

## PLINSKO KROMATOGRAFSKO ODREĐIVANJE OSTATNOG MONOMERA U POLIMETILMETAKRILATNIM DENTALNIM MATERIJALIMA

Josip Bešić<sup>1</sup>, Jurica Krhen<sup>2</sup> i Vjekoslav Jerolimov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Zavod za zaštitu zdravlja grada Zagreba, <sup>2</sup> Stomatološka poliklinika »M. Milanović« Zagreb, <sup>3</sup> Zavod za mobilnu protetiku Stomatološkog fakulteta u Zagrebu

### Sažetak

Razrađena je plinsko-kromatografska metoda brzog i kvantitativnog određivanja ostatnog monomera (metil metakrilat, MMA) u polimetil metakrilatnoj masi dobivenoj miješanjem polimerizatnog praška i monomera dva različita proizvođača (BIOCRYL, MAJOR). Materijal je priređen na dva različita načina: tzv. klasičnim i suvremenim postupkom.

Pulverizirani materijal je ekstrahiran metanolom i u ekstraktu je mjen sadržaj slobodnog metil metakrilata primjenom plameno-ionizacijskog detektora na 1,5 m, 6/3 mm staklenoj koloni sa punilom DC-200 (10%) na Chromosorbu WHP 100/120 mesh-a i na stalnoj temperaturi od 170°C.

Za BIOCRYL je utvrđena srednja vrijednost  $x = 2,148$  g/100 g izbruska (SD 0,111) dobivenog po »klasičnom« postupku odnosno  $x = 2,199$  g/100 g izbruska (SD 0,166) za polimerizat dobiven u aparatu PRESSTHERM.

Za MAYOR je utvrđena srednja vrijednost  $x = 1,544$  g/100 g izbruska (SD 0,222) polimera dobivenog »klasičnim« postupkom odnosno  $x = 1,205$  g/100 g izbruska (SD 0,317) za polimerizat dobiven u aparatu PRESSTHERM. Donja granica detekcije MMA uz korištene kromatografske uvjete je 0,01 mg.

**Ključne riječi:** Plinska kromatografija, ostatni monomer, polimetilmetakrilati

Količina ostatnog monomera metil metakrilata (MMA) nakon provedene polimerizacije uz grijanje značajno ovisi o uvjetima polimerizacije te naročito o temperaturi postignutoj za vrijeme polimerizacije kao i o trajanju samog polimerizacijskog procesa (1).

Opisano je više metoda određivanja MMA. Prvenstveno su korištene plinskokromatografske metode (2—6) kvantitativnog određivanja ostatnog monomera nakon ekstrakcije iz polimernog materijala. Modifikacije su minimalne, a uglavnom se odnose na manje promjene u sistemu hlađenja prilikom ekstrakcije monomera iz polimernog materijala, načinu obrade i pripreme mljevenog polimernog materijala ili trajanju same ekstrakcije. U kromatografskom dijelu radilo se o promjenama vrste punila kolone a s time u vezi su i promjene potrebne radne temperature kolone.

Pošto se definitivno utvrdilo da je ostatni monomer iritans tkiva (zubnog mesa) a da se, prema većini autora njegov sadržaj u polimernom materijalu kreće i do 3%, jasno je da je u slučaju materijala BIOCRYL i MAJOR trebalo utvrditi (ili potvrditi) približno iste koncentracije te ustanoviti, da li način pripreme (varijacija »klasičnog« i »suvremenog« načina pripreme) ima ikakvog utjecaja na prisutne količine ostatnog monomera u oba studirana slučaja.

## EKSPERIMENTALNI DIO

### Priprema pločica polimetilmetakrilata

Materijal koji je korišten u ispitivanjima uglavnom se koristi u našoj zemlji. Materijal br. 1 je BIOCRYL, proizvođač je »Galenika« a materijal br. 2 proizveden je u Italiji pod nazivom MAJOR BASE, a proizvod je Major Dental Industry. Kapljevin (monomer) i fino pulverizirani polimer miješaju se u omjeru 1:3 (vol), približno 1 minutu te ostavi 7—8 minuta pokriveno, zbog hlapljivosti monomera. Materijal bubrenjem prelazi u plastičnu fazu te se unosi u kivetu odnosno kalupe u obliku pločice dimenzije 80×50×9 mm.

