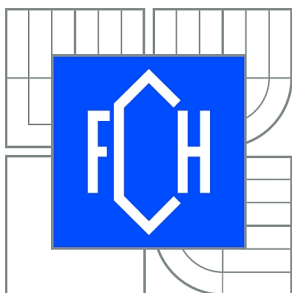




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

## VLIV STRUKTURY VLÁKNOVÉHO KOMPOZITU (FRC) A ADHEZIVA NA PEVNOST SPOJE FRC/ČÁSTICOVÝ DENTÁLNÍ KOMPOZIT

EFFECT OF STRUCTURE OF FRC AND ADHESIVE ON THE BOND STRENGTH OF JOINT  
BETWEEN FRC AND PARTICULATE FILLED DENTAL COMPOSITE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

ZDENĚK BYSTRICKÝ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR POLÁČEK, Ph.D.

BRNO 2010



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

## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0388/2009** Akademický rok: **2009/2010**  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student(ka): **Zdeněk Bystřický**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)  
Vedoucí práce **Ing. Petr Poláček, Ph.D.**  
Konzultanti:

### Název bakalářské práce:

Vliv struktury vláknového kompozitu (FRC) a adheziva na pevnost spoje  
FRC/částicový dentální kompozit

### Zadání bakalářské práce:

Ve většině případů se dentální materiály typu FRC (Fiber Reinforced Composite) kombinují s částicovými kompozity. Práce bude zkoumat jak ovlivňuje typ vyztužení dentálního FRC materiálu a adhezivum pevnost spoje vláknového a částicového kompozitu a charakter jeho lomu. V práci budou použity předimpregnované FRC v podobě pásků. Jako částicové kompozity budou vybrány dentální materiály typu "flow", "crown-bridge" a "cement". Vhodně navržené vzorky budou testovány ve speciálně zhotovených čelistech. Morfologie lomu vybraných vzorků bude analyzována SEM.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

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

-----  
Zdeněk Bystřický  
Student(ka)

-----  
Ing. Petr Poláček, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce zkoumá, jak ovlivňuje typ vyztužení dentálního FRC (Fiber Reinforced Composite) materiálu a adhezivum pevnost adhezního spoje vláknového a částicového kompozitu a charakter jeho lomu.

Pevnost adhezního spoje experimentálně navržených vzorků byla měřena za použití univerzálního testovacího přístroje ve speciálně zkonstruovaných čelistech. Charakter lomu byl posuzován na základě snímků z konfokálního mikroskopu.

Ze získaných výsledků vyplývá, že na pevnost adhezního spoje má největší vliv typ vyztužení vláknového kompozitu za předpokladu, že adhezivum dobře smáčí jeho povrch. Tím pádem byla limitujícím faktorem interlaminární pevnost vláknového kompozitu, která byla nižší v případě vláknového kompozitu se splétanými vlákny. Pevnost byla do jisté míry ovlivněna také vznikem koncentrací napětí, což se nejvíce projevilo u adheziv s vyšší hodnotou pevnosti. Vliv vodného prostředí na stabilitu adhezního spoje byl nejméně výraznější u pryskyřic s nízkým stupněm zesíťování a v případě, kdy molekuly vody pronikaly do rozhraní spoje mezi materiály v důsledku nekvalitního smáčení.

## **ABSTRACT**

This bachelor's thesis investigates how is the strength of adhesive bond between dental FRC (Fiber Reinforced Composite) and adhesive affected by the type of reinforcement of dental FRC and by the type of adhesive. The nature of the fracture was investigated also.

The strength of adhesive bond of the experimentally designed samples was measured using universal tensile testing machine in the specially constructed jaws. The nature of the fracture was viewed by the confocal microscope.

The obtained results suggest that the strength of adhesive bond is mostly affected by the type of reinforcement of the FRC provided that there is a good wetting on the FRC surface. In this case, interlaminar strength of FRC was the limiting factor. The strength was lower in the case of FRC with multidirectional (spliced) glass fibers. The strength was also affected in a certain manner by the creation of locations where the stress was concentrated. This effect was most notably in the case of adhesives with the high cohesive strength. The impact of aqueous environment on the stability of adhesive joint was most major in the case of the low - crosslinked resins and in the case when the molecules of water penetrates into the interface between materials in consequence of poor wetting.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

adhezní spoj, vláknový kompozit, pevnost

## **KEYWORDS**

adhesive bond, fiber reinforced composite, strength

BYSTRICKÝ, Z. *Vliv struktury vláknového kompozitu (FRC) a adheziva na pevnost spoje FRC/částicový dentální kompozit*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 62 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Poláček, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

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

.....  
podpis studenta

### *Poděkování:*

*Rád bych poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Petrovi Poláčkovi, Ph.D. za předání cenných zkušeností a vytvoření podmínek pro realizaci práce i za pomoc při osvojování experimentálních technik.*

## OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD.....</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>CÍL PRÁCE.....</b>	<b>9</b>
<b>3</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>10</b>
<b>3.1</b>	<b>Dentální materiály.....</b>	<b>10</b>
3.1.1	Matrice .....	10
3.1.1.1	Polymerace .....	12
3.1.2	Vláknové kompozity (FRC).....	14
3.1.2.1	Typy vláken.....	15
3.1.2.2	Orientace vláken .....	17
3.1.2.3	Adheze vláken k polymerní matrici .....	18
3.1.3	Částicové kompozity (PFC) .....	19
3.1.3.1	Typy plniva.....	20
3.1.3.2	Adheze částic k polymerní matrici .....	21
3.1.4	Dentální adheziva .....	21
3.1.4.1	Pryskyřičné kompozity.....	23
3.1.4.2	Polykarboxylátové cementy.....	23
3.1.4.3	Sklo-ionomerní cementy.....	23
3.1.4.4	Kompomery.....	24
<b>3.2</b>	<b>Adheze.....</b>	<b>24</b>
3.2.1	Ideální adhezní síla .....	24
3.2.2	Reálná adhezní síla.....	24
3.2.3	Formování adhezní vazby .....	25
3.2.3.1	Smáčení.....	25
3.2.3.2	Difúze.....	26
3.2.3.3	Adheze chemickou vazbou .....	27
3.2.3.4	Mechanická adheze .....	27
3.2.4	Porušení adhezního spoje.....	28
3.2.4.1	Oblast lomu.....	28
<b>3.3</b>	<b>Měření pevnosti adhezního spoje.....</b>	<b>29</b>
3.3.1	Destruktivní testy.....	29
3.3.2	Nedestruktivní testy.....	30
<b>3.4</b>	<b>Hydrolytická stabilita.....</b>	<b>32</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>34</b>
<b>4.1</b>	<b>Materiály a příprava vzorků.....</b>	<b>34</b>
4.1.1	Používané materiály.....	34
4.1.2	Příprava pryskyřic .....	34

4.1.3	Příprava vzorků pro testování.....	34
4.2	Měření pevnosti adhezního spoje.....	38
4.3	Zpracování naměřených dat .....	39
5	VÝSLEDKY A DISKUZE .....	40
6	ZÁVĚR.....	59
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....	60
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	62

## 1 ÚVOD

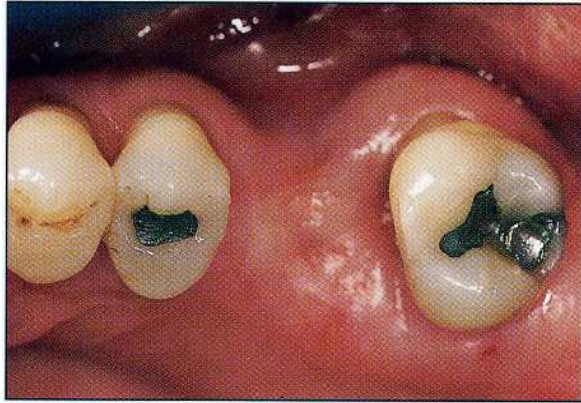
V průběhu několika posledních desetiletí, vývoj v oblasti adheze ve stomatologii změnil celkový pohled na problematiku restorativních aplikací, kladoucí důraz na minimálně invazivní alternativy záchrany zubních tkání, tzn. že při jejich aplikaci lékař nemusí odstraňovat nadměrné množství zdravé zubní tkáně. Částečné kompozity (PFC) poskytují výborné, trvanlivé náhrady zubních struktur při vyplňování prostorů po kazech. Kombinace PFC s vláknovým kompozitem (FRC) má velké výhody z hlediska mechanických vlastností [1].

Částečné zubní náhrady na bázi porcelán/kov (FPD) jsou v současné dentální praxi standardním restorativním materiálem. Porcelán-kovové protézy byly po dlouhou dobu tím nejlepším řešením při restorativní aplikaci, avšak postupně se ukázalo několik nevýhod. Ačkoli je kovová substruktura silná a poměrně trvanlivá, je do značné míry neestetická. Pokrytí kovu keramickým povlakem je velice náročným úkolem pro zubaře i pro laboratorní techniky. Zásadité kovové slitiny, které jsou v klinické praxi používány nejčastěji, mohou podléhat korozi a zároveň na ně může být část populace alergická. Dalším problémem je špatné adhezivní spojení mezi kovem a zubem. Porcelán je zase sám o sobě křehký materiál, který snadno praská a odpadá od kovu. Navíc je porcelán tvrdší, než sklovina, tím pádem způsobuje opotřebení zdravého zubu.

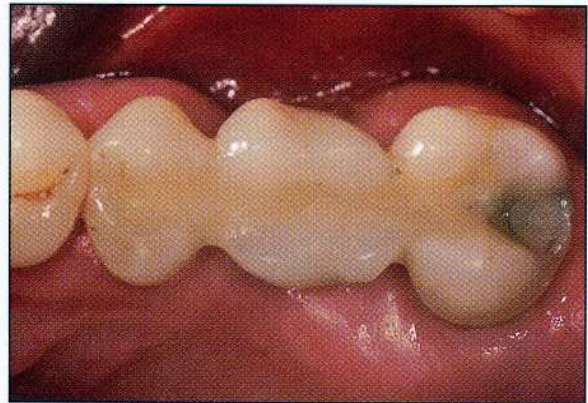
Kvůli těmto problémům tedy stále pokračuje výzkum, který hledá alternativy k těmto tradičním materiálům [8].

Většina tradičních materiálů používaných ve stomatologii má izotropní vlastnosti, tzn. že mají stejné fyzikální i mechanické vlastnosti ve všech směrech. Avšak hlavní složky zubu, dentin a sklovina mají přirozeně anizotropní vlastnosti. Podobně i FRC může mít anizotropní vlastnosti, které závisí na orientaci vláken v matrici.

Při valné většině veškerých aplikací bývá nosná konstrukce FRC pokryta PFC. FRC tak mohou být použity pro výrobu nosných konstrukcí korunek, můstků, náhrad stoliček, periodontálních dlah a podobně. V případě korunek nebo částečných protéz (FPD) nahrazují FRC klasické kovové konstrukce porcelán-kovových protéz. Aplikace PFC přes FRC konstrukci koresponduje s porcelánem naneseným na kov. FRC poskytuje pevnost a tuhost pod vnější vrstvou částicového kompozitu. Tato dvousložková polymerní protéza pojí nejlepší vlastnosti FRC (pevnost a tuhost) s nejlepšími vlastnostmi částicového kompozitu (otěruvzdornost a estetičnost). Právě dobrá adheze mezi těmito dvěma materiály bývá nezbytná pro dlouhou trvanlivost zubních náhrad [1, 6].

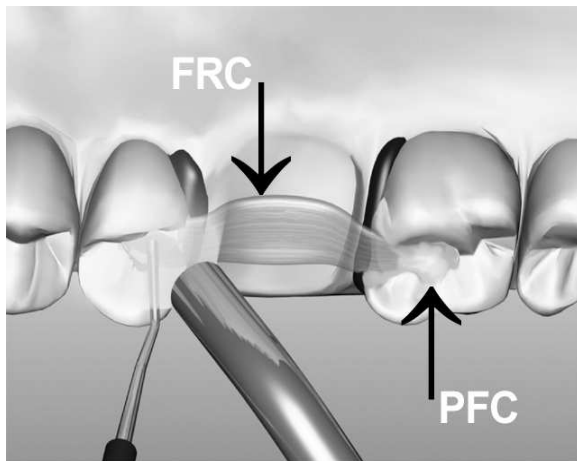


a)

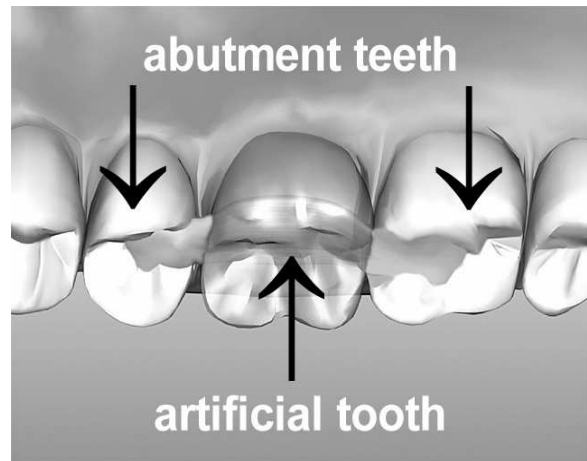


b)

Obr. 1: Intraorální pohled na FPD založené na nosné konstrukci FRC – a) před aplikací, b) po aplikaci [6].



a)



b)

Obr. 2: a) Příprava podpůrné struktury, b) hotová FPD [10].



## **2 CÍL PRÁCE**

Ve většině případů se dentální materiály typu FRC (Fiber Reinforced Composite) kombinují s částicovými kompozity. Práce bude zkoumat jak ovlivňuje typ vyztužení dentálního FRC materiálu a adhezivum pevnost spoje vláknového a částicového kompozitu a charakter jeho lomu. V práci budou použity předimpregnované FRC v podobě pásků. Jako částicové kompozity budou vybrány dentální materiály typu "flow", "crown-bridge" a "cement". Vhodně navržené vzorky budou testovány ve speciálně zhotovených čelistech. Morfologie lomu vybraných vzorků bude analyzována SEM.

## 3 TEORETICKÁ ČÁST

### 3.1 Dentální materiály

Kompozitní materiály jsou složeny alespoň ze dvou částí, z matrice a plniva (vláknová výztuž). Sklovina a dentin, ze kterých se zub přirozeně skládá, jsou samy o sobě dobrým příkladem kompozitní struktury. Organickou maticí zde tvoří kolagen, proteiny i voda a anorganické plnivo potom hydroxyapatit [4].

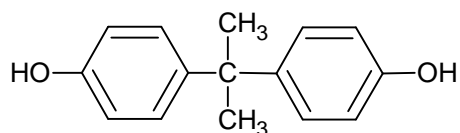
Rozvoj kompozitních materiálů, jako jsou FRC (fiber reinforced composite) a PFC (particular filled composite) používaných ve stomatologii výrazně obohatil spektrum dentálních restorativních materiálů. Rozvojem těchto materiálů došlo ke zlepšení jejich mechanických vlastností, zvýšení rázové houževnatosti, odolnosti proti únavě, snížení koeficientu teplotní roztažnosti, zvýšení odolnosti proti oděru atd. Z biologického hlediska je důležitá jejich biokompatibilita a také nízká toxicita, z chemického hlediska je dále důležité, aby byl materiál inertní a aby jeho schopnost absorbovat vodu byla co nejmenší. Tyto materiály mají ve srovnání s jinými používanými ve stomatologii poměrně dlouhou životnost, která závisí zejména na velikosti adhezních sil mezi PFC a nosnou konstrukcí FRC. Důležitou vlastností je také jejich estetický vzhled po aplikaci. Dosažení dobrých vlastností je nezbytné, zejména proto, že ústní dutina se vyznačuje poměrně agresivním prostředím. Tyto materiály tak bývají vystaveny působení celé řady chemických látek i značnému mechanickému namáhání. [2, 3].

Kompozitní materiály s polymerní maticí bývají ve stomatologii používány zejména jako náhrada zubní struktury či dokonce náhrada celých chybějících zubů. Bývají vázány buď k jinému restorativnímu materiálu nebo přímo k zubu.

#### 3.1.1 Matrice

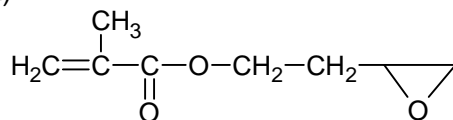
Pryskyřice (matrice) je chemicky aktivní komponentou kompozitu. Z počátku se jedná o tekutý monomer, který se mění na pevný polymer mechanismem radikálové adice. Právě schopnost této přeměny umožňuje, že tyto materiály mohou být ve stomatologii využity k restorativním aplikacím.

Organická matrice kompozitních materiálů bývá založena na metakrylátech, zejména na zesíťovaných dimetakrylátech. Nejčastěji používaný monomer je 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-metakryloyloxypropyl)fenyl]propan (Bis-GMA), který vzniká reakcí bispheolu-A a glycidylmetakrylátu (GMA) (Obr. 1.). Má větší molekulovou hmotnost, než metyl-metakrylát, tím pádem nedochází k tak velkému polymerační smrštění. Velikost polymeračního smrštění v případě metyl-metakrylátové pryskyřice je přibližně 22 obj. % (což má za následek velmi špatnou kvalitu výsledného adhezního spoje mezi pryskyřicí a povrchem zubu), zatímco Bis-GMA pryskyřice má smrštění pouze 7,5 obj. %. Další výhodou je snadné vytvrzení radikálovou fotopolymerací, nízká těkavost a také fakt, že obsažené aromatické kruhy přispívají k rigiditě této pryskyřice [4].



Bisphenol A

a)

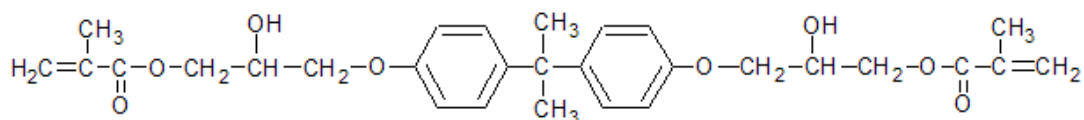


b)

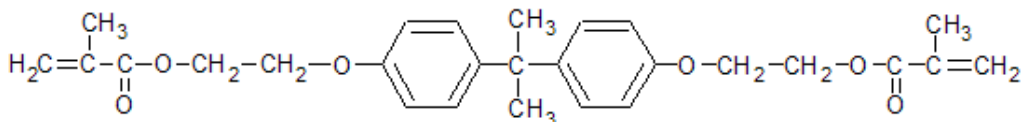
GMA

Obr. 3: a) Bisphenol A, b) glycidylmetakrylát

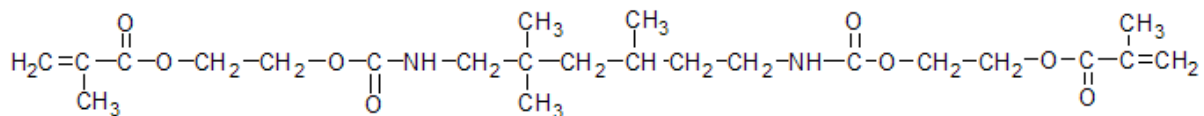
Kromě Bis-GMA se dále používá etoxylovaný Bis-GMA (EBPDMA), 1,6-bis-[2-metakryloyloxyethylkarbonylamino]-2,4,4-trimethylhexan (UDMA), dodekandiol dimetakrylát (D<sub>3</sub>MA), nebo trietylglykol dimetakrylát (TEGDMA), polyetylglykoldimetakrylát (PEGDMA) (obr. 4.) [5].



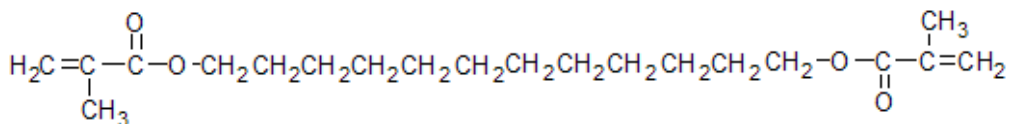
Bis-GMA



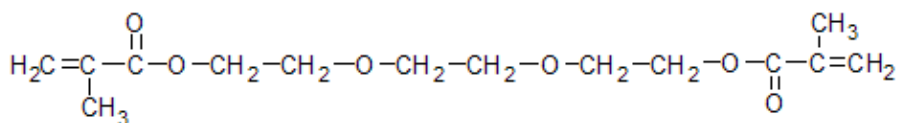
EBPDMA



UDMA



D<sub>3</sub>MA



TEGDMA

Obr. 4: Dimetakryláty používané ve stomatologických aplikacích

Radikálovou polymerací těchto vícefunkčních monomerů vzniká trojrozměrná síť. Typ použitého monomeru silně ovlivňuje reaktivitu, výslednou viskozitu, polymerační smrštění matrice, mechanické vlastnosti, absorpci vody, bobtnání vytvrzeného kompozitu. Jak bylo již zmíněno, polymerační smrštění je menší u vysokomolekulárních monomerů, než u nízkomolekulárních (Tab. 1.) [5].

Tab. 1: Polymerační smrštění některých monomerů, [5].

Monomer	$\rho_{\text{mon}}^{\text{a}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{poly}}^{\text{b}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\Delta V_p$ (%)
<b>TEGDMA</b>	1,072	1,250	-14,3
<b>UDMA</b>	1,110	1,190	-6,7
<b>Bis-GMA</b>	1,151	1,226	-6,1

<sup>a</sup> hustota monomeru

<sup>b</sup> hustota polymeru

Vysokomolekulární monomery (Bis-GMA) však bývají vysoce viskózní. Přídavek již malého množství plniva tak poskytne kompozit příliš tuhý pro klinické použití. Aby byl tento problém eliminován, bývají přidávány monomery s nízkou viskozitou, v anglické literatuře označované jako *viscosity controllers*, které kopolymerují s Bis-GMA. Většinou se jedná o metylmetakrylát (MMA), etylenglykol dimetakrylát (EDMA) a nejčastěji používaný již zmiňovaný triethylenglykol dimetakrylát (TEGDMA) (Tab. 2.) [4].

Tab. 2: Vztah mezi molekulovou hmotností a viskozitou monomerů, [5].

Monomer	Molekulová hmotnost (g/mol)	Viskozita (mPa.s)
<b>TEGDMA</b>	286	100
<b>UDMA</b>	470	5 000 – 10 000
<b>Bis-GMA</b>	512	500 000 – 800 000

### 3.1.1.1 Polymerace

Akryláty polymerují mechanismem radikálové, někdy také aniontové adiční polymerace. Výhodou je, že během této reakce nevzniká žádný nízkomolekulární vedlejší produkt. Polymerace má tři dílčí kroky: iniciaci, propagaci a terminaci. V případě radikálového mechanismu je reakce iniciována volnými radikály. Jejich vznik může být iniciován tepelně, chemicky či fotochemicky [8].

Jakmile reakce začne, monomer se začne měnit v zesíťovaný polymer, v průběhu tohoto procesu prudce roste viskozita. Celá reakce není dokončena ani po několika hodinách, avšak materiál už je dostatečně tvrdý po několika minutách. Reakce probíhá analogicky v případě chemické i fotochemické iniciace, avšak v případě fotochemické iniciace je celý proces rychlejší.

Ve fázi iniciace volný radikál napadá dvojnou vazbu monomeru, čímž se vazba otevírá a volný elektron se přesouvá na koncový atom uhlíku původní dvojně vazby. Takto je molekula monomeru aktivována a je schopna vazby s další molekulou monomeru.

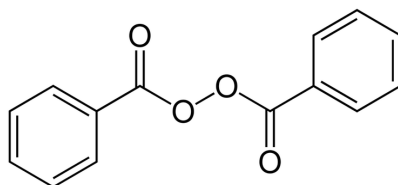
Ve fázi propagace probíhá tedy řetězová polymerace. Ta probíhá, dokud nejsou všechny volné radikály spojeny. V ideálním případě by byly všechny molekuly monomeru spojeny v polymer, avšak reálně konkurují propagaci přenosové nebo terminační reakce.

K terminaci, tedy ukončení polymerace může dojít buď přímo, rekombinací rostoucích řetězců nebo disproportionací, tzn. výměnou vodíkového atomu z jednoho rostoucího řetězce na druhý za vzniku nasyceného a nenasyceného ukončení řetězce [11].

