3D printer, in the groups that were treated with an ultrasonic isopropyl alcohol bath for 5 minutes and ethanol (99%) bath for 3 minutes and kept for 1 day and 1 week compared to the control group ( $p < 0.05$ ). In the sample groups of heat polymerized base material, which is the conventional method, no difference was found in terms of residual monomer reduction methods ( $p > 0.05$ ). Isopropyl alcohol bath applied with ultrasonic or ethanol bath to the denture base material produced with a 3D printer significantly reduced the residual monomer release.

**Keywords:** residual monomer, additive manufacturing, denture base material, residual monomer reduction methods, high pressure liquid chromatography

Supported by H.Ü.B.A.K.B. Support Project (Project Code: TDH-2021-19291)

## İÇİNDEKİLER

ONAY SAYFASI	iii
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI	iv
ETİK BEYAN	v
TEŞEKKÜR	vi
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
ŞEKİLLER	xii
TABLolar	xv
<b>1. GİRİŞ</b>	1
<b>2. GENEL BİLGİLER</b>	3
2.1. Polimerler	3
2.1.1. Polimer Yapısı	3
2.1.2. Polimerlerin Mekanik ve Fiziksel Özellikleri	4
2.1.3. Polimerizasyon kimyası	5
2.2. Protez Kaide Materyalleri	7
2.2.1. Isı ile polimerize olan polimerler	9
2.2.2. Otopolimerizan Polimerler	11
2.2.3. Termoplastik Toz İçeren Polimerler	11
2.2.4. Işıkla Polimerize Olan Polimerler	12
2.2.5. Mikrodalga ile Polimerize Olan Polimerler	12
2.3. Protez Kaide Üretiminde CAD/CAM Yöntemlerinin Kullanımı	13
2.3.1. Eksiltmeli Üretim Yöntemi Kullanımı	14
2.3.2. Eklemeli Üretim Yöntemi	15
2.4. Rezidüel Monomer	21
2.4.1. Polimerizasyon Siklusunun Rezidüel Monomer Miktarına Etkisi	23
2.4.2. Polimer/Monomer Oranının Rezidüel Monomer Miktarına Etkisi	23
2.4.3. Polimerizasyon Yönteminin Ve Formülasyonun Rezidüel Monomer Miktarına Etkisi	24
2.5. Rezidüel Monomer Miktarını Azaltmak İçin Kullanılan Teknikler	25

2.6. Rezidüel Monomer Miktarının Belirlenmesinde Kullanılan Test Yöntemleri	27
2.6.1. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi	28
<b>3. GEREÇ VE YÖNTEM</b>	<b>31</b>
3.1. Örneklerin hazırlanması	32
3.2. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi Analizi	37
<b>4. BULGULAR</b>	<b>42</b>
<b>5. TARTIŞMA</b>	<b>62</b>
<b>6. SONUÇLAR</b>	<b>67</b>
<b>7. KAYNAKLAR</b>	<b>68</b>
<b>8. EKLER</b>	
EK 1. Orjinallik Ekran Çıktısı	
EK 2. Dijital Makbuz	
<b>9. ÖZGEÇMİŞ</b>	

## SİMGELER VE KISALTMALAR

<b>BİS-EMA</b>	Bisphenol A ethoxylated dimethacrylate- Bisfenol A-etoksile dimetakrilat
<b>BİS-GMA</b>	Bisphenol A-glycidyl methacrylate- Bisfenol A-glisidil metakrilat
<b>CAD</b>	Computer Aided Design- Bilgisayar Destekli Tasarım
<b>CAM</b>	Computer Aided Manufacturing- Bilgisayar Destekli Üretim
<b>CLIP</b>	Continuous Liquid Interface Production- Sürekli sıvı arayüz üretimi
<b>DLP</b>	Digital light processing- Dijital Işık İşleme
<b>EGDMA</b>	Ethylene glycol dimethacrylate- Etilen-glikol-dimetakrilat
<b>HPLC</b>	High Performance Liquid Chromatography- Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
<b>ISO</b>	International Standards Organization- Uluslararası Standartlar Organizasyonu
<b>LCD</b>	Liquid-crystal display- Sıvı Kristal Ekran
<b>LED</b>	Light Emitting Diode- Işık Yayan Diyot
<b>LED</b>	Light-emitting diode- Işık yayan diyot
<b>MMA</b>	Methyl methacrylate- Metil metakrilat
<b>PMMA</b>	Polymethyl methacrylate- Polimetilmetarilat
<b>SLA</b>	Stereolithography- Sterolitografi
<b>STL</b>	Standard Tessellation Language- Standart Üçgen Dili
<b>TEGDMA</b>	Triethylene glycol dimethacrylate -Trietilen-glikol-dimetakrilat
<b>Tg</b>	Glass Transition Temperature- Cam Geçiş Sıcaklığı
<b>UDMA</b>	Urethane-dimethacrylate -Üretan-dimetakrilat
<b>UV</b>	Ultraviolet- Ultraviyole
<b>mAU</b>	Mili absorbance unit- Mili absorpsiyon ünitesi

## ŞEKİLLER

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
2.1. Eklemeli üretim teknolojileri	17
2.2. VAT polimerizasyon yöntemleri ve mekanizmaları	18
2.3. HPLC sistemi ve bileşenleri	30
3.1. Örnek grupları, alt grupları ve örnek numaralarının dağılımı	32
3.2. Konvansiyonel ısıyla polimerize kaide materyali için muflaların hazırlanması	33
3.3. Konvansiyonel ısıyla polimerize kaide materyali toz-likit	34
3.4. Alpha 3D programı görüntüsü	35
3.5. 3 boyutlu yazma işlemi sonrası platforma bağlı örneklerin görüntüsü	35
3.6. HPLC viallerinin hazırlanması	38
3.7. Standart TEGDMA, EGDMA ve UDMA monomerlerine ait alıkonma zamanı ve pik alanları	38
3.8. Standart MMA'monomerine ait alıkonma zamanı ve pik alanı	39
3.9. Standart TEGDMA'ya ait lineer kalibrasyon denklem grafiği	39
3.10. Standart EGDMA'ya ait lineer kalibrasyon denklem grafiği	40
3.11. Standart UDMA'ya ait lineer kalibrasyon grafiği	40
3.12. Standart MMA'ya ait lineer kalibrasyon grafiği	41
4.1. 3 boyutlu yazıcı ile üretilen ve herhangi bir işlem uygulanmayan 1 günlük monomer salınımı tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup A)	44
4.2. 3 boyutlu yazıcı ile üretilen ve 5 dakika ultrasonik izopropil alkol banyosu uygulanan 1 günlük monomer salınımı tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup B)	44
4.3. 3 boyutlu yazıcı ile üretilen 24 saat distile su banyosu uygulanan 1 günlük monomer salınımı tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup C)	45
4.4. 3 boyutlu yazıcı ile üretilen 3 dakika etanol banyosu uygulanan 1 günlük monomer salınım tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup D)	45
4.5. 3 boyutlu yazıcı ile üretilen herhangi bir işlem uygulanmayan 1 haftalık monomer salınımı tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup E)	46
4.6. 3 boyutlu yazıcı ile üretilen 5 dakika ultrasonik izopropil alkol banyosu uygulanan 1 haftalık monomer salınımı tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup F)	46
4.7. 3 boyutlu yazıcı ile üretilen 24 saat distile su banyosu uygulanan 1 haftalık monomer salınımı tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup G)	47
4.8. 3 boyutlu yazıcı ile üretilen 3 dakika etanol banyosu uygulanan 1 haftalık monomer salınımı tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup H)	47

<b>4.9.</b>	Konvansiyonel yöntem olan ısı ile polimerize kaide materyalinden üretilen herhangi bir işlemin uygulanmadığı 1 günlük monomer tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup I)	48
<b>4.10.</b>	Konvansiyonel yöntem olan ısı ile polimerize kaide materyalinden üretilen 5 dakika ultrasonik izopropil alkol banyosu uygulanan 1 günlük monomer tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup K)	48
<b>4.11.</b>	Konvansiyonel yöntem olan ısı ile polimerize kaide materyalinden üretilen 24 saat distile su banyosu uygulanan 1 günlük monomer tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup L)	49
<b>4.12.</b>	Konvansiyonel yöntem olan ısı ile polimerize kaide materyalinden üretilen 3 dakika etanol banyosu uygulanan 1 günlük monomer tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup M)	49
<b>4.13.</b>	Konvansiyonel yöntem olan ısı ile polimerize kaide materyalinden üretilen herhangi bir işlemin uygulanmadığı 1 haftalık monomer tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup N)	50
<b>4.14.</b>	Konvansiyonel yöntem olan ısı ile polimerize kaide materyalinden üretilen 5 dakika ultrasonik izopropil alkol banyosu uygulanan 1 haftalık monomer tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup O)	50
<b>4.15.</b>	Konvansiyonel yöntem olan ısı ile polimerize kaide materyalinden üretilen 24 saat distile su banyosu uygulanan 1 haftalık monomer tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup P)	51
<b>4.16.</b>	Konvansiyonel yöntem olan ısı ile polimerize kaide materyalinden üretilen 3 dakika etanol banyosu uygulanan 1 haftalık monomer tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup R)	51
<b>4.17.</b>	Üç boyutlu yazıcı ile üretilen örneklerden 1 günde salınan UDMA monomeri miktarı tanımlayıcı grafik (ppm)	52
<b>4.18.</b>	Üç boyutlu yazıcı ile üretilen örneklerden 1 günde salınan TEGDMA monomeri miktarı tanımlayıcı grafik (ppm)	53
<b>4.19.</b>	Üç boyutlu yazıcı ile üretilen örneklerden 1 haftada salınan UDMA monomeri miktarı tanımlayıcı grafik (ppm)	54
<b>4.20.</b>	Üç boyutlu yazıcı ile üretilen örneklerden 1 haftada salınan TEGDMA monomeri miktarı tanımlayıcı grafik (ppm)	55
<b>4.21.</b>	Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize kaide materyalinden üretilen örneklerden 1 gün içerisinde salınan MMA monomeri miktarı tanımlayıcı grafik (ppm)	57
<b>4.22.</b>	Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize kaide materyalinden üretilen örneklerden 1 gün içerisinde salınan EGDMA monomeri miktarı tanımlayıcı grafik (ppm)	57
<b>4.23.</b>	Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize kaide materyalinden üretilen örneklerden 1 hafta içerisinde salınan MMA monomeri miktarı tanımlayıcı grafik (ppm)	59

- 4.24.** Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize kaide materyalinden üretilen örneklerden 1 hafta içerisinde salınan EGDMA monomeri miktarı tanımlayıcı grafik (ppm) 59

## TABLOLAR

<b>Tablo</b>	<b>Sayfa</b>
<b>3.1.</b> 3 boyutlu yazıcı için reçine içeriği	36
<b>3.2.</b> Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize olan kaide materyali içeriği	36
<b>3.3.</b> Rezidüel monomer azaltma yöntemleri ve örnek sayıları (Grup isimleri)	36
<b>3.4.</b> Rezidüel monomer azaltma yöntemleri ve örnek sayıları (Grup isimleri)	36
<b>3.5.</b> Standart olarak kullanılan monomerler ve CAS numaraları	38
<b>4.1.</b> 3 boyutlu yazıcı ile üretilen kaide materyali örneklerinden salınan monomer miktarları (ppm)	42
<b>4.2.</b> Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize kaide materyalinden üretilen örneklerden salınan monomer miktarları (ppm)	43
<b>4.3.</b> Üç boyutlu yazıcı ile üretilen örneklerden 1 günde salınan UDMA monomeri miktarı tanımlayıcı istatistikleri (ppm)	52
<b>4.4.</b> Üç boyutlu yazıcı ile üretilen örneklerden 1 günde salınan TEGDMA monomeri tanımlayıcı istatistikleri (ppm)	52
<b>4.5.</b> Yöntem grupları arası istatistiksel karşılaştırmalar Her satır, sıfır hipotezini test eder. Önem düzeyi $p=0.05$ 'tir.	53
<b>4.6.</b> Üç boyutlu yazıcı ile üretilen örneklerden 1 haftada salınan UDMA monomeri miktarı tanımlayıcı istatistikleri (ppm)	54
<b>4.7.</b> Üç boyutlu yazıcı ile üretilen örneklerden 1 haftada salınan TEGDMA monomeri miktarı tanımlayıcı istatistikleri (ppm)	55
<b>4.8.</b> Yöntem grupları arası istatistiksel karşılaştırmalar. her satır, sıfır hipotezini test eder. önem düzeyi $p=0.05$ 'tir	55
<b>4.9.</b> Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize kaide materyalinden üretilen örneklerden 1 gün içerisinde salınan MMA monomeri tanımlayıcı istatistikleri (ppm)	56
<b>4.10.</b> Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize kaide materyalinden üretilen örneklerden 1 gün içerisinde salınan EGDMA monomeri miktarı tanımlayıcı istatistikleri (ppm)	57
<b>4.11.</b> Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize kaide materyalinden üretilen örneklerden 1 hafta içerisinde salınan MMA monomeri tanımlayıcı grafik (ppm)	58
<b>4.12.</b> Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize kaide materyalinden üretilen örneklerden 1 hafta içerisinde salınan EGDMA monomeri miktarı tanımlayıcı istatistikleri (ppm)	59



## 1. GİRİŞ

Polimerler, düşük moleküler ağırlığa sahip olan çok yüksek sayıdaki monomerin birbirleriyle kimyasal reaksiyona girerek oluşturduğu ve bu sayede daha yüksek moleküler ağırlığa sahip olan uzun zincirli makromoleküllerdir. Monomerlerin bir araya gelerek polimerlere dönüşmesi sürecine polimerizasyon adı verilir (1). Polimer kimyasında, polimer zinciri oluşurken bu dönüşüme katılmayan veya polimer içerisinde serbest halde bulunan monomerlere rezidüel monomer denir (2). Bu düşük moleküler ağırlıktaki monomerler yeterli miktarda bulduklarında ortama salınabilirler (3). Oral kaviteye sızan rezidüel monomerler inflamasyon, iritasyon, hipersensitivite gibi sitotoksik ve alerjik etkiler yaratabilirler (4-10).

Protez kaidesi, protezin dokular tarafında bulunan veyapay dişleri içermeyen bölümüdür. Çeşitli kontrendikasyonlar nedeniyle diğer tedavi yöntemlerinin mümkün olmadığı durumlarda tercih edilen, diğer yöntemlere göre daha düşük maliyet, invaziv olmayan tedavi yöntemleri olan takılıp çıkarılabilir protezler hastaların sağlıklı bir yaşam sürebilmesi için sıklıkla tercih edilen tedavi yöntemlerinden birisidir. Birçok durumda implantüstü protezlerde de protez kaide materyallerine ihtiyaç duyulmaktadır (11). İdeal bir protez kaidesi polimerizasyondan sonra hasta kullanımı için non-toksik ve biyouyumlu olmalıdır. Konvansiyonel yöntemde yani ısı ile polimerize olan akrilik reçine protez kaidesi üretimi için en çok kullanılan materyallerden birisidir. Birçok akrilik reçine toz ve likit olmak üzere karışıma hazır iki farklı komponent halinde tedarik edilir. Isı ile polimerize olan akrilik kaidelerinin üretiminde genel olarak akrilik hamurunun silikon ya da alçı kalıplar içerisinde oluşturulan negatif boşluğa konulup preslenmesi ve sıcak su ile polimerize edilmesi yöntemi uygulanır (1).

Eklemeli üretim yöntemi bir materyalin katman katman eklenerek istenilen boyut ve şekildeki objeye dönüştürülmesi felsefesine dayanır. Eklemeli üretim teknolojisi hızla gelişerek aparey üretimi, geçici ve daimi sabit restorasyon üretimi, protez kaidesi üretimi gibi konularda dijital iş akışlarına eklenmiştir (12). Eklemeli üretim yöntemi, bilgisayar destekli verilerin toplanması ve işlenmesinden sonra sanal obje dosyasının 3 boyutlu yazıcılar aracılığıyla üretilmesini sağlamaktadır. İş akışının sonunda 3 boyutlu yazıcıdan çıkan objenin temizlenmesi ve polimerizasyonun tamamlanması için yıkama ve post kütleme aşamaları yer almaktadır (13, 14).

Eklemeli üretim ya da konvansiyonel yöntemler ile üretilen protez kaidelerine, protezlerin kullanımı sırasında ağız ortamına salınma riski olan rezidüel monomer miktarını azaltmak amacıyla birçok yöntem uygulanmaktadır. Protez teslimi öncesi uygulanan bu yöntemler arasında; rezidüel monomerlerin distile suya difüzyon yoluyla özellikle ilk bir günde salınması nedeniyle 1 günlük distile su banyosu (15), izopropil alkol ve etil alkol gibi solventlerin rezidüel monomerleri çözücü ve temizleyici etkisi sebebiyle izopropil alkol veya etil alkol banyosu (16), post polimerize edici ve temizleyici etkisi nedeniyle ultrasonik enerji kullanımı (17) bulunmaktadır. Ancak hala bu yöntemler arasında herhangi bir standart oluşturulmamış olup, farklı polimerler üzerindeki etkileri ile ilgili çalışmalar sınırlı sayıdadır.

Bu çalışmanın amacı farklı rezidüel monomer azaltma yöntemlerinin konvansiyonel ısı ile polimerize veya 3 boyutlu yazıcı ile üretilen farklı kaide materyallerinden salınan rezidüel monomer miktarına olan etkisini araştırmaktır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Polimerler

#### 2.1.1. Polimer Yapısı

Polimerler, molekülleri düşük ağırlığa sahip yüksek sayıdaki monomerin birbirleriyle kimyasal reaksiyona girerek oluşturduğu daha yüksek moleküler ağırlıktaki uzun zincirli makromoleküllerdir. Monomerlerin bir araya gelerek polimerlere dönüşmesi sürecine polimerizasyon adı verilir (1). Materyal özellikleri açısından daha üstün olan reçine kavramı ise monomerler ya da makromoleküllerin kullanım amacına uygun olarak farklı materyaller ile bir araya getirilmesi sonucu oluşan kimyasal karışımlara verilen isimdir. Sentetik polimerler olarak bilinen plastikler; ısı, basınç ya da kimyasal reaksiyon ile diş hekimliğinde çok sık kullanılmak üzere kompleks şekillere dönüştürülebilirler (18).

Polimerlerde bulunan zincirler doğrusal veya dallanmış yapıda olabilir. Dallanmış yapıdaki polimer zinciri bir ana zincir ve bu zincire bağlanmış yan zincirlerden oluşur. Bu yan zincirler farklı bir ana zincire bağlanarak yapıca daha kuvvetli olan çapraz-bağlı polimerleri oluştururlar (18).

Moleküler zincir uzunluğu, zincir dallanmaları, çapraz bağlar ve zincirlerin birbirlerine göre olan konfigürasyonları polimerlerin karakteristik özelliklerini belirler. Zincir uzunluğundaki artış polimeri daha rijit bir hale getirir ve erime sıcaklığını artırır. Zincirler arasındaki çapraz bağları koparmak için gerekli olan enerji göreceli olarak, zincirlerin birbirlerine sadece sarıldığı hale göre daha yüksektir. Zincirlerin 3 boyutlu olarak birbirleriyle çapraz bağlar yapması polimerin rijidite ve rezistansını arttırmaktadır.

Polimerler eğer tek bir tekrarlayan üniteye sahip ise 'homopolimer', iki ya da daha fazla farklı tipte tekrarlayan üniteye sahipse 'kopolimer' ismini alırlar. Polimerde bulunan zincirlerin rastgele ve karmaşık bir şekilde bir araya geldiği bölgeler amorf yapı, daha düzenli bir araya geldiği bölgeler ise kristalin yapı olarak adlandırılır (18).

### 2.1.2. Polimerlerin Mekanik ve Fiziksel Özellikleri

Polimerlerin ana özelliklerine yön veren yapısal faktörler şu şekildedir (1);

- Tekrar eden ünitelerin moleküler yapısı
- Moleküler ağırlık ve zincir uzunlukları
- Zincir dallanma dereceleri
- Çapraz bağlantılar ve sayısı
- Plastikleştirici ajanların ve doldurucuların varlığı

Dental polimerler ağız içerisindeki ısırma ve çiğneme kuvvetlerine, termal değişikliklere, sıvı akışına karşı dayanıklı ve stabil olmalıdır. Uygulanan kuvvetler polimerlerde deformasyona neden olabilir. Polimerler kuvvetler karşısında plastik gerinim, elastik gerinim veya bunların kombinasyonu olan viskoelastik gerinime uğrayarak deforme olabilir. Plastik gerinim polimer zincirlerinin kuvvetler karşısında kayma hareketi ile geriye dönüşemeyen bir deformasyona uğramasıdır. Elastik gerinim, kuvvetler karşısında polimer zincirlerinin halkalarının açılıp kapanarak hızlı bir şekilde tamamıyla geriye dönüşen bir deformasyon şeklidir. Viskoelastik gerinim ise plastik ve elastik gerinimin birlikte bulunduğu, fakat kuvvet kaldırıldığında sadece elastik kısmın geriye döndüğü gerinim şeklidir.

Polimerlerin çözünürlükleri oldukça yavaştır ve nettir. Belirli sıvılar içerisinde ya çözünürler ya da çözünmezler. Polimerlerin çözünme karakteristikleri zincirlerin moleküler ağırlıklarına, polidispersitesine, zincirler arası çapraz bağlanmalara, kristalin özelliklerine ve zincir dallanmalarına bağlıdır. Daha uzun zincirlere sahip polimerler daha yavaş çözünürler (2).

Polimerler bir çözücüye daha çok emerek şişme ve buna bağlı olarak yumuşama eğilimindedir. Çözünme ise daha çok bu şişmiş bölgelerden oluşur. Zincirler arası çapraz bağlardaki artış çözünmeyi azaltarak polimeri daha dayanıklı hale getirir. Absorbe edilen moleküller zincirler arasına yerleşir ve zincirlerde kayma, ayrılma gibi etkiler yaratırlar. Bu lubrike edici etkiye plastikleştirme adı verilir. Plastikleştirici ajanlar reçinelerin kompozisyonuna katılarak polimerin yumuşama ve erime sıcaklıklarını düşürücü bir etki sağlayarak oda sıcaklıklarında daha yumuşak özellik kazanmasını sağlar. Bu ajanlar asıl etkilerini polimer zincirleri arasındaki sekonder bağları ve intermoleküler bağlantıları parsiyel olarak çözerek zincirler arası boşlukları arttırlar. Böylece kuvvetler karşısında zincirlerin kayma hareketlerini

önleyerek polimere daha elastik bir özellik kazandırır. Plastikleştirici ajanlar eksternal olarak katılabildiği gibi monomerler ile kopolimerler oluşturarak polimerin internal yapısına da katılabilirler (2).

Polimerler buldukları çevreden kompozisyonlarına, moleküler ağırlıklarına veyapılarına göre etkilenirler. Polimerler ısıya cevap olarak ‘termoset’ veya ‘termoplastik’ özellik gösterirler. ‘Termoplastik’ reçineler ısıtma ile yumuşayıp, soğutma ile sertleşirler ve ısıtma-soğutma işlemi ile tekrar tekrar işleme girebilirler. Termoplastik polimerlerin yapısındaki zincirler camsı geçiş fazı (Tg) sıcaklığının üzerinde birbirlerinden uzaklaşırlar. Böylece yumuşama başlar. Artan zincir mobilitesi polimer dayanıklılığını ve elastik modülüsünü düşürür. Termoplastik polimerlerdeki moleküler zincirler arasında göreceli olarak daha zayıf bağlar olduğu için tersine çevrilebilir bir reaksiyona girebilirler. Bu yüzden termoplastik polimerler termoset polimerlerin aksine organik çözücüler içerisinde daha kolay eriyebilir ve çözünürler. ‘Termoset’ polimerler sertleşme sırasında tersine çevrilemez bir kimyasal reaksiyona girerler, ısıyla yumuşamazlar ve zincirleri arasında güçlü çapraz bağlar barındırırlar (2).

Pratik açıdan bakıldığında camsı geçiş fazı (Tg) sıcaklığı polimerin kullanımı açısından önemi yüksektir. Örneğin camsı geçiş fazı sıcaklığı 60°C olan bir protez kaide polimeri normal ağız sıcaklığında katı iken 70 °C’lik bir sıcak içecek ile beraber yumuşayabilir ve eriyebilir (1).

### **2.1.3. Polimerizasyon kimyası**

Monomerlerin polimer yapısına dönüşmesi için ‘ilave polimerizasyon’ veya ‘kondenzasyon polimerizasyonu’ olmak üzere iki farklı yol vardır.

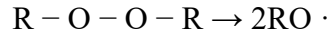
#### **İlave Polimerizasyon**

İlave polimerizasyon basitçe iki molekülün bir araya gelerek daha büyük bir molekülü oluşturmasıyla meydana gelir. Fakat bu reaksiyon sırasında herhangi bir yan ürün meydana gelmez.

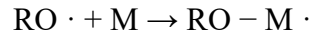
İlave polimerizasyon 4 ana aşamadan meydana gelir;

(1)Başlangıç (indüksiyon) safhası

Reaksiyon, başlatıcı serbest radikal kaynağının dekompoze olması ile başlar. Serbest radikaller başlatıcı olarak bilinen reaktif ajanlar tarafından üretilirler. Reaksiyonda yer alan reaktif ajan doğada iyonik halde bulunan bir molekül ya da serbest radikal olabilir. Dental alandaki en önemli başlatıcılardan birisi benzoil peroksittir. Başlatıcılar yapılarında genellikle aralarında rölatif olarak zayıf bir bağ bulunan ve dekompoze olduklarında bağlanmamış elektronlar açığa çıkaran iki reaktif ajanın bir araya gelmesinden oluşurlar. Bu dekompozisyon ısı, kimyasal ajanlar, görünür ışık, ultraviyole ışık, radyasyon gibi enerji kaynakları sayesinde gerçekleşir. Ortaya çıkan molekülün diğer monomere bağlanması sonucu başlangıç safhası sona erer (1, 2).



(Serbest radikal oluşumu) (R harfi reaktif ajanı ifade eder.)



(Monomer ve radikal ajan arasındaki bağlanma reaksiyonu) (M harfi monomer molekülünü ifade eder.)

#### (2) Büyüme safhası

Başlangıç safhası sonucu oluşan molekül yeni bir serbest radikal gibi davranarak yeni monomerler ile bağlar oluşturmaya başlar ve polimer zincirleri oluşur. Teorik olarak bu reaksiyon ortamda bulunan tüm monomerler bitene kadar devam etmelidir fakat bu durum pratik olarak asla gerçekleşmez.

#### (3) Zincir transferi safhası

Zincir transfer safhasında serbest radikal bir diğer monomere ya da aktif olmayan bir polimer zincirine transfer olarak yeni bir reaksiyon başlatır. Serbest radikalın ayrıldığı zincir ise terminasyon yani sonlanma safhasına girer.

#### (4) Sonlanma safhası

Sonlanma safhasında iki aktif zincirin birbirine bağlanması ya da bir zincirden diğerine bir hidrojen atomunun transferi sonucunda reaksiyon durur. Sonlanma safhasındaki reaksiyon sonucunda ölü polimer zincirleri meydana gelir. Ölü polimer zinciri artık reaksiyona girme yeteneğini kaybetmiştir.

Polimerizasyon sırasında ortalama moleküler ağırlık artar, zincirler arası dolanmalar meydana gelir, viskozite artmaya devam eder. Polimerizasyon aşamasının son safhalarına gelindiğinde polimer daha rijit ve katı bir hale geçer. Bu doyum

safhasında monomerlerin polimer yapısına katılımı giderek azalır. Bu durumun sebebi oldukça az sayıda monomerin kalması ve viskozitenin artmasıyla kalan monomerlerin aktif alanlara ulaşamamasıdır. Sonuç olarak polimer zincirleri çevresinde az sayıda reaksiyona girmeyen ‘rezidüel monomer’ olarak adlandırılan polimer zincirlerine katılmayan monomerler bulunur (1).

Monomer likidi içerisinde bulunan herhangi kirlilik ya da safsızlık polimerizasyonun inhibisyonuna neden olabilir. İnhibitör ajanların varlığı spontan polimerizasyonu önleyerek polimerin saklama süresini ve çalışma süresini uzatır. Polimer içeriğinde bulunan inhibitör ajanlar polimerizasyon derecesini etkilerler.

Oksijen, varlığında hızlı bir şekilde serbest radikallerle reaksiyona girerek polimerizasyonda inhibitör etki gösterir. Polimerizasyon derecesinin oksijen düzeyi düşük bir ortamda daha yüksek olduğu gösterilmiştir. Oksijenli bir ortamda oksijenin ortamın sıcaklığı, konsantrasyonu ve ışık yoğunluğu polimerizasyon derecesini etkileyebilir (2).

### **Kondenzasyon Polimerizasyon**

Basamaklı polimerizasyon olarak da bilinen kondenzasyon polimerizasyonu sırasında iki ya da daha fazla farklı molekülün kimyasal reaksiyonu sonucu su, alkol, amonyak gibi yan ürünler ortaya çıkabilir. Bu polimerizasyon tipinde bifonksiyonel ya da trifonksiyonel monomerler ilave polimerizasyonun aksine teker teker zincire katılım yerine simültane şekilde reaksiyona katılırlar (2). Kondenzasyon polimerizasyonu için en basit örnek esterifikasyon reaksiyonudur. Bir organik asit ve alkol reaksiyonu sonucu yan ürün olarak su molekülü oluşur (1).

