

DERLEME

PEEK polimerinin protetik diş hekimliğinde kullanımı

Ziya Sarıfarlı(0000-0003-4371-6052)^a, Serkan Sarıdağ(0000-0001-7797-9796)

Selcuk Dent J, 2020; 7: 354-363 (Doi: 10.15311/selcukdentj.476586)

Başvuru Tarihi: 31 Ekim 2018
Yayına Kabul Tarihi: 08 Ocak 2019

ÖZ

PEEK polimerinin protetik diş hekimliğinde kullanımı

Polietereterketon (PEEK) polimeri yarı kristalin termoplastik polimer sınıfının öne çıkan polimerlerinden biridir. PEEK materyali kimyasal ve fiziksel dayanıklılık, biyouyumluluk ve insan kemiğine yakın elastik modülü (4 GPa) gibi uygun mekanik özelliklerden dolayı dişhekimliğinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sabit ve hareketli protezlerde alt yapı malzemesi, geçici dayanaklar, iyileşme başlıkları ve dental implantlar gibi pek çok alanda kullanılır. PEEK, kompozit, seramik veya zirkonyaya kıyasla dişhekimliğinde oldukça yeni bir materyal olduğundan, bu materyalin özelliklerini bilmek önemlidir. Bu derlemenin amacı dişhekimliğinde yaygın olarak kullanılan PEEK polimerinin karakteristik özelliklerini değerlendirmektir.

ANAHTAR KELİMELELER

PEEK (Polietereterketon) , PEEK dayanak, PEEK implant, PEEK kron

ABSTRACT

PEEK polymer's use in prosthodontics

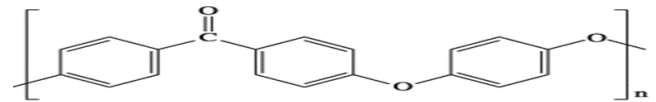
The polyetheretherketone (PEEK) polymer is one of the prominent polymers of the semi-crystalline thermoplastic polymer class. PEEK material is widely used in dentistry due to its attractive mechanical properties such as chemical and physical strength, biocompatibility and elastic modulus close to that of human bone (4 GPa). PEEK has been introduced for dental applications, such as fixed prostheses, temporary abutments, healing heads and dental implants. It is important to summarize the properties of PEEK, composites, ceramics or zirconia as they are quite new material in dentistry. The aim of this study is to review polyetheretherketone (PEEK), its characteristics and use in prosthodontics.

KEYWORDS

PEEK (Polietereterketon) , PEEK abutments, PEEK implants, PEEK crown

PEEK, (Polietereterketon) yüksek sıcaklık dayanımı (300 °C'yi aşan), yüksek mekanik ve kimyasal direnci olan PAEK (poli-aril-eter-keton) polimer ailesinin bir üyesidir.1 Bu polimer ilk olarak 1978'de bir grup İngiliz bilim adamının önerileri dikkate alınarak 'ICI Advanced Materials' tarafından üretilmiş ve yine aynı şirket tarafından 'Victrex PEEK' adı altında ticarileştirilmiştir. PEEK polimeri başlarda enjeksiyon kalıplama işleminde ve kompozit yapılarda güçlendirici olarak kullanılsa da, yapılan araştırmalar bu polimerin oldukça yüksek performans özelliklerine sahip olduğunu göstermiştir. 1980'li yıllarda bu polimerin yüksek potansiyelinin fark edilmesi ile birlikte, diğer üreticiler de bu polimere rakip özelliklere sahip polimer geliştirme çalışmaları başlatmıştır.2 Bu çalışmalar arasından DuPont tarafından geliştirilen PEKK (polyetherketonketon) ve Hoechst tarafından geliştirilen PEEKK (polyetheretherketonketon) öne çıksa da 1990' ların sonuna gelindiğinde PEEK bu malzemeler arasında sıyrılarak önemli bir yüksek performanslı termoplastik malzeme gibi uygulama alanını zenginleştirmeyi başarmıştır.3 PEEK polimeri 1993'te resmi olarak ICI Advanced Materials'dan ayrılan Victrex LTD. şirketi tarafından üretilmeye başlanmıştır.

PEEK (Etereterketon monomerin monomer birimi) bis-fenolatların kademeli büyüme (dialkilasyon) reaksiyonu ile polimerize olmasıyla oluşur (Şekil 1). Literatürde PEEK polimerinin polikondenzasyon reaksiyonunda iki farklı yapı taşının kullanımına rastlanmaktadır. Bunlardan biri 4,4'-diklorobenzofenon diğeri ise 4,4'-diflorobenzofenondur. Genel olarak 4,4'-diflorobenzofenon'un kullanıldığı PEEK üretiminde, 4,4'diflorobenzofenon 300 oCde difenil sülfon ve ya N-cyclohexyl-2pyrrolidone gibi polar bir çözücü içerisinde hidrokuinon disodyum tuzu ile reaksiyona girerek kondenzasyon işlemini gerçekleştirmektedir.



Şekil 1.

PEEK monomer kimyasal yapısı

PEEK polimerizasyondan önce fonksiyonelleştirilmiş monomer ilavesiyle veya polimerizasyondan sonra sülfonasyon, aminasyon ve nitrasyon gibi kimyasal işlemlerle modifiye edilebilir.4 Buna ek olarak, PEEK doğal olarak radyolüsens olup bilgisayarlı tomografi (BT), manyetik rezonans görüntüleme (MRI) ve X-ray

^a Kocaeli Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı, Kocaeli

gibi görüntüleme teknikleriyle uyumludur. PEEK'in radyoopasitesi alt yapı kaldırma veya değiştirmeye gerek kalmadan klinik hastalıkların muayene, tanı ve tedavisine olanak tanır. Bu nedenle, PEEK ortopedik, spinal ve travma implantlarında geleneksel metalik malzemelerin (titanyum ve paslanmaz çelik gibi) yerine geçebilir.^{5,6}

PEEK ısıya dayanıklılık, solvent direnci, mükemmel elektriksel izolasyon, iyi aşınma direnci ve yüksek yorulma direnci gibi cazip mekanik özelliklerinden dolayı havacılık, otomotiv, elektronik, tıbbi ekipman gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.⁷

