

# Tandheelkundige Materiaalkennis

door J. N. Tekenbroek.

(Vervolg)

## HOOFDSTUK VIII

### DE STRUCTUUR VAN MACROMOLECULAIRE STOFFEN EN HUN MECHANISCHE EIGENSCHAPPEN

#### § 1. *De bindingskrachten en de structuur van macromoleculaire stoffen met draadmoleculen*

Evenals bij de kristallijne stoffen wat inzicht gegeven kon worden in het mechanisch gedrag aan de hand van de structurele bouw dezer stoffen en de krachten waarmede de atomen, moleculen of ionen aan elkaar gebonden zijn, zal getracht worden langs dezelfde weg de mechanische eigenschappen van de amorfe stoffen toe te lichten.

Bij de macromoleculaire stoffen kunnen, zoals in het vorige hoofdstuk is behandeld, drie soorten van macromoleculen onderscheiden worden:

1. **lineaire of draadmoleculen**,
2. **netvormige moleculen** (draadmoleculen door „bruggen” onderling verbonden),
3. **driedimensionale** of bolvormige moleculen.

In de lange ketens der lineaire of draadmoleculen zijn de grondmoleculen of monomeren onderling door **primaire bindingen** met elkaar verbonden. **Intramoleculair** zijn in de macromoleculen dus sterke bindingskrachten aanwezig.

In de meeste gevallen zijn de ketens uit koolstofatomen opgebouwd en de energie-inhoud van de primaire binding tussen twee koolstofatomen is groot, ongeveer 80 k/cal. per grammolecule, waarbij hun afstand ongeveer 1,5 Å.E. bedraagt.

Onderling zijn de draadmoleculen echter door veel zwakkere krachten verbonden, en wel door de zwakkere **secundaire bindingen**, de restvalenties, die op de plaatsen waar twee draadmoleculen elkaar dicht naderen de **intermoleculaire** binding verzorgen. Het zijn de drie **v. d. Waals-bindingen**, welke vroeger be-

sproken werden, die hierbij op de voorgrond treden. De verschillende macromoleculaire stoffen hebben langs hun ketens uiteenlopende atoomgroepen, b.v. het polyvinylchloride heeft —Cl groepen, bij polyvinylalcohol treft men —OH groepen, bij polyacrylzuur —COOH (carboxyl)groepen.

Deze substituenten langs de ketens zijn **polair** van aard, zij bezitten **dipolen** en het zijn voornamelijk deze **dipoolkrachten**, die de **cohaesie** tussen de ketens onderling tot stand brengen. De afstand tussen de moleculen is bij deze secundaire bindingen groter dan bij de primaire intramoleculaire bindingen in de ketens zelf. Bedroeg deze laatste ongeveer 1,5 Å.E., op de plaatsen waar de ketens aan elkaar gebonden zijn is hun onderlinge afstand 3—5 Å.E.

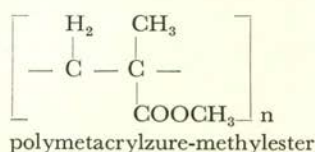
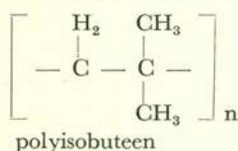
Dat het hier veel minder krachtige bindingen betreft, leert de volgende tabel, waarin de cohaesiekracht van verschillende atoomgroepen, die zich langs de ketens kunnen bevinden, vermeld is, met daarnaast dezelfde gegevens van enkele primaire bindingen.

TABEL X

secundaire binding			primaire binding	
—CH <sub>3</sub>	methyl-groep	1.78 K.g.cal.Mol.	CH	92 K.g.cal.
—OH	hydroxyl-groep	7.25	C.C (alef.)	71 Mol.
—CHO	aldehyde-groep	4.7	C.C (arom.)	96
—COOH	carboxyl-groep	8.97	C=C	125
—COOCH <sub>3</sub>	methylester-groep	5.6	C=O	203
—NH <sub>2</sub>	amino-groep	3.5		
—Cl	chloor-groep	3.4		
—CONH <sub>2</sub>	zuuramide-groep	13.2		

Hoe **sterker de dipool** van de aan een keten voorkomende atoomgroepen is, hoe sterker de cohaesie tussen de macromoleculen zal zijn en hoe vaster de betreffende stof.

Het besproken polyisobuteen (Oppanol) heeft langs zijn ketens CH<sub>3</sub>-groepen, die een zwak dipoolmoment hebben. De polymetaacrylzure methylester heeft naast CH<sub>3</sub>-groepen ook methylester-groepen, die aanmerkelijk grotere cohaesiekracht hebben, zoals bovenstaande tabel aangeeft.



Het Oppanol is zelfs bij zijn hoogste polymerisatiegraad, zoals

vroeger (tabel IX) is opgegeven, nog rubberachtig-zacht; de poly-metacrylzure ester is bij gewone temperatuur een harde, als prothesemateriaal te gebruiken, stof.

Met het **toenemen van de ketenlengte** zal het aantal plaatsen, waar cohaesie tussen twee ketens tot stand komt, toenemen en daardoor zullen de macromoleculen steviger aan elkaar gebonden worden. De stof wordt daardoor vaster en harder; er zal een hogere temperatuur nodig zijn om de cohaesie tussen de ketens te verbreken voor het plastisch maken van de beschouwde stof. Het reeds gegeven staatje van de verschillende Oppanolsoorten kan ook dienen om dit verschijnsel te bevestigen. Met het langer worden van de ketens en het daardoor toenemen van de cohaesie tussen de macromoleculen gaan de Oppanolsoorten van een vloeistof over in een vaste stof. (Tabel IX blz. 111, Februari-afl.).

De macromoleculaire stoffen met draadmoleculen zijn niet alleen voor de tandheelkundige materiaal-kennis van het meeste belang, maar ook meer algemeen technisch vormen zij met de aan hen nauwverwante macromoleculaire stoffen met netstructuur verreweg de belangrijkste groep.

Deze beide groepen zullen hier verder voornamelijk besproken worden, nadat eerst in het kort het een en ander omtrent de structuur en de bindingskrachten bij de macromoleculaire stoffen met **driedimensionale macromoleculen** is medegedeeld.

## § 2. *De bindingskrachten en structuur bij stoffen met driedimensionale macromoleculen*

Dat b.v. in het **Bakeliet**, het polycondensatieproduct van phenol en formaline, dat in het vorige hoofdstuk als een voorbeeld van een stof met driedimensionale macromoleculen besproken is, de grondmoleculen onderling eveneens door de sterke primaire bindingskrachten gebonden zijn, wordt duidelijk bij beschouwing van fig. 45, het reactieschema van deze polycondensatie.

Het betreffende macromolecule groeit in drie dimensies uit, waardoor een goede voorstelling ervan in een tekening niet is weer te geven. Schematisch kan men, aansluitend op afb. IV van fig. 45, het aangroeiende macromolecule aangeven zoals in afbeelding I van fig. 46 is gedaan, terwijl afbeelding II een nog verdere schematisering van een driedimensionale macromolecule aangeeft.

Waar het hier op aankomt wordt door de laatste tekening duidelijk gemaakt. Aan zijn oppervlak namelijk heeft het bolvormige

macromolecule nog ongebonden primaire valentiekrachten ter beschikking. Als bij het verder gaan van de polycondensatie-reactie de macromoleculen tegen elkaar aan groeien, dan zullen deze zich, en dit is van belang, door tal van **primaire bindingskrachten** stevig aan elkaar binden. Aldus ontstaan vaste en harde stoffen;

