

Usporedbeno istraživanje ostatnog monomera akrilatnih polimerizata postupcima plinske kromatografije i infracrvene spektrofotometrije

Comparative Investigation of Residual Monomer in Polyacrylates by High Resolution Gas Chromatography and Infrared Spectrophotometry Methods

Ivan Alajbeg¹
Vjekoslav Jerolimov²
Vlado Carek²
Ivo Baučić³
Josip Pandurić²

¹Dom zdravlja "INA"

²Zavod za mobilnu protetiku
Stomatološkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu i
Klinički zavod za stomatološku protetiku KB "Dubrava"

³Zavod za fiksnu protetiku
Stomatološkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu i
Klinički zavod za stomatološku protetiku KB "Dubrava"

Summary

Od komercijalnih materijala raznih proizvođača (Meliodent, Bayer, V. Britanija; Acron, GC, Japan) načinjeni su polimetilmetakrilatni pripravci postupcima tople, hladne i mikrovalne polimerizacije. Ispitivanje je omogućilo provjeriti uspješnost postupka polimerizacije plinskom kromatografijom i usporediti analitički postupak s infracrvenom spektrofotometrijom.

Ostatni je monomer (RM) iz polimernoga martiksa oslobođen ekstrakcijom i postupkom otapanja. Ekstrakcija je provedena metanolom, a otapanje kloroformom. Rezultati dobiveni ekstrakcijom RM znatno su niži (od 0,0 do 0,57%) od rezultata dobivenih otapanjem (od 0,36 do 3,05%), što dokazuje znatno veću djelotvornost oslobađanja RM postupkom otapanja.

Uočava se usporedivost plinskokromatografskih rezultata s objavljenim rezultatima dobivenim infracrvenim spektrofotometrijom. Razlike između podataka dobivenih dvjema analitičkim metodama nisu signifikantne. Glede RM kao kriterija, najboljim od primijenjenih postupaka dokazala se je klasična topla polimerizacija. Znatno lošije rezultate pokazuju akrilati predviđeni za hladnu polimerizaciju, bilo da se uvodila toplina i veći tlak ili ne, a razina RM kod mikrovalno načinjenih polimerizata kreće se između tih dviju vrijednosti.

Ključne riječi: akrilati, ostatni monomer, plinska kromatografija, infracrvena spektrofotometrija

Acta Stomatol Croat
1997; 353—358

ZNANSTVENI RAD
ORIGINAL SCIENTIFIC
PAPER

Primljeno: 2. srpnja 1997.
Received: July 2. 1997

Uvod

U namjeri da se nadzire kakvoća stomatoloških izradaka od polimernih materijala razvija se i uspoređuje metodika istraživanja njihovih svojstava, među ostalima i sadržaj rezidualnog monomera (RM), zbog njegova toksičnog djelovanja na oralnu sluznicu i zbog slabljenja mehaničkih svojstava akrilata porastom njegova udjela (1-3).

Za metilmetakrilat (MMA) zaostao u izradcima polimetilmetakrilata (PMMA) uvedeno je nekoliko postupaka (4-7), među kojima su infracrvena (IC) spektrofotometrija i plinska kromatografija (GC).

GC se osniva na svojstvu spoja da se, putujući duž GC kolone, na njoj sorbira i desorbira, tj. zadržava na koloni na sebi svojstven način, ovisno o svojoj strukturi. Svaki će se spoj zadržati karakteristično vrijeme, nazvano vremenom zadržavanja, i ono se označava t_R . Zbog razlike u vremenima zadržavanja pojedinih spojeva, smjesa se može na plinsko-kromatografskoj koloni razlučiti na čiste komponente. One, nošene plinom nosiocem, eluiraju s kolone redoslijedom prema vremenu zadržavanja i registriraju se s pomoću plameno-ionizacijskog detektora u obliku krivulja eluiranja, tj. pikova na kromatogramu (8).

U ispitivanju MMA kao RM, prije razvoja kapilarnih plinsko-kromatografskih kolona, punjene su kolone imale skromnu moć razlučivanja, što je uzrokovalo djelomično preklapanje pikova i, kao posljedicu, potencijalnu netočnost mjerenja (6). Uvođenjem kapilarnih kolona omogućeno je visoko razlučivanje (tzv. HR GC; engl. "High Resolution Gas Chromatography") poboljšanom djelotvornosti razdvajanja MMA od ostalih sastojaka smjese.