PEEK doğru üretildiğinde ve işlendiğinde vücut tarafından kolayca kabul edilir ve parçalanma göstermez. Yapılan araştırmalar PEEK'in insan vücudunda fiziksel özelliklerini kaybetmeden uzun süre dayanıklılık gösterdiğini kanıtlamıştır.^{8,9} Lieberman ve ark., PEEK, polimetilmetakrilat (PMMA) ve kompozit reçineyi karşılaştırdığı *in vitro* çalışmasında, PEEK'in en düşük çözünürlük ve su emme değerlerine sahip olduğunu göstermiştir.¹⁰ PEEK'in eğilme modülü 140-170 MPa, yoğunluğu - 1300 kg/m³ ve ısı iletkenliği 0.29 W/mK 'dir. PEEK'in mekanik özellikleri buhar, gama ve etilen oksit kullanarak yapılan sterilizasyon işlemi sırasında değişmez.¹¹

PEEK materyalinin en önemli özelliği, insan kemiğine yakın elastik modülünün (3-4 GPa) olmasıdır.¹² Titanyum ve alaşımları, kemikten önemli derecede daha yüksek bir elastik modüle sahip olmasından dolayı dokular üzerinde ciddi bir gerilim oluşturur ve başarısızlıkla sonuçlanır.¹³ Doldurucusuz PEEK yaklaşık 4 GP elastik modüle ve 100 MPa gerilim direncine sahiptir. Dental implant materyalleri ve özellikle üst yapılar için kullanılan PEEK'in daha yüksek elastik modüllü olması gereklidir. PEEK materyalinin elastik modülüs değeri hem kortikal kemik hemde spongiyöz kemik elastik modülüne uymak için yapısal katkı maddeleri kullanılarak ayarlanabilir. PEEK çeşitli dolgu materyallerinin (karbon, çeşitli uzunluklarda cam fiberler, %30'a varan baryum sulfat (BaSO₄) ve titanyum dioksit (TiO₂) gibi küresel dolgu parçacıkları) takviye edilmesiyle kolaylıkla modifiye edilebilir. PEEK' in elastik modülü, farklı lif uzunluklarında cam ve karbon fiber takviyeli (CFR) kompozitlerin hazırlanmasıyla kortikal kemiğe veya Ti alaşımına yakın olabilecek şekilde de ayarlanabilir ve mekanik özellikler açısından uygun restoratif bir materyal haline getirilebilir. Karbon fiber takviyeli PEEK (CFR-PEEK) ve cam fiber takviyeli PEEK (GFR-PEEK) gibi çeşitli takviyeli PEEK kompozitleri geliştirilmiş ve elastik modülü; CFR-PEEK için 18 GPa'a, GFR-PEEK için 12 GPa'a kadar çıkartılmıştır.^{13,14} CFR-PEEK, çok yönlülüğü, modern görüntüleme teknolojileriyle uyumluluğu, mükemmel mekanik özellikleri ve biyouyumluluk nedeniyle tıbbi implant üretiminde dikkat çekici duruma gelmiştir.

Karbon fiber takviyeli PEEK'in elastik modülü, kortikal kemik ve dentin dokusuna benzerdir, bu nedenle PEEK polimeri implant malzemesi olarak kullanılan titanyumla karşılaştırıldığında daha az gerilme direnci göstermektedir¹⁵ (Çizelge 1).

Materyal	Gerilim direnci Mpa	Elastik modülüs Gpa
PEEK	80	3-4
CFR-PEEK	120	18
Kortikal kemik	104-121	14
PMMA	48-76	3-5
Dentin	104	15
Mine	47	40-83
Titanyum	954-976	102-110
Kobalt-Krom	655-1896	180-210

Çizelge 1.

Farklı materyallerin ve dokuların elastik modülüs ve gerilme direnci

PEEK materyalinden protezler iki yöntemle üretilebilir. İlk yöntem hazır PEEK bloklardan bilgisayar destekli tasarım ve bilgisayar destekli üretim sistemleri kullanılarak oluşturulabilir. Diğer yöntem vakum press cihazında ısıyla preslenerek üretilebilir. Bu amaç için özel olarak geliştirilmiş bir kalıpta mum modeller ön ısıtma fırınında 630 °C ila 850 °C arasında ısıtılır, mum eritilir ve daha sonra 400 °Cye kadar soğutulur. Bu sıcaklıkta PEEK eritilir ve presleme prosedürü vakum ortamında gerçekleştirilir. Vakumun tamamlanmasından sonra kalıp pres basıncını korurken 35 dakika içinde oda sıcaklığına kadar soğutulur.

Dişhekimliğinde sabit ve hareketli protezlerde alt yapı malzemesi, geçici dayanak, iyileşme başlıkları ve dental implantları gibi pek çok alanda kullanılır. Bu makalenin amacı, PEEK polimerinin dişhekimliğinde kullanımını değerlendirmektir.

İmplant üretiminde PEEK

Dental implantlar, diş kaybı yaşayan birçok hastanın yaşam kalitesini arttırmada en etkili tedavi yöntemlerinden biridir. 1960'ların sonunda Branemark tarafından tanıtılan saf titanyum oral endosseöz implantlar için en fazla tercih edilen malzeme olarak bilinmektedir.¹⁶ Ti malzemeleri iyi fizikokimyasal özelliklere, mekanik özelliklere, biyouyumluluğa sahiptir. Bunlara ilave olarak, yorulma streslerine ve korozyona karşı yüksek direnç gösterir. Ti₆Al₇Nb ve Ti₆Al₄V, gibi titanyum alaşımlarından yapılmış implantlar kanıtlanmış başarıya sahip olsa da, bu implantların kullanımında titanyuma karşı aşırı duyarlılık, titanyumun düşük ışık iletiminden dolayı yüksek gülümseme hattı olan hastalarda estetik problemler gibi dezavantajları bilinmektedir. Aynı zamanda titanyum implant ve

