

**POLİETERETERKETONA UYGULANAN FARKLI YÜZEY İŞLEMLERİNİN
YÜZEY PÜRÜZLÜLÜĞÜ, FAZ DEĞİŞİMİ VE BAĞLANMA DAYANIMINA
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Dt. Emel ARSLAN

Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı

Tez Danışmanı

Doç. Dr. İpek ÇAĞLAR

Uzmanlık Tezi-2021

**T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
DİŞ HEKİMLİĞİ FAKÜLTESİ**

**POLİETERETERKETONA UYGULANAN FARKLI YÜZEY
İŞLEMLERİNİN YÜZEY PÜRÜZLÜLÜĞÜ, FAZ DEĞİŞİMİ VE
BAĞLANMA DAYANIMINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Dt. Emel ARSLAN

**Protetik Diş Tedavisi Programı
Uzmanlık Tezi**

**Tez Danışmanı
Doç.Dr. İpek ÇAĞLAR**

RİZE-2021

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	VI
ÖZET	VII
ABSTRACT.....	IX
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XV
TABLolar DİZİNİ.....	XVII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Polietereketonun Kimyasal Yapısı.....	3
2.2. PEEK Polimerinin Tarihi	4
2.3. PEEK Polimerinin Genel Özellikleri	4
2.3.1. PEEK Polimerinin Avantajları.....	5
2.3.2. PEEK Polimerinin Dezavantajları.....	6
2.4. PEEK Polimerinin Çeşitleri	6
2.5. PEEK Polimerinin Medikal Kullanım Alanları	8
2.6. PEEK Polimerinin Dental Kullanım Alanları	9
2.6.1. İmplant Olarak Kullanımı	9
2.6.2. Protetik İmplant Parçaları	11
2.6.3. Hareketli Bölümlü Protez Olarak Kullanımı.....	12
2.6.4. Okluzal Splint Olarak Kullanımı	13
2.6.5. Obtüratör Olarak Kullanımı	14
2.6.6. Sabit Protezlerde Kullanımı	15
2.6.7. Ortodontik Kullanımı	16
2.7. PEEK Polimerinin Üretim Yöntemleri	17
2.7.1. Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi	17
2.7.2. Çekme-Ekstrüzyon Yöntemi.....	18
2.7.3. Sıkıştırma Kalıplama Yöntemi.....	18
2.7.4. Seçici Lazer Sinterleme.....	18
2.7.5. Eriyik Yığılma Modelleme.....	18
2.7.6. Bilgisayar destekli tasarım / Bilgisayar destekli üretim (CAD/CAM) Yöntemi	18
2.8. PEEK Polimerine Uygulanan Yüzey İşlemleri	19
2.8.1. Asit ile Pürüzlendirme.....	20

2.8.2. Aluminyum oksit Partikülleri ile Kumlama.....	21
2.8.3. Tribokimyasal Kumlama.....	22
2.8.4. Lazer Uygulaması	23
2.8.5. Plazma Uygulaması.....	24
2.8.6. Dental Adezivler	26
2.8.6.1. Adezivlerin İçerdiği Rezin Monomerler	27
2.8.6.1.1. Metilmetakrilat (MMA)	27
2.8.6.1.2. Hidroksietilmetakrilat (HEMA).....	27
2.8.6.1.3. 10-Metakrilol oksidesil dihidrojen fosfat (10-MDP)	27
2.8.6.1.4. Dimetakrilatlar (DMA).....	28
2.9. Kompozit Rezinlerin Özellikleri ve Yapısı	28
2.10. Yüzey Analiz Yöntemleri	30
2.10.1. Yüzey Pürüzlülüğünün Profilometrik Ölçümü	31
2.10.1.1. Kontak Uç Profilometresi	31
2.10.1.2. Optik Profilometreleri	32
2.10.1.3. Lazer Profilometreleri	32
2.10.2. Tarayıcı Elektron Mikroskopu İncelemeleri	32
2.10.3. Enerji Dağılım Spektrometresi Analizi	33
2.10.4. X-ışını Difraksiyon Analizi.....	33
2.11. Bağlanma Dayanımı.....	34
2.11.1. Makaslama Testi	35
2.11.2. Çekme Testi	36
2.11.3. Mikro-çekme Testi	36
2.12. Ağız İçi Koşulları Taklit Etme Yöntemleri.....	37
2.12.1. Termal Siklus	37
2.12.2. Bekletme ile Yaşlandırma Yöntemi	38
2.12.3. Oklüzal Yükleme ile Yaşlandırma Yöntemi	38
2.12.4. Çiğneme Simülatörü ile Yaşlandırma Yöntemi	38
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	39
3.1. Örneklerin Hazırlanması	41
3.2. PEEK Örneklerle Uygulanan Yüzey işlemleri.....	43
3.2.1. Kontrol Grubu	43
3.2.2. Sülfürik Asit Grubu.....	43
3.2.3. Piranha Grubu	44
3.2.4. Al ₂ O ₃ ile Kumlama Grubu	45

3.2.5. Tribokimyasal Kumlama Grubu	45
3.2.6. Lazer Grubu	45
3.2.7. Plazma Grubu.....	46
3.3. Yüzey Pürüzlülük Ölçümü.....	47
3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi	47
3.5. Enerji Dağılımlı Spektroskopisi Analizi	48
3.6. X-Ray Difraktometre Analizi.....	48
3.7. Adezyon Uygulaması	49
3.8. Termal Siklus İşlemi	50
3.9. Makaslama Bağlanma Dayanımı Ölçümü	50
3.10. Verilerin İstatistiksel Olarak Değerlendirmesi.....	51
4. BULGULAR.....	53
4.1. Yüzey Pürüzlülüğü	53
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri	54
4.3. PEEK Örneklerin Elementel Analizi	57
4.4. X-Ray Difraktometre Analizi	60
4.5. Bağlanma Dayanımı.....	64
4.6. Gruplar Arası İlişkinin Analizi.....	65
5. TARTIŞMA.....	66
6.SONUÇ VE ÖNERİLER.....	82
KAYNAKLAR	83

TEŞEKKÜR

Uzmanlık eğitimi süresince ve tez çalışmamda üstün sabrıyla yardım ve katkılarını benden esirgemeyen tez danışmanım ve hocam Doç. Dr. İpek ÇAĞLAR'a,

Bilgi birikimi ve engin tecrübesi ile yol gösteren, fakültemize her türlü imkanı sunan değerli hocam Prof. Dr. Zeynep YEŞİL DUYMUŞ'a,

Mesleki gelişmemde üzerimde büyük emekleri olan anabilim dalımızın değerli öğretim üyeleri Sayın Doç. Dr. Sabit Melih ATEŞ ve Doç.Dr. Murat ALKURT'a,

Bu tez çalışmasını TDH-2020-1095 proje numarası ile destekleyen Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne,

Çalışmamızda plazma uygulamasını yapmamıza fırsat veren Dr. Öğr. Başak KUŞAKÇI ŞEKER'e,

Recep Tayyip Erdoğan Merkez Labotuarı öğretim üyelerinden Dr. Öğr. Üyesi Tuğba BAYAZIT ve Doç.Dr. Murat ŞİRİN'e,

Bu süre boyunca yardımlarını esirgemeyen çalışmaktan mutluluk duyduğum tüm çalışma arkadaşlarıma ve personele,

Her daim varlıklarını yanımda hissettiğim canım anneme, babama ve biricik kardeşime teşekkürlerimi sunarım.

Emel ARSLAN

ÖZET

Polietereterketona Uygulanan Farklı Yüzey İşlemlerinin Yüzey Pürüzlülüğü, Faz Değişimi ve Bağlanma Dayanımına Etkisinin İncelenmesi

Amaç: Bu çalışmanın amacı, polietereterketona (PEEK) uygulanan farklı yüzey işlemlerinin yüzey pürüzlülüğüne, kompozit rezin ile bağlanma dayanımına ve faz değişim analizlerine etkisinin incelenmesidir.

Materyal ve Metot: PEEK bloklardan 5x5x2 mm boyutlarında toplam 140 adet örnek hazırlandı. Örnek yüzeyleri 1200 gritlik silikon karbid kâğıt ile standardize edildikten sonra farklı yüzey işlemleri uygulamak için 7 gruba ayrıldı (n=20); yüzey işlemi uygulanmayan örnekler kontrol grubu, sülfürik asit uygulaması, piranha çözeltisi uygulaması, Al₂O₃ ile kumlama, tribokimyasal kumlama, Er-YAG lazer ve plazma uygulaması şeklinde bölündü. Örneklerin yüzey topografik incelenmesi için profilometre cihazı kullanıldı. Örnek yüzey görüntüleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile elde edilerek elementel değişim analizleri Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) ile her gruptan bir örneğin faz değişim analiz incelemeleri X-Ray Difraktometre cihazı ile yapıldı. Örneklerin bağlantı yüzeylerine adeziv sistem uygulaması sonrasında 3 mm özel silindir kalıp aracılığıyla kompozit rezin uygulandı ve polimerize edildi. 24 saat 37 °C’de suda bekletilen örnekler 5 ile 55 °C sıcaklık aralığında 5000 döngü hızlandırılmış yaşlandırma işlemine tabi tutuldu. Örneklerle Universal Test Cihazında makaslama bağlanma dayanım testi yapıldı. Elde edilen veriler tek yönlü ANOVA testi ve Tukey çoklu karşılaştırma testi ile p<0.05 anlamlılık düzeyinde değerlendirildi.

Bulgular: Elde edilen verilere göre, en yüksek yüzey pürüzlülük değeri Al₂O₃ ile kumlama grubunda (3.09 µm), en yüksek bağlanma dayanım değeri sülfürik asit (13.28 MPa) grubunda elde edildi (p<0.05). Yapılan korelasyon analizi sonucunda yüzey pürüzlülüğü ile bağlanma dayanım değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki

bulunmadı ($p>0,05$). Al_2O_3 ile kumlama ve lazer grubunda kontrol grubundan farklı pik noktaları izlendi.

Sonuç: Çalışmada uygulanan tüm yüzey işlemlerinin yüzey pürüzlülüğü ve bağlanma dayanımını arttırdığı görüldü. Bağlanma dayanımı için yüzeydeki kimyasal değişimlerin fiziksel değişimler kadar önemli olduğu sonucuna varıldı.

Anahtar kelimeler: PEEK, Yüzey işlemi, Yüzey pürüzlülüğü, Bağlanma dayanımı, Faz değişimi



ABSTRACT

The Investigation of the Effect of Various Surface Treatments on Surface Roughness, Phase Transformation and Bond Strength of Polyetheretherketone

Aim: The aim of this study was to see how different surface treatments for polyetheretherketone (PEEK) affected surface roughness, composite resin bond strength, and phase transformation analyses.

Material and Methods: A total of 140 specimens of 5x5x2 mm dimensions were prepared from PEEK blocks. After standardizing the specimens surfaces with 1200 grit silicon carbide paper, they are divided into seven groups (n=20) to apply different surface operations: untreated samples, sulfuric acid application, piranha solution application, sander with Al₂O₃, tribochemical sander, and ER-YAG laser and plasma application. The surface topography assessment of the specimens was performed using a profilometer device. Scanning Electron Microscopy (SEM) was used to obtain surface images of the specimens, and an Energy Distribution Spectrometer was used to analyze elemental change (EDS). On extra specimens produced from each group, phase change analysis was performed using an X-Ray Diffractometer device. Following the application of the adhesive system to the samples' joint surfaces, composite resin was applied and polymerized using a 3 mm customized roller mold. The specimens were aged for 5000 cycles at temperatures ranging from 5 to 55 °C after being stored in water at 37 °C for 24 hours. Shear bond strength test was performed by the Universal test machine. Obtained data were evaluated with one-way ANOVA test and Tukey multiple comparative test. The results were evaluated at the p<0.05 significance level.

Results: According to test data obtained, the highest surface roughness value was obtained in the sandblasting group with Al₂O₃ (3.09 µm) and the highest bond strength value was obtained in the sulfuric acid group (13.28 MPa) (p<0.05). As a result of the

correlation analysis, no statistically significant relationship was found between the surface roughness and bond strength values ($p>0.05$). Different peak points were observed in the Al_2O_3 sandblasting and laser groups compared to the control group.

Conclusions: The surface roughness of all the surface treatment applied in the study and was found to increase the bond strength. All of the surface treatments used in the study increased surface roughness and bond strength, according to the results. Surface chemical changes have been shown to be just as important as physical changes in bond strength.

Keywords: PEEK, Surface treatment, Surface roughness, Bond strength, Phase transformation

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

PEEK	:Polietereeterketon
PAEK	:Poliarileterketon
CFR-PEEK	:Karbon fiber takviyeli PEEK
GFR-PEEK	:Cam fiber takviyeli PEEK
T_g	:Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	:Erime geçiş sıcaklığı
T_f	:Akma sıcaklığı
T_c	:Rekristalizasyon geçiş sıcaklığı
Al₂O₃	:Alüminyum oksit
CAD/CAM	:Bilgisayar destekli tasarım/Bilgisayar destekli üretim
Dk	:Dakika
EDS	:Enerji dağılım spektroskopisi
µm	:Mikrometre
N	:Newton
O₂	:Oksijen
C	:Karbon
Si	:Silisyum
Al	:Alüminyum
Ti	:Titanyum
Ba	:Baryum
Ar	:Argon
Cr-Co	:Krom-Kobalt
Zr₂O	:Zirkonyum oksit
BaPO₄	:Baryum fosfat

SLS	:Seçici lazer sinterleme
FDM	:Eriyik yığma modelleme
3D	:Üç boyutlu
H₂SO₅	:Peroksimonosülfürük asit
H₂O₂	:Hidrojen Peroksit
%	:Yüzde
µg	:Mikrogram
µl	:Mikrolitre
g	:Gram
KGy	:Kilo gray
SEM	:Taramalı elektron mikroskobu
sn	:Saniye
SPSS	:Statistical Package for the Social Sciences
XRD	:X-Ray Difraksiyon
°C	:Derece santigrat
GPa	:Gigapascal
MPa	:Megapascal
Mm	:Millimetre
ISO	:Uluslararası Standardizasyon Organizasyonu
cm²	:Santimetrekaire
cm³	:Santimetreküp
Ra	:Yüzeyin ortalama pürüzlülüğü
Rz	:Yüzeydeki en yüksek sivri uçların ortalamaları
Rpm	:Yüzeydeki en derin noktaların ortalamaları
µm²	:Mikrometrekaire

LR	:Profil uzunluk oranı
Nm	:Nanometre
IM	:Işık mikroskobu
kg	:Kilogram
MMA	:Metilmetakrilat
PETIA	:Pentaeritritol triakrilat
EDMA	:Etilen glikol dimetilakrilat
HEMA	:Hidroksietilmetakrilat
10-MDP	:10 metakrilol oksidasil hidrojen fosfat
DMA	:Dimetakrilat
Bis-GMA	:Bisfenol A Glisidilmetakrilat
UDMA	:Üretan dimetakrilat
TEGDMA	:Trietilenglikol-dimetakrilat
PVDF	:Polivinil diflorür
PMMA	:Polimetilmetakrilat
PES	:Polietilen sülfat
TME	:Temporamandibular eklem
TEA	:Total eklem artroplastisi
HA	:Hidroksiapatit
BT	:Bilgisayarlı tomografi
MR	:Manyetik rezonans
Atm	:Atmosfer basıncı
Er-YAG	:Erbiyum-itriyum-Aluminyum-Garnet lazer
Nd-YAG	:Neodimyum-itriyum-Aluminyum-Garnet lazer
CO₂	:Karbondioksit

KTP	:Potasyum titanil fosfat
W	:Watt
QSP	:Kuantum kare atım modu
RF	:Radyo frekansı
Hz	:Hertz
r	:Yarıçapı
Pa	:Pascal
mJ	:Megajule
Ma	:Miliamper
ρ	:Spearman'in rho katsayısı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. PEEK' in kimyasal yapısı.....	3
Şekil 2.2. PEEK implant.....	10
Şekil 2.3. PEEK abutment	11
Şekil 2.4. PEEK destekli hareketli bölümlü protez	13
Şekil 2.5. PEEK okluzal splint	14
Şekil 2.6. PEEK obturatör	14
Şekil 2.7. PEEK alt yapılı sabit protez	16
Şekil 2.8. PEEK ile üretilen yer tutucu.....	17
Şekil 3.1. A. Çalışmada kullanılan PEEK blok, B. PEEK örneklerin tasarımı	41
Şekil 3.2. Hassas kesme cihazı	41
Şekil 3.3. PEEK örneklerin boyutları	42
Şekil 3.4. Çalışmada kullanılan örnekler.....	43
Şekil 3.5. PEEK örneklere sülfürik asit uygulaması	44
Şekil 3.6. PEEK örneklere piranha çözeltisi uygulaması	44
Şekil 3.7. Çalışmada kullanılan kumlama cihazı.....	45
Şekil 3.8. PEEK örneklere tribokimyasal kumlama uygulaması.....	45
Şekil 3.9. Er:YAG lazerin uygulaması.....	46
Şekil 3.10. A. Plazma cihazı, B. PEEK örneklere plazma uygulaması.....	46
Şekil 3.11. PEEK örneklerin yüzey pürüzlülüğünün ölçümü.....	47
Şekil 3.12. A. Altın kaplama cihazı, B. SEM cihazı	48
Şekil 3.13. Çalışmada kullanılan adeziv sistem	49
Şekil 3.14. Çalışmada kullanılan kompozit rezin	49

Şekil 3.15. Termal siklus cihazı.....	50
Şekil 3.16. Makaslama kuvvetinin uygulanması	51
Şekil 4.1. Ortalama yüzey pürüzlülük değerleri(μm)	54
Şekil 4.2. Kontrol grubuna ait SEM görüntüleri	54
Şekil 4.3. Sülfürik asit grubuna ait SEM görüntüleri	54
Şekil 4.4. Piranha grubuna ait SEM görüntüleri.....	55
Şekil 4.5. Al_2O_3 ile kumlama grubuna ait SEM görüntüleri	55
Şekil 4.6. Tribokimyasal kumlama grubuna ait SEM görüntüleri.....	55
Şekil 4.7. Lazer grubuna ait SEM görüntüleri.....	56
Şekil 4.8. Plazma grubuna ait SEM görüntüleri.....	56
Şekil 4.9. PEEK örnek yüzeylerinde oluşan elementsel dağılım	59
Şekil 4.10. PEEK örneklerin X-Ray difraksiyon şekilleri.....	63
Şekil 4.11. Tüm örneklerin karşılaştırmalı XRD analiz grafiği	63
Şekil 4.12. Ortalama bağlanma dayanım değerleri(MPa)	65

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No</u>	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan malzemeler	40
Tablo 4.1. Yüzey pürüzlülük değerlerinin ortalama ve standart sapma değerleri (μm) (N=20).....	53
Tablo 4. 2. Bağlanma dayanım değerlerinin ortalama ve standart sapma değerleri (MPa) (N=20).....	64
Tablo 4.3. Yüzey pürüzlülük ile bağlanma dayanım sonuçları arasındaki korelasyon katsayıları (r).....	65

1. GİRİŞ

Modern diş hekimliğinde estetik restorasyonlara olan yoğun ilgi ve talep, diş hekimlerini ve malzeme üretici firmaları estetik kaliteyi daha da artıran malzemeler konusunda araştırmalar yapmaya yöneltmiştir¹. Metal destekli seramiklerin estetik görünümünün iyi olmaması, kenar uyum sorunları, protezin artan ağırlığı, metalik tat ve metallere karşı oluşan alerjik reaksiyonlar polietereeterketon (PEEK) polimerlerinin diş hekimliğinde kullanımını gündeme getirmiştir².

Saf PEEK'in düşük elastik modülüsüne ve yüksek kırılma gerilim direncine sahip olması nedeniyle sabit ve hareketli protezler için alternatif bir altyapı malzemesi olarak kullanılmasını sağlamıştır^{3, 4}. PEEK suda çözünmez ve düşük reaktiviteye sahiptir. Ağızdaki diğer metallerle temas ettiğinde korozyona uğramaz⁴. Materyalinin üstün mekanik ve fiziksel özelliklerine rağmen grimsi-kahverengi veya opak-beyaz renkte olması özellikle anterior bölgede estetik monolitik restorasyonlar için kullanım alanını sınırlamaktadır. Bu nedenle, PEEK'in sabit protetik alt yapı olarak kullanıldığı restorasyonlarda kompozit rezin ile veneerlenmesi gerekmektedir⁵.

PEEK düşük yüzey enerjisi ve kimyasallara karşı dirençli yapıda olması, kompozit rezin ile bağlanması sürecinde sorunlara yol açmaktadır. Bu durum klinik olarak kullanımında hala bir problem olarak kalmaya devam etmektedir⁴. PEEK altyapılar ile kompozit rezin materyalleri arasında güvenilir bir bağlanma sağlamak için ilk adım yüzey işlemleri ile yüzey pürüzlülüğünü arttırarak kompozit materyalinin, PEEK de oluşan mikroretantif alanlara nüfus etmesini sağlamak ve oluşan tutuculuk ile bağlanma dayanımını arttırmaktır⁶. Artan yüzey pürüzlülüğü; yüzey gerilimini azaltarak ıslanabilirliği ve yüzey alanını arttırır, mikromekanik tutuculuk sağlar⁷. Uzun süreli bir bağlanma; kimyasal retansiyon, (mikro) mekanik retansiyon veya bunların bir kombinasyonu ile sağlanabilir. Yapılan çalışmalarda PEEK ile kompozit rezinin

bağlanma dayanımını arttırmak için çeşitli yüzey işlemleri uygulanmaktadır. Fakat uygulanan bu işlemlerin malzemenin mekanik özelliklerine etkisi bilinmemektedir.

Bu çalışmanın amacı; PEEK örneklerle uygulanan farklı yüzey işlemleri sonrasında fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerindeki değişimlerinin araştırılmasıdır.

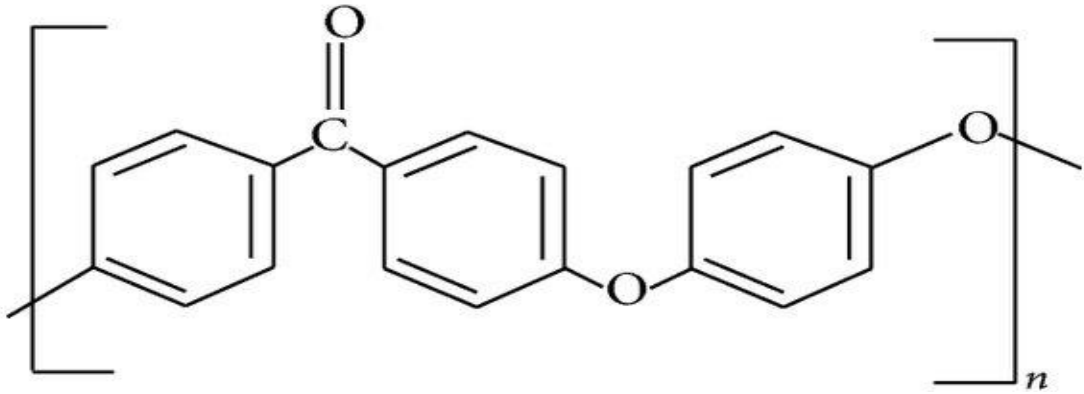
Bu doğrultuda çalışmanın sıfır hipotezi;

- i. PEEK yüzeyine uygulanan farklı yüzey işlemlerinin bağlanma dayanımı, yüzey pürüzlülüğü ve faz değişimine etkisinin olmayacağı,
- ii. Yüzey pürüzlülüğü ile bağlanma dayanımı arasında doğrusal bir ilişki olmayacağı şeklinde oluşturuldu.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polietereterketonun Kimyasal Yapısı

Kristalin ve amorf fazlardan oluşan Polietereterketon (PEEK), poliarileterketon (PAEK) ailesinin bir üyesidir. Semikristal ve poliaromatik lineer yapıda olan PEEK polimerlerinin kimyasal adı [-oksi -1,4-fenilen-oksi-1,4-fenilen-karbonil- 1,4-fenilen-] olarak bilinmektedir ve $(-C_6H_4-O-C_6H_4-C_6H_4)_n$ şeklinde formülüne edilir (şekil 2.1.)⁸. Toplam PEEK hacminin %35'ini oluşturan kristalin faz ince lamellerden, polimerin geri kalan yapısı şekilsiz amorf fazdan meydana gelmektedir⁹. Aromatik yapı aril halkaları arasındaki keton ve eter gruplarının birleşiminden oluşur. Aromatik halkalar; polimer yapısını mekanik, termal ve oksidatif ataklara karşı stabil hale getirmektedir. Bu özellikleri sayesinde radyasyona karşı oldukça dirençli hale gelmektedir¹⁰. Kimyasal yapısına eklenen birçok takviye maddesiyle (cam ve karbon fiberleri gibi) fonksiyonel monomerlerle pre-polimerizasyona; sülfonasyon, aminasyon, nitrasyon gibi kimyasal modifikasyonlarla post-polimerizasyona uğrayabilir¹¹.



Şekil 2.1. : PEEK'in kimyasal yapısı

2.2. PEEK Polimerinin Tarihçesi

İngiliz bilim adamları tarafından 1978 yılında geliştirilen polimer¹², ısıya dayanıklılığı, çözücü direnci, mükemmel elektriksel izolasyon, yüksek aşınma ve yorulma direnci gibi üstün mekanik özelliklerinden dolayı uçak ve türbin bıçakları gibi endüstriyel sanayi uygulamalarında sıklıkla kullanılmıştır. 1990'ların sonuna gelindiğinde ise elastik modülünün insan kortikal kemiğine yakın olması özelliğiyle ortopedik ve travmatik olgularda tercih edilmeye başlanmıştır¹³. 1992 yılında önce estetik abutmentler şeklinde, daha sonra implant materyali olarak diş hekimliğinde kullanılmaya başlanmıştır. Günümüze kadar polimerin kullanım alanını geliştirmek amacı ile kimyasal yapısında pek çok değişiklikler yapılmıştır¹⁴.

2.3. PEEK Polimerinin Genel Özellikleri

PEEK; yüksek stabilite, kayma (creep) ve hidrolize direnci gibi mekanik özelliklere sahip gri beyaz, radyolusent sert bir materyaldir¹⁵. Polimerin 4 önemli termal değişim noktası vardır¹⁶.

1. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 143 °C
2. Erime sıcaklığı (T_m) 343°C
3. Akma sıcaklığı (T_f) 390°C
4. Rekrystalizasyon geçişi (T_c)

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g), polimer zincirlerinin kırılğan bir cam gibi davranarak sıcaklık derecesinin altındaki değer olarak tanımlanmaktadır. T_g değerinin altında polimer zincirleri birbirleri arasından geçmek için yeterli enerjiye sahip değildir. Bu nedenle, mekanik streslere verdiği cevap, moleküler zinciri ayakta tutan kovalent bağların kopmasıdır. Oda ve vücut sıcaklıkları, camsı geçiş sıcaklığının altında olmasından dolayı camsı bir polimere göre daha akıcı bir materyaldir. Bu özelliği sayesinde, PEEK üretim yöntemi ve test koşullarına bağlı olarak, %10-60 arasında uzama gösterebilmektedir.

Erime sıcaklığı (T_m), içeriğindeki kristallerin kalınlığı ile doğru orantılıdır. Daha kalın PEEK kristalleri içeren polimerler, küçük kristal içerenlere göre daha yüksek derecede erime eğilimi gösterirler. PEEK için bu değer, 390°C civarındadır. Bu sıcaklık akma sıcaklığını ifade eder. Rekristalizasyon geçişi (T_c), PEEK materyalinin üretim şekline bağlı olarak camsı geçiş sıcaklığının üzerindeyken hızlıca soğutulmasının ardından, sıcaklık tekrar arttığında yeniden kristaller oluşmasıdır. Bu faza, rekristalizasyon fazı denir. Sıcaklık, T_g değeri üzerine çıktığında, polimerin yapısındaki amorf alanlar hareketlenir ve Van Der Waals gibi moleküller arası ikincil kuvvetler, polimerin akışkanlığını ve hareketini etkiler. Materyal, önceden erime sırasında hızlıca soğutulduysa, sıcaklık tekrar T_g üzerine çıktığında, polimerin kristal oluşturmaya veya rekristalizasyona eğilim göstermesi beklenir¹⁷.

Düşük yoğunluğu (1.32 g / cm^3) ve reaktiviteye sahip olan PEEK polimerinin çözünürlük direnci yüksektir¹⁸. Kesici frezlerle kolayca şekillendirilmesi özelliği çok yönlü seri üretim yapılmasına olanak sağlamaktadır. Ayrıca diğer polimerler göre kütle kaybına ve madde uzaklaşmasına neden olan termal bozulma derecesi de yüksektir. PEEK polimerlerinin ekonomik olması, metallere göre daha düşük yoğunlukta olmaları ve daha yüksek dayanıklılık göstermesi diş hekimliğinde kullanılan malzemeler arasına girmesini sağlamıştır¹⁷.

2.3.1. PEEK Polimerinin Avantajları

PEEK üstün biyolojik özelliklere sahiptir¹⁹. Polimerin elastik modülü ($3\text{-}4 \text{ GPa}$) insan kemiğine ve dentine yakındır²⁰. PEEK altyapılar çiğneme sırasında stres absorpsiyon özelliğine sahiptir. Alerjen değildir, dayanıklı ve hafiftir. Düşük elastik modülü bulunan materyallerin, stres kırıcı gibi davranarak oklüzal gerilimi azalttığı belirtilmiştir. Yüksek doku uyumu ve düşük bakteri plağı tutulumu gibi avantajlara sahiptir²¹. Antagonist dişte aşındırma oluşturmaz. 60°C ile -200°C sıcaklıkları arasında

özelliklerinde herhangi bir deformasyon gözlenmeden kullanılabilirler. Yüksek sıcaklık dayanımı vardır. Termal bozunmaya karşı yüksek dirençlidir. Metal içermediği için metalik tat ve metal alerjisi oluşturmadiğundan dijital olarak hastanın anatomisine uygun şekilde tasarlanabilir. Bu durum hastanın kullanımı için yüksek konfor sağlamaktadır. Termal ya da elektriksel iletkenliğe sahip değildir, radyolüsent görüntü verir. Radyolüsent polimer olduğundan; röntgen, Bilgisayarlı Tomografi (BT) taraması veya Manyetik Rezonans (MR) görüntülemeye titanyum ile karşılaştırıldığında görüntüde bozulma oluşturmama özelliğine sahiptir¹⁹. Saf materyaldir, katkı maddesi yoktur ve renksizdir. PMMA gibi polimerizasyon işlemi sırasında büzülme göstermez²².

2.3.2. PEEK Polimerinin Dezavantajları

Grimsi bir renge ve düşük translusentliğe sahip olan polimerin monolitik restorasyon olarak kullanım alanı sınırlı kalmaktadır. Bu nedenle, estetik bir materyal ile beraber kullanılması gerekmektedir. Düşük yüzey enerjisi estetik materyaller ile bağlantısının zayıf olmasına neden olmaktadır. Farklı yüzey işlemleri ile yüzey modifikasyonu sağlanarak bağlanma dayanımlarının artırılması ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır^{23, 24}. Stawercyzk ve ark.^{8, 25}, PEEK yüzeyine uygulanan farklı yüzey işlemleri sonrasında PEEK malzemesinin kompozit rezin ile bağlanma dayanımlarının arttığı belirtilmiştir. PEEK'in dezavantajlarından biri de materyalinin kullanımının yüksek maliyet içermesidir²².