### **2.2. Protez Kaide Materyalleri**

Protez kaidesi, protezin dokular tarafında bulunan veyapay dişleri içermeyen bölümüdür. İdeal bir protez kaidesinde bulunması gerekli özellikler aşağıda sıralanmıştır (1);

- Görünümü oral dokuları taklit edebilir olmalıdır.
- Kullanılan polimerin camsı geçiş fazı sıcaklığı yumuşamaya ve bozulmaya karşı dayanıklı olabilecek yükseklikte olmalıdır.

- Uzun dönemde termal yumuşamaya, internal streslere, devam eden polimerizasyona, su absorpsiyonuna karşı boyutsal stabilitesi yeterli olmalıdır.
- Yerçekimine karşı ve kullanım konforu için ağırlığı hafif olmalıdır.
- Termal iletkenliği ağız içerisinde yeterli olmalıdır.
- Herhangi bir yutma ya da inhalasyona karşı radyoopak olmalıdır.
- Rijit olmalı ve elastik modülü yüksek olmalıdır. Kırılmalara karşı yeterli bükülme dayanımına sahip olmalıdır.
- Uzun dönemli kullanım açısından yüksek yorgunluk sınırına sahip olmalıdır.
- Herhangi bir kaza anında parçalara ayrıлып yaralanmalara sebep olmaması ya da yere düşürüldüğünde protezin kırılmaması için yeterli çarpma dayanımına sahip olmalıdır.
- Sert yiyecekler ya da temizleme ajanlarına karşı yeterli abrazyon dayanımına sahip olmalıdır.
- Kimyasal olarak inert olmalı ve oral sıvıları absorbe etmemeli, oral sıvılarda çözünmemelidir.
- Polimerizasyondan önce dental teknisyen için toksik ve iritan olmamalıdır.
- Polimerizasyondan sonra hasta kullanımı için non-toksik ve biyouyumlu olmalıdır.
- Bakteriyel ve fungal kolonizasyonlara karşı dayanıklı olmalı, hijyenik bir yapıya sahip olmalıdır.

Protez kaide materyallerinin ISO 1567 kriterlerine göre sınıflandırılması şu şekildedir (19);

**Tip 1:** Isı ile polimerize olan polimerler

**Sınıf 1:** Toz ve sivi olarak ayrı şekilde

**Sınıf 2:** Plastik pat şeklinde

**Tip 2:** Otopolimerizan polimerler

**Sınıf 1:** Toz ve sıvı

**Sınıf 2:** Toz ve sıvı akışkan hallerde

**Tip 3:** Termoplastik toz içeren polimerler

**Tip 4:** Işık ile aktive olan polimerler

**Tip 5:** Mikrodalga ile polimerize olan polimerler



### 2.2.1. Isı ile polimerize olan polimerler

Akrilik reçine protez kaidesinde en çok kullanılan materyallerden birisidir. Materyal genellikle toz ve likit olmak üzere karışıma hazır iki farklı komponent halinde tedarik edilir. Majör komponent olan toz hali 100 mikron büyüklüklerinde polimetilmetakrilat taneciklerinden oluşur. Toz halinin içerisinde ayrıca başlatıcı olarak benzoil peroksit, plastisize edici ajanlar, pigmentler ve opaklaştırıcılar bulunur. Diğer komponent olan sıvı hali ise metil metakrilat monomerlerinden oluşur. Likit komponenti şeffaf, renksiz, düşük viskoziteli, kaynama noktası 100.3 °C olan sıvı halindedir. Metil metakrilat monomeri serbest radikal reaksiyonuna oldukça yatkın bir monomerdur. Toz halinde bulunan komponentle karıştırılıp aktive edildiğinde kaide materyali için polimetilmetakrilat oluşmaya başlar (1).

Polimetilmetakrilat camsı ve şeffaf bir görünüme sahiptir. Üreticiler ağız içerisinde doğala yakın bir görünüm için opaklaştırıcı ajanlar, venleri taklit etmek için ince fiberler, pembe rengi vermek için ise kadmiyum tuzlarını kullanırlar (1).

Likit içerisine polimerin fiziksel özelliklerini geliştirebilmek için çapraz bağlayıcı ajan eklenir. Bu çapraz bağlantıları sağlamak için genellikle glikol dimetakrilat ajanı kullanılır. Likit komponentinin içerisinde ayrıca raf ömrünü uzatmak için inhibitör ajan eklenir. Genelde inhibitör ajan olarak kullanılan hidrokinon türevleri likit içerisinde bulunan serbest radikalleri stabil hale getirerek oda sıcaklığında reaksiyonun gerçekleşmemesini sağlar (1).

Isı ile polimerize akrilik protez kaideleri üretim aşamasında likit ve toz karıştırılarak bir hamur haline getirilir. Bu aşamada kullanılan toz-likit oranı çalışılabilirlik, polimerizasyon sırasında oluşan boyutsal değişiklikler ve polimerizasyon oranı açısından oldukça önemlidir. Metil metakrilat monomeri polimere dönüşürken hacimsel olarak %21 oranında polimerizasyon büzülmesine uğrar. Bu büzülmeyi önlemek için yüksek toz-likit oranı kullanılır. Fakat toz-likit oranının artışı karışımın daha kuru hale gelerek oluşturulan hamurun manipülasyonunu zorlaştırır. Eğer karışımda yeterli likit kullanılmazsa polimetil metakrilat taneciklerini bir araya getiren monomer sayısı polimerizasyon için yeterli gelmez ve protez kaidesinde granüler bir görünüm ortaya çıkar. Toz ve likitin karıştırılmaya başlanmasının hemen ardından ‘kumlu’ bir görünüm ortaya çıkar. Periyot ilerledikçe ‘yapışkan’ hale gelen akril karışımından spatül uzaklaştırılırken

teller halinde uzamalar görülür. Karıştırılmaya devam edildikçe karışım ‘hamur’ haline gelir. Bu aşama karışımın muflaya yerleştirilerek şekillendirilebilmesi için ideal zamandır. Üreticiler hamurlaşma zamanına kadar olan kısmı olabildiğince kısa, hamur haline gelip muflaya yerleştirme sırasına kadar olan süreyi olabildiğince uzun tutmaya çalışmaktadırlar (1).

### **Basınçla kalıplama tekniği**

Akrilik hamurunun silikon ya da alçı kalıplar içerisinde oluşturulan negatif boşluğa konulup preslenmesi ve sıcak su yoluyla sağlanan ısı ile polimerize edilmesi esasına dayanır. Hamur haline getirilen yeterli miktardaki kaide materyali önceden hazırlanan alçılar içerisine yerleştirilir. Ardından mufla kapatılarak preslenir. Mufla açılır ve taşan fazla kaide materyali mufladan temizlenerek tekrar preslenir. Preslenen mufla artık sıcak su ya da mikrodalga yöntemiyle polimerizasyona hazırdır (1, 2).

### **Enjeksiyon kalıplama tekniği**

Akrilik hamurun özel mufla yapısında bir kanal aracılığıyla basınçlı bir şekilde muflanın içerisine enjekte edilmesi tekniğidir. Enjekte edilen hamurun polimerizasyonu ısı aracılığıyla gerçekleştirilir. Bu tekniğin basınçla kalıplama tekniğine göre avantajları arasında daha iyi boyutsal stabilite, daha homojen bir karışım ve daha az rezidüel monomer içermesi sayılabilir (1, 2).

Muflaya alınan akril hamuru ısı ile polimerize edileceği sıcak su banyosuna ya da mikrodalga fırınına alınır. Bu polimerizasyon sürecinde ısı ‘aktivatör’ görevi alır. Genel olarak ısı ile polimerize akril kompozisyonuna eklenen benzoil peroksit, 60 °C üzerinde ısıtıldığında dekompoze olarak serbest radikal kaynağı haline gelir. Protez kaide polimerizasyonu ekzotermik bir reaksiyondur. Hem ısı kaynağı hem de ekzotermik reaksiyonun sağladığı ısı arttıkça sayesinde polimerizasyon oranı hızlı bir şekilde yükselir (2).

Polimerizasyon siklus zamanları ve aşamaları kaidenin yapısını oldukça etkiler. Çok hızlı bir şekilde ısıtılan karışım içerisindeki monomer kaynama noktasını geçerek buharlaşır ve protez içerisinde gaz pörözitesine sebep olabilir. Yavaş bir şekilde ısıtılan protez kaidesinin yapısında ise polimerizasyon için yeterli enerjiye ulaşamayan rezidüel monomerler kalabilir (2).

Polimetil metakrilat asimetrik yapıya sahip olmasından dolayı mikrodalga enerji ile polimerize olabilir. Bu yöntem için özel olarak formüle edilmiş reçine ve metal olmayan muflalar gereklidir. Konvansiyonel mikrodalga fırını polimerizasyon için gerekli olan termal enerjiyi sağlar. Bu yöntemin en önemli avantajı polimerizasyonu hızlı bir şekilde gerçekleştirmesidir. Fakat ısının çok hızlı yükselmesi monomerin buharlaşmasına sebep olarak internal poroziteye sebep olabilir (2).

### **2.2.2. Otopolimerizan Polimerler**

Polimerizasyon aktivasyonu için ısı yerine kimyasal ajanların kullanıldığı polimerlere otopolimerize ya da kimyasal olarak aktive olan polimer adı verilir. Kimyasal aktivatör olarak genellikle protez kaide likidine tersiyer amin eklenebilir. Tersiyer amin benzoil peroksitin dekompozisyonuna yol açarak serbest radikallerin serbest kalmasına sebep olur (2).

Genel bir bulgu olarak otopolimerize polimerler ısı ile aktive olan polimerler kadar polimerize olmazlar ve polimerizasyon sonrasında reaksiyona girmeyen monomer sayısı daha fazla olabilir. Rezidüel monomer miktarının fazla olması plastisize etkisi nedeniyle protezin transvers gücünü düşürür. Ayrıca potansiyel bir irritan olan rezidüel monomerler biyouyumluluk açısından negatif yönde etki sağlar (2).

Kimyasal olarak aktive olan polimerler renk stabilitesi açısından ısı ile aktive olanlara göre daha fazla dezavantaja sahiptir. Otopolimerize kaide reçinelerinin akrilik yapay dişlere bağlantısı zayıftır (2).

### **2.2.3. Termoplastik Toz İçeren Polimerler**

Poliamid reçine protez kaide materyali olarak 1950 yıllarında kullanılmaya başlanmıştır. Poliamid sınıfına giren termoplastik polimerler kondenzasyon reaksiyonu ile polimerize olurlar. Jenerik ismi naylon olarak geçen termoplastik polimerlerin solventler içerisinde çözücülüğünün az olması, yüksek ısı dayanıklılığı ve elastik yapısı ile daha yüksek mukavemet sağlarlar (20, 21).

Daha yüksek elastisiteye sahip olan termoplastik reçineler, metal alerjisi ya da akrilik reçine alerjisi olan hastalar için toksikolojik olarak daha güvenlidir. Isı yerine

ile otopolimerizasyon yöntemi ile polimerize olmaları nedeniyle polimerizasyon büzülmesi daha kontrollüdür (22).

Literatürde termoplastik reçineler için su absorpsiyonu, yüzey pürüzlülüğünde yükseklik, bakteriyel kontaminasyon, renk stabilitesinde bozulma ve polisaj zorlukları gibi bildirimler bulunmaktadır. Bu nedenler sebebiyle sadece PMMA alerjisi olan ya da protezinde tekrarlayan kırıklar yaşayan hastalar gibi kısıtlı durumlarda kullanılmaktadır (23).

#### **2.2.4. Işıkla Polimerize Olan Polimerler**

Görünür ışıkla polimerize olan kaide polimerler yapılarında üretan dimetakrilat matrisi üzerine silika ve yüksek molekül ağırlığına sahip akrilik reçine monomerleri barındırırlar. Görünür ışık aktivatör olarak, reçine içerisindeki kamferokinon ise başlatıcı olarak görev yapar. Işık ile polimerize reçineler ile üretilen protezler, son şekil verildikten sonra kullanıcı talimatlarına göre 400-500 nanometrelik dalga boyları arasında görünür ışık veren özel polimerizasyon ünitesine koyularak polimerize edilir (2).

Işıkla polimerize dental kaide reçineleri daha kolay laboratuvar işlemleri sunarken aynı zamanda içerisinde metil metakrilat monomeri barındırmaması nedeniyle alerjik etkisi daha azdır. Polimer kimyasının gelişmesiyle Dentsply firması Eclipse adında ışıkla polimerize olan protez kaide polimeri geliştirmiştir. İçeriği UDMA monomeri ağırlıklı olan bu polimer, kolay manipülasyonu ve zaman alıcı birçok aşamayı elimine etmeyi amaçlamaktadır. Ayrıca üretici boyutsal keskinliğin konvansiyonel dental kaide polimerlerine göre daha iyi olduğunu iddia etmektedir (24).

#### **2.2.5. Mikrodalga ile Polimerize Olan Polimerler**

Mikrodalga enerji benzoil peroksiti çok hızlı bir şekilde dekompoze ederek monomerleri teşvik edip polimer oluşturmaya başlamasını sağlar. Mikrodalga fırınında yaratılan elektromanyetik alan akrilik monomerlerin birbirleri üzerinden hareket etmesini sağlayarak oryantasyonlarını sağlar (25).

2450MHz frekanslık mikrodalga enerjisinin etkisiyle MMA monomerlerinin dönme ve titreşim hareketleriyle oluşan sürtünme ile ısı açığa çıkar ve bu ısı

yardımıyla polimerizasyon sağlanır. Polimerizasyonun çok hızlı gerçekleşmesiyle zaman tasarrufu, daha iyi kaide adaptasyonu, polimerizasyon büzülmesi ve rezidüel monomer miktarının az olması, renk stabilitesinin yüksek olması ve daha temiz bir çalışma ortamı sağlanması avantajlarından; özel ekipman gerekliliği, maliyet ve hızlı ısı artışından kaynaklı pörozite oluşumu dezavantajlarından sayılabilir (26).

### **2.3. Protez Kaide Üretiminde CAD/CAM Yöntemlerinin Kullanımı**

Bilgisayar destekli tasarım (CAD- Computer Aided Design) ve bilgisayar destekli üretim (CAM- Computer Aided Manufacturing) diş hekimliğinde günümüzde dental kliniklerde ve dental laboratuvarlarda rutin olarak kullanılan güvenilir ileri teknoloji sistemleridir. Tüm CAD/CAM sistemlerinde bilginin toplanması, bilginin işlenmesi ve üretim olmak üzere 3 önemli aşama gerçekleştirilmektedir (27).

Dijital dental terimler sözlüğüne göre dijital total protez bilgisayar destekli tasarım, üretim yardımıyla üretilen total protezlere denilmektedir. Dijital total protez üretimi alçı dökülmesi, model üretimi ya da üretim için kullanılan materyalin elde manipülasyonu gibi aşamaları elimine ederek protezin final aşamasına getirilmesini kapsar (28).

Günümüzde diş hekimliğinde daha sık kullanılan bilgisayar destekli üretim yöntemi freze cihazlarıyla gerçekleştirilen eksiltmeli üretimdir. Eksiltmeli üretim tekniği, istenilen geometrideki cisimden daha büyük hacimdeki materyale freze cihazları aracılığıyla şekil verilerek istenilen geometriye ulaştırılmasına dayanmaktadır. Eklemeli üretim yani bilinen ismiyle 3 boyutlu yazıcılar ise materyali katman katman ekleyip birleştirerek istenilen geometrideki cismi üretmeyi amaçlamaktadır (29).

Total protezler total dişsizliğin rehabilitasyonunda kullanılan birincil tedavi yöntemlerinden birisidir. Total protez üretiminde kullanılan konvansiyonel teknikler birçok dezavantaja sahiptir. Total protez yapımında CAD-CAM sistemlerinin kullanılması birçok avantajı beraberinde sağlamak getirmektedir (30, 31).

Eksiltmeli üretim yönteminde kullanılan prepolimerize polimerler konvansiyonel yöntemle üretim tekniklerine göre daha az boyutsal değişikliğe uğrar ve daha iyi bir uyum sağlar. Ayrıca üstün fiziksel özellikleri palatal ve bukkal bölgelerde daha ince üretime olanak sağlar (30, 31).

Eksiltmeli yöntem ile üretimde kullanılan polimer reçine blokların daha ıslanabilir, daha az rezidüel monomer barındıran, daha düz bir yüzeye sahip, renklenmeye daha dayanıklı, daha yüksek bir elastisite modülüne sahip olduğu, eğilme ve kırılma direncinin daha fazla olduğuna dair kanıtlar elde edilmiştir (30, 31).

CAD-CAM sistemleri ile üretilen protezler hasta açısından daha az klinik ziyaret sayısı sağlamaktadır. CAD-CAM sistemleri ile üretilen total protezler klinisyen açısından da hasta ile geçirilen vakti azaltmıştır. Aynı protezin tekrar tekrar üretilmesine olanak sağlayan dijital protezler, hastanın eski protezlerinin interoklüzal mesafe ve diş dizimlerinin birebir taklit edilebilmesine olanak sağlamaktadır. Ele geçirilen tüm bilgi dijital olarak kolaylıkla saklanabildiği için protez kaybı, kırılması veya bir cerrahi rehber hazırlanması gibi durumlarda kolaylıkla kullanılabilir. Ayrıca bu iş akışı teknisyenin iş yükünü hafifletmektedir. Dijital protez üretimi dental teknisyen için daha isabetli, tekrar üretilbilir protez yapımına yardımcı olur ve zaman tasarrufu sağlar (30, 31).

CAD-CAM sistemleri ile üretilen total protez kaidesi ve dişler arasındaki bağlantının manuel olarak yapılması, klinisyen ve teknisyen açısından gerekli olan öğrenme süreci, materyalin ve sistemlerin pahalı olması, özellikle eksiltmeli yöntemle yapılan protezlerin yapım süreci sonunda oluşan artık malzemenin plastik kirliliğine neden olması ve literatür bakımından daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulması total protezlerin CAD-CAM sistemleri ile üretim yönteminin dezavantajlarından sayılabilir (30, 31).

### **2.3.1. Eksiltmeli Üretim Yöntemi Kullanımı**

Eksiltmeli üretim yönteminde protez kaideleri yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında polimerize edilen özel reçine disklerden freze edilirler (32). Kullanılan sisteme dayalı olarak prefabrike ya da freze yöntemiyle üretilmiş yapay dişler yapıştırma ajanları ile protez kaidesine yapıştırılır ya da protez kaidesi ile dişler tek bir parça halinde freze edilirler (33).

Kattadiyil ve arkadaşları düzenledikleri klinik çalışmada eksiltmeli yöntem ile üretilen total protezlerin konvansiyonel metodlarla üretilen total protezlerle karşılaştırdıklarında retansiyon, uyum, stabilite, hasta konforu ve çiğneme etkinliği açısından daha yüksek skorlar aldığı görülmüştür (34).

Goodacre ve arkadaşları eksiltmeli yöntem ile üretilen protez kaideleri geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında üretim sırasında daha az distorsiyona uğradığını ve üretim sırasında oluşan dişlerin hareketinin geleneksel yöntemlere göre daha az olduğunu göstermişlerdir. Bu durum laboratuvar ve protez teslimi sonrası uyumlamanın daha az olmasına sebep olur (35).

Srinivasan ve arkadaşlarının yaptığı in-vitro çalışmada prepolimerize disklerin yüksek sertlik değerlerinin, maksimum çekme dayanımının, yüksek elastik modülünün klinisyene ve teknisyene yarar sağlayabileceği görülmüştür (36). Laboratuvar çalışmalarında eksiltmeli yöntem ile hazırlanan protezlerin uyumu geleneksel yöntemlere göre daha iyi olduğu gösterilmiştir (37).

Eksiltmeli üretim yönteminin dezavantajları arasında kullanılan frezlerin aşınması sonucunda daha fazla kuvvet uygulamaya başlaması, frezin şekli, sayısı ve büyüklüğü konularındaki sınırlamalar, kompleks şekillerin üretimindeki zorluklar ve büyük miktarda kullanılmayan ve atık malzeme oluşumu sayılabilir (38).

### **2.3.2. Eklemeli Üretim Yöntemi**

Eklemeli üretim yöntemi bir materyalin katman katman eklenerek istenilen boyut ve şekildeki objeye dönüştürülmesi felsefesine dayanır. Eklemeli üretim teknolojisi hızla gelişerek protetik uygulamalardaki dijital iş akışlarına eklenmiştir (12).

Eklemeli üretim yöntemi bilgisayar destekli verilerin toplanması ve işlenmesinden sonra dilimler haline getirilen obje dosyasının 3 boyutlu yazıcılar aracılığıyla üretilmesini sağlamaktadır. İş akışının sonunda 3 boyutlu yazıcıdan çıkan objenin temizlenmesi ve polimerizasyonun tamamlanması için post kürleme aşaması yer almaktadır. Her 3 boyutlu yazıcı sistemi ve polimeri kendi post kürleme ve temizleme önerilerine sahiptir (13, 14).

Veri toplanması kontakt ya da non kontakt tarama cihazları ile yapılmaktadır. En yaygın veri toplama araçları konik ışıklı bilgisayarlı tomografi, manyetik rezonans görüntüleme ve ekstraoral-intraoral tarama cihazlarıdır.

Verilerin işlenmesi sanal bir ortamda bilgisayar destekli tasarım programları ile yapılmaktadır. Tamamlanan STL dosya formundaki obje tasarımı, kullanılacak olan 3 boyutlu yazıcı sistemine özel yazılıma aktarılır. Bu yazılıma yazdırma işlemi

sırasında gerekli parametreler girilir. Ayrıca objenin yazdırma platformuna bağlı kalması ve üzerinde yükselebilmesi için gerekli destekler sanal ortamda tasarıma eklenir. Ayrıca bu yazılımda obje için istenilen parametrelere göre 3 boyutlu üretim işleminde gerekli dilimleme işlemi yapılarak üretim aşamasına hazır hale getirilir.

Yazma işleminden sonraki süreçte ise temizleme işlemi, post-kürleme ve desteklerin çıkarılması yapılmaktadır. Her teknoloji ve 3 boyutlu yazıcı kendi üretim süreçlerine uygun, işlem sonrası temizleme ve kürleme tavsiyeleri vermektedir (39).

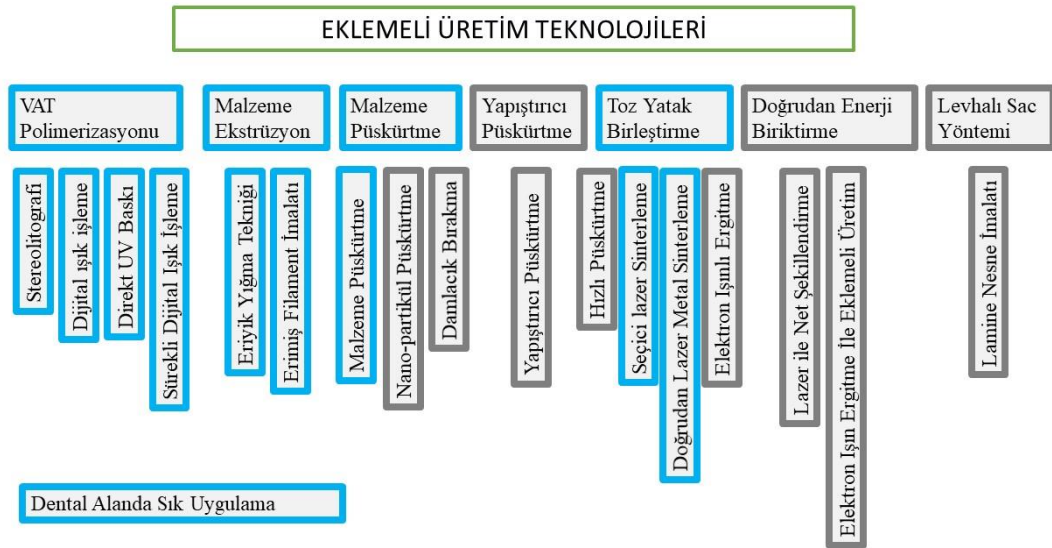
3 boyutlu yazıcılar üretim platformunun büyüklüğüne göre istenilen boyutta objelerin üretimine izin verir. Eksiltmeli üretim yöntemindeki frezlerin uyguladığı gibi kuvvetler olmadığı için eklemeli üretim yöntemi pasif bir üretim yöntemidir (40). Eklemeli üretim yöntemi, eksiltmeli üretim yöntemine göre çok daha az atık malzeme oluşturur. 3 boyutlu yazıcılar aracılığıyla çok daha karmaşık şekiller elde edilebilir. Dental teknisyenler için 3 boyutlu yazıcılar ile üretilen total protezler eksiltmeli üretim yöntemi ile üretilenlere göre daha ucuza mal olmaktadır (41).

Eklemeli üretimin ana dezavantajlarından birisi üretim hassasiyetinin kullanılan teknolojiye göre değişiklik göstermesidir. Eklemeli üretim sırasında çözünürlük, yüzey kalitesi ve katmanlar arası bağlantılar ile ilgili sorunları ortaya çıkabilir. 3 boyutlu üretim için mevcut malzeme çeşidinin az olması kullanımı sınırlandırmaktadır. Ayrıca teknolojinin diğer yöntemlere göre daha yeni olması nedeniyle daha çok araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır (42). 3 boyutlu yazıcı ile üretilen objelerin özelliklerini, 3 boyutlu yazma parametreleri, materyal seçimi, kullanılan teknoloji veyazma sonrası post-yıkama ve kürleme işlemleri etkilemektedir (43).

3 boyutlu yazıcılar aracılığıyla üretilen kaide protezlerinin dezavantajlarından birisi besleme ya da kaide yenilenmesi gerektiren durumlarda henüz bu ihtiyaca cevap verebilecek bir yöntemin olmamasıdır (44).

Dental alanda eklemeli üretim yönteminde kullanılan 3 boyutlu yazıcı teknolojileri aşağıdaki tabloda yer almaktadır (45).





**Şekil 2.1.** Eklemeli üretim teknolojileri

### VAT Polimerizasyonu ile Eklemeli Üretim

Vat polimerizasyonu çalışma felsefesi bir obje oluşturmak amacıyla toplu halde duran bir likidi kürleyerek bir objeye dönüştürmeyi amaçlar (43). Likit halindeki reçineyi sertleştirmek amacıyla belirli bir dalga boyundaki ışık kaynağı kullanılır. Reçine bir vat ya da tank içerisine yerleştirilir ve reçine içerisinde z ekseninde yavaşça yukarı doğru yükselen platform katman katman kürlenir (46).

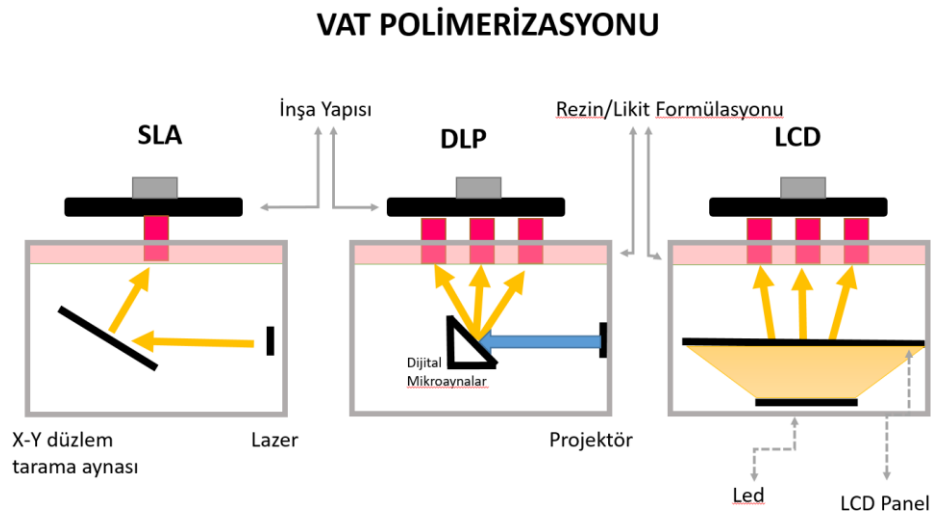
Kullanılan ışık kaynağına göre vat polimerizasyonu yapan yazıcılar sterolitografi (SLA), dijital ışık işleme (DLP), likit kristal ekran (LCD), sürekli sıvı arayüz üretimi (CLIP) teknolojisi gibi kategorilere ayrılabilir (45).

SLA en eski ve en çok bilinen 3 boyutlu yazıcı sistemidir. SLA sisteminde likit polimer içerisine daldırılan yapı platformuna yansıtılan ultraviyole lazer ışığı kullanılır. Likit içerisine yerleşen platformun yüzeyinde bulunan reçineyi kürlemek amacıyla lazer ışığı kullanılır. Objenin inşa edilmesi hedeflenen enine kesidini izleyen alanda lazer ışığıyla polimerizasyon sağlanır. Lazer ışığını yansıtmak amacıyla galvanometreler kullanılır (43).

