

Istraživanje ostatnog monomera mikrovalno i klasično polimeriziranih akrilata postupkom infracrvene spektrofotometrije

Investigation of Residual Monomer in Microwave - and Heat-polymerized Acrylates by a Procedure of Infrared Spectrophotometry

Ivan Alajbeg¹, Vlado Carek²,
Vjekoslav Jerolimov², Vjera
Urlić³, Ivo Baučić⁴

¹Dom zdravlja "INA", Zagreb
²Zavod za mobilnu protetiku
Stomatološkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu i
Klinički zavod za stomatolo-
šku protetiku KB "Dubrava",
Zagreb

³INA - Polimeri, Zagreb

⁴Zavod za fiksnu protetiku
Stomatološkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu i
Klinički zavod za stomatolo-
šku protetiku KB "Dubrava",
Zagreb

Sažetak

Istraživanje je imalo svrhu odrediti količinu rezidualnoga monomera (RM) metilmetakrilata u pripravcima polimetilmetakrilata. RM je potencijalni alergijski i toksični agens, te oslabljuje mehanička svojstva akrilatnih stomatoloških nadomjestaka. Pripravci su priređeni po različitim postupcima s obzirom na temperaturu, tlak i vrijeme polimerizacije. Jedan je pripravak dobiven mikrovalnim postupkom. Ovim je radom određena pozicija mikrovalno polimeriziranog akrilata s obzirom na RM, u odnosu prema klasičnim načinima polimerizacije. Svi su uzorci priređeni ekstrakcijom s metanolom i otapanjem s kloroformom. RM je mjeren infracrvenom spektrofotometrijom. Rezultati su pokazali da je količina RM oslobođena otapanjem višestruko veća od količine oslobođene ekstrakcijom istoga pripravka. Uz to je dokazano da najniže vrijednosti za RM pokazuju toplo polimerizirani pripravci, slijedi ih mikrovalno polimerizirani pripravak, a hladno polimerizirani pokazuju najveću količinu RM.

Ključne riječi: akrilati, ostatni monomer, vrste polimerizacije, infracrvena spektrofotometrija

Acta Stomatol Croat
1997; 201—206

IZVORNI ZNANSTVENI
RAD

Primljeno 15. travnja 1997.
Received: April, 15. 1997

Uvod

Akrilati su najzastupljeniji materijali u stomatologiji, a među njima osobito polimetilmetakrilat (PMMA) (1). Taj se materijal trajno usavršava, no to ne znanči da mu nisu imanentni i neki nedostaci, među ostalima ostatni ili rezidualni monomer (RM),

dakle najčešće je to ostatni MMA (2,3). Naime, unatoč striktnoj provedbi laboratorijskih postupaka, pri polimerizaciji uvijek zaostane mala količina nepolimeriziranoga monomera, prosječno oko 0,5% (4). Kako MMA ima nepovoljno djelovanje na mehanička svojstva PMMA, kako je potencijalno toksičan i može imati alergijski učinak na oralnu sluznicu,

smatra se to jednim od osnovnih nedostataka primjene akrilata u stomatologiji (5). O dosadašnjim spoznajama govore radovi o ispitivanju RM (6-9).

U polimerizaciji akrilata se kao novija, moderna metoda primjenjuje postupak s mikrovalnim elektromagnetskim pobuđivanjem polimerizacije. Ta metoda ima sve širu primjenu jer osigurava dobru polimerizaciju u vrlo kratkome vremenu, što uvelike povećava učinkovitost laboratorija (10). Da bi se postupak prosudio sa svih relevantnih stajališta valja ga ocijeniti i glede RM. Zato je interes i svrha ovog istraživanja odrediti količine nepolimeriziranoga monomera u mikrovalno polimeriziranim akrilatima i usporediti te vrijednosti s vrijednostima pripravaka dobivenih klasičnim postupcima. U ovom se radu uspoređuju već opisani postupci te se uvode njihove modifikacije (11).

Materijali i postupci

Materijali istraživani u ovome radu prikazani su u Tablici 1. Upotrijebljene su tri vrste materijala od dvaju različitih proizvođača. Načinjeno je pet skupina pripravaka u obliku pločica, različitih s obzirom na primijenjene polimerizacijske postupke.

