

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

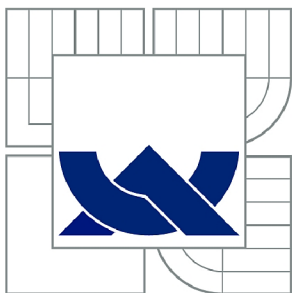
TEPELNÁ STABILITA/DEGRADACE VYSOKOVISKÓZNÍCH
DENTÁLNÍCH PRYSKYŘIC

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

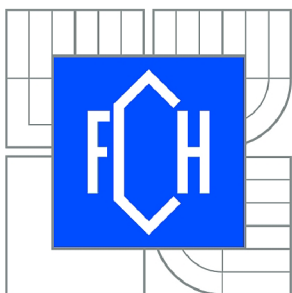
Bc. ZDENĚK BYSTRICKÝ

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

TEPELNÁ STABILITA/DEGRADACE VYSOKOVISKÓZNÍCH DENTÁLNÍCH PRYSKYŘIC

THERMAL STABILITY/DEGRADATION OF HIGH VISCOSITY DENTAL RESINS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. ZDENĚK BYSTRICKÝ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR POLÁČEK, Ph.D.

BRNO 2012



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0686/2011	Akademický rok: 2011/2012
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Zdeněk Bystřický	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	Ing. Petr Poláček, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Tepelná stabilita/degradace vysokoviskózních dentálních pryskyřic

Zadání diplomové práce:

"Studium vlivu dlouhodobého tepelného zatížení na stabilitu vysokoviskózních dimetakrylátových pryskyřic. Sledování polymerace (polymerační rychlost, stupeň zesíťení – konverze) pryskyřic v závislosti na typu a obsahu jednotlivých monomerů, iniciátorů polymerace a plniva."

Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2012

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Zdeněk Bystřický
Student(ka)

Ing. Petr Poláček, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 18.1.2012

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývala vlivem dlouhodobého tepelného zatížení na stabilitu vysokoviskózních pryskyřic používaných jako matrice dentálních kompozitních materiálů. Zkoumán byl také průběh polymerace v závislosti na typu a molárním poměru použitých monomerů, obsahu iniciačního systému a přítomnosti nanosiliky jako plniva. Pryskyřice byly charakterizovány pomocí diferenční kompenzační fotokalorimetrie (DPC) a dynamicko-mechanické analýzy (DMA). Pomocí DPC byla změřena závislost tepelného toku na čase. Na základě experimentálně naměřených hodnot byla stanovena závislost konverze na čase a závislost rychlosti polymerace na konverzi. Viskoelastické vlastnosti vytvrzených pryskyřic byly stanoveny pomocí DMA.

Z naměřených dat vyplývá, že vlivem působení zvýšené teploty došlo u všech pryskyřic k poklesu stupně konverze a polymerační rychlosti. Se zvyšujícím se obsahem iniciačního systému v pryskyřici se tento pokles projevoval výrazněji. Z toho je možné usoudit, že působením zvýšené teploty došlo k inaktivaci jedné z komponent iniciačního systému. Pro systémy pryskyřic, které jsou vytvrzovány světlem, je charakteristický výskyt dvou teplot skelného přechodu. To je dáno nehomogenní morfologií vytvrzené pryskyřice, ve které se vyskytují dva typy domén s různým relativním zastoupením jednotlivých monomerů. Po degradaci však byla patrná pouze jedna teplota skelného přechodu díky snížení viskozity pryskyřice vlivem zvýšené teploty. Molekuly iniciačního systému a jednotlivých monomerů tak snáze difundovaly prostředím a vytvrzená pryskyřice tak dosáhla po degradaci vyšší homogenity. U degradovaných pryskyřic byl patrný výraznější pokles elastického modulu. Průběh vytvrzování je výrazně ovlivněn typem monomerů, jejich vzájemným poměrem a přítomností plniva.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with the influence of long term thermal load on the stability of high-viscous resins used for dental composites matrix. The process of polymerization was also investigated in connection with type and ratio of monomer units, mass content of the initiator system and the presence of nanosilica filler. Prepared resins were characterized by differential compensation photocalorimetry (DPC) and dynamic mechanical analysis (DMA). The dependence of the heat flow on time was measured by DPC. Based on the experimental data, the dependence of conversion on time and the dependence of polymerization rate on conversion were determined. Viscoelastic properties of the cured resins were determined by DMA.

Experimentally measured data implies that by the influence of elevated temperature both the degree of conversion and the polymerization rate decreased. With a higher content of the initiator system incorporated in resin the decrease was more significant. Therefore, we can conclude that when the resin was exposed to the elevated temperature one of the components of the initiator system was inactivated. For the photopolymerized resins presence of two glass transition temperatures is typical due to the inhomogenous morphology of the cured resin. There are two types of domains with varying relative composition. However, after the degradation only one glass transition temperature was detected. That was caused by reducing the resin viscosity due to the increased temperature. Higher mobility of the initiator system

molecules and monomers itself resulted in more homogenous structure of the cured resin. In case of elevated temperature exposed resins more significant decrease of the elastic modulus was observed. The curing process is considerably influenced by the type and ratio of the monomer units and by the presence of filler.

KLÍČOVÁ SLOVA

Dimethakryláty, dentální materiály, fotopolymerace, polymerní sítě

KEY WORDS

Dimethacrylates, dental materials, photopolymerization, polymer networks

BYSTRICKÝ, Z. Tepelná stabilita/degradace vysokoviskózních dentálních pryskyřic. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 75 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Poláček, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji zejména vedoucímu diplomové práce Ing. Petru Poláčkovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, korektury, předání cenných zkušeností a vytvoření podmínek pro realizaci práce. Rád bych také poděkoval za všestrannou podporu své rodině.

OBSAH

1 ÚVOD	8
2 TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1 Použití polymerních materiálů v zubním lékařství	9
2.1.1 Dentální pryskyřice	9
2.1.2 Vliv použitých monomerů na vlastnosti vytvrzených pryskyřic	12
2.2 Polymerace dimethakrylátových pryskyřic	13
2.2.1 Iniclace	15
2.2.2 Propagace	19
2.2.3 Terminace	20
2.3 Základní rysy formování polymerní sítě	21
2.3.1 Radikálová polymerace polyfunkčních monomerů	22
2.3.2 Síťování dimethakrylátových pryskyřic	24
2.4 Charakterizace vytvrzování termosetů	25
2.4.1 Termická analýza termosetů	26
2.4.2 Měření viskoelastických vlastností termosetů	27
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	29
3.1 Materiály a příprava vzorků	29
3.1.1 Materiály	29
3.1.2 Příprava pryskyřic	29
3.1.3 Příprava zkušebních těles pro DMA	29
3.1.4 Označení testovaných pryskyřic	30
3.2 Metody	31
3.2.1 Diferenční kompenzační fotokalorimetrie (DPC)	31
3.2.2 Dynamicko-mechanická analýza (DMA)	33
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	35
4.1 Charakterizace vytvrzování pryskyřic pomocí DPC	35
4.1.1 Vliv zastoupení jednotlivých komponent pryskyřice na polymeraci	35
4.1.2 Vliv tepelné degradace nevytvrzených pryskyřic na polymeraci	44
4.2 Viskoelastické vlastnosti vytvrzených pryskyřic	56
4.2.1 Vliv zastoupení jednotlivých komponent na viskoelastické vlastnosti	56
4.2.2 Vliv tepelné degradace na viskoelastické vlastnosti	62

5 ZÁVĚR.....	70
6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	71
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	74

1 ÚVOD

Kompozitní materiály s matricí dimethakrylátového typu jsou v současné době v dentální protetice běžně používaným materiálem. Slouží především k tvorbě výplní po kazech, korunek, fazet, zubních můstků a dalších restorativních aplikací. Tyto materiály jsou estetické a ve srovnání s tradičně používanými amalgámovými výplněmi také bezpečnější z hlediska možné toxicity [1].

Kompozitní struktura musí být biokompatibilní, pevná, odolná vůči opotřebení, netečná vůči působení slin a prostředí ústní dutiny. Dále by měla být zajištěna dostatečná pevnost adhezního spojení mezi vytvrzeným materiálem a zubní tkání. Opotřebení může být způsobeno především vznikem vnitřních napětí, které vzniká například díky rozdílu v hodnotách koeficientů teplotní objemové roztažnosti vytvrzeného materiálu a samotné zubní tkáně. Zdrojem napětí a objemových změn může být také bobtnání způsobené absorpcí vlhkosti. Významným zdrojem napětí je také polymerační smrštění, které je závislé zejména na struktuře a délce použitých monomerů. Konečné mechanické vlastnosti materiálu jsou spojeny s podmínkami, za kterých reakce probíhala a také s přítomností monomerních jednotek, které nebyly v průběhu vytvrzování materiálu zapojeny do vznikající polymerní sítě, tedy se stupněm konverze.

V průběhu polymerace vícefunkčních monomerů dimethakrylátového typu se konverze dvojných vazeb pohybuje typicky mezi 55 až 75 %. Takto nízký stupeň konverze je způsoben vysokou hustotou vznikající sítě, kterou je redukována mobilita reagujících komponent. I přes přítomnost aktivních iniciátorů a neporušených dvojných vazeb je propagace limitována obtížnou difúzí skrze vznikající síť. Zbylé monomerní jednotky působí v materiálu jako plastifikátor, čímž snižují pevnost a zvyšují nasákavost systému. Zároveň také snižují pevnost adhezního spoje mezi plnivem a matricí. Monomer se také může postupně z vytvrzeného materiálu uvolňovat a může tak u některých pacientů vyvolat alergickou reakci či stimulovat nárůst bakteriálních populací v okolí restorativní aplikace. Stupeň konečné konverze dvojných vazeb tedy přímo souvisí s odolností materiálu v prostředí ústní dutiny [2].

Za účelem dosažení žádaných vlastností a dlouhé životnosti dentálních kompozitních materiálů s dimethakrylátovou matricí byla v posledních letech navržena celá řada alternativních postupů. Vlastnosti vytvrzeného materiálu je možno ovlivnit například změnou zastoupení jednotlivých typů monomerů či změnou jejich poměru. Další možností je změna podmínek při vytvrzování, konkrétně se jedná o změnu intenzity použitého světla, rozdílné teploty při vytvrzování a modifikace použitého iniciačního systému [3].

V této práci byl studován vliv dlouhodobého tepelného zatížení na stabilitu vysokoviskózních dentálních dimethakrylátových pryskyřic. Praktický význam studia tepelné stability nevytvrzených pryskyřic je vztažen především k přípravě dentálních kompozitů pultruzní technologií. V průběhu tohoto procesu je pryskyřice udržována ohřevem ve stavu s nižší viskozitou pro snazší impregnaci vyztužujících vláken. Kromě tepelné stability byl v práci dále sledován průběh polymerace pryskyřic v závislosti na typu a molárním poměru použitých monomerů, hmotnostním obsahu iniciátorů polymerace a přítomnosti plniva. U vytvrzených pryskyřic byly stanoveny viskoelastické vlastnosti.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Použití polymerních materiálů v zubním lékařství

Polymerní materiály jsou v oboru zubního lékařství velmi široce využívány. Mezi konkrétní aplikace patří především tvorba zubních můstků, protéz, korunek, výplní po kazech či výplní kanálků v kořenu zubu. Využívají se také jako dentální adheziva či jako matrice dentálních kompozitních materiálů.

Z historického hlediska je zubní lékařství velmi dynamickým oborem, rychle tedy dochází k vývoji různých alternativ záchrany zubních tkání. Co se týče polymerů, prvním používaným materiálem byl po objevení vulkanizované pryže *Charlesem Goodyearem* tzv. vulkanit, který byl používán až do nástupu dentálních akrylátů v roce 1937. Od té doby bylo při dentálních aplikacích vyzkoušeno široké spektrum dalších syntetických polymerů, např. polyestery, polyamidy, polykarbonáty, polysulfidy či polysiloxany. Dominantní postavení si však zachovaly polyakryláty z důvodu žádoucích vlastností souvisejících především se snadnou polymerací, snadným zpracováním, estetikou, mechanickými vlastnostmi a jejich fyzikálně-chemickou povahou. Konvenční akrylové monomery i polymery mají však několik kritických nedostatků, které podstatně omezují jejich klinické využití. Mezi tyto nevýhody spadá především výrazné polymerační smrštění, neúplná konverze, inhibice vytvrzování vzdušným kyslíkem, nízká stabilita v prostředí ústní dutiny, nízká odolnost k opotřebení a špatná adheze k přirozeným zubním strukturám. Tyto nedostatky vedou k neustálému vývoji nových a ke zdokonalování stávajících materiálů [4].

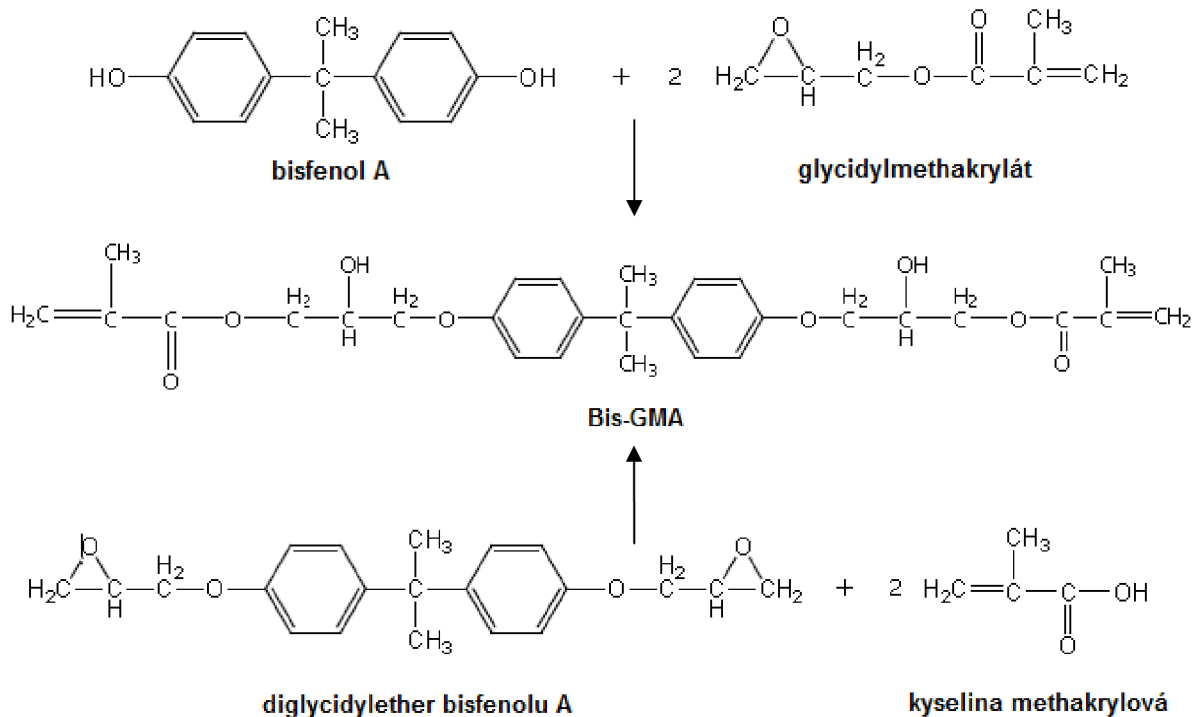
2.1.1 Dentální pryskyřice

Jako jeden z prvních dentálních materiálů na bázi polyakrylátů byl od 30. let minulého století používán polymethylmethakrylát (PMMA). To bylo umožněno díky objevu iniciačního systému dibenzoylperoxid-terciární amin, který umožnil MMA polymerovat při teplotě okolního prostředí. Jednalo se o kompozitní pastu složenou z monomeru MMA a jemných perliček PMMA vytvrzovanou radikálovou polymerací. Tento materiál se vyznačoval řadou žádoucích vlastností, avšak nevýhody jako byly např. velké polymerační smrštění (okolo 22 obj. %), vysoký koeficient teplotní objemové roztažnosti oproti zubní struktuře či problémy s biokompatibilitou vedly k dalšímu rychlému vývoji.

Začátek moderní éry v oblasti dentálních restorativních materiálů na bázi polyakrylátů bývá spojován s průkopnickým výzkumem *Rafaela L. Bowena*. Jeho výzkum byl založený na použití epoxidů, například diglycidyletheru bisphenolu A, jakožto polymerní matrice dentálních částicových kompozitů. Tyto epoxidové pryskyřice vykazovaly poměrně špatné vytvrzovací charakteristiky, avšak na základě těchto studií byl roku 1956 *Bowenem* syntetizován nový monomer. Jednalo se o 2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3-methakryloyloxypropoxy)-fenyl]propan neboli Bis-GMA (Obr. 2), označovaný také jako Bowenův monomer. Tento monomer se podobá epoxidové pryskyřici glycidylového typu, avšak epoxy skupiny jsou zde nahrazeny skupinami methakrylátovými. Objevení tohoto monomeru umožnilo vývoj polymerních matic dentálních kompozitů, adheziv a dalších aplikací, které jsou velmi široce využívány v moderní dentální praxi. Mezi jeho hlavní výhody patří především dostatečně velká molekulová hmotnost, poměrně malé polymerační smrštění (7,5 obj. %), snadné vytvrzení mechanismem radikálové fotopolymerace a malá těkavost. Přítomnost

aromatických kruhů navíc přispívá k rigiditě vytvrzené pryskyřice. Nevýhodou je vysoká viskozita pryskyřice ~800 000 mPa·s (23°C) způsobená přítomností intramolekulárních vodíkových vazeb. Dalším nedostatkem je také fakt, že v ústní dutině dochází díky působení slin k plastifikaci vytvrzené pryskyřice, čímž je urychlena její degradace [4], [5].

Monomer Bis-GMA bývá připravován nejčastěji z bisfenolu A a glycidylmethakrylátu, případně také z diglycidyletheru bisfenolu A a kyseliny methakrylové (Obr. 1).



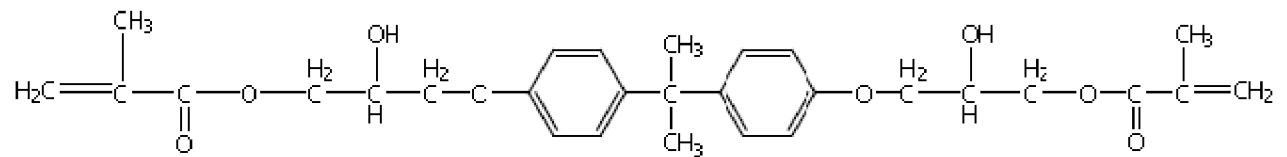
Obr. 1: Příprava Bis-GMA z bisfenolu A a glycidylmethakrylátu; z diglycidyletheru bisfenolu A a kyseliny methakrylové

Jak již bylo zmíněno, tento vysokomolekulární monomer má velmi vysokou viskozitu. Přídavkem již velmi malého množství plniva tak vzniká příliš tuhý materiál, který je nevhodný pro klinické využití. Čím je viskozita pryskyřice nižší, tím více plniva můžeme začlenit a dosáhnout tak po vytvrzení kompozitní struktury s dostatečnou mechanickou pevností, tuhostí a s hodnotou koeficientu teplotní objemové roztažnosti odpovídající hodnotě tohoto koeficientu u přirozené zubní struktury. Kvůli dosažení viskozity vhodné pro začlenění dostatečného množství plniva bývají k monomeru Bis-GMA přidávány monomery s nižší viskozitou, označované také jako *viscosity controllers*. Tyto nízkoviskózní monomery bývají obvykle přidávány v množství 20 až 50 hm.%. [6]. Viskozita a molekulová hmotnost některých monomerů jsou uvedeny v Tab. 1.

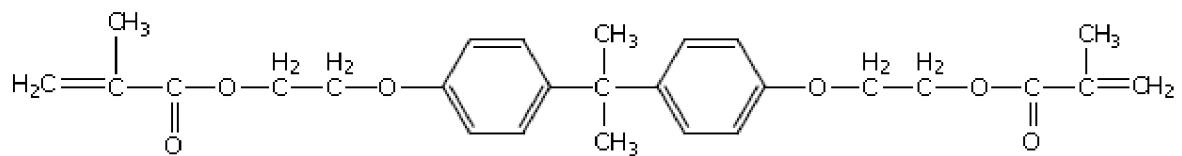
Tabulka 1: Molekulová hmotnost a viskozita některých monomerů; [7]

monomer	molekulová hmotnost (g/mol)	viskozita (mPa·s)
TEGDMA	286	100
UDMA	470	5 000 - 10 000
Bis-GMA	512	500 000 - 800 000

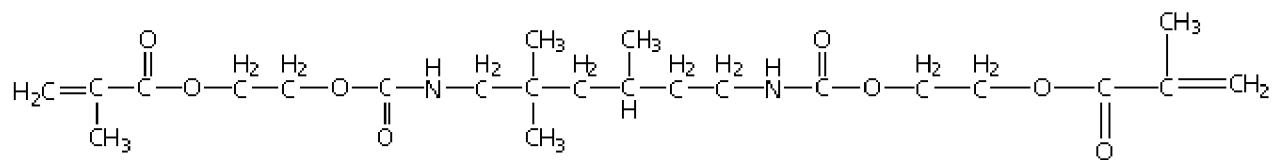
Mezi nejčastěji používané monomery dimethakrylátových pryskyřic pro stomatologické aplikace patří například tyto následující (Obr. 2): ethoxylovaný Bis-GMA (EBPDMA), 1,6-bis-[2-methakryloyloxyethoxy-karbonylamino]-2,4,4-trimethylhexan (UDMA), triethylen-glykol dimethakrylát (TEGDMA), dodekandioldimethakrylát (D₃MA) a polyethylenglykoldimethakrylát (PEGDMA).



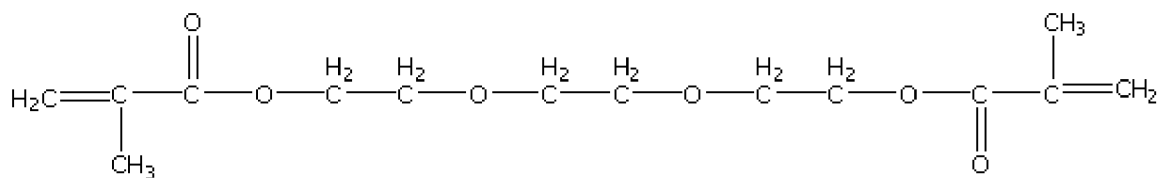
Bis-GMA



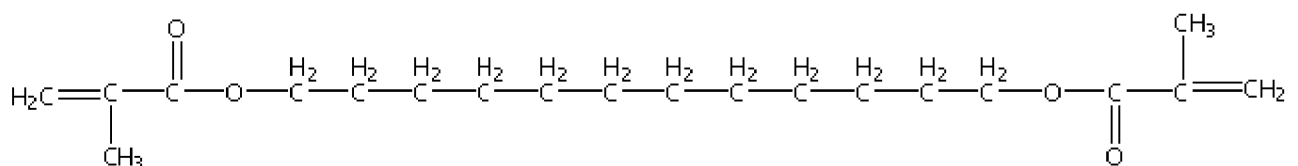
EBPDMA



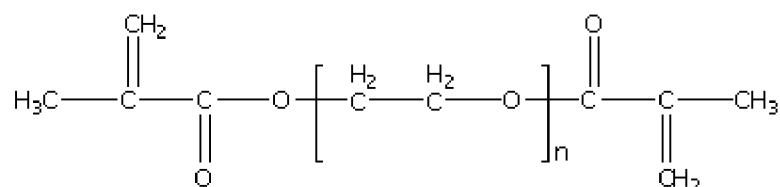
UDMA



TEGDMA



D₃MA



PEGDMA

Obr. 2: Monomery dimethakrylátových pryskyřic pro stomatologické aplikace; [8]

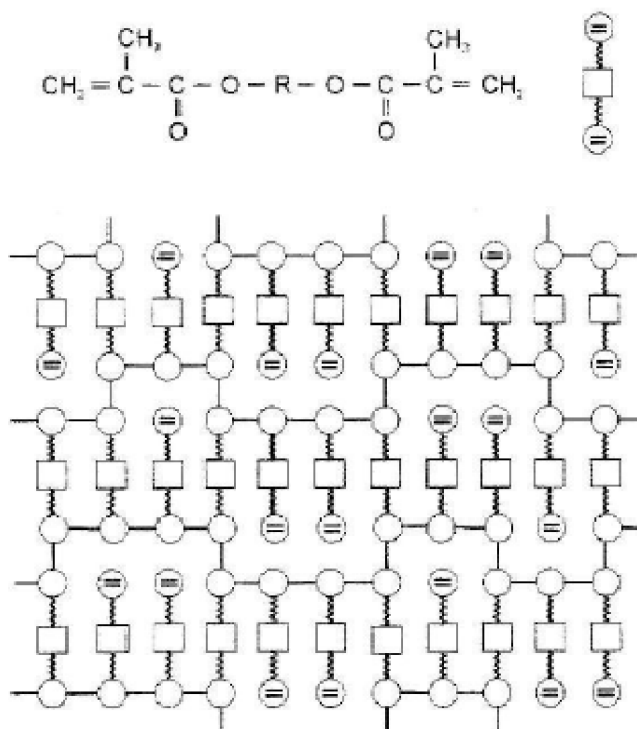
2.1.2 Vliv použitých monomerů na vlastnosti vytvrzených pryskyřic

Přidáním nízkoviskózního monomeru se však zvyšuje polymerační smrštění materiálu. Polymerační smrštění je způsobeno několika faktory. Při tvorbě trojrozměrné sítě se vzdálenosti mezi jednotlivými molekulami monomerů zkracují z původních 0,3 až 0,4 nm odpovídajících van der Walsovým vzdálenostem a dochází k tvorbě kovalentních vazeb o délce 0,15 nm. Rozsah smrštění je tak do značné míry ovlivněn molekulovou hmotností a funkcí použitých monomerů. S rostoucí funkcí monomerů o stejné molekulové hmotnosti se polymerační smrštění zvyšuje, s rostoucí molekulovou hmotností monomerů se stejným počtem funkčních skupin v molekule se potom polymerační smrštění snižuje. S polymeračním smrštěním bývá spojena celá řada problémů, jedná se především o napětí na okrajích materiálu které může vést k závažným defektům. Může také dojít k přerušení adhezního spojení mezi vytvrzeným materiálem a zubní tkání vedoucí k vytvoření mezer, díky kterým se prohlubuje riziko vzniku sekundárního zubního kazu. Polymerační smrštění ΔV_p vybraných monomerů je uvedeno v Tab. 2. [7], [8].

Tabulka 2: Polymerační smrštění některých monomerů; [7]

monomer	$\rho_{\text{monomer}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{\text{polymer}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	ΔV_p
TEGDMA	1,072	1,250	- 14,3
UDMA	1,110	1,190	- 6,7
Bis-GMA	1,151	1,226	- 6,1

Kromě viskozity, polymeračního smrštění a konverze (Obr. 3) je také typem použitého monomeru ovlivněna reaktivita matrice, mechanická pevnost vytvrzeného materiálu, absorpce vody a další vlastnosti [7].



