

Farklı Formlarda Zirkonyum Oksit Nanopartikülleri İlave Edilmesinin ve Yaşlandırmanın Otopolimerizan Akrilik Rezinlerin Renk Stabilitesi, Su Emilimi ve Çözünürlüğüne Etkisi

Effect of Adding Different Forms of Zirconium Oxide Nanoparticles and Aging on Colour Stability, Water Sorption, and Solubility of Autopolymerizing Acrylic Resins

Zeynep ŞAHİN¹

<https://orcid.org/0000-0003-2459-2912>

Gülfem ERGÜN²

<https://orcid.org/0000-0001-9981-5522>

Ayşe Seda ATAOL³

<https://orcid.org/0000-0003-3990-179X>

¹Lokman Hekim Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi, Protetik Diş Tedavisi Ana Bilim Dalı, Ankara

²Gazi Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi, Protetik Diş Tedavisi Ana Bilim Dalı, Ankara

³Zoom Dental Klinik, Çankaya, Ankara

Atıf/Citation: Şahin, Z., Ergün, G., Ataol, A.S., (2022). Farklı Formlarda Zirkonyum Oksit Nanopartikülleri İlave Edilmesinin ve Yaşlandırmanın Otopolimerizan Akrilik Rezinlerin Renk Stabilitesi, Su Emilimi ve Çözünürlüğüne Etkisi. Ege Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi, 2022; 43_1, 19-28.

ÖZ

Giriş ve Amaç: Bu çalışmada, farklı formlarda (kübik ve tetragonal) zirkonyum oksit nanopartikül (nano-ZrO₂) ilave edilmiş protez kaide materyallerinin ısıtılma sonrası renk stabilitesinin, su emiliminin ve çözünürlüğünün değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Yöntem ve Gereçler: İki farklı formdaki nano-ZrO₂, silan bağlama ajanı ile modifiye edildikten sonra ağırlıkça %1 oranında PMMA tozuna ilave edildi. Kimyasal olarak polimerize olan akrilik kaide materyali [Meliodent (Grup M), Paladent (Grup P)] ile hazırlanan test örnekleri üç alt gruba ayrıldı (%1 kübik nano-ZrO₂, %1 tetragonal nano-ZrO₂ ve nano-ZrO₂ ilave edilmemiş). Her bir alt gruptan 10 adet olmak üzere toplam 240 örnek hazırlandı. Test örneklerinin yarısı kontrol grubu olarak distile suda bekletildi. Diğer yarısına ise, ısıtılma uygulandı. Renk ölçümleri için spektrofotometre, su emilimi ve çözünürlüğü için desikatör cihazı kullanılarak veriler elde edildi. Tüm test örneklerinin verileri istatistiksel olarak değerlendirildi.

Bulgular: Kübik ve tetragonal nano-ZrO₂ ilave edilmiş Grup M'de, distile suda bekletilen test örnekleri ısıtılma uygulanan test örnekleri ile karşılaştırıldığında, renk değişimi daha yüksek bulunmuştur (p < 0,05). Kübik nano-ZrO₂ ilave edilmiş Grup P su emilimi ve çözünürlüğü verileri, Grup M'den istatistiksel olarak anlamlı düzeyde daha yüksek değerler vermiştir (p < 0,05). Tetragonal nano-ZrO₂ ilave edilmiş her iki test gruplarında ise, ısıtılma uygulaması sonrasında su emilimi ve çözünürlüğü değerleri artmıştır (p < 0,05).

Tartışma ve Sonuç: Kübik ve tetragonal nano-ZrO₂ ilave edilmiş her iki test grubu da klinik olarak kabul edilemez renk değişimi göstermiştir (ΔE > 3.7). Su emilimi ve çözünürlüğü sonuçlarına göre, tetragonal nano-ZrO₂ ilavesinin doldurucu olarak kaide materyallerinde kullanımı önerilebilmektedir.

Anahtar Kelimeler: nano-ZrO₂, renk stabilitesi, su emilimi, protez kaidesi, ısıtılma çevrim

ABSTRACT

Introduction: In this study was aimed to evaluate the color stability, water sorption and solubility of denture base materials added with different forms (cubic and tetragonal) zirconium oxide nanoparticles (nano-ZrO₂) after thermocycling.

Methods: After two different forms of nano-ZrO₂ were modified with silane coupling agent, they were added to PMMA powder by 1 % in weight. Test specimens prepared with chemically polymerized acrylic resins [Meliodent (Group M), Paladent (Group P)] were divided into three subgroups (1% cubic nano-ZrO₂, 1% tetragonal nano-ZrO₂ and without nano-ZrO₂). A total of 240 specimens, including 10 from each subgroup, were prepared. Half of the test specimens were stored in distilled water as control group. While the other half, the thermal cycle was applied. The data were obtained using spectrophotometer for color measurements and desiccator device for water sorption and solubility. The data of all test specimens were evaluated statistically.

Results: In cubic and tetragonal nano-ZrO₂ added Groups M, the color change of test specimens stored in distilled water was found to be higher when compared with those of the thermocycling (p < 0.05). The water sorption and solubility results of the cubic nano-ZrO₂ added Group P gave statistically significantly higher values than the Group M (p < 0.05). In both tetragonal nano-ZrO₂ added test groups, water sorption and solubility values increased after thermocycling (p < 0.05).

Discussion and Conclusion: Both cubic and tetragonal nanoparticles added test groups displayed clinically unacceptable color change (ΔE > 3.7). Based on the results of water sorption and solubility, the addition of the tetragonal nano-ZrO₂ may be recommended for use in base materials as a filler.

Keywords: nano-ZrO₂, color stability, water sorption, denture base, thermocycling

Sorumlu yazar/Corresponding author*: dsahinzeynep81@gmail.com

Başvuru Tarihi/Received Date: 16.06.2020

Kabul Tarihi/Accepted Date: 30.04.2021

GİRİŞ

Polimer, birçok üniteden oluşmuş molekül anlamına gelmektedir. Latince poli: çok, mer: parça anlamındadır. Bir mer, polimeri oluşturan tekrarlayan basit kimyasal ünite ve sıklıkla materyale ismini vermektedir.¹

Akrilik rezinlerin kabul edilebilir estetik özellikleri, uygulamasının kolay olması, termal iletkenliğinin iyi olması, ağız sıvılarında düşük geçirgenlik göstermesi ve renk stabilitesi gibi olumlu özellikleri bulunmaktadır.² Bununla birlikte üretim esnasında boyutsal değişiklikler göstermesi, mekanik özelliklerinin düşük olması ve artık monomer içermesi gibi bazı olumsuz özelliklere sahiptir.³ Tam veya kısmi çıkarılabilir protezlerin üretimi için kullanılan malzemelerin en önemli dezavantajı, estetik görünüşleri, mekanik ve fiziksel özelliklerinin ağız boşluğunda hızla değişime uğramasıdır.⁴

Isı ile, kimyasal yolla, görünür ışıkla polimerize olan akrilik rezinler ve bilgisayar destekli tasarım/bilgisayar destekli üretim polimetilmetakrilat (CAD/CAM PMMA) diskler günümüzde kullanılan protez kaide akrilik rezinlerdir.³ Kimyasal olarak polimerize olan akrilik rezinler, laboratuvar işlemlerinin süresini kısaltması ve protezin hastaya hızlı teslim edilmesini sağlaması nedeniyle sıklıkla kullanılmaktadır.⁵ Aynı zamanda protez tamiri için de kullanılan en yaygın akrilik rezinlerdir. Bununla birlikte dayanımlarının, ısı ile polimerize olan akrilik rezinin yarısı kadar olduğu bilinmektedir.⁶ Son zamanlarda protez kaidelerinin özelliklerini geliştirmek için zirkonyum oksit nanopartiküllerin (nano-ZrO₂) PMMA'ya ilave edilmesinin etkisi araştırılmıştır.⁶⁻⁸ Ağırılıkça %7.5 oranında nano-ZrO₂ ilavesinin kimyasal olarak polimerize olan akrilik rezinlerde en iyi mekanik özellikler gösterdiği bildirilmiştir.⁶ Bununla birlikte ısı ile polimerize olan akrilik rezinlerde ise, %5 oranında nano-ZrO₂ ilave edilen grup en yüksek transvers ve darbe dayanımı değerleri verdiği belirtilmiştir.⁹ Diğer taraftan Ergun ve ark. yaptıkları çalışmada nanopartikül doldurucu oranının PMMA matrisinin sürekliliğini kesintiye uğratmaması gerektiğini vurgulamışlardır.⁷