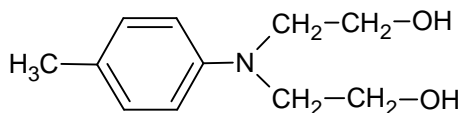
#### *Chemická iniciace*

K polymeraci pryskyřic používaných ve stomatologii může být využito chemické iniciace. Při ní musí systém obsahovat nejméně dva druhy reaktantů. Jedná se o iniciátor a aktivátor. Jako iniciátor se nejčastěji používá dibenzoyl peroxid (Obr. 5.), jako aktivátory se používají terciární aminy, jako například N,N-dimetyl-p-toluidin či bis(hydroxyetyl)-p-toluidin (Obr. 6.). Interakcí aktivátoru s iniciátorem dochází k vytvoření volných radikálů, které iniciují polymerizaci matrice.

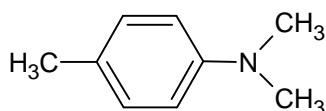
Dále je možná tzv. termochemická iniciace. Vhodné sloučeniny, např. dibenzoylperoxid, který se po dodání tepelné energie štěpí na dva volné radikály [4,12].



Obr. 5: Iniciátor: dibenzoyl peroxid



a)



b)

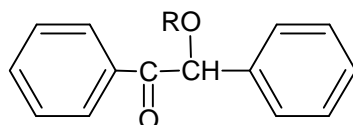
Obr. 6: Terciární aromatické aminy využívaná jako aktivátory: a) bis(hydroxyetyl)-p-toluidin, b) N,N-dimetyl-p-toluidin

#### *Fotochemická iniciace*

V tomto případě dochází k tvorbě volných radikálů rozpadem některých organických sloučenin po absorpci záření vhodné vlnové délky.

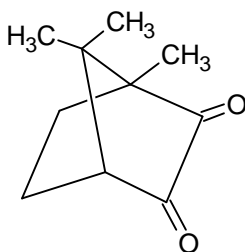
V 70. letech minulého století začaly být dostupné systémy využívající ke vzniku volných radikálů UV záření o vlnové délce 365 nm. Energie UV záření je přiměřená ke štěpení centrální vazby benzoin alkyl etheru (Obr. 7.), čímž dojde k vytvoření dvou volných radikálů. Avšak používání systémů vytvářených UV zářením má několik výrazných nevýhod. Může způsobit lokální popáleniny měkkých tkání, zároveň způsobuje poškození zrakového nervu. Zdrojem tohoto záření je rtuťová výbojka, která je poměrně drahá. Avšak v jiných ohledech

se fotochemická iniciace osvědčila, proto se hledal způsob, jak uvedené problémy eliminovat [4].

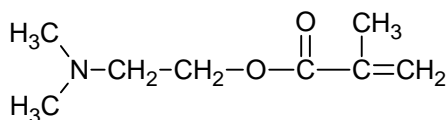


Obr. 7: Benzoin alkyl ether (R = metyl/etyl)

Začaly se používat kompozitní matrice, které je možno vytvrzovat viditelným světlem (VLA). Zdrojem volných radikálů v případě VLA kompozitů je diketon (nejčastěji kafrchinon [1,7,7-trimethylbicyklo[2.2.1.] heptan-2,3-dion]) v kombinaci s organickým aminem (N,N-dimethyl aminoethylmetakrylát). Energie nezbytná pro excitaci je menší, než v případě benzoin alkyl etherů. K excitaci dochází pomocí elektromagnetického záření s vlnovou délkou 460 – 480 nm. Velkou výhodou v použití VLA je, že ve srovnání se systémy využívajícími UV záření je výrazně větší hloubka, do které se při vytvrzování dosáhne [4].



a)



b)

Obr. 8: a) kafrchinon, b) N,N- dimethylaminoethylmetakrylát

### 3.1.2 Vláknové kompozity (FRC)

Používání vlákniny vyztužených kompozitních materiálů (FRC) ve stomatologii se dá označit za novinku, avšak díky jejich žádoucím vlastnostem našly tyto materiály aplikace o hodně dříve, zejména v různých odvětvích průmyslu. Nejvýznamnější předností kompozitů s organickými matricemi je synergická kombinace snadné tvarovatelnosti málo pevného polymeru s pevností a tuhostí vyztužujících vláken. I ty nejjednodušší kompozity nabízejí velmi žádoucí vlastnosti, jako například nízkou měrnou hmotnost, vysokou pevnost při statickém i dynamickém namáhání a vynikající odolnost vůči působení korozivních prostředí, nízkou tepelnou vodivost, elektrickou nevodivost a zanedbatelný útlum elektromagnetického záření. Tyto i jiné fyzikální a chemické vlastnosti mohou být „šity na míru“ konečné aplikaci variacemi ve strukturních parametrech, např. typ pojiva, typ vláken, forma výztuže, použitá aditiva, prostorové uspořádání výztuží a další [9, 6].

V první dekádě byl výzkum i aplikace kompozitů s pryskyřičnými matricemi stimulovány zejména vojenskými potřebami. Od poloviny osmdesátých let minulého století se těžiště postupně přesouvalo i k civilním oblastem, jako např. civilní letectví, elektrotechnika, stavebnictví, lodě, sportovní potřeby a mimo jiné také právě všeobecná medicína a stomatologie [9].

Vláknové kompozity používané ve stomatologii se poměrně liší od většiny komerčně dostupných FRC. Zubní lékař, případně laboratorní technik, který tyto materiály aplikuje musí dobře rozumět podstatě těchto materiálů i různým strukturním variacím, musí si být vědom výhod i nevýhod všech nabízených typů, aby byl schopen vybrat nejlepší variantu pro danou restorativní aplikaci. Specialista také musí dobře rozumět architektuře nosných konstrukcí, právě ta bývá klíčovým faktorem, který rozhoduje o úspěšné aplikaci protéz vyrobených z FRC [6].

FRC materiály mohou být popsány podle typu a orientace vláken. Vlákná použitá v těchto kompozitech mohou být uhlíková (karbonová), aramidová, polyetylenová, nejčastěji však skelná.

Mechanické vlastnosti FRC jsou ovlivněny několika faktory, z nichž nejvýznamnější jsou následující:

- množství vláken
- orientace vláken
- impregnace vláken polymerní matricí
- adheze mezi vlákny a matricí
- vlastnosti vláken
- vlastnosti polymerní matrice [9]

### **3.1.2.1 Typy vláken**

#### *Skelná vlákna*

Právě skelná vlákna jsou nejčastěji používanou výztuží ve vláknových kompozitech vyráběných tažením, navíjením i jinými technikami. První zmínka o nich pochází již z roku 1612 z knihy Antoniho Neri, publikované ve Florencii. Už tehdy byly překvapivé jejich neobvyklé vlastnosti, především vysoká pevnost ve srovnání s tabulovým sklem.

Nejběžnější skelná vlákna se ve světě vyrábějí především ze skloviny označované jako sklo E. Jeho základem je soustava oxidů  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3$ . Dnes se tato vlákna vyrábějí tzv. kontinuální technologií, tzn. na jednom konci pece se sází sklářský kmen a na druhém se z platinových vaniček vytahuje vlákno.

Kromě E skla se vyrábí sklo typu S a jeho komerční verze S2. Tohle sklo má ve srovnání s E sklem vyšší pevnost v tahu i modul pružnosti. Využívá se zejména v letecké a raketové technice. Dalším typem je sklo D, které má horší mechanické vlastnosti, než sklo E, avšak pro svou nízkou dielektrickou konstantu nachází uplatnění v elektrotechnickém odvětví. Sklo typu C je chemicky odolné, oproti E sklu vykazuje vysokou odolnost proti kyselinám, jeho mechanické vlastnosti jsou však horší, než v případě skla E.

Vytažený pramenec vláken se navíjí na buben. Před samotným navinutím je ještě vlákno, které je samo o sobě velmi abrazivní a lámavé, opatřeno lubrikací a apreturou. Apretační vrstva je pro použití vláken v kompozitních materiálech velice důležitá, protože zlepšuje vazbu mezi vláknem a pryskyřicí. Jako apretační činidla se nejčastěji používají organické silany[9].

### *Uhlíková vlákna*

V uhlíkových vláknech se pojí vysoká pevnost, modul pružnosti a tepelná odolnost s nízkou měrnou hmotností. Vyrábějí se z viskóзовých nebo polyakrylonitrilových (PAN) vláken a alternativně i z tzv. anizotropní smoly zvlákňované v tavenině.

Prvním výrobním krokem přípravy uhlíkových vláken je karbonizace primárního vlákna, při níž se nesmí surovina roztavit a zreagovat na nedefinovatelné produkty. Zvlákňuje se pod napětím, aby se vytvořila orientace molekul ve směru osy vlákna. Čím je tato orientace dokonalejší, tím má vlákno vyšší modul pružnosti a pevnost.

Vlákna mají v průměru obvykle 8  $\mu\text{m}$ , krystalová struktura je hexagonální, jedná se tedy o jednu z allotropických modifikací uhlíku.

Uhlíková vlákna se dělí z praktických důvodů podle hodnot modulu pružnosti a pevnosti. Vlákna získaná při teplotě 900°C až 1500°C jsou pevnější, nazývají se vysokopevnostní uhlíková vlákna (označována jako HS = „*high strenght*“). Tato vlákna jsou levnější, než následující vysokomodulová vlákna, která se získávají další karbonizací HS vláken při teplotách 2000°C až 2800°C. Tato grafitová vlákna mají menší tahovou pevnost, avšak vynikají vyšším modulem pružnosti v tahu (vysokomodulová vlákna = HM = „*high moduls*“) [9].

### *Aramidová vlákna*

Aramidová vlákna jsou založena na bázi aromatických polyamidů. Poprvé byla vyvinuta firmou DuPont a komerčně se nazývají Kevlar [15].

Modul pružnosti v tahu mají aramidová vlákna větší, než skleněná, avšak nedosahují takových hodnot, jako uhlíková. Mají však výbornou houževnatost. Ta je dána unikátním mechanismem poškození. Mechanismus poškození aramidového vlákna není stejný jako v případě křehkého lomu u vláken skelných nebo uhlíkových. Místo toho dojde k poškození malých fibril, což jsou jednotlivé pramínky aramidového vlákna na molekulární úrovni, které jsou orientovány ve směru stejném, jako celé vlákno. Tato drobná poškození jsou schopna absorbovat velké množství energie, což vede k velice vysoké houževnatosti [8, 14].

### *Polyetylenová vlákna (UHMWPE)*

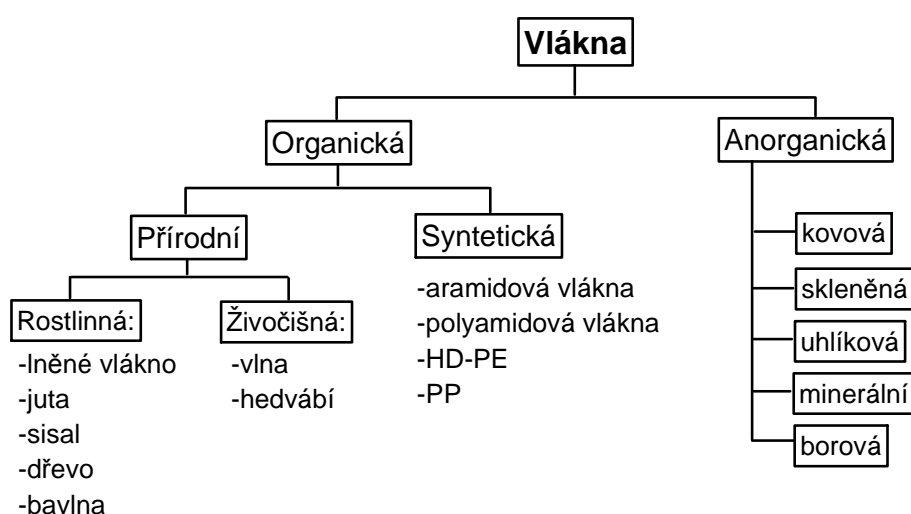
Polyetylenová vlákna o vysoké molekulové hmotnosti (UHMWPE = *ultra high molecule weight polyethylene*,  $M_w > 7 \times 10^6$ ), jsou vysoce anizotropní, mají vysoký modul pružnosti v tahu, pevnost a jsou také mimořádně chemicky stabilní. Jejich bezbarvost, nízká hustota a biokompatibilita, jim dávají potenciál stát se v budoucnu vyztužovadlem pro dentální FRC [15].

UHMWPE vlákna mohou být kombinovány s komerčně používanými matricemi, jako například vinylesterovou, epoxidovou či polyesterovou. Problémem je absence polárních skupin na povrchu vláken a nízká povrchová energie. Tím pádem se snižuje adheze mezi vláknem a matricí, což má za následek zhoršení výsledných vlastností kompozitu, protože vlákno tak nemůže předat své vlastnosti kompozitu [14, 8].



Tab. 3: Vlastnosti vláken, [8].

Vlákno	Hustota (g/cm <sup>3</sup> )	Modul pružnosti v tahu (GPa)	Pevnost v tahu (GPa)
E-sklo	2,60	76,0	3,45
C-sklo	2,49	69,0	3,30
S-sklo	2,48	85,5	4,60
Uhlíková HM	1,95	380,0	2,40
Uhlíková HS	1,75	230,0	3,40
Kevlar™ 49	1,45	130,0	3,00
UHMWPE	0,97	110,0	2,90

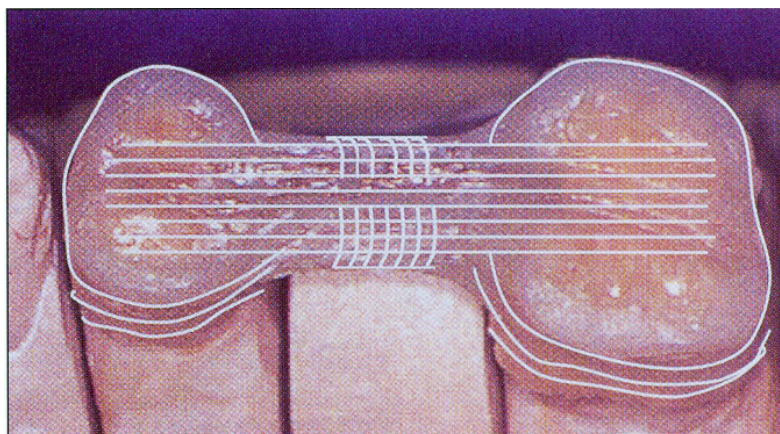


Obr. 8: Schématické dělení nejčastěji využívaných vláken, [9].

### 3.1.2.2 Orientace vláken

Vláknové kompozity jsou heterogenní anizotropní materiály, to znamená, že jejich vlastnosti závisí na směru, ve kterém jsou namáhány, což velmi úzce souvisí s orientací vláken v matrici. V případě kompozitů s jednosměrně orientovanými vlákny (vlákna paralelně v jednom směru), jsou mechanické vlastnosti materiálu nejlepší ve směru souběžnému s paralelní orientací vláken a nejhorší ve směru kolmém k vláknům. Proto se při aplikacích vyvíjí snaha umístit vyztužující vlákna ve směru paralelním se směrem působení největšího napětí (například umělý zub umístěný na můstku). Při aplikacích ale také existují místa, kdy je složité určit směr největšího namáhání, případně je na restorativní aplikaci vyvíjeno napětí z více směrů, nachází uplatnění vláknové kompozity s vlákny orientovanými ve více směrech.

Možnost rozmanitého uspořádání vláknové výtzuže nám dává rozsáhlé spektrum materiálů o různých mechanických vlastnostech. Znalost strukturních parametrů je nezbytná pro správnou aplikaci [6].



Obr. 9: Schématické znázornění orientace vláken v závislosti na směru největšího zatížení opěrné struktury z FRC [6].

### 3.1.2.3 Adheze vláken k polymerní matrici

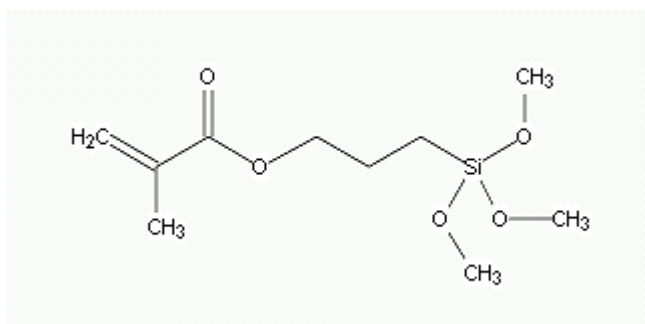
Jednou z velmi důležitých oblastí, která rozhoduje o výsledných vlastnostech vláknových kompozitů, je rozhraní mezi vyztužujícím vláknem a polymerní matricí. Vláknová výztuž je efektivní pouze v případě, kdy je na ni zátěž z matrice přenesena v plném měřítku. Toho je dosaženo pouze v případě dobré adheze mezi vlákny a matricí. Pokud je vazba narušena, napětí vyvolané zátěží se nešíří rovnoměrně a dochází tak k lokálním přepětím, nositelem zátěže se tak stává z větší části polymerní matrici, což má za následek degradaci materiálu. Dalším problémem je, že z místa, kde je vazba narušena se dále šíří praskliny do celého materiálu.

Problémem je, že pryskyřice je hydrofobní, zatímco skelná vlákna hydrofilní díky obsahu pevně adsorbovaných molekul vody či hydroxylových skupin na svém povrchu. Řešení tohoto problému spočívá v použití vhodného spojovacího činidla, nejčastěji se jedná o organokřemičité sloučeniny, nazývané též často jako „organosilany“. Jedná se o sloučeniny, ve kterých je na centrálním atomu křemíku navázán alifatický řetězec obsahující většinou na svém konci jednu nebo více skupin schopných reagovat se skupinami přítomnými v polymerní fázi. Zbývající tři vazby křemíku obsahují hydrolyzovatelné metoxy-, nebo etoxy-skupiny nebo molekuly chloru.

Tato vazebná činidla se na povrch vláken většinou deponují již v procesu jejich přípravy, kdy je vlákno nekontaminované zpracovatelským procesem. Nanášení se provádí hned na horká vlákna po jejich vytažení z trysek. Různí výrobci používají různá složení apretur i různé postupy nanášení. Typ silanu se volí takový, aby reaktivní skupina na jeho konci odpovídala polymerní matrici. Při stomatologických aplikacích se nejčastěji jako spojovací činidlo používá  $\gamma$ -metakryloxypropyltrimetoxysilan [4, 9].

Vazba mezi organosilanem a skelným vláknem vzniká tak, že nejprve dochází k hydrolyze silanů a k jejich následné kondenzační reakci s hydroxyly na povrchu vláken za vzniku poly-siloxanů. Vytvrzení vede ke vzniku několikvrstvého spojovacího filmu, který se k povrchu skelného vlákna váže prostřednictvím kovalentních a vodíkových vazeb. Problémem může být fakt, že filmy vytvořené z organosilanů mohou podléhat hydrolyze. K té dochází difúzí vody skrz polymerní matrici až k povrchu skelných vláken. To má za následek zhoršení fyzikálních vlastností [8, 16].

Zlepšování kvality vazby mezi pryskyřicí a skelným vláknem výrazně přispívá k vývoji dentálních restorativních materiálů [4].



Obr. 10:  $\gamma$ -metakryloxypropyltrimetoxysilan.

### 3.1.3 Částicové kompozity (PFC)

Částicové kompozity se ve stomatologii využívají pro léčbu menších a středních defektů, v kombinaci s vláknovými kompozity se pak používají pro náhradu celých zubů, kde PFC tvoří estetickou a otěruvzdornou vnější vrstvu, FRC pak tvoří opěrnou konstrukci [1].

Na rozdíl od vláknových kompozitů, kde je úkolem matrice především chránit výztuž před mechanickým či chemickým poškozením, udržovat ji v požadovaném směru vůči namáhání a umožnit přenos vnějšího napětí do výztuže, je matrice čističových kompozitů hlavním nositelem všech podstatných mechanicko-fyzikálních vlastností. Nositelem tuhosti je v tomto případě i polymerní matrice. Princip vyztužení a zpevnění je u PFC podstatně odlišný než u FRC. Zvýšení tuhosti má u těchto materiálů dva mechanismy. V případě běžných kompozitů je to prostá náhrada části nízkomodulové matrice vysokomodulovým plnivem. Rychlost, s jakou roste modul pružnosti s obsahem plniva, je dán především tvarem a velikostí částic. V případě, že je maximální velikost částic menší, než 0,5  $\mu\text{m}$ , stává se primárním efektem, který má vliv na modul pružnosti v důsledku vysokého vnitřního povrchu mezi plnivem a matricí, efekt imobilizace segmentů polymerních řetězců interakcemi s povrchem plniva. Tento jev je základem vysokého nárůstu modulu pružnosti. V případě, že velikost částic naklesá pod 0,5  $\mu\text{m}$ , tento efekt má pouze sekundární význam [9].

Přídavkem anorganického plniva do matrice se docílí redukce polymeračního smrštění, zvýší se modul pružnosti a sníží se koeficient teplotní roztažnosti. Typ použitého plniva má rozhodující vlastnosti pro výsledný materiál. Dentální kompozity můžeme na základě velikosti částic rozdělit do pěti tříd [4]:

Tradiční kompozity (*traditional composites*) obsahují částice skleněného plniva v rozsahu velikostí od 10 do 20  $\mu\text{m}$ , největší potom až okolo 40  $\mu\text{m}$ . Obsah plniva se pohybuje od 70% do 80% hmotnosti. Problémem tohoto materiálu je špatný povrch, ze kterého ční částice plniva ven. To má za následek degradaci způsobenou vypadáváním částic z povrchu.

Dalším případem jsou kompozity označované jako *macrofilled resins*, kde se velikost částic plniva pohybuje od 1 do 5  $\mu\text{m}$ , plnivo tvoří 77% až 88% hmotnosti.

Dále se používají tzv. *microfilled resins*, kde se nachází plnivo o průměrném rozměru 0,02  $\mu\text{m}$ . Díky malé velikosti částic je povrch rozhraní mezi částicemi a pryskyřicí velký, tím pádem dochází ke zmíněnému efektu imobilizace segmentů polymerních řetězců a tedy k růstu modulu pružnosti. Další výhodou je velmi hladký povrch, který je odolný proti oděru.

Kvůli vysokému měrnému povrchu je však obtížné dosáhnout vysokého obsahu plniva. Aby byly všechny částice v kontaktu, je nutné velké množství matrice. Proto v těchto případech dosahuje množství plniva méně než 35% hmotnosti, což je v porovnání s tradičními kompozity velmi málo.

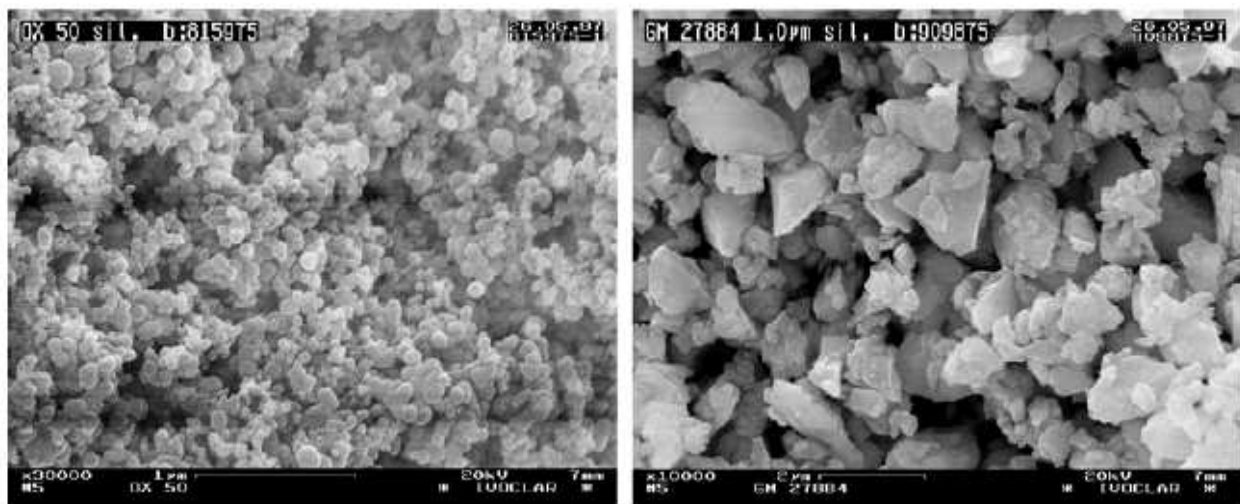
Hybridní/směsné kompozity (*hybrid or blended composites*) obsahují jednak velké částice o průměrných velikostech od 15 do 20  $\mu\text{m}$  a zároveň malé množství částic s velikostí okolo 0,05  $\mu\text{m}$ . Je dobré zmínit, že většina materiálů dnes obsahuje malé množství mikroplniva, avšak jejich vlastnosti jsou ovlivněny zejména velikostí těch největších částic.