U ovom smo radu s HR GC odredili sadržaj MMA kao RM u polimernim pripravcima za koje su objavljeni rezultati dobiveni IC spektrofotometrijom (5), a radi provjere rezultata nezavisnim pristupom i s ciljem usporedbe postupaka. Stoga je postupak pripreme za raščlambu maksimalno oponašan: usitnjavanje polimerizata i priprema za oslobađanje RM ekstrakcijom načinjeni su analogno postupku za IC spektrofotometrijsku raščlambu, a priprema uzoraka otapanjem samo je nužno modificirana.

Materijali i postupci

Materijali u kojima je ispitan MMA kao RM jesu pripravci dobiveni polimerizacijom komercijal-

nih proizvoda po prije opisanim postupcima (5) i prikazani su u Tablici 1.

Tablica 1. *Akrilatni pripravci upotrebljeni u istraživanju*

Table 1. *Acrylate specimens used in the investigation*

PRIPRAVCI	A	B	C	D	E
NAZIV	Meliodont Rapid	Meliodont Heat cure	Meliodont Heat cure	Meliodont Rapid	Acron MC
NAMJENA	hladna polimerizacija	topla polimerizacija	topla polimerizacija	hladna polimerizacija	mikrovalna polimerizacija
PROIZVODAČ	Bayer, Newbury, V. Britanija	Bayer, Newbury, V. Britanija	Bayer, Newbury, V. Britanija	Bayer, Newbury, V. Britanija	GC Corporation, Tokio, Japan
CIKLUS	hladna netlačna polimerizacija	heterogena topla polimerizacija (6)	polimerizirano 40' na 70°C zatim 40' na 100°C	polimerizirano 10' na 40°C uz tlak od 2,06 kPa	polimerizirano u mikrovalnoj pećnici

Pozornim mljevenjem polimernih pripravaka (u namjeri da se izbjegne pregrijavanje i termička dekompenzacija) dobiveni su uzorci svih pet pripravaka koji su potom za ispitivanja pripremljeni dvójako. Uzorci prve skupine odvagani su (približno 0,7g s točnošću od 4 decimale) i ekstrahirani s metanolom u Soxtec HT automatskom ekstraktoru uz refluks (Tecator AB, Hoganas, Švedska) na 90°C tijekom 4 sata. Othlapljivanjem metanola ekstrakt je sveden na 25 ml.

Druga skupina uzoraka pripremljena je otapanjem 0,4-0,5g (s točnošću od 4 decimale) u 25 kloroforma tijekom 20 sati na sobnoj temperaturi. Otopine su zatim istaložene s po 25 ml n-heksana. Talog je uklonjen kako bi se spriječio unos makromolekula PMMA u HR GC jer bi one svojom nazočnošću i termičkom dekompenzacijom iskrivile sliku o sadržaju RM (8). Volumen tekuće faze othlapljivanjem je kloroforma i n-heksana sveden na 10 ml.

Za kvantitativno određivanje udjela MMA u ekstraktu i u otopini s pomoću plinske kromatografije uporabljen je postupak unutarnjeg standarda (US). Tom se metodom uspoređuje odziv detektora za sastojak od interesa nepoznate koncentracije s odzivom za US dodan u istu smjesu u poznatoj koncentraciji. Između spojeva: kumen, etilbenzin, hidrokinon, 2-metilbutanol-1, i-oktan, u optimiziranim plinsko-kromatografskim uvjetima (Tablica 2), pogodnim se pokazao 2-metilbutanol-1. On za jednaku

koncentraciju daje odziv podjednak ovom za RM, te se pik za US ne preklapa s drugim pikovima. Relativni odziv detektora, izračunan iz omjera pikova smjese sastava MMA:2-metilbutanol-1 = 1:1, iznosi 1:0,79, tj. 1,266. US je dodan u ekstrakte u koncentraciji od 1% i u otopine 0,05%.