Kako bi se RM djelotvorno oslobađao iz polimera, pripravci su usitnjeni i podvrgnuti u jednoj seriji ispitivanja ekstrakciji, a u drugoj seriji ispitivanja otapanju. Usitnjavanje je provedeno meljavom u mlinu s hlađenjem HMC, Kenwood (Osaka, Japan)

i to u 5 intervala od po 10 sekundi sa stankama od po 30 sekundi. Takav ritam meljave pretpostavlja se, spriječio je pregrijavanje i termički raspad PMMA kojim bi se eventualno stvorio dodatni MMA.

Od samljevenog pripravka odvagan je uzorak za ekstrakciju i uzorak za otapanje, s točnošću na 4 decimale (u odnosu prema g) na analitičkoj vazi Sartorius MC BA 100, Tehnica (Železniki, Slovenija). Odvage uzoraka za ekstrakciju i otapanje bile su približno 0,7g.

Kao ekstraktant odabran je metanol po uzoru na objavljene podatke (6), jer ekstrahira MMA iz polimernog matriksa a ne otapa PMMA. Ekstrakcija provedena u automatskom ekstraktoru tipa Soxhlet s refluksom, komercijalnog naziva Soxtec HT, Tecator (Hoganas, Švedska). Ekstrakcija u metanolu trajala je za svaki uzorak 4 sata pod tlakom na temperaturi od 90°C. U svrhu provjere djelotvornosti ekstrakcije, analognim je postupkom provedena reekstrakcija ekstrahiranog uzorka.

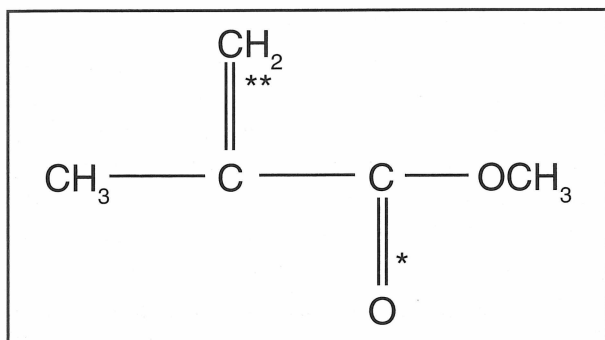
Za otapalo je odabran kloroform, jer otapa (nemreženi) PMMA pa omogućuje da se oslobađa ostatni MMA koji je bio zarobljen u pripravcima (12). Otapanje je provedeno na sljedeći način: odvađani se uzorak (oko 0,7g) otapao na sobnoj temperaturi u 7 ml CHCl_3 tijekom 30 sati, a zatim je otpina filtrirana i filtrat podvrgnut raščlambi.

Za mjerenje MMA kao RM primijenjena je infracrvena spektrofotometrija (u daljnjem tekstu: IC spektrofotometrija). To je instrumentalna metoda koja se osniva na činjenici da je svaka molekula

Tablica 1. Pregled akrilatnih pripravaka rabljenih u istraživanju
Table 1. Review of acrylate specimens used in the research

| | NAZIV | PROIZVOĐAČ | NAMJENA | POLIMERIZACIJSKI CIKLUS |
|---|-----------|-----------------------------|-----------------------------|---|
| A | Meliudent | Bayer, Newbury V. Britanija | hladno-polimerizirajući | na sobnoj temperaturi, bez tlaka |
| B | Meliudent | Bayer, Newbury V. Britanija | toplo-polimerizirajući | polimerizirano u loncu na štednjaku; stavljeno u hladnu vodu, zakipjelo i ostalo 30' na 100°C, zatim postupno hlađeno |
| C | Meliudent | Bayer, Newbury V. Britanija | toplo-polimerizirajući | polimerizirano u loncu s termostatom 40' na 70°C, te 40' na 100°C, zatim postupno hlađeno |
| D | Meliudent | Bayer, Newbury V. Britanija | hladno-polimerizirajući | grijano 10' na 40°C uz tlak od 2,06 kPa |
| E | ACRON MC | GC Corporation Tokio, Japan | mikrovalno-polimerizirajući | u mikrovalnoj pećnici 3' na 500W, hlađeno 30' |

