

Istraživanje zaostalog monomera u poli (metilmetakrilatnim) smolama postupkom infracrvene spektrofotometrije

A Study of Residual Monomer in Poly(methylmethacrylate) Resins by Infrared Spectrophotometry

Dim Pavičić
Vjekoslav Jerolimov*
Radovan Dejanović**

Dom zdravlja »Trnje«,
Zagreb

* Zavod za
mobilnu protetiku
Stomatološkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu

** Laboratorij za
kemijsko-fizikalne analize
Centra za kriminalistička
vještačenja MUP-a
Republike Hrvatske, Zagreb

Sažetak

Svrha istraživanja bila je ispitati postupkom infracrvene spektrofotometrije količinu zaostalog monomera u polimerskom prašku dviju varijanti (obojeni, neobojeni) istog tvorničkog PMMA-proizvoda te u polimeriziranim pripravcima obaju materijala, dobivenih dvama različitim kratkotrajnim polimerizacijskim postupcima. Namjera je bila proučiti međusobnu ovisnost nalaza zaostalog monomera polimerskog praška i istovrsnog PMMA-polimerizata, kao i pouzdanost infracrvene spektrofotometrije (spektroskopije) u kvantificiranju zaostalog monomera u poli(metilmetakrilatnim) smolama.

Korištene su dvije varijante istog proizvoda: Biocryl B (neobojeni) i Biocryl R (obojeni), bazni poliakrilat tvrtke »Galenika«. Istraživan je PMMA-prašak obaju materijala i njegovi akrilatni pripravci polimerizirani dvama polimerizacijskim postupcima: postupkom heterogenog zagrijavanja (frakcijski, klasični) i Presstherm postupkom (»Bego«). Određivanje količine zaostalog monomera učinjeno je primjenom FTIR spektrofotometra Perkin Elmer 1750. Obrada podataka izvršena je na data stanici Perkin Elmer 7700 Professional Computer, a primijenjen je kvantitativni program CIRCUM.

Poli(metilmetakrilatni) prašak materijala korištenih u istraživanju ima visoki nalaz zaostalog monomera. Nalaz zaostalog monomera niži je u polimeriziranim pripravcima nego u izvornom PMMA-prašku, međutim, statistički je vjerodostojno niži samo u pripravcima polimeriziranim postupkom heterogenog zagrijavanja. Potrebno je izvršiti korekcije u Presstherm postupku. Kratki polimerizacijski postupci u trajanju od 2 sata pokazali su se nedostatnim, jer ostavljaju veliku količinu zaostalog monomera u polimerizatu. Kad god je to moguće, valja provesti dugotrajne polimerizacijske postupke, kao npr. 7 sati na 70°C, uz dodatak barem Isat na 100°C. Nema statistički vjerodostojne razlike u nalazu zaostalog monomera između dvije varijante materijala, korištenih u istraživanju, iako obojeni materijal u svim komparabilnim skupina-

Acta Stomatol. Croat.
1992; 26: 195-202

IZVORNI
ZNAKSTVENI RAD

Primljeno: 14. srpnja 1992.

ma pokazuje konzistentno niže vrijednosti. Spektrofotometrija se pokazala dobrim postupkom u dokazivanju količine zaostalog monomera, uz stanovita ograničenja koja upućuju na potrebu za daljnjim istraživanjima.

Ključne riječi: zaostali monomer, PMMA-prašak, kratkotrajna polimerizacija, infracrvena spektrofotometrija

Uvod

Sintetske smole, posebice poli(metilmetakrilati), učestalo se koriste u stomatološkoj protektici. Ovi su materijali postigli zavidnu razinu u zadovoljavanju estetskih, mehaničkih, fizikalnih i bioloških vrijednosnih kriterija. Postoje, međutim, brojni nedostaci ovih materijala koji im umanjuju osobine. Jedan od najvažnijih nedostataka je zaostali monomer.