Za plinsko-kromatografsku raščlambu primijenjena je kapilarna kolona nepolarne selektivne faze od staljene silike. Kako bi se dobro razlučivali sastojci smjese, kojih je vrelište u rasponu do 128°C, zadana je niska početna temperatura kolone (Tablica 2).

Tablica 2. Opis plinskoga kromatografa visoke razlučljivosti i prikaz radnih uvjeta

Table 2. High resolution gas chromatographer's features with a review of its working terms

APARAT	HR GC 5300 Megaserie, Carlo Erba Instruments, Milano, Italija
KOLONA	kapilarna, promjera 0,25 mm; dužine 30 m, nepolarna, od staljene silike
INJEKTIRANA KOLIČINA	0,2 µl
PLIN NOSILAC	helij
TEMPERATURNI REŽIM KOLONE	5 min na 35°C, porast 15°C min ⁻¹ dok smjesa izeluiru (ili do 320°C)
DETEKTOR	plameno-ionijski (FID)

Prihvat i obradu podataka obavlja računalo s pomoću programa Star Chromatography Software. Kromatogrami ekstrakata i otopina snimani su na najvišoj osjetljivosti aparata. Pikovi su na kromatogramu identificirani s pomoću t_R referentnih supstancija pojedinačno injektiranih u kolonu. Realni su uzorci pokazali da su oscilacije u t_R dovoljno male (Tablica 3), odrazivši time stabilnost radnih uvjeta.

Tablica 3. Vremena zadržavanja (t_R) osnovnih sastojaka ekstrakata i otopina

Table 3. Retention time (t_R) of each basic extract's and solution's ingredient

t_R (s)	KOMPONENTA	OZNAKA
235-240	metilmetakrilat (MMA)	rezidualni monomer (RM)
95-97	metanol	ekstraktant
148-151	kloroform	otapalo
136-140	n-heksan	taložno sredstvo
164-167	2-metilbutanol-1	unutarnji standard (US)

Udio RM izračunali smo s pomoću formule odnosa intenziteta pika MMA i intenziteta pika US, uzimajući u obzir relativni odziv plameno-ionijskog detektora (FID):

$$\%MMA_{u \text{ Ekst. ili Otop.}} = \frac{\text{intenzitet pika MMA} \times \%US}{\text{intenzitet pika US}} \times \text{relat. odziv FID-a}$$

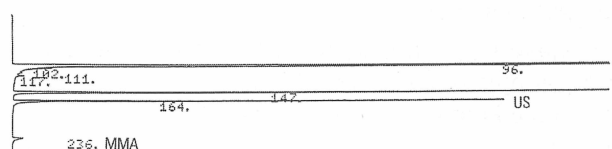
$$\%MMA_{u \text{ PMMA}} = \frac{\text{masa MMA}_{u \text{ Ekst. ili Otop.}}}{\text{odvaga PMMA}} \times 100$$

Radi potpunijeg tumačenja dobivenih rezultata, usporedili smo ih s objavljenim analognim rezultatima mjerenja s pomoću IC spektrofotometrije pri kojem je uporabljen Perkin-Elmer 599 Infrared Spectrophotometer s dvostukom zrakom, Beaconsfield, V. Britanija (5).

Rezultati i rasprava

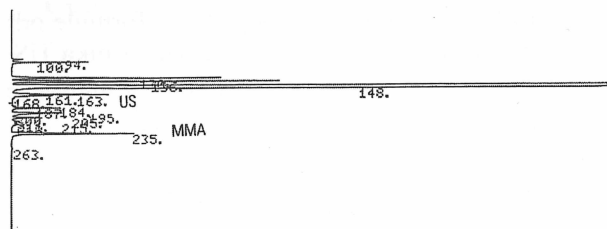
S pomoću HR GC ispitan je PMMA kako bi se dokazala količina RM, u pripravcima polimeriziranim različitim postupcima (Tablica 1), koji se oslobodio ekstrakcijom i otapanjem. Rezultati su uspoređivani s objavljenim analognim rezultatima dobivenim mjerenjem RM s pomoću IC spektrofotometrije. Kromatogrami ekstrakata i otopina uzoraka prikazani su na Slikama 1 i 2. Iz kromatograma se uočava da su se sastojci smjesa, uz primjenjene uvjete, razlučili i dali dobro oblikovane pikove s ponovljivim vremenima zadržavanja.

