



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Isı ve Farklı Dozlarda Gama Işınları ile Polimerize Edilen Polietilen Fiberle Güçlendirilmiş Akrilik Rezinlerdeki Artık Monomer Miktarının HPLC ile Belirlenmesi

 Hakan ÜNSAL^a,  Ece ERGUN^b,  Ümit ERGUN^c,  Betül KALIPÇILAR^{a,*}

^aProtetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı, Diş Hekimliği Fakültesi, Ankara Üniversitesi, Ankara, TÜRKİYE

^bTürkiye Atom Enerjisi Kurumu, Radyasyon ve Hızlandırıcı Teknolojileri Dairesi Başkanlığı, Ankara, TÜRKİYE

^cKimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: kalipci@dentistry.ankara.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.673898

ÖZET

Bu çalışma, ısı ve gama ışını polimerizasyon yöntemlerinin, polietilen fiber ile güçlendirilmiş akrilik reçinelerde kalıntı monomer miktarı üzerindeki etkisini belirlemek ve karşılaştırmak için yapılmıştır. Polietilen fiber ile güçlendirilmiş akrilik reçine örnekleri disk formunda dört ayrı grup (n=10) olarak hazırlanmıştır. Bir grup ısı ile polimerize edilirken, diğer üç grubun polimerizasyonu gama ışınları ile üç farklı dozda gerçekleştirilmiştir. Kalıntı monomerin analizi, yüksek performanslı sıvı kromatografi-fotodiyot sıralı dedektörü (HPLC-PDA) ile gerçekleştirilmiştir. Gruplararası farklılıkları tespit etmek için Kruskal-Wallis testi uygulanmıştır. Gama ışınları ile polimerize edilen akrilik örnek gruplarındaki artık monomer miktarlarının ısıyla polimerize edilmiş örneklerdeki artık monomer miktarına göre önemli ölçüde daha düşük olduğu gözlenmiştir (P < 0,001). Sonuç olarak 25 kGy'den daha düşük dozlarda gamma ışınları ile polimerizasyon, akrilik reçinelerdeki monomer içeriğini azaltmak için ümit verici bir teknik olarak önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Artık monomer, Gama polimerizasyonu, Akrilik rezin, Fiber güçlendirme, HPLC

Determination of Residual Monomer Content in Polyethylene Fiber-Reinforced Acrylic Resins Polymerized by Heat and Gamma-Ray at Different Doses

ABSTRACT

This study was performed to determine and compare the effect of heat and gamma-ray polymerization methods on the residual monomer of polyethylene fiber reinforced acrylic resins. Four groups (n = 10) of specimens of polyethylene fiber reinforced acrylic resin samples were prepared in the form of disks. A first series of specimen was subjected to heat-curing and other three series of specimens were polymerized with gamma irradiation at three different doses. The analysis of residual monomer was carried out by high performance liquid chromatography-photodiode array detector (HPLC-PDA). The Kruskal-Wallis test was performed to determine the significant differences between the groups. It was observed that residual monomer of gamma polymerized acrylic sample groups was significantly lower than the heat polymerized acrylic samples (P < 0.001). As a result, polymerization with gamma-rays at doses below 25 kGy was proposed as a promising technique to reduce the monomer content in acrylic resins.

Keywords: Residual monomer, Gamma polymerization, Acrylic resins, Fiber reinforcement, HPLC

Geliş: 17/11/2019, Düzeltme: 01/01/2020, Kabul: 06/01/2020

I. GİRİŞ

19. yüzyılın ikinci yarısı ve 20. yüzyılda polimer kimyasının gelişimine bağlı olarak üretilen ürünler hafif, güvenli, dayanıklı, suya dirençli, kolay işlenebilir, uygun maliyetli olmaları nedeniyle günlük hayatımızda önemli yer kazanmışlardır. Protetik diş tedavilerinin çeşitli uygulamalarında ve özellikle hareketli protezlerin kaide yapımlarında metal kaide plaklarına alternatif olarak polimer esaslı maddeler uzun yıllardan beri kullanılmaktadır [1, 2].

Akrilik rezinler, akrilik asit ve türevlerinden elde edilen polimerler grubudur. Metakrilikasitin metil esterini olan metilmetakrilatın (MMA) polimerizasyonu ile elde edilen polimetilmetakrilat (PMMA) diş hekimliğinde en çok kullanılan akrilik rezin türüdür (Şekil 1) [3, 4]. Protez kaide rezinleri, belirli oranda toz (PMMA) ve likitin (MMA) karıştırılmasıyla hazırlanan hamurun ısı, mikrodalga enerjisi, ışık kaynaklarıyla veya kimyasal olarak aktive edilmesi sonucu meydana gelen serbest monomer radikallerin birleşerek bir makromolekül oluşturması ile hazırlanır. Ancak, bahsedilen polimerizasyon reaksiyonu hiç bir zaman yüzde yüz verimle gerçekleşmez, dolayısıyla kullanılan metoda göre rezin içinde belirli bir miktarda reaksiyona girmemiş monomer kalır. Artık monomer miktarı uygulanan polimerizasyon yöntemine bağlı olarak değişmekle beraber aynı zamanda toz/likit oranı, polimerizasyon süresi ve ısıya da bağlı olduğu bildirilmiştir [5]. Artık monomer ağız içindeki dokulara sızmakta, alerjik ve toksik etkilere neden olmaktadır. Alerjik reaksiyonlara bağlı olarak hastalarda çeşitli semptomlar görülmektedir. En sık rastlanan semptomlar mukozal yangı, damakta yanma hissi, vezikülasyon ve ülserasyon olarak sayılabilir. Ayrıca, yüksek artık monomer içeriği kompozit rezin materyallerin mekanik özelliklerinin zayıf olmasına da neden olmaktadır [6, 7].