çevresindeki kemik dokusunun elastik modülündeki farklılıktan (titanyum: 110 GPa; kortikal kemik: 14 GPa) ve implant-kemik ara yüzündeki streten dolayı implant kırılması, vida kırılması, periimplantit ve kemik kaybı gibi çeşitli sorunlarla karşılaşılabilen çalışmalarda gösterilmiştir.¹⁷⁻¹⁹ İlâveten, metal içermeyen materyallerden yapılmış dental rekonstrüksiyon talep eden hastaların sayısı da giderek attığı için titanyuma alternatif malzemeler diş hekimliğinde kullanılmaya başlanmıştır.²⁰ Titanyuma alternatif olarak, Yaklaşık 40 yıl önce alüminyum oksitten yapmış seramik implantlar önerilmiş ve tanıtılmış fakat sık kırılma insidansı nedeniyle, bu materyal titanyumla ikame edilmiştir. Günümüzde dental implantlar, diş benzeri renk, mekanik özellikler, biyouyumluluk ve düşük plak affinitesi özelliği nedeniyle titanyuma daha iyi bir alternatif olarak görünen zirkonya'dan yapılmıştır.^{21,22} Fakat 2009 yılında Andreiotelli ve ark'in literatür üzerinde yaptıkları sistematik bir derlemede, seramik implantların rutin klinik kullanımda önermek için henüz yeterli bilimsel klinik verilerin olmadığı sonucuna varmıştır.²³

PEEK *in vivo* yapılan çalışmalarda bozunmaya karşı direnç gösterdiğinden, Nisan 1998'de ticari olarak implantlar için uzun vadeli bir biyomalzeme olarak önerilmiştir (Invivio Ltd, Thornton-Cleveleys, UK).⁶ O zamandan beri, PEEK, ortopedi ve travmatoloji alanlarında metalik implantlara alternatif olarak kullanılmaya başlandı ve yüksek performanslı bir termoplastik polimer olduğunu kanıtlanmıştır.^{24,25} PEEK'in Ti ile bir dental implant malzemesi olarak kıyaslandığında bazı klinik avantajları vardır. Daha az hipersensitif ve alerjik reaksiyonlara neden olur. Radyoaktif ve manyetik rezonans görüntüleme daha az artefakta neden olur, metalik bir rengi yoktur, gri ve bej renkleri ile Ti'dan daha estetik bir görünüme sahiptir. Karbon fiber takviyeli PEEK (CFR-PEEK) implantların sonlu elemanlar analizi (FEA), titanyumdan daha az stress korumaya neden olabileceğini göstermektedir.¹³ Bununla birlikte, PEEK dental implantları klinik olarak yaygın şekilde kullanılmadığından, insan deneylerinde PEEK ve titanyum implantlar etrafında kemik rezorpsiyonu arasında bir fark olup olmadığı bilinmemektedir. Sarot ve ark. % 30 CFR PEEK ve Ti'nin gerilme dağılımını sonlu elemanlar analizi (FEA) kullanarak karşılaştırmıştır. FEA çalışması % 30 CFR PEEK ve titanyum dental implantlar arasındaki stres dağılımı arasında bir fark olmadığını göstermektedir.²⁶ Yukarıdaki çalışmanın sonuçlarına dayanarak Schwitalla ve ark. bir FEA kullanarak üç dental implant materyalinin biyomekanik davranışını karşılaştırdı: Titanyum (tip 1), doldurucusuz PEEK (tip 2), ve Endolign (tip 3) (elastik modülü 150 GPa olan % 60 paralel karbon lifleri içeren implante edilebilir CFR-PEEK'i) temsil etti. Tip 1 ve Tip 3 benzer stress dağılımları gösterirken Tip 2, daha yüksek stress dağılımı ve maksimum deformasyon gösterdi.²⁷

Gerçekten de, PEEK implantlarının titanyum implantlardan daha az stres üretip üretmediğine karar vermek için daha fazla klinik çalışma hayati önem taşımaktadır.

Modifiye edilmemiş PEEK doğal olarak hidrofobiktir, 80-90°'su temas açısına sahiptir ve bioinert bir yapısı vardır. Titanyumla karşılaştırıldığında PEEK düşük osteokonduktif ve hidrofobik özelliklerinden dolayı daha az osteoblast farklılaşmasını teşvik ettiği çalışmalarda gösterilmiştir. PEEK implantları son zamanlardaki medikal operasyonlarda sıklıkla kullanılmasına rağmen, PEEK'in kimyasal ve biyolojik inertliği nedeniyle doğrudan kemiğe bağlanmadığı ve insan kemiğinden daha düşük mekanik özellikler sergilediği çalışmalarda gösterilmiştir.²⁸

PEEK malzemesinin mekanik, biyolojik ve osseokonduktif özelliklerini iyileştirmek, yüzey pürüzlülüğünü ve biyoaktivitesini arttırmak için çeşitli yöntemler önerilmiştir ve bu yöntemler genel olarak iki ana kategoriye bölünür:

1. PEEK Yüzey Modifikasyonları (Lazer yüzey modifikasyonu, biyoaktif malzeme ile kaplama ve ıslak kimyasal yüzey oluşturma).
2. Hidroksiapatit (HA) ve titanyum dioksit (TiO₂) gibi biyoaktif malzemelerin PEEK matrisi içine dahil edilmesi.

PEEK yüzey modifikasyonları

Son yıllarda, PEEK'in biyoaktivitesini ve osseokonduktif özelliklerini geliştirmek için yüzeyi nano seviyede modifiye edilmiştir.²⁹ PEEK nanokompozitlerinin üretilmesinin aksine, yüzey modifikasyonu, çekirdek üzerinde çok az veya hiç etki yapmadan PEEK yüzeyini değiştirmeyi amaçlamaktadır. Yüzey modifikasyon metotları iki geniş kategoriye ayrılabilir: Direkt Yüzey Modifikasyonu ve Biriktirme Yöntemleri

Direkt yüzey modifikasyonu: Bu yöntemler, yüzeye herhangi bir yeni malzeme tabakası bırakmadan malzemenin yüzey özelliklerini değiştiren tekniklerdir. Bu teknikler:

- Hidrofilik yüzey oluşturan kimyasal işlemler

İmplantın yüzey kimyasını değiştirmeye dayanan ve yüzeyin biyoaktivitesini etkileyen bir yöntemdir. Bazı çalışmalar, PEEK'in biyoaktivitesinin ıslak kimyasal arıtma ile artırılabilceğini bildirmiştir. PEEK yüzeyinin çeşitli kimyasal yöntemlerle modifikasyonu sonucu oluşan PEEK-ONa, PEEK-OH, PEEK-F ve PEEK-OH (CFCl₃) gibi gruplar, implantın su temas açısında bir azalmaya neden olmuş ve bu nedenle, PEEK'in biyoaktivitesini arttırmıştır.³⁰ Başka bir çalışma, PEEK'in yüzeyindeki amin ve karboksil fonksiyonel grubun hücresel adezyon ve büyümeyi iyileştirdiğini göstermiştir.^{31,32}