I nakon najkvalitetnijih polimerizacijskih postupaka zaostaje bar mala količina (0,1–0,2%) neispolimeriziranog monomera (1). Zaostali monomer može oslabiti mehaničke i fizikalne osobine (2, 3) ili djelovati iritativno-toksički i alergizirajuće na oralnu sluznicu, a posebno ležišta proteze (4–6). Stupanj polimerizacije i konverzije monomera izravno je ovisan o načinu i trajanju polimerizacijskog postupka, kao i o nekim drugim okolnostima (7–10), među kojima i o količini zaostalog monomera u komercijalnom PMMA-prašku (1, 7).

U istraživanju zaostalog monomera korišteni su brojni kvalitativni i kvantitativni postupci, kako fizikalni, tako i kemijski (11–16). Od svih se, do danas, najpreciznijom pokazala plinska kromatografija (17, 18). Infracrvena (IR) spektrofotometrija (ili spektroskopija) češće se navodi kao postupak izbora u pretragama konverzije monomera kompozitnih materijala (19, 20), gdje se navode varijante IR-postupka s obzirom na problem transparentnosti materijala (21).

Stoga je postavljena svrha istraživanja s namjerom da se postupkom infracrvene spektrofotometrije izmjeri količina zaostalog monomera u polimerskom prašku dviju varijanti (obojeni, neobojeni) istog tvorničkog PMMA-proizvoda te u polimeriziranim pripravcima obaju materijala, dobivenim dvama različitim kratkotrajnim polimerizacijskim postupcima. Namje-

ra je bila, nadalje, proučiti međuovisnost nalaza zaostalog monomera polimerskog praška i istovrsnog polimerizata, kao i provjeriti pouzdanost infracrvene spektrofotometrije (spektroskopije) u kvantificiranju zaostalog monomera u poli(metilmetakrilatnim) smolama.

Materijal i postupci

U istraživanju su korištene dvije varijante poli(metilmetakrilata) Biocryl (GALENKA), obojeni – Biocryl R i neobojeni – Biocryl B. Oba materijala spadaju u skupinu smola tipa I. klasa 1 prema specifikaciji FDI br. 3 i ADA standardu br. 12.

Eksperimentalni pripravci podijeljeni su u dvije skupine:

1. originalni PMMA-prašak, odvage 1 gr po pripravku za Biocryl R (N = 5) i Biocryl B (N = 5).

2. skupina pripravaka dobivena je polimerizacijom akrilatnoga tijesta pomiješanog i pripravljenog za polimerizacijski postupak prema uputama proizvođača (Biocryl R – N = 5; Biocryl B – N = 5). Polimerizirani pripravci u obliku pločica imali su dimenzije $1,5 \times 1,5 \times 0,2$ cm. Svaka pločica je usitnjena drobljenjem kliještima za rezanje, te je odvajano po 1 gr od svake usitnjene pločice.

U istraživanju su korištena dva kratkotrajna polimerizacijska postupka koja su prije detaljno opisana (18), a sažeto su prikazana u tablici 1. U svrhu ekstrakcije monomera iz PMMA-praška i usitnjenog polimerizata po 1 gr pripravka potopljen je u 5 ml kloroforma u odmjernoj tikvici pri sobnoj temperaturi kroz 24 sata (22). Time su pripravci spremni za postupak infracrvene spektrofotometrije.

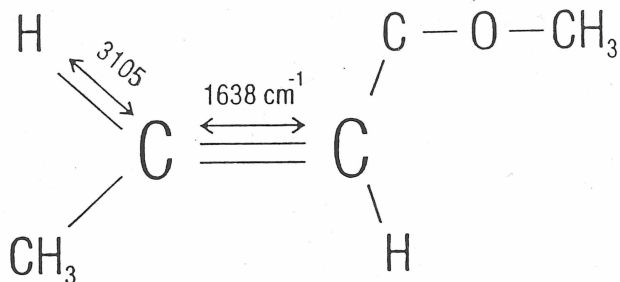
Tablica 1. Polimerizacijski postupci, korišteni u istraživanju