Diş hekimliğinde protez kaide materyali olarak kullanılan PMMA'nın dayanıklılığının artırılması için farklı yaklaşımlarda bulunulmuştur [8]. Bu amaçla rezinlerin kopolimer yapıda hazırlanması, farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip metaller ve sonrasında ise polimer esaslı fiber sistemlerinin rezin içerisine katılması şeklinde çalışmalar yürütülmüştür [9, 10]. Ancak, bazı çalışmalar fiber ile güçlendirilmiş akrilik rezinlerde artık monomer miktarının yüksek olduğuna dikkat çekmiştir [11-13]. Bu nedenle, güçlendirilmemiş protezlerle karşılaştırıldığında nispeten daha yüksek artık monomer içeriğine sahip olan güçlendirilmiş protezler klinik uygulamalar sırasında başarısızlığa neden olabilmektedir. Bu bağlamda, iyonlaştırıcı radyasyonun optimum bir dozda polimerizasyon yöntemi olarak uygulanması bu problemin ümit verici bir çözümü olabilir.

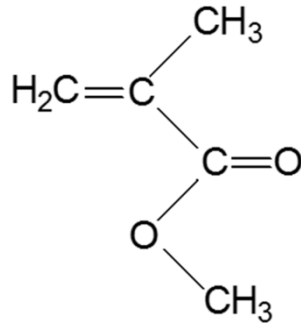
Usanmaz ve arkadaşları PMMA'nın protez kaide materyali olarak kürlenmesi için ilk kez gama radyasyonunu kullanmış ve uygulanan radyasyon dozunun, rezinin termal ve reolojik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır [14]. Ancak söz konusu çalışmada numunelerdeki artık monomer miktarının tespitine yönelik bir bulgu raporlanmamıştır. Çehrel ve arkadaşları gama radyasyonu ile polimerleştirilmiş PMMA'dan salınan monomerlerin sitotoksitesini araştırmışlardır [15]. Bu çalışmada, düşük dozlarda gama ışını ile polimerize edilmiş PMMA salınımlarının hücre tepkisi üzerinde erken inhibitör etkilere sahip olduklarını, daha yüksek dozda polimerize edilmiş örneklerin daha iyi hücresel tepkiye yol açtığını ve dolayısıyla da gama radyasyonunun PMMA'nın polimerizasyonu için gelecekteki aday yöntem olabileceğini bildirmişlerdir. Ertem ve arkadaşları ısı ve gama polimerizasyon yöntemlerinin polietilen fiberle güçlendirilmiş akrilik rezinlerin artık monomer miktarına etkisini inceleyen bir çalışma gerçekleştirmişlerdir [16]. Bu araştırma sonucunda, ısı ile polimerize edilen örneklerde bulunan artık monomer miktarının gama ile polimerize edilen örneklerle göre çok daha az olduğu bulunmuştur. Ancak, çalışmada polimerizasyon için sadece tek doz uygulanmış, farklı dozların artık monomer miktarına etkisi araştırılmamıştır.

Bu çalışmanın amacı ısı ile ve üç farklı dozda (15, 25 ve 35 kGy) gama ışınları ile polimerize edilen polietilen fiber ile güçlendirilmiş PMMA rezinlerindeki artık monomer miktarını karşılaştırmaktır. Numunelerde bulunan artık monomer yüksek basınçlı sıvı kromatografisi-fotodiyot sıralı dedektör (HPLC-PDA) sistemi kullanılarak tayin edilmiştir.

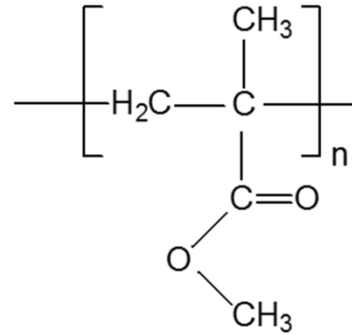
II. MALZEME ve YÖNTEM

A. REAKTİF VE STANDARTLAR

Reaktif/Standart Adı	Firma
Metilmetakrilat (MMA)	Vertex Rapid Simplified
Polimetilmetakrilat (PMMA)	Vertex Rapid Simplified
Çapraz kilit örgü Ribbond THM polietilen fiber	Ribbond Inc.
Zımparalar	English Abrasives Ltd.
Aseton (CHROMASOLV®, for HPLC, ≥ %99,9)	Sigma Aldrich
Metanol (CHROMASOLV®, for HPLC, ≥ %99,9)	Sigma Aldrich