DLP sisteminde bir projektörden ya da dijital mikroayna cihazından yansıtılan özel dalga boylarındaki ışık tüm enine katmanı ekspoz ederek polimerizasyonu sağlar. DLP teknolojisine oldukça benzer LCD teknolojisinin ışık kaynağı farklıdır. Sıvı

kristal ekran teknolojisi ile çalışan 3 boyutlu yazıcılar ışık kaynağı olarak LED ışık kullanır. LCD 3 boyutlu yazıcı sistemlerinde ışık yayan diyotlardan (LED) gelen ışığı maskelemek için LCD ekranları kullanır. Projeksiyon tipi yazıcılar olan LCD ve DLP yazıcılar SLA teknolojisine göre ışık enerjileri daha az olduğundan dolayı kütleme süreleri daha uzun tutulmaktadır (47).

Vat polimerizasyonu ile çalışan bu 3 tip teknolojinin de ana avantajları, hızlı yazma zamanı, yüksek hassasiyet ve üretilen objelerin daha düzgün bir yüzeye sahip olmalarıdır (47).



**Şekil 2.2.** VAT polimerizasyon yöntemleri ve mekanizmaları

DLP ve LCD teknolojileri için kütleme zamanları, dalga boyları ve güç kaynağının büyüklüğü en önemli parametrelerdir. UV ışığa göre görünür ışığın kullanılması insan vücudu için daha güvenli ve ışık penetrasyonu açısından daha avantajlıdır. Ayrıca görünür ışıkla yapılan 3 boyutlu yazıcıların gelişmesi daha biyouyumlu ve güvenli polimerlerin de gelişmesine yol açmaktadır (48).

LCD 3 boyutlu yazıcı teknolojisi 405 nanometre dalga boyundaki LED kaynaktan gelen ışığı maskelemek için LCD panelleri kullanır. Konvansiyonel renkli LCD panellerde ışık geçirgenliği %5-14 arasında olduğundan dolayı ışığın oldukça az bir kısmı panelden geçerek reçineye penetre olmaktadır. Yüksek ışık geçirgenliğine

sahip mono-LCD paneller ışık penetrasyonunu arttırlar. Bu teknolojinin kullanıma başlanması ile LCD printer teknolojisi dental marketi domine etmeye başlamıştır (49).

### **Eklemeli Üretim Sonrası İşlemler Yıkama Ve Post-Kürleme**

Diğer yöntemlere göre daha karmaşık olan 3 boyutlu yazıcı ile üretim aracılığıyla ortaya çıkan ürünün kullanımdan önce destek yapılarının çıkarılması, yıkanması ve postpolimerizasyon işlemlerinden geçirilmesi gereklidir. 3 boyutlu yazma işlemi sırasında kullanılan ışığa duyarlı polimerler baskı sırasında optimal polimerizasyonunu tamamlayamazlar. Bu yüzden çapraz bağların artmasını sağlayacak ek post-polimerizasyona ihtiyaç duyulur. Post polimerizasyon işlemi objenin mekanik özelliklerine katkı sağlamakla birlikte, polimer matrisi içerisindeki monomerleri azaltarak ışık ile polimerize olan reçinenin biyouyumluluğunu artırır (50).

3 boyutlu yazıcıdan çıkan objenin reçine artıklarını temizlemek için genellikle firmalar tarafından sabunlu su ya da izopropil alkolün kullanılması önerilmektedir. 3 boyutlu yazıcıdan çıkarılan objelerin yıkanması ile üzerindeki çoğu rezidüel monomerin uzaklaştırılması sağlansa da post kürleme olarak da geçen post polimerizasyon işlemi sitotoksiste açısından önemli bir aşamadır (51).

Postkürleme cihazında UV ışınıyla beraber sıcaklığın da etkisi vardır. Arttırılmış sıcaklık radikallerin polimerin içerisine doğru difüzyonunu arttıran bir etki sağlar (52).

### **Işık ile Polimerize Reçineler ve Formülasyonu**

3 boyutlu yazıcı sistemlerinde kullanılan başlıca reçineler ışık ile polimerize epoksi bazlı, vinil-eter bazlı ve akrilat bazlı olanlardır. Akrilat bazlı reçineler 3 boyutlu yazıcı endüstrisinde en sık kullanılanlardır (53). Işık ile polimerize reçineler doğru dalga boylarındaki ışığa maruz kaldıklarında katı hale dönüşürler. Işık ile polimerize olan reçineler enerjiyi emerek serbest radikalleri açığa çıkartan ışığa duyarlı bir foto-başlatıcı içerirler. UV ışığa ya da görünür ışığa maruz kalan başlatıcı ajan iki veya daha fazla parçaya ayrılarak monomerler ya da oligomerlerle reaksiyone girerek ışık ile polimerizasyonu sağlarlar (54).

Işık ile polimerizasyon çeşitleri için, serbest radikal polimerizasyonu, katyonik polimerizasyon, anyonik polimerizasyon, kondenzasyon polimerizasyonu ve ilave polimerizasyon olmak üzere beş farklı sınıflandırma yapılabilir (55). 3 boyutlu yazıcı teknolojisi esas olarak akrilat bazlı reçineler için serbest radikal polimerizasyon yöntemini kullanır. Serbest radikal mekanizmasında, foto başlatıcıdan ışığa maruz kalması sonucu radikaller ve iyonlar salınır. Bu aktif radikaller veya iyonlar, monomer molekülü ile reaksiyona girer ve zincir başlatma fazı olarak bilinen bir polimerizasyon-aşamasını başlatır. Bundan sonra, polimerizasyon-başlatma molekülü yayılır ve diğer moleküllerle reaksiyona girerek zincir ilerleme fazı olarak bilinen daha uzun bir zincir oluşturur. Zincir inhibisyon süreci tarafından süreç sonlandırılıncaya kadar zincir büyümeye devam eder (56).

Genel olarak reçineler, organik matriks içerisine bağlayıcı ajanların yardımıyla yerleşen inorganik moleküllerden oluşan bir karışımdır. Ayrıca reçineler içlerinde renk pigmentleri, renk sabitleyicileri ve aktivasyon sistemlerini de bulundurlar. Kompozit reçineler organik polimer matriks, inorganik matriks ve ara faz olmak üzere üç temel bileşenden oluşurlar (57).

Işığa duyarlı reçinelerin organik matriksini; fonksiyonel monomer sistem, serbest radikal polimerizasyon başlatıcılar, stabilite sağlayıcılar, inhibitör sistem ve ışık dalga boylarını tanıyarak absorbe eden moleküllerden oluşur (58).

Metakrilatların sentezlenmesi ve polimerize edilmesi dış hekimliğinde monomer teknolojisinin kullanımında bir dönüm noktası olmuştur. Polimerizasyon büzülmesi yüksek, aşınma direnci düşük olan metakrilatların yerine, Bis-fenol A ve glisidil metakrilatın reaksiyonu sonucu oluşan BİS-GMA monomeri geliştirilmiştir. BİS-GMA monomeri metakrilatlara göre daha yüksek polimerizasyon derecesine ve aşınma direncine, daha az polimerizasyon büzülmesine sahiptir (59).

BİS-GMA klinik kullanımını kolaylaştırmak ve viskozitesini kontrol etmek amacıyla Bisfenol A-dimetakrilat, etilen glikol dimetilakrilat (EGDMA), trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA), metil metakrilat (MMA) veya üretan dimetakrilat (UDMA) gibi daha düşük viskoziteli farklı monomerlerle seyreltebilir (58).

BİS-GMA' ya renk değişimine karşı direnç açısından alternatif bir seçenek olan UDMA monomeri kompozitlere ilave edilmektedir. Ancak her ikisi de yüksek vizkositeli olduğundan reçinenin organik matriksini seyreltebilmek amacıyla EGDMA

ve TEGDMA kompozitlere katılmaktadır. UDMA monomeri hidroksil grubu içermediğinden dolayı su çekmesi düşüktür. BIS-GMA ve UDMA, günümüzde kullanılmakta olan çoğu ışığa duyarlı reçinelerin matrislerini oluşturur (60).

DLP ya da LCD 3 boyutlu yazıcı teknolojilerinde katman katman polimerizasyonu gerçekleştirmek için gerekli enerji, ışık aracılığıyla polimere ulaştırılır. Bu yüzden kullanılan reçine ışığa duyarlı polimerizasyona uygun seçilmelidir. Dental sektörde kullanılan 3 boyutlu yazıcı reçinelerinin formülasyonları genel olarak ışıkla polimerize olan dental kompozit reçinelere benzer olarak içerisinde bisfenol-A-glisidil metakrilat (Bis-GMA) ya da üretan dimetakrilat (UDMA) içermektedir. Fakat bu dimetakrilat monomerleri yüksek moleküler ağırlıkları ve yüksek viskozitelerinden dolayı başarılı bir 3 boyutlu yazma işleminde problemler yaratabilirler. Bu yüzden daha düşük viskoziteye sahip hidroksile olmayan etoksile bisfenol-A dimetakrilat (Bis-EMA) 3 boyutlu yazıcı işlemleri için yapıya katılabilir. Ayrıca trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA) 3 boyutlu yazıcı reçinelerine viskoziteyi azaltıcı ve dilüe edici etkisi sebebiyle katılmaktadırlar (61). Bis-EMA, UDMA, ve TEGDMA hepsi birer bifonksiyonel monomerlerdir. Bir ışıkla polimerize olan reçinenin dönüşüm derecesi %50'den daha azdır. Bu yüzden polimer yapının içerisinde ve etrafında reaksiyona girmeyen rezidüel monomerler bulunur (61).

#### 2.4. Rezidüel Monomer

Polimer kimyasında, polimer zinciri oluşurken bu dönüşüme katılamayan veya polimer içerisinde serbest halde bulunan monomerlere rezidüel monomer denir (2). Bu düşük moleküler ağırlıktaki monomerler buldukları ortama sızabilirler (3).

Reçine esaslı malzemelerin polimerizasyonu sırasında karbon çift bağları (C=C) karbon tek bağlarına (C-C) çevrilir. Polimerizasyon sırasında yüksek oranda çapraz bağlı polimer ağı oluşur. Bu çapraz bağlı polimer ağı yüzünden moleküler mobilite gittikçe azaldığı için, polimerizasyon hızı da büyük oranda düşmektedir ve bütün çift bağlar reaksiyona girmeden önce reaksiyon durmaktadır. Bu yüzden monomerlerin ya da oligomerlerin serbest radikal polimerizasyonu sırasında bütün çift bağlar tek bağlara çevrilemez. Bu çift bağların tek bağlara dönüşmesi oranına dönüşüm oranı adı verilir (62).

Plastisize edici etkisiyle bilinen rezidüel monomerler akrilik reçinelerin su emilimi, sertlik (63, 64), boyutsal stabilite (65), çekme kuvveti(66), fleksürel kuvvet (63)gibi mekanik ve fiziksel özelliklerini etkilemektedir (67).

Akrilik reçinelerde reaksiyona girmeyen monomerler oral kaviteye sızarak inflamasyon, iritasyon, hipersensitivite gibi sitotoksik ve alerjik etkiler yaratabilirler (4-10). Protez kaide materyallerinin yarattığı alerjik etkilerin bildirildiği çalışmalarda en sık karşılaşılan etkiler boğaz ağrısı ve yanık ağız sendromu olarak gösterilmiştir (5, 6). Alerji testleri uygulandığında protez kaide materyallerinin bundan sorumlu olduğu bildirilmiştir (4, 68). Bu tarz hipersensitivite reaksiyonlarıyla karşılaşıldığında yama testi, igE etken spesifik test ya da kan testleri uygulanabilir (69, 70). Organik matrikse sahip polimerlerden sızan monomerler sistemik açıdan bir risk oluşturmazken, birçok araştırma monomerlerin sitotoksik olduğunu göstermiştir (71, 72).

Rezidüel monomerler polimer matriks içinde dağılık halde bulunmaktadır. Rezidüel monomerlerin büyüklüğüne, tipine, polimerde oluşan aşınma miktarı ve tükürük kompozisyonundaki değişikliklere bağlı rezidüel monomer salınımı gerçekleşebilmektedir (73). Rezidüel monomerler ancak difüzyon yoluyla salınabilirler. Difüzyon polimerin içinde bulunduğu ortamın çözme kapasitesi ile polimer yapının hidrofobikliği birbirine uyumlu olursa gerçekleşebilir. Polimerik ağa doğru olan difüzyon polimer yapıda şişme ve mevcut boşlukların açılıp genişlemesine sebep olur. Bu şişmenin derecesi polimerin katılığına ve çapraz bağlı polimer yapısına bağlıdır. Salınan rezidüel monomer miktarı ise monomerin moleküler ağırlığı ve polimerin esnekliğine bağlı olarak değişir (74). Polimerin içerisinde bulunduğu çevre, polimerin doygunluk oranı, oksijen inhibisyon tabakası, fiziksel ve kimyasal özellikler, doldurucu tipi salınan rezidüel monomer miktarını etkilemektedir (75).

Alerjik ve sitotoksik etkilere sahip olan asıl neden protez kaidesinden yayılan rezidüel monomerlerdir. Devamlı tükürük protez kaidesinin polimerleri arasındaki açıklıkları arttırarak, reaksiyona girmemiş monomerlerin dışarı doğru yayılmasına neden olur (76, 77). Suyun difüzyon yoluyla polimerin içerisine ilerlemesi ve polimerin içerisindeki eriyebilir içeriklerin dışarı doğru difüzyonu zamana bağımlı olarak gelişen bir durumdur. Difüzyon ile gerçekleşen bu alışveriş denge durumuna gelene kadar devam eder (78). Monomerler ve fitalat esterleri, katkı malzemeleri

olarak ise benzoil peroksit, formaldehit, bisfenil ve fenil benzoat gibi moleküller akrilik reçinelerden sızan ana komponentleri oluştururlar (79).

Işıkla polimerize olan reçinenin dönüşüm derecesi %50'den daha azdır. Bu yüzden polimer yapının içerisinde ve etrafında reaksiyona girmeyen rezidüel monomerler bulunur. Bu rezidüel monomerler daha sonra bulunduğu ortama yayılarak sitotoksik reaksiyon gösterebilirler.

Monomerlerin toksisite konsantrasyonları hücre kültür tipine bağlı olarak farklı etkiler oluşturmaktadır. Bu farklılıklara rağmen monomerlerin sitotoksite derecelerinin değerlendirildiği birçok çalışmayı göz önüne aldığımızda, monomerlerin sitotoksitesi, BİS-GMA > UDMA > TEGDMA > HEMA > MMA olarak sıralanabilir (80).

#### **2.4.1. Polimerizasyon Siklusunun Rezidüel Monomer Miktarına Etkisi**

Polimerizasyon sıcaklığı ve zamanı rezidüel monomer miktarında değişim yaratabilir. Sıcaklık artışı monomerlerin mobilitesini ve reaktivitesini arttırarak polimere katılım reaksiyonlarına katkıda bulunur (81).

Vallittu ve ark. otopolimerize dental kaide akrillerinde polimerizasyon sıcaklığını 30°C'den 60°C'ye çıkarttıklarında rezidüel monomer miktarında düşme yaşandığını bildirmiştir (82). Otopolimerize rezimlerde polimerizasyon tamamlanana kadar uygulanan 2 dakikalık 60°C sıcak su banyosu 13°C'lik su banyosuna göre istatistiksel önemli derecede oluşan rezidüel monomer miktarını azaltmaktadır (83).

Bayraktar ve arkadaşlarının ısı ile polimerize olan akrilik kaidelerde yaptıkları çalışmada uzun zaman periyodunda kaynatılan polimerlerde bulunan rezidüel monomer miktarının kısa zaman periyodunda kaynatılarak polimerize edilen reçinelerden daha az olduğunu göstermişlerdir (84).

Isı ile polimerize olan dental kaide reçinelerinde ise 70°C polimerizasyon siklusuna ek olarak 100°C'lik bir polimerizasyon periyodu daha katıldığında rezidüel monomer miktarı azalmıştır (82).

#### **2.4.2. Polimer/Monomer Oranının Rezidüel Monomer Miktarına Etkisi**

Polimer/monomer oranı dental kaide reçinelerinin sitotoksitesine ve rezidüel monomer miktarına etki eden faktörlerden birisidir. Karışıma eklenen monomer

miktarı arttıkça oluşan rezidüel monomer miktarı da artmaktadır (81). Yüksek oranda polimer ile hazırlanan reçinelerin, düşük oranda polimer ile hazırlanan reçinelere göre daha az rezidüel monomer miktarı oluşmaktadır (85).

### **2.4.3. Polimerizasyon Yönteminin Ve Formülasyonun Rezidüel Monomer Miktarına Etkisi**

Konvansiyonel yöntem olarak tanımlanan ısı ile polimerizasyon yöntemi ile üretilen protez kaidesinde otopolimerize akrillere göre daha düşük oranda rezidüel monomer oluşmaktadır (86, 87). Yüksek ısı moleküler zincirlerin mobilitesini arttırarak monomerlerin polimere katılmasını sağlamaktadır (8).

Boyutsal stabilite değişikliği, polimerizasyon büzülmesi, okluzal dikey boyut gibi problemleri çözebilmek için kullanılan enjeksiyon-ısı yöntemiyle üretilen protez kaideleri ile konvansiyonel yöntem olarak geçen basınçlı-ısı yöntemiyle üretilen protez kaideleri arasında rezidüel monomer miktarı olarak anlamlı bir fark bulunamamıştır (88, 89).

Mikrodalga yöntemiyle üretim yöntemi; eksternal ısıdan kaynaklanan pasif harekete sahip olan monomerlere sahip olan konvansiyonel ısı ile polimerizasyon yönteminin aksine elektromanyetik bir saha içerisinde aktif olarak hareket eden monomerlere sahiptir. Bu aktif hareketin sebebi ise mikrodalga enerjisinin moleküllerin içerisinde yarattığı internal ısıdır. Bu durum polimerizasyon derecesine etki ederek rezidüel monomer miktarını azaltmaktadır (90). Mikrodalga yöntemiyle polimerize olan protez kaidelerinde ısı ile ve otopolimerize yöntemlere göre daha az miktarda rezidüel monomer oluşmaktadır (91, 92).

1980'lerin başında ortaya çıkan görünür ışıkla polimerize reçineler, polimerizasyon sonrası toksik olmadığı öne sürülse de bazı çalışmalar sitotoksik etki gösterdiğini bildirmektedir (93-95). Toksik etkinin derecesi materyalin formülüne(96) ve polimerizasyon zamanına bağlıdır. Polimerizasyon zamanının artması reçine toksisitesini azaltmaktadır (93).

Biri ısı ve kimyasal olarak polimerize olabilen, birisi kimyasal ve görünür ışıkla polimerize olan iki esnek astar materyalinden salınan rezidüel monomer miktarları karşılaştırıldığında görünür ışık ve kimyasal olarak polimerize olan gruptan daha düşük rezidüel monomer salınımı olduğu bildirilmiştir (97).



Prepolimerize akrilik reçineden üretilmiş bloklardan CAD/CAM yöntemiyle üretilen protez kaidesinde oluşan rezidüel monomer miktarı, ısı ile polimerize olan reçinelerle karşılaştırıldığında oldukça düşük olduğu görülmüştür. Bunun sebebi ise bu blokların standardize edilmiş sıcaklık ve basınç altında üretilmiş olmasıdır (67). Bu durumun aksine Steinmassl ve arkadaşları konvansiyonel ısı ile polimerize protez kaidelerinden salınan rezidüel monomer miktarının pre-mill bloklardan kazınan protez kaidelerinden salınan rezidüel monomer miktarından bir farkı olmadığını göstermiştir (98).

CAD/CAM eksiltmeli yöntemde kullanılan materyallerden olan monomer sızıntısının geleneksel olanlara göre daha düşük olması, materyallerin organik matriksinin farklılığına bağlanabilir. Protez kaidesi üretimi için kullanılan CAD/CAM materyallerinde üreticiler genellikle UDMA ve TEGDMA'yı birincil monomer olarak önde tutmaktadırlar (99). UDMA'nın düşük moleküler ağırlığı ve aromatik gruplarının yokluğu rezidüel monomer salınımını azaltan özelliklerindedir (100). TEGDMA'nın küçük ve çevik bir monomer olması kolaylıkla doymamış karbon bağlarının basit polimere dönüşümünü artırır. Aynı nedenlerden dolayı polimer zincirleri arasında çapraz bağları artırır. Çapraz bağların artması polimerin organik çözücüler tarafından ayrılmaya daha dayanıklı hale gelmesini sağlar (101).

## 2.5. Rezidüel Monomer Miktarını Azaltmak İçin Kullanılan Teknikler

Rezidüel monomerler difüzyon yolu ile dış ortama salınabilirler. Rezidüel monomerler suya ya da tükürüğe ilk birkaç günde (87, 102) özellikle de birinci günde (15) diffüze olabilirler. Valittu ve arkadaşları protezin teslim aşamasından önce 1 gün boyunca su banyosunda kalmasını önermişlerdir (15). Çelebi ve arkadaşları önemli miktarda rezidüel monomer salınımı zamanının ilk 2 gün olduğunu bildirmiştir (91).

Sıcaklığın artması difüzyonu arttırdığı için rezidüel monomer salınımı sıcaklıkla ilişkili bir süreçtir (15). Polimerizasyon sonrası 50 C 'de 60 dakikalık su banyosunun polimerde bulunan rezidüel monomer miktarını otopolimerize ve ısı ile polimerize akriliklerde önemli derecede azalttığı görülmüştür (87, 103). Bu durum iki nedenle açıklanabilir; bunlardan birincisi rezidüel monomerlerin suya difüzyonu (15) ikincisi ise sıcaklığın gösterdiği etki. Sıcaklıkla beraber polimerizasyona katılmayan

monomerler aktif radikallerin bulunduğu bölgelere doğru hareket ederek reaksiyona girer ve rezidüel monomer miktarında azalmaya neden olur (104).

Otopolimerize akrillerde polimerizasyon sonrası uygulanan mikrodalga enerjisi moleküllerin iç ısılarındaki artış ile kazandığı hareketlilikten yararlanarak rezidüel monomer miktarını azaltmıştır (103). 20 dakikalık mikrodalga ile yapılan post polimerizasyon rezidüel monomer miktarında azalmaya neden olmuştur (90). Polimerizasyon sonrası ultrasonik banyo uygulaması akrilik reçinede bulunan monomer miktarı salınımını iki farklı şekilde etkileyebilir. Ultrasonik banyo uygulaması rezidüel monomerin suya salınım hızını arttırarak ya da ultrasonik enerji aracılığıyla post polimerizasyona sebep olarak rezidüel monomer miktarını etkileyebilir (17, 105). Ultrasonik banyo, bir dönüştürücü tarafından ultrasonik enerjiye dönüştürülen yüksek frekanslı elektrik enerjisinin uygulanmasıdır. Ultrasonik enerji, tanktaki sıvıya geçerek, kavitasyon olarak bilinen bir işlem olan mikroskobik vakum kabarcıklarının oluşmasına, büyümesine ve çökmesine neden olur. Kabarcıklar sıvı-katı arayüzde çöktüğünde, bir malzemenin yüzeyinden kirlenmeyi ortadan kaldırırlar (106). Isı ile polimerize olan akrilik reçinelerde 10 dakikalık ve otopolimerize tamir reçinelerinde 3 dakikalık 40 kHz frekansta 50 °C su ile ultrasonik banyo uygulaması rezidüel monomer miktarını önemli derecede azaltmaktadır (17).

Segbaya ve arkadaşları 3 boyutlu yazıcılar için kullanılan akrilik bazlı polimerlerin toksisitesinin rezidüel monomer varlığı ile açıklanabileceğini öne sürmüşlerdir. Örneklere uygulanan 3 dakikalık saf etanolün toksisiteyi azaltıcı etkisinin etanolün rezidüel monomerleri azaltması sayesinde olduğunu söylemişlerdir (16). Benzer şekilde etanol-su çözeltileri sıcaklık ve konsantrasyonlarına bağlı olarak akrilik polimer içerisindeki rezidüel monomeri azaltır. Etanol, polimer zincirlerinde indüklediği şişme sayesinde polimer zincirine katılmayan monomerlerin polimer yapısından ayrılmasını sağlar (107). Polar bir solvent olan etanol solüsyonu polimer zincirlerinde şişme etkisiyle hidrofilik gruplara etki ederek çözünmelerini sağlar. Ancak bu sırada polimerin yapısal bütünlüğünün zarar görmemesine dikkat edilmelidir (108).

Üreticiler tarafından 3 boyutlu yazıcılardan çıkan objenin ilk temizliği için izopropil alkol uygulaması önerilmektedir. Bu ilk adım, reaksiyona girmemiş reçineyi temizlemeye yardımcı olur. Hem geometrik kompleksiteye hem de malzeme türüne

göre göre farklı zaman uzunluklarında kullanılabilir (109). Ackuretta üretici firması, daha fazlası malzemenin fiziksel yapısına zarar verebileceğinden en fazla 5 dakikalık izopropil alkol banyosu önermektedir (110). İzopropil alkol gibi solventlerin kullanımının reçinelerin mekanik özellikleri üzerine etkisi tam olarak belirli olmasa da uzun süren banyolar halinde kullanımı kompozitlerin özelliklerini kötüleştiren bir etki ortaya çıkardığı gösterilmiştir (111, 112). İzopropil alkol solventi, yüksek buhar basıncı ve güçlü uçuculuğu nedeniyle buharlaşır. Yanıcı ve insan sağlığı üzerine olumsuz etkileri bulunmaktadır, bu yüzden belirli güvenlik önlemlerinin alınması gereklidir (113).

Tripropilen glikol monometil eter, yanıcı olmayan, non-toksik, düşük buhar basıncına sahip bir likit olup 3 boyutlu yazıcılardan çıkan objenin ilk temizliği için kullanılan bir solventtir. İzopropil alkolün aksine ayrıca güvenlik önlemlerine ihtiyaç duyulmayan tripropilen glikol monometil eter kullanımı, bir fırça ya da bir deterjan gibi ek bir materyale ihtiyaç duyar. Pahalı olması bir diğer dezavantajlarından. Hwangbo ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmaya göre tripropilen glikol monometil eter ve izopropil alkol yıkama solüsyonlarının her ikisi de malzemenin mekanik özelliklerini önemli ölçüde bozmadan biyouyumluluğu iyileştirebilir (114).

3 boyutlu yazıcı ile üretilen örneklere uygulanan 132 derecelik 4 dakika otoklav işlemi hem rezidüel monomer salınımını azaltmış hem de yüzey sertliğini arttırmıştır. Otoklav ile uygulanan ısı, reaksiyona katılmayan monomerlerin buharlaşmasını ya da mobilitesini artırarak ek polimerler oluşturmasını sağlar.

Özellikle ışık ile polimerize reçineler için üretim sonrası polimerizasyon yüzdesinin artırılması için kullanılan yöntemlerden bir tanesi ultraviyole ışın uygulamasıdır. UV kürlemenin ana amacı reaksiyona girmemiş rezidüel monomerin polimerizasyona katılımını teşvik etmek ve objenin monomerleri arasındaki çapraz bağlantıları arttırmaktır (109).

## **2.6. Rezidüel Monomer Miktarının Belirlenmesinde Kullanılan Test Yöntemleri**

Reçine esaslı materyallerde polimerizasyon yüzdesini ve rezidüel monomer miktarını belirlemek veya fikir yürütebilmek için günümüzde kullanılan tekniklerden bazıları şunlardır;

1. Ayırıcı Termal Analiz
  2. Fourier Dönüşüm Spektroskopisi
  3. Katı Faz Nükleer Manyetik Rezonans
  4. UV Spektrofotometre
  5. Çoklu İnternal Refleksiyon Spektroskopisi
  6. Çift Bağ Değişimi
  7. Yüzey Sertliği Ölçümü
  8. Kromatografiler
- Gaz Kromatografisi
  - Likit Kromatograf/Kütle Spektrometri
  - Elektrospray İyonizasyon/Kütle Spektrometrisi
  - Micellar Elektrokinetik Kromatografi
  - Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

### **2.6.1. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi**

Kimyasal bileşenlerin ayrılması ve tanımlanması için kullanılan yaygın yöntemlerden birisi kromatografidir. Bu yöntemde ayrılması istenen ürün karışmayan hareketli (mobil) ve sabit iki faz arasında dağılmaktadır. Gaz veya sıvı halde bulunan hareketli faz ile gelen bileşenler, sabit faz içerisinden geçme hızlarına bağlı olarak birbirlerinden ayrılmaktadırlar. Gaz kromatografisinde hareketli faz olarak gazlar, sıvı kromatografisinde ise hareketli faz olarak sıvılar kullanılır (115).

Yüksek performanslı sıvı kromatografisinde yüksek performans yüksek çözünürlüğü anlatmaktadır. Kolonun küçük kullanılması ile dar pikli grafikler elde edilmesi sağlanır. Hareketli fazın bu küçük kolon içerisinde ilerlemesini sağlayan ise yüksek basınçtır. Kromatografi sisteminde enjektörden enjekte edilen numuneler hareketli faza katılarak kolon içerisinde ilerlemeye başlar. Sabit fazda farklı hızlarda ilerleyen bileşenler farklı zamanlarda sabit fazı terkederler. Sabit fazdan çıktıklarında bileşenlerin derişimleri dedektörler tarafından ölçülür ve kromatografide y ekseninde alan olarak görülür. Kromatografide X eksenini boyunca farklı pikler farklı bileşenleri ifade etmektedir (116).