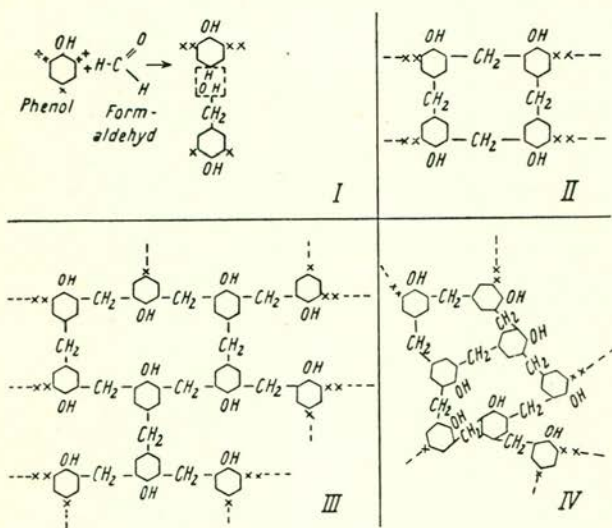


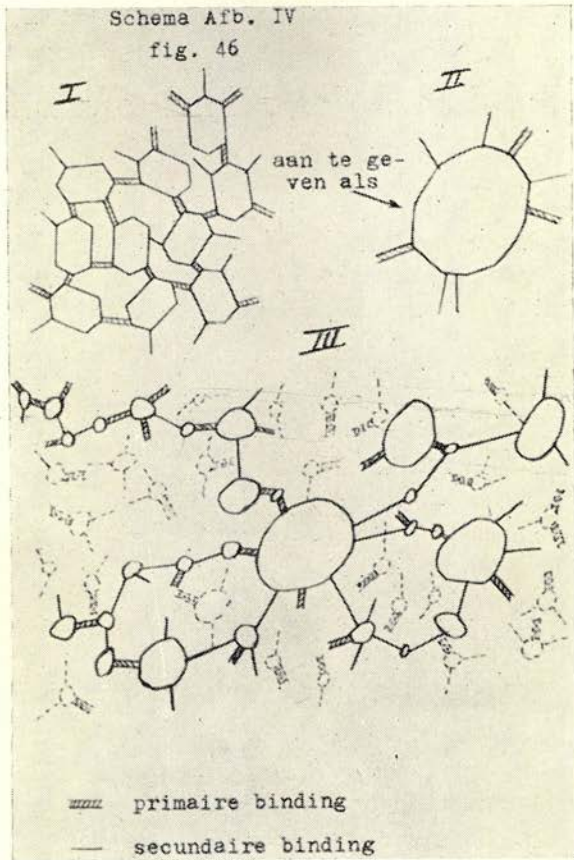
fig. 45

de sterke primaire binding tussen de macromoleculen onderling is door warmtewerking niet weer te verbreken, zodat deze stoffen bij verhitting niet plastisch worden; bij een poging daartoe door het opvoeren van de temperatuur zouden zij tenslotte worden vernield (verbranden).

Het betreft hier geen **thermoplastische** materialen zoals de stoffen met draadmoleculen, welke zwakkere secundaire intermoleculaire bindingen zich wel door een matige warmtewerking laten verbreken, waarbij deze stoffen dan plastisch worden.

Bij het aangroeien van de driedimensionaal macromoleculen gedurende de polycondensatie-reactie worden verschillende stadia doorlopen, die men achtereenvolgens als het **A-, B- en C-stadium** aanduidt, of ook wel als **resol, resitol en resitstadium**. In het **A-stadium** zijn nog slechts betrekkelijk kleine macromoleculen aanwezig, die opgelost blijven in het mengsel der nog niet in reactie getreden grondmoleculen; het reactieproduct is in dit stadium een min of meer **visceuze vloeistof**. Bij het verder gaan

van de reactie groeien de macromoleculen aan, waarbij hier en daar enkele primaire bindingen tussen de grootste der aangegroeide macromoleculen tot stand komen. Er ontstaat een **gel-achtige massa** bestaande uit grotere macromoleculen, die op enkele plaatsen reeds verbonden zijn met daartussen zich nog vrij bewe-



gende macromoleculen en nog niet in reactie getreden grondmoleculen. Bij de meeste gellen, zoals b.v. bij een gelatine-gel, zijn dispersiemiddel (water), en gedispergeerde stof (gelatine), niet hetzelfde; de in het **B-stadium** verkerende stoffen met driedimensionale macromoleculen geven gellen waarin dispersiemiddel en gedispergeerde stof dezelfde chemische samenstelling hebben. Dergelijke gellen worden **isogellen** genoemd; afb. III van fig. 46 geeft deze toestand schematisch aan.

In het **C-stadium** tenslotte is de polycondensatie afgelopen, de macromoleculen zijn alle onderling door sterke primaire bindingskrachten gebonden en er resulteert een **vaste, harde, brosse massa**, die niet meer plastisch te maken is.

Tegenover de **thermoplastische of niet hardende kunststoffen**, die door verhitting plastisch te maken zijn, worden de tot deze groep behorende kunstharsen de **hardende kunststoffen** genoemd. (Eng. **thermoplastic** tegenover **thermosetting**).

Volgens de gegeven definitie zijn feitelijk de stoffen met driedimensionale macromoleculen in hun hoogste polymerisatiegraad en zuivere vorm niet meer bij de amorfe stoffen onder te brengen. De definitie luidt immers, dat in amorfe stoffen de moleculen niet georiënteerd maar willekeurig gerangschikt door elkaar gelegen aanwezig zijn. Door hun vele en sterke primaire bindingen zijn de macromoleculen van de hier ter sprake zijnde stoffen feitelijk als afzonderlijke individuen verdwenen en als het ware opgegaan in één groot macromolecule, dat de gehele stof omvat. Er bestaan dan feitelijk geen afzonderlijke moleculen meer; met geen fysische methoden zijn de aaneengegroeide macromoleculen van elkaar te scheiden.

Anders is dit bij de macromoleculaire stoffen met draadmoleculen, waarbij allerlei mogelijkheden bestaan om in te grijpen in de zwakere secundaire intermoleculaire bindingen. Deze kunnen vaster en lossere gemaakt worden, waardoor men de mechanische eigenschappen van deze stoffen kan beïnvloeden.

### § 3. *Macromoleculaire stoffen met draad- en netvormige moleculen*

#### a. **S m e l t - e n v e r w e k i n g s p u n t**

Als een vaste stof verwarmd wordt en één van zijn fysische eigenschappen, (dichtheid, geleidbaarheid, brekingsindex, dampspanning, hardheid enz. enz.) bij het doorlopen van de verschillende temperaturen bepaald wordt, blijkt uit het grafische verloop van die eigenschappen met de temperatuur of men met een kristallijne dan wel met een amorfe stof te maken heeft (fig. 47).

Een kristallijne stof zal bij een precies te bepalen temperatuur, het **smeltpunt**, een **sprongsgewijze discontinuïteit** in het verloop van de beschouwde fysische eigenschap vertonen. De vaste stof gaat bij die temperatuur van de vaste toestand in de vloeibare over en begrijpelijk is, dat de beschouwde eigenschap met een **sprong** verandert.

Een ander beeld geven de amorfie stoffen; daar verloopt de kromme **vloeiend** en kan slechts gesproken worden van een **smelt-traject**. Bij een bepaalde temperatuur, in fig. 48 aangegeven als  $T_v$  (verwekingspunt) begint de stof te verweken en zal steeds zachter

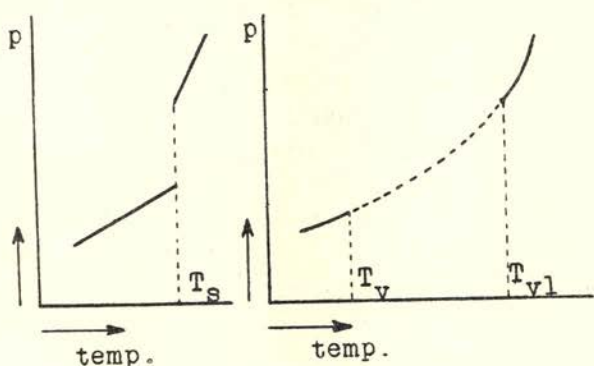


fig. 47

wordende tenslotte bij  $T_{vl}$  (vloeipunt) geheel in vloeibare toestand zijn overgegaan.

In kristallijne stoffen zijn in de vaste toestand alle moleculen met dezelfde kracht aan hun plaatsen gebonden en bij het smeltpunt is de warmte-energie voor de moleculen voldoende om hun vaste plaats te kunnen verlaten (uit hun potentiaalkuil te komen). Bij de amorfie stoffen met hun ongelijk sterk gebonden moleculen zullen eerst de zwakst gebonden moleculen bevrijd worden en bij het verder stijgen der temperatuur achtereenvolgens de steviger gebonden moleculen aan de beurt komen.

#### b) Macro- en micro-Brownse beweging

In de vloeibare toestand hebben de moleculen vrijheid van beweging; zij verplaatsen zich onder invloed van de **Brownse beweging** door de vloeistof. Hoe kleiner en compacter van bouw de moleculen van een stof zijn, des te beweeglijker zal de vloeistof zijn. Bij langgerekte moleculen, b.v. de vetzuurketens in oliën, ondervinden de moleculen bij het langs elkaar bewegen grotere inwendige wrijving, waardoor deze vloeistoffen **visceuzer** zijn. Een vloeibare macromoleculaire stof met ketenvormige moleculen is om deze reden zeer visceus. Men moet zich een lineair macromoleculaire stof niet als een rechte en starre keten voorstellen, integendeel, deze ketens kunnen, afhankelijk van hun bouw en van de zijgroepen die eraan voorkomen, zelfs zeer buigzaam en slap zijn.