Hybridní kompozity o malé velikosti částic (*small-particle hybrid composites*) obsahují částice v průměru menší, než 1  $\mu\text{m}$  s typickou distribucí od 0,1 do 6,0  $\mu\text{m}$ . Tento typ materiálů byl navrhnout, protože se snaží kombinovat výhody částicových kompozitů o různé velikosti plniv [4, 17].

### 3.1.3.1 Typy plniva

Plnivo je důležité z mnoha důvodů, například zvýšení pevnosti, propustnost pro rentgenové záření, odolnost proti odírání, modul pružnosti v ohybu, koeficient teplotní roztažnosti, redukce polymeračního smrštění a také usnadňuje vlastnosti materiálu pro snadnou aplikaci.

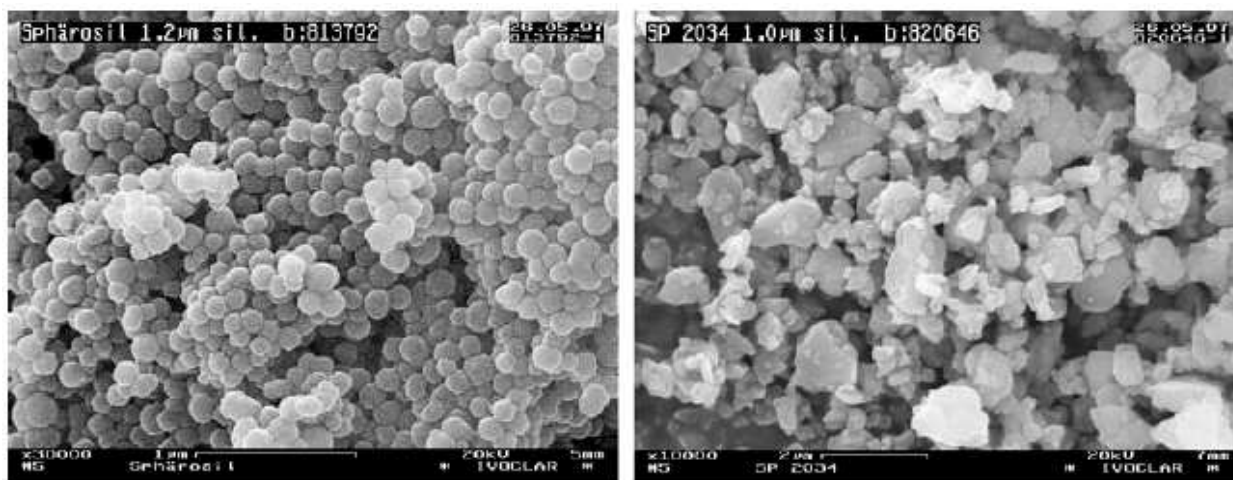
Pro částicové kompozity používané ve stomatologii se nejčastěji plniva jako je silika (rozptýlený amorfni oxid křemičitý – mletý křemen) (Obr. 10.), Ba a Sr silikátová skla (Obr. 10.), Zn skla, Ba/Sr fluoro silikátová skla (Obr. 9.), Si skla, dále také Li/Al, Ba/Al, Sr/Al silikátová keramika. Nejtvrďší z uvedených je křemen, který dodává kompozitu vysokou odolnost proti opotřebení, Ba skla zase nabízí radioopacitu.



a)

b)

Obr. 11: Plniva používaná pro PFC ve stomatologii: Zr/Si smíšený oxid (a), Ba fluoro silikátové sklo (b), [22].



a)

b)

Obr. 12: Plniva používaná pro PFC ve stomatologii: silika (a), Ba silikátové sklo (b), [22].

### 3.1.3.2 Adheze částic k polymerní matici

U částicových kompozitů je vliv adheze na výsledné vlastnosti ještě výraznější než u kompozitů vláknových. V případě částicových kompozitů je matrice nosným médiem a vliv plniva se projevuje buď náhradou více neformovatelné matrice tuhým plnivem, imobilizací části matrice v mezivrstvách a změnami v morfologii matrice, které mohou vést ke změnám v její mechanické odezvě. Zvyšování adheze má ve většině případů pozitivní vliv na růst pevnosti a modulu pružnosti, dochází však téměř vždy k poklesu houževnatosti [9].

Anorganické plnivo se pro zlepšení adheze impregnuje ještě před smícháním s polymerní maticí organosilany. Nejčastěji se používá  $\gamma$ -metakryloxypropyltrimetoxysilan (Obr. 9.). Princip funkce těchto organokřemičitých činidel byl již zmíněn výše v kapitole týkající se vláknových kompozitů.

### 3.1.4 Dentální adheziva

Experimenty s vazbou akrylových pryskyřic na sklovinu a dentin začaly v padesátých letech minulého století. Základem dentálních adheziv jsou látky, které spolu reagují za vzniku polymeru. Při aplikaci se tedy jedná o tekutý monomer, který se vytvrzuje a vzniká pevná látka. Adheze na povrchu adheziva je z funkčního hlediska velmi důležitá a rozhoduje o úspěchu celé restorativní aplikace. Na rozdíl od ostatních technologických odvětví je mechanismus adhezivního spoje v zubní medicíně komplikován faktem, že zubní lékař pracuje s „živým“ biologickým materiálem, který má komplikované chemické složení, strukturu a tvar. [19, 21].

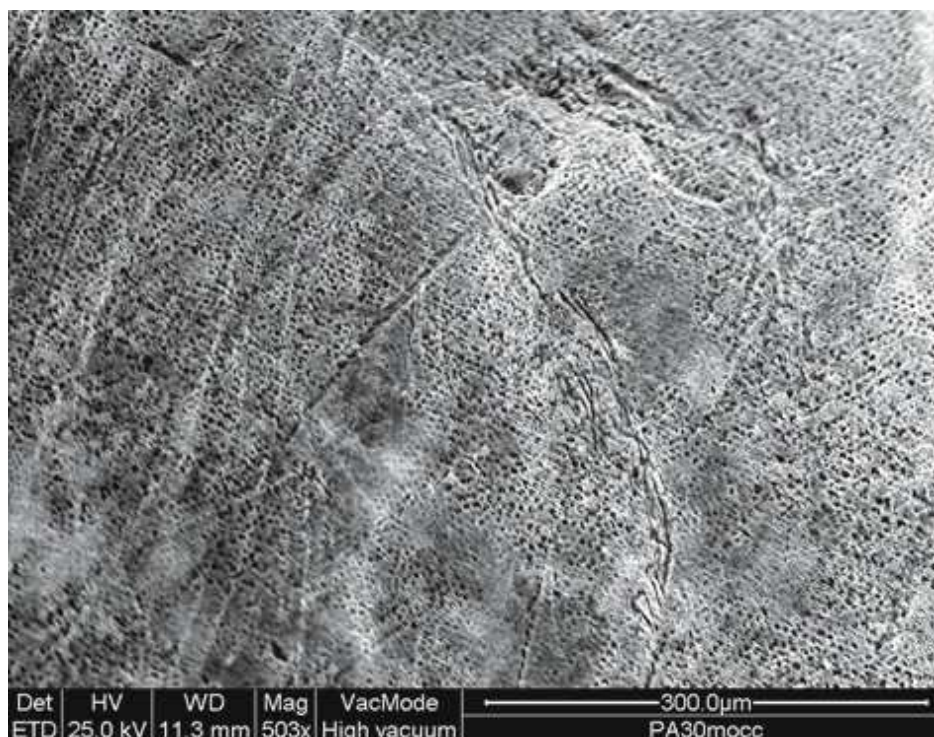
O nejvýraznější pokrok v této oblasti se zasloužil Dr. Michael Buonocore, který pomocí kyseliny fosforečné naleptával povrch sklovinu, což má za následek zvýšení pevnosti adhezivního spoje mezi pryskyřicí a sklovinou. Důvodem nižší adheze k nenaleptané sklovině je velmi malá porozita pro infiltraci pryskyřice. Naleptáním dochází k demineralizaci vedoucí ke vzniku mikropórů, dále také dojde ke zvýšení povrchové energie sklovinu (monomery pryskyřice tak snáze procházejí vytvořenými mikropóry). Používal 85% kyselinu fosforečnou, kterou nechal působit na sklovinu po 30 s, následovalo opláchnutí vodou. V dané době byla jeho práce označena jako velmi kontroverzní, protože aplikoval velmi silné kyseliny, které se průmyslově využívaly pro naleptávání povrchu kovů. Koncentrace používané kyseliny



fosforečné byla později snížena na 50%, dnes se používá 32–37% kyselina působící po dobu 20–30 s. V současné praxi se tyto činidla používají dvěma způsoby, ve formě gelů (lepší manipulace, zároveň také nedochází k devitalizaci dřeně zubu skrze porózní dentin) bývají aplikovány tzv. total-etch technikou, kdy se sklovina a dentin upravují v jednom kroku. Dalším používaným typem aplikace je tzv. self-etching technika, v tomto případě adhezivum obsahuje kyselý monomer, který je polymerizovatelný a současně upravuje dentin, eliminuje se tedy fáze odstraňování kyseliny fosforečné ze skloviny a dentinu. [19].

Na vazebný mechanismus současných adheziv může být nahlíženo jako na proces záměny anorganické zuboviny monomerem pryskyřice, která je in situ zesíťována, čímž je zablokována v mikropórech vzniklých naleptáváním skloviny či dentinu. Primárním mechanismem, kterým je dosaženo této mikromechanické vazby je difuze. Zároveň je pevnost spoje zajištěna chemickou vazbou mezi specifickým monomerem a vápníkem v hydroxyapatitu, hlavní anorganické složce zubu.

Sílu adhezního spojení dále podstatně ovlivňuje povaha substrátu. Obecně je náročnější vazba s dentinem, který má komplexní a hydratovanou strukturu. Dentin je komplikovaným substrátem a aby bylo dosaženo dobré vazby, je nezbytná důkladná znalost jeho struktury a složení. Zatímco v případě skloviny se jedná o téměř uniformní vazebný substrát obsahující 90 obj.% anorganické složky (hydroxyapatit) a velmi málo intersticiální vody, dentin je komplexním kompozitním materiálem obsahujícím méně než 50 obj.% anorganické složky a vysoký obsah vody (21 obj.%) a organické složky (převážně kolagen). Kromě toho má dentin tabulární strukturu spojenou s dření, jedná se tedy o živý dynamický substrát, ve kterém dochází kvůli biologické aktivitě k nepřetržitým změnám. Dále musí být brán zřetel na typ zubu, místo vazby i na kvalitu zubu (stáří) [20].



Obr. 13: Sklovina naleptaná 36% roztokem kyseliny fosforečné po dobu 30 s, viditelná je vzniklá porézní struktura po demineralizaci [18].

### **3.1.4.1 Pryskyřičné kompozity**

Tyto estetické materiály bývají používány k opravě zubů, které jsou zasaženy zubním kazem nebo bývají poškozeny následkem úrazu. Většina těchto materiálů je založena na zmiňované Bowenově pryskyřici bis-GMA. Tyto pryskyřice jsou vytvrzovány viditelným světlem, obvykle s vlnovou délkou okolo 470 nm.

Pryskyřičné kompozity jsou esteticky atraktivní, protože jsou průsvitné, dají se snadno barvit do různých odstínů, které odpovídají přirozeným barvám zubů, jsou barevně stabilní. Další výhodou je dobrá odolnost proti vlivům orálního prostředí jsou značně odolné proti jakémukoli opotřebení. Velkou nevýhodou je však jejich slabá adheze k dentinu způsobená hydrofobním charakterem těchto pryskyřic, tím pádem je povrch zubu pryskyřicí nedostatečně smáčen. Tento problém je ještě umocněn polymeračním smrštěním pryskyřice. Adheze bývá zvyšována povrchovými úpravami pomocí gelu kyseliny fosforečné. Pomocí této technologie dosahuje pevnost adhezního spoje mezi pryskyřicí a sklovinou hodnot 20 – 24 MPa, ve srovnání s tím dosahuje pevnost vazby s dentinem pouze 8 – 15 MPa [25].

### **3.1.4.2 Polykarboxylátové cementy**

Prvním restorativním dentálním adhezivem byl zinkoxid polykarboxylátový cement. Tento materiál se skládá z deaktivovaného oxidu zinečnatého (90%) a oxidu hořečnatého (10%). Deaktivace oxidu zinečnatého je dosaženo zahříváním, jeho barva se tím mění na světle žlutou následkem ztráty malého množství kyslíku, což vede ke vzniku nestechiometrického oxidu. Tento zásaditý prášek bývá vytvrzen reakcí s vodným roztokem kyseliny polyakrylové. Výsledný materiál je přiměřeně křehký, avšak po určitý čas po reakci si ponechává plastický charakter. Zatvrdlý cement se skládá se zinek-polyakrylátu jako matrice a z nezreagovaných oxidů – zinečnatého a hořečnatého jako plniva.

Polykarboxylátové cementy jsou používány v různých klinických procedurách. Výhodou těchto materiálů je velmi dobrá adheze těchto materiálů k různým substrátům, proto bývají použity jako prvotní výplň kazů, dříve než je aplikován hlavní restorativní materiál, dále nachází uplatnění při připevňování korunek či ortodontických zámečků [25].

### **3.1.4.3 Sklo-ionomerní cementy**

Sklo-ionomerní cementy bývají popisovány jako hybridy dentálních silikátů a zinkoxid polykarboxylátů. Pro tento typ materiálů musela být vyvinuta nová skla, protože sklo musí být dostatečně bazické, aby reagovalo s vodným roztokem kyseliny polyakrylové. Ke sklovině i dentinu se vážou bez výrazného uvolňování tepla, a bez objemového smrštění. Další výhodou je jejich biokompatibilita s dřevem i ozubíci a jejich koeficient teplotní roztažnosti je srovnatelný s teplotní roztažností zubu.

Výraznou nevýhodou těchto materiálů je fakt, že tyto cementy jsou značně náchylné k působení vlhkosti, jsou velice křehké a snadno se opotřebí. Aby se předešlo těmto problémům, byly vyvinuty pryskyřičí modifikované sklo-ionomerní cementy. Ty obsahují hlavně sklo-ionomerní složku (ve vodě rozpustná polymerní kyselina), sklo-ionomerní cement, vodu a navíc organický monomer, který je vytvrditelný světlem a zároveň také jeho iniciační systém. Jako rozpouštědlo organických i vodných komponent se používá 2-hydroxyethylmetakrylát (HEMA), která tyto komponenty sdružuje do jedné fáze. Jejich problémem je absorpce vody, což vede k degradaci vazeb mezi složkami kompozitu. Ale i přes tuto nevýhodu jsou tyto materiály zajímavé pro klinické aplikace, protože se vyznačují velmi dobrou adhezí ke sklovině i dentinu, smyková pevnost vazby k dentinu je

několikanásobně vyšší, než v případě klasických sklo-ionomerů, uvolňují fluoridy a dále je také možná kontrola procesu síťování. Nejčastěji se používají pro dětský, mléčný chrup, protože jejich hydrolytická degradace zpřičňuje relativně krátkou životnost [25].

#### **3.1.4.4 Kompomery**

Anglicky se kompomery označují jako polyacid-modified composite resins. Jejich vlastnosti se nejvíce blíží klasickým pryskyřičným kompozitům (vytvrzování probíhá mechanismem adiční polymerace po ozáření viditelným světlem, obsahují anorganické plnivo), ale vykazují i některé vlastnosti charakteristické pro sklo-ionomerní cementy, obsahují totiž monomer mající kyselou funkční skupinu, nejčastěji TCB (butan-1,2,3,4-tetrakarboxylová kyselina modifikovaná polymerizovatelnými hydroxyetyl metakrylátovými řetězci). Kompomery jsou velmi estetické a používají se v řadě různých aplikací, které vyžadují dostatečnou pevnost adhezního spoje [25].

### **3.2 Adheze**

Pro vystihnutí podstaty adheze bylo navrženo více různých definic, avšak žádná z nich uspokojivě nevystihuje tento problém po všech stránkách. Správná definice by měla obsahovat zároveň termodynamické i mechanické aspekty adheze. Proto existuje více teorií, kdy každá z nich je použitelná za jiných okolností, avšak žádná není univerzální.

Adheze popisuje stav, kdy jsou dvě odlišná tělesa vázána k sobě těsným povrchovým kontaktem takovým způsobem, že je přes tento spoj umožněn přenos mechanické síly či práce. Povrchové síly držící dvě tělesa (fáze) pohromadě mohou být založeny na van der Waalových silách, chemické vazbě, elektrostatických silách či na difúzi. Mechanická pevnost tohoto spoje však není determinována pouze uvedenými silami, ale zároveň také mechanickými vlastnostmi mezifázového rozhraní a obou fází, protože k lomu může také dojít v objemu fáze, blízko k rozhraní. Na kohezní pevnosti (kohezní síly – adheze v objemu fáze) dané fáze tedy záleží stejně jako na adhezní pevnosti [26].

#### **3.2.1 Ideální adhezní síla**

Volná energie potřebná k reversibilnímu oddělení dvou fází z jejich rovnovážné polohy za konstantní teploty a tlaku je adhezní práce. Síla potřebná k tomuto oddělení působící na jednotku plochy se nazývá ideální adhezní síla  $\sigma^a$ .

Ideální adhezní síla bývá při výpočtech až o dva řády vyšší, než reálná. Ideální adhezní sílu však můžeme uvažovat pouze v případě, že je proces oddělení dvou fází reversibilní. V praxi však tato situace nenastává téměř za žádných okolností. Ve většině reálných systémů je tento proces nevratný, doprovázený velkou viskoelastickou ztrátou. Reálná mechanická síla adhezního spoje je určena zejména povahou přítomných defektů a také viskoelastických vlastností systému [26].

#### **3.2.2 Reálná adhezní síla**

Reálná adhezní síla bývá obvykle o jeden až dva řády menší, než ideální, kvůli nevyhnutelné přítomnosti defektů na mezifázovém rozhraní. Únava materiálu je znatelná



právě okolo těchto defektů, tím pádem v těchto místech je lokální napětí o hodně větší, než průměrné. Pokud místní napětí převyšuje pevnost, objevuje se prasklina.

Deformační energie se tedy skládá zejména z vratné práce adheze či koheze a nevratné viskoelastické ztráty (práce vykonaná na deformaci adhezní vrstvy),

$$G = W_C + W_P, \quad \text{pro kohezní lom} \quad (1)$$

$$G = W_A + W_P, \quad \text{pro adhezní lom} \quad (2)$$

kde  $W_C$  je termodynamická kohezní práce,  $W_A$  je termodynamická práce adheze a  $W_P$  je práce vykonaná na deformaci adhezní vrstvy. V případě ideálně nedeformovatelného materiálu,  $G = W_C$  či  $W_A$ , protože neuvažujeme plastické prodloužení. Reálná adhezní (či kohezní) síla je tedy ovlivněna velikostí defektu, lomovou energií a viskoelastickými vlastnostmi dvou fází. Tyto vlastnosti závisí také na teplotě. Ve většině případů je tedy proces lomu nevratným dějem.

Pokud má termodynamická adhezní práce kladnou hodnotu, vazba bude stabilní, v případě negativní hodnoty adhezní práce bude vazba nestabilní [26].

### 3.2.3 Formování adhezní vazby

Prvním krokem při tvorbě adhezního spoje je kontakt obou fází zajištěný smáčením. Molekuly se tak začnou pohybovat tak, aby dosáhly preferovaných konfigurací. Tím je dosaženo adsorpční rovnováhy, dále vzniká zóna difúzního rozhraní případně dochází k formování prvních chemických vazeb skrz rozhraní [26].

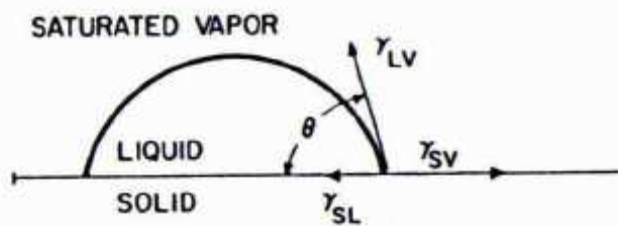
#### 3.2.3.1 Smáčení

Smáčení může ovlivňovat adhezi dvěma způsoby. Zaprvé, neúplné smáčení má za následek tvorbu mezifázových defektů, čímž se snižuje pevnost spoje. Zadruhé, lepší smáčení může zvyšovat pevnost adhezní vazby zvyšováním adhezní práce, která je přímo úměrná lomové energii.

Adheze je primárně způsobena van der Waalsovými silami existujícími napříč rozhraním. Kontakt dvou pevných látek je omezen pouze na ty oblasti, kdy se povrchy dotýkají, efektivní pevnost vazby je velmi nízká, pokud ovšem nedojde rozsáhlou úpravou k odstranění nerovností na povrchu materiálu. Povrchové znečištění je dalším faktorem, který negativně ovlivňuje vlastnosti styčných ploch. V případě kontaktu pevné látky a kapaliny může být dosaženo velmi těsného kontaktu za předpokladu, že kapalina není příliš viskózní a zároveň že existuje termodynamická hnací síla. Uvedené souvislosti se většinou vyjadřují jako povrchová napětí (povrchová volná energie)  $\gamma$ . Kapka se vždy snaží zaujmout stav s nejnižší energií, tzn. že se snaží zaujmout tvar koule. Z Duprého rovnice vyplývá, že termodynamická adhezní práce (práce potřebná k oddělení jednotkové plochy dvou fází) je sumou těchto povrchových napětí:

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (3)$$

Indexy S, L a V poukazují na skupenství (pevné, kapalné a plynné). Z Duprého rovnice je možno vyčíst, že smáčení bude preferováno, pokud povrchové energie dvou složek jsou velké a povrchová energie jejich rozhraní je malá.



Obr. 14: Kontaktní úhel  $\theta$  a povrchové energie  $\gamma$  pro kapku kapaliny na pevném povrchu [26].

Kontaktní úhel  $\theta$  a rovnováha smáčení jsou určovány dle Youngovy rovnice získané na základě rovnováhy horizontálních sil:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta \quad (4)$$

### 3.2.3.2 Difúze

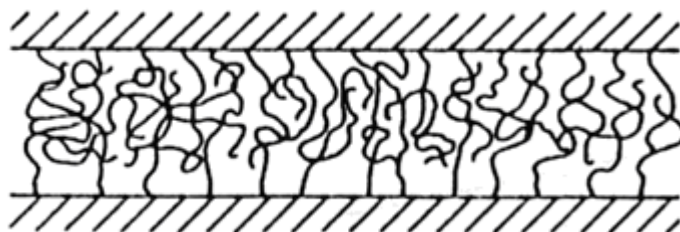
V případě, že dvě fáze dosáhnou kontaktu smáčením na molekulární úrovni, segmenty jejich makromolekul budou difundovat skrze rozhraní do různých vzdáleností. Rozsah difúze záleží na vlastnostech materiálů a na vazebných podmínkách. V případě jednoduchých tekutin, smáčení i difúze nastávají současně, po vzájemném kontaktu dojde k téměř okamžitému zmizení rozhraní. V případě polymerů se jedná o dvoustupňový proces, smáčení je následováno interdifúzí. Proces je dokončen po proniknutí mnoha segmentů polymerních řetězců skrze rozhraní, čímž se vytvoří síť vzájemně propletených řetězců. Tím dojde k zániku původního rozhraní.