Obr. 3: Zjednodušené znázornění polymerní sítě s 70% konverzí dvojných vazeb; [8]

Studie homopolymerací dimethakrylátových pryskyřic prokázaly, že jejich reaktivita roste spolu s rostoucí vzdáleností methakrylátových skupin v molekule monomeru. Tím pádem vykazuje monomer TEGDMA vyšší reaktivitu, než monomer EGDMA. Vzhledem k příznivé stereochemii dlouhých řetězců těchto monomerů bývá dosaženo poměrně vysokých stupňů konverze. Pokud srovnáme alifatický monomer TEGDMA s monomerem Bis-GMA, který v molekule obsahuje aromatické skupiny, poslední jmenovaný vykazuje daleko vyšší tuhost. S rostoucím obsahem monomeru Bis-GMA se tedy stupeň konverze při kopolymeraci s monomerem TEGDMA snižuje, avšak i přes výsledné snížení stupně konverze neovlivňuje zvyšující se podíl monomeru Bis-GMA pevnost či tvrdost vytvrzeného materiálu. To, že mezi stupněm konverze a tvrdostí či pevností neexistuje v tomto případě žádný vztah, je možné vysvětlit tím, že flexibilní monomer TEGDMA je nahrazen tužším monomerem Bis-GMA. Přítomnost etherových vazeb v molekule monomeru TEGDMA příliš neovlivňuje schopnost volné rotace kolem jednoduchých vazeb, čímž je zachována jeho flexibilita. Tuhost monomeru Bis-GMA je naopak dána přítomností objemných aromatických skupin, které zabraňují rotaci kolem jednoduchých vazeb. Tím pádem nejsou pevnost, tvrdost a některé další mechanické vlastnosti pryskyřice ovlivněny pouze stupněm konverze, ale také povahou použitých monomerních jednotek.

Některé vlastnosti však jsou ovlivněny v první řadě právě stupněm konverze. Existuje například vztah mezi stupněm konverze a teplotou skelného přechodu T_g . Vzhledem k podmínkám při vytvrzování se teplota skelného přechodu v případě polydimethakrylátových pryskyřic pohybuje v rozmezí 55 °C–150 °C. V současné době není vliv hodnoty teploty skelného přechodu na trvanlivost klinických aplikací zcela objasněn [8]. Problémem může však být uvolňování zbylého monomeru z vytvrzeného materiálu, což je nežádoucí především z důvodu biokompatibility. Volný monomer navíc působí v materiálu jako plastifikátor, čímž narušuje jeho mechanickou odolnost až do doby, kdy je z materiálu všechn uvolněn [14].

2.2 Polymerace dimethakrylátových pryskyřic

Při polymeraci multifunkčních dimethakrylátových monomerů radikálovým mechanismem dochází ke vzniku husté prostorové sítě. Z kinetického hlediska mají polymerace těchto multifunkčních monomerů značně komplikovaný průběh. Pohyblivost reagujících komponent se v celém systému v průběhu polymerace velmi rychle mění v důsledku prudce rostoucí viskozity.

Při radikálové polymeraci rozeznáváme tři dílčí fáze:

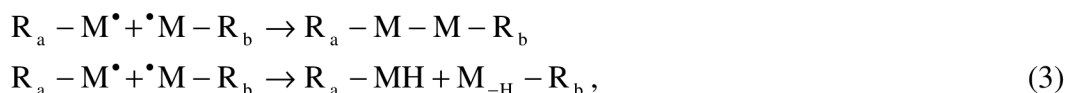
Iniciaci (k_i):



Propagaci (k_p):



Terminaci (k_t):



kde k_x je označení pro rychlostní konstanty dílčích reakcí.

Na počátku polymerace jsou při nízké konverzi řízeny propagační i terminační reakce především chemicky. V průběhu polymerace však dochází k omezování segmentální pohyblivosti molekul vlivem rostoucí hustoty vznikající polymerní sítě. Terminační reakce tak začíná být řízena především difúzně. Pokles rychlosti terminačních reakcí má za následek zvýšení počtu radikálových částic v systému, čímž je urychlena rychlost propagační reakce. Tento nárůst polymerační rychlosti je v případě dimethakrylátových systémů obvyklým jevem a bývá označován jako *autoacceleration*, tedy automatické zrychlení. S dále rostoucí hustotou sítě termosetu se pohyblivost v systému nadále snižuje a propagační reakce začíná být také řízena především difúzí. Rychlost polymerace pak velmi výrazně klesá. Tento pokles je označován jako *autodeceleration*, tedy automatické zpomalení.

V případě polymerace multifunkčních monomerů existují dva typy funkčních skupin, a to funkční skupiny prozatím nezreagovaných monomerů a funkční skupiny na okrajích vznikajících řetězců. Při počátečních nízkých konverzích může být reaktivita funkčních skupin na okrajích vznikajících řetězců až padesátkrát větší, než reaktivita dvojných vazeb samotných monomerů. Zvýšená reaktivita dvojných vazeb na okrajích nově vznikajících řetězců je dána především jejich blízkostí k aktivním radikálovým centrům. Reakcemi těchto okrajových funkčních skupin dochází k tvorbě oblastí, ve kterých je dříve dosaženo bodu gelace. Postupně však dochází ke stínění těchto funkčních skupin v oblastech s vyšší hustotou vznikající sítě, čímž roste naopak reaktivita funkčních skupin zbývajících molekul monomerů.

Anseth a kol. prokázali, že v případě systémů multifunkčních akrylátů a methakrylátů převládá difúzně řízená terminační reakce v průběhu celé polymerace (začíná se projevovat již při 5% konverzi). Pohyb volných radikálů je ve stíněném prostředí znemožněn. Místo toho dochází k propagaci přes další monomery s cílem vzájemného difúzního pohybu vedoucího k terminaci. V případě difúzně řízené terminace jsou propagační k_p a terminační k_t rychlostní konstanty neměnné a jejich vzájemný vztah je dán rovnicí:

$$k_t = k_p R[M], \quad (4)$$

kde R je reakční difúzní konstanta a $[M]$ je koncentrace aktivních funkčních skupin (tedy dvojných vazeb) [9], [10].

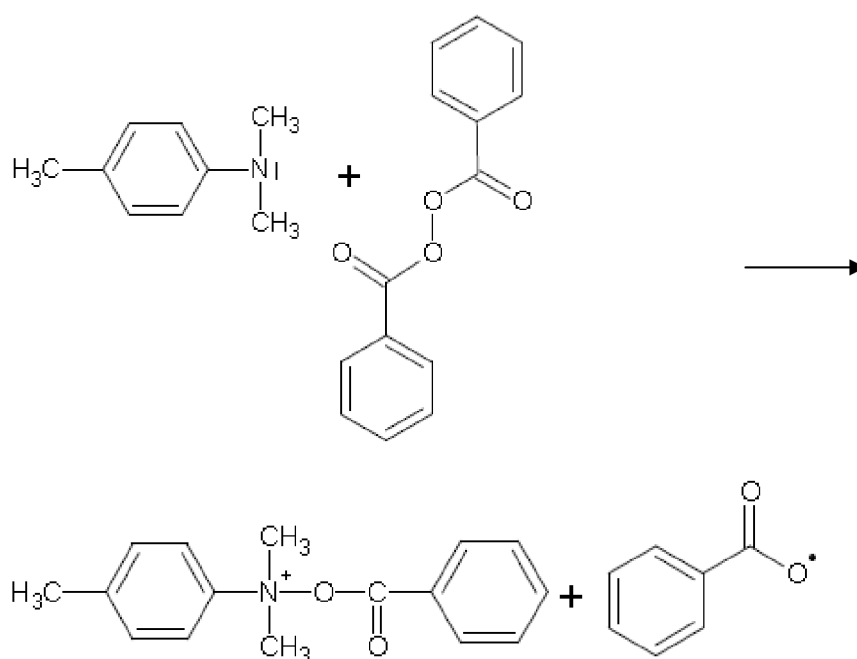
Kinetika těchto polymerací je dána především koncentrací nízkoviskózního monomeru, strukturou přítomných monomerů a hustotou vznikající sítě. Průběh světlem iniciované polymerace je možné do jisté míry ovlivnit koncentrací iniciačního systému, intenzitou světla a reakční teplotou. Obecně se dá říci, že zvýšením rychlosti polymerace je možno dosáhnout vyššího stupně konverze dvojných vazeb. Struktura vytvrzeného materiálu je tak silně závislá na podmínkách polymerace [10].

2.2.1 Inicie

Iniciační systémy dimethakrylátových pryskyřic je možno rozdělit do tří skupin. Dle způsobu vzniku volných radikálů může být polymerace iniciována chemicky, termicky či fotochemicky. Při iniciaci vzniká volný radikál, který napadá dvojnou vazbu monomeru, čímž ji otevírá a přesouvá volný elektron na koncový atom uhlíku původní dvojně vazby. Tím je molekula monomeru aktivována a je schopna reakce s další molekulou monomeru, tedy propagace.

Chemická iniciace

Bývá také označována jako autopolymerace. Ke vzniku volných radikálů dochází při teplotě okolního prostředí, protože aktivační energie této redoxní reakce je nižší, než by tomu bylo v případě termické iniciace. Iniciační systém, někdy označovaný také jako redoxní systém se v tomto případě skládá z organického peroxidu, nejčastěji dibenzoylperoxidu jakožto iniciátoru a aromatického terciárního aminu jakožto aktivátoru. Radikály vznikají při redoxní reakci, kdy atom dusíku terciárního aminu atakuje nukleofilním způsobem peroxidovou vazbu dibenzoylperoxidu. Kladný iont vzniklého komplexu se poté rozpadá, čímž dochází ke vzniku radikálové částice (Obr. 4).



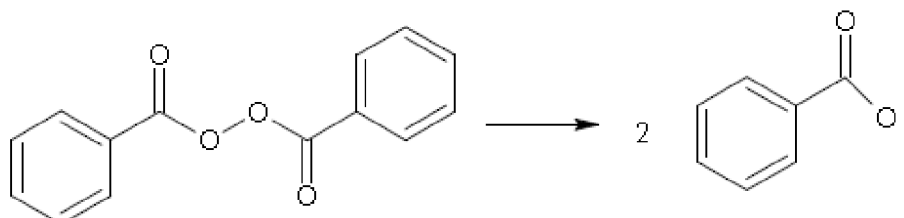
Obr. 4: Schéma rozpadu dibenzoylperoxidu při chemické iniciaci v přítomnosti terciárního aminu

Je zřejmé, že díky chemické povaze tohoto způsobu iniciace je nutno použít dvousložkový systém.

Nevýhodou je například změna odstínu vytvrzeného materiálu způsobená oxidací aminových sloučenin, čímž je materiál znehodnocen po estetické stránce. Tento iniciační systém také nemůže být používán při polymeraci monomerů obsahujících kyselé skupiny. Docházelo by ke vzniku kvarterních solí, které by svou přítomností narušily průběh polymerace [12].

Termická iniciace

V případě termické iniciace vznikají volné radikály homolytickým štěpením vhodných iniciátorů za zvýšené teploty (Obr. 5). Nejčastěji bývá jako iniciátor použit dibenzoylperoxid. Zvýšení teploty je nutné pro dosažení aktivační energie reakce štěpení dibenzoylperoxidu. Tento způsob iniciace bývá používán zejména při přípravě částečných zubních náhrad z PMMA.



Obr. 5: Štěpení dibenzoylperoxidu na volné radikály při termické iniciaci

Závislost rychlostní konstanty na teplotě je možné vyjádřit Arrheniovou rovnicí:

$$k(T) = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (5)$$

kde k je rychlostní konstanta reakce, A je předexponenciální (Arrheniův) faktor, T je teplota [K], E_a je aktivační energie reakce a R je univerzální plynová konstanta. Z rovnice 5 vyplývá, že s rostoucí teplotou roste také rychlostní konstanta a tím pádem se zároveň zvyšuje koncentrace volných radikálů [13].

Fotochemická iniciace

V dnešní době je fotochemicky iniciovaná polymerace v klinické praxi velmi rozšířeným způsobem vytvrzování širokého spektra biologických materiálů včetně dentálních adheziv a dalších dentálních restorativních materiálů. Fotoiniciátory dávají vznik volným radikálům po absorpci záření vhodné vlnové délky. Důležité je, aby iniciátor vykazoval citlivost na světlo v takovém rozsahu vlnových délek, které nemůže poškodit tkáň pacienta [12], [14].

Hustota vznikající polymerní sítě je silně závislá na intenzitě a vlnové délce absorbovaného světla a také na délce osvětlení. Fotony mohou být pro dané aplikace emitovány různými zdroji, jedná se o halogenové polymerační lampy (QTH lampy), plazmové lampy, laserové lampy a LED lampy [12], [14]:

U QTH lamp je světlo emitováno wolframovým vláknem umístěným v křemenné baňce naplněné směsí inertního plynu a halogenů. Průchodem elektrického proudu dochází k rozžhavení vlákna až na teplotu 3 000°C a emisi bílého světla. Intenzita emitovaného světla se pohybuje okolo 500 mW/cm², což je hodnota dostatečná pro vytvrzení dentálního kompozitu do hloubky 2 mm po 40 s osvětlení. Pás emitovaného světla o rozsahu 380–550 nm pokrývá absorpční pásy všech běžně používaných iniciátorů, z bílého světla se však musí získat odfiltrováním modrými filtry. Nedostatkem je nízká účinnost přeměny elektrické energie na světelnou. K další ztrátě světelného výkonu dochází ve světelných filtrech. Životnost této lampy je díky vysokým teplotám menší, než 100 hodin.

U plazmových lamp dochází k emisi fotonů prostřednictvím plazmatu. Vložením vysokonapěťového obloukového výboje dojde k ionizaci (odtržení elektronů) atomů xenonu

a vzniku plazmatu. Spektrum je široké a vhodné pro všechny typy iniciátorů. Nevýhodou je vysoký podíl UV záření. Kvůli vysokému světelnému výkonu s ohledem na vysoké tepelné zatížení zubních tkání je nutné dobu osvitů zkrátit na 3–5 s. Rizikem je nejasný polymerační rozsah a také fakt, že při tak rychlém vytvrzení může dojít k velkému polymeračnímu smrštění. Nevýhodou je také vysoká cena a komplikovaná, rozměrná stavba.

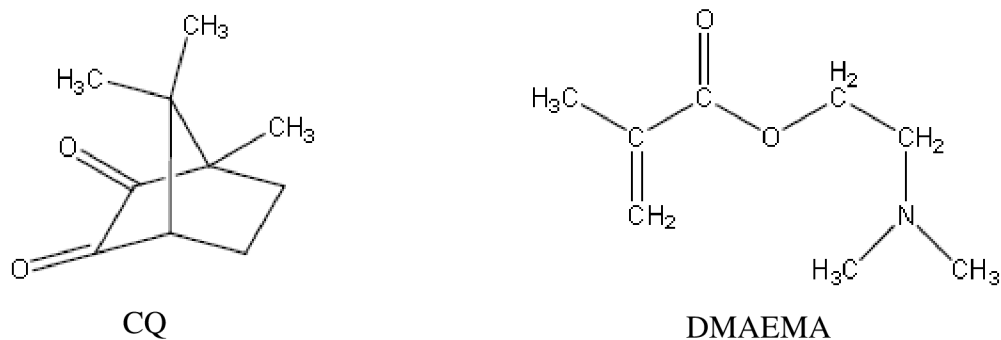
Laserové zdroje záření emitují světlo s velmi úzkým spektrem, nezasahuje tedy do oblasti absorpce všech používaných iniciátorů, což omezuje jejich použití. Využívány bývají laserové lampy, jejichž vlnová délka emitovaného světla je optimalizována pro určitý druh iniciátoru (např. AccuCure–3 000 s vlnovou délkou nastavenou pro CQ). Vysoký výkon laserových lamp umožňuje výrazné zkrácení obvyklé polymerační doby stejně jako u plazmových zdrojů záření.

LED (*Light Emitting Diode*) lampy jsou založeny na polovodičové technologii. Jedná se o dvouvrstevnou strukturu polovodičů. Jedna z vrstev je dopována elektrony (např. dopování křemíku Indiem), tzv. n-polovodič a druhá je dopována atomy kovů, které způsobují vakance v krystalové mřížce křemíku (např. Galium), tzv. p-polovodič. Kontaktem těchto dvou vrstev vzniká tzv. p-n přechod. Po vložení napětí o vhodné polaritě na speciálně upravené konce krystalů dochází k rekombinaci mezi elektrony a vakancemi, přičemž se vyzáří určité množství světelné energie. Vlnová délka emitovaného světla závisí především na prvovém složení polovodiče (GaN pro modré světlo), ale také na délce a indexu lomu krystalu. Díky úzkému emisnímu pásu odpadá nutnost použití světelných filtrů, jako je tomu u halogenových lamp, čímž je zachována její účinnost a zároveň je zjednodušena konstrukce. Nižší spotřeba energie dovoluje použití nabíjecího akumulátoru, což umožňuje snazší manipulaci s lampou. Výhodou LED lamp je také dlouhá životnost, dle literatury se jedná až o 10 000 hodin provozu [14], [15].

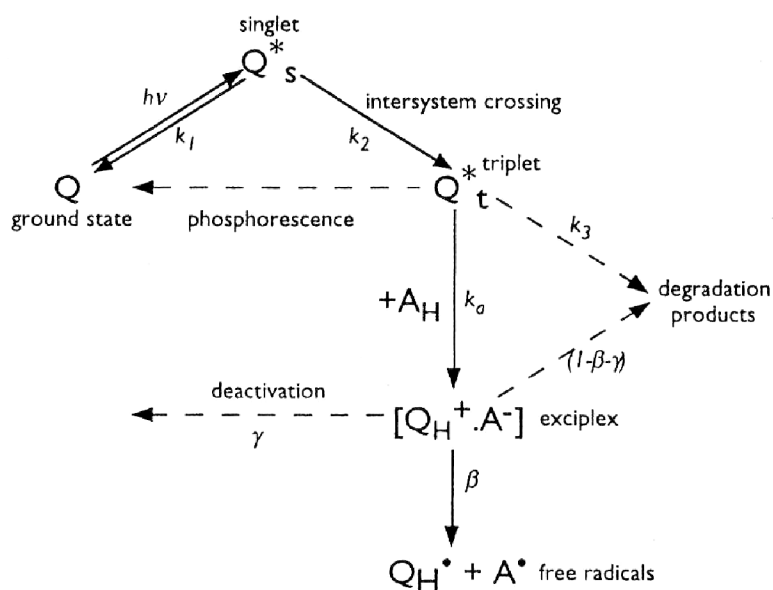
Pro zlepšení vlastností vytvrzeného materiálu způsobem osvitů bylo navrženo několik postupů. Pomalejší průběh polymerace může například redukovat polymerační smrštění. Toho může být dosaženo aplikací krátkých pulzů světelné energie na vytvrzovaný materiál. Tímto způsobem je však oproti klasickým postupům snížena hustota vzniklé polymerní sítě. Alternativou je tzv. předpolymerace materiálu světlem o nižší intenzitě následovaná osvitěm světlem o vyšší intenzitě, čímž je polymerace dokončena. Při vytvrzování tímto způsobem není redukována hustota vzniklé sítě a mechanické vlastnosti materiálu jsou zachovány. Kromě redukce polymeračního smrštění je výhodou také snížení vývinu polymeračního tepla [14].

Jedním z nejčastěji používaných iniciačních systémů pro radikálové vytvrzování VLC (*visible light cured*) kompozitů je α -1,2 diketon CQ (*camphorquinone*) a terciární amin DMAEMA (2-(dimethylamino)ethyl methakrylát) jakožto redukční činidlo (Obr. 6).

Nejprve dochází k excitaci molekuly CQ absorbovaným světelným kvantem o vlnové délce 468 nm do singletového stavu $n \rightarrow \pi^*$. Dojde tak k přesunu nevazebného elektronu z sp^2 orbitalu do protivazebného orbitalu konjugovaného systému π^* . Poločas tohoto excitovaného stavu je pouze 0,05 ms. Po přechodu CQ do tripletového stavu dochází k interakci s molekulou aminu a ke vzniku excitovaného komplexu. V rámci tohoto excitovaného komplexu dojde k přesunu protonu z aminu na CQ a vytvoří se dva radikály (Obr. 7). Jedním je protonovaný CQ, druhým je potom radikál aminový, přičemž reaktivnější je při iniciaci polymerace radikál aminový, avšak za iniciátor se sníženou efektivitou může být považován také radikál CQ. Tyto radikály potom atakují dvojně vazby monomerů a iniciují tak polymeraci [14], [15].



Obr. 6: Fotoiniciační systém pro vytvrzování VLC kompozitů: camphorquinone (CQ) a 2-(dimethylamino)ethyl methakrylát (DMAEMA)



Obr. 7: Fotoaktivační proces iniciačního systému VLC kompozitů, CQ (Q) a DMAEMA (A); [11]

CQ obvykle bývá do systému přidáván v množství 0,17-1,03 hm. % pryskyřice, DMAEMA potom v množství 0,86-1,39 hm. % pryskyřice [14].

Problémem při používání iniciačního systému založeného na CQ je jeho žluté zbarvení, což omezuje jeho použitelné množství. Následkem je snížení polymeračního stupně a také hloubky, do které může být materiál vytvrzen. Alternativou je použití PPD (1-fenyl-1,2-propandion), který má na jedné straně karbonylu aromatickou skupinu a na druhé potom skupinu methylovou. Absorpční maximum PPD je okolo 410 nm. Pryskyřice, jejichž polymerace byla PPD iniciována dokonce vykazují lepší mechanické vlastnosti, než při použití CQ. Výhodou je také možnost synergické iniciace spolu s CQ s cílem zvýšení konverze či snížení žlutého zbarvení pryskyřice [14].

Podrobná kinetická analýza těchto aktivačních procesů byla navržena W. D. Cookem [16]. Rychlost tvorby primárních radikálových částic z fotoiniciátoru (R_r) může být vyjádřena rovnicí:

$$R_r = 2\phi \cdot I_a, \tag{6}$$

kde I_a je intenzita světelného kvanta absorbovaná iniciátorem v materiálu v hloubce d odpovídající polovině celkové tloušťky vrstvy a ϕ je kvantový výtěžek iniciace. Číslo 2 vyjadřuje počet radikálů vytvořený z excitovaného komplexu. Rychlost tvorby primárních radikálových částic může být také vyjádřena pomocí následující rovnice, která zahrnuje koncentrace interagujících částic:

$$R_r = \beta k_a [A][Q^*_T], \quad (7)$$

kde β je podíl „molekul“ excitovaného komplexu $[Q_H^+A^-]$, ze kterého se formují volné radikály, k_a je rychlostní konstanta bimolekulární reakce aminu a CQ v tripletovém stavu (dle Obr. 7).

Životnost excitovaného singletového i tripletového stavu je velmi krátká, tím pádem by koncentrace $[Q^*_S]$ a $[Q^*_T]$ měly být velmi nízké a neměnné. Podmínka rovnovážného stavu je tedy:

$$\frac{d[Q^*_S]}{dt} = \frac{d[Q^*_T]}{dt} = 0, \quad (8)$$

proto můžeme psát (pro $k' = k_1 + k_2$):

$$[Q^*_T] = \frac{k_2 \varepsilon_Q [Q] I}{\{k' k_3 + k' k_a [A]\}}, \quad (9)$$

kde ε_Q je molární extinkční koeficient CQ. Ostatní hodnoty jsou definovány v rovnicích výše či v reakčním schématu (Obr. 7).

Z uvedených rovnic je patrné, že existují dva limitní případy odpovídající vysoké či nízké koncentraci DMAEMA $[A]$. Při vysoké koncentraci $[A]$ je rychlost tvorby radikálů (R_r) na koncentraci aminu nezávislá, při nízké koncentraci $[A]$ naopak R_r na koncentraci aminu silně závisí.

Vzhledem k tomu, že uvažované dimethakrylátové pryskyřice jsou silně viskózní a ke gelaci dochází již při velmi nízké konverzi (okolo 15 %), je pohyb iniciátorů a primárních radikálů omezen hustotou vznikající sítě. Tím pádem je rychle dosaženo rovnovážného stavu, kdy rychlost tvorby volných radikálů je rovna rychlosti jejich spotřeby. Rychlost tvorby primárních radikálů (R_r) je v tomto případě rovna rychlosti iniciace (R_i). Předpokladem je přítomnost fotoreduktantu $[A]$ v systému v koncentraci odpovídající koncentraci fotoiniciátoru CQ $[Q]$ [14].

2.2.2 Propagace

Popis kinetiky propagační reakce je komplikován faktem, že každá monomerní jednotka má dvě funkční skupiny, které se mohou zapojovat do vznikající sítě různým způsobem. V prvním případě nezreagovala ani jedna z funkčních skupin monomeru, pohyb je tedy omezen difúzí. Takový průběh mají také polymerace při kterých vznikají lineární řetězce. Druhou možností je, že je do vznikající sítě bifunkční monomer začleněn pouze jednou ze svých dvou funkčních skupin. Mobilita a tím pádem také reaktivita této funkční skupiny je tak

značně omezena a v průběhu polymerace dále klesá, přičemž počet těchto koncových skupin v systému roste.

Flory také upozornil, že rychlost propagace i terminace je ovlivněna mimo jiné délkou rostoucího makroradikálu, a to i v prostředí o nízké viskozitě [17].

Rychlost polymerace (nebo také rychlost spotřeby monomeru) je při polymeraci závislá především na rychlosti vzniku aktivních center, jejich koncentraci a reaktivitě. Je dána součtem rychlostí iniciace (R_i) a propagace (R_p), protože monomer je spotřebováván v obou těchto fázích. Rychlost spotřeby monomeru při iniciaci je však velmi nízká, proto může být při výpočtech zanedbána. Platí tedy:

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_p = k_p [M^*][M], \quad (10)$$

kde $[M]$ je koncentrace monomeru a $[M^*]$ je koncentrace všech makroradikálů velikosti M_1 a větších [14].

2.2.3 Terminace

K terminaci, tedy k ukončení růstu řetězců, může dojít rekombinací či disproportionací. Díky rychlému nárůstu viskozity a tvorbě husté sítě může také dojít k „uvěznění“ aktivních radikálů. Jejich pohyb je blokován silně zesíťovaným prostředím, tím pádem nemůže dojít k rekombinaci ani k disproportionaci.

Pokud je systém v ustáleném stavu, kdy koncentrace radikálů dosáhne konstantní hodnoty, jsou si rychlosti iniciace a terminace rovny. Proto můžeme psát:

$$R_i = 2k_t [M^*]^2 \quad (11)$$

Úpravou a dosazením do rovnice 11 dostaneme:

$$R_p = k_p [M] \left\{ \frac{R_i}{2k_t} \right\}^{0,5} \quad (12)$$

Výraz pro výpočet R_r v rovnici 6 může být dosazen do rovnice 12 za R_i , z čehož dostáváme výraz:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \left\{ \frac{\phi I_a}{k_t} \right\}^{0,5} \quad (13)$$

Z rovnice 13 je patrné, že polymerační rychlost je úměrná druhé odmocnině intenzity světla, které bylo vytvrzovaným materiálem absorbováno. Tím pádem je také úměrná druhé odmocnině koncentrace fotoiniciačního systému.

Integrací rovnice 13 podle času (od začátku ozáření) dostáváme výraz pro výpočet stupně konverze DC (*degree of conversion*):

$$DC = \int_0^t R_p dt = \int_0^t -\frac{d[M]}{dt} dt \quad (14)$$

$$DC = \left(\frac{M_0 - M}{M_0} \right) = 1 - e^{-k_p k_t^{-0.5} (a_a^{0.5} t)}, \quad (15)$$

kde M_0 je koncentrace methakrylátových skupin na počátku polymerace a M je jejich koncentrace v čase t . Výrazy v diferenciálním i integrálním tvaru (13, 14, 15) dále souvisí s kinetikou polymeračního smrštění, nárůstem tvrdosti na povrchu materiálu a dalšími mechanickými vlastnostmi. Dále je možné na základě rovnice 15 odhadnout hloubku, do které bude materiál vytvrzen v závislosti na $\log I_0$ a $\log t_c$, kde t_c je doba ozáření materiálu světlem o dané intenzitě [14], [18].