Nakon zatvaranja kivete odnosno kalupa vrši se tlačenje u aparatima za prešanje pod pritiskom od 50 kN. Poslije propisanog tlačenja kiveta odnosno pločice se premjeste u standardne stezače gdje ostaje pod pritiskom za sve vrijeme polimerizacije. Vrijeme »kivetiranja« (packing time) se počinje mjeriti 10—15 minuta nakon miješanja kapljevine i praška, uz bilješku o temperaturi (dopuštene devijacije  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ). Za jedan i drugi materijal korištena su dva postupka polimerizacije:

— »konvencionalni tip« — polimerizacija u kihalu bez kontrole temperature i pritiska;

— »suvremeni tip« — polimerizacija u standardiziranom aparatu za polimerizaciju (PRESSTHERM — BEGO).

Konvencionalna polimerizacija provedena je uranjanjem materijala u stezaču u hladnu vodu (cca  $14^{\circ}\text{C}$ , temperatura vode u vodovodnoj mreži) te grijanjem, kroz 35 minuta do  $70^{\circ}\text{C}$ , držanjem na toj temperaturi kroz 30 minuta te grijanjem vode do vrenja i ponovnim držanjem na toj temperaturi 30 minuta. Nakon toga, isključenjem grijanja, kupka se ohladi a polimerizat u stezaču se izvadi.

Suvremeni način polimerizacije proveden je u PRESSTHERM BEGO — aparatu (SR Njemačka), koji je opremljen potrebnim uređajima (termometar, manometar, sat). Proces je vođen tako da se, nakon uranjanja materijala u stezaču provela

- . faza — predgrijavanje kupke do  $70^{\circ}\text{C}$  u trajanju od 30 minuta
- . faza — održavanje temperature od  $70^{\circ}\text{C}$  u trajanju od 30 minuta
- . faza — zagrijavanje i povećanje temperature od  $70$ — $100^{\circ}\text{C}$  u trajanju od 30 minuta

4. faza — održavanje temperature na 100°C u trajanju od 30 minuta

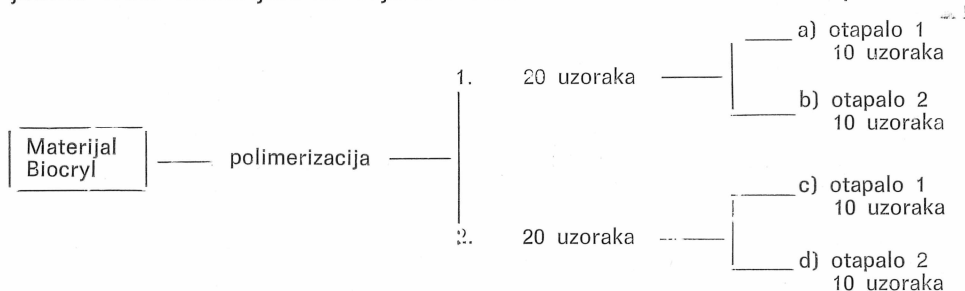
5. faza — isključenje aparata, hlađenje do sobne temperature.

Iz ohlađene kupke, nakon provedene polimerizacije po jednom ili drugom postupku, izvađen je kalup s pločicom, pločica je izvađena te je struganjem pripremljena dovoljna količina izbruska (2—2,50 g) za potrebe daljnjeg eksperimentalnog rada.

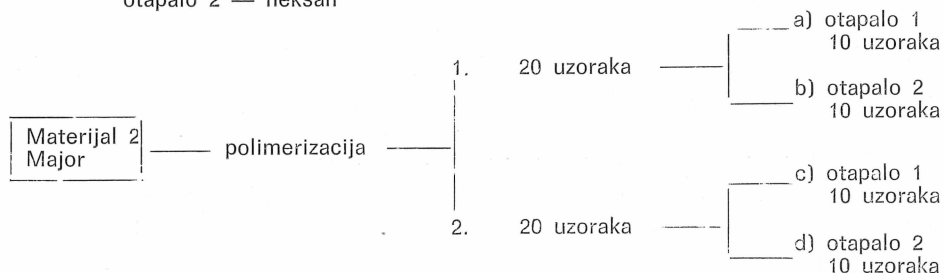
## MATERIJAL I METODE

Prašak polimeriziranog materijala (izbrusak) stavlejn je, nakon vaganja, u papirnati tuljac (»hilsu«) te stavljen u jednu od jedinica automatskog destilacijskog aparata firme TECATOR (TECATOR AB, Höganäs, Sweden). Istovremeno je ekstrakcija vođena na 6 ekstrakcijskih jedinica istog aparata. Ekstrakcija sa 20 ml otapala (metanol-otapalo 1 odnosno heksan — otapalo 2) se odvijala kroz tri sata na približno 80°C (temperatura grijalica). Sakupljeni ekstrakt u tikvici nadopunjen je na 25 ml otapalom koje je služilo za ekstrakciju, te je, nakon kraćeg mućkanja, u kromatograf injicirana količina od 1 µl.

