

T.C.
ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
PROTETİK DİŞ TEDAVİSİ
ANABİLİM DALI

**YENİ BİR POLİÜRETAN ELASTOMER MATERYALİNİN MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN VE ÇENE YÜZ PROTEZLERİNDE KULLANILAN
SİLİKON ELASTOMERE ADEZYONUNUN DEĞERLENDİRİLMESİ**

Dt. Aslıhan KÖROĞLU

DOKTORA TEZİ

DANIŞMANI

Doç. Dr. Cem KURTOĞLU

ADANA- 2013

T.C.
ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
PROTETİK DİŞ TEDAVİSİ
ANABİLİM DALI

**YENİ BİR POLİÜRETAN ELASTOMER MATERYALİNİN MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN VE ÇENE YÜZ PROTEZLERİNDE KULLANILAN
SİLİKON ELASTOMERE ADEZYONUNUN DEĞERLENDİRİLMESİ**

Dt. Aslıhan KÖROĞLU

DOKTORA TEZİ

DANIŞMANI

Doç. Dr. Cem KURTOĞLU

Bu proje, Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Birimi tarafından
DHF2011D10 No' lu proje olarak desteklenmiştir.

Tez No:.....

ADANA- 2013

KABUL VE ONAY

Çukurova Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü

Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı Doktora Programı çerçevesinde yürütülmüş olan “**Yeni Bir Poliüretan Elastomer Materyalinin Mekanik Özelliklerinin Ve Çene Yüz Protezlerinde Kullanılan Silikon Elastomere Adezyonunun Değerlendirilmesi**” adlı çalışma, aşağıdaki jüri tarafından Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 07/06/2013

TEZ SINAV JÜRİSİ

Doç. Dr. Cem KURTOĞLU
Çukurova Üniversitesi
Başkan

Prof. Dr. H. Serdar ÇÖTERT
Ege Üniversitesi
Üye

Prof. Dr. H.Öğuz YOLDAŞ
Çukurova Üniversitesi
Üye

Doç. Dr. Yurdanur UÇAR
Çukurova Üniversitesi
Üye

Yrd. Doç. Dr. Orhun EKREN
Çukurova Üniversitesi
Üye

Yukarıdaki Tez, Yönetim Kurulunun tarih ve sayılı kararı ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Şeref ERDOĞAN
Sağlık Bilimleri Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Lisans ve doktora eğitimim süresince değerli bilgilerini benden hiçbir zaman esirgemeyen, tezimin başlangıcından bitim aşamasına kadar beni destekleyen ve deneyimleriyle bana yol gösteren tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Cem KURTOĞLU başta olmak üzere,

Lisans ve doktora eğitimim süresince her zaman desteğini hissettiren, üzerimde önemli emeği bulunan ve tezimin istatistiksel değerlendirmesini yapan Sayın Doç. Dr. Yurdanur UÇAR' a,

Bu çalışmanın başından sonuna kadar tüm aşamalarındaki yardımlarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Orhun EKREN' e

Bu projeyi birlikte yürüttüğümüz, projenin gerçekleşmesinde ve tamamlanmasında önemli emeği bulunan, çok kıymetli bilgilerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. İskender YILGÖR' e ve Sayın Öğr. Gör. Emel YILGÖR' e,

Sabırla ve titizlikle astar örneklerinin hazırlanmasındaki katkılarından dolayı Çağla KOŞAK' a

Eğitimimde katkıları olan, kendilerinden çok şey öğrendiğim Sayın Prof. Dr. H. Oğuz YOLDAŞ' a ve Doç Dr. Tolga AKOVA' ya,

Değerli jüri üyesi Sayın Prof. Dr. H. Serdar ÇÖTERT' e

İhtiyacım olduğunda desteklerini esirgemeyen sevgili arkadaşlarıma,

Bugünlere gelmemde en büyük emeğin sahibi ve en büyük destekçilerim olan sevgili ailem;

babam Mehmet KÖROĞLU' na, annem Duran KÖROĞLU' na, ablam Elmas KÖROĞLU ATEŞ' e ve Şişli Suat ATEŞ' e, kardeşim Mustafa KÖROĞLU' na,

Sevgi, saygı ve tüm içtenliğimle sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Temel Tanımlamalar ve Terimler	2
2.1.1. Polimer	2
2.1.2. Oligomer	2
2.1.3. Makromolekül	2
2.1.4. Homopolimerler	2
2.1.5. Kopolimerler	3
2.2. Polimerler	3
2.2.1. Kimyasal Yapısı	3
2.2.2. Molekül Ağırlık	3
2.2.3. İskelet Yapısı	3
2.2.3.1. Düz Zincirli (Doğrusal) Polimerler	3
2.2.3.2. Dallanmış Polimerler	4
2.2.3.3. Çapraz Bağlı (Ağ) Polimerler	4
2.3. Polimerlerin Sınıflandırılması	5
2.3.1. Doğal Polimerler (Proteinler, Polisakkaritler, Reçineler, Elastomerler)	5
2.3.2. Sentetik Polimerler	5
2.3.2.1. Termoplastikler	5
2.3.2.2. Elastomerler	6
2.3.2.3. Termosetler	6

2.4. Polimerlerin Polimerizasyon Tipleri	6
2.4.1. İlave Tip Polimerizasyon	6
2.4.2. Kondansasyon Tip Polimerizasyon	6
2.5. İdeal Bir Çene Yüz Protezi Materyalinde Bulunması Gereken Özellikler	7
2.5.1. Fiziksel ve Mekanik Özellikler	7
2.5.2. Uygulama Özellikleri	7
2.5.3. Biyolojik Özellikler	8
2.6. Çene Yüz Protezlerinin Yapımında Kullanılan Başlıca Materyaller	9
2.6.1. Akrilik Rezinler	9
2.6.2. Akrilik Kopolimerler	9
2.6.3. Klorlu Polietilen Elastomer (CPE)	10
2.6.4. Poliüretan Esaslı Elastomerler	10
2.6.4.1. Poliüretanın Tarihçesi	10
2.6.4.2. Poliüretanın Tanımı, Kimyası ve Özellikleri	11
2.6.4.3. Poliüretanın Sentezinde Kullanılan Ana Bileşenler	12
2.6.4.4. Poliüretanların Genel Kullanım Alanları	13
2.6.4.5. Biyomateryal Olarak Poliüretan	14
2.6.4.6. Çene Yüz Protezlerinde, Poliüretan Elastomerlerin Yeri	14
2.6.5. Silikon Elastomerler	15
2.6.5.1. Silikonların Fiziko Kimyasal Yapıları	16
2.6.5.2. Silikonların Tıbbi Uygulama Alanları	17
2.6.5.3. Silikonların Biyoyumluluğu	17
2.6.5.4. Çene Yüz Protezlerinde Kullanılan Silikon Elastomerler	18
2.7. Çene Yüz Protezlerinde Kullanılan Diğer Malzemeler	18
2.7.1. Primerler	18
2.7.2. Adeziv Silikonlar	18
2.7.3. Renklendiriciler	19
2.7.4. Tikotropik Ajan	19
2.8. Poliüretan Astar-Silikon Elastomer Bağlanımı İle İlgili Yapılan Çalışmalar	19
3. GEREÇ VE YÖNTEM	22
3.1. Yeni Poliüretan Elastomerin Üretilmesi	22

3.2. Farklı Çene Yüz Protezi Silikon Elastomerin, Poliüretan Film ve Yeni Poliüretan Elastomer ile Aralarındaki Bağlanma Dayanımlarının İncelenmesi	23
3.2.1. T-Soyma Dayanımı Test Örneklerinin Hazırlanması	26
3.2.2. T-Soyma Dayanımı Testi	29
3.3. Poliüretan Film ve Yeni Poliüretan Elastomerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi	31
3.3.1. Yırılma Dayanım Test Örneklerinin Hazırlanması	31
3.3.2. Yırılma Dayanımı Testi	31
3.3.3. Çekme Dayanım Test Örneklerinin Hazırlanması	32
3.3.4. Çekme Dayanımı Testi	32
3.4. Örneklerin Fotoğrafik İncelemesi	33
3.5. Veri Analizi	34
3.5.1. T-Soyma Dayanım Testi Veri Analizi	34
3.5.2. Çekme Ve Yırılma Dayanım Testi Veri Analizi	34
4. BULGULAR	35
4.1. T-Soyma Dayanımı Test Sonuçları	35
4.2. Fotoğrafik İnceleme Sonuçları	38
4.3. Mekanik Özellikler İçin Test Sonuçları	40
4.3.1. Yırılma Dayanımı Test Sonuçları	40
4.3.2. Çekme Dayanımı Test Sonuçları	40
5. TARTIŞMA	41
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	52
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1:	Düz Zincirli (doğrusal) polimer	4
Şekil 2.2:	Dallanmış polimer	4
Şekil 2.3:	Çapraz Bağlı (Ağ) Polimerler	5
Şekil 2.4:	Lineer poliüretan yapısı	12
Şekil 3.1:	FTIR (Fourier Transform Infrared) spektroskopisi	22
Şekil 3.2:	Yeni poliüretan elastomer örneklerin hazırlandığı teflon kalıp	23
Şekil 3.3:	Çalışmada kullanılan malzemeler	24
Şekil 3.4:	Mantar şerit ana modellerin alçı mufladaki görüntüsü	26
Şekil 3.5:	Vakum termoform cihazı	27
Şekil 3.6:	Muflaya adapte edilmiş astar	27
Şekil 3.7:	Silikon elastomerlerin hazırlanışı	28
Şekil 3.8:	Silikon elastomerin alçı kavite içine yerleştirilmesi	28
Şekil 3.9:	Basınç altında preslenen mufla	29
Şekil 3.10:	Mufla açıldıktan sonra örneklerin görüntüsü	29
Şekil 3.11:	Üniversal test cihazı	30
Şekil 3.12:	T-soyma dayanım testinin uygulanması	30
Şekil 3.13:	Soyulma mesafesi ölçümü	30
Şekil 3.14:	Yırtılma dayanımı test örneği	31
Şekil 3.16:	Çekme dayanımı test örneği	32
Şekil 3.15:	Yırtılma dayanımı testinin uygulanması	33
Şekil 3.17:	Çekme dayanımı testinin uygulanması	33
Şekil 4.1:	Örneklerin soyulma mesafelerinin görüntüsü	38
Şekil 4.2:	YP/TipA/A304 soyulma görüntüsü	39
Şekil 4.3:	YP/TipA/A335 soyulma görüntüsü	39
Şekil 4.4:	P/TipA/A335 soyulma görüntüsü	39

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1:	Silikonların sınıflandırılması	16
Çizelge 3.1:	Çalışmada kullanılan malzemeler	24
Çizelge 3.2:	Çalışma için hazırlanan gruplar	25
Çizelge 4.1:	Soyulma dayanımı, en üst yük değeri ve soyulma mesafesi için, ortalama ve standart sapma değerleri	36
Çizelge 4.2:	Çoklu karşılaştırma analiz sonuçları	37
Çizelge 4.3:	Yırtılma dayanımı ve yırtılma enerjisi, ortalama ve standart sapma değerleri	40
Çizelge 4.4:	Çekme dayanımı, uzama yüzdesi ve plastik deforme olma yüzdesi için, ortalama ve standart sapma değerleri	40

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Tm	Erime sıcaklığı
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
g	Gram
cm	Santimetre
mm	Milimetre
m	Metre
kJ	KiloJoule
N	Newton
Sn	Saniye
dak	Dakika
°C	Santigrat derece
UV	Ultraviole
CPE	Chlorinated Polyethylene Elastomer (Klorlu Polietilen Elastomer)
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
HDI	Hekzan-1,6-diizosiyanat
HDA	Hekza-1,6-diamin
TDI	Toluen diizosiyanat
U.S. Patent	United States Patent (Amerika Birleşik Devletleri Patent)
PTMO	Politetrametilen oksit
MDI	Difenilmetilen diizosiyanat
PDMS	Polidimetil siloksan
RTV	Room Temperature Vulcanized (Oda sıcaklığında vulkanize)
HTV	High Temperature Vulcanized (Yüksek sıcaklıkta vulkanize)
HMDI	Hegzametilen diizosiyanat
DBTDL	Dibütilkalay dilaurat

THF	Tetrahidrofuran
FTIR	Fourier Transform Infrared (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi)
IPA	İzopropil alkol
MDAP	2-metilpentametilen diamin
P	Poliüretan astar
YP	Yeni Poliüretan Elastomer
ASTM	American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Materyaller Derneği)
SPSS	Statistical Package for the Social Sciences (Sosyal Bilimler İçin İstatistik Paketi)
Silastik Tip A	Silastik Medikal Adeziv Tip A
VM&P	Varnish makers & Painters(Cilalayıcı & Boyayıcı)
DMA	Dinamik Mekanik Analizör
DMTA	Dinamik Mekanik Termal Analizör
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Diferensiyel Tarama Kalorimetrisi)
TMDSC	Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry (Sıcaklık İle Ayarlanan Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi)

ÖZET

YENİ BİR POLİÜRETAN ELASTOMER MATERYALİNİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN VE ÇENE YÜZ PROTEZLERİNDE KULLANILAN SİLİKON ELASTOMERE ADEZYONUNUN DEĞERLENDİRİLMESİ

Çene yüz protezlerinin yapımında kullanılan materyaller, yırtılma ve çekme dayanımlarının yüksek olması ve sertlik açısından yerine geçtiği dokuya benzer olması gibi mekanik ve fiziksel birçok özelliklere sahip olmalıdırlar.

Çene yüz protezinin mekanik ve fiziksel özelliklerini iyileştirmek amacıyla, protezin dokuyla temas eden yüzeyi poliüretan astar ile kaplanmaktadır. Ancak poliüretan ve silikon elastomer arasında uzun dönem güçlü bir adezyon sağlamak oldukça zordur.

Çalışmanın amacı, yeni poliüretan elastomer yüzeyine primer uygulanmadan silikon ile arasındaki bağlanma dayanımının T-soyma dayanımı testi ile değerlendirilmesi ve ayrıca çekme ve yırtılma dayanımı testleri ile yeni poliüretan elastomerin mekanik özelliklerinin incelenmesidir.

Yeni poliüretan elastomerin, silikon ile bağlanma dayanımını değerlendirmek amacıyla, farklı silikon (A-2000, A-2186, MDX4-4210/Silastik Tip A), primer (A-335, A-330 G, A-304), ve astar (poliüretan, yeni poliüretan elastomer) materyalleri kullanılarak, 240 adet test örneği ($7.5 \times 0.5 \times 0.6 \text{ cm}^3$) T-soyma dayanımı testi için hazırlanmıştır. Verilerin analizi için üç yönlü varyans analizi ve akabinde Tukey çoklu karşılaştırma testi uygulanmıştır ($\alpha = 0.05$).

Yeni poliüretan elastomer materyalinin mekanik özelliklerini değerlendirmek amacıyla yeni poliüretan elastomer ve poliüretan astar materyalinden 30 adet test örneği yırtılma dayanımı testi için (n:15) ve 30 adet test örneği çekme dayanımı testi için (n:15) hazırlanmıştır. Verilerin analizi için T-Test analizi kullanılmıştır ($\alpha = 0.05$).

Üç yönlü varyans analizi sonuçlarına göre, farklı silikon, primer ve de astar grupları arasında istatistiksel açıdan anlamlı fark vardır ($p < 0.0001$). Yeni poliüretan elastomer primer uygulanmadan da silikon ile bağlanırken, poliüretan primer uygulanmadan silikon ile bağlanmamıştır.

T-test analiz sonuçlarına göre yeni poliüretan elastomer ve poliüretan grupları arasında yırtılma enerjisi, yırtılma ve çekme dayanımları açısından fark yokken, uzama yüzdesi ve plastik deformasyon yüzdesi açısından iki grup arasında istatistiksel açıdan anlamlı fark vardır ($p < 0.0001$).

Sonuç olarak; yeni poliüretan elastomer alternatif bir astar malzemesi olarak çene yüz protezlerinde tercih edilebilir.

Anahtar Sözcükler: Çene yüz protezi, çene yüz silikon elastomer, poliüretan astar, poliüretan elastomer, T-soyma dayanımı.

ABSTRACT

EVALUTATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF A NEW POLYURETHANE ELASTOMER MATERIAL AND ITS ADHESION TO MAXILLOFACIAL SILICONE ELASTOMER

The maxillofacial prosthetic materials should have many mechanical and physical properties such as high tear and tensile strength, hardness similar to the tissues being replaced.

Lining the facial prosthesis with polyurethane film, which has better mechanical and physical properties, is recommended. However it is very difficult to have strong adhesion between polyurethane and facial silicone elastomer.

The aim of this study is to evaluation of adhesion capability of a new polyurethane elastomers to silicone elastomers without using primer with T-peel strength test and evaluation of mechanical properties of new polyurethane elastomer with using tensile and tear strength tests .

For evaluating of adhesion capability of a new polyurethane elastomer to silicone elastomer, a total of 240 strip shape (7.5 x 0.5 x 0.6 cm³) test specimens have been prepared using different silicone (A-2000, A-2186, MDX4-4210/Silastic Type A), primer (A-335, A-330 G, A-304), and liner (polyurethane, new polyurethane elastomer) materials for T-peel strength test. Data were analyzed using three-way ANOVA and post-hoc with Tukey ($\alpha = 0.05$).

For evaluating of mechanical properties of liner materials (polyurethane and a new polyurethane elastomer) 30 specimens were prepared for tear test (n:15) and 30 specimens were prepared for tensile tests (n:15). Data were analyzed using T-test ($\alpha = 0.05$).

According to the three-way ANOVA results there were statistically significant differences ($p < 0.0001$) between different silicone, primer and liner groups. New polyurethane elastomer adhere to silicone elastomers without primers and polyurethane did not adhere to silicone elastomers without primers in all groups.

According to the T-test analysis results there were no statistically significant differences for tear energy, tear and tensile strength for each materials. There were statistically significant differences ($p < 0.0001$) for percentage elongation and percentage of plastic deformation among the materials.

For these reasons, new polyurethane elastomer may be preferred as an alternative lining material for maxillo-facial prosthesis.

Keywords: Maxillofacial prosthesis, maxillofacial silicone elastomers, polyurethane elastomers, polyurethane liners, T-peel strength

1. GİRİŞ

Çene yüz protezleri on altıncı yüzyıldan itibaren popülerite kazanmış ve bu dönemde protezler tahta, mum ve metal gibi malzemelerden imal edilmeye başlanmıştır¹. Kayıtlarda yer alan ilk yüz protezi Fransız cerrah Ambroise Pare tarafından yapılmıştır². Yirminci yüzyıl ortalarında ise akrilik resin, lateks, vinil plastik, gliserin, jelatin gibi materyaller orbital protez yapımında en popüler materyal olarak kullanılmaya başlanmıştır¹.

Çene yüz protezleri tarihi boyunca, fasiyal dokuları taklit edebilmek için farklı materyaller denenmiş ve bir çok araştırmacı ideal çene yüz protez materyalinin sahip olması gereken özellikleri belirtmişlerdir³⁻⁵. İlk defa Bulbulian tarafından bir yüz protezinde bulunması gereken özellikler yayınlamıştır⁶. Bulbulian, 1945 yılında silikon elastomerler üzerinde çalışmalarına başlamıştır⁶. Silikon elastomerler ilk kez Barnhart tarafından 1960 yılında yüz protezi materyali olarak kullanılmıştır. Kimyasal inertliği, manipulasyon kolaylığı gibi nedenlerle tercih edilen bir materyal olmuştur^{2,7}. Zayıf mekanik dayanımı, ağır olması gibi problemlerine rağmen silikon elastomerler günümüzde hasta rahatlığı, konforu ve sürekliliği nedeniyle en sık tercih edilen çene yüz protez materyali olarak kullanılmaktadır^{8,9}.

Silikon elastomerlerin en büyük dezavantajı dokuyla temas eden kenarların uyumunun bozulmasıdır. Protez temizliği için kullanılan temizleyici ajanlar, fizyolojik salgılar, güneş ışınları gibi bir çok dış etkenler ince protez kenarlarının deforme olmasına neden olmaktadır. Bu nedenle ilk olarak Udagama protez astar malzemesi olarak doku yüzeyine poliüretan astar kullanılmasını önermiştir¹⁰. Poliüretan astar, silikon elastomerin doku ile temas eden yüzeyi üzerine bağlanarak, protez kenarlarının dayanımını arttırmaktadır. Ancak poliüretan astar ve silikon elastomer arasında adeziv başarısızlık söz konusudur¹⁰⁻¹³. Bununla ilgili yeterli olmamakla birlikte farklı tip primer kullanılarak, farklı silikon elastomer ile poliüretan astarın bağlanma dayanımlarının incelendiği çalışmalar mevcuttur^{13,14}.