2.3 Základní rysy formování polymerní sítě

I přes rozdíly dané odlišnou strukturou reagujících komponent a rozdílný reakční mechanismus mají procesy vedoucí k tvorbě polymerní sítě několik společných znaků. Jedná se především o:

- nárůst molekulové hmotnosti
- prudký nárůst viskozity
- nárůst indexu polydisperzity
- přítomnost bodu gelace, kdy se průměrná molekulová hmotnost rostoucích řetězců blíží nekonečnu
- přeměna ze solu na gel, tedy přechod od jednotlivých řetězců k prostorové zesíťované struktuře

Každý systém, z něhož je polymerní síť formována, může být charakterizován pomocí stavu svých funkčních jednotek. Reakčními jednotkami jsou monomery s delším či kratším řetězcem. V systému se mohou vyskytovat v reakčním stavu, který je dán především typem a počtem funkčních skupin. Prostřednictvím těchto funkčních skupin jsou jednotlivé monomerní jednotky vázány k jednotkám sousedním [22].

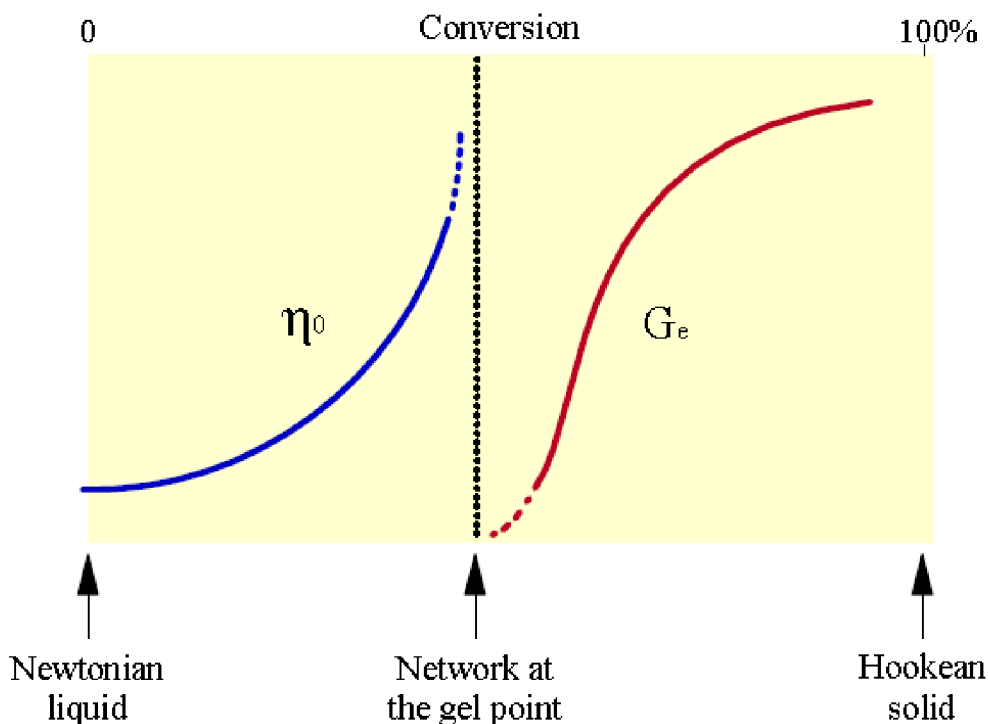
Na rozdíl od termoplastických polymerů, kdy dochází k nárůstu řetězce pouze v jednom směru, při vytvrzování termosetů je charakteristický nárůstu řetězců ve všech třech směrech. Tento fakt určuje základní rozdíly ve vlastnostech i technologii zpracování těchto dvou typů polymerních materiálů.

Prudký a nevratný přechod z viskózní kapaliny na elastický gel se označuje jako bod gelace. Bod gelace může být popsán jako okamžik, kdy se průměrná molekulová hmotnost řetězců blíží nekonečnu, je tedy počátkem tvorby zesíťované struktury určující vlastnosti vytvrzeného produktu. Díky prudkému nárůstu viskozity je rovněž limitním bodem zpracovatelnosti. V systémech s vysokou funkčností monomerů polymerovaných radikálovým mechanismem dochází ke gelaci již při velmi nízkých konverzích. Stupeň konverze je v bodě gelace pro daný systém konstantní a je nezávislý na teplotě, při které je termoset vytvrzován.

Při dosažení teploty skelného přechodu přechází termoset do skelného stavu. K tomuto procesu může i nemusí dojít v závislosti na teplotě při vytvrzování a teplotě skelného

přechodu odpovídající danému polymeru. Kinetika reakce je řízena difúzně, pro skelný přechod je tedy charakteristický pokles reakční rychlosti o 2 až 3 řády. Na rozdíl od gelace je zesklenní vratným procesem závislým na teplotě.

Na Obr. 8 je schematicky znázorněn vývoj reologických a mechanických vlastností vytvrzovaného systému. V levé části je znázorněn nárůst viskozity η , jejíž hodnota dosahuje nekonečna v bodě gelace. Od tohoto bodu dochází k nárůstu rovnovážného modulu G_e spolu s rostoucím stupněm konverze [23].



Obr. 8: Nárůst viskozity a rovnovážného modulu v průběhu vytvrzování termosetu; [23]

2.3.1 Radikálová polymerace polyfunkčních monomerů

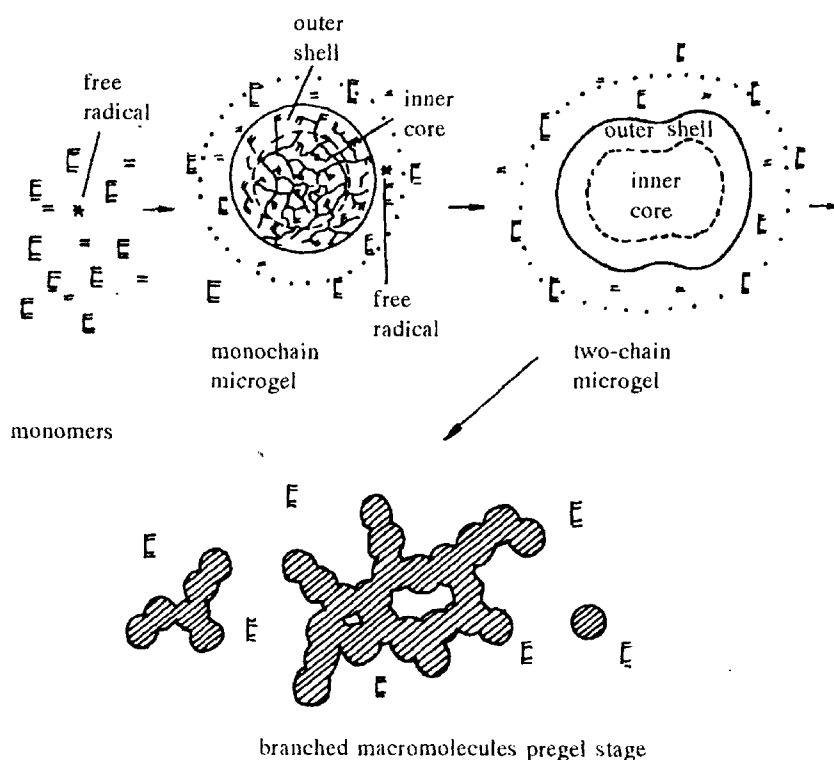
Radikálovou polymerací monomerů s větším počtem funkčních skupin můžeme dosáhnout polymeru s lehce i velmi hustě zesíťovanou strukturou. Spektrum produktů polymerace je velmi široké, od měkkých gelových struktur až po hustě zesíťované matrice kompozitních materiálů.

Podmínkou vzniku zesíťovaného produktu při radikálové polymeraci je přítomnost monomeru se dvěma či více dvojnými vazbami. Pokud je takový monomer začleněn do rostoucího řetězce prostřednictvím jedné ze svých funkčních skupin, druhá funkční skupina se stává místem vzniku případného uzlu polymerní sítě. Ideální 3D struktury by bylo dosaženo v případě, kdy by byla reaktivita dvojných vazeb monomeru srovnatelná s reaktivitou okrajových funkčních skupin monomerů, které již byly do rostoucích řetězců začleněny. Efektivní reaktivita těchto funkčních skupin se však v průběhu polymerace mění. Typicky dochází na počátku polymerace k jejímu nárůstu, avšak brzy dochází k výraznému poklesu.

Počáteční nárůst reaktivity zmíněných funkčních skupin je dán faktem, že kromě intermolekulárních reakcí probíhají také reakce intramolekulární. Aktivní konec rostoucího

makroradikálu může napadnout buďto dvojnou vazbu monomeru (propagace) nebo dvojnou vazbu okrajové funkční skupiny jiného řetězce (intermolekulární síťování) nebo také vlastní dvojnou vazbu (intramolekulární síťování). Na počátku polymerace se v reakčním systému vyskytuje jen velmi málo řetězců obsahujících dvojnou vazbu monomerů, které již byly jednou funkční skupinou začleněny do rostoucího řetězce. Tím pádem je pravděpodobnost jejich reakce s volným radikálem blízká nule. Pravděpodobnost intramolekulární reakce pak záleží na flexibilitě řetězce, která je v pokročilé fázi síťování téměř nulová. Na počátku polymerace tedy zřetelně převažuje síťování intramolekulární, s rostoucí hustotou sítě však roste podíl intermolekulárních uzlů.

Vývoj struktury rostoucí polymerní sítě je schematicky znázorněn na Obr. 9. Na počátku polymerace dochází v okolí volného radikálu ke tvorbě sférických molekul obsahujících ve své vnitřní části dvojnou vazbu, které jsou stericky bráněny a nemohou se tak účastnit dalších reakcí. Pouze dvojnou vazbu na periferní části vznikající sítě se mohou účastnit propagačních reakcí vedoucích ke zvyšování molekulové hmotnosti. Struktura popsaná na obrázku jako *monochain microgel* neodpovídá svou velikostí jednomu primárnímu řetězci. Velikost této struktury je vždy o něco větší, protože nově vznikající řetězce nejsou od řetězce mateřského odděleny díky intermolekulárnímu síťování.

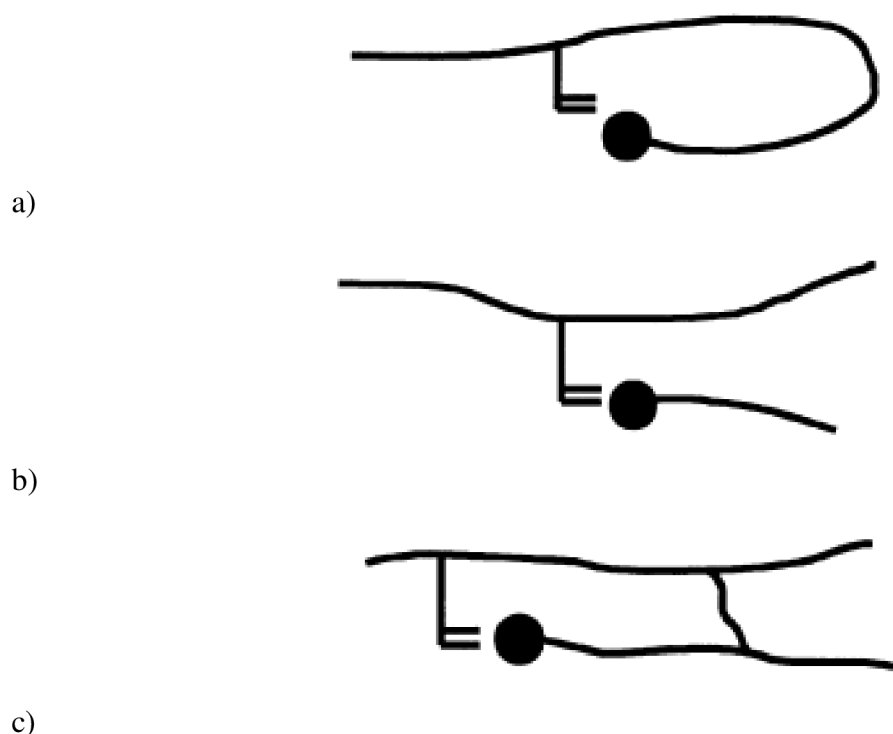


Obr. 9: Schéma formování polymerní sítě na příkladě kopolymerace systému vinyl-divinyl, vyšší koncentrace bifunkčního monomeru; [19]

Struktura systému v okolí bodu gelace je tedy poměrně heterogenní. S rostoucí konverzí však dochází k zaplňování „prázdného“ prostoru obsahujícího nezreagované monomerní jednotky díky postupujícím síťovacím reakcím. Při vyšším stupni konverze má tedy systém více homogenní strukturu [19].

2.3.2 Síťování dimethakrylátových pryskyřic

Povaha reakcí okrajových funkčních skupin hraje velmi důležitou roli z hlediska výsledné struktury a tím i vlastností vytvrzeného polymeru. Intramolekulární reakce vedoucí k tvorbě primárních cyklů (Obr. 10) mají za následek vznik oblastí s odlišnou strukturou, tzv. mikrogelu. Tím pádem získává systém heterogenní charakter. Díky primární cyklizaci dochází také k lokálnímu zvýšení stupně konverze, protože tímto způsobem nedochází ke snížení segmentální mobility reagujících komponent tak, jako je tomu v případě vzniku intermolekulárních vazeb. Důležitější však je, že vznik primárních cyklů nijak nepřispívá k celkové efektivní hustotě zesíťování. Snížení této efektivní hustoty vede k poklesu mechanické pevnosti, odolnosti vůči působení rozpouštědel a ke snížení teploty skelného přechodu [20].



Obr. 10: Tři možnosti reakce okrajových dvojných vazeb: a) tvorba primárního cyklu; b) tvorba efektivního intermolekulárního zesíťování; c) tvorba sekundárního cyklu; [20]

Dle Elliotta a Bowmana [21] dochází se zvýšením rychlosti iniciace ke snížení četnosti vzniku primárních cyklů, protože s rychlejší iniciací nemají radikály dostatek času k intramolekulární cyklizaci. Obecně je však v případě systémů dentálních pryskyřic životnost radikálu delší, než čas potřebný k cyklizaci.

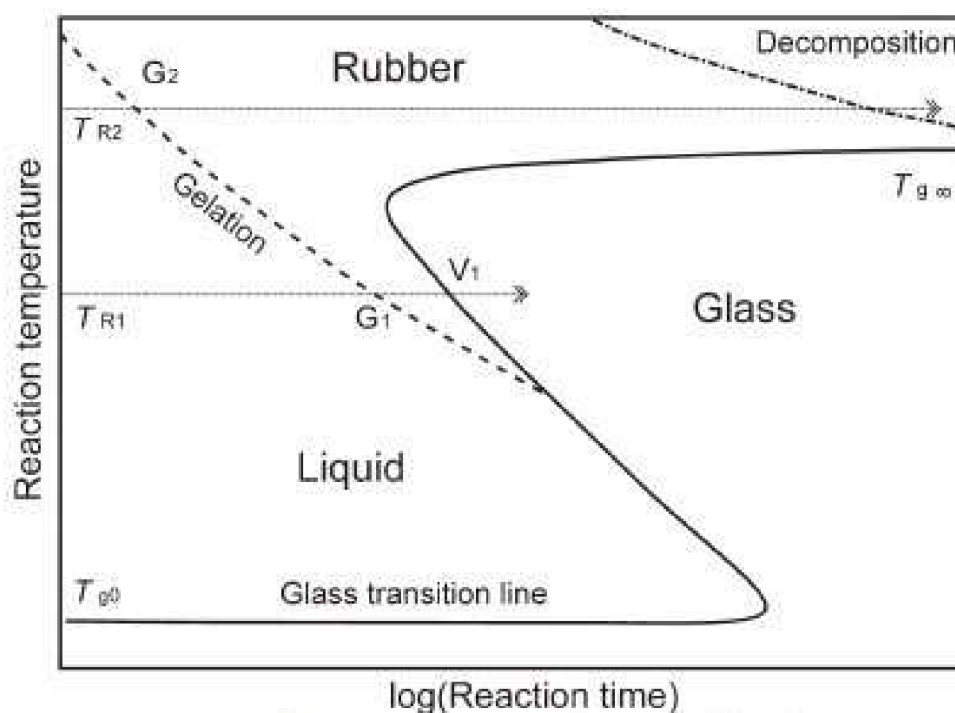
V případě jednoho z nejčastěji používaných systémů dentálních monomerů, Bis-GMA/TEGDMA, je koncentrace okrajových dvojných vazeb monomeru TEGDMA asi o 20 % nižší, než u monomeru Bis-GMA. Funkční skupiny obou monomerů jsou obklopeny stejným počtem radikálů, čímž je dána stejná pravděpodobnost vytvoření efektivního spojení. Okrajové dvojně vazby monomeru TEGDMA mají vyšší reaktivitu, díky své vyšší flexibilitě však dávají vznik především primárním cyklům. K primární cyklizaci může dojít záhy po začlenění monomeru do vznikajícího řetězce. Monomer Bis-GMA však obsahuje aromatické

kruhy, které mu udělují tuhost a zabraňují tak snadnému ohybu řetězce. Tím je cyklizace tohoto monomeru znesnadněna [20].

2.4 Charakterizace vytvrzování termosetů

Znalost kinetiky polymeračních a síťovacích reakcí je pro optimalizaci vytvrzování termosetů nezbytná. Parametry nastavené v průběhu vytvrzovacího procesu určují fyzikální vlastnosti vytvrzeného materiálu.

Teplota a čas jsou nejdůležitějšími parametry charakterizující proces vytvrzování. Jejich správným nastavením dosáhneme materiálu s žádanými mechanickými vlastnostmi. Gelace a zesklnění, tedy základní fyzikální jevy při vytvrzování termosetů, mohou být graficky znázorněny pomocí několika typů diagramů. Nejpoužívanějším je tzv. izotermní TTT diagram (*time, temperature, transformation*), (Obr. 11). Na osách tohoto grafického vyjádření je vynesena teplota a čas vytvrzování systému. Při teplotách pod T_{g0} je nevytvrzená pryskyřice ve skelném stavu, kdy jsou polymerace i síťování blokovány. Pokud zvolíme reakční teplotu T_{R1} , je dosaženo nejprve bodu gelace G_1 a následně pokračuje síťování až do bodu V_1 , kdy dochází ke skelnému přechodu. Při teplotě T_{R2} je bodu gelace G_2 dosaženo poměrně brzy, síťovací reakce dále pokračuje až k dosažení konečné konverze, přičemž ke skelnému přechodu nedochází, protože reakční teplota je vyšší, než teplota skelného přechodu. Z TTT diagramu je tedy možno odečíst rozsah teplot, při kterých dochází ke gelaci, zesklnění či degradaci [24], [25].



Obr.11: Proces vytvrzování termosetu znázorněný pomocí TTT diagramu; [25]

2.4.1 Termická analýza termosetů

Většina měřících technik charakterizujících vlastnosti termosetů spadá do kategorie termické analýzy. Mezi základní používané techniky patří diferenční skenování kalorimetrie (DSC) a dynamicko-mechanická analýza (DMA). Každá z těchto technik měří jinou veličinu, avšak znalostí chemizmů polymerací a složení reakčního systému jsme schopni tyto hodnoty přepočítat za účelem zjištění stupně konverze, polymerační rychlosti, teploty skelného přechodu či hustoty zesíťování.

DSC je technikou termické analýzy, která zaznamenává tepelný tok jakožto funkci teploty či času. Jedná se o metodu vhodnou především ke zjištění kinetických parametrů probíhajících změn a termodynamických charakteristik materiálu. Snímán je teplotní rozdíl mezi pánvičkou se vzorkem a prázdnou referenční pánvičkou, tepelný tok je počítán z rozdílu teplot (uvažujeme kalorimetr s kompenzací výkonu). Pro zjištění stupně konverze dvojných vazeb α pomocí této metody srovnáme změnu entalpie dané reakce s teoreticky vypočtenou entalpií změnou této reakce při 100% konverzi:

$$\alpha = \frac{\Delta H}{\Delta H_{\text{total}}} \quad (16)$$

Pomocí tepelného toku dH/dt je také možno vypočítat rychlost reakce $d\alpha/dt$ po dosazení do rovnice:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H_{\text{total}}} \frac{dH}{dt} \quad (17)$$

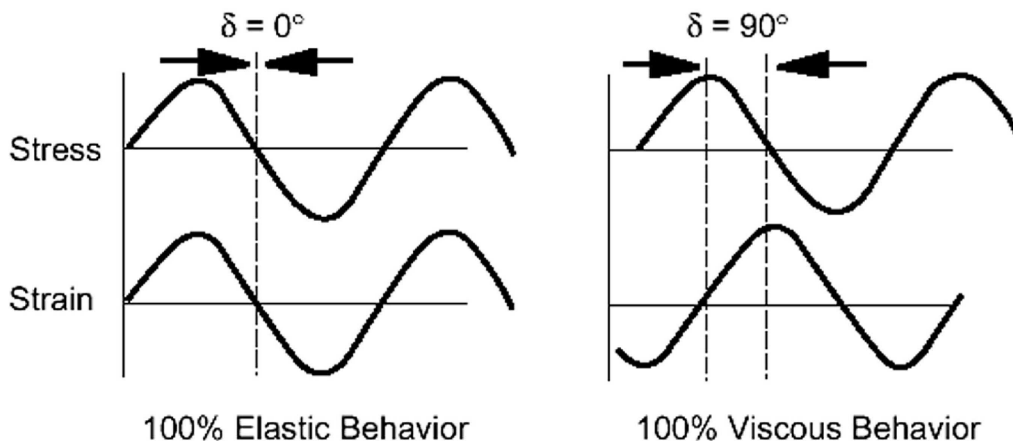
Díky uvedeným možnostem je metoda DSC vhodná a snadno použitelná pro charakterizaci procesu vytvrzování termosetů. Instrumentaci DSC je možno přizpůsobit speciálním účelům, jako je například fotokalorimetrie či kalorimetrie za zvýšeného či sníženého tlaku [26], [27].

DMA je vhodnou metodou pro testování celé řady materiálů (eleastomerů, termoplastů, termosetů, kompozitů, adheziv, keramiky i kovů). Metoda je použitelná zejména pro testování polymerních materiálů díky jejich viskoelastické povaze. Měření je komplexní modul pružnosti a viskozita materiálu jako funkce času a teploty. DMA lze použít k určení teploty skelného přechodu, bodu měknutí a tání, mechanických ztrát v materiálu (charakterizuje jeho tlumící schopnost), creepu (postupná změna rozměrů materiálu), dlouhodobé teplotní stability a dalších důležitých charakteristik. Na testovaný vzorek je aplikováno oscilující napětí v tahu, tlaku, smyku, torzi či v ohybu. Měření získáváme kvantitativní i kvalitativní informace o mechanické odolnosti testovaného materiálu v širokém rozsahu teplot a při aplikaci napětí o různé povaze, frekvenci a intenzitě. Protože mají nevytvrzené termosety ve většině případů charakter viskózní kapaliny, je pro jejich testování touto metodou nezbytná přítomnost výztuže. Modifikací DMA je potom tzv. TBA (Torsional Braid Analysis) analýza, kdy je testovanou pryskyřicí naimpregnována výztuž ze splétaných skelných vláken [26], [28].

2.4.2 Měření viskoelastických vlastností termosetů

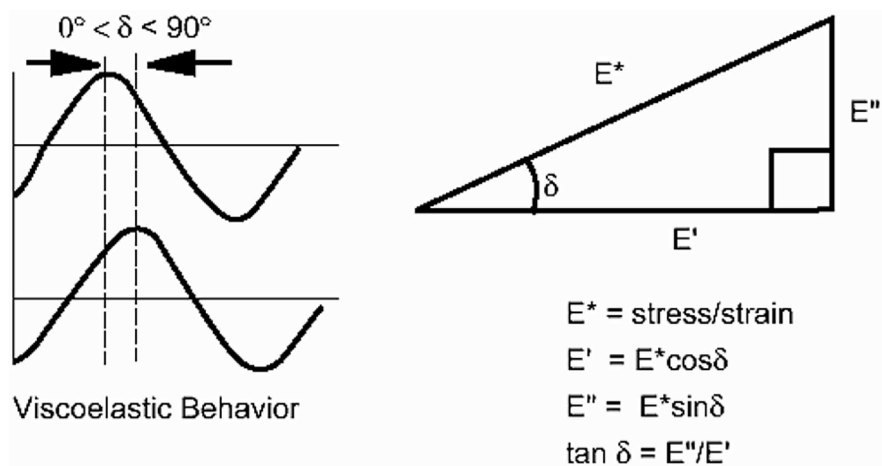
Stejně jako u všech ostatních polymerů se mechanické vlastnosti termosetů mění spolu s rostoucím stupněm konverze. V případě termosetů hraje důležitou roli také hustota vznikající sítě. Tento vývoj se dá nejlépe sledovat jako změna viskoelastických vlastností materiálu pomocí DMA. Viscoelasticita je odezva materiálu na napětí aplikované z vnějšku. Pokud je odezva čistě elastická, je deformace materiálu přímo úměrná velikosti vnějšího napětí. Deformace je v tomto případě okamžitá a dokonale vratná. Opačným případem je viskózní deformace popsaná prvním Newtonovým zákonem. Po aplikaci napětí dochází k deformaci, která roste úměrně s časem až do doby, kdy přestane napětí působit. Polymerní materiály vykazují po aplikaci napětí díky své struktuře odezvu částečně elastickou a částečně viskózní a to ve stavu kapalném i pevném. K čistě elastické deformaci nedochází, protože není vnitřní struktura polymeru nikdy zcela uspořádána. Čistě viskózní deformace je znemožněna přítomností polymerních klubek v tavenině. Aplikací konstantního napětí na polymer tedy dochází s časem k rostoucí deformaci. Viscoelasticita materiálu je rovněž značně ovlivněna okolní teplotou.

Při DMA je sledována viskoelastická odezva materiálu podrobeného malému sinusoidnímu oscilujícímu napětí. Pokud materiál vykazuje čistě elastické vlastnosti, je fázový rozdíl mezi sinusoidou oscilujícího napětí a sinusoidou viskoelastické odezvy nulový. Pokud materiál nevykazuje žádnou elastickou odezvu (odezva je čistě viskózní), je fázový rozdíl mezi sinusoidami 90 stupňů (Obr. 12). Většina polymerů je charakteristická viskoelastickou odezvou, tím pádem je v jejich případě fázový posun mezi sinusoidou napětí a odezvy vždy patrný.



Obr. 12: Elastická a viskózní odezva materiálu při aplikaci oscilujícího napětí; [28]

Z amplitudy napětí a viskoelastické odezvy materiálu spolu s jejich vzájemným fázovým posunem je možno určit několik základních materiálových parametrů. Metoda odděluje viskoelastickou odezvu materiálu na dvě komponenty komplexního modulu (E^*). Reálná část reprezentuje elastický (dynamický) modul (E') a imaginární část (E'') představuje útlumovou nebo také viskozitní složku (ztrátový modul). Tato separace měření do dvou komponent popisuje dva nezávislé procesy uvnitř materiálu, elasticitu (vratná složka) a viskozitu (ztrátová, disipační energie). Na Obr. 13 je znázorněn vzájemný vztah mezi zmíněnými parametry testovaného materiálu [26], [28], [29].