Sheme 1 i 2 prikazuju program postupka i potreban broj uzoraka pojedine vrste materijala za ocjenu i statističku obradu dobivenih podataka.



Shema 1: Program polimerizacije i ekstrakcije kod materijala »Biocryl«  
 polimerizacija 1 — heterogeno zagrijavanje vodene kupke »klasičan način«  
 polimerizacija 2 — polimerizacija u aparatu (PRESSTHERM, »BEGO«)  
 otapalo 1 — metanol  
 otapalo 2 — heksan



Shema 2: Program polimerizacije i ekstrakcije kod materijala »Major«

Plinsko-kromatografsko određivanje provedeno je na aparatu SIGMA 1 kromatografski sistem s procesorom (PERKIN ELMER Co, Norwalk, Conn, USA), na koloni duljine 1,5 m, 6/3 staklene kolone punjene punilom DC-200 (10<sup>0/0</sup>) nanijetim na Chromosorb W HP, 100—200 mesh-a. Korišten je plameno-ionizacijski detektor (FID) a kao plin nosilac argon, 40 ml/min. Plinovi potrebni za gorenje detektora imali su protok H<sub>2</sub> 40 ml/min a zrak 300 ml/min. Temperatura injektora i detektora bila je 230°C a kolone 170°C. Analiza je trajala 10 minuta.

Uz navedene uvjete metil metakrilat (MMA) ima retenciono vrijeme 1,23 minute. Kvantitativna obrada provedena je automatski, primjenom vanjskog standarda.

## REZULTATI

Tablice 1 i 2 prikazuju dobivene rezultate mjerenja MMA i statističke podatke za materijale BIOCRYL i MAJOR.

Tablica 1. Ostatni monomer u polimerizatu »Biocryl« nakon polimerizacije oba postupka i ekstrakcije otapalom 1 i otapalom 2. Sadržaj MMA izražen u g/100 g izbruska što odgovara procentualnom odnosu (0/0)

	1 a	1 b	2 a	2 b
	2,09	0,115	2,05	0,129
	2,27	0,116	2,59	0,119
	2,05	0,144	2,31	0,121
	2,29	0,136	2,23	0,134
	2,04	0,132	2,25	0,141
	2,19	0,148	2,04	0,131
	2,24	0,137	2,09	0,116
	2,22	0,126	2,12	0,117
	2,13	0,129	2,17	0,121
	1,96	0,134	2,19	0,123
$\bar{x}$	2,148	x 0,132	$\bar{x}$ 2,199	$\bar{x}$ 0,125
SD	0,111	SD 0,011	SD 0,166	SD 0,008

Ocjena razlika istraživanih varijabli nakon provedene statističke obade izvršena je u par faza:

) Ocjena razlika s obzirom na termički postupak

Ocjena razlika nalaza ostatnog monomera između dva termička postupka, kod materijala »Biocryl«, sa ekstrakcijom monomera u metanolu, aje razliku koja nije statistički značajna na razini značajnosti od 5%.

$$+ A1 - C1 = 0,81 \quad 2,10 \quad (p \ 0,05)$$

Tablica 2. Ostatni monomer u polimerizatu »Major« nakon polimerizacije oba postupka i ekstrakcije otapalom 1 i otapalom 2. Sadržaj MMA izražen u g/100 g izbruska što odgovara procentualnom odnosu (‰)

	1 a	1 b	2 a	2 b
	1,57	0,092	1,15	0,067
	1,09	0,071	1,09	0,089
	1,88	0,082	1,84	0,033
	1,65	0,077	1,05	0,043
	1,49	0,072	1,04	0,046
	1,54	0,085	1,13	0,057
	1,44	0,094	1,09	0,066
	1,78	0,096	0,93	0,062
	1,36	0,093	1,02	0,085
	1,64	0,099	1,83	0,055
$\bar{x}$	1,544	$\bar{x}$ 0,086	$\bar{x}$ 1,205	$\bar{x}$ 0,0602
SD	0,222	SD 0,0102	SD 0,317	SD 0,0167

Ocjena razlika termičkih postupaka kod materijala »Biocryl« sa ekstrakcijom monomera u heksanu, daje razliku koja nije statistički značajna na razini značajnosti od 5‰.

$$+ B1 - D1 = 1,56 \quad 2,10 \quad (p \ 0,05)$$

Kod materijala »Major« ocjena razlika ostatnog monomera između termičkih postupaka, sa ekstrakcijom monomera u metanolu, daje razliku koja je statistički značajna na razini značajnosti od 5‰.

$$+ A2 - C2 = 2,81 \quad 2,09 \quad (p \ 0,05)$$

Kod materijala »Major«, ocjena razlika za ostatni monomer između termičkih postupaka, sa ekstrakcijom monomera u heksanu, daje razliku koja je statistički značajna na razini značajnosti od 5‰.

$$+ B2 - D2 = 4,24 \quad 2,09 \quad (p \ 0,05)$$

#### b) Ocjena razlika s obzirom na materijal

Ocjena razlika za ostatni monomer između materijala (polimerizata) »Biocryl« i »Major« u prvom termičkom postupku, sa ekstrakcijom monomera u metanolu, daje razliku koja je statistički značajna na razini značajnosti od 5‰.

$$+ A1 - A2 = 7,70 \quad 2,10 \quad (p \ 0,05)$$

Ocjena razlika ostatnog monomera između materijala »Biocryl« i »Major« u prvom termičkom postupku, sa ekstrakcijom monomera u heksanu daje razliku koja je statistički značajna na razini značajnosti od 5‰.

$$+ B1 - B2 = 9,76 \quad 2,10 \quad (p \ 0,05)$$

U drugom termičkom postupku ocjena razlika ostatnog monomera kod »Biocryl-a« i »Major-a«, s ekstrakcijom monomera u metanolu daje razliku koja je statistički značajna na razini značajnosti od 5%.

$$+ C1 - C2 = 8,86 \quad 2,09 \quad (p \ 0,05)$$

Ocjena razlika ostatnog monomera u drugom termičkom postupku, kod materijala »Biocryl« i »Major«, s ekstrakcijom monomera u heksanu, daje razliku koja je statistički značajna na razini značajnosti od 5%.

$$+ D1 - D2 = 11,59 \quad 2,23 \quad (p \ 0,005)$$

### c) Ocjena količine s obzirom na otapalo

Razlika količine ostatnog monomera između dva otapala su očigledno statistički značajne stoga što su srednje vrijednosti više od reda veličine, te nije potrebno računati Student test.

$$(A1 - B1, C1 - D1, A2 - B2, C2 - D2)$$

Biocryl	1. termički postupak	Metanol	B1	Heksan
		A1 $2,148 \pm 0,111$ (v = 5,2%)		D1
Biocryl	2. termički postupak	Metanol	D1	Heksan
		C1 $2,199 \pm 0,166$ (v = 7,5%)		D1
Major	1. termički postupak	Metanol	D2	Heksan
		A2 $1,544 \pm 0,222$ (v = 14,4%)		D2
Major	2. termički postupak	Metanol	B2	Heksan
		C2 $1,205 \pm 0,317$ (v = 26,3%)		B2

hema 3: Prikaz aritmetičkih sredina, standardnih devijacija i koeficijenata varijabilnosti za nalaz ostatnog monomera (s obzirom na materijal, termički postupak i otapalo)

## DISKUSIJA

Obrada akrilatnog uzorka za analizu ostatnog monomera u plinskom kromatografu iziskuje posebnu pažnju. Neki autori čak dovode u pitanje točnost konačnih rezultata zbog mogućeg utjecaja tehnike pripreme bruska. Tako Fletcher (6) opisuje moguću dekompoziciju prilikom usitavanja akrilata pomoću svrdla koje se vrti brzinom od 340 okretaja u minuti. Porast temperature na pločici može dovesti do takve depolimerizacije. Da bi se rizik naknadne depolimerizacije smanjio, uzorci su, u ovom redu, bili usitnjeni primjenom srednje grube turpije za drvo.

Raniji radovi pokazuju da su se Huggett i sur. (5), Austin i Baker (2) i drugi, za ekstrakciju ostatnog monomera služili polarnim otapalom (metanol), dok se nepolarno otapalo (heksan) ne susreće u literaturi. Razlike u uspješnosti ekstrakcije, kako je iz statističkih podataka vidljivo za oba ispitana materijala, nisu statistički značajne, premda se mogao očekivati daleko viši iscrpak u slučaju polarnog ekstrakcijskog sredstva.

Kod materijala Major (materijal II) polimerizacijski postupak 2 daje znatno manju količinu ostatnog monomera nego postupak 1. Razlika između postupka polimerizacije uz ekstrakciju s oba otapala daje rezultate koji su statistički značajni, dakle postoje razlike u ostatnom monomeru s obzirom na proveden postupak polimerizacije. Očito je, dakle, da moderniji postupak (postupak II kontroliran s obzirom na temperaturu, tlak i trajanje pojedinih faza procesa) rezultira kvalitetnijim polimerizatom.

Razlika rezultata ekstrakcije ostatnog monomera između metanola i heksana u oba materijala i kod obiju postupaka statistički je značajna, što je očigledno i bez Student-testa, čime je jednoznačno ustanovljena kompletnost ekstrakcije ostatnog monomera u polarnom otapalu (metanol).

Uzorci polimernog materijala dobiveni ovim postupkom, koji može biti okarakteriziran kao »dulji« postupak, rezultiraju relativno niskim sadržajem ostatnog monomera, kako su to već uočili Austin i Basker (2). Približno isti rezultat dobivaju i Jerolimov i suradnici (7) što ukazuje na nužnost produljene faze kuhanja na 100°C.

#### GAS-CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF RESIDUAL MONOMER IN POLYMETHYLMETHACRYLATE DENTAL MATERIALS

##### Summary

A gas-chromatographic method for fast and quantitative determination of residual monomer (methylmethacrylate, MMA) in the polymethylmethacrylate mixture obtained by mixing polymerized powder and monomer from two different manufacturers (Biocryl and Mayor) was established. The material was prepared in two different ways: by the so-called classic and by current procedures.

Pulverized material was extracted by methanol and the content of free methylmethacrylate in the extract measured using a flame ionization detector on a 1.5 m, 6/3 mm glass column with a DC-200 filling (10<sup>0</sup>%) on a Chromosorb WHP, 100/120 mesh and at constant temperature of 170°C.

For Biocryl, mean values  $x = 2.147$  g/100 g of ground specimen (SD, 0.111) obtained by the »classic« procedure, and  $x = 2.199$  g/100 g of ground specimen (SD, 0.166) for polymerisate obtained in a Presstherm device, respectively, were obtained.

For Mayor, mean values  $x = 1.544$  g/100 g of ground specimen (SD, 0.222) of the polymer obtained by the »classic« procedure, and  $x = 1.205$  g/100 g of ground specimen (SD, 0.317) for polymerisate obtained in a Presstherm device, respectively, were recorded. The lower limit of MMA detection under chromatographic conditions was 0.01 mg.

**Key words:** Gas-chromatography, residual monomer, polymethylmethacrylate

## Literatura

1. SZABO G, STAFFORD GD, HUGGETT R, BROOKS SC: The loss of residual monomer from denture base polymers coated with an ultraviolet light-activated polymer. *Dent Mater* 1987; 3:64—66.
2. AUSTIN AT, BASKER RM: The level of residual monomer in acrylic denture base materials. *Br Dent J* 1980; 149: 281—286.
3. DOUGLAS WH, BATES JF: The determination of residual monomer in poly methyl metacrylate denture-base resin. *J Mater Sci* 1978; 13:2600—2604.
4. SMITH DC, BAINES ME: The detection and estimation of residual monomer in poly methyl metacrylate. *J Dent Res* 1956; 35:16—24.
5. HUGGETT R, BROOKS SC, BATES JF: The effect of different curing cycles on levels of residual monomer in acrylic resin denture base materials. *Quint Dent Technol* 1984; 8:365—371.
6. FLETCHER AM, PURNAVEJA S, AMIN WM, RITCHIE GM, MORADIAUS S, DOOD AW: The level of residual monomer in self-curing denture-base materials. *J Dent Res* 1983; 62:118—120.
7. JEROLIMOV V, HUGGETT R, BROOKS SC, BATES JF: The effect of variations in the polymer/monomer mixing ratios on residual monomer and flexural properties of denture base materials. *Dent Technol* 1985; 9:431—434.