Uz te uvjete ekstrahirani MMA tvori do 0,57% mase PMMA (Tablica 4). Najviše ga je ekstrahirano iz hladno-polimeriziranih pripravaka A i D (9). Za toplo-polimerizirane pripravke B i C oslobođeni MMA na granici je detektabilnosti; na pripadnim su kromatogramima registrirani vrlo mali pikovi koje računalo nije uzelo u kvantitativnu obradu. Ekstra-



Slika 1. Reprezentativni kromatogram ekstrakta u metanolu (MMA-metilmetakrilat; US-unutarnji standard)

Figure 1. Representing chromatogram of the methanol extract (MMA-methylmethacrylate; US-internal standard)



Slika 2. Reprezentativni kromatogram otopine u kloroformu (MMA-metilmetakrilat; US-unutarnji standard)

Figure 2. Representing chromatogram of the chloroform solutions (MMA-methylmethacrylate; US-internal standard)

Tablica 4. Plinsko-kromatometrijski rezultat za ostatni monomer oslobođen ekstrakcijom i otapanjem uzoraka polimetilmetakrilata (%MMA -postotak ostatnog monomera; PMMA - polimetilmetakrilata)

Table 4. Gas chromatography results for residual monomer extracted and dissolved from the polymethylmethacrylate samples (%MMA-residual monomer percentage; PMMA - polymethylmethacrylate)

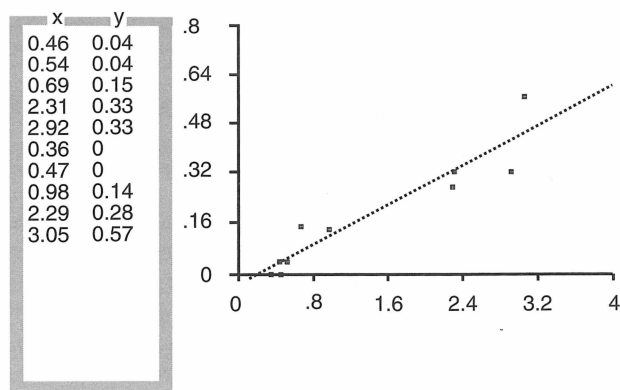
PRIPRAVAK	%MMA u ekstraktu PMMA	%MMA u otopini PMMA
A	0,28	2,29
B	*	0,36
C	*	0,47
D	0,57	3,05
E	0,14	0,98

hirani RM pripravaka E, dobivenog mikrovalnom polimerizacijom, ima vrijednosti između hladno-polimeriziranih i toplo-polimeriziranih (10).

RM oslobođen otapanjem u kloroformu mnogostruko je većeg udjela u usporedbi s RM oslobođen ekstrakcijom. Ta nam činjenica potvrđuje zaključak o djelotvornosti oslobađanja MMA iz prethodnoga rada (5). Udjeli su se poredali po veličini rasporedom analognim za ekstrakte (Tablica 4) ovisno o tipu polimerizacije (11).

Stave li se u korelaciju svi rezultati za ekstrakte i za otopine obiju analitičkih metoda, dobivamo dijagram u kojem se može opaziti isti trend rasta (Slika 3).

Koordinate točaka dijagrama zadane su na apscisi vrijednostima RM u otopinama, a na ordinati njihovim parovima vrijednosti (ovisno o pripravku i analitičkoj metodi) iz ekstrakata. To nam vjerojat-



Slika 3. Korelacijski dijagram za otopine i ekstrakte (x-RM postotci otopina; y-RM postotci ekstrakta)