Bu tez çalışmasının amacı, yeni poliüretan elastomer ile çene yüz protezi silikon elastomeri arasındaki adezyonun değerlendirilmesidir. Tez çalışması, astar yüzeyine primer uygulama gereksinimi olmadan da bağlanma sağlanacağı hipotezine dayanmaktadır.

2.GENEL BİLGİLER

2.1. Temel Tanımlamalar ve Terimler

Polimerlerin sentezlenmesi, karakterizasyonu, yapısı, kimyasal ve mekanik özelliklerinin iyice anlaşılabilmesi için bazı temel tanımlamalar ve kavramların açıklanması gerekmektedir.

2.1.1. Polimer

Bir veya daha fazla farklı atom veya atom gruplarının primer olarak ve sıklıkla kovalent bağlarla birbirine bağlandığı moleküllerden oluşan maddeler polimerdir. Polimer (Poly= Çok, Mer= Ünite), “ çoklu üniteden meydana gelen” anlamı taşır. “ Mer” polimeri oluşturan en basit yapıdaki tekrarlayan ünite¹⁵. Literatürde “ Polimer” ve “ Makromolekül” terimleri birbirleri yerine kullanılabilir. Ancak makromolekül terimi, polimeri oluşturan molekülleri tanımlamaktadır.

2.1.2. Oligomer

Birkaç tane “ mer” ünitesinden oluşan polimerlerdir. Yunanca oligomer, “ az sayıda polimer” anlamına gelir¹⁶.

2.1.3. Makromolekül

Makromoleküller, kimyasal reaksiyon ile monomer moleküllerinin birbirlerine bağlanması sonucu oluşur¹⁶. Bu reaksiyon “ polimerizasyon” olarak adlandırılır. 50.000 kadar karbon atomunun birbirine bağlanması sonucu etilenin polietilene polimerizasyonu bu reaksiyona güzel bir örnek oluşturur.

2.1.4. Homopolimerler

Tekrar eden tek bir monomer ünitesinin oluşturduğu polimerler yada tek tip monomerden oluşan polimerler olarak tanımlanır. Tekrarlayan monomer üniteleri bir veya daha fazla tipte monomerden oluşabilir. Monomer üniteleri yapısal üniteler olarak da isimlendirilebilir¹⁶.

2.1.5. Kopolimerler

Birden fazla tipte monomerin oluşturduğu polimere “ kopolimer” denir. Ancak homopolimerlerdeki tanımlamalarla uyumlu olarak birden fazla tipte tekrarlayan monomer ünitesinin meydana getirdiği polimerler olarak tanımlanırlar. Tekrarlayan ünitelerden biri “ A” ise diğeri “ B” vb. dir. Bu monomer üniteleri uç uca eklenerek kopolimerleri oluştururlar¹⁷.

2.2. Polimerler

2.2.1. Kimyasal Yapısı

Polimeri oluşturan moleküllere “ monomer” denir. Polimer molekülleri aynı monomerden meydana gelebileceği gibi birçok farklı monomerin karışımından da meydana gelebilir. Eğer iki farklı monomerin karışımından meydana geliyorsa “ kopolimer” , üç farklı monomerden meydana geliyorsa “ terpolimer” denilmektedir¹⁸.

2.2.2. Molekül Ağırlık

Polimer molekülünün ağırlığı, fiziksel özellikleri etkileyen bir birimdir. Molekül ağırlığı yüksek olan bir polimer yüksek yumuşama ve erime noktasına sahiptir. Kimyasal yapı aynı olmasına rağmen yüksek ağırlıklı molekül içeren polimer ve düşük ağırlıklı molekül içeren polimerin fiziksel özellikleri farklıdır¹⁷⁻¹⁹.

2.2.3. İskelet Yapısı

Polimer moleküllerinin fiziksel yapısı veya uzaydaki yapısı polimerlerin özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir yer tutar. Moleküler ağırlık ve kimyasal yapı gibi uzaysal yapıda bir polimeri değerlendirirken önem verilmesi gereken özelliklerden biridir. 3 tip ana yapı mevcuttur¹⁸.

2.2.3.1. Düz Zincirli (Doğrusal) Polimerler

Makromoleküller iki ucu olan düz zincirler oluşturdukları gibi, düz olmayan iskelet yapıları da oluşturabilirler¹⁶ (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Düz Zincirli (doğrusal) polimer²⁰

2.2.3.2. Dallanmış Polimerler

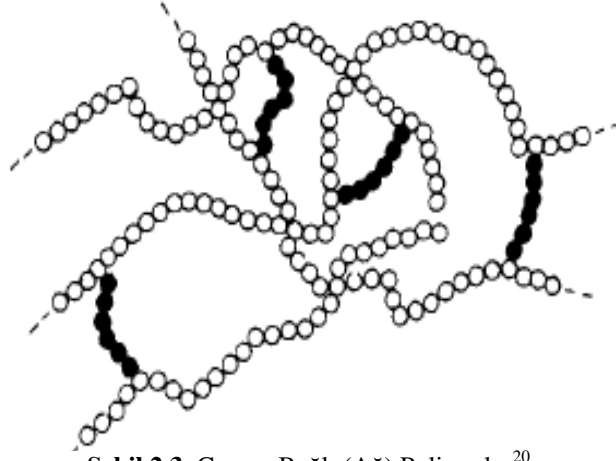
Bu polimerler; ana zincire bağlanan yan dallar veya yan zincirlerden oluşur. Polimer bu yan dalların sayıları ve boyutları ile karakterize edilir¹⁶ (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Dallanmış polimer²⁰

2.2.3.3. Çapraz Bağlı (Ağ) Polimerler

Polimeri oluşturan zincirlerin birbirleri ile bağlanıp üç boyutlu bir yapı oluşturarak meydana getirdikleri polimerlere çapraz bağlı (ağ) polimerler denir²⁰ (Şekil 2.3). Çapraz bağlantı, yoğunluğu ve polimerizasyon derecesi ile karakterize edilir. Çapraz bağlantı derecesi ve yoğunluğu birim hacimde birbirine tutunan yan dalların sayısı ile belirlenir. Yani birim hacimde ne kadar çok yan dal birbirine bağ yapmış ise çapraz bağlantı yoğunluğu ve derecesi de o kadar fazladır²¹. Çapraz bağlı polimerler, polimerizasyon ile veya mevcut dalların birbirlerine bağlanması ile oluşabilir. İskelet yapılarındaki farklılıklar (düz, dallanmış veya çapraz bağlantılı) malzemenin özelliklerinde çok büyük farklılıklar meydana getirir¹⁷. Örneğin düz zincirli polietilen, dallanmış polietilenden 200°C daha yüksek erime derecesine sahiptir. Düz zincirli ve dallanmış iskelet yapılarının aksine çapraz bağlantılı polimerler ısı ile erimez ve çözünmezler, uygun çözücüler içerisinde konduklarında sıvıyı içine alarak şişerler²⁰.



Şekil 2.3. Çapraz Bağlı (Ağ) Polimerler²⁰

2.3. Polimerlerin Sınıflandırılması

2.3.1. Doğal Polimerler (Proteinler, Polisakkaritler, Reçineler, Elastomerler)

2.3.2. Sentetik Polimerler (Termoplastikler, Elastomerler, Termosetler)

2.3.2.1. Termoplastikler

Düz zincirli ve dallanmış yapıli polimerlerdir. Termoplastikler, sıklıkla plastikler olarak adlandırılır²². Isıya maruz kaldıklarında yumuşarlar. İstenilen şekilde kalıplanabildikleri için sanayide sıkça kullanılırlar. Termoplastikler, eriyik formdan katı forma geçerken genellikle kristalize olmazlar. Kristalize olabilenler de yarı kristalin yarı amorf forma dönüşürler^{17,20}. Kristalleşme safhaları erime sıcaklıkları (T_m) ile karakterizedir. Birçok termoplastik tamamen amorf yapıdadır ve ısıli işlemlerle dahi kristalleşemez. Amorf polimerler ve yarı kristalin yarı amorf polimerler (semi-kristalin polimerler) camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ile karakterizedirler. Camsı geçiş sıcaklığı, polimerin camsı sert fazdan yumuşak lastiğimsi faza geçmeye başladığı sıcaklık olarak tanımlanır. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) altında polimer zincirleri hareket edemez, oldukları yerde hareketsiz dururlar. Katılık ve moleküller arası çekim gücü arttıkça T_m ve T_g sıcaklıkları yükselir²².

2.3.2.2. Elastomerler

Elastomerler, çapraz bağlanmış lastiğimsi polimerlerdir. Çekilip uzatılabilirler. Uygulanan stres ortadan kaldırıldığında orijinal boyutlarına geri dönebilirler. Bu eşsiz özelliklerinin nedeni, düşük yoğunluklu çapraz bağlantılı ağ yapısına sahip olmalarıdır^{17,20}. Kuvvet uygulandığında lastiksi polimer zincirleri deforme olur, ancak çapraz bağlantılar zincirin daimi olarak deformasyona uğramasını engeller. Kuvvet ortadan kalkınca orijinal pozisyonuna döner. Lastik kelimesi sıklıkla elastomer yerine kullanılır, ancak “lastik” kelimesinin kullanımı yapısında çapraz bağlantı olmayan lastiksi polimerler için tercih edilmelidir²¹.

2.3.2.3. Termosetler

Ağ yapılı iskeletleri yüksek derecede çapraz bağlantılıdır. Bu yüzden rijit yapıdadırlar. Zincirin hareketi bu yüksek çapraz bağlantılar tarafından engellenir. Elastomerler gibi ısı ile form değiştirmezler ancak degrade olurlar^{16,21,22}.

2.4. Polimerlerin Polimerizasyon Tipleri

Monomer moleküllerinin polimere dönüşmesi olayı ilave veya kondansasyon tipi bir reaksiyonla olur²³.

2.4.1. İlave Tip Polimerizasyon

İki molekülün birleşerek daha büyük bir üçüncü molekül oluşturmaya “ilave reaksiyon” denir. İlave polimerizasyon, monomerle tekrar polimerize olabilecek reaktif grupların oluşması ile karakterizedir²³. İlave reaksiyonda reaktif grup, iyonik veya serbest köklü olabilir. Diş hekimliği polimerlerinin sentezinde serbest köklü ilave polimerizasyon kullanılır. Serbest kökler, başlatıcı olarak adlandırılan reaktif gruplardan oluşur. Başlatıcılar, parçalanarak herbiri çifte bağ içeren iki reaktif grup oluştururlar. Bunlar oldukça zayıf bir bağ içeren ve parçalandıkları zaman birer reaktif elektronlu, iki grup oluşturan moleküllerdir²³.

2.4.2. Kondansasyon Tip Polimerizasyon

Kondansasyon reaksiyonu, iki molekülün reaksiyona girerek daha büyük bir üçüncü ürün oluştururken, su gibi küçük moleküllü bir yan ürün açığa çıkarmasıdır. Bu polimerizasyon tipinde karbon-karbon çift bağlı monomer birimleri gerekli değildir.

Çünkü reaksiyonlar çok yavaş olma eğilimindedir ve uygun uzunlukta polimer oluşturamaz. Polimer zincirinin uzunluğu materyalin özelliklerini etkilemesi açısından önemlidir. Diş hekimliğinde bu mekanizma ile oluşan polimerler mevcuttur²³.

2.5. İdeal Bir Çene Yüz Protezi Materyalinde Bulunması Gereken Özellikler

Çene yüz protezinde bulunması gereken ideal özellikler farklı şekillerde ifade edilmiştir^{2,12,24}. Beumer ve arkadaşları aşağıdaki biçimde sınıflandırmıştır².

1. Fiziksel ve mekanik özellikler
2. Uygulama özellikleri
3. Biyolojik özellikler

2.5.1. Fiziksel ve Mekanik Özellikler

1. Yüksek yırtılma direnci
2. Yüksek çekme kuvveti
3. Yüksek uzama katsayısı
4. Yüksek kenar direnci
5. Abrazyona karşı direnç
6. Çevre dokulara uygun dinamik özelliklere sahip olmalı
7. Düşük sürtünme katsayısı
8. Düşük cam geçiş sıcaklığı
9. Düşük özgül ağırlık
10. Kokusuz olmalı
11. Yanmamalı
12. Su emmemeli
13. Saydam olmalı
14. Düşük yüzey gerilimi
15. Düşük ısısal iletkenlik

2.5.2. Uygulama Özellikleri

1. Kolay şekillendirilebilmeli
2. Uygulamadan sonra kimyasal olarak inert olmalı

3. Uygulama esnasında ve sonrasında boyutsal stabiliteye sahip olmalı
4. Piyasadaki iç ve dış renklendiricileri ajanlarla kolaylıkla boyanabilmeli
5. Kolay kalıplanabilmeli
6. Kolay uygulanabilmeli
7. Tamir edilebilmeli
8. Detay verilebilmeli
9. Renklendirici maddelerin homojen dağılımına izin verecek yeterlilikte yüksek viskoziteye sahip olmalı
10. Uzun raf ömrü
11. Uzun çalışma zamanı
12. Viskozitesi kolay uygulamaya olanak verecek kadar düşük olmalı
13. Yanıcı olmamalı
14. Bileşenleri toksik olmamalı
15. Uygulamadan sonra pöröz olmamalı
16. Uygulama sonrası renk kaybı olmamalı
17. Uygulama öncesi ve sonrası kokusuz olmalı
18. Kullanım süresince iç ve dış boyamasını koruyabilmeli
19. Kısa uygulama zamanı
20. Düşük uygulama ısısı

2.5.3. Biyolojik Özellikler

1. Destek dokularla uyumluluk
2. Allerjen olmamalı
3. Toksik olmamalı
4. Renk stabilitesi
5. Boyutsal stabilite
6. Dokulara uyumlu esneklik
7. Aşırı yüksek ve düşük ısılarda (-4.5°C, 60°C) esnekliğini koruyabilmeli
8. Çözücü ve adezivlere karşı inert olmalı
9. Çevresel renk değiştirmeye karşı direnç
10. Mikroorganizma üremesine karşı direnç
11. Kullanım süresince yumuşaklık
12. İki yıl veya daha uzun süre kullanılabilir

2.6. Çene Yüz Protezlerinin Yapımında Kullanılan Başlıca Materyaller

1. Akrilik rezinler
2. Akrilik kopolimerler
3. Klorlu Polietilen Elastomer (CPE)
4. Poliüretan esaslı elastomerler
5. Silikon elastomerler

2.6.1. Akrilik Rezinler

Akrilik rezinler ağız içi ve ağız dışı protezlerin yapımında kullanılmaktadır. Akrilik rezinler yapısal formülünde vinil grup içeren etilenden türerler. Diş hekimliğinde kullanılan rezinler metakrilik asitlerden türerler ve ilave tip reaksiyonla polimerize olurlar. En sık kullanılan tip metil metakrilattır^{25,26}. Metil metakrilat, oda sıcaklığında şeffaf bir sıvı olup, moleküler ağırlığı 100 g/mol, erime noktası -48°C, kaynama noktası 100,8°C, yoğunluğu 20°C’ de 0,945 g/cm³ tür. Metil metakrilat yüksek buhar basıncı sergiler ve mükemmel bir organik çözücüdür²⁶. Likit yapıda monomerin (metil metakrilat), toz halindeki polimerle (polimetilmetakrilat) karıştırılması sonucu oluşur. Monomer, polimer yapının hacmini artırır ve plastik bir yapıya dönüşmesine yardımcı olur. Plastik yapı daha sonra polimerize olur. Monomer olarak kullanılan metil metakrilat oda sıcaklığında açık şeffaf renklidir. Yüksek buharlaşma eğilimi gösterir ve mükemmel bir organik çözücüdür²⁶. Dayanıklılığı, renk stabilitesinin iyi olması, iç ve dış renklendirmeye uygun olması olumlu özelliklerindedir. Doku yapıştırıcıları ile uyum içinde kullanılabilir ve yapıştırıcı maddeler yüzeyden kolayca temizlenebilir². Sert olması, yüz hareketlerinde esnememesi ve deri hissi göstermemesi dezavantajlarındandır¹⁸. Ayrıca ısıl iletkenliğinin yüksek olması nedeniyle soğuk ortamlarda rahatsızlık hissi vermesi de olumsuz özelliklerindedir².

2.6.2. Akrilik Kopolimerler

Yumuşak ve esnek bir materyal olmasına rağmen istenmeyen özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmamıştır². Metilmetakrilat ve akrilat rezinlerin plastizerler ile kombinasyonu sonucu oluşurlar²⁵. Plastizerlerin kullanılmasındaki amaç daha esnek bir materyal elde etmektir. Fakat bir süre sonra bu materyaller sertleşme göstererek ilk özelliklerini kaybederler. Ağız içinde kullanılan yumuşak astar materyalleri bu gruba örnektir. Çene yüz protezleri için kullanılan plastizerli metakrilat materyaller yumuşak

ve elastiktir. Dayanıklılıkları düşük, yapım ve renklendirilebilmeleri zor, kenar uyumları ve kenar dayanıklılığı kötüdür. UV (ultraviyole) ışınlarından etkilenirler².

2.6.3. Klorlu Polietilen Elastomer (CPE)

Klorlu polietilen elastomer (CPE) 1970 yılında çene yüz protez materyali olarak geliştirilmiş, termoplastik elastomer grubu bir materyaldir. Avantaj sağlayan bir çok özelliklere sahiptir²⁷. CPE kanıtlanmış biyouyumluluğu ile gelişmekte olan bir biyomateryaldir²⁸. Mükemmel mekanik özelliklere sahip olması, renklendirmeye uygun olması, tekrarlanabilen kalıplama işlemine müsade etmesi gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Bu tür termoplastik malzemeler döküm sonrası düzeltmelere izin verirler. Silikon elastomerlerden daha ucuz olması açısından ve mekanik özellikleri açısından alternatif materyal olma yönünde çalışmalar yapılmaktadır²⁹.

2.6.4. Poliüretan Esaslı Elastomerler

2.6.4.1. Poliüretanın Tarihçesi

1935 yılına kadar, Almanya, polivinil klorür fiberlerin icadı ile sentetik fiber teknolojisinde liderdir. 1935 yılında yani Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD) Carothers'ın naylonu keşfetmesine kadar, Almanya bu liderliğini sürdürmüştür. Bu tarihten sonra E.I. Dupont, ABD' de naylonu tanıtmaya ve pazarlamaya başlamıştır. Almış olduğu patent ile de bu ürünün taklit edilebilmesini veya başka firmalarca üretilmesini de engellemiştir. Ancak hiç bir ürün poliamid kadar yaygın ve uygulanabilir değildi, bunun üzerine Bayer, DuPont' unalmış olduğu patentin koruma alanı içinde kalmayan yeni bir polimer araştırmaya başlamıştır³⁰.

Prof. Dr. Otto Bayer naylonu rakip olacak yeni bir polimer sentezlemek için çalışma arkadaşları ile yaptığı deneyler sonucunda 1937 yılında hekzan-1,6-diizosiyanat (HDI) ile hekza-1,6-diamini (HDA) reaksiyona sokarak yeni bir polimer (poliüretan) geliştirmiştir³¹. Bu buluş polimer kimyasında büyük yankılar oluşturmuştur. Aslında bu polimer 19. yüzyılda bulunmuş ve işe yaramaz diye düşünülüp bir kenara atılmıştır³⁰. 1938 Ocak ayı sonlarında, Rinke ve arkadaşları³², alifatik 1,8 oktan diizosiyanat ile 1,4 Butendiol' ü reaksiyona sokarak düşük viskoziteli ve kolaylıkla fiber oluşturabilecek poliüretanı üretmişlerdir. Bu poliüretan kolaylıkla işlenebilmiş ve yüksek kalitede ürünler elde edilmiştir. Rinke ve arkadaşlarının bu çalışması 1938 yılında poliüretan

üzerine alınan ilk U.S. patenti ile ödüllendirilmiştir³⁰. Poliüretan elastomerler ilk önce üç bileşenle üretilmeye başlanmıştır;

- a. Poliester ve polieter bazlı makrodioller
- b. Diol veya diamin gibi düşük molekül ağırlıklı zincir uzatıcılar
- c. Diizosiyanatlar

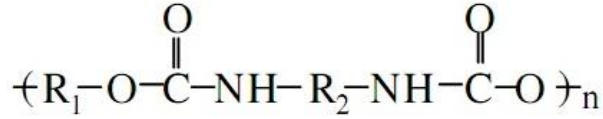
Fakat 1952 yılında, yeni izosiyanatların özellikle toluen diizosiyanatın (TDI) ticari olarak piyasaya sürülmesi ile poliüretan elastomerlerin ve köpüklerin gelişiminde önemli gelişmeler sağlanmıştır. 1958 yılında, Schollenberger (BFGoodrich) “virtually crosslinked” olarak adlandırdıkları yeni termoplastik poliüretan elastomeri tanıtmıştır³³. Aynı tarihlerde, DuPont; politetrametilen oksit (PTMO), 4,4’-difenilmetilen diizosiyanat (MDI) ve etilen diamin bazlı “Licra” olarak adlandırdıkları “Spandex Fiber” cinsi bir poliüretan üretmiştir. 1960’ların başında BFGoodrich, Estantic isimli poliüretanı üretirken, Mobay, Texin’i, Upjohn da Pelletham’ ABD’de pazarlamaya başlamıştır. Avrupa’da ise Bayer, Desmopan, Elastogran’ da Elastollan’ pazarlamaya başlamıştır³².