određena karakterističnim brojem specifičnih vibracijskih frekvencija. IC spektrofotometrijski snimljene frekvencije daju specifičan IC spektar po kojem se molekule mogu identificirati i kvantificirati (13). Da bi se kvantificirao određeni sastojak u smjesi, mora se prepoznati njegovu razlikovnu funkcionalnu skupinu te mjeriti intenzitet vibracije na frekvenciji karakterističnoj za tu skupinu. Kako se ekstrakcijom iz PMMA oslobađa samo monomer, a polimer ostaje u krutom stanju, to se sadržaj monomera u ekstraktu može odrediti na temelju frekvencije karbonilne skupine koja se nalazi na valnom broju 1727 cm^{-1} . Otapanjem PMMA oslobađa se ostatni monomer, a budući da je razlikovno svojstvo MMA u odnosu prema otopljenom polimernom matriksu nazočnost $\text{C}=\text{C}$ veze koja daje apsorbanciju na 1638 cm^{-1} , taj je valni broj upotrijebljen za istraživanje ostatnog MMA u PMMA (Slika 1).



Slika 1. Funkcionalne skupine u MMA bitne za istraživanje IC spektrofotometrijom;

* osnova istraživanja u ekstraktu,
** osnova istraživanja u otopini

Figure 1. MMA's functional groups essential to IR spectrophotometry investigation;

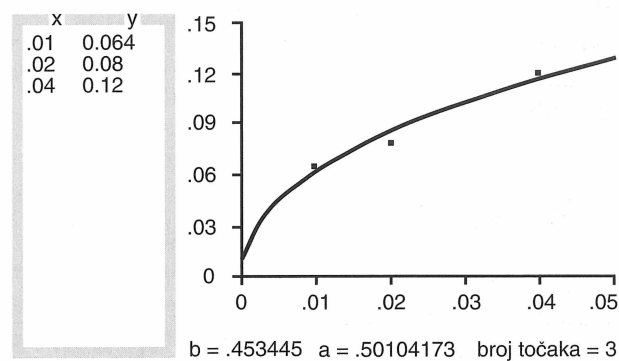
* base for the investigation of extracts,
** base for the investigation of solutions

U istraživanju je uporabljen instrument Perkin-Elmer 599 Infrared Spectrophotometer, Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield, Velika Britanija) s dvostrukom zrakom. Upotrijebljene su fiksne ćelije načinjene od NaCl; debljine $0,202\text{ mm}$ za valni broj 1727 cm^{-1} i debljine $0,025\text{ mm}$ za 1638 cm^{-1} . Filtrati ekstrakata i otopina uštrcavani su u ćelije i snimani su IC spektri od $1800\text{ do }1500\text{ cm}^{-1}$. Zatim su snimani IC spektri reekstrakata dobivenih ponovljenom ekstrakcijom.

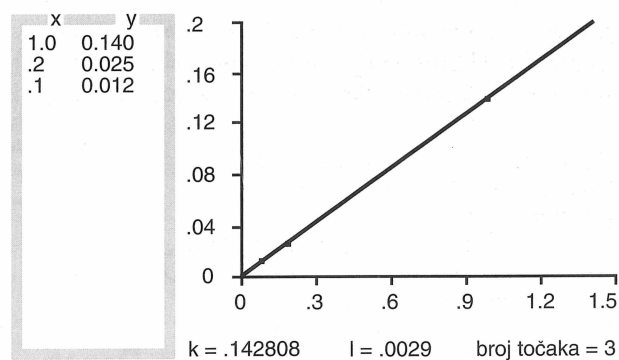
Na karakterističnim valnim brojevima mjerena je veličina apsorbancije snimljenih spektara ekstrakta-

ta i otopina metodom temeljne linije. Apsorbancija predstavlja linearnu funkciju koncentracije. Kao modus kvantitativnoga vrednovanja rezultata upotrijebljena je metoda baždarenog pravca, koji je načinjen mjerenjem apsorbancija otopina dobivenih dodavanjem točnih i poznatih koncentracija čistog MMA (13).