Als de vezels van een wattenprop zijn bij sommige stoffen de lineaire macromoleculen door elkaar gestrengeld; fig. 48 is een poging om van een dergelijke wattenprop-structuur een indruk te geven.

De delen van de keten hebben bewegingsvrijheid t.o.v. elkaar; de vrije uiteinden en ook de verschillende delen kunnen slingeringen uitvoeren, terwijl rotaties van ketendelen om de as van de keten eveneens mogelijk zijn. De mate van deze bewegingsmogelijkheden hangt wederom van de bouw der ketens en van de aard der daarin aanwezige zijgroepen af.

Bij het afkoelen van een gesmolten macromoleculaire stof met lineaire moleculen beginnen bij een bepaalde temperatuur in de visceuze massa de vrij langs elkaar bewegende ketens zich op één of enkele plaatsen meer aan een naburige keten te binden. De volkomen vrijheid van Brownse beweging der macromoleculen gaat daarbij verloren, maar de bewegingen (de slingeringen en rotaties) van de ketendelen t.o.v. elkaar blijven bij het aanvankelijk nog geringe aantal onderlinge bindingen mogelijk. Op voorstel van K u h n drukt men dit dan zo uit, dat het macromolecule wel de vrijheid zijner **macro-Brownse beweging** verloren heeft, maar dat de vrijheid van zijn **micro-Brownse beweging** nog gehandhaafd is. Daalt de temperatuur verder dan zullen op meerdere plaatsen langs de ketens onderlinge bindingen ontstaan. Ook de **micro-Brownse beweging** wordt dan in haar vrijheid beperkt om ten slotte bij het verder dalen van de temperatuur geheel verhinderd te worden. Het macromolecule heeft dan zowel de vrijheid van zijn macro- als van zijn micro-Brownse beweging verloren; de betreffende stof is hard geworden, de bewegingen van zijn moleculen zijn **verstard**.

De temperatuur waarbij dit gebeurt is de verstarrings- (of verwe-

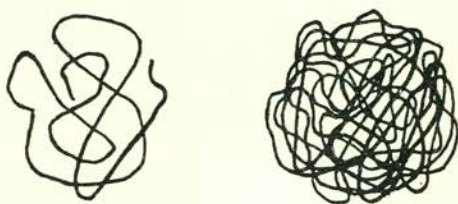


fig. 48

kings-) temperatuur  $T_v$  van het smeltdiagram in fig 48. Boven die temperatuur gebracht begint in de stof de micro-Brownse beweging



haar vrijheid te krijgen, terwijl bij de temperatuur  $T_{vl}$  van fig. 48, **de vloeitemperatuur**, ook de macro-Brownse beweging van de macromoleculen vrij wordt.

Als een gesmolten stof afgekoeld wordt hangt het van de aard der langs zijn ketens voorkomende polaire groepen af bij welke temperaturen de beperkingen van de beide Brownse bewegingen optreden. Bij sterke polaire groepen b.v. —COOH-groepen (zie tabel X) zal dit eerder het geval zijn, dus bij een hogere temperatuur dan b.v. bij de aanwezigheid van de minder cohaesiekracht bezittende —CH<sub>3</sub>-groepen. De lineaire macromoleculen van het polyacrylzuur met de sterk polaire —COOH-groepen langs hun ketens, zullen eerst bij een hogere temperatuur verweken dan b.v. in het polyisobuteen, waarvan de ketens met de minder polaire CH<sub>3</sub>-groepen zijn bezet. In overeenstemming daarmee is de verwekingstemperatuur van polyacrylzuur 75°, terwijl het polyisobuteen bij kamertemperatuur nog rubberachtig-zacht is, hetgeen betekent dat de micro-Brownse beweging nog vrij is. Het verstaringspunt van polyisobuteen ligt dan ook lager dan de kamertemperatuur.

Als hier gesproken wordt van rubberachtig-zacht dan bedoelt men daarmee de taai-plastische habitus van onge vulcaniseerde natuurrubber. In ge vulcaniseerde toestand echter is deze plastische eigenschap verdwenen om plaats te maken voor het bekende hoog-elastische gedrag van ge vulcaniseerde rubber.

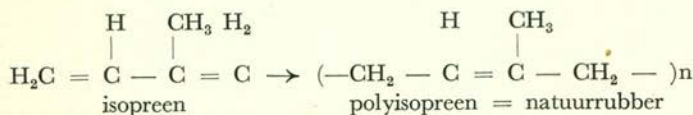
### c. Elasticiteit van rubber

Er is een verschil tussen het elastisch zijn van b.v. staal en van weinig ge vulcaniseerde rubber. Rubber is enige honderden procenten uitrekbaar, staal slechts luttele onderdelen van een percent. In onderscheid met het gewoon elastisch zijn, zoals dit bij alle vaste stoffen, bij de een meer bij de andere minder, wordt aange troffen spreekt men bij stoffen met een elasticiteit zoals die bij rubber voorkomt van hoogelastische stoffen.

Het was de reeds genoemde onderzoeker K u h n die er op wees, dat het hoogelastisch zijn van een stof samengaat met een structuur waarin wel de **macro-Brownse beweging** verhinderd is, maar de **micro-Brownse beweging** nog vrij is.

Beschouwt men de structuur van de bij uitstek hoogelastisch zijnde licht ge vulcaniseerde rubber, dan vindt men daarin terug de lineaire macromoleculen van het polyisopreen, de natuurrubber.

Het isopreen, het monomeer van de natuurrubber, heeft twee dubbele bindingen, waarvan er één bij de polymerisatie opengaat, terwijl de andere zich, (door, wat de chemici een inwendige isomerisatie noemen) naar het midden van het molecule verschuift.



In de ketens der lineaire macromoleculen van natuurrubber komen dus **dubbele bindingen** voor. Natuurrubber zelf is bij gewone temperatuur plastisch; men kan het op walsen en in kneedmachines kneden, welke bewerkingen men door verhoging der temperatuur kan vergemakkelijken. Voor het kunnen uitvoeren van het vulcanisatie-proces moet aan de natuurrubber zwavelpoeder (en andere stoffen als versnellers, vulstoffen etc. die thans niet ter zake doen) worden toegevoegd, die men grondig door de rubber mengen moet, hetgeen men in de techniek met behulp van walsen en kneedmachines uitvoert.

Het plaatje ongevulcaniseerde rubber dat de tandarts in zijn techniek gebruikt, is de rubber in deze met zwavel gemengde toestand en van de mogelijkheid om de rubber in deze toestand vooral na enige verwarming nog plastisch te kunnen vervormen, wordt bij het stoppen van een prothese gebruik gemaakt. Het bovenvermeld mengsel van rubber en zwavelpoeder moet voor het uitvoeren van het **vulcanisatieproces** verhit worden. In de tandtechniek geschiedt dit in een autoclaaf (vulcaniseerketel) bij een dempdruk tot  $\pm 7$  atmosfeer ( $165^\circ$ ). Het bijgemengde zwavel treedt dan in reactie met de ketens van het polyisopreen; de daarin aanwezige dubbele bindingen worden geopend en aan de vrijkomende bindingskrachten binden zich de zwavelatomen. Tussen de lange ketens van het polyisopreen ontstaan zodoende op meerdere plaatsen sterke primaire bindingen, de zogenaamde **zwavelbruggen**, waardoor een structuur in het leven is geroepen, die in het voorafgaande reeds enige malen als de **netstructuur** is aangeduid.

De nog vrije gedeelten van de lange soepele polyisopreenketens tussen de zwavelbruggen hinderen elkaar nog niet in hun micro-Brownse beweging; de bochten en kronkels in de ketens daar ter plaatse kunnen zich onder invloed van een uitwendige kracht strekken, maar veren door de veerkracht der ketens na het opheffen der belasting in hun oorspronkelijke vorm terug. De macromolecu-

len kunnen zich door de aanwezige zwavelbruggen echter niet meer in hun geheel verplaatsen en een nieuwe oriëntering t.o.v. elkaar gaan innemen, hetgeen een plastische vervorming zou betekenen. Bij het optreden van hoogelastische eigenschappen heeft men in het algemeen gesproken te maken met een structuur, waarbij de lineaire macromoleculen in hun geheel t.o.v. elkaar geen vrijheid van beweging hebben (macro-Brownse beweging belemmerd), maar waarbij de ketenonderdelen niet in hun beweging gehinderd worden (micro-Brownse beweging vrij), terwijl daarbij tevens aan de voorwaarde moet worden voldaan dat de ketens der macromoleculen soepel en veerkrachtig zijn.

