

# Istraživanje zaostalog benzoi peroksida u poli (metilmetakrilatnim) smolama postupkom plinske kromatografije

A Study of Residual Benzoyl Peroxide  
in Poly (methyl methacrylate) Resins by Gas  
Chromatography

Ante Omrčen  
Vjekoslav Jerolimov\*  
Anđa Alajbeg\*\*

Nova bolnica Zagreb  
\* Stomatološki fakultet  
Sveučilišta u Zagrebu  
\*\* INA – razvoj i istraživanje  
Zagreb

## Sažetak

Svrha rada bila je proučiti razlike nalaza zaostalog benzoi peroksida, kao i pouzdanost plinske kromatografije u kvantificiranju zaostalog benzoi peroksida u poli (metilmetakrilatnim) smolama. U radu su rabljeni akrilatni pripravci dobiveni toplom polimerizacijom četiriju različitih poli (metilmetakrilata): Futuracryl 2000 (Schuetz-Dental); Poli-Dent K-30S (Polident); Stelon LP (Galenika); i Biocryl-R (Galenika). Sva četiri materijala su polimerizirana kroz tri polimerizacijska postupka: a) kratkovremeni – 30 minuta na 70°C i 30 minuta na 100°C; b) srednjovremeni – 2 sata na 70°C i 1 sat na 100°C; te c) dugovremeni – 7 sati na 70°C i 3 sata na 100°C. Svi polimerizacijski postupci obavljani su u automatskom aparatu za polimerizaciju »KaVo«, tip EWL-5518 (Leutkirch, SR Njemačka). Pripravci su usitnjeni drobljenjem i otopljeni u metilen kloridu. Količina zaostalog benzoi peroksida određena je postupkom plinske kromatografije na aparatu PYE UN-CAM 304 (Cambridge, V. Britanija).

Rezultati istraživanja zaostalog benzoi peroksida iz polimerizata pokazuju ustaljeni pad vrijednosti od kratkovremenog prema dugovremenom polimerizacijskom postupku. Ne postoji statistički značajna razlika u nalazu zaostalog benzoi peroksida niti između četiri različita proizvođača ni među različitim polimerizacijskim postupcima. Plinska kromatografija se nije pokazala pouzdanim postupkom za kvantitativno određivanje benzoi peroksida upravo zbog njegove reaktivnosti, pa bi dobivene rezultate bilo zanimljivo usporediti s rezultatima mjerenja nekom metodom »na hladno« (infracrvena spektrofotometrija ili ultraljubičasta spektrofotometrija).

Ključne riječi: zaostali benzoi peroksid, topopolimerizirajući akrilati, plinska kromatografija

Acta Stomatol. Croat.  
1993; 27: 263–271

IZVORNI  
ZNANSTVENI RAD

Primljeno: 21. listopada 1993.  
Received: October 21, 1993

## Uvod

Akrilatni polimeri su sintetske smole koje su danas u stomatologiji najzastupljenije kao i pomoćni materijali (1). Akrilati, po svjetskim standardima, moraju zadovoljavati sve uvjete za primjenu u usnoj šupljini. I pored dostignute visoke kvalitete, današnji akrilati imaju i nedostatke, kao što su: poroznost, granularnost, dimenzionalna nestabilnost te zaostali monomer i benzoil peroksid.

Benzoil peroksid služi kao inicijator polimerizacije i nalazi se u prahu polimetilmetakrilata u koncentraciji 0,2–0,5 % (2, 3, 4). U literaturnim podacima o benzoil peroksidu naznačene su pretpostavke, pa i tvrdnje, da zaostali benzoil peroksid djeluje iritativno-toksično i alergizirajuće na oralnu sluznicu (5, 6, 7, 8). Zaostali benzoil peroksid direktno ovisi i o stupnju polimerizacije (9, 10) i proporcionalno pada s dužinom polimerizacijskog postupka, a u izravnoj je vezi s početnom koncentracijom benzoil peroksida u polimetilmetakrilatnom prahu (11).

Dosadašnja istraživanja zaostalog benzoil peroksida tako su rijetka da nisu mogla zasigurno dati prednost nekoj od analitičkih metoda. Korištene su metode ultraljubičaste spektrofotometrije (9) i plinske kromatografije (12).