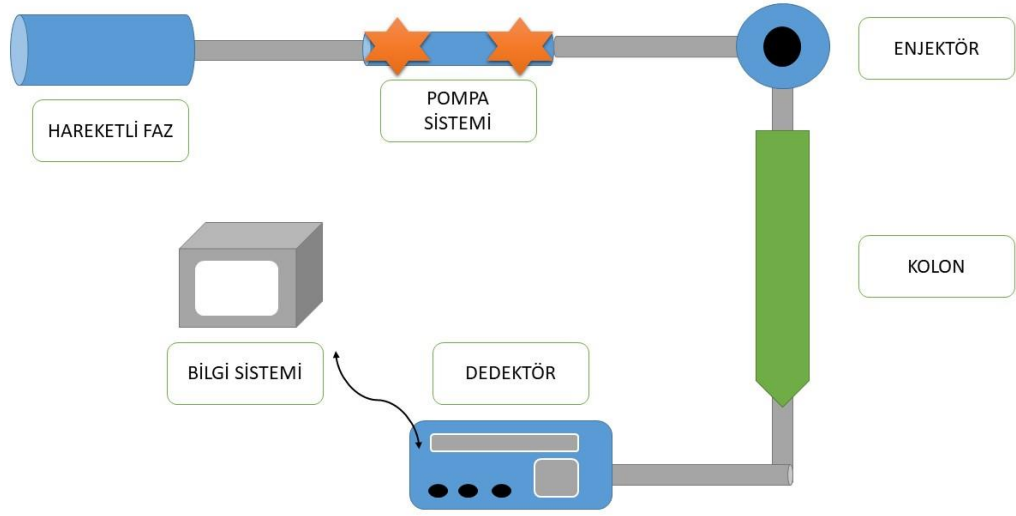
Hareketli faz kolon boyunca numunelerde bulunan bileşenleri taşıyan çözücü karışımlardır. Numunelerin bileşenlerinin özellikleri, sabit faz ve dedektörün

özellikleri hareketli faz seçimini etkiler. Hareketli faz içerisinde belirli bir basınç ve hızla gelen bileşenlerle etkileşime girerek gecikmelerini sağlayan sabit faza kolon ismi de verilmektedir. Gecikmelere ise alıkonma zamanı ismi verilir. Alıkonma zamanı numune bileşenlerinin sabit fazı terk etmesi için gerekli olan süreyi göstermektedir. Diğer tüm şartların sabit olduğu koşullarda her molekül parmak izi değeri taşıyan alıkonma zamanına sahiptir. Genelde kullanılan kolonların çapı 3-4mm uzunluğu ise 10-40 cm uzunluğunda olan paslanmaz çelikten yapılmıştır (117).

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi donanımı arasında hareketli fazın belirli bir hızda ve basınçta ilerlemesini sağlayan bir pompa sistemi bulunmaktadır. En önemli donanım ise numuneye ait bileşenlerin kalitatif ve kantitatif ölçümlerle ayrımını yapan dedektörlerdir. Yüksek hassasiyete ve düşük gürültüye sahip olması istenen dedektörler, sıcaklık ve basınç değişikliklerinden etkilenmemelidir. Amaca uygun üretilen dedektörler bileşenlerin UV absorpsiyonunu, floresansını ve difüzyon akımını ölçer (118).

Yüksek performanslı sıvı kromatografisinde iş akışı kısaca genellikle şu şekildedir; öncelikle numune bileşenlerine ait standart çözeltiler farklı konsantrasyonlarda kolona verilerek detektöre tanıtılır ve kalibrasyon grafiği çıkartılır. Analizi yapılacak numuneler çözeltiler halinde hazırlanarak kolona enjekte edilir ve önceden çıkartılan kalibrasyon grafiği yardımıyla bileşenlerin konsantrasyonları hesaplanır (117).

Kromatografik yöntemler reçine esaslı materyallerden salınan monomerlerin ayrıştırılması ve miktarlarını karşılaştırabilmek için en kullanışlı yöntemlerden birisidir (119). Reçine esaslı materyallerden salınan monomerlerin birbirinden ayırt edilebilmesi için en sık kullanılan kromatografik yöntemler HPLC ve gaz kromatografisidir. HPLC yönteminin dental alanda çok tercih edilme sebebi ayrıştırma sürecinde kullanılan monomerlerin mobil faz içerisinde kolayca çözülebilmeleri, kullanımını kolay, tekrarlanabilir, sonuçlarının güvenilir, hızlı ve ekonomik olmasından dolayıdır (119, 120).



Şekil 2.3. HPLC sistemi ve bileşenleri

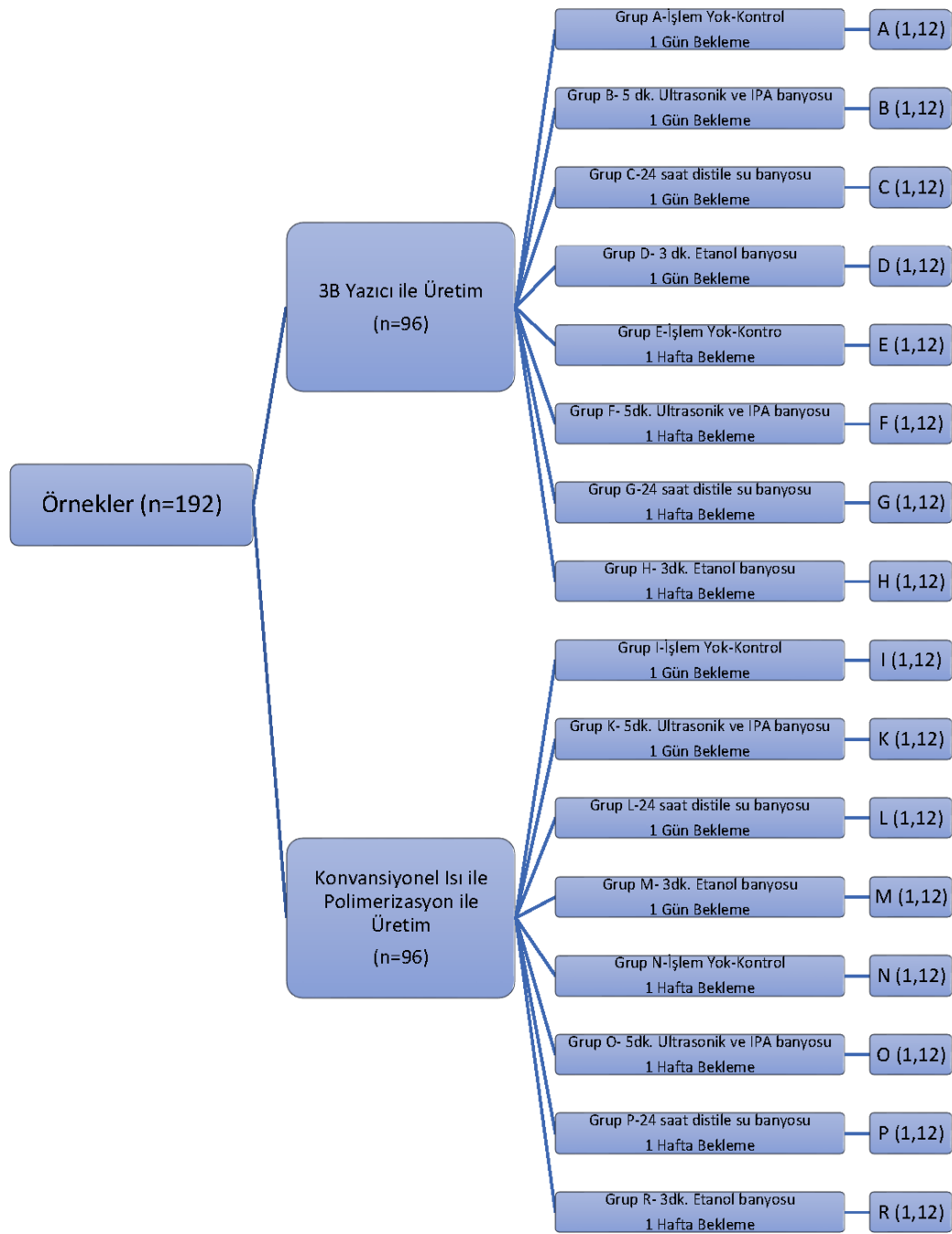
### 3. GEREÇ VE YÖNTEM

Çalışmamızda konvansiyonel ısıyla polimerize olan içeriğinde MMA ve EGDMA monomerleri bulunan kaide materyali (Probase Hot, İvoclarVivadent, Lihtenştayn)) ve 3 boyutlu yazıcıyla üretilen örnekler için içeriğinde UDMA ve TEGDMA bulunan ışık ile polimerize kaide materyali (CURO Denture Light Pink, Ackuretta. Tayvan) kullanılmıştır.

Örnek sayısını belirlemek için yapılan istatistiksel ön analiz sonucunda kontrol ve test grupları için toplam örnek sayısı n=192 ve her en alt grup için n=12 olarak belirlenmiştir (GPower). İstatistiksel analizler IBM SPSS (IBM Corp, Windows) ile gerçekleştirilmiştir. Tüm analizlerde istatistiksel anlamlılık düzeyi %5 olarak kabul edilmiştir.

Sıfır hipotez her bir zaman ve polimer grubu için aşağıda belirtilen şekilde kurulmuştur:

Aynı üretim yöntemi ile hazırlanmış protez kaide materyali örneklerine uygulanan farklı rezidüel monomer azaltma yöntemlerinin uygulandığı ve uygulanmadığı protez kaide örneklerinden salınan rezidüel monomer miktarları arasında bir fark yoktur.



**Şekil 3.1.** Örnek grupları, alt grupları ve örnek numaralarının dağılımı

### 3.1. Örneklerin hazırlanması

Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize olan protez kaide materyali örneklerinin hazırlanması için 3 boyutlu yazıcı ile üretilen çapı 10 mm ve kalınlığı 2.2 mm olan örnekler, laboratuvar silikonu (Zetalabor 85 Shore A Zhermack, Almanya) içinde olacak şekilde muflaya alınıp üst yarısı da alçı ile muflaya alınarak üretim için



hazırlanmıştır. Konvansiyonel kaide materyali (Probase Hot, İvoclar Vivadent, Almanya) kullanıcı talimatlarına uygun toz likit oranı kullanılarak hazırlanmıştır (Doz ayarlama sistemi ile 1 derece işareti kadar polimer: 10 ml monomer). Mufla içerisindeki negatif boşluklara yerleştirilmiş ve muflanın üst kapağı kapatılmıştır. 80 bar basınç uygulanıp, kelepçe ile sabitlenmiştir. Kapatılmış olan mufla soğuk suyun içerisinde yerleştirilerek 100° sıcaklığa kadar ısıtılmış ve 45 dakika kaynatılmıştır. Oda sıcaklığında 30 dakika soğumaya bırakılmıştır ve ardından örnekler mufladan çıkartılmıştır.



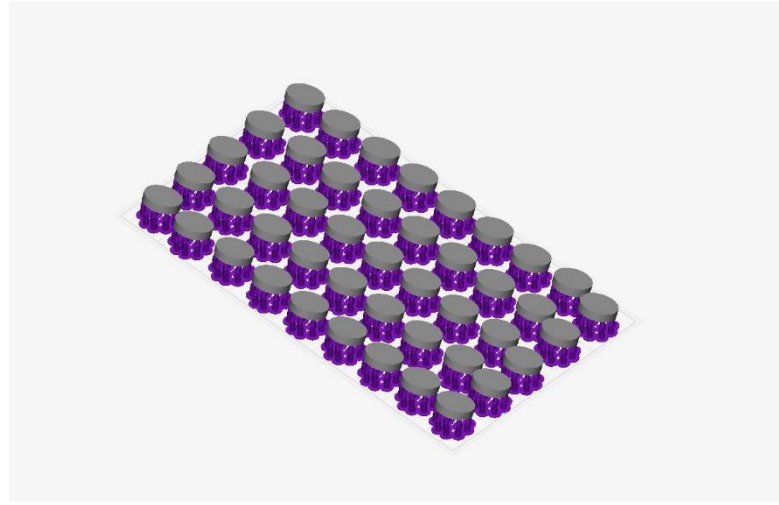
**Şekil 3.2.** Konvansiyonel ısıyla polimerize kaide materyali için muflaların hazırlanması



**Şekil 3.3.** Konvansiyonel ısıyla polimerize kaide materyali toz-likit

3 boyutlu yazıcı kullanılan yöntem için 10 mm çapta 2.2mm yüksekliğinde hazırlanan STL dosyalar ALPHA 3D (Ackuretta) isimli programda 3 boyutlu yazma işlemi için 100 mikron kalınlığında dilimlendirilerek hazırlanmıştır. VAT düzlemine 20 derece açıyla konumlandırılan 3 boyutlu örnekler, 3 boyutlu LCD yazıcı aracılığıyla (Freeshape 120, Ackuretta, Tayvan) ışık ile polimerize protez kaide reçinesi (Curo Denture, Ackuretta, Tayvan) kullanılarak üretilmiştir. 3 boyutlu yazıcı görevinden çıkarılan örneklere polimerizasyon sonrası kullanıcı talimatları doğrultusunda post-polimerizasyon işlemleri uygulanmıştır. Tavsiye edilen kullanıcı talimatlarına göre desteklerinin temizlenmesinin ardından örnekler sırasıyla 2 farklı kap içerisinde bulunan izopropil alkol içerisinde yüzdürülerek gözle görülebilir reçine kalıntıları uzaklaştırılmıştır. İzopropil alkol banyosundan çıkan örnekler hava spreyi ile kurutulmuştur. Örnekler üreticinin önerdiği talimatları doğrultusunda UV ışık banyosuna 5 dakika sonra bir ters yüzü çevrilecek şekilde toplam 10 dakikalık programa (Ackuretta UV Box, Ackuretta, Tayvan) atılmıştır.

Hazırlanan farklı çeşitteki tüm örneklerin tek yüzeyine polisaj cihazı ile (Phoenix Beta; Buehler, Almanya) PSA 360 (P600) grid SiC zımpara kullanılarak su soğutması altında örnekler 2mm yüksekliğe gelecek şekilde polisaj yapılmıştır. Ardından tüm örnekler distile su ile yıkanarak üzerlerinde bulunan birikintiler uzaklaştırılmıştır. Üretilen örneklerin boyutlarının doğruluğu dijital kumpas kullanılarak kontrol edilmiştir. Tüm örnekler 2mm kalınlık ve 10mm çap olacak şekilde standart hale getirilmiştir.



Şekil 3.4. Alpha 3D programı görüntüsü



Şekil 3.5. 3 boyutlu yazma işlemi sonrası platforma bağlı örneklerin görüntüsü

**Tablo 3.1.** 3 boyutlu yazıcı için reçine içeriği

<b>Ackuretta CURO Denture İçeriği</b>		
<b>Kimyasal ismi</b>	<b>Yüzdesi</b>	<b>CAS No</b>
Üretan dimetakrilat	<50	72869-86- 4
Trietilen glikol dimetakrilat	<40	109-16-0
Alifatik üretan akrilat	<20	-
Fosfin Oksit	<2.5	75980-60- 8

**Tablo 3.2.** Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize olan kaide materyali içeriği

<b>PROBASE HOT İçeriği</b>		
<b>Kimyasal ismi</b>	<b>Yüzdesi</b>	<b>CAS No</b>
Metil metakrilat	50-100%	80-62-6
Etilen glikol dimetakrilat	3-<10%	97-90-5

2 farklı çeşitteki polimerler rezidüel monomer azaltma tekniklerine göre dört ana gruba ayrılmış, bu dört ana grup ise bekleyecekleri zamana göre 2 alt gruba ayrılmıştır. Gruplara ayrılan örneklere planlanan tablolarda görülen rezidüel monomer azaltma yöntemleri uygulanmıştır. Ultrasonik banyo uygulaması MD-2.8 L (Mercury, İstanbul, Türkiye) cihazının içerisine izopropil alkol yüklenerek yapılmıştır.

**Tablo 3.3.** Rezidüel monomer azaltma yöntemleri ve örnek sayıları (Grup isimleri)

<i>3 boyutlu yazıcı ile üretilen kaide materyali örnekleri (n=96)</i>	24 saat bekleme	1 haftalık bekleme
İşlem yok-Kontrol*	12 (Grup A)	12 (Grup E)
5 dakika ultrasonik (40khz) izopropil alkol banyosu (%99)	12 (Grup B)	12 (Grup F)
24 saat distile su banyosu	12 (Grup C)	12 (Grup G)
3 dakika etanol (%99) banyosu	12 (Grup D)	12 (Grup H)

**Tablo 3.4.** Rezidüel monomer azaltma yöntemleri ve örnek sayıları (Grup isimleri)

<i>Konvansiyonel Yöntem olan Isıyla Polimerize Kaide Materyali (n=96)</i>	24 saat bekleme	1 haftalık bekleme
İşlem yok- Kontrol*	12 (Grup I)	12 (Grup N)
5 dakika ultrasonik (40khz) izopropil alkol banyosu (%99)	12 (Grup K)	12 (Grup O)
24 saat distile su banyosu	12 (Grup L)	12 (Grup P)
3 dakika etanol (%99) banyosu	12 (Grup M)	12 (Grup R)

\*Kontrol grubuna herhangi bir işlem uygulanmayacaktır.

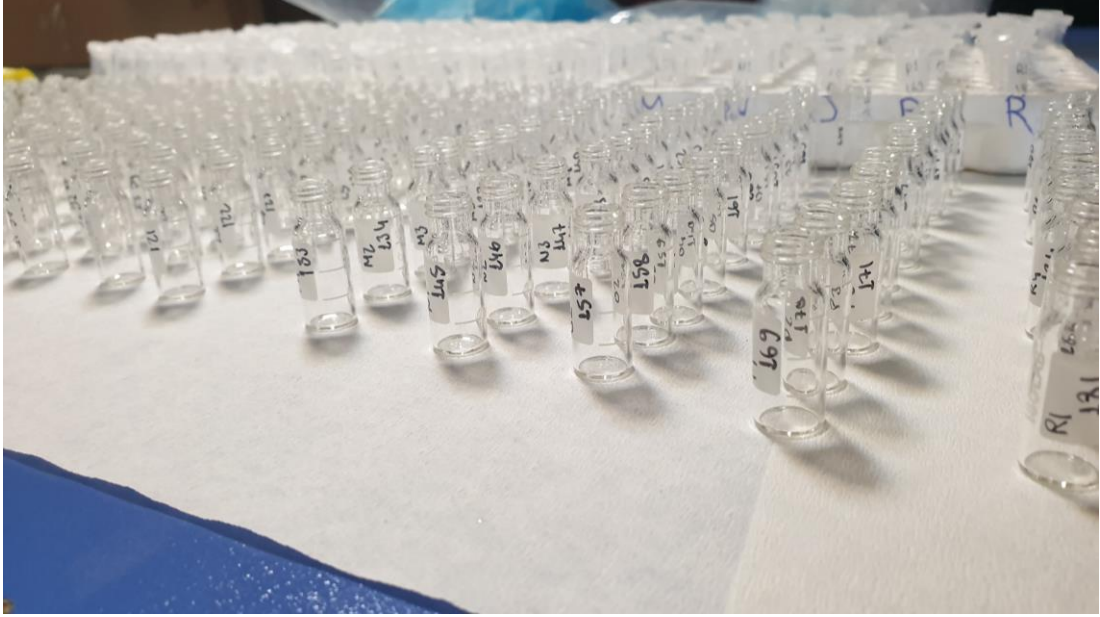
### 3.2. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi Analizi

Tüm örnekler 3ml %75 etanol solüsyonu bulunan tek tek tüpler içerisinde ayrı gruplar halinde 24 saat ve 1 hafta karanlık ve oda sıcaklığında bekletilmiştir. Ardından örneklerin olmadığı farklı tüplerin içerisine aktarılan solüsyonlar monomer analizine kadar 4°C de tutulmuştur.

Toplanan örneklerde bulunan rezidüel monomerlerin tayini Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda bulunan HPLC cihazında (Shimadzu Corporation, Japonya) gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda ilk önce temin edilen standart monomer örneklerinden (Sigma Aldrich, Almanya) HPLC cihazının ayarlarının optimize edilmesi için bir ön çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu ön çalışmada akış hızı, hareketli faz türü, hareketli faz birleşimi, kolon sıcaklığı gibi çeşitli HPLC parametreleri optimize edilmiş, doğruluk, kesinlik, geri kazanım, sistem uygunluğu vb. diğer parametrelerde incelenmiştir. Ön çalışma ile dört farklı monomerin aynı anda miktarının tayinini mümkün olabilmektedir. Ayarların geliştirilmesi ve doğrulanmasını takiben, temin edilen standartlarla en az altı noktalı doğrusal kalibrasyon doğrusu çizilerek numune analizlerine geçilmiş, her örnek için rezidüel monomer miktarı ayrı ayrı tayin edilmiştir.

Kromatografi kolonu olarak 10 cm x 4.6 mm x 5 µm boyutlarında C18 ters faz kromatografi kolonu (Discovery, Merck, Almanya) kullanılmıştır. Hareketli faz olarak su-asetonitril karışımı kullanılmıştır. Analiz hacimce %58 su %42 asetonitril oranında izokratik elüsyonda gerçekleştirilmiştir. Dedektör 215 nm'de çalıştırılmıştır. Analiz süresi 8 dakika enjeksiyon hacmi 20 µl'dir. Standart çözeltiler günlük olarak karışım halinde hedeflenen derişimlerde hareketli faz ile seyreltilerek hazırlanmıştır. Kullanılan tüm çözeltiler HPLC için yeterli veya daha yüksek saflıktadır.

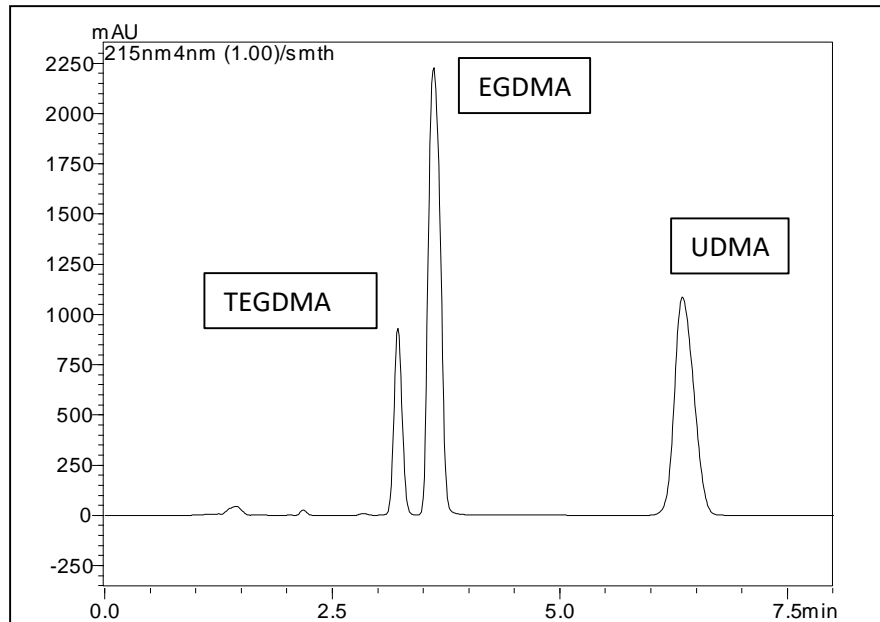
Numune piklerinin belirlenmesi standart monomer çözeltilerinden elde edilen piklerle alıkonma zamanının karşılaştırılmasıyla elde edilmiştir. Kalibrasyon doğruları en az altı farklı derişimdeki standart çözeltiler kullanılarak elde edilmiştir. Pik alanları Shimadzu LC Solution yazılımı kullanılarak belirlenmiş ve Microsoft Excel yazılımı kullanılarak kaydedilmiştir.



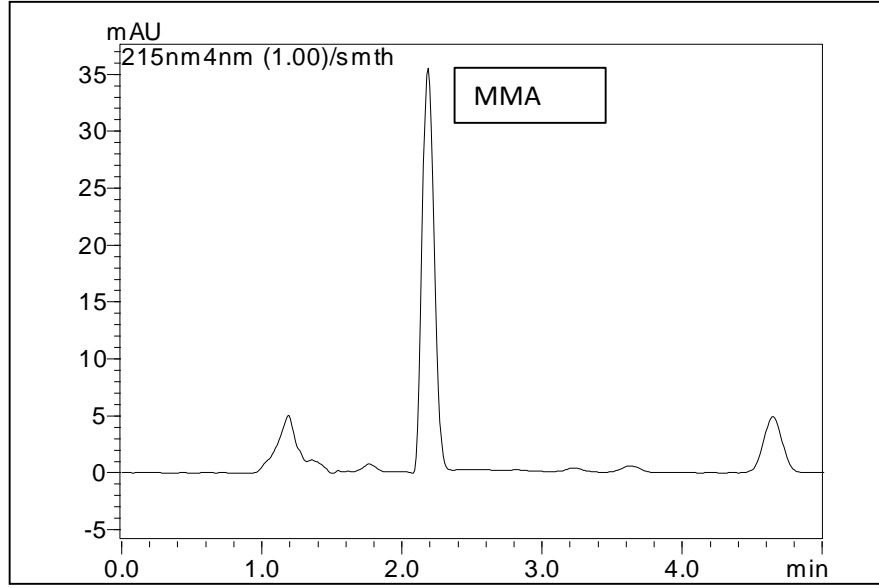
Şekil 3.6. HPLC viallerinin hazırlanması

Tablo 3.5. Standart olarak kullanılan monomerler ve CAS numaraları

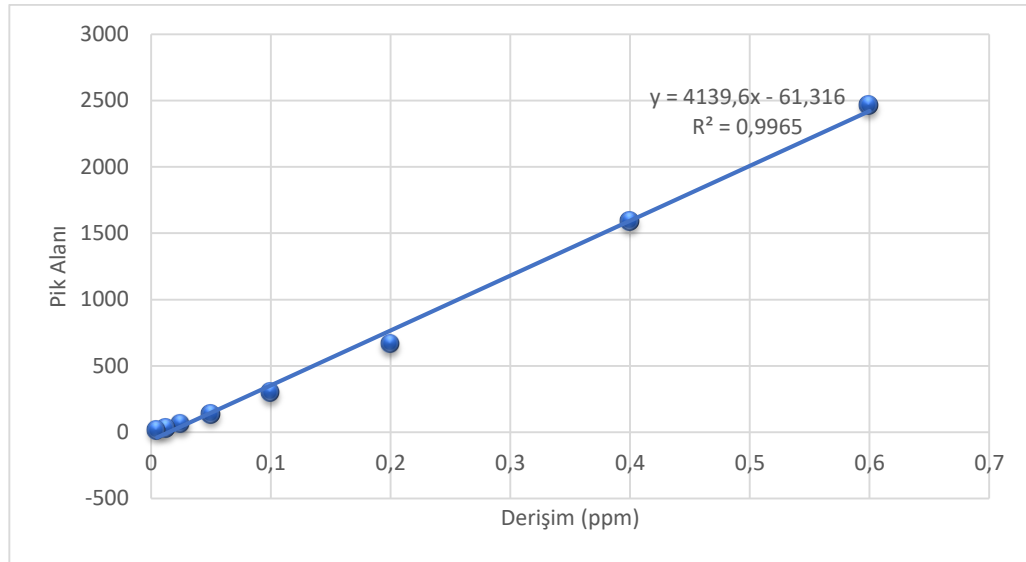
Standart Olarak Kullanılan Monomerler	CAS numaraları
Diüretan dimetakrilat izomer karışımı (UDMA)	72869-86-4
Trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA)	109-16-0
Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)	97-90-5
Metil metakrilat (MMA)	80-62-6



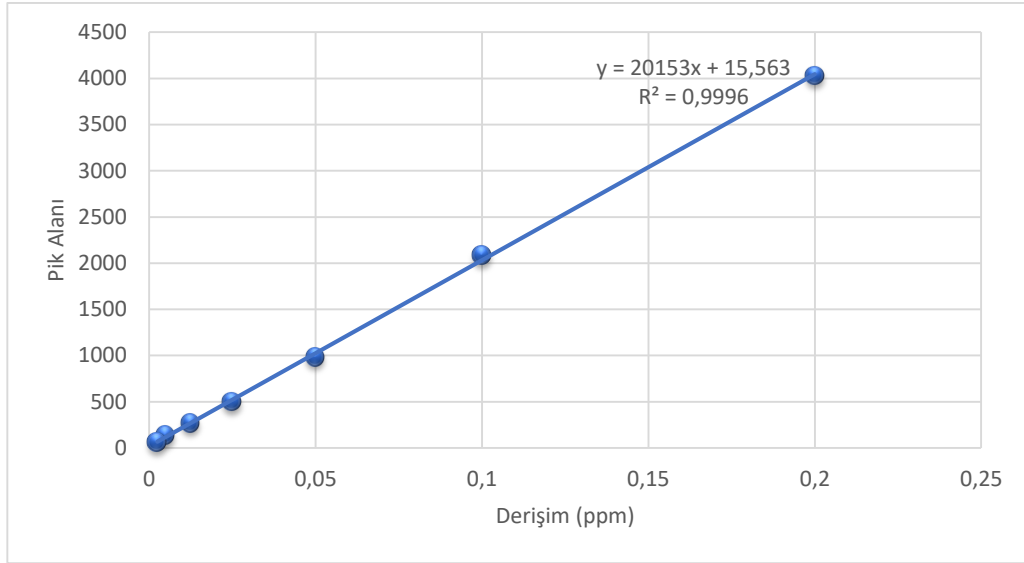
Şekil 3.7. Standart TEGDMA, EGDMA ve UDMA monomerlerine ait alıkonma zamanı ve pik alanları