Zet men de vulcanisatie verder door, dus mengt men veel zwavel bij de natuurrubber, dan zullen tenslotte de isopreenketens op zoveel plaatsen stevig met elkaar verbonden worden, dat de vrijheid der micro-Brownse beweging der ketendelen belemmerd wordt. De hoogelastische eigenschap gaat dan verloren, men krijgt evenals bij de drie-dimensionale macromoleculen een stof waarvan de macromoleculen onderling door vele sterke primaire bindingskrachten verbonden zijn. Het harde, brossie **eboniet** is het resultaat dat men bij het sterk vulcaniseren van rubber krijgt. De thans in de tandheelkunde bijna vergeten **protheserubber**, voor een goede tien jaar nog een machtig alleenheerser in de prothetiek, is eveneens sterk ge vulcaniseerde rubber met de hier beschreven structuur van het harde en brossie eboniet.

Men kan nu inzien waarom een prothese, vervaardigd uit dit stugge, inwendig onverzettelijk sterk gebonden materiaal, als glas kan breken bij het laten vallen van de prothese. Waarom doet een kunsthars-prothese dit niet, althans niet in die mate?

Alvorens de polymetacrylzure methylester met zijn huidige verwerkingstechniek aan de tandheelkunde geschonken kon worden, zijn vele kinderziekten doorgemaakt. In meerdere richtingen is aanvankelijk gezocht naar een kunststof met een structuur en een verwerkingstechniek die het rubber, dat men vooral om zijn slechte cosmetische eigenschappen en poreusiteit gaarne vervangen zag, inderdaad naar het museum kon laten verhuizen. Deze pogingen en hun mislukkingen hier op de voet te volgen ligt buiten het bestek. Een verdere beschouwing echter van hetgeen men bij de macromoleculaire stoffen met draadmoleculen in de hand heeft om te komen tot gewenste mechanische eigenschappen, heeft nut voor een goed begrip van de thans gebruikte prothesematerialen

en van de mogelijke verbeteringen, die op dit gebied te verwachten zijn. Bovendien is een ander modern en uiterst nuttig materiaal in de tandheelkunde in gebruik gekomen, dat eveneens onder de macromoleculaire stoffen met draadmoleculen moet worden gerangschikt en wel de **elastische afdrukmassa's o.a. die op alginaat basis**. Ook voor het goede begrip omtrent het juiste gebruik en van de mogelijkheden met dit materiaal is het nuttig verder kennis te nemen van hetgeen er in het algemeen omtrent de mechanische eigenschappen en de structuur der macromoleculaire stoffen met lineaire moleculen verder valt op te merken.

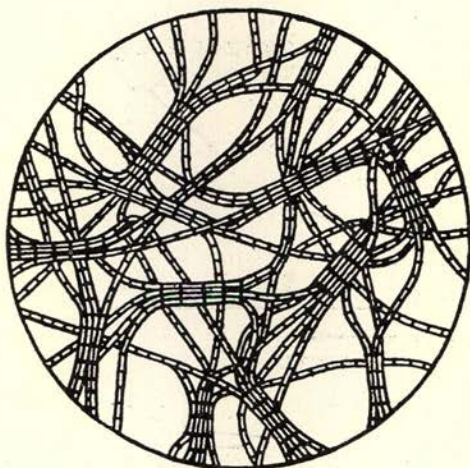
#### d. Micel-structuren

De polaire groepen, die langs de ketens de cohesie tussen de draadmoleculen veroorzaken, moeten zich voor het tot stand komen van de bindingen t.o.v. elkaar kunnen oriënteren. Hoe regelmatiger een keten gebouwd is (men denke hier aan de variaties in de ketenbouw van fig. 45 blz. 242) hoe beter een dergelijke oriëntering zal kunnen zijn en hoe vaster de intramoleculaire binding zal worden. De kracht van de binding, die o.a. door een goede oriëntering van de ketens t.o.v. elkaar kan optreden, demonstreert zich b.v. bij de natuurlijke cellulose. De vele, sterk polaire OH-groepen langs de regelmatig gebouwde ketens van de natuurlijke cellulose lenen zich uitstekend voor een goede oriëntering met als gevolg een sterke binding tussen de macromoleculen. Over een langere afstand kunnen deze ketens zich georiënteerd tegen elkaar aanleggen, waardoor plaatselijk min of meer **gekrystalliseerde gebieden** ontstaan. Door Röntgen-interferentieopnamen (Debye-Scherrer-diagrammen) is het gekrystalliseerde karakter van deze gebieden aangetoond. De sterkte van de binding bij cellulose komt tot uiting in het feit, dat deze stof door warmtewerking niet plastisch te maken is en dat cellulose met eenvoudige oplosmiddelen niet tot oplossing te brengen is.

Bij het bespreken van de structuren der macromoleculaire stoffen wordt vaak het uit de colloïdchemie komende woord micel gebruikt. Het micel-begrip wordt door de verschillende publicisten met een wisselende inhoud en voor uiteenlopende doeleinden gebruikt. Hier zal het in navolging van anderen gebruikt worden bij het aanduiden van de onderlinge oriëntering der lineair gebouwde macromoleculaire deeltjes.

Wanneer lineaire macromoleculen van een stof zich plaatselijk

binden, waarbij in het midden te laten is of deze plaatselijke bindingen al of niet een georiënteerd karakter hebben, ontstaat een micelstructuur, die doet denken aan de structuur met netvormige macromoleculen van ge vulcaniseerde rubber, met dit verschil natuurlijk dat het daar sterke primaire plaatselijke bindingen tussen



"gekristalliseerde" cellulose

fig. 49

de draadmoleculen betref. Een dergelijke micelstructuur met plaatselijke bindingen vertoont feitelijk iedere ketenvormige macromoleculaire stof bij een temperatuur even beneden de temperatuur, waarop de kunststof van de vloeibare tot de vaste toestand overgaat, dus even beneden de vloeitemperatuur  $T_{vl}$ . Bij de eerste plaatselijke cohaesie-bindingen die tussen de macromoleculen ontstaan als de stof van uit de geheel vloeibare toestand afgekoeld wordt zullen de moleculen de vrijheid van hun macro-Brownse beweging verliezen, maar behouden nog de vrijheid hunner micro-Brownse beweging. De voorwaarde voor de hoogelasticiteit is daarbij vervuld en inderdaad vertonen stoffen met lineaire macromoleculen over een bepaald temperatuurtraject even beneden de vloeitemperatuur min of meer hoogelastische eigenschappen. Het hangt van de soepelheid en veerkracht van de ketens af in welke mate deze rubberachtige elasticiteit zich bij een bepaalde stof demonstreert

en van de aard en grootte der voorhanden secundaire cohesiekrachten over welk temperatuurtraject dit geschiedt.

Als de gewone plastische afdrukmassa's, de zogenaamde „Stents” soorten, ter sprake komen heeft men weliswaar niet te maken met materialen, die zonder meer tot de groep van macro-moleculaire

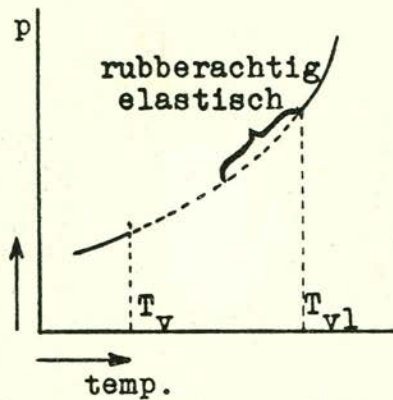


fig. 50

stoffen gerekend kunnen worden, maar ook deze stoffen doorlopen bij verhitting een temperatuurtraject, waarin zij steeds weker worden, een smelttraject dus. En ook bij deze materialen komt in dit traject een gedeelte voor waarin de plastische massa min of meer elastische eigenschappen heeft, hetgeen een ieder, die met deze materialen gewerkt heeft, zal hebben waargenomen (een bekende „Stents”-soort maakt er bij zijn aanprijzing zelfs afzonderlijk melding van).

Deze wat elastische eigenschap over een bepaald temperatuurtraject hebben deze materialen te danken aan het feit dat één van hun ingrediënten een macromoleculaire natuurhars is, waarvan de macromoleculen bij afkoeling eerst de vrijheid van macro-Brownse beweging verliezen om vervolgens bij een lagere temperatuur geheel te verstarren.

Het is feitelijk niet goed mogelijk om in een schematische tekening de verschillende toestanden waarin de lineair gebouwde macromoleculen zich kunnen bevinden, aan te geven. Er bestaan vele vormen van draadmoleculen, die op verschillende wijzen onderling verbonden zijn, hetgeen in een tekening niet is weer te geven. Evenmin als daarin tot uiting kan worden gebracht het verschil in soepelheid, buigzaamheid, veerkracht enz. tussen verschillend

gebouwde ketens en ook niet de fijnere micro-structuren langs de ketens, die vooral bij hun onderlinge bindingen een overwegende rol spelen.