Různé polymery jsou obvykle nekompatibilní, v případě polymerů s dlouhými řetězci je také typická vysoká viskozita, tím pádem jsou jejich difúzní koeficienty poměrně nízké, což znamená, že pronikání čistých makromolekul skrze rozhraní je velmi nepravděpodobné. Avšak experimentálně bylo určeno, že v případě rozdílných polymerů stačí ke zformování stabilní difúzní mezivrstvy pronikání segmentů makromolekul. Podmínkou pro míšení na molekulární úrovni je:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \leq 0, \quad (5)$$

kde  $\Delta G_m$  je Gibbsova volná směšovací energie,  $\Delta H_m$  je směšovací entalpie,  $\Delta S_m$  je entropie, která bývá obvykle v případě makromolekul velmi malá, kvůli sníženému počtu možných konfigurací řetězců.

Rozsah difúze na molekulární úrovni skrze rozhraní určuje strukturu zóny mezi oběma plochami, což má velký vliv na pevnost adhezní vazby. Pokud je difúze zanedbatelná, rozhraní bude mít ostrou povahu. V takovém případě, kdy je interakce obou ploch založena pouze na disperzních silách, adhezní pevnost bude velmi nízká, protože na molekulární úrovni bude při působení napětí docházet k prokluzování. U ostrého rozhraní lze dosáhnout vysoké pevnosti pouze v případě existence silných polárních interakcí či chemických vazeb [26].

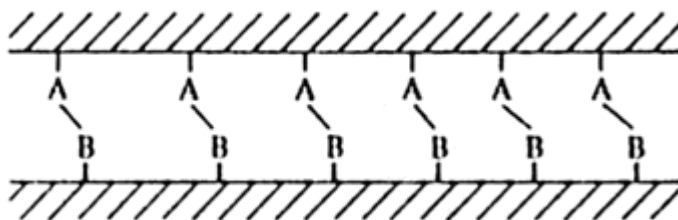


Obr. 15: mezifázová vazba tvořená difúzí [27].

### 3.2.3.3 Adheze chemickou vazbou

Chemické vazby skrze plochy obou fází mohou výrazně zvýšit pevnost adhezního spoje tím, že zabraňují molekulárnímu prokluzování v případě ostrých rozhraní a zároveň zvyšuje lomovou neryji tím, že zvyšuje přitažlivost obou fází. Chemická vazba může být v tomto případě kovalentní, iontová, vodíková či interakce Lewisovy kyseliny a báze skrze rozhraní.

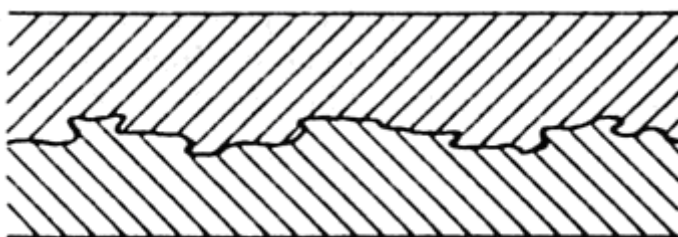
Kvůli velmi tenké povaze rozhraní je velmi těžké chemickou vazbu detekovat. V některých případech se za účelem zvýšení pevnosti adhezního spoje materiály deponují vazebnými činidly, většinou na bázi organosilanů [26].



Obr. 16: Mezifázová vazba tvořená chemickou vazbou [27].

### 3.2.3.4 Mechanická adheze

Povrchová drsnost zvyšuje pevnost adhezního spoje tím, že zvyšuje styčnou plochu, podporuje smáčení i vzájemné mechanické ukotvení. Další nespornou výhodou je fakt, že drsný povrch zabraňuje šíření trhlin. Všechny tyto vlastnosti výrazně zvyšují pevnost adhezního spoje, vzájemné mechanické spojení je však nejefektivnější. Mechanické spojení nám dává velmi pevný adhezní spoj, který je odolný proti hydrolytické i tepelné degradaci. Dobré adheze je tímto mechanismem dosaženo zatečením adheziva do dutinek substrátu, po vytvrzení jsou tedy oba substráty vzájemně přidržovány mechanicky [26].



Obr. 17: Mezifázová vazba tvořená mechanickou adhezí [27].

### 3.2.4 Porušení adhezního spoje

Reálná pevnost materiálu bývá ve většině případů podstatně nižší, než teoretická (ideální), protože materiál obsahuje celou řadu defektů či trhlin způsobujících lokální napětí, které snadno překračuje lokální pevnost. Navíc také může při působení malých napětí docházet k plastické deformaci. Pevnost materiálu tedy záleží zejména na přítomnosti drobných defektů a dále také na mechanismu lomu. Mechanismus lomu bývá velmi významný v případě použití mnoha destruktivních metod, které se používají k měření pevnosti adhezních spojů. Mezi nejvýraznější (degradabilní) faktory, které ovlivňují pevnost adhezního spoje patří především teplota a její výkyvy, intenzita aplikované zátěže, časové změny aplikovaného zatížení a vlhkost okolního prostředí [26, 28].

#### 3.2.4.1 Oblast lomu

Rozhraní dvou fází může být buď ostré, nebo difúzní. Difúzní fázové rozhraní se vyskytuje například mezi termoplastickými polymery s podobnou polaritou. V takovém případě není možné dosáhnout čistého oddělení, protože molekulární segmenty na rozhraní obou polymerů jsou vzájemně propletené. Na druhou stranu, pokud na rozhraní dochází buď k malé, či žádné difúzi, rozhraní je ostré. Tento jev se vyskytuje v případě vazby mezi polárním a nepolárním polymerem, dále v případě vazby termoplastického polymeru s reaktoplastem (zesíťovaná struktura) a nakonec také v případě vazby mezi polymerem a anorganickým materiálem. V těchto případech je možné vázané materiály (fáze) čistě rozdělit.

Separace dvou materiálů v oblasti jejich rozhraní je možná v případě, že pevnost v oblasti rozhraní je menší, než pevnost v objemu jednoho z materiálů (koheze). Podle Griffithova kritéria, k lomu v rozhraní dochází, když:

$$\left( \frac{E_{12} G_a}{a_{12}} \right)^{\frac{1}{2}} < \left( \frac{E_2 G_2}{a_2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

kde  $G$  je lomová energie,  $E$  je elastický modul,  $a$  je poloměr trhlin a zároveň fáze 1 je pevnější, než fáze 2. V případě absence chemických vazeb na mezifázovém rozhraní platí:

$$E_{12} \cong (E_1 \cdot E_2)^{\frac{1}{2}} a \quad (7)$$

$$G_a \cong (G_1 \cdot G_2)^{\frac{1}{2}}, \quad (8)$$

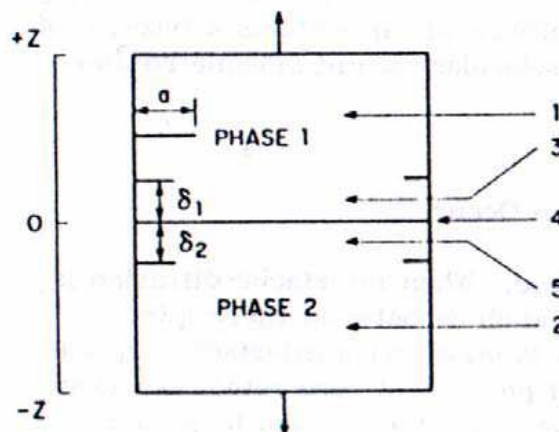
proto můžeme formulovat podmínku pro rozdělení látek na jejich rozhraní:

$$\frac{a_2}{a_{12}} < \left( \frac{E_2 \cdot G_2}{E_1 \cdot G_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Ke vzniku a šíření lomu může dojít v pěti různých oblastech (obr. 13.):

- kohezní porušení v objemu fáze 1 (1),
- kohezní porušení v objemu fáze 2 (2),
- kohezní porušení fáze 1 v tenké vrstvě velmi blízké rozhraní (3),

- kohezní porušení fáze 2 v tenké vrstvě velmi blízké rozhraní (5),
- porušení vazby v rozhraní (4)



Obr. 18: Pět možných oblastí narušení adhezního spoje [26].

Určit přesné místo iniciace defektů je často velmi obtížným úkolem. Účelně se dá použít celá řada metod, které je možno také kombinovat. Mezi užitečné metody patří například měření kontaktního úhlu, optická mikroskopie, skenovací a transmisní elektronová mikroskopie, interferometre, ESCA mikroskopie a mnoho dalších [26].

### 3.3 Měření pevnosti adhezního spoje

Pevnost adhezního spoje je jednou z nejvýznamnějších vlastností materiálového inženýrství, proto byla pro měření pevnosti adhezního spoje vyvinuta celá řada metod. Integrita adhezního spoje závisí na dvou faktorech, zaprvé na kvalitě rozhraní adheziva a substrátu a zadruhé, na schopnosti adheziva snést aplikovanou zátěž. Testy, kterými je měřena pevnost adhezního spoje jsou buď destruktivní, které zřetelně převládají nebo nedestruktivní, které mohou být založeny pouze na vizuálním zkoumání nebo si vyžadují použití náročnějšího analytického vybavení.

#### 3.3.1 Destruktivní testy

V případě destruktivního testu je na vzorek aplikováno napětí a následně se sleduje druh povaha i rozsah poškození. Hlavní měřenou veličinou bývá síla, která je potřebná ke kritickému narušení adhezního spoje. Destruktivní testování probíhá ve většině případů tak, že vzorky jsou umístěny do testovacího zařízení a výstupní hodnoty tohoto měření se pak srovnávají s hodnotami vzorku, o kterém je známo, že síla jeho adhezního spoje je dostatečná. Po testování bývá oblast spoje velmi pečlivě prozkoumána. Toto zkoumání často vede k odhalení problémů a defektů, které špatnou pevnost spoje zapříčinily [28, 29].

Jako příklady destruktivních testů můžeme uvést následující:

##### *Tahový test (tensile test)*

Tímto testem se zjišťuje tahová pevnost tuhých spojů. Tahová síla těchto spojů je definována jako tahové zatížení na jednotku plochy, které je potřebné k narušení této vazby.

Vzorek je zatěžován pomocí dvou svorek, které jsou orientovány tak, že udržují působící zatížení v jedné ose. Tento druh testu bývá využíván zejména k měření tahové pevnosti adhezního spoje mezi dvěma různými materiály.

#### *Smykový test (lap-shear test), (obr. 19.)*

Pomocí tohoto testu je možno měřit smykovou pevnost adheziva. Jedná se o nejčastěji používaný typ destruktivních testů, zejména proto, že příprava vzorků není příliš nákladná, je jednoduše proveditelná a samotné testování není příliš složité. Problémem však bývá minimalizovat či úplně eliminovat napětí způsobená ohybem vzorku, protože při standardním provedení těchto testů se často objevuje úhel, pod kterým dochází k odlupování v ploše adhezního spoje.

Testování probíhá tažením za dva konce vzorku, které se překrývají v místě jejich adhezního spoje, které je takto smykově napínáno. Tento druh testování vyžaduje ze statických důvodů provedení s větším počtem vzorků, obvyklý počet vzorků je pět.

#### *Peel test, (obr. 20.)*

Dobře navrženým adhezním spojením můžeme zvýšit odolnost proti odlupování, avšak nikdy nemůžeme eliminovat všechny síly, které odlupování způsobují. Protože adhezní spoj je obecně špatně odolný proti loupání, jsou testy měřící odolnost materiálů v tomto ohledu velmi důležité. Při těchto testech jsou od sebe adheziva odtrhávána nejčastěji pod úhlem 90° či 180°. Hodnoty jednotlivých druhů těchto testů se od sebe mohou značně lišit, je tedy nutné jasně specifikovat konkrétní metodu, která byla použita. Pevnost adhezního spoje totiž závisí jednak na jeho tloušťce, jednak na úhlu, pod kterým je zatěžováno. Tyto efekty jsou také silně závislé na elasticitě adheziv. Navíc v průběhu testování dochází ke kolísání hodnot pevnosti. Kolísání závisí na typu adheziva i substrátu a také na podmínkách, při kterých je test prováděn. Jednou z podmínek pro správné provedení testu je, že vzorek nesmí v rozhraní obsahovat žádné dutiny.

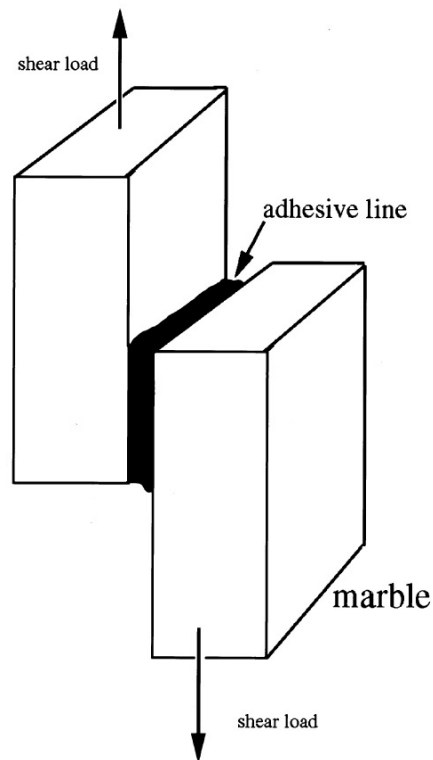
Mezi další typy destruktivních testů patří například testy únavy materiálu (fatigue tests-), kdy je na adhezní spoj opakovaně aplikováno definované napětí. Dále se materiál testuje pomocí nárazových testů (impact tests), kdy se na materiál aplikuje jednorázově velká síla. Při testu vlivu prostředí (environmental test) se sleduje úbytek pevnosti způsobený vystavením materiálu vlivům prostředí, ve kterém tento materiál často nachází svou konečnou aplikaci. Pokud je tento test praktikován v laboratoři, je možno vymodelovat umělé podmínky (tzv. umělé stárnutí), které znásobují vlivy reálného prostředí [29].

### **3.3.2 Nedestruktivní testy**

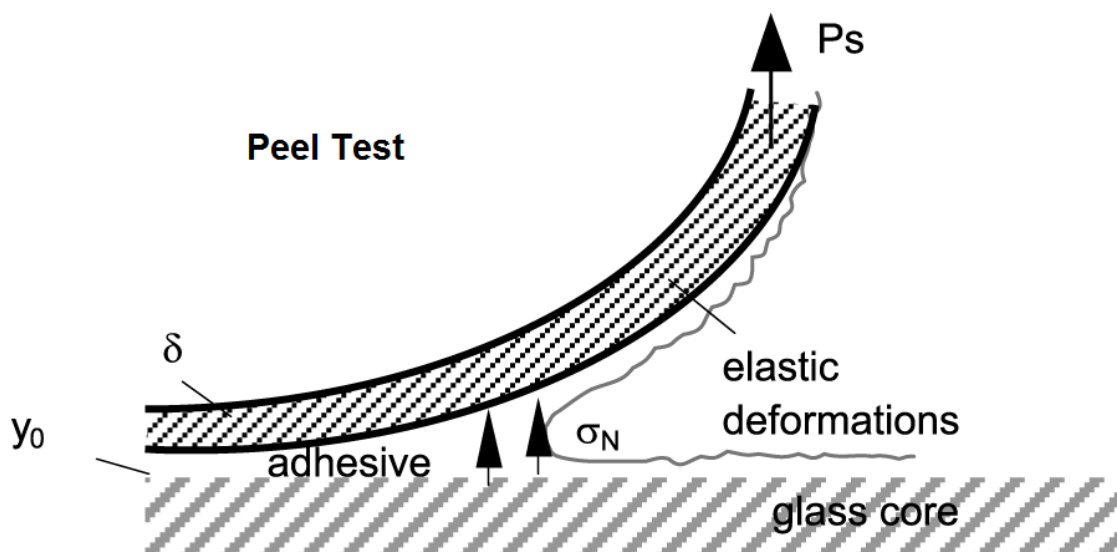
Nedestruktivní testy jsou většinou daleko ekonomičtější, než ty destruktivní. V první řadě poskytují kvalitativní informace týkající se pevnosti spojení. Při nedestruktivních metodách je na vzorek materiálu aplikován energetický puls a poté se identifikuje část energie, kterou je možno přičíst ztrátám vzniklým díky dějům probíhajícím v rozhraní. Dokonce i pouhým okem, blízkým prozkoumáním materiálu v oblasti adhezního spojení můžeme odhalit mnoho vad. Mezi další velmi jednoduché testy patří akustické testy (tap test). Při poklepání na vzorek jsou identifikovány výsledné tóny. Rozdíly mezi těmito akustickými odezvami vypovídají o inkonsistenci ve vazebné oblasti.

Mezi sofistikovanější metody nedestruktivních testů patří například ultrazvukové testování. Právě tato metoda patří v dnešní době k těm nejpoužívanějším. Principem je měření odezvy adhezního spoje po aplikaci ultrazvukových vln. Ultrazvukové pulzy jsou aplikovány na jedné straně vazby a na druhé jsou pak detekovány. Dutiny, nevázněné či špatně vytvrzené oblasti zabraňují průchodu ultrazvukových vln skrze materiál, jejich úbytek tedy vypovídá o charakteru adhezního spoje.

Dále se používá rentgenografie, která je však velmi nákladná. V poslední době se také objevují metody založené na průchodu a vedení tepelné energie skrze testovaný vzorek [29].



Obr. 19: Schéma smykového testu používaného pro měření pevnosti adhezního spoje [24].



Obr. 20: Schéma destruktivního peel testu (90°) používaného k měření pevnosti adhezního spoje [23].

### 3.4 Hydrolytická stabilita

Degradace dentálních kompozitních materiálů bývá často zapříčiněna vlivem expozice vodnému prostředí, jakým je i ústní dutina. Vystavení těchto materiálů vodnému prostředí má za následek změny mechanických vlastností i změny rozměrů. V případě většiny monomerů, které se používají jako matrice pro dentální kompozity se jedná o polymery čítající různé druhy atomů, což má za následek různé chování různých druhů polymerů při expozici vodnému prostředí. Na stavbě jejich řetězců se může podílet uhlík, kyslík či dusík. Navíc jejich struktura čítá části, které jsou výrazně hydrolyticky náchylné, například esterová, uretanová, etherová vazba, dále pak například hydroxylová skupina. Voda vstupuje do polymerní sítě skrz póry a intramolekulární prostory. Rozsah a intenzita absorpce závisí na hustotě polymerní sítě, na potenciálu vzniku vodíkových můstků, na polárních interakcích vody s matricí a na obsahu plniva.

Kvalita polymerní sítě, která se formuje v průběhu polymerace tedy z velké části ovlivňuje rozsah absorpce i bobtnání. Velmi husté sítě polymerních řetězců, které jsou typické v případě dentálních kompozitů výrazně redukuje absorpci rozpouštědla díky tomu, že ve své struktuře neobsahují příliš volného objemu (bobtnání může být využito jako experimentální metoda pro zjišťování hustoty polymerní sítě). Sítě dentálních polymerů založené na dimetakrylátových monomerech absorbují vodná rozpouštědla v rozsahu několika procent jejich celkové váhy, konkrétně 1,0 – 1,6%. Studie naznačují, že pryskyřice založené na monomeru Bis-GMA obecně absorbují vodu více, než uretanové pryskyřice. Nejméně pak absorbují pryskyřice založené na etoxylovaném Bis-GMA (neobsahuje hydroxylové skupiny či uretanovou vazbu). V případě Bis-GMA pryskyřic navíc absorpci vody zvyšuje i vyšší koncentrace monomeru TEGDMA kvůli obsažené hydrofilní etherové vazbě.

Rozpouštědlo tedy difunduje do polymerní sítě a vzájemně separuje jednotlivé řetězce, čímž způsobuje celkovou expanzi. Avšak pokud je matrice do určité míry porézní a obsahuje volné místo mezi řetězci, zejména v blízkosti bodů síťování, je teoreticky možné, aby byla voda absorbována beze změny objemu. Pronikání vody je také provázáno ztrátou nezreagovaných komponent, které dosud polymerní matrice obsahovala, což může způsobovat objemovou redukci. Z těchto důvodů je často velmi těžké předpovědět, jaký vliv bude mít absorpce vody na objemové změny materiálu.

Efekt, kterým rozpouštědlo působí na polymerní matrici bývá často označován jako plastifikace. Snížení tvrdosti i dalších vlastností je způsobena separací jednotlivých polymerních řetězců molekulou, která netvoří primární chemickou vazbu s řetězcem, ale pouze obsazuje místo. Hlavním efektem je tedy zabránění interakcím mezi jednotlivými řetězci [30].

Přítomnost plniva v polymerní matrici ovlivňuje difúzi vody tím, že přímo úměrně vzhledem ke svému obsahu snižuje objem polymeru, který je schopen absorbovat vodu. Zároveň ale také voda funguje jako slabá kyselina, může tedy výrazně narušovat vazbu mezi vláknem plniva a matricí, což má za následek nevratné snížení pevnosti vláknového kompozitu. Adhezní spoj mezi vláknem a matricí zpevněný aplikací organosilanových spojovacích činidel je oslabován hydrolytickou degradací sítě poly-siloxanů, která podléhá hydrolyze a polykondenzaci organosilanových spojovacích činidel.

Avšak v mnoha případech se objevuje po expozici vodnému prostředí a následném vysušení materiálu i mírný nárůst pevnosti. Zbytkový monomer a další malé molekuly se v matrici po polymeraci chovají jako plastifikátory. V průběhu expozice vodnému prostředí



jsou tyto molekuly vyplavovány ven z polymerní matrice, což má po vysušení za následek mírné zvýšení pevnosti materiálu [31].

Hydrolytický efekt působící na dentální materiály používané při restorativních aplikacích má tedy vliv na jejich mechanické vlastnosti, rozměrovou stabilitu i na biokompatibilitu [30].

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Materiály a příprava vzorků

#### 4.1.1 Používané materiály

- Monomer Bis-GMA (Sigma Aldrich)
- Monomer TEGDMA (Sigma Aldrich)
- Monomer PEGDMA 800 (Sigma Aldrich)
- Kafirchinon (Sigma Aldrich)
- N,N-dimetyl aminoethylmetakrylát (Sigma Aldrich)
- Komerční dentální materiál, CB Dentapreg PFC (ADM) typu crown-bridge.
- Komerční předimpregnované FRC ve formě pásků dvou typů, Dentapreg PFU (ADM) - vlákna jednosměrně orientovaná a Dentapreg PFM (ADM) - vlákna splétaná.
- *Lukopren* – silikonový dvousložkový kaučuk. Na výrobu forem byly používány dva druhy lukoprenu, konkrétně N 1 000 a N 1 522.

#### 4.1.2 Příprava pryskyřic

Pryskyřice byly připraveny tak, že monomer Bis-GMA byl zahřát na 60 °C pro snížení viskozity a snazší promíchání. Poté byl promíchán s monomerem TEGDMA v případě pryskyřice A, v případě pryskyřice B s monomerem PEGDMA. Oba monomery byly nadávkovány v množství 50 hm. %. Směs těchto monomerů byla nadále zahřívána na teplotu 60 °C a byla promíchávána po dobu 30 minut. Po této době byl přidán iniciační systém - kafirchinon a N,N-dimetyl aminoethylmetakrylát (oba v množství 0,5 hm. %) a směs byla promíchávána ještě po dobu 15 minut.