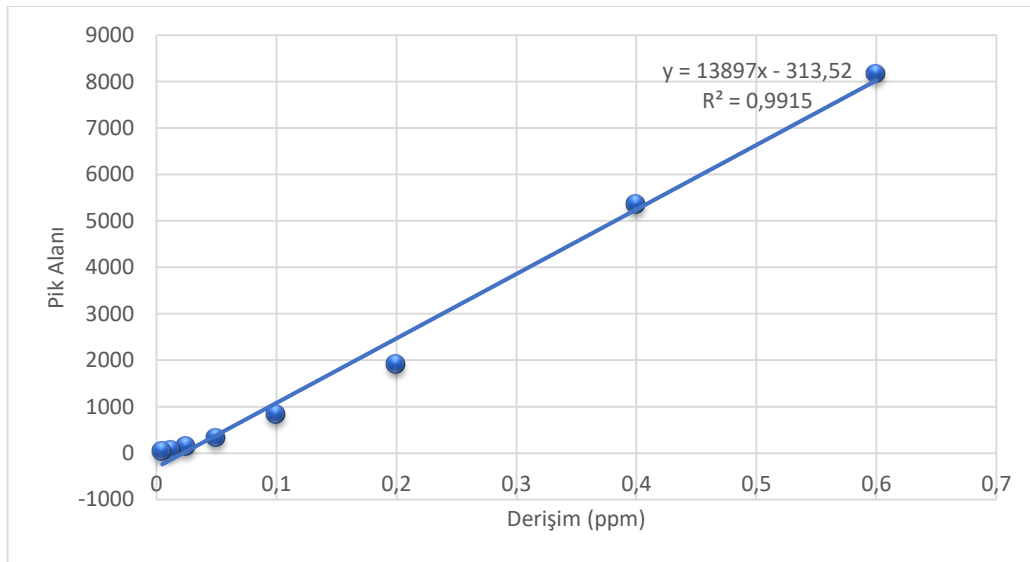
**Şekil 3.8.** Standart MMA'monomerine ait alıkonma zamanı ve pik alanı



**Şekil 3.9.** Standart TEGDMA'ya ait lineer kalibrasyon denklem grafiği

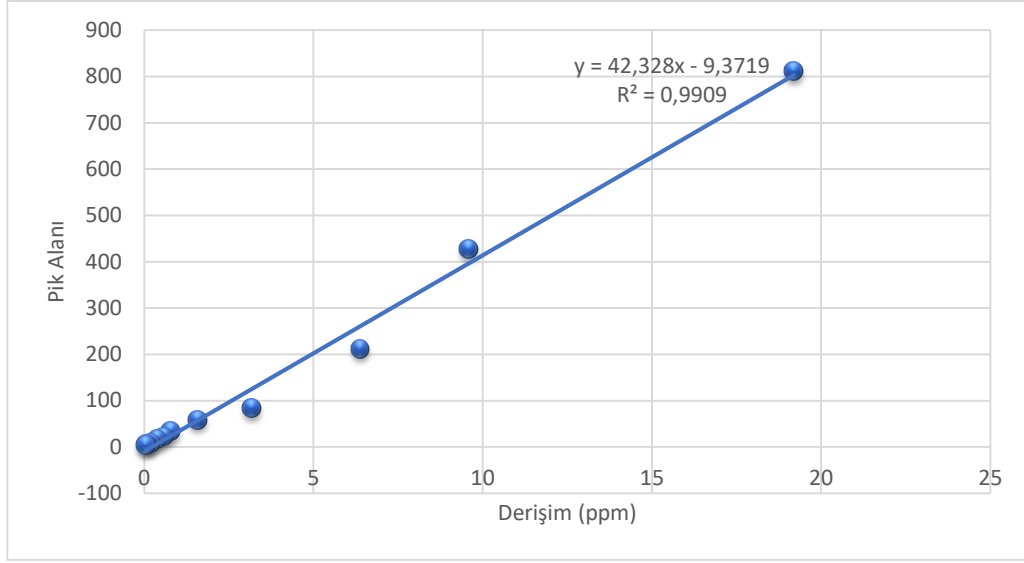


**Şekil 3.10.** Standart EGDMA'ya ait lineer kalibrasyon denklem grafiği



**Şekil 3.11.** Standart UDMA'ya ait lineer kalibrasyon grafiği





Şekil 3.12. Standart MMA'ya ait lineer kalibrasyon grafiği

**İstatistiksel Analiz:** Sayısal değişkenlere ilişkin dağılımların normal dağılıma uyup uymadığı Shapiro-Wilk uyum iyiliği testi ile incelendi. Normal dağılım gösteren sayısal değişkenler için ortalama ve standart sapma, normal dağılım göstermeyen sayısal değişkenler için ise ortanca, minimum ve maksimum, çeyrekler arası dağılım aralığı gibi tanımlayıcı istatistikler verildi. Rezidüel monomer miktarları arasında, normallik varsayımı ve varyansların homojenlik varsayımları sağlanmadığı için, bağımsız gruplarda iki yönlü varyans analizi ile incelenemedi. Her bir zaman için, işlem türleri arasında monomer miktarları açısından farklılık olup oluşmadığı Kruskal-Wallis Varyans ile değerlendirildi. Her bir işlem türü için de, iki zaman arasında (1 gün içerisinde ve 1 hafta) monomer miktarları arasında farklılık olup olmadığı Mann-Whitney U testi ile değerlendirildi. İstatistiksel anlamlılık düzeyi  $p < 0,05$  olarak kabul edildi. İstatistiksel analizler SPSS (IBM SPSS Statistics 23) paket programı kullanılarak yapıldı.

#### 4. BULGULAR

**Tablo 4.1.** 3 boyutlu yazıcı ile üretilen kaide materyali örneklerinden salınan monomer miktarları (ppm)

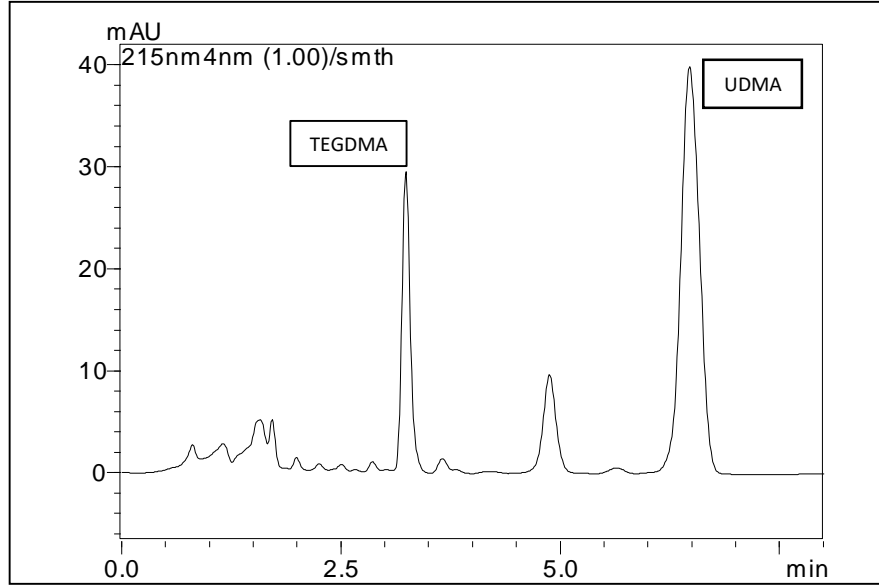
3 Boyutlu Yazıcı ile Üretilen Kaide Materyalinden Salınan Monomer Miktarları (ppm)						
UYGULANAN İŞLEM	ÖRNEK	1 GÜN İÇERİSİNDE SALINAN		ÖRNEK	1 HAFTA İÇERİSİNDE SALINAN	
		UDMA	TEGDMA		UDMA	TEGDMA
KONTROL(İŞLEM YOK)	A9	0,065	0,062	E9	0,032	0,031
	A8			E8	0,035	0,035
	A7	0,046	0,079	E7	0,034	0,033
	A6	0,053	0,047	E6	0,037	0,041
	A5	0,052	0,045	E5		
	A4	0,054	0,057	E4	0,044	0,035
	A3			E3	0,045	0,035
	A2	0,051	0,086	E2	0,045	0,042
	A12	0,050	0,048	E12	0,040	0,038
	A11	0,060	0,065	E11	0,054	0,053
	A10	0,061	0,052	E10	0,033	0,034
	A1			E1		
IPA VE ULTRASONİK	B9	0,029	0,034	F9	0,026	0,024
	B8	0,026	0,025	F8	0,024	0,019
	B7	0,026	0,025	F7	0,026	0,023
	B6	0,025	0,023	F6	0,026	0,027
	B5	0,027	0,028	F5		
	B4	0,025	0,023	F4	0,026	0,025
	B3	0,026	0,026	F3	0,026	0,024
	B2	0,025	0,024	F2	0,026	0,021
	B12	0,026	0,025	F12	0,026	0,029
	B11	0,028	0,031	F11	0,025	0,022
	B10	0,027	0,027	F10	0,024	0,020
	B1	0,027	0,025	F1	0,024	0,020
24 SAAT DİSTİLE SU BANYOSU	C9	0,047	0,030	G9	0,039	0,025
	C8	0,050	0,027	G8	0,041	0,022
	C7	0,065	0,028	G7	0,037	0,024
	C6	0,038	0,024	G6	0,038	0,024
	C5	0,047	0,027	G5	0,043	0,026
	C4	0,041	0,030	G4	0,035	0,025
	C3	0,052	0,026	G3	0,034	0,022
	C2			G2	0,041	0,024
	C12	0,039	0,028	G12		
	C11	0,052	0,028	G11	0,037	0,025
	C10	0,044	0,029	G10	0,033	0,029
	C1	0,053	0,028	G1	0,034	0,022
3 DAKİKA ETANOL	D9	0,024	0,020	H1	0,027	0,018
	D8	0,024	0,019	H12	0,024	0,022
	D7	0,024	0,018	H11	0,026	0,018
	D6	0,025	0,019	H10	0,026	0,021
	D5	0,024	0,020	H9	0,026	0,020
	D4	0,025	0,019	H8	0,026	0,021
	D3			H7	0,025	0,022
	D2			H6	0,025	0,021
	D12	0,024	0,019	H5	0,026	0,018
	D11	0,024	0,019	H4	0,025	0,020
	D10	0,024	0,019	H3	0,026	0,020
	D1			H2	0,025	0,020

\*Karşısında boş hücre bulunan örneklerden salınan monomer miktarı HPLC analizi için yeterli pik değerlerini oluşturamadıklarından dolayı sonuçlara eklenmemiştir.

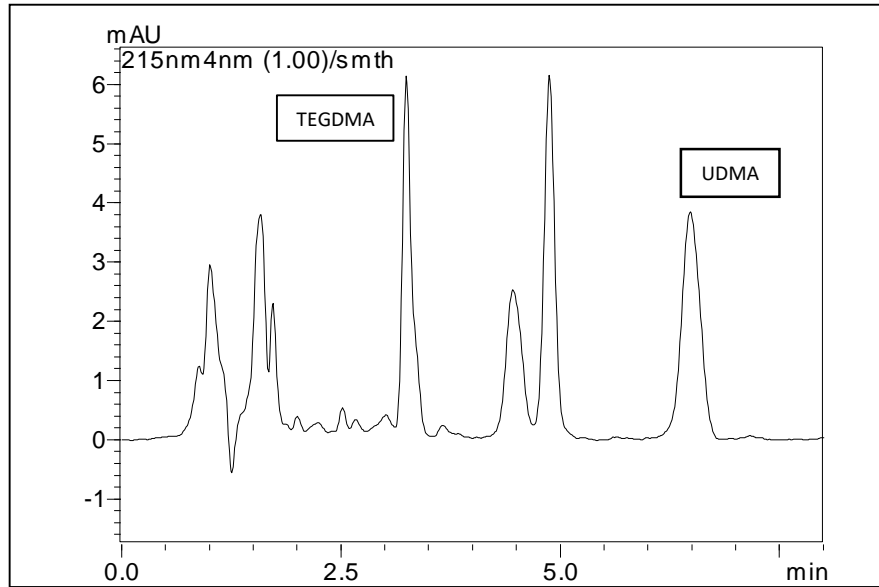
**Tablo 4.2.** Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize kaide materyalinden üretilen örneklerinden salınan monomer miktarları (ppm)

Konvansiyonel Yöntem Olan Isıyla Polimerize Kaide Materyalinden Üretilen Örneklerinden Salınan Monomer Miktarları(ppm)						
UYGULANAN İŞLEM	ÖRNEK	1 GÜN İÇERİSİNDE SALINAN		ÖRNEK	1 HAFTA İÇERİSİNDE SALINAN	
		MMA	EGDMA		MMA	EGDMA
KONTROL(İŞLEM YOK)	I12	10,855	0,003	N12	20,766	0,008
	I11	21,011	0,007	N11	40,944	0,015
	I10	24,046	0,007	N10	16,281	0,004
	I9	7,878	0,001	N9	15,084	0,006
	I8	24,207	0,007	N8	4,749	0,002
	I7	9,395	0,002	N7	31,229	0,011
	I6	7,166	0,001	N6	32,158	0,013
	I5	20,979	0,004	N5	10,542	0,002
	I4	4,804	0,001	N4		
	I3	29,684	0,010	N3	18,204	0,006
	I2	8,607	0,002	N2		
I1	6,575	0,002	N1	19,351	0,004	
IPA VE ULTRASONİK	K9	8,123	0,001	O12		
	K8	8,647	0,002	O11	6,461	0,002
	K7			O10	10,733	0,004
	K6			O9	6,847	0,001
	K5	20,890	0,005	O8		
	K4	7,329	0,002	O7	5,158	0,002
	K3	11,452	0,003	O6	19,272	0,008
	K2			O5	14,651	0,007
	K1	8,606	0,001	O4	10,862	0,006
	K11			O3	6,135	0,001
	K12			O2		
K10			O1	13,719	0,005	
24 SAAT DİSTİLE SU BANYOSU	L12	26,366	0,009	P12	9,862	0,002
	L11	6,346	0,001	P11		
	L10	22,094	0,005	P10	13,272	0,003
	L9			P9		
	L8	18,844	0,005	P8	9,502	0,002
	L7			P7	5,955	0,000
	L6	14,422	0,003	P6	16,341	0,005
	L5	4,201	0,000	P5	25,635	0,007
	L4	8,881	0,001	P4	15,343	0,003
	L3	13,464	0,003	P3	16,491	0,004
	L2	6,319	0,001	P2	30,690	0,012
L1	14,041	0,003	P1	21,009	0,011	
3 DAKİKA ETANOL	M12	7,136	0,001	R10	36,096	0,013
	M11	30,847	0,011	R9	31,977	0,011
	M10	5,229	0,001	R8	16,878	0,005
	M9	8,345	0,002	R7	29,616	0,014
	M8	27,072	0,010	R6	10,583	0,002
	M7	11,458	0,003	R5	11,905	0,003
	M6	9,461	0,002	R4	4,352	0,000
	M5	16,796	0,003	R3	8,787	0,002
	M4	19,115	0,007	R2	20,425	0,008
	M3	7,769	0,001	R1	15,571	0,004
	M2	22,219	0,007	R12		
M1	25,020	0,006	R11			

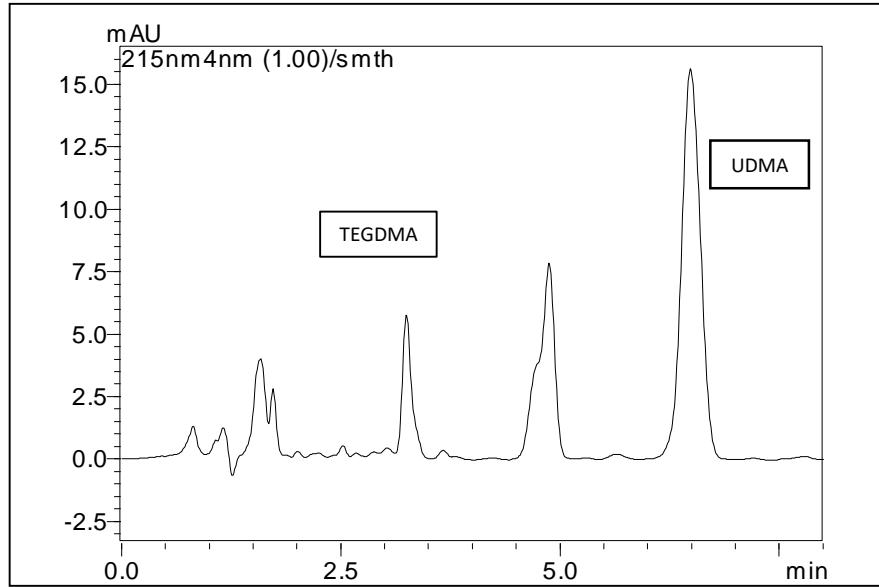
\*Karşısında boş hücre bulunan örneklerden salınan monomer miktarı HPLC analizi için yeterli pik değerlerini oluşturamadıklarından dolayı sonuçlara eklenmemiştir.



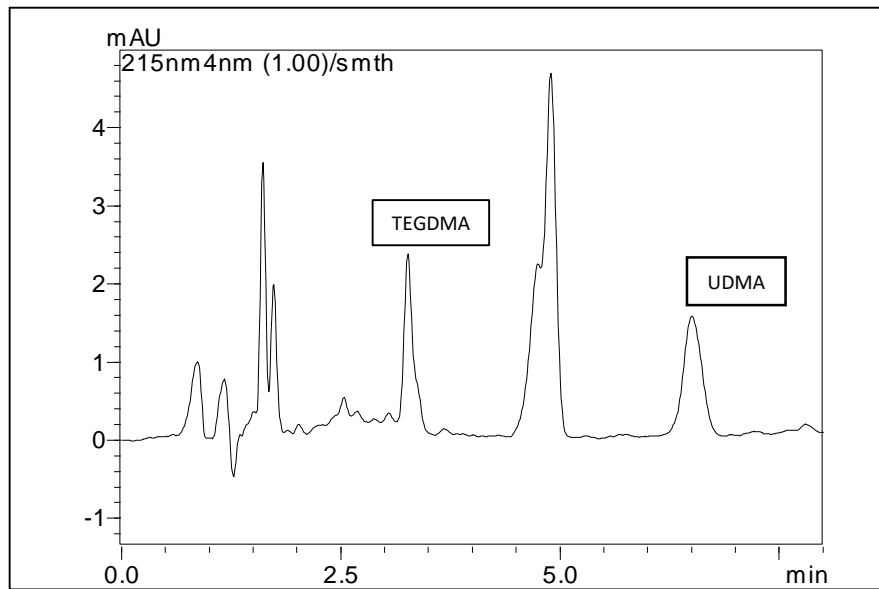
**Şekil 4.1.** 3 boyutlu yazıcı ile üretilen ve herhangi bir işlem uygulanmayan 1 günlük monomer salınımı tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup A)



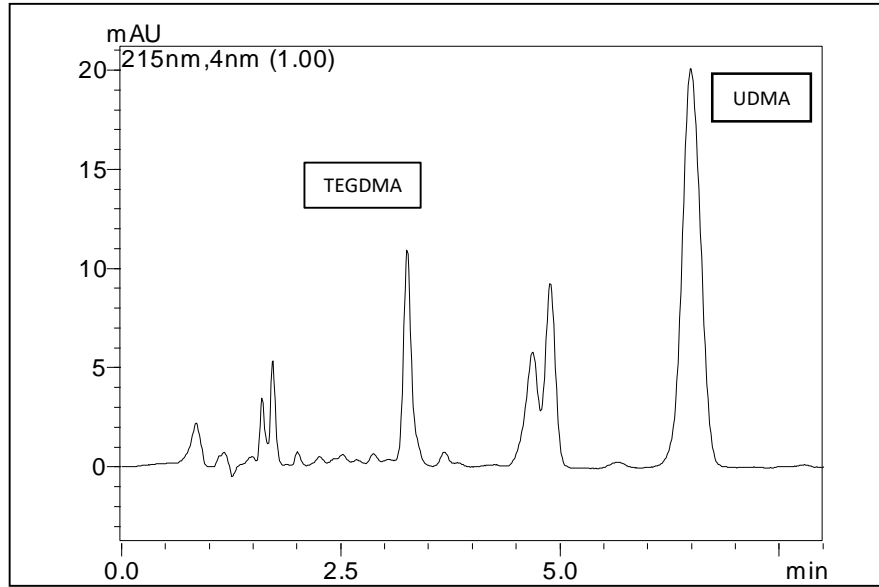
**Şekil 4.2.** 3 boyutlu yazıcı ile üretilen ve 5 dakika ultrasonik izopropil alkol banyosu uygulanan 1 günlük monomer salınımı tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup B)



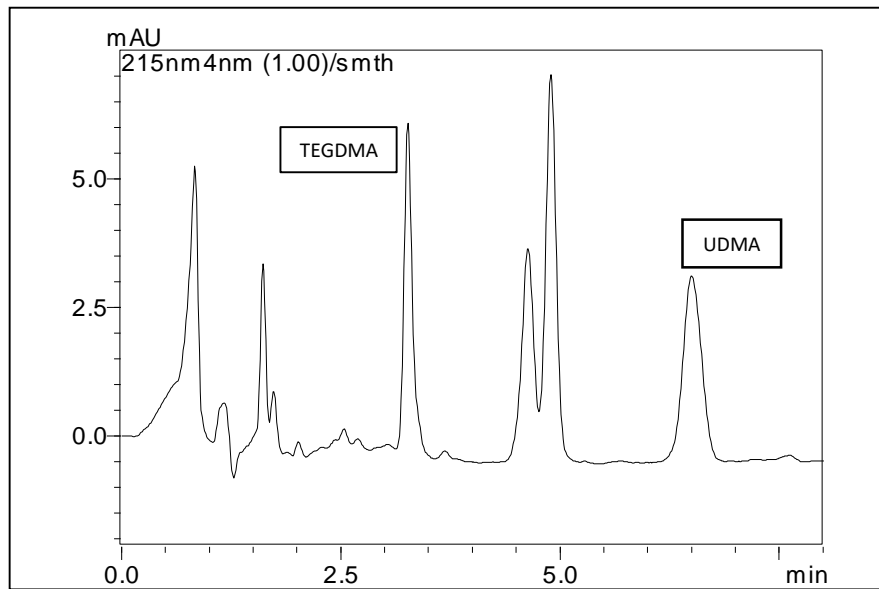
**Şekil 4.3.** 3 boyutlu yazıcı ile üretilen 24 saat distile su banyosu uygulanan 1 günlük monomer salınımları tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup C)



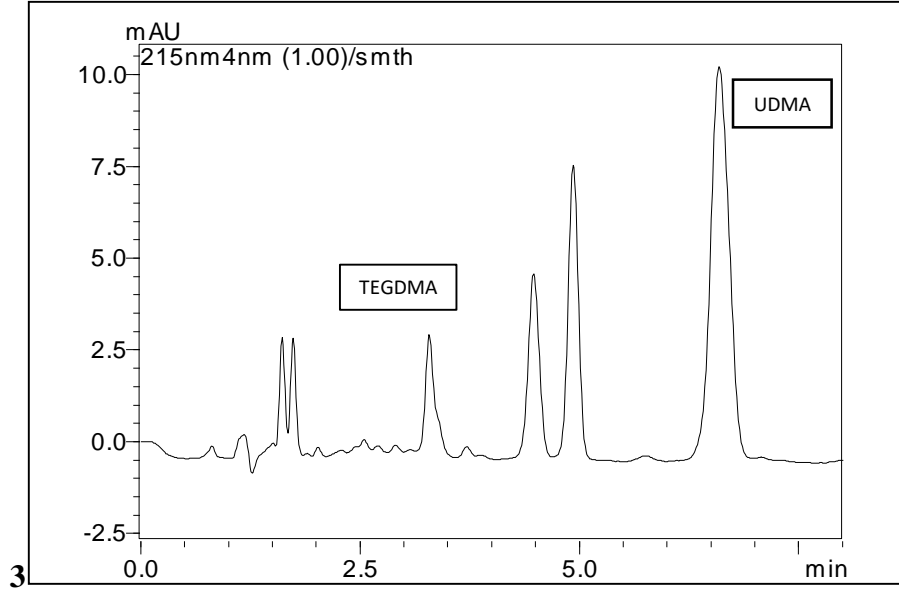
**Şekil 4.4.** 3 boyutlu yazıcı ile üretilen 3 dakika etanol banyosu uygulanan 1 günlük monomer salınımları tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup D)



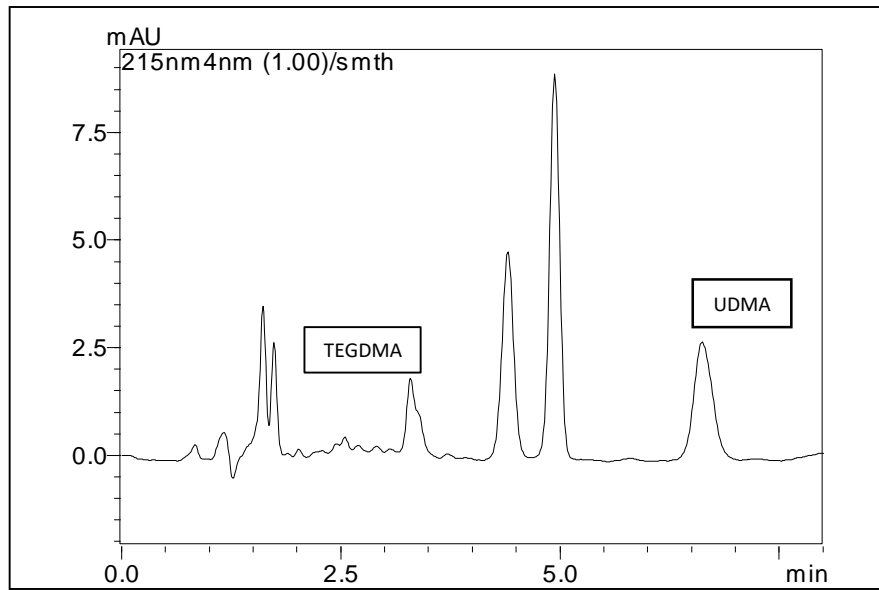
**Şekil 4.5.** 3 boyutlu yazıcı ile üretilen herhangi bir işlem uygulanmayan 1 haftalık monomer salınımı tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup E)



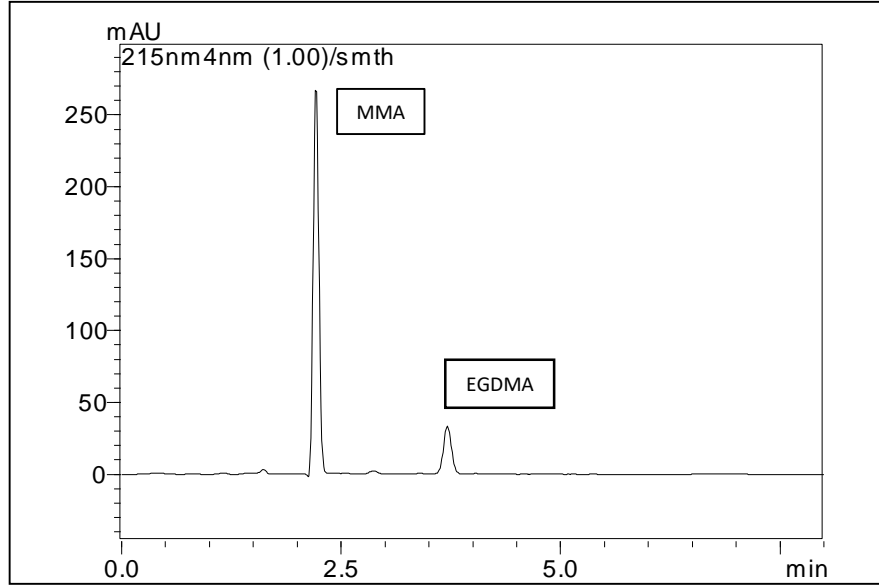
**Şekil 4.6.** 3 boyutlu yazıcı ile üretilen 5 dakika ultrasonik izopropil alkol banyosu uygulanan 1 haftalık monomer salınımı tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup F)