Met de nadrukkelijke waarschuwing de gegeven beelden als gebrekkig en uiterst schematisch te moeten beschouwen, wordt

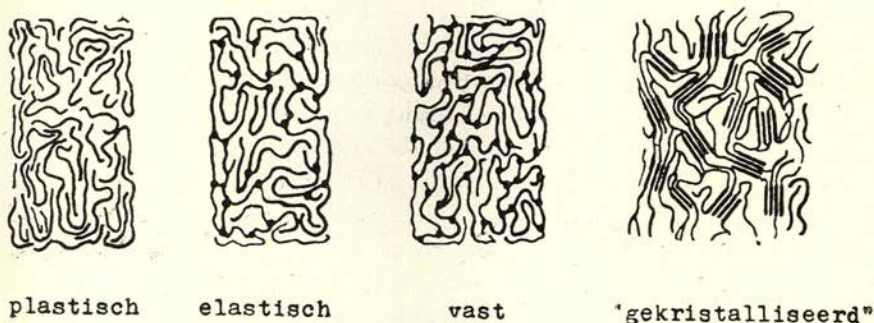


fig. 51

verwezen naar de afbeeldingen van fig. 51, waarin getracht is micelstructuren aan te geven bij verschillende toestanden.

#### e. Zwelli ng en oplosba arheid

Bij het oplossen van een stof moeten de bindingskrachten in de vaste stof overwonnen worden, terwijl om de opgeloste moleculen een plaats te geven tussen de moleculen van het oplosmiddel, deze laatste plaatselijk van elkaar verwijderd worden, waarbij de cohaesie-krachten tussen de moleculen van de vloeistof overwonnen moeten worden. Voor beide verschijnselen is energie nodig.

Daartegenover staat dat er tussen de moleculen van de opgeloste stof en die van het oplosmiddel bindingen kunnen ontstaan waardoor energie vrijkomt. Zo zullen b.v. bij het oplossen van keukenzout in water de natrium- en de chloor-ionen zich met water-moleculen verbinden. Door v. d. Waals-bindingen scharen de sterk polaire watermoleculen zich georiënteerd om de electrisch geladen ionen en bij deze hydratatie komt energie vrij. Deze winst aan energie moet het verbruik aan energie voor het overwinnen van de cohaesie-krachten in de op te lossen stof en in het oplosmiddel vergoeden. Bij niet ionogene stoffen, b.v. suiker, zijn het de vele sterk polaire OH-groepen van desuikermoleculen ( $\text{CHO}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ ), waaraan zich in de waterige oplossing de watermoleculen door v. d. Waals-krachten binden en waarbij eveneens

een hoeveelheid energie vrijkomt, die mede helpt om de cohaesiekrachten in het suikerkristal en tussen watermoleculen te overwinnen.

Bij een niet-polair organisch oplosmiddel als benzol, zou van een goede binding tussen de moleculen van het oplosmiddel, benzol, en de polaire groepen van b.v. het suikermolecule geen sprake zijn. Suiker is dan ook niet in benzol oplosbaar. De energie, nodig om de bindingskrachten in de op te lossen vaste stof te breken en de moleculen van het oplosmiddel uit elkaar te drijven, moet geleverd worden door de energie die in de oplossing ter beschikking komt door de bindingen, die tussen de moleculen van de opgeloste stof en van het oplosmiddel ontstaan. Duidt men bij water als oplosmiddel deze energie als **hydratatie-energie** aan, meer in het algemeen spreekt men over de **solvatatie-energie**. Wil er voldoende solvatatie-energie vrij kunnen komen, dan moet er een zekere bindingsneiging tussen het oplosmiddel en de op te lossen stof bestaan.

Bij polaire oplosmiddelen is daartoe nodig dat er in de chemische structuur van de op te lossen stof polaire groepen aan te wijzen zijn en bij niet-polaire oplosmiddelen, waarvan benzol en petroleum-aether voorbeelden zijn, moeten in de moleculen van het oplosmiddel en van de op te lossen stof chemische structuren of groepen aanwezig zijn, die wat overeenkomst met elkaar hebben. Zo vertonen b.v. de lange koolwaterstofketens in vetten overeenkomst met de koolwaterstofketen van benzine, waarin de vetten dan ook oplosbaar zijn. Aan de chemische formule van een stof is te voorspellen met welke oplosmiddelen er een neiging tot oplossen zal zijn.

Men zou uit de bovenstaande beschouwingen over de energieverhoudingen bij het oplossen kunnen besluiten, dat, wil een stof oplosbaar zijn, de solvatatie-energie op zijn minst genomen gelijk moet zijn aan de energie, die nodig is voor het verbreken der cohaesiekrachten. De temperatuur zou bij het oplossen in het ongunstigste geval gelijk moeten blijven maar als regel moeten stijgen. Dit is niet in overeenstemming met het feit dat er stoffen zijn met negatieve oplossingswarmte, die bij het in oplossing gaan dus naast de vrijgekomen solvatatie-energie, mede aan de omgeving energie onttrekken.

Volledigheidshalve moet in dit verband, zij het in zeer beknopte vorm, het volgende opgemerkt worden.

Bij ieder chemisch of fysisch gebeuren, dus ook bij het wel of



niet oplossen van een stof, beslissen niet alleen de totale hoeveelheden energie, die daarbij vrijkomen en gebruikt worden, maar hierin spreekt ook nog een andere factor, de zogenaamde *entropie*, een woord mede. De entropie is een in de thermodynamica ontwikkeld en goed geformuleerd begrip, dat zich op de kwaliteit van de energie richt. Naast de hoeveelheid, de quantiteit, kent de energie ook zijn kwaliteit. Een voorbeeld kan dit toelichten.

Met de hoeveelheid warmte-energie aanwezig in 100 gram water van  $90^{\circ}$  kan men zonder meer een liter water van  $50^{\circ}$  een weinig in temperatuur verhogen, waarbij dus warmte-energie aan de liter van  $50^{\circ}$  wordt overgedragen. Maar omgekeerd is dit niet zonder meer mogelijk. Niettegenstaande er quantitatief in 1 liter water van  $50^{\circ}$  veel meer warmte-energie aanwezig is dan in 100 cc. van  $90^{\circ}$ , kan men van deze grotere hoeveelheid, omdat warmte-energie van  $50^{\circ}$  kwalitatief van een geringere orde is dan warmte-energie van  $90^{\circ}$  niets zonder meer overdragen aan de 100 cc. van  $90^{\circ}$  en dus de temperatuur daarvan niet verhogen. Dit simpele, aan een ieder bekend verschijnsel heeft zijn diepere oorzaak in een algemeen geldend natuurprincipe, dat naast de wet op het behoud van de energie al het chemisch en fysisch gebeuren mede beheerst. De natuur streeft namelijk steeds naar de meest waarschijnlijke toestand en dat is de toestand van de grootste wanorde. De thermodynamica weet voor deze toestand een maat aan te geven en deze maat is de genoemde entropie. Bij dit streven naar de toestand van de grootste wanorde, van de hoogste entropie dus, wordt een deel van de aanwezige energie gebonden en als energie van lagere kwaliteit als het ware vastgelegd. De natuur tracht de hoeveelheid gebonden energie zo groot mogelijk te maken.

Of een chemische reactie of een fysisch gebeuren spontaan, d.w.z. zonder enig ingrijpen van buiten, kan plaats hebben wordt niet beslist door de totale hoeveelheid energie, die daarbij in het spel is, maar door deze hoeveelheid verminderd met de hoeveelheid gebonden energie, welk verschil de vrije energie genoemd wordt.

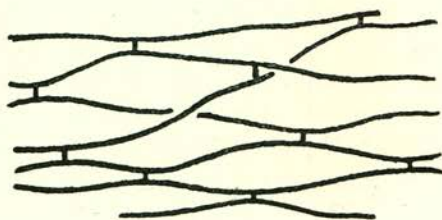
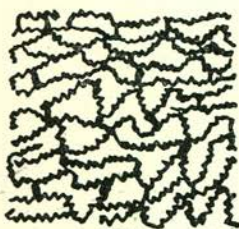
Als vrije energie beschikbaar is, zal een chemische of fysische reactie spontaan kunnen verlopen, waarbij de vrije energie verloren gaat, d.w.z. in gebonden energie wordt omgezet. Waar de natuur kans ziet om vrije energie in gebonden energie om te zetten zal dit spontaan kunnen gebeuren. Indien bij het oplossen van een stof door het onttrekken van warmte-energie aan de omgeving de totale hoeveelheid gebonden energie kan vermeerderen (en

daardoor de vrije energie verminderen), zal dit inderdaad gebeuren. En in die gevallen gaat het oplossen door het onttrekken van energie aan de omgeving met temperatuurdaling gepaard en is er van een negatieve oplossingswarmte sprake.