Table 1. Curing cycles chosen for the investigation

Kratkotrajna polimerizacija	
Heterogena	Presstherm
30' 70°C	2,06 kPa
+	30' 70°C
30' 100°C	+
	30' 100°C

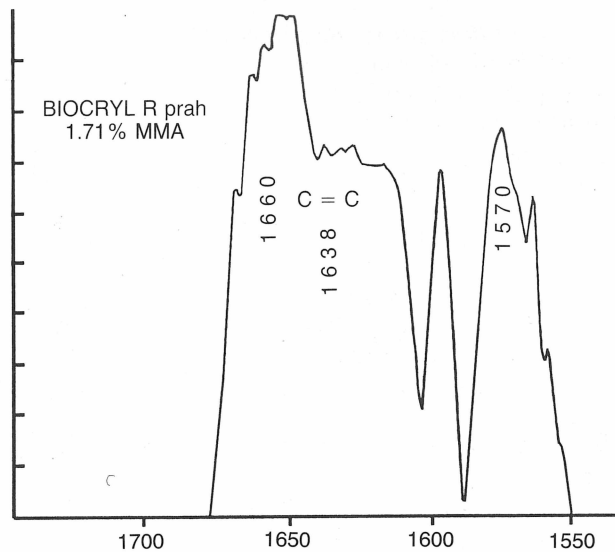
Teoretska podloga za korištenje ovim postupkom temelji se na činjenici međusobnog vibriranja atoma u molekuli. Svaka molekula ima specifični set vibracijskih frekvencija. Ne postoje dvije tvari koje imaju isti set vibracijskih frekvencija. Frekvencije molekulskih vibracija imaju iste vrijednosti kao frekvencije elektromagnetskih valova u infracrvenom području. Prolaskom infracrvenog zračenja kroz uzorak (ekstrakt) dolazi do apsorpcije elektromagnetskog zračenja pri onim valnim dužinama (frekvencijama) kod kojih molekule u uzorku imaju vibracijske frekvencije. Količina apsorbirane energije proporcionalna je količini molekula u uzorku (Beerov zakon), čime je omogućena kvantitativna analiza. Infracrveni spektar molekule metilmetakrilata pokazuje apsorpciju IR-zračenja pri 1638 cm^{-1} , koja je karakteristična frekvencija istezanja (vibracije) dvostruke $C = C$ sveze u molekuli metilmetakrilatnog monomera (slika 1 i 2).

Ova činjenica iskorištena je za kvantitativna istraživanja zaostalog monomera u poli(metilmetakrilatnim) pripravcima, primjenom FTIR spektrofotometra (Fourier Transform Infra Red), Perkin Elmer model 1750 (23). Obrada



Slika 1. IR-karakteristike vibracije (istezanje) molekule MMA (IR = infracrveno; MMA = metilmetakrilatni monomer)

Figure 1. IR-feature of stretching vibration in a MMA-molecule (IR = infrared, MMA = methylmetacrylat)

Slika 2. IR-mjerno područje s $C = C$ apsorpcijom na 1638^{-1} (valni broj)Figure 2. IR-measuring area with carbon-to-carbon double bonds at 1638^{-1} (Wave No)