#### 4.1.3 Příprava vzorků pro testování

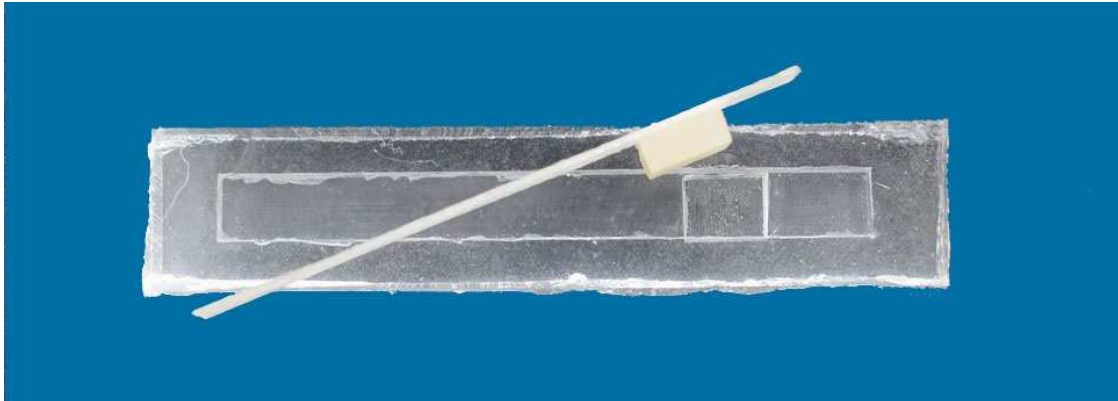
Nejprve byl vytvrzen předimpregnovaný pásek vláknového kompozitu v silikonové formě odpovídající rozměrům jednotlivých typů FRC. Nevytvrzený pásek byl ve formě zajištěn, poté byla matrice polymerována světlem o vlnové délce 460 nm za použití tvrdící komory Targis Power (Ivoclar, Lichněstějnsko) (obr. 27.) po dobu dvou minut.

Do dutiny v další formě byl umístěn částicový kompozit či pryskyřice v odpovídajícím množství tak, aby nedocházelo k vytékání po okrajích a zároveň tak, aby byl zajištěn těsný kontakt s FRC. Přes tuto dutinu byl poté těsně přiložen vytvrzený FRC pásek. Pro vzorky s částicovým kompozitem byla použita forma vyrobená z Lukoprenu N 1 000 (obr. 21.). Tato forma je průhledná, takže pryskyřice se v ní vytvrdila i když byl vzorek ve formě zajištěn blokem z neprůhledného Lukoprenu N 1 522. Pro vzorky připravované s pryskyřicemi A a B bylo nutné kvůli tekuté povaze nevytvrzené pryskyřice použít formu s „bočním“ uspořádáním (obr. 22.) vyrobenou z neprůhledného Lukoprenu N 1522. Vzorek v této formě již nebylo nutno zajišťovat a světlo potřebné k zesíťování pryskyřice proniklo snadno skrze horní část formy, která byla přikryta pouze folií z celofánu. Vzorek byl ve formě umístěn do tvrdící komory, kde byl světlem vytvrzován při vlnové délce 460 nm po dobu dvou minut. Po vytvrzení byl vzorek vyndán z formy, a byl opláchnut acetonem.

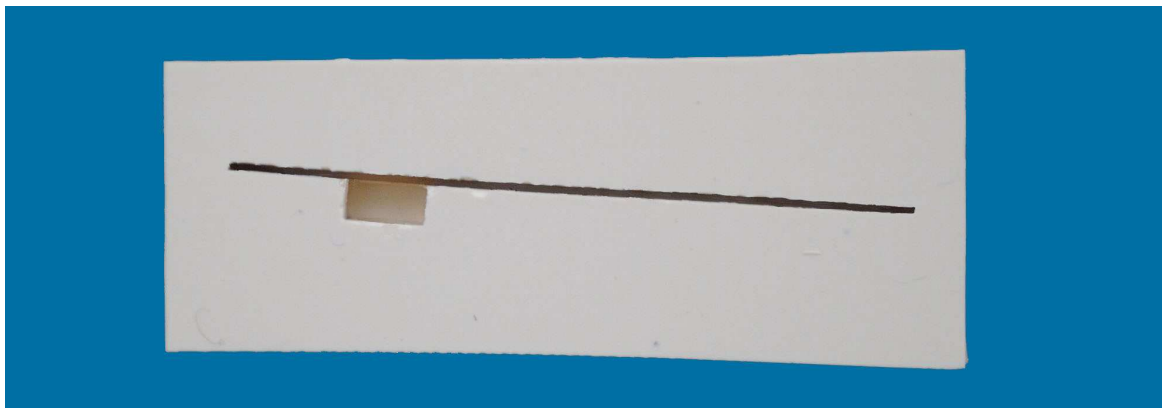
V případě části vzorků byl tímto procesem přípravy dokončen. U vybraných vzorků byla testována jejich hydrolytická stabilita. Tyto vzorky byly umístěny do varné baňky, která byla vyhřívána pomocí topného hnízda, kde byly pod zpětným chladičem vystaveny vodnému

prostředí o teplotě 100 °C po dobu 5 dní. Poté byly vzorky ponechány vyschnout po dobu jednoho týdne.

Pro měření bylo celkem připraveno 12 sad a každá z nich čítala 5 vzorků, celkem tedy bylo připraveno 60 vzorků. 6 sad obsahovalo vláknový kompozit s lineárně uspořádanými vlákny, dalších 6 sad tvořily vláknové kompozity se splétanými vlákny. Pro každý typ vláknového kompozitu byly připraveny dvě sady s pryskyřicí typu A, dvě sady s pryskyřicí typu B a dvě sady s částicovým kompozitem typu CB. Vždy v případě jedné z těchto dvou analogických sad byla jedna vystavena expozici vodnému prostředí za účelem studia hydrolytické stability.



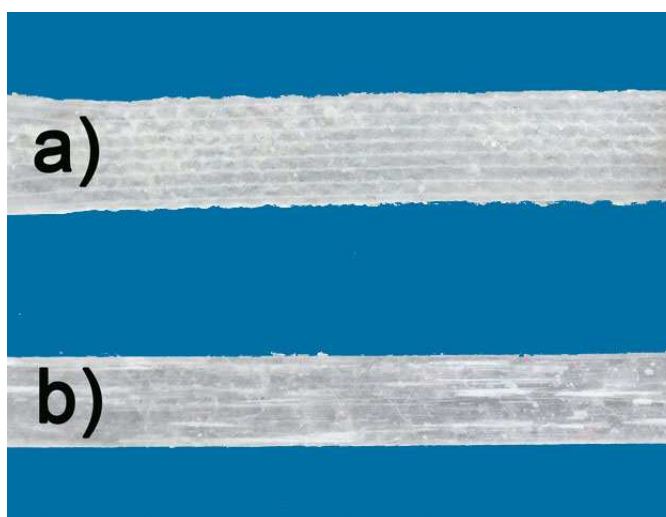
Obr. 21: Hotový vzorek a forma (Lukopren N 1 000), ve které probíhalo vytvrzování vzorků s částicovým kompozitem typu CB.



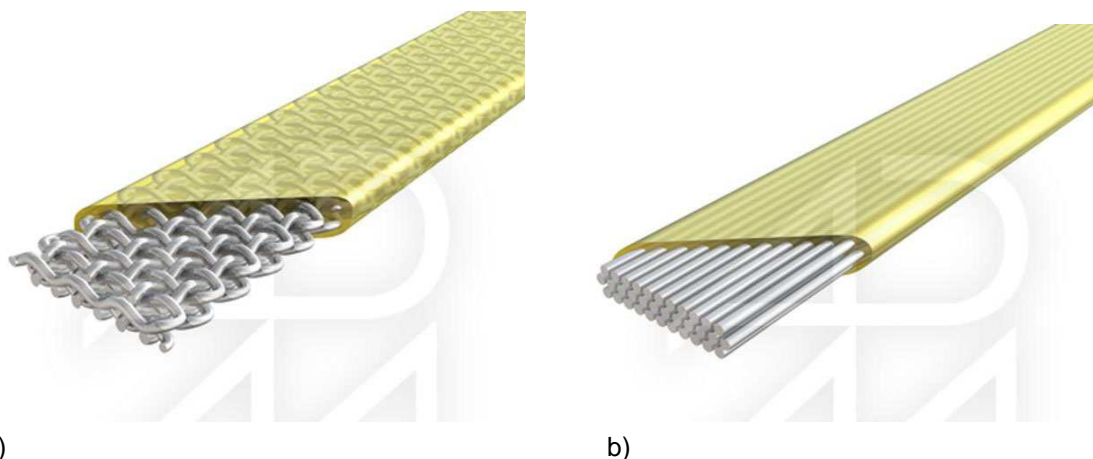
Obr. 22: Forma (Lukopren N 1 522) s „bočním“ uspořádáním používaná při přípravě vzorků s pryskyřicemi A a B.



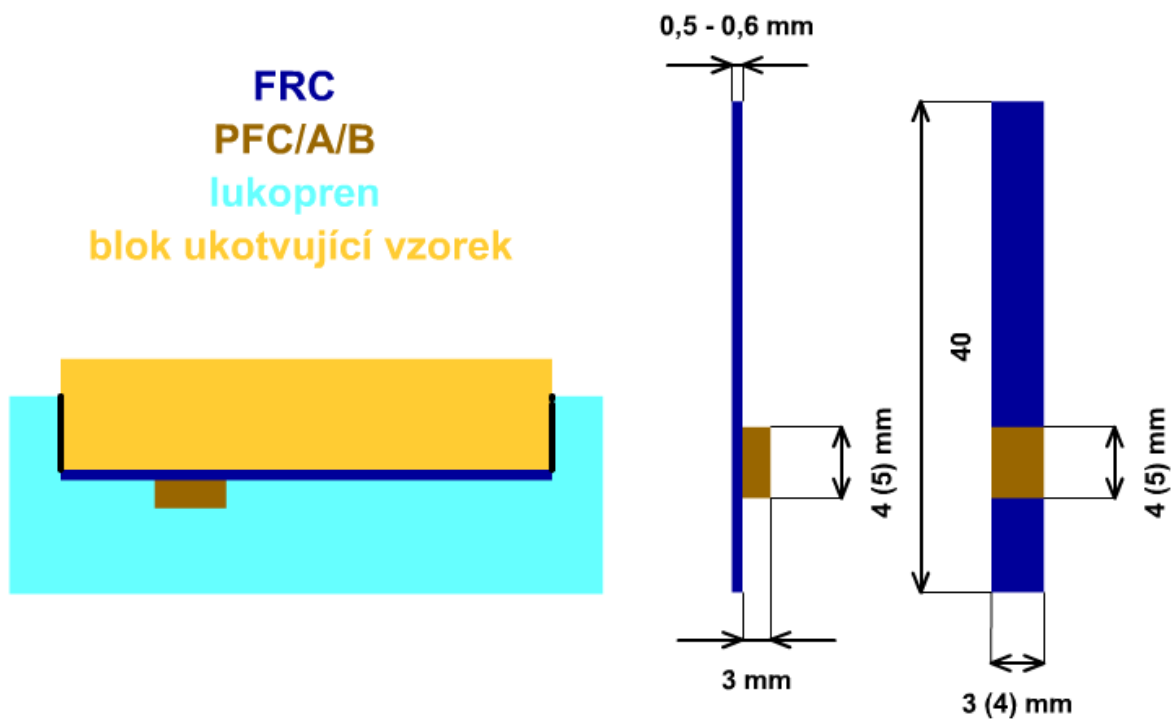
Obr. 23. Připravené vzorky s dvěma různými typy FRC pro srovnání velikostí s 1 € mincí.



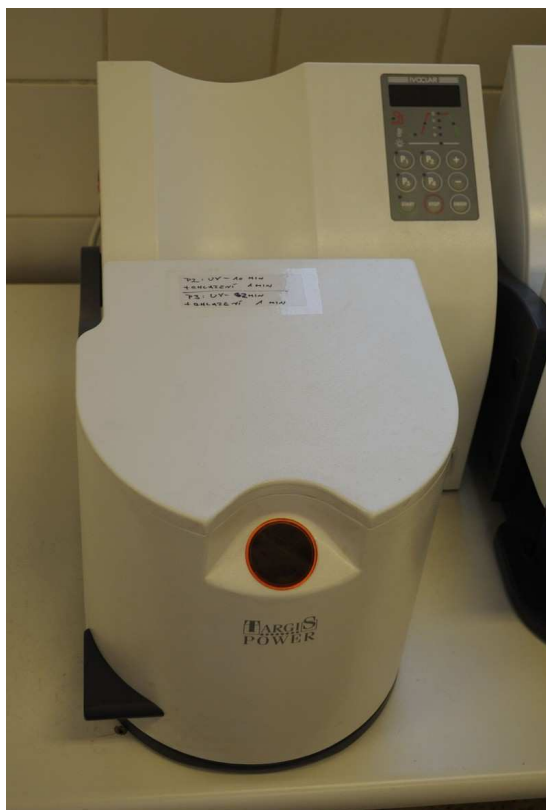
Obr. 24: Dva typy FRC: a) FRC se splétanými vlákny (PFM), b) FRC s jednosměrně orientovanými vlákny (PFU)



Obr. 25: Schematické znázornění struktury vláknového kompozitu, a) FRC se splétanými vlákny (označováno jako PFM), b) FRC s jednosměrně orientovanými vlákny (označováno jako PFU), [32].



Obr. 26: Schéma přípravy vzorků a jejich rozměry. Rozměry uvedené v závorce odpovídají FRC se splétanými vlákny, rozměry bez závorky odpovídají FRC s jednosměrně orientovanými vlákny.

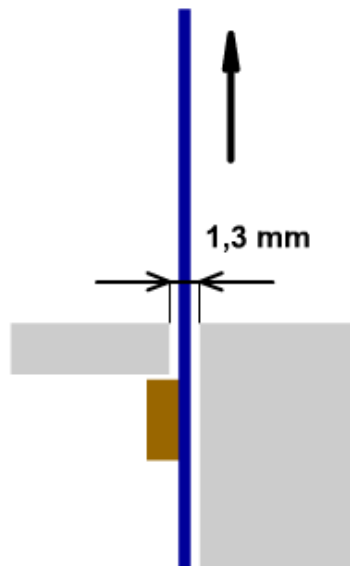


Obr. 27: Komora pro vytvrzování světlem Targis Power (Ivoclar, Lichněstějnsko).

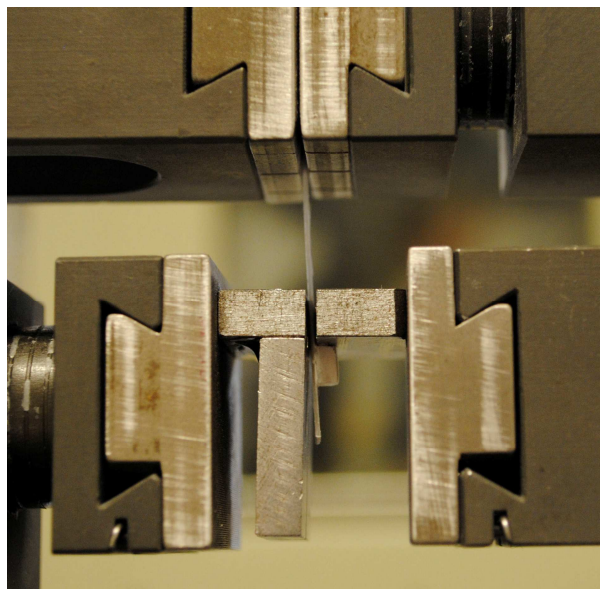
## 4.2 Měření pevnosti adhezního spoje

Pevnost spoje mezi vláknovým kompozitem a pryskyřicí nebo částicovým kompozitem byla měřena pomocí modifikovaného odtrhávacího testu ve speciálních čelistech (obr. 26., 27.). Měření byla prováděna za použití univerzálního testovacího přístroje Zwick Z010 při laboratorních podmínkách.

Vzorek byl natahován ve speciálně zhotovených čelistech rychlostí 1 mm/min až do porušení adhezního spoje. Přístroj přitom zaznamenával vztah mezi zvyšující se působící silou a mezi deformací materiálu. Výstupem tohoto měření pak byla maximální síla, při níž nastalo porušení adhezního spoje.



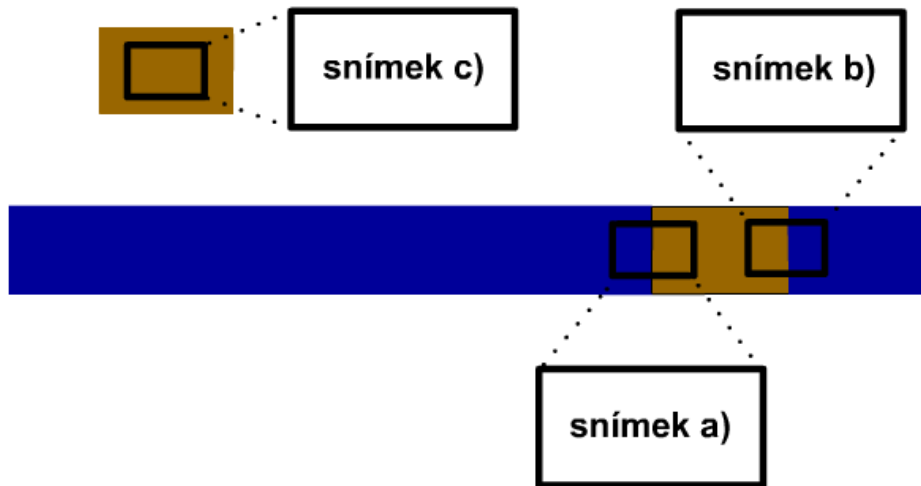
Obr. 28: Schéma uspořádání testu.



Obr. 29: Vzorek umístěný v ocelové čelisti.

Po změření maximální síly byly vzorky pozorovány konfokálním mikroskopem Olympus Lext OLS 3 000 v optickém modu. Z každé sady vzorků byly pořízeny tři snímky pomocí

kterých bylo možné charakterizovat průběh lomu. Každý ze snímků zobrazoval jinou část lomové plochy (obr. 30.). V místě lomu byly na povrchu FRC pořízeny dva snímky, každý z nich na hranici původního spoje. Třetí snímek zobrazoval střední část lomové plochy kostky. Bílé šipky na jednotlivých snímcích znázorňují hranici lomu mezi oběma druhy kompozitů. (Pozn.: Snímky z mikroskopu jsou z důvodu přehlednosti číslovány zvlášť od ostatních.)



Obr. 30: Schematicky znázorněná místa pořizování jednotlivých snímků pro určení charakteru lomu.

#### 4.3 Zpracování naměřených dat

Pevnost adhezního spoje mezi vláknovým kompozitem a pryskyřicí nebo částicovým kompozitem byla počítána za použití rovnice:

$$\sigma = \frac{F_{\max}}{a \cdot b} \text{ [MPa]}, \quad (10)$$

kde  $\sigma$  je pevnost adhezního spoje,  $F_{\max}$  [N] je maximální působící síla, při které dochází k lomu,  $a \cdot b$  [mm<sup>2</sup>] jsou rozměry určující plochu adhezního spoje mezi vláknovým kompozitem a mezi pryskyřicí/částicovým kompozitem.

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

Celkem bylo studováno 12 sad vzorků, které se od sebe lišily typem vyztužení vláknového kompozitu a typem adheziva (pryskyřice A = Bis-GMA + TEGDMA, pryskyřice B = Bis-GMA + PEGDMA a částicový kompozit typu crown bridge). Hodnoty pevností jednotlivých sad vzorků a jejich směrodatnou odchylku znázorňuje tabulka 4. (pro FRC s jednosměrně orientovanými vlákny – PFU) a tabulka 5. (pro FRC se splétanými vlákny – PFM).

Každá ze dvanácti sad obsahovala 5 vzorků. Výsledná hodnota pevnosti byla počítána jako průměr z pěti naměřených hodnot. Měření byla zatížena poměrně velkými odchylkami, což je způsobeno tím, že měření adheze je náročná experimentální metoda (v tomto případě navíc nové uspořádání testu) a o hodnotě výsledné pevnosti rozhoduje mnoho faktorů, které mohou být ovlivněny již v procesu přípravy vzorku i při vlastním měření. Grafy znázorňující průměrné hodnoty pevnosti adhezního spoje v závislosti na typu použitého FRC a typu adheziva jsou uvedeny na obrázku 31. (PFU), 32. (PFM), 33. (PFU, srovnání se vzorky, u kterých byla studována hydrolytická stabilita) a 34. (PFM, srovnání se vzorky, u kterých byla studována hydrolytická stabilita).

Tab. 4: Průměrné hodnoty pevnosti adhezního spoje a jejich směrodatné odchylky pro FRC s jednosměrně orientovanými vlákny (PFU)

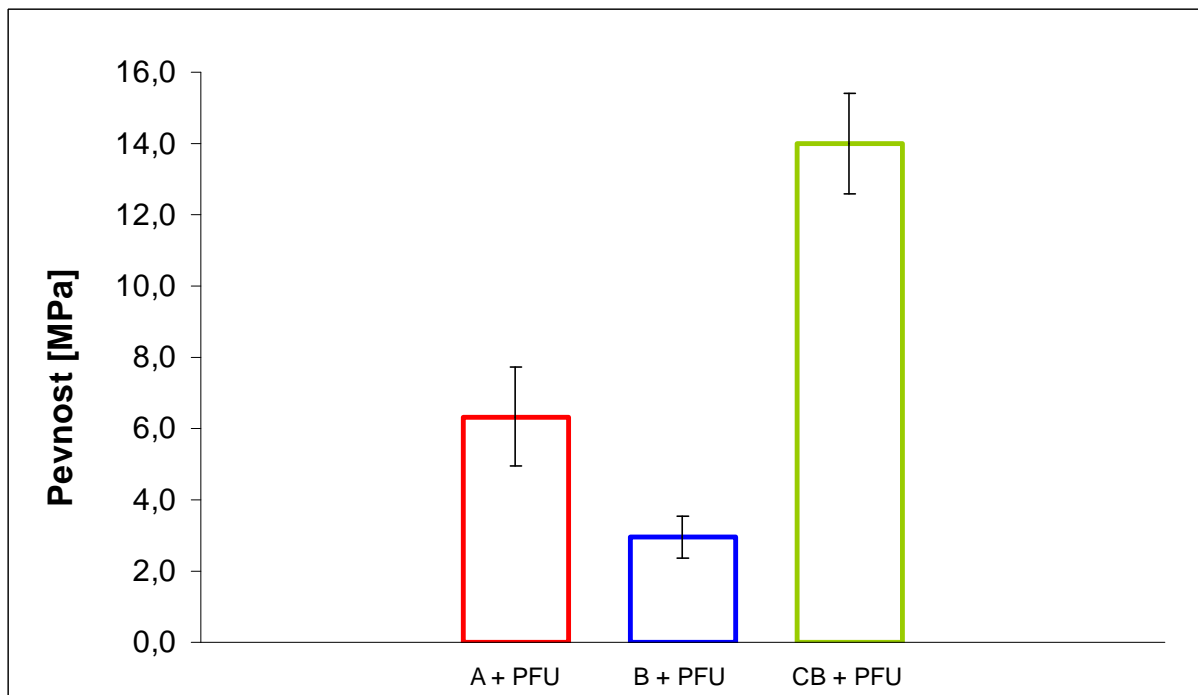
	$\sigma$ [Mpa]	Směrodatná odchylka [Mpa]
A + PFU	6,3	1,4
A + PFU (HS)	6,2	0,8
B + PFU	3,0	0,6
B + PFU (HS)	5,3	1,2
CB + PFU	14	1,4
CB + PFU (HS)	3,1	0,4

Tab. 5: Průměrné hodnoty pevnosti adhezního spoje a jejich směrodatné odchylky pro FRC se splétanými vlákny (PFM)