Na deze korte thermodynamische uiteenzetting wordt teruggekeerd tot het oplossen en zwellen van de macromoleculaire stoffen.

Voor praktisch alle macromoleculaire stoffen met lineair gebouwde moleculen bestaan oplosmiddelen. In een oplosmiddel gebracht zullen de moleculen van het oplosmiddel de als fijne capillaire werkende intermicellaire ruimten binnendringen en daarmee langzaam in de macromoleculaire stof diffunderen. De kleine moleculen van het oplosmiddel dringen zich tussen de ketens, verbreken de zwakke secundaire bindingen en drijven de macromoleculen uitéén. De stof neemt daardoor in volume toe, zwelt en gaat ten slotte geheel in oplossing.

Zo is b.v. benzol in staat de zwakke bindingen in natuurrubber te verbreken en de polyisopreenketens uit elkaar te drijven, waardoor de rubber zwelt en na enige tijd geheel oplost. Benzol is echter niet in staat om bij licht ge vulcaniseerde rubber de sterke primaire bindingen van de zwavelbruggen te verbreken. Wel zal het benzol in de ge vulcaniseerde rubber de zwakke secundaire bindingen bij de ketendelen tussen de zwavelbruggen verbreken en deze nog vrije gedeelten van de elastische isopreenketens strekken, zoals schematisch in fig. 52 is aangegeven. Zwak ge vulcaniseerde rubber in



gezwollen rubber

fig. 52

benzol gebracht, zwelt tot op zekere hoogte op en wel tot alle ketendelen maximaal gestrekt zijn, maar van een totaal oplossen in benzol is hier geen sprake meer. De gezwollen rubber, de rubbergel, vertoont een structuur van micellen met intermicellair het oplosmiddel i.c. benzol.

Dat sterk ge vulcaniseerde rubber, waarin de ketens op zeer vele

plaatsen stevig aan elkaar gebonden zijn, aan benzol zelfs geen mogelijkheid biedt om de vaste stof te doen zwellen, is aan de hand van het bovenstaande begrijpelijk.

Het behoeven niet altijd sterke primaire bindingen te zijn, die een grens stellen aan het totaal oplossen van een macromoleculaire stof in een oplosmiddel. Er bestaan plaatselijk zeer grote verschillen in de sterkte van de secundaire cohaesiekrachten tussen de ketens van macromoleculaire stoffen. Op die plaatsen waar twee of meer ketens op gunstige wijze georiënteerd tegen elkaar aan liggen, kunnen immers zeer sterke bindingen ontstaan; bij cellulose is in het voorafgaande op dergelijke gebieden geweest, waarbij zelfs van een min of meer kristallijne oriëntering sprake was. Als dergelijke stevige hechtpunten zich door een oplosmiddel niet laten verbreken, zal het totaal in oplossing gaan van de betreffende stof verhinderd worden en slechts het meer beperkt oplossen, het zwellen, het vormen van een gel mogelijk zijn. Structureel vertonen deze gellen dan eenzelfde micelstructuur met intermicellair het oplosmiddel, als zoëven bij licht ge vulcaniseerde rubber is aangegeven.

#### f. Gelatine, Agar-Agar en Alginaten

Gelatine, waarvan de gelvormende eigenschappen zelfs in de naam tot uiting zijn gebracht, is eveneens een macromoleculaire stof met lineair gebouwde macromoleculen. Gelatine is voor de tandheelkundige materiaalkennis van belang omdat het een hoofdbestanddeel is van een groep elastische afdrukmassa's, waarvan de toepassing berust op de eigenschappen van gelatine in gezwollen toestand. In plaats van op gelatinebasis worden deze materialen ook vervaardigd op agar-agar-basis, voor welke stof soortelijke beschouwingen gelden als die hieronder voor gelatine zullen worden gegeven.

Gelatine is een eiwit van natuurlijke oorsprong; het wordt door het uitkoken van beenderen verkregen. De ketenvormig gebouwde eiwitten in gelatine, o.a. het kollageen, zijn evenals alle eiwitten opgebouwd uit  $\alpha$ -aminozuren. Met de ongeveer 22 uit de biochemie bekende  $\alpha$ -aminozuren bouwt de natuur, in de duizend en één verschillende combinaties die daarbij mogelijk zijn, de eiwitten op als hetero-condensatie-producten van deze natuurlijke  $\alpha$ -aminozuren. Zoals dit eveneens uit de lessen in de physiologische chemie als bekend mag worden verondersteld, bezitten de verschillende  $\alpha$ -aminozuren uiteenlopende zijgroepen; naast de  $\text{NH}_2$ - en  $\text{COOH}$ -

groepen komen o.a. OH-, CH<sub>3</sub>-, SH-, phenylgroepen en nog enkele andere voor. Deze verschillende zijgroepen hebben dipolen van uiteenlopende sterkte.

Een eiwitmolecule is volgens een bepaald, voor ieder eiwit kenmerkend patroon opgebouwd en zo zullen ook langs de ketens van de lineair gebouwde eiwitmoleculen, waaruit gelatine bestaat, de verschillende zijgroepen der  $\alpha$ -aminozuren volgens een bepaalde regelmaat afwisselend voorkomen. Deze zijgroepen zullen met hun uiteenlopende cohaesie-kracht langs de ketens tussen de macromoleculen bindingen leggen, die plaatselijk in sterkte aanzienlijk verschillen.

Bij het in water brengen van gelatine zullen de watermoleculen zich tussen de ketenmoleculen dringen en het eerst de bindingen met de geringste cohaesie-kracht verbreken. Bij gewone temperatuur blijkt water niet in staat te zijn alle bindingen tussen de ketens in gelatine te verbreken, de sterkste bindingen handhaven zich; de gelatine zwelt wel op maar gaat niet volkomen in oplossing. Verwarmt men een aldus verkregen gelatinegel, dan zullen door de toegevoerde warmte-energie de nog resterende cohaesie-bindingen verzwakt worden, waardoor bij een bepaalde temperatuur het water ook deze bindingen kan opheffen en de gel gaat dan over in een vloeistof, of zoals men dit dan, en feitelijk terecht, uitdrukt, de gel smelt. Gaat men omgekeerd te werk en koelt men de gelatine-oplossing af, dan zullen bij een bepaalde temperatuur de ketenmoleculen op de plaatsen met de sterkste polaire groepen het eerste onderling gebonden worden; de oplossing gelatineert dan. De gelatinegel heeft een structuur zoals reeds beschreven is, namelijk, plaatselijk gebonden ketens met intermicellaire vloeistof.

Bij het gelatineren van een gelatine-oplossing verliezen de macromoleculen de volkomen vrijheid van hun macro-Brownse beweging, maar de niet gebonden ketendelen zijn nog vrij in hun micro-Brownse beweging. Aan de voorwaarde voor de hoogelasticiteit is voldaan en vandaar dat de afdrukmaterialen op gelatinebasis als elastische afdrukmassa gebruikt kunnen worden.

Zoals vermeld wordt naast gelatine ook agar-agar voor deze materialen gebruikt. Agar-agar is een plantaardig product afkomstig van een algensoort, gelidium corneum-Lamour, die vooral in de Japanse en Oost-Indische Zeeën voorkomt. Chemisch gesproken is het geen eiwit zoals gelatine maar een polysaccharide en wel een galactaan (galactanen zijn de polysacchariden, die bij hydrolyse

voornamelijk galactose afsplitsen, welke laatste stof een enkelvoudige suiker, een monosaccharide, is, die het meest bekend is om zijn voorkomen in melksuiker (lactose), welke disaccharide is opgebouwd uit een molecule galactose en een molecule glucose).

Agar-agar is een macro-moleculaire stof met lineair gebouwde moleculen en ook bij agar-agar zijn de ketenmoleculen door plaatselijk in sterkte uiteenlopende cohaesie-krachten onderling verbonden, waaronder bindingen zijn, die bij gewone temperatuur door water niet verbroken kunnen worden. Dit verklaart het analoge gedrag van agar-agar en gelatine.