ZrO₂ yüksek mekanik dayanıma, olumlu yüzey özelliklerine ve iyi biyolojik uyumluluğa sahip olması nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir metal oksittir. Bu özellikleri, protez kaide ve tamir materyallerinin güçlendirilmesi gibi dental malzemelerin kullanımında dikkat çekmektedir.⁶ Aynı zamanda ZrO₂ tozunun beyaz rengi, alüminyum, bakır veya gümüş gibi metal inorganik doldurucuların aksine estetik görünümü olumsuz olarak etkilememektedir.⁸ ZrO₂, polimorfik bir materyal olup monoklinik (<1170°C), tetragonal (1170°C-2370°C) ve kübik (>2370°C) üç farklı faz göstermektedir.¹⁰ Tetragonal ve kübik fazlar oda sıcaklığında stabil değildir. Bununla birlikte bu iki faz, oda sıcaklığındaki monoklinik faz ile kıyaslandığında teknolojik ve dental uygulamalar için daha değerlidir. ZrO₂'ın tetragonal ve

kübik fazları, Magnezyum (Mg⁺²), Kalsiyum (Ca⁺²), İtiryum (Y⁺³) gibi iki değerlikli veya üç değerlikli kationlar ile oda sıcaklığında stabilize edilmektedir.¹¹

Renk stabilitesi, dental malzemelerin en önemli klinik özelliklerinden birisidir. Renk değişikliği malzemelerin zarar gördüğünün veya yaşlandığının bir göstergesi olabilir.^{2,12} Klinik kullanım sırasında akrilik rezinlerin renk değişiklikleri, estetik olarak hastayı rahatsız etmekte ve protezlerin değiştirilmesini gerekli kılmaktadır.¹³ Protez kaide polimerlerinin renk değişimi, amin hızlandırıcının oksidasyonu veya renkli çözeltilerin nüfuz etmesinden kaynaklanabilmektedir.¹⁴ Polimerik materyallerin renk değişimine içsel ve dışsal faktörler neden olabilir. İçsel faktörler; rezinin rengini değiştirmesi ve matris değişiklikleridir. Bunlar, birçok fiziksel ve kimyasal özelliklerden dolayı materyalin yaşlanma süreci boyunca meydana gelir.² Kaide materyallerinin renk değişiklikleri, standart ve tekrarlanabilir özelliklere sahip Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (CIE L* a* b*) renk sistemi ile L*a*b* değerleri analiz edilerek gerçekleştirilmektedir.¹²

Renk ve renk farklılıkları, CIE 1976 L* a* b* renk alanı ve ilişkili renk değişimi (ΔE^*) kullanılarak ölçülmektedir.¹⁵ Bu sistem bir nesnenin renk özelliklerini üç parametreye göre tanımlamak için üç boyutlu bir renk ölçüm sistemidir: L* değeri parlaklık koordinatını ifade etmektedir ve değeri mükemmel siyah için 0'dan mükemmel beyaz için 100'e kadar değişmektedir. a* ve b* ise, yeşil-kırmızı (-a*=yeşil; + a*=kırmızı) ve mavi-sarı (-b*=mavi; +b=sarı) eksenler üzerindeki renklilik koordinatlarıdır.^{15,16}

Protez kaide rezinlerinin su emilimi, renk değişikliğini ve ağız kokusunu tetikleyebilmektedir. Aynı zamanda boyutsal değişime ve iç streslerin oluşumu ile çatlaklara ve dolayısıyla protezlerin başarısızlığı ile sonuçlanabilmektedir.¹⁷ Akrilik rezinler tarafından emilen su, plastikleştirici olarak işlev görebilir ve rezinde yumuşama, renk bozulmasına neden olabilmektedir. Su emilimi ayrıca transvers dayanım, sertlik ve yorulma limiti gibi akrilik rezinlerin mekanik özelliklerini de azaltmaktadır.¹⁸ Akrilik rezinlerin su emilimi değerlendirilmesi, klinik olarak önemlidir. Ayrıca artık monomer ve diğer suda çözünen yan ürünler ağız boşluğuna salınır ve doku irritasyonuna neden olabilmektedir.¹⁹ Bu nedenle bu malzemelerin su emilimi¹⁷ ve çözünürlüğünün¹⁹ düşük olması istenmektedir.

Akrilik rezinlerde renk stabilitesi ile ilgili çalışmaların büyük çoğunluğu herhangi bir dezenfektan solüsyona^{20,21}, temizleme ajanına^{22,23} veya içeceklerle¹⁴ belli bir süre daldırma sonrası renk değişimini değerlendirmişlerdir. Literatürde ZrO₂ nanopartikül ilave edilmiş otopolimerizan kaide materyallerinin ısı çevrim sonrası renk stabilitesine olan etkisi ile ilgili yeterli çalışma bulunmamaktadır.

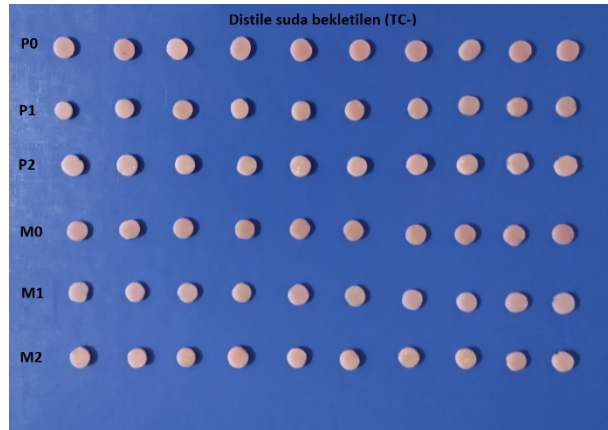
Bu çalışmanın amacı, kimyasal olarak polimerize olan protez kaide materyallerine farklı formlarda (kübik ve tetragonal) nano-ZrO₂ ilavesinin ısı çevrim sonrası renk stabilitesi, su emilimi ve çözünürlüğü üzerine etkisini değerlendirmektir. Çalışmanın geçersiz hipotezi ise, farklı formda nano-ZrO₂ protez kaide materyallerine ilave edilmesinin veya ısı çevrim uygulamasının renk değişimi, su emilimi ve çözünürlüğü parametrelerini etkilemeyeceği ya da değiştirmeyeceği yönündedir.

GEREÇ VE YÖNTEM

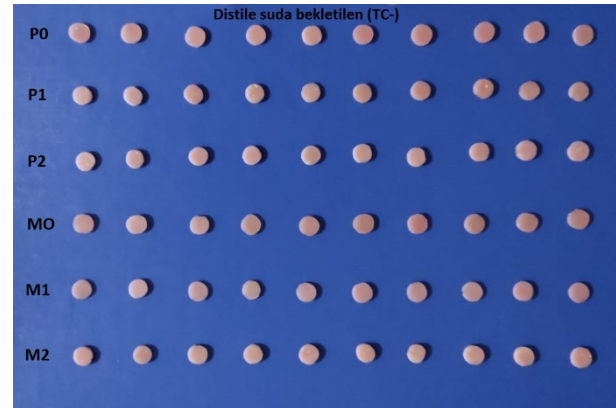
Çalışmada kullanılan kimyasal olarak polimerize olan akrilik rezinler, güçlendirme materyalleri ve kimyasal ajanlar Tablo 1'de yer almaktadır. Her bir akrilik rezinden (10 mm çapında ve 2 mm kalınlığında) toplam 240 adet disk şeklinde örnek hazırlandı (Resim 1-4).