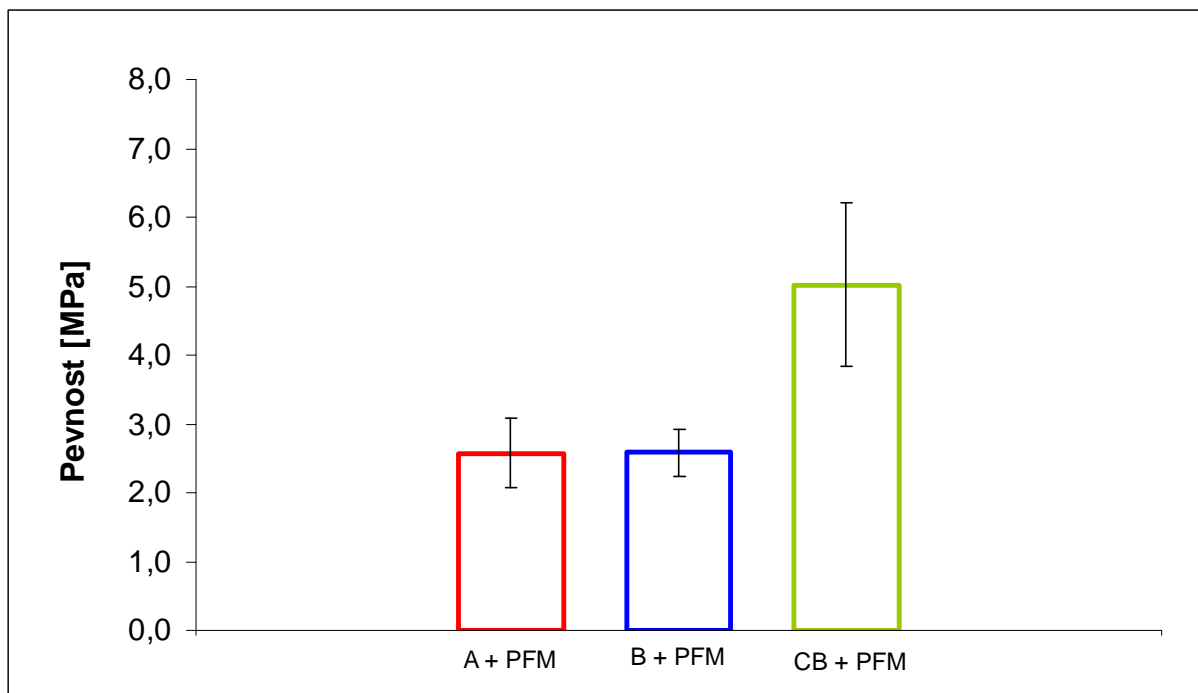
	$\sigma$ [Mpa]	Směrodatná odchylka [Mpa]
A + PFM	2,6	0,5
A + PFM (HS)	7,1	1,3
B + PFM	2,6	0,3
B + PFM (HS)	3,6	0,6
CB + PFM	5,0	1,2
CB + PFM (HS)	13,7	2,4

HS = hydrolytická stabilita

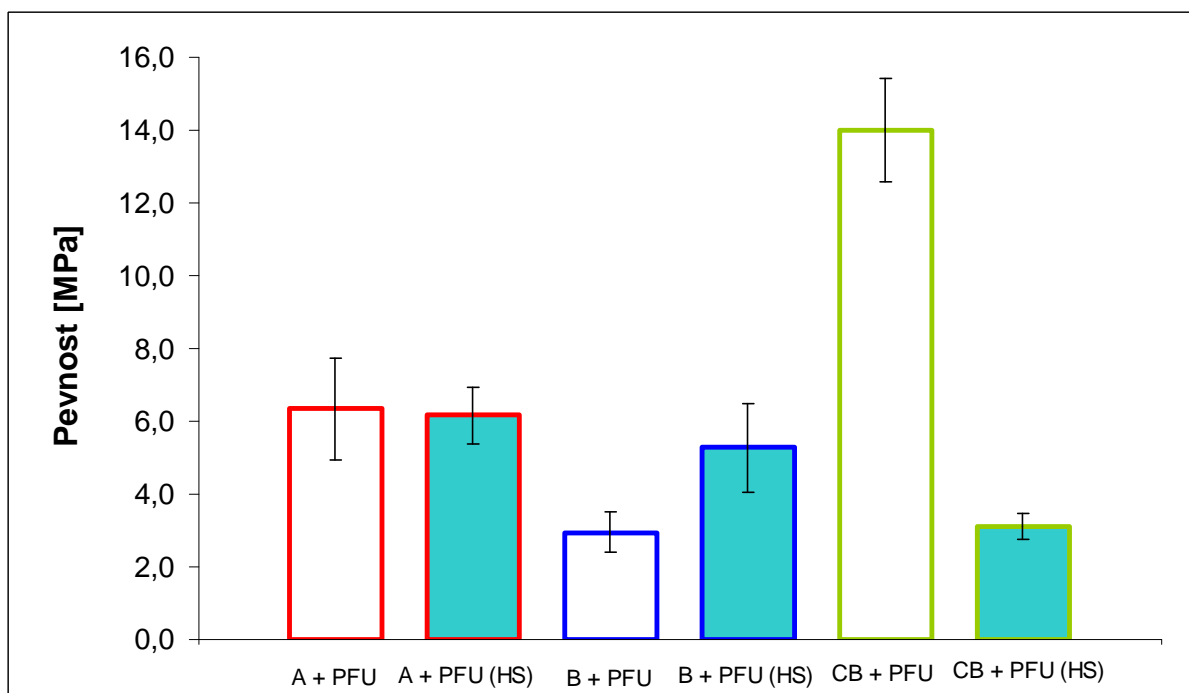




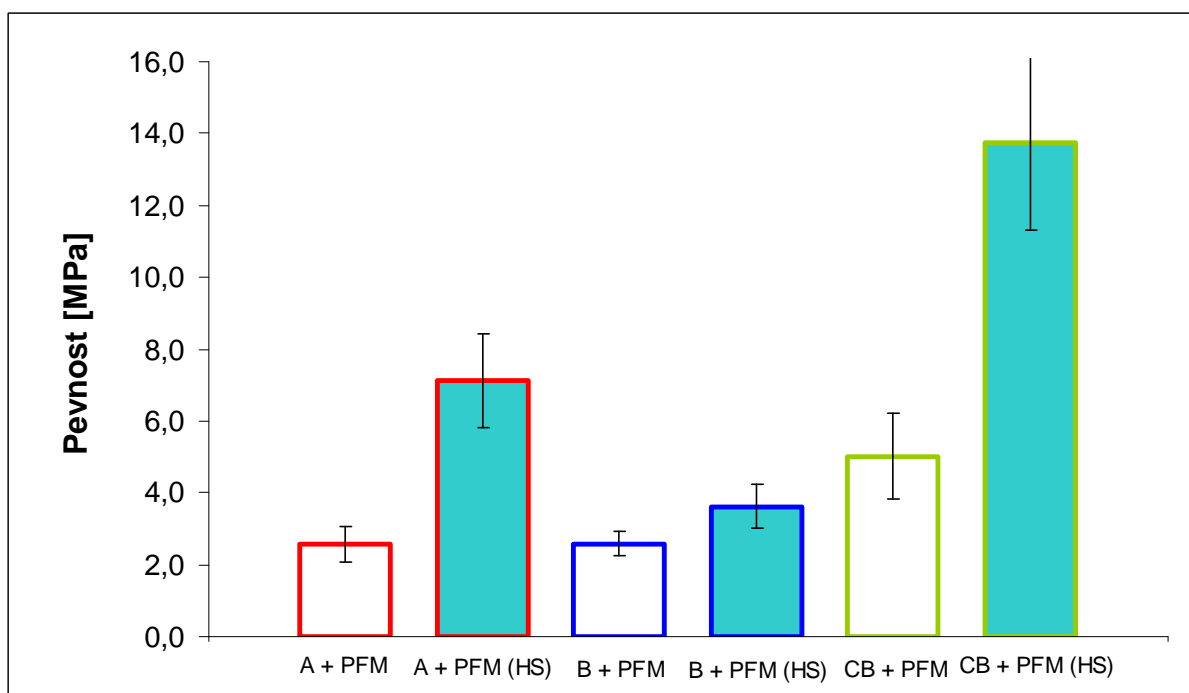
Obr. 31: Graf znázorňující průměrné hodnoty pevnosti adhezního spoje pro FRC s jednosměrně orientovanými vlákny (PFU) s různými typy adheziv.



Obr. 32: Graf znázorňující průměrné hodnoty pevnosti adhezního spoje pro FRC se splétanými vlákny (PFM) s různými typy adheziv.



Obr. 33: Graf znázorňující průměrné hodnoty pevnosti adhezního spoje pro FRC s jednosměrně orientovanými vlákny (PFU) s různými typy adheziv. Porovnání se sadami vzorků, u nichž byla studována jejich hydrolytická stabilita (sloupce vyplněny světle-modře).



Obr. 33: Graf znázorňující průměrné hodnoty pevnosti adhezního spoje pro FRC se splétanými vlákny (PFM) s různými typy adheziv. Porovnání se sadami vzorků, u nichž byla studována jejich hydrolytická stabilita.

### **Sada vzorků „A + PFU“ (1)**

Pomocí snímků z mikroskopu bylo u této sady vzorků prokázáno, že lom probíhal částečně mezi vláknovým a částicovým kompozitem, ale zdaleka největší podíl měl lom do vláknového kompozitu, kde docházelo k odtrhávání vláken (obr. 1. a, b, c). Hodnoty pevnosti této sady vzorků byly vyšší ve srovnání se vzorky u kterých byla použita jako adhezivum pryskyřice B (obr. 31.). Obě pryskyřice obsahovaly 50 hm.% monomeru Bis-GMA, druhou část pak tvořil monomer TEGDMA v případě pryskyřice A, v případě pryskyřice B monomer PEGDMA. Monomer TEGDMA má kratší řetězec, než monomer PEGDMA, tím pádem pryskyřice A tvoří po vytvrzení hustší síť a její pevnost je vyšší.

### **Sada vzorků „B + PFU“ (2)**

I v případě této sady vzorků bylo prokázáno, že lom zasahoval zejména do vláknového kompozitu (obr. 2. a, b, c). Výsledná pevnost adhezního spoje byla v tomto případě nižší, než u sady „A + PFU“, protože samotná vytvrzená pryskyřice B vykazovala nižší pevnost (obr. 31.). Hustota zesíťování byla nižší, než u pryskyřice A, protože monomer PEGDMA má delší řetězec.

### **Sada vzorků „CB + PFU“ (3)**

Pomocí snímků z mikroskopu byl v případě této sady zjištěn lom smíšený, ale i přesto zřetelně převládal lom na rozhraní mezi vláknovým a částicovým kompozitem (obr. 3. a, b, c). Lom nezabíhal příliš do vláknového kompozitu, což je způsobeno zejména tím, že částicový kompozit Dentapreg CB má charakter silně viskózní pasty, povrch vláknového kompozitu tedy nesmáčel tak dobře, jako méně viskózní pryskyřice. V případě této sady hodnoty pevnosti dosahovaly vysokých hodnot (obr. 31.). To je způsobeno vysokou pevností vytvrzeného částicového kompozitu, na kterém docházelo ke vzniku míst, kde byla koncentrace napětí vyšší. Tento jev je nežádoucí, způsobený zejména ohybem vzorku, tím pádem je napětí v adhezním spoji nerovnoměrně rozloženo.

### **Sada vzorků „A + PFM“ (4)**

Podle snímků byl prokázán lom, který zasahoval zejména do vláknového kompozitu (obr. 4. a, b). Na rozdíl od PFU docházelo i k vytrhávání samotných vláken, jejichž zbytky jsou viditelné na odtržené „kostce“ pryskyřice (obr. 4. c), docházelo tedy k interlaminárnímu lomu. Pevnost této sady vzorků ale není příliš vysoká, protože kostka nemá příliš velkou pevnost a efekt koncentrace napětí není příliš velký (obr. 32.).

### **Sada vzorků „B + PFM“ (5)**

V případě této sady vzorků byl rozpoznán charakter lomu obdobný jako v případě sady vzorků s pryskyřicí A (obr. 5. a, b). Opět tedy zřetelně převažoval lom do vláknového kompozitu a opět docházelo k interlaminárnímu porušení struktury FRC, i když ne do takové míry jako v případě sady vzorků s pryskyřicí A (obr. 5. c). Pevnost je i v tomto případě ovlivněna zejména nízkou pevností samotné pryskyřice, tím pádem opět efekt koncentrace napětí není příliš výrazný (obr. 32.).

### **Sada vzorků „CB + PFM“ (6)**

Lom v tomto případě nezasahoval tolik do vláknového kompozitu jako v případě předešlých dvou sad (obr. 6. a, b, c), což je opět způsobeno faktem, že částicový kompozit

typu CB nesmáčí povrch vláknového kompozitu tak dobře, jako méně viskózní pryskyřice. Důvodem vyšší pevnosti této vazby je formování lokálního napětí, které se projevilo více v případě použití částicového kompozitu, jehož pevnost je vyšší než pevnost samostatných pryskyřic (obr. 32.). Vznik koncentrací napětí potvrzuje částečný lom do objemu částicového kompozitu (obr. 6. b).

#### **Sada vzorků „A + PFU“ – hydrolytická stabilita (7)**

Charakter lomu této sady byl stejný jako u sady „A + PFU“, která nebyla vystavena agresivnímu prostředí. Převažoval tedy lom do vláknového kompozitu a samotná vlákna byla obnažena (obr. 7. a, b, c). Z hlediska pevnosti také nebyla pozorována výrazná změna po expozici vodnému prostředí (obr. 33.), protože pryskyřice A má po vytvrzení poměrně vysoký stupeň zesíťování, při kterém molekuly vody difundují obtížně.

#### **Sada vzorků „B + PFU“ – hydrolytická stabilita (8)**

V případě této sady se vzorek lámal kohezně v oblasti „kostky“ pryskyřice B. Vlákno kompozit nebyl lomem vůbec porušen (obr. 8. a, b, c). To je způsobeno zejména tím, že voda lépe difundovala do pryskyřice B, jejíž struktura nebyla zesíťována tak hustě (obsah monomeru PEGDMA s delším řetězcem), jako v případě pryskyřice A. Hodnota pevnosti u této sady vzorků však ve srovnání se sadou, u níž hydrolytická stabilita zkoumána nebyla, mírně vzrostla (obr. 33.). Tato skutečnost se dá vysvětlit tak, že voda, která do materiálu pronikla působí jako plastifikátor a zvyšuje tak jeho houževnatost. Materiál mezivrstvy je tím pádem lépe deformovatelný a méně náchylný k porušení.

#### **Sada vzorků „CB + PFU“ – hydrolytická stabilita (9)**

Charakter lomu u této sady byl smíšený, převažoval lom na rozhraní, avšak částečně docházelo i k lomu v objemu částicového kompozitu (obr. 9. a, c), což může být způsobeno narušením jeho integrity vlivem expozice vodnému prostředí a částečně také vlivem formování lokálního napětí. Pevnost této sady vzorků výrazně klesla ve srovnání se vzorky, které nebyly vystaveny expozici vodnému prostředí (obr. 33.). To je způsobeno tím, že nevytvrzený částicový kompozit nesmáčí povrch vláknového kompozitu příliš dobře kvůli své vysoké viskozitě. Voda tedy snadno pronikla do rozhraní mezi oběma kompozity a narušila je. To se pak odrazilo na výrazném poklesu pevnosti adhezního spoje.

#### **Sada vzorků „A + PFM“ – hydrolytická stabilita (10)**

Po vystavení vzorků vodnému prostředí bylo zřetelné, že lom zasahoval hlouběji do struktury vláknového kompozitu (obr. 10. a, b). Hodnoty pevnosti vzorků, které byly podrobeny zkoumání hydrolytické stability, byly mírně vyšší ve srovnání s odpovídající sadou vzorků (obr. 34.). To je způsobeno patrně tím, že pryskyřice na povrchu vláknového kompozitu bylo vylomeno více. Výraznější byl také interlaminární lom (obr. 10. c), síla potřebná k vylomení většího počtu vláken tedy byla celkově vyšší. Zvýšení pevnosti je také částečně způsobeno tím, že voda fungovala jako plastifikátor, tím pádem byla zvýšena celková houževnatost.

#### **Sada vzorků „B + PFM“ – hydrolytická stabilita (11)**

Lom byl v případě této sady vzorků analogický jako v případě sady „B + PFU – HS“. Opět tedy probíhal objemem „kostky“ z pryskyřice B (obr. 11. a, b, c), která byla oslabena

díky difúzi vody. Důvodem snadného difundování vody do objemu pryskyřice je její řídké síťování způsobené obsahem monomeru s dlouhým řetězcem (PEGDMA). Velmi mírný nárůst pevnosti (obr. 34.) je způsoben opět tím, že molekuly vody, které pronikly do materiálu mají funkci plastifikátoru, čímž se zvyšuje jeho houževnatost.

#### **Sada vzorků „CB + PFM“ – hydrolytická stabilita (12)**

Charakter lomu této sady vzorků je podobný jako v případě sady „A + PFM – HS“. Lom zabíhal opět hluboko do struktury vláknového kompozitu a měl interlaminární charakter (obr. 12. a, b, c). Zvýšení pevnosti (obr. 34.) je opět pravděpodobně způsobeno tím, že lom zasahoval vláknový kompozit do větší hloubky.

#### **Vliv struktury vláknového kompozitu na pevnost adhezního spoje**

Z grafů (obr. 31., 32.) vyplývá, že hodnoty pevnosti adhezního spoje byly obecně vyšší u vzorků, jejichž základ tvořil kompozit s jednosměrně orientovanými vlákny (PFU), než u vzorků se splétanými vlákny (PFM). To je způsobeno zejména tím, že vláknový kompozit se splétanými vlákny má na svém povrchu určitý přebytek pryskyřice. Pevnost v této oblasti je značně menší než pevnost naimpregnovaných vláken. V případě kompozitu s jednosměrně orientovanými vlákny nebyly oblasti s přebytkem pryskyřice pozorovány, takže pevnost samotných vláken se odrazila i na pevnosti adhezního spoje do větší míry.

#### **Vliv použitého adheziva na pevnost adhezního spoje**

Největší pevnost adhezního spoje vykazovaly vzorky s částicovým kompozitem CB Dentapreg (ADM) typu crown-bridge (obr. 31., 32.). Tento materiál dosahoval po vytvrzení vysoké pevnosti. Vysoká pevnost adhezního spoje je v tomto případě zapříčiněna zejména tím, že docházelo ke vzniku míst, kde se formovalo lokální napětí. Nevýhodou tohoto materiálu je fakt, že před vytvrzením má charakter vysoce viskózní pasty, která nesmáčí povrch vláknového kompozitu příliš dobře, tím pádem se materiál většinou lámal na rozhraní mezi oběma kompozity.

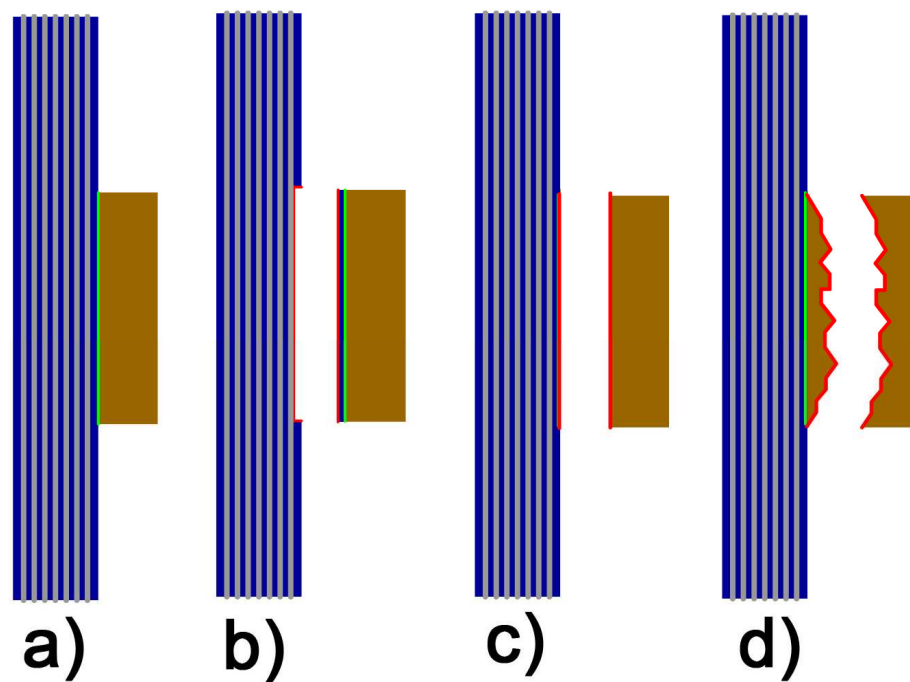
Použité pryskyřice povrch vláknového kompozitu smáčejí poměrně dobře, avšak jejich pevnost je po vytvrzení nižší, než pevnost použitého částicového kompozitu. Pryskyřice A vykazovala pevnost vyšší, než pryskyřice B. To je dáno tím, že stupeň zesíťování obou pryskyřic se lišil, u pryskyřice A byl stupeň zesíťování vyšší z důvodu obsahu monomeru s kratším řetězcem (TEGDMA), než měl monomer obsažený v pryskyřici B (PEGDMA).

#### **Testování hydrolytické stability**

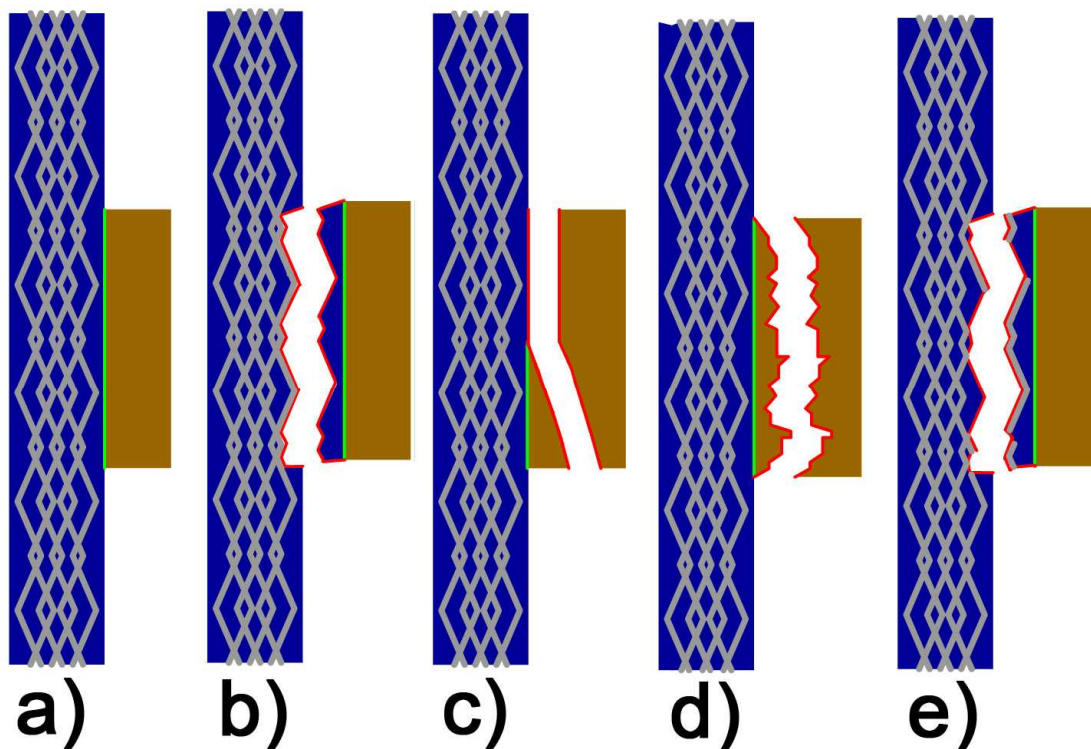
Vliv vodného prostředí se nejvíce projevil u vzorků, u nichž bylo jako adhezivum použita pryskyřice B (Bis-GMA + PEGDMA). U těchto vzorků docházelo k lomu v objemu pryskyřice, což je způsobeno tím, že síť, která tuto pryskyřici tvořila, nebyla příliš hustá, tím pádem molekuly vody snadno difundovaly do její struktury.

U vzorků, u kterých adhezivum nesmáčelo povrch vláknového kompozitu příliš dobře (částicový kompozit). Degradace adhezního spoje respektive jeho rozhraní byla snazší, což se výrazně projevilo na výsledné pevnosti.

Dle výsledků je také možno usoudit, že vystavení vodnému prostředí mělo větší vliv na vláknový kompozit vyztužený splétanými vlákny. Vlivem vodného prostředí a mírného přesycení povrchu pryskyřicí totiž lom zasahoval hlouběji do jeho struktury.