Elastomerlere ek olarak, poliüretan; köpük (sert ve esnek), yapışkan, bağlayıcı, kaplama malzemesi ve boya olarak da üretilir. Poliüretan kendine has özelliklerden dolayı, sağlık, otomotiv, mobilya, inşaat, elektrikli eşya, ayakkabı ve suni deri sektörü gibi bir çok alanda kullanılabilir³⁴. Poliüretanlar, ticari polimer olarak kullanılan en önemli polimer sınıfını oluşturmaktadır³⁵.

2.6.4.2. Poliüretanın Tanımı, Kimyası ve Özellikleri

İzosiyanat gruplarının ($-N=C=O$), polihidroksil gruplarıyla ($-OH$) gerçekleştirdiği tüm kompleks reaksiyon ürünleri poliüretan olarak adlandırılır. Reaksiyon sırasında hidroksil gruplarının hidrojen atomları, izosiyanat gruplarının azot atomlarına aktarılır. Böylece poliüretan zinciri yalnızca karbon atomlarından değil, aynı zamanda oksijen ve azot atomlarından da oluşmuş olmaktadır. Kimyasal açıdan bakıldığında poliüretanlar, üretilen grubunun ($-NH-CO-O-$) yanında eter, ester, amid ve üre gibi farklı fonksiyonel grupları da içerirler^{35,36}. Poliüretanların en basit yapısı Şekil 2.4’te gösterildiği gibi lineer zincirlidir. Burada “n” tekrar eden grup sayısını

gösterirken, R₁ hidroksil grubunu içeren hidrokarbon grubunu, R₂ ise izosiyanat grubundan yapıya katılan hidrokarbon grubunu temsil etmektedir³⁵.



Şekil 2.4. Lineer poliüretan yapısı³⁵

Poliüretanlar birbiri içine karışmış yumuşak ve sert kısımdan oluşan parçalı bir yapıya sahiptir. Yumuşak kısım poliester veya polieter gibi poliollerden oluşurken, sert kısım izosiyanat ve zincir uzatıcıdan oluşmaktadır. Yumuşak kısmın camsı geçiş sıcaklığı sert kısma göre daha düşüktür ve yapıya esneklik özelliği kazandırır. Bu iki yapısal bileşenin oranına bağlı olarak son ürünün mekanik özellikleri geniş bir aralıkta değişmektedir³⁷⁻⁴⁰. Poliüretanların yapısal ve mekanik özelliklerini etkileyen bir diğer önemli parametre ise çapraz bağlanma miktarıdır. Yapıdaki çapraz bağlanma oranı arttıkça uygulanan kuvvete karşı gösterilen dirençte artma, malzemenin uzama miktarında ise azalma meydana gelmektedir. Bu nedenle son üründe istenilen özelliklere ulaşmak için sert ve yumuşak kısmın oranı ve çapraz bağlanma miktarı uygun olarak belirlenmelidir^{37,39,41-43}.

Poliüretanların mükemmel mekanik özelliklerine karşı sıcaklık dayanımı oldukça zayıftır. İstenilen mekanik özellikleri 80-90°C' ye kadar koruyabilmektedir. Termal bozunma ise 250°C' nin üzerinde başlamaktadır. Poliüretanın yapısındaki çapraz bağlanma miktarı arttıkça, malzemenin sıcaklık dayanıklılığı da artmaktadır. Bunun yanında poliüretanların sıcaklık dayanıklılığının artırılması için ana zincire imid gibi heterosiklik grupların ilave edilmesi de mümkündür. Böylece yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı olan imid, poliüretan yapısına daha iyi termal özellikler kazandırmış olur^{42,44}.

2.6.4.3. Poliüretanın Sentezinde Kullanılan Ana Bileşenler

Poliüretan üretiminde kullanılan ham maddeler izosiyanatlar, polioller ve zincir uzatıcılar olmak üzere üç grupta sınıflandırılabilir^{36,39}.

İzosiyanatlar, poliüretan üretiminin özel hammaddesidir. İki veya daha fazla NCO grubu içeren izosiyanatlar poliüretan oluşturmak için gerekli ana bileşenlerden bir tanesidir. Aromatik, alifatik ve sikloalifatik olmak üzere üç farklı gruba ayrılır³⁴.

İzosiyanatların üretimi hakkında pekçok reaksiyon bilinmesine karşın bunlar laboratuvar ölçeklidir. En önemli ticari izosiyanatlar arasında toluen diizosiyanat (TDI), difenilmetan diizosiyanat (MDI), heksametilen diizosiyanat (HDI) ve naftalin 1,5 diizosiyanat sayılabilir³⁶.

Polioller, poliüretan üretiminde kullanılan diğer bir hammaddedir. Polioller yapısında en az iki ve daha fazla hidroksil grubu taşıyan bileşiklerdir.

Poliüretan üretiminde kullanılan poliollerin moleküler ağırlıkları 200-10.000 g/mol arasında değişmektedir^{45,47}. Poliollerin polimerik iskeletin bileşimi ve yapısı, hidroksil fonksiyonitesi ve dağılımı poliollerin temel karakteristiklerini oluşturur ve bu karakteristikler sonuç poliüretanın özelliğini belirlemektedir³⁶. Polioller olarak en fazla polieter ve poliester bazlı olanlar kullanılmaktadır. Polieter bazlı poliollerle yüksek kaliteli poliüretan köpükler ve elastomerler üretilir^{45,46}.

Zincir uzatıcılar, poliüretan sentezinde polioller ve izosiyanatların yanında düşük molekül ağırlıklı dioller ve diaminler zincir uzatıcı olarak önemli bir role sahiptirler. Zincir uzatıcı seçimi, kullanılan izosiyanat ve polioller, elde edilmek istenen son ürünün mekanik özelliklerine ve maliyete bağlı olarak değişmektedir. Zincir uzatıcı kullanılmayarak yapılan poliüretan, genellikle çok düşük fiziksel özelliklere sahip olur ve sıklıkla bu polimerde mikrofaz ayrımı gözlenmez. Senteze zincir uzatıcının katılması ile sert segment uzunluğu artar ve bu da sert segment ayrımına izin verir. Bunun sonucunda elastik modülüs ve sert segment geçiş sıcaklığı' nın artması ile mükemmel mekanik özelliklerin oluşması sağlanmaktadır. Polioller ve zincir uzatıcı arasındaki oran değiştirilerek, poliüretanın formu sert ve gevrek bir hal veya yumuşak bir elastomer haline sokulabilir^{34,46,47}.

2.6.4.4. Poliüretanların Genel Kullanım Alanları

Poliüretanlar modern hayatta otomotiv sektöründen tıba kadar oldukça geniş bir alanda kullanım olanağı bulan polimer sınıfını temsil etmektedirler. Mobilya, kaplama, yapıştırıcı, yapı malzemesi, fiber, boya, elastomer, yapay organ ve çeşitli tıbbi alet üretiminde kullanılmaktadır^{35,48}. Sahip olduğu pekçok mükemmel özellikten dolayı poliüretan, birçok polimer malzemenin yerini almaktadır. Poliüretanların geniş bir

alanda kullanıma sahip olmasının ana nedeni yapısal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Sentez sırasında kullanılan hammaddelerde yapılan değişiklikler ile istenilen mekanik ve fiziksel özelliklere sahip malzemeler üretilmektedir^{35,48}.

2.6.4.5. Biyomateryal Olarak Poliüretan

Poliüretanlar mükemmel mekanik ve fiziksel özelliklerinin yanında, kan ve doku uyumluluklarının da çok iyi olması nedeniyle tıbbi alanda oldukça önemli bir yere sahiptir^{49,50}. Farklı türdeki poliüretanlar farklı biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Yumuşak ve sert segmentlerden oluşan poliüretanlar biyolojik ortamda kararlılıklarını korumalarından ve yüksek dayanıklılık ve mukavemet göstermelerinden dolayı yaygın olarak damar ve deri nakillerinde, kan filtrelerinde, yapay kalp, kalp kapakçığı ve kateter uygulamalarında kullanılmaktadır. Sahip oldukları mekanik özellikler ve kan pıhtılaştırma etkisi göstermemelerinden dolayı en önemli uygulama alanları kardiyovasküler (kalp-damar) uygulamalardır⁵¹. Ayrıca, poliüretan esaslı kompozit malzemeler ortopedik uygulamalarda kullanılmaktadır⁵². Bununla birlikte yapay organ yapımı, yara örtü malzemesi ve pekçok tıbbi aletin üretilmesinde de kullanılmaktadır^{49,50}.

2.6.4.6. Çene Yüz Protezlerinde Poliüretan Elastomerlerin Yeri

Çene yüz protezi yapımında kullanılan poliüretan elastomerler, bir başlatıcı varlığında izosiyonatla biten bir polimerle ve hidroksil grupla biten bir polimerin birleşmesi sonucu meydana gelir. İzosiyonat miktarındaki değişim oluşan ürünün fiziksel özelliklerini değiştirecektir. Üretan zincirleri içerdikleri için poliüretanlar olarak adlandırılırlar^{2,53}. Oda sıcaklığında sertleşen bu materyallerin polimerizasyonu çok özel şartları gerektirir ve sıcaklık kontrolü dikkatli bir şekilde yapılmalıdır. Nem kontaminasyonundan kaçınılmalıdır. Nemli ortamda karbondioksit ortaya çıkacak ve pöröz yapıda bir elastomer oluşacaktır. Ayrıca diizosiyonat materyali oldukça toksik olup dikkat edilmelidir. Uygulama sıcaklığı 100°C olup alçı kalıplar kullanılabilir^{18,25}. Elastikiyeti canlı dokularla uyumludur ve dokunulduğunda canlılık hissi verir. Boyutsal stabilitesi iyi olup, alerjik olmayan bir materyaldir. Plastizerler kullanılmadan da yüksek yırtılma gerilimi, düşük elastik modülü ve iyi bir uzama yüzdesine sahiptir. Derideki girinti ve çıkıntılara kolayca yerleşebildikleri için görünümleri estetikdir. Dış ve iç boyamaya imkan verirler^{2,54}. Ancak, bütün bunlara rağmen, bu maddeyle çalışmak

zordur ve hassasiyet gerektirir. UV ışığından etkilenirler. Adezivlerin protez yüzeyinden temizlenmesi zordur. Kullanım ömrü ise oldukça kısa olup 3-6 aydır. Piyasada birçok marka mevcut olup kullanılmakta olan sadece Epithane-3 tür². Poliüretanlarda daha iyi renk stabilitesi, kullanım süresinin uzatılması ve kolay uygulanabilmesi için çalışmalar devam etmektedir^{2,18,19}. Alifatik bir poliüretan olan prepolimer isoforon poliüretan çene yüz protezlerinin yapımında son zamanlarda kullanılan en yeni malzemelerden biridir^{2,18,19}. Yapılan çalışmalar poliüretan elastomer materyalinin çene yüz protezleri için istenilen özellikte bir malzeme olduğu yönündeyse de, biyouyumluluk ve klinik değerlendirmeler açısından yeterli veriler mevcut değildir².

Poliüretanın çene yüz protezlerinde diğer bir kullanım şekli protez astar malzemesidir ve ilk olarak Udagama tarafından uygulanmıştır¹⁰. Çene yüz protezi yapımında günümüzde yaygın bir şekilde kullanılan silikon elastomerlerin en büyük dezavantajı, dokuyla temas eden kenarların uyumunun erken bozulmasıdır. Protez temizliği için kullanılan temizleyici ajanlar, fizyolojik salgılar, güneş ışınları gibi birçok dış etkenler ince protez kenarlarının daha çabuk deforme olmasına neden olur. Bu nedenle Udagama protezin dokuya gelecek yüzeyini poliüretan astar ile kaplayarak protez kenarlarının dayanımı artırmıştır¹⁰.

2.6.5. Silikon Elastomerler

Silikon oksijenden sonra doğada en bol bulunan elementtir. Kum ve kayalarda genellikle silika ve silikat formunda bulunur. Ancak, sadece kristalin silikon, silanlar ve organosiloksanlar gerçek modern silikonlardır²². Sağlık sektöründe “Silikon” sözcüğü polidimetilsiloksan (PDMS) türevleri ve öncelikli içerikleri PDMS olan bileşikler için kullanılır. Çizelge 2.1’ de en sık görülen silikon türevleri ve terminolojisi verilmiştir.

Çizelge 2.1. Silikonların sınıflandırılması

İSİM	KİMYASAL TERMİNOLOJİ
Silikon	Silisyum Si
Silika	Silikon dioksit SiO_2
Silikat	Silikat anyon türevi $(\text{SiO}_4)^4$
Organo-, kloro-, silan	Silan türevi SiH_4
Silikon resin	Silsesquioxan türevi $(\text{RSiO}_{3/2})$
Polidimetilsiloksan	Tekrarlayan dimetilsiloksan birimlerinin oluşturduğu makromolekül $(\text{MeSiO})_n$
Silikon	Polisiloksan veya Silsesquioxan temelli bileşik veya türevleri

2.6.5.1. Silikonların Fiziko Kimyasal Yapıları

Yirminci yüzyıl başlarında PDMS formundaki silikonlar çok önem kazanmış ve birçok medikal uygulamada vazgeçilmez olmuşlardır. Silikonların hem adeziv hem de anti-adeziv olabilmesi gibi sıra dışı özellikleri, yarı-organik moleküler yapısının fiziko-kimyasal karakterinin sonucudur⁵⁵. Polisiloksan zinciri çok esnek bir iskelete sahiptir¹⁶. Bu hareketli ve açık yapı metil gruplarının simetrik olarak yer değiştirebilmesine yol açmaktadır. Makromoleküler yapının sıra dışı esnekliği ve hareketliliği, Si-O-Si bağ açısının çok açık ve atomlar arası mesafenin çok geniş olmasından kaynaklanmaktadır. Oksijen atomlarının elektronegatifliği her bir silikon bağına belirli derecelerde polarizasyon kazandırır ve böylece “ Si-O” bağ enerjisi göreceli olarak yükselir²². Metil tarafındaki gruplar düzenli ve kutupsuz olarak dizilirler. Siloksan iskeletin mobilitesi, PDMS’ in maruz kaldığı moleküler etkileşime göre “ hazır” ve “ tercihli” oryantasyona izin verir. Dışa dönük olduklarında metil grupları silikona hidrofobiklik ve eşsiz yüzey özellikleri kazandırır⁵⁶. Moleküler seviyede bu kutupsuzluk durumu çok zayıf inter ve intra moleküler çekim kuvvetine neden olur. Kimyasal rezistans söz konusu olduğunda silikon, organik moleküllerden daha iyi termal ve oksidatif stabiliteye sahiptir, ancak asit ve baz katalizör varlığında hidrolize olmaya eğilimlidir.

Silikonun reaktivitesi, yüzey enerjisi, termal stabilitesi, hidrofobikliği ve diğer özellikleri istenilen şekilde değiştirilebilir. Silikonun yapısındaki metil gruplarının siloksan zinciri boyunca veya zincirin sonuna hidrojen, hidroksil, vinil, fenil, alkoksi, floralkil, polietilen glikol gibi grupların eklenmesi ile bu değişiklikler sağlanabilir²².

2.6.5.2 Silikonların Tıbbi Uygulama Alanları

Silikonların tıbbi kullanım alanları oldukça fazladır. Farmasotik uygulamalar, kozmetik uygulamalar ve cerrahi aletlerin yapımında kullanıldıkları gibi yiyecek üretimi gibi insan vücudu ile doğrudan temas edecek uygulamalarda da kullanılmaktadır. Özellikle tıbbi alanda kullanımı 1960' ılı yıllarda oldukça yaygınlaşmıştır. Ortopedi, katater, diren, böbrek diyalizi, kalp by-pass makineleri, kalp kapakçıkları ve estetik amaçlı implantlar gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır²².

2.6.5.3. Silikonların Biyouyumluluğu

İdeal biyomateryaller, immünolojik, toksik, inflamatif, trombotik veya alerjik reaksiyon göstermemelidir. Silikon polimerlerin biyouyumluluğu genel olarak kimyasal stabilitelere, hidrofobik olmalarına ve düşük yüzey enerjilerine bağlıdır²². Biyomateryal, hücre yapılarında bozulmaya, protein veya plazma enzimlerinde değişmeye neden olmamalıdır. Günümüzde bu kriterlerin tamamını tek başına karşılayan herhangi bir biyomateryal bulunmadığı için, biyo-uyumluluğu “ Materyalin spesifik bir durumda uygun konak yanıtı oluşturabilme yeteneği” olarak tanımlamak daha doğru olacaktır²². Kimyasal ve biyolojik reaksiyonun büyük çoğunluğu, organik materyal ve bahsi geçen materyalin temas ettiği ara yüzeyde meydana gelmektedir²².

Silikonların biyo-uyumluluğu dimetilsiloksanın molekül yapısı ile direkt ilişkilidir. Silikonların en büyük avantajı, toksikolojik açıdan bakıldığında dimetilsiloksan zincirinin toksik olmamasıdır. Sentezlenmesi sırasında kullanılan plastizörler ve antioksidanlar silikonun yüksek saflığını etkilemez. Silikonların kimyasal olarak inert ve termal olarak istikrarlı olmaları, onların biyolojik ortamda çözünmeyen materyaller olarak sınıflandırılmasına sebep olur. Böylece silikonlar etilen oksit veya buhar ile sterilize edilebilir⁵⁷.

Silikonların molekül yapıları açık olduğu için, çok farklı moleküller yapılarına katılabilir. Düşük yüzey enerjisine sahiptirler. Hidrofobik doğası, su absorpsiyonunu sınırlar. Elastik yapıları dokularda oluşabilecek stresleri azaltır. Bütün bunlar silikonların 40 yılı aşkın süredir estetik ve rekonstrüktif plastik cerrahi uygulamalarında, çene-yüz protezleri yapımında çok geniş uygulama alanına sahip olmalarına neden olmuştur⁵⁸.

2.6.5.4. Çene Yüz Protezlerinde Kullanılan Silikon Elastomerler

Silikon elastomerleri ilk kez Barnhart ve arkadaşları çene yüz protezi yapımında kullanmış ve anlatmışlardır⁵⁹. Silikonlar işlenebilme ve kullanım kolaylığı yönünden doğal kauçuğa göre avantajlara sahiptir. Her ne kadar silikonların zayıf dayanım, yüksek ağırlık gibi sorunları hala mevcutsa da, günümüzde rahatlığı, uygunluğu ve sürekliliği yönünden modern bir protez materyali olarak tercih edilmektedir. Dow Corning firması tarafından 1960' ılı yıllarda yüz protezlerinin yapımında kullanılmak için silikon materyali üretilmiştir²².

Oda sıcaklığında vulkanize olan silikonlar (RTV) ve ısı ile vulkanize olan silikonlar (HTV) olmak üzere günümüzde çene yüz protezlerinde kullanılan iki farklı silikon vardır⁶⁰. HTV silikonlar vulkanizasyon öncesi düşük viskozitelerinden dolayı uygun bir stabilizasyona sahip olmalarına rağmen, iç boyama işlemi zordur ve opak bir görüntüye sahiptir. RTV silikonlar ise çene yüz protezlerinin yapımında kullanılan elastomerik materyaller arasında en iyi seçenek olarak tarif edilmiştir.

Çalışmalarda farklı bir çok RTV silikon kullanılmakta ve geliştirilmektedir^{8,9,11,12,61-67}. Ancak, tüm bu gelişim içerisinde hiçbir materyal Lewis' in kriterlerine uygun olarak eşleşmemiştir¹². Bu nedenle, Factor II firması 1990 yılında yeni RTV silikonu olan A-2186, 2000 yılında A-2000 silikonlarını geliştirmiştir⁶⁸. A-2186F adlı ürünün diğer silikonlara göre üstün fiziksel özelliklere sahip olduğu birçok çalışmayla gösterilmiştir^{69,70,71}.