Tablo 1. Çalışmada kullanılan test materyalleri ve kimyasal ajanlar

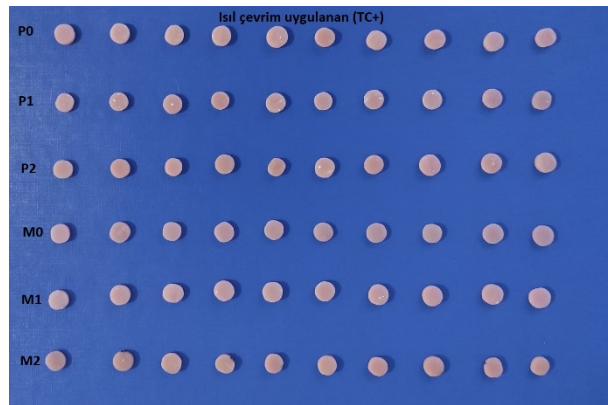
Materyal	Tip	Lot no	Üretici Firma
Meliodent (M)	Kimyasal olarak polimerize olan protez kaide materyali	R010023	Heraeus Kulzer Germany
Paladent RR (P)	Kimyasal olarak polimerize olan protez kaide materyali	013134	Heraeus Kulzer Germany
İtrium ile stabilize Zirkonyum (IV) Oksit	Tetragonal (%3 mol itrium) Güçlendirme materyali	MKBV9830V	Sigma-Aldrich
İtrium ile stabilize Zirkonyum (IV) Oksit	Kübik (%8 mol itrium) Güçlendirme materyali	MKBV0630V	Sigma-Aldrich
Toluen Reagent (≥ 99.7)	Yıkama ajanı	SZBF0090V	Sigma-Aldrich
3-Aminopropiltrioksilan-%99 (APTES)	silan bağlama ajanı	SHBG1799V	Aldrich



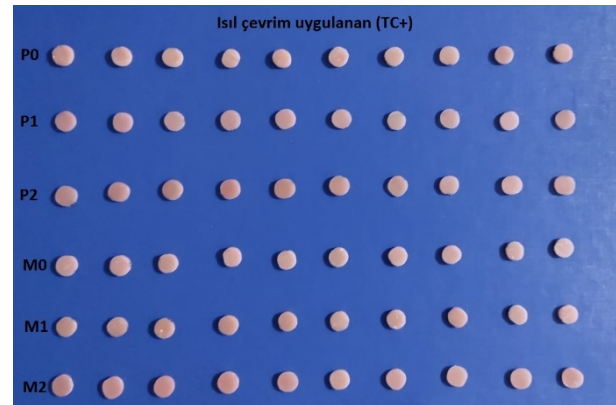
Resim 1. Distile suda bekletilen renk ölçümü test örnekleri



Resim 3. Distile suda bekletilen su emilimi ve çözünürlüğü test örnekleri



Resim 2. Isı çevrim uygulanan renk ölçümü test örnekleri



Resim 4. Isı çevrim uygulanan su emilimi ve çözünürlüğü test örnekleri

Kimyasal olarak polimerize olan test materyallerinin tozuna ilave edilecek kübik ve tetragonal ZrO₂ nanopartiküller bazı kimyasal işlemler uygulandıktan sonra test materyallerinin akril tozu içine karıştırıldı. Bu amaçla 0,5 ml silan bağlama ajanı (APTES, Sigma-Aldrich), 49,5 ml yıkama ajanı (toluen, Sigma-Aldrich) ile çözülerek hacimce %1'lik çözelti hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltinin içerisine ZrO₂ nanopartikül tozu ilave edildi ve manyetik karıştırıcıya konuldu. 24 saat manyetik karıştırıcıda bekletildikten sonra hazırladığımız çözelti süzgeç kağıdı (Sigma-Aldrich) ve deney düzeneği kullanılarak huni ile süzüldü. Yıkama ajanı (toluen) ile yıkama işlemi yapıldı. Yıkama ajanında 5 dk olmak üzere toplam 10 dk ultrasonik karıştırıcıda bekletildi. Oda sıcaklığında 24 saat bekletildikten sonra ZrO₂ tozu silan bağlama ajanı ile bağlanma olup olmadığı Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analizi ile değerlendirildi. Modifiye edilmiş kübik ve tetragonal ZrO₂ nanopartiküllerinden FT-IR cihazında (Nicolet İS 5, Madison, WI, USA) spektrum alındı. 400-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığı kullanıldı.

Üretici firmanın önerileri doğrultusunda akrilik rezin toz/likit oranı belirlendi. Belirlenen toz ağırlığına göre hassas terazi kullanılarak PMMA tozuna ağırlıkça %1 tetragonal/kübik form nano-ZrO₂ ilave edilerek karıştırıldı.

Test örnekleri ilave edilen nano-ZrO₂ formuna göre üç gruba ayrıldı [nano-ZrO₂ ilave edilmemiş (M0,P0), %1 kübik nano-ZrO₂ ilave edilmiş (M1,P1), %1 tetragonal nano-ZrO₂ ilave edilmiş (M2,P2)] (Tablo 2). Test örneklerinin yarısı kontrol grubu olarak distile suda bekletildi. Örneklerin diğer yarısına, 5000 döngü için 30 saniyelik dalma süresi ile 5 °C ve 55 °C arasında ısı çevrim (Nuve BD 402, Turkey) uygulandı. Renk stabilitesinin değerlendirilmesi için spektrofotometre cihazı (Specord 210 Plus, Analytik Jena, Japan) kullanıldı. Tüm örneklerin renk ölçümleri ısı çevrim uygulama veya distile suda bekletme öncesinde ve sonrasında gerçekleştirildi. CIE Lab koordinat değerlerinin elde edilmesi ile örneklerin renk farklılıkları, aşağıdaki formül kullanılarak saptandı.

Tablo 2. Test gruplarının sınıflandırılması

Test Grupları	Alt Gruplar	Tanımlama
Grup M (Meliodent)	Grup M0	Nano-ZrO ₂ ilave edilmemiş kimyasal olarak polimerize olan rezin (PMMA)
	Grup M1	%1 kübik form nano-ZrO ₂ ilave edilmiş PMMA
	Grup M2	%1 tetragonal form nano-ZrO ₂ ilave edilmiş PMMA
Grup P (Paladent RR)	Grup P0	Nano-ZrO ₂ ilave edilmemiş PMMA
	Grup P1	%1 kübik form nano-ZrO ₂ ilave edilmiş PMMA
	Grup P2	%1 tetragonal form nano-ZrO ₂ ilave edilmiş PMMA

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

L*: Beyaz-Siyah belirtmektedir, $\Delta E = L_2 - L_1$

a*: Kırmızılık-Yeşillik belirtmektedir, $\Delta a = a_2 - a_1$

b*: Sarılık-Mavilik belirtmektedir, $\Delta b = b_2 - b_1$

(L₂, a₂, b₂: ısı çevrim uygulama veya distile suda bekletme sonrasındaki değerleri / L₁, a₁, b₁: ısı çevrim uygulama veya distile suda bekletme öncesindeki değerleri ifade etmektedir.)

Renk değişimi (ΔE) değerleri aynı zamanda National Bureau of Standartları (NBS) birimlerine çevrilerek *in vitro* değerlendirme sonuçlarının klinik açıdan da değerlendirilebilmesi sağlandı (Tablo 3). NBS oranları, insan gözü ile değerlendirilebilen renk değişimidir.¹⁶ NBS değerleri ΔE değerleri 0,92 ile çarpılarak elde edildi (NBS Unit = $\Delta E \times 0,92$) (Tablo 4).