- Plazma gaz plazma nanoetching

Plazma genellikle gazların iyonize olduğu ve elektronların atomlarından ayrıldığı maddenin dördüncü hali olarak bilinir. PEEK implantlarının nanoetching'i, su buharı,³³ oksijen / argon ve amonyak gibi düşük güçlü plazma gazlarıyla PEEK yüzeylerinin işlenmesi sonucu elde edilebilir.³⁴ PEEK'in plazma muamelesinin PEEK yüzeylerini daha fazla hidrofilik hale getirdiği ve çeşitli fonksiyonel gruplar oluşturduğu ileri sürülmüştür. Osteoblast hücreleri ile yapılan *in vitro* çalışmada, ve N₂ / O₂' ile plazma tedavisi yapılmış PEEK yüzeylerinin su temas açısını azalttığını ve hücre canlılığı üzerinde dezavantajları olmadığı gösterilmiştir.³⁵ Plazma ile işlenmiş implantlarda herhangi bir kaplama bulunmadığından kaplamanın ayrılma riski yoktur.

- Lazer yüzey modifikasyonu

Lazer, polimerlerin yüzey pürüzlülüğünü ve ıslanabilirliğini değiştirebilen yüksek enerjili bir foton kaynağıdır. Lazer tedavileri düşük maliyet, yüksek çözünürlük, yüksek çalışma hızı ve lazerlerin implantın toplu özelliklerini değiştirmemeleri nedeniyle kullanılır. PEEK üzerinde lazer dalga boylarının etkisine yönelik araştırma, biyomedikal uygulamalar için PEEK'in ıslatılabilirliğini arttırmada bu yöntemin kullanılabilirliğini göstermiştir.^{32,36}

- Hızlandırılmış nötr atom beam (ANAB) yüzey işlemi

PEEK'in biyoaktivitesini arttırmak ve kemik implant bütünlüğünü geliştirmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu teknikte, PEEK yüzeyini modifiye etmek için kuvvetlendirilmiş ve bağlanmamış nötr argon (Ar) gazı atomlarının güçlü bir ışını kullanılır. Sonuçlar, PEEK'in ANAB yönteminin nanometre seviyesinde yüzeyi modifiye ettiğini, yüzey ıslatılabilirliğini arttırdığını ve titanyum ile karşılaştırılabilir bir seviyeye kadar insan osteoblast hücre proliferasyonunu geliştirdiğini gösterdi. *In vivo* çalışma, ANAB ile tedavi edilen PEEK'de kemik dokusu oluşumunu gösterirken, tedavi edilmemiş PEEK'de kemik dokusu büyümesi gözlenmemiştir.³⁷

- Ultraviyole/ozon yüzey işlemi

PEEK'in yüzey enerjisini değiştirmek için UV / ozon arıtma yöntemi kullanılabilir. Yapılan çalışmaların sonuçları, işlem yapılmış PEEK'in yüzey ıslanabilirliğinin artmasını gösterdi.^{32,38}

Biriktirme Teknikleri: Biyoaktif materyalleri PEEK yüzeyinde biriktirmek için plazma püskürtme, Nanohidroksiapatitle Spin Kaplama, Vakum Çökeltme, Plazma Elektron Işını Birikimi, Plazma İyon Daldırılmalı İmplantasyon gibi çeşitli yöntemlerle uygulanmaktadır.³⁹

Biyoaktif PEEK nanokompozitleri

PEEK implantları son zamanlardaki medikal operasyonlarda sıklıkla kullanılmasına rağmen, PEEK'in kimyasal ve biyolojik inertliği nedeniyle doğrudan kemiğe bağlanmadığı ve insan kemiğinden daha düşük mekanik özellikler sergilediği gösterilmiştir.⁶ Hidroksiapatit, kemiğe benzeyen bir biyoseramiktir ve implantların çevresinde kemik oluşumunu indüklediği gösterilmiştir. Fakat PEEK-HAp karışımı üretirken PEEK ve hidroksiapatit partikülleri arasındaki bağlantının yetersiz olması ve zayıf mekanik özelliklerine bağlı olarak dental implant materyali olarak kullanılmaları uygun değildir.^{25,32} PEEK'in biyoaktivitesini arttırmak için, birçok araştırmacı, PEEK-hibrid materyallerini hidroksiapatit (HA) kullanarak başarılı bir şekilde geliştirmiştir. Biyoaktiviteyi arttırmak için partikül büyüklükleri 2-4 mm geçmeyen biyoaktif inorganik parçacıklar (TiO₂, FHa, ve Hap) eriyerek karıştırma ve sıkıştırarak kalıplama (Melt Blending and Compression Molding Techniques) yöntemiyle malzemeye dahil edilmiştir. Nano partiküllü eriyik karışimli PEEK, ve ya biyoaktif kompozit PEEK kompozit implantlar üretmek ve aynı zamanda PEEK implantların mekanik özelliklerini geliştirmek için önerilmiştir. PEEK nano kompozitlerinden yapılmış implantların daha iyi biyoaktivite, daha iyi mekanik özellikler gibi bir takım avantajlarının olduğu düşünülmektedir.^{9,40}