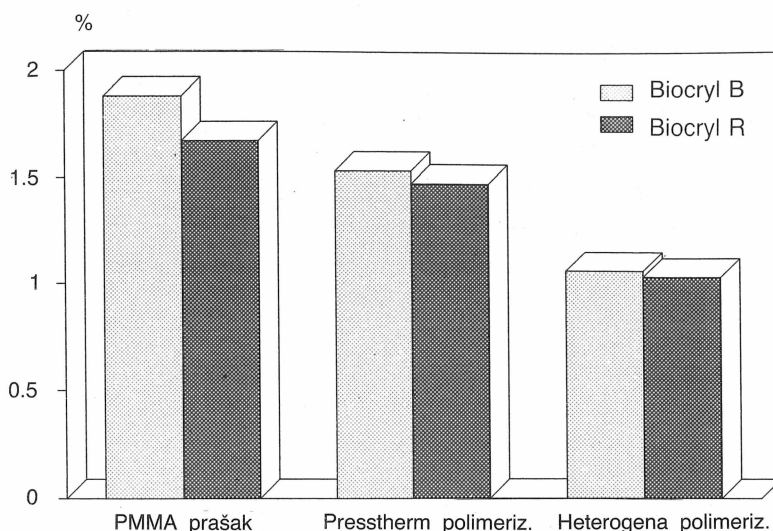
podataka je izvršena na data stanici Perkin Elmer 7700 Professional Computer, a primijenjen je kvantitativni program CIRCUM (Computerised Infrared Characterisation of Materials), (24, 25).

Rezultati

Rezultati istraživanja prikazani su u slici 3 i tablicama 2 i 3, uz navedene deskriptivne statističke parametre. Ocjena razlika aritmetičkih sredina učinjena je Studentovim testom, a vjerodostojnost određena na razini $p < 0,05$.

U tablici 2 vidi se visok postotak zaostalog monomera u PMMA-prašku Biocryl R akrilata, dok se u polimeriziranih pripravaka količina zaostalog monomera smanjuje. Sličan trend uočen je i kod Biocryl B varijante akrilata, makar su vrijednosti niže negoli analogne akrilata Biocryl R, što se vidi u tablici 3.

Rezultati ocjene razlika istraživanih varijabli između dva materijala pokazuju da ne postoji vjerodostojnost, što vrijedi za praškasti polimer, kao i za polimerizirane pripravke ($p > 0,05$). Rezultati ocjene razlika istraživanih varijabli s aspekta korištenih polimerizacijskih postupaka pokazuju visok stupanj značajnosti razlika između Presstherm-postupka polimerizacije i polimerizacije s heterogenim zagrijavanjem ($p < 0,02$).



Slika 3. Histogramski prikaz nalaza zaostalog monomera za PMMA-prašak i dva kratkotrajna polimerizacijska postupka istraživanih materijala

Figure 3. Histograms of the residual monomer levels for PMMA-powder and two short curing cycles of the materials under investigation

Tablica 2. Nalaz zaostalog monomera (%) za PMMA-prašak i dva kratkotrajna polimerizacijska postupka materijala Biocryl B

(BB-PP = polimerski prašak, BB-PT = Presstherm postupak, BB-HP = heterogena polimerizacija)

Table 2. The residual monomer levels (%) for PMMA-powder and two short curing cycles of Biocryl B (BB-PP = polymer powder, BB-PT = Presstherm polymerisation, BB-HP = heterogeneous polymerisation)

Testirana skupina	\bar{X} (%)	SD (-)	CV (%)	MIN (%)	MAX (%)
BB-PP	1,88	0,2	12,0	1,63	2,10
BB-PT	1,53	0,2	11,1	1,33	1,73
BB-HP	1,06	0,1	9,4	0,90	1,18

Tablica 3. Nalaz zaostalog monomera (%) za PMMA-prašak i dva kratkotrajna polimerizacijska postupka materijala Biocryl R

(BR-PP = polimerski prašak, BR-PT = Presstherm postupak, BR-HP = heterogena polimerizacija)

Table 3. The residual monomer levels (%) for PMMA-powder and two short curing cycles of Biocryl R (BR-PP = polymer powder, BR-PT = Presstherm polymerisation, BR-HP = heterogeneous polymerisation)

Testirana skupina	\bar{X} (%)	SD (-)	CV (%)	MIN (%)	MAX (%)
BR-PP	1,67	0,1	7,9	1,47	1,84
BR-PT	1,47	0,2	12,9	1,30	1,71
BR-HP	1,03	0,1	10,9	0,86	1,17

Rezultati t-testa s obzirom na razliku između polimerskog praška i polimeriziranih pripravaka pokazuju da ne postoji vjerodostojnost razlika između praška i pripravaka polimeriziranih Presstherm-postupkom ($p > 0,05$), dok postoji izrazito visok stupanj vjerodostojnosti razlika između polimerskog praška i preparata polimeriziranih postupkom heterogenog zagrijavanja ($p < 0,01$).