2.7. Çene Yüz Protezlerinde Kullanılan Diğer Malzemeler

2.7.1. Primerler

Çene yüz protezleri yapımında yer alan primerler, silikon elastomer ile poliüretan film arasında adezyonu sağlamak için kullanılır^{10,13}. Primer yapısında hidrofobik ve hidrofilik gruplar içerir ve bu gruplar silikon elastomer ve poliüretanın fonksiyonel gruplarıyla reaksiyona girerek etki eder⁷².

2.7.2. Adeziv Silikonlar

Adeziv silikonlar, silikon elastomerler, sentetikler ve metallerin başka bir yüzeye yapışmasında kullanılır. Protez, ostomi cihazları, saç, kirpik vs gibi özel parçaların yapıştırılmasında kullanımı kanıtlanmış bir üründür^{73,74}.

2.7.3. Renklendiriciler

Yüz protezleri farklı bölgelerde farklı renk tonları içermektedir. Hastanın dokusuna uygun renk tonunun yakalanması için hasta karşısında silikonların içerisine renklendiriciler eklenerek protezin doğal dokular ile renk uyumunun sağlanmasına çalışılır⁷³.

2.7.4. Tikotropik ajan

Tikotropik ajan çene-yüz protezlerinin yapımı sırasında üretici firma tarafından firmanın ürettiği silikonlarda kullanılması için geliştirilmiş silikonun akışkanlığını değiştirebilmek ve dolayısıyla çalışılabilirliğini sağlamak için kullanılan bir kimyasaldır⁷³.

2.8. Poliüretan Astar-Silikon Elastomer Bağlanımı İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Silikon çene yüz protezleri yapımında 2 metod uygulanmaktadır⁷⁵. Udagama' m¹⁰ bahsettiği poliüretan astar malzemesi uygulanarak yapılan teknik, kullanılan yöntemlerden biridir⁷⁵. Birçok astar malzemesi test edilmiş, bunların içine etilmetakrilat, polivinilbütural, metil metakrilat ve polivinilasetat ilave edilmiştir. Şeffaf olması, yüksek yırtılma dayanımına sahip olması, kalıplanabilir, şekillendirilebilir olması ve su bazlı deri adezivleriyle uyumlu olması gibi nedenlerden dolayı poliüretan tercih edilmiştir^{10,76}. Aynı zamanda poliüretan astar, pürüzlü silikon yüzeyini daha pürüzsüz hale getirerek, temizlenebilir bir yüzey sağlamaktadır^{10,77}. Ancak poliüretan astar ve silikon elastomer arasında adeziv başarısızlık söz konusudur. Primer kullanılarak poliüretan astar ve silikon elastomer arasındaki adezyon sağlanmaya çalışılmıştır. Fakat poliüretan astar ve silikon elastomer arasında adeziv başarısızlık klinik uygulamada karşılaşılan bir sorundur. ¹⁰⁻¹³.

Literatürde poliüretan-silikon bağlanımıyla ilgili sınırlı sayıda birkaç çalışma mevcuttur^{14,72,78}. Chang ve ark.¹⁴ beş farklı primerin (primer 1205, A-330G, Mucopren, Tokuyama Sofreliner T, Tokuyama Sofreliner MS) iki farklı silikon elastomerle (A-2000, MDX4- 4210/Type A) poliüretan astar arasındaki bağlanma dayanımlarına etkisini araştırmışlardır. Sofreliner MS ve Sofreliner T primerin silikon-poliüretan sisteminin bağlanma dayanımını anlamlı bir şekilde arttırdığı görülmüştür. A-2000 ve

Tokuyama Sofreliner MS arasındaki bağlanma dayanımı en yüksek çıkmıştır (1.32 ± 0.13 MPa).

Deng ve ark.⁷² temizleme solüsyonunun silikon– poliüretan sisteminin bağlanma dayanımına etkisini incelemişlerdir. Platinle kürlenmiş A-222 PSE-70 silikon elastomeri ile platinle kürlenmiş silikonlar için firmanın tavsiye ettiği A-330 G primerini kullanmışlardır. Silikon-poliüretan sisteminin, oda sıcaklığında sabunlu suda ve 56°C’ de sıcak sabunlu suda 1825’ er dakika bekletilerek, yani bir yılda günde 5 dakika temizleme yapıldığı simüle edilerek, hiç bir işlem uygulanmayan kontrol grubuyla soyulma dayanımları karşılaştırılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre kontrol grubunun soyulma dayanımı en yüksek (6.06 ± 1.84 MPa) olduğu görülmüştür. Oda sıcaklığındaki sabunlu suda (3.93 ± 1.84 MPa) ve de 56°C sıcak sabunlu suda (2.49 ± 1.84 MPa) bekletilen gruplar arasında soyulma dayanımları arasında istatistiksel olarak fark bulunmamıştır. Aynı çalışmada arayüzey soyulma mesafesi değerlendirilmemiştir.

Wang ve ark.⁷⁸ iki farklı primerin (primer 1205 ve S-2260) poliüretan astar yüzeyine yedi farklı etkileşim zamanı uygulanarak ve MDX4-4210/Silastik Tip A silikon karışımı için üç farklı polimerizasyon yöntemi uygulanarak, bu faktörlerin poliüretan astar ile silikon arasındaki bağlanma dayanımına etkisini incelemişlerdir. Primer 1205’ in bağlanma dayanımı polimerizasyon metoduna ve primer etki zamanına bakılmaksızın primer S-2260’ dan daha yüksek bulunmuştur.

Bahsedilen bu çalışmalar, üretici firmanın önerdiği primer silikon uyumu dikkate alınarak yapılmış olsa da, aynı silikon için önerilen farklı primer uygulaması sonucunda, bağlanma dayanım sonuçlarının çok farklı değerler sergilediği görülmüştür^{14,72,78}. Mevcut çalışmalarda günümüzde kullanılan tüm silikon ve primer uyumu değerlendirilemediği için, hekimin kullandığı silikon için uygun primer seçimi her ne kadar firma önerisi dikkate alınarak yapılsa da çoğunlukla tecrübeye dayanmaktadır. Ayrıca poliüretan yüzeyine primer uygulansa da poliüretan astar ve silikon elastomer arasında adeziv başarısızlık klinik uygulamada karşılaşılan bir sorundur¹⁰⁻¹³.

Bu tez çalışmasında aynı tip silikon için önerilen farklı primer uygulaması sonucunda bağlanma dayanımında meydana gelen farklılıkların önüne geçebilmek, daha güçlü bir astar-silikon adezyonu sağlayabilmek, işlemi kolaylaştırmak ve ünit başında geçirilen süreyi kısaltmak amacıyla primer uygulaması olmaksızın silikon ile adezyonun

sağlanabileceği düşüncesiyle yeni bir astar materyali olarak yeni poliüretan elastomer üretilmiştir.

Mevcut çalışmanın genel amacı üretilen yeni poliüretan elastomer materyalinin silikon elastomere adezyonun T-soyma dayanım testi ile değerlendirilmesi ve mekanik özelliklerinin incelenmesidir.

Çalışmanın spesifik amaçları;

- 1- Yeni poliüretan elastomerin silikona bağlanmasını değerlendirmek.
- 2- Primer kullanılmadığında da yeni poliüretan elastomerin silikona bağlanıp bağlanmadığını değerlendirmek.
- 3- Yeni poliüretan elastomer ve silikon sisteminin soyulma mesafelerini incelemek.
- 4- Soyulma yüzeylerinin fotoğrafik incelenmesi ile başarısızlık tiplerini belirlemek.
- 5- Yeni poliüretan elastomer materyalinin çekme ve yırtılma dayanım testleri ile mekanik özelliklerini, poliüretan astar ile karşılaştırmalı incelemek.

Çalışmanın hipotezleri;

- 1- Yeni poliüretan elastomer silikon ile bağlanacak.
- 2- Yeni poliüretan elastomer primer kullanılmadan da silikon ile bağlanacak.
- 3- Yeni poliüretan elastomerin soyulma mesafesi, poliüretanın soyulma mesafesinden daha kısa olacak.
- 4- Yeni poliüretan elastomerle silikon arasında adeziv tip başarısızlık, poliüretanla silikon arasındakine göre daha az görülecek.
- 5- Yeni poliüretan elastomerin mekanik özellikleri, poliüretan ile eş değerlerde olacak.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Yeni Poliüretan Elastomerin Üretilmesi

Ağırlıkça sert segment oranı %20 olan poliüretanüre segmentli kopolimerler “prepolimer yöntemi” olarak adlandırılan iki aşamalı bir polimerizasyon yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Bütün reaksiyonlar, üç boyunlu, yuvarlak dipli üstten bir mekanik karıştırıcı, termometre ve damlatma hunisi ile donatılmış cam reaksiyon şişesi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Isıtma, ısıtma mantosu tarafından sağlanmıştır.

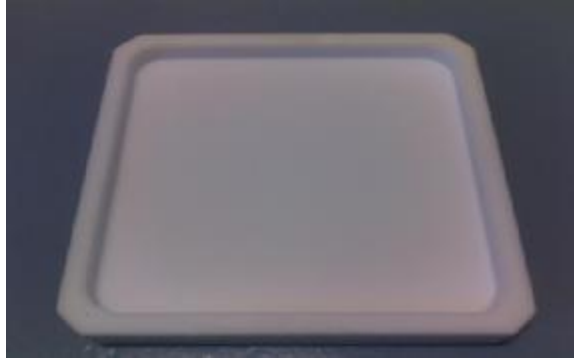
İzosiyanat ile sonlandırılmış prepolimerin hazırlanması için, poli(tetrametilen oksit) (PTMO) ve hegzametilendiizosiyanat bis(4-izosiyanatosikloheksil)metan (HMDI) belirli oranlarda reaksiyon şişesi içine konularak, 80°C’ de karıştırılmıştır. Dibütilkalay dilaurat (DBTDL) solüsyonu (tetrahidrofur (THF) içinde %1 ağırlık), katalizör olarak kullanılmıştır. Prepolimer reaksiyonun tamamlanması FTIR (Fourier Transform Infrared) spektroskopisi (Nicolet Impact 400D) ile belirlenmiştir (Şekil 3.1). Prepolimer reaksiyonu yaklaşık 1 saat içinde tamamlanmıştır. Daha sonra ısı kapatılmış ve prepolimer çözelti oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır.



Şekil 3.1. FTIR (Fourier Transform Infrared) spektroskopisi

Polimerizasyon reaksiyonunun ikinci aşamasına “ Zincir uzatma” denilmektedir. İzosiyanat ile sonlandırılmış prepolimerler yaklaşık 1.5 saat içinde oda sıcaklığında, izopropil alkol (IPA) içine, 2-metilpentametilendiamin (MDAP) çözeltisi damla damla

ilave edilerek zincir uzatıcı ile reaksiyona sokulmuştur. Viskozite artışı, reaksiyon şişesi içine THF/IPA çözücü karışımı (7/3 hacim) ilave edilerek kontrol edilmiştir. Reaksiyonun tamamlanması, 2260 cm⁻¹ de güçlü bir izosiyanatın ortadan kalkmasını izleyerek FTIR spektroskopisi ile belirlenmiştir. Polimer çözeltisi bir teflon kalıp içerisinde elde edilmiştir (Şekil 3.2). Kalıp oda sıcaklığında 24 saat bırakıldıktan sonra çözücünün tamamen buharlaşması için yine 24 saat boyunca 60°C vakumlu fırın içerisinde bırakılmıştır. Bu şekilde toplam 40 adet yeni poliüretan elastomer örnek aynı kişi tarafından Koç Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Polimer Laboratuvarı'nda sentezlenmiştir.



Şekil 3.2. Yeni poliüretan elastomer örneklerin hazırlandığı teflon kalıp

3.2. Farklı Çene Yüz Silikon Elastomer Örneklerin, Poliüretan Film ve Yeni Poliüretan Elastomer ile Aralarındaki Bağlanma Dayanımlarının İncelenmesi

Çalışmada kullanılan silikon elastomerler (A-2000, A-2186F (Factor II, Inc. Lakeside, AZ ABD.), Silastic Medical Adhesive Silicone Type A, MDX4-4210 (Dow Corning, Midland; Mich ABD.), primerler (A-304, A-330 G, A-335 (Factor II, Inc. Lakeside, AZ ABD.), poliüretan film (Factor II, Inc. Lakeside, AZ ABD.) ve yeni poliüretan elastomer Şekil 3.3' te ve Çizelge 3.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan malzemeler

MATERYAL	ÜRETİCİ FİRMA	PARTİ NUMARASI
Poliüretan astar (P)	Factor II	85929
Yeni poliüretan elastomer (YP)	Koç Üniversitesi, Polimer Laboratuvarı	
A-2000 (RTV-platin kür)	Factor II	B 54615
A-2186F (RTV-platin kür)	Factor II	B 56592
Silastik Tip A (RTV, Asetoksi kür)	Dow Corning	0005078777
MDX4-4210 (RTV-platin kür)	Dow Corning	0008562373
A-335 (kondansasyon veya asetoksi kürlenen silikon için)	Factor II	B 431949
A-330 G (platin-kür silikon için)	Factor II	S 4101267
A-304 (platin-kür silikon için)	Factor II	L 57115
Tiksotropik ajan	Factor II	B 6443936
Renklendirici	Factor II	B 53318
Lak	Factor II	S 1105031



Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan malzemeler

Poliüretan film ve yeni poliüretan elastomerin üç farklı silikon gruplarıyla primer uygulanmadan ve belirtilen primerler uygulanarak T-soyma dayanım testi ile bağlanma dayanımlarını ölçmek için toplam 240 örnek (n:10) hazırlanmıştır (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2. Çalışma için hazırlanan gruplar

KULLANILAN ASTAR	KULLANILAN SİLİKON	KULLANILAN PRİMER	GRUP ADI
Poliüretan Film	A-2000	Primersiz	P/A2000/
		A-335	P/A2000/A335
		A-330 G	P/A2000/A330
		A-304	P/A2000/A304
	A-2186F	Primersiz	P/A2186/
		A-335	P/A2186/A335
		A-330 G	P/A2186/A330
		A-304	P/A2186/A304
	MDX4-4210/Silastik Tip A	Primersiz	P/TipA/
		A-335	P/TipA/A335
		A-330 G	P/TipA/A330
		A-304	P/TipA/A304
Yeni Poliüretan Elastomer	A-2000	Primersiz	YP/A2000/
		A-335	YP/A2000/A335
		A-330 G	YP/A2000/A330
		A-304	YP/A2000/A304
	A-2186F	Primersiz	YP/A2186/
		A-335	YP/A2186/A335
		A-330 G	YP/A2186/A330
		A-304	YP/A2186/A304
	MDX4-4210/Silastik Tip A	Primersiz	YP/TipA/
		A-335	YP/TipA/A335
		A-330 G	YP/TipA/A330
		A-304	YP/TipA/A304

3.2.1. T-Soyma Dayanımı Test Örneklerinin Hazırlanması

7.5 x 0.5 x 0.6 cm³ boyutlarında 4 adet mantar şerit, ana model olarak kullanılmak için hazırlanmıştır. Mantar şerit ana modeller geleneksel muflalama yöntemi ile her bir muflada 4 örnek olacak şekilde örnek kavitesini oluşturmak için muflaya alınmıştır (Şekil 3.4). Alçı muflaların tekrarlanan fırınlama siklusundan daha az etkilenmesi için tip V geliştirilmiş sert alçı (Glastone 3000 Type V Dentsply International Inc. York, İngiltere) kullanılmıştır. Üretici firmanın tip V geliştirilmiş sert alçı için önerdiği likit-toz oranı dikkate alınarak yeterli miktarda alçı vakumlu karıştırıcı (Whip Mix Co, Louisville, ABD) ile hazırlanıp, vibratör (KaWo Elektrotechnisches Werk, Hamburg, Almanya) yardımı ile muflaya dökülmüştür. Mantar şerit ana modeller, alçı sertleşmeden altlarında hava kabarcığı kalmasına izin verilmeyecek şekilde alçı içerisine yerleştirilmiştir. Alçı sertleştikten sonra yüzeyi zımparalanmış ve tüm yüzeyler yalıtılmıştır (Separating Film, F-901, Factor 2 Inc, Lakeside, AZ ABD). Muflanın üst yarısı için alçı, vakumlu karıştırıcı ile hazırlanmış ve vibratör yardımı ile mufla içerisine dökülmüştür. Alçının sertleşmesi tamamlandıktan sonra mufla açılmış ve mantar şerit ana modeller alçı içerisinden çıkarılmıştır. Mantar şerit ana modellerin alçı içerisinde meydana getirdiği boşluk T-soyma dayanımı testlerinde kullanılacak silikon örneklere kalıp oluşturmuştur.



Şekil 3.4. Mantar şerit ana modellerin alçı mufladaki görüntüsü

Poliüretan film ve yeni poliüretan elastomer örnekler 13 x 13 x 0.01 cm³ boyutlarında kesilerek yüzeyleri aseton ile temizlendikten sonra vakum termoform

cihazında (Raintree Essix, Dentsply Inc., Sarasota, ABD.) ısıtılarak mufla üst yarısına adapte edilmiştir. Mufla üst yarısına adapte edilen astar yüzeyinin test cihazına bağlanacak kısmında astar ile silikon arasında bağlanma gerçekleşmemesi için bu bölge bantla kapatılmıştır (Şekil 3.5 ve Şekil 3.6).



Şekil 3.5. Vakum termoform cihazı



Şekil 3.6. Muflaya adapte edilmiş astar

Primerli gruplar hazırlanırken primer, mufla üst yarısına adapte edilmiş astar (poliüretan film veya yeni poliüretan elastomer) yüzeyine ince bir fırça yardımıyla uygulanmıştır. Primer ve astar malzemesi arasında etkileşim gerçekleşmesi için 30 dakika beklenmiştir. Bu bekleme aşamasında A-2000 ve A-2186F silikon elastomerler üretici firmanın belirlediği oranlarda baz ve katalizör içerisine standart olması açısından her 10 ml için 2 damla tiksotropik ajan (Thixo A-300-1, Factor II, Inc. Lakeside, AZ ABD.) ve 6 damla renklendirici (Factor II, Inc. Lakeside, AZ ABD.) ilave edilip cam levha üzerinde karıştırılarak hazırlanmıştır⁷³ (Şekil 3.7). Tip A grubu örnekleri hazırlanırken Udagama' m¹⁰ geliştirdiği teknikte olduğu gibi MDX4-4210 (%40) ve silastik medikal adeziv tip A (Silastik Tip A) (%60) silikon elastomerleri karıştırılarak ve içerisine yine 10 ml için 2 damla tiksotropik ajan ve 6 damla renklendirici ilave edilerek hazırlanmıştır^{14,75,76}. Bütün Tip A grubu (primer uygulanan ve uygulanmayan) için yine Udagama¹⁰ tekniğinde olduğu gibi mufla üst yarısındaki astar yüzeyine çok ince bir tabaka Silastik Tip A uygulanmıştır. Hazırlanan silikon elastomer hava

kabarcığı olmamasına özen gösterilerek mufla alt yarısındaki alçı boşluk içerisine enjekte edilmiştir (Şekil 3.8).



Şekil 3.7. Silikon elastomerlerin hazırlanışı

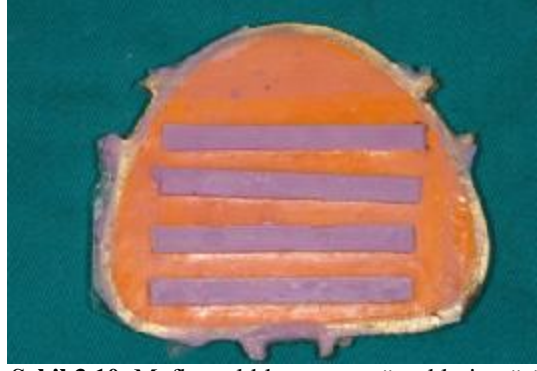


Şekil 3.8. Silikon elastomerin alçı kavite içerisine yerleştirilmesi

Mufla alt ve üst yarıları metal-metale teması sağlanıncaya kadar basınç uygulanarak kapatılmıştır (Şekil 3.9). Muflanın tam olarak kapandığı gözlemlendikten sonra, oda sıcaklığında 24 saat beklemeye bırakılmıştır. 24 saat sonunda mufla 80°C' ye ayarlanmış kuru sıcak hava fırınına yarım saat süre için yerleştirilmiş ve silikon elastomerlerin polimerizasyonu sağlanmıştır. Mufla fırından çıkarılmış ve kendi kendine oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Mufla sıcaklığı oda sıcaklığına indiğinde dikkatli bir şekilde açılmış ve dört test örneği astar malzemesi ile birlikte mufladan çıkarılmıştır (Şekil 3.10). Örneklere zarar vermeyecek şekilde kesilerek tek tek ayrılmıştır. Test örneklerinin yüzeyi hava kabarcığı ve defektler için gözle kontrol edilmiştir.