PEEK implant dayanaklar

PEEK materyalinin çeşitli malzeme ve teknikler kullanılarak modifiye edilebilmesi nedeniyle yakın gelecekte implantolojide daha fazla uygulamalarda kullanılacağı tahmin edilmektedir.⁴¹ PEEK materyalinden iyileşme başlıkları, geçici ve bireysel dayanaklar üretilebilir (**Şekil 2**). Genellikle geçici restorasyonlar için kullanılırlar. PEEK materyalinin elastik modulusunun kemik elastik modülüsüne yakın olması gelen kuvvetleri daha iyi paylaşır ve sonuç olarak stresleri azaltarak kemik remodelasyonu hızlandırır. Koutouzis ve ark. tarafından yürütülen randomize, kontrollü bir klinik çalışma (RCT) PEEK ve titanyum dayanakların etrafında kemik rezorpsiyonu ve yumuşak doku inflamasyonu açısından anlamlı bir fark olmadığını öne sürmüşlerdir.⁴² Ayrıca, PEEK dayanakların oral mikrobik flora bağlantısı titanyum, zirkonya ve polimetilmetakrilattan yapılanlara benzerdir.⁴³ Bir başka rapor, titanyum takviyeli PEEK dayanakların geleneksel titanyum dayanaklara kıyasla daha etkili bir alternatif malzeme olabileceğini açıklamaktadır, çünkü PEEK kemik yüksekliğinin ve yumuşak doku stabilitesinin korunmasını geliştirebilir.^{14,44} Kemik ve PEEK yüzeyinin elastik modüllerinin yakın uyumu, stress koruyucu etkilerini artırır ve kemiğin yeniden biçimlenmesini teşvik eder. Bu nedenle PEEK materyalinin implant dayanaklarının yapımında titanyuma uygun bir alternatif olabileceği kanıtlanmıştır.



Şekil 2.

PEEK bireysel dayanak

PEEK hareketli bölümlü protezler

Doldurucusuz PEEK yaklaşık 4 Gp elastik modülü ve 100 Mpa gerilim direncine sahiptir. PEEK elastik modülü yapısal katkı maddeleri kullanılarak ayarlanabilir. Hareketli protez yapımında kullanılan % 20 seramik lifler içeren modifiye PEEK malzemesi (BioHPP; Bredent GmbH, Senden, Almanya) yüksek biyouyumluluk, iyi mekanik özellikler, yüksek sıcaklık direnci ve kimyasal stabilite sunan yüksek performanslı bir polimerdir. 4 Gpa elastik modülü nedeniyle, kemik kadar elastiktir ve dayanak dişlerine aktarılan gerilmeleri azaltabilir. Dahası, BioHPP den yapılan iskeletlerin beyaz rengi, geleneksel metal iskeletlerden farklı bir yaklaşım sağlar. Bu polimer malzemenin, alerjik reaksiyonların ve metalik tadın ortadan kaldırılması, yüksek parlatma özelliği, düşük plak affinitesi ve iyi aşınma direnci gibi diğer avantajları vardır.⁴⁵

BioHPP'den yapılmış protezler ve protez unsurları, diş minesini ve porselen materyalleri ve geleneksel Cr-Co protezlere göre daha yumuşaktır. Hareketli bölümlü protezleri yerleştirme sırasında Cr-Co kroşelerin neden olduğu porselen çizilmeleri, malzemenin elastik özelliklerinden dolayı BioHPP kroşeler kullanıldığında ortadan kalkar. Ayrıca, BioHPP'den yapılan kroşeler, materyalin düşük plak özelliklerine bağlı olarak, özellikle doku yakınlığı vakalarında, sağlıklı periodonsium ile sonuçlanır.⁴⁶ BioHPP kroşelerinin kalıcı kuvveti kaygı konusu olabilir. Tannous ve ark. PEEK'den yapılan protez kroşelerinin kobalt-krom (Co-Cr) kroşelere kıyasla daha düşük retentif kuvvetlere sahip olduğunu öne sürmüşlerdir fakat uygun şekilde tasarlanan PEEK kroşeler, 0,5 mm'lik bir alt kesim ile klinik kullanım için yeterli tutmayı sağlayabilir.⁴⁷ Bununla birlikte, çalışma, metal kronlar üzerinde ve in vitro gerçekleştirildiği için, estetik PEEK kroşelerinin klinik ortamda protezlerin tutulmasında ne kadar etkili olacağı bilinmemektedir.

Çıkarılabilir bir protezin ağırlığı hasta memnuniyetini etkileyebilir. BioHPP, fonksiyon sırasında yüksek hasta memnuniyeti ve rahatlık sağlayan daha hafif protezlerin üretimine izin veren düşük bir özgül ağırlığa sahiptir. Yapılan bir çalışmada BioHPP hareketli bölümlü protezler, bir lingual bar yerine lingual bir plaka kullanmasına rağmen, Cr-Co'nun selefinden % 27.5 daha az ağırlığa sahiptir.⁴⁸ İlaveten sudaki çözünmezliği ve diğer materyallerle düşük reaktivitesi nedeniyle BioHPP, Cr-Co'ya alerjisi olan veya konvansiyonel Cr-Co çerçevelerinin metalik tadı duyarlı olan hastalar için uygun olabilir.

Modifiye edilmiş PEEK materyalin hareketli bölümlü protezlerde kullanımı ve klinik davranışını değerlendiren çalışmalar bulunmamaktadır. Renkenme direnci ve renk stabilitesi literatürde laboratuvar testler ile açıklanmıştır. Jena Üniversitesi tarafından yapılan in vitro testler, BioHPP'nin katı bir parlatma protokolünün ardından 0.018 µm Ra'lık bir pürüzlülükte cilalanabileceğini göstermektedir. PEEK materyalinin renklenme direnci ve renk kararlılığını kanıtlamak için uzun süreli klinik testler gereklidir.^{46,48}

Diğer bir endişe konusu ise BioHPP'nin yorgunluk direncidir. PEEK malzemeleri ile ilgili yapılan in vitro çalışmalar, 1200 N'dan daha yüksek kırılma değerleri sağlamasına rağmen, bu materyalin bir hareketli protez çerçevesi olarak kullanıldığında yorgunluk stresi altında nasıl davrandığına dair bilimsel bir kanıt yoktur.^{48,49}

PEEK materyali maksillofasial defekti bulunan hastalarda da başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Costa Palau ve ark. oral maksiller defektleri olan hastalara uyguladıkları obturor protezin antral kısmının PEEK OPTİMA materyali kullanarak kapatmıştır. Daha hafif bir protez elde edilirken PEEK'le temasta olan dokularda herhangi bir sorun olmadığını ve temas eden dokuların iyi cevap verdiğini, hastanın estetik, retansiyon ve konforunun diğer protezlerle karşılaştırıldığında arttığını ifade etmişler.⁵⁰