Na temelju tih pravaca / krivulja očitane su koncentracije ostatnog MMA u realnim uzorcima s pomoću programa u Visual Basicu (autor G. Golja) metodom ekstrapolacije (11) snimljenih apsorbancija ekstrakata i otopina (Slike 2 i 3).



Slika 2. Baždarna krivulja za ekstrakte u metanolu
Figure 2. Gauging curve for the methanol extracts



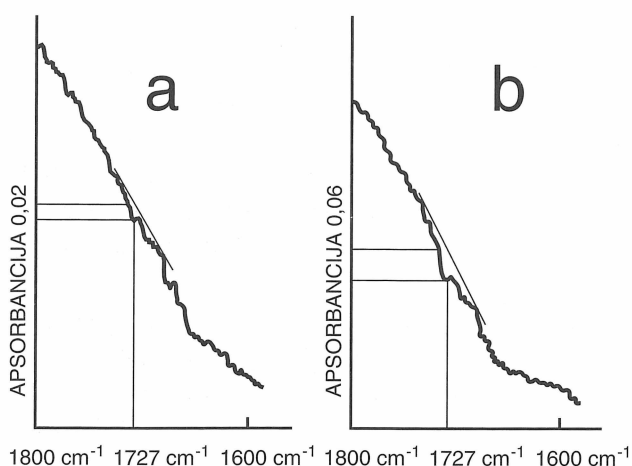
Slika 3. Baždarna krivulja za otopine u kloroformu
Figure 3. Gauging curve for the chloroform solutions

Rezultati

Pripravci PMMA, dobiveni različitim postupcima polimerizacije, ispitani su glede RM. U tu svrhu ispitani su ekstrakti i otopine PMMA s pomoću IC spektrofotometrije.

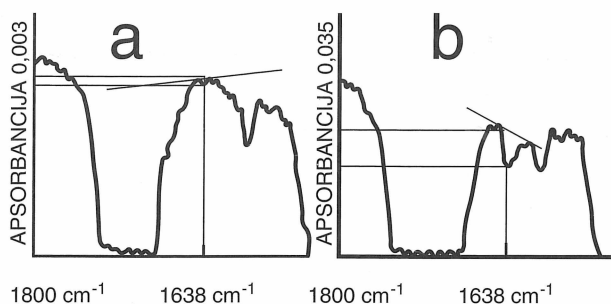
Snimljeni spektri ekstrakata MMA u metanolu pokazuju infleksiju na frekvenciji od 1727 cm^{-1} (Slika 4). Vrijednosti očitanih apsorbancija koje su dali ekstrakti prikazane su u Tablici 2. U istoj tablici prikazan je i utvrđeni postotak RM u pripravku. Dobivene vrijednosti za RM u rasponu su od 0,04 do 0,33%. Najniže vrijednosti za RM dali su uzorci B i C, a uzorci A i D imali su znatno veće vrijednosti. Uzorak E pokazao je rezultate između spomenutih dviju skupina.

Snimljeni IC spektri otopina PMMA pokazali su apsorbanciju na 1638 cm^{-1} (Slika 5), što je upozorilo na nazočnost C=C veza, odnosno postojanje RM.



Slika 4. Reprezentativni spektri ekstrakata u metanolu: a) najmanja vrijednost (pripravak C) i b) najveća vrijednost (pripravak D)

Figure 4. Representing spectra of the methanol extracts: a) with the lowest MMA level (sample C) and b) with the highest MMA level



Slika 5. Reprezentativni spektri otopina u kloroformu; a) najmanja vrijednost (pripravak C) i b) najveća vrijednost (pripravak D)

Figure 5. Representing spectra of the chloroform solutions; a) with the lowest MMA level (sample C) and b) with the highest MMA level

Apsorbancije i njima pripadne koncentracije MMA, izračunate metodom ekstrapolacije, prikazane su u Tablici 3. I u toj su seriji mjerenja najniže vrijednosti pokazali pripravci B i C; pripravci A i D oslobodili su relativno znatno veću vrijednost, a pripravak E je između tih vrijednosti.

