

3. Plasschaert, A. J. M., König, K. G. (1973): Het effect van motiverende en informatieve beïnvloeding en van fluoridetabellen op de cariëstoename bij schoolkinderen. Ned Tijdschr Tandheelk 80, 21-35.

4. Wirz, G. (1968): Möglichkeiten zur Prophylaxe der Zahnkaries und Verbesserung der Mundhygiene in den Volksschulen der Kantons Obwalden im Lichte der Einstellung der Lehrerschaft. Diss. Med., Zürich.

Oktober 1973.

Adres: Dr. A. J. M. Plasschaert,  
Philips van Leydenlaan 25,  
Nijmegen.

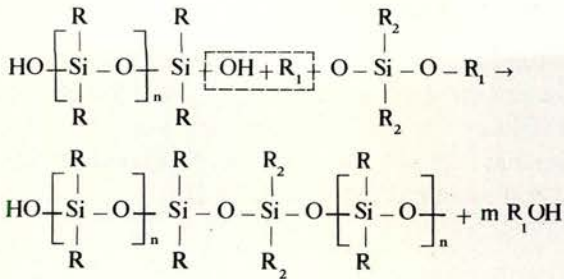
## EEN ONDERZOEK NAAR DE VERHARDING VAN SILICONRUBBER.

B. J. ZWIERS

### Inleiding

Bij kamertemperatuur verhardende siliconrubbers verkrijgen een sterkte en een elasticiteit, die deze materialen uiterst bruikbaar maken als afdrukmetaal voor tandheelkundige doeleinden.

De verharding van siliconrubbers bij kamertemperatuur vindt in het algemeen plaats door een reactie van polydialkylsiloxanol en met orthokiezelszure esters of met alkyltrialkoxysilanen, waarbij alcoholen als bijproduct ontstaan (Noll, 1968):



waarin R, R<sub>1</sub> en R<sub>2</sub> meestal alkylresten zijn, zoals CH<sub>3</sub> en C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Volgens bovenstaand schema ontstaan lineaire polymeren, thermoplasten, die pas door vertakking de rubberachtige eigenschappen verkrijgen, welke bekend zijn van ge vulkaniseerde rubber. Vertakking treedt hier op, doordat de overgebleven derde OR<sub>1</sub>-

groep (alkoxygroep) van elk alkyltrialkoxysilaan-molecuul met het siloxanol kan reageren en zo dwarsverbindingen tussen de ketens teweegbrengen.

Ter bespoediging van de polycondensatiereactie worden katalysatoren toegevoegd, veelal organische tinverbindingen uit de groep van de dialkyltindicarboxylaten, meestal het dibutyltindilauraat.

Een praktisch bezwaar van siliconrubbers is, dat ze tijdens de verharding wel snel in viscositeit toenemen en in een plastische vorm overgaan, doch dat het verkrijgen van voldoende elasticiteit (na deformatie volledig tot de oorspronkelijke vorm terugkeren) meer tijd vergt dan voor patiënt en tandarts ideaal is.

De correlatie tussen de elasticiteitstoename en de daarvoor benodigde tijd kan men bepalen door het meten van de 'set' gedurende de verharding. De set is de procentuele hoogtevermindering van een staafje die overblijft nadat het gedurende een korte tijd onder standaardomstandigheden is samengedrukt (Paffenbarger, 1940). Het zal duidelijk zijn dat de set zo snel mogelijk tot nul moet naderen. Tabel I toont de set voor twee siliconrubbers in afhankelijkheid van de verhardingstijd gemeten vanaf het begin van het mengen. Cilindertjes van de rubbers zijn volgens Paffenbarger, gedurende 60 sec. belast met een kracht

Tabel I

Tijd	5'	10'	15'	20'	30'	45'	60'
Sil	2,5	0,8	0,3	0,0	0,0	0,1	0,1
Sta-Seal	7,8	1,3	0,5	0,4	0,2	0,3	0,1

van 1000 g/cm<sup>2</sup>, waarna ze gedurende 60 sec. de gelegenheid krijgen hun oude vorm weer in te nemen.