PEEK kron ve köprüler

Günümüzde, metal içermeyen restorasyonlar dişhekimliğinde, hastanın artan estetik gereksinimleri, nedeniyle daha da önem kazanmaktadır. PEEK metalik olmayan renk, düşük ağırlık ve yüksek mukavemetinden dolayı sabit diş protezleri için alternatif bir malzeme olarak kullanılmaktadır.⁵¹ PEEK alt yapılı sabit diş protezleri için önerilen maksimum pontik aralığı şu anda 2 üye ile sınırlıdır. Bununla birlikte sabit diş protezleri ile çiğneme simülasyonları, PEEK altyapılarının çiğneme güçlerine dayanabildiğini göstermiştir.⁵²

PEEK biyouyumludur ve metal rekonstrüksiyonlara kıyasla doğal diş renginde bir görünüme sahiptir. Fakat estetik açıdan bakıldığında, düşük translüens ve grimsi pigmentasyon nedeniyle hala kaplama

gerektirmektedir. Bu nedenle PEEK kronlar ve köprüler tam konturda üretilmez. PEEK materyalinin grimsi renigni kamufle etmek için ek reçine kompozit tabakasıyla kaplanması önerilmektedir (Şekil 3, Şekil 4, Şekil 5, Şekil 6, Şekil 7). PEEK'in düşük yüzey enerjisine sahip olması ve farklı kimyasal işlemlerle yüzey modifikasyonuna direnç göstermesi nedeniyle kompozit reçine malzemeleri ile PEEK yüzeyleri arasında yeterli bağ kuvveti sağlanmada ilave bir zorluk çıkarmaktadır. PEEK yüzeylerinin düşük yüzey enerjisini arttırmak ve kompozit reçinelerle bağlantısını arttırmak için çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bu işlemlerin en basit yolu, Alüminyum oksit kumlama işlemidir. Bu işlem yüzey pürüzlülüğünü ve sonuç olarak kompozit tabakanın mikromekanik bağlantısını artırır.⁵³ PEEK'e yapışmayı optimize etmek için konsantre % 98 sülfürik asitle (60-90 san) yüzeylerin aşınması⁷, Piranha çözeltisi (peroksimonosülfürik asit, 10:3 hidrojen peroksit ve sülfürik asit karışımı) ile yüzeylerin pürüzlendirilmesi,⁵⁴ Rocatec⁵⁵ gibi çeşitli yüzey modifikasyonları çalışmalarda denenmiştir. PEEK ve kompozit arasındaki bağlantıyı arttırmak için bir diğer yöntem plazma ile yüzeylerin işlenmesidir. Yukarıda bahsedilen agresif asidik solüsyonlarla riskli uygulamaların aksine plazma yüzey değişikliği, tehlikeli olmayan kimyasal bir prosedürdür. Plazma işlemi yüksek voltajlı elektrik alanında gazların ionlaşması ve üretilen yüklü parçacıklarla yüzey üzerinde organik kalıntıların giderilmesi, microetching, çapraz bağlama, yüzey aktivasyonu gibi belirli etkiler yaratırlar.^{53,56} Yüzey pürüzlendirme işlemlerinden sonra yüzeylere primer ve adezivlerin (Visio Link, Signum Bond, Amborino 60, Scotchbond Universal) uygulanması bağlanma dayanımı arttıran faktörler arasındadır.



Şekil 3.

Görsel renk seçimi



Şekil 4.

VITA Classical renk skalası



Şekil 5.

VITA Toothguide 3D-Master renk skalası



Şekil 6.

Kompozitle kaplanmış PEEK köprü



Şekil 7.

PEEK implantüstü sabit protez (intraoral görüntü)

Schwitalla ve ark. yaptıkları çalışmasında PEEK yüzeylerine Plazma uygulaması (argon ve oksijenin 1: 1'lik karışımı) 35 dakika, Sandblasting (110 mm Al₂ O₃ tozları 2.5 bar basınc 10 mm.mesafe), ve Sandblasting + plazma uygulamış PEEK kompozit bağlantısını test etmişlerdir. Düşük basınçlı argon / oksijen plazma ve kumlama kombinasyonu ile yüzey aktivasyonu yapılmış PEEK numunelerinin bağlanma dayanımında olumlu bir artış gözlemlenmiştir.⁵³

Stawarczyk ve ark. yaptıkları çalışmasında PEEK yüzeylerine Plazma yöntemi (Helium gas plazma) , 98% sülfürik asit ve Piranha çözeltisi (peroksimonosülfürik asit, 10:3 hidrojen peroksit ve sülfürik asit karışımı) uygulamış ve PEEK

kompozit bağlantısını test etmişlerdir. Her üç gruptaki numunelerin bağlanma dayanımında ciddi farklılıklar gözlemlenmemiştir.⁵⁴

Li Zhou ark. yaptıkları çalışmasında PEEK yüzeylerine 9.5% hidroflüorik asit 60 san, Argon plazma tedavisi, Sandblasting (50 mm Al₂O₃ tozları 0.4 Mpa 15 san) , 98% Sülfürik asit uygulamış ve PEEK kompozit bağlantısını test etmişlerdir. Sülfürik asit grupundaki nümunelerin bağlanma dayanımı yüksek sonuçlar verirken argon plazma ve sandblasting grupundaki nümunelerin bağlanma dayanımında benzer sonuçlar gözlemlenmiştir.⁷

SONUÇ

PEEK, diş hekimliğinde titanyum ve ve krom-kobalt alaşımlara alternatif olarak kullanılacak modern bir malzemedir. Kemik ve dentine benzeyen mekanik ve fiziksel özellikleri nedeniyle, dental implantlar dahil olmak üzere diş hekimliğinde bir çok uygulama için PEEK kullanılabilir. PEEK dental implantların mekanik özelliklerini etkilemeden biyoaktivitesini arttırmak hali hazırda büyük bir sorundur. PEEK ayrıca akrilik gibi malzemelere kıyasla üstün mekanik özellikleri sayesinde CAD-CAM sabit ve çıkarılabilir protez üretmek için de uygun bir malzemedir. Protez uygulamalarında PEEK materyalinin kullanılması için bu materyalin özelliklerinin araştırılması ve geliştirilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