Tablo 3. NBS (National Bureau of Standards) birimleri ve renk toleransı

Renk Farklılığı	NBS değeri
Çok az	0-0.5
Az	0.5-1.5
Gözle fark edilebilir	1.5-3.0
Kayda değer	3.0-6.0
Yüksek	6.0-12.0
Çok yüksek	>12.0

Tablo 4. Test materyallerinin NBS Birimleri

	Medyan ΔE Distile su	NBS Birimi	Medyan ΔE Isıl çevrim	NBS Birimi
Grup M0	5.98	5.50	6,06	5.57
Grup M1	19.31	17.76	9,21	8.47
Grup M2	9.76	8.97	4,93	4.53
Grup P0	4.90	4.50	6,79	6.24
Grup P1	9.77	8.98	7,43	6.83
Grup P2	9.16	8.42	9,42	8.66

Su emilimi ve çözünürlüğü testi, örnek boyutları dışında Uluslararası Standartlar Organizasyonu (ISO 20795-1) standartlarına uygun olarak gerçekleştirildi. Test örnekleri, sabit bir ağırlık elde etmek için kurutma işlemine tabi tutuldu. Bu nedenle test örnekleri, ağırlık ölçümleri arasındaki fark 0,5 mg'dan az olana kadar yeni kurutulmuş silika jel (Sigma, Aldrich) içeren vakumlu desikatör içinde tutularak günlük tartım işlemi gerçekleştirildi. Sabit bir kütle (m_1) elde edildikten sonra örnekler $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de 7 gün süre boyunca distile suda bekletildi. Bu sürenin sonunda her bir örnek su içerisinden alındı ve temiz kuru bir kağıt havlu ile dikkatli bir şekilde görünür nem uzaklaştırılana kadar kurulandı. 15 sn süre ile havada sallandı ve her bir örnek sudan çıkarıldıktan 1 dakika sonra tartıldı. Bu tartılan kütle m_2 olarak kaydedildi. Bu tartımdan sonra test örnekleri daha önce bahsedildiği gibi desikatörde sabit bir kütleye ulaşana kadar yeniden işleme tabi tutuldu. Bu yenilenmiş kütle yani örneklerin rektifiye edilmiş kütlesi m_3 olarak kaydedildi. Su emilimi ve çözünürlüğü; $Se (\mu\text{g}/\text{mm}^3) = m_2 (\mu\text{g}) - m_3 (\mu\text{g}) / V (\text{mm}^3)$ ve $Sç (\mu\text{g}/\text{mm}^3) = m_1 (\mu\text{g}) - m_3 (\mu\text{g}) / V (\text{mm}^3)$ formülleri ile hesaplandı.

Verilerin istatistiksel analizi Statistica Version 13.3 (Tibco Software Inc.2017) programı ile yapıldı. Sürekli değişken olan L, a, b ve ΔE medyan çeyreklikler arası genişlik değerleri ile özetlendi. Normal dağılım kontrolü için Shapiro Wilk testi kullanıldı. Normal dağılıma uygunluk göstermeyen su emilimi ve su çözünürlüğü medyanlarının uygulama yöntemleri arasındaki karşılaştırılması için Mann Whitney U testi, uygulama öncesi ve sonrası L,a,b ölçümlerinin medyanlarının karşılaştırılması için Wilcoxon testi, ikiden fazla test materyal grupları arasında su emilimi ve su çözünürlüğü medyanlarının karşılaştırılması için Kruskal-Wallis testi kullanıldı. Kruskal-Wallis testi sonucunda farklılık çıkan grupları tespit etmek için çoklu karşılaştırma testlerinden Dunn Testi kullanıldı. Tüm karşılaştırmalar için istatistiksel olarak anlamlılık düzeyi $p \leq 0,05$ olarak kabul edildi.

BULGULAR

Test örneklerinin spektrofotometreden kaydedilen renk ölçümleri (L^* , a^* ve b^*) değerleri Tablo 5'de yer almaktadır. Test örneklerinin renk değişiklikleri (ΔE) değerlerinin medyan ve çeyreklikler arası genişliğine ait sayısal veriler Tablo 6'de verilmiştir.

Tablo 5. Test materyallerinin distile su ve ısı çövrüm uygulama öncesi ve sonrasında renk ölçümleri

	Distile suda bekletme Medyan (IQR)						Isıl çevrim uygulama Medyan (IQR)					
	L ₁	a ₁	b ₁	L ₂	a ₂	b ₂	L ₁	a ₁	b ₁	L ₂	a ₂	b ₂
Grup M0	39,31 (-10,02)	0,46 (0,82)	2,54 (0,63)	42,63 (14,91)	1,57 (2,11)	1,73 (1,91)	37,93 (8,39)	0,36 (1,12)	-2,17 [¶] (2,35)	41,60 (15,45)	0,72 (1,02)	0,97 [¶] (0,84)
Grup M1	28,30* (25,72)	0,84 (6,84)	4,10 (2,71)	46,35* (7,55)	0,62 (0,36)	3,56 (1,08)	37,80 [¶] (7,15)	0,87 (0,56)	3,41 (0,58)	44,85 [¶] (7,22)	0,87 (0,55)	2,73 (0,64)
Grup M2	44,25 (19,43)	1,45 [†] (0,69)	3,04 [§] (-6,99)	40,19 (16,57)	-1,13 [†] (1,25)	-3,51 [§] (2,09)	40,10 (7,48)	1,28 (0,26)	2,83 (1,06)	40,95 (10,20)	1,13 (0,36)	3,31 (1,18)
Grup P0	38,20 (11,31)	1,60 [†] (1,26)	1,14 (1,77)	40,94 (8,08)	2,70 [†] (1,10)	0,49 (0,45)	33,85 (13,20)	1,01 (3,30)	2,21 (0,70)	33,35 (6,56)	1,93 (1,26)	1,52 (1,25)
Grup P1	48,30* (12,05)	0,95 (0,50)	2,04 (0,81)	56,74* (5,84)	0,77 (0,28)	2,27 (0,44)	44,75 (7,80)	1,07 [#] (0,37)	2,42 (1,42)	49,66 (9,63)	0,67 [#] (0,58)	2,34 (0,82)
Grup P2	46,75 (9,46)	1,43 [†] (0,48)	2,78 [§] (0,92)	50,55 (18,61)	0,84 [†] (2,13)	1,86 [§] (5,99)	43,75 (10,90)	1,29 [#] (0,42)	3,22 ^{**} (0,73)	41,57 (13,3)	-1,15 [#] (-0,69)	-3,52 ^{**} (-6,36)
p^{††}	0,001	0,023	0,0001	0,002	0,0001	<0,0001	0,001	0,036	<0,0001	0,0004	0,002	<0,0001

Veriler medyan (çeyrekler arası genişlik,IQR) biçiminde gösterildi. Uygulama öncesi ve sonrası Wilcoxon test sonucuna göre istatistiksel olarak anlamlı farklılık gösteren renk ölçümleri sırasıyla; *,[¶]; L₁ ve L₂,[†],[#]; a₁ ve a₂,[§],**;^b1 ve b₂ ölçümlerini ifade etmektedir. p^{††}:Materyal grupları içinde renk ölçümleri arasındaki farklar için Kruskal-Wallis test sonucu

Tablo 6. Test materyallerinin renk değişiklikleri değerleri

Test materyalleri	Uygulama yöntemleri		
	Distile suda bekletilen Medyan (IQR)	Isıl çevrim Uygulanan Medyan (IQR)	p-value*
Grup M0	5,98 (9,52) [§]	6,06 (9,29)	0,597
Grup M1	19,31 (17,41)	9,21 (5,83)	0,005
Grup M2	9,76 (5,15)	4,93 (9,31)	0,034
Grup P0	4,90 (4,54) [‡]	6,79 (10,7)	0,597
Grup P1	9,77 (7,22) [‡]	7,43 (8,09)	0,370
Grup P2	9,16 (3,70)	9,42 (9,56)	0,853
p-value[†]	0,0003	0,169	
Gruplardan bağımsız	9,20 (6,32-13,48)	7,14 (4,16-11,85)	0,034

Veriler Medyan (çeyreklikler arası genişlik, IQR) biçiminde gösterildi, *test materyallerinin, uygulama yöntemleri arasındaki karşılaştırmaları için Mann Whitney U testine ait p değerleri. †uygulama grupları içinde test materyallerinin karşılaştırılması için Kruskal Wallis test sonucuna ait p değerleri. ‡: ikili grup karşılaştırmalarında Grup M1 ile anlamlı fark bulunan gruplar. (distile suda bekletilenlerde)

Gruplardan bağımsız olarak değerlendirildiğinde; distile suda bekletilenler ($\Delta E=9,20$) ile ısı çevrim uygulananların ($\Delta E=7,14$) sayısal değerleri arasında istatistiksel bir fark bulunmuştur ($p=0,034$). M1 ve M2 test grubu örneklerinde distile suda bekletilen ile ısı çevrim uygulanan grupların ΔE değerleri arasındaki fark istatistiksel olarak anlamlıdır ($p<0,05$). Bununla birlikte M0, P0, P1 ve P2 test grubu örneklerinde ise, distile suda bekletilen ile ısı çevrim uygulanan grupların ΔE değerleri arasındaki fark istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır ($p>0,05$). Distile suda bekletme sonrasında en fazla renk değişimi M1 grubu test örneklerinde ($\Delta E= 19,31$) iken en az renk değişikliği ise, P0 grubunda ($\Delta E=4,90$) gözlenmiştir.