Rasprava

Usporedbom vrijednosti za RM u Tablicama 2 i 3 opaža se da je otapanjem oslobođena višestruko veća količina MMA nego postupkom ekstrakcije. To se može objasniti da postupkom otapanja sve male molekule RM imaju prigodu izaći iz polimernog matriksa i zadržati se u otapalu, pa se taj se rezultat može ocijeniti vjerodostojnijim od znatno nižega rezultata za RM dobivenog postupkom ekstrakcije. Naime, ekstrakcija, ma kako djelotvorna bila, ipak djelotvorno ekstrahira samo površinski i pripovršinski dio samljevenoga polimernog zrnca. Za metanol kao ekstraktant koji ne otapa PMMA, dio RM unutar zr-

Tablica 2. Vrijednosti apsorbancija i RM u pripravcima nakon ekstrakcije u metanolu

Table 2. Absorbance and RM values in the samples extracted by methanol

| PRIPRAVAK | ODVAGA (g) | APSORBANCIJA | % MMA |
|-----------|------------|--------------|-------|
| A | 0,7017 | 0,06 | 0,33 |
| B | 0,7009 | 0,02 | 0,04 |
| C | 0,6989 | 0,02 | 0,04 |
| D | 0,7012 | 0,06 | 0,33 |
| E | 0,6997 | 0,04 | 0,15 |

Tablica 3. Vrijednosti apsorbancija i RM u pripravcima nakon otapanja u kloroformu

Table 3. Absorbance and RM values in the samples dissolved by chloroform

| PRIPRAVAK | ODVAGA (g) | APSORBANCIJA | % MMA |
|-----------|------------|--------------|-------|
| A | 0,7010 | 0,027 | 2,31 |
| B | 0,7002 | 0,004 | 0,54 |
| C | 0,7009 | 0,003 | 0,46 |
| D | 0,7003 | 0,035 | 2,92 |
| E | 0,7004 | 0,006 | 0,69 |

nca ostaje nedostupan. Nameće se stajalište da rezultate vezane za ekstrakte ne treba smatrati cjelovitim ostatnim monomerom. Ta razlika potvrđuje zaključke o postojanju dviju frakcija RM u PMMA; jedna je slobodna i ta se može ekstrahirati, a druga je zarobljena između polimernih lanaca i oslobađa se samo zbog otapanja tih lanaca. Vjerojatno je za očekivati da s toksikološkog motrišta nije najvažnija stvarna količina MMA u PMMA, već koliko se MMA potencijalno oslobađa u usnoj šupljini. Zato bi vrijedan podatak dalo ispitivanje istih pripravaka ekstrahiranih na tjelesnoj temperaturi, po uzoru na Lamb i sur. (14), ali ne u vodi, već u slini sa svim njezinim fiziološkim sastojcima. Tako postignuti rezultat mogao bi biti sasvim vjerojatan primjenski pokazatelj.

IC spektri reekstrakata nisu pokazivali ni najmanju infleksiju. Dakle, nakon prve ekstrakcije nije ostalo u uzorku monomera koji bi se uz primijenjene uvjete dao ekstrahirati. Zato se primijenjeni postupak ekstrakcije može ocijeniti odgovarajućim.

Metoda ekstrakcije u metanolu, uporabljena u prijašnjim radovima, daje komparabilne rezultate premda su upotrijebljeni modificirani postupci i drugačiji materijali (5,6). Analogno je i kod otopina u kloroformu (9).

Usporedbom rezultata dobivenih za pripravke polimerizirane različitim postupcima, jasno se očituju razlike za RM, i za rezultate dobivene ekstrakcijom i za rezultate dobivene otapanjem; najviše vrijednosti pokazuju hladno polimerizirani pripravci, a toplo polimeriziranima svojstvene su najniže vrijednosti. Istraživanja pokazuju da metodika s dvama

nezavisnim pristupima, ekstrakcijama i otapanjem, premda ne daje iste rezultate, neupitno klasificira pripravke glede RM. Rezultati pripadni mikrovalno polimeriziranim pripravcima čine skupinu vrijednosti između hladno polimeriziranih i toplo polimeriziranih klasičnih akrilata. Temeljem tih pokazatelja, tj. što se tiče količine RM, taj način polimerizacije zadovoljava. S obzirom na cijenu materijala, potrošnih kiveta i pribora (10), i unatoč znatno skraćenom vremenu laboratorijskoga postupka, individualno će stajalište odlučiti kojoj se metodi polimerizacije prikloniti.