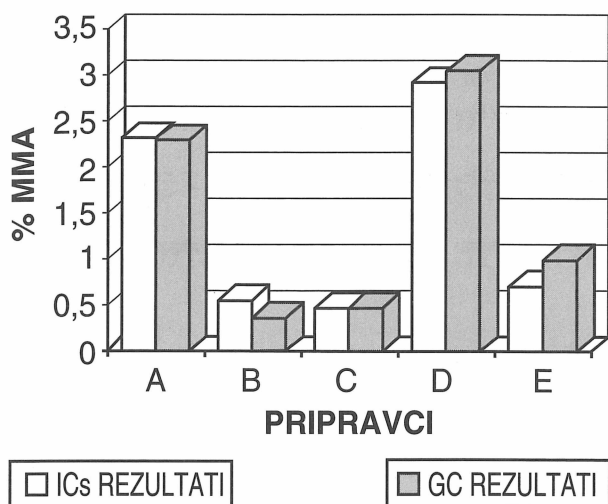
Figure 3. Solutions/extracts correlation diagram (x-solutions' RM percentage; y-extracts' RM percentage)

no može pružiti mogućnost spoznaje odnosa koliko se RM oslobodi ekstrakcijom ako nam je poznata vrijednost temeljem otapanja, i obratno (12).

Vrijednosti dobivene ekstrakcijom, premda mnogostruko niže od realnoga sadržaja RM u polimerizatu (barem pet puta), znatno su više nego se očekuje da će se osloboditi u mediju usne šupljine (slika je na 37°C vjerojatno niže ekstraktibilne moći od metanola na 90°C).

Rezultati upućuju da izraz RM ne treba shvatiti kao sav monomer stvarno postojeći i zarobljen u polimernom matriksu, jer se radi o mjerenju samo oslobođenoga dijela RM. Zbog toga taj izraz valja zamijeniti izrazom "oslobodivi rezidualni monomer" (ORM) uz jasno definiranje postupaka oslobađanja, i izražavati ga npr. $ORM_{ekstrahiran}$ i razlikovati od $ORM_{otopljen}$ ili $ORM_{oslobođen}$ u ustima. Zato predlažemo standardizaciju klasifikacije polimerizata, polimerizacijskih postupaka i udjela oslobađanja RM. Takvim bi se pristupom, na svugdje jednak način, vrijednosti mogle uspoređivati od laboratorija do laboratorija.

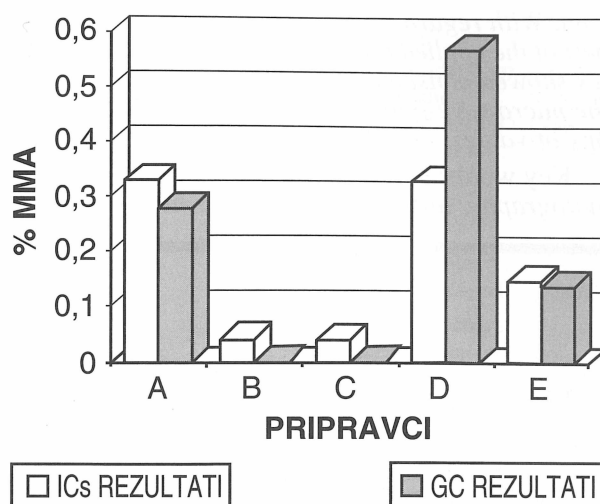
Usporedbom rezultata dobivenih IC spektrofotometrijom i HR GC nailazimo na visoku podudarnost za otopine, jer je postupak potpun, djelotvoran, a otapanje je ponovljivo (Slika 4). Kod ekstrakata, premda su rezultati slični, nema tolike podudarnosti. Dio različitosti treba pripisati slabijoj ponovljivosti postupka ekstrakcije, i uopće nižim koncentracijama, gdje je analitičkim metodama teže kvantificirati supstrat (Slika 5).



Slika 4. Usporedba infracrveno-spektrofotometrijskih (ICs) i plinsko-kromatografskih (GC) rezultata za otopine

Figure 4. The comparison of the solutions' infrared spectrophotometric (ICs) and gas chromatographic (GC) results

Na kromatogramima realnih uzoraka broj je pikova veći od navedenih u Tablici 3. Njih treba pripisati primjesama i dodatnim niskomolekularnim



Slika 5. Usporedba infracrveno-spektrofotometrijskih (ICs) i plinsko-kromatografskih (GC) rezultata za ekstrakte

Figure 5. The comparison of the extracts' infrared spectrophotometric (ICs) and gas chromatographic (GC) results

spojevima oslobođenih iz polimera. Dotični pikovi u ovoj fazi ispitivanja još nisu istraženi.