Şekil 3.9. Basınç altında preslenen mufla



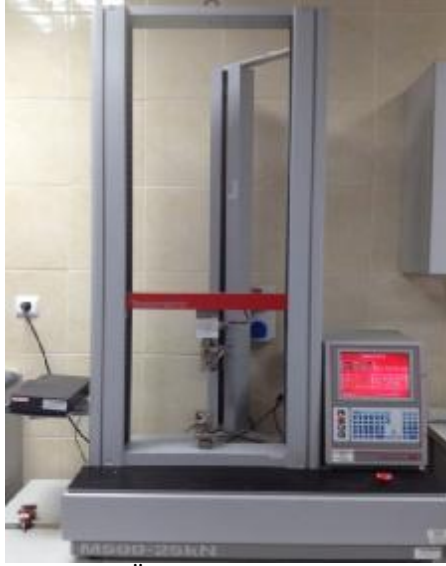
Şekil 3.10. Mufla açıldıktan sonra örneklerin görüntüsü

Primersiz gruplar hazırlanırken asetonla temizlendikten sonra vakum termoform cihazında ısıtılarak mufla üst yarısına adapte edilen astar yüzeyine tekrar aseton uygulanmıştır. Primerli gruplar hazırlanırken anlatıldığı gibi hazırlanan silikon elastomer mufla alt yarısındaki alçı boşluklara enjekte edilmiştir. Aseton yüzeyden uzaklaşmadan mufla alt ve üst yarıları metal-metale teması sağlanıncaya kadar basınç uygulanarak kapatıldıktan sonra işlemler, primerli grup hazırlanırken ki uygulamalarla aynı şekilde devam etmiştir. YP/TipA/ ve P/TipA/ grupları için aseton yüzeyden uzaklaşmadan, astar yüzeyine ince bir tabaka halinde Silastik Tip A uygulandıktan sonra mufla alt ve üst yarıları kapatılmıştır. Tüm test örnekleri aynı kişi tarafından hazırlanmış, test için uygunluğu onaylanmış ve hemen sonra aynı gün teste tabi tutulmuştur.

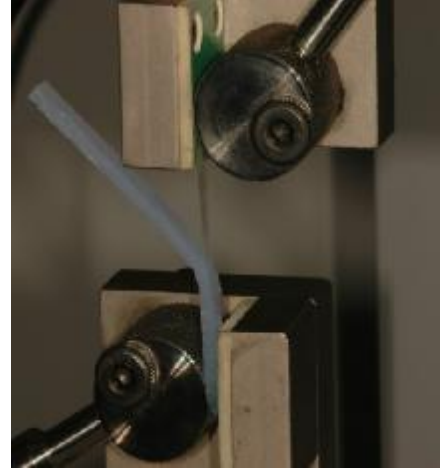
3.2.2. T-Soyma Dayanımı Testi

Hazırlanan örnekler, Çukurova Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi, Diş Hekimliği Bilimleri Araştırma Birimi Biyomekanik Araştırma Laboratuvarında kolların ayrılma hızı 25 mm/dak.' ya ve 30 mm' lik test mesafesine ayarlanmış universal test cihazına (Testometric, Testometric Co., Lancashire, İngiltere) bağlanmıştır (Şekil 3.11 ve Şekil 3.12). T-soyma testi uygulanarak ve veri toplama sistemi (Win-test Software, Testometric Co., Lancashire, İngiltere) kullanılarak her bir örneğin ulaştığı ortalama ve

en üst yük değeri kaydedilmiştir. T-soyma dayanımı ASTM Standard D 1876-72 göre ortalama yükün örnek genişliğine bölünmesiyle hesaplanmıştır⁷⁹.



Şekil 3.11. Üniversal test cihazı



Şekil 3.12. T-soyma dayanım testinin uygulanması

Astar ile silikon elastomer arasındaki soyulma mesafesi kumpas kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 3.13).



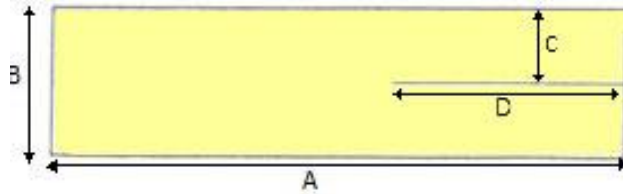
Şekil 3.13. Soyulma mesafesi ölçümü

3.3. Poliüretan Film ve Yeni Poliüretan Elastomerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

Poliüretan film ve yeni poliüretan elastomerin mekanik özelliklerini incelemek için yırtılma ve çekme dayanım testleri, Çukurova Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi, Diş Hekimliği Bilimleri Araştırma Birimi, Biyomekanik Araştırma Laboratuvarında bulunan üniversal test cihazında (Testometric, Testometric Co., Lancashire, İngiltere) uygulanmıştır. Veri toplama sistemi (Win-test Software, Testometric Co., Lancashire, İngiltere) kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır.

3.3.1. Yırtılma Dayanım Test Örneklerinin Hazırlanması

Poliüretan film ve yeni poliüretan elastomerin yırtılma dayanım testi için her grupta 15 örnek olmak üzere uzunluğu 50 mm, genişliği 10 mm ve kalınlığı 0,1 mm olan toplam 30 örnek hazırlanmıştır. Her bir örneğin 2 cm' lik bölümü “ pantolon bağı” olarak bilinen şekilde ortadan uzun aksı boyunca ikiye ayrılmıştır (Şekil 3.14). Bu iki kısım test cihazının alt ve üst kollarına bağlanmış ve geri kalan 3cm' lik bölüme kopuncaya kadar test uygulanmıştır. ASTM D 624 standardı kullanılmıştır⁸⁰.



Şekil 3.14. Yırtılma dayanımı test örneği. A: 50 mm, B: 10 mm, C: 5mm, D: 20 mm .

3.3.2. Yırtılma Dayanımı Testi

Yırtılma testinde kullanılacak test örneği üniversal test cihazına yerleştirilmiştir. Örneklere 500 mm/dak. sabit hızda çekme kuvveti uygulanmıştır. Teste örnekler kopana kadar devam edilmiştir (Şekil 3.15). Veri toplama sistemi ile yırtılma dayanımı, sistemin yazılımı kullanılarak otomatik olarak hesaplanmıştır. Denklem 3.1 kullanılarak yırtılma enerji değerleri hesaplanmıştır⁸¹.

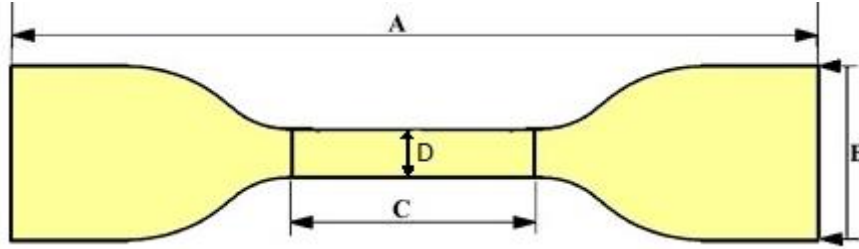
Denklem 3.1. Yırtılma enerjisinin hesaplanması⁸¹

$$T = 2Mg/h \text{ (kJ/m}^2\text{)}$$

(T= Yırtılma enerjisi (kJ/m²), Mg= Yük (kg), h=kalınlık (mm))

3.3.3. Çekme Dayanım Test Örneklerinin Hazırlanması

Poliüretan film ve yeni poliüretan elastomerin çekme dayanım testi için her grupta 15 örnek olmak üzere örnek uzunluğu 115 mm, kolların genişliği 25 mm, gövde genişliği 6 mm ve kalınlığı 0,1 mm olan halter şekilli olarak bilinen toplam 30 örnek hazırlanmıştır (Şekil.3.16). Çekme dayanımı testi için ASTM D 412 standartları kullanılmıştır⁸².



Şekil 3.16. Çekme dayanımı test örneği. A: 115 mm, B: 25 mm, C: 25 mm, D: 6 mm .

3.3.4. Çekme Dayanımı Testi

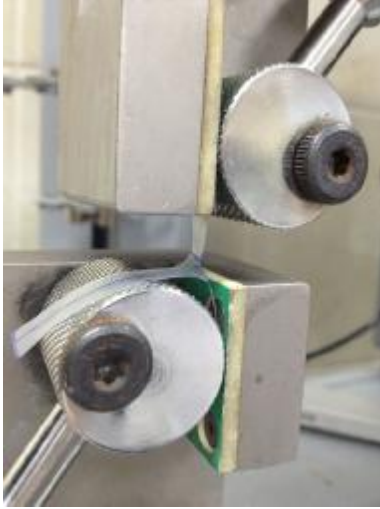
Çekme testinde kullanılacak test örnekleri universal test cihazına yerleştirilmeden önce ekstansometre uçlarının örnekler üzerinde yerleşeceği yerler belirlenmiştir. Cetvel yardımı ile örneklerin orta noktası ve orta noktanın her iki yanından eşit uzaklıkta noktalar belirlenip işaretlenmiştir. Bu şekilde her bir test örneğinin üzerinde 25 mm ölçüm uzunluğu kullanılmıştır. Ekstansometre ve universal test cihazının yük hücresi veri toplama sistemine bağlanmıştır. Veri toplama sisteminin kalibrasyonu yapılarak ekstansometre ve yük hücresini tanıması sağlanmıştır.

Test örneği universal test cihazına yerleştirilerek, ekstansometrenin uçları örneklerin üzerinde belirlenen yerlere yerleştirilmiştir (Şekil 3.17). Örnekler dakikada 500 mm. sabit hızda çekme kuvveti uygulanmıştır. Çekme testine örnekler kopana kadar devam edilmiştir. Veri toplama sistemi ile veriler, sistemin yazılımı kullanılarak aksel

çekme-zaman, yük-zaman ilişkileri kaydedilmiştir. Çekme dayanımı, kopmada uzama yüzdesi bilgisayar programı tarafından hesaplanmış ve aynı zamanda uzama yüzdesi Denklem 3.3. ile teyit edilmiştir⁸³. Kopma gerçekleşikten bir gün sonra kopan parçalar dikkatli bir şekilde uç uca getirilmiş, işaretlemiş iki nokta arasındaki mesafe ölçülmüştür. Bu son mesafeden iki nokta arasındaki ilk mesafe çıkarılıp yüzdesi alınarak örnek boyutunda meydana gelen değişiklik yüzdesi (plastik deformasyon yüzdesi) hesaplanmıştır⁸⁴.

Denklem 3.2. Uzama yüzdesinin hesaplanması⁸³

$$EP = (L_b - L_o / L_o) \times 100\% \quad (EP = \text{Uzama yüzdesi}, \\ L_b = \text{Kopma anındaki uzunluk (mm)}, L_o = \text{İlk boy (mm)})$$



Şekil.3.15. Yırtılma dayanımı testinin uygulanması



Şekil 3.17. Çekme dayanımı testinin uygulanması

3.4. Örneklerin Fotoğrafik İncenlemesi

T-soyma testi uygulanan örneklerin başarısızlık tiplerini belirlemek için, soyulma gerçekleşen yüzeyler incelenmiştir. Başarısızlık tipleri adeziv, koheziv ve karma olmak üzere üç grupta değerlendirilmiştir. Soyulma saf iki materyal arasından gerçekleşiyorsa adeziv, materyalin kendi içerisinde gerçekleşiyorsa koheziv ve her iki başarısızlık tipi birden gözleniyorsa karma olarak adlandırılmıştır¹⁴.

3.5. Veri Analizi

3.5.1. T-Soyma Dayanım Testi Veri Analizi

Araştırmadan elde edilen verilerin istatistiksel analizinde SPSS versiyon 17.0 (SPSS for Windows. Version 17.0, SPSS Inc., Chicago, ABD) paket program kullanılmıştır⁸⁵. Ölçümlerin soyulma dayanımı, en üst yük değeri ve soyulma mesafesi özetlenmesinde ortalama ve standart sapma değerleri verilmiştir. Verilerin analizi için ilk olarak üç yönlü varyans analizi sonra tek yönlü varyans analizi ve akabinde Tukey çoklu karşılaştırma testi uygulanmıştır. Analizlerde $\alpha = 0.05$ kabul edilmiştir.

3.5.2. Çekme ve Yırılma Dayanım Testi Veri Analizi

Araştırmadan elde edilen verilerin istatistiksel analizinde SPSS versiyon 17.0 (SPSS for Windows. Version 17.0, SPSS Inc., Chicago, ABD) paket program kullanılmıştır⁸⁵. Verilerin analizinde T-testi kullanılmıştır. Ölçümlerin (çekme dayanımı, uzama yüzdesi, plastik deformasyon yüzdesi, yırtılma dayanımı, yırtılma enerjisi) özetlenmesinde ortalama ve standart sapma değerleri verilmiştir. Tüm analizlerde $\alpha = 0.05$ kabul edilmiştir.

4.BULGULAR

4.1. T-Soyma Dayanımı Test Sonuçları

Soyulma dayanımı, en üst yük değeri ve soyulma mesafesi için ortalama ve standart sapma değerleri Çizelge 4.1' de gösterilmiştir. İstatistiksel olarak farklı silikon grupları, primer grupları ve de astar grupları arasında anlamlı fark ($p < 0.0001$) vardır.

Genel olarak bakıldığında poliüretan astar gruplarının (P/A2000/A335, P/A2000/A330, P/A2000/A304, P/A2186/A335, P/A2186/A330, P/A2186/A304, P/TipA/A335, P/TipA/A304) primer uygulaması ile silikon elastomerle bağlandığı, fakat yeni poliüretan elastomer astar gruplarının (YP/A2000/, YP/A2186/, YP/TipA/) ise primer uygulaması olmaksızın da silikon elastomerle bağlandığı görülmüştür (Çizelge 4.1).

P/TipA/A335 ve YP/TipA/A335 grupları en üst yük değerleri ve bağlanma dayanımları açısından birbirine yakın ve bütün gruplar arasında en yüksek değerlere sahiptir. Ancak bu iki grubun soyulma mesafeleri incelendiğinde YP/TipA/A335 gruptaki örneklerin soyulma mesafesi daha düşük bulunmuştur (Çizelge 4.1). (P/TipA/A335 için en üst yük: $4,54 \pm 0,65$ N, soyulma dayanımı: $0,55 \pm 0,11$ MPa, soyulma mesafesi: $7,95 \pm 3,52$ mm, YP/TipA/A335 için en üst yük: $4,54 \pm 0,63$ N, soyulma dayanımı: $0,55 \pm 0,09$ MPa, soyulma mesafesi: $4,25 \pm 1,50$ mm). Tüm gruplar değerlendirildiğinde soyulma mesafesi en düşük ($2,15 \pm 1,11$ mm) YP/TipA/A304 gruptur. Aynı grubun en üst yük değeri $3,26 \pm 0,34$ N ve soyulma dayanımı $0,35 \pm 0,06$ MPa' dir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Soyulma dayanımı, en üst yük değeri ve soyulma mesafesi için ortalama ve standart sapma değerleri

	Grup	En üst yük (N)	Soyulma dayanımı (MPa)	Soyulma Mesafesi(mm)
A-2000	P/A2000/	0	0	0
	P/A2000/A335	3,54 ± 0,59	0,25 ± 0,04	9,54 ± 0,84
	P/A2000/A330	2,76 ± 0,49	0,19 ± 0,04	12,86 ± 0,64
	P/A2000/A304	2,36 ± 0,38	0,17 ± 0,03	11,96 ± 0,37
	YP/A2000/	2,51 ± 0,23	0,15 ± 0,01	13,3 ± 0,86
	YP/A2000/A335	2,40 ± 0,19	0,20 ± 0,02	13,25 ± 0,63
	YP/A2000/A330	3,92 ± 0,43	0,39 ± 0,07	6,15 ± 2,55
	YP/A2000/A304	2,40 ± 0,23	0,12 ± 0,02	13,45 ± 0,98
	A-2186F	P/A2186/	0	0
P/A2186/A335		2,53 ± 0,24	0,18 ± 0,02	14,95 ± 1,42
P/A2186/A330		2,77 ± 0,13	0,19 ± 0,01	12,65 ± 0,76
P/A2186/A304		0,58 ± 0,33	0,04 ± 0,00	16,17 ± 0,75
YP/A2186/		2,80 ± 0,24	0,17 ± 0,03	12,85 ± 0,91
YP/A2186/A335		2,12 ± 0,10	0,12 ± 0,01	13,9 ± 0,74
YP/A2186/A330		2,86 ± 0,81	0,26 ± 0,12	9,85 ± 3,38
YP/A2186/A304		2,41 ± 0,21	0,10 ± 0,01	13,1 ± 1,26
MDX4-4210/SilastikTip A	P/TipA/	0	0	0
	P/TipA/A335	4,54 ± 0,65	0,55 ± 0,11	7,95 ± 3,52
	P/TipA/A330	0	0	0
	P/TipA/A304	1,97 ± 0,25	0,16 ± 0,05	14,05 ± 2,96
	YP/TipA/	2,07 ± 0,57	0,15 ± 0,06	13,55 ± 0,96
	YP/TipA/A335	4,54 ± 0,63	0,55 ± 0,09	4,25 ± 1,50
	YP/Tip A/A330	2,27 ± 0,16	0,16 ± 0,02	13,05 ± 1,01
	YP/TipA/A304	3,26 ± 0,34	0,35 ± 0,06	2,15 ± 1,11

Çoklu karşılaştırmalarda, YP/A2000/, YP/A2186/, YP/TipA/ grupları ile aynı silikonların P/A2000/A335, P/A2000/A330, P/A2000/A304, P/A2186/A335, P/A2186/A330, P/A2186/A304, P/TipA/A335, P/TipA/A330, P/TipA/A304 grupları arasında en üst yük değeri, soyulma dayanımı ve soyulma mesafesi açısından fark olup olmadığı istatistiki olarak değerlendirilmiştir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2. Çoklu karşılaştırma analiz sonuçları. (Aynı sütunda yer alan aynı silikon için, değerler üzerindeki farklı harfler istatistiksel olarak fark olduğunu, aynı harfler fark olmadığını ifade etmektedir.)

	Grup	En Üst Yük (N)	Soyulma Dayanımı (MPa)	Soyulma Mesafesi (mm)
A-2000	YP/A2000/	2,51 ± 0,23 ^a	0,15 ± 0,01 ^a	13,3 ± 0,86 ^a
	P/A2000/A335	3,54 ± 0,59 ^b	0,25 ± 0,04 ^b	9,54 ± 0,84 ^b
	P/A2000/A330	2,76 ± 0,49 ^a	0,19 ± 0,04 ^a	12,86 ± 0,64 ^a
	P/A2000/A304	2,36 ± 0,38 ^a	0,17 ± 0,03 ^a	11,96 ± 0,37 ^a
A-2186F	YP/A2186/	2,80 ± 0,24 ^c	0,17 ± 0,03 ^c	12,85 ± 0,91 ^c
	P/A2186/A335	2,53 ± 0,24 ^c	0,18 ± 0,02 ^c	14,95 ± 1,42 ^c
	P/A2186/A330	2,77 ± 0,13 ^c	0,19 ± 0,01 ^c	12,65 ± 0,76 ^c
	P/A2186/A304	0,58 ± 0,33 ^d	0,04 ± 0,00 ^d	16,17 ± 0,75 ^d
MDX4-4210/ Silastik Tip A	YP/Tip A/	2,07 ± 0,57 ^e	0,15 ± 0,06 ^e	13,55 ± 0,96 ^e
	P/TipA/A335	4,54 ± 0,65 ^f	0,55 ± 0,11 ^f	7,95 ± 3,52 ^f
	P/TipA/A330	0 ^g	0 ^g	0 ^g
	P/TipA/A304	1,97 ± 0,25 ^e	0,16 ± 0,05 ^e	14,05 ± 2,96 ^e

Çoklu karşılaştırma analizi ile, A-2000 silikon için, YP/A2000/ grup ile aynı silikonun P/A2000/A335, P/A2000/A330, P/A2000/A304 grupları karşılaştırıldığında, P/A2000/A330 ve P/A2000/A304 ile YP/A2000/ arasında en üst yük değeri, soyulma

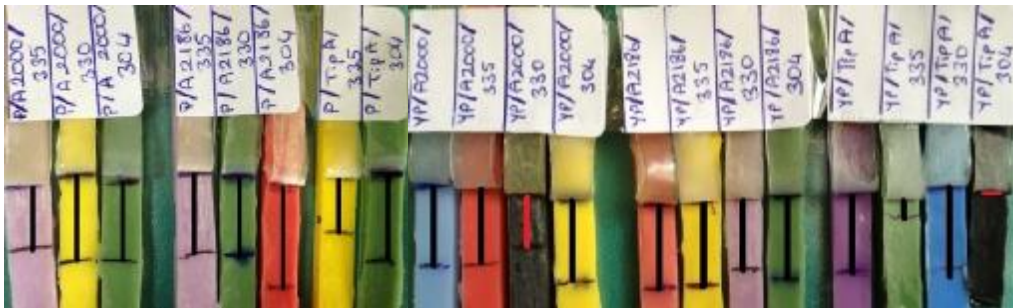
dayanımı ve soyulma mesafesi açısından fark bulunmamış ($p > 0.05$), fakat P/A2000/A335 ile arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark tespit edilmiştir ($p < 0.0001$). YP/A2000/ grubun en üst yük değeri ve soyulma dayanımı bu gruptan daha düşükken, soyulma mesafesinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir (Çizelge 4.2).