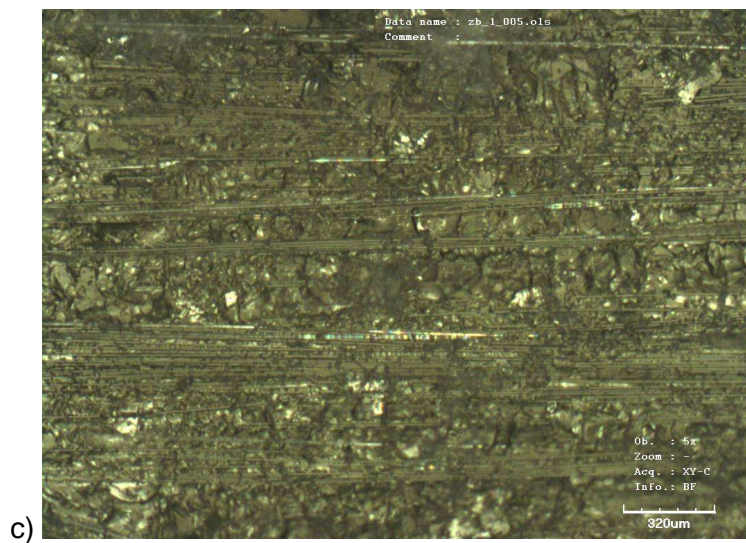
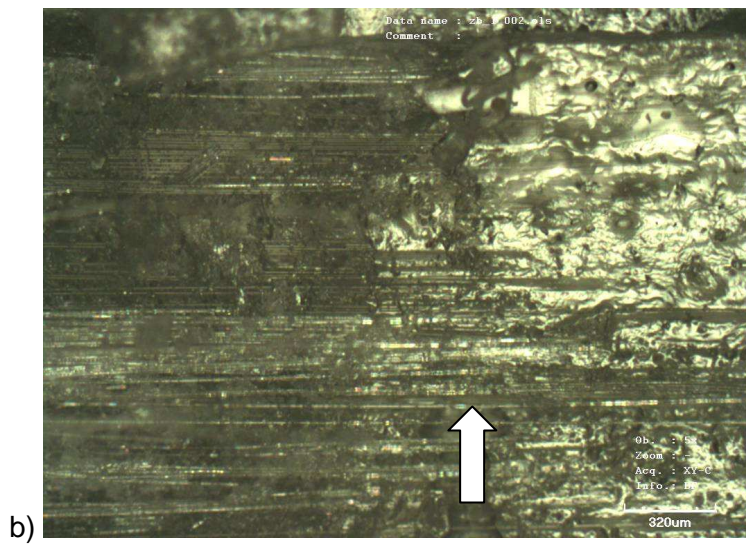
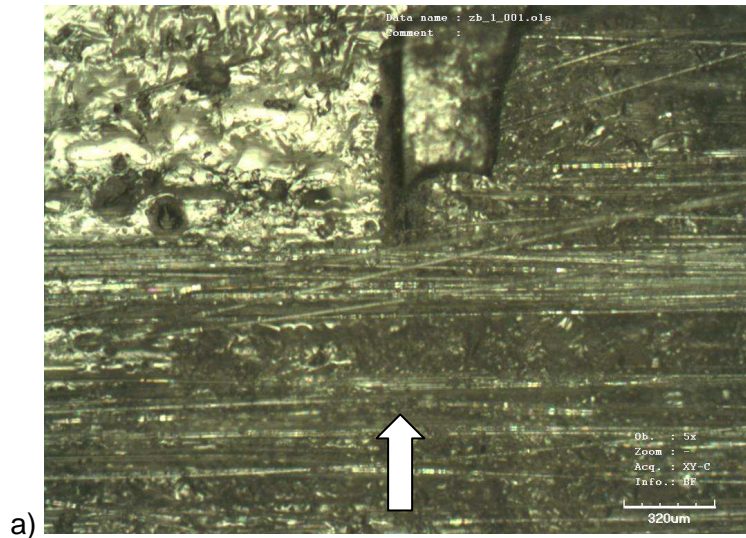
Obr. 34: Schématicky znázorněný průběh lomu sad vzorků s vláknovým kompozitem typu PFU (zelená barva – adhezni spoj, červená barva – průběh lomu) - a) vzorek před testováním; b) lom odpovídající sadám vzorků 1, 2, 7; c) lom odpovídající sadám vzorků 3, 9; d) lom odpovídající sadě vzorků 8.



Obr. 35: Schématicky znázorněný průběh lomu sad vzorků s vláknovým kompozitem typu PFM – a) vzorek před testováním, b) lom odpovídající sadám vzorků 4, 5; c) lom odpovídající sadě 6; d) lom odpovídající sadě 11; e) lom odpovídající sadám 10, 12.

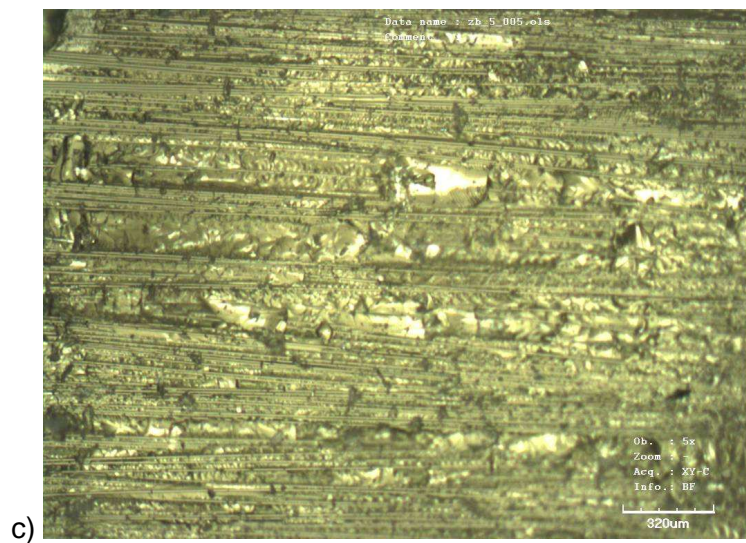
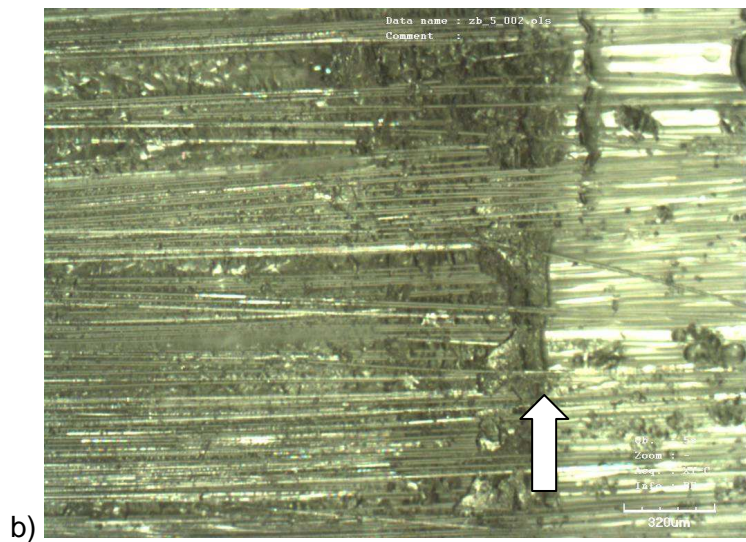
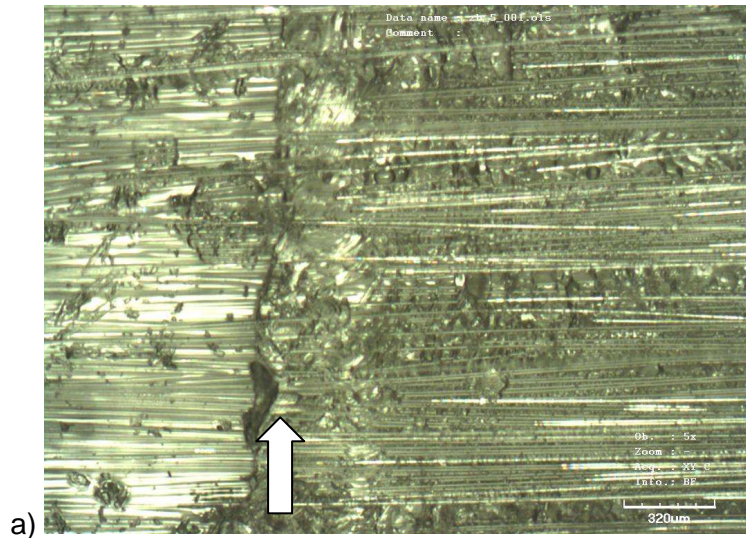


<b>1</b>
A + PFU
$\sigma = 6,3 \text{ MPa}$



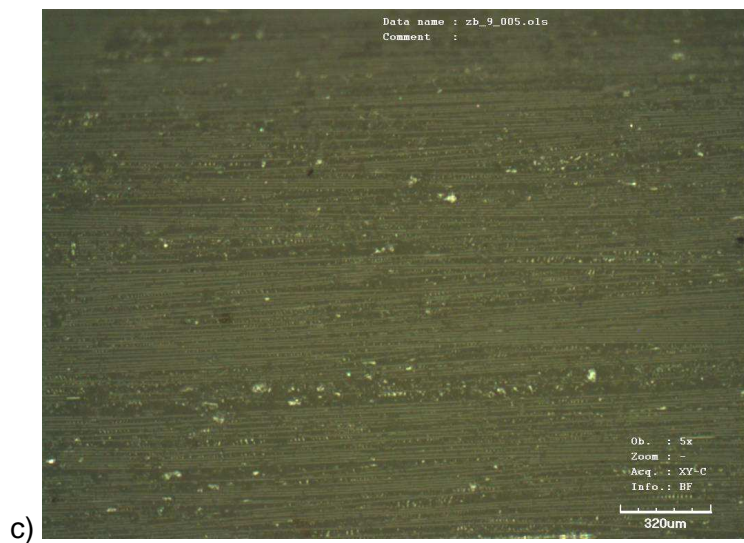
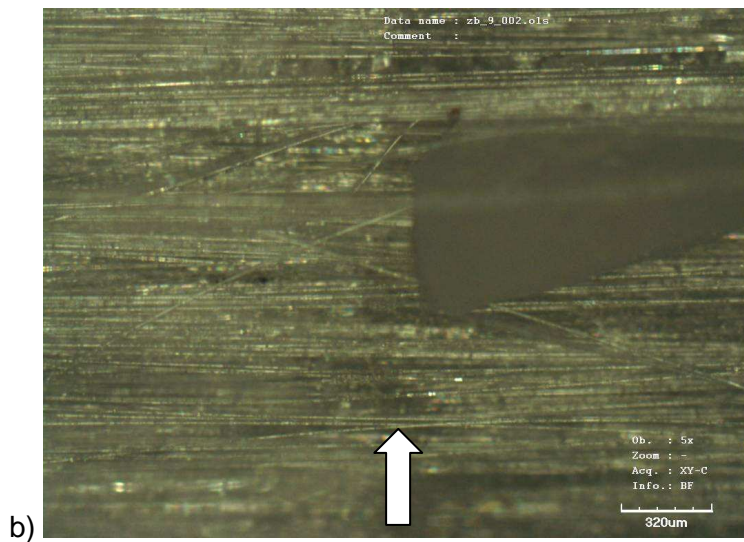
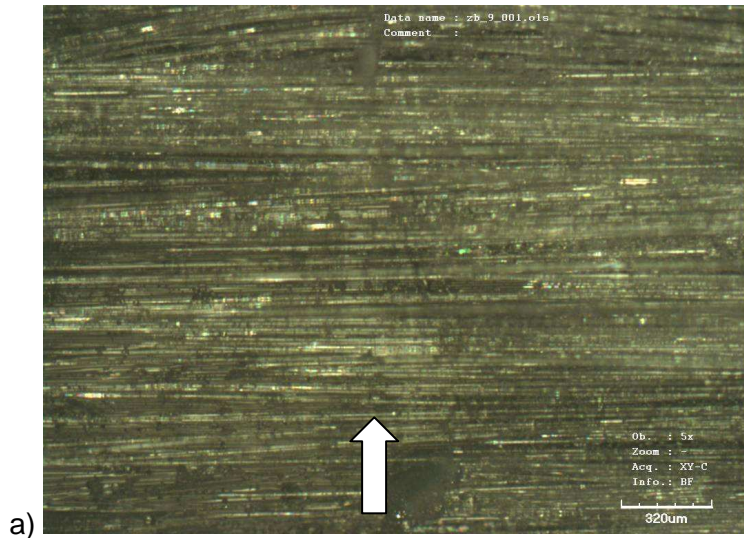


2
B + PFU
$\sigma = 3,0 \text{ MPa}$

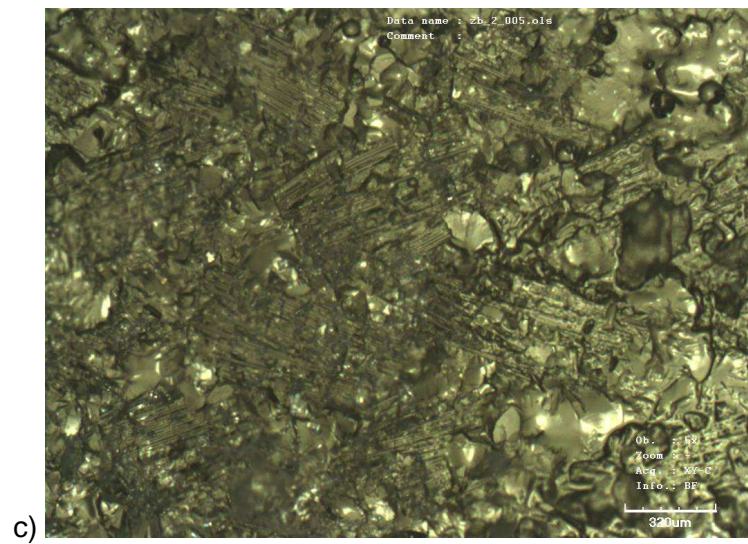
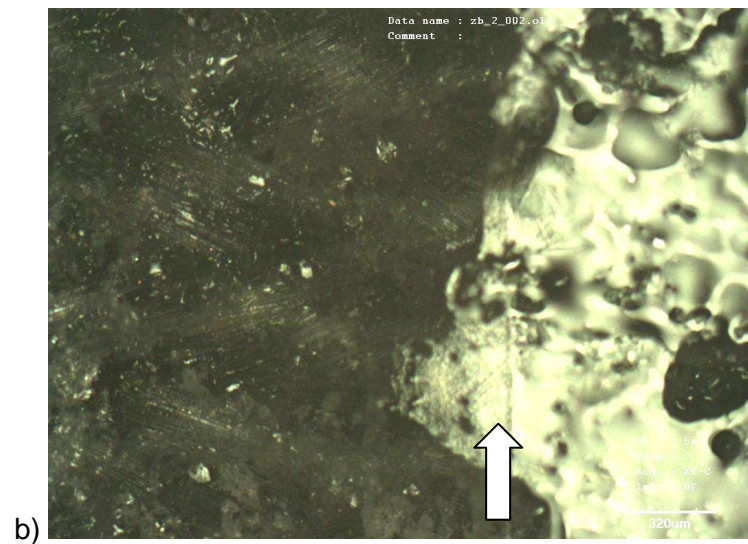
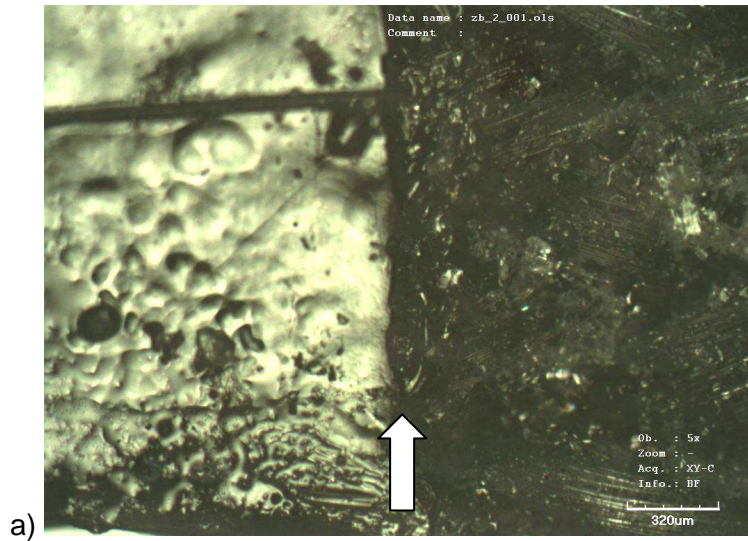




<b>3</b>
CB + PFU
$\sigma = 14,0 \text{ MPa}$

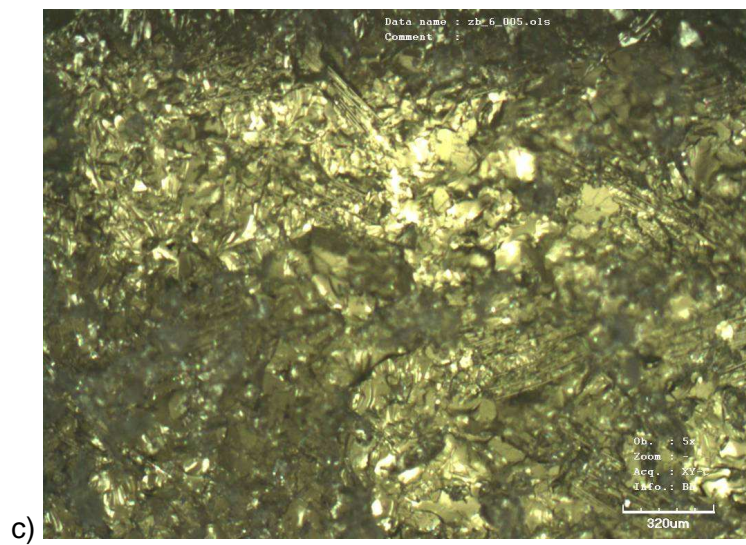
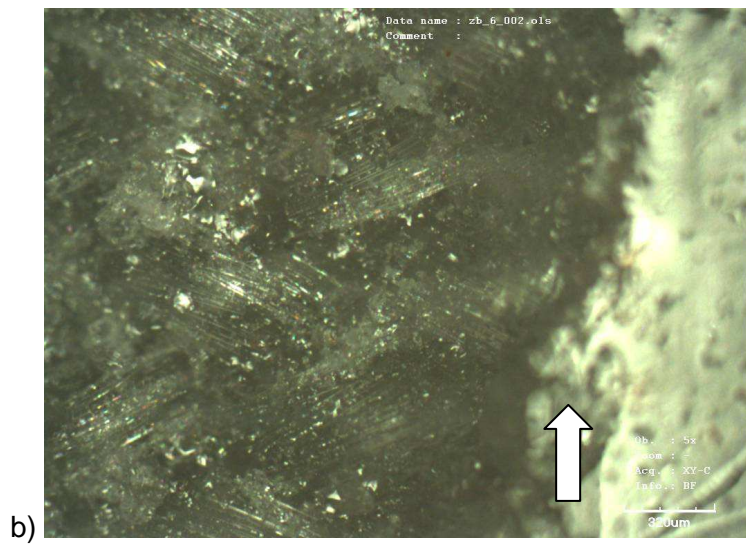
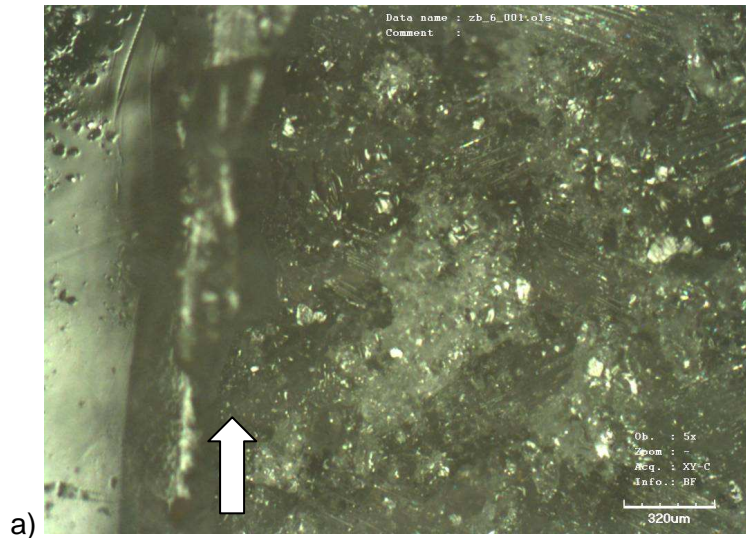


<b>4</b>
A + PFM
$\sigma = 2,6 \text{ MPa}$

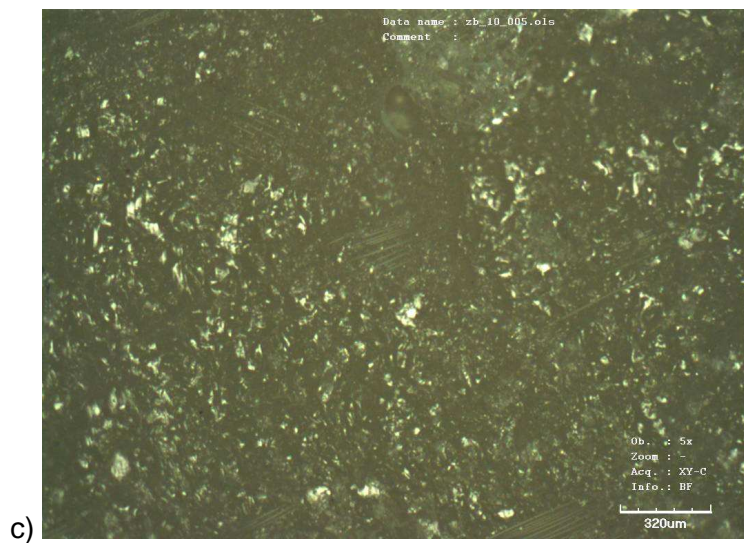
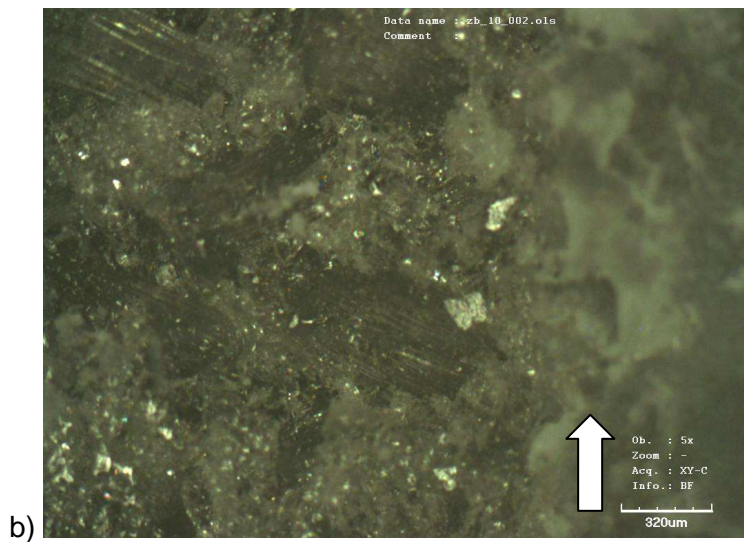
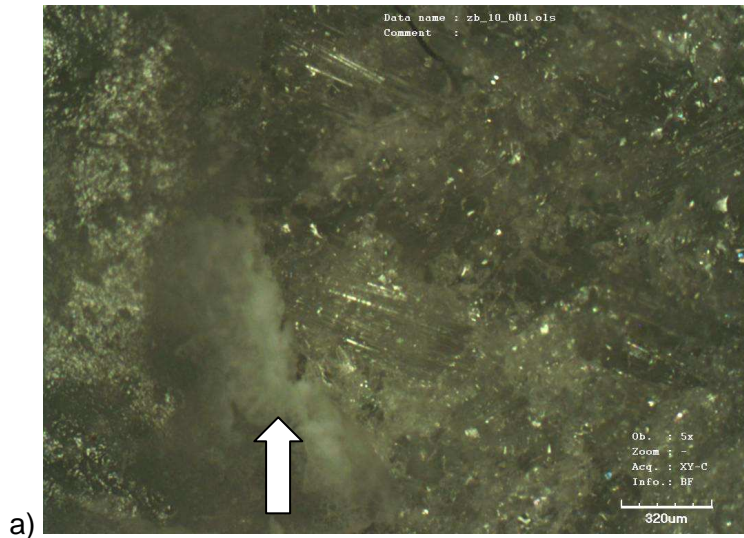