Obr. 13: Viskoelastická odezva materiálu, znázornění vztahu mezi komponenty komplexního modulu; [28]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Materiály a příprava vzorků

3.1.1 Materiály

- 2,2-*bis*-[4-(2-hydroxy-3-methakryloyloxy-propoxy)-fenyl]propan (Röhm GmbH, $M_w = 512$), Bis-GMA
- triethylenglykol dimethakrylát (Sigma Aldrich, $M_w = 286$, > 95%), TEGDMA
- polyethylenglykol dimethakrylát (Sigma Aldrich, $M_w = 750$), PEGDMA 750
- camphorquinon (Sigma Aldrich, 97%), CQ
- 2-(dimethylamino)ethyl methakrylát (Sigma Aldrich, 98%), DMAEMA
- plnivo nanosilika Aerosil R 711 o specifickém měrném povrchu $150 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ s komerční povrchovou úpravou 3-(trimetoxysilyl)propyl metakrylátem (Evonik Degussa)
- Lukopren N 1 522, silikonový dvousložkový kaučuk (Lučební závody Kolín)
- silikonový olej

3.1.2 Příprava pryskyřic

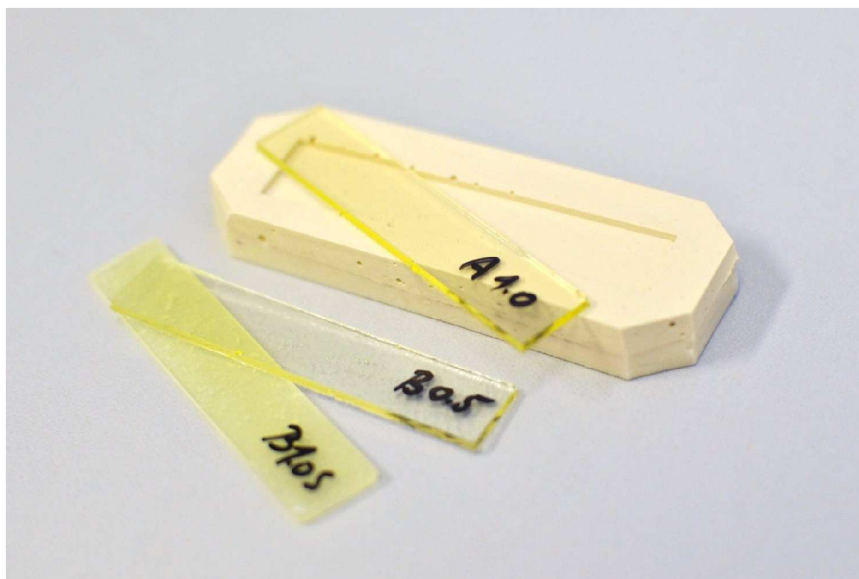
Bylo připraveno několik typů pryskyřic lišících se typem použitého nízkoviskózního monomeru, molárním poměrem monomerů, přítomností plniva a hmotnostním podílem fotoiniciačního systému.

Monomery Bis-GMA a PEGDMA byly nejprve v sušárně přehřáté na teplotu 60°C pro lepší zpracovatelnost. Poté byl monomer bis-GMA smíchán s nízkoviskózním monomerem, tedy s monomerem TEGDMA, případně PEGDMA. Směs monomerů byla míchána na magnetické míchačce po dobu 30 minut. Poté byl ke směsi přidán fotoiniciační systém. Nejprve byl přidán CQ, po jehož rozpuštění byl přidán DMAEMA. Směs byla nadále míchána ještě po dobu 30 minut. Do některých takto připravených pryskyřic byla přimíchána nanosilika jako plnivo v množství 10 hm. %. Vybrané vzorky pryskyřic byly umístěny do olejové lázně vyhřáté na 80°C, kde byly ponechány po dobu několika týdnů pro studium tepelné degradace/stabilizace.

Připravené pryskyřice byly uchovávány na tmavém místě v kádince či zkumavce obalené alobalem.

3.1.3 Příprava zkušebních těles pro DMA

Zkušební tělesa byla vytvořena ve formě trámečků o rozměrech 1×10×50 mm (Obr. 14). Do dutiny ve formě z Lukoprenu N 1 522 byla nalita pryskyřice a byla ve formě zajištěna. Poté byla forma s pryskyřicí umístěna do vytvrzovací komory Targis Power (Ivoclar, Lichnštejnsko, Obr. 15). Polymerace probíhala za pokojové teploty při osvětlení světlem o vlnové délce 460 nm po dobu 3 minut.



Obr. 14: Forma z Lukoprenu N 1 522 a hotové trámečky pro DMA



Obr. 15: Komora pro vytvrzování světlem Targis Power (Ivoclar, Lichněstějnsko)

3.1.4 Označení testovaných pryskyřic

Připravené pryskyřice byly pro přehlednost označeny následujícím způsobem. Pryskyřice označená písmenem A značí přítomnost nízkoviskózního monomeru TEGDMA, označení B pak značí přítomnost monomeru PEGDMA. Následující čísla značí hmotnostní podíl fotoiniciačního systému. Malá písmena d označují pryskyřici, která byla degradována po dobu čtyř týdnů (d) či osmi týdnů (dd). Velké písmeno S vyjadřuje přítomnost nanosiliky jako plniva. V posledním případě je za písmenem označujícím přítomnost jednotlivých monomerů

uveden jejich molární poměr a to jen u pryskyřic, u kterých není molární poměr 1 : 1. Označení jednotlivých typů připravených pryskyřic je shrnuto v Tab. 3.

Tabulka 3: Shrnutí označení měřených systémů

označení	monomer M1	monomer M2	molární poměr M1:M2	hm. % CQ	hm. % DMAEMA	degradace [dny]	plnivo (10 hm. %)
A1.0	Bis-GMA	TEGDMA	1 : 1	0,30	0,20	–	–
A1.0d	Bis-GMA	TEGDMA	1 : 1	0,30	0,20	28	–
A1.0dd	Bis-GMA	TEGDMA	1 : 1	0,30	0,20	56	–
A0.5	Bis-GMA	TEGDMA	1 : 1	0,15	0,10	–	–
A0.5d	Bis-GMA	TEGDMA	1 : 1	0,15	0,10	28	–
A2.0	Bis-GMA	TEGDMA	1 : 1	0,60	0,40	–	–
A2.0d	Bis-GMA	TEGDMA	1 : 1	0,60	0,40	28	–
A1.0S	Bis-GMA	TEGDMA	1 : 1	0,30	0,20	–	nanosilika
B1.0	Bis-GMA	PEGDMA	1 : 1	0,30	0,20	–	–
B1.0d	Bis-GMA	PEGDMA	1 : 1	0,30	0,20	28	–
B1.0dd	Bis-GMA	PEGDMA	1 : 1	0,30	0,20	56	–
B0.5	Bis-GMA	PEGDMA	1 : 1	0,15	0,10	–	–
B0.5d	Bis-GMA	PEGDMA	1 : 1	0,15	0,10	28	–
B2.0	Bis-GMA	PEGDMA	1 : 1	0,60	0,40	–	–
B2.0d	Bis-GMA	PEGDMA	1 : 1	0,60	0,40	28	–
B1.0S	Bis-GMA	PEGDMA	1 : 1	0,30	0,20	–	nanosilika
A1.0; 2 : 1	Bis-GMA	TEGDMA	2 : 1	0,30	0,20	–	–
A1.0; 1 : 2	Bis-GMA	TEGDMA	1 : 2	0,30	0,20	–	–
B1.0; 2 : 1	Bis-GMA	PEGDMA	2 : 1	0,30	0,20	–	–
B1.0; 1 : 2	Bis-GMA	PEGDMA	1 : 2	0,30	0,20	–	–

3.2 Metody

3.2.1 Diferenční kompenzační fotokalorimetrie (DPC)

Do otevřené hliníkové pánvičky bylo naváženo přibližně 10 mg vzorku. Pánvička se vzorkem poté byla spolu s prázdnou referenční pánvičkou umístěna do komory kalorimetru (Obr. 16) DSC 2920 (TA Instruments, Obr. 17) vybaveného příslušenstvím pro fotokalorimetrii Differential Photocalorimeter (TA Instruments). Vzorek byl po dobu deseti minut ozařován světlem rtuťové obloukové lampy (Oriel) při teplotě 37°C v dusíkové inertní atmosféře (data byla zaznamenávána od 60. vteřiny, od 90. vteřiny potom došlo k osvitu vzorku). Průtok plynu byl nastaven na 70 ml·min⁻¹. Vlnová délka světla dopadajícího na vzorek byla kontrolována pomocí filtru FSQ-BG 40 (Newport), který má maximální propustnost světla pro vlnové délky okolo 470 nm.

Hodnota teoretického tepla polymerace při 100% konverzi dvojných C=C vazeb, ΔQ_t , byla vypočtena z následující rovnice:

$$\Delta Q_t = \frac{2 \cdot \Delta Q_0 \cdot (n_{\text{Bis-GMA}} + n_{\text{TEGDMA(PEGDMA)}})}{(m_{\text{Bis-GMA}} + m_{\text{TEGDMA(PEGDMA)}})} [\text{J} \cdot \text{g}^{-1}], \quad (18)$$

kde ΔQ_0 je teplo polymerace methylnmethakrylátu, jehož hodnota je $\Delta Q_0 = 54\,800 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, n je látkové množství [mol] a m je hmotnost pryskyřice [g].

Stupeň konverze dvojných vazeb $P_{C=C}$ byl vypočten z dat naměřených při DPC analýze pomocí rovnice dle *Ban a Hasegawa*:

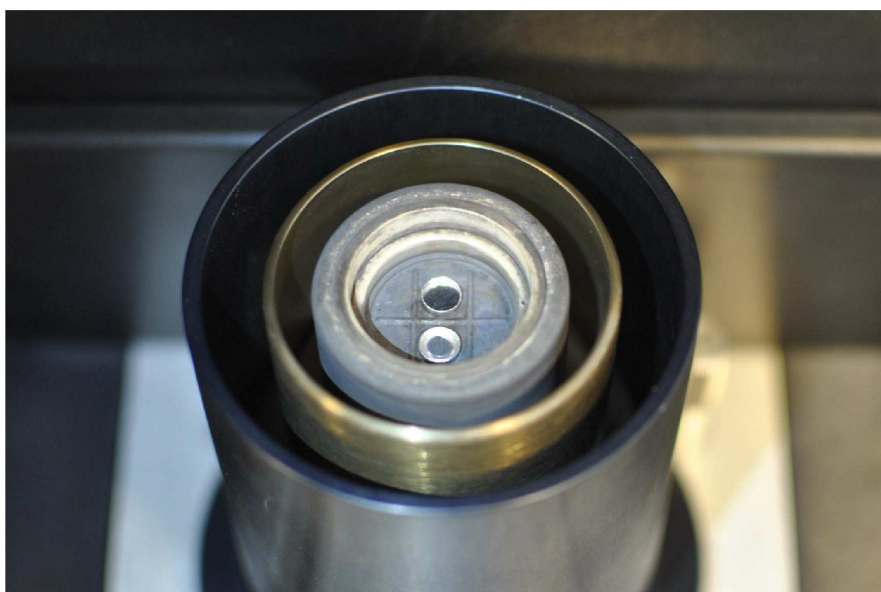
$$P_{C=C} = \frac{\Delta Q}{\Delta Q_t} \cdot 100 [\%], \quad (19)$$

kde ΔQ je změřené teplo polymerace a ΔQ_t je celkové teoretické teplo při 100% konverzi dvojných vazeb.

Z hodnoty naměřeného tepelného toku je dále možné vypočíst rychlost polymerace R_p , a to pomocí následující rovnice:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{h \cdot \rho}{\Delta Q_0} [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}], \quad (20)$$

kde h je tepelný tok [$\text{W} \cdot \text{g}^{-1}$], ρ je hustota materiálu [$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$] a ΔQ_0 teplo polymerace methylnmethakrylátu [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$].



Obr. 16: Komora kalorimetru DSC 2920 (TA Instruments), pánvička se vzorkem a prázdná referenční pánvička



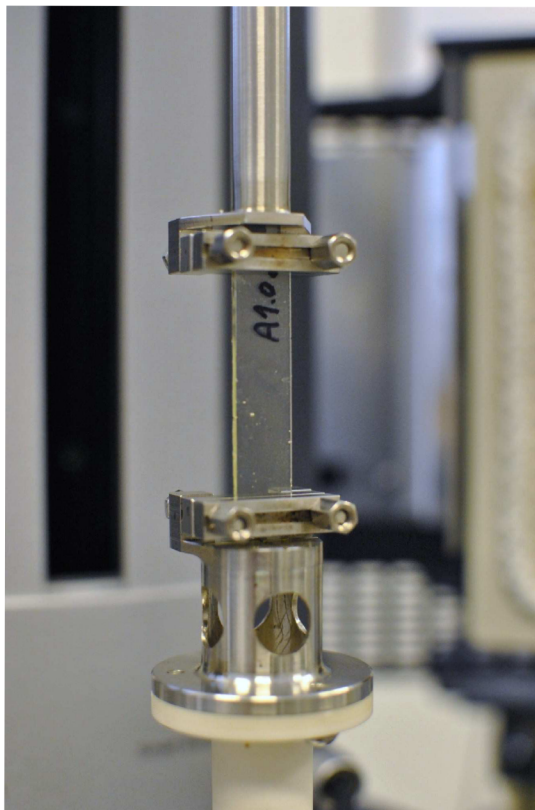
Obr. 17: Kalorimetr DSC 2920 (TA Instruments) vybavený příslušenstvím pro fotokalorimetrii Differential Photocalorimeter (TA Instruments)

3.2.2 Dynamicko-mechanická analýza (DMA)

Ke studiu viskoelastických vlastností vytvrzených pryskyřic byl použit přístroj Rheometer AR G2 (TA Instruments, Obr. 18). Připravená zkušební tělesa byla po uchycení v čelistech (Obr. 19) namáhána v torzi silou 0,5 N při frekvenci 1 Hz a deformaci 0,01 % v teplotním rozsahu 40–200 °C s rychlostí ohřevu 5 °C/min.



Obr. 18: Rheometer AR G2 (TA Instruments)



Obr. 19: Zkušební těleso upevněné v čelistech

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Charakterizace vytvrzování pryskyřic pomocí DPC

V rámci DPC analýzy byl v kapitole 4.1.1 zkoumán vliv hmotnostního zastoupení iniciačního systému, vliv molárního poměru použitých monomerů a také vliv plniva na polymeraci. Dále byla v kapitole 4.1.2 u vybraných pryskyřic popsána jejich tepelná stabilita. Z hlediska vytvrzovacích charakteristik jsou srovnány pryskyřice, které nebyly vystaveny zvýšené teplotě s pryskyřicemi, které byly po určité době vystaveny teplotě 80 °C.

Konverze a rychlost polymerace pryskyřic uvedených v Tab. 3 byly vypočteny dle rovnic 18, 19 a 20.

4.1.1 Vliv zastoupení jednotlivých komponent pryskyřice na polymeraci

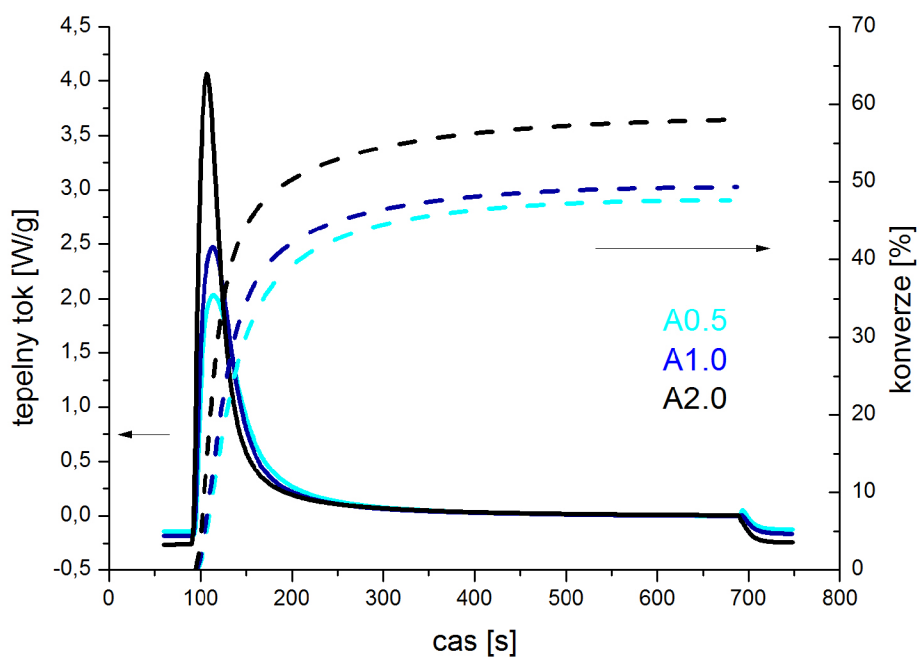
Vliv obsahu iniciačního systému

Do směsi monomerů **A** a **B** bylo přidáno různé hmotnostní zastoupení iniciačního systému, poloviční (**0.5**), základní (**1.0**) a dvojnásobné (**2.0**) a byl zkoumán jeho vliv na polymeraci. Tab. 4 shrnuje hodnoty polymeračního tepla ΔQ , konverze dvojných vazeb $P_{C=C}$ a nejvyšší polymerační rychlosti R_p^{\max} . Grafy na Obr. 20 a 22 vyjadřují vliv obsahu iniciačního systému na závislost tepelného toku a konverze na čase, grafy na Obr. 21 a 23 vyjadřují vliv rozdílného obsahu iniciátorů na závislost polymerační rychlosti na konverzi.

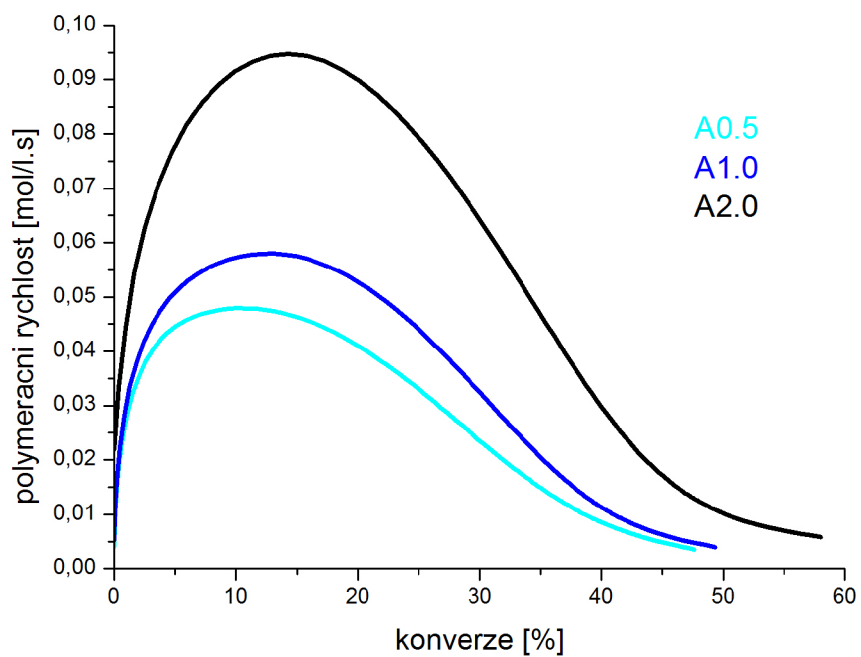
Stupeň konverze i polymerační rychlost narůstaly spolu s rostoucím obsahem iniciačního systému v případě obou typů pryskyřic. Při polymeraci došlo v systémech s vyšším obsahem iniciátorů ke vzniku vyššího počtu aktivních radikálových částic. S rostoucím obsahem iniciátoru se rovněž dosažení maxima polymerační rychlosti posouvalo k vyšším hodnotám stupně konverze. Odchylna u vzorků **B0.5** a **B1.0** byla způsobena tím, že pryskyřice s nižším obsahem iniciačního systému reagovala pomaleji (Obr. 23), tím pádem byla propagační reakce omezena hustotou rychle vznikající sítě do menší míry. Při srovnání pryskyřic **A** a **B** byl pozorován vyšší stupeň konverze u pryskyřic **B**, obsahujících nízkoviskózní monomer PEGDMA. V případě těchto pryskyřic se polymerační rychlost po nabytí svého maxima již při velmi nízkých konverzích snižovala pomaleji, než tomu bylo v případě pryskyřic **A**. Ke srovnatelným výsledkům dospěli také Anseth a kol., kteří ve své práci [30] uvádějí, že s vyšším počtem ethylenglykolových jednotek v řetězci monomeru se difúzně řízená propagační a terminační reakce posouvá k vyšším konverzím a snižuje se hodnota maximální polymerační rychlosti.

Tab. 4: Hodnoty polymeračního tepla, konverze a nejvyšší polymerační rychlosti

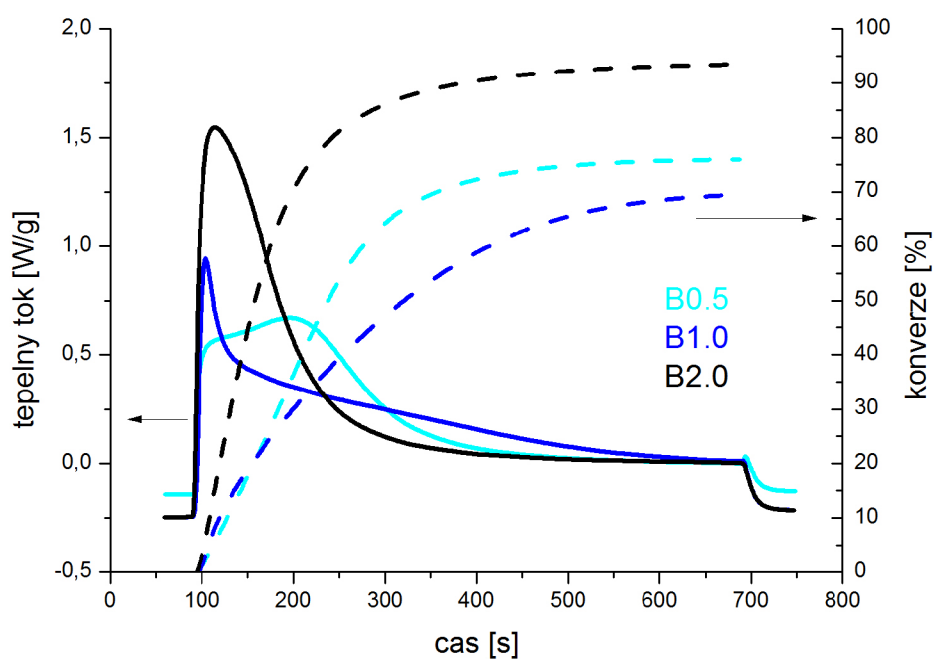
vzorek	ΔQ [J/g]	$P_{C=C}$ [%]	R_p^{\max} [mol/l·s]
A0.5	130,9	47,6	0,049
A1.0	135,6	49,3	0,058
A2.0	159,4	58,0	0,095
B0.5	131,8	75,9	0,018
B1.0	120,7	69,5	0,026
B2.0	162,2	93,4	0,039



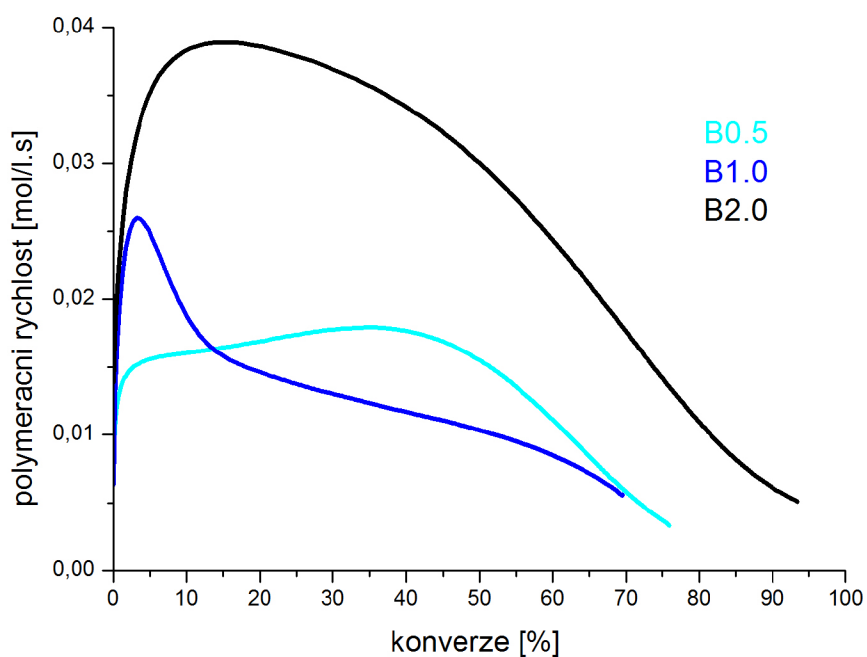
Obr. 20: Závislost tepelného toku a konverze na čase, vzorky A0.5, A1.0 a A2.0



Obr. 21: Závislost rychlosti polymerace na konverzi, vzorky A0.5, A1.0 a A2.0



Obr. 22: Závislost tepelného toku a konverze na čase, vzorky **B0.5**, **B1.0** a **B2.0**



Obr. 23: Závislost rychlosti polymerace na konverzi, vzorky **B0.5**, **B1.0** a **B2.0**

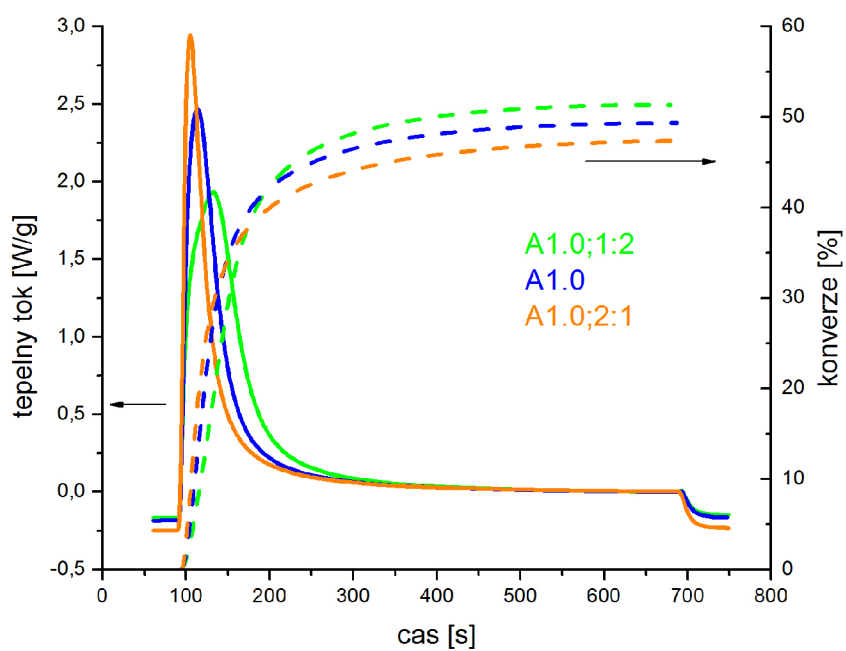
Vliv molárního poměru monomerů

Srovnávány byly systémy, které obsahovaly různé molární poměry jednotlivých monomerů. Monomery byly namíchaný v poměrech Bis-GMA : TEGDMA/PEGDMA 1 : 2 (**A1.0; 1 : 2** a **B1.0; 1 : 2**), 1 : 1 (**A1.0** a **B1.0**) a 2 : 1 (**A1.0; 2 : 1** a **B1.0; 2 : 1**). Tab. 5 shrnuje hodnoty polymeračního tepla ΔQ , konverze dvojných vazeb $P_{C=C}$ a nejvyšší polymerační rychlosti R_p^{\max} . Grafy na Obr. 24 a 26 vyjadřují vliv molárního poměru monomerů na závislost tepelného toku a konverze na čase, grafy na Obr. 25 a 27 vyjadřují vliv poměru monomerů na závislost polymerační rychlosti na konverzi.