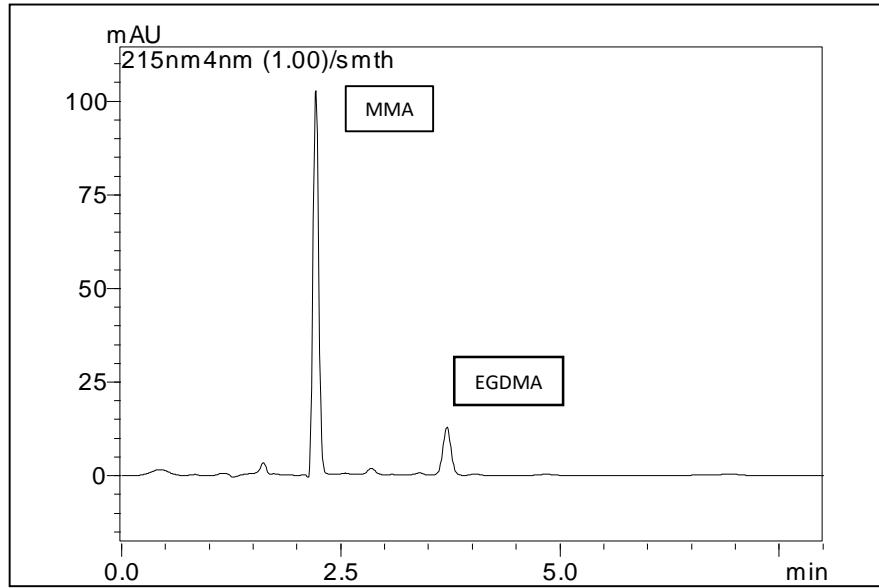
**Şekil 4.7.** 3 boyutlu yazıcı ile üretilen 24 saat distile su banyosu uygulanan 1 haftalık monomer salınımları tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup G)



**Şekil 4.8.** 3 boyutlu yazıcı ile üretilen 3 dakika etanol banyosu uygulanan 1 haftalık monomer salınımları tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup H)

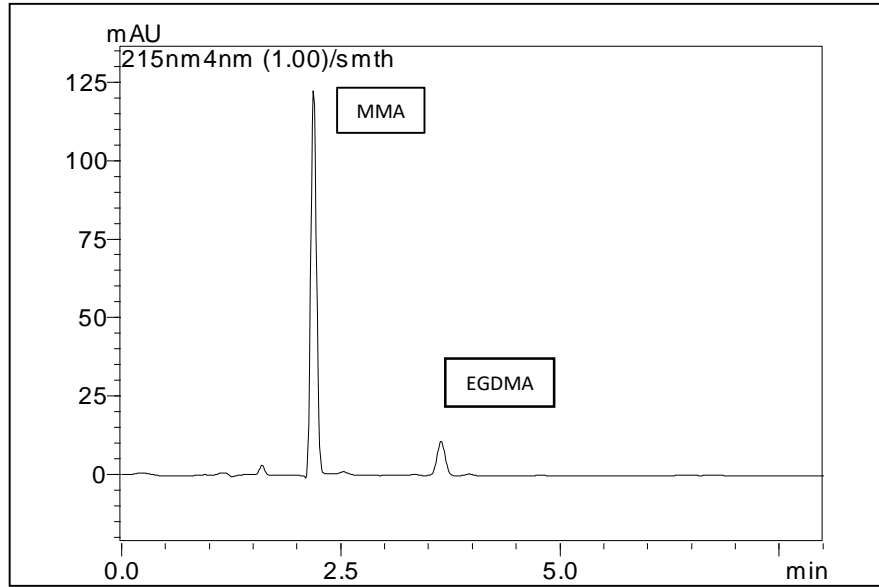


**Şekil 4.9.** Konvansiyonel yöntem olan ısı ile polimerize kaide materyalinden üretilen herhangi bir işlemin uygulanmadığı 1 günlük monomer tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup I)

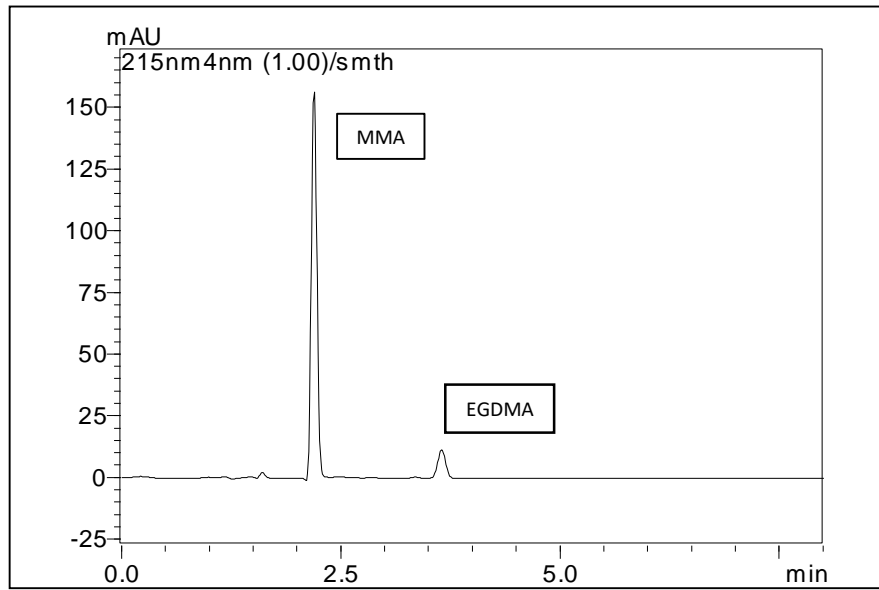


**Şekil 4.10.** Konvansiyonel yöntem olan ısı ile polimerize kaide materyalinden üretilen 5 dakika ultrasonik izopropil alkol banyosu uygulanan 1 günlük monomer tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup K)

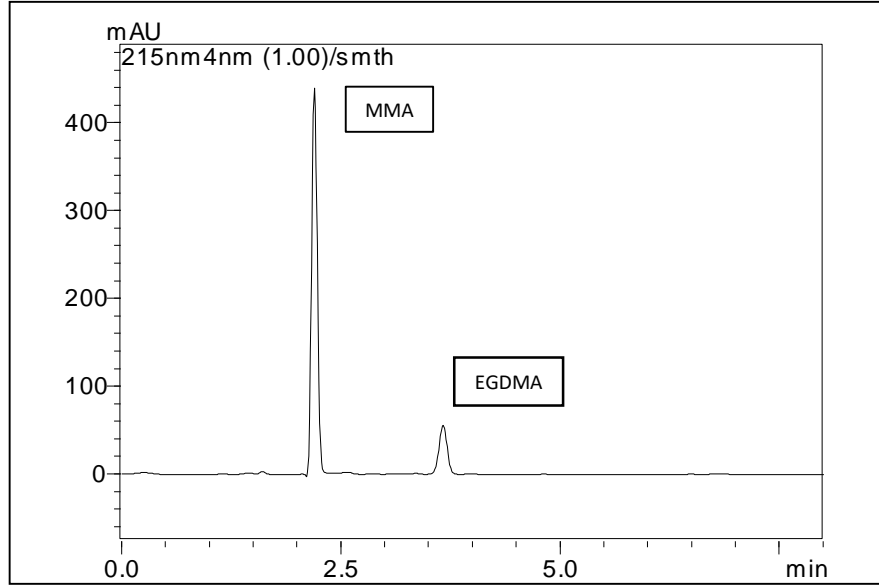




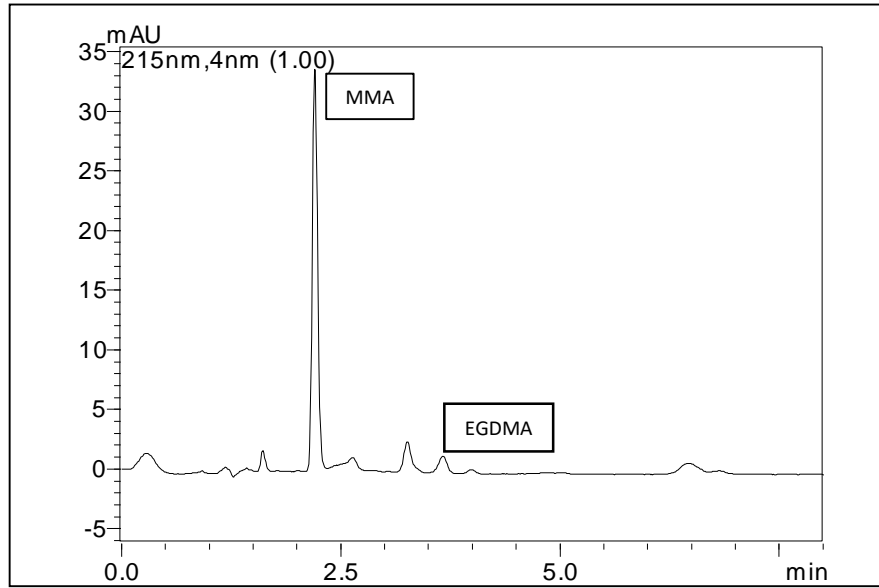
**Şekil 4.11.** Konvansiyonel yöntem olan ısı ile polimerize kaide materyalinden üretilen 24 saat distile su banyosu uygulanan 1 günlük monomer tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup L)



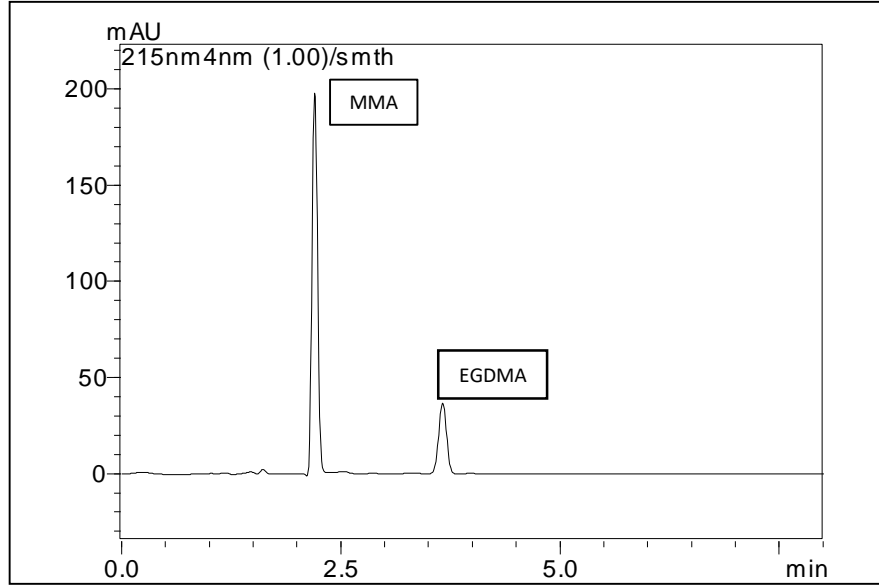
**Şekil 4.12.** Konvansiyonel yöntem olan ısı ile polimerize kaide materyalinden üretilen 3 dakika etanol banyosu uygulanan 1 günlük monomer tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup M)



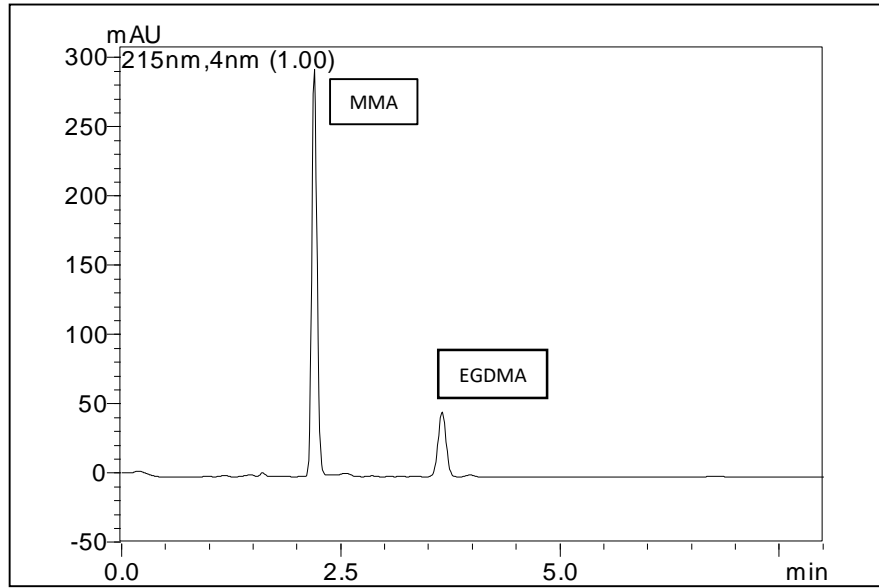
**Şekil 4.13.** Konvansiyonel yöntem olan ısı ile polimerize kaide materyalinden üretilen herhangi bir işlemin uygulanmadığı 1 haftalık monomer tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup N)



**Şekil 4.14.** Konvansiyonel yöntem olan ısı ile polimerize kaide materyalinden üretilen 5 dakika ultrasonik izopropil alkol banyosu uygulanan 1 haftalık monomer tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup O)



**Şekil 4.15.** Konvansiyonel yöntem olan ısı ile polimerize kaide materyalinden üretilen 24 saat distile su banyosu uygulanan 1 haftalık monomer tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup P)

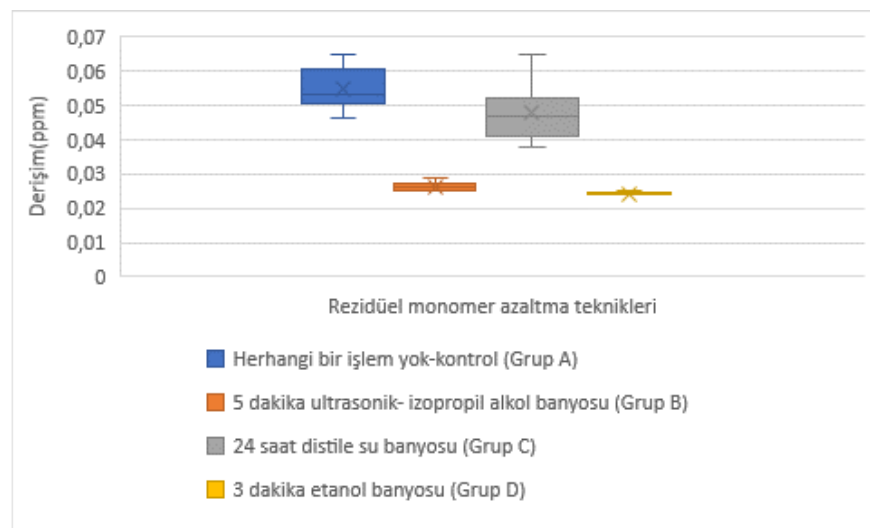


**Şekil 4.16.** Konvansiyonel yöntem olan ısı ile polimerize kaide materyalinden üretilen 3 dakika etanol banyosu uygulanan 1 haftalık monomer tayini yapılan örneğe ait kromatogram (Grup R)

### 3 Boyutlu Yazıcı İle Üretilen ve 1 Günlük Monomer Salınımı Tayini Yapılan Örnek Bulguları ve İstatistiksel Analiz

**Tablo 4.3.** Üç boyutlu yazıcı ile üretilen örneklerden 1 günde salınan UDMA monomeri miktarı tanımlayıcı istatistikleri (ppm)

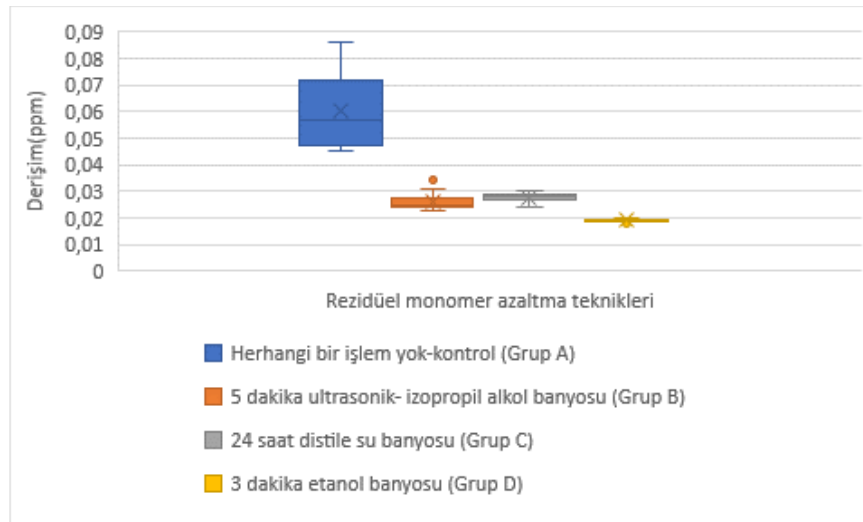
Uygulanan Rezidüel Monomer Azaltma Yöntemi	Ortalama	Ortanca	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
Herhangi bir işlem yok-kontrol (Grup A)	0,055	0,053	0,006	0,046	0,065
5 dakika ultrasonik- izopropil alkol banyosu (Grup B)	0,026	0,026	0,001	0,025	0,029
24 saat distile su banyosu (Grup C)	0,048	0,047	0,008	0,038	0,065
3 dakika etanol banyosu (Grup D)	0,024	0,024	0,000	0,024	0,025



**Şekil 4.17.** Üç boyutlu yazıcı ile üretilen örneklerden 1 günde salınan UDMA monomeri miktarı tanımlayıcı grafik (ppm)

**Tablo 4.4.** Üç boyutlu yazıcı ile üretilen örneklerden 1 günde salınan TEGDMA monomeri tanımlayıcı istatistikleri (ppm)

Uygulanan Rezidüel Monomer Azaltma Yöntemi	Ortalama	Ortanca	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
Herhangi bir işlem yok-kontrol (Grup A)	0,060	0,057	0,014	0,045	0,086
5 dakika ultrasonik- izopropil alkol banyosu (Grup B)	0,026	0,025	0,003	0,023	0,034
24 saat distile su banyosu (Grup C)	0,028	0,028	0,002	0,024	0,030
3 dakika etanol banyosu (Grup D)	0,019	0,019	0,001	0,018	0,020



**Şekil 4.18.** Üç boyutlu yazıcı ile üretilen örneklerden 1 günde salınan TEGDMA monomeri miktarı tanımlayıcı grafik (ppm)

3 boyutlu yazıcı ile üretilen ve 1 günlük monomer salınımı tayini yapılan örneklerde farklı monomer azaltma yöntemi uygulanan gruplar arasında farklılık olup olmadığı incelenmiştir ve gruplar arasında ayrı ayrı UDMA ve TEGDMA monomeri miktarları (ppm) açısından istatistiksel olarak anlamlı bir fark vardır ( $p < 0,05$ ).

**Tablo 4.5.** Yöntem grupları arası istatistiksel karşılaştırmalar Her satır, sıfır hipotezini test eder. Önem düzeyi  $p=0.05$ 'tir.

Yöntem Grupları Arası Karşılaştırmalar	UDMA (p değeri)	TEGDMA (p değeri)
Grup D-Grup B	0,059	0,010
Grup D-Grup C	0,000	0,001
Grup D-Grup A	0,000	0,000
Grup B-Grup C	0,005	0,311
Grup B-Grup A	0,000	0,000
Grup C-Grup A	0,327	0,013

UDMA monomeri için istatistiksel farklılıkların hangi gruplardan kaynaklandığını gösteren analiz sonrası herhangi bir işlem uygulanmayan kontrol grubu (Grup A) ile 24 saat distile su banyosu uygulanan grup (Grup C) arasında ve ultrasonik ve izopropil alkol banyosu (Grup B) ile 3 dakika etanol banyosu (Grup D) uygulanan grup arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark yoktur ( $p > 0,05$ ). Yapılan istatistiksel analiz sonrası geri kalan tüm ikili karşılaştırmalarda anlamlı bir fark

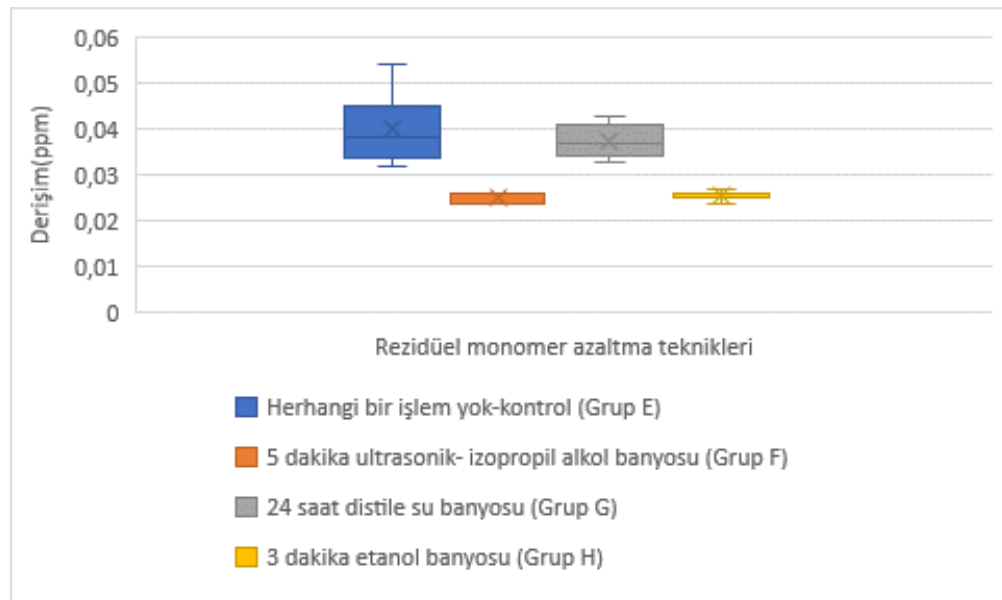
bulunmuştur ( $p<0,05$ ). UDMA değerleri için tanımlayıcı istatistiklerde ortanca değeri en düşük grup 0,024 ppm ile 3 dakika etanol banyosu (Grup D) olarak görülmektedir.

TEGDMA monomeri için istatistiksel farklılıkların hangi gruplardan kaynaklandığını gösteren analiz sonrası ultrasonik ve izopropil alkol banyosu (Grup B) ile distile su banyosu uygulanan grup (Grup C) arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark yoktur ( $p>0,05$ ). Yapılan istatistiksel analiz sonrası geri kalan tüm ikili karşılaştırmalarda anlamlı bir fark bulunmuştur ( $p<0,05$ ). TEGDMA değerleri için tanımlayıcı istatistiklerde ortanca değeri en düşük grup 0,019 ppm ile 3 dakika etanol banyosu (Grup D) olarak görülmektedir.

### 3 Boyutlu Yazıcı İle Üretilen ve 1 Haftalık Monomer Salınımı Tayini Yapılan Örnek Bulguları ve İstatistiksel Analiz

**Tablo 4.6.** Üç boyutlu yazıcı ile üretilen örneklerden 1 haftada salınan UDMA monomeri miktarı tanımlayıcı istatistikleri (ppm)

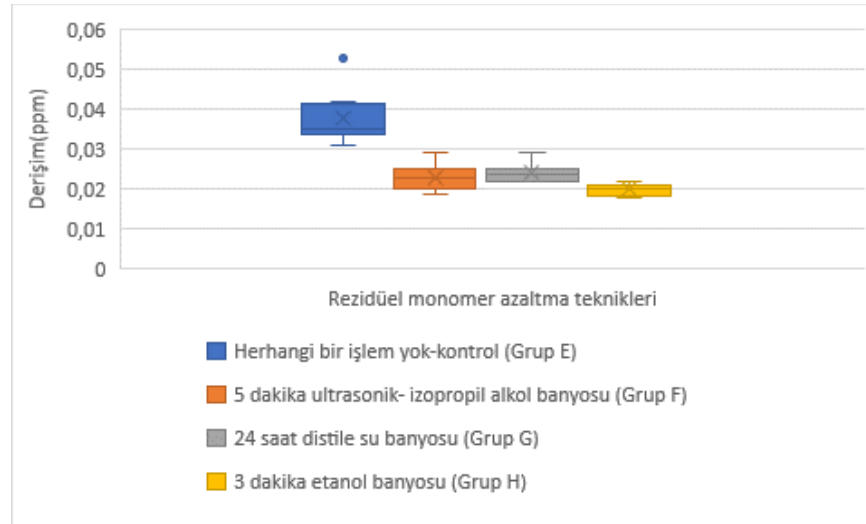
Uygulanan Rezidüel Monomer Azaltma Yöntemi	Ortalama	Ortanca	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
Herhangi bir işlem yok-kontrol (Grup E)	0,040	0,039	0,007	0,032	0,054
5 dakika ultrasonik- izopropil alkol banyosu (Grup F)	0,025	0,026	0,001	0,024	0,026
24 saat distile su banyosu (Grup G)	0,037	0,037	0,003	0,033	0,043
3 dakika etanol banyosu (Grup H)	0,026	0,026	0,001	0,024	0,027



**Şekil 4.19.** Üç boyutlu yazıcı ile üretilen örneklerden 1 haftada salınan UDMA monomeri miktarı tanımlayıcı grafik (ppm)

**Tablo 4.7.** Üç boyutlu yazıcı ile üretilen örneklerden 1 haftada salınan TEGDMA monomeri miktarı tanımlayıcı istatistikleri (ppm)

Uygulanan Rezidüel Monomer Azaltma Yöntemi	Ortalama	Ortanca	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
Herhangi bir işlem yok-kontrol (Grup E)	0,038	0,035	0,006	0,031	0,053
5 dakika ultrasonik- izopropil alkol banyosu (Grup F)	0,023	0,023	0,003	0,019	0,029
24 saat distile su banyosu (Grup G)	0,024	0,024	0,002	0,022	0,029
3 dakika etanol banyosu (Grup H)	0,020	0,020	0,001	0,018	0,022



**Şekil 4.20.** Üç boyutlu yazıcı ile üretilen örneklerden 1 haftada salınan TEGDMA monomeri miktarı tanımlayıcı grafik (ppm)

3 boyutlu yazıcı ile üretilen ve 1 haftalık monomer salınımı tayini yapılan örneklerde farklı monomer azaltma yöntemi uygulanan gruplar arasında farklılık olup olmadığı incelenmiştir ve gruplar arasında ayrı ayrı UDMA ve TEGDMA monomeri miktarları (ppm) açısından istatistiksel olarak anlamlı bir fark vardır ( $p < 0,05$ ).

**Tablo 4.8.** Yöntem grupları arası istatistiksel karşılaştırmalar. her satır, sıfır hipotezini test eder. önem düzeyi  $p=0.05$ 'tir

Gruplar Arası Karşılaştırmalar	UDMA (p değeri)	TEGDMA (p değeri)
Grup F-Grup H	0,856	0,055
Grup F-Grup G	0,000	0,298
Grup F-Grup E	0,000	0,000
Grup H-Grup G	0,000	0,003
Grup H-Grup E	0,000	0,000
Grup G-Grup E	0,782	0,009

UDMA monomeri için istatistiksel farklılıkların hangi gruplardan kaynaklandığını gösteren analiz sonrası 3 dakika etanol banyosu (Grup H) uygulanan

grup ile ultrasonik izopropil alkol banyosu (Grup F) uygulanan grup arasında ve herhangi bir işlem uygulanmayan kontrol grubu (Grup E) ile 24 saat distile su banyosu (Grup G) uygulanan grup arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark yoktur ( $p>0,05$ ). Yapılan istatistiksel analiz sonrası geri kalan tüm ikili karşılaştırmalarda anlamlı bir fark bulunmuştur ( $p<0,05$ ). UDMA değerleri için tanımlayıcı istatistiklerde ortanca değeri en düşük gruplar 3 dakika etanol banyosu (Grup H) için ve 5 dakika ultrasonik-izopropil alkol banyosu (Grup F) için 0,026 ppm olarak görülmektedir.

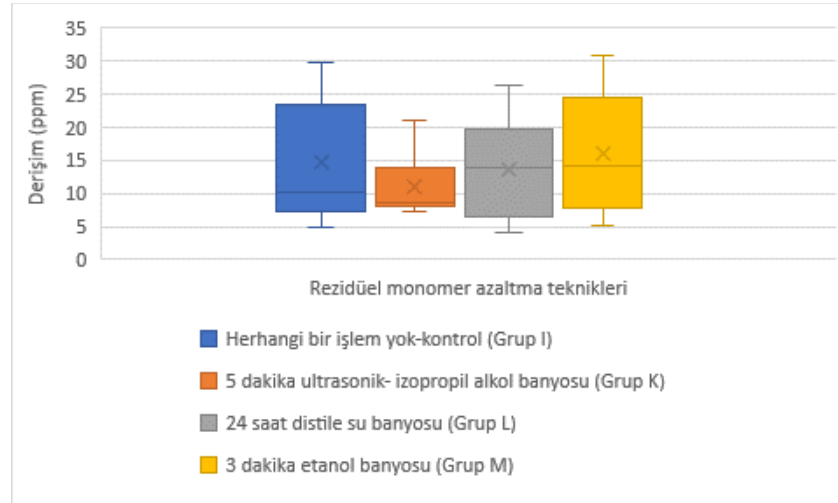
TEGDMA monomeri için istatistiksel farklılıkların hangi gruplardan kaynaklandığını gösteren analiz sonrası 3 dakika etanol banyosu (Grup H) uygulanan grup ile ultrasonik ve izopropil alkol banyosu (Grup F) uygulanan grup arasında ve izopropil alkol banyosu (Grup F) uygulanan grup ile 24 saat distile su banyosu uygulanan grup (Grup G) arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark yoktur ( $p>0,05$ ). Yapılan istatistiksel analiz sonrası geri kalan tüm ikili karşılaştırmalarda anlamlı bir fark bulunmuştur ( $p<0,05$ ). TEGDMA değerleri için tanımlayıcı istatistiklerde ortanca değeri en düşük grup 3 dakika etanol banyosu (Grup H) için 0,020ppm olarak görülmektedir.