Çoklu karşılaştırma analizi ile A-2186F silikon için, YP/A2186/ grup ile aynı silikonun P/A2186/A335, P/A2186/A330, P/A2186/A304 grupları karşılaştırıldığında, P/A2186/A335, P/A2186/A330 arasında en üst yük değeri, soyulma dayanımı ve soyulma mesafesi açısından fark bulunmamış ($p > 0.05$), fakat P/A2186/A304 ile arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark tespit edilmiştir ($p < 0.0001$). YP/A2186/ grubun en üst yük değeri, soyulma dayanımı bu gruptan daha yüksekken, soyulma mesafesinin daha düşük olduğu gözlenmiştir (Çizelge 4.2).

Çoklu karşılaştırma analizi ile MDX4-4210/ Silastik Tip A silikon karışımı için için, YP/TipA/ grup ile aynı silikonun P/TipA/A335, P/TipA/A330, P/TipA/A304 grupları karşılaştırıldığında, P/TipA/A304 ile arasında en üst yük değeri, soyulma dayanımı ve soyulma mesafesi açısından fark bulunmamış ($p > 0.05$), fakat P/TipA/A335 ve P/TipA/A330 ile arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark tespit edilmiştir ($p < 0.0001$). P/TipA/A330 grupta bağlanma gerçekleşmemiştir. YP/TipA/ grubun en üst yük değeri ve soyulma dayanımı P/TipA/A335 gruptan daha düşükken, soyulma mesafesinin aynı gruptan daha yüksek olduğu gözlenmiştir (Çizelge 4.2).

4.2. Fotoğrafik İnceleme Sonuçları

Örneklerin soyulma sırasında elde edilen fotoğrafları kullanılarak, başarısızlık tipleri değerlendirilmiş, soyulma mesafeleri karşılaştırılmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Örneklerin soyulma mesafelerinin görüntüsü. (Gruplar sırayla: P/A2000/A335, P/A2000/A330, P/A2000/A304, P/A2186/A335, P/A2186/A330, P/A2186/A304, P/TipA/A335, P/TipA/A304, YP/A2000/, YP/A2000/A335, YP/A2000/A330, YP/A2000/A304, YP/A2186/, YP/A2186/A335, YP/A2186/A330, YP/A2186/A304, YP/TipA/, YP/TipA/A335, YP/TipA/A330, YP/TipA/A304)

Tüm gruplar içerisinde ortalama soyulma mesafesi en düşük ($2,15 \pm 1,11$ mm) olan YP/TipA/A304 grubudur. Fotoğrafik incelemede sadece bu gruptaki örneklerde karma başarısızlık tipi gözlenmiştir (Şekil.4.2). YP/TipA/A304 grubu hariç diğer gruplarda adeziv başarısızlık gözlenmiştir. Poliüretan astar grubu örneklerde karma başarısızlık gözlenmemiştir. Tüm gruplar için hiçbir örnekte astar ve silikon materyalinde koheziv başarısızlık gözlenmemiştir.



Şekil 4.2. YP/TipA/A304 soyulma görüntüsü.

En üst yük değeri ve soyulma dayanımı birbirine yakın olan ve tüm gruplar içerisinde en yüksek değerlere sahip olan P/TipA/A335 ve YP/TipA/A335 gruplarının ortalama soyulma mesafeleri farklı değerlerdedir (P/TipA/A335 için en üst yük: $4,54 \pm 0,65$ N, soyulma dayanımı: $0,55 \pm 0,11$ MPa, soyulma mesafesi: $7,95 \pm 3,52$ mm, YP/TipA/A335 için en üst yük: $4,54 \pm 0,63$ N, soyulma dayanımı: $0,55 \pm 0,09$ MPa, soyulma mesafesi: $4,25 \pm 1,50$ mm.). Fotoğrafik incelemede her iki grupta adeziv başarısızlık gözlenmiştir (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4).



Şekil.4.3. YP/TipA/A335 soyulma görüntüsü



Şekil 4.4. P/TipA/A335 soyulma görüntüsü

4.3. Mekanik Özellikler İçin Test Sonuçları

4.3.1. Yırtılma Dayanımı Test Sonuçları

Yırtılma dayanımı ve yırtılma enerjisi için T-testi sonuçları, ortalama ve standart sapma değerleri Çizelge 4.3' te gösterilmiştir. İstatistiksel analiz sonucunda yırtılma dayanımları ve yırtılma enerjileri açısından yeni poliüretan elastomer ve poliüretan film grupları arasında fark yoktur ($p > 0.05$).

Çizelge 4.3. Yırtılma dayanımı ve yırtılma enerjisi, ortalama ve standart sapma değerleri. (Aynı sütun içerisindeki, değerler üzerindeki farklı harfler istatistiksel fark olduğunu, aynı harfler fark olmadığını ifade etmektedir.)

Astar	Yırtılma dayanımı MPa	Yırtılma enerjisi kJ/m ²
Poliüretan	4,85 ± 0,35 ^a	0,97 ± 0,07 ^b
Yeni poliüretan elastomer	4,52 ± 0,69 ^a	0,90 ± 0,14 ^b

4.3.2. Çekme Dayanımı Test Sonuçları

Çekme dayanımı, uzama yüzdesi ve plastik deformasyon yüzdesi için T-test sonuçlarına göre, ortalama ve standart sapma değerleri Çizelge 4.4' te gösterilmiştir. İstatistiksel analiz sonucunda uzama yüzdesi ve plastik deformasyon yüzdesi açısından iki grup arasında anlamlı fark ($p < 0,0001$) bulunurken, çekme dayanımı için gruplar arasında fark yoktur.

Çizelge 4.4. Çekme dayanımı, uzama yüzdesi ve plastik deformasyon yüzdesi için, ortalama ve standart sapma değerleri. (Aynı sütun içerisindeki değerler üzerindeki farklı harfler istatistiksel fark olduğunu, aynı harfler fark olmadığını ifade etmektedir.)

Astar	Çekme dayanımı MPa	Uzama yüzdesi	Plastik deformasyon yüzdesi
Poliüretan	13,79 ± 2,94 ^a	179 ± 33,1 ^b	21,21 ± 5,9 ^d
Yeni poliüretan elastomer	14,9 ± 4,65 ^a	258,6 ± 68 ^c	0,93 ± 0,27 ^e

5. TARTIŞMA

Bu çalışmada, primer uygulanmadan da adeziv başarısızlığın önüne geçebilmek amacıyla, gereç ve yöntem bölümünde detaylı anlatılan yeni bir astar malzemesi olarak üretilen, yeni poliüretan elastomerin, T- soyma dayanımı testi ile silikon ile bağlanma dayanımı, çekme ve yırtılma dayanımı testleri ile mekanik özellikleri incelenmiştir.

Deneylerden elde edilen verilerin istatistiksel analiz sonucuna göre, farklı silikon, primer ve astar materyali kullanıldığında soyulma dayanımı, ortalama en üst yük (peak load) değeri ve soyulma mesafesi için istatistiksel olarak anlamlı farklılıkların olduğu görülmüştür ($p < 0.0001$). Bu farklılıkların anlaşılabilmesi, çalışmada kullanılan malzemelerin kimyasal özelliklerinin ve birbirleriyle olan etkileşimin incelenmesini gerektirmektedir.

Çalışmada kullanılan silikon elastomerler çalışmamızın planlandığı dönemde üretici firma tarafından A.B.D’ de en yaygın kullanılan çene-yüz protez materyalleri olarak belirtilmesi nedeniyle tercih edilmiştir. Ayrıca Montgomery ve Kiat Amnuay’ın⁶⁸ 2010 yılında yaptıkları anket çalışmasında Kuzey Amerika, Avrupa, Asya ve Avustralya’ da çene-yüz protezi yapımında en sık tercih edilen materyaller listesinde üst sıralarda olmasının da malzeme seçiminde etkisi olmuştur. Üretici firmanın tavsiye ettiği primer- silikon uyumu dikkate alınarak da primerler seçilmiştir⁷³.

Kullanılan silikon elastomerler RTV tip silikonlardır. Ticari isimleri; A-2000, A-2186F, MDX4-4210 ve Silastic Medical Adhesive Type A (Silastik Tip A)’ dır. Polimerizasyon (A-2000 ve A-2186F, MDX4-4210) ilave tip reaksiyon yoluyla polisiloksanların çapraz bağlanması ile gerçekleşir. Bu reaksiyonlar genel olarak birincil polimer zincirine bağlı olan vinil gruplarına (-CH = CH₂) bağlı ilave silil hidrid grupları (-SiH) içerir¹². Çapraz bağlanma sistemlerindeki farklılıklar (kondansasyon veya ilave tip), çapraz bağlantı yoğunluğu, molar kütle dağılımı, silika doldurucularının büyüklükleri ve yoğunlukları, farklı mekanik özelliklere sahip silikonların olmasına neden olan önemli faktörlerdir⁸⁶.

A-2186F, platinle kürlenmiş ilk ticari, ilave tip silikon elastomer olan A-2186’ m yüksek platin içerikli daha hızlı polimerize olan çeşittir. Baz ve katalizör (10:1) olarak şeffaf iki kısımdan oluşur⁶⁸. Birçok çalışmada A-2186F silikon elastomerin üstün

fiziksel özelliklere sahip olduğu görülmüştür^{69-71,87,88}. Sertlik açısından değerlendirildiğinde, yumuşaklığının deriye yakın bir his oluşturduğu belirtilmiştir⁷¹. Üstün mekanik ve fiziksel özellikleri nedeniyle çene-yüz protezi yapımında yaygın kullanımından ve de konuyla ilgili yapılan çalışmalarda sıklıkla tercih edilmesinden kaynaklı olarak bu çalışmada A-2186F silikon elastomeri tercih edilmiştir.

Silikon A-2000, 1:1 oranında karışan iki bileşenli ürün olarak 2000 yılında üretilmiştir. Yapılan anket çalışmasında, A-2186 silikona göre yeni bir ürün olmasına rağmen, kullanım sıralamasında ilk beşte yer almaktadır. Ancak A-2186 silikona göre alt sıradadır⁶⁸. 2000 yılından sonra çene yüz protezleri ile ilgili yapılan sınırlı sayıda çalışmada kullanılmıştır^{14,87,89}. Kullanım sıklığı göz önünde bulundurulduğunda, bu silikon ile ilgili henüz yeterli çalışma olmaması nedeniyle A-2000 silikon çalışmaya dahil edilmiştir.

MDX4-4210 1970' den beri çene-yüz protezi yapımı için piyasada mevcut bir silikondur. Baz ve katalizör (10:1) olarak şeffaf iki kısımdan oluşur⁶⁸. Mekanik ve fiziksel özellikleri bir çok çalışmada konu edinilmiştir⁹⁰⁻⁹⁴. MDX4-4210' un kendi katalizörü ile kullanımı yaygın olsa da, Udagama' nın tekniğinde olduğu gibi belirli oranlarda Silastik Tip A silikon ile karıştırılarak kullanımı da oldukça yaygındır⁶⁸. Bu çalışmada da Silastik Tip A ile karıştırılarak kullanılmıştır.

Silastik Tip A çene-yüz protezleri yapımında kullanılan bir diğer materyaldir⁶⁸. Tek bir bileşenden oluşur, translüsendir⁷⁴. Bu malzeme oda sıcaklığında polimerize olabilen metil triasetoksisilan' ın çapraz bağlanmasından oluşan bir silikondur^{95,96}. Asetoksi kürlenmiş bir malzemedir^{63,74,94,96}. Bu kürlenme, hızlı kuruma ve kuvvetli yapışma sağlamaktadır. Kürlenme sırasında asetik asit salınımı gerçekleşmektedir. Asetik asit buharının hasta ve teknisyen sağlığına zararlı etkisi olabileceği belirtilmiştir⁷⁴. Üretici firma tarafından silikon elastomerlerin, birbirine veya bazı sentetik ve metal yapılara bağlanmasında kullanımı belirtilse de, Udagama tarafından doğrudan çene yüz protezi yapımında kullanımı bildirildiği gibi MDX4-4210 silikon ile karıştırılarak da kullanımı bildirilmiştir^{10,63,74,95}. Silastik Tip A ile yapılan protezler çevre dokuların yumuşaklığını stimüle etme konusunda oldukça serttir. Bu sertlik yüz mimik hareketleri sırasında kaslarla protezin uyum içerisinde olmalarını engellemektedir. Bu nedenle ilk olarak Udagama M.D Anderson Hastanesi' nde Silastik Tip A içerisine MDX4-4210 karıştırılarak (MDX4-4210 polidimetilsiloksan' ın vinil gruplarıyla, Silastik Tip A' ın

dimetilsiloksan triasetoksi silanı modifiye edilerek), doku esnekliğine yakın çene yüz protezi yapımını sağlamıştır⁶³. Günümüzde halen bu teknik M.D. Anderson Hastanesi' nde çene-yüz protezi yapımında standart olarak kabul edilmektedir⁶⁸. Farklı oranlarda karıştırılarak çevre dokuların esnekliğine yakın protezler yapılmaktadır. Aynı zamanda farklı oranlarda, farklı mekanik özellikler elde edilmektedir. Bir kısım çalışmada MDX4-4210/Silastik Tip A 1/3 oranında karıştırılsa da, çoğunlukla 2/3 oranı kullanılmıştır^{14,75,78,97,98}. Bu çalışmada da 2/3 oranı kullanılmıştır. Günümüzde yaygın kullanımı, çene yüz protezleri ile ilgili yapılan çalışmalarda sıklıkla tercih edilmesi, Udagama' m poliüretan ile geliştirdiği teknikte MDX4-4210 silikon ile karıştırılması ve de ince bir tabaka halinde primerli poliüretan yüzeyine uygulanması nedeniyle, Silastik Tip A silikon bu çalışmaya dahil edilmiştir^{8-10,14,63,67,68,75,77,95-102}.

Çalışmada kullanılan primerler, A-304, A-330 G ve A-335 primeridir. Üretici firma tarafından A-304 ve A-330 G primerin kullanımı daha çok platinle kürlenmiş silikon elastomerler için tavsiye edilmektedir⁷³. A-304 primeri VM&P (Varnish makers& Painters) Nafta solventinden oluşur. İlave tip silikon sistemlerinin metal, plastik, silikon gibi çeşitli yüzeylere adezyonunu sağlamak için geliştirilmiştir⁷³.

A-330 G primerin kullanımı daha çok silikon elastomerin akrilik ya da poliüretan astar yüzeyine bağlanmasında etkili olduğu bildirilmiştir^{14,73}. Bu primer, silikon için reaktif uçlar oluşturmak amacıyla etilmetil keton ve diklorometan içinde poliakrilat çözeltisinden oluşur⁷². Bağlanma dayanımı A-304 primerin bağlanma dayanımına göre daha geliştirilmiş olduğu üretici firma tarafından belirtilmektedir⁷³. Çalışmada kullanılan A-2000, A-2186F, MDX4-4210 platinle kürlenmiş ilave tip silikonlar olduğu için A-304 ve A-330G primeri tercih edilmiştir.

Primer A-335 kondansasyon silikonlar ile kullanılmaktadır. Aynı zamanda, çeşitli yüzeyler arasındaki bağlanmayı arttırmak için bütün asetoksi silikon elastomerler ile birlikte kullanılabilirdiği üretici firma tarafından belirtilmiştir. Metiletilketon ve diklorometan içerisinde, modifiye edilmiş poliakrilat solüsyonundan oluşur⁷³. Silastik Tip A silikon asetoksi kürlenmiş bir malzeme olduğu için bu primer çalışmada kullanılan primerler içerisinde dahil edilmiştir.

Primer molekülleri, poliüretan ve silikonun fonksiyonel grupları ile reaksiyona giren reaktif bölgelerdeki hidrofilik ve hidrofobik gruplar nedeniyle kimyasal ara madde olarak işlev görmektedir^{14,72}. Silikon, poliüretan ve primer arasındaki olası bağ

mekanizmaları hidrojen bağı, dipol-dipol bağları ve Van der Waals kuvvetleri gibi olası fiziksel etkileşimleri içermektedir⁷². Bağlanma değerlerindeki farklılıkların bu primerlerin içeriğindeki çözücülerin etkileri ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Ancak, ne yazık ki tam olarak etki mekanizması bilinmemektedir¹⁴. Silikon, poliüretan ve primer arasındaki kimyasal etkileşim çalışma amacımızın dışında yer almakla birlikte, bu konuyla ilgili daha sonra yapılacak olan çalışmalarda materyaller arasındaki kimyasal etkileşime odaklanılarak, daha detaylı araştırılabilir.

Bu çalışmada, T-soyma dayanımı testi astar-silikon sistemlerinin davranışlarını değerlendirmek için kullanılmıştır. T-soyma testi, astar-silikon sistemleri için bağlanma dayanımları ile ilgili önemli bilgiler sağlamaktadır. Aynı zamanda arayüzey soyulma mesafesinin hesaplanması astar-silikon sisteminin fiziksel davranışları hakkında ek bilgiler sağlar. T-soyma testi gerçekleştirildiğinde aşağıdaki farklı durumlar gerçekleşebilir.

- 1- Astar gerilebilir.
- 2- Silikon esneyebilir.
- 3- Astar ve silikon birbirinden ayrılabilir.
- 4- Materyal içerisinde başarısızlık gerçekleşebilir.

Arayüzey soyulma mesafesinin hesaplanması elastikiyet etkisi ve başarısızlık tipleri ile ilgili ek bilgi sağlar. Test uygulanırken kollarda meydana gelen ayrılmanın, astar-silikon sisteminde bağlanmadaki başarısızlıktan meydana gelen bir ayrılmama yoksa astarın gerilmesinden, silikonun esnemesinden kaynaklı bir ayrılmama olduğu her bir örneğin soyulma mesafesi ölçülerek teyit edilmiş olunur¹⁴. Bu nedenle bu çalışmada arayüzey soyulma mesafesi değerlendirilmiştir.

Literatürde poliüretan-silikon bağlanımıyla ilgili sınırlı sayıda birkaç çalışma mevcuttur^{14,72,78}. Bu çalışmalarda T-soyma dayanımı testi ile silikon ve poliüretan arasındaki bağlanma değerleri incelenmiştir. Ancak iki çalışmada arayüzey soyulma mesafesi değerlendirilmiştir^{14,78}.

Çalışma verilerinden elde edilen bilgilere göre primer uygulanmayan poliüretan astar gruplarında (P/A2000/, P/A2186/, P/TipA/) bağlanma olmazken, primer uygulanmayan yeni poliüretan elastomer gruplarında (YP/A2000/, YP/A2186/,

YP/TipA/) bağlanma gerçekleşmiştir. Primersiz gruplar hazırlanırken, astar yüzeyi asetonla temizlenmiş, vakum termoform cihazında ısıtılarak mufla üst yarısına adapte edilmiştir. Daha sonra astar yüzeyine tekrar aseton uygulanmıştır. Aseton tamamen yüzeyden buharlaşmadan mufla alt yarısındaki silikon elastomer ile teması sağlanmıştır.

Yeni poliüretan elastomer %80 poli(tetrametilen oksit) (PTMO) ve %20 üretanüre gruplarından oluşmaktadır. Aseton, yeni poliüretan elastomer yüzeyini oluşturan PTMO katmanının etkin bir şekilde şişmesine neden olmaktadır. Aseton ile şişmiş yüzeydeki PTMO zincirleri ve de uygulanan silikon arasında iyi bir dolaşıklık veya fiziksel etkileşim gerçekleşerek, primer gerektirmeden de bağlanma sağlanmaktadır. Poliüretan astarın kimyasal içeriği tam olarak bilinmediği için, primersiz neden bağlanma olmadığı konusunda net olarak fikir yürütmek mümkün değildir. Ancak asetonun, yeni poliüretan elastomer yüzeyinde oluşturduğu gibi bir şişmeye neden olmadığı ve bu yüzden bağlanma için primere gereksinim olduğunu düşünebiliriz¹⁰³. Asetonun ve primerin yüzeyde tam olarak nasıl bir etkileşim oluşturduğunu anlamak için yüzey analizi testlerine ihtiyaç vardır. Ancak çalışmamızın amacı dışında olduğu için bu çalışmada yüzey analiz testiyle inceleme yapılmamıştır.