2.4. PEEK Polimerinin Çeşitleri

PEEK polimerinin elastik modülüsünün kortikal ve spongios kemige yakın olmasına sağlamak için polimer yapısına farklı katkı maddeleri eklenmektedir. En sık kullanılan katkı maddeleri karbon fiber, cam fiber, % 30 oranında baryum fosfat ($BaPO_4$), titanyum dioksit (TiO_2) ve seramik parçacıklarıdır. PEEK polimer yapısını karbon fiber

eklenerek karbon fiber takviyeli PEEK (CFR-PEEK) ve cam fiber eklenerek cam fiber takviyeli PEEK (GFR-PEEK) geliştirilmiştir. Eklenen fiberlerin dizilim şekilleri ve uzunluğu elde edilecek yapının elastik modülünün farklılaşmasına neden olur. Böylelikle CFR-PEEK'in elastik modülü 18 GPa, GFR-PEEK için 12 GPa'ya çıkartılabilmektedir²⁶. Geliştirilen bu materyaller, doldurucusuz PEEK'e göre daha iyi kimyasal direnç, doğal radyolüsenst ve manyetik rezonans görüntüleme uyumluluğu sağlar^{27, 28}. Modifiye edilen bu özellikleri ile CFR-PEEK tıbbi implant üretim aşamalarında kullanılmıştır²⁰. Ayrıca, parçacık partikül hidroksiapatit (HA)'nın PEEK matrisine dahil edilmesiyle, malzemenin mekanik özelliklerinin, özellikle de Young modülünün önemli ölçüde iyileştirilebileceği öngörülmektedir. Biyoaktif HA'nın mevcudiyeti çevre doku ile uygun bir implant integrasyonu sağlamaktadır²⁹. Barkarmo ve ark.³⁰ implantların osseointegrasyonunu inceledikleri çalışmalarında, hidroksiapatit ile kaplı PEEK implantların kaplanmamış PEEK implantlara göre daha iyi osseointegrasyon gösterdiğini bildirmişlerdir.

Polimer yapıya eklenen bir diğer katkı maddesi olan titanyum dioksit (TiO₂) ile modifiye edilen PEEK yüzey kaplanmasında implant biyoaktivitesinin arttığı görülmüştür. Polimerin hidrofilik özelliğini yükselterek hücre proliferasyonunu artırır⁷. Walsh ve ark.³¹ koyunların femur ve kaval kemiğine yerleştirilen Ti ile modifiye edilen PEEK implantın saf PEEK implanta oranla mekanik ve histolojik özelliklerinin daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

PEEK polimerinin kristal matriksine 0.3-0.5 mm gren boyutundaki seramik doldurucuların homojen olarak eklenmesi ile yüksek performanslı polimerler elde edilmektedir. Seramik doldurucu polimerin yüzeyi iyi polisajlanma özelliğini sağlamaktadır. Bu özellik, üst yapı gerektirmeyen endokron uygulamalarında PEEK polimerini alternatif bir materyal yapmaktadır³². Wang ve ark.³³ doldurucu ilave edilmiş

PEEK'in doldurucusuz polimerden daha düşük sürtünme katsayısı gösterdiğini ve dolgu maddesi olarak ZrO₂ nano parçacıklarının aşınmayı azaltmada etkili olduğunu bildirmiştir. Aşınma dayanımı oldukça iyi olan polimerin sürtünme katsayısı düşüktür. Özellikle 0,3 µg/mm³'den düşük su çözünürlüğü ve diğer materyallere karşı düşük reaktivesiyle alerjisi olan hastalar için uygundur³.

2.5. PEEK Polimerinin Medikal Kullanım Alanları

PEEK yorulma gerginliğine, radyolojik şeffaflığa ve yaygın sterilizasyon tekniklerine uygunluğundan dolayı; saf PEEK olarak omurga ameliyatlarında, intervertebral disklerde, parmak protezlerinde, kırıkların sabitlenmesinde, maksillofasiyal ameliyatlarda ve eklem protezlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır⁷. Yapılan çalışmalarda, alerji ve duyarlılık vakası bildirilmemiş olup, materyalin biyouyumluluğunun yüksek olduğu raporlanmıştır³⁴. Omurga kafesinde lumbar füzyonu için PEEK kullanılan hastalarda 2 yıllık klinik takip sonrasında materyalin olumlu sonuçlar verdiği belirtilmiştir³⁵.

PEEK radyolüsent olduğu için bilgisayarlı tomografi (BT), manyetik rezonans görüntüleme (MRI) ve X-ray gibi görüntüleme teknikleriyle uyumludur. PEEK ortopedik, spinal ve travma implantlarında geleneksel tedavi yöntemi olarak kullanılan metalik malzemelerin (titanyum ve paslanmaz çelik vb.) yerine geçebilir³⁶. Biyomedikal uygulamalar için PEEK, işleme ve ısı ile kolayca tekrar sterilize edilebilme ve şekillendirilebilme gibi faydalar sunmaktadır²⁹.

PEEK'in tercih edildiği bir diğer tıbbi alan kraniofasial deformitelerdir. Kraniofasial deformasyonların sadece fonksiyonel değil, aynı zamanda estetik ve psikolojik açıdan da önemli sonuçları vardır. Anatomik yapılar içermesi sebebi ile maksillofasiyal rekonstrüksiyonu zor bir işlem olmaya devam etmektedir. Kraniofasial deformasyonlar için tam olarak uygun bir materyal henüz bulunmamasına rağmen PEEK

ile iyi sonuçlara ulaşılmıştır^{34, 37}. Yapılan çalışmada, CAD/CAM dayalı PEEK ve hastaya özel implantlar kullanılarak kraniyofasial *rekonstrüksiyon* yapılan hastaların 4 yıllık incelenmesi sonucunda; PEEK düşük komplikasyonu oranı ve yüksek hasta memnuniyeti ortaya koymuştur³⁸.

Total Eklem Artroplastisinde (TEA) bozuk eklem yüzeyinin yapay materyallerle değiştirilerek eklem tekrar fonksiyon ile stabilite kazandırılmasını amaçlamaktadır. TEA pek çok sebepten dolayı başarısızlık ile sonuçlanmaktadır. Bu başarısızlıklarının çözümü, daha uyumlu materyallerin kullanılmasıdır. Materyal, yüklenmenin kemik üzerinde fizyolojik olarak dağıtılmasına izin vermelidir. PEEK, TEA operasyonlarında kullanılabilir özelliklere sahip bir materyaldir. Son yıllarda, total eklem replasmanında polimerin potansiyelini araştırmak için yapılan bir çalışma saf PEEK ve karbon fiber kompozit materyallerinin başarılı sonuçlar verdiğini göstermiştir³⁹.

2.6. PEEK Polimerinin Dental Kullanım Alanları

PEEK, bir metale kıyasla biyomekanik özellikleri sayesinde en iyi seçeneklerden biri olarak kabul edilir. Buna rağmen, ortopedik ve dental uygulamalar için biyoaktivitesinin iyileştirilmesine ihtiyaç vardır⁴⁰.

PEEK diş hekimliğinde geçici abutment⁷, implant materyali⁴¹, implant destekli bar, sabit protetik alt yapı materyali⁴², hareketli bölümlü protezlerde ana bağlayıcı, kroşe ve diğer protetik parçaların yapımında kullanılmaktadır²⁵.

2.6.1. İmplant Olarak Kullanımı

Dental implantlar, diş eksikliği olan hastaların fonksiyon ve estetik kayıplarını telafi ederek yaşam kalitesini arttıran etkili tedavi yöntemleri arasındadır. 1960'ların sonunda Branemark tarafından üretilen saf titanyum, implantlar içinde en fazla tercih edilen malzeme olarak bilinmektedir⁴³. Titanyumdan yapılmış implantlar iyi

fizikokimyasal ve mekanik özelliklere sahipken, titanyum implant ve çevresindeki kemik dokusunun elastik modülünün farklılığı ve implant-kemik ara yüzünde stres; implant ve vida kırığı, peri-implantitis ve kemik kaybı gibi sorunların ortaya çıkmasına neden olmaktadır⁴⁴. PEEK polimerinin elastik modülünün kemiğe yakın olması, bozulmaya karşı yüksek direnç göstermesi implant olarak uzun vadeli bir biyomalzeme olarak önerilmesini sağlamıştır²⁷. PEEK implantın (Şekil2.2.) daha az alerjik reaksiyonlara neden olması, manyetik rezonans görüntülemeye daha az artefakt oluşturmaması, gri ve bej renkleri ile daha estetik bir görünüm sağlaması titanyum implanta karşı tercih edilme sebepleri arasındadır⁴⁵.

Günümüzde, PEEK implantlarının biyoaktivitesini, osseointegrasyonunu ve fiziksel özelliklerini artırmak amacı ile (yani biyoaktif maddelerin PEEK substratına ilave edilmesi) çeşitli yüzey işlemleri (fiziksel, kimyasal işlem ve yüzey kaplaması gibi) denenmiştir⁴⁶. Schwitalla ve ark.⁴⁷, PEEK materyalinden üretilen farklı uzunluktaki implantlar titanyumdioksit ve baryumoksitle muamele edilip edilmemelerine ve cam fiberlerle takviye edilmelerine göre bir yorulma testine tabii tutmuşlar. Çalışmanın sonunda elastik limit açısından bakıldığında, tüm örneklerin maksimum çiğneme kuvvetlerinin neden olduğu baskıya dayanabildiğini bildirilmişlerdir.



Şekil 2.2. PEEK implant

2.6.2. Protetik İmplant Parçaları

Abutmentler; mekanik, biyolojik ve estetik beklentileri karşılayan bir materyalden üretilmelidir⁴⁸. PEEK materyalinden de iyileşme başlıkları, geçici ve bireysel abutmentler üretilmektedir (Şekil 2.3.)⁴⁹. Polimer, implant abutment materyali olarak kullanıldığında iyileşme fazında veya sonrasında ağız içinde herhangi bir değişiklik gerektiğinde, titanyum ve zirkonya abutment materyallerine göre çok daha kolay değiştirilebilir⁵⁰. Yüksek biyouyumluluğu dikkate alındığı takdirde konvansiyonel abutmentlere alternatif olarak sunulabileceği ve kemik yüksekliği ile yumuşak doku stabilitesinin korunmasında başarılı olduğu bildirilmiştir⁵¹. Koutouzis ve ark.⁵² yaptıkları çalışmada, PEEK ve titanyum abutmentlerle yumuşak doku arasında enfeksiyon ve kemik yıkımı açısından herhangi risk oluşturmadığını bildirmişlerdir. PEEK materyalinden iyileşme başlıklarının da üretilbileceğini söylemişlerdir.

PEEK materyalinden üretilen vidalarda, titanyum vidalarda görülen ve vida kırığına yol açan korozyon görülmemektedir⁵³. Neumann ve ark.⁵⁴ yaptıkları çalışmada, abutment vidalarının kırılmaya karşı titanyum vidalarda daha dirençli olduklarını bildirmişlerdir. Estetiğin öncelikli olduğu durumlarda, özellikle diş eti dokusunun ince olduğu bölgelerde ortaya çıkan estetik problemler PEEK abutmentlar ile çözülebilmektedir⁴⁸.



Şekil 2.3. PEEK abutment

2.6.3. Hareketli Bölümlü Protez Olarak Kullanımı

Kısmi dişsiz hastaların tedavisi için yüksek eğilme kuvveti, sertlik gibi olumlu özelliklerinden dolayı Cr-Co materyalinden üretilen iskelet bölümlü protezler sıklıkla tercih edilen bir tedavi seçeneğidir. Buna rağmen, metal kroşelerin estetik olmayışı, protezin ağırlığı, metalik tat ve metal alaşımlarına karşı oluşan alerjik reaksiyonlar alternatif bir alt yapı malzemesi arayışlarına neden olmuştur³². Dişsiz sonlanan kısmi dişsizliklere uygulanan protez sonrası hareketlerde okluzal yük dayanak dişlerin etrafında rotasyon hareketine neden olur. PEEK hareketli bölümlü protezlerde altyapı olarak kullanıldığında okluzal kuvveti absorbe edebilmektedir (Şekil 2.4.). Böylece materyalin kullanımının dayanak dişlerin sağlığı için periodontal olarak yararlı olduğu düşünülmüştür. Ayrıca; PEEK materyalinin iyi cilalanabilirlik, düşük plak tutma, korozyona uğramama, metalik tat ve alerjik reaksiyon oluşturmama gibi üstün özellikleri bulunur. Termoplastik yöntemle üretildiği için artık monomer salınımı gerçekleşmez. Sürtünmeye ve aşınmaya karşı direnç özellikleriyle PEEK, bar ve teleskop kron gibi hassas tutuculu unsurlarda da kabul edilebilir alt yapı materyalidir⁸. Bu avantajların rağmen PEEK materyalinden üretilen kroşelerin, Cr-Co kroşelere kıyasla daha düşük retantif kuvvete sahip olduğu bildirilmiştir⁵⁵.

Uzun süreli klinik takip eksikliğinden dolayı, metal alerjisi olan hastalarda hareketli bölümlü protez altyapısı için PEEK'in dikkatli bir şekilde kullanılması önerilmektedir. Aynı zamanda implant destekli barların yapımında ve hareketli bölümlü protezlerde akrilik dişlere alternatif olarak da kullanılabilir⁵⁶.



Şekil 2.4. PEEK destekli hareketli bölümlü protez

2.6.4. Okluzal Splint Olarak Kullanımı

Okluzal splintler temporomandibular eklemin bozuklukluklarında hastalıkların teşhis ve tedavisinde kullanılan apareylerdir⁵⁷. Okluzal splintler, bir dental arktaki dişlerin tamamına veya bir kısmına uygulanan klinik araçlardır⁵⁸. Son yıllarda PEEK polimeri de okluzal splintlerin üretimi için alternatif olarak görülmektedir. Yapılan bir çalışma, TME hastalıklarında kullanılan PEEK polimerinin geleneksel akrilik rezine göre daha yüksek aşınma direncine sahip olduğu gösterilmiştir⁵⁹.

PEEK polimeri ile üretilen okluzal splintler bilgisayar destekli olarak tasarlanıp üretilmektedir (Şekil 2.5.). Dijital olarak üretilen splintler önemli ölçüde kullanım konforu ve zaman verimliliği sergiler. Benli ve ark.⁶⁰ yaptıkları çalışmada yüzey pürüzlülüğü parametresine göre, PEEK polimerini okluzal splint için iyi bir alternatif olarak kabul etmişlerdir.



Şekil 2.5. PEEK okluzal splint⁵⁹

2.6.5. Obtüratör Yapımında Kullanımı

Ağız boşluğu ile nazal ya da paranasal boşluklar arasındaki doğumsal veya edinsel geçitleri kapatan, tıkayan protetik elemanlara obtüratör denir. Obtüratörlerin tümünden beklenen etki; fonksiyon, fonasyon ve estetik ihtiyaçları karşılamasıdır⁶¹. Cerrahi rezeksiyonun boyutu arttıkça yapılacak olan obtüratörün boyutu da artacağından protezin ağırlığı retansiyon için kritik bir özellik taşımaktadır. PEEK, hafif olması ve yüksek dayanıklılık göstermesi sebebiyle obtüratör yapımında kullanılan döküm malzemelerine alternatif olabilmektedir⁶². Ayrıca PEEK ‘in çeşitli modifiye formları fasiyal defektleri olan hastalarda obtüratörler ile birlikte kullanılabilmesine olanak sağlar (Şekil 2.6.). Fakat PEEK ile yapılan çene yüz protezlerinin etkinliğini değerlendirmek için yeterli çalışma bulunmaktadır⁶³.



Şekil 2.6. PEEK obtüratör⁶³

2.6.6. Sabit Protezlerde Kullanımı

Metal destekli seramik restorasyonlar mekanik özellikleri, klinik olarak kabul edilebilir kenar uyumu avantajlarıyla diş hekimliğinde uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Fakat metal alaşımların korozyon dayanımlarının düşük olması, estetik beklentilere tamamen karşılık verememesi ve alerjiye neden olması gibi bazı dezavantajları sabit protetik restorasyonlar için farklı materyal arayışına neden olmuştur². PEEK biyouyumluluğu, yüksek korozyon dayanımı, beyaz renk avantajı ile birlikte sabit protetik restorasyonlar için alternatif bir materyal olmuştur. Ayrıca termal ya da elektriksel iletkenliğe sahip değildir, radyolüsent görüntü verir⁶⁴.

PEEK, krun ve köprü protezlerinde düşük translusens ve grimsi pigmentasyon nedeniyle monolitik olarak kullanılmaz ve tam konturda üretilmez (Şekil 2.7.). Daha iyi estetik elde etmek için PEEK altyapıların kompozit ile veneerlenmesi gerekmektedir⁶⁵. PEEK'in düşük yüzey enerjisi kompozit ile arasında yeterli bağ kuvveti oluşmasını zorlaştırmaktadır. PEEK yüzeyine uygulanan fiziksel veya kimyasal işlemler ile kompozit-PEEK bağlanma dayanımının modifiye edilebileceğini desteklediği çalışmalar bulunmuştur^{4, 21, 66}. Yüzey pürüzlülüğü ile yüzey gerilimini azaltıp hidrofiliteyi, yüzey alanını artırır ve mikromekanik tutuculuk sağlar⁵.

Kompozitle veneerlenmiş PEEK, metal seramik restorasyonlara göre ağız içerisinde konvansiyonel kompozit rezinlerle daha kolay tamir edilebilmektedir⁶⁴. Ağız içerisinde aşınmadığından ve işleme sırasında malzeme özelliklerinde bozulma görülmediğinden sabit bölümlü protezlerde altyapı malzemesi olarak tercih edilebilir⁶⁷.

Saf PEEK yaklaşık 4 GPa elastik modül ile sabit protetik restorasyonlar için kullanılan diğer malzemelere göre üstünlük sağlamaktadır. Düşük elastik modülü, restorasyonlara aktarılan kuvvetinin azalmasını ve stresin dağıtılmasını sağlar^{27, 68}. Bu özelliği ile PEEK hibrit protezlerde, diş-implant destekli ve implant destekli köprülerde

alt yapı malzemesi olarak güvenilir bir şekilde kullanabilmektedir⁶⁹. Stawarczyk ve ark.²⁵ yaptıkları çalışmada PEEK yüksek kırılma direnci göstermiştir. 7.4 mm²'lik konektör çapına sahip 3 üyeli PEEK alt yapılı köprülerde, 1200 N'da plastik deformasyon ve 1385 N'da konnektörde kırılma olduğu rapor edilmiştir. Bu değerler; Lityum Disilikat Cam-Seramik (950 N), In-Ceram Alümina (851 N), In-Ceram Zirkonyum (841 N) ve Zirkonyum (981-1331 N) için belirtilen değerlerden daha yüksektir.

Taufall ve ark.⁶⁵ farklı konvansiyonel ve dijital veneerleme prosedürleri uyguladıkları 3 üyeli sabit protezlerle ilgili çalışmalarında alt yapı materyali olarak PEEK materyali kullanmışlardır. Çalışma sonuçlarına göre, PEEK'in özellikle dijital veneerleme teknikleri kullanıldığında sabit protezler için uygun bir materyal olabileceğini bildirmişlerdir.



Şekil 2.7. PEEK alt yapılı sabit protez

2.6.7. Ortodontik Tedavide Kullanımı

Ortodontide estetik olarak kullanılan Polietilen sülfon (PES) ve polivinil diflorür(PVDF) gibi polimerlerle karşılaştırıldığında, PEEK polimerinin daha yüksek eğilme kuvveti gösterdiğini belirten çalışmalar mevcuttur⁷⁰. Metal içermemesi ve birçok avantajlı özelliği ile ortodontik tel olarak kullanıma uygun olduğu belirtilmiştir. Ayrıca boyutsal stabilitesi, mekanik dayanımı ve biyouyumluluğu nedeniyle yer tutucu yapımı için de önerilmektedir (Şekil 2.8.)⁷¹.



Şekil 2.8. PEEK ile üretilen yer tutucu ⁷¹

2.7. PEEK Polimerinin Üretim Yöntemleri

PEEK polimerleri enjeksiyon kalıplama yöntemi, çekme ekstrüzyon, sıkıştırma kalıplama, seçici lazer sinterleme, eriyik yığma modelleme ve CAD/CAM yöntemi olmak üzere 6 farklı şekilde üretilenmektedirler²⁹.

2.7.1. Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi

Bu yöntem, PEEK'in eritilip soğutulduktan sonra kristalize edilmesine dayanır. Polimerler, enjeksiyon kalıplama makineleriyle yüksek hız ve basınç altında işlenmektedir. Teknik basamaklar hassasiyet gerektirir²⁹. PEEK'in eritildiğinde doğru şekilde kristalize edilmezse, mekanik ve fiziksel problemlere yol açabilir. PEEK materyalinin yeniden eritilmesi doğru ekipman kullanılarak iyi bir şekilde kontrol edilmediği takdirde polimerin bozunmasına neden olabilmektedir. Bu nedenle, materyalin eritilerek işlenmesi, üretici firmanın önerdiği şekilde ve uygun ekipmanlar kullanılarak, yetkili laboratuvar tarafından gerçekleştirilmelidir⁷². İşlem sıcaklıkları yüksektir. Enjeksiyon kalıplama sıcaklıkları 340 ila 400 °C ve kalıplama sıcaklıkları 140 ila 180

°C'dir⁷³. Bu yöntemle karbon, cam fiberle güçlendirilmiş PEEK materyali ve implant parçaları üretilir⁷⁴.

2.7.2. Çekme-Ekstrüzyon Yöntemi

Uzun şekilli PEEK çubuk, levha üretmek için PEEK pelet, granüller kullanılmaktadır. Üretim şekli Enjeksiyon kalıplama yöntemine benzer özellikler gösterir. Basınç altında erimiş polimer, sıcak kalıptan yavaşça oda sıcaklığına kadar soğutularak çıkarılır⁷⁴.

2.7.3. Sıkıştırma Kalıplama Yöntemi

Sıkıştırma kalıplama yöntemi ile PEEK tabaka ve levha şeklinde üretilmektedir. Pelet ve granüller şeklinde PEEK iki tane ısıtılmış baskı levhası arasında sıkıştırılır, ısıtılır ve birleştirilir. Enjeksiyon kalıplama yöntemine göre daha ucuzdur, ancak üretim aşamasının uzun sürmesi dezavantajıdır⁷⁴.

2.7.4. Seçici Lazer Sinterleme

Seçici lazer sinterleme (SLS), PEEK için popüler bir üretim şeklidir. Yüksek maliyet, düşük penetrasyon kabiliyeti ve yoğun lazer ışını gibi özellikleri dezavantajlarıdır⁷⁵.

2.7.5. Eriyik Yığma Modelleme

Eriyik yığma modelleme (FDM), büyük boyutlu tıbbi implantlar üretmek için kullanılan üç boyutlu (3D) baskı yöntemlerinden biridir. FDM parçalarının mekanik özelliklerini temel olarak üretim baskı sıcaklığı, baskı hızı, tarama yolu, katman kalınlığı, oda sıcaklığı ve doldurucu (filler) oranı etkilemektedir⁷⁵.

2.7.6. Bilgisayar destekli tasarım / Bilgisayar destekli üretim (CAD/CAM) Yöntemi

CAD/CAM teknolojisiyle hızlı üretim, düşük maliyet ve seramiklere kıyasla daha ince kalınlıkta üstün mekanik özelliklere sahip polimer tabanlı restorasyonların üretimini

sağlamıştır⁷⁶. CAD/CAM ile PEEK alt yapı üretimi, metal alt yapılara kıyasla daha az frez aşınması ve daha hızlı üretim gibi avantajlara sahiptir. CAD/CAM ile üretilen PEEK protezler düşük deformasyon ve yüksek kırılma direnci gösterir⁷⁷. Yapılan bir çalışmada CAD/CAM ile frezelenmiş sabit protezlerin, granüllerden preslenen restorasyonlara göre daha yüksek kırılma dayanımı gösterdiği bildirilmiştir⁷⁸.

2.8. PEEK Polimerine Uygulanan Yüzey İşlemleri

Materyalin yüzey özelliklerini değiştirmek; genel özelliklerini etkilemeden, materyal yüzeyinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini istenilen koşullara göre iyileştirilmesidir⁷⁹. PEEK'in altyapı olarak çok fazla avantaja sahip olmasına rağmen, grimsi ve opak renkte olması monolitik bir restorasyon olarak klinik kullanımı sınırlandırmaktadır. Alt yapı olarak kullanıldığında estetik özelliklerini geliştirmek için kompozit rezin ile kaplanması gerekmektedir. PEEK polimerinin düşük yüzey enerjisi ve kimyasal çözücülere karşı dirençli olması kompozit rezin ile bağlantısını güçlendirmektedir. PEEK yüzeylerinde, klinik olarak görülen chipping, delaminasyon veya kırık gibi oluşacak olumsuzlukları elimine etmek amacı ile polimer yüzeyine yüzey enerjisini yükseltmeye yönelik yüzey işlemleri uygulanır^{23, 65, 80}.

Adezyon; birbirinden farklı yüzeylerin birbirlerine yapışma eğilimidir. PEEK ile kompozit rezin arasında iyi bir adezyon; kimyasal retansiyon, (mikro) mekanik retansiyon veya bunların kombinasyonu ile sağlanabilir⁸¹. Artan yüzey pürüzlülüğü; yüzey gerilimini azaltıp yüzey alanını artırır, mikromekanik tutuculuk sağlar⁵. Kimyasal bağlantı ise; artmış yüzey enerjisi ve yeni oluşmuş fonksiyonel gruplarla açıklanabilir⁸².

PEEK materyalinin yüzey işlemi için Al_2O_3 ile kumlama^{25, 81, 83}, tribokimyasal kumlama^{84, 85}, aktif monomer ajan kullanımı, çeşitli lazer sistemleri⁸⁶, plazma uygulamaları⁸⁷, konsantre sülfürik asitle aşındırma⁸⁸⁻⁹⁰, piranha çözeltisi (hidrojen peroksit ve sülfürik asit karışımı) veya hidroflorik asitle pürüzlendirme gibi yöntemler

uygulanmıştır⁴. Amaç, PEEK ile yeterli adezyon kuvveti elde etmede yüzeyin mekanik veya kimyasal olarak değiştirilmesidir⁹¹.

2.8.1. Asit ile Pürüzlendirme

PEEK kimyasal olarak inerttir ve birçok kimyasal maddeye karşı dirençli olduğu bilinmektedir⁹². PEEK materyalleri konsantre sülfürik asit gibi kuvvetli asitler dışındaki asitlerde çok az çözünürlük göstermektedir⁸⁸. PEEK yüzeyine asit uygulaması ile PEEK'in yüzeysel katmanı üzerindeki fonksiyonel karbon-oksijen grupları artmakta, böylece adeziv sistem bileşenlerinin bağlanabileceği işlevsel gruplar açığa çıkmaktadır⁸¹.

PEEK'in yüzeyini işlemek amacıyla en sık kullanılan asit sülfürik asittir. Sülfürik asit PEEK polimerinin, benzen halkaları arasındaki karbonil ve eter gruplarına etki etmektedir⁹⁰. Çulhanoğlu ve ark.⁸⁹ yaptığı çalışmada yüzeye uygulanan % 98 oranındaki sülfürik asitin gözenekli ve geçirgen bir yüzey oluşturduğunu ve bu özelliğin bağlanma dayanımına olumlu sonuçlar verdiğini belirtmiştir.

PEEK yüzeyinin asit ile pürüzlendirme çalışmalarında kullanılan asitlerden birisi piranha çözeltisidir. Piranha çözeltisi güçlü bir oksitleyici ajan olup, yüksek konsantrasyonlu sülfürik asit (H_2SO_4) ve hidrojen peroksitten (H_2O_2) oluşan bir kombinasyondur⁸¹. Güçlü oksitleyici özelliğiyle organik artıkları temizleyebilir. Sülfürik asit benzen halkaları arasındaki fonksiyonel eter ve karbonil gruplarını parçalarken, piranha çözeltisi içindeki atomik oksijen (sülfürik asit ve hidrojen peroksitin reaksiyonu sırasında ortaya çıkan) doğrudan PEEK'in benzen halkası ile reaksiyona girer⁸³. Aromatik halkanın kırılmasıyla yüzey polaritesini ve bağlanma için gerekli fonksiyonel grupların sayısını artırır^{93, 94}. PEEK yüzeyine uygulanan Piranha çözeltisi sonucu oluşan yüzey pürüzlülük değerlerinin sülfürik asitle benzer değerler gösterdiği çalışma mevcut iken ⁸³, piranha çözeltisinin daha düşük değerler ortaya koyduğu çalışmalar da

bulunmaktadır^{23, 81}. Keul ve ark.⁴ piranha çözeltisi ile kumlama işleminin kombine kullanımının PEEK yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arttığını belirtmişlerdir.

PEEK polimerine etki eden bir diğer kimyasal asitte asetonur. Asetonun PEEK yüzeyinde ince çatlaklar oluşturarak bağlanma kuvvetini arttırabileceği bilinmektedir⁹⁵.

Asit ile pürüzlendirme işlemi sonucunda PEEK ile rezin arasındaki bağlanma dayanımının arttığı yapılan çalışmalarda belirtilmesine rağmen koroziv özelliğinden dolayı cilde temas etmesi ciddi hasarlara yol açabileceği için dikkatli kullanılması gerekmektedir⁹⁴.

2.8.2. Alüminyum Oksit Partikülleri ile Kumlama

Kumlama işlemi, diş hekimliğinde materyallerin yüzeylerinin temizlenmesi, mikroretantif yapıların ve yüzey alanlarının artırılması için yaygın olarak kullanılan bir yüzey işleme yöntemidir. En kolay yüzey işleme yöntemi olarak kabul edilen kumlama işlemi; implantların yüzey hazırlığı, simantasyon öncesi metal ve porselen restorasyonların hazırlığı, ortodontik braketleme ve daha pek çok alanda sıkça kullanılmaktadır⁹⁶.

PEEK materyalinin düşük yüzey enerjisine sahip olmasından dolayı, ıslanabilirliği düşüktür. Estetik kompozit materyali ile bağlantısını geliştirmek için PEEK yüzey enerjini arttırmaya yönelik birçok çalışma yapılmaktadır. PEEK alt yapı ile kompozit rezinler arasında mikro mekanik bir bağlantı kurabilmek amacıyla alüminyum oksit (Al_2O_3) partikülleri ile kumlama tekniği yaygın olarak kullanılmaktadır. Al_2O_3 ile kumlama işlemi, elde edilen yüksek pürüzlülük değerleri ile materyallerin yüzeyindeki yüzey enerjisini ve ıslanabilirliği artırarak adezyon özelliğini artırır⁹⁷.

PEEK yüzeylerine hem klinikte hem de laboratuvarında Al_2O_3 ile kumlama tekniği uygulanabilmektedir. Kumlama; 50 μm 'den 250 μm 'ye kadar çeşitli boyutlardaki alüminyum oksit partiküllerinin, belirli bir mesafeden ve basınç altında PEEK yüzeyine

püskürtülmesi sonucu yüzeyde pürüzlülük ve buna bağlı retansiyon alanları oluşturulmasına dayanmaktadır²⁵. Çalışmalarda partikül büyüklüğü, uygulanan basınç ve uygulama mesafeleri karşılaştırılmıştır^{21, 68}. 110 µm alümina ile aşındırılmış örneklerin, 50 µm alümina ile aşındırılmış örneklerle kıyasla daha düşük temas açısıyla birlikte yüksek pürüzlülük değerleri vermişlerdir^{25, 66}. Uygulama sırasında basınç artışı, etkinliği arttırmaktadır. Basınç artışı durumunda Al₂O₃ partikülleri PEEK yüzeyinde pürüzlülüğü artırarak adezyon kuvvetine bir miktar etki edebilmektedir⁹⁴.

2.8.3. Tribokimyasal Kumlama

Tribokimyasal kumlama, yüzey pürüzlülüğünü arttırmak için uygulanan iki aşamalı bir sistemdir. Bu sistem, alumina partiküllerinin silika ile kaplanmış halidir. Basınçla uygulandığında materyal yüzeyinde silika tabakası oluşturmalarının ardından bir rezin primer olan silan uygulanmasına dayanan bir mekanizması vardır⁹⁸.

Tribokimyasal kumlama yöntemi, organik kontamine tabakaları temizler ve pürüzlü yüzey ile yapıştırıcı mekanik kilitlenme sağlar. Artan pürüzlülük bağlanma için daha geniş bir yüzey alanı oluşturur. Bu mekanizma, yüzeyin adezyon özelliklerini, ayrıca yüzey enerjisini ve ıslanabilirliğini etkileyen fiziko-kimyasal değişiklikler meydana getirebilir. Hem laboratuvarında kullanılan hem de klinik kullanıma uygun türleri bulunmaktadır⁹⁹.

Klinikte kullanılabilen tribokimyasal kumlama yöntemi, kaplayıcı-aşındırıcı kum ve silandan oluşmaktadır. 30–110 µm büyüklüğündeki Al₂O₃ partiküllerinin 90° açıyla 2–3 bar basınçla yaklaşık 5–15 sn. süreyle uygulanması ile gerçekleştirilir. Yüksek enerjili silika kaplı alüminyum oksit partiküllerinin yüzeye çarpması sonucu silika PEEK yüzeyine 15 mikron kadar gömülür. Bu parçacıkların, materyal yüzeyini silanla daha fazla reaksiyona sokarak mikromekanik bağlanmayı arttıracak ve bağlanma dayanımını iyileştireceği öngörülmüştür⁸¹.

Laboratuvarlarda kullanılabilen Rokatek sisteminde iki aşama kum uygulanır. Önce 110 mikron kum, 2.5 bar basınçla restorasyona tatbik edilir. Sonra 110 mikron silisyum oksit kumu yine 2.5 bar basınç altında uygulanarak küçük bağlantı alanları oluşturarak mekanik tutuculuk sağlar⁸¹.

2.8.4. Lazer Uygulaması

Lazer, yüzey pürüzlülüğünü ve ıslanabilirliği değiştirebilen yüksek enerjili bir foton kaynağıdır. Lazer ışını materyal yüzeyinde etkileşime girdiği zaman ilk olarak serbest elektronlar oluşmaktadır. Oluşan bu serbest elektronlar gelen lazer enerjisini absorbe ederek hızlanmakta ve çarpışmalar sonunda yeni serbest elektronlar oluşturmaktadırlar. Ortamdaki serbest elektron yoğunluğu belirli bir düzeye ulaştığında sıcak plazma gibi davranmakta ve plazma enerjisi materyalin atom ve moleküllerine aktarılarak yüzey işlemi meydana getirmektedir³⁸.

Lazer, materyalin genel özelliklerinde değişiklik yapmaması nedeniyle yüzey özelliklerini iyileştirmek için ümit verici bir alternatiftir. Lazerin kullanım parametreleri, uygulama yapılacak materyale ve kullanım amacına göre değişmektedir. Lazer uygulamasının etkinliği lazer ışığının gücüne, atım süresine, dalga boyuna, uygulanan materyalin fiziksel özelliğine ve uygulama süresine bağlıdır. Bu faktörlerden herhangi birinin değişmesi, lazer uygulamasının etkinliğini değiştirmektedir¹⁰⁰.

Lazer Aktif Maddesine Göre Lazer Sistemleri;

Katı Lazerler;

- Neodimyum-itriyum-Aluminyum-Garnet lazer (Nd-YAG lazerler),
- Holmiyum-itriyum-Aluminyum-Garnet lazer (Ho-YAG),
- Erbiyum, krom YSGG lazeri (Er, Cr-YSGG),
- Erbiyum-itriyum-Aluminyum-Garnet lazer (Er-YAG),
- Potasyum Titanil Fosfat (KTP)

Gaz Lazerler;

- Karbondioksit lazer (CO_2),
- Ar/Krypton ,
- Excimer lazer,
- Ultraviole lazer (UV),
- Helyum-neon lazer (He-Ne).

Jahandideh ve ark.⁸⁶ lazer ışınlamasının etkinliğine ilişkin yaptıkları çalışmada, PEEK yüzeylere uygulanan erbiyum katkılı itriyum alüminyum garnet (Er: YAG) ve karbondioksit (CO_2) lazerlerin kompozit rezin bağlanma kuvveti üzerindeki etkisini değerlendirmişlerdir. Yüzeye lazer uygulamak materyalin bağlanma dayanımını artırmaktadır.

2.8.5. Plazma Uygulaması

PEEK yüzey işlemi yöntemlerinden bir diğeri ise plazma işlemidir⁵⁴. Termal dengedeki katı bir madde, genellikle sabit bir basınç altında sıcaklığı arttırıldığı zaman sıvı hale geçer. Sıcaklık biraz daha arttırılırsa sıvı halden, gaz haline geçer. Daha yüksek sıcaklıkta ise gaz içindeki moleküller, rastgele doğrultularda serbestçe hareket eden gaz atomlarını oluşturmak üzere ayrışırlar. Eğer sıcaklık daha fazla arttırılırsa, gaz atomlarından bir ya da birkaç elektron kopar ve gaz atomları serbestçe hareket eden yüklü parçacıklara (elektronlara ve pozitif iyonlara) ayrılmış olur¹⁰¹. Böylece maddenin “dördüncü hali” olan plazma oluşur.

Evrenin yaklaşık %99’u plazma formunda olup yıldızlar, atmosferin katmanlarından iyonosfer, kutup ışıkları, güneş (hidrojen plazma) doğal plazma örneklerini oluşturmaktadır. Yapay plazmalar ise laboratuvar koşullarında ısı, ışın, manyetik enerji ve elektrik enerjisi ile üretilebilmektedir¹⁰².

Plazmalar genel olarak laboratuvar ortamında üretim yöntemlerine, basıncına, yoğunluğuna, sıcaklık değerlerine ve kullanılan gazın cinsine göre sınıflandırılabilir¹⁰³.

Sıcaklık Değerlerine Göre Plazma Sınıflaması

- Yüksek Sıcaklık Plazmaları
- Düşük Sıcaklık Plazmaları

Basınca Göre Plazma Sınıflaması

- Düşük Basınç (Vakum) Plazmaları: Genel olarak 10 mTorr ve 1 Torr altındaki basınç değerlerinde meydana gelmektedirler. Bu plazma sınıfında işlem kapalı ve kontrollü şekilde gerçekleşmektedir. Genellikle 40-120 °C arasındaki sıcaklık değerlerinde çalışılmaktadır. En büyük dezavantajları maliyetlerinin yüksek olması ve vakum ekipmanlarına ihtiyaç duyulmasıdır (1 atm=760 Torr)¹⁰⁴.
- Atmosferik Basıncılı Plazma: Açık hava basıncında meydana geldiklerinden vakum ekipmanlarına gerek duyulmamaktadır. Atmosferik basınçlı plazma, elektro-manyetik dalgalarca uyarılma yoluyla, kapalı bir reaktör sisteminde üretilmektedir. Bu işlem oksijen, hava, azot, amonyak ve argon gibi spesifik gazlarla yapılabilir. Bu şekilde üretilen reaktif parçacıklar, düşük penetrasyon seviyesine bağlı olarak maddenin mekanik, elektriksel ve optik özelliklerini değiştirmeden fiziksel ve kimyasal yüzey özelliklerini değiştirebilmektedir¹⁰⁴.

Plazmanın uygulanan yüzey üzerindeki; organik artıkların uzaklaştırılması (temizleme), mikropürüzlendirme, polimerizasyon, yüzey aktivasyonu (yüzey modifikasyonu) gibi etkileri vardır¹⁰⁵. Plazma ile polimerlerin yüzey işlemi, yüzey özelliklerinde çoklu fiziksel ve kimyasal değişimler sağlamaktadır. Plazma

uygulamasıyla kimyasal gruplar açığa çıkar, yüzeyde oksijen içeren gruplar oluşturarak adezyonda etkili bir yöntem sağlar. Yüzeyin kimyasal yapısını değiştirirken aynı zamanda, yüzeyde kısıtlı topografik değişiklikler yapabilmektedir¹⁰³. Ayrıca plazma işlemi materyalin tüm yüzeyinde üniform olarak uygulanabilmekte ve uygun gaz seçimi ile daha az zararlı etki gösterdiği için polimerik materyallerde yüzey enerjisini arttırmaktadır¹⁰⁶. Plazma uygulamasının etkinliği plazmanın gücüne, plazmaya maruz kalma süresine, plazma türüne ve kullanılan gazın türüne bağlı olarak değişmektedir¹⁰⁷. Polimerik materyallerin adezyonu argon gazının kullanıldığı plazma uygulamalarıyla, biyouyumluluk ise en fazla azot gazının kullanıldığı plazma uygulamaları ile geliştirilmektedir¹⁰⁸. Plazma uygulanması düşük penetrasyon seviyesine (2-3 mm) bağlı olarak, malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini korur, malzemelerin yüzey enerjilerini modifiye ederek; kuvvetini, yüzey ve kaplama özelliklerini, biyouyumluluğunu arttırabilir¹⁰⁹.

2.8.6. Dental Adezivler

Adeziv ve üzerini kaplayan kompozitin, sağlam kovalent bağlar kurabilmesi için dental adezivler, kompozite benzer şekilde rezin monomerler içerir. Bu nedenle monomerler, adezivlerin yapısındaki en önemli bileşenlerdir. Temel olarak; çapraz bağ yapan monomerler ve fonksiyonel monomerler olmak üzere iki tip monomerden sözü edilebilir¹¹⁰. Sertleşme sırasında fonksiyonel monomerler, doğrusal polimerleri, çapraz bağ yapanlar ise çapraz polimerleri meydana getirir. Doğrusal olanlara kıyasla, çapraz bağ yapanlar daha iyi mekanik dayanıklılık gösterirler. Bu nedenle bu monomerlerin yapıya katılarak adezivi güçlendirmesi oldukça önemlidir¹¹¹.

Farklı tipte polimerize edilebilir gruplar ve rezin sistemleri mevcuttur. Bunların içerisinde akrilatlar ve metakrilat monomerleri, en yaygın olanlardır. Akrilat sistemlerin genel avantajları; kolay radikal polimerizasyon reaksiyonu göstermeleridir.

Metakrilatların aksine akrilatlar daha reaktif olduklarından dolayı biyouyumluluk ve kullanım süresi ile ilgili problemler oluşturmaktadırlar¹¹². Bunun yanı sıra metakrilatlar, oksijen inhibisyonuna daha az duyarlıdırlar¹¹³. Her iki grup da ester gruplarının hidrolizine karşı dirençsizdir¹¹⁴. Yeni bir monomer grubu olan metakrilamidler, bu sorunun üstesinden gelmek için geliştirilmiştir. Metakrilamidler, ester gruplarının yerine suya daha dayanıklı olan amid gruplarına sahiptir¹¹⁵.

2.8.6.1. Adezivlerin İçerdiği Rezin Monomerler

Diş hekimliğinde kullanılan adezivlerin içerisinde bulunan monomerler adezyonda önem taşımaktadır. PEEK materyali ile kompozit rezinler arasında güçlü bir bağlantı kurmak amacıyla PEEK polimerlerine yüksek afinitesi olan ve fonksiyonel monomerler içeren adeziv sistemler kullanılmaktadır¹¹¹.

2.8.6.1.1. Metilmetakrilat (MMA)

MMA, adezivlerin yapısında kullanılan eski monomerlerdendir. Bu monomer, deride alerjik reaksiyonlara sebebiyet verebilmektedir. Bu sebeple, kozmetik amaçlarla kullanılmamaktadır¹¹⁶. En yüksek bağlantı sağlayan monomerlerden biri metil metakrilat (MMA)'tır. MMA monomerinin, PEEK yüzeylerini şişirerek aktif bir yüzey oluşturduğu ve bağlanma dayanımını arttırdığı çalışmalarda rapor edilmiştir^{4, 117}.

2.8.6.1.2. Hidroksietilmetakrilat (HEMA)

HEMA, kullanımı yaygın olan bir monomerdir. Hidrofilik yapıda olup adezyonu başlatıcı niteliğindedir. Su absorbe etme özelliğinde olup polimerizasyondan sonra bile su absorbe ederek adezivde şişmeye ve renklenmeye neden olabilir. Polimerin mekanik özelliğini olumsuz etkiler¹¹⁸.

2.8.6.1.3. 10-Metakrilol oksidesil dihidrojen fosfat (10-MDP)

Hidrofobik özelliktedir. Monomerin kalsiyum ile düşük çözünürlükteki kalsiyum tuzlarını oluşturarak güçlü iyonik bağlar kurabileceği göstermiştir. Asidik bir fosfat

monomeri olan MDP (10-metakriloksesil dihidrojen fosfat) metal oksitlerinin bağlantısında kullanılmak amacıyla üretilmiştir. MDP içerisindeki aktif fosfat monomerlerinin kompozit rezinlerin içerisindeki monomerler ile kopolimerize olarak bağlanma dayanımını arttırdığı düşünülmektedir¹¹⁹. Fakat MDP içerikli farklı adeziv sistemlerin PEEK kompozit bağlanma dayanımına etkisinin incelendiği bir çalışmada farklı bağlanma değerleri elde edilmesinden dolayı MDP'nin PEEK bağlanma yüzeyinde anahtar faktör olmadığı rapor edilmiştir¹²⁰. MDP içerikli adeziv sistemlerin düşük bağlanma dayanımı göstermesi iki fonksiyonel grubu olan MDP monomerinin bir fonksiyonel grubunun PEEK substratı veya rezin kompoziti ile kimyasal olarak reaksiyona giremeyen fosfat grubu tarafından işgal edilmesi ile açıklanabilir⁴.

2.8.6.1.4. Dimetakrilatlar (DMA)

Bisfenol A Glisidimetakrilat (Bis-GMA), üretan dimetakrilat (UDMA) ve trietilenglikol-dimetakrilat (TEGDMA) gibi DMA'lar, adeziv sistemlerde en sık kullanılan çapraz bağlayıcılardır. Çapraz bağlı polimerleri, yoğun bir biçimde oluşturarak adeziv sistemlere mekanik dayanıklılık sağlarlar. Adezivlerdeki monometakrilat ile karşılaştırıldığında, DMA'lar genelde hidrofobik karakterdedir. Bu özellik, polimerizasyon sonrası adezivin su emerek şişmesini ve renklenmesini önler¹²¹. Bis-GMA, yüksek viskoziteli olup düşük polimerizasyon büzülmesi gösterir ve hızlı sertleşme özelliği taşır. Böylece polimere üstün mekanik özellik kazandırır¹¹².

2.9. Kompozit Rezinlerin Özellikleri ve Yapısı

Kompozit rezinler geleneksel olarak silikat cam partiküllerinin akrilik monomer ile karışması veya uygulama sonrasında polimerizasyonu sonucu elde edilirler. Kompozit rezinler 4 ana bileşenden oluşmaktadır¹²².

Bunlar;

1. Organik matriks
2. İnorganik faz (doldurucu ve renklendiricilerin bulunduğu)
3. Matriksin doldurucu partiküllerine yapışması ile sonlanan ara faz (silan)
4. Polimerizasyon başlatıcılar.

Organik matriks görünür ışıktaki polimerize olabilen monomerler içerir ve bu monomerler serbest radikalleri oluştururlar. Doldurucu partiküller kompozit rezinin kütlelerini ve radyoopasitesini artırırken; termal genleşme katsayısını ve polimerizasyon büzülmesini azaltırlar. Ara faz organik matriksin doldurucu partiküllere bağlanmasını sağlar¹²³.

Kompozit rezinler; inorganik ve organik fazların özelliklerine, bileşenlerine ve kullanım şekillerine göre sınıflandırılabilirler. Ancak en çok kullanılan sınıflandırma yöntemi doldurucu içeriği, doldurucu büyüklüğü ve doldurucu ekleme yöntemine göre olan sınıflandırmadır¹²⁴.

Rezin bazlı simanlar, kompozit rezinlerin az doldurucu içeren veya doldurucu içermeyen düşük vizkoziteli çeşitleridir. Yüksek bağlanma dayanımına, gerilme kuvvetlerine karşı yüksek direnç, düşük çözünürlülük ve fonksiyon sırasında desimante olmayı engelleyen yüksek elastik modülüsüne sahiptirler¹²⁵. Resin bazlı simanlar, polimerizasyon mekanizmalarına ve adeziv sistemlerine göre sınıflandırılabilirler.

Polimerizasyon mekanizmalarına göre; ışıqla, kimyasal olarak veya her iki tekniğin kombinasyonu (dualpolimerize) şeklinde sınıflandırılırlar. Işıqla polimerize olan resin simanların çalışma zamanlarının uzun, renk stabilizasyonlarının iyi olması gibi avantajları vardır. Ancak bu simanların endikasyonu ışık geçirgenliğine sahip, kalınlığı en fazla 1,5 mm olan restorasyonlarla sınırlıdır¹²⁶.

Kimyasal polimerize olan rezin simanların endikasyonları; tutuculuğu zayıf olan metal restorasyonlar ve ışık ünitesinin ulaşamayacağı kalın veya opak olan tam seramik ve kompozit restorasyonlardır. Kimyasal olarak polimerize olan rezin simanların, fazla renk seçeneği ve translusenslik sunmaması dezavantajlarıdır¹²⁷.

Dual polimerize olan rezin simanlar ışık kaynağının rezine tamamen ulaşmasının mümkün olamayacağı kalın restorasyonların simantasyonunda veya restorasyon materyalinin opak olması nedeniyle ışığın geçmesine izin vermeyeceği durumlarda kullanılır¹²⁸.

Rezin bazlı simanlar adeziv sistemlerine göre ise; asitlenen ve yıkanan, kendinden asitli ve kendinden adezivli rezin simanlar olarak sınıflandırılırlar. Asitlenen ve yıkanan rezin simanlar; diş yüzeyine uygulanan adeziv aşamaları asit, primer ve bonding ajanlarını uygulama gibi 3 aşama olabilirken; asit uygulandıktan sonra, primer ve bonding ajanlarının bir çözücü içinde tek şişede bulunduğu 2 aşama da olabilir. Kendinden asitli rezin simanlar; primer ve bonding ajanının uygulanması şeklinde 2 aşama olabilirken; fonksiyonlarını biraraya getirmek amaçlanarak tek aşama şeklinde de uygulanabilmektedirler. Kendinden adezivli rezin simanlar; mine ve dentine bağlantı için ara aşamaların uygulanmasını gerektirmezler. Adeziv simantasyon uygulamasını basitleştirerek zaman kazandırılırlar¹²⁹.

2.10. Yüzey Analiz Yöntemleri

Yüzey analizi için farklı cihazlar kullanılmaktadır. Yüzey profili analizi (profilometre), tarayıcı elektron mikroskobu (SEM), yüzeydeki element içeriğini tespit etmek amacıyla (EDS) ve maddenin kristal yapısını (XRD) kullanılan yöntemlerdir¹³⁰.

2.10.1. Yüzey Pürüzlülüğünün Profilometrik Ölçümü

Profilometrik ölçüm, yüzey pürüzlülüğünü nicelik olarak değerlendirmektir. Gerçek bir yüzeyin dikey sapmalarının kantitatif olarak ölçümü yapılır. Sapma fazlaysa, yüzey pürüzlüdür; sapma küçükse yüzey pürüzsüzdür. Ölçümler, iki ve üç boyutlu yapılabilir. İki boyutlu yüzey analizinde kesitler ayrı ayrı hesaplanır, daha sonra tüm kesitlerin ortalaması alınır. Üç boyutlu analizlerde ise, kesitlerin yerine yüzey alanı taranır¹³⁰. Bu tekniklerin yüzey değerlendirmesinde kolay ve faydalı yöntemler olmasına rağmen materyalin dayanıklılığının ölçülmesinde yeterli değildir. Yüzey analizi yanında alt yüzey analizi için bükülme dayanıklılığı testi ve hasara yol açmayan diğer analiz yöntemleri gereklidir¹³².

Profilometre cihazları: kontak uç profilometresi, optik profilometreler ve lazer profilometreleri olarak üç başlık altında incelenebilir.

2.10.1.1. Kontak Uç Profilometresi

Profilometre cihazında, elmas tarayıcı bir uç, örnek yüzeyinde gezinirken elde edilen yüzey pürüzlülüğü bulguları dijital olarak hesaplanır ve kaydedilir. Profilometre cihazları; kullanımlarının kolay olması, yüzey pürüzlülüğü değerlerini rakamsal veriler halinde sunmaları, etkili ve doğru ölçüm yapmaları nedeniyle için dental materyallerin yüzey pürüzlülüğünün ölçümünde sıkça tercih edilmektedirler¹³³.

Kontak profilometre tekniğinin önemli limitasyonu ucun yüzeye dik hareket ettirilmesidir. Cihazla üç değer elde edilmektedir¹³³. Bunlar;

Ra-yüzeyin ortalama pürüzlülüğünü,

Rz- yüzeydeki en yüksek sivri uçların (pik) ortalamalarını,

Rpm- yüzeydeki en derin noktaların ortalamalarını ifade eder.

2.10.1.2. Optik Profilometreler

Optik profilometre yöntemi, interferometre, ışığın saçılımı, odak tespiti gibi çeşitli optik prensiplere dayanmaktadır. Optik profilometreler, mekanik profilometrelere kıyasla daha çok ölçüm genişliğine ve çözünürlüğüne sahiptir. Optik profilometrelerde 3-boyutlu ölçüm elde edilmektedir. Yüzey ile mekanik bir temas olmadan optik ışın ile yüzey üzerindeki referans noktaları arasındaki mesafede tarama yapılabilir. Bu tip profilometreler $100\ \mu\text{m}^2$ 'lik alanda birkaç nanometrelik çözünürlük sağlayabilmektedir. Yüzey topografisi 3-boyutlu olduğu için yüzeyin doğal karakteri gözlenebilmektedir¹³¹.

2.10.1.3. Lazer Profilometreleri

İncelenecek yüzeyler lazerle paralel olarak otomatik olarak taranır. Lazer uçlu profilometreler, yaklaşık $2\ \mu\text{m}$ çapta odak noktasına sahiptir. Ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_a) ve profil uzunluk oranı (LR) parametreleri ile yüzeyler incelenir. İdeal pürüzsüz bir yüzeyde, $LR = 1$ değerini verir¹³⁴.

2.10.2. Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemeleri

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi, dental materyallerin mikro yapılarının değerlendirilmesinde etkili bir yöntemdir. Bu yöntem ile yüzey topografisi değerlendirilebilir, yüzey pürüzlülüğü ve bağlanma dayanımı sonuçları daha detaylı bir şekilde yorumlanabilmektedir. SEM cihazının kullanımı sırasında, örnek yüzeyi, primer bir elektron demeti ile taranır. Yüzeyin herhangi bir noktasından yayılan ikincil elektronların algılayıcılar tarafından tespit edilip toplanmasıyla yüzeyin topografisi, yüzey bileşenleri ve yapısı hakkında bilgi sahibi olunabilir. Algılayıcıya ulaşan elektron sayısı ne kadar fazla ise o bölgenin görüntüsü o kadar parlak, ne kadar az ise bölge görüntüsü o kadar karanlık alınır. Örnek yüzeylerinin analizinde sıklıkla kullanılan SEM ile yüzeyin gri tonlarında görüntüsü elde edilmektedir. Konvansiyonel SEM analizi için, elektrostatik yük birikimini önlemek amacıyla numune yüzeyi iletken olan bir malzeme

ile kaplanmalıdır. Numune hazırlanması sırasında uygulanan kurutma ve püskürtme işlemleri, numuneleri geri dönüşümsüz bir şekilde etkileyebilmektedir¹³⁵. Günümüzde modern taramalı elektron mikroskoplarının ayırım gücü 0,05 nm'ye kadar inmiş olup, büyütme miktarı ise $\times 5$ -300000 arasında değişmektedir¹³⁶. SEM, Işık Mikroskobu (IM) ile kıyaslandığında 300 kat daha fazla odaklama derinliğine ve 20 ila 100,000 kat arasında daha fazla net görme oranına sahiptir¹³⁷.

2.10.3. Enerji Dağılım Spektrometresi Analizi

Enerji Dağılım Spektrometresi, yüzeylerin temel bileşiminin belirlenmesinde uygulanabilecek bir tekniktir. EDS cihazının; X-ray dedektörü, ışın kaynağı, analizör ve sinyal işlemcisiinden oluşan 4 temel bileşeni bulunmaktadır. EDS analizi, cihazın bileşenleri arasında yer alan X-ray dedektörü tarafından materyal yüzeyine yayılan X-ray'lerin sayısının ölçülmesi ve ölçülen X-ray enerjisini voltaj sinyallerine dönüştürerek sinyal işlemcisine göndermesi prensibi ile yapılmaktadır. Teknikte yüzeyde başlangıçta bombardıman elektronları ve elementleri tarafından yayılan X-ışınları kullanılır. X-ışınları sayısının ölçülmesi ve ölçülen X-ışınlarının enerjisi voltaj sinyallerine dönüştürülerek işlemciye gönderilerek yapılır. Sinyal işlemcisi sinyalleri ölçüp analiz ederek, verileri elde etmektedir. Bu elementlerin karakteristik enerjisini tanımlar ve elementlerin konsantrasyonları hesaplanır¹³⁸.

EDS'deki örnekleme derinliği yaklaşık 1 μm 'dir. Dolayısıyla, geleneksel EDS spektrometrisi, yüzey ayrımı sayesinde element analizini ortaya çıkarmayacaktır. Bununla birlikte, birkaç farklı ışın enerjisinde bir noktayı analiz ederek, bu yüzey tabakalarının kalınlıklarını ve element dağılımlarını belirlemesi de mümkündür¹³⁹.

2.10.4. X-ışını Difraksiyon Analizi

X-ışını difraksiyon (XRD) tekniği alaşımların yapısını ve faz değişimlerini incelemek için kullanılır. XRD tekniği ile maddenin kristal yapısını, bölgelerin şekli ve

boyutu, atomlar ya da düzlemler arası mesafe belirlenebilir. XRD analizi bu temel kullanım alanının yanı sıra; fiziksel ve kimyasal faktörlerin etkisi, kristal boyutları, materyalin yapısında oluşturduğu stres ve yeni materyal geliştirilmesinde kullanılmaktadır¹⁴⁰.

XRD tekniği her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimleriyle bağlantılı olarak, yüksek enerjili ve düşük dalga boylu X ışınlarını karakteristik düzen içerisinde farklı yönlerde kırması temeline dayanmaktadır. Her kristalin faz için bu kırınım kesitleri, o kristali tanımlamaktadır ¹⁴¹.

Difraktometre, materyalde kırınımın açılarını ve miktarını saptayarak kristal yapının geometrisi ve boyutu ile ilgili bilgi vermektedir. Difraktometrenin çalışma prensibi; X ışınlarının, örnek üzerine θ açısı ile gelmesi ve örnekten 2θ açısıyla yansıyan X ışınlarının yoğunluğunu X ışın dedektörü tarafından okunması şeklindedir¹⁴⁰.

XRD yönteminin avantajları ¹⁴²

1. Kimyasal analiz yöntemlerine göre daha hızlı yapılmaktadır.
2. Az sayıda örnek ile analiz yapılabilir.
3. Difraksiyon analizi, maddenin yapısındaki atomları ve farklı atom dizilişleri sonucu meydana gelen bileşik veya bileşikler göstermektedir.
4. Yapıdaki mevcut fazlar tespit edilebilmektedir.
5. Yapıda hasar meydana getirmeyen bir test yöntemidir.

XRD yönteminin dezavantajları ¹⁴³

Faz değişiminin ölçüldüğü durumlarda, faz değiştiren tanecik miktarı çok az veya yüzeyselse bu teknik ile hassas bir analiz yapılamamaktadır.

2.11. Bağlanma Dayanımı

Günümüz diş hekimliğinde adezivlerin etkisinin değerlendirilmesi için farklı yöntemler kullanılmaktadır. En etkin yöntem klinik çalışmalar olsa da uzun dönem

takiplerin zaman alıcı ve gerçekleştirilmesi zor olduğundan, in vitro bağlanma dayanım testleri diş hekimliğinde sıklıkla kullanılmaktadır

Bağlanma dayanımı testleri adeziv-aderent arasındaki bağlantıyı bozan, başarısızlığa neden olan minimum kuvveti ölçer. Adezyon kuvvetinin ölçümü ile klinik şartları kıyaslamak standart olarak mümkün değildir¹⁴⁴. Bunu sağlamak için Uluslararası Standardizasyon Organizasyonu (ISO)¹⁴⁵ tarafından 1994 yılında Dental Materyaller Diş Dokusuna Adezyon Testleri başlıklı bir doküman yayınlamıştır. Farklı üretici ve araştırmacıların dokümanda belirtilen prosedürleri takip ederek elde edilen verileri standardizasyonu ve kıyaslanabilmesi amaçlanmıştır¹⁴⁵.

Bağlanma dayanımı ölçümünde uygulanan kuvvetin çeşidine ve yönüne göre;

- Makaslama (shear),
- Çekme (tensile),
- Mikro-çekme (micro-tensile) test yöntemleri kullanılmaktadır¹⁴⁶.

2.11.1. Makaslama testi

Makaslama bağlanma dayanım testleri, restorasyonların ağız ortamında olası gerilimleri taklit ederek materyal direncini araştırmaya yönelik testlerdir¹⁴⁷. Makaslama testi iki farklı materyalden oluşan örneklerin arasındaki bağlantıda ayrılma meydana gelinceye kadar makaslama kuvvetinin uygulandığı in vitro test yöntemidir. Birim alana düşen maksimum makaslama kuvvetinin bağlantı yüzey alanına bölünmesi ($\text{pound}/\text{inch}^2$, kg/cm^2 veya N/mm^2) ile hesaplanmaktadır¹⁴⁸.

Uygulandığı alana göre makro ve mikro makaslama olarak ikiye ayrılır. Makro makaslama bağlanma dayanımı testinde uygulanan yüzey alanın 3 mm^2 'den büyük olması gerekirken, mikro makaslama bağlanma dayanımı testinde adeziv uygulanan alan 1 mm^2 ile sınırlıdır¹⁴⁹.

Bu testin sık kullanılma sebebi klinik ortamdaki yük dağılımını iyi şekilde simule etmesi, kolay ve hızlı olması olarak gösterilmiştir¹¹¹. Ancak bağlanma yüzeylerinde homojen olmaması adezyon hatasıyla sonuçlanır. Bağlanma yüzeylerinde homojen olmayan stres dağılımları ve oluşan koheziv kırıkların beklenen sonuçtan daha düşük değerlerde elde edilmesi gibi dezavantajları kullanım alanını kısıtlamaktadır^{150, 151}.

2.11.2. Çekme Testi

Bu test yönteminde test edilen örneğe her iki taraftan çekme kuvveti uygulayarak bağlantının başarısız olduğu anın kaydedilmesi prensibine dayanmaktadır. Çekme bağlanma dayanımı testlerinde materyalleri birbirinden ayırmak için ara yüze dikey yönde çekme kuvveti uygulanır. Çekme testlerinde kuvvet dağılımının uniform olabilmesi için örneğin doğru bir şekilde konumlandırılması önemlidir. ISO 11405 dokümanlarında hem test işlemi hem de bağlanma işlemi sırasında sabitlemeyi güvenle sağlayacak özel enstrümanlar önerilmiştir. Ayrıca ISO 11405¹⁴⁵ dokümanterinde test için gerilim oluşturma önerilen standart çekme hızını $0,75 \pm 0,30$ mm/dk. olarak belirtilmiştir^{145, 152}.

2.11.3. Mikro-çekme Testi

Mikro-çekme testi, in vitro ortamda adeziv biyomateryallerin örnek yüzeyine bağlantısının ölçülmesinde kullanılır. Birbirine yapıştırılmış test örneklerinden su soğutması altında ince kesitler alınır¹⁵³. Örnek boyutlarının küçük olması nedeniyle, örnek hazırlama işlemi hassasiyet gerektirir ve işlem zaman alıcıdır. Bu işlemler sırasında bağlanma yüzeyinde meydana gelebilecek defektler test sonucunun değişmesine ve değerlerin daha düşük bulunmasına neden olabilmektedir. Yapılan çalışmalarda mikro test yöntemlerinin makro test yöntemlerine göre bağlanma ara yüzeyinde daha homojen stres dağılımına neden oldukları bildirilmiştir¹⁵⁴. Bu test, diş hekimliğinde farklı

simanların dental seramiklere, kompozitlere ve diş dokularına olan bağlanma dayanımlarının ölçümü ve birbirleriyle karşılaştırılmasında kullanılmaktadır¹⁵⁵.

2.12. Ağız İçi Koşulları Taklit Etme Yöntemleri

Dental restoratif materyaller, ağız içerisindeki tüm çevresel uyaranlardan etkilenerek, zaman içerisinde doğal olarak yaşlanmakta ve özellikleri değişmektedir. Ağız ortamında doğal yollardan meydana gelen bu yaşlanma olgusu, in vitro çalışmalarda “yaşlandırma prosedürü” ile taklit edilebilmektedir. Ağız içi koşulların gerçeğe yakın taklit edilmesi ile zaman ve materyalden tasarruf edilmektedir ve in vivo deneylerde gerçekleştirilemeyen ölçümler mümkün olmaktadır. Dental materyaller üzerinde in vitro çalışmalar yapılırken ısısal döngü, suda bekletme, okluzal yükleme ve çiğneme simülatörü gibi çeşitli yaşlandırma teknikleri kullanılmaktadır¹⁵⁶.

2.12.1. Termal Siklus

Termal siklus, ağız içi ile uyumlu olarak ısı değişikliklerini test etmek için en sık kullanılan yaşlandırma metotlarından biridir. Ağız boşluğuna aşırı sıcak ve soğuk yiyecek- içeceklerin girmesini taklit ederek ısısal genişlemenin doğrusal katsayısı ile materyaller arasındaki ilişkiyi gösterir. Termal siklus, bağlanmaya stres uygular ve kullanılan adeziv sisteme bağlı olarak bağlanma dayanımını etkileyebilir¹⁵⁷.

Termal siklus ile yaşlandırma etkisi 2 yolla oluşturulur. Birinci yol, sıcak su arayüzdeki bileşenlerin hidrolizini, suyun alınımını hızlandırarak, parçalanma ürünlerinin veya zayıf polimerize rezin oligomerlerinin ortaya çıkmasını sağlamaktadır¹⁵⁸. İkinci yol ise, bir materyalin diğerine göre termal büzülme genişleme katsayısının yüksek olmasından dolayı iki farklı materyal ara yüzünde tekrarlanan büzülme/genleşme stresleri görülmektedir. Bu stresler bağlanma ara yüzünde çatlak oluşturarak ağız sıvılarının bu ara yüze sızmasına neden olur¹⁵⁹.

Termal siklus sırasında örneklerin bir kez soğuk, bir kez de sıcak suya daldırılması işlemine “devir”, geçen toplam süreye “devir süresi” denilmektedir. Devir sayısı 500 ile 50.000 arasındadır. Banyo solüsyonlarında bekleme süresi 15–60 saniye arasındadır. Bir banyodan diğerine geçiş süresi 5–10 saniye olarak belirlenmiştir. Çalışmaların çoğunda 5-55°C kullanılmaktadır^{159, 160}. ISO/TS 11405¹⁴⁵’e göre, sıcaklığı 5° ve 55° C olan su banyoları içerisinde örneklerin bekletilmesiyle gerçekleştirilen termal döngü işlemi uygun bir yapay yaşlandırma yöntemidir.

2.12.2. Bekletme ile Yaşlandırma Yöntemi

Örnekler belirli bir süre boyunca en çok 37 °C’deki yapay tükürük veya su içerisinde bekletilerek yapılan yaşlandırma yöntemidir. Bu süre birkaç ay, 4-5 yıl veya daha uzun olabilir. Bu yöntemle bağlanma değerlerinin zaman içindeki değişimine bakılmıştır. Bağlanma kuvvetinde kısa bir beklemeden sonra bile azalma olduğu gösterilmiştir. Bekletme ile yaşlandırma sonucunda su, polimerize matrikse infiltre olarak mekanik özelliklerinin azalmasına sebep olmaktadır. Ayrıca polimerize olmayan artık monomerlerle birlikte bağlantının zayıflamasına neden olmaktadır¹⁶¹.

2.12.3. Oklüzal Yükleme ile Yaşlandırma Yöntemi

Başka bir yaşlandırma yöntemi mekanik olarak diş sert dokularına kuvvet yüklemektir. Yapılan bir çalışmada belli bir kuvvet altında yapılan oklüzal yüklemeye termal siklusun da eklenmesi ile bağlantının zayıfladığı bildirilmiştir¹⁶².

2.12.4. Çiğneme Simülatörü ile Yaşlandırma Yöntemi

Dental restorasyonların uzun ömürlülüğünü ve dayanıklılığını analiz etmek için uzun dönemli klinik araştırmalar gerekmektedir. Böyle bir durumda standardizasyonu sağlama konusunda güçlükler ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle yorulma direncini test edilebilmek amacıyla örneklere frekans, kuvvet ve stres uygulayabilen birçok cihaz geliştirilmiştir¹⁶³.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Bu tez çalışması Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Araştırma Laboratuvarı, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı ve Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Araştırma Laboratuvarında yürütüldü. Bu tez Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından TDH-2020-1095 numaralı BAP projesi ile desteklendi.

Farklı yüzey işlemleri uygulanan PEEK örneklerin yüzey pürüzlülüğü, elementsel ve faz değişimleri ile kimyasal yapısındaki değişimler incelendi. Uygulanan yüzey işlemlerinin kompozit rezin ile bağlanma dayanımına etkisi değerlendirildi.

Bu tez çalışmasında kullanılan malzemeler ve kullanılan cihazlar Tablo 3.1’de gösterildi.

Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan malzemeler

Materyal	Kimyasal içerik	Üretici Firma
PEEK Blok	% 20 Nano seramik doldurucu , % 80 PEEK	BioHPP, Bredent GmbH & Co KG, Senden,Almanya
Otopolimerizan akrilik rezin	% 95 Metilmetakrilat, % 5 Etilenglikol dimetilakrilat	Vertex orthoplast, Imicryl SC, Imicryl, Konya, Türkiye
Adeziv ajan	Metil metakrilat, Penta eritritol triakrilat, foto aktivatörler	Visio.link, Bredent GmbH & Co KG, Senden, Almanya
Sülfürik asit	% 98 Sülfürik asit	Merck KGaA, Darmstadt, Almanya
Piranha Çözeltisi	10:3 oranında %98 sülfürik asit + %30 hidrojen peroksit	Albar Kimya, Kocaeli, Türkiye
Al ₂ O ₃ partikülleri içeren kum	110 µm partikül büyüklüğüne sahip Al ₂ O ₃ partikülleri	Zhermack, Rovigo, İtalya
Tribokimyasal kum	30 µm silika kaplı Al ₂ O ₃ partikülleri	3M ESPE, Seefeld,Almanya
Kompozit Resin Materyali	Paste A: 10-MDP, Bis-GMA, TEGDMA, Hidrofobik aromatik dimetakrilat, HEMA; Paste B: Hidrofobik aromatik dimetakrilat, hidrofobik alifatik dimetakrilat	Panavia SA Cement Kuraray, Osaka, Japonya

10-MDP: 10-Metakrilol oksidesil dihidrojen fosfat, TEGDMA: Trietilenglikol-dimetakrilat
HEMA: Hidroksietilmetakrilat, Bis GMA: Bisfenol A Glisidilmetakrilat
Al₂O₃:Alüminyum oksit

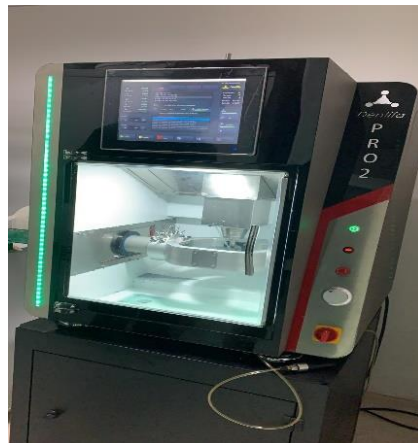
3.1. Örneklerin Hazırlanması

Örnekler, 5x5x2 mm boyutlarında olacak şekilde %20 nano seramik dolduruculu PEEK blok (BioHPP; Bredent GmbH & Co KG, Senden, Almanya) kullanılarak bilgisayar ortamında tasarlandı (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. A. Çalışmada kullanılan PEEK blok, B. PEEK örneklerin tasarımı

Tasarımını yapılan örnekler hassas kesme cihazı (Dentifa PRO2, İstanbul, Türkiye) aracılığıyla 0.46 mm kalınlığında elmas disk kullanılarak toplam 140 adet örnek olmak üzere freze edildi (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. Hassas kesme cihazı

Örnek boyutlarının standardizasyonu için dijital kumpas (Mitutoyo, 150 x 0.01 mm Digital Caliper, Japonya) kullanıldı (Şekil 3.3.).



Şekil 3.3. PEEK örneklerin boyutları

Tesviye, yüzey işlemleri ve makaslama bağlanma dayanım testinin standart bir şekilde yapılabilmesi için 30x15x5 mm boyutlarında özel kalıplar hazırlandı. Örnekler kalıbın her bir ucunda bir örnek olacak şekilde kendiliğinden sertleşen akrilik resin (İntegra, Türkiye) içine gömüldü (şekil 3.4.). Örneklerin işlem uygulanacak yüzeyleri 60 sn boyunca 1200 gritlik silikon karbit kağıtları kullanılarak akan su altında standardize edildi. Tüm örnekler 5 dk. boyunca distile su içeren ultrasonik makinede (Eurosonic E4D; Euronda, Vicenza, İtalya) temizlendi ve hava ile kurutularak yüzey işlemleri uygulanmak üzere hazır hale getirildi.



Şekil 3.4. Çalışmada kullanılan örnekler

3.2. PEEK Örneklerle Uygulanan Yüzey işlemleri

Hazırlanan 140 adet örnek farklı yüzey işlemlerinin yapılabilmesi için rastgele 7 gruba ayrıldı (n=20);

1. Kontrol grubu
2. Sülfürik asit grubu
3. Piranha grubu
4. Al_2O_3 ile kumlama grubu
5. Tribokimyasal kumlama grubu
6. Lazer grubu
7. Plazma grubu

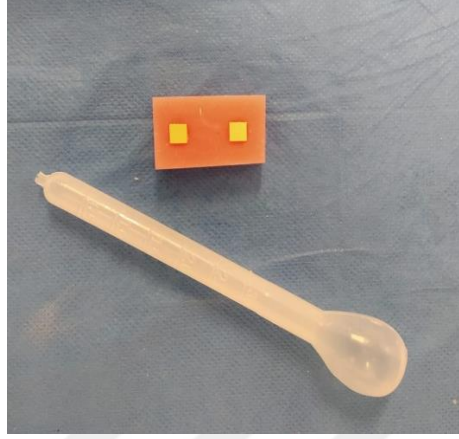
3.2.1. Kontrol Grubu

Kontrol grubundaki PEEK örneklerin bağlantı yüzeylerine herhangi bir yüzey işlemi uygulanmadı.

3.2.2. Sülfürik Asit Grubu

Bu gruptaki PEEK örneklerin bağlantı yüzeylerine; 60 sn boyunca oda sıcaklığında muhafaza edilen % 98'lik sülfürik asit (Merck KGaA, Darmstadt, Almanya)

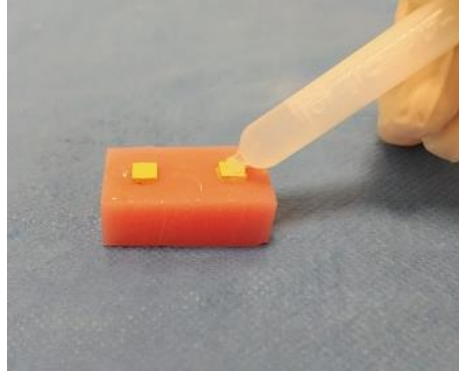
uygulaması yapıldı. Asit her bir yüzeye mikropipet (ISOLAB GmbH, İstanbul, Türkiye) yardımıyla 100 µl olarak uygulandı (Şekil 3.5.). Asit uygulaması sonrasında her bir örnek 1 dk distile su ile yıkandı, 10 sn yağsız hava ile kurutuldu.



Şekil 3.5. PEEK örneklere sülfürik asit uygulanması

3.2.3. Piranha Grubu

Örneklerin bağlantı yüzeylerine 100 µl piranha çözeltisi (10:3 oranında %98 sülfürik asit + %30 hidrojen peroksit karışımı) 30 sn boyunca uygulandı (Şekil 3.6.). Örnek yüzeylerin nötralizasyonu için 30 sn distile su ile yıkandı.



Şekil 3.6. PEEK örneklere piranha çözeltisi uygulanması

3.2.4. Al₂O₃ ile Kumlama Grubu

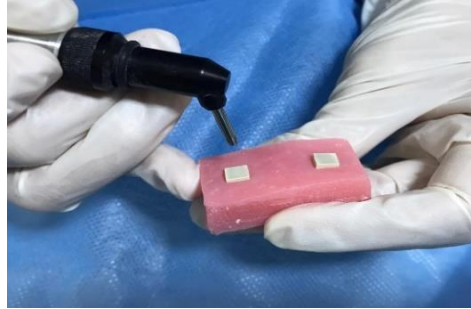
Örneklerin bağlantı yüzeyleri ile kumlama cihazının ucu arasındaki mesafe 10 mm olacak şekilde özel bir düzenek hazırlandı (Şekil 3.7.). Bağlantı yüzeyleri 110 µm Al₂O₃ partikülleri (Zhermack, Rovigo, İtalya) kullanılarak 2.8 bar basınç altında aynı uygulayıcı tarafından 10 mm mesafeden 30 saniye kumlandı.



Şekil 3.7. Çalışmada kullanılan kumlama cihazı

3.2.5. Tribokimyasal Kumlama Grubu

Bu gruptaki örnekler, 30 µm silika kaplı Al₂O₃ partikülleri (3M ESPE, Seefeld, Almanya) ile 10 mm mesafeden 2 bar basınç altında aynı uygulayıcı tarafından 15 sn süre ile kumlandı (Şekil 3.8.).



Şekil 3.8. PEEK örneklere tribokimyasal kumlama uygulaması

3.2.6. Lazer Grubu

Bu gruptaki örnekler Er:YAG lazer (LightWalker AT, Fotona, Ljubljana, Slovenya) uygulandı. Lazer parametreleri; atım enerjisi 1.5 W (150 mJ/atım), atım süresi 5×50 µsec (QSP mod) ve atım sıklığı 10 Hz olacak şekilde ayarlandı. Lazer enerjisi, örnek yüzeyine dik olacak şekilde 10 mm mesafeden non-kontakt el aleti (H0₂-N, 0.9 mm spot genişliği) kullanılarak hava-su soğutması altında 20 sn süreyle uygulandı (Şekil 3.9.).



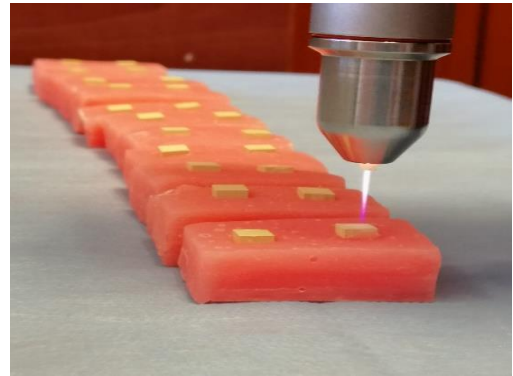
Şekil 3.9. Er:YAG lazer uygulaması

3.2.7 Plazma Grubu

Bu gruptaki örneklerin bağlantı yüzeylerine; Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan atmosferik basınçlı plazma sistemi (Kinpen, Neoplas, Almanya) kullanılarak argon gazı ile plazma uygulaması yapıldı. Uygulama 13.56 MHz radyo frekansı (RF) güç kaynağı kullanılarak, 30 Pa gaz basıncında yürütüldü. Uygulayıcı uç ile PEEK materyalleri arasındaki mesafe 10 mm olacak şekilde 2 dakika boyunca plazma uygulaması yapıldı (Şekil 3.10.).



A



B

Şekil 3.10. A. Plazma cihazı, B. PEEK örnekler plazma uygulaması

3.3. Yüzey Pürüzlülük Ölçümü

Yüzey işlemleri tamamlandıktan sonra tüm örneklerin ortalama yüzey pürüzlülük değerleri (Ra) profilometre cihazı (Taylor Hobson, Leicester, İngiltere) ile (Şekil 3.11.) 0.8 mm ölçme alanı kullanılarak her bir örnek yüzeyinin 3 farklı noktasından yüzey pürüzlülük değeri ölçüldü. Elde edilen değerlerin ortalamaları alınarak her bir örnek için ortalama yüzey pürüzlülük değeri saptandı. Ölçümler sırasında daha güvenilir sonuçlar elde edebilmek amacıyla, her 10 ölçümde bir cihazın kalibrasyonu yapıldı.



Şekil 3.11. PEEK örneklerin yüzey pürüzlülüğünün ölçümü

3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi

Yüzey topografisi incelenmek üzere her gruptan ilave bir örnek hazırlandı. SEM incelemeleri yapılacak örnekler iletken yapıda olmadığından Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda altın kaplama cihazında (SC7620, Quorum Technologies, Newhaven, İngiltere) kaplandı. Altın kaplanan örnekler, taramalı elektron mikroskobu (JSM-6610, Jeol, Peabody, ABD) altında incelendi (Şekil 3.12.). Görüntüler 20 kV 'da $\times 500$, $\times 5000$ büyütmede görüntülendi.

3.5. Enerji Dağılımlı Spektroskopisi Analizi

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan altın kaplama cihazında (SC6720, Quorum Technologies, Newhaven, İngiltere) kaplanan örnek yüzeylerinin elementsel analizi (X-act, Oxford Instruments, Oxfordshire, İngiltere) 20 kV'da yapıldı.



A



B

Şekil 3.12. A. Altın kaplama cihazı, B. SEM cihazı

3.6. X-Ray Difraktometre Analizi

X ışını difraksiyon analizi yapılması için her gruptan ilave bir örnek hazırlandı. Örnek yüzeylerin kimyasal bileşiminin etkinliği 40 kV ve 30 mA güç kaynağı kullanılarak gerçekleştirilen biyoaktivite testi ile incelendi. X Işını kırınım cihazı parametreleri 10°-35° tarama aralığı (2 θ), 2°/dk tarama hızı, 1°'lik ince film geliş açısı olacak şekilde belirlendi.

3.7. Adezyon Uygulaması

Yüzey pürüzlülüğü ölçümü yapılan örneklerin bağlantı yüzeylerine 5 s boyunca mikrofırça yardımıyla adeziv sistem (Visio.link, Bredent, GmbH & Co KG, Senden, Almanya) uygulandı (Şekil 3.13.). Üretici firmanın önerdiği şekilde, 220 mW/cm² gücünde, 370-400 nm dalga boyuna sahip polimerizasyon cihazı (Bre.Lux Güç Ünitesi; Bredent, GmbH & Co KG) ile 90 sn polimerize edildi.



Şekil 3.13. Çalışmada kullanılan adeziv sistem

Örnek yüzeylerine uygulanacak kompozit rezinin standardizasyonunu ve bağlantı ara yüzeyinden taşmasını engellemek amacıyla özel silindirik (3mm çap x 3 mm yükseklik) kalıplar hazırlandı. Kompozit rezin materyali (Şekil 3.14.) (Panavia SA Cement Automix, Kuraray, Osaka, Japonya) örnek yüzeyinin merkezine yerleştirilen kalıba özel taşıma ucu kullanılarak uygulandı. Kompozit materyali adeziv sistem için kullanılan polimerizasyon cihazı ile (Bre.Lux Güç Ünitesi; Bredent, GmbH & Co KG) 40 sn polimerize edildi.



Şekil 3.14. Çalışmada kullanılan kompozit rezin

3.8. Termal Siklus İşlemi

Tüm örnekleri 37°C’de distile su içerisinde 24 saat bekletildikten sonra, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Araştırma Laboratuvarında bulunan termal siklus cihazı (Gökçeler Makine, Sivas, Türkiye) (Şekil 3.15.) kullanılarak yapay yaşlandırma işlemine tabi tutuldu. Termal siklus cihazı soğuk su banyo sıcaklığı 5°C, sıcak su banyo sıcaklığı 55°C olacak şekilde ayarlandı. Hazne içine yerleştirilen örnekler her bir su banyosunda 20 sn, iki banyo arasında havada 10 sn bekleme süresi olacak şekilde 5.000 devir yapay yaşlandırma işlemine tabi tutuldu. Termal yaşlandırma yapılırken, sıcak su banyosundaki buharlaşmadan kaynaklanan su kayıplarına banyo sıcaklığı etkilenmeyecek şekilde ilave yapıldı.



Şekil 3.15. Termal siklus cihazı

3.9. Makaslama Bağlanma Dayanımı Ölçümü

Örneklere Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Araştırma Laboratuvarında bulunan Universal Test cihazında (Instron 3340, Wycombe, Birleşik Krallık) makaslama bağlanma dayanım testi uygulandı. Örnekler cihazın tutucu ucuna

sabitlendikten sonra bıçak sırtı şeklindeki metal uç; PEEK ile kompozit bağlanma ara yüzüne paralel şekilde yerleştirildi ve 1 mm/dk kafa hızı ile kuvvet uygulandı (Şekil 3.16.). Kompozit materyalinin PEEK yüzeyinden ayrıldığı andaki maksimum kuvvet değeri Newton (N) olarak ölçüldü. Bağlanma dayanım değerinin MegaPaskal (MPa) olarak elde edilebilmesi için kırılma yükü bağlanma alanına bölündü.

Makaslama direnci (MPa) = Yük (N) / Alan (mm^2), Alan = (πr^2), r = bağlanma yüzeyinin yarıçap, $\pi=3.14$



Şekil 3.16. Makaslama kuvvetinin uygulanması

3.10. Verilerin İstatistiksel Olarak Değerlendirmesi

Bu çalışmada elde edilen veriler SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) istatistik programı (SPSS 24.0, Chicago, IL, ABD) ile değerlendirildi. Grupların örneklem büyüklüğünü hesaplamada, her değişken için Power testi en az %80 ve 1. tip hata %5 alınarak belirlendi. Çalışmada elde edilen verilerin normal dağılıp dağılmadığını belirlemek amacı ile Shapiro-Wilk ($n < 50$) ve Skewness-Kurtosis testleri yapıldı. Bu testler sonucunda verilerin normal dağılım göstermesi nedeniyle bağlanma dayanım kuvveti ile yüzey pürüzlülük değerleri tek yönlü ANOVA testi ile değerlendirildi. Varyans analizini takiben gruplar arası karşılaştırmalar için Tukey testi (çoklu karşılaştırma) kullanıldı. Sonuçlar $p < 0.05$ anlamlılık düzeyinde değerlendirildi. Bağlanma dayanımı ve yüzey pürüzlülüğü arasındaki ilişkiler Spearman'in rho (ρ)

katsayısı ile incelendi. Bu analizde korelasyon katsayısı -1 ile +1 arasında değişkenlik göstermektedir.



4. BULGULAR

4.1. Yüzey Pürüzlülüğü

Elde edilen yüzey pürüzlülük değerlerinin ortalama, standart sapma sonuçları Tablo 4.1. de gösterildi (Şekil 4.1.).

Tablo 4.1. Yüzey pürüzlülük değerlerinin ortalama ve standart sapma değerleri (μm) (N=20)

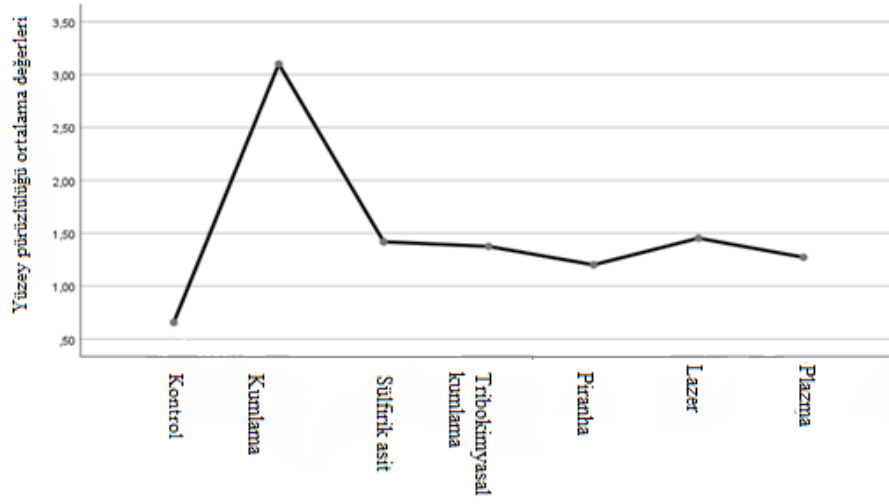
Gruplar	Ort.	Std. Sap.	Min.	Maks.	*p.
Kontrol	0.65 ^c	0.23	0.07	1.05	.001
Sülfürik asit	1.41 ^b	0.24	1.06	2.01	
Piranha	1.20 ^b	0.50	0.39	1.97	
Al ₂ O ₃ ile kumlama	3.09 ^a	0.40	2.43	3.76	
Tribokimyasal kumlama	1.37 ^b	0.33	0.41	1.73	
Lazer	1.45 ^b	0.57	0.55	2.40	
Plazma	1.27 ^b	0.34	0.79	1.91	

*Tek yönlü ANOVA testi sonuçlarına göre anlamlılık düzeyleri

Farklı üst simge harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılıkları gösterir

Uygulanan yüzey işlemlerinin PEEK örneklerin yüzey pürüzlülüğüne istatistiksel olarak etki ettiği bulundu ($p<0.05$). Buna göre, en yüksek yüzey pürüzlülüğü değeri kumlama grubunda ($3.09\pm0.40 \mu\text{m}$), en düşük değer ise kontrol grubunda ($0.65\pm0.23 \mu\text{m}$) elde edildi.

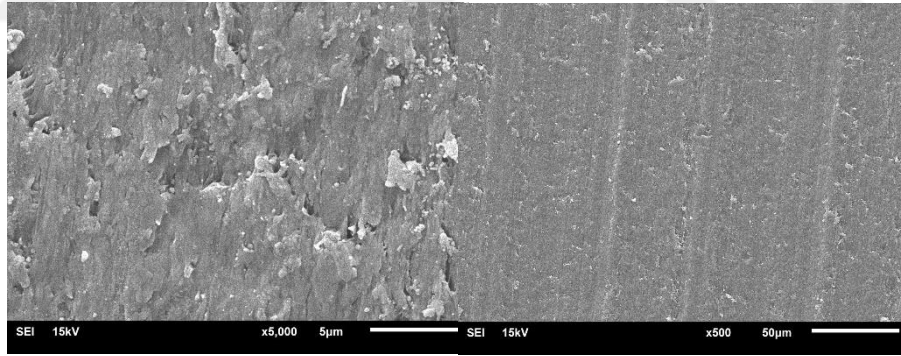
Kumlama grubu hariç, diğer yüzey işlemlerinin kendi aralarındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olmadığı görüldü ($p>0.05$). Kumlama grubundaki örnekler diğer gruplara göre istatistiksel olarak anlamlı derecede yüksek yüzey pürüzlülüğü değerleri gösterdi ($p<0.05$).



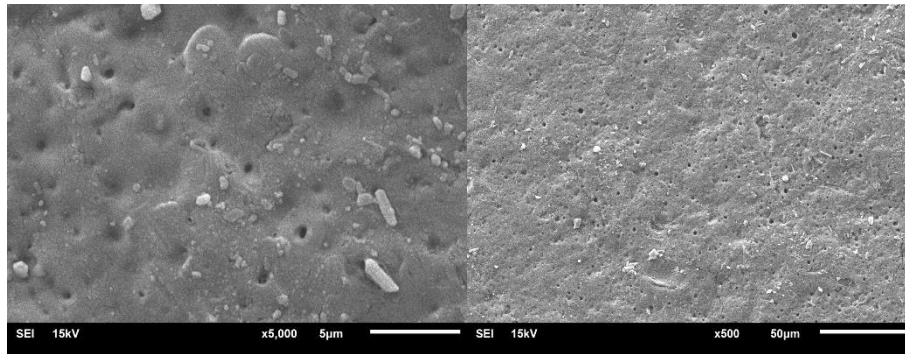
Şekil 4.1. Ortalama yüzey pürüzlülük değerleri (µm)

4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

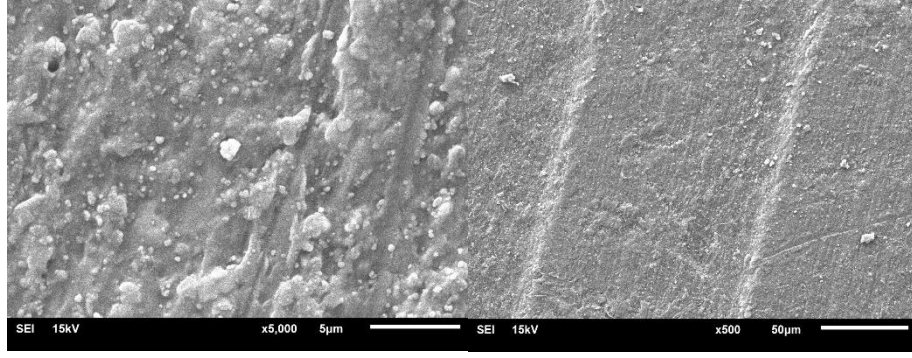
Yapılan yüzey işlemleri sonucunda her bir grup için elde edilen SEM görüntülerinin farklı yüzey topografisi gösterdiği gözlemlendi.



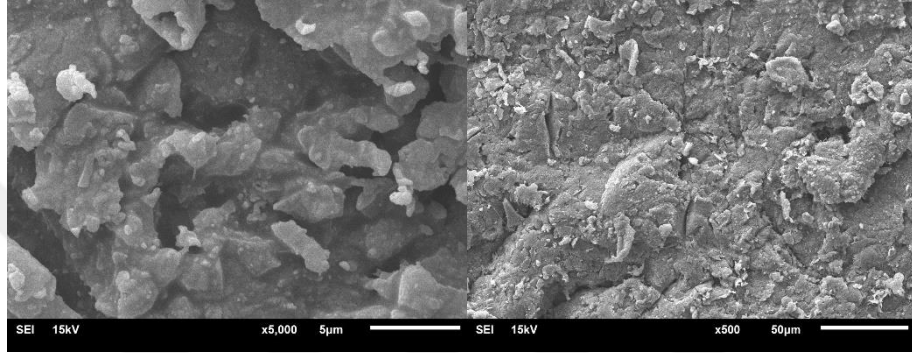
Şekil 4.2. Kontrol grubuna ait SEM görüntüleri (×5000, ×500)



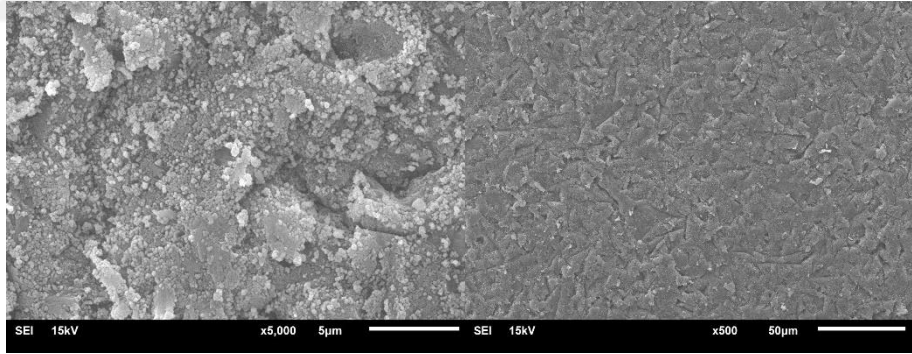
Şekil 4.3. Sülfirik asit grubuna ait SEM görüntüleri (×5000, ×500)



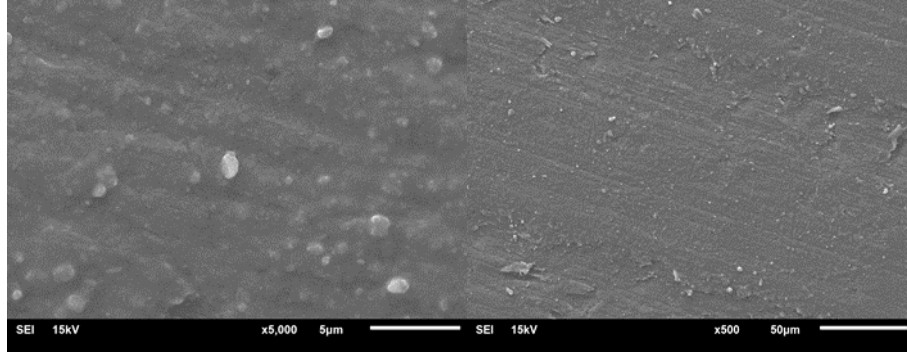
Şekil 4.4. Piranha grubuna ait SEM görüntüleri (×5000, ×500)



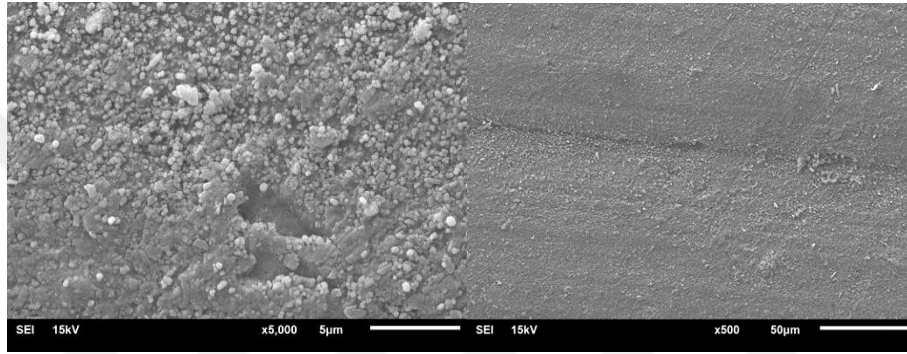
Şekil 4.5. Al₂O₃ ile kumlama grubuna ait SEM görüntüleri (×5000, ×500)



Şekil 4.6. Tribokimyasal kumlama grubuna ait SEM görüntüleri (×5000, ×500)



Şekil 4.7. Lazer grubuna ait SEM görüntüleri ($\times 5000$, $\times 500$)

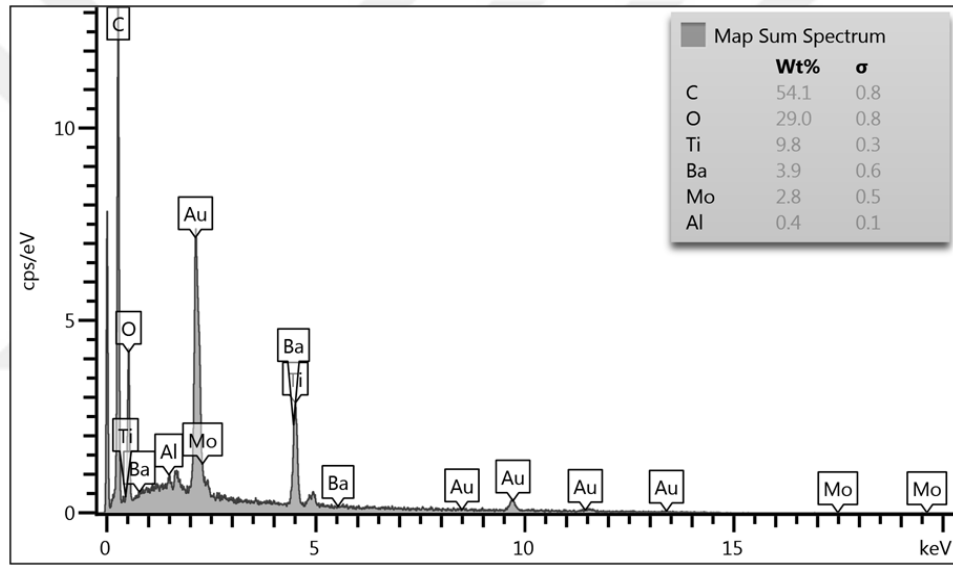


Plazma grubuna ait SEM görüntüleri ($\times 5000$, $\times 500$)

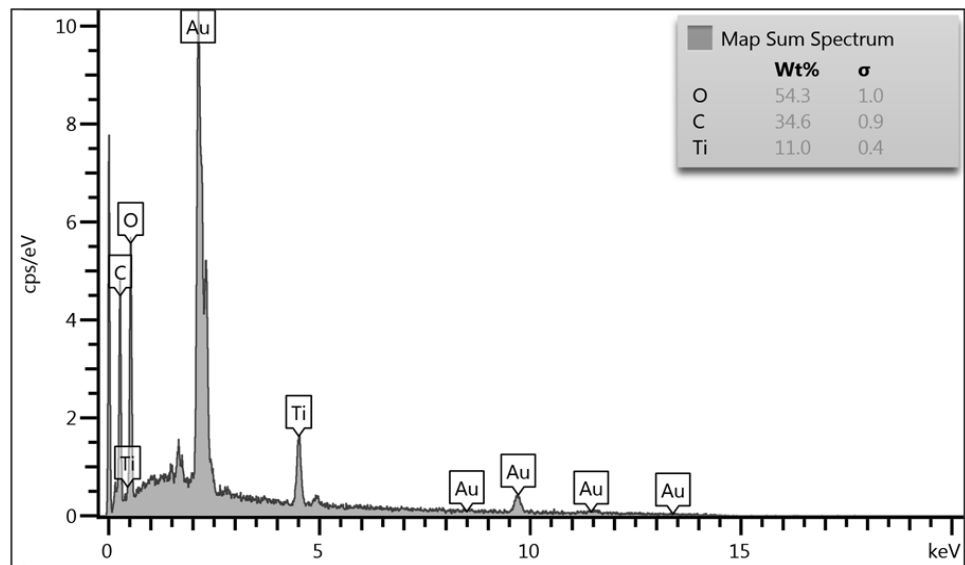
Kontrol grubundaki örneklerin yüzeyinde tesviye sırasında oluşan dikey çizgilenmeler net bir şekilde izlendi (Şekil 4.2.). Sülfürik asit uygulanan gruptaki örnek yüzeylerinde kontrol grubundaki çizgilerin silindiği ve homojen gözenekli bir yapı oluştuğu görüldü (Şekil 4.3.). Piranha grubundaki örnek yüzeyinde ise sülfürik asit grubunda görülen gözenekli yapıdan farklı olarak homojen olmayan pürüzlü bir yüzey elde edildi (Şekil 4.4.). Al_2O_3 ile kumlama grubundaki örneklerde yüzeyin yoğun şekilde pürüzlendiği ve pürüzlülüğün homojen olmadığı görüldü. Bunun aksine tribokimyasal kumlama grubunda elde edilen yüzey düzensizliğinin Al_2O_3 ile kumlanan örneklerle göre daha az fakat homojen olduğu belirlendi (Şekil 4.5- 4.6.). Lazer grubunda kontrol grubuna benzer yüzey çizikleri daha silik bir şekilde izlendi (Şekil 4.7.). Plazma grubunda elde edilen görüntüler $\times 500$ yakınlaşmada kontrol grubuna benzer görüntü verirken, yakınlaşma arttığında yapının homojen düzensiz olduğu görüldü (Şekil 4.8.).

4.3. PEEK Örneklerin Elementel Analizi

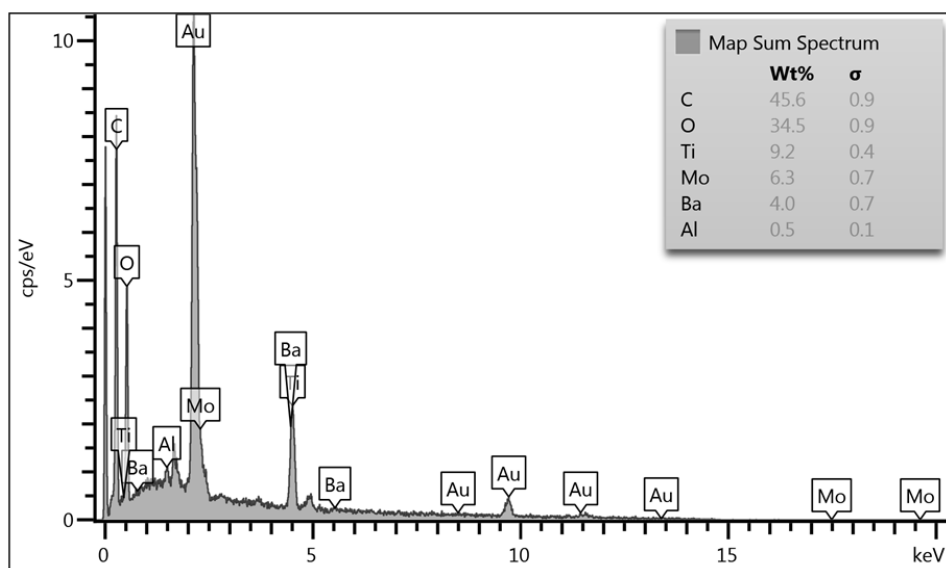
Gruplara ait örneklerin EDS analiz grafikleri Şekil 4.9. A-G’de gösterildi. Elde edilen EDS sonuçlarına göre, tüm PEEK örneklerin yüzeyinde oksijen (O), karbon (C), titanyum (Ti), baryum (Ba) atomları saptandı. Ayrıca tribokimyasal ve Al₂O₃ kumlama gruplarındaki örneklerin yüzeylerinde silisyum (Si) ortaya çıktığı tespit edildi. Tüm yüzey işlemleri sonucunda kontrol grubuna göre karbon (C) yüzdesi azalırken, oksijen (O) yüzdesinin arttığı görüldü. (O) artışı en yüksek olarak sülfürik asit ve tribokimyasal kumlama gruplarında izlendi.



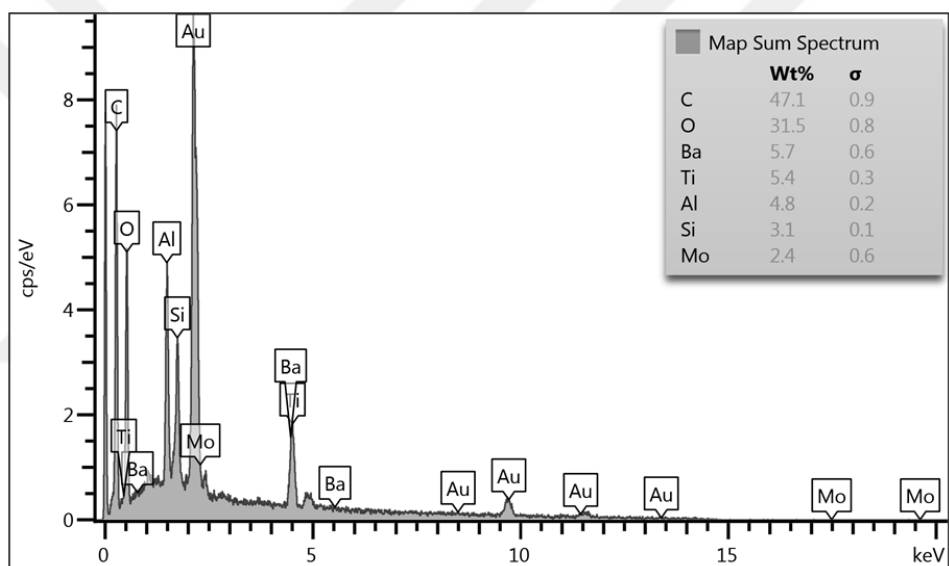
A



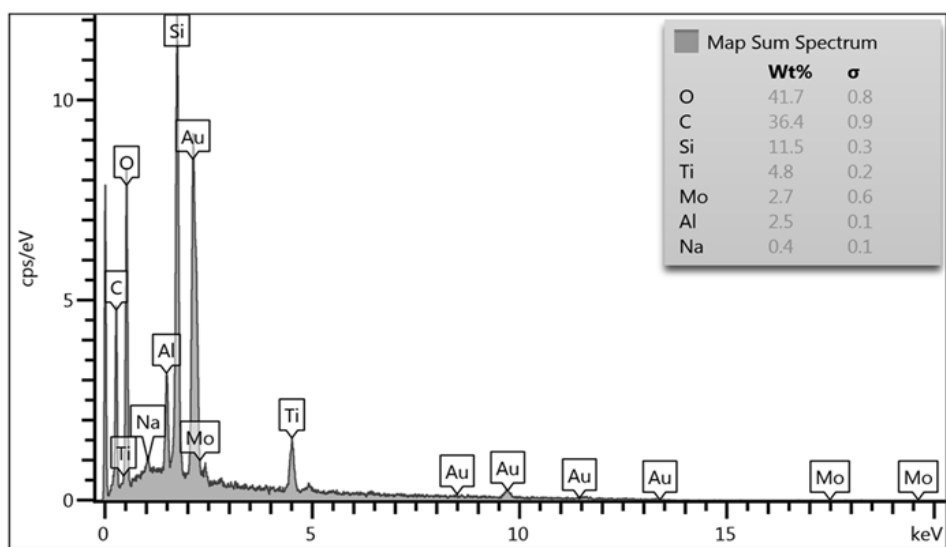
B



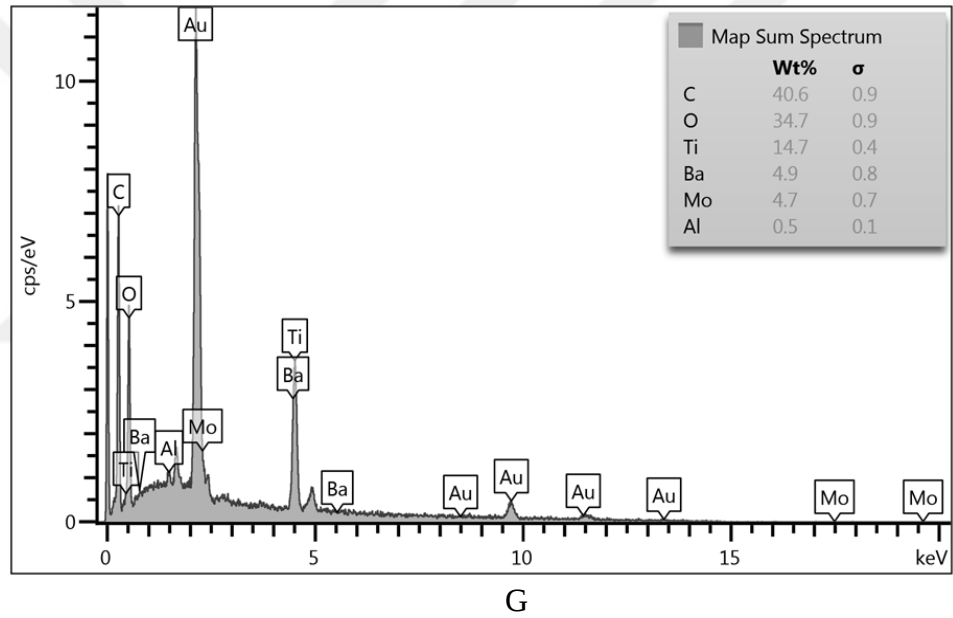
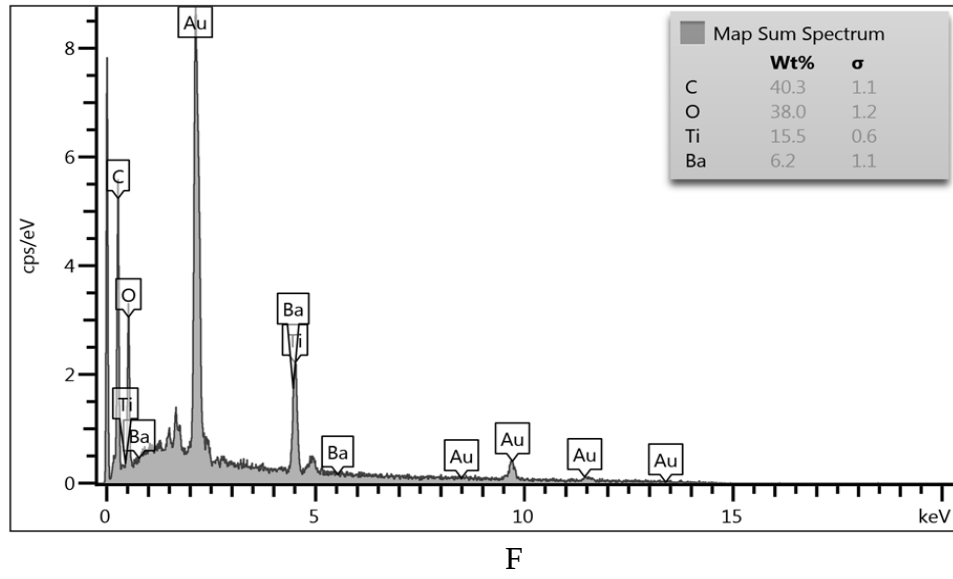
C



D



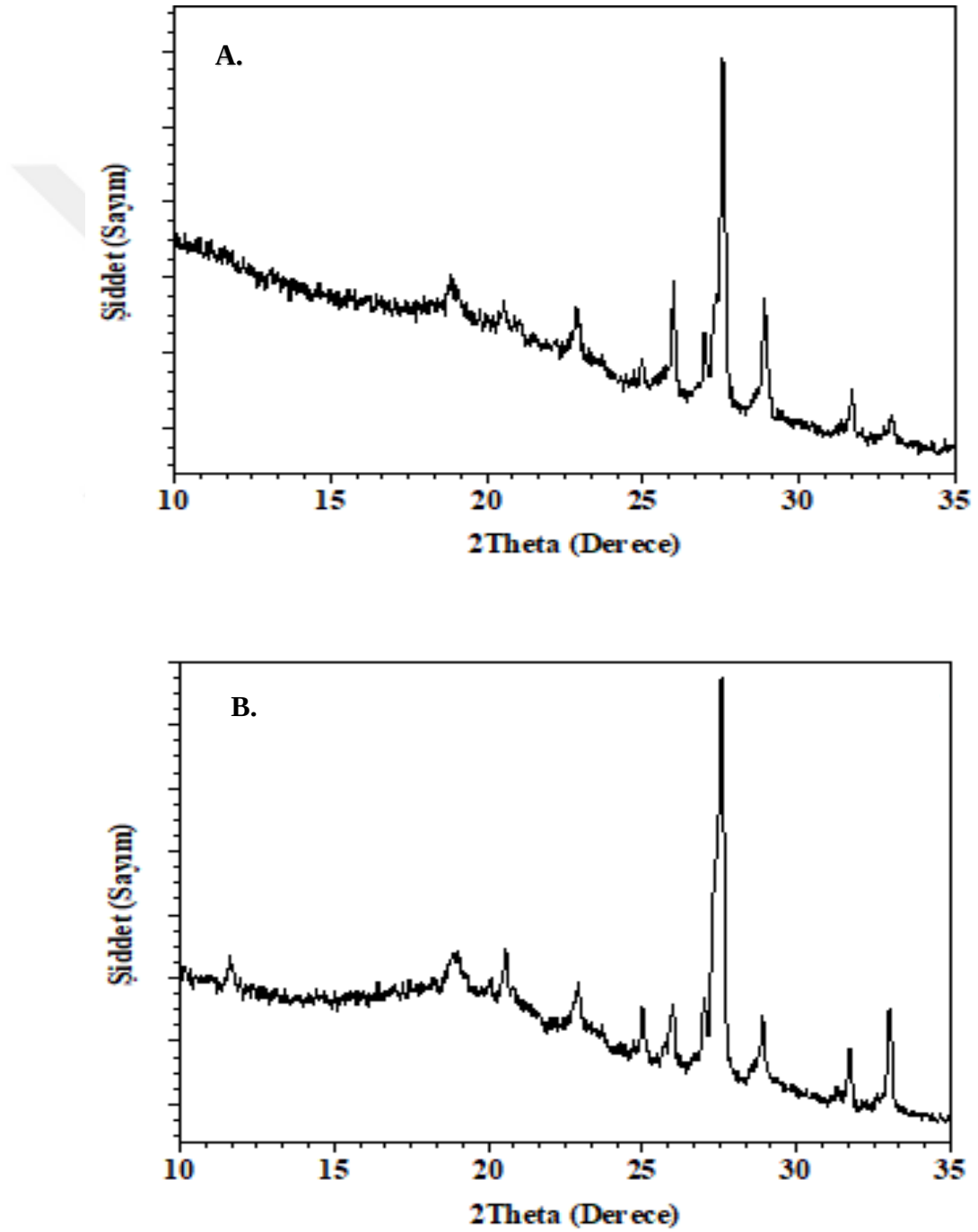
E

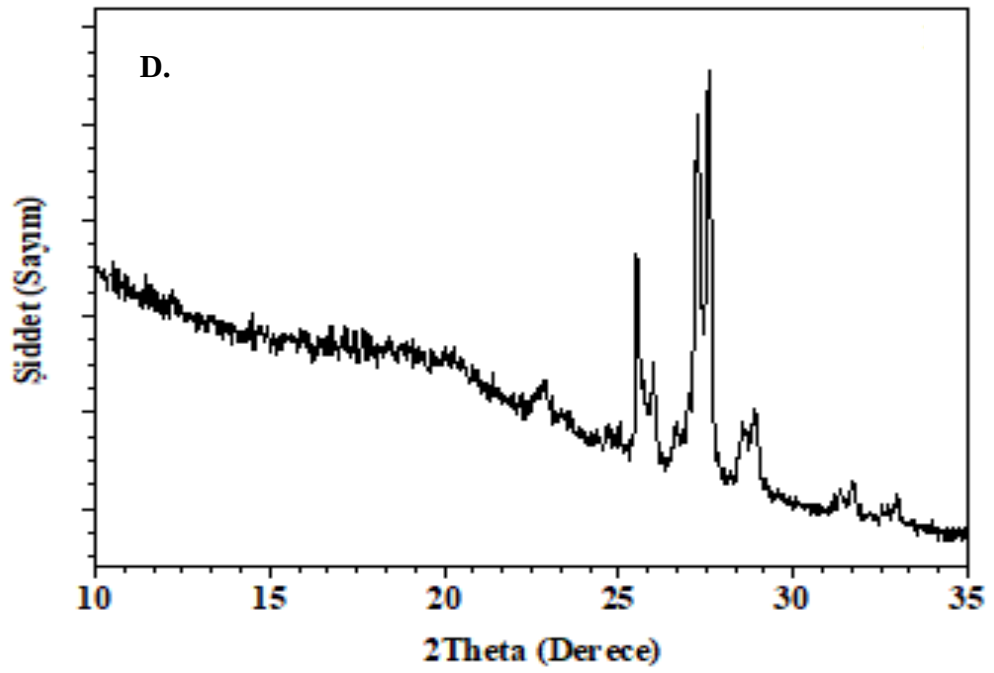
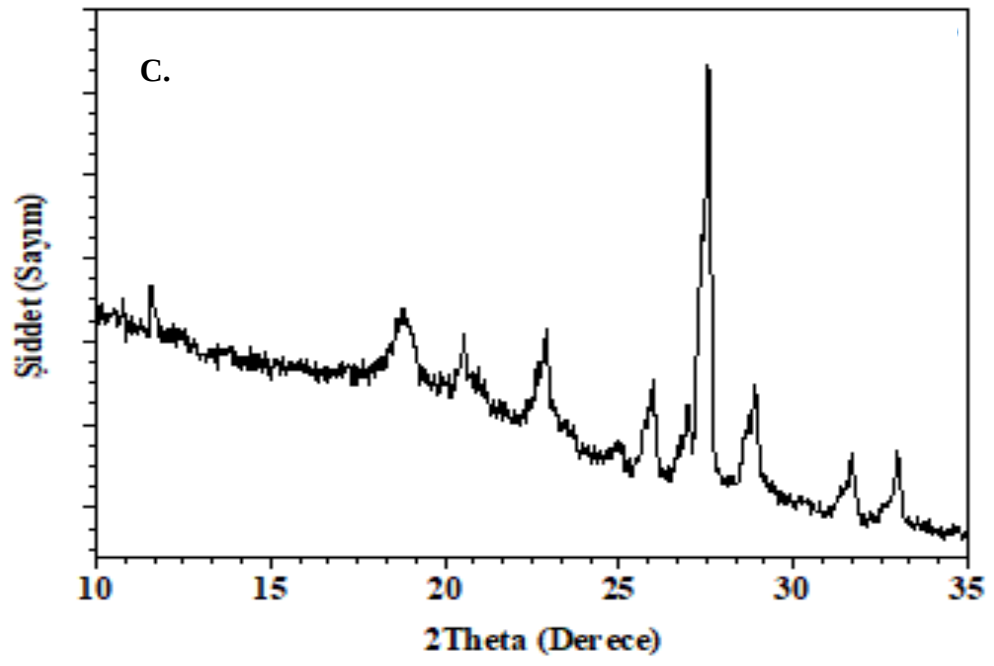


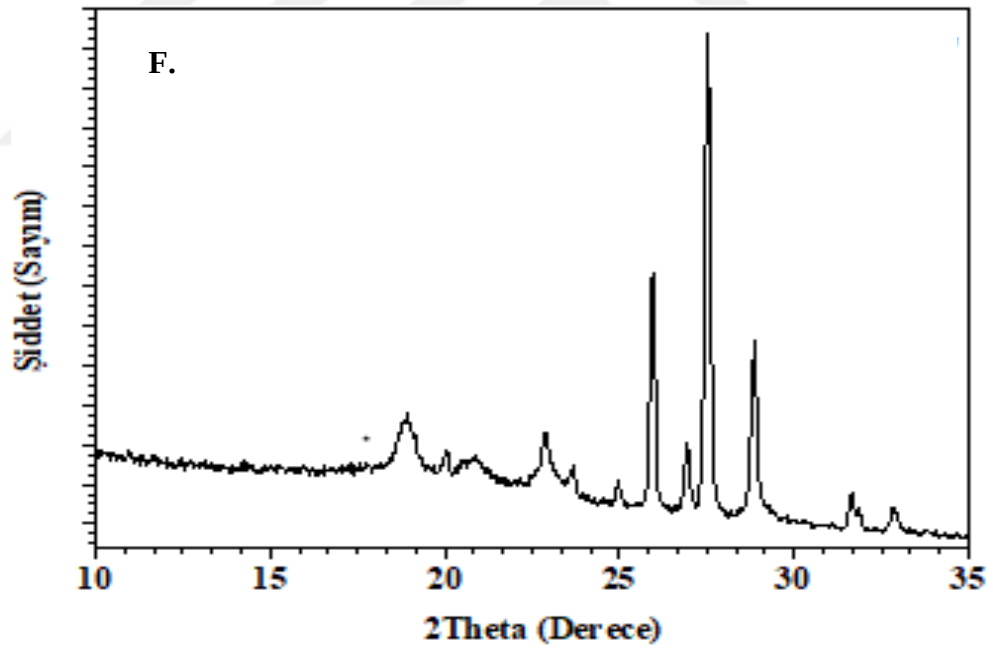
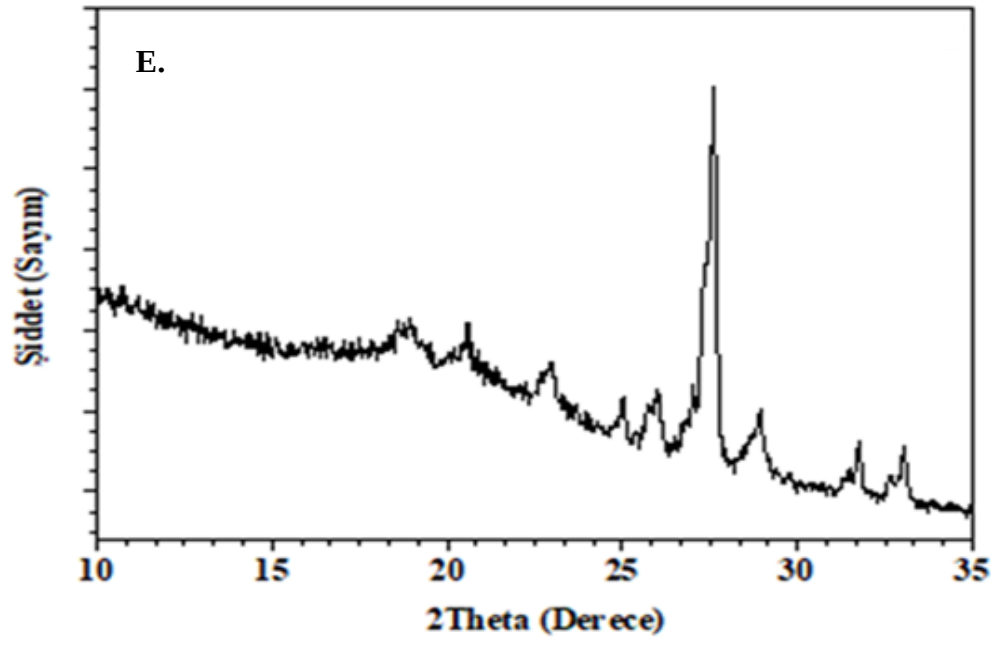
Şekil 4.9. PEEK örnek yüzeylerinde oluşan elementsel dağılım (A:Kontrol, B: Sülfürik asit grubu, C:Piranha grubu, D:Al₂O₃ ile kumlama grubu, E:Tribokimyasal grubu, F:Lazer grubu, G:Plazma grubu)

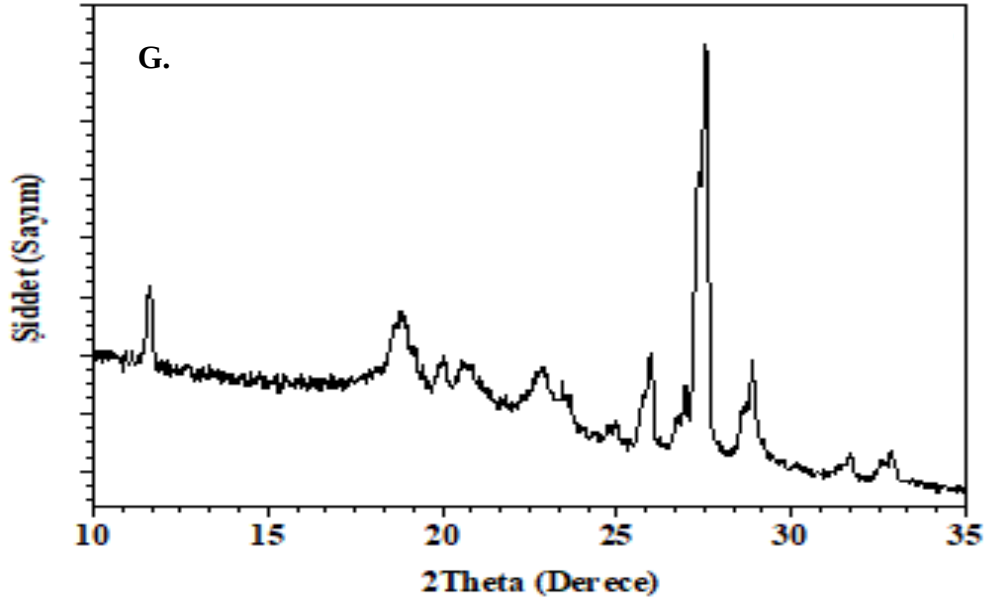
4.4. X-Ray Difraktrometre Analizi

Her gruba ait olan bir adet örneğin X-Ray difraksiyon analiz sonuçları Şekil 4.10. A-G’i de gösterildi. Şekillerdeki tepe noktalarının şiddetlerinin PEEK örneklerin faz dönüşüm büyüklüğü ile değiştiği izlendi. PEEK yüzeylerinin X- ışını difraksiyon analizi grafikleri sonucunda, Al_2O_3 ile kumlama ve lazer gruplarında kontrol grubundan farklı pik alanları görüldü.

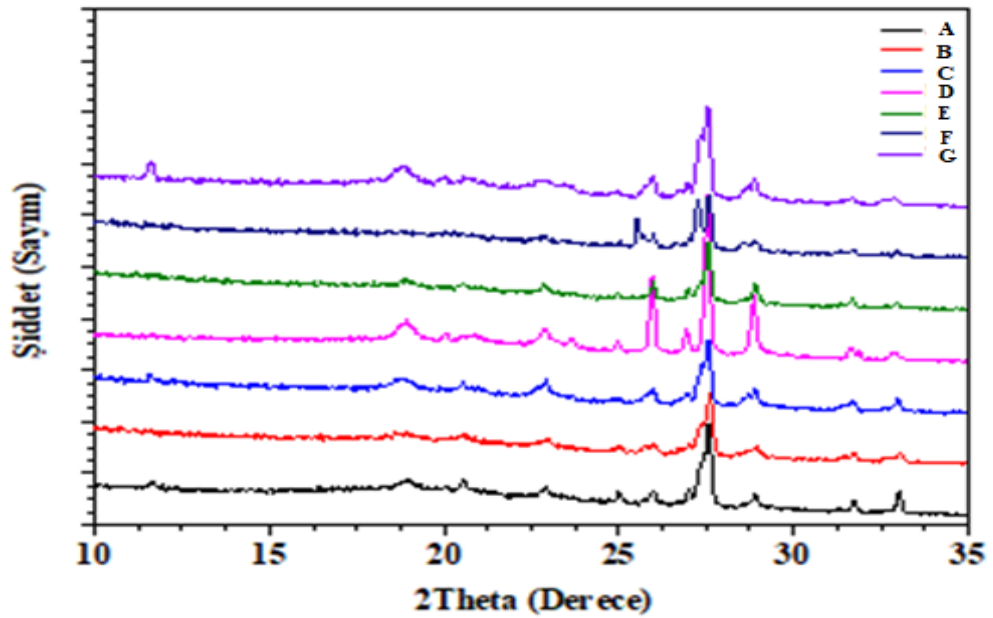








Şekil 4.10. PEEK örneklerin X-Ray difraksiyon şekilleri A. Kontrol, B. Sülfürik asit grubu, C. Piranha grubu, D. Al_2O_3 ile kumlama grubu, E. Tribokimyasal grubu, F. Lazer grubu, G. Plazma grubu



Tüm örneklerin karşılaştırmalı XRD analiz grafiği

A.Sülfürik asit grubu, B. Tribokimyasal grubu, C. Piranha grubu, D.Lazer grubu,
E. Kontrol grubu, F. Al_2O_3 ile kumlama grubu, G. Plazma grubu

4.5. Bağlanma Dayanımı

PEEK ile kompozit rezin arasındaki bağlanma dayanım testi sonucu elde edilen değerlerin ortalama, standart sapma sonuçları Tablo 4.2.'de gösterildi (Şekil 4.12).

Tablo 4. 2. Bağlanma dayanım değerlerinin ortalama ve standart sapma değerleri (MPa) (N=20)

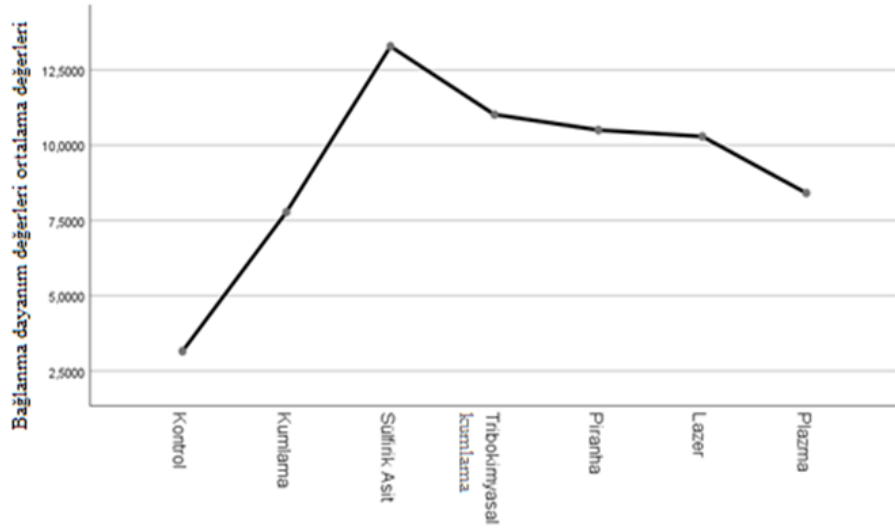
Gruplar	Ort.	Std. Sap.	Min.	Maks.	*p.
Kontrol	3.15 ^d	0.79	1.78	4.84	.001
Sülfürik asit	13.28 ^a	1.69	10.24	16.98	
Piranha	10.50 ^b	4.05	4.69	17.97	
Al ₂ O ₃ ile kumlama	7.77 ^c	2.47	3.05	14.56	
Tribokimyasal kumlama	11.01 ^b	3.76	5.74	19.54	
Lazer	10.29 ^b	2.59	4.56	14.34	
Plazma	8.40 ^c	1.69	4.95	11.01	

*Tek yönlü ANOVA testi sonuçlarına göre anlamlılık düzeyleri

Farklı st simge harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılıkları gösterir

Uygulanan yüzey işlemlerinin PEEK örneklerin kompozit rezin ile bağlanma dayanımına istatistiksel olarak etki ettiği görüldü (p<0.05).

Örneklerin ortalama bağlanma dayanım değerleri incelendiğinde; en yüksek bağlanma dayanım değerinin sülfürik asit grubunda (13.28MPa), en düşük bağlanma dayanım değerinin ise kontrol grubunda (3.15 MPa) elde edildiği görüldü (p<0.05). Lazer (10.29 MPa), tribokimyasal (11.01 MPa), piranha (10.50 MPa) grupları ile kontrol grubu arasındaki farkın anlamlı olduğu, kendi aralarında (lazer, tribokimyasal, piranha grubu) ise farkın anlamlı olmadığı görüldü (p>0.05). Plazma (8.40 MPa) ve Al₂O₃ ile kumlama (7.77 MPa) grupları arasındaki farkın istatistik olarak anlamlı olmadığı bulundu (p>0.05).



Şekil 4.12. Ortalama bağlanma dayanım değerleri (MPa)

4.6. Gruplar Arası İlişkinin Analizi

Yüzey pürüzlülük değerleri ile bağlanma dayanımı değerleri arasındaki korelasyon (ilişki) analizi sonuçları Tablo 4.3.'de verildi. Yüzey pürüzlülüğü ile bağlanma dayanım değerleri arasındaki ilişkinin incelenmesinde Spearman'in rho (ρ) katsayısı kullanıldı.

Tablo 4.3. Yüzey pürüzlülük ile bağlanma dayanım sonuçları arasındaki korelasyon katsayıları (r)

		Korelasyon katsayıları	
Gruplar	Kontrol	r	-,204
	Sülfirik Asit	r	,153
	Piranha	r	-,275
	Al ₂ O ₃ ile kumlama	r	-,351
	Tribokimyasal kumlama	r	,335
	Lazer	r	-,073
	Plazma	r	,369
	Genel	r	,075

r: Spearman korelasyon katsayıları

Kontrol grubunda ve yüzey işlemi uygulanan tüm gruplarda; yüzey pürüzlülüğü ile bağlanma dayanımı arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki bulunmadı ($p > 0,05$).

5. TARTIŞMA

Bu çalışmada, PEEK örnekler farklı yüzey işlemleri uygulanarak yüzey pürüzlülüğü, faz değişimi ve kompozit rezin ile bağlanma dayanımı incelendi.

Çalışmamızın sıfır hipotezi;

- i. ‘PEEK yüzeyine uygulanan farklı yüzey işlemlerinin bağlanma dayanımı, yüzey pürüzlülüğü ve faz değişimine etkisinin olmayacağı’ hipotezi yüzey işlemleri sonrasında kontrol grubuna göre anlamlı derece yüksek yüzey pürüzlülük ve bağlama dayanımı değerleri elde edilmesi ve faz değişimi gerçekleşmesi sonucu red edilmiştir.
- ii. ‘Yüzey pürüzlülüğü ile bağlanma dayanımı arasında doğrusal bir ilişki olmayacağı’ hipotezi en yüksek pürüzlülük değeri gösteren Al_2O_3 ile kumlama grubunun düşük bağlanma dayanımı göstermesi ile kabul edilmiştir.

Diş hekimliğinde metal destekli porselenler uzun yıllardır yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Klinik olarak kabul edilebilir başarılı sonuçlar elde edilse de; metal alaşımların ağız içinde korozyona ve alerjik reaksiyonlara neden olabileceği bilinmektedir. Ayrıca metal ve seramik arasındaki termal genleşme katsayısı farklılığı ve fırınlama sonrası ortaya çıkan oksit tabakası nedeni ile bağlanma problemleri görülebilmektedir. Metal yapıyı oluşturan alaşımların içeriğindeki bileşenler, restorasyonun servikal bölgesinde dişeti renklenmesine veya metal yansımalarına neden olarak estetik problemler oluşturabilmektedirler¹⁶⁴.

Günümüzde geliştirilmiş olan materyal ve tekniklere rağmen klinisyenin bütün ihtiyaçlarını karşılayan mükemmel bir materyal henüz üretilmemiştir. Bu nedenle, en ideal materyal ve bu materyalin elde edilme tekniği hakkındaki araştırmalar hala devam

etmektedir. Biyouyumlu materyal ihtiyacını ve estetik beklentileri karşılamak için son yıllarda yapılan çalışmalar ile PEEK polimeri diş hekimliğinde kullanım alanı oluşturmaya başlamıştır¹⁶⁵.

PEEK; metalik olmayan rengi ve yüksek mekanik özellikleri ile sabit protetik tedavilerde alternatif bir alt yapı malzemesi olarak kullanılmaktadır²⁵. Polimerin ekonomik olması, ağırlık oranına göre daha yüksek mukavemet göstermesi, metallere göre daha düşük yoğunlukta olması, suda çözünmemesi, düşük reaktiviteye sahip olması ile metal alerjisi olan veya metalik tada duyarlı hastalar için uygun bir materyaldir¹⁷. PEEK'in düşük yüzey enerjisine sahip olması kompozit rezin ile bağlanma sorunlarına neden olmaktadır. Opak yapısı nedeniyle kompozit rezin ile veneerlenerek kullanılabilen PEEK alt yapıların kompozit rezin ile bağlantısını geliştirmek amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmaktadır^{4, 15, 23, 166}. Bu çalışmada da, PEEK ile kompozit rezin arasındaki makaslama bağlanma dayanımının geliştirilmesi amacıyla uygulanan farklı yüzey işlemlerinin kimyasal ve fiziksel etkileri karşılaştırılmalı olarak incelendi.

PEEK materyalinin; daha yüksek dayanıklılık ve gelişmiş aşınma direncine sahip olan karbon ve cam fiberler ile takviye edilebilen çeşitleri bulunmaktadır¹⁶⁷. Al-Rabab ve ark.⁵⁰ yaptıkları vaka sunumlarında, tek diş eksikliğinde uygulanan seramik takviyeli PEEK abutmentın 2 yıllık takibi sonucunda materyalin mekanik özelliklerinin yeterli olduğunu belirtmişlerdir. Benzer şekilde 8 farklı PEEK çeşidinin karşılaştırıldığı bir çalışmada yapay yaşlanmadan bağımsız olarak kendi grubu içinde en yüksek Materns sertlik değerlerinin seramik takviyeli PEEK örneklerde elde edildiği vurgulanmıştır¹⁶⁸. Bu nedenle, çalışmamızda protetik tedavilerde tercih edilen %20 seramik dolduruculu yüksek biyolojik uyumluluk ve mekanik özelliklere sahip modifiye bir PEEK olan BioHPP kullanıldı.

PEEK, farklı kimyasal işlemlerle yüzey değişikliklerine neden olan çoğu organik ve inorganik kimyasallara karşı dirençlidir¹⁶⁹. Yüzey işlemi uygulanmamış PEEK yüzeylerin rezin kompozitlerle arasında bir bağ olmadığı çalışmalarda rapor edilmiştir^{23, 32, 170}. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için farklı kimyasal ve mekanik yüzey modifikasyon yöntemleri denenmektedir^{66, 68, 80, 83}. Uygulanan kimyasal ve fiziksel yöntemler sonucunda materyelin yüzeyinde oluşan değişikliklerin başında yüzey pürüzlülüğü gelmektedir. Yüzey pürüzlülük ölçümleri, yüzey işlemlerinin oluşturduğu hasarın incelenmesinde SEM ile beraber sık kullanılan bir yöntemdir. Yüzey pürüzlülüklerinin belirlenmesi amacıyla kullanılan cihazlar; yüzeyle temas halinde ölçüm yapan mekanik profilometreler, yüzeyle bir temas kurmadan ölçüm yapan optik profilometreler ve lazer profilometreleri olarak üç başlık altında incelenebilir. Profilometre cihazları kullanımlarının kolay olması, yüzey pürüzlülüğü değerlerini rakamsal olarak sunmaları, etkili ve doğru ölçüm yapmaları sebebiyle dental materyallerin yüzey pürüzlülüğü ölçümleri için tercih edilmektedirler¹⁷¹. Bu tez çalışmasındaki örneklerin yüzey pürüzlülüğü ölçümleri, kullanım kolaylığı nedeniyle yüzey işlemleri sonrası mekanik profilometre ile kaydedildi.

Yüzey işlemleri sonrasında artan yüzey pürüzlülüğü; yüzey gerilimini azaltır, hidrofiliti ve yüzey alanını artırarak, mikro mekanik retansiyon sağlar^{5, 172}. Adezyon için yüzey pürüzlülüğünün önemli bir rol oynadığı görülmüş ve bu nedenle pürüzlülüğü ve bağlanma alanını artırmak için literatürde farklı yüzey işlemleri kullanılmıştır^{80, 84, 85, 173}.

Yüzey işlemlerinden asit ile pürüzlendirme birçok araştırmacı tarafından önerilmektedir^{80, 166}. Zhou ve ark.¹⁷⁴ çeşitli asitlerin PEEK yüzeyine etkisini inceledikleri çalışmalarında hidroklorik asit ve nitrik asitin PEEK'in yüzey morfolojisini değiştirmediklerini bildirilmişlerdir. Başka bir çalışmada PEEK yüzeylere %9.5

yoğunluğunda hidroflorik asit (HF) uygulanmış ve yine yüzey morfolojisinde herhangi bir değişim oluşturmadığı bildirilmiştir¹⁷⁵. Genel olarak, üreticiler PEEK yüzeyini pürüzlendirmek ve adezyon kuvvetini artırmak amacı ile sülfürik asit uygulamayı önermektedirler^{15, 94, 166}. Sülfürik asit, PEEK molekülündeki benzen halkaları arasındaki fonksiyonel eter ve karbonil gruplarını parçalayarak etki etmektedir. PEEK yapısındaki bu fonksiyonel gruplar yüzeye uygulanan adeziv sistemlerin yapısındaki metakrilatlarla reaksiyona girmektedir. Silthampitag ve ark.⁹⁴ yaptıkları çalışmada, sülfürik asit uygulamasından sonra PEEK yapısında sadece kimyasal fonksiyonel grupların oluşmadığını aynı zamanda fiziksel olarak yüzey pürüzlülüğüne de etki ederek bağlanma dayanımını artırdığını belirtmişlerdir. Alınan SEM görüntülerinde de sülfürik asidin PEEK yüzeyinde oluşturduğu çukur ve gözenekler ile mikro-mekanik bağlantı sağladığı rapor edilmiştir. Bu çalışmada da, sülfürik asit grubundan elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde diğer gruplarda oluşmayan düzenli gözenekli yapı net olarak görüldü.

Uygulanan asidin türü kadar asidin yüzdesi ve uygulama süresi de bağlama için etkili bir faktördür. Chaijareenont ve ark.¹⁵ yaptıkları çalışmada; PEEK yüzeylerine %70, %80, %85, %90, %98'lik konsantrasyonlardaki sülfürik asit solüsyonlarının yüzey pürüzlülüğüne ve bağlanma dayanımına etkisini değerlendirmişlerdir. Çalışmanın sonuçlarına göre, %98 sülfürik asit uygulanan örnekler, en yüksek pürüzlülük ve bağlanma dayanımı değerleri gösterirken, %70 sülfürik asit uygulamasının bağlanma dayanımı değerlerine etki etmediği rapor edilmiştir. Benzer şekilde sülfürik asitin %98'lik konsantrasyonunun bağlanma dayanımı için etkili olduğunu belirten çalışmalar doğrultusunda bu tez çalışmasında % 98'lik sülfürik asit PEEK örnek yüzeylerine mikropipet yardımıyla 100 µl miktarında uygulandı^{89, 117, 176, 177}.

Sproesser ve ark.⁶; 5 saniye ile 300 saniye arasında değişen asit uygulama sürelerini test ettikleri çalışmalarında, 90, 120 ve 300 saniye asit uygulandıklarında

yüzeyde oluşan değişimlerin yapıda parçalanmalara neden olabileceğini belirtmişlerdir. Buna göre, sülfürik aside maruz kalma süresinin artması, yapıda oluşan gözenek boyutlarının artmasına neden olduğu ve maruz kalma süresi ne kadar uzun olursa yapının parçalanmasına yani kohezyona yol açabileceği belirtmişlerdir. Yine aynı çalışmada, en yüksek bağlanma dayanım değeri 60 sn sülfürik asit uygulaması ile elde edilmiştir. Benzer olarak Stawarczyk ve ark.⁶⁸ yaptıkları çalışmalarında 60 saniye sülfürik asit uygulamasının PEEK-kompozit bağlanma dayanımını arttırdığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada da önceki çalışmalara benzer şekilde PEEK bağlantı yüzeyine %98'lik sülfürik asit uygulaması 60 saniye boyunca uygulandı.

PEEK'e uygulanan asit türleri arasında en uygun asidin sülfürik asit olduğu desteklense de farklı asit kombinasyonları ile bağlanma dayanımını geliştirmeye yönelik çalışmalar yapılmıştır^{68, 81, 94}. Bu amaçla %98'lik sülfürik asit ve %2'lik hidrojen peroksidin 10:3 oranında karıştırılması ile "Piranha çözeltisi" elde edilmiştir. PEEK yüzeyi sülfürik asit ile muamele edildiğinde sülfürik asit PEEK materyalinin benzen halkaları arasındaki fonksiyonel eter ve karbonil gruplarına saldırırken, PEEK yüzeylere piranha çözeltisi uygulandığında, piranha çözeltisi içindeki atomik oksijen (sülfürik asit ve hidrojen peroksidin reaksiyonu sırasında ortaya çıkan) doğrudan PEEK'in benzen halkası ile reaksiyona girer^{81, 83}. Çalışmalarda PEEK yüzeylere piranha çözeltisi genellikle 30 sn. süreyle uygulanmış ve 10 sn. distile su ile yıkanmıştır^{4, 68, 94}. Bu çalışmanın doğrultusunda PEEK örneklerin yüzeyi piranha çözeltisi ile 30 sn. pürüzlendirildi. Bu tez çalışmasının sonuçlarına göre, sülfürik asit uygulanan (1.41µm) örnekler ve piranha (1.20 µm) grubu kontrol grubuna (0.65µm) göre istatistiksel olarak yüksek yüzey pürüzlülüğü değerleri ortaya koyduğu görülürken, iki asit çeşidi arasında istatistiksel bir fark görülmedi. Benzer şekilde yapılan çeşitli çalışmalarda yüzey pürüzlülüğü açısından sülfürik asit ve piranha grupları arasında fark bulunmazken SEM

incelemelerinde farklı görüntüler elde edildiği belirtilmiştir^{74,81,103}. Bu çalışmada da elde edilen SEM görüntülerinde sülfürik asit grubunda düzenli gözenekli görüntüler elde edilirken, piranha grubunda ise gözenek içermeyen homojen olmayan düzensiz bir görüntü elde edildi. SEM görüntülerindeki bu farklılığı nedeni piranha çözeltisinin PEEK benzen halkasına olan etkisinin sülfürik asitten farklı olmasına bağlanılabilir.

Asit uygulamasının, oluşturduğu uygun bağlantı yüzeyleri ile PEEK' in bağlanma dayanım değerlerini arttırdığı bildirilse de, canlı dokular için tehlikeli olması nedeniyle hem klinik hem de laboratuvar ortamında alternatif teknikler için farklı çalışmalar yapılmaktadır^{21, 83, 86, 178}.

Kumlama; mikroretantif yapıların ve yüzey alanlarının artırılması için kullanılan bir işlemdir¹⁷⁹. Hallmann ve ark.⁸³ yapmış oldukları çalışmada, kumlama işleminin PEEK materyalinin yüzey morfolojisini değiştirdiğini ve mikro-mekanik retansiyonunu artırarak kompozit veneer materyalinin PEEK yüzeyine nüfuz etmesine yardımcı olduğunu bildirmişlerdir. Kumlama işleminin etkin ve başarılı olabilmesi için işlemin uygulandığı yüzeye olan mesafesi, kullanılan partikül boyutu, uygulama basıncı etkili faktörlerdir. Yapılan çalışmalarda PEEK yüzeylere uygulanan Al_2O_3 partiküllerin boyutları 50 ve 110 μm arasında farklılık göstermektedir^{21,101}. 110 μm 'lik Al_2O_3 kumlama işleminin 50 μm 'lik Al_2O_3 kumlama işlemine kıyasla daha yüksek pürüzlülük ve bağlanma dayanım değerleri ortaya koyduğu belirtilmiştir^{25, 66}. Ayrıca yapılan çalışmalarda 2-4 bar arasında değişen uygulama basıncı kullanılmasına rağmen, 2.8 bar basınç altında 10 sn. boyunca ve 10 mm uzaktan kumlama yapılması sonucunda bağlanma dayanımı için uygun yüzey özellikleri elde edildiği görülmüştür^{21, 81, 89}. Bu nedenle mevcut çalışmayı standardize edebilmek ve diğer çalışmalarla karşılaştırabilmek için Al_2O_3 ile kumlama işlemi; firma önerileri doğrultusunda 45° açı ile 10 mm uzaktan ve 2.8 bar basınçla 110 μm 'lik Al_2O_3 partikülleri ile yapıldı.

Silthampitag ve ark.⁹⁴ yaptıkları çalışmada, kumlama ile pürüzlendirilmiş PEEK örneklerde yüksek pürüzlülük değerleri elde etmişlerdir. Bu çalışmada da aynı şekilde en yüksek yüzey pürüzlülük değeri kumlama grubunda (3.09 μm) elde edildi.

Farklı bir kumlama tekniği olan tribokimyasal kumlama sistemi, kompozit rezinin PEEK yüzeyine bağlantısını iyileştirmek için SiO_2 ile kaplanmış 30 μm partikül büyüklüğüne sahip Al_2O_3 'den oluşur⁸⁴. Schmidlin ve ark.⁸¹ yaptıkları çalışmada, PEEK yüzeyine uygulanan tribokimyasal kumlama ile kontrol grubu arasında yüzey pürüzlülüğü değerlerinde önemli bir farklılık olmadığı belirtmişlerdir. Fakat; SEM görüntülerinde tribokimyasal kumlama sonucu PEEK yüzeyinde oluşan düzensizlikler ve silika partikülleri net bir şekilde izlendiğini vurgulamışlardır. Tribokimyasal kumlama sonucu oluşan pürüzlü yüzey ve yüzeydeki silika partiküllerinin kompozit rezin ile bağlanmayı geliştireceğini öne sürmüşlerdir.

Çulhanoğlu ve ark.⁸⁹ yaptıkları çalışmada sülfürik asit, Al_2O_3 ile kumlama ve tribokimyasal kumlamanın PEEK yüzeyinde oluşturdukları değişimleri incelemişlerdir. Buna göre mevcut tez çalışmasında benzer şekilde en yüksek yüzey pürüzlülük değerleri Al_2O_3 ile kumlama grubunda elde edilirken, çalışmamızdan farklı olarak tribokimyasal kumlama ve sülfürik asidin yüzey pürüzlülüğüne anlamlı şekilde etki etmediğini belirtmişlerdir. Bu durumun uygulanan yüzey işlemlerindeki parametrelerin farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bu çalışmada elde edilen SEM görüntülerinde daha önce yapılan çalışmalara benzer şekilde, Al_2O_3 ile kumlama grubunun homojen olmayan çukurcuklar ve dağınık düzensiz bir yüzeye neden olduğu görüldü ^{66, 84, 89}. Elde ettiğimiz SEM sonuçlarında PEEK yüzeyinde tribokimyasal kumlama işlemleri sonrasında oluşan pürüzlü alanın homojen olduğu izlendi. PEEK örneklerin yüzeyindeki düzensiz ve büyük olukların hem

adezivin hem de rezin kompozitlerin akışını engelleyerek bağlantıyı olumsuz etkileyebileceği düşünülmektedir⁸⁴.

Son yıllarda PEEK polimerinin yüzey özelliklerini iyileştirmek amacı ile lazer uygulamaları yapılmaktadır^{174, 180, 181}. Lazerler polimer yapısındaki doldurucu oranını ve yapısını etkilemeden, polimerik tabakanın kısmen veya tamamen uzaklaştırılmasını sağlayarak etki etmektedirler¹⁸². Lazerin uygulandığı yüzeyde oluşacak değişiklikleri etkileyen faktörler; uygulanan malzemenin özellikleri, lazerin dalga boyu, yoğunluğu ve çalışma modudur. Yüzey işlemedeki en etkili olan parametre lazer dalga boyudur. Malzeme tarafından farklı dalga boylarında farklı miktarlarda enerji absorbe edilir. PEEK malzemesi için etkili olan dalga boyunu incelemek amacı ile yapılan birçok çalışmalar bulunmaktadır^{84, 178, 179, 183, 184}. Ülgey ve ark.¹⁸⁴ PEEK ile kompozit rezin bağlanma dayanımına Nd-YAG, Er-YAG, KTP lazerlerinin etkisini incelemişler ve tüm lazer çeşitlerinin kontrol grubuna göre etkin bağlanma dayanımı oluşturduğunu vurgulamışlardır. Yapılan başka bir çalışmada ise PEEK örneklerine Er-YAG lazer ve CO₂ lazer uygulanmış ve Er-YAG lazerin CO₂ lazere göre daha yüksek pürüzlülük değerleri ortaya koyduğunu belirtilmiştir⁸⁶.

Diğer bir parametre; lazer atımının enerji yoğunluğu, atım enerjisi ve enerjinin çıktığı alan üzerinden tanımlanan güç yoğunluğudur¹⁸⁵. Er: YAG lazerin farklı enerji seviyeleri araştırmacılar tarafından kullanılmıştır¹⁸⁶⁻¹⁸⁸. Yüksek lazer enerji yoğunluğunda (400 ve 600 mJ) kullanılması malzemenin aşırı tahrip olmasına neden olabilmektedir¹⁸⁹. Mevcut çalışmanın sonuçlarını diğer çalışmalarla karşılaştırmak amacıyla Er: YAG lazerin düşük enerji yoğunluğu (150 mJ) kullanıldı^{84, 85}.

Son zamanlarda, Er: YAG lazer için farklı bir atım süresi modu, yani kuantum kare atım (QSP) modu (LightWalker AT, Fotona, Ljubljana, Slovenya) tanıtıldı^{85, 190}. QSP modunda, daha uzun bir lazer darbesi, birbirini en uygun şekilde hızlı bir sırayla

takip eden birkaç küçük atıma bölünür. QSP modunun, verimlilik ve doğruluktan ödün vermeden daha yüksek enerjili ve daha uzun süreli lazer atımlarına benzer etkinlikte düşük enerjili kısa atımların oluşmasını sağlar. QSP modunun temel avantajı, ablasyon sırasında partikül kütlelerinde lazer ışını saçılması ve absorpsiyonunun olumsuz etkilerini en aza indirmesidir. Er-YAG lazer uygulanan çalışmalarda kullanılan QSP modunun kompozit rezinlerin PEEK'e bağlanması üzerindeki etkisinin değerlendirildiği çalışmalar mevcuttur^{85, 86}. Lazer parametrelerinden başka bir etkin faktörde lazerin frekansdır. Yapılan çalışmalarda lazerin dalga boyu ve güç yoğunluğu değişse de aynı atım sıklığı kullanılmıştır^{84, 85, 183}. Bu çalışmada atım sıklığı 10 Hz olacak şekilde ayarlandı.

Lazer grubunda elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri kontrol grubuna göre istatistiksel olarak yüksek bulunurken, benzer SEM görüntüleri ortaya koyduğu görüldü. Hem kontrol hem lazer grubunda hafif düzenli yüzey çizikleri ile karakterize SEM görüntüleri elde edildi. Mevcut çalışmaya benzer şekilde Ateş ve ark.⁸⁴ yüzey işlemlerinin PEEK yüzey pürüzlülüğüne etkisinin karşılaştırdıkları çalışmalarında da lazer uygulanan örneklerin yüzey pürüzlülüğü değerlerinin kontrol grubuna göre daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

PEEK yüzeyine yenilikçi bir yaklaşım olarak kullanılmaya başlanılan plazma, uygulandığı materyale hidrofilik özellik kazandırmak suretiyle yüzey enerjisini arttırmaktadır^{191, 192}. Plazmanın uygulandığı yüzeyde oluşturacağı etki, plazmanın çeşidi, uygulanma gücü, süresi ve kullanılan gazın türü ile ilgili olarak farklılık gösterebilmektedir. Atmosferik basınçlı plazma, pahalı vakum sistemlerini ortadan kaldırarak ortam sıcaklığında ve atmosferik basınçta çalışmak üzere geliştirilmiş plazma çeşididir¹⁹³. İşlemler sırasında materyal atmosferle temas halinde olur. Yüzey işlemleri sırasında atmosferik gazlarla temas halinde olduğundan bu gazlarla reaksiyona girebilir. Böylece atmosferik plazma cihazı uygulamalarında plazmanın etkisinin daha da artması

beklenebilir¹⁹⁴. Yapılan çalışmalarda polimere atmosferik basınçlı plazma uygulandığında hem yüzey enerjisini arttırdığı hem de bağlanma dayanım kuvveti açısından düşük basınçlı plazmaya göre daha etkin olduğu bildirilmiştir^{87, 195}.

Atmosferik basınçta PEEK yüzeyi için etkili olan gazların karşılaştırıldığı çalışmalarda, bağlanma dayanımında en yüksek etkinin Ar gaz plazmasında elde edildiği belirtilmiştir^{106, 196, 197}. Stawarczyk ve ark.⁸⁰ yaptıkları çalışmada Ar gazının farklı işlem süreleri (5 ila 120 saniye) ve basınçlarındaki (0,05 ila 0,6 MPa) bağlanma dayanım değerlerinde gruplar arasında anlamlı bir fark görülmediğini vurgulamışlardır. Bu sonuçlar göze alınarak bu çalışmada, plazma grubundaki örnekler atmosferik basınçlı plazma ortamında 2 dakika süre Ar gazı uygulandı.

Elde edilen sonuçlara göre, plazma grubunun (1.27 μ m) yüzey pürüzlülüğü değerlerinin kontrol grubuna (0.65 μ m) göre daha yüksek olduğu bulundu. Yüzey pürüzlülüğü değerlerine benzer şekilde plazma grubuna ait SEM görüntülerinde de kontrol grubundan farklı olarak homojen düzensiz yapı sergilediği görüldü. Al₂O₃ ile kumlama grubu dışındaki gruplar ile arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmadı.

Yüzey işlemleri sonucu elde edilen EDS analizi sonuçlarına göre, tüm yüzey işlemlerinde PEEK yüzeyindeki C atomunda azalma görülürken, O atomu miktarında artış görüldü. En çok artış ise sülfürik asit ve tribokimyasal kumlama gruplarında oldu. Tribokimyasal kumlama ve Al₂O₃ ile kumlama grubu örnek yüzeylerinde C ve O atomunu dışında Al ve Si atomları da izlendi. Bu iki gruptan elde edilen SEM görüntülerinde oluşan düzensizliğin yüzeydeki Al ve Si atomları artışından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

XRD yöntemi, kristallografik fazları kalitatif ve kantitatif olarak değerlendirmek için yapılan ve materyale zarar vermeyen bir yöntemdir¹⁹⁸. Bu çalışmada uygulanan

yüzey işlemleri sonucunda PEEK örneklerin kimyasal yapısındaki değişimleri değerlendirmek amacı ile XRD yöntemi tercih edildi. Elde edilen X ışını kırınım desenleri sonucu tüm gruplarda erime ve kristalleşme sürecinde pik noktaları görülürken, lazer Al_2O_3 ile kumlama gruplarında farklı pik noktaları gözlemlendi. Faz değişimi ile birlikte PEEK yapısındaki kristal fazın amorf faza değişimi gerçekleşmektedir. Amorf fazın artması ile PEEK polimerinin bağlanma dayanımının arttığının desteklendiği çalışmalar mevcuttur^{199, 200}. Literatürde PEEK yüzeyine uygulanan işlemler sonrasında oluşan kimyasal değişimlerle ilgili çalışmalar kısıtlı olduğu için bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar ilk olarak değerlendirilebilir. Diğer yüzey işlemlerini karşılaştırmak için çalışmaların bu yönde artırılması gerekmektedir.

PEEK materyali ile kompozit rezinler arasında güçlü bir bağlantı kurmak için PEEK polimerlerine yüksek afinitesi olan ve fonksiyonel monomerler içeren adeziv sistemler uygulanmaktadır. Yapılan çalışmalarda kullanılan kompozit rezinin çeşidinden bağımsız olarak ek bir adeziv sistemi olmadan bağlanma potansiyelinin yetersiz olduğu bulunmuştur^{23, 68}. PEEK ile kompozit rezin arasındaki bağlanma dayanım kuvvetini arttırmaya yönelik yapılan çalışmalarda metil metakrilat (MMA) içeren adeziv sistemleri kimyasal olarak polimerin fonksiyonel gruplarını artırarak etki ettiği belirtilmiştir^{21, 23, 201}. Farklı adezivlerin karşılaştırıldığı bir çalışmada, Z-Prime Plus, Ambarino P60, Monobond Plus, Visio.link, Signum PEEK Bond ve adeziv uygulanmamış PEEK örnekler arasında en yüksek bağlanma dayanım değerleri Visio.link ve Signum PEEK Bond ile ön işleme tabi tutulan gruplar ortaya koymuştur²³. Bu iki adeziv arasında yapılan çalışmalarda ise Visio.link uygulanan yüzeylerin daha yüksek bağlanma dayanımı değerleri gösterdiği saptanmıştır^{68, 84}. Visio.link adeziv sistemin içeriğindeki pentaeritritol triakrilat (PETIA)'nın PEEK yüzeyini çözdüğü düşünülürken, MMA monomerlerinin çözünmüş yüzeyi şişirdiği ve dimetakrilat monomerlerinin, bağlanma

bölgesi olarak iki metil grubuyla rezin kompozitlerine bağlandığı belirtilmiştir. Bu çalışmada, her gruba kompozit rezin uygulamasından önce başarılı bağlanma dayanımı için standart kabul edilen PETIA, MMA monomerleri ve ilave dimetakrilatlar içeren Visio.link adeziv sistem kullanıldı.

Kompozit rezinin seçimi temel olarak farklı viskozitelere dayanmaktadır. Genel olarak, yüksek dolgu içeriği daha yüksek viskoziteye sebep olduğundan mekanik tutunmaya olumsuz etkilediği bildirilmiştir²⁰². Bu verilere dayanarak çalışmada; içeriğinde MMA bulunan adeziv sistem Visio.link kullanılırken, kompozit rezin olarak viskozitesi düşük Panavia SA Cement tercih edildi.

Bağlanma dayanımı, adeziv ve adherent arasındaki birim alanda bağlantıyı bozarak başarısızlığa neden olan minimum kuvvete denilmektedir²⁰³. ISO 10477²⁰⁴ standartlarına göre kabul edilir bağlanma dayanım değeri 5 MPa'dır²⁰⁵. 10 MPa kritik bağlanma kuvveti ve 10 MPa'dan yüksek değerler klinik olarak kabul edilebilir olarak rapor edilmiştir^{96, 206, 207}. Bu çalışmada kontrol grubunda (3.15 MPa) ISO 10477²⁰⁴ standartlarına göre kabul edilen bağlanma dayanım değerinden düşük değer elde edilirken, sülfürik asit grubu (13.28 MPa) en yüksek bağlanma dayanımı değeri gösterdi. Tribokimyasal kumlama (11.01 MPa), piranha (10.50 MPa) ve lazer gruplarında (10.29 MPa) kritik bağlanma dayanım değerinden yüksek değerler elde edildi. Plazma (8.40 MPa) ve Al₂O₃ ile kumlama (7.77 MPa) gruplarında ise kabul edilir bağlanma dayanım değerinden yüksek değerlere ulaşıldı.

Sülfürik asit uygulamasının PEEK yüzeylerinde gözenekli ve geçirgen bir yüzey oluşturarak bağlanma dayanımına olumlu etki ettiğini belirten çalışmalar mevcuttur^{68, 86, 94}. Stawarczyk ve ark.⁶⁸ yaptıkları çalışmalarında, sülfürik asit ve piranha çözeltisi uyguladıkları PEEK örneklerin kompozit rezinle olan bağlanma dayanımını incelemişlerdir. Sülfürik asit piranha çözeltisine benzer pürüzlülük değerleri gösterse de

sülfürik asit uygulanmış yüzeylerde daha yüksek bağlanma dayanımı değerleri rapor etmişlerdir. Yapılan bu çalışmada da aynı şekilde sülfürik asit ve piranha çözeltisi benzer pürüzlülük değerleri gösterse de bağlanma dayanım değerlerine bakıldığında sülfürik asit grubunun (13.28 MPa), piranha grubuna (10.50 MPa) göre daha yüksek değerler ortaya koyduğu görüldü. Piranha uygulaması yüzey mikropürüzlülüğünü ve işlevsel grup sayısını arttırmasına rağmen, PEEK de bulunan benzen halkasını parçalayamadığı için sülfürik asit kadar başarılı bulunmamıştır¹⁷⁴. SEM görüntüleri de bu sonucu destekleyici olacak şekilde sülfürik asit uygulanan yüzeyde homojen gözenekli görüntüler elde edilirken, piranha uygulanan yüzeyde gözenek içermeyen dağınık bir yapı izlendi.

Keul ve ark.⁴ PEEK polimerine piranha çözeltisi, Al₂O₃ ile kumlama ve bunların kombinasyonunu uyguladıkları çalışmalarında, en yüksek bağlanma dayanım değerini kumlama grubunda elde ederken; piranha çözeltisinin bağlanma dayanımına etkisinin olmadığını vurgulamışlardır. Bu çalışmadaki sonuçlardan farklı olarak bu tez çalışmasında piranha çözeltisinin, kontrol grubuna göre yüksek bağlanma dayanım değerleri göstermesinin sebebinin bekletme koşullarındaki farklılıklardan kaynaklanmış olabileceğini düşünmekteyiz.

PEEK yüzeyine uygulanan yüzey işlemlerinden tribokimyasal kumlama ve Al₂O₃ ile kumlamanın literatürde farklı ve birbirine yakın sonuçlar verdiği gözlenmiştir^{175, 201}. Yapılan bir çalışmada PEEK örneklerine uygulanan Al₂O₃ ile kumlama ve tribokimyasal kumlama sonrasında bağlanma dayanım değerleri açısından anlamlı bir fark bulunmamıştır⁸⁴. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre; en yüksek yüzey pürüzlülük değeri Al₂O₃ ile kumlama grubunda elde edilmesine rağmen, tribokimyasal kumlama grubunun (11.01 MPa) Al₂O₃ ile kumlama grubuna (7.77 MPa) göre daha yüksek bağlanma dayanım değerleri ortaya koyduğu görüldü. EDS sonuçlarına göre

tribokimyasal kumlama grubundaki örneklerin yüzeyinde elde edilen yüksek Si oranının bağlanma dayanımına pozitif etkisi olduğu düşünülmektedir⁹⁸.

Lazer ile yapılan çalışmalarda; polimer materyallerin bağlanma dayanım kuvvetini arttırmak için etkin şekilde kullanıldığı bildirilmiştir^{178, 208}. Jahandideh ve ark.⁸⁶ PEEK örneklerine Er-YAG ve CO₂ lazer uyguladıkları çalışmalarında, en yüksek bağlanma dayanım değerinin Er-YAG lazer grubunda olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmamızda, bu çalışmada olduğu gibi lazer grubunda (10.29 MPa) kontrol grubuna (3.15 MPa) göre daha yüksek bağlanma dayanım değerleri elde edildi. XRD sonuçlarına göre lazer grubunda elde edilen pik sayısı kontrol grubundan daha fazladır. Fazla pik sayısı ile artan amorf yapı, bağlanma dayanımının artışı ile ilişkilendirilebilir. Er-YAG lazer kullanılarak yapılan başka bir çalışmada ise kontrol grubu ile lazer uygulanan örnekler arasında anlamlı bir fark görülmemiştir⁸⁴. Çalışma sonuçlarının mevcut çalışma sonuçlarıyla farklı olmasının nedeni, çalışmalarda kullanılan kompozit materyallerinin farklı olmasına bağlanabilir.

PEEK örneklerine plazma uygulanmasının, PEEK yüzeylerini daha fazla hidrofilik hale getirdiği ve çeşitli fonksiyonel gruplar oluşturarak bağlanma dayanımını artırdığı ileri sürülmüştür²⁴. Yaptığımız çalışmada plazma grubunda elde edilen bağlanma dayanım değerlerinin (8.40 MPa), kontrol grubuna (3.15 MPa) göre daha yüksek olduğu görüldü. Iqbal ve ark.⁸⁷ nın yaptıkları çalışma sonuçları da aynı şekilde atmosferik basınçlı plazma işleminin PEEK örneklerdeki bağlanma dayanım değerlerini anlamlı olarak artırdığını göstermektedir. Aksine Schwitalla ve ark.¹⁰⁵ soğuk, düşük basınçlı plazma argon/oksijen gaz karışımının PEEK ile veneer kompoziti arasındaki bağlanma dayanımına pozitif bir etkisinin olmadığını, kumlama ile birlikte uygulanan plazmanın bağlanma kuvvetinin arttığını vurgulamışlardır. Çalışmalar arasındaki farkın nedeni kullanılan plazma tipinin farklılığından kaynaklanmaktadır.

PEEK yüzeylerine uygulanan farklı yüzey işlemlerinin yüzey pürüzlülüğü ve bağlanma dayanımı açısından karşılaştırıldığı bir çalışmada en yüksek yüzey pürüzlülük değerleri lazer (2.85 μm) ve kumlama (2.26 μm) gruplarında elde edilirken, en yüksek bağlanma dayanım değeri sülfürik asit grubunda (15.82 MPa) elde edildi⁸⁹. Yapılan bu çalışmada da yüzey pürüzlülüğü açısından en yüksek değer kumlama (3.09 μm) grubunda görülürken, bağlanma dayanım değerleri açısından da en yüksek değer sülfürik asit grubunda (13.28 MPa) bulundu. Çalışmamızda elde edilen değerlerin düşük olma sebebi uygulanan termal yaşlandırma kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

PEEK ile kompozit rezin materyal bağlanma çalışmalarında en yaygın kullanılan test makaslama yöntemidir. Makaslama bağlanma dayanımı testlerinin kolay ve hızlı sonuca ulaşılabilmesi, yöntemin basitliği ve sık kullanılan bir test olduğundan değerlerin diğer çalışmalarla daha kolay karşılaştırılabilir olması gibi avantajları vardır²⁰⁹. Makaslama bağlanma dayanım testlerinde kullanılan yüksek yaklaşma hızları, adeziv materyalde veya kompozit materyali içerisinde koheziv kırık oluşturarak, yüksek bağlanma dayanım değerlerinin ortaya çıkmasına ve yanlış sonuçlara neden olabilmektedir. Bu nedenler ile önceki çalışmalarda olduğu gibi bağlanma ara yüzeyine 1 mm/dk yaklaşım hızıyla makaslama kuvveti uygulandı^{25, 81, 85, 89, 210}. Bağlanma dayanımının ölçümünde uygulanan yaklaşım hızı kadar bağlanma alanı da önem taşımaktadır. Uluslararası Standartlar Örgütü'nün belirlediği standartlara göre 3 mm çapındaki bir bağlanma alanı taslak olarak kabul edilmektedir²¹¹. Bu çalışma da 3 mm bağlantı alanı oluşturarak örneklerin bağlanma dayanım testleri yapıldı.

Ağız içindeki ortamı taklit etmek amacıyla çeşitli yaşlandırma yöntemleri bulunmaktadır. Çalışmamızda kompozit rezin uygulanmasının ardından 37°C'de distile su içerisinde 24 saat bekletildi^{21, 94, 105}. Daha sonra örneklere 4 ile 5 yıllık klinik kullanıma karşılık gelen 5000 döngü termal siklus işlemi uygulandı. Termal siklus, bağlanma

özelliklerinin test edilmesinden önce örneklerin in vitro olarak yaşlandırılması için sıklıkla tercih edilen standartlaştırılmış ve tekrarlanabilir bir yöntemdir^{117,80}. Termal siklusun ağız koşullarını simüle etmek için uygun olduğu bildirilmiştir²¹².

PEEK blok çeşidi, kullanılan kompozit rezinin amacı, uygulanan yüzey işlem parametreleri gibi değişkenlerin etkisi düşünülerek yapılacak ileri çalışmalar önerilmektedir. Farklı protetik kullanımlar hesaba katılarak planlanacak in-vivo çalışmalar ile PEEK kullanım alanlarının genişletilebileceği düşünülmektedir.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Farklı yüzey işlemlerinin PEEK ve kompozit rezin arasındaki bağlanma dayanımına etkilerinin araştırıldığı çalışmamızda şu sonuçlar elde edilmiştir.

1. En yüksek yüzey pürüzlülüğü değeri Al_2O_3 ile kumlama grubunda, en yüksek bağlanma dayanımı değeri sülfürik asit grubunda elde edildi.
2. Yüzey işlemleri sonucunda yüzey pürüzlülüğü ile bağlanma dayanımı arasında korelasyon açısından anlamlı ilişki olmadığı sonucuna varıldı. İdeal bağlanma dayanımı için yüzey pürüzlülüğü kadar yüzeyde meydana gelen kimyasal değişimlerin de etkili olduğu görüldü.
3. PEEK faz değişimleri Al_2O_3 ile kumlama ve lazer grubunda görüldü.
4. Sülfürik asit, PEEK ile kompozit rezin arasındaki bağlanma dayanımını arttırmak için kullanılan en etkili yöntemlerden biri olduğu öngörülmektedir. Fakat insan sağlığına olumsuz etkileri ve kullanım zorluğu nedeniyle tribokimyasal kumlamanın bağlanma dayanımını arttırmak için güvenle kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Siewert B, Parra M. A new group of materials in dentistry. *Zeitschrift für zahnärztliche Implantologie*. 2013, 29:148-159.
2. Karunakaran S, Paprocki GJ, Wicks R, Markose S. A review of implant abutments--abutment classification to aid prosthetic selection. *The Journal of the Tennessee Dental Association*. 2013, 93:18-23; quiz 23.
3. Bechir ES, Bechir A, Gioga C, Manu R, Burcea A, Dascalu IT. The advantages of BioHPP polymer as superstructure material in oral implantology. *Materiale Plastice*. 2016, 53:394-398.
4. Keul C, Liebermann A, Schmidlin PR, Roos M, Sener B, Stawarczyk B. Influence of PEEK surface modification on surface properties and bond strength to veneering resin composites. *Journal Adhesive Dentistry*. 2014, 16:383-392.
5. Georgiev J, Vlahova A, Kissov H, Aleksandrov S, Kazakova R. Possible application of BioHPP in prosthetic dentistry: A literature review. *Journal of IMAB—Annual Proceeding Scientific Papers*. 2018, 24:1896-1898.
6. Sproesser O, Schmidlin PR, Uhrenbacher J, Roos M, Gernet W, Stawarczyk B. Effect of sulfuric acid etching of polyetheretherketone on the shear bond strength to resin cements. *Journal Adhesive Dentistry*. 2014, 16:465-472.
7. Najeeb S, Zafar MS, Khurshid Z, Siddiqui F. Applications of polyetheretherketone (PEEK) in oral implantology and prosthodontics. *Journal of prosthodontic research*. 2016, 60:12-19.
8. Stawarczyk B, Thrun H, Eichberger M, Roos M, Edelhoff D, Schweiger J, Schmidlin PR. Effect of different surface pretreatments and adhesives on the load-bearing capacity of veneered 3-unit PEEK FDPs. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2015, 114:666-673.

9. Kumar S, Anderson DP, Adams WW. Crystallization and morphology of poly (aryl-ether-ether-ketone). *Polymer*. 1986, 27:329-336.
10. Fan J, Tsui CP, Tang CY, Chow C. Influence of interphase layer on the overall elasto-plastic behaviors of HA/PEEK biocomposite. *Biomaterials*. 2004, 25:5363-5373.
11. Staniland P, Wilde C, Bottino F, Di Pasquale G, Pollicino A, Recca A. Synthesis, characterization and study of the thermal properties of new polyarylene ethers. *Polymer*. 1992, 33:1976-1981.
12. Williams D. Polyetheretherketone for long-term implantable devices. *Medical device technology*. 2008, 19:8, 10-11.
13. Meister J. *Polymer modification: principles, techniques, and applications*, ed., CRC Press, 2000,3-15.
14. Razzaque A, Dhaded S. An Insight into a Novel Material: PEEK. *Research and Review in Prosthodontic Dentistry*. 2016, 1:01-06.
15. Chaijareenont P, Prakhamsai S, Silthampitag P, Takahashi H, Arksornnukit M. Effects of different sulfuric acid etching concentrations on PEEK surface bonding to resin composite. *Dental Materials Journal*. 2018, 37:385-392.
16. Kurtz SM. An overview of PEEK biomaterials. *PEEK biomaterials handbook*. 2019:3-9.
17. Simsiriwong J, Shrestha R, Shamsaei N, Lugo M, Moser RD. Effects of microstructural inclusions on fatigue life of polyether ether ketone (PEEK). *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2015, 51:388-397.
18. Eschbach L. Nonresorbable polymers in bone surgery. *Injury*. 2000, 31:D22-D27.
19. Hassan AH, Al-Judy HJ, Fatalla AA. Biomechanical effect of nitrogen plasma treatment of polyetheretherketone dental implant in comparison to commercially pure titanium. *Journal Restorative Medical Dentistry Science*. 2018, 6:367-377.

20. Skinner HB. Composite technology for total hip arthroplasty. *Clinical Orthopaedics and Related Research*. 1988;224-236.
21. Rosentritt M, Preis V, Behr M, Sereno N, Kolbeck C. Shear bond strength between veneering composite and PEEK after different surface modifications. *Clinical Oral Investigations*. 2015, 19:739-744.
22. Pai SA, Kumari S, Umamaheswari B, Jyothi M, Lakshmi CS. Polyetheretherketone in prosthodontics—A review. *Journal of Advanced Clinical and Research Insights*. 2019, 6:24-26.
23. Stawarczyk B, Keul C, Beuer F, Roos M, Schmidlin PR. Tensile bond strength of veneering resins to PEEK: impact of different adhesives. *Dental Materials Journal*. 2013, 32:441-448.
24. Ha S-W, Kirch M, Birchler F, Eckert K-L, Mayer J, Wintermantel E, Sittig C, Pfund-Klingenfuss I, Textor M, Spencer N. Surface activation of polyetheretherketone (PEEK) and formation of calcium phosphate coatings by precipitation. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 1997, 8:683-690.
25. Stawarczyk B, Beuer F, Wimmer T, Jahn D, Sener B, Roos M, Schmidlin PR. Polyetheretherketone—a suitable material for fixed dental prostheses? *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2013, 101:1209-1216.
26. Lee WT, Koak JY, Lim YJ, Kim SK, Kwon HB, Kim MJ. Stress shielding and fatigue limits of poly-ether-ether-ketone dental implants. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2012, 100:1044-1052.
27. Kurtz SM, Devine JN. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. *Biomaterials*. 2007, 28:4845-4869.

28. Converse GL, Yue W, Roeder RK. Processing and tensile properties of hydroxyapatite-whisker-reinforced polyetheretherketone. *Biomaterials*. 2007, 28:927-935.
29. Bakar MA, Cheang P, Khor K. Mechanical properties of injection molded hydroxyapatite-polyetheretherketone biocomposites. *Composites Science and Technology*. 2003, 63:421-425.
30. Barkarmo S, Wennerberg A, Hoffman M, Kjellin P, Breiding K, Handa P, Stenport V. Nano-hydroxyapatite-coated PEEK implants: a pilot study in rabbit bone. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2013, 101:465-471.
31. Walsh WR, Bertollo N, Christou C, Schaffner D, Mobbs RJ. Plasma-sprayed titanium coating to polyetheretherketone improves the bone-implant interface. *The Spine Journal*. 2015, 15:1041-1049.
32. Zoidis P, Bakiri E, Polyzois G. Using modified polyetheretherketone (PEEK) as an alternative material for endocrown restorations: A short-term clinical report. *The Journal of Prosthetic Dentistry*. 2017, 117:335-339.
33. Wang Q, Xue Q, Shen W. The friction and wear properties of nanometre SiO₂ filled polyetheretherketone. *Tribology International*. 1997, 30:193-197.
34. Turner JL, Paller DJ, Murrell CB. The mechanical effect of commercially pure titanium and polyetheretherketone rods on spinal implants at the operative and adjacent levels. *Spine*. 2010, 35:E1076-E1082.
35. Brantigan JW, Steffee AD, Geiger JM. A carbon fiber implant to aid interbody lumbar fusion. Mechanical testing. *Spine*. 1991, 16:S277-282.
36. 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. *Medical Engineering & Physics*. 2013, 35:712-722.

37. Gornet MF, Chan FW, Coleman JC, Murrell B, Nockels RP, Taylor BA, Lanman TH, Ochoa JA. Biomechanical assessment of a PEEK rod system for semi-rigid fixation of lumbar fusion constructs. *Journal of Biomechanical Engineering*. 2011, 133:8.
38. Joglekar AP, Liu H-h, Meyhöfer E, Mourou G, Hunt AJ. Optics at critical intensity: Applications to nanomorphing. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2004, 101:5856-5861.
39. Guo Y, Chen S, Wang J, Lu B. Medical applications of polyether ether ketone. *Translational Surgery*. 2018, 3:12,12-16.
40. Han C-M, Lee E-J, Kim H-E, Koh Y-H, Kim KN, Ha Y, Kuh S-U. The electron beam deposition of titanium on polyetheretherketone (PEEK) and the resulting enhanced biological properties. *Biomaterials*. 2010, 31:3465-3470.
41. Macdonald ML, Samuel RE, Shah NJ, Padera RF, Beben YM, Hammond PT. Tissue integration of growth factor-eluting layer-by-layer polyelectrolyte multilayer coated implants. *Biomaterials*. 2011, 32:1446-1453.
42. Sinha N, Gupta N, Reddy KM, Shastry Y. Versatility of PEEK as a fixed partial denture framework. *The Journal of the Indian Prosthodontic Society*. 2017, 17:80.
43. Brånemark P-I, Breine U, Adell R, Hansson B, Lindström J, Ohlsson Å. Intra-osseous anchorage of dental prostheses: I. Experimental studies. *Scandinavian Journal of Plastic and Reconstructive Surgery*. 1969, 3:81-100.
44. 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, 20:578-582.
45. Rahmitasari F, Ishida Y, Kurahashi K, Matsuda T, Watanabe M, Ichikawa T. PEEK with reinforced materials and modifications for dental implant applications. *Dentistry journal*. 2017, 5:35.

46. Den Hengst WA, Hendriks JM, Balduyck B, Rodrigus I, Vermorken JB, Lardon F, Versteegh MI, Braun J, Gelderblom H, Schramel FM. Phase II multicenter clinical trial of pulmonary metastasectomy and isolated lung perfusion with melphalan in patients with resectable lung metastases. *Journal of Thoracic Oncology*. 2014, 9:1547-1553.
47. Schwitalla AD, Zimmermann T, Spintig T, Kallage I, Müller W-D. Fatigue limits of different PEEK materials for dental implants. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2017, 69:163-168.
48. Tekin S, Cangül S, Adıgüzel Ö, Değer Y. Areas for use of PEEK material in dentistry. *International Dental Research*. 2018, 8:84-92.
49. De Oliveira Silva TS, Alencar SMM, da Silva Valente V, de Moura CDVS. Effect of internal hexagonal index on removal torque and tensile removal force of different Morse taper connection abutments. *The Journal of Prosthetic Dentistry*. 2017, 117:621-627.
50. AL-Rabab'ah M, Hamadneh Wa, Alsalem I, Khraisat A, Abu Karaky A. Use of high performance polymers as dental implant abutments and frameworks: a case series report. *Journal of Prosthodontics*. 2019, 28:365-372.
51. Maté Sánchez de Val JE, Calvo-Guirado JL, Gómez-Moreno G, Pérez-Albacete Martínez C, Mazón P, De Aza PN. Influence of hydroxyapatite granule size, porosity, and crystallinity on tissue reaction in vivo. Part A: Synthesis, characterization of the materials, and SEM analysis. *Clinical Oral Implants Research*. 2016, 27:1331-1338.
52. Koutouzis T, Richardson J, Lundgren T. Comparative soft and hard tissue responses to titanium and polymer healing abutments. *Journal of Oral Implantology*. 2011, 37:174-182.

53. Barão VA, Mathew MT, Assunção WG, Yuan JCC, Wimmer MA, Sukotjo C. Stability of cp-Ti and Ti-6 Al-4 V alloy for dental implants as a function of saliva pH—an electrochemical study. *Clinical Oral Implants Research*. 2012, 23:1055-1062.
54. Neumann EAF, Villar CC, França FMG. Fracture resistance of abutment screws made of titanium, polyetheretherketone, and carbon fiber-reinforced polyetheretherketone. *Brazilian Oral Research*. 2014, 28:1-5.
55. Tannous F, Steiner M, Shahin R, Kern M. Retentive forces and fatigue resistance of thermoplastic resin clasps. *Dental Materials*. 2012, 28:273-278.
56. Zoidis P, Papathanasiou I, Polyzois G. The use of a modified poly-ether-etherketone (PEEK) as an alternative framework material for removable dental prostheses. A clinical report. *Journal of Prosthodontics*. 2016, 25:580-584.
57. Okeson JP, Moody PM, Kemper JT, Haley JV. Evaluation of occlusal splint therapy and relaxation procedures in patients with temporomandibular disorders. *Journal of the American Dental Association* . 1983, 107:420-424.
58. Klasser GD, Greene CS. Oral appliances in the management of temporomandibular disorders. *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology, and Endodontology*. 2009, 107:212-223.
59. Wang S, Li Z, Ye H, Zhao W, Liu Y, Zhou Y. Preliminary clinical evaluation of traditional and a new digital PEEK occlusal splints for the management of sleep bruxism. *Journal of Oral Rehabilitation*. 2020, 47:1530-1537.
60. Benli M, Gümüş BE, Kahraman Y, Gökçen-Rohlig B, Evlioğlu G, Huck O, Özcan M. Surface roughness and wear behavior of occlusal splint materials made of contemporary and high-performance polymers. *Odontology*. 2020, 108:240-250.

61. Şeker E, Kayış M. Parsiyel maksillektomi vakalarının implantüstü bar ve doğal diş destekli bukkal flanş obturatörler ile rehabilitasyon: Vaka raporu, Ankara Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi 43(3) 179-185,2016.
62. Schwitalla AD, Spintig T, Kallage I, Müller W-D. Flexural behavior of PEEK materials for dental application. *Dental Materials*. 2015, 31:1377-1384.
63. 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. *The Journal of Prosthetic Dentistry*. 2014, 112:680-682.
64. Zoidis P, Papathanasiou I. Modified PEEK resin-bonded fixed dental prosthesis as an interim restoration after implant placement. *The Journal of Prosthetic Dentistry*. 2016, 116:637-641.
65. Taufall S, Eichberger M, Schmidlin PR, Stawarczyk B. Fracture load and failure types of different veneered polyetheretherketone fixed dental prostheses. *Clinical Oral Investigations*. 2016, 20:2493-2500.
66. Lee K-S, Shin M-S, Lee J-Y, Ryu J-J, Shin S-W. Shear bond strength of composite resin to high performance polymer PEKK according to surface treatments and bonding materials. *The Journal of Advanced Prosthodontics*. 2017, 9:350.
67. Zok F, Miserez A. Property maps for abrasion resistance of materials. *Acta materialia*. 2007, 55:6365-6371.
68. Stawarczyk B, Jordan P, Schmidlin PR, Roos M, Eichberger M, Gernet W, Keul C. PEEK surface treatment effects on tensile bond strength to veneering resins. *The Journal of Prosthetic Dentistry*. 2014, 112:1278-1288.
69. Siewert B, Parra M. Eine neue Werkstoffklasse in der Zahnmedizin. *PEEK als Gerüstmaterial bei*. 2013:148-159.

70. Maekawa M, Kanno Z, Wada T, Hongo T, Doi H, Hanawa T, Ono T, Uo M. Mechanical properties of orthodontic wires made of super engineering plastic. *Dental Materials Journal*. 2015:2014-2202.
71. Ierardo G, Luzzi V, Lesti M, Voza I, Brugnoletti O, Polimeni A, Bossù M. Peek polymer in orthodontics: A pilot study on children. *Journal of Clinical and Experimental Dentistry*. 2017, 9:e1271.
72. Vázquez B, Rodríguez-Lorenzo LM, Rodríguez-Crespo G, Parra J, Fernández M, San Román J. Preparation and Applications of Modulated Surface Energy Biomaterials. *Polymeric Biomaterials*, CRC Press, 2020: 495-537.
73. Searle O, Pfeiffer R. Victrex® poly (ethersulfone)(PES) and Victrex® poly (etheretherketone)(PEEK). *Polymer Engineering & Science*. 1985, 25:474-476.
74. Garcia-Leiner M, Ghita O, McKay R, Kurtz SM. Additive manufacturing of polyaryletherketones. *PEEK Biomaterials Handbook*, Elsevier, 2019: 89-103.
75. Deng X, Zeng Z, Peng B, Yan S, Ke W. Mechanical properties optimization of poly-ether-ether-ketone via fused deposition modeling. *Materials*. 2018, 11:216.
76. Alt V, Hannig M, Wöstmann B, Balkenhol M. Fracture strength of temporary fixed partial dentures: CAD/CAM versus directly fabricated restorations. *Dental Materials*. 2011, 27:339-347.
77. Stawarczyk B, Eichberger M, Uhrenbacher J, Wimmer T, Edelhoff D, Schmidlin PR. Three-unit reinforced polyetheretherketone composite FDPs: influence of fabrication method on load-bearing capacity and failure types. *Dental Materials Journal*. 2015, 34:7-12.
78. Bodden L, Lümke mann N, Köhler V, Eichberger M, Stawarczyk B. Impact of the heating/quenching process on the mechanical, optical and thermodynamic properties of polyetheretherketone (PEEK) films. *Dental Materials*. 2017, 33:1436-1444.

79. Ouyang L, Zhao Y, Jin G, Lu T, Li J, Qiao Y, Ning C, Zhang X, Chu PK, Liu X. Influence of sulfur content on bone formation and antibacterial ability of sulfonated PEEK. *Biomaterials*. 2016, 83:115-126.
80. Stawarczyk B, Bähr N, Beuer F, Wimmer T, Eichberger M, Gernet W, Jahn D, Schmidlin P. Influence of plasma pretreatment on shear bond strength of self-adhesive resin cements to polyetheretherketone. *Clinical Oral Investigations*. 2014, 18:163-170.
81. Schmidlin PR, Stawarczyk B, Wieland M, Attin T, Hämmerle CH, Fischer J. Effect of different surface pre-treatments and luting materials on shear bond strength to PEEK. *Dental Materials*. 2010, 26:553-559.
82. Bötzel F, Zimmermann T, Sütel M, Müller W-D, Schwitalla AD. Influence of different low-pressure plasma process parameters on shear bond strength between veneering composites and PEEK materials. *Dental Materials*. 2018, 34:e246-e254.
83. Hallmann L, Mehl A, Sereno N, Hämmerle CH. The improvement of adhesive properties of PEEK through different pre-treatments. *Applied Surface Science*. 2012, 258:7213-7218.
84. Caglar I, Ates SM, Yesil Duymus Z. An in vitro evaluation of the effect of various adhesives and surface treatments on bond strength of resin cement to polyetheretherketone. *Journal of Prosthodontics*. 2019, 28:e342-e349.
85. Ates SM, Caglar I, Yesil Duymus Z. The effect of different surface pretreatments on the bond strength of veneering resin to polyetheretherketone. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2018, 32:2220-2231.
86. Jahandideh Y, Falahchai M, Pourkhalili H. Effect of Surface Treatment With Er: YAG and CO₂ Lasers on Shear Bond Strength of Polyether Ether Ketone to Composite Resin Veneers. *Journal of Lasers in Medical Sciences*. 2020, 11:153.

87. Iqbal H, Bhowmik S, Benedictus R. Surface modification of high performance polymers by atmospheric pressure plasma and failure mechanism of adhesive bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2010, 30:418-424.
88. Kim B-K, Bae HE-K, Shim J-S, Lee K-W. The influence of ceramic surface treatments on the tensile bond strength of composite resin to all-ceramic coping materials. *The Journal of Prosthetic Dentistry*. 2005, 94:357-362.
89. Çulhaoğlu AK, Özkır SE, Şahin V, Yılmaz B, Kılıçarslan MA. Effect of various treatment modalities on surface characteristics and shear bond strengths of polyetheretherketone-based core materials. *Journal of Prosthodontics*. 2020, 29:136-141.
90. Voicu R, Ellis TH, Ju H, Leech D. Adsorption and desorption of electroactive self-assembled thiolate monolayers on gold. *Langmuir*. 1999, 15:8170-8177.
91. Kruse A, Krüger G, Baalman A, Hennemann O-D. Surface pretreatment of plastics for adhesive bonding. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 1995, 9:1611-1621.
92. Bismarck A, Hofmeier M, Dörner G. Effect of hot water immersion on the performance of carbon reinforced unidirectional poly (ether ether ketone)(PEEK) composites: Stress rupture under end-loaded bending. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2007, 38:407-426.
93. Almasi D, Izman S, Assadian M, Ghanbari M, Kadir MA. Crystalline ha coating on peek via chemical deposition. *Applied Surface Science*. 2014, 314:1034-1040.
94. Silthampitag P, Chaijareenont P, Tattakorn K, Banjongprasert C, Takahashi H, Arksornnukit M. Effect of surface pretreatments on resin composite bonding to PEEK. *Dental Materials Journal*. 2016, 35:668-674.
95. Ebnesajjad S. *Handbook of adhesives and surface preparation: technology, applications and manufacturing*, ed., William Andrew, 2010.

96. Behr M, Proff P, Kolbeck C, Langrieger S, Kunze J, Handel G, Rosentritt M. The bond strength of the resin-to-zirconia interface using different bonding concepts. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2011, 4:2-8.
97. Yang B, Lange-Jansen H, Scharnberg M, Wolfart S, Ludwig K, Adelung R, Kern M. Influence of saliva contamination on zirconia ceramic bonding. *Dental Materials*. 2008, 24:508-513.
98. Amaral R, Özcan M, Bottino MA, Valandro LF. Microtensile bond strength of a resin cement to glass infiltrated zirconia-reinforced ceramic: the effect of surface conditioning. *Dental Materials*. 2006, 22:283-290.
99. Özcan M. Evaluation of alternative intra-oral repair techniques for fractured ceramic-fused-to-metal restorations. *Journal of Oral Rehabilitation*. 2003, 30:194-203.
100. Coluzzi DJ. Fundamentals of dental lasers: science and instruments. *Dental Clinics*. 2004, 48:751-770.
101. Shukla PK, Eliasson B. Nonlinear aspects of quantum plasma physics. *Physics-Uspekhi*. 2010, 53:51.
102. Denes F. Synthesis and surface modification by macromolecular plasma chemistry. *Trends in Polymer Science*. 1997, 1:23-31.
103. Akan T. 'Maddenin 4. hali plazma ve temel özellikleri. *Elektronik Çağdaş Fizik Dergisi*. 2006, 4.
104. Ma R, Tang T. Current strategies to improve the bioactivity of PEEK. *International Journal of Molecular Sciences*. 2014, 15:5426-5445.
105. 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. *Dental Materials*. 2017, 33:990-994.

106. Wiącek AE, Dul K. Effect of surface modification on starch/phospholipid wettability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015, 480:351-359.
107. Hegemann D, Brunner H, Oehr C. Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement. *Nuclear instruments and methods in physics research section B: Beam interactions with materials and atoms*. 2003, 208:281-286.
108. Udupa N, Iyer SR, Rajoria R, Breyer KE, Valentine H, Singh B, McDonough SP, Brown BN, Bonassar LJ, Gao Y. Effects of chitosan coatings on polypropylene mesh for implantation in a rat abdominal wall model. *Tissue Engineering Part A*. 2013, 19:2713-2723.
109. Kizling MB, Järås SG. A review of the use of plasma techniques in catalyst preparation and catalytic reactions. *Applied Catalysis A: General*. 1996, 147:1-21.
110. Coessens V, Pintauer T, Matyjaszewski K. Functional polymers by atom transfer radical polymerization. *Progress in Polymer Science*. 2001, 26:337-377.
111. Versluis A, Tantbirojn D, Douglas WH. Why do shear bond tests pull out dentin? *Journal of Dental Research*. 1997, 76:1298-1307.
112. Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *European Journal of Oral Sciences*. 1997, 105:97-116.
113. Lee T, Guymon C, Jönsson ES, Hoyle CE. The effect of monomer structure on oxygen inhibition of (meth) acrylates photopolymerization. *Polymer*. 2004, 45:6155-6162.
114. Salz U, Zimmermann J, Zeuner F, Moszner N. Hydrolytic stability of self-etching adhesive systems. *Journal Adhesive Dentistry*. 2005, 7:107-116.
115. Nishiyama N, Suzuki K, Yoshida H, Teshima H, Nemoto K. Hydrolytic stability of methacrylamide in acidic aqueous solution. *Biomaterials*. 2004, 25:965-969.

116. Andreasson H, Boman A, Johnsson S, Karlsson S, Barregård L. On permeability of methyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate and triethyleneglycol dimethacrylate through protective gloves in dentistry. *European Journal of Oral Sciences*. 2003, 111:529-535.
117. Uhrenbacher J, Schmidlin PR, Keul C, Eichberger M, Roos M, Gernet W, Stawarczyk B. The effect of surface modification on the retention strength of polyetheretherketone crowns adhesively bonded to dentin abutments. *The Journal of Prosthetic Dentistry*. 2014, 112:1489-1497.
118. Takahashi M, Nakajima M, Hosaka K, Ikeda M, Foxton RM, Tagami J. Long-term evaluation of water sorption and ultimate tensile strength of HEMA-containing/-free one-step self-etch adhesives. *Journal of Dentistry*. 2011, 39:506-512.
119. Pjetursson BE, Sailer I, Zwahlen M, Hämmerle CH. A systematic review of the survival and complication rates of all-ceramic and metal–ceramic reconstructions after an observation period of at least 3 years. Part I: single crowns. *Clinical Oral Implants Research*. 2007, 18:73-85.
120. Lümke N, Eichberger M, Stawarczyk B. Bonding to different PEEK compositions: the impact of dental light curing units. *Materials*. 2017, 10:67.
121. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*. 2002, 23:1819-1829.
122. Aschheim KW. *Esthetic Dentistry-E-Book: A Clinical Approach to Techniques and Materials*, ed., Elsevier Health Sciences, 2014, 83-109.
123. Cramer N, Stansbury J, Bowman C. Recent advances and developments in composite dental restorative materials. *Journal of Dental Research*. 2011, 90:402-416.

124. Sturdevant CM, Roberson TM, Swift EJ, Heymann H. *Sturdevant's Art & Science of Operative Dentistry*, ed., Mosby, 2002.
125. Stamatacos C, Simon JF. Cementation of indirect restorations: an overview of resin cements. *Compendium of continuing education in dentistry (Jamesburg, NJ: 1995)*. 2013, 34:42-44, 46.
126. Peumans M, Van Meerbeek B, Lambrechts P, Vanherle G. Porcelain veneers: a review of the literature. *Journal of Dentistry*. 2000, 28:163-177.
127. Vrochari AD, Eliades G, Hellwig E, Wrbas K-T. Curing efficiency of four self-etching, self-adhesive resin cements. *Dental Materials*. 2009, 25:1104-1108.
128. Pegoraro TA, da Silva NR, Carvalho RM. Cements for use in esthetic dentistry. *Dental Clinics of North America*. 2007, 51:453-471.
129. Çelik EU, Yıldız G, Katırcı G. Sklerotik dentine bağlanma. *Ege Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*. 2009, 30:61-74.
130. Gadelmawla E, Koura MM, Maksoud TM, Elewa IM, Soliman H. Roughness parameters. *Journal of Materials Processing Technology*. 2002, 123:133-145.
131. Kakaboura A, Fragouli M, Rahiotis C, Silikas N. Evaluation of surface characteristics of dental composites using profilometry, scanning electron, atomic force microscopy and gloss-meter. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2007, 18:155-163.
132. Liao T, Li K, Breder K. Flexural strength of ceramics ground under widely different conditions. *Journal of Materials Processing Technology*. 1997, 70:198-206.
133. Whitehead S, Shearer A, Watts D, Wilson N. Comparison of methods for measuring surface roughness of ceramic. *Journal of Oral Rehabilitation*. 1995, 22:421-427.

134. Jung M. Finishing and polishing of a hybrid composite and a heat-pressed glass ceramic. *Operative Dentistry*. 2002, 27:175-183.
135. Faria ACL, Rodrigues RCS, Macedo AP, Mattos MdGCd, Ribeiro RF. Accuracy of stone casts obtained by different impression materials. *Brazilian Oral Research*. 2008, 22:293-298.
136. Stadtländer CTH, Kirchhoff H. A balanced technique for preparation of specimens from pathogenicity studies for scanning electron microscopy. *Scanning: The Journal of Scanning Microscopies*. 2004, 26:175-180.
137. Hayat M. Glutaraldehyde: role in electron microscopy. *Micron and Microscopica Acta*. 1986, 17:115-135.
138. Goldstein JI, Newbury DE, Michael JR, Ritchie NW, Scott JHJ, Joy DC. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, ed., Springer, 2017, 39-65.
139. Baumeister W, Grütter P, Guckenberger R, Güntherodt H-J, Hartmann T, Heinzelmann H, Knapp H, Mamin H, Meyer E, Pohl D. *Scanning Tunneling Microscopy II: Further Applications and Related Scanning Techniques*, ed., Springer Science & Business Media, 2013, 99-149.
140. Barkow A, Karioris F, Stoffels J. X-Ray Diffraction Analysis of Aerosols from Exploding Wires. *Advances in X-ray Analysis*. 1962, 6:210-222.
141. Samuel R, Chandrasekar S, Farris TN, Licht RH. Effect of residual stresses on the fracture of ground ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1989, 72:1960-1966.
142. Woolfson MM, Woolfson MM. *An introduction to X-ray crystallography*, ed., Cambridge University Press, 1997, 32-50.
143. Deville S, Gremillard L, Chevalier J, Fantozzi G. A critical comparison of methods for the determination of the aging sensitivity in biomedical grade yttria-

stabilized zirconia. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*. 2005, 72:239-245.

144. Ayaz DF, Taętekin D, Yanıkoğlu F. Dentine bağlanma ve değerlendirme metodları. Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakóltesi Dergisi. 2011, 2011:49-56.

145. Baracco B, Fuentes M, Garrido MA, Gonzalez-Lopez S, Ceballos L. ISO/TS 11405: Dental materials-testing of adhesion to tooth structure. ISO/TS 11405: Dental materials-testing of adhesion to tooth structure., 2003. *Odontology*. 2013, 101:177-185.

146. Van Meerbeek B, Peumans M, Poitevin A, Mine A, Van Ende A, Neves A, De Munck J. Relationship between bond-strength tests and clinical outcomes. *Dental Materials*. 2010, 26:e100-e121.

147. Al-Salehi S, Burke F. Methods used in dentin bonding tests: An analysis of 50 investigations on bond strength. *Quintessence International*. 1997, 28,717-723.

148. O'Brien W. Dental materials and their selection. Chicago: Quintessence Publ. Co. Inc; 1997.

149. Orhan A, FT Ö. Sık kullanılan bağlanma dayanım test metodları: Derleme çalışması. *Journal Dental Sci-Special Topics*. 2011, 2:31-40.

150. Aboushelib MN, de Jager N, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Effect of loading method on the fracture mechanics of two layered all-ceramic restorative systems. *Dental Materials*. 2007, 23:952-959.

151. Saito A, Komine F, Blatz MB, Matsumura H. A comparison of bond strength of layered veneering porcelains to zirconia and metal. *The Journal of Prosthetic Dentistry*. 2010, 104:247-257.

152. Yavuz T. Farklı ısılarda uygulanan silanın cam seramiklerin yüzey yapısına ve bağlanma dayanımına etkisi: Selçuk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı; Konya, Selçuk Üniversitesi, 2013.
153. Poitevin A, De Munck J, Van Landuyt K, Coutinho E, Peumans M, Lambrechtse P, Van Meerbeek B. Critical analysis of the influence of different parameters on the microtensile bond strength of adhesives to dentin. *Journal of Adhesive Dentistry*. 2008, 10,7-16.
154. Valandro LF, Özcan M, Amaral R, Vanderlei A, Bottino MA. Effect of testing methods on the bond strength of resin to zirconia-alumina ceramic: microtensile versus shear test. *Dental Materials Journal*. 2008, 27:849-855.
155. Sadek FT, Muench A, Poiate IA, Poiate Junior E, Cardoso PEC. Influence of specimens' design and manufacturing process on microtensile bond strength to enamel: laboratory and FEA comparison. *Materials Research*. 2010, 13:253-260.
156. Küçükeşmen H, Küçükeşmen Ç, Üşümez A. Yaşlandırma prosedürünün farklı restoratif materyallerin yüzey pürüzlülüğü üzerine etkisi. Süleyman Demirel Üniversitesi: Sağlık Bilimleri Enstitüsü Dergisi. 2010, 1:39-48.
157. Helvatjoglu-Antoniades M, Koliniotou-Kubia E, Dionyssopoulos P. The effect of thermal cycling on the bovine dentine shear bond strength of current adhesive systems. *Journal of Oral Rehabilitation*. 2004, 31:911-917.
158. Hashimoto M, Ohno H, Kaga M, Endo K, Sano H, Oguchi H. In vivo degradation of resin-dentin bonds in humans over 1 to 3 years. *Journal of dental research*. 2000, 79:1385-1391.
159. Gale M, Darvell B. Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations. *Journal of Dentistry*. 1999, 27:89-99.

160. Li H, Burrow MF, Tyas MJ. The effect of thermocycling regimens on the nanoleakage of dentin bonding systems. *Dental Materials*. 2002, 18:189-196.
161. Hashimoto M, Ohno H, Sano H, Tay FR, Kaga M, Kudou Y, Oguchi H, Araki Y, Kubota M. Micromorphological changes in resin-dentin bonds after 1 year of water storage. *Journal of Biomedical Materials Research*. 2002, 63:306-311.
162. Frankenberger R, Pashley DH, Reich SM, Lohbauer U, Petschelt A, Tay FR. Characterisation of resin–dentine interfaces by compressive cyclic loading. *Biomaterials*. 2005, 26:2043-2052.
163. Beuer F, Stimmelmayer M, Gueth J-F, Edelhoff D, Naumann M. In vitro performance of full-contour zirconia single crowns. *Dental Materials*. 2012, 28:449-456.
164. Gökçe H, Beydemir B. Yüksek dirençli seramik sistemlerin dayanıklılığı. *Gülhane Tıp Dergisi*. 2002, 44:457-463.
165. Quinn J, Sundar V, Lloyd IK. Influence of microstructure and chemistry on the fracture toughness of dental ceramics. *Dental Materials*. 2003, 19:603-611.
166. Sproesser O, Schmidlin PR, Uhrenbacher J, Eichberger M, Roos M, Stawarczyk B. Work of adhesion between resin composite cements and PEEK as a function of etching duration with sulfuric acid and its correlation with bond strength values. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2014, 54:184-190.
167. Wiesli MG, Özcan M. High-performance polymers and their potential application as medical and oral implant materials: A review. *Implant Dentistry*. 2015, 24:448-457.
168. Prectel A, Reymus M, Edelhoff D, Hickel R, Stawarczyk B. Comparison of various 3D printed and milled PAEK materials: Effect of printing direction and artificial aging on Martens parameters. *Dental Materials*. 2020, 36:197-209.
169. Schmidlin PR, Eichberger M, Stawarczyk B. Glycine: A potential coupling agent to bond to helium plasma treated PEEK? *Dental Materials*. 2016, 32:305-310.

170. Spyropoulos D, Kamposiora P, Zoidis P. The Effect of Surface Pretreatment and Water Storage on the Bonding Strength of a Resin Composite Cement to Modified PEEK. *The European Journal of Prosthodontics and Restorative Dentistry*. 2020, 28(3):121-127.
171. Lümke mann N, Strickstro ck M, Eichberger M, Zylla I-M, Stawarczyk B. Impact of air-abrasion pressure and adhesive systems on bonding parameters for polyetheretherketone dental restorations. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2018, 80:30-38.
172. Kurtz SM. *PEEK biomaterials handbook*, ed., William Andrew, 2019 ,88-89.
173. Akkan C, Hammadeh M, Brück S, Park H, Veith M, Abdul-Khaliq H, Aktas C. Plasma and short pulse laser treatment of medical grade PEEK surfaces for controlled wetting. *Materials Letters*. 2013, 109:261-264.
174. 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. *Dental Materials*. 2014, 30:e209-e215.
175. Rocha RFV, Anami LC, Campos TMB, Melo RMd, Souza ROdA, Bottino MA. Bonding of the polymer polyetheretherketone (PEEK) to human dentin: effect of surface treatments. *Brazilian Dental Journal*. 2016, 27:693-699.
176. Bähr N, Keul C, Edelhoff D, Eichberger M, Roos M, Gernet W, Stawarczyk B. Effect of different adhesives combined with two resin composite cements on shear bond strength to polymeric CAD/CAM materials. *Dental Materials Journal*. 2013, 32:492-501.
177. Keul C, Martin A, Wimmer T, Roos M, Gernet W, Stawarczyk B. Tensile bond strength of PMMA-and composite-based CAD/CAM materials to luting cements after different conditioning methods. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2013, 46:122-127.

178. Tsuka H, Morita K, Kato K, Kimura H, Abekura H, Hirata I, Kato K, Tsuga K. Effect of laser groove treatment on shear bond strength of resin-based luting agent to polyetheretherketone (PEEK). *Journal of Prosthodontic Research*. 2019, 63:52-57.
179. Karakoca S, Yılmaz H. Influence of surface treatments on surface roughness, phase transformation, and biaxial flexural strength of Y-TZP ceramics. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*. 2009, 91:930-937.
180. Henriques B, Fabris D, Mesquita-Guimarães J, Sousa AC, Hammes N, Souza JC, Silva FS, Fredel MC. Influence of laser structuring of PEEK, PEEK-GF30 and PEEK-CF30 surfaces on the shear bond strength to a resin cement. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2018, 84:225-234.
181. Vickers NJ. Animal communication: when i'm calling you, will you answer too? *Current biology*. 2017, 27:R713-R715.
182. Benard M, Grisel M, Laurens P. Excimer laser surface treatment as an innovative way to control composite materials adhesion performance. *7th Euradh Freiburg, Germany*. 2004:132-137.
183. Wilson A, Jones I, Salamat-Zadeh F, Watts JF. Laser surface modification of poly (etheretherketone) to enhance surface free energy, wettability and adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2015, 62:69-77.
184. Ulgey M, Gorler O, Gunduz CK. Effects of laser modalities on shear bond strengths of composite superstructure to zirconia and PEEK infrastructures: an in vitro study. *Odontology*. 2021:1-9.
185. Ozdemir M, Sadikoglu H. A new and emerging technology: Laser-induced surface modification of polymers. *Trends in Food Science & Technology*. 1998, 9:159-167.

186. Korkmaz Y, Ozel E, Attar N, Bicer CO, Firatli E. Microleakage and scanning electron microscopy evaluation of all-in-one self-etch adhesives and their respective nanocomposites prepared by erbium: yttrium–aluminum–garnet laser and bur. *Lasers in Medical Science*. 2010, 25:493-502.
187. Chousterman M, Heysselaer D, Dridi S, Bayet F, Misset B, Lamard L, Peremans A, Nyssen-Behets C, Nammour S. Effect of acid etching duration on tensile bond strength of composite resin bonded to erbium: yttrium–aluminium–garnet laser-prepared dentine. Preliminary study. *Lasers in Medical Science*. 2010, 25:855-859.
188. De Oliveira Ortolan AS, Torres CP, Gomes-Silva JM, de Menezes-Oliveira MAH, Pécora JD, Palma-Dibb RG, Borsatto MC. Effect of erbium-doped yttrium aluminium garnet laser parameters on ablation capacity and morphology of primary dentin. *Photomedicine and Laser Surgery*. 2009, 27:885-890.
189. Powell K, Low P, McDonnell PA, Laakso E-L, Ralph SJ. The effect of laser irradiation on proliferation of human breast carcinoma, melanoma, and immortalized mammary epithelial cells. *Photomedicine and Laser Surgery*. 2010, 28:115-123.
190. Lukac M, Primc NM, Pirnat S. Quantum square pulse Er: YAG lasers for fast and precise hard dental tissue preparation. *Journal Laser and Healthy Academy*. 2012, 1:14-21.
191. Silva NR, Coelho PG, Valverde GB, Becker K, Ihrke R, Quade A, Thompson VP. Surface characterization of Ti and Y-TZP following non-thermal plasma exposure. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2011, 99:199-206.
192. Cho B-H, Han G-J, Oh K-H, Chung S-N, Chun B-H. The effect of plasma polymer coating using atmospheric-pressure glow discharge on the shear bond strength of composite resin to ceramic. *Journal of Materials Science*. 2011, 46:2755-2763.

193. Edward MP. Handbook of Adhesives and Sealants,ed., Mcgraw-hill education, 2020,p2.
194. Dupuis A, Ho TH, Fahs A, Lafabrier A, Louarn G, Bacharouche J, Airoudj A, Aragon E, Chailan J-F. Improving adhesion of powder coating on PEEK composite: Influence of atmospheric plasma parameters. *Applied Surface Science*. 2015, 357:1196-1204.
195. Jha S, Bhowmik S, Bhatnagar N, Bhattacharya NK, Deka U, Iqbal HMS, Benedictus R. Experimental investigation into the effect of adhesion properties of PEEK modified by atmospheric pressure plasma and low pressure plasma. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010, 118:173-179.
196. Zhang S, Awaja F, James N, McKenzie DR, Ruys AJ. Autohesion of plasma treated semi-crystalline PEEK: Comparative study of argon, nitrogen and oxygen treatments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011, 374:88-95.
197. Martins A, Pinho ED, Faria S, Pashkuleva I, Marques AP, Reis RL, Neves NM. Surface modification of electrospun polycaprolactone nanofiber meshes by plasma treatment to enhance biological performance. *Small*. 2009, 5:1195-1206.
198. Elsherif RH, Mandour MHE-D, Amin RA, El Etreby A. Effect of Artificial Aging on Hardness and Surface Roughness of Two Types of Zirconia. *Future Dental Journal*. 2020, 6:1.
199. Prager S, Tirrell M. The healing process at polymer–polymer interfaces. *The Journal of Chemical Physics*. 1981, 75:5194-5198.
200. Liston E, Martinu L, Wertheimer M. Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 1993, 7:1091-1127.

201. Kern M, Lehmann F. Influence of surface conditioning on bonding to polyetheretherketon (PEEK). *Dental Materials*. 2012, 28:1280-1283.
202. Han L, Okamoto A, Fukushima M, Okiji T. Evaluation of physical properties and surface degradation of self-adhesive resin cements. *Dental Materials Journal*. 2007, 26:906-914.
203. Lang LA, Wang R-F, Kang B, White SN. Validation of finite element analysis in dental ceramics research. *The Journal of Prosthetic Dentistry*. 2001, 86:650-654.
204. Standardization IOF. *Dentistry-polymer-based crown and bridge materials*, ed., Global Engineering Documents, 1992.
205. Din E. 10477: Dentistry–Polymer-based crown and bridge materials. Beuth Verlag, Berlin; 2004.
206. Behr M, Rosentritt M, Gröger G, Handel G. Adhesive bond of veneering composites on various metal surfaces using silicoating, titanium-coating or functional monomers. *Journal of Dentistry*. 2003, 31:33-42.
207. Thurmond JW, Barkmeier WW, Wilwerding TM. Effect of porcelain surface treatments on bond strengths of composite resin bonded to porcelain. *The Journal of Prosthetic Dentistry*. 1994, 72:355-359.
208. Akyıl MŞ, Uzun İH, Bayındır F. Bond strength of resin cement to yttrium-stabilized tetragonal zirconia ceramic treated with air abrasion, silica coating, and laser irradiation. *Photomedicine and Laser Surgery*. 2010, 28:801-808.
209. Al Edris A, Al Jabr A, Cooley RL, Barghi N. SEM evaluation of etch patterns by three etchants on three porcelains. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 1990, 64:734-739.
210. Piwowarczyk A, Lauer H-C, Sorensen JA. In vitro shear bond strength of cementing agents to fixed prosthodontic restorative materials. *The Journal of Prosthetic dentistry*. 2004, 92:265-273.

211. Elmas MS, Başaran EG, İzgi AD. Diş hekimliğinde kullanılan bağlanma dayanımı test metotları. Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi. 2021, 31:283-288.
212. Malkoç MA, Demir N, Öğreten AT, Ozturk AN, Kiliç HS. Effect of new laser type on shear bond strenght of acrylic teeth to denture base. *Journal of Restorative Dentistry*. 2015, 3:26.