### **Konvansiyonel Yöntem Olan Isıyla Polimerize Kaide Materyalinden Üretilen ve 1 Günlük Monomer Salınım Tayini Yapılan Örnek Bulguları ve İstatistiksel Analiz**

**Tablo 4.9.** Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize kaide materyalinden üretilen örneklerden 1 gün içerisinde salınan MMA monomeri tanımlayıcı istatistikleri (ppm)

<b>Uygulanan Rezidüel Monomer Azaltma Yöntemi</b>	<b>Ortalama</b>	<b>Ortanca</b>	<b>Standart Sapma</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maksimum</b>
Herhangi bir işlem yok-kontrol (Grup I)	14,601	10,125	8,680	4,804	29,684
5 dakika ultrasonik- izopropil alkol banyosu (Grup K)	10,841	8,627	5,116	7,329	20,890
24 saat distile su banyosu (Grup L)	13,498	13,753	7,300	4,201	26,366
3 dakika etanol banyosu (Grup M)	15,872	14,127	8,829	5,229	30,847

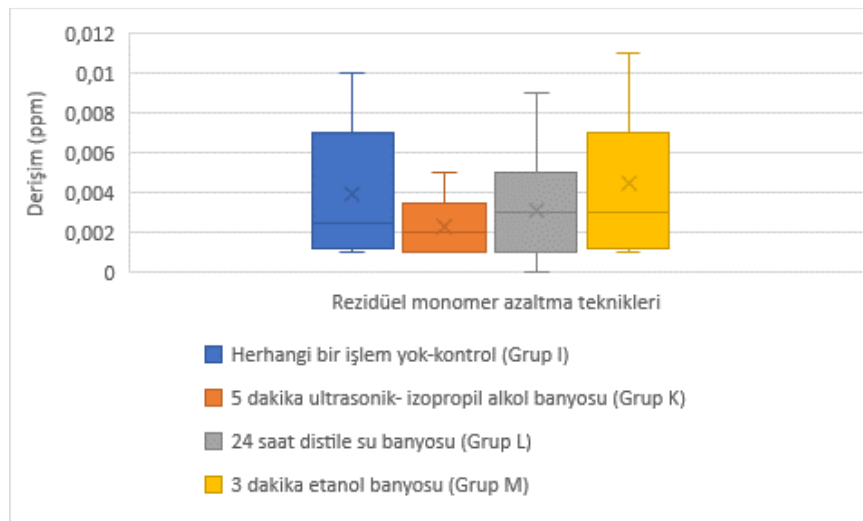




**Şekil 4.21.** Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize kaide materyalinden üretilen örneklerden 1 gün içerisinde salınan MMA monomeri miktarı tanımlayıcı grafik (ppm)

**Tablo 4.10.** Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize kaide materyalinden üretilen örneklerden 1 gün içerisinde salınan EGDMA monomeri miktarı tanımlayıcı istatistikleri (ppm)

Uygulanan Rezidüel Monomer Azaltma Yöntemi	Ortalama	Ortanca	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
Herhangi bir işlem yok-kontrol (Grup I)	0,004	0,003	0,003	0,001	0,010
5 dakika ultrasonik- izopropil alkol banyosu (Grup K)	0,002	0,002	0,002	0,001	0,005
24 saat distile su banyosu (Grup L)	0,003	0,003	0,003	0,000	0,009
3 dakika etanol banyosu (Grup M)	0,005	0,003	0,004	0,001	0,011



**Şekil 4.22.** Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize kaide materyalinden üretilen örneklerden 1 gün içerisinde salınan EGDMA monomeri miktarı tanımlayıcı grafik (ppm)

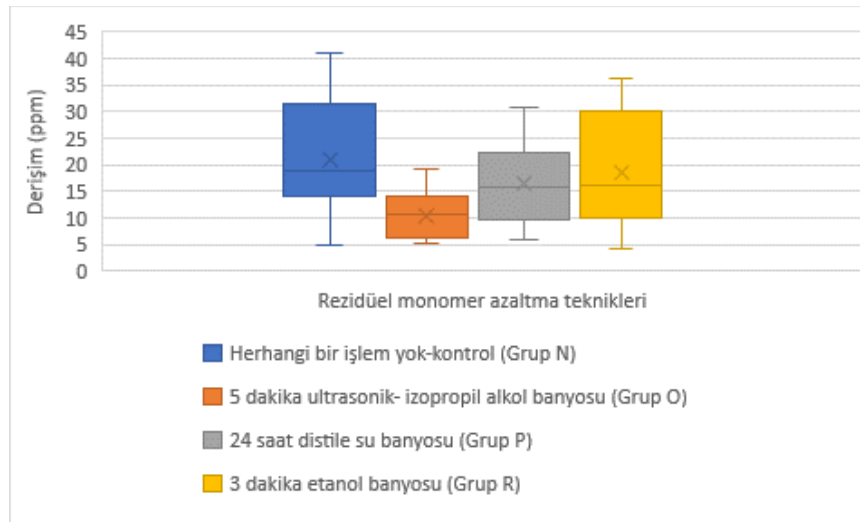
Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize kaide materyalinden üretilen ve 1 günlük monomer salınım tayini yapılan örneklerde farklı monomer azaltma yöntemi uygulanan gruplar arasında farklılık olup olmadığı incelenmiştir ve gruplar arasında ayrı ayrı MMA ve EGDMA monomeri miktarları (ppm) açısından istatistiksel olarak anlamlı bir fark yoktur ( $p>0,05$ ).

MMA monomeri için yapılan tanımlayıcı istatistiklerde rezidüel monomer azaltma yöntem grupları arasında en düşük ortanca değeri 5 dakika ultrasonik-izopropil alkol banyosu (Grup K) için 8,627ppm olarak görülmektedir. EGDMA monomeri için yapılan tanımlayıcı istatistiklerde rezidüel monomer azaltma yöntem grupları arasında en düşük ortanca değeri 5 dakika ultrasonik- izopropil alkol banyosu (Grup K) için 0,002ppm olarak görülmektedir.

### **Konvansiyonel Yöntem Olan Isıyla Polimerize Kaide Materyalinden Üretilen ve 1 Haftalık Monomer Salınım Tayini Yapılan Örnek Bulguları ve İstatistiksel Analiz**

**Tablo 4.11.** Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize kaide materyalinden üretilen örneklerden 1 hafta içerisinde salınan MMA monomeri tanımlayıcı grafik (ppm)

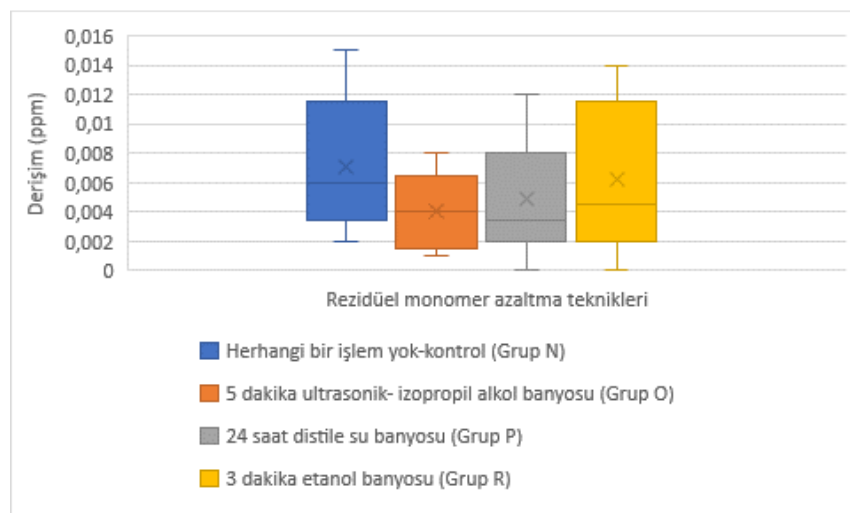
<b>Uygulanan Rezidüel Monomer Azaltma Yöntemi</b>	<b>Ortalama</b>	<b>Ortanca</b>	<b>Standart Sapma</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maksimum</b>
Herhangi bir işlem yok-kontrol (Grup N)	20,931	18,778	10,894	4,749	40,944
5 dakika ultrasonik- izopropil alkol banyosu (Grup O)	10,426	10,733	4,769	5,158	19,272
24 saat distile su banyosu (Grup P)	16,410	15,842	7,609	5,955	30,690
3 dakika etanol banyosu (Grup R)	18,619	16,225	10,699	4,352	36,096



**Şekil 4.23.** Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize kaide materyalinden üretilen örneklerden 1 hafta içerisinde salınan MMA monomeri miktarı tanımlayıcı grafik (ppm)

**Tablo 4.12.** Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize kaide materyalinden üretilen örneklerden 1 hafta içerisinde salınan EGDMA monomeri miktarı tanımlayıcı istatistikleri (ppm)

Uygulanan Rezidüel Monomer Azaltma Yöntemi	Ortalama	Ortanca	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
Herhangi bir işlem yok-kontrol (Grup N)	0,007	0,006	0,005	0,002	0,015
5 dakika ultrasonik- izopropil alkol banyosu (Grup O)	0,004	0,004	0,003	0,001	0,008
24 saat distile su banyosu (Grup P)	0,005	0,004	0,004	0,000	0,012
3 dakika etanol banyosu (Grup R)	0,006	0,005	0,005	0,000	0,014



**Şekil 4.24.** Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize kaide materyalinden üretilen örneklerden 1 hafta içerisinde salınan EGDMA monomeri miktarı tanımlayıcı grafik (ppm)

Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize kaide materyalinden üretilen ve 1 haftalık monomer salınım tayini yapılan örneklerde farklı monomer azaltma yöntemi uygulanan gruplar arasında farklılık olup olmadığı incelenmiştir ve gruplar arasında ayrı ayrı MMA ve EGDMA monomeri miktarları (ppm) açısından istatistiksel olarak anlamlı bir fark yoktur ( $p>0,05$ ).

MMA monomeri için yapılan tanımlayıcı istatistiklerde rezidüel monomer azaltma yöntem grupları arasında en düşük ortanca değeri 5 dakika ultrasonik-izopropil alkol banyosu (Grup O) grubu için 10,733ppm olarak görülmektedir. EGDMA monomeri için yapılan tanımlayıcı istatistiklerde rezidüel monomer azaltma yöntem grupları arasında en düşük ortanca değeri 5 dakika ultrasonik-izopropil alkol banyosu (Grup O) grubu için ve 24 saat distile su banyosu (Grup P) grubu için 0,004ppm olarak görülmektedir.

### **Aynı Üretim Yöntemi ve Aynı Rezidüel Monomer Azaltma Yöntemi Uygulanan 1 Gün ve 1 Hafta İçerisindeki Monomer Salınımları Ölçülen Farklı Gruplar İçin İstatistiksel Analiz**

3 boyutlu yazıcı ile üretilmiş ve aynı rezidüel monomer azaltma yönteminin uygulandığı farklı zamanlarda (1 gün ve 1 hafta) ölçümleri yapılan örneklerden salınan UDMA değerleri için: ,

Herhangi bir işlem uygulanmayan kontrol grupları Grup A (1gün) ve Grup E (1 hafta) arasında yapılan ikili analiz sonrası istatistiksel olarak anlamlı bir fark vardır. ( $p<0,05$ )

5 dakika ultrasonik-izopropil alkol banyosu uygulanan Grup B (1gün) ve Grup F (1 hafta) arasında yapılan ikili analiz sonrası istatistiksel olarak anlamlı bir fark yoktur. ( $p>0,05$ )

24 saat distile su banyosu uygulanan Grup C (1gün) ve Grup G (1 hafta) arasında yapılan ikili analiz sonrası istatistiksel olarak anlamlı bir fark vardır. ( $p<0,05$ )

3 dakika etanol banyosu uygulanan Grup D (1gün) ve Grup H (1 hafta) arasında yapılan ikili analiz sonrası istatistiksel olarak anlamlı bir fark vardır. ( $p<0,05$ )

3 boyutlu yazıcı ile üretilmiş ve aynı rezidüel monomer azaltma yönteminin uygulandığı farklı zamanlarda (1 gün ve 1 hafta) ölçümleri yapılan örneklerden salınan TEGDMA değerleri için:

Herhangi bir işlem uygulanmayan kontrol grupları Grup A (1gün) ve Grup E (1 hafta) arasında yapılan ikili analiz sonrası istatistiksel olarak anlamlı bir fark vardır. ( $p<0,05$ )

5 dakika ultrasonik- izopropil alkol banyosu uygulanan Grup B (1gün) ve Grup F (1 hafta) arasında yapılan ikili analiz sonrası istatistiksel olarak anlamlı bir fark vardır ( $p<0,05$ ).

24 saat distile su banyosu uygulanan Grup C (1gün) ve Grup G (1 hafta) arasında yapılan ikili analiz sonrası istatistiksel olarak anlamlı bir fark vardır. ( $p<0,05$ )

3 dakika etanol banyosu uygulanan Grup D (1gün) ve Grup H (1 hafta) arasında yapılan ikili analiz sonrası istatistiksel olarak anlamlı bir fark yoktur. ( $p>0,05$ )

Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize kaide materyalinden üretilen ve aynı rezidüel monomer azaltma yönteminin uygulandığı farklı zamanlarda (1 gün ve 1 hafta) ölçümleri yapılan örneklerden salınan MMA değerleri için yapılan ikili analiz sonrası istatistiksel olarak anlamlı bir fark yoktur ( $p>0,05$ ).

Konvansiyonel yöntem olan ısıyla polimerize kaide materyalinden üretilen ve aynı rezidüel monomer azaltma yönteminin uygulandığı farklı zamanlarda (1 gün ve 1 hafta) ölçümleri yapılan örneklerden salınan EGDMA değerleri için yapılan ikili analiz sonrası istatistiksel olarak anlamlı bir fark yoktur ( $p>0,05$ ).

## 5. TARTIŞMA

Eklemeli üretim yani 3 boyutlu yazıcı teknolojisi dental alanda hızla yaygınlaşmaktadır. Bu yöntem geçici veya daimi sabit ve hareketli protezlerin yapımı için yapılan çalışmalarla rutin dental tedavilerde yerini sağlamlaştırmaktadır. 3 boyutlu yazıcılarda kullanılan ışıkla polimerize olan polimerlerin uzun süreli kullanımları ve biyouyumlulukları hala tartışma konusudur. İdeal bir protez kaidesi polimerizasyondan sonra hasta kullanımı için non-toksik ve biyouyumlu olmalıdır. Protez kaidesinin biyouyumluluğunu etkileyen en önemli faktörlerden bir tanesi polimerizasyon sırasında reaksiyona katılmayan ve 'rezidüel monomer' olarak adlandırılan polimer zincirlerine katılmayan monomerlerdir (1). Protez kaide materyalinde bulunan reaksiyona girmeyen monomerler oral kaviteye sızarak inflamasyon, irritasyon, hipersensitivite gibi sitotoksik ve alerjik etkiler yaratabilirler (4-10). Konvansiyonel yöntem olan ısı ile polimerize kaide materyallerinde bulunan polimerizasyon sonrası rezidüel monomer miktarını azaltmak amacıyla birçok yöntem önerilmektedir (17, 86, 87, 90, 103, 105). Dental alanda kullanılan 3 boyutlu yazıcı reçinelerinin formülasyonları genel olarak ışıkla polimerize olan dental kompozitlerin yapısına benzer (61). Işık ile polimerize sistemlerde monomerlerin polimere dönüşüm oranları %40 ile %75 arasındadır (74). Işık ile polimerizasyon yöntemini kullanan 3 boyutlu yazıcılar için de bu dönüşüm oranı geçerlidir. Üreticiler ve araştırmacılar 3 boyutlu yazma işlemi sonrası objenin üzerinde ve içerisinde kalan polimerizasyona katılmayan rezidüel monomerleri uzaklaştırmak amacıyla ultrasonik enerjinin kullanımını (17, 105, 110), organik solventlerin kullanımını (16, 107, 109, 110) önermektedir. Fakat bu konuda henüz net bir protokol oluşturulamamıştır. Bu çalışmanın amacı farklı rezidüel monomer azaltma yöntemlerinin konvansiyonel yöntem olan ısı ile polimerize protez kaide materyallerinden ve 3 boyutlu yazıcı ile üretilen ışık ile polimerize olan protez kaide materyallerinden salınan rezidüel monomer miktarına etkisini araştırmak amacıyla gerçekleştirdik. Ayrıca içeriğinde UDMA ve TEGDMA monomerlerinin bulunduğu 3 boyutlu yazıcı reçineleriyle ilgili salınan rezidüel monomer miktarının ölçüldüğü çalışmaların literatürdeki eksikliği bu çalışmayı yapma amaçlarımızdan birisi olmuştur. Oluşturduğumuz sıfır hipotezi 3 boyutlu yazıcı ile üretilen örneklerde reddedilmiş olup, konvansiyonel yöntemlerle üretilen örneklerde ise kabul edilmiştir.

Çalışmamızda örnek boyutları daha önce yapılan rezidüel monomer tayini çalışmada tercih edilen boyutlarda (10 mm çap ve 2 mm kalınlık) üretilmiştir (121). HPLC yöntemiyle derişim değerlerine ulaşıldığından dolayı hangi örnek boyutlarının tercih edildiği önemli değildir.

Bu çalışmada rezidüel monomer miktarını azaltmak amacıyla uygulanan yöntemler 5 dakika ultrasonik (40khz) ile uygulanan izopropil alkol banyosu (%99), 24 saat distile su banyosu, 3 dakika etanol (%99) banyosudur.

Ultrasonik enerjinin akrilik reçinelerde bulunan rezidüel monomer miktarına etkisini inceleyen çalışmada otopolimerize akriliklerde 5 dakikalık 50 derece su ile ultrasonik banyo, ısı ile polimerize akriliklerde 3 dakikalık ultrasonik banyo rezidüel monomer miktarını azalttığı görülmüştür (17). Srinivasan ve arkadaşlarının yaptığı 3 boyutlu yazıcı ve eksiltmeli üretim yoluyla üretilen total protezlerden salınan rezidüel monomer miktarı üzerinde ultrasonik izopropil alkol banyosunun 12 dakika kadar arttırılmış zamanlarda uygulamanın daha etkili olduğu görülmüştür (122). Ultrasonik banyo uygulaması rezidüel monomerin suya salınım hızını arttırarak ya da ultrasonik enerji sayesinde post polimerizasyona sebep olarak rezidüel monomer miktarını etkileyebilir (17, 105). Neves ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada etanol solüsyonlarının otopolimerize akrillerde bulunan rezidüel monomer miktarına etkili olduğu görülmüş ve artan etanol yüzdelerinde etkisinin arttığı görülmüştür (107). İzopropil alkol ve etanol polar solventler olup polimer zincirlerinde yarattıkları şişme sayesinde polimer zincirlerine katılmayan monomerlerin polimer yapısından ayrılmasını sağlarlar. Özellikle polar grupları monomerlerdeki hidrofilik gruplara etki ederek çözünmelerini sağlamaktadır (16, 107-110). 24 saat distile su banyosu yöntemi ise rezidüel monomer salınımının suya ya da tükürüğe özellikle birinci günde olması nedeniyle bir yöntem olarak tercih edildi (15). Çalışmamızda ultrasonik ile uygulanan izopropil alkol banyosu ve etanol banyosu ayrı yöntemler olarak 3 boyutlu yazıcı ile üretilen örneklerden salınan hem 1 gün hem de 1 hafta içerisindeki rezidüel UDMA ve TEGDMA monomer miktarlarını istatistiksel olarak etkilemiştir. Bu yöntemlerin daha etkili olma sebebi izopropil alkolün ve etanolün distile suya oranla daha agresif solüsyonlar olmalarından kaynaklı olabilir. Ayrıca 3 boyutlu yazıcı ürünleri etanol ile temizlendiğinde zebra balığı embriyolarında toksik etkilerinin azaldığı görülmüştür (16). Ancak etanol ve izopropil alkol uygulaması objelerin mekanik özelliklerini

negatif yönde etkilediğine dair araştırmalar bulunmaktadır (108, 111, 112). Hwangbo ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada izopropil alkol örneklerin biyoyumluluğunu arttırırken mekanik özelliklerini istatistiksel olarak anlamlı derecede etkilememektedir (114). Bu çalışmaya ek olarak rezidüel monomer azaltma yöntemlerinden sonra objelerin mekanik özelliklerinin test edilmesi sonraki araştırmalar için yol gösterici olabilir.

Çalışmamızda kullanılan konvansiyonel yöntem olan ısı ile polimerize içeriğinde MMA ve EGDMA monomerleri bulunan kaide materyali kullanılmıştır. PMMA yapıdaki akrilik reçine dental kaide materyalleri arasında en sık kullanılan materyallerden birisidir. Kolay manipülasyonu ve mekanik özelliklerinin getirdiği avantajların yanında hala biyoyumlulukları açısından kaygılar sürmektedir. Polimerizasyon sırasında tüm monomerler polimer zincirlerine katılamaz ve sonrasında oral kaviteye sızabilir. Çalışmamızda bu materyale yer vermemizin sebebi yaygın kullanıma sahip olması ve kullandığımız rezidüel monomer azaltma yöntemlerinin PMMA örneklerden salınan monomer miktarına etkisinin olup olmadığını araştırmaktır. Sonuçlarda istatistiksel olarak anlamlı olmasa da rezidüel monomer azaltma yöntemleri uygulanan PMMA örneklerden salınan monomer değerlerinin tanımlayıcı istatistiklerde daha az olduğu gözlemlenmiştir.

3 boyutlu yazıcılar karmaşık şekillerin üretiminde kolaylıklar sağlamaları, üretim için pasif bir yöntem olmaları, çok daha az atık malzeme oluşturmaları, eksiltmeli yöneme göre daha ucuza mal olmaları nedenlerinden dolayı dental alanda yaygınlaşmaktadır (40, 41). Bu çalışmada VAT polimerizasyon kategorisinde 405 nm dalga boyuna sahip, XY çözünürlüğü 47 mikron olan LCD yapıda bir 3 boyutlu yazıcı kullanılmıştır. DLP teknolojisine oldukça benzer LCD teknolojisinin ışık kaynağı farklıdır. Sıvı kristal ekran teknolojisi ile çalışan 3 boyutlu yazıcılar ışık kaynağı olarak LED ışık kullanır (47). Çalışmamızda kullanılan LCD teknolojisi diğer üç boyutlu yazıcı teknolojileri ile karşılaştırıldığında daha ucuz ve iyi çözünürlüğe sahiptir ancak daha kısa servis ömrüne sahiptir ve düzenli olarak değiştirilmesi gereklidir. LCD ekrandan ışığın sadece %10'u geçebilir olduğundan dolayı LCD teknolojisinin ışık yoğunluğu oldukça zayıftır. Bu durum polimerizasyonu etkileyeceğinden dolayı rezidüel monomer miktarına da etkili olabilir (47). Çalışmamızda salınan rezidüel monomer miktarını etkileyeceğinden dolayı yalnızca bir çeşit 3 boyutlu yazıcı için



düzlem oryantasyonu, katman kalınlığı gibi parametreleri, destek atama işlemini standardize şekilde uyguladık. İlerleyen çalışmalarda farklı 3 boyutlu yazıcı çeşitleri kullanılarak ya da farklı parametreler uygulanarak rezidüel monomer miktarları ölçülebilir.

Piyasada bulunan 3 boyutlu yazıcılarda kullanılan ışığa duyarlı reçinelerin formülasyonları oldukça değişkendir. Ayrıca maddi kaygılar sebebiyle üreticilerin reçinelerin içeriğinde kullandıkları monomer yapılarını paylaşmaması bu konuyla ilgili araştırmaları da oldukça zor kılmaktadır. Çalışmamızda hem LCD hem de DLP yazıcılarda kullanılan metakrilat bazlı 405 nm dalga boyunda polimerizasyonu sağlanan, istenilen protez kaide rengine uygun açık pembe renkte 3 boyutlu yazıcı reçinesi kullanılmıştır. Reçine formülasyonunda UDMA ve TEGDMA monomerleri bulunmaktadır. UDMA ve TEGDMA monomerlerinin 3 boyutlu yazıcı reçine formülasyonunda kullanılması mekanik ve biyolojik özellikler açısından kabul edilebilirdir. BİS-GMA ışık ile polimerize olan dental kompozitlerde sıkça kullanılmaktadır. Fakat 3 boyutlu yazıcı reçinelerinde kullanımı yüksek viskozitesi yüzünden oldukça kısıtlıdır. Bunun yerine polimerizasyon katsayısı BİS-GMA'nın üç katı olan UDMA monomeri 3 boyutlu yazıcı reçineleri için daha uygundur. 3 boyutlu yazıcı reçine formülasyonuna viskoziteyi ayarlayabilmek için TEGDMA monomeri dahil edilmektedir. Fakat TEGDMA'nın fazla kullanımı sitotoksitesiyi ve polimerizasyon büzülmesini etkileyerek, polimerin organik matriksi üzerinde olumsuz etkilere sahip olabilir. Ayrıca diğer monomerlere göre daha çok oral kaviteye sızma potansiyeline sahiptir (61, 123). Üretici firma tarafından verilen içerik tablosunda TEGDMA monomeri daha az miktarda belirtilmesine rağmen çalışma istatistiklerinde UDMA monomer değerleriyle benzer miktarlar ortaya çıkmıştır. Bunun nedeni TEGDMA'nın UDMA'ya göre daha çok oral kaviteye sızma potansiyelinden kaynaklanıyor olabilir.

Çalışmamızda 3 boyutlu yazıcı reçinesi yapısında bulunan monomerler UDMA ve TEGDMA, ısı ile polimerize olan reçine yapısında ise MMA ve EGDMA monomerleri bulunmaktadır.

UDMA ve TEGDMA monomerleri bifonksiyonel monomerlerdir. Reaksiyona girmeyen monomerler polimerden dışarı doğru sızarak hücre ölümüne sebep olabilir. Ana bileşeni UDMA monomeri olan reçinelerde en çok salınım yapan olarak UDMA

monomeri görünse dahi, diğer monomerlere göre daha az alerjik reaksiyon gözlemlenmiştir (124). Monomer çeşidine göre gösterilen cilt alerjik reaksiyonu insidansı; UDMA için %1,4, HEMA için %2,2, EGDMA için %2,6 şeklindedir. UDMA monomeri siklooksijenaz-2 üretimi yoluyla inflamatuvar reaksiyonlara yol açarak sitotoksiteye sebep olabilir. Ayrıca maruz kalınan doza bağlı olarak reaktif oksijen moleküllerinin çoğalmasına, glutatyon tükenmesine, hücre döngüsünün bozulmasına ve hücre apoptozuna yol açmaktadır (125). UDMA ve TEGDMA oral muköz membran hücreleri için toksik dozları sırasıyla 0.27 mmol/L ve 3.7 mmol/L'dir (126). Çalışmamızda ppm birim olarak verilen salınan rezidüel monomer miktarları, standart monomerlerin moleküler ağırlıklarına bölünerek mmol/L birimine çevrildiklerinde bu toksik doz derişimlerinin çok aşağısında kalmaktadır. Bu durum 3 boyutlu yazıcı reçinelerinin sitotoksitesisi hakkında fikir verse de reçinelerin biyouyumlulukları hakkında daha çok araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

Çalışmamızda rezidüel monomerlerin çeşidini ve derişimini tayin etmek amacıyla HPLC yani yüksek hızlı sıvı kromatografi tekniğini tercih ettik. HPLC literatürde dental kompozitlerin polar olmayan komponentlerini hidrofobik özelliklerine göre ayırtmak için en uygun yöntem olarak gösterilmektedir. Ayrıca monomerler mobil faz içerisinde çözülebildikleri için HPLC yönteminde daha kontrollü şekilde ayırma işlemleri gerçekleştirilir. BİS-GMA ve UDMA gibi monomerler gaz kromatografisinde ayırtılabilsede sadece bozunma ürünleri tespit edilebilir (127). Bu yüzden HPLC yöntemi monomerlerin tipini ve miktarını belirleyebilmek için en uygun yöntemdir.

Polimer içerisindeki rezidüel monomerlerin polimerizasyon sonrasında organik solüsyonlara salındıkları gösterilmiştir. Oral kavitede polimerlerin maruz kaldıkları çözeltilerin çözme derecesi su ile daha agresif çözeltiler (etanol, metanol, asetonitril) arasındadır. Monomer salınım hızı kullanılan çözücüye bağlı olarak değişmektedir. %75 etanol-su çözeltileri polimer ağına daha iyi nüfus edebilmeleri ve reaksiyona girmemiş monomerleri polimerin dışına doğru difüzyonunu kolaylaştırmaları sebebiyle yaşlandırma ve gıda simülatörlerine benzer performans sergilemektedir (128). FDA tarafından da önerilen oral kaviteyi en iyi taklit eden çözelti %75 etanol-su çözeltileridir (128). Bu nedenle çalışmamızda rezidüel monomer salınımının gerçekleştirildiği ortam %75 etanol-su çözeltisi olarak seçilmiştir.