1. Chen F, Ou H, Lu B, Long H. A constitutive model of polyether-ether-ketone (PEEK). *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2016; 53: 427-33.
2. Kalayci E, Avingç O, Yavaş A. Polyether Ether Ketone (PEEK) Fibers. *Cumhuriyet Science Journal*. 2017; 38(2): 168.
3. Hearle JW. Physical structure and fibre properties. *Regen Cellul Fibres*. 2001; 18.
4. Staniland PA, Wilde CJ, Bottino FA, Di Pasquale G, Pollicino A, Recca A. Synthesis, characterization and study of the thermal properties of new polyarylene ethers. *Polymer*. 1992; 33(9): 1976-81.
5. Feerick EM, Kennedy J, Mullett H, FitzPatrick D, McGarry P. Investigation of metallic and carbon fibre PEEK fracture fixation devices for three-part proximal humeral fractures. *Med Eng Phys*. 2013; 35(6): 712-22.
6. Kurtz SM, Devine JN. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. *Biomaterials*. 2007; 28(32): 4845-69.
7. Zhou L, Qian Y, Zhu Y, Liu H, Gan K, Guo J. The effect of different surface treatments on the bond strength of PEEK composite materials. *Dent Mater*. 2014; 30(8): e209–e215.
8. Sagomonyants KB, Jarman-Smith ML, Devine JN, Aronow MS, Gronowicz GA. The in vitro response of human osteoblasts to polyetheretherketone (PEEK) substrates compared to commercially pure titanium. *Biomaterials*. 2008; 29(11): 1563-72.
9. Külünk T, Külünk Ş, Saraç D. Diş Hekimliği Uygulamalarında Polietereterketon. *Turk Klin J Prosthodont-Spec Top*. 2017; 3(3): 175-83.
10. Liebermann A, Wimmer T, Schmidlin PR, Scherer H, Löffler P, Roos M, et al. Physicomechanical characterization of polyetheretherketone and current esthetic dental CAD/CAM polymers after aging in different storage media. *J Prosthet Dent*. 2016; 115(3): 321-328.
11. Skirbutis G. A review of PEEK polymer's properties and its use in prosthodontics. 2017; 19(1): 5.
12. Skinner HB. Composite technology for total hip arthroplasty. *Clin Orthop*. 1988; (235): 224-36.
13. Lee W-T, Koak J-Y, Lim Y-J, Kim S-K, Kwon H-B, Kim M-J. Stress shielding and fatigue limits of poly-ether-ether-ketone dental implants. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2012; 100B(4): 1044-52.
14. Rahmitasari F, Ishida Y, Kurahashi K, Matsuda T, Watanabe M, Ichikawa T. PEEK with Reinforced Materials and Modifications for Dental Implant Applications. *Dent J*. 2017; 5(4).
15. Najeib S, Zafar MS, Khurshid Z, Siddiqui F. Applications of polyetheretherketone (PEEK) in oral implantology and prosthodontics. *J Prosthodont Res*. 2016; 60(1): 12-9.
16. Branemark P-I, Breine U, Adell R, Hansson BO, Lindström J, Ohlsson Å. Intra- Osseous Anchorage of Dental Prostheses: I. Experimental Studies. *Scand J Plast Reconstr Surg Hand Surg*. 1969; 3(2): 81.
17. Shapira L, Klinger A, Tadir A, Wilensky A, Halabi A. Effect of a niobium-containing titanium alloy on osteoblast behavior in culture. *Clinical Oral Implants Research*. 2009; (6): 578.
18. Egusa H, Ko N, Shimazu T, Yatani H. Suspected association of an allergic reaction with titanium dental implants: A clinical report. *J Prosthet Dent*. 2008; 100(5): 344-7.
19. Huiskes R, Weinans H, Rietbergen B van. The relationship between stress shielding and bone resorption around total hip stems and the effects of flexible materials. *Clin Orthop*. 1992; 124-34.
20. Yildirim M, Fischer H, Marx R, Edelhoff D. In vivo fracture resistance of implant-supported all-ceramic restorations. *J Prosthet Dent*. 2003; 90(4): 325-31.
21. Sandhaus S. [Oral rehabilitation using implantation method C.B.S. ZWR. 1971; 80(13): 597-604.
22. Özkurt Z, Kazazoğlu E. Zirconia Dental Implants: A Literature Review. *J Oral Implantol*. 2010; 37(3): 367-76.
23. Andreietelli M, Wenz HJ, Kohal R-J. Are ceramic implants a viable alternative to titanium implants? A systematic literature review. *Clin Oral Implants Res*. 2009; 20(s4): 32-47.
24. Kelsey DJ, Springer GS, Goodman SB. Composite Implant for Bone Replacement. *J Compos Mater*. 1997; 31(16): 1593-632.
25. Abu Bakar MS, Cheng MHW, Tang SM, Yu SC, Liao K, Tan CT, vd. Tensile properties, tension-tension fatigue and biological response of polyetheretherketone-hydroxyapatite composites for load-bearing orthopedic implants. *Biomaterials*. 2003; 24(13): 2245-50.
26. Sarot JR, Contar CMM, Cruz ACC da, Magini R de S. Evaluation of the stress distribution in CFR-PEEK dental implants by the three-dimensional finite element method. *J Mater Sci Mater Med*. 2010; 21(7): 2079-85.
27. Schwitalla AD, Abou-Emara M, Spintig T, Lackmann J, Müller WD. Finite element analysis of the biomechanical effects of PEEK dental implants on the peri-implant bone. *J Biomech*. 2015; 48(1): 1-7.
28. Rivard C-H, Rhalimi S, Coillard C. In vivo biocompatibility testing of PEEK polymer for a spinal implant system: A study in rabbits. *J Biomed Mater Res*. 2002; 62(4): 488-98.