Omtrent de gelatine- en agar-gellen wordt hier nog het volgende opgemerkt. Gellen kunnen door krimpings van vorm veranderen, welk verschijnsel syneresis genoemd wordt. Laat men een gel aan de lucht staan, dan verdampt het water en krimpt de gel in; begrijpelijk is daarom dat de met deze materialen vervaardigde afdrukken steeds in een met waterdamp verzadigde atmosfeer moeten worden bewaard. Maar ook dan kunnen deze afdrukken en wel spontaan van vorm veranderen. Bij het afdrukken kan gedurende het afkoelen in de mond onwillekeurig een druk op de gelatinerende massa worden uitgeoefend. Hiervan kunnen inwendige spanningen in de vastgeworden gel het gevolg zijn, vooral in die delen van de afdruk waar zich het meeste materiaal bevindt, b.v. op het palatinale gedeelte van een bovenafdruk. Door een elastische nawerking en het relaxeren van deze inwendige spanningen, vormt zich de afdruk dan langzaam bij het bewaren. De gulden regel bij deze afdrukmassa's is dan ook, het zo spoedig mogelijk uitgieten na het nemen van de afdruk.

De op gelatine- of agar-agar-basis gemaakte afdrukmassa's verschillen principieel van de op alginat basis gemaakte afdrukmassa's.

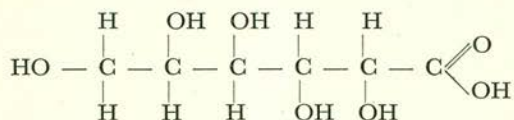
Tijdens de laatste wereldoorlog had men in Amerika gebrek aan gelatine en agar-agar; als surrogaat werden toen alginaten gebruikt voor het maken van de elastische afdrukmassa's. De alginatmassa's bleken tenslotte in vele opzichten niet voor de gelatine- of agar-massa's onder te doen, zodat ze zich voor goed hebben weten te handhaven.

De gelatine en agar-afdrukmassa's kunnen door verwarming en daarop volgende afkoeling vloeibaar en vast gemaakt worden; het zijn reversibele gellen. Zij worden in gelvorm aan de tandarts geleverd, die hen voor het gebruik door verwarming vloeibaar maakt,

in half-vloeibare toestand op de afdruklepel brengt en bij het nemen van de afdruk door afkoeling in de mond laat vast worden. De elastische afdrukmassa's op alginaatbasis worden de tandarts als een droog poeder in handen gegeven, welk poeder hij evenals gips met water tot een papje aanroert en in deze toestand op de afdruklepel in de mond brengt alwaar de massa vanzelf gelatineert. De eenmaal in de gelvorm overgegane massa is door verwarming niet meer vloeibaar te maken; het betreft hier een irreversibele gel.

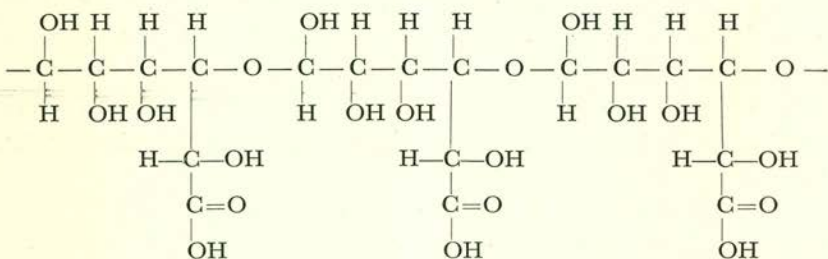
Zoals de naam aanduidt bestaat dit materiaal hoofdzakelijk uit alginaten. Alginaten zijn zouten van alginezuur, welke laatste stof door extractie van bepaalde zeewierren wordt verkregen.

Alginezuur is een macromoleculaire stof met lineair gebouwde moleculen; het is het polymeer van *d*-mannonzuur, waarvan hieronder de structuurformule gegeven wordt:



Dit is een zogenaamd hexonzuur, d.w.z. een zuur afgeleid van een hexose, een enkelvoudige suiker (b.v. uit *d*-glucose ontstaat *d*-gluconzuur, uit *d*-mannose het *d*-mannonzuur).

In de alginezuur-ketens zijn deze grondmoleculen onder uittreding van water als volgt met elkaar verbonden:



Het alginezuur zelf is onoplosbaar en niet zwelbaar in water. De zeer sterk polaire groepen langs de poly-*d*-mannonzuur-ketens (de vele OH-groepen en de COOH-groep) zijn daarvan de oorzaak. De natrium- of kaliumzouten van het alginezuur zijn echter wel oplosbaar. Aan de sterk polaire COOH-groepen langs de ketens zijn dan Na- of K-atomen gebonden, waardoor deze groepen aanzienlijk aan cohesie-kracht verliezen. De bindingen tussen de keten-

moleculen onderling worden dan dusdanig verzwakt dat water deze bindingen thans wel verbreken kan, zodat de Na en K-alginaten in water oplosbaar zijn.

Deze alginaten vormen sterk visceuze oplossingen, maar geen gellen van voldoende vastheid om gebruikt te kunnen worden als afdrukmasa. Worden de eenmaal in oplossing gebrachte Na- en K-alginaten echter omgezet in calcium-alginaten, dan bindt het tweewaardig Ca-ion twee COOH-groepen aan zich en vormt op meerdere plaatsen sterke bindingsbruggen tussen de ketens, welke bindingen niet door water te verbreken zijn. Hierdoor vormt zich een stevige en voor het beoogde doel bruikbare gel. Deze reactie, de omzetting van de goed oplosbare Na- en K-alginaten in het onoplosbare Ca-alginaat, heeft inderdaad bij het hard worden van de alginaatmasa in de mond plaats. Daartoe is aan het alginaatpoeder gips ( $\text{CaSO}_4$ ) toegevoegd. Gips is voldoende oplosbaar in water om in reactie te kunnen treden met de opgeloste alkali-alginaten onder vorming van het onoplosbare calcium-alginaat. Om deze omzetting in Ca-alginaat eerst te doen plaats hebben wanneer de alkali-alginaten van het poeder voldoende in oplossing zijn gegaan, is aan het alginaatpoeder naast gips tevens een weinig natriumphosfaat toegevoegd. Zodra het poeder met water in aanraking komt zal het snel en goed oplosbare natriumphosfaat de in het water opgeloste calcium-ionen, afkomstig van het langzaam oplossende gips, omzetten in het zeer onoplosbare Ca-phosfaat. Er komen, zolang er fosfaat-ionen in de oplossing aanwezig zijn, zodoende geen Ca-ionen beschikbaar voor de vorming van Ca-alginaat. De alkali-alginaten lossen dus ongestoord op en eerst als al de fosfaat-ionen in Ca-phosfaat zijn omgezet, zullen de Ca-ionen van het gips, dat in een grote overmaat aanwezig is, met de alkali-alginaten in reactie kunnen treden.

Door de vorming van het calcium-alginaat ontstaat dus een stevige, goed elastische gel met een analoge micelstructuur als bij gezwollen rubber en gelatine besproken is. De onoplosbare en irreversibele Ca-alginaat-gellen verliezen evenals gelatine- en agar-gellen bij het staan aan de lucht door verdamping water en krimpen daarbij. Ook de afdrukken vervaardigd met dit materiaal moeten in vochtige atmosfeer bewaard worden of beter nog, zo spoedig mogelijk uitgegoten worden. Verdere bijzonderheden over dit interessante materiaal zullen bij het behandelen van de afdrukmaterialen in Deel II besproken worden.

### g. Plasticieermiddelen

Tot besluit van dit hoofdstuk zal aan het technisch van veel belang zijnde plasticeren of weekmaken van kunststoffen enige aandacht geschonken worden.

Indien een kunststof voor een bepaalde toepassing b.v. te stug, te weinig buigzaam, te bros is, kan men trachten de ongewenste eigenschap ten goede te veranderen. De cohaesie tussen de ketens is in die gevallen te groot en om daarin verandering te brengen staan twee wegen open, die respectievelijk als **uitwendige** en **inwendige verweking** of **plasticering** worden aangeduid. Bij uitwendige plasticering tracht men door bijmenging van stoffen, die zich tussen de ketens dringen, de cohaesie-krachten te verzwakken. De meest eenvoudige weg daartoe bij een reeds gepolymeriseerde kunststof is een oplosmiddel te laten inwerken. De moleculen daarvan diffunderen naar binnen en dringen zich tussen de ketens, waardoor zij de cohaesie-krachten verzwakken en de kunststof, die daarbij wat zwelt, weker maken.

