

Iets over het nieuwste afdrukmetaal: de „alginaten”

door P. H. Buisman

De gemakkelijke hanteerbaarheid van de thermo-plastische afdrukmaterialen, de z.g. Stents-massa's, in vergelijking met gips heeft geleid tot een uitgebreide toepassing ook in gevallen waarin met dit laatste een nauwkeuriger, betrouwbaarder en detailrijker negatief van de kaak zou zijn te verkrijgen.

De tekortkomingen van de plastische materialen, die men op de koop toe neemt, zijn een gevolg van twee fysieke kenmerken: a. de „flow”; b. de vormverandering na ingetreden verstijving.

Onder flow, de Angelsaksische term, dient in dit verband te worden verstaan het wijken, meegeven onder lichte druk bij de laagste temperatuur van de afdruk als deze uit de mond wordt genomen. Uiteraard is deze minstens 37° C. Deze flow is in wezen dezelfde eigenschap, die bij hogere, doch fysiologisch verdraagbare temperatuur een thermoplastische stof voor ons doel bruikbaar maakt, maar bij daling tot lichaamswarmte zou de flow verdwenen, althans minimaal moeten zijn. Jammer genoeg is dit niet het geval. Met het gevolg dat grotere en kleinere ondersnijdingen, uitvloeiende van vorm en stand der gebitelementen en van de anatomische configuratie van de processus alveolares resp. kaakwallen oorzaak zijn, dat de overeenkomstige partijen bij het uitnemen van de afdruk en het passeren over de bredere delen van kaak en tanden aan zijdelingse uitbuiging en dus vervorming onderhevig zijn. De afdruk geeft in die gevallen een min of meer verwrongen negatief van de kaak en tandrij.

De vormverandering, nadat de afdrukmasse door verdere afkoeling tot kamertemperatuur is verstijfd, wordt veroorzaakt door de spanningen, die tijdens het afdruk-nemen (d.i. de vormverandering die de plastische massa onder zekere druk ondergaat) in het materiaal optreden en welke spanningen slechts zeer geleidelijk verdwijnen. Dit betekent, dat zij nog en ten dele met succes een uitweg zoeken lang nadat de massa in de haar gegeven vorm of zo men wil: vervorming is verstand.

Nu is zowel de „flow” als de distorsie een uitvloeiende van het

overwegend amorge karakter der thermoplastische afdruckmaterialen, juister uitgedrukt van de zodanige bestanddelen: hars en talk. Door het overwegend niet-kristallijne karakter van de Stentsmassa's zijn deze ongunstige eigenschappen wel verklaard maar niet te ondervangen. Door toevoeging van gutta-percha zijn enkele fabrikaten echter door een zekere elasticiteit, dus vermindering van de flow gekenmerkt, terwijl aan de retrograde vormverandering kan worden ontkomen door met het uitgieten van de afdruck niet lang te wachten.

Het is vooral de „flow” bij mondtemperatuur, die heeft doen zoeken naar materiaal, dat na genoegzame verstijving tevens voldoende veerkracht bezit, zodat de afdruck zonder distorsie uit de mond kan worden verwijderd. Dit heeft het onderzoek geleid in de richting der hydrocolloïden, waarvan o.a. het voorheen bekende preparaat „Dentocoll” een typische vertegenwoordiger is en welke de voorloper vormt van de alginaten, die eveneens tot de hydrocolloïden behoren.

Alvorens hierop nader in te gaan is het tot goed begrip voor hen, die in de colloidchemie niet voldoende georiënteerd zijn, wellicht niet overbodig een eenvoudig uitstapje op dit terrein der schijnoplossingen te maken.

Dit laatste woord moge reeds aanstonds het verschil aangeven, met echte oplossingen van kristallijne stoffen in b.v. water, waarbij de enkelvoudige moleculen der eerste zich verdeeld hebben tussen de moleculen van het oplosmiddel. Daartegenover staan dan oplossingen van b.v. lijm, eiwitten en zetmeel, stoffen, die niet in kristallijne vorm bekend zijn. Bij deze laatste is de „opgeloste” stof niet in moleculaire vorm door het oplosmiddel verdeeld, doch de deeltjes zijn aanzienlijk groter en wel opeenhopen van moleculen van zodanige afmetingen, dat zij onder bepaalde omstandigheden in het ultramicroscop zichtbaar gemaakt kunnen worden.

Zij zijn veelal belangrijk kleiner dan een halve micron, gaan wel door filtreerpapier en zijn onder de invloed van de botsingen (warmtetrilling) door de moleculen van het dispersiemiddel in een voortdurende onregelmatige beweging, de Brownse beweging, genoemd naar de Engelse botanicus, die dit verschijnsel het eerst waarnam.

Door hun grootte kunnen deze deeltjes, in tegenstelling met moleculen, niet door een membraan heendringen (diffunderen). Men heeft bij deze schijnoplossingen niet zoals bij de echte oplos-

singen met één, maar met twee stoffen te maken, n.l. het medium ¹⁾ het z.g. dispersiemiddel en de genoemde vaste deeltjes, de z.g. gedispergeerde phase, die zich daarin bevinden.

Een dusdanig colloïdaal systeem in vloeibare vorm heet een *sol* (afgekort van *solutie*); vertoont het enige vastheid dan spreekt men van een *gel*. Het verschil tussen een *sol* en een *gel* bestaat dus in een verschil in concentratie, dispersiteitsgraad.

Wij zullen ons verder terwille van het onderwerp alleen bezig houden met de hydrophiele ²⁾ gelen, die hiervoor van belang zijn. De gelstructuur, de vastheid dus, moet men zich zo voorstellen, dat er zich in de gelmassa een driedimensioneel netwerk van fibrillen ontwikkeld heeft uit de gedispergeerde phase, de fijnverdeelde vaste stof dus, waarbij de ontstane vezels onregelmatig door elkaar liggen, terwijl hun aantal toeneemt met de concentratie en de vastheid bepaalt. Tussen deze fibrillen is het dispersiemiddel (i.c. water) ingesloten.

Bij grote concentratie, b.v. de handelsvorm van gelatine, wordt het gel bros; in water gedrenkt neemt het dit op (imbibitie) en wordt dan buigzaam en week. Bij te geringe concentratie is de vezelstructuur onderbroken, niet voldoende samenhangend en bijgevolg de vastheid minimaal.

Wordt het gel van bepaalde concentratie in een vochtige, verzadigde atmosfeer bewaard dan behoudt het zijn watergehalte, vorm en volume.

In een droge omgeving staat het water af en krimpt. Bij opname van vocht zwelt het. Deze zwelling is in de eerste plaats adsorptie, elektrische verdichting van de moleculen van het dispersiemiddel in de gedispergeerde deeltjes; de moleculen van gelatine b.v. worden door het aldus aangetrokken water a.h.w. uit elkaar gerekt. Het kost veel kracht om het dispersiemiddel (i.c. water) door me-

¹⁾ Dit kan zowel een vaste stof, een gas als een vloeistof zijn waarin de deeltjes in colloïdale vorm voorkomen. De deeltjes zelve kunnen ook weer vast, vloeibaar of gasvormig zijn. Voorbeelden: gas met vaste stof = rook, gas met vloeistof = nevel, vloeistof met gas = schuim, vloeistof met vaste stof = suspensie, vloeistof met vloeistofdeeltjes, die niet in elkaar oplossen = emulsie.

²⁾ Ook dit begrip eist weer enige toelichting. Men onderscheidt n.l. naar gelang van het dispersiemiddel hydrophiele solen (gelen) wanneer zij een grote affiniteit tot water bezitten en hydrophobe, die deze niet hebben. Is het dispersiemiddel een ander dan water dan heet dit lyophil (voorbeeld: ongevulcaniseerde rubber lost gemakkelijk op in benzol, tot de bekende „solution”). De voor ons van belang zijnde gelen zijn uit hoofde van hun herkomst (natuurproducten) hydrophil.

chanische druk uit het gezwollen colloid te verwijderen. Men spreekt daarom van zwellingsdruk, die tegen de osmotische druk ingaat. Van zetmeel is, om enig denkbeeld te geven, de zwellingsdruk 2500 atmosferen!

Voorts zijn hydrophiele gelen gekenmerkt door een hoge graad van viscositeit, dikvloeibaarheid en reeds bij een kleine concentratie. Dit wijst op een sterke vergroting van de gedispergeerde deeltjes door het binnendringen van water, dat eensdeels vast, anderdeels los gebonden is als z.g. watermantel waarmee de deeltjes zich a.h.w. omgeven hebben, door welke binding de fysische structuur van het gel bepaald wordt. Deze waterbinding, hydratatie, en het weer afstaan van water onder daartoe leidende omstandigheden, dehydratatie, dekken elkaar dimensioneel niet volledig.

Een andere bijkomende eigenschap van een gel is dat het door de tijd alleen reeds verandert; het laat b.v. los van de wand van het vat waarin het zich bevindt en scheidt daarbij aan zijn oppervlak het dispersiemiddel, i.c. een laagje water af. Dit „verouderings”-proces: krimping en tevens vermindering van het watergehalte, *syneresis* geheten, doet zich vooral in de levende natuur voor bij allerlei dierlijke weefsels (o.a. bloedvaatwanden). Bij het gebruik van hydrocolloïden in de afdruktechniek is dit een niet te verwaarlozen verschijnsel. (Snel uitgieten van de afdruk). Het berust, aldus de voorstelling, op het geleidelijk ontstaan van meer contactplaatsen tussen de fibrillen waardoor het gel zich samentrekt en de waterbevattende tussenruimten kleiner worden.

Wanneer wij na deze uiteraard summiere inleiding het eigenlijke onderwerp weer naderen dan ontmoeten wij nog twee verschijnselen, die bijzondere aandacht verdienen. Daar is ten eerste de overgang van een sol in een gel. Hierbij neemt de dikvloeibaarheid toe; vat men deze viscositeit op als een betrekking tot de stroomsnelheid van een vloeistof door een buis van bepaalde doorsnede, dan blijkt deze snelheid evenredig te zijn met de op de vloeistof uitgeoefende druk. Neemt de dikvloeibaarheid toe dan blijkt, dat de betreffende vloeistof pas bij een bepaalde druk gaat stromen. De weerstand die de deeltjes bij beweging langs elkaar ondervinden moest eerst op die wijze overwonnen worden. (Voorbeeld: tandpasta uit een tube). Bij toenemende gelconcentratie neemt ook de uit te oefenen druk toe.

Omgekeerd kan men de overgang van een gel in een sol tot stand brengen door de concentratie van de gedispergeerde phase te ver-

lagen door vermeerdering van de hoeveelheid dispersiemiddel. Hierbij neemt tevens de viscositeit af.

Daarnaast bestaat ook het verschijnsel dat de viscositeit van een gel verminderd kan worden door schudden of roeren. Hierbij wordt de fibrilleuse gelstructuur dan verbroken. Sommige gelen hebben de eigenschap, om indien zij daarna met rust worden gelaten de oorspronkelijke structuur te herstellen.

Ten slotte dient te worden gewezen op het feit dat bij bepaalde colloïden de overgang sol/gel beheerst wordt door de temperatuur; boven een bepaalde grens bestaat de sol-, daar beneden de gelvorm. Zij gaan dus op die wijze in elkaar over en wij hebben te maken met een omkeerbaar proces. Men spreekt dan, als water het dispersiemiddel vormt, van reversibele hydrocolloïden.

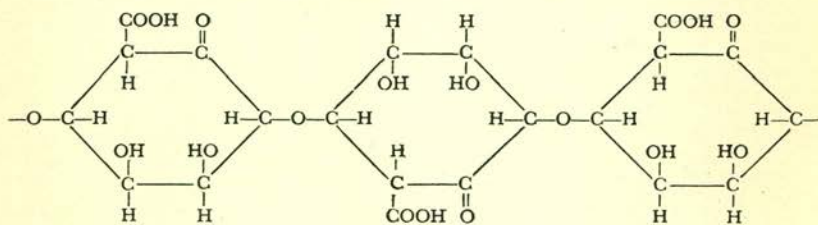
Tot deze reversibele hydrocolloïden nu, behoort of behoorde Dento-coll. Het werd in de handel gebracht in de vorm van patronen, die in een speciale gesloten spuit verwarmd en bijgevolg vloeibaar gemaakt werden, waarbij door herhaalde, krachtige beweging van de zuiger in de gesloten cilinder de verbreking van de gelstructuur werd versneld en bevorderd. Vervolgens werd de weke massa op de afdruklepel uitgespreid en na een zekere afkoeling, in de mond aan verdere temperatuursverlaging en verstijving overgelaten. Theoretisch was dit proces met eenzelfde massa voor herhaalde toepassing vatbaar, maar daarvan zou door wijziging in de samenstelling van het gel (dehydratatie en eenmalige functie van bepaalde bestanddelen) praktisch niets terecht komen. Bij deze schematische voorstelling moet niet vergeten worden dat aan het preparaat, behalve het hoofdbestanddeel, de gedispergeerde fase ook nog andere stoffen waren toegevoegd om de verstijving sneller te doen verlopen en deze de juiste graad te doen bereiken. Het fabrieksgeheim onttrekt, zoals gewoonlijk, de nauwkeurige samenstelling aan de wetenschappelijke nieuwsgierigheid.

Na deze korte beschouwing van de reversibele hydrocolloïden zijn wij eindelijk terecht bij het eigenlijke thema: de irreversibele hydrocolloïden.

Gelijk de groepsbenaming reeds aanduidt gaat het hierbij om de vorming van een gelstructuur, welke niet voor een theoretische terugkeer tot de solvorm vatbaar is.

De uitvinding dezer afdrukmaterialen is ten dele als een toevalsproduct te beschouwen. Toen tijdens de laatste wereldoorlog de voor de reversibele hydrocolloïden gebruikelijke grondstof, agar-

agar niet meer verkrijgbaar was, moest naar andere bronnen worden omgezien. Agar is, gelijk bekend, het door uitkoken en bleken van Oost-Aziatische zeewiersoorten verkregen plantenslijm (gelose) en toentertijd krachtens zijn herkomst buiten het geallieerde bereik. Uit andere beschikbare zeewieren, de algen, werd op overeenkomstige wijze door uitkoken en indrogen een slijm verkregen dat zich van agar in zoverre scheikundig onderscheidde, dat het molecuul *zure* groepen (COOH) bezit. Men spreekt dan ook van alginezuur. Overigens is het eveneens een polymeer koolhydraat met tal van hydrophiele groepen, waardoor derhalve veel water gebonden kan worden. Het vormt, gelijk de andere polymere koolhydraten zeer grote moleculen, waarbij de viscositeit met de afmeting der moleculen toeneemt. Onderstaande structuurformule, waarvan men zich de keten verlengd moet denken, moge een voorstelling geven van deze langgerekte moleculen, die men zich als kluwentjes moet voorstellen en waarvan het moleculair gewicht, zoals gezegd, zeer hoog is. Uit eenvoudige elementen opgebouwd bevatten de polymere koolhydraten veel hydrophiele groepen, die de omvangrijke waterbinding mogelijk maken.

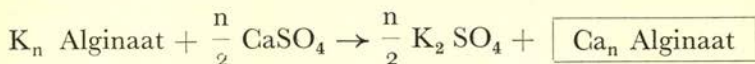


Alginezuur

Er is reeds opgemerkt dat alginezuur carboxylgroepen bevat en het is hiervan, dat het waterstofatoom vervangen kan worden door een metaal, zodat een zout gevormd wordt: een alginaat dus. Het kenmerk van kalium- en natrium-alginaat is nu, dat deze, in tegenstelling tot alginezuur zelf, oplosbaar zijn in water.

Wat gebeurt er nu wanneer men een alginaatafdruk maakt? De poedervorm, waarin de alginaten (Zelex, D.P. enz.) in de handel worden gebracht bestaat blijkens analyses voor 20 % uit kalium-alginaat, welk poeder met water aangemengd een weke gel levert. In die toestand met een afdruklepel in de mond gebracht, treedt verstijving in door de overgang van het oplosbare kalium-alginaat in een onoplosbare colloïdale gedaante. Dit geschiedt door ver-

vangning van kalium door calcium, welk alginaat, gelijk werd opgemerkt, niet in water oplosbaar is. Tot dat doel wordt gips, CaSO_4 aan het poeder toegevoegd. Het verloop der reactie is dan als volgt:



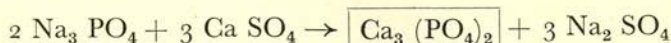
waarin n bepaald wordt door het (onbekende) aantal K-atomen dat aan het alginaat gebonden is.

Men moet aannemen dat de structuur van het gevormde calciumalginaat vrij ingewikkeld is en zich voorstellen dat de verstijving verband houdt met de tweewaardigheid van calcium, zodat twee atomen K door één atoom Ca vervangen worden. Hierdoor ontstaan dwarsverbindingen in de carboxylgroepen (men denke aan de kluwenvorm van het molecuul),



Op papier zijn deze omzettingen erg overzichtelijk, maar zoals steeds is het probleem om een verstijving te bereiken van voor het doel bruikbare structuur in werkelijkheid veel ingewikkelder. Calciumalginaat in zuivere vorm is n.l. bros en als zodanig moeilijk te hanteren. Men heeft toen een weg gevonden door de deeltjes kaliumalginaat niet tot in de kern om te zetten in calciumalginaat, doch hen slechts met een laagje daarvan te bedekken. Met andere woorden: door de reactie alleen oppervlakkig te laten verlopen. Om dit te kunnen bewerkstelligen heeft men gips, op grond van de geringe oplosbaarheid in water, de voorkeur gegeven boven andere in aanmerking komende Ca-verbindingen. Ca-ionen schijnen in die oplossing in de gunstigste verhouding voor te komen om deze partiële reactie op de beoogde wijze te doen verlopen.

Nog een factor van praktisch belang is de reactiesnelheid, de tijd waarin het verstijvingsproces verloopt en die zodanig dient te zijn dat hij gelegenheid geeft voor de verschillende manipulaties. Een zekere vertraging schijnt noodzakelijk te wezen. Hiervoor is aan het poeder trinitriumfosfaat toegevoegd, hetwelk, zodra het in het dispersiemiddel is opgelost, reageert met een deel van de gips:

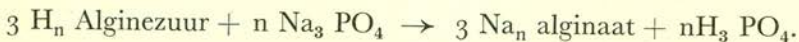


Pas als alle natriumfosfaat gebonden is tot onoplosbaar calciumfosfaat begint de reactie waarbij K-alginaat met de resterende gips

wordt omgezet in Ca-alginaat, volgens de eerder gegeven vergelijking.

Voorts wordt ter wille van de houdbaarheid het poeder aan een bewerking met verdund zoutzuur onderworpen, waardoor de alginaatdeeltjes met een dun laagje indifferent alginezuur worden overtrokken.

Ook hier leidt trinatriumfosfaat het reactieproces in door het laagje alginezuur om te zetten in natriumalginaat



Het gevormde alginaat reageert daarna op de bekende wijze met de gips.

Het behoeft geen betoog dat het verloop van het subtiele proces ten nauwste gebonden is aan de voorgeschreven verhouding van poeder en vloeistof (water, waarin een deel der bestanddelen is opgelost). Afwijking daarvan verstoort in hoge mate het eindproduct en maakt het technisch waardeloos.

Met bovenstaande schematische weergave van het chemisme der irreversibele hydrocolloïden zijn de volledige samenstelling dezer afdrukmaterialen, noch de bijkomende technische factoren in fineses onthuld. Het fabrieksgeheim verbergt veel meer dan tot nu toe in bekende gegevens is vastgelegd. Volgens gepubliceerde analyses bevat het poeder behalve de reeds genoemde hoofdbestanddelen kwantitatief belangrijke percentages magnesia Mg O (10 %), borax 3 % en zelfs 26 % was in poedervorm. Naar de specifieke betekenis kan de oningewijde slechts gissen.

Voor de praktijk van het afdruk nemen zijn uit vorenstaand exposé enkele nuttige maatregelen af te leiden.

Daar is in de eerste plaats de met volumevermindering gepaard gaande syneresis, die al spoedig optreedt na verwijdering van de afdruk uit de mond. Ook al behoedt men de afdruk voor krimpings door dehydratatie, dan gaat niettemin de volumeverandering als gevolg van de „veroudering” door. De daarbij aan het oppervlak uitgezwete vloeistoflaag bevat stoffen die bij het uitgieten als vertragers van het hardingsproces van gips optreden. Uiteraard betreft dit alleen het bovenste gipslaagje maar dit is juist datgene waarin de details tot uitdrukking komen en die nu niet voldoende worden vastgelegd. Om dit bezwaar te ondervangen, dient het voorschrift om de afdruk met de bijgevoegde neutraliserende oplossing af te penselen. Deze schijnt tevens ten doel te hebben de

syneresis en de imbibitie te ondervangen en het oppervlak te fixeren. Men dient echter ook rekening te houden met de omstandigheid dat het chemische proces van de vorming van calcium-alginaat zich nog voortzet nadat de verstijving is tot stand gekomen en alzo tot dimensionele veranderingen aanleiding kan geven.

Dan heeft men nog rekening te houden met de uitzetting van alginaten tijdens het verstijvingsproces welke, belemmerd door de afdruklepel en de mondweefsels, spanningen in het materiaal doet ontstaan, die zich naderhand uitwerken en eveneens tot vormverandering aanleiding kunnen geven, resulterende in een niet-passen van de prothese (tekort aan retentie, rijden op de torus palatinus).

Van groot belang is het derhalve om de afdrukken onverwijld uit te gieten nadat zij genomen zijn.

LITERATUUR:

Dr. H. J. C. Tendeloo. Kolloidchemie 1947.

Dr. H. R. Kruyt. Inleiding tot de Physische Chemie, 10e druk 1946.

E. W. Skinner Ph. D. The Science of Dental Materials 1949.