Çalışmamızda P/TipA/A335 ve YP/TipA/A335 grupları en üst yük değerleri ve bağlanma dayanımları açısından birbirine yakın ve tüm gruplar arasında en yüksek değerlere sahiptir. Ancak bu iki grubun soyulma mesafeleri incelendiğinde YP/TipA/A335 grubun soyulma mesafesi daha düşük bulunmuştur. (P/TipA/A335 için en üst yük: $4,54 \pm 0,65$ N, soyulma dayanımı: $0,55 \pm 0,11$ MPa, soyulma mesafesi: $7,95 \pm 3,52$ mm, YP/ TipA/A335 için en üst yük: $4,54 \pm 0,63$ N, soyulma dayanımı: $0,55 \pm 0,09$ MPa, soyulma mesafesi: $4,25 \pm 1,50$ mm.) Fotoğrafik incelemede her iki grupta da adeziv başarısızlık gözlenmiştir (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4). Ancak YP/TipA/A304 grupta astarın gerilerek ve de silikonun esneyerek test kollarının ayrıldığı görülmektedir (Şekil 4.3). Bu bilgiler ışığında, soyulma mesafesi düşük olan YP/TipA/A335 grubun bağlanma dayanımının, T-soyma testi ile belirtilenden daha yüksek olduğu varsayımında bulunabiliriz. Chang ve ark.¹⁴ çalışmasında T-soyma dayanım test verilerinin istatistiksel analiz sonuçlarına göre, Softreliner MS primer ve Softreliner T primer arasında istatistiksel olarak fark bulunmamıştır. Ancak iki primer benzer soyma dayanımına sahipken Softreliner MS' in arayüzey soyulma mesafesinin daha kısa olduğu

görülmüştür. Buna göre Softreliner MS primerin T-soyma test sonucundan daha fazla bir bağlanma dayanımı sağladığı varsayımında bulunmuşlardır¹⁴.

Tüm gruplar arasında YP/TipA/A304 grubun soyulma mesafesi ($2,15 \pm 1,11$ mm) en düşük bulunmuştur. Test kolları birbirinden ayrılırken en fazla gerilme, astar materyalinde bu grupta görülmüştür (Şekil 4.2). Sadece bu grupta karma başarısızlık tipi gözlenmiştir. Bu grubun ortalama soyulma mesafesi en düşükken, ortalama en üst yük değeri ($3,26 \pm 0,34$ N) ve ortalama soyulma dayanımı ($0,35 \pm 0,06$ MPa) incelendiğinde en yüksek değerlere sahip olmadığı görülmüştür. Ancak bu bilgiler ışığında (soyulma mesafesinin en düşük değerde olması, test kolları ayrılırken astar materyalinde gerilme gözlenmesi) bağlanma dayanımı için T-soyma testi ile elde edilen değerlerden daha yüksek olduğu varsayımında bulunabiliriz.

Çalışmada, örneklerin soyulma mesafeleri dikkate alınmadan, sadece ortalama soyulma dayanımı ve ortalama en üst yük değeri hesaplamaları göz önünde bulundurulmuş olunsaydı, eksik ve hatalı değerlendirmelerde bulunmuş olunacaktı. Bu tez çalışmasında YP/TipA/A335, P/TipA/A335 ve YP/TipA/A304 grupları için açıklamaya çalıştığımız gibi test kolları ayrılırken astar-silikon arasındaki arayüzey soyulma mesafesinin ölçülmesi, sayısal olarak elde edilen bağlanma dayanım değerinin tekrar yorumlanması konusuna etki etmektedir. Bu nedenle soyulma mesafesinden bağımsız bir bağlanma dayanımı hesaplama formülü yerine, soyulma mesafesinin bağlanma dayanımı üzerindeki etkisinin sayısal değerlerle ifade edilebilmesi amacıyla soyulma mesafesinin de formül içerisinde yer aldığı yeni bir bağlanma dayanımı hesaplama formülü gereklidir.

Polimerik materyallerin fiziksel ve mekanik özellikleri molekül ağırlığı, çapraz bağların yoğunluğu ve içeriğindeki doldurucu miktarı ile bağlantılıdır¹⁷. Yeni bir materyal tanıtılırken, yerine geçtiği dokuya benzer bir protez elde edebilmek amacıyla materyalin klinik kullanımında dayanımı, esnekliği, sağlamlığı ve marjin uyumu ile ilgili bilgi sahibi olabilmek için uzama yüzdesi, çekme ve yırtılma dayanımı gibi mekanik ve fiziksel özelliklerinin sınanması gerekmektedir^{11,104}.

Çene yüz protezlerinin çıkartılması sırasında meydana gelen kopmalar açısından materyalin çekme direnci önem arz etmektedir. Yüksek çekme direnci ve bu noktada yüksek uzama yüzdesi çene yüz protezi materyallerinde istenilen özelliklerdir⁶⁹. Uzama yüzdesi örneklerle çekme kuvveti uyguladığında kopma olduktan sonra, ilk boyutuna

göre materyalde meydana gelen uzamanın yüzdesi olarak ifade edilmektedir^{17,19}. Elastomer özelliği taşıyan polimerlerin zincirleri çekme kuvveti etkisi altında, çekme yönüne paralel bir düzene geçerler. Çekme kuvvetinin kaldırılmasıyla absorpladıkları enerjiyi bırakarak önceki rastgele şekillerine hızla geri dönerler¹⁰⁵. Bu nedenle bir çok çalışmada elastomer özelliği taşıyan materyallerin uzama yüzdesi hesaplanırken kopma anındaki uzamanın yüzdesi hesaplanmıştır^{9,64,65,84,87,101}.

Bu çalışmada çekme dayanım test verileri istatistiksel analiz sonucunda uzama yüzdeleri ve plastik deformasyon yüzdeleri açısından iki grup arasında anlamlı fark bulunurken, çekme dayanımları için gruplar arasında fark bulunmamıştır. Yeni poliüretan elastomerin uzama yüzdesi, poliüretanın uzama yüzdesinden anlamlı şekilde yüksek bulunmuştur. Uzama yüzdesi hesaplanırken örneğin kopma anındaki boyut uzunluğundan ilk boyut uzunluğu çıkarılmış, örnek uzunluğuna bölünmüş, 100 ile çarpılmıştır⁸³. Ancak kopma anındaki uzama yüzdesi, bize örneğin elastikiyeti ile ilgili bilgi sağlasa da plastik deformasyona uğramayla ilgili bilgi vermemektedir. Bir malzemeye uygulanan kuvvetler ortadan kalktığında tekrar orijinal boyutuna döndüğü en yüksek gerilime “elastik sınır” ad verilmektedir^{17,19}. Bu, materyalin daimi deformasyon olmaksızın dayandığı maksimum gerilimdir. Elastik sınırın aşılmasıyla malzemede meydana gelen daimi deformasyon plastik deformasyondur¹⁹. Örnekler koptuktan sonra belirlenen iki mesafe arasında meydana gelen boyut farkının yüzdesi hesaplanarak plastik deformasyon yüzdesi belirlenmiştir. Buna göre yeni poliüretan elastomerin plastik deformasyona uğrama yüzdesi istatistiksel olarak anlamlı şekilde düşük çıkmıştır (Çizelge 4.4). Testler sırasında aynı mesafeye kadar uzayan iki materyalden, yeni poliüretan elastomerin orjinal boyutuna daha yakın ve orjinal boyutu daha çabuk yakaladığı görülmüştür. Bu bilgiler ışığında yeni poliüretan elastomerin daha elastik bir materyal olduğu yorumunda bulunulabilir. Her iki materyalin çekme dayanımları arasında fark yokken, yeni poliüretan elastomerin uzama yüzdesi daha yüksek, plastik deformasyon yüzdesi daha düşüktür. Bu da yeni poliüretan elastomerin, poliüretana göre çene yüz protezi yapımında kullanılan materyaller için bahsedilen ideal mekanik özelliklere daha yakın bir materyal olabileceğini göstermektedir.

Klinik olarak çene yüz protezi yapımında kullanılan materyalleri değerlendirirken yırtılma direnci, en önemli özelliklerden biridir. Yırtılma direnci, özellikle göz ve burun kenarlarını saran protezin ince olduğu bölgelerde önemlidir. Bu

ince kenarlar yüz protezinin varlığının gizlenmesinde fayda sağlamaktadır. Yüz protezleri çıkartılırken hassasiyet gerektirir. Aksi taktirde ince kenarlarda kalıcı hasarlar meydana getirilebilir. Sonuçta protezin yenilenmesini gerektirebilir. Bu nedenle materyalin yüksek yırtılma direncine sahip olması istenmektedir⁶⁹. Udagama¹⁰ geliştirdiği teknikte silikondan yapılmış protezin doku yüzeyine astar materyali olarak yırtılma direnci yüksek olduğu için poliüretanı tercih etmiştir. Bu projede yırtılma dayanımı test sonuçlarına göre poliüretan astar ve poliüretan astara alternatif ürettiğimiz yeni poliüretan elastomerin yırtılma dayanımları ve yırtılma enerjileri karşılaştırıldığında istatistiksel olarak fark bulunmamıştır. Yeni poliüretan elastomerin yırtılma direncinin, poliüretanın yırtılma direnci kadar yüksek olması poliüretana alternatif olabileceği konusunda olumlu bir sonuçtur.

Farklı materyaller arasında en ideal kıyaslamalardan biri yırtılma enerjilerinin hesaplanması ile elde edilmektedir. Aynı zamanda laboratuvar verileri ve klinik tecrübe arasında doğru bir korelasyon sağladığı için bu çalışmada yırtılma dayanımının yanında yırtılma enerjisi de hesaplanmıştır¹⁰⁶.

Günlük yaşam koşullarında çene yüz protezlerinin üzerine karmaşık ve değişen miktarlarda kuvvetler etki etmektedir. Bu nedenle çene yüz protezlerinin mekanik özelliklerinin statik değil de, dinamik yükler altında test edilmesinin daha mantıklı olduğu düşünülebilir. Dinamik mekanik özellikler “ Dinamik Mekanik Analizör (DMA) veya Dinamik Mekanik Termal Analizör (DMTA)” ismi verilen bir cihaz ile test edilmektedir. Cihaz sıklıkla polimerlerin viskoelastik doğasının gözlenmesi için kullanılmaktadır¹⁰⁷. Sweeney ve ark²⁴. 1972 yılında, elastomerik materyallerin dokuların, dinamik doğallığını taklit edebilmesi gerektiğini belirtmiştir. Ancak, birçok çalışmada statik yükleme testiyle materyalin temel özellikleri araştırılmıştır^{63,65,106,108-115}. Bu nedenle bu çalışmada dinamik yükleme testine yer verilmemiştir. Bu durum çalışmayı sınırlayıcı faktörlerden biridir.

Çalışmada T-soyma dayanımı test örnekleri için toplam 240 adet test örneği hazırlanmıştır. Alçı kalıp tekrarlanan muflalama işlemleri neticesinde yıpranmaktadır. Yıpranma araştırmacılar tarafından gözlenmiş ve yıpranma gerçekleştiğinde alçı kalıp, mantar şerit ana modeller kullanılarak yenilenmiştir. Örneklerin standardizasyonu için alçı kalıp hazırlanırken her defasında aynı mantar şerit ana modeller kullanılmış olsa da alçının ve mantar şerit ana modellerin yıpranmasına bağlı standardizasyon olumsuz

etkilenmiş olabilir. Bu problemi ortadan kaldıracak için metal kalıp kullanabilirdi ancak asetik asit salınımından dolayı Silastik Tip A' m metal kalıpta kullanımı kontrendike olduğu için mevcut çalışmada metal kalıp kullanılmamıştır⁶³. Ayrıca Lai ve Hodges¹¹² yaptıkları çalışmada A-2186F silikon elastomerin alçı kalıpta ve metal kalıpta polimerize edilen örneklerini fiziksel ve mekanik özellikleri açısından değerlendirdiklerinde; sertlik, gerilme direnci ve yırtılma direncinin metal kalıpta polimerize olandan daha yüksek olduğunu açıklamışlardır. Mekanik özellikler etkilendiği için yüz protezleri genellikle alçı kalıplarda yapılmaktadır. Bütün bunlara ek olarak, kliniği taklit etme amacından uzaklaşacağı için test örneklerinin hazırlanmasında metal kalıp kullanılmamıştır.

Poliüretan– silikon bağlanımıyla ilgili yapılan çalışmalarda örnek kavitesi hazırlanırken bütün bir mum şablon, alçı kalıp içerisine alınmış, daha sonra bu kalıp içerisinde hazırlanan bütün bir örnek, şeritler halinde kesilerek test örnekleri hazırlanmıştır^{14,72,78}. Örneklerin bu şekilde kesilerek hazırlanması kenarlardaki soyulma dayanımını ve buna bağlı olarak test sonuçlarını etkileyeceği düşünülerek, test örnekleri 7.5 x 0.5 x 0.6 cm³ ebatındaki mantar şerit ana modellerden elde edilen alçı kalıp içerisinde şeritler halinde tek tek hazırlanmıştır.

Çalışmada RTV silikonlar kullanılmıştır. RTV silikonlar oda sıcaklığında polimerize olurlar. Çalışmada kullanılan silikon elastomerlerin ürün kataloğunda farklı polimerizasyon siklusları önerilmiştir. (65°C sıcaklıkta 4 saat, 100°C sıcaklıkta 1 saat, oda sıcaklığında 24 saat vb gibi.) Üretici firmaların farklı polimerizasyon siklusları önermesi uygulayıcıya zamanı lehine kullanabilmesi için avantaj kazandırır¹¹². Literatürde bu tip silikonların polimerizasyonu için çok farklı polimerizasyon siklusları kullanılmıştır^{56,65,108,111,112}. Bu çalışmada kürlenmenin tamamlandığından emin olunmak ve de fırınlama sıcaklığından yeni poliüretan elastomer materyalinin etkilenip etkilenmediğini gözlemlemek için, 24 saat oda sıcaklığında bekletilen mufla, daha sonra yarım saat süre ile 80°C sıcaklıkta fırınlanarak iki polimerizasyon siklusu birleştirilmiştir. Yeni poliüretan elastomer materyalinin yarım saat süreyle 80°C fırınlama sıcaklığından etkilenmediği gözlemlenmiştir. Ancak astar-silikon bağlanma dayanım değerlerinin fırınlama sıcaklığından etkilenip etkilenmediğini değerlendirebilmek için sonraki çalışmalarda RTV silikonların oda sıcaklığında 24 saat bekletilerek tek polimerizasyon siklusu şeklinde uygulama yapılarak değerlendirilmesi

uygun olacaktır. Takamata ve ark.¹¹⁶ primer reaksiyon zamanının ve de polimerizasyon sıcaklığının adezyon için kritik olduğunu bildirmişlerdir. Konuyla ilgili yapılan çalışmalarda RTV silikon kullanılarak iki polimerizasyon siklusu birleştirilmiş ya da doğrudan fırınlama siklusu uygulanmıştır^{14,72,78}.

Astar materyallerinin fırınlanma sıcaklığından ve de termoform cihazının sıcaklığından nasıl etkilendiğini termal analiz yöntemleri ile incelemek doğru sonuçları verecektir. Polimerlerdeki yapısal transformasyonları araştırmada sıklıkla kullanılan bir termal analiz tekniği olan diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC), bir polimer ısıtıldığında meydana gelecek ısısal değişiklikleri incelemek için kullanılır¹¹⁷. Sıcaklık ile ayarlanan diferansiyel tarama kalorimetrisi (temperature modulated differential scanning calorimetry, TMDSC) kullanarak da bu malzemelerin sıcaklığa bağlı olarak görülen yapısal değişiklikleri, transformasyon aşamaları ve sıcaklık aralıkları incelenebilir. DSC' den farklı olarak TMDSC sayesinde bir geçişin (transition'ın) geri dönüşümlü ya da geri dönüşümsüz olduğu belirlenebilir¹¹⁸.

Silikon protezin doku yüzeyinin poliüretan ile kaplanmasıdaki bir diğer avantaj, poliüretan astarın pürüzlü silikon yüzeyini daha pürüzsüz hale getirerek, temizlenebilir bir yüzey sağlamasıdır. Bunun sonucu olarak bakteri kolonizasyonu pürüzlü yüzeye göre daha azalmıştır^{10,77}. Yeni poliüretan elastomer yüzeyi de gözle farkedilir derecede silikon yüzeyinden daha pürüzsüzdür. Ancak ilerleyen dönemlerde bakteri kolonizasyonu ile ilgili çalışmaların da yapılması gerekmektedir.

Konuyla ilgili yapılan çalışmaların^{14,72,78} T-soyma dayanımı test sonuçları ile bu tez çalışmasının sonuçları arasında değerlerde farklılık görülmektedir. Soyulma dayanımları açısından Chang ve ark.¹⁴ çalışmasında ortalama soyulma dayanımı en yüksek olan grup (A2000 silikon ve Tokuyama Sofreliner MS primer), bu çalışmanın ortalama soyulma dayanımı en yüksek olan gruptan (YP/TipA/A335) yaklaşık 2 kat daha yüksektir. Farklılıkların tercih edilen silikon-primer eşleşmesinden, uygulanan polimerizasyon metodundan ve de primer reaksiyon zamanı gibi faktörlerden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

Çene yüz protezlerinin kullanım ömrü, güneş ışınları, fizyolojik salgılar ve de temizleyici ajanlardan etkilenmektedir¹⁰. Bu tez çalışmasında örnekler eskitme işlemine

maruz bırakılmamıştır. Konuyla ilgili yapılacak olan çalışmalarda eskitme işleminin bağlanma dayanım değerleri üzerine etkisinin değerlendirilmesi, gerçeği daha çok yansıtacaktır.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın sınırları dahilinde;

- 1- Poliüretan ve silikon arasında adezyon gerçekleşmesi için primer kesinlikle kullanılmalıdır.
- 2- Çalışmada üretilen yeni poliüretan elastomerle silikon arasında adezyon primersiz de sağlanabilir. Özellikle A-2000 ve A-2186F silikon elastomerleri kullanıldığı durumlarda, primer uygulamasına gereksinim olmadan astar-silikon bağlantısı sağlanabilir.
- 3- Tip-A grubu örnekleri ile yeni poliüretan elastomer arasında primersiz de astar-silikon bağlantısı sağlanmasına rağmen, A-335 primeri kullanıldığında tüm gruplar arasında bağlanma açısından en uygun değerler elde edilmiştir.
- 4- Poliüretan ve yeni poliüretan elastomer çekme dayanımları açısından karşılaştırıldığında aralarında bir fark yoktur. Fakat yeni poliüretan elastomerin uzama yüzdesi daha yüksek, plastik deformasyon yüzdesi daha düşüktür. Dolayısıyla yeni poliüretan elastomer daha elastik bir materyaldir.
- 5- Yeni poliüretan elastomerin yırtılma direnci ve yırtılma enerjisi, poliüretanın yırtılma direnci ve yırtılma enerjisi kadar yüksektir.

Sonuç olarak; yeni poliüretan elastomer, çene yüz protezi yapımında kullanılan materyaller için bahsedilen ideal mekanik özelliklere sahip olması ve silikon elastomer ile primer kullanmadan bağlanma gerçekleştirmesi nedeniyle alternatif bir astar malzemesi olarak çene yüz protezlerinde tercih edilebilir.