#### Probleemstelling

Men kan deze reactie vanzelfsprekend versnellen door de hoeveelheid katalysator te verhogen. Hierdoor wordt de toch al korte verwerkingstijd onaanvaardbaar klein, het materiaal wordt in korte tijd zo hoogvisceus, dat verder mengen respectievelijk vullen en plaatsen van de afdrukpepel onmogelijk wordt.

Er werd nu gezocht naar een mogelijkheid de verhardingsreactie bij mondtemperatuur te versnellen, zonder dat de verwerkingstijd zou worden verkort.

#### Mogelijkheden van aanpak

1. Men kan zich afvragen of aan dibutyltindilauraat verwante stoffen een voor ons gunstiger verhardingspatroon zullen vertonen. Verwante stoffen zijn bijvoorbeeld dihexyltindilauraat, dibutyltindioctoaat en dihexyltindioctoaat.
2. Sterk afwijkende tinverbindingen zouden een gunstigere werking kunnen hebben.
3. Men kan naar katalysatoren zoeken die bij kamertemperatuur weinig oplosbaar in of mengbaar met het systeem zijn en bij mondtemperatuur veel beter, zodat de concentratie aan katalysator na het inbrengen in de mond snel en sterk verhoogd wordt, mits er voldoende in gesuspendeerde vorm aanwezig is.
4. Men kan de katalysator omhullen met een stof die in één van de componenten van het reactiemengsel onoplosbaar is, doch in de andere snel oplost. Men kan de omhulde katalysator dan in fijn gepoederde vorm 'opslaan' in de ene component; na menging van het twee-componenten-systeem wordt de katalysator door oplossen in de andere stof dan in toenemende mate werkzaam. Dit idee is in de octrooiliteratuur voor een andere toepassing beschreven (3).
5. Een soortgelijke oplossing kan liggen in de toepassing van een vaste katalysator, toegepast in poedervorm die in de ene component bij kamertemperatuur niet, in de andere wel oplost en dan bij voorkeur duidelijk sneller bij mondtemperatuur. Men slaat de katalysator op in de component, waarin zij niet oplost.
6. Men kan een katalysator laten ontstaan uit twee stoffen, die elk voor zich onwerkzaam zijn, doch die bij samenvoeging bij de heersende temperatuur

in korte tijd de katalysator vormen. Bij een eventuele praktische uitvoering brengt men dan de eerste component van de katalysator in de ene component van de rubber onder en de tweede in de andere.

#### Beschrijving van het onderzoek\*

Voor dit onderzoek werd gebruik gemaakt van een polydialkylsiloxaan -  $\alpha, \omega$  -diol met een viscositeit van 250 poise.\*)

Aangezien tetraethoxysilaan (orthokiezelzure ethylester) veel giftiger is dan willekeurige alkylalkoxysilanen (Ullmann, 1964) werden als reactoren alkoxysilanen gekozen en wel voornamelijk triethoxyethylsilaan (verder aan te duiden als ethylsilaan).

In de beginfase van het onderzoek werd als alkoxysilaan genomen het triethoxyvinylsilaan (verder aan te duiden als vinylsilaan) daar aanvankelijk niet over ethylsilaan kon worden beschikt.

Bij een oriënterende proef bleek, dat mengsels van siloxaandiol en vinylsilaan variërend van 1 : 3 tot 9 : 1, allemaal verhardden met dibutyltindilauraat als katalysator, zodat de mengverhouding met betrekking tot de mogelijkheid van verharding althans niet kritisch is. Er werd tijdens het verdere onderzoek steeds gewerkt met een mengsel van gelijke gewichtshoeveelheden van beide componenten.

#### I. Aan dibutyltindilauraat verwante stoffen

Aan een mengsel van 2 gram siloxaandiol en 2 gram vinylsilaan werd ongeveer 45 mg van diverse tinverbindingen\*\*) toegevoegd. Gegevens en resultaten zijn samengebracht in tabel II.

#### II. Sterk afwijkende tinverbindingen

Vervolgens werd van een aantal sterk van elkaar verschillende organische tinverbindingen\*\*) de werkzaamheid als katalysator onderzocht.