Rasprava

Način usitnjavanja pripravka u pripremi za postupak dokazivanja zaostalog monomera važan je za točnost konačnog nalaza, pri čemu se pripravak ne smije zagrijavati jer to može voditi depolimerizaciji polimerne strukture i izmjeni vrijednosti nalaza zaostalog monomera (8, 16, 26, 27, 28). Stoga je u ovome radu korišteno drobljenje u sitne komadiće, kako bi se izbjeglo bilo kakvo zagrijavanje prigodom usitnjavanja pripravaka.

U svrhu uspješne ekstrakcije, za razliku od nekih ranijih radova (1, 8, 15, 17, 18, 28), gdje su referirana otapala različita po uspješnosti, u ovome radu, s obzirom na način usitnjavanja i izbor IR-spektrofotometrije u postupku dokazivanja zaostalog monomera, upotrijebljen je kloroform kao jedno od priznatih otapala za poli(metilmetakrilat) (22).

Već prije je zapažena zanimljiva činjenica da se u PMMA-prašku nalazi stanovita količina zaostalog monomera, što je karakteristično za suspenzijsku polimerizaciju pri produkciji PMMA-praška (8). Nalaz zaostalog monomera različit je u proizvodima različita podrijetla, a moguće su i razlike među pojedinim šaržama istog proizvođača (1, 28). U ovom istraživanju korištene su dvije varijante materijala istog podrijetla, uz razliku u obojenosti, no među njima nema statistički vjerodostojne razlike.

Rezultati i nalaz zaostalog monomera pripravaka polimeriziranih odabranim kratkotrajnim polimerizacijskim postupcima upućuju na činjenicu da korišteni postupci nisu dostatni za provođenje zadovoljavajuće konverzije metilmetakrilata. Količina zaostalog monomera prevelika je da bi tako polimerizirana baza proteže mogla udovoljiti vrijednosnim kriterijima. Opisani su slučajevi osjetljivosti oralne sluznice na zaostali monomer u količini već od oko 0,5% (15). Usporedbom s ranijim nalazima vidljivo je kako polimerizacijski postupak treba provoditi kroz duži vremenski period (7, 8, 9, 29). Osobito je važan onaj dio polimerizacije proveden na 100°C, koji bi trebao trajati barem 60 min. Komercijalni i praktični razlozi vode skraćanju polimerizacijskog postupka (ciklusa). S obzirom na vjerodostojnost razlike u rezultatima mjerenja zaostalog monomera između dvije skupine pripravaka polimeriziranih dvama postupcima, uočava se nešto drukčije ponašanje materijala Biocryl R no što je dobiveno u nekim ranijim istraživanjima (1, 18, 28). To upućuje na vjerojatne razlike u provedbi polimerizacijskih postupaka, uz stanovite razlike u podrijetlu materijala iz druge tvorničke šarže. Izrazito niže vrijednosti zaostalog monomera u preparata polimeriziranih postupkom heterogenog zagrijavanja (frakcijska polimerizacija, klasična), vjerojatno govore o činjenici da je polimerizacija trajanja pola sata na 100°C lako uočljiva (ključanje vode) i doista provedena. Polimerizacijski postupak u Presstherm aparatu, u dijelu polimerizacije na 100°C, iako reguliran satnim mehanizmom, očito traje manje od pola sata. Iako satni mehanizam predviđa toliko trajanje, nakon polsatnog polimeriziranja na 70°C nešto od predviđenih pola sata potroši se na podizanje temperature kupke sa 70°C do 100°C. Stoga bi se satni mehanizam ubuduće trebao tako regulirati (produžiti vrijeme) da se vrijeme kompenzira i omogući polimerizacija od barem pola sa-

ta. U tako izmijenjenim uvjetima polimerizacijskog postupka trebalo bi se više koristiti aparaturom s automatiziranom kontrolom polimerizacije (tlak, temperatura, vrijeme), što otklanja dio pogrešaka koje se odnose na slobodnu procjenu zubnog tehničara pri postupku heterogenog zagrijavanja.

Već je u ranijim radovima uočeno da se visoke vrijednosti zaostalog monomera iz PMMA-praška nakon provedenog polimerizacijskog postupka snizuju, uz ovisnost o polaznoj količini u PMMA-prašku stanovitog proizvoda (1, 28). U ovome radu rezultati su konzistentni s već prije dobivenima. Rezultati istraživanja s istim materijalom i polimerizacijskim postupcima uz postupak dokazivanja plinskom kromatografijom pokazuju nešto veće vrijednosti, što može biti i posljedica razlike u okolnostima variranja pri polimerizaciji, razlike u šaržama i dr. (1, 18, 28). U nizu kvalitativnih i kvantitativnih postupaka dokazivanja zaostalog monomera infracrvena spektrofotometrija (spektroskopija) rjeđe se primjenjuje (11, 16, 17, 30). Navodi se da je postupak infracrvene spektrofotometrije vrlo pouzdan. Međutim, ukoliko se radi o količini zaostalog monomera od 1% i niže, pogreške mogu biti i do 21% ispod ili iznad stvarne vrijednosti, što postupak infracrvene spektrofotometrije tada čini netočnim. Plinskoj kromatografiji se daje prednost u odnosu na kemijske i IR-postupak. Navodi se da će IR-spektrofotometrija biti pouzdaniji postupak ako se aparatura usavrši (17). U ovome istraživanju korištena je suvremena aparatura uz primjenu CIRCOM-programa, što zasigurno čini postupak pouzdanijim. Razlike u nalazima ovog istraživanja i prije navedenih na istom materijalu mogu biti, osim u postupcima polimerizacije (subjektivna procjena tehničara) i u načinu usitnjavanja pripravaka te postupka ekstrakcije zaostalog monomera različitim otapalima (1, 18, 28).

Stanovita razlika u istraživanju između obojenog i neobojenog akrilata, iako statistički nevjerodostojna, ali ipak konzistentna u svim usporedivim skupinama, upućuje na delikatnost postupka infracrvene spektrofotometrije. Vjerojatno nazočnost pigmenta u obojenom akrilatu smanjivanjem transparentnosti pripravka donekle utječe na konačni nalaz zaostalog monomera. Stoga se za analizu stupnja polimerizacije i konverzije monomera u netransparentnih kompozitnih materijala umjesto trans-

misijske IR-spektrofotometrije, korištene u ovome radu, uključuju i druge varijante IR-postupka (21).

Rezultati ovog istraživanja, kao i podaci iz literature, upućuju na potrebu daljnjih istraživanja, koja bi uključila više vrsta materijala, polimeriziranih različitim polimerizacijskim postupcima, uz komparativno korištenje nekoliko detekcijskih postupaka, kao i recentnog postupka pretraživanja slobodnih radikala pomoću elektronske paramagnetske rezonance (EPR) (31).

Zaključci

1. Poli(metilmetakrilatni) prašak ima visoki nalaz zaostalog monomera.

2. Nalaz zaostalog monomera niži je u polimeriziranoj proteznoj bazi nego u izvornom PMMA-prašku.

3. Kratkotrajni polimerizacijski postupci pokazali su se nedostatnima za konverziju monomera.

4. Potrebno je korigirati (produžiti) dio polimerizacijskog postupka na temperaturi od 100°C, osobito Presstherm postupka.

5. Infracrvena spektrofotometrija se pokazala dobrim postupkom dokazivanja zaostalog monomera, uz mala ograničenja, koja upućuju na potrebu za daljnjim istraživanjima.

A STUDY OF RESIDUAL MONOMER IN POLY(METHYLMETHACRYLATE) RESINS BY INFRARED SPECTROPHOTOMETRY

Summary

The aim of this study was to determine, by means of infrared spectrophotometry, the amount of residual monomer in two polymer powder variants (colored and non-colored) of the same industrial PMMA product and in polymerized preparations of the two materials obtained by different short-term procedures of polymerization, in order to study the interrelationship between the finding of residual monomer of polymerized powder and the respective PMMA polymerisate, and to assess the value of infrared spectrophotometry (spectroscopy) in quantifying residual monomer in poly(methylmethacrylate) resins.

Two variants of the same product, i.e. Biocryl B (unstained) and Biocryl R (stained) basic polyacrylate, manufactured by Galenika, were used. PMMA powders of the two materials and their acrylate preparations polymerized by two procedures of polymerization, i.e. heterogeneous heating (fractional, classical) and Presstherm procedure (Bego), were studied. The amount of residual monomer was determined on a FTIR Perkin Elmer 1750 spectrophotometer. Data processing was done on a Perkin Elmer 7700 Professional Computer data unit, using a quantitative CIRCUM program.

Poly(methylmethacrylate) powders of the materials used in the study were found to contain high amounts of residual monomer. The finding of residual monomer was lower in polymerized prepa-

Adresa za korespondenciju:
Address for correspondence:

Prof. dr. Vjekoslav Jerolimov
Zavod za mobilnu protetiku
Sveučilišta u Zagrebu
41000 Zagreb
Gundulićeva 5

rations than in the original PMMA powder, but was statistically significantly lower in preparations polymerized by the procedure of heterogeneous heating only, revealing the Presstherm procedure to need corrections. Short-term procedures of polymerization taking 2 hours were shown to be inadequate, leaving a high amount of residual monomer in the polymerisate. Thus, long-term polymerization procedures, such as 7 h at 70°C with at least 1 h more at 100°C, should be performed whenever possible. There was no statistically significant difference in the findings of residual monomer between the two variants of the material used in the study, although stained material had consistently lower values in all comparable groups. Spectrophotometry was found to be a good technique for demonstration of the amount of residual monomer, with some limitations requiring further studies in the field.

Key words: residual monomer, PMMA powder, short-term polymerization, infrared spectrophotometry