Pregledom oskudne literature i saznanja postavljena je svrha istraživanja s namjerom da se utvrdi utjecaj triju različitih polimerizacijskih postupaka na količinu zaostalog benzoil peroksida u polimerizatima četiriju komercijalnih akrilatnih proizvoda, te razlika u količini zaostalog benzoil peroksida. Namjera je bila, nadalje, odrediti razliku u nazočnosti zaostalog (neiskorištenog) benzoil peroksida između polimerizata različitih komercijalnih toplopolimerizirajućih akrilatnih proizvoda, kao i provjeriti pouzdanost postupka plinske kromatografije u pretraživanju zaostalog benzoil peroksida.

## Materijal i postupci

Za ispitivanje nazočnosti benzoil peroksida u polimetilmetakrilatu upotrijebljeni su materijali četiriju različitih proizvođača. Sva četiri materijala nalaze se na tržištu u obliku kapljevine i praška, a spadaju u skupinu smola tipa I klasa 1 prema specifikaciji FDI-a, br. 3 i ADA standardu br. 12 (tablica 1).

Akrilatno tijesto potrebno za kivetiranje dobili smo miješanjem kapljevine i praška u

Tablica 1. Polimetilmetakrilatni materijali korišteni u istraživanju

Table 1. Polymethylmethacrylate materials used in the study

MATERIJAL		BROJ ŠARŽE	
MATERIJAL	PROIZVOĐAČ	POLIMER (PRAH)	MONOMER (KAPLJEVINA)
Futuracryl 2000	Schütz-Dental	221187	221019
Poli-Dent K-30 S	Polident	176	80
Stelon LP	Galenika	752911	11826
Biocryl-R	Galenika	82358-3	82295/49

omjeru propisanom od svakog proizvođača. Tjestasta smjesa unosila se u kalupe dimenzija 40x10x20 mm za sva četiri materijala. Nakon tlačenja u aparatu pod pritiskom od 700 kp, kivete su stavljene u aparat za polimerizaciju tvrtke »KaVo« tip EWL-5518 (Leutkirch, SR Njemačka) zapremine 8 litara. Aparat za polimerizaciju ima ugrađen termostad i dva sata za automatsko programiranje trajanja polimerizacije.

Vremenski kratkovremenoj, srednjovremenoj i dugovremenoj polimerizaciji, ranije detaljno opisanima i u tablici 2 sažeto prikazanim, podvrgnuli smo po deset priprema od svakoga pojedinog proizvođača.

Tablica 2. Polimerizacijski postupci primijenjeni u istraživanju

Table 2. Polymerization procedures used in the study

KRATKOVREMENA	SREDNJOVREMENA	DUGOVREMENA
30' 70° C	2 <sup>h</sup> 70° C	7 <sup>h</sup> 70° C
+	+	+
30' 100° C	1 <sup>h</sup> 100° C	3 <sup>h</sup> 100° C

Nakon završenih polimerizacijskih postupaka dobili smo 120 polimeriziranih akrilatnih pločica potrebnih za plinsko-kromatografsku analizu. Uzorak za analizu dobili smo drobljenjem pločica kliještima za rezanje pripravaka (13). Odvagani pripravci drobljevine od po 3 grama

otapani su u metilenkloridu (14), nakon čega je provedeno taloženje n-heksanom (Kemika, Zagreb). Kao unutrašnji standard koristili smo se 0,1%-tnim etilbenzenom otopljenim u n-heksanu. Otapanje i taloženje obavljeno je pri sobnoj temperaturi od 21°C u trajanju od 24 sata. Količinu od 1–2 mikrolitre (15) bistrog uzorka unijeli smo u injektorski blok plinskog kromatografa.

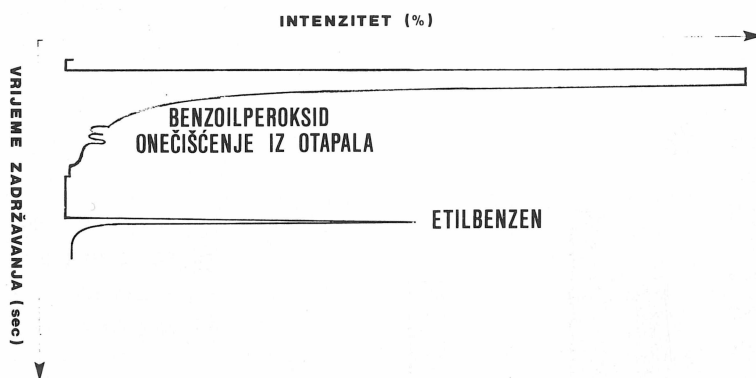
Plinska kromatografija temelji se na diferencijalnoj adsorpciji sastojaka smjese koja se kreće u odnosu na neki kruti ili tekući adsorbens (15). Prednost ovoga, instrumentalnog postupka, u odnosu na druge postupke, odražava se u njegovoj osjetljivosti, brzini, točnosti i jednostavnosti kod separacije, identifikacije i određivanja hlapljivih spojeva. Odijeljeni sastojci, nakon izlaska iz kromatografske kolone, određuju se i kvantificiraju u uređaju koji registrira nazočnost izoliranoga sastojka, u struji plina nositelja, uz čimbene funkcije vremena (detektor). Odziv detektora registrira se na pisaču kao kromatogram. Vrijeme zadržavanja karakteristična je veličina za svaki izolirani sastojak, a visina krivulje i površina ispod nje proporcionalna je količini sastojka (slika 1).

rizacije primijenjen je postupak unutrašnjeg standardiziranja ili takozvano indirektno kalibriranje. Kao unutrašnji standard koristili smo se 0,1%-tnom otopinom etilbenzena (Kemika, Zagreb) u metilenkloridu (Kemika, Zagreb). Iz potpunog plinskog kromatograma za svaki je ispitivani uzorak određena čistoća benzoil peroksida za svakoga pojedinog proizvođača, kao i čistoća benzoil peroksida koji se koristio za pripremu standardnih otopina.

Statistička obrada izvršena je računalom PC-286 ELMET, a primijenjen je univarijantni pristup koji je poslužio za deskripciju podataka te ocjenu razlika (16,17). Ocjena razlika aritmetičkih sredina učinjena je Studentovim testom, a vjerodostojnost određena na razini  $p < 0,05$ .

## Rezultati

Rezultati svih navedenih polimerizacijskih postupaka prikazani su u tablicama 3, 4 i 5. Vrijednosti benzoil peroksida konzistentno pokazuju pad u skladu s povećanjem trajanja polimerizacijskog postupka.



Slika 1. Tipičan plinski kromatogram polimetilmetakrilatnog materijala polimeriziranog kratkovremenim postupkom

Figure 1. A typical gas chromatogram of a polymethylmethacrylate material polymerized by short term procedure

U našem slučaju korišten je instrument PYE UNICAM 340 (Cambridge, Velika Britanija). Kromatografsko odjeljivanje izvršeno je na kapilarnoj koloni uz određene uvjete analize, a ispitivani sastojci registrirani su na plamenoioni-zacijskom detektoru. Za kvantitativno određivanje ostatka benzoil peroksida nakon polime-

Također je utvrđena razlika među materijalima. Razlika među materijalima, s obzirom na nalaz benzoil peroksida, zadržava podjednaki odnos u polimeriziranim pripravcima svih triju polimerizacijskih postupaka (slika 2).

Analiza varijance pokazala je da nema razlika u varijabilnosti ispitivanih obilježja te-

Tablica 3. Nalaz zaostalog benzoil peroksida (%) istraživanih materijala, polimeriziranih kratkovremenim polimerizacijskim postupkom (FA KP = Futuracryl 2000, PD KP = Poli-Dent K-305, ST KP = Stelon LP, BR KP = Biocryl-R)

Table 3. Finding of residual benzoyl peroxide (in%) in the materials polymerized by short-term procedure of polymerization

UZORAK (N=10)	X(%)	SD(±)	CV(%)	MIN(%)	MAX(%)
FA KP	0,007	0,001	14,3	0,006	0,007
PD KP	0,008	0,001	12,5	0,007	0,008
ST KP	0,008	0,001	12,5	0,007	0,008
BR KP	0,010	0,001	10,0	0,009	0,010

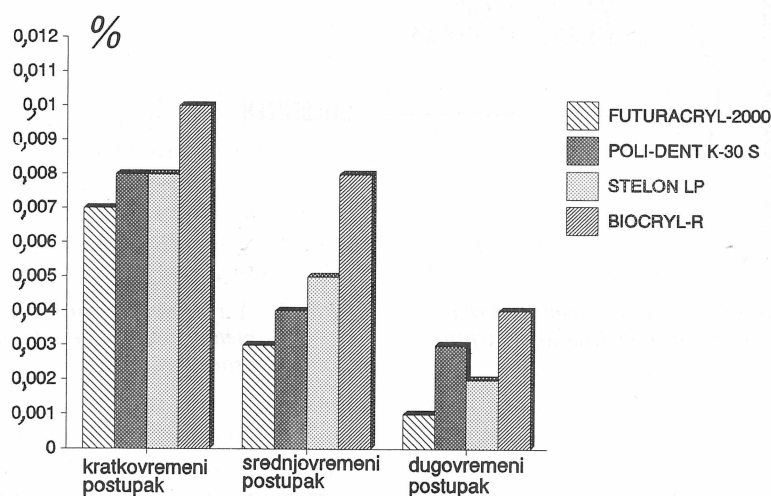
Tablica 4. Nalaz zaostalog benzoil peroksida (%) istraživanih materijala, polimeriziranih srednjovremenim polimerizacijskim postupkom (FA SP = Futuracryl 2000, PD SP = Poli-Dent K-305, ST SP = Stelon LP, BR SP = Biocryl-R)

Table 4. Finding of residual benzoyl peroxide (in%) in the materials polymerized by medium-term procedure of polymerization

UZORAK (N=10)	X(%)	SD(±)	CV(%)	MIN(%)	MAX(%)
FA SP	0,003	0,001	33,3	0,002	0,003
PD SP	0,004	0,000	0,0	0,004	0,004
ST SP	0,005	0,001	20,0	0,004	0,005
BR SP	0,008	0,000	0,0	0,008	0,008

stiranih varijabli, pa je tako dopuštena ocjena značajnosti razlika t-testom (Studentov test). Značajnost je određena na razini 5% ( $p < 0,05$ ). Rezultati ocjena razlika aritmetičkih sredina istraživanih varijabli, s aspekta trajanja polimerizacije (kratkovremeni, srednjovremeni i dugovremeni postupak), ne pokazuju značajnost razlike nalaza benzoil peroksida u priprav-

cima polimetilmetakrilata, polimeriziranih različitim polimerizacijskim postupcima. Rezultati ocjene razlika istraživanih varijabli s obzirom na vrstu korištenih polimetilmetakrilata (Futuracryl-2000, Poli-dent K-309, Stelon LP i Biocryl-R), pokazuju da ne postoji značajnost razlika između pripravaka različitih vrsta materijala.



Slika 2. Histogramski prikaz nalaza zaostalog benzoil peroksida istraživanih materijala za sva tri polimerizacijska postupka

Figure 2. Histogram of the findings of residual benzoyl peroxide in the investigated materials for the three procedures of polymerization

Tablica 5. Nalaz zaostalog benzoil peroksida (%) istraživanih materijala, polimeriziranih dugovremenim polimerizacijskim postupkom

(FA DP = Futuracryl 2000, PD DP = Poli-Dent K-305, ST DP = Stelon LP, BR DP = Biocryl-R)

Table 5. Finding of residual benzoyl peroxide (in%) in the materials polymerized by long-term procedure of polymerization

UZORAK (N=10)	X(%)	SD(±)	CV(%)	MIN(%)	MAX(%)
FA DP	0,001	0,000	0,0	0,001	0,001
PD DP	0,003	0,000	0,0	0,003	0,003
ST DP	0,002	0,000	0,0	0,002	0,002
BR DP	0,004	0,001	25,0	0,003	0,004

## Rasprava

Posebnu pozornost iziskuje obrada akrilatnog pripravka za analizu zaostalog benzoil peroksida. Utjecaj tehnike pripreme uzorka dovodi u pitanje točnost konačnog rezultata. Prigodom usitnjavanja akrilata svrdlom koje se vrti brzinom većom od 340 okretaja u minuti, postoji mogućnost dekompozicije materijala. Realnost rezultata analize može se izmijeniti ukoliko porast temperature na pripravku dovede do depolimerizacije (18).

Primijenjen je način usitnjavanja pomoću bušilice ispod 340 okretaja u minuti (19, 20, 21). Neki smatraju da se, zbog zagrijavanja pripravka prigodom usitnjavanja, koncentracija zaostalog monomera može smanjiti. Da se izbjegne rizik naknadnog zagrijavanja (22, 23), preparci se usitnjavaju struganjem pomoću srednje gruboga strugača za drvo. U novijim istraživanjima, za usitnjavanje pripravka upotrebljavaju se kliješta za rezanje (13). U ovom radu primjenjivao se postupak drobljenja kliještima za rezanje. Budući da su mogućnosti zagrijavanja materijala svedene na minimum, što tvrdi i Pavičić u svom radu, izabran je upravo ovaj postupak.

Radi uspješne ekstrakcije zaostalog benzoil peroksida u poliakrilatnim pripravcima, ekstrakcija zaostalog monomera, kao i benzoil peroksida, obavljala se, kao što prijašnji radovi pokazuju, polarnim otapalom metanolom (20, 24, 25, 26), dok se nepolarno otapalo heksan pokazalo neuspješnim (22, 23).

Uzevši u obzir tehniku usitnjavanja pripravka, kao i izbor *plinske kromatografije* u postupku dokazivanja zaostalog benzoil peroksida, u ovom je istraživanju korišteno otapalo *metilen klorid* kao provjereno kvalitetno otapalo za polimetilmetakrilatne smole (14).

U literaturi se navode količine benzoil peroksida u polimernom prašku u rasponu od 0,2 – 1,5%. Detaljno istraživanje količine benzoil peroksida u komercijalnom polimernom prašku nije bilo predmet ovoga istraživanja. Pokusno su analizirani uzorci komercijalnih polimernih prašaka korištenih u ovom istraživanju, ali su utvrđene znatno manje količine od onih navedenih u literaturi (3, 4, 11, 27, 28).

Rezultati istraživanja pokazali su da količina benzoil peroksida kontinuirano opada s dužinom polimerizacijskoga postupka, pri čemu se prvenstveno misli na dužinu trajanja polimerizacije na 100°C. Testiranjem razlika triju raznovrsnih skupina preparata s obzirom na duljinu polimerizacijskoga postupka, nisu utvrđene statistički značajne razlike. Dakle, opadanje vrijednosti nalaza benzoil peroksida, obrnuto proporcionalno duljini trajanja polimerizacije, pokazuje konzistentnost ali ne i značajnost. Pad vrijednosti benzoil peroksida logična je posljedica trajanja polimerizacijskoga postupka provedenog toplinom kao jednoga od načina aktiviranja raspada benzoil peroksida, te stvaranja slobodnih radikala, što je u skladu s dosad poznatim podacima iz literature o ulozi benzoil peroksida i načinu aktivacije (2, 3, 29, 30).

Smith (9) tumači kako koncentracija benzoil peroksida rapidno opada u početku polimerizacijskoga postupka, te s vremenom postaje linearna, tumačeći kako je potrebno 6 sati polimerizacije na 100°C da bi količina benzoil peroksida u akrilatnom polimerizatu bila zanemarljiva. Imajući to u vidu, usporedivši količinu benzoil peroksida dobivenu u našem istraživanju s količinom benzoil peroksida originalnih polimernih prašaka, očito je da se njegova koncentracija naglo snižuje u početku toplinskoga polimerizacijskog postupka. To je u skladu s rezultatima Smithovog istraživanja (9). Bilo bi zanimljivo istražiti količinu benzoil peroksida toplopolimerizirajućih akrilata kod kojih su kraći polimerizacijski periodi, ukupnoga trajanja od 1 sata. Bilo bi logično očekivati znatno veću količinu zaostalog benzoil peroksida od dobivenih u ovom istraživanju. Smith također navodi da sve proteze polimerizirane u uobičajenim

uvjetima sadrže znatne količine zaostalog benzoil peroksida.

Istraživanje i usporedba količine zaostalog benzoil peroksida s aspekta različitih materijala pokazali su da nema značajne statističke razlike među materijalima. Iako su dobivene vrijednosti (aritmetička sredina) svih materijala različite, one sadrže iste ili slične međusobne odnose u sva tri polimerizacijska postupka. Drugim riječima, rezultati upućuju na to da količina zaostalog benzoil peroksida ne ovisi samo o trajanju polimerizacijskoga postupka aktiviranog toplinom, već i o početnoj količini benzoil peroksida u komercijalnom polimernom prahu, na što upozoravaju i pokusne provjere nalaza benzoil peroksida u originalnim polimernim prašcima istraživanih materijala.

Kako navode Rose i suradnici (28), polimerizacijski tijek i toplinsko ponašanje akrilata ne ovise samo o početnoj količini benzoil peroksida, već i o njegovoj vrsti. Navodi se da su među više vrsta peroksida, *aromatični peroksidi*, naročito p-klorobenzoil peroksid, najučinkovitiji. To znači da bi se u daljnjim istraživanjima, uspoređujući različite materijale, trebalo više pozornosti posvetiti utvrđivanju vrste inicijatora, a ne samo njegovoj početnoj količini.

Prema navodima Smitha (9), snižavanje koncentracije benzoil peroksida pod utjecajem dužine polimerizacije (naročito na temperaturi od 100°C) analogno je sniženju količine zaostalog monomera, što su očito dva paralelna, međusobna procesa. Pretraživanje količine zaostalog benzoil peroksida ima slično ili isto značenje kao i pretraživanje zaostalog monomera za ocjenu uspješnosti polimerizacijskoga postupka. U polimerizacijskim postupcima kratkog trajanja na 100°C, nalazimo znatne dijelove zaostalog benzoil peroksida i zaostalog monomera, dok ih s produljenjem polimerizacijskog postupka nalazimo sve manje i manje, a time je i polimerizat kvalitetniji (11).

S obzirom na *toksičko, iritativno i alergizirajuće* djelovanje akrilata na oralnu sluznicu, naročito sluznicu ležišta proteze, mišljenja su različita. Neki autori smatraju da razne komponente akrilatne smole mogu biti potencijalno štetne, pa tako i benzoil peroksid (5). Tako Bergman (6) opisuje kako se sastojci akrilatne baze, između ostalog i benzoil peroksid, otapaju u pljuvački te dolaze u dodir s oralnom mukozom, čime mogu izazvati različite reakcije.

Međutim, ima autora koji nisu utvrdili osjetljivost sluznice na benzoil peroksid (7, 31). Devlin i Watts (8) navode kako u stomatološkoj literaturi ne postoji nepobitan dokaz za alergijsku reakciju na benzoil peroksid. Na temelju poznavanja literature o dermatološkim reakcijama, moguće je očekivati da bi određena koncentracija benzoil peroksida, uz prečestu izloženost, mogla dovesti do alergijskih reakcija u osoba s akrilatnim protezama.

Također treba imati u vidu koncentraciju benzoil peroksida u komercijalnom polimernom prašku, kao i njegovo ponašanje tijekom polimerizacije, jer se navodi kako u određenim količinama i okolnostima može prouzročiti poroznost akrilatne baze. Kako navode Jerolimov i suradnici (11), u tom bi smislu trebalo odabrati takve akrilatne materijale koji imaju malu koncentraciju benzoil peroksida u komercijalnom izvornom polimernom prašku, uz ostale okolnosti, kao što je debljina protezne baze. Ovi se navodi odnose na ubrzane polimerizacijske postupke, pa bi bilo zanimljivo istražiti poroznost zbog benzoil peroksida, koristeći se polimerizacijskim postupcima koji su primijenjeni u ovom radu.

U literaturi nije pronađen veći broj komparabilnih istraživanja o benzoil peroksidu, no, iz postojećih izvora vidljivo je da su u pretragama zaostalog benzoil peroksida korištene plinska kromatografija i ultraljubičasta spektrofotometrija. Iz raspoloživih literaturnih podataka teško je komparirati vlastita istraživanja s podacima drugih autora. Rezultati ovog istraživanja, uključujući i probno utvrđivanje količine benzoil peroksida u originalnom polimernom prašku, navode na pretpostavku kako je benzoil peroksid, kao vrlo osjetljiva i reaktivna supstanca, suviše delikatan da bi mogao u postupku plinske kromatografije biti korektno dokazan.

Zbog nestabilne građe molekule benzoil peroksida, što je uvjetovano zahtjevom za reaktivnošću, može se očekivati da u grijanom injekcijskom bloku plinskog kromatografa dio benzoil peroksida podlegne razgradnji. To bi moglo prouzročiti smanjene rezultate (sistemsku pogrešku), te bi u budućim studijama dobivene rezultate valjalo usporediti s rezultatima mjerenja »na hladno«, kao što su infracrvena spektrofotometrija, ultraljubičasta spektrofotometrija u vidljivom spektru (UV/VIS) ili koja druga prikladna spektroskopska analiza.

## Zaključak

Iz provedenoga istraživanja i rasprave može se zaključiti kako je benzoil peroksid suviše delikatna i reaktivna supstanca, a postupak plinske kromatografije vjerojatno nedovoljno prikladan, pa su dobivene vrlo niske vrijednosti zaostalog benzoil peroksida, uz razmjerno veliki koeficijent varijabilnosti. Takvi rezultati nisu omogućili dobivanje statistički značajnih razlika među testiranim skupinama, te se odgovori na postavljena pitanja ne mogu dati u obliku čvrstih zaključaka.

Konzistentnost ponašanja rezultata, sukladno podacima iz literature, upućuje na slijedeće konstatacije:

1. rezultati upućuju na činjenicu da količina zaostalog benzoil peroksida opada s dužinom polimerizacijskoga postupka;
2. količina zaostalog benzoil peroksida u polimeriziranom akrilatu ovisi o početnoj količini benzoil peroksida u originalnom polimernom prašku;
3. karakteristike plinsko kromatografskog postupka, uz visoku reaktivnost benzoil peroksida, upozorile su na nužnost daljnjih istraživanja u kojima bi se primijenili neki drugi detekcijski postupci istraživanja, kao što su razni spektrofotometrijski postupci.

---

## A STUDY OF RESIDUAL BENZOYL PEROXIDE IN POLY (METHYL METHACRYLATE) RESINS BY GAS CHROMATOGRAPHY

### Summary

*The aim of this study was to assess differences in the findings of residual benzoyl peroxide and the value of gas chromatography in the quantification of residual benzoyl peroxide in poly(methyl methacrylate) resins. Acrylate preparations obtained by heat polymerization of four poly(methyl methacrylates), i.e. Futuracryl 2000 (Schuetz-Dental), Poli-Dent K-30S (Polident), Stelon LP (Galenika) and Biocryl-R (Galenika), were used in the study. All the four materials were polymerized by three different procedures of polymerization: a) short-term, 30 min at 70°C and 30 min at 100°C; b) medium-term, 2 h at 70°C and 1 h at 100°C; and c) long-term, 7 h at 70°C and 3 h at 100°C. All the three procedures of polymerization were performed in an automated KaVo, type EWL-5518 device for polymerization (Leutkirch, Germany). The preparations were crushed into fragments and dissolved in methylene chloride. The amount of residual benzoyl peroxide was determined by gas chromatography on a Pye Unicam 304 instrument (Cambridge, UK). Results of the study of residual benzoyl peroxide in polymerisates showed the values to be on a steady decline from the short-term to the long-term procedure. No statistically significant differences were observed either in the findings of residual benzoyl peroxide among the four different preparations or among the three polymerization procedures employed. Due to its reactivity, gas chromatography failed to be proved as a reliable procedure for quantitative determination of benzoyl peroxide.*

---

Adresa za korespondenciju:  
Address for correspondence:

Dr. Vjekoslav Jerolimov  
Zavod za mobilnu protetiku  
Stomatološkog fakulteta  
Sveučilišta u Zagrebu  
Gundulićeva 5  
41000 Zagreb, Hrvatska

*Comparison of the results of this study with those obtained by some of the so-called »cold« methods (e.g., infrared spectrophotometry or ultraviolet spectrophotometry) might produce interesting information.*

*Key words: residual benzoyl peroxide; heat-polymerizing acrylates; gas chromatography*

## Literatura

1. AMERICAN DENTAL ASSOCIATION. Guide to dental materials and devices. Chicago: American Dental Association, 1972–1973; 96–105.
2. PHILIPS R W. Skinner's science of dental materials. 8th Ed. Philadelphia – London. Toronto – Mexico City – Rio de Janeiro – Sydney – Tokyo: W.B. Saunders Company, 1982; 157–176.
3. COMBE E C. Notes on dental materials. 5th Ed. Edinburgh: Churchill Livingstone, 1989; 47–57 i 255–267.
4. Mc CABE J F. Applied dental materials. 7th Ed. London – Edinburgh – Boston – Melbourne – Paris – Berlin – Vienna: Blackwell Scientific Publications, 1990; 78–86.
5. BUDTZ-JOERGENSEN E. The significance of *Candida albicans* in denture stomatitis. *Scand J Dent Res* 1974; 82:151–190.
6. BERGMAN B. The effects of prosthodontic materials on oral tissues. *Oral Sci Rev* 1977; 10:75–93.
7. WEAVER R E, GOEBEL W M. Reactions to acrylic resin dental prostheses. *J Prost Dent* 1980; 43:138–141.
8. DEVLIN H, WATTS D C. Acrylic »Allergy«. *Br Dent J* 1984; 157:272–275.
9. SMITH D C. The acrylic denture base. The peroxide concentration in dental polymers. *Br Dent J* 1959; 18: 62–67.
10. HUGGETT R, BROOKS S C, BATES J F. Which curing cycle is the best? *Dent Tech* 1985; 38:11–16.
11. JEROLIMOV V, BROOKS S C, HUGGETT R, BATES J F. Rapid curing of acrylic denture base materials. *Dent Mater* 1989; 5:18–22.
12. ZEITEK M. Chromatographic determination of the residual monomer in acrylates at the example of Metapleks. *Stomatol DDR* 1985; 35:267–269.
13. PAVIČIĆ Đ. Istraživanje zaostalog monomera u poli(metilmetakrilatnim) smolama postupkom infracrvene spektroskopije. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 1992. Magistarski rad.
14. BASKER R M, AUSTIN A T. The clinical significance of the effect of certain variables on the residual monomer content of acrylic resin. The Proceedings of the Eur Prosthodontic Assoc, 1981; 129.
15. DEUR-ŠIFTAR Đ. Plinska kromatografija, U: FILIPOVIĆ I, SABIONCELLO P. Laboratorijski priručnik 1. dio, Zagreb: Tehnička knjiga – Grafički zavod Hrvatske, 1978; 557–601.
16. PETZ B. Osnovne statističke metode. III izd. Zagreb: Izdavački zavod JAZU, 1974.
17. SWINSCOW T O W. Statistics at Square One. London: British Medical Association, 1983.
18. FLETCHER A M, PURNAVEJA S, AMIN W M, RITCHIE G M, MORADIANS S, DODD A W. The level of residual monomer in self-curing denture-base materials. *J Dent Res* 1983; 62:118–120.
19. LAMB D J, ELLIS B, PRIESTLEY D. Loss into water of residual monomer from autopolymerizing dental acrylic resin. *Biomaterials* 1982; 3:155–159.
20. HUGGETT R, BROOKS S C, BATES J F. The effect of different curing cycles on levels of residual monomer in acrylic resin denture base material. *Quintessence Dent Technol* 1984; 8:365–371.
21. GUINTA J, ZABLOTSKY N. Allergic stomatitis caused by self-cured polymerizing resin. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol* 1976; 41:631–637.
22. KRHEN J. Studij zaostalog monomera u polimetilmetakrilatnim dentalnim materijalima pod različitim uvjetima polimerizacije. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 1988. Magistarski rad.
23. BEŠIĆ J, KRHEN J, JEROLIMOV V. Plinsko kromatografsko određivanje ostatnog monomera u polimetilmetakrilatnim dentalnim materijalima. *Acta Stomatol Croat* 1990; 24:19–26.
24. AUSTIN A T, BASER R M. The level of residual monomer in acrylic denture base materials. *Br Dent J* 1980; 149:281–286.
25. JEROLIMOV V, KRHEN J, BEŠIĆ J. The role of residual monomer in PMMA powder and methods of polymerisation in the finding of residual monomer in poly(methylmethacrylate) denture base. *Acta Stomatol Croat* 1991; 25(1):17–23.



26. DOUGLAS W H, BATES J F. The determination of monomer in polymethylmethacrylate denture-base resins. *J Mat Sci* 1978; 13:2600-2604.
27. CRAIG R G. *Restorative Dental Materials*. St. Louis - Toronto - London: CV Mosby Company, 1980; 345-417.
28. ROSE E E, LAL J, GREEN R. Effects of peroxide, amine and hydroquinone in varying concentrations on the polymerization rate of polymethylmethacrylate slurries. *J Amer Dent Assoc* 1958; 56:375-381.
29. WILLIAMS D F, CONNINGHAM J. *Materials in clinical dentistry*. Oxford - New York - Toronto: Oxford University Press, 1979; 300-325.
30. HUGETT R. Some structure and fracture property relationships in heat cured polymethacrylate denture base materials. BATH: University of Bath, 1982. Magistarski rad.
31. 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; 161:444-447.