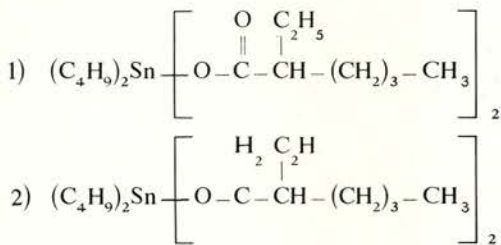
Aan het 1 : 1 mengsel van siloxaandiol en ethylsilaan werd steeds zoveel organische tinverbinding toegevoegd, dat er 2 % tin, als metaal berekend, aanwezig was. Tabel III vermeldt een aantal stoffen met de resultaten.

\*) Ter beschikking gesteld door fa. Keur en Sneltsjes, Dental Mfg. Co. te Haarlem.

\*\*) Org. chem. inst. T.N.O.

Tabel II

Hoeveelheid organische tinverbinding	Soort	Geleerings-tijd	Opmerking
45,0 mg	dibutyltindilauraat (DBTDL)	23'	
47,4 mg	dihexyltindilauraat	14'	
45,5 mg	diphenyltindilauraat	-	lost niet op
45,9 mg	dibutyltin ethylhexanoaat <sup>1)</sup>	14'	
46,5 mg	dibutyltin ethylhexanolaat <sup>2)</sup>	20 h	lost niet op



## IV. 'Omhulde' katalysator

Om de gedachte uit punt 4 van de opzet te kunnen uitwerken dient men te beschikken over een bij kamertemperatuur vaste, verpoederbare stof, die aan een aantal uiteenlopende eisen moet voldoen. De gezochte omhullende stof moet:

1. niet oplossen in siloxaandiol;
2. goed oplossen in ethylsilaan;

Tabel III.

	Geltijd
1. Bu Sn O <sub>1/2</sub>	na 48 h. -
2. Bu <sub>2</sub> Sn O	na { 5 h. - 20 h. +
3. Oct <sub>2</sub> Sn bis (2-ethylhexylthioglycolaat)	na 48 h. -
4. Bu <sub>2</sub> Sn HPO <sub>4</sub>	na 48 h. ±
5. Oct Sn OS <sub>1/2</sub>	na 48 h. -
6. Bu <sub>2</sub> Sn dilauraat	na 1 h. +

Bu = butyl  
Oct = octyl

Behalve de nummers 3 en 6 zijn deze tinverbindingen vaste stoffen. Ze zwellen wel meer of minder op in ethylsilaan, doch ze lossen er niet in op. Merkwaardig is, dat vinylsilaan duidelijk sneller met siloxaandiol reageert dan ethylsilaan, zoals blijkt uit vergelijking van tabel II met tabel III, punt 6.

## III. Katalysatoren die bij kamertemperatuur niet, bij mondtemperatuur wel oplossen in het milieu

De tinverbindingen uit tabel III werden ook bij 30 ° en 37 ° op hun katalytische activiteit en hun oplosbaarheid in ethylsilaan onderzocht. Ze bleken bij deze temperaturen niet actiever en losten niet beter in ethylsilaan op.

3. een 'oplosmiddel' zijn voor de katalysator, waarbij
4. de vaste oplossing van de katalysator in de betreffende stof verpoederbaar moet zijn, m.a.w. het verwekingspunt mag door het oplossen van de katalysator niet zover dalen, dat het mengsel kleverig wordt of neiging krijgt tot samenkoeken;
5. zelf de verharding niet storen;
6. de eigenschappen van de rubber niet merkbaar verslechteren.

## Toelichting

De gezochte stof moet - punt 3 - de katalysator kunnen opnemen, waarbij het ontstane mengsel -

punt 4 – bij kamertemperatuur vast en verpoederbaar moet zijn, een vaste oplossing dus. Dit poeder moet stabiel zijn, mag niet kleverig zijn of samenkoeken. Dit mengsel en dus zeker de gezochte stof moet – punt 1 – in die poedervorm kunnen worden opgeslagen in de component met het kleinste oplossende vermogen. Het moet – na menging van de componenten – snel in het mengsel oplossen, dus zeer goed in de ‘oplossende’ andere component. Deze eigenschap moet – punt 2 – eveneens door de gezochte stof worden meegebracht.

Verscheidene natuurlijke harsen, vetten en wassen werden beproefd, o.a. bijenwas, damar-hars, copal, paraffine, stearine en colofonium.

Aangezien echter dibutyltindilauraat (DBTDL) het toch al lage verwekingspunt van colofonium sterk verlaagt, kan een vaste oplossing van 10 delen DBTDL in 90 delen colofonium niet meer tot een stabiel poeder verwerkt worden, daar de korrels samenballen. Een aantal derivaten van colofonium met hogere verwekingspunten werd getest: een pentaerytrestester van gehydrateerde colofonium\*) bleek tot 15 % DBTDL te kunnen opnemen, zonder te gaan samenballen.

Wil men op deze wijze 1 % tin in het reactiemengsel brengen, dan moeten bij een gehalte van 10 % DBTDL in 90 % hars (overeenkomend met ca. 2 % tin) ongeveer gelijke hoeveelheden siliconrubber en DBTDL-harsmengsel worden samengevoegd. Toevoeging van zo'n grote hoeveelheid hars heeft tot gevolg dat de siliconmassa wel is waar geleert, maar korrelig blijft (doordat niet alle hars oplost), kleeft en een niet zonder meer verklaarbare aanzienlijke krimp vertoont. Nog hoger smeltende colofoniumderivaten – met fenolhars gemodificeerde types – lossen te slecht in ethylsilaan op om bruikbaar te kunnen zijn.

#### V. Poedervormige, niet-omhulde katalysator, oplosbaar in ethylsilaan, niet in siloxanol

Door verwarmen van dibutyltinoxide\*) (Bu<sub>2</sub>SnO) met colofonium in de berekende hoeveelheden ontstond een in de koude heldere hars die grotendeels uit dibutyltindiabiëtaat bestaat; colofonium bevat 85 % abiëtzinezuur en enkele isomeren. Deze hars, die ongeveer 14 % tin bevat, is oplosbaar in ethylsilaan en doet het siliconenmengsel langzaam verharden.

\*) N.V. Scado-Zwolle.

\*\*) M & T international – Vlissingen.

Door samensmelten van Bu<sub>2</sub>SnO en benzoëzuur in stechiometrische verhoudingen ontstaat een kristallijne stof (ca. 24 % tin bevattend) die eveneens in het reactiemengsel oplost en verharding teweegbrengt. Overigens zwellen deze verbindingen langzaam in het siloxaandiol, als ze daarin bewaard worden, hetgeen hun bruikbaarheid discutabel maakt.

#### VI. Katalysator die gevormd wordt bij menging van de reactiecomponenten

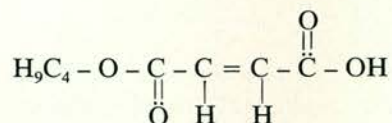
Dibutyltinoxide blijkt bij kamertemperatuur op te lossen in een oplossing van colofonium in ethylsilaan, waarschijnlijk onder vorming van dibutyltinabiëtaat of eventueel dibutyltindiabiëtaat. Men zou dus 2 mengsels kunnen maken:

1. siloxanol met hierin dibutyltinoxide gesuspenderd;
2. alkoxy-silaan met colofonium erin opgelost.

Bij menging van beide produkten zou, na vorming van de katalysator, verharding moeten optreden. Inderdaad treedt verharding op, doch zowel bij 20° als bij 32° is de verharding langzaam.

Hetzelfde gelukt, als in plaats van colofonium benzoëzuur wordt toegepast. Hier treedt evenwel een extra beperking op, omdat benzoëzuur slechts matig oplost in ethylsilaan (0,4 gram benzoëzuur in 2,0 gram ethylsilaan is troebel). Een mengsel van 2,0 gram ethylsilaan met 0,4 benzoëzuur enerzijds en van 3,0 gram siloxaandiol met 0,4 gram Bu<sub>2</sub>SnO, geleert zowel bij 20° als bij 32° langzaam.

Bij deze methode zijn in principe ook vloeibare zuren bruikbaar. Uit n-butanol en maleïnezuuranhydride werd door additie monobutylmaleïnaat



bereid; dit is een vloeibare verbinding, met een carbonzurgroep, uitstekend mengbaar met ethylsilaan.

Uit 3,0 gram siloxaandiol en 0,4 gram Bu<sub>2</sub>SnO, samengebracht met 2 gram ethylsilaan en 0,3 gram monobutylmaleïnaat ontstaat in korte tijd een gel, die evenwel slecht doorhardt.

Bij al deze pogingen blijkt evenwel, dat, afgezien van het verhardingspatroon, de verhardingssnelheid als geheel aanmerkelijk kleiner is dan die van bijvoor-

beeld Sil 21 of Sta-Seal. Hoewel er in de literatuur bijna nooit over wordt gesproken, moet er dus nog extra versneller in de handelsprodukten aanwezig zijn.

Het Belgische Octrooischrift 599356 (5) beveelt chloorazijnzuur als versneller aan. Er kon evenwel geen duidelijk positief effect van monochloorazijnzuur op de verhardingstijd worden vastgesteld; als nadeel moet worden genoemd dat het, toegevoegd in een hoeveelheid van 2,5 %, tijdens de verharding uitzweet. Een kristallijn reactieproduct van  $\text{Bu}_2\text{SnO}$  en monochloorazijnzuur,  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OOC}-\text{CH}_2\text{Cl})$ , dat oplosbaar is in ethylsilaan, zweeft, als katalysator toegepast, tijdens het verharden van het siliconenmengsel als een kristallijn huidje uit.

Indien 2 gram van een (heldere) oplossing van 1 deel van dit reactieproduct, in 4 delen ethylsilaan gemengd wordt met 6 gram siloxaandiol treedt reeds een troebeling op door de slechte oplosbaarheid van het  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OOC}-\text{CH}_2\text{Cl})_2$  in het siloxaandiol.

Voortgezet onderzoek toonde aan dat zinkoxyde, toegepast als vulstof, een sterk versnellende werking op de verhardingsreactie heeft. Het onderzoek zal worden vervolgd met siliconen die voorzien zullen worden van diverse vulstoffen en pigmenten. Achteraf bleek schrijver, dat deze toepassing van vulstoffen, die in de literatuur van de laatste jaren nergens expliciet wordt genoemd, reeds in 1957 beschreven is (Nitzsche en Wick). Met name worden in dit artikel genoemd zinkoxyde, magnesiumoxyde, calciumcarbonaat, calciumsulfaat en zinkcarbonaat. Samenvattend moet gezegd worden dat, hoewel het gestelde doel langs één der genoemde wegen mogelijk kan

worden bereikt, nog zeer veel werk zal moeten worden gedaan om een voor de praktijk bruikbaar systeem te ontwikkelen.

#### Samenvatting:

Een oriënterend onderzoek is ingesteld naar mogelijkheden om het verhardingspatroon van siliconerubbers zodanig te wijzigen dat bij behoud van voldoende verwerkingstijd de gewenste volkomen elasticiteit van de verharde massa sneller zou worden bereikt. Getracht is een daartoe geschikt katalysatorensysteem te vinden dat hetzij oplost tijdens de verwerkingstijd, hetzij zich tijdens de verwerkingstijd vormt, hetzij pas bij mondtemperatuur werkzaam wordt. De aangegeven wegen hebben niet geleid tot een voor praktische toepassing gereed systeem. Wel blijken enkele richtingen mogelijkheden voor verder onderzoek in te houden.

#### Summary:

Title: An investigation into the hardening of siliconrubber. An investigation was carried out on the possibility to reach a quicker final hardening of siliconrubbers with the maintenance of a sufficient long potlife.

We tried to develop a catalyst-system, in which the catalyst a. dissolves in the solubilising component during the time of mixing;

b. is formed during that time;

c. is sufficiently activated only at mouth temperature.

None of the proposed directions of investigations has led to a system ready for practical use, though there are possibilities for further development.

#### Literatuur:

1. Noll, W. (1968): Chemie und Technologie der Silicone, 2e druk. Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim. P. 339.
  2. Paffenbarger (1940): J. Am Dent Assoc 27: 386
  3. N.O. 98063, t.n.v. A. Honig's Kunstthars Industrie N.V.
  4. Ullmann (1964): Band 15: 768.
  5. Belg. Octrooi 599356 (Rhone-Poulenc 20-1-61).
  6. Nitzsche en Wick (1957): Vulkanisationssysteme des Silikonkautschuks. Kunststoffe 47: 431-434.
- Februari 1974.

Jutfaseweg 7,  
Utrecht.