MMA



PMMA

Şekil 1. MMA ve PMMA'nın kimyasal yapıları

B. ANALİTİK YÖNTEM VE ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

B. 1. Örneklerin Hazırlanması:

Her bir polimerizasyon yöntemine ait 10'ar adet olmak üzere toplam 40 adet 60×10×4 mm boyutlarındaki örneklerin mum modellerini standart büyüklükte ve kalınlıkta hazırlamak için paslanmaz çelik metal kalıp kullanıldı. Tüm örnekler için akrilik rezin, üretici firmanın (Vertex Rapid Simplified, Hollanda) önerisi doğrultusunda 23,0 g/10 mL toz/likit oranında hazırlandı, hamur 1 dakika süre ile karıştırıldı ve daha sonra 6 dakikalık hamurlaşma süresinin ardından tepim işlemine geçildi. Uygun boyutlarda kesilmiş ve monomer ile ıslatılmış çapraz kilit örgü Ribbond THM (Ribbond Inc., Seattle, WA, USA) polietilen fiberler bir presel yardımıyla örneklerin tam merkezine gelecek şekilde yerleştirildi. Isı ile polimerize edilecek örnek grubunun (n=10) polimerizasyonu muflalar kullanılarak gerçekleştirildi. Bunun için yukarıda belirtildiği gibi hazırlanan fiber yerleştirilmiş hamurun bulunduğu muflalar öncelikle preste 10 dakika basınç altında bırakıldı. Daha sonra 100°C'de 20 dakika su tankında bekletilerek polimerizasyon tamamlandı. Muflalar açılarak oda ısısında soğumaya bırakıldı ve ardından mufladan çıkarılan örnekler standart bir yüzey sağlamak için farklı grenlerdeki zımparalar kullanılarak su soğutması altında zımparalandı. Gama ile polimerize edilecek örnekler için ilk önce gama ışınlama cihazının haznesine uygun boyutlarda özel olarak üç adet alçı kalıp tasarlandı. Paslanmaz çelik kalıp kullanılarak elde edilen mum örnekler, hazırlanan bu kalıplara yerleştirildi. Belirtilen şekilde hazırlanan akril hamurun tepim işlemi, kalıplardan mumların uzaklaştırılmasıyla meydana gelen boşluklara yapıldı. Tepim işlemi sırasında örneklerin merkezine yine uygun oranda kesilmiş ve monomer ile ıslatılmış polietilen fiberler yerleştirildi. Her biri 10 adet

örnek içeren üç kalıp, ayrı ayrı olarak ön polimerizasyon işlemine tabi tutulmadan, sırasıyla 15, 25 ve 35 kGy dozlarında gama ışınları ile doğrudan polimerize edildi. Işınlama işlemi Türkiye Atom Enerjisi Kurumu Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezindeki doz hızı 1,95 kGy/saat olan “İzotop” marka, “Ob-Servo Sanguis Co-60 Research Irradiator” model Co-60 deneysel ışınlama cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen tüm örnekler ısı ile polimerize edilen örneklerde uygulanan yöntemle zımparalandı.

B. 2. Artık Monomer Analizi

Her bir örnek diski, bir kıyıcı yardımıyla toz haline dönüştürüldü. Toz halindeki numuneler hassas bir şekilde tartılarak sonuçlar virgülden sonra dördüncü haneye kadar not edildi. Tartılan numuneler ayrı ayrı cam şişelere aktarıldı ve her birinin üzerine aseton ilave edilerek 20 ± 1 °C’de 72 saat süre ile karıştırıldı. Çözünme işlemi tamamlandıktan sonra her bir örneğin hacmi metil alkol ile 10 mL’ye tamamlanarak polimer moleküllerinin çökmesi sağlandı. Katı haldeki polimeri ayırmak amacıyla, çözeltiler 0,45 µm gözenek çapına sahip filtrelerden süzülerek metil alkolde çözülmüş monomer fazı HPLC viallerine alındı ve ısıl yöntem ile polimerize edilmiş örnekler HC; 15, 25 ve 35 kGy dozlarında gama ışınları ile polimerizasyonu gerçekleştirilen örnekler ise sırasıyla GC15, GC25 ve GC35 olarak etiketlendi. Numunelerdeki artık monomer miktarının analizi HPLC-PDA (Waters Alliance 2695 ayırma modülü-Waters 2996 PDA dedektörü; Waters, Milford, MA, USA) sistemi ile gerçekleştirildi. Analizlerde kullanılan metot parametreleri Tablo 1’de verilmiştir.

B. 3. Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması ve % Artık Monomer Hesaplanması

Örneklerdeki artık monomer konsantrasyonunu hesaplayabilmek amacıyla, öncelikle, 5008 mg/L’lik stok MMA çözeltisi tartım yolu ile hazırlandı. Stok çözeltiden uygun seyreltmeler yapılarak yüksek konsantrasyon aralığı için 2003,2; 1802,88; 1502,4; 1402,24; 1302,08 ve 1201,08 mg/L’lik, düşük konsantrasyon aralığı için ise 751,2; 600,96; 400,64; 300,48; 200,32 ve 100,16 mg/L’lik kalibrasyon çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler, Tablo 1’de verilen metot parametreleri uygulanarak HPLC-PDA sistemi ile analiz edildi. Her bir kalibrasyon çözeltilisine ait kromatogramda yer alan piklerin alanları hesaplandı, bu alanlar ilgili konsantrasyonlara karşı grafiğe geçirilerek yüksek ve düşük konsantrasyonlar için iki farklı kalibrasyon grafiği elde edildi. Analiz edilen örneklere ait kromatogramdaki pik alanlarının uygun kalibrasyon grafiğine ait doğru denklemde yerine konulmasıyla, her bir örnekteki artık monomer miktarı mg/L olarak hesaplandı. Örnek hazırlanması safhasının ilk basamağında yapılan tartımlardan % artık monomer miktarına geçildi. Gruplar arasında artık monomer düzeyleri yönünden farkın önemliliği Kruskal Wallis testiyle değerlendirildi. Verilerin analizi IBM SPSS Statistics 17,0 (IBM Corporation, Armonk, NY, USA) paket programında yapıldı. Aksi belirtilmedikçe $p < 0,05$ için sonuçlar istatistiksel olarak anlamlı kabul edildi.