## 6. SONUÇLAR

- 3 boyutlu yazıcı ile üretilen örneklere uygulanan 5 dakikalık ultrasonik izopropil alkol banyosunun hem 1 gün hem 1 hafta gruplarından salınan UDMA ve TEGDMA rezidüel monomer miktarlarını istatistiksel olarak önemli derecede azalttığı gözlemlenmiştir.
- 3 boyutlu yazıcı ile üretilen örneklere uygulanan 3 dakikalık etanol (%99) banyosunun hem 1 gün hem 1 hafta gruplarından salınan UDMA ve TEGDMA rezidüel monomer miktarlarını istatistiksel olarak önemli derecede azalttığı gözlemlenmiştir.

## 7. KAYNAKLAR

1. McCabe J, Walls A. Applied dental materials. Blackwell Pub; 2008.
2. Anusavice KJ, Shen C, Rawls HR. Phillips' science of dental materials: Elsevier Health Sciences; 2012.
3. Munksgaard EC, Peutzfeldt A, Asmussen E. Elution of TEGDMA and BisGMA from a resin and a resin composite cured with halogen or plasma light. *European Journal of Oral Sciences*. 2000;108(4):341-5.
4. Gosavi SS, Gosavi SY, Alla RK. Local and systemic effects of unpolymerised monomers. *Dental research journal*. 2010;7(2):82.
5. Van Joost T, Van Ulsen J, Van Loon L. Contact allergy to denture materials in the burning mouth syndrome. *Contact Dermatitis*. 1988;18(2):97-9.
6. Cibirka RM, Nelson SK, Lefebvre CA. Burning mouth syndrome: a review of etiologies. *The Journal of prosthetic dentistry*. 1997;78(1):93-7.
7. Fernström A, Oquist G. Location of the allergenic monomer in warm-polymerized acrylic dentures. Part II: Experiments aimed at establishing guidelines for production of acrylic dentures suited for patients allergic to acrylic monomer and complementary investigations. *Swedish dental journal*. 1980;4(6):253-60.
8. Jorge JH, Giampaolo ET, Vergani CE, Machado AL, Pavarina AC, Carlos IZ. Cytotoxicity of denture base resins: effect of water bath and microwave postpolymerization heat treatments. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2004;92(6):568.
9. Giunta JL, Grauer I, Zablotsky N. Allergic contact stomatitis caused by acrylic resin. *The Journal of prosthetic dentistry*. 1979;42(2):188-90.
10. Huang FM, Tai KW, Hu CC, Chang YC. Cytotoxic effects of denture base materials on a permanent human oral epithelial cell line and on primary human oral fibroblasts in vitro. *The International journal of prosthodontics*. 2001;14(5):439-43.
11. Pero AC, Barbosa DB, Marra Je, Ruvolo-Filho AC, Compagnoni MA. Influence of microwave polymerization method and thickness on porosity of acrylic resin. *Journal of Prosthodontics*. 2008;17(2):125-9.
12. Technologies ACFoAM. Standard Terminology for Additive Manufacturing—General Principles and Terminology. ISO/ASTM52900-15. 2009.
13. Fahad M, Dickens P, Gilbert M. Novel polymeric support materials for jetting based additive manufacturing processes. *Rapid Prototyping Journal*. 2013.
14. Singh V. Rapid prototyping, materials for RP and applications of RP. *Int J Eng Res Sci*. 2013;4:473-80.
15. Vallittu PK, Miettinen V, Alakuijala P. Residual monomer content and its release into water from denture base materials. *Dental Materials*. 1995;11(5-6):338-42.
16. Alifui-Segbaya F, Bowman J, White AR, Varma S, Lieschke GJ, George R. Toxicological assessment of additively manufactured methacrylates for medical devices in dentistry. *Acta biomaterialia*. 2018;78:64-77.
17. Charasseangpaisarn T, Wiwatwarrapan C, Leklerssiriwong N. Ultrasonic cleaning reduces the residual monomer in acrylic resins. *Journal of dental sciences*. 2016;11(4):443-8.
18. Joseph W. Dental materials and their selection. Chicago: Quintessence Publishing C; 2002.

19. ISO. Dentistry: Denture base polymers. International Organization for Standardization Geneva; 1999.
20. MacGregor A, Graham J, Stafford G, Huggett R. Recent experiences with denture polymers. *Journal of dentistry*. 1984;12(2):146-57.
21. Matthews E, Smith D. Nylon as a denture base material. *Br Dent J*. 1955;98(7):231-7.
22. Stafford G, Huggett R, MacGregor A, Graham J. The use of nylon as a denture-base material. *Journal of dentistry*. 1986;14(1):18-22.
23. Yunus N, Rashid A, Azmi L, Abu-Hassan M. Some flexural properties of a nylon denture base polymer. *Journal of oral rehabilitation*. 2005;32(1):65-71.
24. Artopoulos A, Juszczak AS, Rodriguez JM, Clark RK, Radford DR. Three-dimensional processing deformation of three denture base materials. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2013;110(6):481-7.
25. Sanders JL, Levin B, Reitz PV. Comparison of the adaptation of acrylic resin cured by microwave energy and conventional water bath. *Quintessence International*. 1991;22(3).
26. Ateş J. Polymerization and polymer characterization of methyl methacrylate as denture base material using microwave: Middle East Technical University; 1999.
27. Miyazaki T, Hotta Y, Kunii J, Kuriyama S, Tamaki Y. A review of dental CAD/CAM: current status and future perspectives from 20 years of experience. *Dental materials journal*. 2009;28(1):44-56.
28. Grant GT, Campbell SD, Masri RM, Andersen MR, Force ACoPDDGDT. Glossary of digital dental terms: American College of Prosthodontists. *Journal of Prosthodontics*. 2016;25(S2):S2-S9.
29. Strub JR, Rekow ED, Witkowski S. Computer-aided design and fabrication of dental restorations: current systems and future possibilities. *The Journal of the American Dental Association*. 2006;137(9):1289-96.
30. Baba NZ, Goodacre BJ, Goodacre CJ, Müller F, Wagner S. CAD/CAM complete denture systems and physical properties: a review of the literature. *Journal of Prosthodontics*. 2021;30(S2):113-24.
31. Baba NZ. Materials and processes for CAD/CAM complete denture fabrication. *Current Oral Health Reports*. 2016;3(3):203-8.
32. Batisse C, Nicolas E. Comparison of CAD/CAM and Conventional Denture Base Resins: A Systematic Review. *Applied Sciences*. 2021;11(13):5990.
33. Schweigera J, Stumbaumb J, Edelhoffc D, Gütthd J. Systematics and concepts for the digital production of complete dentures: risks and opportunities *Systematik und Konzepte zur digitalen Herstellung von Totalprothesen—Chancen und Risiken*. *International journal of computerized dentistry*. 2018;21(1):41-56.
34. Kattadiyil MT, Jekki R, Goodacre CJ, Baba NZ. Comparison of treatment outcomes in digital and conventional complete removable dental prosthesis fabrications in a predoctoral setting. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2015;114(6):818-25.
35. Goodacre BJ, Goodacre CJ, Baba NZ, Kattadiyil MT. Comparison of denture base adaptation between CAD-CAM and conventional fabrication techniques. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2016;116(2):249-56.
36. Srinivasan M, Gjengedal H, Cattani-Lorente M, Moussa M, Durual S, Schimmel M, et al. CAD/CAM milled complete removable dental prostheses: An in vitro

- evaluation of biocompatibility, mechanical properties, and surface roughness. *Dental materials journal*. 2018;2017-207.
37. Steinmassl O, Dumfahrt H, Grunert I, Steinmassl P-A. CAD/CAM produces dentures with improved fit. *Clinical oral investigations*. 2018;22(8):2829-35.
  38. Khaledi A-A, Farzin M, Akhlaghian M, Pardis S, Mir N. Evaluation of the marginal fit of metal copings fabricated by using 3 different CAD-CAM techniques: Milling, stereolithography, and 3D wax printer. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2020;124(1):81-6.
  39. Revilla-León M, Özcan M. Additive manufacturing technologies used for processing polymers: current status and potential application in prosthetic dentistry. *Journal of Prosthodontics*. 2019;28(2):146-58.
  40. Jockusch J, Özcan M. Additive manufacturing of dental polymers: An overview on processes, materials and applications. *Dental Materials Journal*. 2020:2019-123.
  41. Azari A, Nikzad S. The evolution of rapid prototyping in dentistry: a review. *Rapid Prototyping Journal*. 2009.
  42. Ngo TD, Kashani A, Imbalzano G, Nguyen KT, Hui D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering*. 2018;143:172-96.
  43. Piedra-Cascón W, Krishnamurthy VR, Att W, Revilla-León M. 3D printing parameters, supporting structures, slicing, and post-processing procedures of vat-polymerization additive manufacturing technologies: A narrative review. *Journal of dentistry*. 2021;109:103630.
  44. Wagner SA, Kreyer R. Digitally fabricated removable complete denture clinical workflows using additive manufacturing techniques. *Journal of Prosthodontics*. 2021;30(S2):133-8.
  45. Schweiger J, Edelhoff D, Güth J-F. 3D printing in digital prosthetic dentistry: an overview of recent developments in additive manufacturing. *Journal of Clinical Medicine*. 2021;10(9):2010.
  46. Bagheri A, Jin J. Photopolymerization in 3D printing. *ACS Applied Polymer Materials*. 2019;1(4):593-611.
  47. Quan H, Zhang T, Xu H, Luo S, Nie J, Zhu X. Photo-curing 3D printing technique and its challenges. *Bioactive Materials*. 2020;5(1):110-5.
  48. Shahrubudin N, Lee TC, Ramlan R. An overview on 3D printing technology: Technological, materials, and applications. *Procedia Manufacturing*. 2019;35:1286-96.
  49. Chen H, Cheng D-H, Huang S-C, Lin Y-M. Comparison of flexural properties and cytotoxicity of interim materials printed from mono-LCD and DLP 3D printers. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2021;126(5):703-8.
  50. Hardiman K. Post-processing considerations for biomedical 3D printing of polymers. *Polymer-based additive manufacturing*: Springer; 2019. p. 219-41.
  51. Kim D, Shim J-S, Lee D, Shin S-H, Nam N-E, Park K-H, et al. Effects of post-curing time on the mechanical and color properties of three-dimensional printed crown and bridge materials. *Polymers*. 2020;12(11):2762.
  52. Zguris Z. How mechanical properties of stereolithography 3D prints are affected by UV curing. *Formlabs White Paper*. 2016:1-11.
  53. Crivello JV, Reichmanis E. Photopolymer materials and processes for advanced technologies. *Chemistry of Materials*. 2014;26(1):533-48.

54. Fouassier J-P, Lalevée J. Photoinitiators for polymer synthesis: scope, reactivity, and efficiency: John Wiley & Sons; 2012.
55. Chua C, Chou S, Wong T. A study of the state-of-the-art rapid prototyping technologies. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 1998;14(2):146-52.
56. Jacobs PF, editor Stereolithography accuracy, QuickCast™ & rapid tooling. International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics; 1995: Laser Institute of America.
57. Schneider LFJ, Cavalcante LM, Silikas N. Shrinkage stresses generated during resin-composite applications: a review. *Journal of dental biomechanics*. 2010;2010.
58. Hervás García A, Lozano M, Cabanes Vila J, Barjau Escribano A, Fos Galve P. Composite resins: a review of the materials and clinical indications. 2006.
59. Roberson T, Heymann HO, Swift Jr EJ. *Sturdevant's art and science of operative dentistry*: Elsevier Health Sciences; 2006.
60. SÖDERHOLM K-J, Mariotti A. BIS-GMA-based resins in dentistry: are they safe? *The Journal of the American Dental Association*. 1999;130(2):201-9.
61. Lin C-H, Lin Y-M, Lai Y-L, Lee S-Y. Mechanical properties, accuracy, and cytotoxicity of UV-polymerized 3D printing resins composed of Bis-EMA, UDMA, and TEGDMA. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2020;123(2):349-54.
62. Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *European journal of oral sciences*. 1997;105(2):97-116.
63. Jerolimov V, Huggett R, Brooks S, Bates J. The effect of variations in the polymer/monomer mixing ratios on residual monomer levels and flexural properties of denture base materials. *Quintessence of dental technology*. 1985;9(7):431-4.
64. Jagger R. Effect of the curing cycle on some properties of a polymethylmethacrylate denture base material. *Journal of oral rehabilitation*. 1978;5(2):151-7.
65. Stafford G, Brooks S. The loss of residual monomer from acrylic orthodontic resins. *Dental Materials*. 1985;1(4):135-8.
66. Doğan A, Bek B, Cevik N, Usanmaz A. The effect of preparation conditions of acrylic denture base materials on the level of residual monomer, mechanical properties and water absorption. *Journal of dentistry*. 1995;23(5):313-8.
67. Ayman A-D. The residual monomer content and mechanical properties of CAD\CAM resins used in the fabrication of complete dentures as compared to heat cured resins. *Electronic physician*. 2017;9(7):4766.
68. Rai R, Dinakar D, Kurian SS, Bindoo Y. Investigation of contact allergy to dental materials by patch testing. *Indian dermatology online journal*. 2014;5(3):282.
69. Gawkrödger D. Investigation of reactions to dental materials. *British journal of dermatology*. 2005;153(3):479-85.
70. Usmani N, Wilkinson S. Allergic skin disease: investigation of both immediate- and delayed-type hypersensitivity is essential. *Clinical & Experimental Allergy*. 2007;37(10):1541-6.
71. Mohsen N, Craig RG, Hanks C. Cytotoxicity of urethane dimethacrylate composites before and after aging and leaching. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese*

- Society for Biomaterials, and the Australian Society for Biomaterials. 1998;39(2):252-60.
72. Kehe K, Reichl F, Durner J, Walther U, Hickel R, Forth W. Cytotoxicity of dental composite components and mercury compounds in pulmonary cells. *Biomaterials*. 2001;22(4):317-22.
  73. EB T. Süt ve sürekli dişlerde kullanılan dört farklı kompozit materyalden monomer salınımının karşılaştırmalı olarak incelenmesi. İstanbul, İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi. 2006.
  74. Alshali RZ, Salim NA, Sung R, Satterthwaite JD, Silikas N. Analysis of long-term monomer elution from bulk-fill and conventional resin-composites using high performance liquid chromatography. *Dental Materials*. 2015;31(12):1587-98.
  75. Gorgen VA, Guler C. Residual Monomer in Dentistry: A Literature Review [Diş Hekimliğinde Artık Monomerler: Bir Literatür Derlemesi]. *Medicine Science*. 2015;4(1):2024-38.
  76. Urban VM, Machado AL, Vergani CE, Giampaolo ET, Pavarina AC, de Almeida FG, et al. Effect of water-bath post-polymerization on the mechanical properties, degree of conversion, and leaching of residual compounds of hard chairside reline resins. *Dental Materials*. 2009;25(5):662-71.
  77. Gautam R, Singh RD, Sharma VP, Siddhartha R, Chand P, Kumar R. Biocompatibility of polymethylmethacrylate resins used in dentistry. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2012;100(5):1444-50.
  78. Takahashi Y, Chai J, Kawaguchi M. Equilibrium strengths of denture polymers subjected to long-term water immersion. *International Journal of Prosthodontics*. 1999;12(4).
  79. Koda T, Tsuchiya H, Yamauchi M, Hoshino Y, Takagi N, Kawano J. High-performance liquid chromatographic estimation of eluates from denture base polymers. *Journal of dentistry*. 1989;17(2):84-9.
  80. Geurtsen W. Substances released from dental resin composites and glass ionomer cements. *European journal of oral sciences*. 1998;106(2 Pt 2):687-95.
  81. Kedjarune U, Charoenworraluk N, Koontongkaew S. Release of methyl methacrylate from heat-cured and autopolymerized resins: Cytotoxicity testing related to residual monomer. *Australian dental journal*. 1999;44(1):25-30.
  82. Vallittu PK, Ruyter IE, Buykuilmaz S. Effect of polymerization temperature and time on the residual monomer content of denture base polymers. *European journal of oral sciences*. 1998;106(1):588-93.
  83. Morita K, Tsuka H, Kato K, Tsuga K. Effect of polymerization temperature on the properties of autopolymerizing resin. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2018;119(5):840-4.
  84. Bayraktar G, Guvener 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. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*. 2006;76(2):340-5.



85. Lamb D, Ellis B, Priestley D. The effects of process variables on levels of residual monomer in autopolymerizing dental acrylic resin. *Journal of dentistry*. 1983;11(1):80-8.
86. Vallittu PK, Miettinen V, Alakuijala P. Residual monomer content and its release into water from denture base materials. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 1995;11(6):338-42.
87. Tsuchiya H, Hoshino Y, Tajima K, Takagi N. Leaching and cytotoxicity of formaldehyde and methyl methacrylate from acrylic resin denture base materials. *The Journal of prosthetic dentistry*. 1994;71(6):618-24.
88. Lee H-J, Kim C-W, Kim Y-S. The level of residual monomer in injection molded denture base materials. *The Journal of Korean Academy of Prosthodontics*. 2003;41(3):360-8.
89. Kalipcilar B, Karaagaclioglu L, Hasanreisoglu U. Evaluation of the level of residual monomer in acrylic denture base materials having different polymerization properties. *Journal of oral rehabilitation*. 1991;18(5):399-401.
90. Yunus N, Harrison A, Huggett R. Effect of microwave irradiation on the flexural strength and residual monomer levels of an acrylic resin repair material. *Journal of oral Rehabilitation*. 1994;21(6):641-8.
91. Çelebi N, Yüzügüllü B, Canay Ş, Yücel Ü. Effect of polymerization methods on the residual monomer level of acrylic resin denture base polymers. *Polymers for advanced technologies*. 2008;19(3):201-6.
92. Al Doori D, Huggett R, Bates J, Brooks S. A comparison of denture base acrylic resins polymerised by microwave irradiation and by conventional water bath curing systems. *Dental Materials*. 1988;4(1):25-32.
93. Barron DJ, Schuster GS, Caughman GB, Lefebvre CA. Biocompatibility of visible light-polymerized denture base resins. *International Journal of Prosthodontics*. 1993;6(5).
94. Schuster GS, Lefebvre CA, Dirksen TR, Knoernschild KL, Caughman GB. Relationships between denture base resin cytotoxicity and cell lipid metabolism. *International Journal of Prosthodontics*. 1995;8(6).
95. Ogle R, Sorensen S, Lewis E. A new visible light-cured resin system applied to removable prosthodontics. *The Journal of prosthetic dentistry*. 1986;56(4):497-506.
96. Lefebvre CA, Schuster GS, Caughman GB, Caughman WF. Effects of denture base resins on oral epithelial cells. *International Journal of Prosthodontics*. 1991;4(4).
97. León BLT, Cury AADB, Garcia RCMR. Loss of residual monomer from resilient lining materials processed by different methods. *Revista Odonto Ciência*. 2008;23(3):215-9.
98. Steinmassl P-A, Wiedemair V, Huck C, Klaunzer F, Steinmassl O, Grunert I, et al. Do CAD/CAM dentures really release less monomer than conventional dentures? *Clinical oral investigations*. 2017;21(5):1697-705.
99. Phan AC, Tang M-l, Nguyen J-F, Ruse ND, Sadoun M. High-temperature high-pressure polymerized urethane dimethacrylate—mechanical properties and monomer release. *Dental materials*. 2014;30(3):350-6.
100. Mourouzis P, Andreasidou E, Samanidou V, Tolidis K. Short-term and long-term release of monomers from newly developed resin-modified ceramics and

- composite resin CAD-CAM blocks. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2020;123(2):339-48.
101. Sakaguchi RL, Powers JM. *Craig's restorative dental materials-e-book*: Elsevier Health Sciences; 2012.
  102. Koda T, Tsuchiya H, Yamauchi M, Ohtani S, Takagi N, Kawano J. Leachability of denture-base acrylic resins in artificial saliva. *Dental Materials*. 1990;6(1):13-6.
  103. Urban VM, Machado AL, Oliveira RV, Vergani CE, Pavarina AC, Cass QB. Residual monomer of relined acrylic resins: Effect of water-bath and microwave post-polymerization treatments. *Dental Materials*. 2007;23(3):363-8.
  104. Lamb D, Ellis B, Priestley D. Loss into water of residual monomer from autopolymerizing dental acrylic resin. *Biomaterials*. 1982;3(3):155-9.
  105. Charasseangpaisarn T, Wiwatwarrapan C. The effect of various frequencies of ultrasonic cleaner in reducing residual monomer in acrylic resin. *Ultrasonics*. 2015;63:163-7.
  106. Ensminger D, Bond LJ. *Ultrasonics: fundamentals, technologies, and applications*: CRC press; 2011.
  107. Neves CB, Lopes LP, Ferrão HF, Miranda JP, Castro MF, Bettencourt AF. Ethanol postpolymerization treatment for improving the biocompatibility of acrylic relined resins. *BioMed research international*. 2013;2013.
  108. Wang PP, Lee S, Harmon JP. Ethanol-induced crack healing in poly (methyl methacrylate). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1994;32(7):1217-27.
  109. Taormina G, Sciancalepore C, Messori M, Bondioli F. 3D printing processes for photocurable polymeric materials: technologies, materials, and future trends. *Journal of applied biomaterials & functional materials*. 2018;16(3):151-60.
  110. Ackuretta. 2022 [Available from: <https://ackuretta.com/products/curo-denture>].
  111. Alshali RZ, Salim NA, Satterthwaite JD, Silikas N. Post-irradiation hardness development, chemical softening, and thermal stability of bulk-fill and conventional resin-composites. *Journal of dentistry*. 2015;43(2):209-18.
  112. Chladek G, Basa K, Żmudzki J, Malara P, Nowak AJ, Kasperski J. Influence of aging solutions on wear resistance and hardness of selected resin-based dental composites. *Acta of Bioengineering and Biomechanics*. 2016;18(3).
  113. Mostafavi D, Methani MM, Piedra-Cascón W, Zandinejad A, Revilla-León M. Influence of the Rinsing Postprocessing Procedures on the Manufacturing Accuracy of Vat-Polymerized Dental Model Material. *Journal of Prosthodontics*. 2021;30(7):610-6.
  114. Hwangbo N-K, Nam N-E, Choi J-H, Kim J-E. Effects of the Washing Time and Washing Solution on the Biocompatibility and Mechanical Properties of 3D Printed Dental Resin Materials. *Polymers*. 2021;13(24):4410.
  115. ADAMOVIĆ JA, ESCHBACH JC. *Planar Chromatography*. Marcel Dekker, Inc New York-Basel «Hong Kong. 1997:57.
  116. Lodder R. High performance liquid chromatography (HPLC): A users guide. Erisim: <http://www.americanpharmaceuticalreview.com/25305-Pharmaceutical-Laboratory-Equipment-and-Instruments/25302-Pharmaceutical-HPLC-Systems-HPLC-Instruments/Compare>. 2005.
  117. Gündüz T. *Kromatografi ve elektroforez*: Gazi Kitabevi; 2015.

118. Snyder L, Dolan J, Gant JR. Gradient elution in high-performance liquid chromatography: I. Theoretical basis for reversed-phase systems. *Journal of Chromatography A*. 1979;165(1):3-30.
119. Sideridou ID, Achilias DS. Elution study of unreacted Bis-GMA, TEGDMA, UDMA, and Bis-EMA from light-cured dental resins and resin composites using HPLC. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*. 2005;74(1):617-26.
120. Moharamzadeh K, Van Noort R, Brook I, Scutt A. HPLC analysis of components released from dental composites with different resin compositions using different extraction media. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2007;18(1):133-7.
121. Wei X, Pan Y, Wang M, Wang Y, Lin H, Jiang L, et al. Comparative analysis of leaching residual monomer and biological effects of four types of conventional and CAD/CAM dental polymers: an in vitro study. *Clinical oral investigations*. 2022:1-12.
122. Srinivasan M, Chien EC, Kalberer N, Caravaca AMA, Castelleno AL, Kamnoedboon P, et al. Analysis of the residual monomer content in milled and 3D-printed removable CAD-CAM complete dentures: an in vitro study. *Journal of dentistry*. 2022;120:104094.
123. Dos Santos G, Alto RM, Sampaio Filho H, Da Silva E, Fellows C. Light transmission on dental resin composites. *Dental materials*. 2008;24(5):571-6.
124. Mittermüller P, Hiller K-A, Schmalz G, Buchalla W. Five hundred patients reporting on adverse effects from dental materials: frequencies, complaints, symptoms, allergies. *Dental materials*. 2018;34(12):1756-68.
125. Chang H-H, Chang M-C, Wang H-H, Huang G-F, Lee Y-L, Wang Y-L, et al. Urethane dimethacrylate induces cytotoxicity and regulates cyclooxygenase-2, hemeoxygenase and carboxylesterase expression in human dental pulp cells. *Acta biomaterialia*. 2014;10(2):722-31.
126. Reichl F-X, Seiss M, Marquardt W, Kleinsasser N, Schweikl H, Kehe K, et al. Toxicity potentiation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with components of dental restorative materials on human oral cells. *Archives of toxicology*. 2008;82(1):21-8.
127. Cebe MA, Cebe F, Cengiz MF, Cetin AR, Arpag OF, Ozturk B. Elution of monomer from different bulk fill dental composite resins. *Dental materials*. 2015;31(7):e141-e9.
128. Ferracane J. Elution of leachable components from composites. *Journal of oral rehabilitation*. 1994;21(4):441-52.

## 8. EKLER

### EK 1. Orjinallik Ekran Çıktısı

#### FARKLI ÜRETİM TEKNİKLERİYLE ÜRETİLEN PROTEZ KAİDE MATERYALLERİNDEN SALINAN REZİDÜEL MONOMER MİKTARININ KARŞILAŞTIRILMASI

##### ORJİNALLİK RAPORU

% <b>7</b>	% <b>7</b>	% <b>4</b>	% <b>2</b>
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

##### BİRİNCİL KAYNAKLAR

<b>1</b>	<a href="http://www.openaccess.hacettepe.edu.tr:8080">www.openaccess.hacettepe.edu.tr:8080</a> İnternet Kaynağı	% <b>1</b>
<b>2</b>	<a href="http://acikbilim.yok.gov.tr">acikbilim.yok.gov.tr</a> İnternet Kaynağı	% <b>1</b>
<b>3</b>	Submitted to Cumhuriyet University Öğrenci Ödevi	% <b>1</b>
<b>4</b>	<a href="http://issuu.com">issuu.com</a> İnternet Kaynağı	<% <b>1</b>
<b>5</b>	<a href="http://openaccess.hacettepe.edu.tr:8080">openaccess.hacettepe.edu.tr:8080</a> İnternet Kaynağı	<% <b>1</b>
<b>6</b>	<a href="http://earsiv.kastamonu.edu.tr:8080">earsiv.kastamonu.edu.tr:8080</a> İnternet Kaynağı	<% <b>1</b>
<b>7</b>	<a href="http://www.selcukmedj.org">www.selcukmedj.org</a> İnternet Kaynağı	<% <b>1</b>
<b>8</b>	<a href="http://cdn.comu.edu.tr">cdn.comu.edu.tr</a> İnternet Kaynağı	<% <b>1</b>

[acikerisimarsiv.selcuk.edu.tr:8080](http://acikerisimarsiv.selcuk.edu.tr:8080)

## EK 2. Dijital Makbuz



### Dijital Makbuz

Bu makbuz ödevinizin Turnitin'e ulaştığını bildirmektedir. Gönderiminize dair bilgiler şöyledir:

Gönderinizin ilk sayfası aşağıda gönderilmektedir.

Gönderen: Mert Tezcan  
Ödev başlığı: Tez  
Gönderi Başlığı: FARKLI ÜRETİM TEKNİKLERİYLE ÜRETİLEN PROTEZ KAİDE MA...  
Dosya adı: Mert\_TEZCAN\_TEZ\_D\_ZENL\_turnitine\_gidecek\_2.pdf  
Dosya boyutu: 969.25K  
Sayfa sayısı: 61  
Kelime sayısı: 14,186  
Karakter sayısı: 92,513  
Gönderim Tarihi: 07-Ağu-2022 08:37ÖS (UTC+0300)  
Gönderim Numarası: 1879797200

T.C.  
HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
DİŞ HEKİMLİĞİ FAKÜLTESİ  
PROTETİK DİŞ TEDAVİSİ ANABİLİM DALI

FARKLI ÜRETİM TEKNİKLERİYLE ÜRETİLEN PROTEZ KAİDE  
MATERİYALLERİNDEN SALINAN REZİDÜEL MONOMER MİKTARININ  
KARŞILAŞTIRILMASI

Dr. Mert TEZCAN

PROTETİK DİŞ TEDAVİSİ PROGRAMI  
UZMANLIK TEZİ

ANKARA  
2022