Zaključci

Metanolom se ekstrahira višestruko manje RM nego što ga se otopi u kloroformu, dakle sav se RM ne može osloboditi ni u usnoj šupljini jer je jedna frakcija RM zarobljena između polimernih lanaca.

Hladnopolimerizirajući akrilati pokazuju mnogostruko veće količine RM nego topopolimerizirajući.

Hladnopolimerizirajući akrilat pripremljen grijanjem na 40° C tijekom 10 minuta uz 2,06 kPa pokazuje veće vrijednosti RM nego istovjetan materijal pripremljen na sobnoj temperaturi bez dodatnoga tlaka.

Mikrovalno polimerizirani akrilat sadrži vrijednosti RM u rangu između vrijednosti za hladnopolimerizirajuće i topopolimerizirajuće.

IC spektroskopija potvrdila se je kao dobar postupak za dokazivanje RM u PMMA.

INVESTIGATION OF RESIDUAL MONOMER IN MICROWAVE - AND HEAT-POLYMERIZED ACRYLATES BY A PROCEDURE OF INFRARED SPECTROPHOTOMETRY

Adresa za dopisivanje:
Address for correspondence:

Summary

The aim of the investigation was to determine the amount of residual monomer (RM) in polymethylmethacrylate specimens. RM is a potential allergic and toxic agent, which weakens the mechanical properties of acrylic dentures. The specimens were prepared by different procedures, with regard to temperature, pressure and polymerization duration. One specimen was obtained by microwave procedure. In this

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

study the position of microwave polymerized acrylate was determined in relation to heat curing method of polymerization. All samples were prepared by extraction with methanol and dissolution with chloroform. RM was measured by infrared spectrophotometry. The results showed that the amount of RM released by dissolution was several times greater than the amount released by extraction of the same specimen. Furthermore, it was demonstrated that heat-polymerized specimens showed the lowest values for RM, followed by the microwave-polymerized specimens, while the cold-polymerized specimens showed the greatest amount of RM.

Key words: acrylates, residual monomer, types of polymerization, 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. WATTS DC. Dental restorative materials. In: Williams DF, Ed. Medical and dental materials. Weinheim: VCH, 1992;14:209-258.
3. WILLIAMS DF. Materials for oral and maxillofacial surgery. In: Williams DF. Ed. Medical and dental materials. Weinheim: VCH, 1992;14:259-282.
4. KOSOVEL Z, NIKŠIĆ D, SUVIN M. Materijali za stomatološku protetiku. Zagreb: Sveučilišna naklada Liber, 1969;100-113.
5. 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.
6. DOUGLAS WH, BATES JF. The determination of residual monomer in polymethylmethacrylate denture-base resin. J Mater Sci 1978;13:2600-2604.
7. MENIGA A, JEROLIMOV V, KLEFLIN A. Prilog dokazivanju ostatnog monomera u polimetilmetakrilatu. Acta Stomatol Croat 1981;15:103-107.
8. JEROLIMOV V, BROOKS SC, HUGGETT R, BATES JF. Rapid curing of acrylic denture-base materials. Dent Mater 1989;5:18-22.
9. PAVIČIĆ Đ, JEROLIMOV V, DEJANOVIĆ R. Istraživanje zaostalog monomera u poli(metilmetakrilatnim) smolamaa postupkom infracrvene spektrofotometrije. Acta Stomatol Croat 1992;26:195-202.
10. ACRON MC. Mocrowave-curing denture base acrylic resin. Technical instructions, 1994.
11. ALAJBEG I. Usporedba nalaza monomera pri mikrovalnom i klasičnom postupku polimerizacije. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 1996. Diplomski rad.
12. LUSKIN LS, MEYERS RJ. Acrylic acid polymers. In: Encyclopedia of polymer science and tecnology. New York: John Wiley&Sons, 1964;1:197-328.
13. MILLER RGJ. Laboratory methods in infrared spectroscopy. London: Heyden & Son, 1965.
14. LAMB DJ, ELLIS B, PRIESTLEY D. Loss into water of residual monomer from autopolymerizing dental acrylic resin. Biomater 1982;3:155-159.