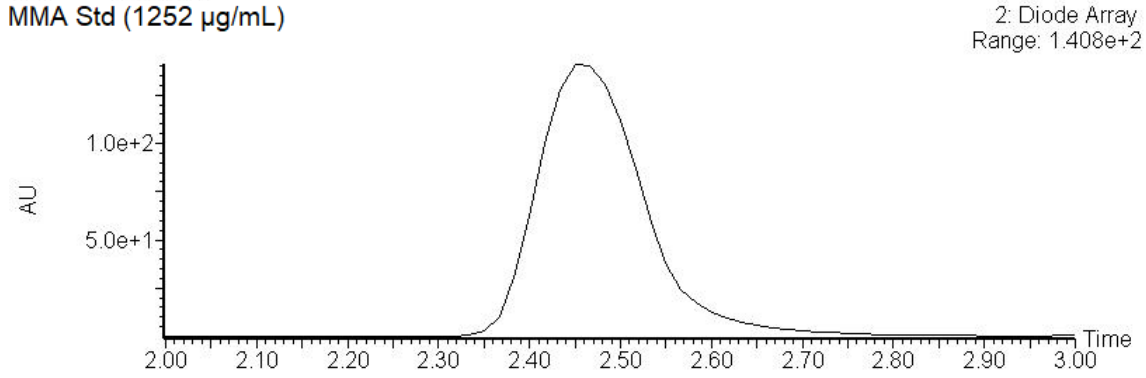
Tablo 1. Etken Maddelerin Rezolüsyon Değerleri

Parametre	Değer
Kolon	Waters XTerra® MS C18 (4,6×150 mm, 5 µm)
Hareketli Faz	Metanol/deiyonize su (70:30, v/v)
Ayırma	İzokratik
Akış Hızı	1 mL/dk
Kolon Sıcaklığı	25 °C
Numune Sıcaklığı	25 °C
Dedektör Sıcaklığı	25 °C
Enjeksiyon Hacmi	10 µL

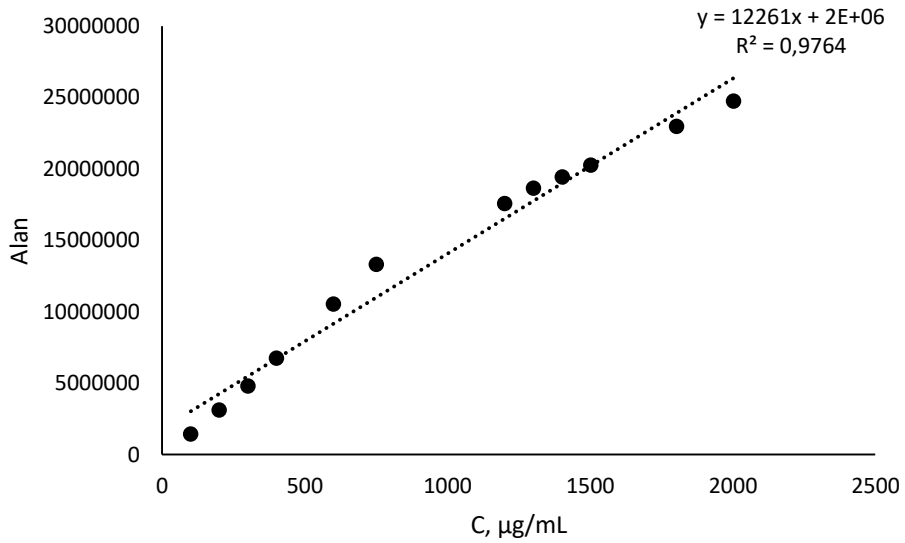
III. BULGULAR ve TARTIŞMA

A. BULGULAR

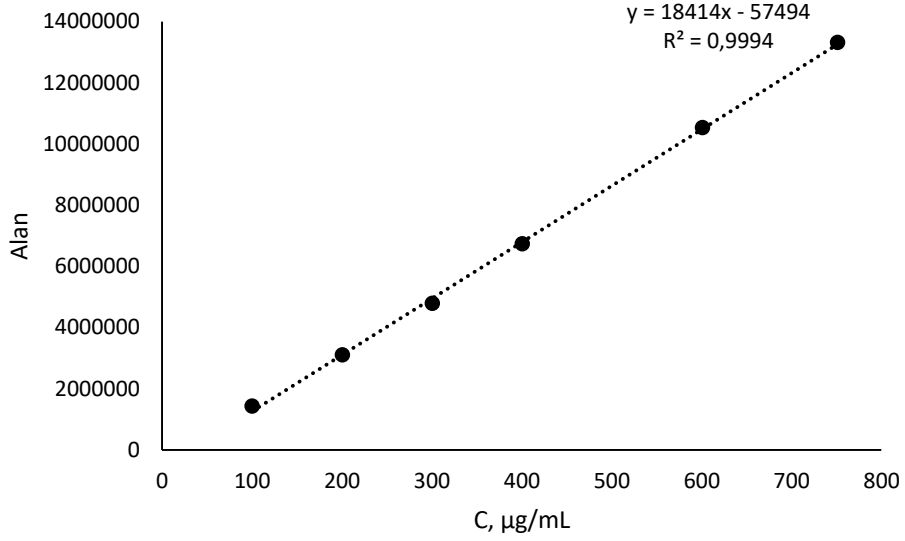
Kalibrasyon çözeltilerinin HPLC-PDA sistemi ile analiz edilmesi sonucunda elde edilen kromatogramlarda metil metakrilata ait pikin 2,48. dakikada çıktığı görülmüştür. Kalibrasyon çözeltilerine ait örnek bir kromatogram Şekil 2’de verilmiştir. Kalibrasyon çözeltilerinden bulunan alanlar ile bu alanlara karşılık gelen konsantrasyon değerlerinden, R^2 değeri 0,9764 olan bir kalibrasyon grafiği elde edilmiştir (Şekil 3a). Bu grafik, tüm konsantrasyon değerleri için konsantrasyon-alan arasında tam bir doğrusal ilişki göstermediğinden, yüksek konsantrasyon aralığı (YKA) ve düşük konsantrasyon aralığı (DKA) için iki ayrı kalibrasyon grafiği çizilmiştir (Şekil 3b ve 3c) ve bu grafiklerin doğru denklemleri ile R^2 değerleri sırasıyla $y = 8861,8x + 7 \times 10^6$; $R^2 = 0,9993$ ve $y = 18414x - 57494$; $R^2 = 0,9994$ olarak bulunmuştur.