5
B + PFM
$\sigma = 2,6 \text{ MPa}$

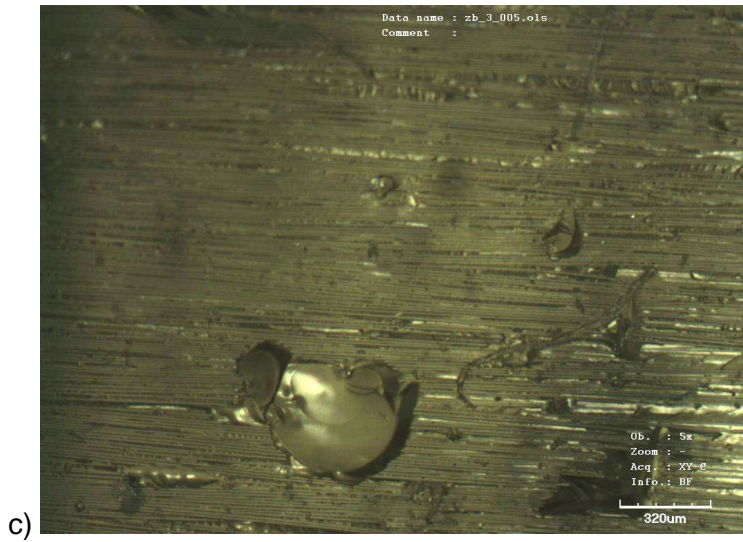
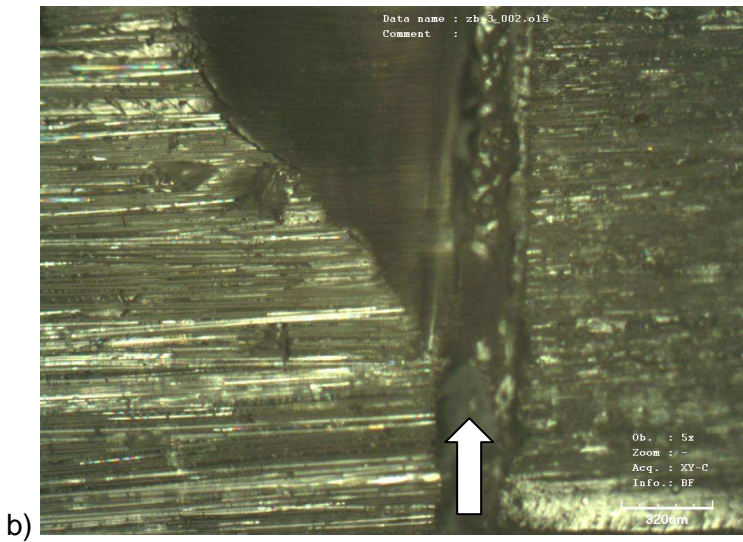
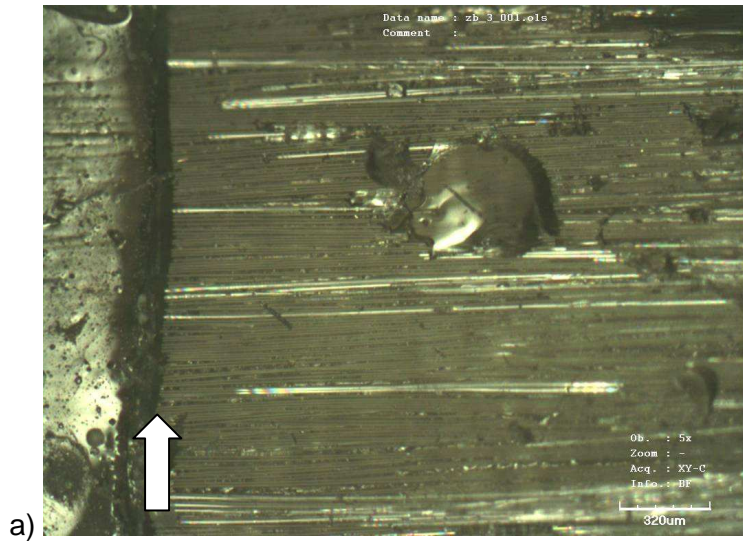


<b>6</b>
CB + PFM
$\sigma = 5,0 \text{ MPa}$

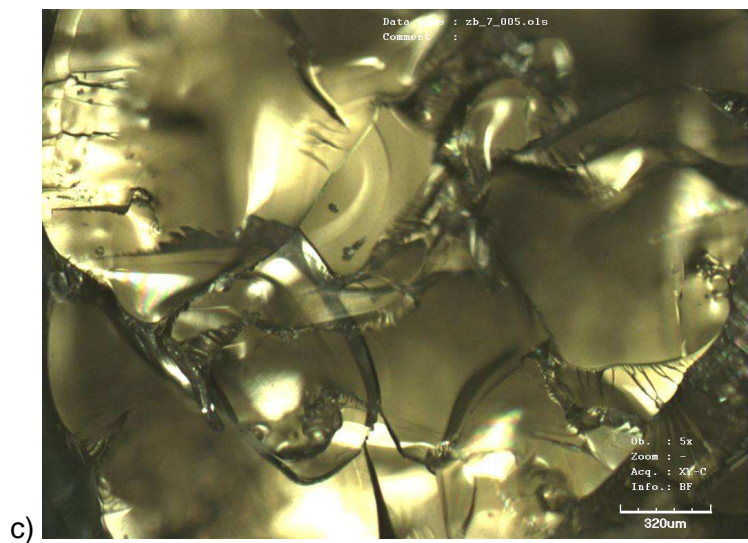
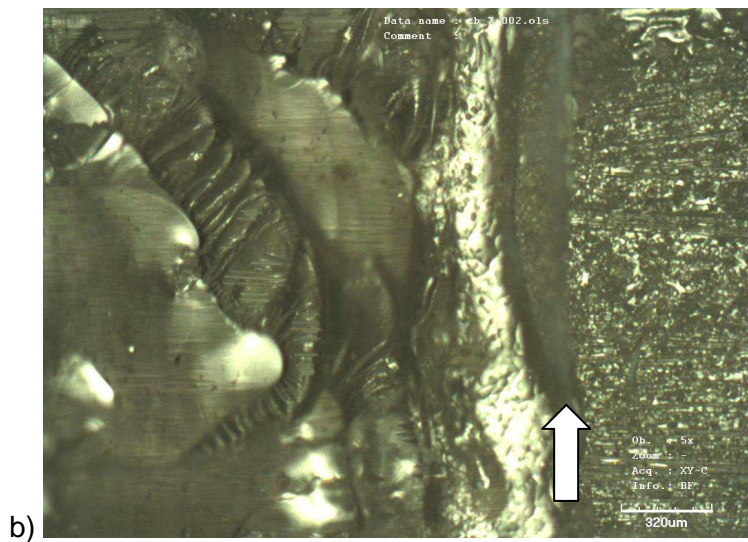
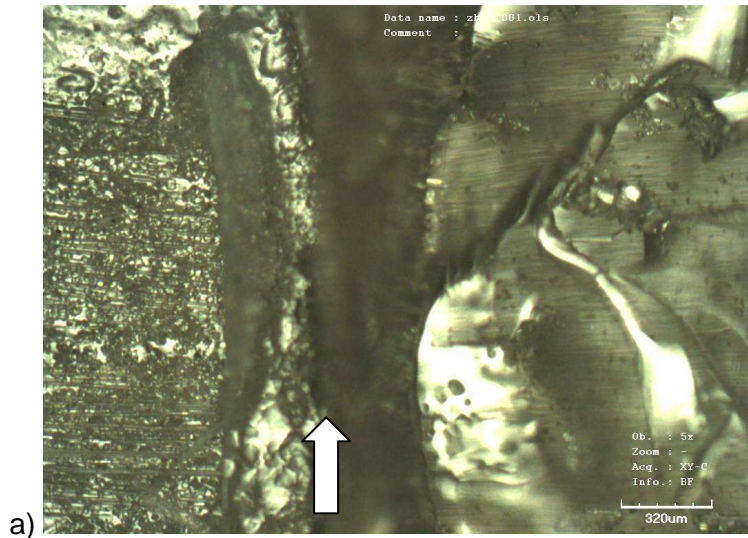




<b>7</b>
<b>A + PFU (HS)</b>
<b><math>\sigma = 6,2 \text{ MPa}</math></b>

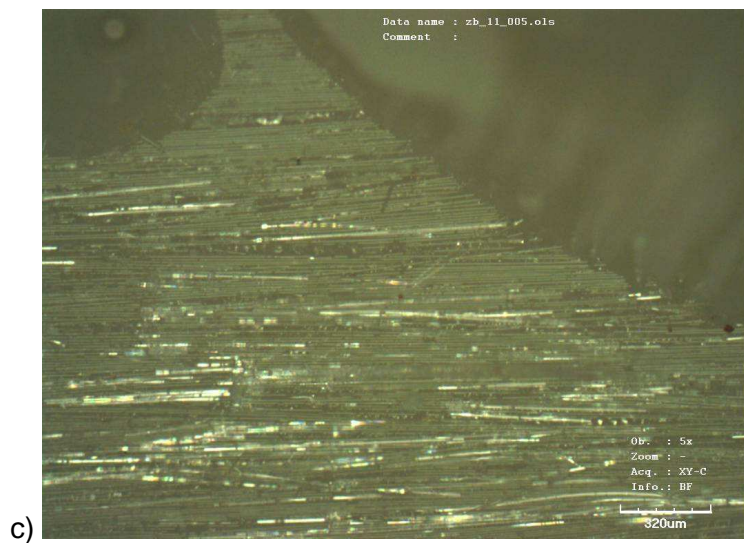
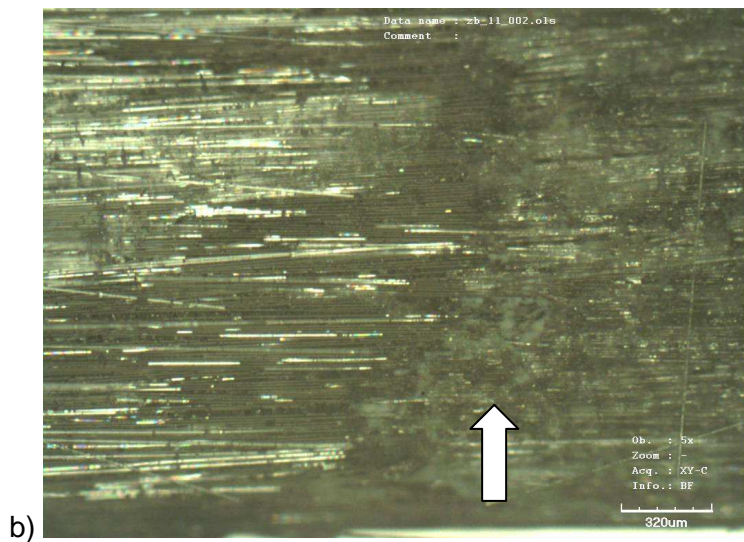
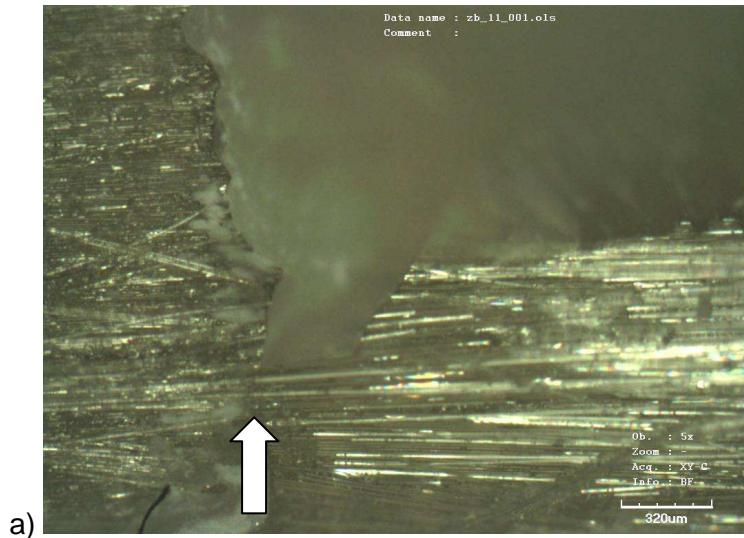


<b>8</b>
<b>B + PFU (HS)</b>
$\sigma = 5,3 \text{ MPa}$

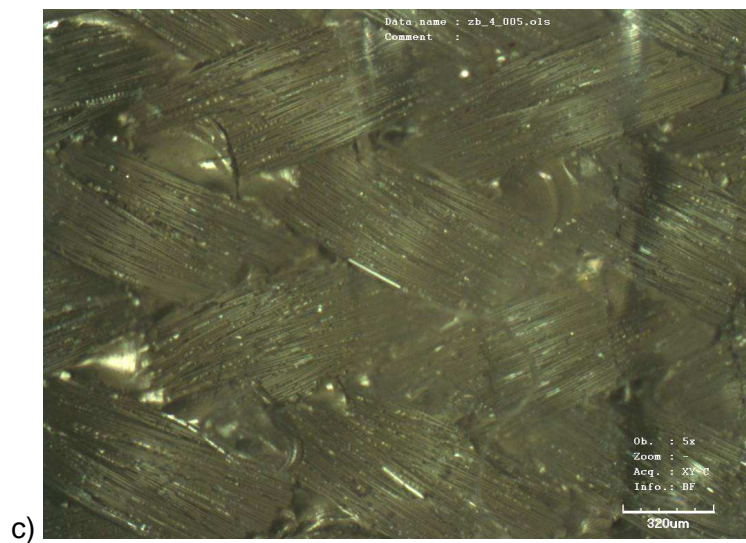
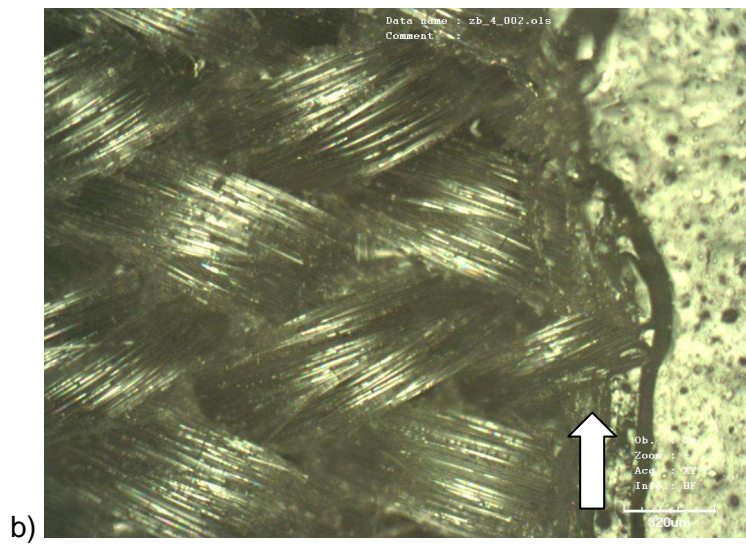
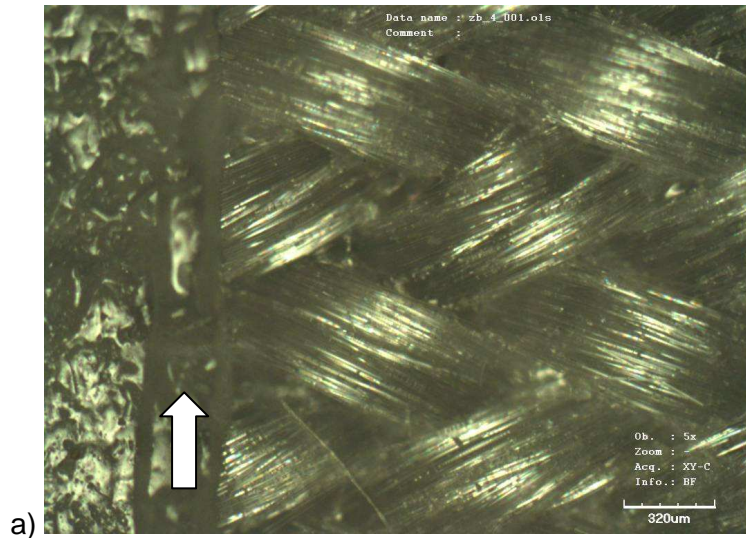




<b>9</b>
CB + PFU (HS)
$\sigma = 3,1 \text{ MPa}$

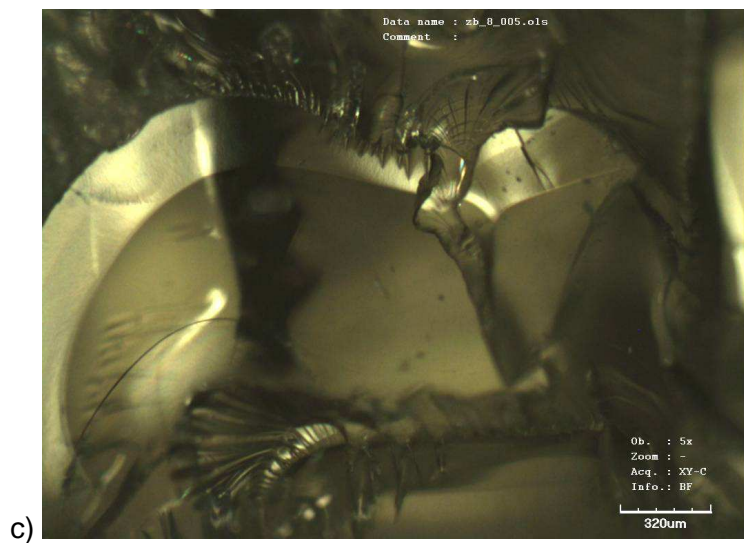
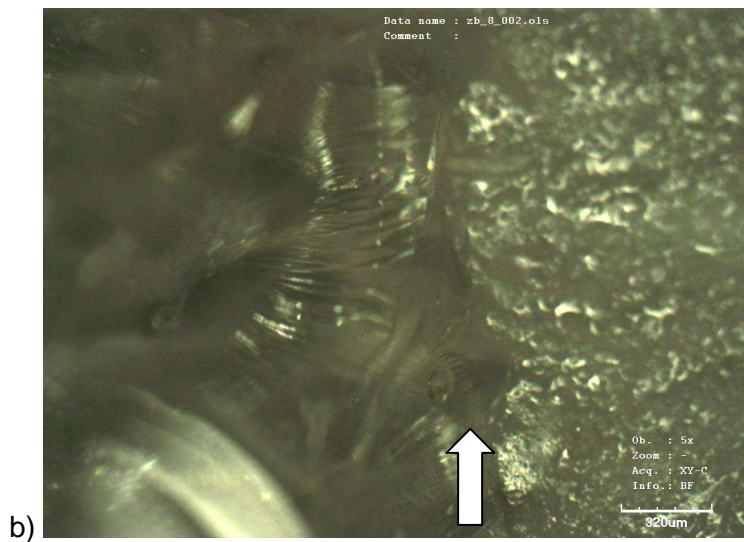
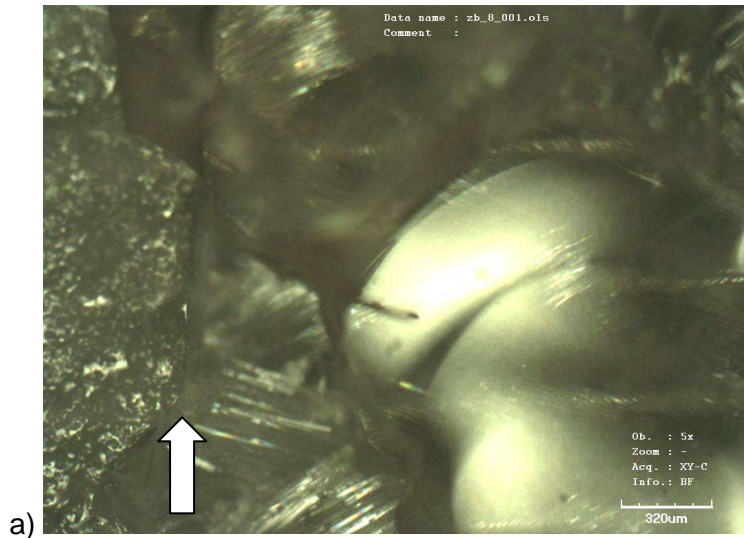


<b>10</b>
A + PFM (HS)
$\sigma = 7,1 \text{ MPa}$

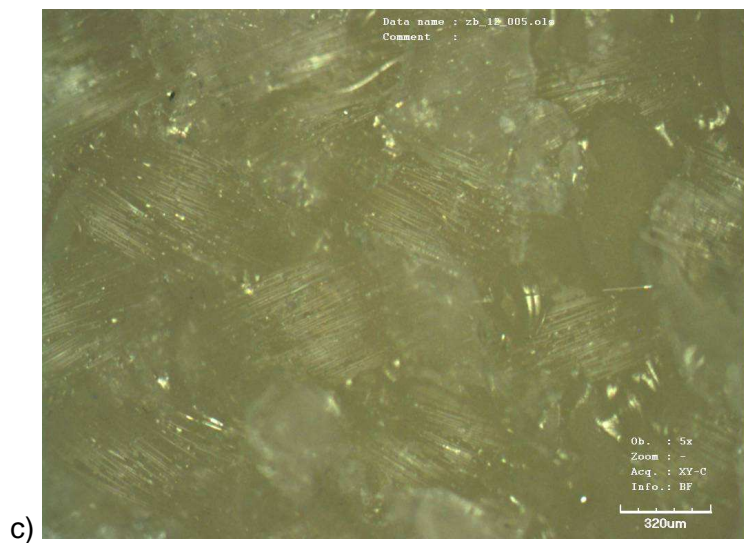
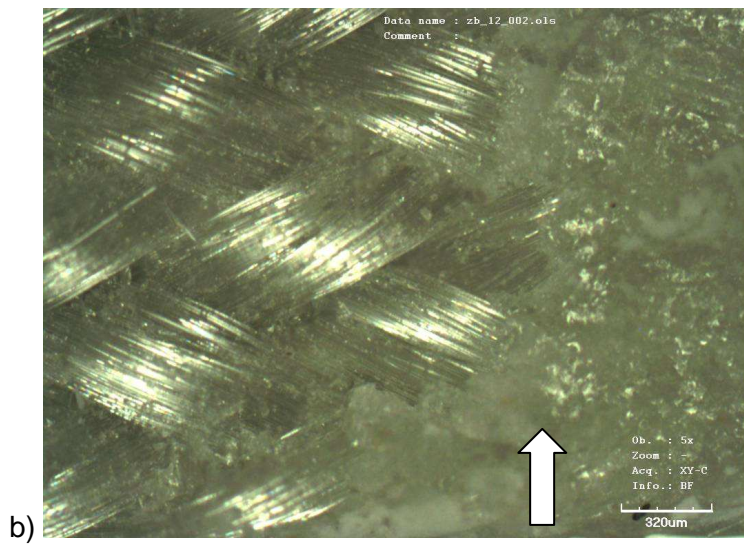




<b>11</b>
<b>B + PFM (HS)</b>
$\sigma = 3,6 \text{ MPa}$



<b>12</b>
<b>CB + PFM (HS)</b>
$\sigma = 13,7 \text{ MPa}$



## 6 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo sledovat vliv typu vyztužení dentálního FRC materiálu a typu použitého adheziva na pevnost adhezního spoje mezi vláknovým a částicovým kompozitem a následně určit charakter jeho lomu. Z navrhovaných komerčních materiálů na bázi částicového kompozitu byl vybrán typ crown bridge. