

Tandheelkundige Materiaalkennis

door J. N. Tekenbroek.

(Vervolg)

HOOFDSTUK VII

DE MACROMOLECULAIRE

ORGANISCHE VERBINDINGEN

§ 1. *Indeling*

De **kunststoffen** behoren tot de groep van stoffen die men nader aanduidt als **macromoleculaire** of **hoogpolymere organische verbindingen**.

Onder macromoleculaire of hoogpolymere organische verbindingen verstaat men stoffen, waarin een groot aantal gelijke of gelijksoortige groepen van koolstofatomen (ook wel „**resten**”, „**grondmoleculen**” of „**monomeren**” genoemd) hetzij direct, hetzij door bemiddeling van andere meerwaardige elementen (zuurstof, stikstof, zwavel, enz.) door hoofdvalenties (homopolaire bindingen) met elkaar zijn verbonden.

De juiste waardering voor deze wat ingewikkelde definitie zal in de loop van het betoog duidelijk worden.

Men kan deze stoffen op de volgende wijzen indelen:

1. Kunstmatige en natuurlijke producten.
2. Stoffen ontstaan door polymerisatie dan wel door polycondensatie.
3. Producten opgebouwd uit monomeren met twee of met meer bindingsmogelijkheden.
4. Stoffen met lineaire of draadmoleculen naast die met vertakte, netvormige of met driedimensionale bolvormige moleculen.

5. Homo- of isopolymeren opgebouwd uit gelijke monomeren tegenover hetero- of mengpolymeren, die opgebouwd zijn uit verschillende monomeren.
6. Thermoplastische macromoleculaire stoffen, die bij temperatuurverhoging week worden, tegenover de macromoleculaire stoffen waarbij dit niet het geval is.

Sub 1. Natuurlijke en kunstmatige producten

De eerste wijze van indelen kan het beste toegelicht worden door het geven van voorbeelden.

Wol, katoen, zijde, natuurrubber enz. zijn voorbeelden van natuurlijke macromoleculaire organische stoffen.

Als voorbeeld van de kunstmatige producten moge hier dienen de in de tandheelkunde gebruikte kunststof, de gepolymeriseerde metacrylzure methylester, waarvan de chemische formule uit de aard der zaak straks nader ter sprake komt.

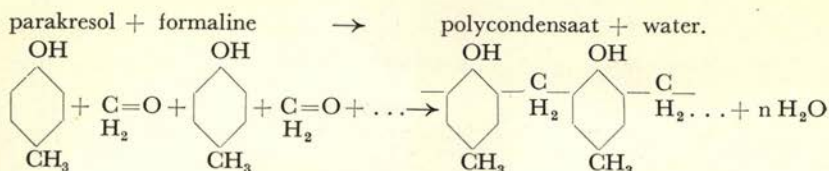
Sub 2. Polymerisatie en Polycondensatie

De tweede wijze van indelen richt zich op de vormingsreactie der macromoleculaire stoffen. Volgens hun definitie ontstaan zij alle uit de samenvoeging van een groot aantal eenvoudige grondmoleculen, waarvoor verder de naam monomeer gebruikt zal worden. Indien bij de samenvoeging van de **monomeren** tot grote moleculen, die verder als de **polymeren** zullen worden aangeduid, geen bijproducten ontstaan, spreekt men van **polymerisatie**. De brutoformule van het polymeer is in dit geval dezelfde als van het monomeer, hetgeen met een voorbeeld zal worden toegelicht. De chemische formule van polyvinylchloride, een kunststof die een uitgebreid toepassingsgebied heeft, is $(C_2H_3Cl)_n$, en van het monomeer vinylchloride C_2H_3Cl .

De vormingsreactie ziet er aldus uit:



Bij **polycondensatie** ontstaat bij de vormingsreactie naast de macromoleculen een bijproduct, dat in de meeste gevallen water is. Als voorbeeld hiervan kan dienen de reactie tussen parakresol en formaline, die samen onder het afsplitsen van water polycondenseren tot een macromoleculaire verbinding volgens de volgende vergelijking:



Het zuurstofatoom van het formaline verbindt zich met twee waterstofatomen afkomstig van de benzeenringen van twee parakresolmoleculen en bindt deze onder uittreding van water aan elkaar.

Sub 3 en 4. Bifunctionele en polyfunctionele monomeren

De derde en vierde indeling zijn feitelijk niet van elkaar te scheiden en zullen samen besproken worden. Bij deze bespreking komt men direct te staan tegenover de in de kunststofchemie gebruikte spreekwijze en wijze van voorstellen.

De structuurformule van het hierboven genoemde vinylchloride ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$) is $\text{CH}_2 = \text{CH}$

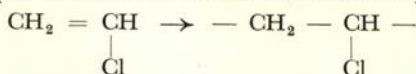


(Men kan deze stof afgeleid denken van de eenvoudige koolwaterstof aetheen $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, dat aethaan met een dubbele binding is. Eén of meer der waterstofatomen van aetheen kunnen door andere atomen of atoomgroepen, b.v. $-\text{Cl}$, $-\text{J}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, vervangen worden. De $\text{CH}_2 = \text{CH}$ -groep, die dus één substituent kan binden, noemt men de **vinylgroep**. De stoffen met deze groep duidt men als vinylverbindingen aan, b.v. $\text{CH}_2 = \text{CH}$ is vinylchloride,

$\text{CH}_2 = \text{CH}$ is vinylalcohol, enz.)



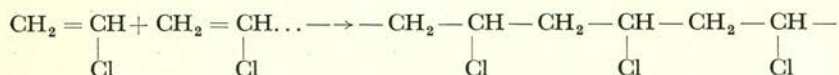
Als het vinylchloride polymeriseert tot polyvinylchloride, opent zich de dubbele binding in het molecule waardoor twee bindingsmogelijkheden per monomeer-molecule ontstaan;



Een dergelijk monomeer noemt men, omdat het twee bindingsmogelijkheden heeft, **bifunctioneel**. Polymeriseren bifunctionele monomeren met elkaar, dan bestaat slechts de mogelijkheid dat zich lange ketens vormen; de ketenvormige macromoleculen, die daarbij ontstaan, duidt men aan als **lineaire** of **draadmoleculen**.

Men kan een dergelijke reactie, die men als een 2-2-reactie aanduidt, volgens K i e n l é schematisch aangeven zoals in afbeelding A van fig. 41.

Het is de eenvoudigste wijze waarop zich de vorming van een macromolecule laat denken; het reeds genoemde polyvinylchloride is er een voorbeeld van:



Ingewikkelder reeds wordt de vorming der macromoleculen als een monomeer met twee bindingsmogelijkheden (**bifunctioneel**) tezamen met een monomeer met drie bindingsmogelijkheden (**trifunctioneel**) polymeriseert of polycondenseert.

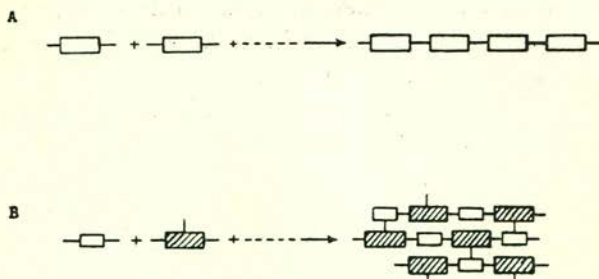


fig. 41

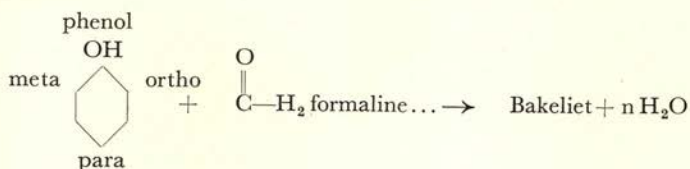
Afbeelding B van fig. 41 geeft een dergelijke 2-3-reactie schematisch weer.

De vorming der macromoleculen is hier niet meer beperkt tot het uitgroeien in één richting, waardoor lineaire macromoleculen met lange ketens gevormd worden, maar in meerdere richtingen kunnen in dit geval de macromoleculen uitgroeien. Niet alleen in één vlak maar ook in de ruimte, waardoor **driedimensionale**, meer bolvormige macromoleculen ontstaan.

Als voorbeeld van een dergelijke reactie kan de bekende kunststof **Bakeliet** genomen worden. (De naam Bakeliet is afgeleid van B a e k e l a n d, een der eerste kunststofonderzoekers en uitvinder van het Bakeliet).

Formaline (bifunctioneel) en phenol (trifunctioneel) vormen onder afsplitsing van water door polycondensatie het Bakeliet. De ortho-, meta- en para-waterstofatomen van de benzeenring in het phenolmolecule kunnen met het zuurstofatoom van het

formalinemolecule onder afsplitsing van water in reactie treden, waarbij dus de phenolmoleculen drie en het formalinemolecule twee bindingsmogelijkheden geeft:



De structuurformule van het Bakeliet is niet op eenvoudige wijze in een platvlak voldoende duidelijk aan te geven; het betreffende macromolecule immers groeit in drie dimensies uit.

Tussen de macromoleculaire stoffen met lineaire en die met drie-dimensionale, bolvormige moleculen, staan de macromoleculaire stoffen met **netvormige macromoleculen**. Indien de lange lineaire

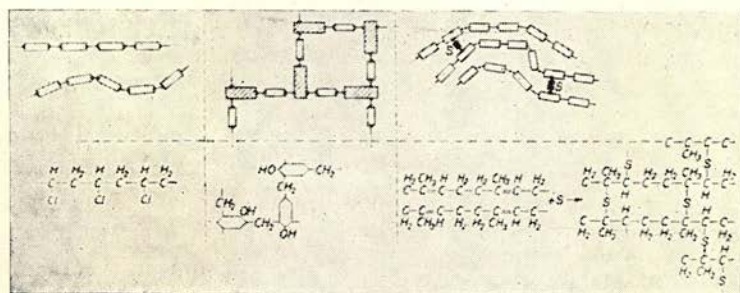


fig. 42

macromoleculen langs hun ketens hier en daar door sterke bindingen aan elkaar verbonden zijn, ontstaan er netvormige structuren. Onge vulcaniseerde natuurrubber heeft lineaire macromoleculen; bij het vulcanisatieproces vormt de aan de rubber toegevoegde zwavel op meerdere plaatsen „**bruggen**” tussen deze ketens waardoor een stof met netvormige moleculaire structuur ontstaat, de zeer elastische, gevulcaniseerde rubber. (Onder het voorbehoud echter dat deze vulcanisatie niet te ver wordt doorgevoerd anders worden er te veel bruggen tussen de ketens gevormd en ontstaat het harde, niet elastische product, dat onder de naam eboniet bekend staat); Fig. 42 geeft de drie hier besproken vormen van macromoleculen naast elkaar weer.

Sub 5. Isopolymeren en Copolymeren

De vijfde indeling in **homo- of isopolymeren** en **hetero- of copolymeren** richt zich op het verschil of een macromoleculaire verbinding uit één en hetzelfde monomeer is gebouwd (zoals b.v. het besproken polyvinylchloride) dan wel uit verschillende monomeren is gevormd. Bakeliet is een voorbeeld van een heteropolycondensatie. Laat men, om een ander voorbeeld te noemen, een mengsel van vinylchloride en vinylalcohol samen polymeriseren, dan ontstaat eveneens een copolymeer.

Sub 6. Hardende en niethardende macromoleculaire verbindingen

Wat betreft de laatste indeling, die nader besproken zal worden als de fysische eigenschappen der kunststoffen behandeld worden, wordt hier slechts opgemerkt dat men om een verschil in gedrag bij verhitting aan te duiden bij kunststoffen spreekt van **hardende** en **niet-hardende kunststoffen** (Eng. **thermosetting** en **thermoplastic**). De laatst genoemde groep wordt bij verhitting plastisch, de eerste groep niet.

De grote uitgebreidheid van het gebied der macromoleculaire verbindingen blijkt uit de (niet als volledig bedoelde) systematische indeling dezer stoffen naar hun chemische aard, zoals deze gegeven wordt in de lijst, die men aan het einde van dit hoofdstuk aantreft. (Zie blz. 117). Bij het doorlezen van deze opsomming moet men zich niet laten afschrikken door het mogelijk aantreffen hier en daar van een chemische naam of begrip, waarmede men niet geheel vertrouwd is. De bedoeling met deze lijst is wat gegevens ter beschikking te stellen aan degenen, die zich mogelijk wat nader willen oriënteren over de chemische aard van een of ander hoogpolymere stof, b.v. over nylon, kunstzijde, rubber, eiwit, enz. enz.

Deze indeling is overgenomen uit de Mededeling No. 43 van het Kunststoffeninstituut der Rubberstichting te Delft.

§ 2. *De Polycondensatie- en polymerisatie-reactie*

a. **Polycondensatie-reactie**

De vorming van macromoleculaire kunststoffen berust op de beide hier bovengenoemde reacties.

De **polycondensatie-reactie** betreft reacties die in de chemie

als veresteringen, amideringen enz. worden aangeduid, waarbij naast het hoofdreactie-product ook bijproducten als water, ammoniak e.a. ontstaan. Om deze condensatie-reactie te doen aflopen moet het gevormde **bijproduct** worden afgevoerd, hetgeen bij het technisch uitvoeren van deze reactie bepaalde voorzorgsmaatregelen vereist. Op de polycondensatie-reacties zal hier echter niet worden ingegaan, aangezien zij voor de tandtechniek van geen belang zijn. Anders staat dit met de polymerisatie-reactie.

b. Polymerisatie-reactie

De dental-handel levert de in de tandheelkunde gebruikte kunststof in de vorm van een poeder en een vloeistof, veelal resp. het polymeer en het monomeer van metacrylzure methylester, waarvan de chemische formule later ter sprake komt. In de tandtechniek wordt door menging van dit poeder en deze vloeistof een deeg gemaakt, waarmede het zich in een tweedelige cuvet bevindende contra-model van het te vervaardigen voorwerp wordt „gestopt”. Door samenpersing worden beide cuvet helften op elkaar gesloten en het te vervaardigen voorwerp gepolymeriseerd door de cuvet enige tijd in kokend water te brengen. De tandtechniek gebruikt dus niet een geheel gereed product maar voert de polymerisatie-reactie ten dele zelf uit.

Bij een polymerisatie-reactie zijn steeds stoffen met onverzadigde verbindingen betrokken, zoals die o.a. voorkomen in de moleculen van stoffen als van vinylchloride $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$, acrylzuur $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$. Deze beide verbindingen zijn inderdaad voorbeelden van monomeren, waaruit bekende kunststoffen i.c. het polyvinyl-chloride en het poly-acrylzuur gemaakt worden.

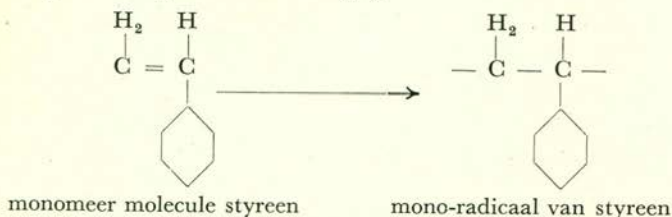
Dat de polymerisatie-reactie over de gehele wereld het onderwerp is geweest, en nog is, van studie en onderzoek vindt zijn verklaring in het grote technische belang van deze reactie. Tot een volledig inzicht is men nog niet gekomen; op meerdere punten tast men nog in het duister. Algemeen aanvaard wordt, dat de polymerisatie-reactie in drie trappen verloopt, welke worden aangeduid als: de **start-reactie**, de **keten-reactie** en de **stop-reactie**.

1. De start-reactie

De monomeren zijn alle vrij eenvoudige organische stoffen, die bij gewone temperatuur meestal vloeibaar zijn. De start-reactie activeert in deze vloeistoffen enkele der monomeer-moleculen,

waarbij onder opname van energie de dubbele binding in het monomeer-molecule „opengaat”, waardoor per molecule twee bindingsmogelijkheden ontstaan. Het monomeer in de geactiveerde vorm noemt men het **mono-radicaal**.

Als voorbeeld nemend het styreen, waaruit de belangrijke kunststof, het polystyreen, wordt vervaardigd, kan de start-reactie, de activering, als volgt worden aangegeven:



Van belang is het feit, dat de activering energie kost; het is een **exotherm proces**, waaruit volgt dat de start-reactie door temperatuurverhoging kan worden bevorderd. Dit is de reden, waarom men het polymeriseren in de tandtechniek begint met het brengen van de cuvetten in water, dat tot het kookpunt verhit wordt; de start-reactie wordt daardoor aan de gang gezet. Verder heeft men kunnen vaststellen dat **katalysatoren** grote invloed op de activering hebben. Onder deze katalysatoren zijn vooral de peroxyden zowel anorganische als organische (o.a. benzoylperoxyde) van belang. Andere als zodanig werkzame stoffen zijn b.v. SnCl_4 , AlCl_3 , BF_3 , metallisch natrium, terwijl ook van bestraling met ultraviolet licht bekend is, dat het de activering gunstig beïnvloedt. Tegenover deze versnellers der start-reactie staan de stoffen, die de activering tegengaan, **vertragers** (inhibitors) dus. Als zodanig zijn o.a. werkzaam anti-oxydantia, dat zijn stoffen die de werking van zuurstof tegengaan b.v. hydrochinon en pyrogallol.

2. De keten-reactie

De bij de start-reactie gevormde mono-radicalen activeren op hun beurt monomeer-moleculen die in de vloeistof tegen hen aan botsen. Bij een dergelijke botsing ontstaat de mogelijkheid dat het betreffende monomeer-molecule zich aan het radicaal bindt, (zij wisselen daarbij onderling electronen uit, die gezamenlijk een electronenpaar vormen, waardoor een homopolaire of valentiebinding tussen het monomeer-molecule en het mono-radicaal ontstaat). De activeringsenergie gaat daarbij niet verloren, maar

wordt aan de gevormde verbinding overgedragen, die dus geactiveerd blijft en daardoor in staat is verder monomeer-moleculen op dezelfde wijze aan zich te binden. Zodoende gaan zich ketens vormen, die aanvankelijk in geactiveerde toestand aanwezig zijn (**macro-radicalen**). Dit is de tweede fase der polymerisatie-reactie, de keten-reactie.

Deze keten-reactie verloopt **zeer snel**, veel sneller dan de vorming van geactiveerde moleculen (monoradicalen) door de start-reactie. Zodra een monomeer-molecule geactiveerd is, groeit het snel tot een keten uit. De keten-reactie is, in tegenstelling met de start-reactie, **endotherm**. Er komt een aanzienlijke hoeveelheid energie in de vorm van warmte vrij.

3. D e s t o p - r e a c t i e

De stop-reactie, als derde fase van de polymerisatie, beëindigt het verder aangroeien van de ketens. Het macro-radicaal verliest daarbij zijn geactiveerde vorm en gaat over in een macro-molecule. Over de aard van deze stop-reactie heerst nog veel onzekerheid; het zou te ver voeren op de verschillende zienswijzen daarover hier in te gaan. De eenvoudigste wijze van voorstellen is, aan te nemen dat een onzuiverheid zich aan het einde der keten bindt waardoor de mogelijkheid voor verder aangroeien verhinderd wordt. In ieder geval is het niet zo, dat de ketens door gebrek aan monomeer-moleculen aan het einde der polymerisatie niet meer zouden groeien, want de ketens, die uit de eerste geactiveerde monomeer-moleculen groeien, beëindigen hun groei lang voordat de monomeer-moleculen bij de reactie verbruikt zijn.

§ 3. *Ketenlengte en ketengroei*

a. *Ketenlengte*

De grootte der gevormde macromoleculen, de **polymerisatiegraad**, is niet voor alle moleculen gelijk. Er komen in een kunststof naast excessief lange ook korte ketens voor. Het moleculaire gewicht van de gevormde macromoleculen kan sterk uiteenlopen. Men heeft bij deze stoffen niet met een systeem van gelijkgroete deeltjes (homodispers) maar met een heterodispers systeem te maken.

Van een vaststaand voor alle aanwezige moleculen geldend moleculairgewicht, zoals de gewone moleculair disperse stoffen be-

zitten, is bij de macromoleculaire stoffen geen sprake; men kan bij deze stoffen slechts spreken van een gemiddeld moleculair gewicht. Maar twee macromoleculaire stoffen met een zelfde **gemiddeld moleculair-gewicht**, kunnen nog zeer verschillend van opbouw zijn. Dit verschil in opbouw wordt sterk beïnvloed door de reactieomstandigheden bij het polymeriseren o.a. door de temperatuur, de snelheid van polymeriseren en de aanwezigheid van andere stoffen.

Indien men bij een macromoleculaire stof de aantallen bepaalt van de moleculen met verschillende polymerisatiegraad en deze

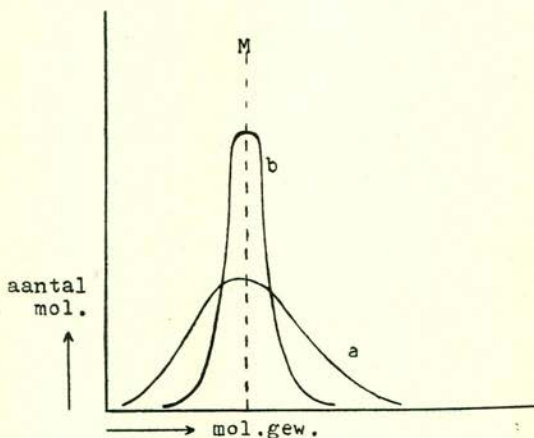


fig. 43

aantallen grafisch uitzet krijgt men een verdeelkromme, die een indruk geeft van de spreiding van de molecule-grootte onder de aanwezige macromoleculen. Bij een zelfde gemiddeld moleculair gewicht kan deze spreiding nog zeer verschillend zijn zoals fig. 43 duidelijk maakt.

De kromme a betreft een macromoleculaire stof waarvan de macro-moleculen onderling in grootte sterk uiteen lopen, terwijl de kromme b een stof betreft met hetzelfde gemiddelde moleculair gewicht M , maar met een geringere spreiding van de polymerisatiegraad over de aanwezige moleculen. Een dergelijke meer regelmatige opbouw treft men bij natuurlijke macromoleculaire stoffen, hetgeen er op wijst dat bij hun vorming andere reacties en reactieomstandigheden in het spel zijn, dan bij de vorming van macromoleculaire kunststoffen.

Om een indruk te geven van het gemiddelde moleculairgewicht bij verschillende macromoleculaire stoffen zijn in tabel VIII enkele van deze gegevens verzameld.

TABEL VIII

	gem. mol. gew.	gem. pol. graad
cellulose	300.000—500.000	2.000—3.000
rubber	75.000—100.000	2.000—3.000
polystyreen	60.000—500.000	1.200—6.000
nylon	16.000— 32.000	150— 300

De mechanische eigenschappen van de hoogpolymere stoffen hangen af van de gemiddelde grootte hunner macromoleculen. Onderstaande tabel geeft dit verband bij een bepaalde kunststof, het Oppanol, aan. Deze kunststof, die chemisch gesproken polyisobuteen is, $(-\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_2}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 -)_n$, wordt met verschillende gemiddelde moleculair-gewichten aan de markt gebracht. De invloed van de polymerisatiegraad op de eigenschappen van een macromoleculaire stof demonstreert zich hier duidelijk aan het grote verschil in uiterlijk tussen de Oppanolsoorten met verschillend gemiddeld moleculair-gewicht.

TABEL IX

Product	gem. mol. gew.	Habitus
Oppanol B 3	3.000	vloeibaar
Oppanol B 15	15.000	kleverig visceus
Oppanol B 50	50.000	plastisch
Oppanol B 100	100.000	rubberachtig
Oppanol B 200	200.000	rubberachtig

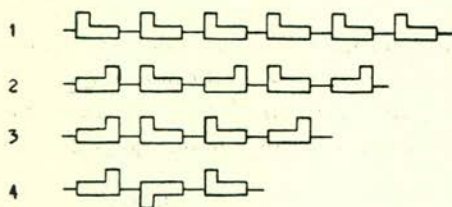
b. Variaties in de opbouw der ketens

Er kunnen zich bij de groei van de macromoleculen variaties in de ketenbouw voordoen, die invloed uitoefenen op de mechanische eigenschappen van de kunststof. De monomeer-moleculen zijn als regel niet symmetrisch van bouw. Neemt men een acrylzure ester

als voorbeeld, $\begin{matrix} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{matrix}$, dan kan men de onsymmetrische bouw

van het monomeermolecule schematisch aangeven zoals in fig. 44 gedaan is. Tevens laat deze figuur zien, hoe een onsymmetrisch gebouwd monomeer op verschillende wijze een keten kan vormen.

Er zijn ook combinaties mogelijk; een deel van de keten kan volgens het ene patroon en een ander deel volgens een andere patroon zijn opgebouwd. Deze combinaties worden bij mengpolymeren ad infinitum uitgebreid. Indien A en B de beide samen polymeriserende monomeren zijn dan kunnen de ketens zich op verschillende wijze opbouwen, b.v. — A — B — A — B — of A — A — B — B of A — A — A — B — B — B — enz. enz. Niet alleen door



- 1 kop aan staart
- 2 kop aan kop - staart aan staart
- 3 kop aan kop - staart aan kop - staart aan staart
- 4 op en neer

fig. 44

de onderlinge verhouding waarmede de copolymeren gemengd zijn, maar ook door de variaties van fig. 44, en dit te meer, aangezien de verschillende monomeren ongelijk asymmetrisch gebouwd zijn, wordt het aantal mogelijkheden bij de ketengroei zeer groot.

Bij de polymerisatie-reactie wordt zowel de lengte der ketens als de opbouw der ketens beïnvloed door meerdere factoren. De snelheid waarmede gepolymeriseerd wordt, de aard van de katalysatoren en inhibitors, de temperatuur, de bijmengsels als kleurstoffen, vulstoffen en plasticermiddelen (zie later) hebben daar invloed op. Er zijn verder stoffen bekend die bij een bepaalde polymerisatie-reactie de een of andere wijze van ketengroei bevorderen of tegengaan, welke stoffen als zogenaamde „modifiers” aan het reactiemengsel worden toegevoegd.

Het zijn veelal fabrieksgeheimen welke combinatie van stoffen de verschillende fabrikanten aan hun producten toevoegen, ten einde de meest gewenste eigenschappen van het polymerisat te verkrijgen. Uit het bovenstaande volgt, dat het hier subtiele op

elkaar afgestelde reacties betreft en men moet in de tandtechniek, waar zoals vermeld de polymerisatie nog ten dele moet worden uitgevoerd, respect tonen voor de verwerkingsvoorschriften, die de fabrikanten bij hun producten insluiten en deze nauwgezet opvolgen. Als men in deze een eigen van het voorschrift afwijkende weg meent te kunnen begaan, hetgeen nog al eens voorkomt, en er daarbij op wijst dat men toch ook een behoorlijk uitziende prothese of kroon verkrijgt, dan kan men er van overtuigd zijn, dat men uit het betreffende materiaal de goede eigenschappen niet in die mate zal kunnen halen, als de fabrikant er met zorg ingelegd heeft.

§ 4. *Technische uitvoering der polymerisatie-reactie*

De dentalhandel levert het kunsthars aan de tandheekunde in de vorm van een poeder en een vloeistof; het poeder is het reeds gepolymeriseerde product, de vloeistof is het monomeer (voorzien van katalysatoren etc.).

Hoe wordt dit polymeerpoeder gemaakt, of wat hetzelfde is, hoe wordt de polymerisatie-reactie in de techniek uitgevoerd?

Dienaangaande onderscheidt men vier werkwijzen: de **blok-polymerisatie**, de **polymerisatie in oplossing**, de **polymerisatie in emulsie**, en de **suspensie of paarl-polymerisatie**.

a. **Blok-polymerisatie**

Bij de blok-polymerisatie wordt de monomeer-vloeistof, voorzien van de gewenste katalysatoren, vertragers, en „modifiers” verwarmd (soms onder hoge druk). Is de start-reactie door de temperatuurverhoging eenmaal aan de gang gekomen, dan zal deze door de warmteontwikkeling van de exotherme keten-reactie vanzelf doorgaan. Door de vorming der macromoleculen wordt de vloeistof steeds visceuzer en het zal bij het voortschrijden der polymerisatie steeds moeilijker worden om de vloeistof goed te roeren. Vooral in het midden der massa zal dan de ontwikkelde warmte (van de keten-reactie) niet altijd voldoende afgevoerd kunnen worden, waardoor aanmerkelijke temperatuurverschillen in de massa kunnen ontstaan. Dit veroorzaakt dat de ketengroei niet op alle plaatsen onder dezelfde omstandigheden geschiedt en een niet homogeen product is daarvan het gevolg. Ernstiger nog worden de gevolgen van de slechte temperatuurregeling als de temperatuur plaatselijk zo hoog oploopt, dat het kookpunt van het

monomeer wordt bereikt. Dan zullen nog aanwezige monomeermoleculen in dampvorm kunnen overgaan, en indien deze dampbellen door de visceuze massa niet meer kunnen ontwijken zullen **blazen** in het eindproduct daarvan het gevolg zijn.

De blok-polymerisatie wordt in de techniek vanwege de genoemde nadelen niet veel toegepast. In de tandtechniek gebeurt dit echter wel. Het polymeriseren van een prothese, brug of kroon, zoals dit in het tandtechnisch laboratorium door het brengen van de gestopte cuvetten in kokend water wordt uitgevoerd, is feitelijk een blokpolymerisatie. Inderdaad kunnen bij een onoordeelkundig uitvoeren van deze polymerisatie zich de besproken nadelen demonstreren o.a. in de vorming van blazen in het vervaardigde voorwerp. De metacrylzure methylester, waaruit de monomeer vloeistof van de in de tandheelkunde gebruikte kunststof voornamelijk bestaat, heeft een kookpunt van 102° C., hetgeen niet veel hoger is dan het kookpunt van water, waarop de te polymeriseren massa gebracht wordt; vooral bij dikkere werkstukken o.a. aan de linguale zijde van een onderprothese is het voorkomen van dergelijke blazen niet onbekend; er is dan niet oordeelkundig gepolymeriseerd.

b. Polymerisatie in oplossing

Bij de polymerisatie in oplossing is de temperatuur van het reactiemengsel beter te regelen en ontgaat men de moeilijkheden van de blok-polymerisatie. Het monomeer en de benodigde katalysatoren etc. worden in een indifferent oplosmiddel opgelost, waarna dit mengsel teneinde de reactie aan de gang te zetten, verhit wordt. Het zich vormende polymeer is eveneens in het oplosmiddel oplosbaar zodat de vloeistof tot het einde der reactie goed geroerd kan worden, waardoor de temperatuur van de hele massa uitstekend te regelen is. Het nadeel van deze wijze van polymeriseren is, dat de ketens van de macromoleculen niet lang worden, terwijl men bovendien soms moeilijkheden ondervindt om na het beëindigen van de polymerisatie het polymeer en het oplosmiddel door indamping volledig van elkaar te scheiden.

c. Polymerisatie in emulsie en suspensie.

De emulsie- en suspensie-polymerisatie worden het meeste toegepast. Voor beide werkwijzen wordt het monomeer **geëmulgeerd** in een indifferente vloeistof, waarin het monomeer niet of slechts

beperkt oplosbaar is; in de meeste gevallen is deze vloeistof water. Teneinde het emulgeren te bevorderen, wordt een **emulgator** toegevoegd (b.v. een zeep) en om de emulsie stabiel te houden bovendien een zogenaamde **stabilisator**, waarvoor stoffen als gelatine in aanmerking komen. Men gaat hier dus uit van een kunstmatig gemaakte melk of latex van het monomeer. Wat de toe te voegen katalysatoren etc. betreft kunnen twee wegen gevolgd worden. In het ene geval kiest men deze stoffen zo, dat ze slechts oplosbaar zijn in het monomeer en in het andere geval gebruikt men stoffen die slechts oplosbaar zijn in het dispersiemiddel, dat, zoals opgemerkt, gewoonlijk water is.

In het eerste geval, waarbij de katalysatoren etc. zich in de monomeer-druppels bevinden, betreft het de **suspensie-polymerisatie**. De polymerisatie heeft daarbij plaats in de monomeer-druppels, die na afloop der polymerisatie-reactie overgegaan zijn in ronde polymeer-deeltjes (**paarlen**). Bij de **polymerisatie in emulsie** wordt de tweede hierboven aangegeven weg gevolgd, waarbij de polymerisatie zich niet in de polymeer-druppels maar in de waterphase voltrekt, waarin immers in dat geval de **katalysatoren etc.** zijn opgelost.

De weinige monomeer-moleculen, die in het water opgelost aanwezig zijn, zullen onder invloed van de daarin eveneens opgeloste katalysatoren gepolymeriseerd worden. De concentratie van de in het water opgeloste monomeer-moleculen vermindert met het aangroeien der ketens; de monomeer-druppels der emulsie zullen dan monomeer-moleculen in oplossing sturen en daardoor in omvang afnemen tot zij geheel opgelost zijn. Aan het einde van de reactie zijn alle oorspronkelijke monomeer-druppels der emulsie verdwenen en in de waterphase hebben zich polymeer-deeltjes gevormd, die door de aanwezige stabilisatoren in suspensie gehouden worden. Bij beide wijzen van polymeriseren is een goede regeling van de temperatuur mogelijk.

Na afloop der polymerisatie worden in beide gevallen de polymeer-deeltjes neergeslagen, afgefiltreerd en uitgewassen. Op deze wijze, en meestal door paarl-polymerisatie wordt het polymeer-poeder verkregen, dat in de tandheelkunde gebruikt wordt.

§ 5. *De natuurlijke macromoleculaire stoffen*

De natuur bouwt zijn hoogpolymere stoffen (cellulose, zijde, eiwitten, natuurrubber etc.) op geheel andere wijze op dan door

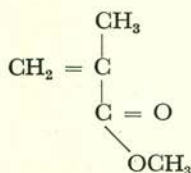
middel van de hier ter sprake zijnde reacties bij de kunststoffen. Het betreft bij de opbouw der natuurproducten **enzymatische processen**, die beter geregeld en chemisch fijner verlopen dan waartoe de mens technisch in staat is.

Het gevolg daarvan is, dat de macromoleculen der natuurlijke hoogpolymere stoffen **regelmatiger** van bouw en ook regelmatiger van grootte zijn. Een natuurproduct vertoont gewoonlijk niet een dergelijke grote spreiding in molecule-grootte als de kunstproducten en dit is in sommige opzichten van voordeel; het is o.a. een van de oorzaken waarom de verschillende kunstrubbers de natuurrubber niet in alle opzichten kunnen vervangen.

§ 6. *De metacrylzure methylester*

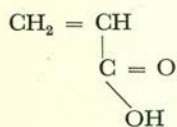
Tot besluit van dit hoofdstuk, waarin de chemische samenstelling der macromoleculaire stoffen in het algemeen besproken werd, zal aan de chemische formule van de voor de tandheelkunde van zoveel belang zijnde **polymetacrylzure methylester** enige aandacht geschonken worden.

Het monomeer van deze kunststof, de **metacrylzure methylester** heeft de volgende structuurformule:

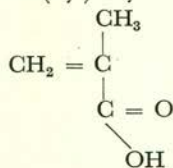


Het is een derivaat van acrylzuur, waarvan het op de volgende wijze is af te leiden:

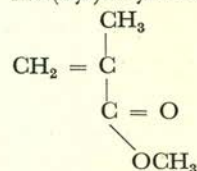
acrylzuur



met(hyl)acrylzuur



methylester van
met(hyl)acrylzuur

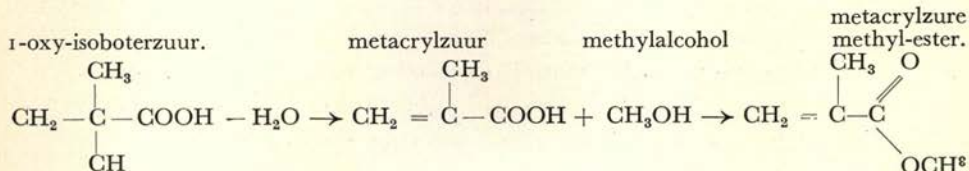
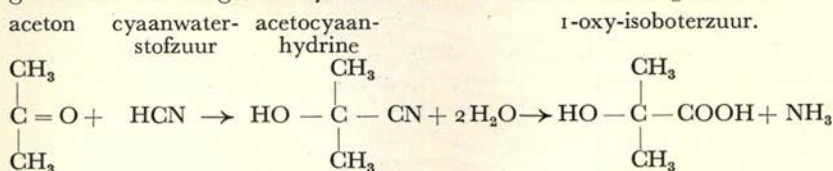


Volledigheidshalve wordt nog vermeld hoe deze stof in de techniek gemaakt wordt.

Men gaat uit van aceton, $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_3$, dat vroeger werd

betrokken van de spiritusfabrieken, als bijproduct van de alcohol-fabricatie, maar tegenwoordig in veel zuiverder vorm als een pro-

duct van de kraakprocessen door de aardolie-raffinaderijen wordt geleverd. De volgende synthese wordt daarmee uitgevoerd:



§ 7. Indeling van de macromoleculaire organische stoffen naar hun chemische samenstelling

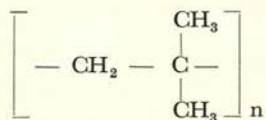
I. Hoogpolymere koolwaterstoffen en hun derivaten

A. Verzadigde koolwaterstoffen

1. **Normale paraffinen** (z.g. polyaetheen) worden, blijkens vrij recente octrooien, bereid door aetheen onder hoge druk en bij hoge temperatuur te laten polymeriseren. Volgens de beschikbare gegevens zijn het zeer taaie, hoornachtige substanties.

Brutoformule $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n$

2. **Vertakte paraffinen**, zoals poly-isobuteen, worden tegenwoordig technisch reeds op grote schaal gefabriceerd („Oppanol“-I.G. en „Vistanex“-Stand. Oil). Dit is een rubberachtig, niet vulcaniseerbaar materiaal met de brutoformule



B. Derivaten van de voorgaande groep

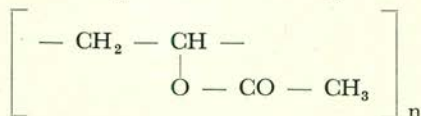
Hiertoe behoren alle verbindingen welke men opgebouwd kan denken uit de grondstof aetheen, waarin één (of meer) der H-atomen is vervangen door een „negatieve” substituent. Men vat alle hiertoe behorende stoffen ook wel samen onder de naam van **polyvinylverbindingen**. Bekende voorbeelden zijn:

1. **Polyvinylalcohol**; een bij gewone temperatuur vaste stof,

welke bij verwarmen verweekt en rekbaar wordt als rubber. Ze is in water oplosbaar; brutoformule



2. **Polyvinylacetaat**, een vaste stof, welke boven 70—80°C smelt en dan rubberachtig elastisch wordt, brutoformule



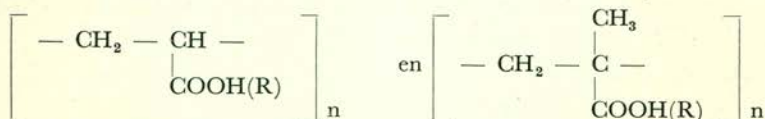
3. **Polyvinylchloride**; wordt boven 85°C week en vindt toepassing als thermoplastisch materiaal („Igelit” - I.G.) en als kunstvezel („P.C. vezel” - I.G.). Door toevoeging van weekmakers wordt het rubberachtig en vindt als zodanig eveneens toepassing.

Brutoformule



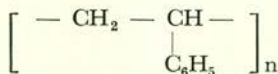
4. **Polyacrylzuur** (en -esters), benevens polymethacrylzuur (en -esters) vinden grote toepassing als niet splinterend kunstglas („Plexigum” - Röhm en Haas; „Acronal” - I.G.) en ook bij de fabricage van triplexglas. Het zijn taaie tot elastische materialen.

Brutoformules:



5. **Polyvinylbenzeen** (polystreen) is een der langst bekende macromoleculaire stoffen; het werd in 1839 door S i m o n voor het eerst beschreven.

Brutoformule:

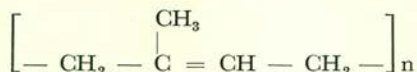


C. Polymere olefinen

Men rekent hiertoe alle verbindingen, welke van diëen zijn afgeleid. Hiertoe behoren:

1. **Natuurrubber** en **gutta percha** (poly-isoprenen).

Brutoformule:



Het verschil tussen natuurrubber en gutta percha is een stereochemische kwestie; het berust op het verschil tussen twee isomere configuraties, namelijk de cis- en transconfiguratie.

Bij rubber overheerst de cis-, bij gutta de transconfiguratie der CH_2 -groepen ten opzichte der dubbele binding. De cis-structuur heeft tot gevolg, dat de moleculen minder gemakkelijk tot „ordering” kunnen worden gebracht, terwijl de trans-structuur de vorming van kristalaggregaten in de hand werkt.

Gutta percha „smelt” bij temperatuurverhoging ($\pm 50^\circ \text{C}$) en gaat dan over in de plastisch-elastische toestand, terwijl rubber pas door lang bewaren bij lage temperatuur ($\pm 10^\circ \text{C}$) gaat „kristalliseren” en dan hard wordt. (Dit „kristalliseren” bij amorfe verbindingen wordt later besproken).

Door de aanwezigheid van een dubbele binding per grondmolecuul kunnen deze stoffen gemakkelijk elementen en verbindingen adderen (O_2 , Cl_2 , HCl en S bijv.). De behandeling met zwavel bij hoge temperatuur ($\pm 150^\circ \text{C}$) vormt, zoals bekend, het vulcanisatieproces, waarbij de rubber haar goede mechanische en chemische eigenschappen krijgt, nodig voor het dagelijks gebruik van dit materiaal.

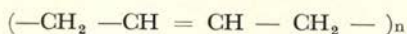
Hierdoor krijgt men in de plaats van een samenstel van vrije draadmoleculen, zoals deze in de ruwe rubber voorkomen, een tot op enkele plaatsen beperkte chemische binding, waardoor de elastische eigenschappen beter worden. Bij verder vulcaniseren (met veel zwavel) ontstaat het harde eboniet. De zwavel wordt bij de vulcanisatie gedeeltelijk chemisch gebonden.

Bekende rubberderivaten zijn:

1. **Rubberhydrochloride** („pliofilm”, Goodyear), gebruikt voor regenkleding en verpakkingsmateriaal en verschillende rubberchloriden, welke als grondstof voor lakken en verven van belang zijn.

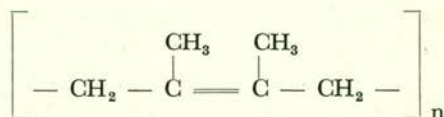
2. Z.g. **synthetische rubbersoorten**. Deze benaming is eigenlijk foutief. Hiertoe behoren:

a. **Polybutadiëen**, bereid door polymerisatie van butadiëen met metallisch natrium „Buna's” - I.G., SJA- en SKB-rubbers in Rusland. Hun eigenschappen, vooral in ongevulcaniseerde toestand, wijzen er op, dat de moleculaire structuur meestentijds veel onregelmatiger is dan bij natuurrubber en dat de moleculen òf vertakt, òf meerdimensionaal gebouwd òf beide zijn. Dit staat in direct verband met het polyfunctionele karakter van het grondmolecuul. Brutoformule:

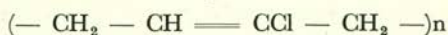


b. **Poly-dimethylbutadiën**, hetwelk in de oorlog 1914-1918 in Duitsland als rubbervervangmiddel werd gebruikt.

Brutoformule:



c. **Polychloropreen**, dat een belangrijke toepassing vindt als rubbervervangingsmiddel. Onder de naam „Neopreen” (vroeger „Dupreen”) wordt het in de U.S.A. in de handel gebracht; in Rusland spreekt men van „Sovpreen”. Brutoformule:

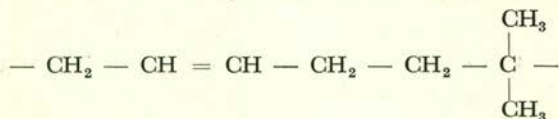


ook hier zijn vertakkingen etc. mogelijk. Het is bestendig tegen alifatische koolwaterstoffen.

d. **Mengpolymerisaten**, zoals „Buna-N” of „Perbunan” (uit butadiën + acrylzuurnitril) en „Buna-S” (uit butadiën + styreen). Deze door de I.G. vervaardigde producten hebben als rubbervervangingsmiddel in Duitsland reeds een zeer grote toepassing gevonden. Zij zijn veel beter dan de producten uit enkel butadiën bereid. Perbunan munt bovendien ook uit door bestendigheid tegen alifatische koolwaterstoffen, waarin het practisch niet zwelt.

De samenstelling hangt natuurlijk af van de verhouding der gewichtshoeveelheden, waarmee de grondstoffen met elkaar in reactie worden gebracht.

e. Van zeer recente datum is de z.g. „**Butylrubber**”, een mengpolymerisat uit butadiën en isobuteen. Het is veel minder onverzadigd dan alle in het voorgaande besproken producten en bevat slechts zoveel dubbele bindingen, als nodig is voor de normale vulcanisatie. De volgende groepering is principieel aanwezig:



Bij de tot nu toe besproken verbindingen heeft men te maken met stoffen, waarvan het skelet der macromoleculen geheel uit C-atomen is opgebouwd, m.a.w. met hoogpolymere koolwaterstoffen en hun derivaten. Een uitzondering hierop vormen natuurlijk de in het kort behandelde vulcanisaten van natuurlijke en synthetische rubber; deze staan echter genetisch in zó nauw ver-

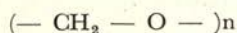
band met hun uitgangsmaterialen, dat het geen zin heeft, ze elders in te delen.

In het volgende zullen die verbindingen worden besproken, waarbij koolstofketens of -ringen worden afgewisseld door atomen van andere meerwaardige elementen.

II. *Polymere aethers, acetalen, esters, sulfiden en amidan*

A. *Polymere aethers*

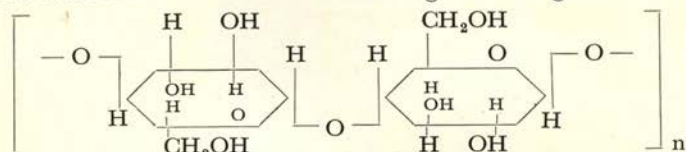
Hiertoe behoort het **polyaetheenoxyde**, dat door **Staudinger** als modelstof voor zetmeel is aangegeven. Verder het polyoxy-metheen (para-formaldehyde), dat door dezelfde onderzoeker als model voor cellulose werd gebruikt. Van dit laatste is de brutoformule:



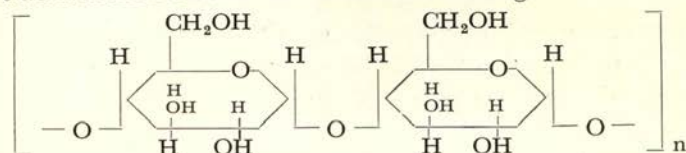
B. *Polymere acetalen*

In deze groep horen thuis alle natuurlijke en gemodificeerde polysacchariden zoals:

1. **Cellulose** en hieraan verwante stoffen, benevens de hieruit kunstmatig bereide derivaten (nitro-, acetyl- en methylverbindingen). De structuur van cellulose is als volgt weer te geven:



2. **Zetmeel** en verwante verbindingen benevens de daarvan afgeleide derivaten. De bouw van zetmeel is als volgt:



Cellulose bezit β -glucosidische bindingen, zetmeel α -glucosidische. Dit heeft tot gevolg, dat de macromoleculen in het eerste geval een meer gestrekte vorm moeten bezitten dan in het tweede geval mogelijk is, zoals bovendien op grond van röntgenonderzoek ook aannemelijk wordt gemaakt. Men zou dit verschil op één lijn kunnen stellen met het onderscheid tussen natuurrubber (cis-poly-isopreen) en gutta percha (trans-poly-isopreen).

Verder moet men op grond van nieuwere onderzoekingen aannemen, dat zetmeel vertakte macromoleculen bezit in tegenstelling tot cellulose, waarbij dit niet het geval is.

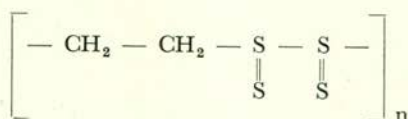
C. Polymere esters

Naast een reeks verbindingen, welke uitsluitend in het laboratorium werden onderzocht, zijn er een aantal te noemen, welke in de praktijk of in de natuur een rol vervullen, t.w.:

1. **Alkydharsen**, opgebouwd uit meerwaardige alcoholen en tweebasische zuren (bijv. glycerol + phtaalzuuranhydride of maleïnezuuranhydride).
2. De macromoleculaire verbindingen, welke door polymerisatie van vette oliën ontstaan.
3. **Nucleïne-zuren**, welke tot de groep der phosphorzure esters behoren.

D. Polymere sulfiden en polysulfiden

Tot deze groep behoren de z.g. „**Thioplasten**” waartoe zijn te rekenen aethenpolysulfide (bereid uit 1,2 dichlooraethaan en natriumpolysulfide). Dit is dus een polycondensatieproduct met brutoformule:

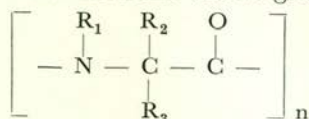


Ook dit materiaal is een rubbervervangingsmiddel, reeds langere tijd in de U.S.A. bekend onder de naam „Thiokol”, in Duitsland onder de naam „Perduren”. Tegenwoordig wordt het hier te lande gefabriceerd onder de benaming van „**Stamikol**” (Staatsmijnen). Men kan ook uitgaan van dichloordiaethylaether.

Deze stoffen zijn bestendig tegen alle koolwaterstoffen. Hun kwaliteit is verder slecht.

E. Polymere amid en

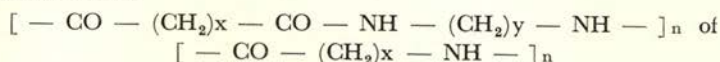
1. Hiertoe behoren in de eerste plaats alle **natuurlijke eiwitten**, welke gekenmerkt zijn door het bezit van de groepering:



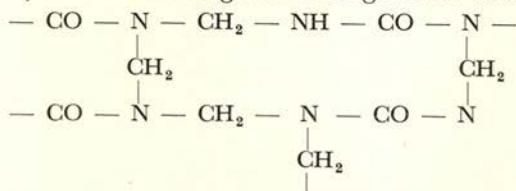
Hun eigenschappen worden vanzelfsprekend mede bepaald door de aard van de substituenten R_1 , R_2 en R_3 .

2. Tot deze groep zijn verder te rekenen een aantal synthetische vezelachtige producten, verkregen door polycondensatie uit dicarbonsuren en diaminen of uit enkel aminozuren. In de U.S.A. zijn deze op de markt gebracht door Dupont onder de naam „Nylon”, in Duitsland noemt men ze „Perlon” (I.G.).

Brutoformules:



3. Formeel kan men tot deze categorie ook rekenen de z.g. **amino-plasten**, welke ontstaan door polycondensatiereacties uit ureum en formaldehyde, waarin de volgende configuraties voorkomen:



Technisch gesproken zijn deze producten van vrij groot belang.

III. Phenoplasten en anilinoplasten

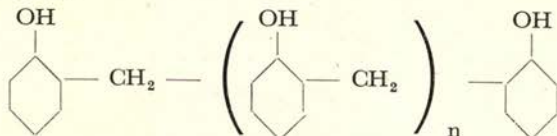
Deze twee materialen verdienen een aparte behandeling daar is komen vast te staan, dat hun wijze van ontstaan en dientengevolge ook hun bouw uitermate gecompliceerd is te noemen.

A. Phenoplasten

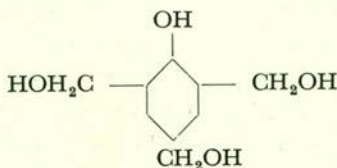
Dit is een verzamelnaam voor een bijzonder belangrijke groep van kunstharsen, welke worden bereid uit phenolen en formaldehyde.

Men onderscheidt aan de ene kant **novolaken**, welke in neutraal of zuur milieu ontstaan en aan de andere kant **resolen**, welke gevormd worden met een alkalische katalysator.

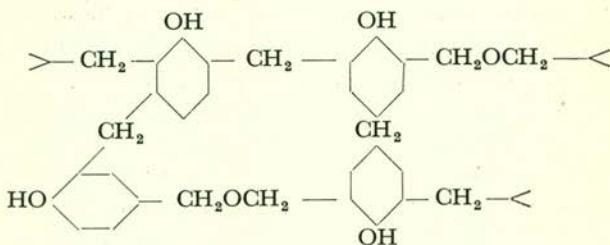
De eerste soort is minder belangrijk; de structuur van deze oplosbare verbindingen, welke niet zeer hoogmoleculair zijn, is in het algemeen als volgt weer te geven, wanneer men haar afgeleid denkt uit phenol:



De tweede groep, die der resolen, is van oneindig veel meer gewicht. Intermediair ontstaan bij hun vorming phenolalcoholen, doordat formaldehyde inwerkt op de actieve plaatsen van phenolmolecuul. Deze tussenproducten reageren verder onder afsplitsing van water en formaldehyde, waarbij de meerkernige resolen ontstaan. Afhankelijk van de reactiecondities zijn de benzeenkernen hierbij door metheenbruggen $-\text{CH}_2-$ of door aetherbruggen $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ met elkaar verbonden.



De resolen zijn in organische oplosmiddelen oplosbare en smeltbare producten. In de techniek drukt men dit zo uit, dat de hars in het **A-stadium** is. Bij verdere verhitting onder druk gaan zij uiteindelijk via de **resitolen (B-stadium)** over in **resiten (C-stadium)**, welke laatste volkomen onoplosbaar en onsmeltbaar zijn. Deze producten bezitten dus een gecompliceerde driedimensionale molecuulstructuur, bijv.:



Naar hun uitvinder, **B a e k e l a n d**, worden deze verbindingen in de techniek meestal „bakelieten” genoemd.

B. Anilinoplasten

Men kan aannemen, dat veel, wat voor de phenoplasten is gezegd, ook geldt voor deze groep stoffen, met dit verschil, dat enkel CH_2 -bruggen tussen de benzeenkernen schijnen te ontstaan. Hiermede in verband staat vermoedelijk ook het feit, dat zij niet in het C-stadium kunnen worden overgebracht; zij blijven thermoplastisch.

Reeds een vluchtig doorlezen van bovenstaande indeling, die inderdaad uiterst eenvoudig gehouden is en daardoor zeer onvolledig is, zal een indruk hebben gegeven van de grote uitgebreidheid van dit gebied. De kunststoffen, die alle hiertoe behoren staan nog aan het begin van hun ontwikkeling en wat zij de tandheekkunde nog verder zullen bieden dan de reeds uiterst nuttige acrylharsen ligt nog in de schoot der toekomst verborgen.

(Wordt vervolgd)