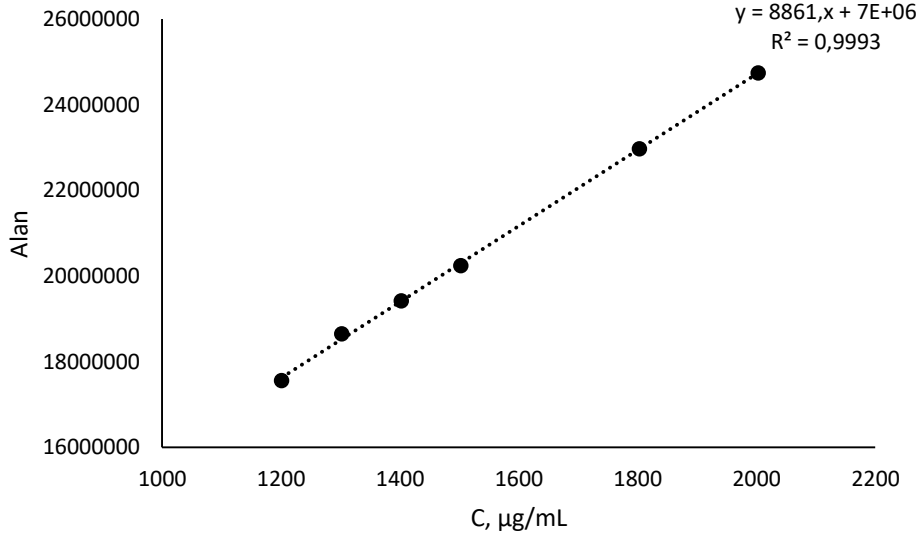
Şekil 2. 1252µg/mL'lik Kalibrasyon Çözeltilerine Ait Kromatogram



(a)



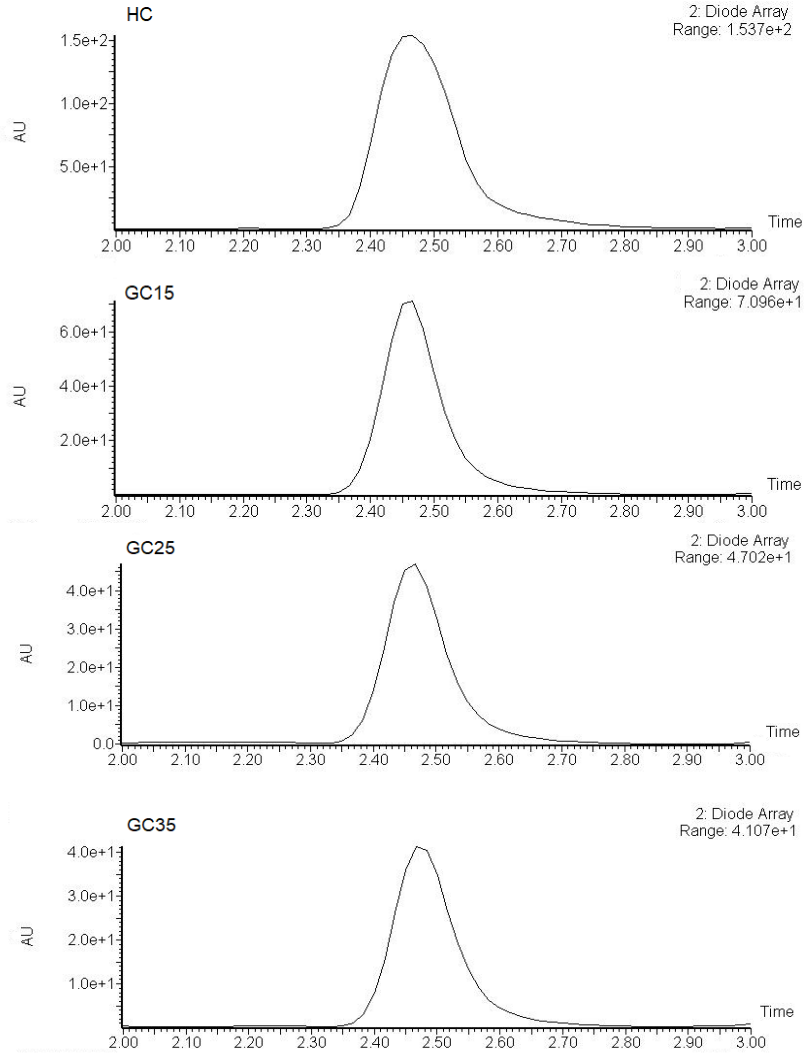
(b)



(c)

Şekil 3. Kalibrasyon Grafikleri (a) 2003,2-100,16 mg/L Konsantrasyon Aralığında (b) 751,2-100,16 mg/L Konsantrasyon Aralığında (DKA) (c) 2003,2-1201,08 mg/L Konsantrasyon Aralığında (YKA)

Test numunelerinden her bir gruba ait örnek bir kromatogram Şekil 4'de verilmiştir. Kromatogramlarda da görüldüğü üzere örneklerde bulunan artık MMA yaklaşık 2,48. dakikada çıkmaktadır. Pik alanları hesaplandığında, ısı ile polimerize edilen örneklere ait alanların YKA kalibrasyon grafiğindeki alanlarla, buna karşılık, gama ile polimerize edilenlere ait olanların ise DKA kalibrasyon grafiğindeki alanlarla aynı mertebeden olduğu bulunmuştur. Buna göre, ısı ile polimerize edilen örneklere ait artık MMA konsantrasyonu YKA kalibrasyon grafiği denkleminde, gama ile polimerize edilenlere ait artık MMA konsantrasyonu ise DKA kalibrasyon grafiği denkleminde hesaplanmıştır. Analiz sonuçları, örnek hazırlama işleminde yapılan hassas tartımlar kullanılarak "ağırlıkça % artık MMA" olarak raporlanmıştır. Her bir gruba ilişkin bulunan ortalama ve standart sapma değerleri ile veri aralığı Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 4. Numunelere Ait Örnek Kromatogramlar