Literatura

- JEROLIMOV V, KRHEN J, BEŠIĆ J. The Role of Residual Monomer in PMMA Powder and Methods of Polymerisation in the Findings of Residual Monomer in Poly(methylmethacrylate) Denture Base. *Acta Stomatol Croat* 1991; 25:17-23.
- STAFFORD G D, BATES J F, HUGGETT R, HANDLEY R W. A review of the properties of some denture base polymers. *J Dent* 1980; 8:292-306.
- HUGGETT R, BATES J F, PACKHAM D E. The effect of the curing cycle upon the molecular weight and properties of denture base materials. *Dent Mater* 1987; 3:107-112.
- HENSTEN-PETTERSEN A, WICTORIN L. The cytotoxic effect of denture base polymers. *Acta Odontol Scand* 1979; 39:101-106.
- WEAVER R E, GOEBEL W M. Reactions to acrylic resin dental prostheses. *J Prosthet Dent* 1980; 43:138-142.
- ALI A, BATES J F, REYNOLDS A J, WALKER D M. The burning mouth sensation related to the wearing of acrylic dentures: an investigation. *Br Dent J* 1986; 20:444-447.
- AUSTIN A T, BASKER R M. Residual monomer level in denture bases. *Br Dent J* 1982; 153:424-426.
- HUGGETT R, BROOKS S C, BATES J F. The effect of different curing cycles on levels of residual monomer in acrylic resin denture base materials. *Quint Dent Technol* 1984; 8:365-371.
- JEROLIMOV V, HUGGETT R, BROOKS S C, BATES J F. The effects of variations in the polymer/monomer mixing ratios on the residual monomer levels and flexural properties of denture base materials. *Quint Dent Technol* 1985; 9:431-434.
- JEROLIMOV V, BROOKS S C, HUGGETT R, BATES J F. Rapid curing of acrylic denture-base materials. *Dent Mater* 1989; 5:18-22.
- SMITH D C, BAINS MED. The detection and estimation of residual monomer in polymethyl methacrylate. *J Dent Res* 1956; 35:16-24.
- ASMUSEN E. NMR analysis of monomers in restorative resins. *Acta Odontol Scand* 1975; 33:129-134.
- MENIGA A, JEROLIMOV V, KLEFLIN A. Prilog dokazivanju ostatnog monomera u poli(metilmetakrilatu). *Acta Stomatol Croat* 1981; 15:103-107.
- RUYTER I E. Unpolymerised surface layers on sealants. *Acta Odontol Scand* 1981; 39:27-32.
- AUSTIN A T, BASKER R M. The level of residual monomer in acrylic denture-base materials. *Br Dent J* 1980; 149:281-286.
- LAMB D J, ELLIS B, PRIESTLEY D. Loos into water of residual monomer from autopolymerising dental acrylic resin. *Biomaterials* 1982; 3:155-159.
- DOUGLAS W H, BATES J F. The determination of residual monomer in polymethylmethacrylate denture-base resins. *J Mater Sci* 1978; 13:2600-2604.
- BEŠIĆ J, KRHEN J, JEROLIMOV V. Plinsko-kromatografsko određivanje ostatnog monomera u poli(metilmetakrilatnim) dentalnim materijalima. *Acta Stomatol Croat* 1990; 24:19-26.
- RUYTER I E, GYOROSI P P. An infra red spectroscopic study of sealants. *Scand J Dent Res* 1976; 84:396-400.
- FERRACANE J L, GREENER E H. Fourier transform infra red analysis of degree of polymerisation in

- unfilled resins – methods comparison. *J Dent Res* 1984; 63:1093–1095.
21. McCABE J F. Setting reactions of dental materials: methods of monitoring the rate of set. Proceedings of a Symposium – Setting mechanisms of dental materials, Loch Lomond 1992; 1–25.
 22. FUCHS O. Solvents and non-solvents for polymers. u: BRANDRUP J, IMMERGUT E H. *Polymer Handbook*. 3rd Ed. New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore: I. Wiley and Sons, 1989; VII/382.
 23. FERRARO J R, BASILE L J. Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Applications to Chemical Systems. Vol 4. Orlando: Academic Press Inc, 1985.
 24. FREDERICKS P M, LEE J B, OSBORN P R, SWINKELS A J. *Applied Spectroscopy* 1985; 39:311.
 25. CIRCOM. Operators Manual. Beaconsfield: Perkin Elmer Ltd, 1988.
 26. FLETCHER A M, PURNAVEJA S, AMIN W M, RITCHIE G M, MORADIAS S, DODD A W. The level of residual monomer in self-curing denture-base materials. *J Dent Res* 1983; 62:118–120.
 27. GUINTA J, ZABLITSKY N. Allergic stomatitis caused by selfcuring polymerising resin. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol* 1976; 41:631–637.
 28. KRHEN J. Studij zaostalog monomera u poli(metil-metakrilatnim) dentalnim materijalima pod različitim uvjetima polimerizacije. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 1988. Magistarski rad.
 29. JEROLIMOV V, JAGGER R G, MILLWARD P J. Effect of the curing cycle on acrylic denture base glass transition temperatures. *J Dent* 1991; 19:245–248.
 30. LAMB D J, ELLIS B, PRIESTLY D. The effects of process variables on levels of residual monomer in autopolimerising dental acrylic resin. *J Dent* 1983; 11:80–88.
 31. WATTS D C, CASH A J. Kinetic mechanism of photo-polimerisation in dental resin and composites IADR – CED 28th Annual Meeting, 1991. Book of abstracts p. 39.