Test örneklerinin su emilimi değerleri Tablo 7’de yer almaktadır. M2 ve P2 test gruplarında distile suda bekletilen ve ısı çevrim uygulanan alt gruplarının su emilimi değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı fark vardır (sırasıyla $p=0,041$ ve $p=0,049$). M0, M1, P0 ve P1 gruplarında ise ısı çevrim uygulaması bu grupların su emilimi değerlerinde istatistiksel olarak anlamlı bir

fark oluşturmamıştır ($p>0,05$). M test grupları içerisinde M2 test grubunda en düşük su emilimi değerleri elde edilmiştir [TC-:4,60 (4,53) ve TC+: 6,15 (2,81)]. Distile suda bekletilen test örneklerinde M2-M1 ($p=0,016$), P1-M2 ($p=0,027$), P1-M0 ($p<0,0001$), P1-M1 ($p<0,0001$), P2-M1 ($p=0,001$) ve P0-M1 ($p=0,008$) grupları arasında su emilimi sayısal değerleri arasında istatistiksel açıdan fark anlamlıdır ($p<0,05$). Isıl çevrim işlemi uygulanan M1-P1 ($p=0,001$) grupları arasındaki fark istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur.

M2, P0 ve P2 test gruplarında su çözünürlüğü verileri, distile suda bekletilen ve ısı çevrim uygulama açısından değerlendirildiğinde anlamlı fark izlenmiş olup (sırasıyla $p=0,003$, $p=0,016$ ve $p=0,016$) diğer test gruplarında ise, ısı çevrim uygulaması istatistiksel olarak anlamlı bir fark izlenmemiştir ($p>0,05$). Distile suda bekletilen test materyalleri içerisinde P1-M1, P1-M0, P2-M1, P0-M1, P1-M2 ve M2-M1 grupları arasında su çözünürlüğü bulguları istatistiksel olarak anlamlı olduğu gözlenmiştir ($p<0,05$) (Tablo 8).

Tablo 7. Test materyallerinin su emilimi değerleri

Uygulama yöntemleri			
Test Materyalleri	Distile suda Bekletilen Medyan (IQR)	Isıl çevrim Uygulanan Medyan (IQR)	p-value *
Grup M0	5,99 (1,74) ¶	8,70 (6,47)	0,218
Grup M1	239,5 (114,87) §,¶	186,9 (225,19) ‡	0,151
Grup M2	4,60 (4,53)	6,15 (2,81)‡	0,041
Grup P0	4,15 (2,69) ‡	5,38 (2,28)	0,112
Grup P1	-308,8 (193,28)§	-202,9 (305,84)	0,199
Grup P2	3,76 (1,43)‡	5,88 (3,86)	0,049
p-value †	<0,0001	0,002	

Veriler Medyan (çeyreklikler arası genişlik, IQR) biçiminde gösterildi. *:test materyallerinin, uygulama yöntemleri arasındaki karşılaştırmaları için Mann Whitney U testine ait p değerleri. †: Uygulama grupları içinde test materyallerinin karşılaştırılması için Kruskal Wallis test sonucuna ait p değerleri.

İkili grup karşılaştırmalarında;

‡: Grup M1 ile anlamlı fark bulunan gruplar

§: Grup M2 ile anlamlı fark bulunan gruplar

¶: Grup P1 ile anlamlı fark bulunan gruplar

Tablo 8. Test materyallerinin su çözünürlüğü değerleri

Uygulama yöntemleri			
Test Materyalleri	Distile suda Bekletilen Medyan (IQR)	Isıl çevrim Uygulanan Medyan (IQR)	p-value*
Grup M0	-4.75 (3,08) ‡	-3.39 (3,42)	0.165
Grup M1	239.5 (112,07) ‡	177.8 (225,19) ‡	0.151
Grup M2	-5.91 (2,15) ‡,§	-4,43 (1,39)	0.003
Grup P0	-7.23 (2,83) §	-5,06 (2,89)	0.016
Grup P1	-320.7 (197,42)	-214.9 (303,29)	0.174
Grup P2	-7.70 (3,64) §	-3.92 (3,35)	0.016
p-value †	<0,0001	0,002	

Veriler Medyan (çeyreklikler arası genişlik, IQR) biçiminde gösterildi, *test materyallerinin, uygulama yöntemleri arasındaki karşılaştırmaları için Mann Whitney U testine ait p değerleri. †Uygulama grupları içinde test materyallerinin karşılaştırılması için Kruskal Wallis test sonucuna ait p değerleri.

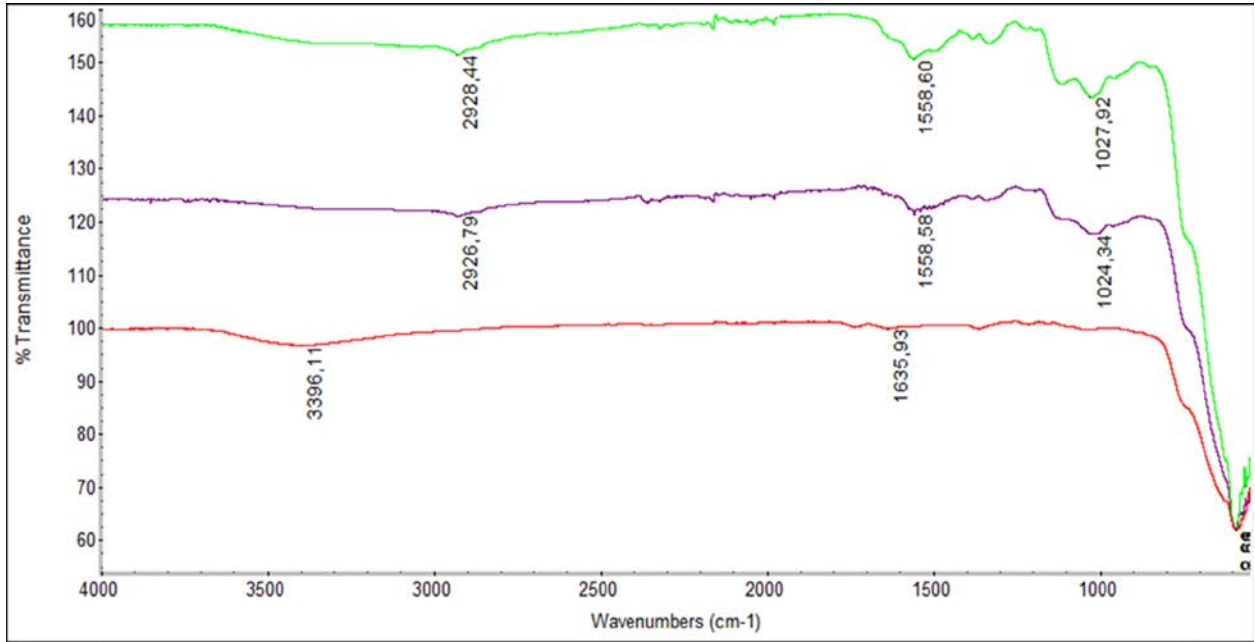
İkili grup karşılaştırmalarında;

‡: Grup P1 ile anlamlı fark bulunan gruplar

§ : Grup M1 ile anlamlı fark bulunan gruplar

Yapılan FT-IR analizinde tetragonal ve kübik ZrO₂ nanopartiküllerinde üç güçlü absorpsiyon bantları 3396, 1635 ve 588 cm⁻¹ 'de görüldü (Şekil 1). 3396 ve 1635 cm⁻¹'deki iki band ZrO₂ yüzeyindeki hidroksil gruplarının gerilme titreşiminden kaynaklanmıştır. 588 cm⁻¹ 'deki absorpsiyon bandı ise, Zr-O bağının titreşiminden oluşmuştur. Silan bağlama ajanı ile modifiye edilmiş FT-IR spekturumunda ise, üç yeni güçlü absorpsiyon piki 2926, 1558 ve 1024 cm⁻¹ de izlendi (Şekil 1). Bu piklerin oluşumu sırasıyla C-H bağının gerilme titreşimi, -NH₃⁺'nin simetrik eğilme ve Si-O-Zr bağının gerilme

titreşimini göstermektedir. 800-1200 cm⁻¹ aralığında görülen Si-O-Zr bağının gerilme titreşimi ve 2800-3000 cm⁻¹ aralığındaki C-H bağının gerilme titreşimi olan iki yeni absorpsiyon bantları silan bağlama ajanının ZrO₂ nanopartiküllerine başarılı bir şekilde bağlandığını göstermektedir (Şekil 1). Silan bağlama ajanının spekturumunda 3366 ve 3296 cm⁻¹ aralığındaki dalga sayısındaki N-H bağının asimetrik ve simetrik gerilme titreşimi modifiye ZrO₂'de görülmedi çünkü hidroksil gruplarının gerilme titreşimi ile çakışmaktadır.