KAYNAKLAR

1. **Chalian VA, Philips RW.** Materials in maxillofacial prosthetics. *J Biomed Mat Res*, **1974**; 5:349-63.
2. **Beumer J, Curtis T, Marunick M.** *Maxillofacial Rehabilitation. Prosthodontic and Surgical Considerations.* Los angeles: University of California , **1996**:377-455.
3. **Bulbulian AH.** *Facial prosthesis.* Philadelphia: WB Saunders Company, **1945**: 157.
4. **Chalian VA.** *Maxillofacial prosthesis.* Houston: University of Texas, Dental Branch **1960**: 1-2.
5. **Fonseca EP.** The importance of form, characterization and retention in facial prosthesis. *J Prosthet Dent*, **1966**; 16:338-43.
6. **Bulbulian A H.** *Historical rewiev. In Facial prostheses.* Philedelphia, London: 5 W.B., **1945**.
7. **Baran S, Kökusu C.** *Genel Patoloji Ders Kitabı 1.* Ankara: A.Ü. Vet.Fak. Yayınları, A.Ü. Basımevi, **1981**:11-35.
8. **Farah JW, Robinson JC, Hood JAA, Koran A, Craig RG .** Force-displacement properties of a modified cross-linked silicone compared with facial tissues. *Journal of Oral Rehabilitation*, **1988**; 15:277-83.
9. **Haug SP, Moore KB, Andres CJ.** Color stability and colorant effect of maxillofacial elastomers. Part 2: Weathering effect on physical properties. *J Prosthet Dent*, **1999**; 81:423-30.
10. **Udagama A.** Urethane lined silicone facial prostheses. *J prosthet Dent*, **1987**; 58:351-4.
11. **Bell WT, Chalian VA, Moore BK:** Polydimethyl siloxane materials in maxillofacial prosthetics: evaluation and comparison of physical properties. *J Prosthet Dent*, **1985**; 54:404-410.
12. **Lewis DH, Castleberry DJ.** An assessment of recent advances in external maxillofacial. *J Prosthet Dent*, **1980**; 43:426-432.
13. **Singer MT, Mitchell DL, Pelleu GB Jr.** Effect of primers on the bond strength of silicone elastomers and polyurethane. *J Prosthet Dent*, **1988**; 60:602-5.
14. **Chang PP, Hansen NA, Phoneix RD, Schneid TR.** The effects of primers and surface bonding characteristics on the adhesion of polyurethane to two commonly used silicone elastomers. *Journal of Prosthodontics*, **2009**; 18:23-31.
15. **O' Brian WJ.** *Dental Materials and Their Selection, 3rd Ed.* İstanbul: Quintessence publishing Co, Inc., **2000**.
16. **Kumar A, Gupta RK.** *Fundamentals of Polymers.* Singapore: The McGraw- Hill Companies, Inc.New York St.louis, **1998**.
17. **Anusavice KJ.** *Phillip' s Science of Dental Materials* 11th Ed., St. Louis: Elsevier Science WB Saunders Co., **2003**.
18. **Powers JM, Sakaguchi RL.** *Craig' s restorative dental materials* 12.Ed.,St.Louis: Mosby, **2006**: 149-159.

19. **Zaimoğlu A, Can G, Ersoy E, Aksu L.** *Diş hekimliğinde maddeler bilgisi*. 1. Baskı, Ankara: Ankara üniversitesi; **1993**.
20. **Craig RG.** *Restorative Dental Materials*. 10th Ed., St Louis: Mosby-Year Book, **1997**.
21. **Young RJ, Ovell PA.** *Introduction to Polymers*. 2nd Ed., London: Chapman and Hall, **1992**.
22. **Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, Lemons JE.** *Biomaterials Science: An introduction to Materials in medicine*. 2nd Ed, London Elsevier Inc., **2005**.
23. **Nayır E.** *Dişhekimliği Maddeler Bilgisi*. 7. Baskı, İstanbul: İstanbul Ü. Basımevi, **1999**.
24. **Sweeney WT, Fischer TE, Castleberry DJ, Cowperthwaite GF.** Evaluation of improved maxillofacial prosthetic materials. *J Prosthet Dent*, **1972**; 27:297-305.
25. **Lontz JF.** State-of-the-art materials used for maxillofacial prosthetic reconstruction. *Dent Clin North Am*, **1990**; 34:307-25.
26. **Chalian VA, Drane JB, Standish SM.** *Maxillofacial prosthetics multidisciplinary practice*. Baltimore: The Williams & Wilkins Co., **1972**:89-107.
27. **May PD.** Maxillofacial prostheses of chlorinated polyethylene. *J Biomed Mater Res*, **1978**; 12:421-431.
28. **Shah H, Munisamy S, Vaidyanathan TK.** Artificial Aging of Chlorinated Polyethylene and Maxillofacial Silicone Elastomer. IADR 86th General Session & Exhibition, Toronto: **2008**.
29. **Gettleman L, Vargo JM, Gebert PH, Rawls HR.** Thermoplastic Chlorinated Polyethylene for Maxillofacial Prostheses. *Advances in Biomedical Polymers*, **1987**; 1:31-40.
30. **Szycher, M.** *Szycher' s Handbook of Polyurethanes* Florida: CRC Pres, **1999**.
31. **Erişim:** <http://www.bayer.com>. Erişim Tarihi: 17.10.2012.
32. **Erişim:** <http://inventors.about.com/library/inventors/blpolyurethane.htm>, Erişim tarihi: 17.10.2012.
33. **Schollenberger CS.** (to B.F.Goodrich) U.S. Patent, No: 2871218. **1955**.
34. **Oertel G,** *Polyurethane Handbook*, 2nd Ed., New York: Hanser Press, **1993**.
35. **Howard G.T.** Biodegradation of polyurethane: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2002**; 49:245-252.
36. **Feldman D, Barbalata A.** *Polyurethanes, Synthetic Polymers:Technology, Properties, Applications*. London: Chapman and Hall, **1996**: 272-318.
37. **Tsai YM, Yu TL, Tseng YH.** Physical properties of crosslinked polyurethane. *Polymer International*, **1998**; 47:445-450.
38. **Kricheldorf HR, Nuyken O, Swift G..** *Handbook of Polymer Synthesis*. U.S.A: Marcel Dekker, **2005**.
39. **Ulubayram K, Hasırcı N.** Polyurethanes: effect of chemical composition on mechanical properties and oxygen permeability. *Polymer*, **1992**; 33:2084-2088.
40. **Yilgor E, Yilgor I.** Hydrophilic polyurethane membranes: influences of soft block composition on the water vapor permeation rates. *Polymer*, **1999**; 40:5575-5581.
41. **Zlatanac A, Lava C, Zhang W, Petrovic ZS.** Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils. *Journal of Polymer Science*, **2003**; 42:809-819.

42. **Sriram V, Sundar S, Dattathereyan A, Radhakrishnan G.** Synthesis and characterization of cationomeric AB crosslinked polyurethane polymers based on different chain extenders. *Reactive & Functional Polymers*, **2005**; 64, 25-34.
43. **Latere JP, Mohanty AK, Misra M, Drzal TL, Kazemizadeh M.** Novel biobased polyurethanes synthesized from soybean phosphate ester polyols: Thermomechanical properties evaluations. *Journal of Polymers and the Environment*, **2003**; 11:161-165.
44. **Senthilkumar N, Raghavan A, Nasar AS.** Novel metal-containing polyurethane elastomers prepared using tetradentate Schiff base metal complexes. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2005**; 206: 2490-2500.
45. **Odian G.** *Principles of Polimerization*. 4th ed., Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, **2004**:103-110
46. **Ferguson J, Petrovic Z.** Thermal stability of segmented polyurethanes. *European Polymer Journal*, **1976**; 12: 177-181.
47. **Erşim:** <http://www.poliuretanos.com.br/Ingles/Chapter1/131Isocyanates.htm>, Erişim tarihi: 17.10.2012.
48. **Lee JS, Cho YS, Lee JW, Kim HJ, Pyun DG, Park MH, Yoon TR, Lee HJ, Kuruyanagy Y.** Preparation of wound dressing using hydrogel polyurethane foam. *Trends Biomaterials and Artificial Organs*, **2001**; 15:4-6.
49. **Lamba NMK, Woodhouse KA Cooper SL.** *Polyurethanes in Biomedical Applications*. Quincy: CRC. Company Inc.,**1998**.
50. **Barbucci R.** *Integrated Biomaterial Science*. MA, USA: Kluwer Academic Publishers Hingham, **2002**:87
51. **Özdemir Y.** *Surface Modification and Biocompatibility Studies of Polyurethane Membranes*. Master Tezi Ortadoğu Teknik Üniversitesi. Ankara-Türkiye, **2001**.
52. **Ayhan H.** Biyomalzemeler. *Bilim ve Teknik*, Sayı: Temmuz **2002**:2-11.
53. **Gonzalez JB.** Polyurethane elastomers for facial prostheses. *J Prosthet Dent*, **1978**; 39:179-87.
54. **Goldberg AJ, Craig RG, Filisko FE.** Polyurethane elastomers as maxillofacial prosthetic materials. *J Dent Res*, **1978**; 57: 563-9.
55. **Owen MJ,** Why Silicones behave funny. *Chemtech*, **1981**; 11:288-292.
56. **Aziz T, Waters M, Jagger R.** Surface modification of an experimental silicone rubber maxillofacial material to improve wettability. *Journal of dentistry*, **2003**; 31:213-216.
57. **Briquet F, Harmand MF, Isetta C.** Comparative assessment of the biocompatibility of 4 types of tubing for cardiopulmonary bypass. *British Journal of Anaesthesia*, **1996**; 76:1-16.
58. **Kiat-amnuay S, Johnston DA, Powers JM, Jacob RF.** Colour stability of dry earth pigmented Maxillofacial silicone A-2186F subjected to microwave energy exposure. *Journal of Prosthodontics*, **2005**; 14:91-96.
59. **Barnhart G W.** A new material and technic in the art of somato prosthesis. *J. Dent. Res*, **1960**; 39:836-844.
60. **Çöttert S.** *Çene Yüz Protezleri*, İzmir: Ege Üniversitesi Basımevi, **2003**:130.
61. **Kouyoumdjian J, Chalian VA, Moore BK.** A comparison of the physical properties of a room temperature vulcanizing silicone modified and unmodified. *J Prosthet Dent*, **1985**; 53:388-91.

62. **Wolfaardt FJ, Haitas GP, Carr L.** Speech defects in prosthetic dentistry. Part III-Speech defects associated with maxillofacial prosthodontics. *J Dent Assoc S Afr*, **1985**; 40:391-8.
63. **Farah JW, Robinson JC, Koran A, Craig RG, Hood JA.** Properties of a modified cross-linked silicone for maxillofacial prostheses. *J Oral Rehabil*, **1987**; 14:599-605.
64. **Dootz ER, Koran A, Craig RG.** Physical properties of three maxillofacial materials as a function of accelerated aging. *J Prosthet Dent*, **1994**; 71:379-83.
65. **Polyzois GL.** Mechanical properties of 2 new addition-vulcanizing silicone prosthetic elastomers. *Int J Prosthodont*, **1999**; 12:359-62.
66. **Polyzois GL, Hensten-Pettersen A, Kullman A.** Effects of RTC-silicone maxillofacial prosthetic elastomers on cell cultures. *J Prosthet Dent*, **1994**; 71:505-10.
67. **Haug SP, Andres CJ, Moore BK.** Color stability and colorant effect on maxillofacial elastomers. Part I: Colorant effect on physical properties. *J Prosthet Dent*, **1999**; 81:418-22.
68. **Montgomery PC, Kiat-Amnuay S.** Survey of Currently Used Materials for Fabrication of Extraoral Maxillofacial Prostheses in North America, Europe, Asia, and Australia. *Journal of Prosthodontics*, **2010**; 19:482-490.
69. **Aziz T, Waters M, Jagger R.** Analysis of the properties of silicone rubber maxillofacial prosthetic materials. *J Dent*, **2003**; 31:67-74.
70. **Beatty MW, Mahanna GK, Dick K, Jia W.** Color changes in dry-pigmented maxillofacial elastomer resulting from ultraviolet light exposure. *J Prosthet Dent*, **1995**; 74:493-8.
71. **Sanches RA, Moore DJ, Cruz DL.** Comparison of the physical properties of two types of polydimethylsiloxane for fabrication of facial prosthesis. *J Prosthet Dent*, **1992**; 67:697-682.
72. **Deng HY, Zwetchkenbaum S, Noone AM.** Bond strength of silicone to polyurethane following immersion of silicone in cleaning solutions. *J Prosthet Dent*, **2004**; 91:582-5.
73. **Erişim:** <http://www.factor2.com>. Erişim Tarihi: 21.10.2011.
74. **Erişim:** <http://www.dowcorning.com>. Erişim Tarihi: 21.10.2011.
75. **Kiat-amnuay S, Gettleman L, Goldsmith LJ.** Effect of multi-adhesive layering on retention of extraoral maxillofacial silicone prostheses in vivo. *J Prosthet Dent*, **2004**; 92:294-8.
76. **Andres CJ, Haug SP, Brown DT, Bernal G.** Effects of environmental factors on maxillofacial elastomers: part I- Literature review. *J Prosthet Dent*, **1992**; 68:327-30.
77. **Grant GT, Taft RM, Wheeler ST.** Practical application of polyurethane and velcro in maxillofacial prosthetics. *J Prosthet Dent*, **2001**; 85:281-3.
78. **Wang R, Collard SM, Lemon J.** Adhesion of silicone to polyurethane in maxillofacial prostheses. *Int J Prosthodont*, **1994**; 7:43-9.
79. **American society for testing and materials designation. ASTM D1876,** Standard test for peel resistance. **2001**.
80. **American society for testing and materials designation. ASTM D624,** Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers. **2007**.

81. **Baysan A, Parker S, Wright SP.** Adhesion and tear energy of a long-term soft lining material activated by rapid microwave energy. *J Prosthet Dent*, **1998**; 79:182-87.
82. **American society for testing and materials designation.** ASTM D412, Standard test methods for Vulcanized Rubber and thermoplastic elastomers-Tension. **2003**.
83. **Hatamleh MM, Watts DC.** Mechanical properties and bonding of maxillofacial silicone elastomers. *Dental materials*, **2010**; 26:185-191.
84. **Polyzois GL, Hensten-Pettersen A, Kullmann A.** An assessment of the physical properties and biocompatibility of three silicone elastomers. *J Prosthet Dent*, **1994**; 71:500-504.
85. **SPSS Inc.** *SPSS for Windows*. Version 17, Chicago: SPSS Inc., **2008**.
86. **Bellamy K, Limbert G, Waters MG, Middleton J.** An elastomeric material for facial prostheses: synthesis, experimental and numerical testing aspects. *Biomaterials*, **2003**; 23:5061-5066.
87. **Kurtoglu C, Ekren O, Powers JM, Kiat-Amnuay S.** Effect of thixotropic agent on the mechanical properties of platinum-based silicone maxillofacial elastomer. *Int J Anaplastology*, **2009**; 3:11-16.
88. **Waters M, Jagger R, Polyzois G, Williams K.** Dynamic mechanical thermal analysis of maxillofacial elastomers. *J Prosthet Dent*, **1997**; 78:501-5.
89. **Kiat-amnuay S, Beerbower M, Powers JM, Paravina RD.** Influence of pigments and opacifiers on color stability of silicone maxillofacial elastomers. *Journal of Dentistry*, **2009**; 37:45-50.
90. **Bulbulian AH.** *Facial Prosthetics*. Springfield IL: Charles C. Thomas Publisher, **1973**: 364-377.
91. **Craig RG, Koran A, Yu R, Spencer J.** Color stability of elastomers for maxillofacial appliances. *J Dent Res*, **1978**; 57:866-871.
92. **Koran A, Powers JM, Lepeak PJ, Craig RG.** Stain resistance of maxillofacial materials. *J Dent Res*, **1979**; 58:1455-1460.
93. **Raptis CN, Yu R, Knapp JG.** Properties of silicone maxillofacial elastomer processed in stone and metal. *J Prosthet Dent*, **1980**; 44:447-450.
94. **Yu R, Koran A, Craig RG.** Physical properties of maxillofacial elastomers under conditions of accelerated aging. *J Dent Res*, **1980**; 59:1041-1047.
95. **Udagama A, Drane JB.** Use of medical- grade methyl triacetoxysilane crosslinked silicone for facial prostheses. *J Prosthet Dent*, **1982**; 48:86-88.
96. **McElroy TH, Guerra ON, Lee SA.** Acetic acid vapor levels associated with facial prosthetics. *J Prosthet Dent*, **1985**; 53:86-87.
97. **Kiat-amnuay S, Gettleman L, Khan Z, LJ Goldsmith.** Effect of adhesive retention of maxillofacial prostheses. *J Prosthet Dent*, **2001**; 85:438-41
98. **Kiat- amnuay S, Mekayarajjananonth T, Powers JM, Chamber MS, Lemon JC.** Interactions of pigments and opacifiers on color stability of MDX4-4210/type A maxillofacial elastomers subjected to artificial aging. *J Prosthet Dent*, **2006**; 95:249-57.

99. **Kiat-amnuay S, Lemon JC, Wesley PJ.** Technique for fabricating a lightweight, urethane-lined silicone orbital prosthesis. *J Prosthet Dent*, **2001**; 85:210-3.
100. **Kiat-amnuay S, Waters PJ, Roberts D, Gettleman L.** Adhesive retention of silicone and chlorinated polyethylene for maxillofacial prostheses. *J Prosthet Dent*, **2008**; 99:483-488.
101. **Haug SP, Andres CJ, Munoz CA, Okamura M.** Effects of environmental factors on maxillofacial elastomers: Part III – Physical properties. *J Prosthet Dent*, **1992**; 68:644-51.
102. **Haug SP, Andres CJ, Munoz Ca, Bernal G.** Effects of environmental factors on maxillofacial elastomers: Part IV – optical properties. *J Prosthet Dent*, **1992**; 68:820-3.
103. **Yıldırım İ.** Gönderen: iyilgor@ku.edu.tr. (pazartesi 20 mayıs 2013); *Asetonun yeni poliüretan elastomer yüzeyine etkisi*. Alıcı: **Köroğlu A.** dkoroglu@hotmail.com.
104. **Aziz T, Waters M, Jagger R.** Development of a new poly(dimethylsiloxane) maxillofacial prosthetic material. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, **2003**; 65:252-61.
105. **Saçak M.** *Polimer Kimyası*. 2. Baskı, Ankara: Gazi Kitapevi, **2004**:36.
106. **Goldberg AJ, Craig RG, Filisko FE.** Tear energy of elastomers for maxillofacial applications. *J Oral Rehabil*, **1980**; 7:445-51.
107. **Murata H, Hong G, Hamada T, Polyzois GL.** Dynamic mechanical properties of silicone maxillofacial prosthetic materials and the influence of frequency and temperature on their properties. *Int J Prosthodont*, **2003**; 16:369-374.
108. **Moore DJ, Glaser ZR, Tabacco MJ, Linebaugh MGJ.** Evaluation of polymeric materials for maxillofacial prosthetics. *J Prosthet Dent*, **1977**; 38:319-26.
109. **Polyzois G, Stafford GD, Winter R.** A study of some mechanical properties of an RTV polydimethylsiloxane for extraoral maxillofacial prostheses. *Clin Mater*, **1992**; 9:21-9.
110. **Polyzois GL, Andreopoulos AG.** Some physical properties of an improved facial elastomer: a comparative study. *J Prosthet Dent*, **1993**; 70:26-32.
111. **Polyzois GL, Tarantili PA, Frangou MJ, Andreopoulos AG.** Physical properties of a silicone prosthetic elastomer stored in simulated skin secretions. *J Prosthet Dent*, **2000**; 83:572-7.
112. **Lai JH, Hodges JS.** Effects of processing parameters on physical properties of the silicone maxillofacial prosthetic materials. *Dent Mater*, **1999**; 15:450-5.
113. **Wolfaardt JF, Chandler HD, Smith BA.** Mechanical properties of a new facial prosthetic material. *J Prosthet Dent*, **1985**; 53:228-34.
114. **Abdelnabi MM, Moore DJ, Sakumura JS.** In vitro comparison study of MDX-4-4210 and polydimethyl siloxane silicone materials. *J Prosthet Dent*, **1984**; 51:523-6.
115. **Mohite UH, Sandrik JL, Land MF, Byrne G.** Environmental factors affecting mechanical properties of facial prosthetic elastomers. *Int J Prosthodont*, **1994**; 7:479-86.
116. **Takamata T, Setcos JC, Phillips RW.** Adaptation of acrylic resin dentures as influenced by the activation mode of polymerization. *J Am Dent Assoc*, **1989**; 119:271-276.

117. **Sperling LH.** *Introduction to Physical Polymer Science*, 2nd Ed. New York: John Wiley and Sons, **1992**.
118. **Verdonck E, Schaap K, Thomas LC.** A discussion of the principles and applications of modulated temperature DSC (MTDSC). *Intl J Phar*, **1999**; 192:3-20.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Kahramanmaraş'ın Andırın ilçesinde doğdu. İlk öğrenimini Mehmet Akif Ersoy İlkokulu' nda, orta öğrenimini Hürriyet Orta Okulu' nda ve lise öğrenimini 1999 yılında Kahramanmaraş Anadolu Öğretmen Lisesi' nde tamamladı. 2004 yılında Çukurova Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi' nden mezun oldu. Mesleğini 3 yıl serbest diş hekimi olarak yaptıktan sonra, 2007 yılında Çukurova Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı' nda doktora eğitimine başladı. Doktora eğitimi süresince Çukurova Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi' nde klinik ve akademik faaliyetlerde bulundu.