COMPARATIVE INVESTIGATION OF RESIDUAL MONOMER IN POLYACRYLATES BY HIGH RESOLUTION GAS CHROMATOGRAPHY AND INFRARED SPECTROPHOTOMETRY METHODS

Summary

Using the commercial materials of various manufacturers (Meliodent, Bayer, U.K.; Acron, GC, Japan) polymethylmethacrylate specimens were made by heat curing, cold curing and by microwave polymerization. In the investigation the success of the polymerization (residual monomer level - RM) was tested by gas chromatography (Carlo Erba instr., Milan, Italy) and by infrared (IR) spectrophotometry (Perkin Elmer, Beaconsfield, U.K.).

RM was released from the polymeric matrix by extraction and a method of dissolution. The extraction was performed with methanol, and dissolution with chloroform. The results obtained by extraction of RM were considerably lower (from 0.0 to 0.57%) than the results obtained by dissolution (from 0.36 to 3.05%), which demonstrates the significantly higher effectiveness of the dissolution procedure for releasing RM.

The comparability of the gas chromatography results and published results obtained by IR spectrophotometry are discussed. The difference in the data obtained by the two analytical methods is not signifi-

Adresa za dopisivanje:
Address for correspondence:

Prof.dr.sc. Vjekoslav Jerolimov
Zavod za mobilnu protetiku
Stomatološkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
Gundulićeva 5, 10000 Zagreb,
Hrvatska

cant. With regard to RM criteria, heat polymerization proved to be the best of the applied polymerization procedures. Cold polymerized acrylates showed considerably higher RM content, while the level of RM in the microwave-polymerized specimens ranged between those two groups of values.

Key words: acrylates, residual monomer, high resolution gas chromatography, infrared spectrophotometry

Literatura

1. JONES DW. Materials for fixed and removable prosthodontics. In: Williams DF, Ed. Medical and dental materials. Weinheim. VCH, 1992;14:430-468.
2. JEROLIMOV V, HUGGETT R, BROOKS SC, BATES JF. The effect of variations in the polymer/monomer mixing ratios on residual monomer levels and flexural properties of denture base materials. Quint Dent Technol 1985;9:431-434.
3. DROBNIK J, RYPAČEK F. Soluble synthetic polymers in biological system. In: Dušek K, Ed. Polymers in medicine. Berlin: Springer-Verlag, 1984;35-44.
4. PAVIČIĆ Đ, JEROLIMOV V, DEJANOVIĆ R. Istraživanje zaostalog monomera u poli(metilmetakrilatnim) smolama postupkom infracrvene spektrofotometrije. Acta Stomatol Croat 1992;26:195-202.
5. ALAJBEG I, CAREK V, JEROLIMOV V, URLIĆ V. Istraživanje ostatnog monomera mikrovalno- i klasično-polimeriziranih akrilata postupkom infracrvene spektrofotometrije. Acta Stomatol Croat 1997;31(u tisku).
6. BEŠIĆ J, KRHEN J, JEROLIMOV V. Plinsko kromatografsko određivanje ostatnog monomera u polimetilmetakrilatnim dentalnim materijalima. Acta Stomatol Croat 1990;24:19-26.
7. OMRČEN A, JEROLIMOV V, ALAJBEG I. Istraživanje zaostalog benzoil peroksida u poli(metilmetakrilatnim) smolama postupkom plinske kromatografije. Acta Stomatol Croat 1993;27:263-271.
8. DEUR-ŠIFTAR Đ. Osnovi plinske kromatografije s primjerima analitičke primjene. Zagreb: Tehnološki fakultet - Zagreb, 1973.
9. JEROLIMOV V, BROOKS SC, HUGGETT R, BATES JF. Rapid curing of acrylic denture base materials. Dent Mater 1989;5:18-22.
10. ACRON MC. Microwave-curing denture base acrylic resin. Technical instructions, 1994.
11. DOUGLAS WH, BATES JF. The determination of residual monomer in polymethylmethacrylate denture base resins. J Mater Sci 1978;13:2600-2604.
12. ALAJBEG I. Usporedba nalaza ostatnoga monomera pri mikrovalnom i klasičnom postupku polimerizacije. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 1996. Diplomski rad.