Voegt men aan het monomeer voor het polymeriseren vreemde stoffen toe, die niet aan de polymerisatie-reactie deelnemen, dan zullen de moleculen van deze bijmengsels na de polymerisatie een plaats moeten vinden tussen de ketens, met het gevolg, dat door vermindering van de cohaesie een wekere kunststof verkregen wordt. Feitelijk werkt iedere, in het monomeer opgeloste stof, die na afloop van de polymerisatie niet in de gevormde ketens is opgenomen, als een uitwendig plasticieermiddel, en dus ook, zij het in geringe mate, de aan het monomeer toegevoegde katalysatoren, vertragers en „modifiers”.

Als **weekmaker**, die men doelbewust aan het monomeer toevoegt, kiest men bij voorkeur een stof met een olieachtige constitutie en weinig chemische bindingsneiging. Bovendien moet het kookpunt hoger zijn dan de temperatuur waarop de polymerisatie wordt uitgevoerd, daar de stof anders door verdamping niet in de gepolymeriseerde kunststof zou terug te vinden zijn.

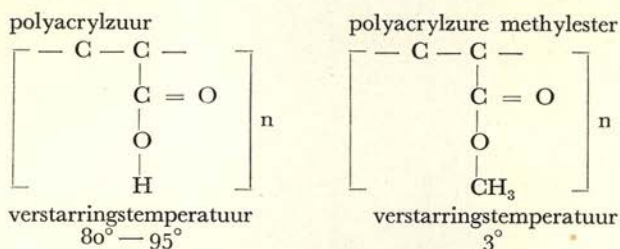
Er bestaan vele stoffen, die als weekmaker kunnen worden toegepast. De keuze er van wordt bepaald door de chemische aard en de structuur van de betreffende kunststof en is vaak een fabrieksgeheim. Als voorbeeld volgen hier enige algemeen gebruikte plasticieermiddelen: dibutylphtalaat, ethylphtalaat, tricresylphosphaat, oliezuur, butyllactaat, kamfer, aethylbenzeen. Het tricresylphosphaat komt volgens de literatuur soms in een hoeveelheid van 2 à



3% in de kunststoffen voor die in de tandheelkunde gebruikt worden. Aan het gebruik van uitwendige plasticemiddelen bij tandheelkundige kunstharsen is het bezwaar verbonden, dat zij in het agressieve milieu van de mond door het speeksel hetzij direct, hetzij na bacteriële aantasting, uitgeloozd kunnen worden. Er zijn voorbeelden bekend dat een ontsierende aantasting van het protheseoppervlak daarvan het gevolg is. Bovendien staan de plasticemiddelen in de kwade reuk, dat zij bij sommige personen overgevoeligheidsverschijnselen aan het mondslijmvlies zouden veroorzaken (naar alle waarschijnlijkheid is dit overdreven). Juister is waarschijnlijk de mening van anderen, die naar voren brengen dat in tandheelkundige kunststoffen geen uitwendige plasticemiddelen nodig zijn. Men heeft langs de weg van **inwendige plasticering** een betere weg om het prothese-materiaal de gewenste mechanische eigenschappen te geven.

**Inwendige plasticering** kan bereikt worden door chemische ombouw van sterk polaire groepen langs de ketens in zwakkere polaire groepen, of door het invoeren van langere zijketens, waardoor de macromoleculen elkaar minder dicht kunnen benaderen.

Een voorbeeld van de chemische ombouw van een sterk polaire in een minder polaire groep geeft de vergelijking tussen polyacrylzuur en polyacrylzure methylester, wier brutoformules hieronder naast elkaar volgen:



Het polyacrylzuur heeft de sterk polaire COOH-groep langs zijn ketens, waardoor een stevige cohaesie-binding te verwachten is. De verstarringstemperatuur, dat is de temperatuur waarbij ook de micro-Brownse beweging zijn vrijheid verliest, is bij deze kunststof 80°—95°. Onder die temperatuur en dus ook bij kamertemperatuur is polyacrylzuur een harde, brosse kunststof.

Bij de polyacrylzure methylester is de sterk polaire carboxylgroep veresterd met methylalcohol en daardoor overgegaan in de methylestergroep—COOCH<sub>3</sub>, die veel minder sterk polair is (zie tabel X

blz. 240). De cohaesie tussen de ketens zal dus veel geringer zijn en in overeenstemming daarmee is polyacrylzure methylester een kunststof, die bij gewone temperatuur minder bros en wat taaier is dan polyacrylzuur; eerst bij 3° wordt zijn micro-Brownse beweging geheel verstand.

Indien men door verestering van de carboxyl-groep in plaats van de methyl-groep (CH<sub>3</sub>) de langere koolwaterstofketens invoert, zoals die van de aethyl-groep —CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, de propylgroep —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>, butylgroep —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub> enz. dan zullen met het langer worden van deze zijketens, die dwars op de hoofdketens staan, de macromoleculen elkaar minder dicht kunnen benaderen, waardoor de cohaesiekracht tussen de ketens minder zal worden en de mogelijkheid van vrije draaiing bij de ketendelen (micro-Brownse beweging) stijgt. Het volgende staatje betreffende de verschillende esters van het metacrylzuur demonstreert deze wijze van inwendige verweking op fraaie wijze.

TABEL XI

*Invloed van de lengte der estergroep op de verstarrings temperatuur en habitus bij kamertemperatuur bij polymetacrylzure esters*

Polymetacrylzure esters	Verstarringstemp.	Habitus
methylester —CH <sub>3</sub>	120°	hard, sterk
ethylester —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	65°	taai
propylester —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	38°	taai buigbaar
butylester —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	33°	buigbaar
laurylester —(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	20°	gel

Ook door copolymerisatie kan men verandering brengen in de mechanische eigenschappen van een kunststof.

Een te harde brosse kunststof kan men langs deze weg inwendig plastificeren door **copolymerisatie** met een kunststof, waarvan het monomeer minder sterk polaire groepen bezit (b.v. polyvinylalcohol met het polair zwakkere polyvinylchloride) of met een kunststof waarvan de keten minder stug is (b.v. het stugge polystyreen met het zeer soepele polybutadien).

Het omgekeerde van weekmaken, het stugger maken van te weke kunststoffen kan men eveneens langs verschillende wegen bereiken. Naast het aanbrengen van sterke primaire verbindingen tussen de ketens, waarvan het besproken sterk vulcaniseren van natuurrubber een voorbeeld is, kan men dit eveneens bereiken door copolymerisatie of door het korter maken van zijketens. Een ander middel

om een kunststof te verstevigen is het bijmengen van actieve vulstoffen, waarvan een bekend voorbeeld is actieve koolstof, en wel in de vorm van gaszwart. De actieve kooldeeltjes vormen sterke secundaire bindingen met de polaire groepen langs de macromoleculaire ketens, die zij daardoor onderling steviger aan elkaar binden met het bekende gevolg.

Hetgeen in dit en het vorige hoofdstuk omtrent de chemie en de eigenschappen van macromoleculaire stoffen in het kort is behandeld, is o.a. bedoeld als een basis voor een nadere bespreking van de in de tandheelkunde gebruikte kunststoffen. Het behandelde heeft tevens gediend om meer in het algemeen wat nader in te lichten over de amorfe toestand van de materie.

Het terrein van de kunststoffen breidt zich nog steeds verder uit en er schuilen op dit gebied nog tal van mogelijkheden.

Wat betreft de verdere ontwikkeling van de in de tandheelkunde toegepaste kunststoffen, heerst de mening, dat met de thans bekende kunststoffen slechts verbeteringen te verwachten zijn door het juiste kiezen van geschikte copolymeren of het kiezen van een goed mechanisch mengsel van de thans bekende kunststoffen. Van principiële aard zijn deze verbeteringen niet. Dat de tandheelkunde op dit gebied nog verlangens heeft, zal bij het behandelen van de kunststoffen in Deel II ter sprake komen. De gewenste snelle en eenvoudige verwerkingstechniek, de biologische verdraagzaamheid, de cosmetische eisen, de repareerbaarheid, de vormbestendigheid onder de niet geringe en steeds wisselende belasting bij de kauwfunctie, het zijn alle speciale tandheelkundige eisen, die de kunststofchemici der researchlaboratoria voor niet geringe problemen stellen. De tandheelkunde mag echter niet ontevreden zijn over hetgeen haar op dit gebied in de afgelopen jaren reeds gebracht is.

De vraag of met de acrylaten de kunststof in de tandheelkunde inderdaad reeds zijn plafond bereikt heeft, tot welke mening sommige deskundigen neigen, kan men veiliger onbeantwoord laten.

De fiets b.v. heeft jarenlang in haar ontwikkeling practisch stilgestaan; de fiets van dertig jaar geleden verschilt practisch niets van de huidige. Maar zijn de Solex-fiets en haar soortgenoten mogelijk thans niet bezig om voor de huidige fiets de deur van het museum te openen?

*(Wordt vervolgd)*