Tablo 2. Çalışmada Yer Alan Grupların Artık Monomer İstatistik Değerleri

Grup	Ortalama % artık MMA	Standart Sapma	Veri Aralığı
Isı	3,68	± 0,26	3,96-3,07
Gama 15 kGy	0,94	± 0,03	0,98-0,90
Gama 25 kGy	0,67	± 0,02	0,72-0,65
Gama 35 kGy	0,64	± 0,15	0,85-0,48

Test grupları için ortalama % artık monomer miktarı en fazla ısı ile polimerize edilen örnek grubu için bulunmuştur. Gama ile polimerize edilen örnek gruplarına ait ortalama değerler daha düşük olup uygulanan doz arttıkça artık monomer içeriğinin azaldığı gözlemlenmiştir. Gruplar arasında medyan artık monomer düzeyleri yönünden istatistiksel olarak anlamlı farklılık saptanmıştır ($p < 0,001$). Isıl yöntem grubuna göre sırasıyla; 15 kGy, 25 kGy ve 35 kGy gruplarının medyan artık monomer düzeyleri istatistiksel anlamlı olarak daha düşüktür ($p = 0,010$; $p < 0,001$ ve $p < 0,001$). 15 kGy grubuna göre de sırasıyla; 25 kGy ve 35 kGy gruplarının medyan artık monomer düzeyleri istatistiksel anlamlı olarak daha düşüktür ($p < 0,001$ ve $p < 0,001$). 25 kGy ve 35 kGy grupları arasında ise medyan artık monomer düzeyleri yönünden istatistiksel olarak anlamlı farklılık görülmemiştir ($p = 0,282$). Ayrıca, ısı

ile ve 35 kGy dozda gama ile polimerize edilen örnek gruplarına ait veriler, 15 ve 25 kGy dozlarda gama ışınları ile polimerize edilen gruplara göre daha geniş bir veri aralığına sahiptir (Tablo 2).

B. TARTIŞMA

Protez kaide materyali olarak kullanılan akrilik rezinlerin estetik, yüzey düzgünlüğü, düşük su emilimi ve uygun fiyat gibi pek çok avantajları olmakla beraber mekanik özelliklerinin düşük olması en önemli dezavantajdır. Protez kaidelerini güçlendirmek amacıyla ilave edilen materyallerden biri olan fiber sistemleri rezinlerin mekanik özelliklerini iyileştirmeyi başarmıştır [17]. Ancak, fiber ile güçlendirilmiş akrilik rezinlerdeki artık monomer miktarı üzerine çok sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır [11-13, 16]. Bu çalışmalardan üçünde fiber ilavesinin artık monomer miktarında bir artışa neden olduğunu belirtmişlerdir [11-13]. Sadece Ertem ve arkadaşları ısı ile polimerize edilen polietilen fiber ile güçlendirilmiş rezinlerin artık monomer miktarının güçlendirme yapılmamış rezin örneklerine göre azaldığını ancak bu azalmanın istatistiksel olarak anlamlı olmadığını ($p > 0,05$) raporlamıştır [16]. Çalışmamızda ısı ile polimerize edilen örneklerde tespit edilen ortalama artık MMA miktarının (%3,68), ISO 20795-1:2013 standardının ısı ile polimerize edilen rezinler için müsaade ettiği en yüksek değer olan %2,2'den [18] yüksek bulunmasının sebebinin fiber ile güçlendirme işleminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu noktada bulgularımız Miettinen ve Vallittu, Yılmaz ve arkadaşları, Bayraktar ve arkadaşları tarafından rapor edilen sonuçlarla uyumludur [11-13].

Fiber ilavesiyle elde edilen akrilik kaide rezinlerinin dayanıklılığının yüksek olması için, rezin ile fiberler arasında iyi bir tutunma ve ara yüz bağlantısı gereklidir. Rezin ile fiber arasındaki zayıf bağlantı, yapıda mikro boşluklar oluşmasına neden olur. Bu durumun önüne geçmek için fiberleri monomer ile ıslatma ve toz/likit karışımının viskozitesini düşürme işlemi önerilmiştir [19]. Ancak, bu durum rezinin yapısındaki artık monomer miktarının artmasına neden olmaktadır. Isı ile polimerize edilen rezinlerdeki artık monomer miktarı, pişirme süresi ve sıcaklığının artırılması azaltılabilir [5, 20, 21]. Ayrıca, protezlerin su içinde 17 saat bekletilmesi ile yüzeyde bulunan artık monomerin tamamen uzaklaştığı bildirilmiştir [22]. Fakat, rezine bağlı olan ve yapının iç bölgelerinde hapsolmuş monomer bu kadar kolay uzaklaştırılmaz. Bu nedenle, fiber ile güçlendirilmiş rezinlerde artık MMA miktarını düşürmek hedefiyle çalışmamızda polimerizasyon yöntemi olarak gama radyasyonu kullanılmıştır.

Gama radyasyonu ile polimerizasyon, ısıl yöntemde olduğu gibi, "serbest radikal katılma polimerizasyonu" mekanizması üzerinden ilerlemektedir. Ancak, bu noktada, gama radyasyonun diğer yöntemlere göre avantajları olduğunu belirtmek gerekir. Bu yöntemle serbest radikal oluşturmak için bir başlatıcıya ihtiyaç duyulmaz, polimerizasyonun "başlama" safhası sıcaklıktan bağımsızdır, uygulanan doz ve/veya doz hızı değiştirilerek polimerleşme reaksiyonu kontrol altında tutulabilir [21]. Bu avantajlara sahip olan gama ışınları, çalışmamızda polimerizasyon yöntemi olarak kullanıldığında güçlendirilmiş rezinlerdeki artık monomer miktarı ısıl yöntemle polimerleştirilmiş örneklerle göre oldukça az bulunmuştur. Bu sonuç, Ertem ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmanın bulguları ile uyumluluk göstermemektedir [16]. Bu durumun uygulanan doz ve doz hızının farklı olmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Ertem ve arkadaşları polimerizasyonu, 15 krad/s (0,15 kGy/s) doz hızına sahip gama kaynağı ile 12 saat boyunca ışınlama yaparak gerçekleştirmişlerdir. Bu durumda, malzemeye toplam 1,8 kGy doz verilmiştir (1 kGy = 100 kRad). Bu doz, polimerizasyonun tamamlanması için muhtemelen yeterli olmamıştır. Diğer yandan, çalışmamızda daha yüksek dozlar (15, 25 ve 35 kGy) uygulanarak polimerleşmenin daha etkin bir şekilde gerçekleşmesi sağlanmıştır. Elde edilen ortalama artık MMA değerlerine göre, doz değeri yükseldikçe artık monomer içeriğinin düştüğü açıkça görülmektedir (Tablo 2). Çalışmamızda düşük artık monomer içeriği bulunmasını sağlayan ikinci faktör ise kullanılan ışınlama kaynağına ait doz hızının daha yüksek olmasıdır (1,95 kGy/s). Düşük doz hızına sahip kaynakla ışınlama yapıldığında istenilen doz değerine ulaşmak için daha uzun sürede ışınlama yapmak gerekir. Işınlama işleminde, ışınlama süresi arttıkça monomer radikallerinin birleşerek polimerik yapılar oluşturma reaksiyonlarının yanında bir takım yan reaksiyonların meydana gelme olasılığı artmaktadır. Özellikle ışınlama atmosferik şartlarda yapılıyorsa radikallere oksijen bağlanması ve oksijenli bileşiklerin oluşması söz konusu olabilir [23].

Bu durum, monomer radikallerinin birleşip polimer yapıya dönüşmesini inhibe ederek malzemedeki serbest monomer türlerinin fazla olmasına yol açabilmektedir.

İstatiksel test sonuçlarına göre, 15 ve 25 kGy dozlarda yapılan polimerizasyon işlemi sonrasında, bu gruplardaki örneklere ait artık MMA miktarlarının çok dar bir aralıkta değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Diğer yandan, ısı ve 35 kGy dozda ise sonuçlar daha geniş bir aralıkta yayılmıştır (Tablo 2). Isı ile polimerizasyon sırasında ortaya çıkan bölgesel ısı farklılıkları, artık monomer içeriğini etkilemekte; özellikle rezinin iç bölgelerinde daha fazla artık monomer kalmasına neden olabilmektedir. Buna karşılık, gama ışınlarının yüksek girciliğe sahip olması 15 ve 25 kGy’de gerçekleştirilen polimerleşme reaksiyonunun rezinin her bölgesinde aynı oranda etkin olmasını, dolayısıyla da artık monomer açısından bölgesel bir farklılık göstermemesini sağlamıştır. Ancak, 35 kGy dozda elde edilen verilerin geniş bir dağılım göstermesi polimerizasyon dışında başka türden reaksiyonların da etkinliğinin arttığına işaret eder. Işınlama sırasında polimerizasyonun yanı sıra çapraz bağlanma, bozunma ve oksijen katılması reaksiyonları da yürümektedir. Bunlar yarışmalı reaksiyonlar olup etkinliği, daha önceden de belirtildiği gibi, uygulanan doza ve doz hızına bağlıdır. Genellikle düşük doz değerlerinde polimerleşme reaksiyonu baskın iken, uygulanan doz değeri yükseldikçe çapraz bağlanma ve/veya bozunma reaksiyonlarının etkinliği artar [23]. Buna göre, çalışmamızda uygulanan 35 kGy dozun kritik değer olduğu, bu dozda örneklerin bazı bölgelerinde bozunma reaksiyonlarının baskın hale gelerek polimerleşmeyi inhibe ettiği, bazı bölgelerinde ise polimerleşme reaksiyonunun daha yüksek oranda yürüdüğü düşünülmektedir. Ayrıca, çalışmamızda kullanılan kaynağın doz hızına göre, örneklere 35 kGy doz verebilmek için 17,9 saat ışınlama yapılmıştır. Bu süre zarfında, oksijen difüzyonunun daha fazla gerçekleşebileceği dolayısıyla da ışınlama sırasında oluşan bazı radikallere oksijen bağlanması sonucu polimerleşme reaksiyonunun etkinliğinin azalabileceği de dikkate alınmalıdır. Sonuç olarak, 35 kGy dozda polimerleştirilen test grubundaki örneklere ait artık monomer içeriğinin, yarışmalı reaksiyonlar nedeniyle geniş bir veri aralığına sahip olduğu düşünülmektedir.

IV. SONUÇ

Bu çalışmada, ısı ve gamma ışınları ile üç farklı dozda polimerize edilmiş polietilen fiber ile güçlendirilmiş akrilik rezinlerdeki artık monomer miktarları HPLC ile tespit edilmiştir. Deneysel sonuçlar, fiber ile güçlendirmenin ısıyla polimerize edilmiş reçinelerdeki artık monomer içeriğini arttırdığını doğrulamaktadır. Bununla birlikte, gama ışınları ile polimerizasyon, bu problemi çözmek için ümit verici bir teknik olarak önerilmiştir. Araştırmamız, ışınlama işlemi sırasında uygulanan doz ve gama kaynağının doz hızının önemini de vurgulamıştır. Sonuç olarak, 25 kGy’den daha düşük dozlarla gerçekleştirilen gama polimerizasyon yönteminin artık monomer açısından uygun olabileceği önerilmiştir.

V. KAYNAKLAR

- [1] Y. Uçar, O. Bakar, M. Ekinci, B. Kayar, “Poliamid ile farklı polimetilmetakrilat protez kaide materyallerinin mikroorganizma tutulumunun karşılaştırılması,” *SDÜ Tıp Fak. Dergisi*, c. 20, ss. 8–13, 2013.
- [2] K. Anusavice, *Phillips' Science of Dental Materials*, 11th ed., St. Louis, USA: Saunders, 2003, pp. 721.
- [3] K. Anusavice, *Phillips' Science of Dental Materials*, 11th ed., St. Louis, USA: Saunders, 2003, pp. 143.

- [4] S. Kumbar, C. Laurencin, M. Deng, *Natural and Synthetic Biomedical Polymers*, 1st ed., Oxford, England: Elsevier Inc., 2014, -pp. 301-304.
- [5] U. Kedjarune, N. Charoenworoluk, S. Koontongkaew “Release of methyl methacrylate from heat-cured and autopolymerized resins: Cytotoxicity testing related to residual monomer,” *Aust. Dent. J.*, vol. 44, pp. 25-30, 1999.
- [6] İ. Baran, R. Nalçacı, “Diş hekimliğinde kullanılan materyaller ve alerjik reaksiyonlar,” *Atatürk Üniv. Diş Hek. Fak. Dergisi.*, c. 2, ss. 26-32, 2007.
- [7] N. Ivković, D. Božović, S. Ristić, V. Mirjanić, O. Janković, “The residual monomer in dental acrylic resin and its adverse effects,” *Contemp. Mater.*, vol. 1(4), pp. 84-91, 2013.
- [8] E. Kul, İ. Aladağ, “Polimetilmetakrilat protez kaide materyalinin fiziksel ve mekanik olarak güçlendirilmesi,” *Atatürk Üniv. Diş Hek. Fak. Dergisi.*, c. 15, ss. 102-108, 2016.
- [9] R. A. Rodfort, “Further development and evaluation of high-impact strength denture base materials,” *J. Dent.*, vol. 137, pp. 532-536, 1990.
- [10] R. K. Alla, S. Sajjan, V. R. Alluri, K. Ginjupalli, N. Upadhya, “Influence of fiber reinforcement on the properties of denture base resins,” *J. Biomater. Nanobiotechnol.*, vol. 4(1), pp. 91-97, 2013.
- [11] V. M. Miettinen, P. K. Vallittu, “Release of residual methyl methacrylate into water from glass fibre-poly(methyl methacrylate) composite used in dentures,” *Biomaterials*, vol. 18, pp. 181-185, 1997.
- [12] H. Yılmaz, C. Aydın, A. Çağlar, A. Yaşar, “The effect of glass fiber reinforcement on the residual monomer content of two denture base resins,” *Quintessence Int.*, vol. 34, pp. 148-153, 2003.
- [13] G. Bayraktar, O. Duran, B. Güvener, “Effect of glass fibre reinforcement on residual methyl methacrylate content of denture base polymers,” *J. Dent.*, vol. 31, pp. 297-302, 2003.
- [14] A. Usanmaz, Ö. Eser, A. Doğan, “Thermal and dynamic mechanical properties of γ -ray-cured poly(methyl methacrylate) used as a dental-base material,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 81, pp. 1291-1296, 2001.
- [15] M. C. Çehreli, S. Şahin, K. Ergunay, S. Ustaçelebi, U. A. Sevil, “Cytotoxicity of eluates from a gamma-ray-polymerized poly(methyl methacrylate),” *J. Biomater. Appl.*, vol. 18, pp. 223-231, 2004.
- [16] G. Ertem, E. Şimşek, Ö. Karacaer, “İki farklı polimerizasyon yönteminin polietilen fiberle güçlendirilmiş akrilik rezinlerin artık monomer miktarına etkisi,” *G. Ü. Diş Hek. Fak. Dergisi*, c. 28, ss. 9-16, 2011.
- [17] R. Kaplan, T. B. Özçelik, A. Gürbüz, “Tam protezlerin yapımında kullanılan akrilik rezinleri güçlendirme yöntemleri,” *Atatürk Üniv. Diş Hek. Fak. Dergisi.*, c. 1, ss. 70-76, 2006.
- [18] J. J. Manappallil, *Basic Dental Materials*, 4th ed., London, England: J. P. Medical Ltd., 2015, pp. 555.
- [19] P. K. Vallittu, V. P. Lassila, “Reinforcement of acrylic resin denture base material with metal of fibre strengtheners,” *J. Oral Rehabil.*, vol. 19, pp. 225-230, 1992.

- [20] A. Doğan, B. Bek, N. N. Çevik, A. Usanmaz, “The effect of preparation conditions of acrylic denture base materials on the level of residual monomer, mechanical properties and water absorption,” *J. Dent.*, vol. 23, pp. 313-318, 1995.
- [21] C. Y. K. Lung, B. W. Darvell, “Minimization of the inevitable residual monomer in denture base acrylic,” *Dent. Mater.*, vol. 21, pp. 1119-1128, 2005.
- [22] K. Anusavice, C. Shen, H. R. Rawls, *Phillips' Science of Dental Materials*, 12th ed., St. Louis, USA: Saunders, 2013, pp. 495.
- [23] R. J. Woods, A. K. Pikaev, *Applied Radiation Chemistry Radiation Processing*, New York, USA: Wiley, 1994, pp. 274.