Şekil 1, ZrO₂ nanopartikülleri ve silan bağlama ajanı ile modifiye edilmiş (tetragonal/kübik) ZrO₂ nanopartiküllerinin FT-IR spekturumu

TARTIŞMA

Bu çalışmada farklı formda nano-ZrO₂'in kimyasal olarak polimerize olan protez kaide materyallerine ilave edilmesinin aynı zamanda ısıl çevrim uygulamasının renk değişimi, su emilimi ve çözünürlüğü parametrelerini etkilemeyeceği ya da değiştirmeyeceği yönünde kurulan hipotez kısmen reddedilmiştir.

Akrilik rezin ile doldurucu ara yüzeyindeki adezyon, nano-ZrO₂ ilave edilmiş PMMA malzemesinin özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür.⁶ Nano-ZrO₂ doldurucuların yüzey gerilimini azaltan silan bağlama ajanları, ZrO₂ ve akrilik rezin arasındaki kimyasal bağlanmanın sağlanması ve nanopartiküllerin kümelemesini önlemek amacıyla kullanılmaktadır.⁷

ZrO₂ nanopartiküllerinin, CaO, MgO, CeO₂ ve Y₂O₃ gibi katkı maddelerinin tetragonal faz için ~%8 mol altındaki katkı maddesi konsantrasyonu ilave edilmesiyle oda sıcaklığında stabilizasyonu sağlanmaktadır. Kübik faz için ise, bu konsantrasyon oranı ~%8 mol üstünde

olması gerekmektedir. Tetragonal fazın stabilizasyonu mekanik dayanıklılığın önemli derecede artışına neden olurken, kübik fazın stabilizasyonu iyonik iletkenliğin artışı ile sonuçlanmaktadır¹⁰.

Akrilik rezinler ile ilgili en yaygın görülen problemlerden birisi hastanın protezi kabullenmesini etkileyecek renk değişimidir. Protez kaide polimerlerinin renk değiştirmesi, kendi kendine polimerize olan otopolimerize akrilik rezinde bulunan tersiyer amin tipindeki hızlandırıcının oksidasyonundan kaynaklanabilmektedir²⁴.

Polimerik bir materyalin renk değişimine içsel ve dışsal faktörler neden olabilir². İçsel faktörler, matriksin değişimi ile birlikte materyalin rengini değiştirmesi ve solmasını içermektedir. Genel olarak bu içsel renk değiştirme, termal ve nem değişiklikleri gibi fiziksel-kimyasal durumların bir sonucu olarak yaşlanma ile meydana gelmektedir²⁵. Akrilik rezinlerin su emme ve bırakması gibi dışsal faktörler de renk değişimine neden

olmaktadır²⁰. Aynı zamanda ısı çevrim, materyalin volumetrik kontraksiyon ve genişmesinin ardışık tekrarlamasını düzenleyerek malzemede bozulmaya neden olabilir².

Diş hekimliğinde renk belirleme görsel olarak ve alet ile olmak üzere iki kategoride yapılabilmektedir¹⁴. Bu çalışmada farklı formlarda nano-ZrO₂ ilave edilmiş kimyasal olarak polimerize olan akrilik rezinlerin ısı çevrim sonrasındaki renk değişiklikleri spektrofotometre adı verilen cihaz ile yapıldı. Böylece spektrofotometre kullanımı ile görsel renk değişiminin subjektif olarak yorumlanması elimine edildi. Renk değişikliklerinin kaydedilmesinde CIE L*a*b* sistem seçildi. Bu sistem renkteki ufak değişiklikleri belirlemede uygundur²¹ aynı zamanda hassas, tekrarlanabilir olması ve objektif değerlendirmeye imkan vermesi gibi olumlu özellikleri bulunmaktadır²².

CIE L*a*b* renk sistemi, üç parametreye dayanan bir nesnenin renk özelliklerini tanımlamak için 3 boyutlu bir renk ölçüm sistemidir. L*, parlaklık koordinatını ifade eder ve renk değerleri 0 (mükemmel siyah)'dan 100'e (mükemmel beyaz) kadar değişmektedir²⁰. a* ve b* miktarları, renk yönlerini belirten renklilik koordinatlarıdır. Pozitif a* kırmızı yönüne karşılık gelir, negatif a* ise yeşil yönünü gösterir; pozitif ve negatif b* değerleri sırasıyla sarı ve mavi yönleri karşılık gelir¹⁶. Çalışmamızda distile suda bekletilen test materyallerinin L* değerleri artmıştır (Grup M2 haricinde) ve aynı zamanda ısı çevrim uygulama sonrasında da test örneklerinde L* değerleri artmıştır (Grup P0 ve Grup P2 haricinde). L* değerlerinin artması beyazlık miktarının arttığını göstermektedir. Distile suda bekletme sonrasında nano-ZrO₂ ilave edilmiş her iki marka test örneklerinin a* değerleri azalırken (yeşil), nano-ZrO₂ ilave edilmemiş her iki marka test örneklerinde ise, a* değerleri artmıştır (kırmızı). Isıl çevrim uygulama sonrasında Grup P0, Grup M0 ve Grup M1 test örneklerinde a* değerleri artarken (kırmızı) diğer gruplarda (Grup M2, Grup P1 ve Grup P2) azalmıştır (yeşil). Distile suda bekletme sonrasında Grup P1 dışındaki bütün test gruplarında b* değerleri azalmıştır (mavi). Isıl çevrim uygulama sonrasında ise, Grup M0 ve Grup M2'de b* değerleri artarken (sarı) diğer test gruplarında azalmıştır (mavi).

Çalışmamızda kullanılan protez kaide rezini translüsent bir materyaldir. Translüsent malzemelerde görüntüleme açıklığı boyutu değiştiğinde kenar kayıpları (edge loss) meydana gelir. Renk ölçümünde önemli kenar kaybı ve doğruluk kaybı olabilmektedir. İnce (1.2 mm den az) translüsent bir malzemede oluşan kenar kaybı miktarı siyah zeminde beyaz zemin ile kıyaslandığında daha yüksek olduğu bulunmuştur¹². Bu nedenle çalışmamızda 2 mm kalınlığında örnekler hazırlandı. Lee ve ark. yaptıkları çalışmada, CIE L*a*b* değerlerinin açıklık boyutu ve kenar kaybı miktarı tarafından etkilendiği bununla birlikte ΔE değerlerinin ise bu parametrelerden etkilenmediğini bildirmişlerdir²⁶. Çalışmamızda renk değişiklikleri ΔE değerleri kullanılarak değerlendirildi.

Kimyasal renk değişikliği, çeşitli enerji kaynaklarına maruz kalma ve uzun süre suya daldırma sonrasında amin hızlandırıcının oksidasyonu ile ilişkilidir. Renk değişikliği ayrıca artık monomer ile de ilgilidir²⁷. Isı ile polimerize ve kimyasal olarak polimerize olan akrilik rezinler arasındaki temel fark, kimyasal olarak polimerize olan akrilik rezinlerde artık monomerin daha fazla bulunmasıdır. Aynı zamanda yüksek monomer ve polimer oranı, polimerize olan akrilik rezinlerdeki artık monomer miktarının fazla olmasına neden olabilmektedir²⁸. Çalışmamızda kullanılan akrilik rezinlerin kimyasal olarak polimerize olan malzemeler olması, amin hızlandırıcı içermesi ve artık monomer içeriğinin daha fazla miktarda olması ΔE değerlerinin daha yüksek bulunmasına neden olabileceğini düşündürmektedir.

Ulusal Standartlar Bürosu (NBS: The National Bureau of Standards), NBS birimleri tarafından renk farklılıklarını tanımlayan bir derecelendirme sistemi kurmuştur¹⁶. NBS parametrelerine göre, $\Delta E \leq 3,3$ ise, renk değişikliğinin klinik olarak kabul edilebilir seviyede olduğu bildirilmiştir²⁰. Çalışmamızda distile suda bekletilen Grup M0 ve Grup P0 test örneklerinde NBS değerleri 'kayda değer', Grup M2, Grup P1 ve Grup P2'de 'yüksek' skorda renk değişimi gözlenmiştir. Grup M1'de ise, NBS birimi 17.76 ve 'çok yüksek' olarak bulunmuştur. Isıl çevrim uygulanan test örneklerinde NBS değerleri Grup M0 ve Grup M2'de 'kayda değer' iken diğer test gruplarında (Grup M1, Grup P0, Grup P1 ve Grup P2) ise 'yüksek' renk değişimi izlenmiştir. Bu sonuçlar ışığında ağız ortamının koşullarına maruz kalan protezlerin uzun süreli klinik kullanımı açısından kaide materyallerinin renk değişimini incelemek ve değerlendirmek fayda sağlayacaktır.

Su emilimi, birim hacimdeki kütle artışına göre su çözünürlüğü ise, polimerden birim hacimdeki kütle kaybına göre belirlenmektedir^{28,29}. Çalışmamızda ısı çevrim uygulanmış P0, P1 ve P2 alt gruplarının su emilimi değerleri sırasıyla 5,38(2,28) / -202,9(305,8) / 5,88(3,86) $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ bulunmuştur. Distile suda bekletilen P0, P1 ve P2 gruplarında su emilimi değerleri sırasıyla 4,15(2,69) / -308,8(193,28) / 3,76(1,43) $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ bulunmuştur. Isıl çevrim uygulanmış M0, M1 ve M2 test gruplarında, su emilimi değerleri sırasıyla 8,70(6,47) / 186,9(225,1) ve 6,15(2,81) $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ olarak saptandı. Distile suda bekletilen M0, M1 ve M2 test gruplarında, su emilimi değerleri sırasıyla 5,99(1,74) / 239,5(114,8) ve 4,60(4,53) $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ olarak gözlemlendi. ISO 20795-1 standartlarına göre kimyasal olarak polimerize olan akrilik rezinlerde su emilimi 32 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ değerini, su çözünürlüğü ise 8.0 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ değerini geçmemelidir²⁹. Çalışmamızda bulduğumuz su emilimi ve değerleri M1 ve P1 grupları dışında ISO standartlarının öngördüğü klinik olarak kabul edilebilir sınırlar içinde yer almıştır.

Su emilimi, polimer malzemelerdeki zayıf ikincil bağlar nedeniyle oluşmaktadır. Su molekülleri, polimer zincirleri arasına nüfuz edebilmektedir. Partikül ve

polimer arasındaki ara yüzey, polimere bağlı partikülün yüksek yüzey enerjisi nedeniyle suya duyarlıdır ve polimerin geçirgenliği, suyun ara yüze ulaşmasına izin verir⁸. Çalışmamızda nano-ZrO₂ ilave edilmemiş her iki akrilik rezinde, distile suda bekletme sonrasında elde edilen renk değişimi nano-ZrO₂ ilave edilmiş test örneklerine göre daha düşük değerler vermiştir. Nano-ZrO₂ ilave edilmiş test örneklerinde distile suda bekletme süresinde partikülün yüksek yüzey enerjisi, materyalin daha fazla su emilimine dolayısıyla daha fazla renk değiştirmesinin nedeni olabilir.

Çalışmamızda distile suda bekletilen M1 grubu dışındaki tüm test gruplarında negatif suda çözünürlük değerleri de bulunmuştur. Bu durum, test edilen malzemelerin suyu bünyesinde tuttuğunu göstermektedir³⁰. Bu da malzemelerin su moleküllerini absorbe etmiş olması ve geri salınmamış olmasından kaynaklandığı sonucunu ortaya koymaktadır. Negatif su çözünürlüğü değerleri bize bu materyaller ya da içeriklerinin su molekülleri ile kimyasal olarak bağlandığı sonucunu düşündürmektedir. Tunave ark.,²⁸ çeşitli akrilik rezinlerin su emilimi ve çözünürlüğünü değerlendirdikleri çalışmalarında ısı ile polimerize olan PMMA (Meliodent) ve kimyasal olarak polimerize olan pattern rezin (Palavit G) suda çözünürlük değerlerini sırasıyla -0,05 µg/mm³ ve -0,09 µg/mm³ olduğunu bildirmişlerdir. Nguyen ve ark.,³⁰ poliamid protez kaide materyallerinin su emilimi ve çözünürlüğünü parametresini inceledikleri çalışmalarında suda çözünürlük değerlerinin (Breflex ve Valplast test örneklerinde) negatif olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmamızın suda çözünürlük değerlerinin negatif bulunması açısından Tuna ve ark.²⁸ aynı zamanda Nguyen ve ark.³⁰ çalışmalarını ile benzerlik göstermektedir.

Çalışmamızda protez kaide materyallerine doldurucu olarak ilave edilen nano-ZrO₂ malzemesinin iki farklı kristal fazı kullanılmıştır. Tetragonal faz (%3 mol itrium ile stabilize) ortalama partikül boyutu ≤100 nm ve 10-25 m²/g spesifik yüzey alanına sahiptir. Kübik faz (%8 mol itrium ile stabilize) ise, partikül boyutu tetragonal form ile aynı olup >100 m²/g spesifik yüzey alanına sahip olduğu üretici firma tarafından bildirilmiştir. Su emilimi ve çözünürlüğü ile ilgili verilerde kübik ZrO₂ ilave edilen örnekler daha yüksek değerler sergilemiştir. Bu durum doldurucunun yüzey alanı ile ilgili olabileceğini düşündürmektedir.

Isıl çevrim, dental alanda yaşlanmayı simule etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır³¹. Çalışmamızda hem M hem de P grubu test örneklerinin ısıl çevrim işlemi uygulamasının renk değişimi, su emilimi ve çözünürlüğü özelliklerini etkileyip etkilemediği de değerlendirilmiştir.

Örneklere uygulanan 5000 döngü, beş yıllık klinik kullanıma karşılık gelmektedir². Her bir döngü, 5°C ±1°C ve 55°C±1°C arasında bir sıcaklıkta değişen 30 sn'lik bir daldırma işleminden oluşmaktadır. Böylece ağız boşluğunda oluşan termal değişiklikler taklit edilmiştir.

M1 ve M2 test gruplarında, distile suda bekletilen test örnekleri ısıl çevrim uygulanmış test örnekleri ile karşılaştırıldığında, renk değişimi daha yüksek izlenmiştir. Bu durum ısıl çevrim uygulamasının, polimerizasyon esnasında kaybolan parlaklığın geri kazanılmasını sağlayarak bu test materyallerinin renk değişiminin daha az fark edilir olmasına neden olabileceğini düşündürmektedir. Diğer test gruplarında ise, distile su ve ısıl çevrim uygulanmış gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir renk farkı oluşmamıştır. M2 ve P2 test gruplarında, ısıl çevrim uygulaması bu test materyallerinin su emilimi değerlerini artırdığı izlenirken diğer test gruplarında ise, etkilemediği bulunmuştur. M2, P0 ve P2 gruplarının su çözünürlüğü değerlerinde ısıl çevrim uygulaması sonrasında artış gözlenmiştir.

Protezler, genellikle 5-6 yıl kullanılabilir³². Su emilimi ve çözünürlüğü değerlerimizin yüksek olması uygulanan yaşlandırma işleminin ısıl çevrim sayısı ile ilgili olabilir.