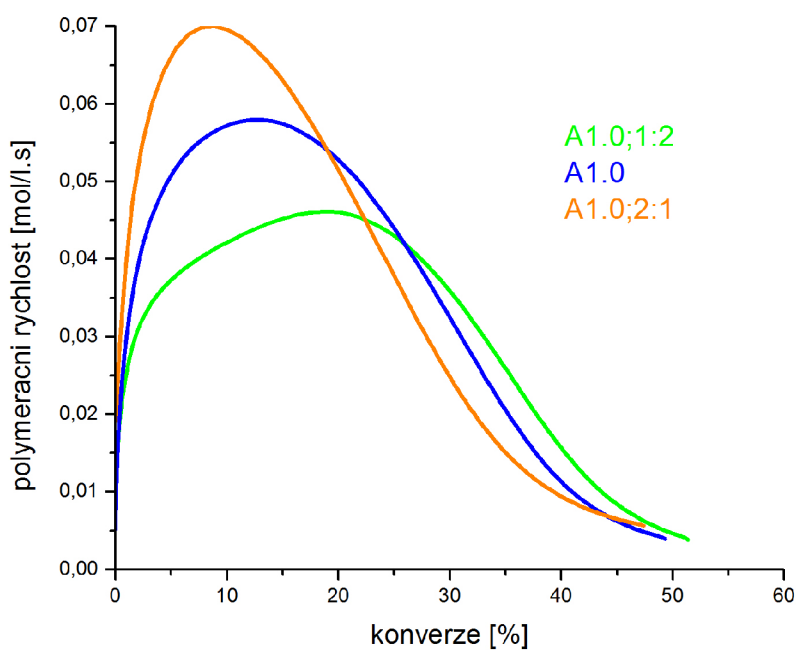
Z grafů je patrné, že s rostoucím zastoupením monomeru Bis-GMA klesala konverze, a to především díky vyšší viskozitě způsobené přítomností vodíkových vazeb, molekulové hmotnosti a rigiditě pryskyřice dané přítomností aromatických skupin v řetězci monomeru. Terminační reakce byla v případě těchto pryskyřic řízena difúzí již při velmi nízkých konverzích. Posun maxima polymerační rychlosti k vyšším konverzím u pryskyřic s vyšším obsahem nízkoviskózního monomeru byl způsoben především jeho zvýšenou pohyblivostí. K difúzně řízené terminaci tak došlo při vyšší konverzi [31], [32]. Polymerační rychlost v systémech s vyšším obsahem monomeru Bis-GMA rostla. To je dáno tím, že v systémech s vyšším obsahem monomeru TEGDMA/PEGDMA byla díky jejich nižší rigiditě a vyšší pohyblivosti usnadněna cyklizace. Snáze tedy docházelo k tvorbě mikrogelů, který má menší reaktivitu ve srovnání s volným monomerem. Tím pádem došlo k poklesu polymerační rychlosti [33]. Systém pryskyřic **B** se vyznačoval vyšším stupněm konverze a nižší polymerační rychlostí ve srovnání se systémem pryskyřic **A**. To bylo způsobeno přítomností monomeru PEGDMA, který obsahuje vyšší počet ethylenglykolových jednotek, než monomer TEGDMA. Tento efekt byl podrobněji popsán v kapitole popisující vliv obsahu iniciačního systému.

Tab. 5: Hodnoty polymeračního tepla, konverze a nejvyšší polymerační rychlosti

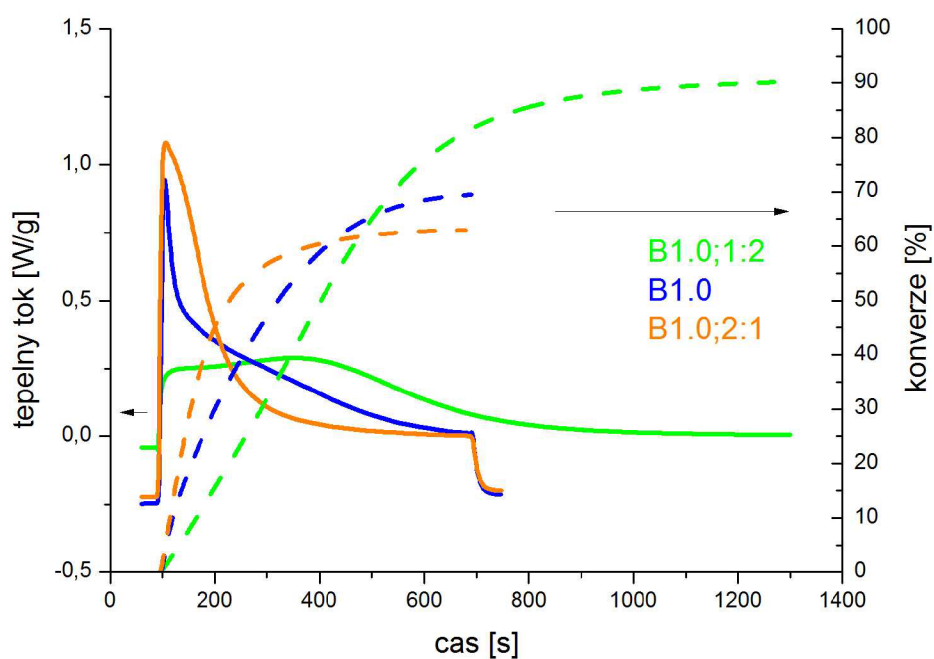
vzorek	ΔQ [J/g]	$P_{C=C}$ [%]	R_p^{\max} [mol/l·s]
A1.0; 1 : 2	155,9	51,4	0,046
A1.0	135,6	49,3	0,058
A1.0; 2 : 1	119,2	47,4	0,070
B1.0; 1 : 2	148,6	91,0	0,007
B1.0	120,7	69,5	0,026
B1.0; 2 : 1	116,6	62,9	0,029



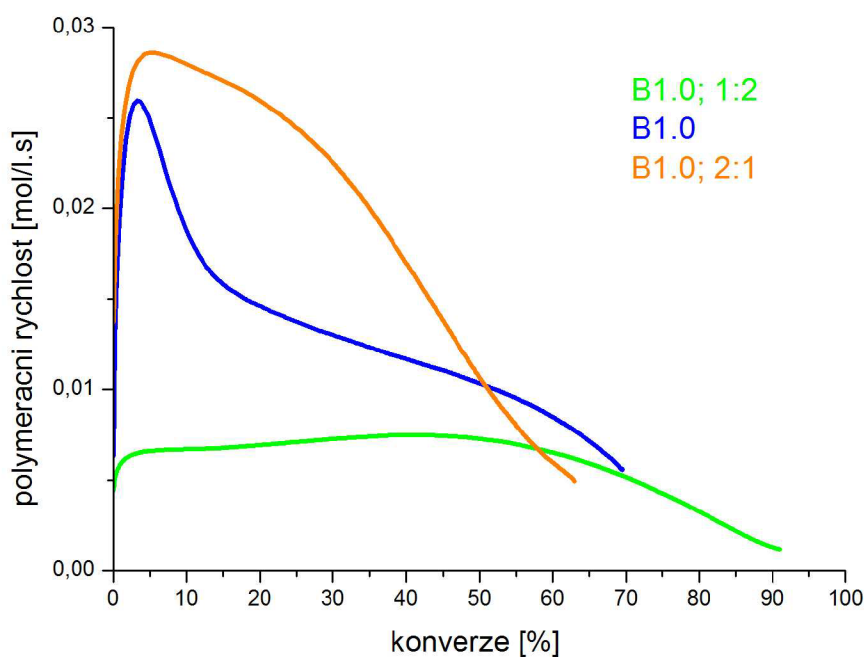
Obr. 24: Závislost tepelného toku a konverze na čase, vzorky **A1.0; 1 : 2**, **A1.0** a **A1.0; 2 : 1**



Obr. 25: Závislost rychlosti polymerace na konverzi, vzorky **A1.0; 1 : 2**, **A1.0** a **A1.0; 2 : 1**



Obr. 26: Závislost tepelného toku a konverze na čase, vzorky **B1.0; 1 : 2**, **B1.0** a **B1.0; 2 : 1**



Obr. 27: Závislost rychlosti polymerace na konverzi, vzorky **B1.0; 1 : 2**, **B1.0** a **B1.0; 2 : 1**

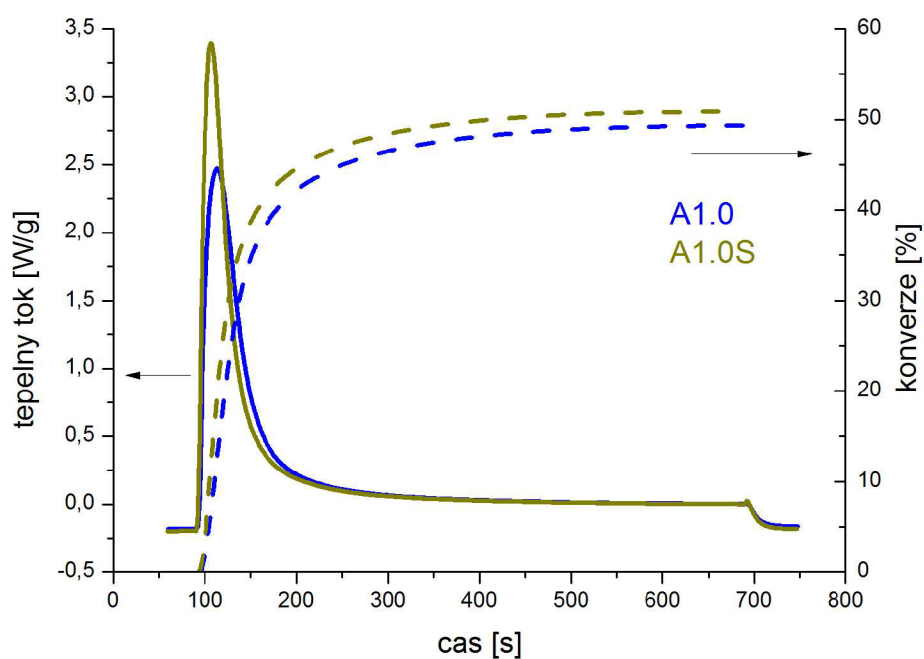
Vliv přítomnosti plniva

Do směsi monomerů **A** a **B** byla přidána jako plnivo nanosilika. Tyto vzorky (**A1.0S** a **B1.0S**) byly srovnány se vzorky, které plnivo neobsahovaly (**A1.0** a **B1.0**) a byl tak sledován vliv přítomnosti plniva na polymeraci. Tab. 6 shrnuje hodnoty polymeračního tepla ΔQ , konverze dvojných vazeb $P_{C=C}$ a nejvyšší polymerační rychlosti R_p^{\max} . Grafy na Obr. 28 a 30 vyjadřují vliv obsahu nanosiliky jako plniva na závislost tepelného toku a konverze na čase, grafy na Obr. 29 a 31 vyjadřují vliv přítomnosti plniva na závislost polymerační rychlosti na konverzi.

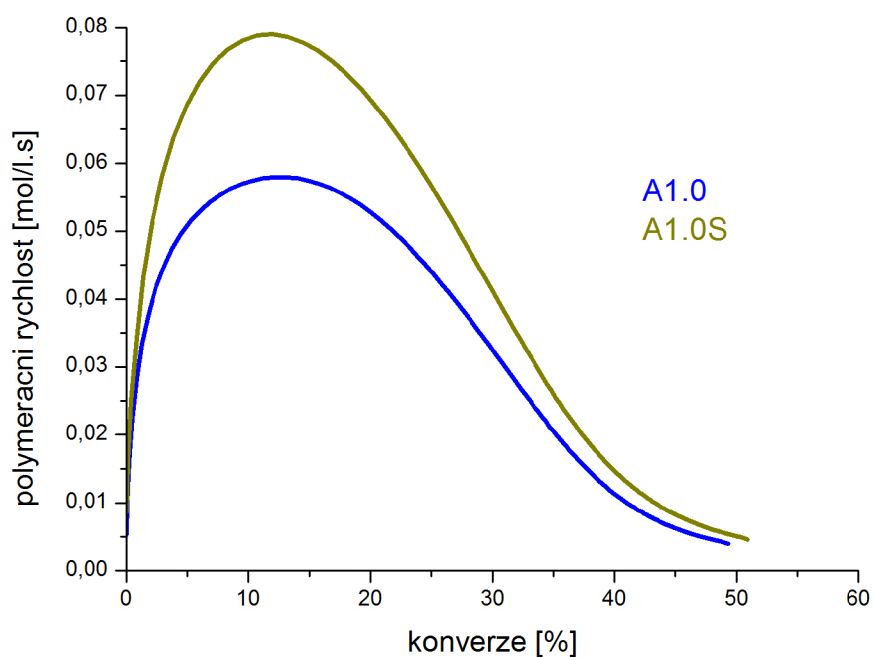
Vyšší stupeň konverze a v případě systému pryskyřic **A** také vyšší hodnota maximální polymerační rychlosti byly pozorovány u pryskyřic obsahujících plnivo. To je způsobeno především zvýšením koncentrace polymerace schopných skupin díky povrchové úpravě nanosiliky. Zvýšení polymerační rychlosti mělo za následek zvýšení stupně konverze. Počáteční viskozita systému s plnivem nebyla vysoká natolik, aby došlo ke snížení polymerační rychlosti difúzním řízením propagační reakce [34]. Rozdíl v polymerační rychlosti a konverzi mezi pryskyřicemi **A** a **B** byl podrobněji popsán v kapitole popisující vliv obsahu iniciačního systému.

Tab. 6: Hodnoty polymeračního tepla, konverze a nejvyšší polymerační rychlosti

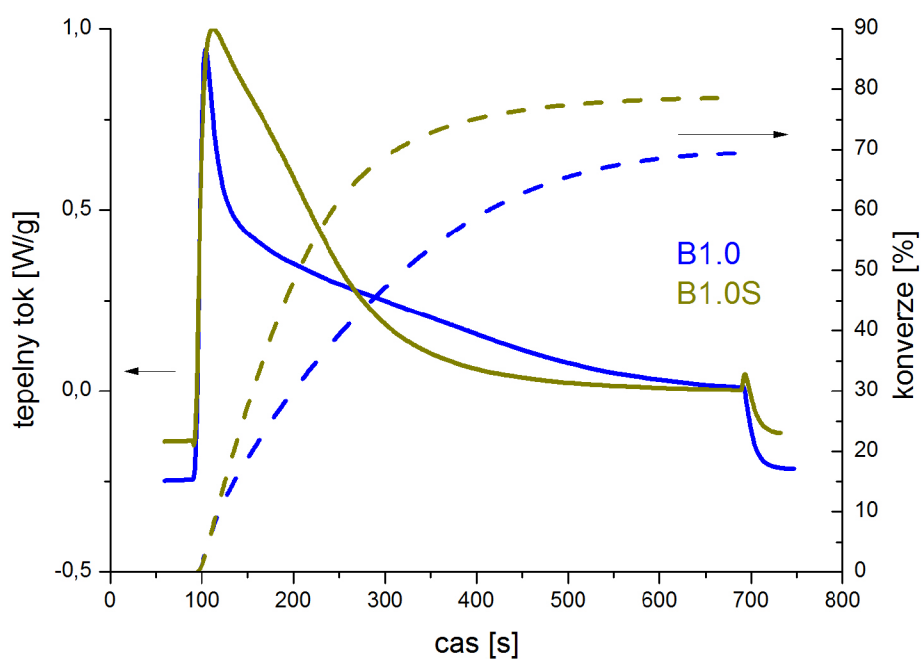
vzorek	ΔQ [J/g]	$P_{C=C}$ [%]	R_p^{\max} [mol/l·s]
A1.0	135,6	49,3	0,058
A1.0S	139,8	50,9	0,079
B1.0	120,7	69,5	0,026
B1.0S	136,4	78,5	0,025



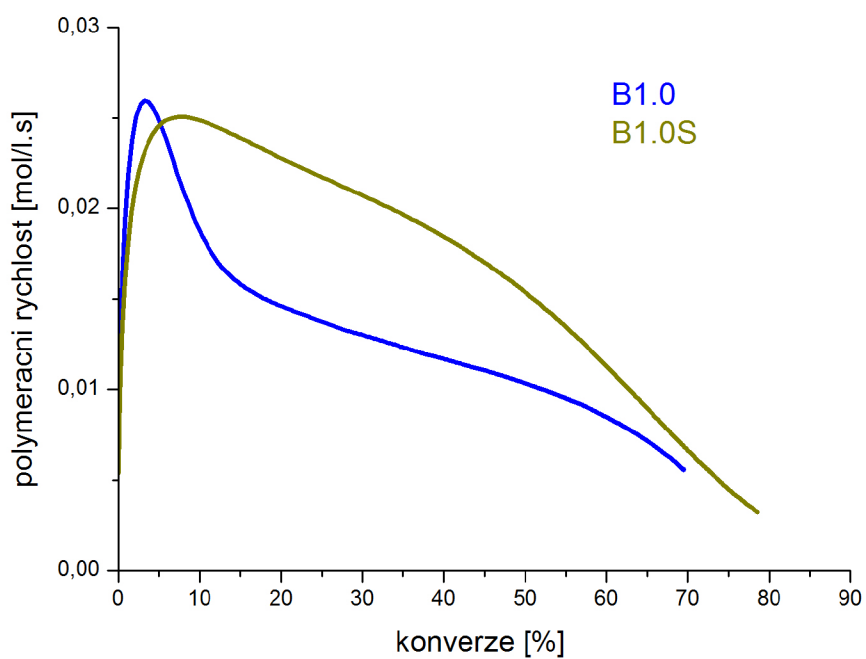
Obr. 28: Závislost tepelného toku a konverze na čase, vzorky A1.0 a A1.0S



Obr. 29: Závislost rychlosti polymerace na konverzi, vzorky A1.0 a A1.0S



Obr. 30: Závislost tepelného toku a konverze na čase, vzorky **B1.0** a **B1.0S**



Obr. 31: Závislost rychlosti polymerace na konverzi, vzorky **B1.0** a **B1.0S**

4.1.2 Vliv tepelné degradace nevytvrzených pryskyřic na polymeraci

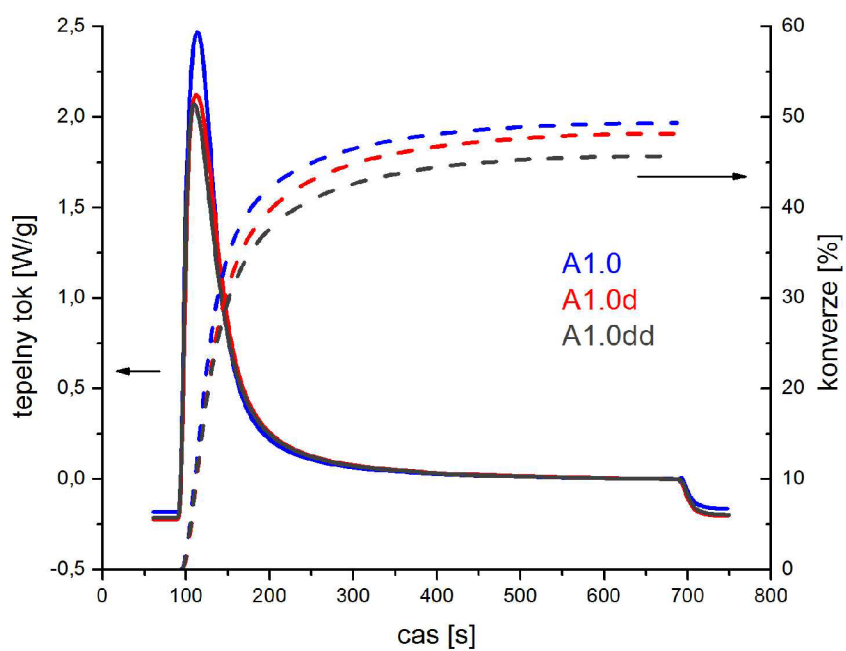
Degradace pryskyřic se základním obsahem iniciačního systému

Vzorky pryskyřic se základním obsahem iniciačního systému (**1.0**) byly srovnány na základě délky vystavení teplotě 80 °C. Vzorky byly charakterizovány před vystavením zvýšené teplotě (**A1.0** a **B1.0**), dále po uplynutí 28 dní při dané teplotě (**A1.0d** a **B1.0d**) a nakonec po uplynutí 56 dní (**A1.0dd** a **B1.0dd**). Tab. 7 shrnuje hodnoty polymeračního tepla ΔQ , konverze dvojných vazeb $P_{C=C}$ a nejvyšší polymerační rychlosti R_p^{\max} . Grafy na Obr. 32 a 34 vyjadřují vliv působení zvýšené teploty na závislost tepelného toku a konverze na čase, grafy na Obr. 33 a 35 vyjadřují vliv působení zvýšené teploty na závislost polymerační rychlosti na konverzi.

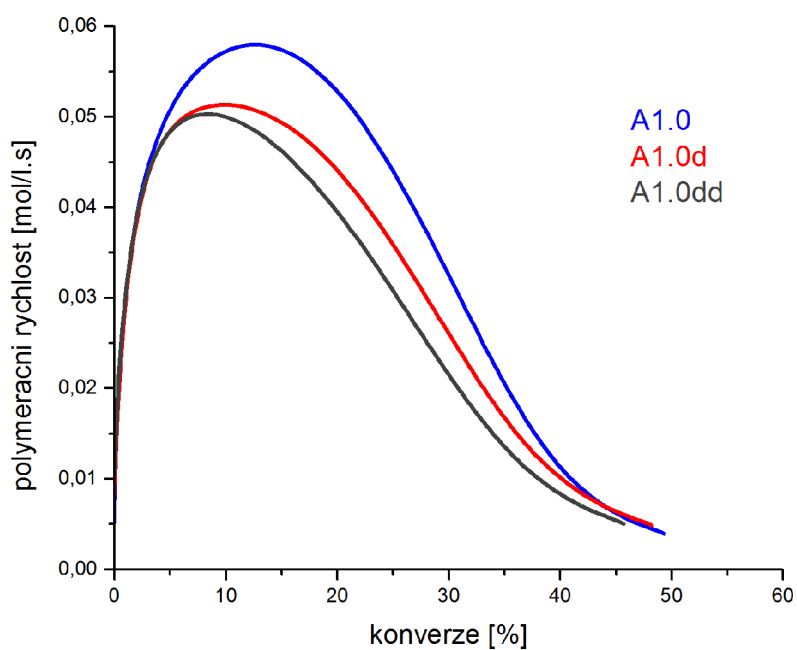
Z grafů je patrné, že u vzorků vystavených působení zvýšené teploty došlo k mírnému poklesu stupně konverze a ve většině případů i polymerační rychlosti. To může být vysvětleno inaktivací iniciačního systému, konkrétně nasycením dvojně vazby v molekule DMAEMA. Počet aktivních radikálových částic byl tak u vzorků vystavených zvýšené teplotě nižší. Tento efekt byl zvláště patrný u vzorků s vyšším obsahem iniciačního systému (**A2.0** a **B2.0**), viz. níže.

Tab. 7: Hodnoty polymeračního tepla, konverze a nejvyšší polymerační rychlosti

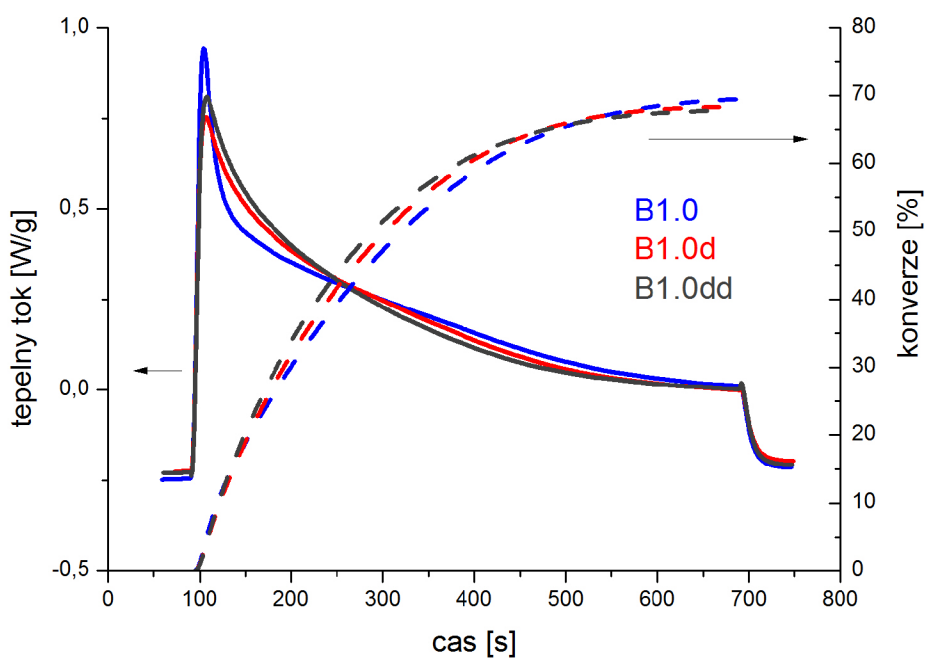
vzorek	ΔQ [J/g]	$P_{C=C}$ [%]	R_p^{\max} [mol/l·s]
A1.0	135,6	49,3	0,058
A1.0d	132,5	48,2	0,051
A1.0dd	125,6	45,7	0,050
B1.0	120,7	69,5	0,026
B1.0d	118,7	68,3	0,021
B1.0dd	117,8	67,8	0,023



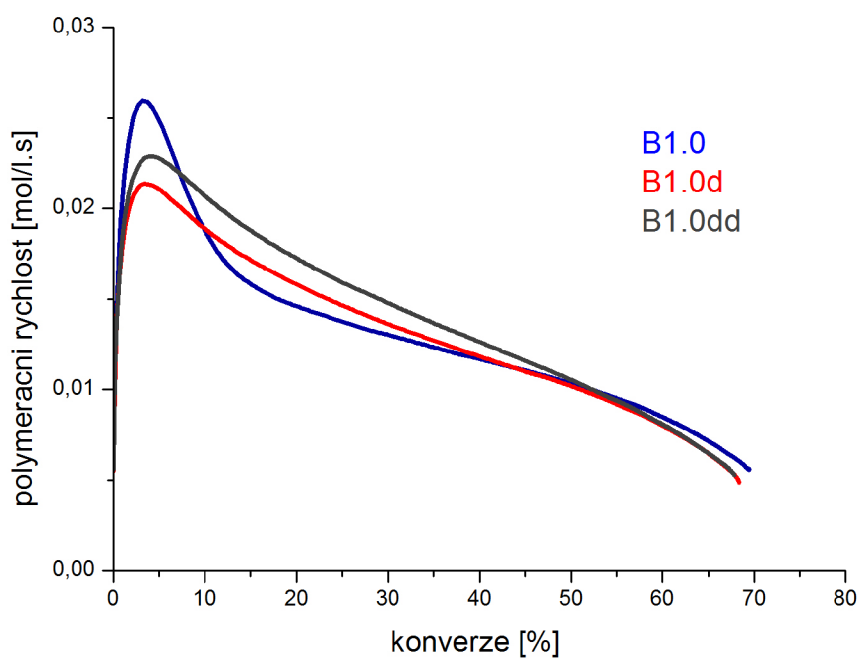
Obr. 32: Závislost tepelného toku a konverze na čase, vzorky **A1.0**, **A1.0d** a **A1.0dd**



Obr. 33: Závislost rychlosti polymerace na konverzi, vzorky **A1.0**, **A1.0d** a **A1.0dd**



Obr. 34: Závislost tepelného toku a konverze na čase, vzorky **B1.0**, **B1.0d** a **B1.0dd**



Obr. 35: Závislost rychlosti polymerace na konverzi, vzorky **B1.0**, **B1.0d** a **B1.0dd**

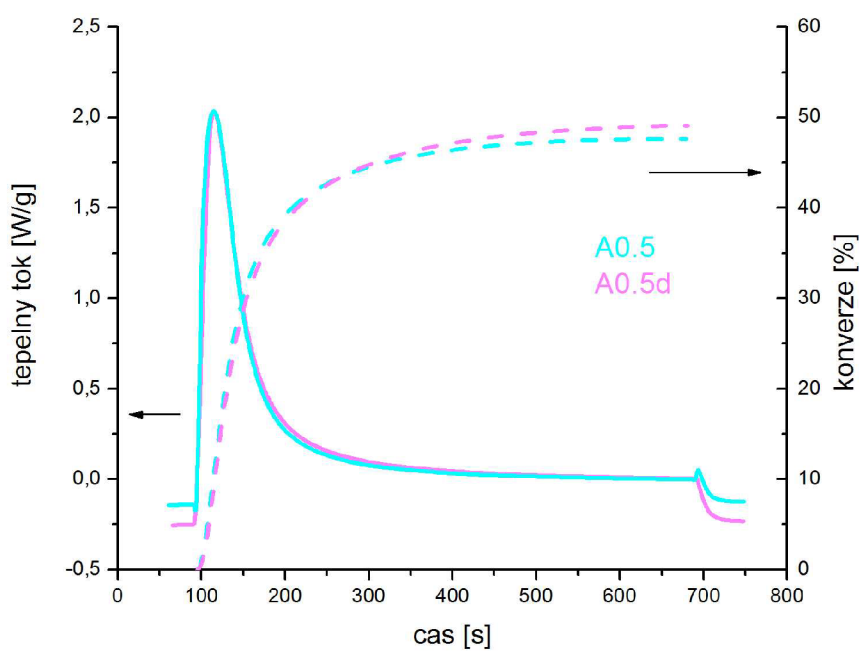
Degradace pryskyřic s polovičním obsahem iniciačního systému

Vzorky pryskyřic s polovičním obsahem iniciačního systému (**0.5**) byly srovnány na základě délky vystavení teplotě 80 °C. Vzorky byly charakterizovány před vystavením zvýšené teplotě (**A0.5** a **B0.5**) a po uplynutí 28 dní při dané teplotě (**A0.5d** a **B0.5d**). Tab. 8 shrnuje hodnoty polymeračního tepla ΔQ , konverze dvojných vazeb $P_{C=C}$ a nejvyšší polymerační rychlosti R_p^{\max} . Grafy na Obr. 36 a 38 vyjadřují vliv působení zvýšené teploty na závislost tepelného toku a konverze na čase, grafy na Obr. 37 a 39 vyjadřují vliv působení zvýšené teploty na závislost polymerační rychlosti na konverzi.

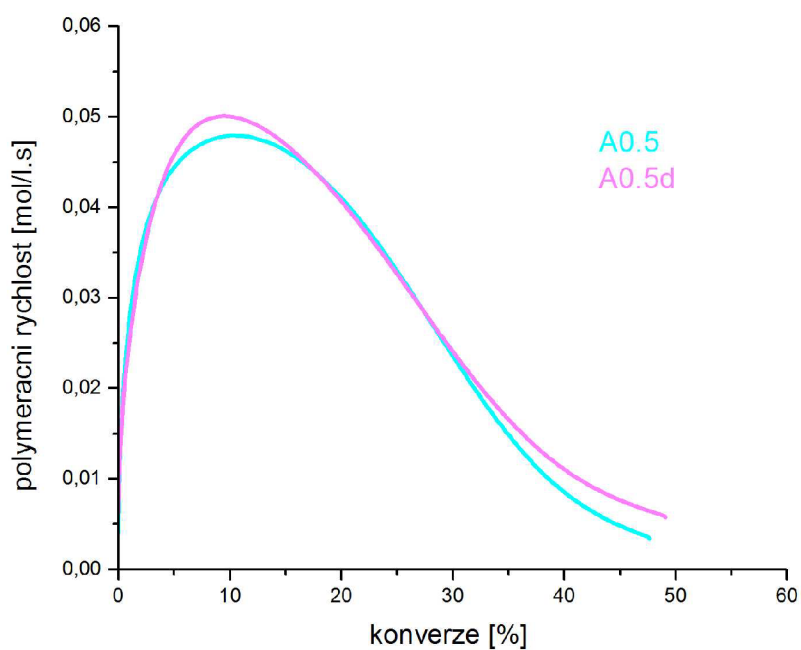
V případě pryskyřic **A** není efekt působení zvýšené teploty příliš patrný. U vzorků vystavených zvýšené teplotě dokonce došlo k velmi mírnému nárůstu maxima polymerační rychlosti i stupně konverze. To může být dáno nízkým obsahem iniciačního systému, zvýšená teplota tedy neměla na inaktivaci iniciátorů velký vliv. U pryskyřic **B** naopak došlo po degradaci k poklesu konverze i polymerační rychlosti, což může být způsobeno tím, že pryskyřice **B** obsahovala díky obsahu monomeru PEGDMA s delším řetězcem nižší počet monomerních jednotek, poměr počtu molekul iniciátorů k počtu molekul monomerních jednotek byl tak nižší, tím pádem se inaktivace iniciátorů projevila ve větší míře.

Tab. 8: Hodnoty polymeračního tepla, konverze a nejvyšší polymerační rychlosti

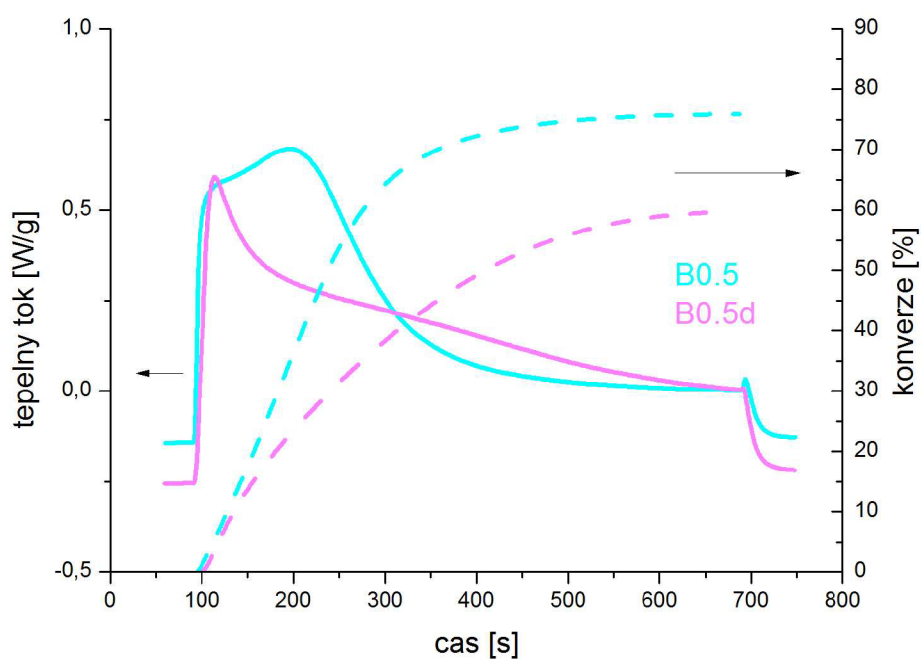
vzorek	ΔQ [J/g]	$P_{C=C}$ [%]	R_p^{\max} [mol/l.s]
A0.5	130,9	47,6	0,048
A0.5d	135,9	49,1	0,050
B0.5	131,8	75,9	0,018
B0.5d	103,7	59,7	0,019



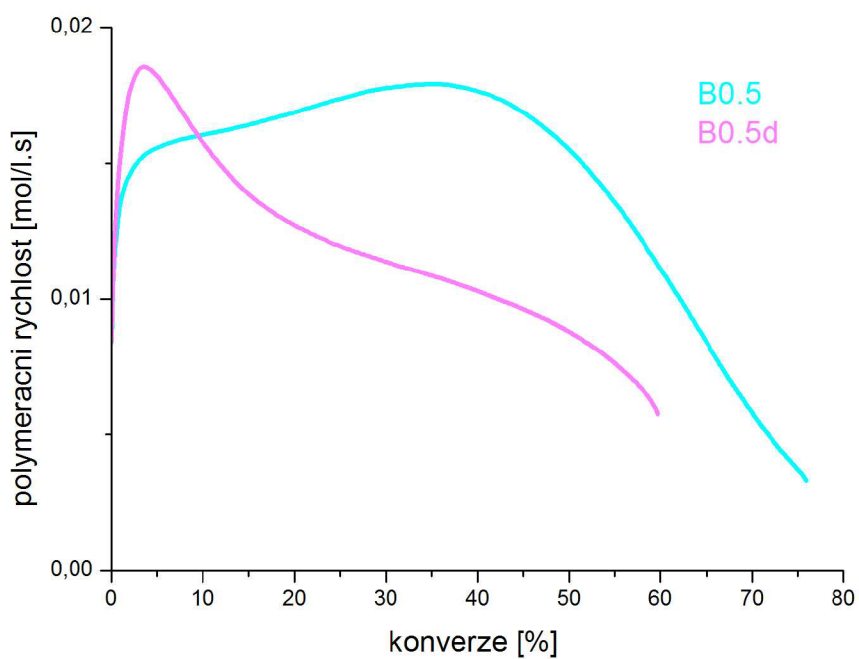
Obr. 36: Závislost tepelného toku a konverze na čase, vzorky **A0.5** a **A0.5d**



Obr. 37: Závislost rychlosti polymerace na konverzi, vzorky **A0.5** a **A0.5d**



Obr. 38: Závislost tepelného toku a konverze na čase, vzorky **B0.5** a **B0.5d**



Obr. 39: Závislost rychlosti polymerace na konverzi, vzorky **B0.5** a **B0.5d**

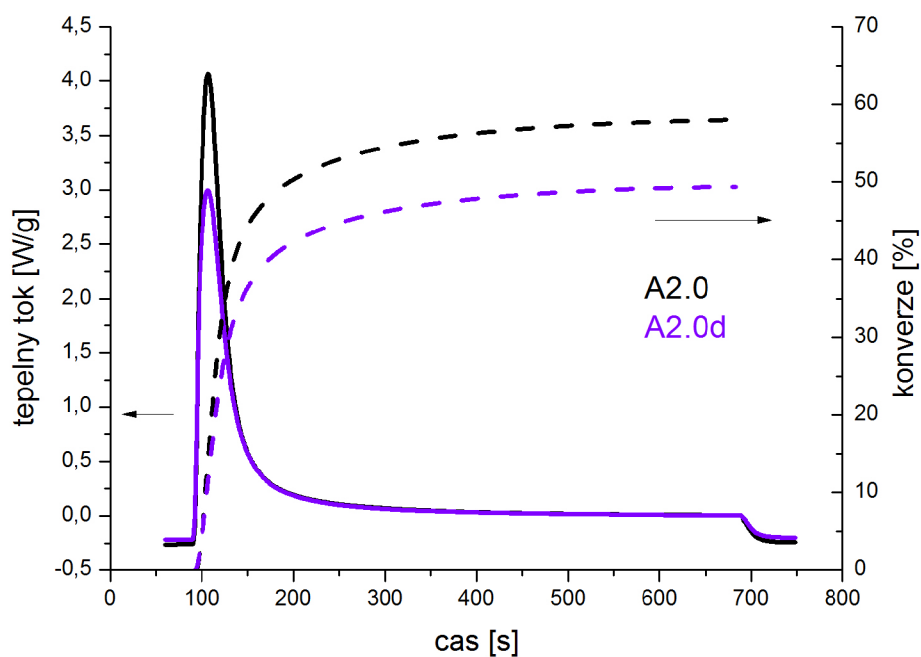
Degradace pryskyřic s dvojnásobným obsahem iniciačního systému

Vzorky pryskyřic s dvojnásobným obsahem iniciačního systému (**2.0**) byly srovnány na základě délky vystavení teplotě 80 °C. Vzorky byly charakterizovány před vystavením zvýšené teplotě (**A2.0** a **B2.0**) a po uplynutí 28 dní při dané teplotě (**A2.0d** a **B2.0d**). Tab. 9 shrnuje hodnoty polymeračního tepla ΔQ , konverze dvojných vazeb $P_{C=C}$ a nejvyšší polymerační rychlosti R_p^{\max} . Grafy na Obr. 40 a 42 vyjadřují vliv působení zvýšené teploty na závislost tepelného toku a konverze na čase, grafy na Obr. 41 a 43 vyjadřují vliv působení zvýšené teploty na závislost polymerační rychlosti na konverzi.

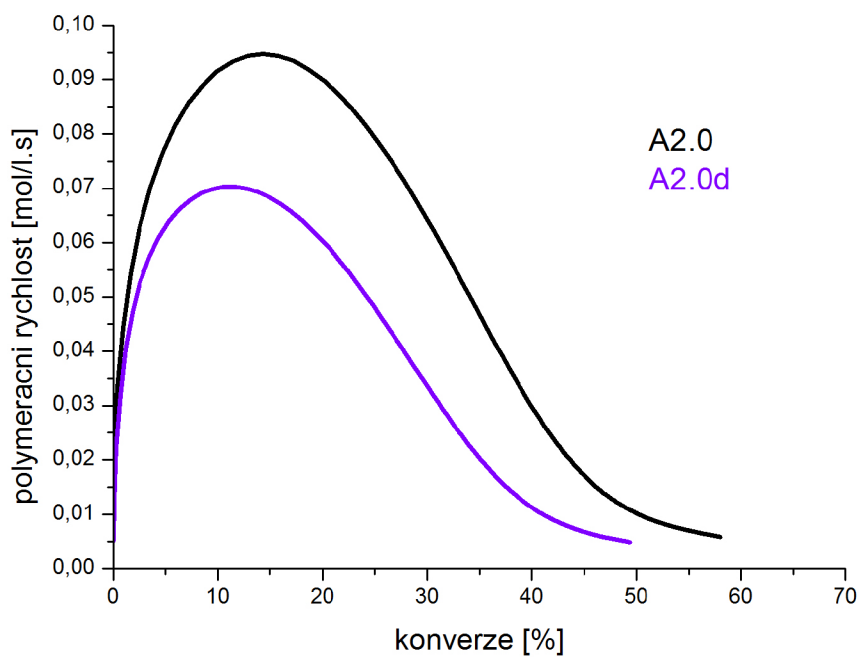
U obou typů pryskyřic byl patrný pokles konverze i polymerační rychlosti. Rozdíl byl v tomto případě nejvýraznější. To je dáno tím, že tyto vzorky obsahovaly nejvyšší obsah iniciačního systému, efekt inaktivace iniciátorů byl tedy nejvíce patrný.

Tab. 9: Hodnoty polymeračního tepla, konverze a nejvyšší polymerační rychlosti

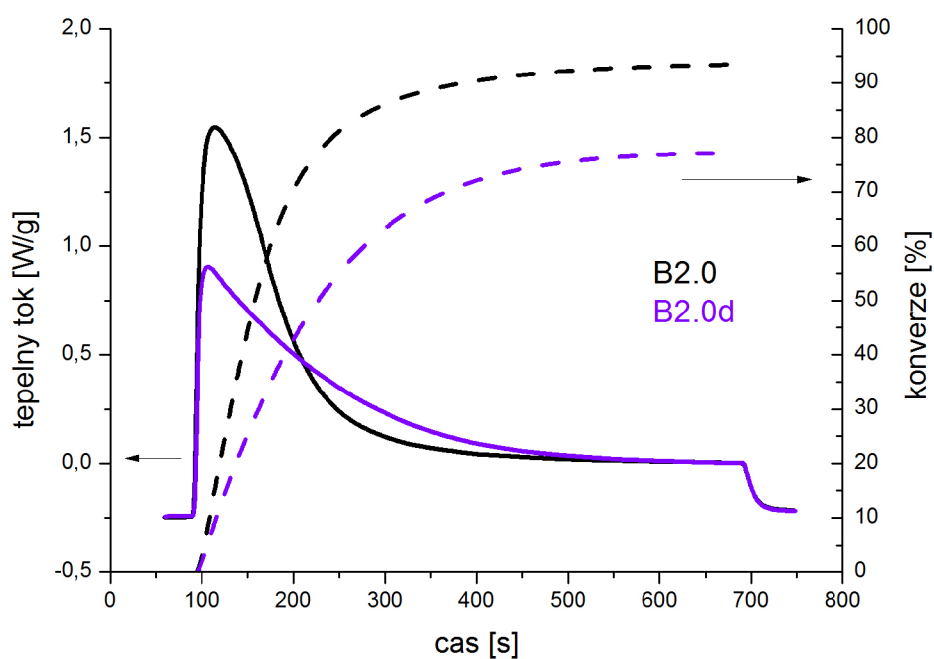
vzorek	ΔQ [J/g]	$P_{C=C}$ [%]	R_p^{\max} [mol/l·s]
A2.0	159,4	58,0	0,095
A2.0d	135,7	49,4	0,070
B2.0	162,2	93,4	0,039
B2.0d	134,0	77,2	0,025



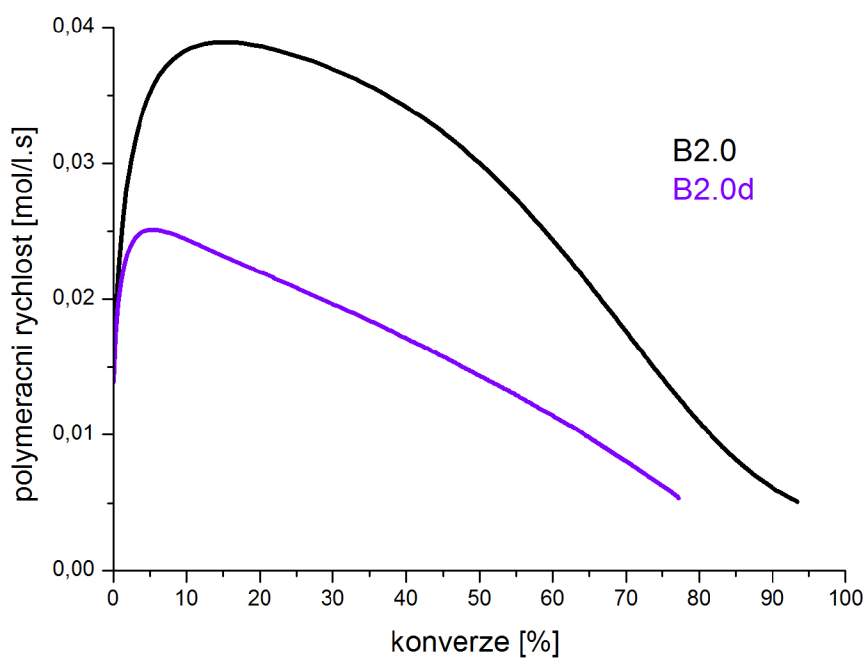
Obr. 40: Závislost tepelného toku a konverze na čase, vzorky A2.0 a A2.0d



Obr. 41: Závislost rychlosti polymerace na konverzi, vzorky A2.0 a A2.0d



Obr. 42: Závislost tepelného toku a konverze na čase, vzorky **B2.0** a **B2.0d**



Obr. 43: Závislost rychlosti polymerace na konverzi, vzorky **B2.0** a **B2.0d**

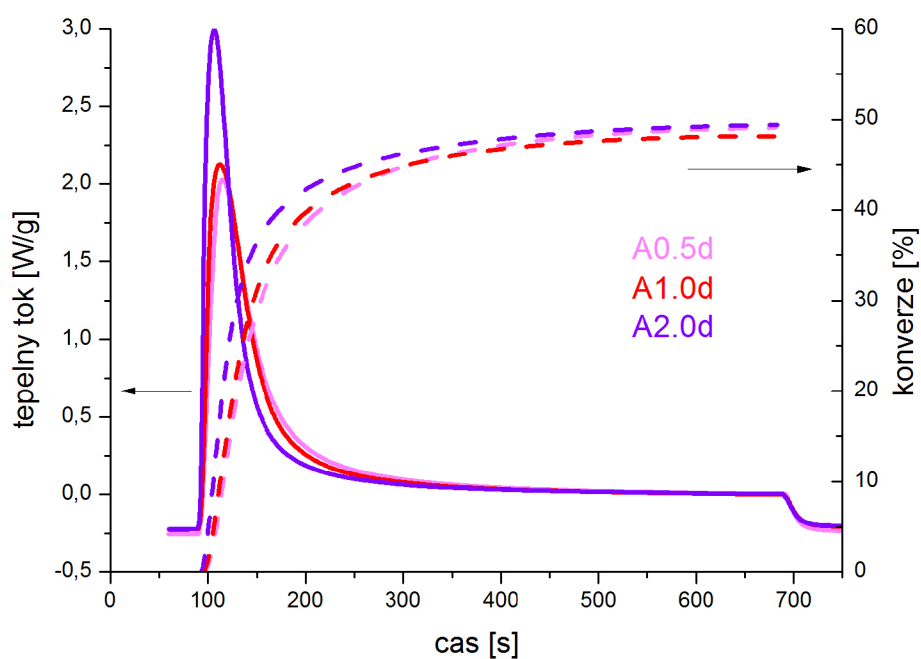
Degradace pryskyřic s různým hmotnostním zastoupením iniciačního systému

Vzorky pryskyřic s různým obsahem iniciačního systému (**0.5**, **1.0** a **2.0**) byly srovnány po 28 dnech vystavení teplotě 80 °C. Tab. 10 shrnuje hodnoty polymeračního tepla ΔQ , konverze dvojných vazeb $P_{C=C}$ a nejvyšší polymerační rychlosti R_p^{\max} . Grafy na Obr. 44 a 46 vyjadřují vliv působení zvýšené teploty na závislost tepelného toku a konverze na čase, grafy na Obr. 45 a 47 vyjadřují vliv působení zvýšené teploty na závislost polymerační rychlosti na konverzi u vzorků s různým hmotnostním zastoupením iniciačního systému.

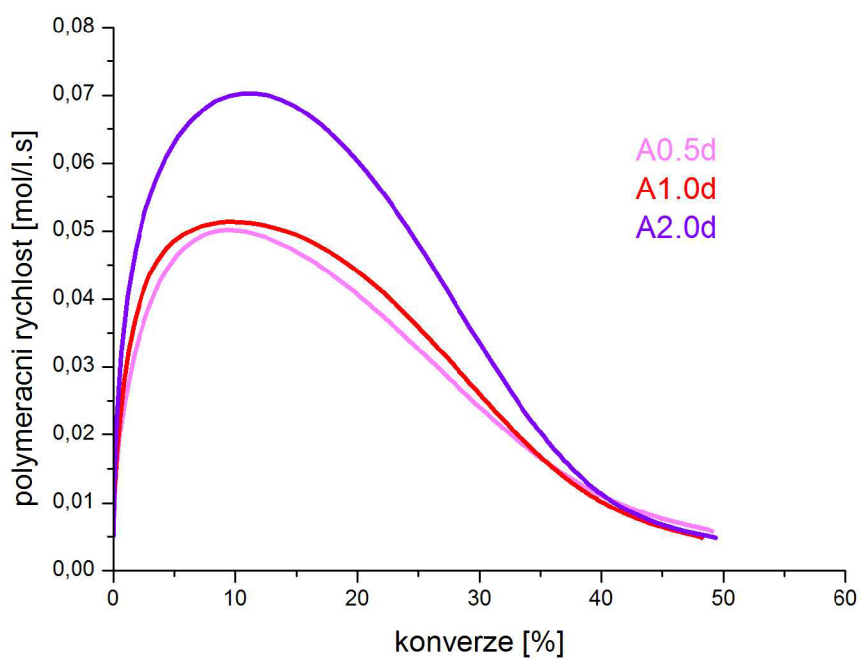
Stupeň konverze byl po tepelné degradaci v případě pryskyřic **A** u vzorků s různým obsahem iniciátorů téměř shodný. Pryskyřice s vyšším obsahem iniciátorů dosahovaly vyšších rychlostí polymerace, avšak po dosažení maxima došlo k prudšímu poklesu polymerační rychlosti a k ukončení síťování tak došlo při srovnatelné konverzi. V případě pryskyřic **B** byl patrný pokles stupně konverze i maxima polymerační rychlosti v závislosti na klesajícím obsahu iniciačního systému. Po dosažení maxima klesala polymerační rychlost všech vzorků srovnatelně, vzorky s vyšším hmotnostním obsahem iniciátorů tak dosáhly vyššího stupně konverze.

Tab. 10: Hodnoty polymeračního tepla, konverze a nejvyšší polymerační rychlosti

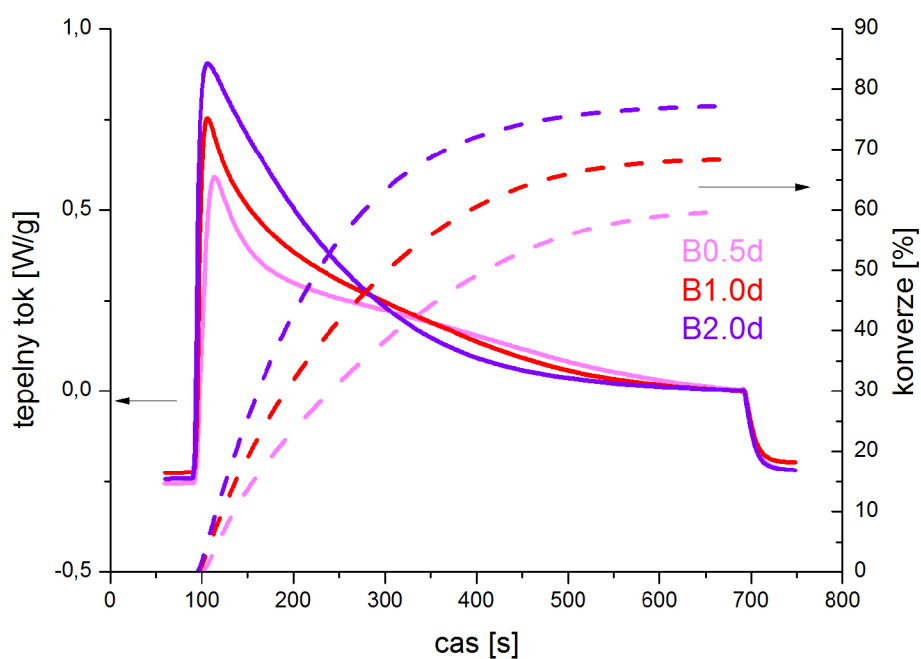
vzorek	ΔQ [J/g]	$P_{C=C}$ [%]	R_p^{\max} [mol/l·s]
A0.5d	134,9	49,1	0,050
A1.0d	132,4	48,2	0,051
A2.0d	135,74	49,4	0,070
B0.5d	103,7	59,7	0,019
B1.0d	118,7	68,3	0,021
B2.0d	134,0	77,2	0,025



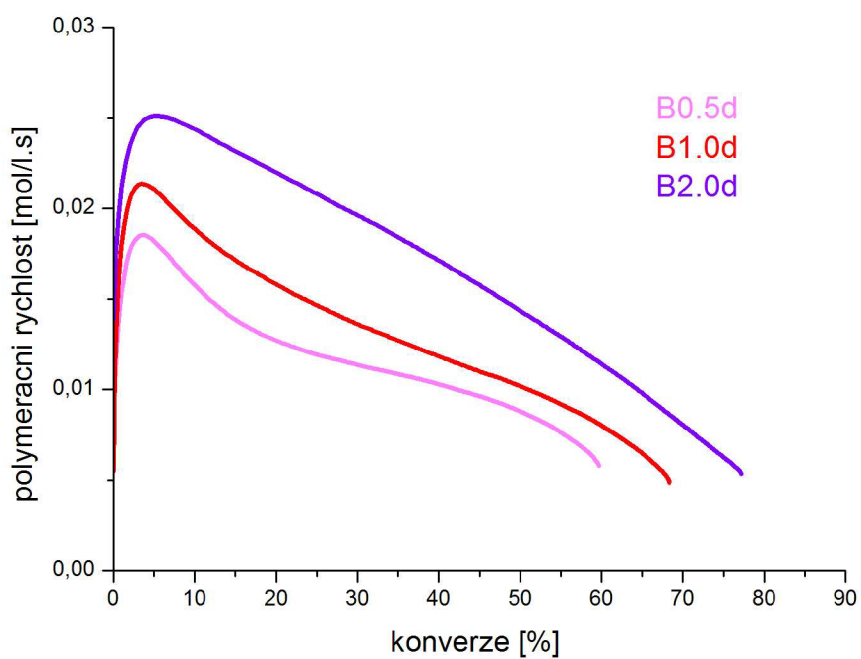
Obr. 44. Závislost tepelného toku a konverze na čase, vzorky A0.5d, A1.0d a A2.0d



Obr. 45: Závislost rychlosti polymerace na konverzi, vzorky A0.5d, A1.0d a A2.0d



Obr. 46: Závislost tepelného toku a konverze na čase, vzorky **B0.5d**, **B1.0d** a **B2.0d**



Obr. 47: Závislost rychlosti polymerace na konverzi, vzorky **B0.5d**, **B1.0d** a **B2.0d**

4.2 Viskoelastické vlastnosti vytvrzených pryskyřic

Metodou DMA byly zkoumány viskoelastické vlastnosti vytvrzených pryskyřic. Jednotlivé vzorky se lišily ve stejných ohledech jako tomu bylo v případě DPC analýzy. V kapitole 4.2.1 byly hodnoceny viskoelastické vlastnosti vytvrzených pryskyřic z hlediska zastoupení jednotlivých komponent. Viskoelastické vlastnosti pryskyřic, které nebyly vystaveny zvýšené teplotě s pryskyřicemi, které byly po určitou dobu vystaveny teplotě 80 °C byly zkoumány v kapitole 4.2.2. Sledována byla závislost dynamického modulu (plná čára) a ztrátového faktoru tan delta (přerušovaná čára) na teplotě. Teploty skelného přechodu jsou uvedeny v grafech jako teplotní maxima tan delta u vzorků, u kterých byly patrné.

4.2.1 Vliv zastoupení jednotlivých komponent na viskoelastické vlastnosti

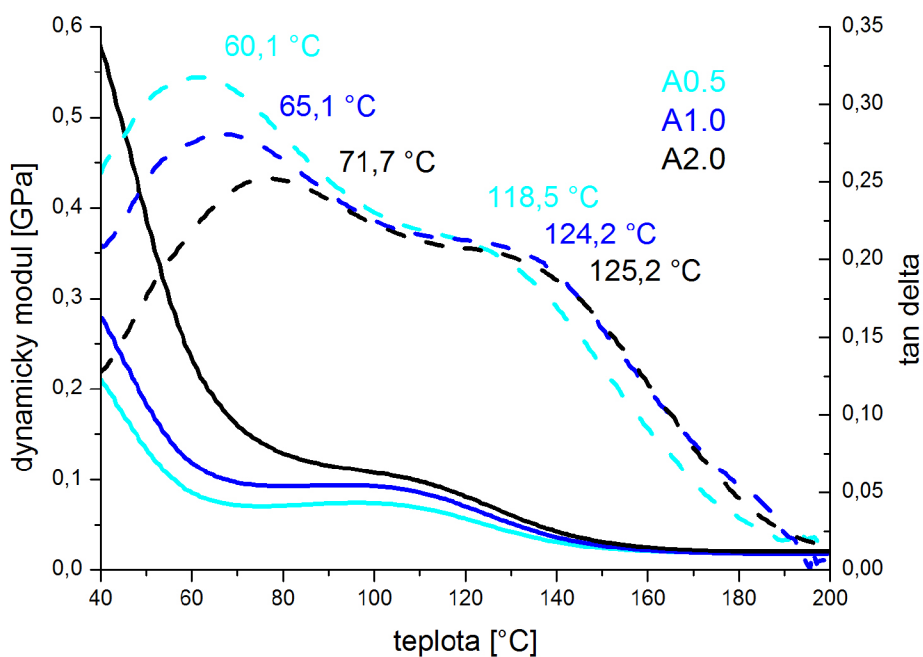
Vliv obsahu iniciačního systému

Grafy na Obr. 48 a 49 znázorňují teplotní závislosti dynamického modulu a ztrátového faktoru tan delta vzorků s různým obsahem iniciačního systému. Tab. 11 shrnuje počáteční hodnoty dynamického modulu (při 40 °C).

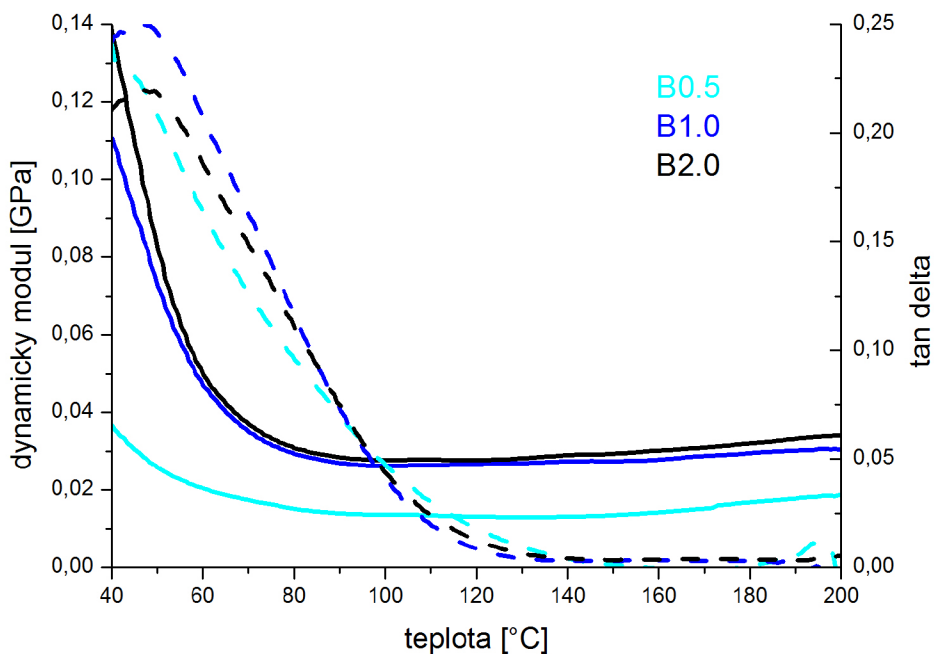
Z grafů je možno odečíst, že v případě obou pryskyřic byla hodnota dynamického modulu vyšší u vzorků s vyšším obsahem iniciátorů. Maximum tan delta, tedy teplota skelného přechodu se u pryskyřic **A** s rostoucím obsahem iniciátorů posunovala k vyšším teplotám. To bylo dáno především nižším stupněm konverze pryskyřic s nižším obsahem iniciačního systému (Obr. 20, 22). Reziduální monomerní jednotky se ve vytvrzeném materiálu chovají jako plastifikátor, tím pádem došlo ke snížení teploty skelného přechodu a také hodnoty dynamického modulu. V případě pryskyřic **A** byla patrná dvě maxima tan delta, tedy dvě teploty skelného přechodu. To naznačuje, že vytvrzená pryskyřice měla heterogenní morfologii díky tomu, že byla připravena smícháním dvou rozdílných monomerů. Vyskytovaly se zde dva typy domén, v nichž se relativní zastoupení Bis-GMA/TEGDMA lišilo. U pryskyřic **B** nebylo maximum tan delta patrné v rozsahu měřených teplot, teplota skelného přechodu těchto pryskyřic byla tedy nižší, než 40 °C. Dynamický modul pryskyřic **B** dosahoval ve srovnání s pryskyřicemi **A** nižších hodnot. To bylo způsobeno především tím, že vytvrzená pryskyřice **B** měla po vytvrzení nižší hustotu zesíťování díky obsahu monomeru PEGDMA s větším počtem ethylenglykolových jednotek, než v řetězci monomeru TEGDMA obsaženého v pryskyřici **A**. Mírný nárůst dynamického modulu u pryskyřic **B** při teplotách nad 90 °C mohl být způsoben dodatečným vytvrzením, ale především tím, že byl vzorek za vyšších teplot nestabilní a při teplotách nad 180 °C docházelo ke vzniku prasklin.

Tab. 11: Hodnoty dynamického modulu při 40 °C

vzorek	E' [GPa]
A0.5	0,581
A1.0	0,279
A2.0	0,210
B0.5	0,037
B1.0	0,111
B2.0	0,138



Obr. 48: Teplotní závislost dynamického modulu a ztrátového faktoru $\tan \delta$, vzorky **A0.5**, **A1.0** a **A2.0**



Obr. 49: Teplotní závislost dynamického modulu a ztrátového faktoru $\tan \delta$, vzorky **B0.5**, **B1.0** a **B2.0**

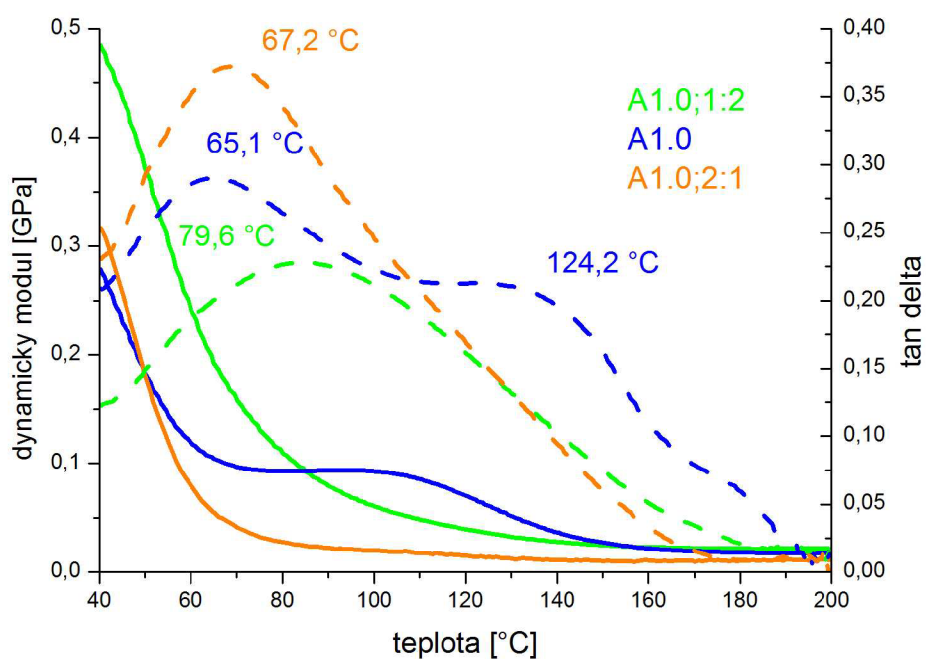
Vliv molárního poměru monomerů

Grafy na Obr. 50 a 51 znázorňují teplotní závislosti dynamického modulu a ztrátového faktoru $\tan \delta$ vzorků s různým molárním poměrem použitých monomerů. Tab. 12 shrnuje počáteční hodnoty dynamického modulu (při 40 °C).

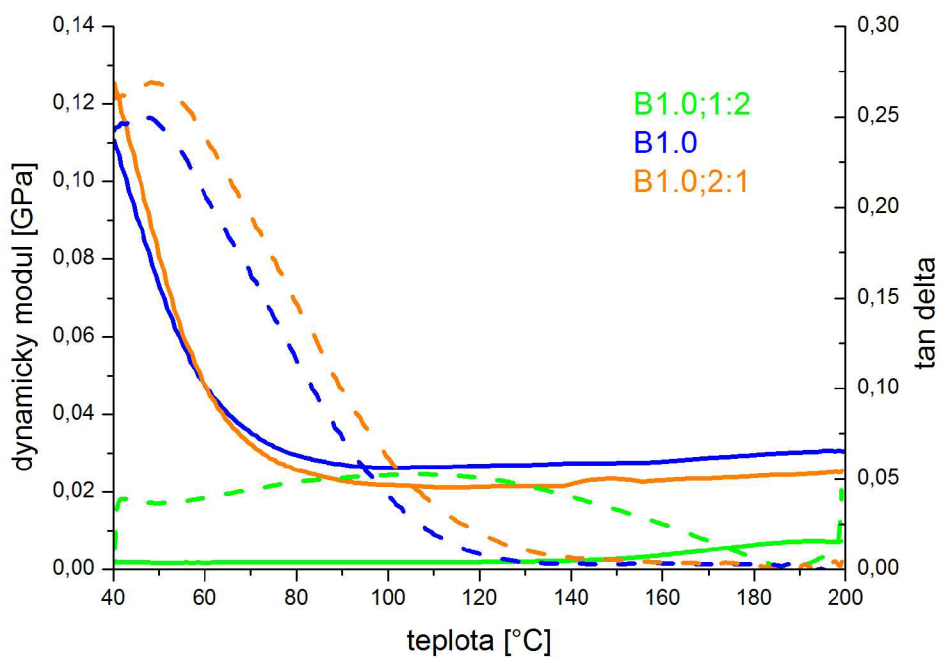
S rostoucím obsahem monomeru Bis-GMA v pryskyřici docházelo ve většině případů k nárůstu hodnoty dynamického modulu. To je možno vysvětlit tím, že dynamický modul samotné pryskyřice TEGDMA/PEGDMA je nižší, než pryskyřice Bis-GMA. S rostoucím obsahem monomeru Bis-GMA se však snižovala konverze. Při zvyšujícím se obsahu tohoto monomeru tak docházelo naopak ke snižování počáteční hodnoty dynamického modulu [35]. Dvě maxima $\tan \delta$ byla patrná pouze v případě pryskyřice **A1.0** s molárním poměrem monomerů Bis-GMA/TEGDMA 1 : 1, vyskytovaly se zde tedy dva typy domén, v nichž se relativní zastoupení Bis-GMA/TEGDMA lišilo. V případě vzorků s odlišnými poměry monomerů bylo patrné pouze jedno maximum, tedy pouze jedna hodnota teploty skelného přechodu. Druhé maximum se zde neprojevilo především proto, že byl jeden z monomerů zastoupen ve větším množství a v heterogenním systému převažoval jeden typ domén.

Tab. 12: Hodnoty dynamického modulu při 40 °C

vzorek	E' [GPa]
A1.0; 1 : 2	0,485
A1.0	0,279
A1.0; 2 : 1	0,317
B1.0; 1 : 2	0,002
B1.0	0,111
B1.0; 2 : 1	0,125



Obr. 50: Teplotní závislost dynamického modulu a ztrátového faktoru $\tan \delta$, vzorky **A1.0; 1 : 2**, **A1.0** a **A1.0; 2 : 1**



Obr. 51: Teplotní závislost dynamického modulu a ztrátového faktoru $\tan \delta$, vzorky **B1.0; 1 : 2**, **B1.0** a **B1.0; 2 : 1**

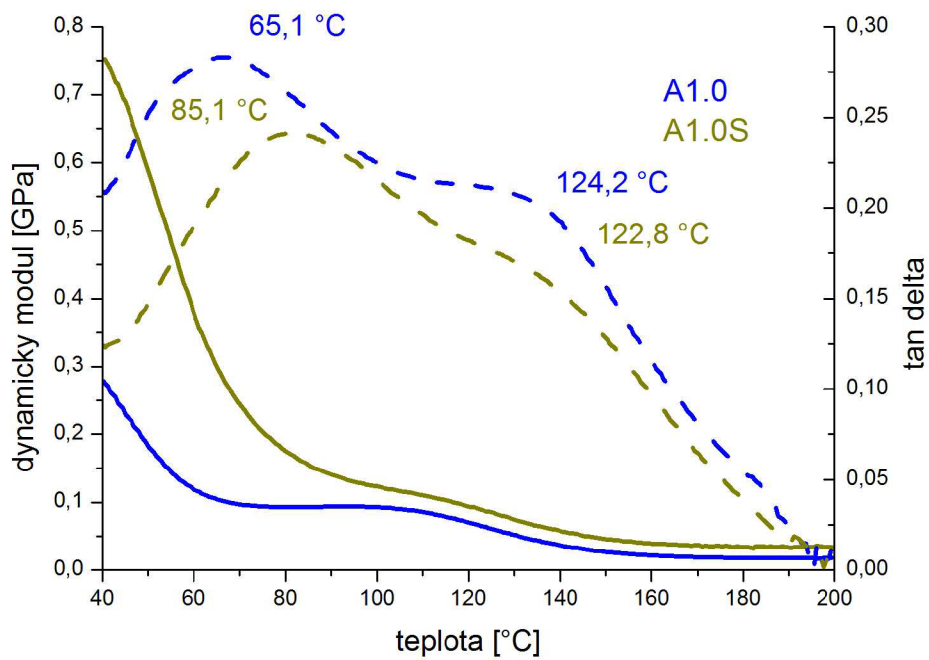
Vliv přítomnosti plniva

Grafy na Obr. 52 a 53 znázorňují teplotní závislosti dynamického modulu a ztrátového faktoru $\tan \delta$ vzorků s různým molárním poměrem použitých monomerů. Tab. 13 shrnuje počáteční hodnoty dynamického modulu (při 40 °C).

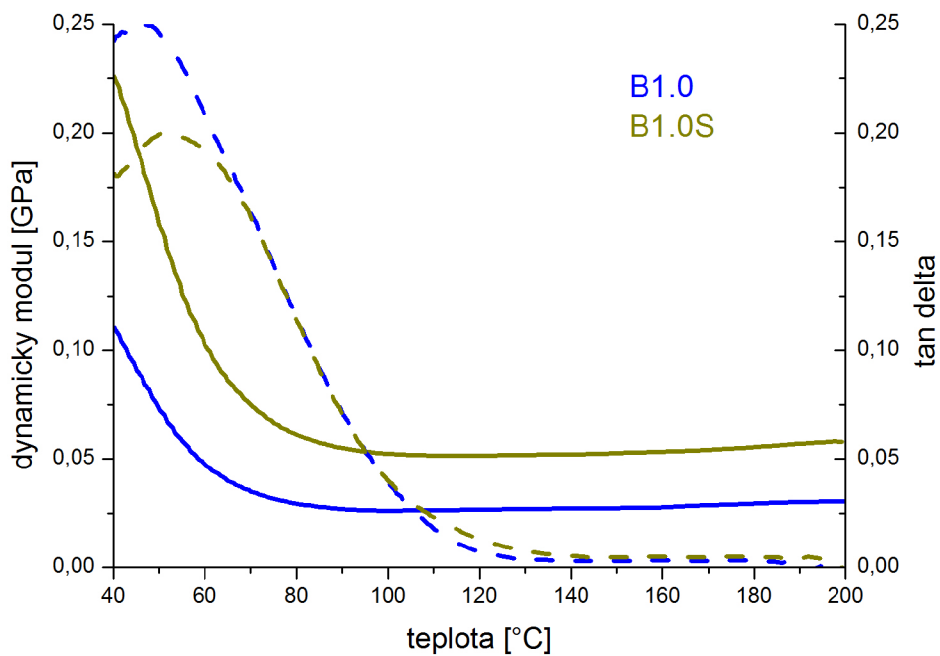
Z grafů je patrné, že po začlenění plniva došlo k výraznému nárůstu dynamického modulu a v případě pryskyřice A také k posunu teploty skelného přechodu k vyšším hodnotám. To bylo dáno především přenosem napětí z matrice (pryskyřice) na plnivo.

Tab. 13: Hodnoty dynamického modulu při 40 °C

vzorek	E' [GPa]
A1.0	0,279
A1.0S	0,752
B1.0	0,111
B1.0S	0,226



Obr. 52: Teplotní závislost dynamického modulu a ztrátového faktoru $\tan \delta$, vzorky **A1.0** a **A1.0S**



Obr. 53: Teplotní závislost dynamického modulu a ztrátového faktoru $\tan \delta$, vzorky **B1.0** a **B1.0S**

4.2.2 Vliv tepelné degradace na viskoelastické vlastnosti

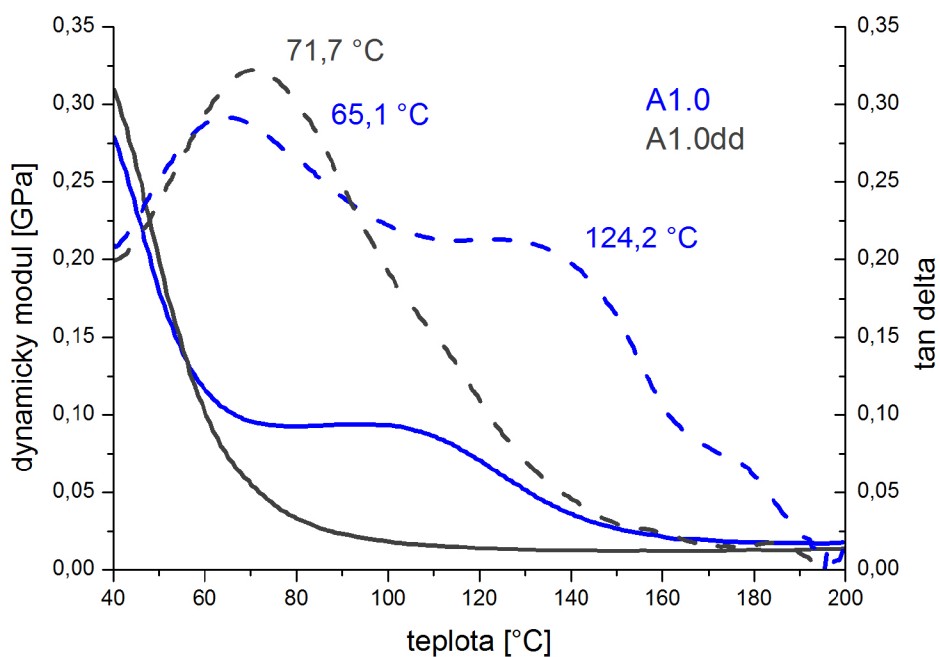
Viskoelastická degradovaných pryskyřic se základním obsahem iniciačního systému

Grafy na Obr. 54 a 55 znázorňují teplotní závislosti dynamického modulu a ztrátového faktoru $\tan \delta$ pryskyřic se základním obsahem iniciačního systému, které nebyly před vytvrzením vystaveny působení zvýšené teploty (**A1.0**) a pryskyřic, které byly před vytvrzením vystaveny působení teploty 80 °C po dobu 56 dní (**A1.0dd**). Tab. 14 shrnuje počáteční hodnoty dynamického modulu (při 40 °C).

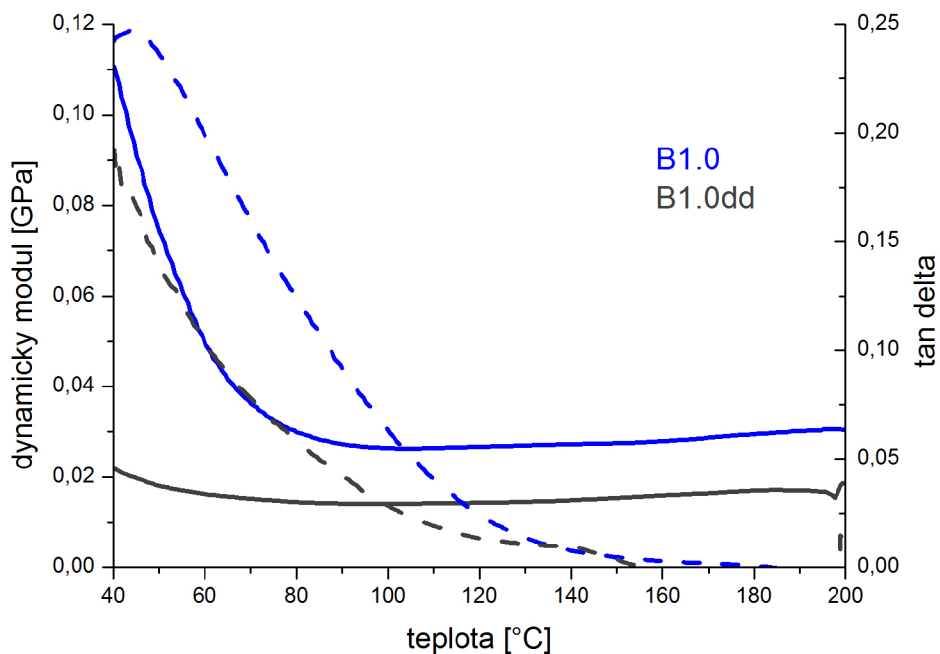
U vzorků pryskyřice **A** nebyl patrný počáteční pokles hodnoty dynamického modulu. Projevil se však až při teplotách nad 60 °C. Tento fakt je spojen s existencí dvou maxim $\tan \delta$ u vzorku **A1.0**. U tohoto vzorku se vyskytovaly dva typy domén s různým relativním zastoupením monomerů, jak již bylo zmíněno. V průběhu vystavení pryskyřice zvýšené teplotě byl systém udržován ve stavu s vyšší viskozitou, tím pádem molekuly iniciátorů a monomerů snáze difundovaly prostředím a došlo tak k prolnutí obou domén. Pryskyřice **A1.0dd** měla tedy po degradaci více homogenní charakter, což se projevilo existencí jedné teploty skelného přechodu a plynulým poklesem dynamického modulu s rostoucí teplotou. Podobný efekt bývá typický pro pryskyřice vytvrzované teplem. U pryskyřice **B** byl patrný výrazný pokles počáteční hodnoty dynamického modulu způsobený především sníženým stupněm konverze pryskyřice po degradaci.

Tab. 14: Hodnoty dynamického modulu při 40 °C

vzorek	E' [GPa]
A1.0	0,279
A1.0dd	0,309
B1.0	0,111
B1.0dd	0,022



Obr. 54: Teplotní závislost dynamického modulu a ztrátového faktoru $\tan \delta$, vzorky **A1.0** a **A1.0dd**



Obr. 55: Teplotní závislost dynamického modulu a ztrátového faktoru $\tan \delta$, vzorky **B1.0** a **B1.0dd**

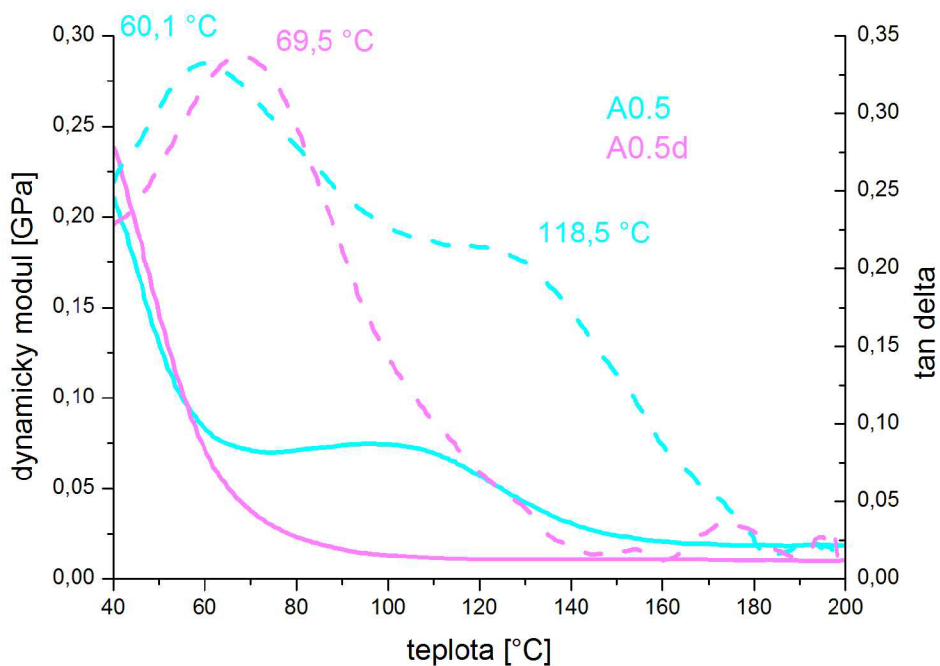
Viskoelasticita degradovaných pryskyřic s polovičním obsahem iniciačního systému

Grafy na Obr. 56 a 57 znázorňují teplotní závislosti dynamického modulu a ztrátového faktoru $\tan \delta$ pryskyřic s polovičním obsahem iniciačního systému, které nebyly před vytvrzením vystaveny působení zvýšené teploty (**A0.5**) a pryskyřic, které byly před vytvrzením vystaveny působení teploty 80 °C po dobu 28 dní (**A0.5d**). Tab. 15 shrnuje počáteční hodnoty dynamického modulu (při 40 °C).

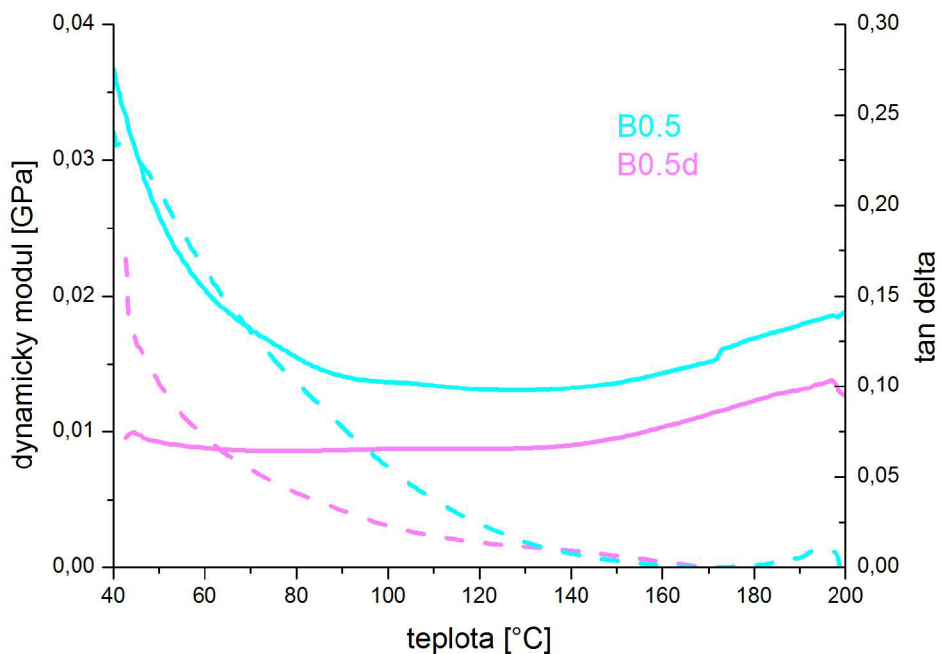
Viskoelastické charakteristiky této sady vzorků byly srovnatelné se sadou vzorků **A1.0**, **A1.0dd** a **B1.0**, **B1.0dd**.

Tab. 15: Hodnoty dynamického modulu při 40 °C

vzorek	E' [GPa]
A0.5	0,210
A0.5d	0,239
B0.5	0,037
B0.5d	0,010



Obr. 56: Teplotní závislost dynamického modulu a ztrátového faktoru $\tan \delta$, vzorky **A0.5** a **A0.5d**



Obr. 57: Teplotní závislost dynamického modulu a ztrátového faktoru $\tan \delta$, vzorky **B0.5** a **B0.5d**

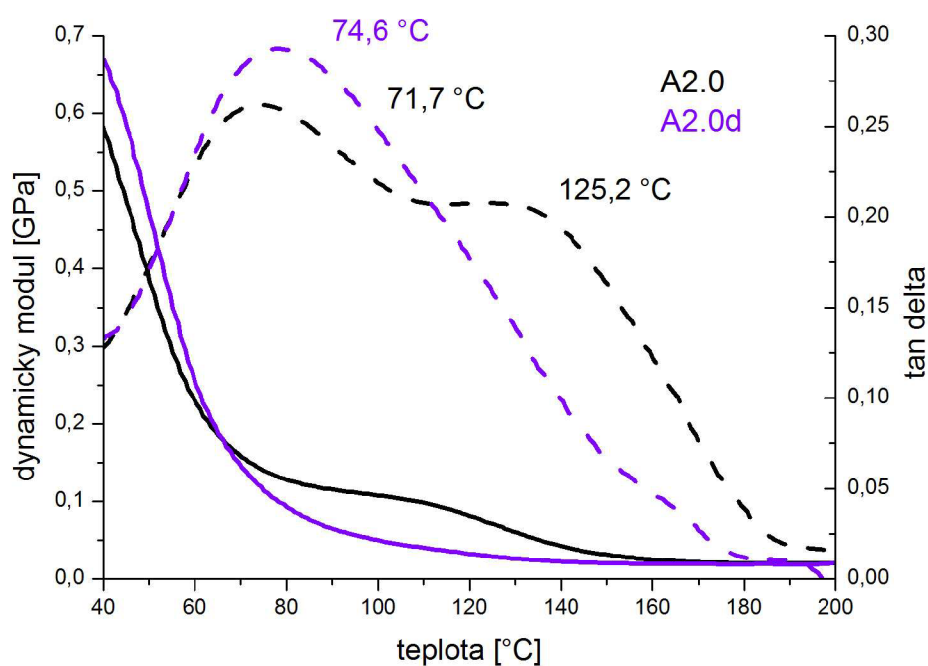
Viskoelasticita degradovaných pryskyřic s dvojnásobným obsahem iniciačního systému

Grafy na Obr. 58 a 59 znázorňují teplotní závislosti dynamického modulu a ztrátového faktoru $\tan \delta$ pryskyřic s dvojnásobným obsahem iniciačního systému, které nebyly před vytvrzením vystaveny působení zvýšené teploty (**A2.0**) a pryskyřic, které byly před vytvrzením vystaveny působení teploty 80 °C po dobu 28 dní (**A2.0d**). Tab. 16 shrnuje počáteční hodnoty dynamického modulu (při 40 °C).

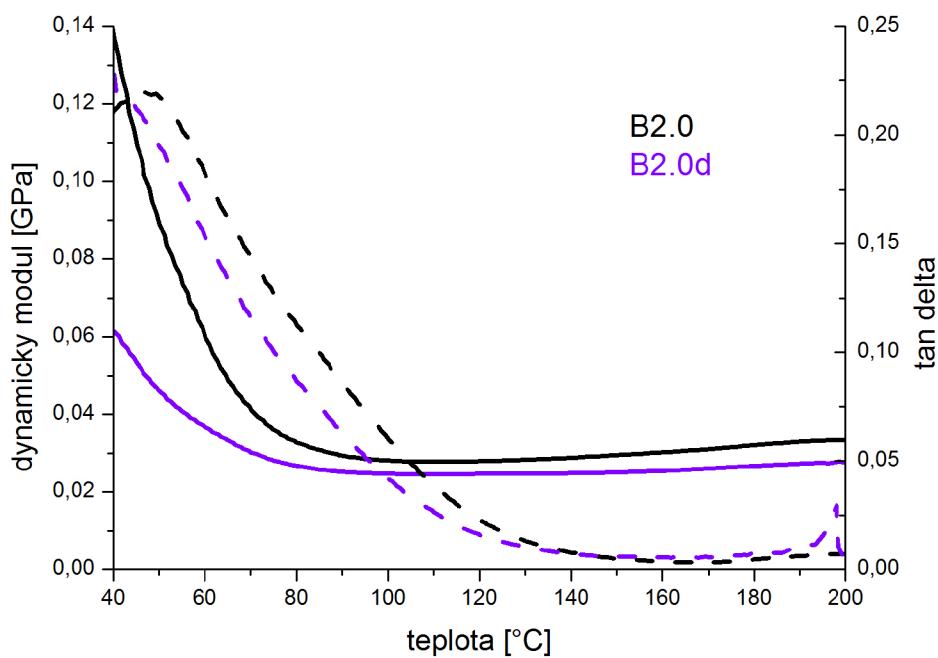
Výsledky byly v případě této sady vzorků opět analogické se sadou vzorků **A1.0**, **A1.0dd** a **B1.0**, **B1.0dd**.

Tab. 16: Hodnoty dynamického modulu při 40 °C

vzorek	E' [GPa]
A2.0	0,651
A2.0d	0,670
B2.0	0,165
B2.0d	0,061



Obr. 58: Teplotní závislost dynamického modulu a ztrátového faktoru $\tan \delta$, vzorky **A2.0** a **A2.0d**



Obr. 59: Teplotní závislost dynamického modulu a ztrátového faktoru $\tan \delta$, vzorky **B2.0** a **B2.0d**

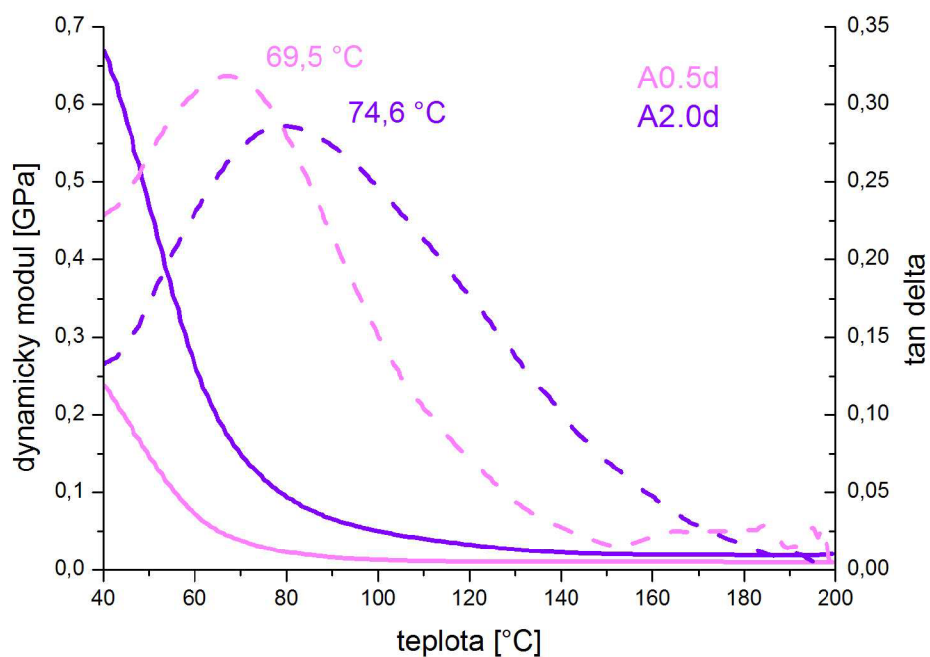
Viskoelasticita degradovaných pryskyřic s různým obsahem iniciačního systému

Grafy na Obr. 60 a 61 znázorňují teplotní závislosti dynamického modulu a ztrátového faktoru $\tan \delta$ pryskyřic s různým obsahem iniciačního systému, které byly před vytvrzením vystaveny působení zvýšené teploty po dobu 28 dní. Tab. 17 shrnuje počáteční hodnoty dynamického modulu (při 40 °C).

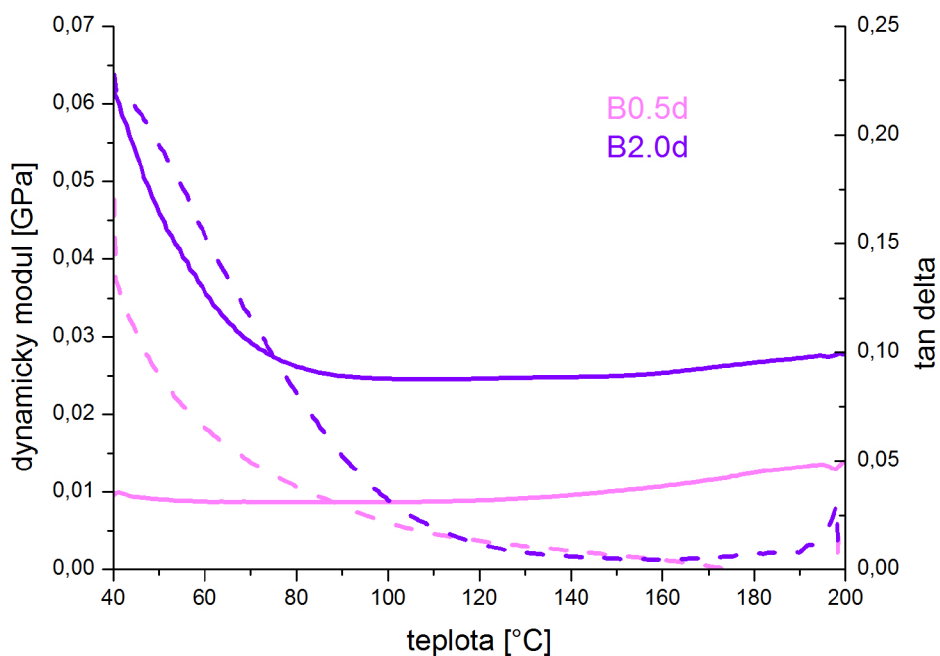
Počáteční hodnoty dynamického modulu obou typů pryskyřic byly v tomto případě ovlivněny v první řadě obsahem iniciačního systému. Pryskyřice s nižším stupněm konverze dosáhly nižších počátečních hodnot dynamického modulu. V případě pryskyřice A nebyla ani v jednom případě patrná dvě maxima $\tan \delta$, což bylo způsobeno vystavením nevytvrzených pryskyřic zvýšené teplotě.

Tab. 17: Hodnoty dynamického modulu při 40 °C

vzorek	E' [GPa]
A0.5d	0,239
A2.0d	0,670
B0.5d	0,010
B2.0d	0,061



Obr. 60: Teplotní závislost dynamického modulu a ztrátového faktoru tan delta, vzorky **A0.5d** a **A2.0d**



Obr. 61: Teplotní závislost dynamického modulu a ztrátového faktoru tan delta, vzorky **B0.5d** a **B2.0d**

5 ZÁVĚR

Praktický význam studia tepelné odolnosti nevytvrzených pryskyřic je vztažen především k přípravě dentálních kompozitních materiálů pultruzní technologií. V průběhu tohoto procesu je pryskyřice udržována ohřevem ve stavu s nižší viskozitou pro snazší impregnaci vyztužujících vláken. V této diplomové práci byl zkoumán vliv dlouhodobého tepelného zatížení na stabilitu vysokoviskózních pryskyřic používaných jako matrice dentálních kompozitních materiálů. Sledován byl také průběh polymerace v závislosti na typu a molárním poměru použitých monomerů, obsahu iniciačního systému a přítomnosti nanosiliky jako plniva. Připravené pryskyřice byly charakterizovány pomocí diferenční kompenzační fotokalorimetrie (DPC) a dynamicko-mechanické analýzy (DMA). Pomocí DPC byla změřena závislost tepelného toku na čase. Na základě experimentálně naměřených hodnot byly vypočteny hodnoty polymeračního tepla, stupně konverze a maximální polymerační rychlosti. Teplotní závislost dynamického modulu a ztrátového faktoru $\tan \delta$ byla stanovena pomocí DMA.

Z naměřených hodnot je zřejmé, že vlivem působení zvýšené teploty došlo k poklesu stupně konverze i polymerační rychlosti. Pokles těchto hodnot byl výraznější u pryskyřic s vyšším obsahem iniciačního systému. Z toho je možno usoudit, že vlivem působení zvýšené teploty došlo k inaktivaci jedné z komponent iniciačního systému. Konkrétně se mohlo jednat o nasycení dvojně vazby v molekule DMAEMA. Stupeň konverze i polymerační rychlost narůstaly spolu s rostoucím obsahem iniciačního systému. S rostoucím obsahem iniciátorů se rovněž dosažení maxima polymerační rychlosti posunovalo k vyššímu stupni konverze. U pryskyřic obsahujících monomer PEGDMA s vyšším obsahem ethylenglykolových jednotek v řetězci byl sledován pokles polymerační rychlosti a nárůst stupně konverze ve srovnání s pryskyřicemi obsahujícími nízkoviskózní monomer TEGDMA. S rostoucím obsahem monomeru Bis-GMA byl patrný pokles stupně konverze především díky jeho vysoké viskozitě, molekulové hmotnosti a rigiditě. V těchto systémech však došlo k nárůstu polymerační rychlosti. Díky vysoké rigiditě a snížené pohyblivosti monomeru Bis-GMA byla znesnadněna cyklizace a tvorba mikrogelu, který se vyznačuje nižší reaktivitou ve srovnání s volným monomerem. K nárůstu polymerační rychlosti i stupně konverze došlo také u pryskyřic obsahujících plnivo. To je způsobeno přítomností polymerace schopných skupin povrchově upravené nanosiliky.

Pro pryskyřice vytvrzované světlem je charakteristický výskyt dvou teplot skelného přechodu. To je způsobeno nehomogenní morfologií vytvrzených pryskyřic. Vyskytují se zde dva typy domén s různým relativním zastoupením jednotlivých monomerů. Po tepelné degradaci však byla patrná pouze jedna teplota skelného přechodu. Díky snížení viskozity vlivem zvýšené teploty byla usnadněna pohyblivost jednotlivých komponent v systému, vytvrzená pryskyřice tak dosáhla vyšší homogenity. U těchto pryskyřic však byl patrný výraznější pokles dynamického modulu. Tento průběh byl charakteristický pro pryskyřice obsahující nízkoviskózní monomer TEGDMA s kratším řetězcem. Teplota skelného přechodu pryskyřic obsahujících monomer PEGDMA s delším řetězcem je nižší, než minimum v rámci měřeného teplotního rozsahu, díky nižší hustotě zesíťování. Počáteční hodnota dynamického modulu byla ovlivněna především stupněm konverze. S rostoucím stupněm konverze dosahovaly pryskyřice vyšších hodnot dynamického modulu.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] LOVELL, Lale G., Christopher N. BOWMAN a Hui LU. The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. *Dental Materials*. 2001, č. 17, s. 504-511.
- [2] ANSETH, Kristi S., M. D. GOODNER a M. A. REIL. The influence of Comonomer Composition on Dimethacrylate Resin Properties for Dental Composites. *Journal of Dental Research*. 1996(75), 1607-1612. DOI: 10.1177/002220345960750081301
- [3] LOVELL, Lale G., Kathryn A. BERCHTOLD a Jeannine E. ELLIOTT. Understanding the Kinetics and Network Formation of Dimethacrylate Dental Resins. *Polymers for Advanced Technologies*. 2001(12), 335-345. DOI: 10.1002/pat.115.
- [4] ANTONUCCI, Joseph M. a Jeffrey W. STANSBURY Molecularly Designed Dental Polymers. ARSHADY, Reza. *Desk Reference of Functional Polymers: Syntheses and Applications*. American Chemical Society, 1997, s. 719-737. ISBN 0-8412-3469-8.
- [5] FERRACANE, Jack L. *Materials in Dentistry: Principles and Applications*. 2nd edition. Baltimore, Maryland 21201-2436 USA : Lippincott Williams and Wilkins, 2001. 343 s. ISBN 0-7817-2733-2
- [6] STANSBURY, Jeffrey W. a Sabine H. DICKENS. Network formation and compositional drift during photo-initiated copolymerization of dimethacrylate monomers. *Polymer*. 2001, č. 42, s. 6363-6369.
- [7] MOSZNER, Norbert a Ulrich SALZ. New developments of polymeric dental composites. *Progress in Polymer Science*. 2001, č. 26, s. 535-576.
- [8] PEUTZFELDT, Anne. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *European Journal of Oral Sciences*. 1997, č. 105, s. 97-116. ISSN 0909-8836.
- [9] LOVELL, Lale G., Jeffrey W STANSBURY, Demetrios C. SYRPES a Christopher N. BOWMAN. Effect of composition and reactivity on the reaction kinetics of dimethacrylate/dimethacrylate copolymerizations. *Macromolecules*. 1999, č. 32, s. 3913-3921.
- [10] ANSETH, Kristi S., Cynthia M. WANG a Christopher N. BOWMAN. Reaction behaviour and kinetic constants for photopolymerizations of multi(meth)acrylate monomers. *Polymer*. 1994, č. 15, s. 3242-3250.
- [11] VENHOVEN, B. A. M. *Dental resin composites - curing and coherence*. Amsterdam, 1996. Ph.D. Thesis. University of Amsterdam.
- [12] Acrylic Dental Fillers. FINK, Johannes Karl. *Reactive Polymers Fundamentals and Applications: A Concise Guide to Industrial Polymers*. New York: William Andrew Publishing/Plastic Design Library, 2005, s. 657-692. ISBN 978-0815515159.
- [13] BRADEN, Michael. *Polymeric Dental Materials*. Michigan University: Springer, 1997, s. 51-90. ISBN 9783540616467.

- [14] ELIADES, George, David WATTS a Theodore ELIADES. *Dental Hard Tissues and Bonding*. Berlin Heidelberg: Springer, 2005, s. 123-149. ISBN 13978-3-540-23408-1.
- [15] BRADNA, Pavel. Kam směřuje vývoj polymeračních lamp. *Česká Stomatologie: Praktické Zubní Lékařství*. 2010, roč. 110, č. 3, s. 61-68.
- [16] COOK, Wayne D. Photopolymerization kinetics of dimethacrylates using the camphorquinone amine initiator system. *Polymer*. 1992, roč. 33, č. 3, s. 600-609.
- [17] KUČERA, Miloslav. *Vznik Makromolekul: Obecné poznatky o zákonitostech tvorby polymerů*. Brno: VUTIUM, 2003. ISBN 8021421274.
- [18] WATTS, David C. Determination of polymerization kinetics in visible-light cured materials: methods development. *Dental Materials*. 1991, roč. 7, č. 4, s. 281-287.
- [19] DUŠEK, Karel. Special Features of Network Formation by Chain Crosslinking Copolymerization. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. 1993, roč. 58, č. 10, s. 2245-2265. ISSN 0010-0765.
- [20] ELLIOTT, Jeannine E., Lale G. LOVELL a Christopher N. BOWMAN. Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. *Dental Materials*. 2001, č. 17, s. 221-229.
- [21] ELLIOTT, Jeannine E. a Christopher N. BOWMAN. Kinetics of primary cyclization reactions in cross-linked polymers: an analytical and numerical approach to heterogeneity in network formation. *Macromolecules*. 1999, roč. 32, č. 25, s. 8621-8628.
- [22] DUŠEK, Karel. Crosslinking and Polymer Networks. *Proc. the 5th SEMINARY Physics and Chemistry of Molecular Systems* (editor F. Schauer), p. 39. Brno 1999
- [23] MENCZEL, Joseph D. a Bruce R. PRIME. *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. Hoboken, NJ, USA.: John Wiley & Sons Inc., 2009. ISBN 9780471769170.
- [24] ARONHIME, Marc T. a GILLHAM. Time-Temperature-Transformation (TTT) Cure Diagram of Thermosetting Polymeric Systems. *Advances in Polymer Science*. 1986, č. 78, s. 84-112.
- [25] SAUERBRUNN, Steve a Rudolf RIESEN. Thermosets: How to Avoid Incomplete Curing. *American Laboratory* [online]. 2010[cit. 2012-03-28]. Dostupné z: <http://www.americanlaboratory.com/913-Technical-Articles/482-Thermosets-How-to-Avoid-Incomplete-Curing>
- [26] BILYEU, Bryan, Witold BROSTOW a Kevin P. MENARD. Epoxy Thermosets and their applications. II. Thermal Analysis. *Journal of Materials Education*. 2000, č. 22, s. 107-130.
- [27] DSC 2920 Differential Scanning Calorimeter. New Castle, USA: TA Instruments, 1997, company literature

- [28] DMA 2980 Dynamic Mechanical Analyzer. New Castle, USA: TA Instruments, 1998, company literature
- [29] DIANI, Julie, Pierre GILORMINI a Carole FRÉDY. Predicting thermal shape memory of crosslinked polymer networks from linear viscoelasticity. *International Journal of Solids and Structures*. 2011, č. 49, s. 793-799.
- [30] ANSETH, Kristi S., Lauren M. KLINE, Teri A. WALKER, Karin J. ANDERSON a Christopher N. BOWMAN. Reaction Kinetics and Volume Relaxation during Polymerizations of Multiethylene Glycol Dimethacrylates. *Macromolecules*. 1995, č. 28, s. 2491-2499.
- [31] AMIROUCHE-KORICHI, Amel, Mohamed MOUZALI a David C. WATTS. Effects of monomer ratios and highly radiopaque fillers on degree of conversion and shrinkage-strain of dental resin composites. *Dental Materials*. 2009, č. 11, 141-1418
- [32] FLOYD, Cynthia J. E. a Sabine H. DICKENS. Network structure of Bis-GMA- and UDMA- based resin systems. *Dental Materials*. 2006, č. 22, s. 1143-1149."
- [33] DICKENS, Sabine H., Jeffrey W. STANSBURY a Cynthia J. E. FLOYD. Photopolymerization Kinetics of Methacrylate Dental Resins. *Macromolecules*. 2003, č. 36, s. 6043-6053.
- [34] SADEJ-BAJERLAIN, Mariola, Hubert GOJZEWSKI a Ewa ANDRZEJEWSKA. Monomer/modified nanosilica systems: Photopolymerization kinetics and composite characterization. *Polymer*. 2011, č. 52, 1495-1503.
- [35] JANČÁŘ, Josef, W. WANG a A. T. DIBENEDETTO. On the heterogenous structure of thermally cured bis-GMA/TEGDMA resins. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2000, č. 11, s. 675-682.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

PMMA	polymethylmethakrylát
MMA	methylmethakrylát (monomer)
Bis-GMA	2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3-metakryloyloxy-propoxy)-fenyl]propan
TEGDMA	trietylglykol dimethakrylát
EGDMA	ethylen glykol dimethakrylát
PEGDMA	polyetylen glykol dimethakrylát
EBPDMA	etoxylovaný monomer Bis-GMA
UDMA	1,6-bis-[2-metakryloyloxyetoxy-karbonylamino]-2,4,4 trimethylhexan
D₃MA	dodekandiol dimethakrylát
CQ	camporquinone
DMAEMA	2-(dimethylamino)ethyl methakrylát
PPD	1-fenyl-1,2-propandion
DMA	dynamicko-mechanická analýza (<i>Dynamic Mechanical Analysis</i>)
TBA	DMA modifikovaná pro nevytvrzené termosety (<i>Torsional Braid Analysis</i>)
DPC	diferenční kompenzační fotokalorimetrie (<i>Differential Scanning Photocalorimetry</i>)
DSC	diferenční skenování kalorimetrie (<i>Differential Scanning calorimetry</i>)
QTH	halogenová lampa (<i>Quartz Tungsten Halogen</i>)
LED	dioda emitující světlo (<i>Light-Emitting Diode</i>)
VLC	vytvrzované viditelným světlem (<i>Visible Light Cured</i>)
DC	stupeň konverze (<i>Degree of Conversion</i>)
3D	trojrozměrný (prostorový)
hm. %	hmotnostní procento
obj. %	objemové procento
ρ	hustota
M_w	molekulová hmotnost
T_g	teplota skelného přechodu
n	látkové množství
m	hmotnost
h	tepelný tok
t	čas
t_c	doba ozáření
ΔH	změna entalpie reakce
ΔH_{total}	změna entalpie při 100% konverzi dvojných vazeb
ΔV_p	polymerační smrštění
ΔQ_t	teoretické polymerační teplo (při 100% konverzi dvojných vazeb)
ΔQ_0	polymerační teplo methylmethakrylátu
ΔQ	naměřené polymerační teplo
α	stupeň konverze (obecně)
$P_{C=C}$	stupeň konverze dvojných vazeb
R_i	rychlost iniciace
R_p	rychlost propagace (polymerace)

R_r	rychlost tvorby radikálů
R	reakční difúzní konstanta
K	rychlostní konstanta
k_i	rychlostní konstanta iniciace
k_p	rychlostní konstanta propagace
k_t	rychlostní konstanta terminace
k_a	rychlostní konstanta bimolekulární reakce CQ s DMAEMA
E_a	aktivační energie
A	předexponenciální (Arrheniův) faktor
R	univerzální plynová konstanta
T	teplota
I_a	intenzita světelného kvanta
φ	kvantový výtěžek iniciace
β	molekulární podíl excitovaného komplexu CQ a DMAEMA
$[A]$	koncentrace DMAEMA
$[Q]$	koncentrace CQ
$[Q^*_T]$	koncentrace CQ v tripletovém stavu
$[Q^*_S]$	koncentrace CQ v singletovém stavu
$[M]$	koncentrace monomeru
$[M^*]$	koncentrace makroradikálů
ϵ_Q	molární extinkční koeficient
E^*	komplexní modul materiálu
E'	reálná část komplexního modulu, dynamický modul (elastický složka)
E''	imaginární část komplexního modulu (viskozitní složka)