29. Najeed S, Khurshid Z, Matinlinna JP, Siddiqui F, Nassani MZ, Baroudi K. Nanomodified PEEK dental implants: Bioactive composites and surface modification—A review. *Int J Dent*. 2015;2015.
30. Marchand-Brynaert J, Pantano G, Noiset O. Surface fluorination of PEEK film by selective wet-chemistry. *Polymer*. 1997;38(6):1387-94.
31. Noiset O, Schneider Y-J, Marchand-Brynaert J. Surface modification of poly(aryl ether ether ketone) (PEEK) film by covalent coupling of amines and amino acids through a spacer arm. *J Polym Sci Part Polym Chem*. 1997; 35(17): 3779-90.
32. Almasi D, Iqbal N, Sadeghi M, Sudin I, Kadir A, Rafiq M, vd. Preparation methods for improving PEEK's bioactivity for orthopedic and dental application: a review. *Int J Biomater*. 2016; 2016.
33. Wang H, Lu T, Meng F, Zhu H, Liu X. Enhanced osteoblast responses to poly ether ether ketone surface modified by water plasma immersion ion implantation. *Colloids Surf B Biointerfaces*. 2014; 117: 89-97.
34. Waser-Althaus J, Salamon A, Waser M, Padeste C, Kreutzer M, Pieles U, vd. Differentiation of human mesenchymal stem cells on plasma-treated polyetheretherketone. *J Mater Sci Mater Med*. 2014; 25(2): 515-25.
35. Ha S-W, Kirch M, Birchler F, Eckert K-L, Mayer J, Wintermantel E, vd. Surface activation of polyetheretherketone (PEEK) and formation of calcium phosphate coatings by precipitation. *J Mater Sci Mater Med*. 1997; 8(11): 683-90.
36. Riveiro A, Soto R, Comesaña R, Boutinguiza M, del Val J, Quintero F, vd. Laser surface modification of PEEK. *Appl Surf Sci*. 2012; 258(23): 9437-42.
37. Khoury J, Kirkpatrick SR, Maxwell M, Cherian RE, Kirkpatrick A, Svrluga RC. Neutral atom beam technique enhances bioactivity of PEEK. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B Beam Interact Mater At*. 2013; 307: 630-4.
38. Mathieson I, Bradley RH. Improved adhesion to polymers by UV/ozone surface oxidation. *Int J Adhes Adhes*. 1996; 16(1): 29-31.
39. Ogle OE. Implant Surface Material, Design, and Osseointegration. *Dent Clin North Am*. 2015; 59(2): 505-20.
40. Wang L, He S, Wu X, Liang S, Mu Z, Wei J, vd. Polyetheretherketone/nano-fluorohydroxyapatite composite with antimicrobial activity and osseointegration properties. *Biomaterials*. 2014; 35(25): 6758-75.
41. Schwitalla AD, Abou-Emara M, Zimmermann T, Spintig T, Beuer F, Lackmann J, vd. The applicability of PEEK-based ment screws. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2016; 63: 244-51.
42. Koutouzis T, Richardson J, Lundgren T. Comparative Soft and Hard Tissue Responses to Titanium and Polymer Healing Abutments. *Journal Of Oral Implantology*. 2011; (SPI): 174.
43. Hahnel S, Wieser A, Lang R, Rosentritt M. Biofilm formation on the surface of modern implant abutment materials. *Clin Oral Implants Res*. 2015;26(11): 1297-301.
44. Gómez-Moreno G, Pérez-Albacete Martínez C, Ramírez-Fernández MP, Granero-Marín JM, Gehrke SA, Calvo-Guirado JL. Peri-implant tissue behavior around non-titanium material: Experimental study in dogs. *Ann Anat - Anat Anz*. 2016; 206: 104-9.
45. Siewert B, Parra M. A new group of material in dentistry: PEEK as a framework material used in 12-piece implant-supported bridges. *Z Zahnärztliche Implantol*. 2013; 148-59.
46. Rzanny A, Gobel F, Facht M. BioHPP summary of results for material tests. *Research Report*. 2013;
47. Tannous F, Steiner M, Shahin R, Kern M. Retentive forces and fatigue resistance of thermoplastic resin clasps. *Dent Mater*. 2012; 28(3): 273-8.
48. Zoidis P, Papathanasiou I, Polyzois G. The Use of a Modified Poly-Ether-Ether-Ketone (PEEK) as an Alternative Framework Material for Removable Dental Prostheses. A Clinical Report. *J Prosthodont-Implant Esthet Reconstr Dent*. 2016; 25(7): 580-4.
49. Adler S, Kistler S, Kistler F, Lerner J, Neugebauer J. Compression-moulding rather than milling: a wealth of possible applications for high performance polymers. *Quintessenz Zahntech*. 2013; 39: 376-84.
50. Costa-Palau S, Torrents-Nicolas J, Brufau-de Barberà M, Cabratosa-Termes J. Use of polyetheretherketone in the fabrication of a maxillary obturator prosthesis: A clinical report. *J Prosthet Dent*. 2014; 112(3): 680-2.
51. Stawarczyk B, Beuer F, Wimmer T, Jahn D, Sener B, Roos M, vd. Polyetheretherketone—A suitable material for fixed dental prostheses? *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2013; 101(7): 1209-16.
52. Stawarczyk B, Thrun H, Eichberger M, Roos M, Edelhoff D, Schweiger J, vd. Effect of different surface pretreatments and adhesives on the load-bearing capacity of veneered 3-unit PEEK FDPs. *J Prosthet Dent*. 2015; 114(5): 666-73.
53. Schwitalla AD, Bötzel F, Zimmermann T, Sütel M, Müller W-D. The impact of argon/oxygen low-pressure plasma on shear bond strength between a veneering composite and different PEEK materials. *Dent Mater*. 2017; 33(9): 990-4.

54. Stawarczyk B, Jordan P, Schmidlin PR, Roos M, Eichberger M, Gernet W, vd. PEEK surface treatment effects on tensile bond strength to veneering resins. *J Prosthet Dent.* 2014; 112(5): 1278-88.
55. Kern M, Lehmann F. Influence of surface conditioning on bonding to polyetheretherketon (PEEK). *Dent Mater.* 2012; 28(12): 1280-3.
56. Ha S-W, Hauert R, Ernst K-H, Wintermantel E. Surface analysis of chemically-etched and plasma-treated polyetheretherketone (PEEK) for biomedical applications. *Surf Coat Technol.* 1997; 96(2): 293-9.

Yazışma Adresi:

Ziya SAFARLI
Kocaeli Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi
Protetik Diş Tedavisi AD
Yuvacık Yerleşkesi, Paşadağı Mahallesi
Akçakesme Sokak, No:5
41190, Başiskele, Kocaeli
Tel : +90 262 344 22 22
Faks : +90 262 344 21 09
E-mail : ziyaseferli84@gmail.com