Bu çalışmada kimyasal olarak polimerize olan iki protez kaide rezinlerinin ısıl çevrim sonrasında renk değişimi ile birlikte su emilimi ve çözünürlüğü parametreleri değerlendirilmiştir. Bununla birlikte doldurucu olarak kullanılan nano-ZrO₂ malzemesinin %1 konsantrasyonda iki farklı faz kullanılmış olup sonuçların değerlendirilen parametreler açısından daha iyi olduğu gözlenen tetragonal nano-ZrO₂ ile farklı konsantrasyonlarda ve farklı polimerizasyon yöntemlerinin kullanıldığı *in vitro* çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

SONUÇ

Bu çalışmanın sonunda, kübik ve tetragonal nano-ZrO₂ ilave edilmiş her iki test grubu da klinik olarak kabul edilemez renk değişimi göstermiştir ($\Delta E > 3.7$). Kimyasal olarak polimerize olan akrilik rezinler genellikle tamir malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle estetiğin önemli olmadığı bölgelerde kabul edilemez düzeyde renk değişikliği göstermesine karşılık tetragonal nano-ZrO₂ ilavesi, kübik faz ile kıyaslandığında su emilimi ve çözünürlüğü açısından daha iyi sonuçlar gösterdiğinden doldurucu olarak kaide materyallerinde kullanımı önerilebilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Q'Brien WJ. Polymers and Polymerization. In: Goates B. Dental Materials and Their Selection. 4th Ed., Quintessence Publishing, 2008,75-90.
2. Goiato MC, Nóbrega AS, dos Santos DM, Andreotti AM, Moreno A. Effect of different solutions on color stability of acrylic resin-based dentures. Braz Oral Res 2014; 28: 1-7.

3. Ergun G, Sahin Z. Konvansiyonel ve İmplant Üstü Protezlerde Kullanılan Kaide Materyallerinde Güncel Gelişmeler. *Türkiye Klinikleri J Prosthodont-Special Topics* 2016; 2: 35-44.
4. Hamed Rad F, Ghaffari T, Tamgaji R. Evaluation of the color stability of methyl methacrylate and nylon base polymer. *J Dent (Shiraz)* 2017; 18: 136-142.
5. Imirzalioglu P, Karacaer O, Yilmaz B, Ozmen Msc I. Color stability of denture acrylic resins and a soft lining material against tea, coffee, and nicotine. *J Prosthodont* 2010; 19: 118-124.
6. Gad MM, Rahoma A, Al-Thobity AM, ArRejaie AS. Influence of incorporation of ZrO₂ nanoparticles on the repair strength of polymethyl methacrylate denture bases. *Int J Nanomedicine* 2016; 27: 5633-5643.
7. Ergun G, Sahin Z, Ataal AS. The effects of adding various ratios of zirconium oxide nanoparticles to poly(methyl methacrylate) on physical and mechanical properties. *J Oral Sci* 2018; 60: 304-315.
8. Asopa V, Suresh S, Khandelwal M, Sharma V, Asopa SS, Kaira LS. A comparative evaluation of properties of zirconia reinforced high impact acrylic resin with that of high impact acrylic resin. *Saudi J Dent Res* 2015; 6: 146-151.
9. Ihab NS. Evaluation the effect of modified nanofillers addition on some properties of heat cured acrylic denture base material. *J Bagh Coll Dent* 2011; 23: 23-29.
10. Frank S, Mochales C, Heimann M, Kochbeck F, Zehbe R. Electrophoretic Deposition of Zirconia Nanoparticles. *Nanosci Technol* 2014; 1: 1-5.
11. Manivasakan P, Rajendran V, Ranjan Rauta, P, Bandhu Sahu B, Krushna Panda B. Synthesis of monoclinic and cubic ZrO₂ nanoparticles from zircon. *J Am Ceram Soc* 2011; 94: 1410-1420.
12. Hong G, Murata H, Li Y, Sadamori S, Hamada T. Influence of denture cleansers on the color stability of three types of denture base acrylic resin. *J Prosthet Dent* 2009; 101: 205-213.
13. Ren J, Lin H, Huang Q, Zheng G. Determining color difference thresholds in denture base acrylic resin. *J Prosthet Dent* 2015; 114: 702-708.
14. Sepúlveda-Navarro WF, Arana-Correa BE, Borges CP, Jorge JH, Urban VM, Campanha NH. Color stability of resins and nylon as denture base material in beverages. *J Prosthodont* 2011; 20: 632-638.
15. Egilmez F, Ergun G, Cekiç-Nagas I, Vallittu PVJ, Lassila L. Short and long term effects of additional post curing and polishing systems on the color change of dental nano-composites. *Dent Mater J* 2013; 32:107-114.
16. Ergun G, Nagas IC. Color stability of silicone or acrylic denture liners: an in vitro investigation. *Eur J Dent* 2007; 1: 144-151.
17. Jang DE, Lee JY, Jang HS, Lee JJ, Son MK. Color stability, water sorption and cytotoxicity of thermoplastic acrylic resin for non metal clasp denture. *J Adv Prosthodont* 2015; 7: 278-287.
18. Hemmati MA, Vafae F, Allahbakhshi H. Water sorption and flexural strength of thermoplastic and conventional heat-polymerized acrylic resins. *J Dent (Tehran)* 2015; 12: 478-484.
19. Figuerôa RMS, Conterno B, Arrais CAG, Sugio CYC, Urban VM, Neppelenbroek KH. Porosity, water sorption and solubility of denture base acrylic resins polymerized conventionally or in microwave. *J Appl Oral Sci* 2018; doi: 10.1590/1678-7757-2017-0383.
20. Goiato MC, Dos Santos DM, Baptista GT, et al. Effect of thermal cycling and disinfection on colour stability of denture base acrylic resin. *Gerodontology* 2013; 30: 276-282.
21. Amin F, Iqbal S, Azizuddin S. Effect of disinfectants on the colour stability of heat cure acrylic resin. *J Ayub Med Coll Abbottabad* 2014; 26: 530-534.
22. Freire TS, Aguilar FG, Garcia L da FR, Pires-de-Souza F de CP. Colour stability of denture teeth submitted to different cleaning protocols and accelerated artificial aging. *Eur J Prosthodont. Rest Dent* 2014; 22: 24-27.
23. Moon A, Powers JM, Kiat-Amnuay S. Color stability of denture teeth and acrylic base resin subjected daily to various consumer cleansers. *J Esthet Restor Dent* 2014; 26: 247-255.
24. Bohra PK, Ganesh PR, Reddy MM, Ebenezer AV, Sivakumar G. Colour stability of heat and cold cure acrylic resins. *J Clin Diagn Res* 2015; 9: 12-15.
25. Goiato MC, Santos DM, Haddad MF, Pesqueira AA. Effect of accelerated aging on the microhardness and color stability of flexible resins for dentures. *Braz Oral Res* 2010; 24: 114-119.
26. Lee, YK, Lim, BS, Kim CW. Influence of illuminating and viewing aperture size on the color of dental resin composites. *Dent Mater* 2004; 20: 116-123.
27. Assunção WG, Barão VA, Pita MS, Goiato MC. Effect of polymerization methods and thermal cycling on color stability of acrylic resin denture teeth. *J Prosthet Dent* 2009; 102: 385-392.
28. Tuna SH, Keyf F, Gumus HO, Uzun C. The evaluation of water sorption/solubility on various acrylic resins. *Eur J Dent* 2008; 2: 191-197.
29. ISO 20795-1. Dentistry-Base polymers-Denture base polymers. International Standards Organization (2008).
30. Nguyen LG, Kopperud HM, Øilo M. Water sorption and solubility of polyamide denture base materials. *Acta Biomater Odontol Scand* 2017; 3: 47-52.
31. Choi JE, Ng TE, Leong CKY, Kim H, Li P, Waddell JN. Adhesive evaluation of three types of resilient denture liners bonded to heat-polymerized, autopolymerized, or CAD-CAM acrylic resin denture bases. *J Prosthet Dent* 2018; 120: 699-705.
32. Mancuso DN, Goiato MC, Zuccolotti BC, Moreno A, dos Santos DM, Pesqueira AA. Effect of thermocycling on hardness, absorption, solubility and colour change of soft liners. *Gerodontology* 2012; 29: 215-219.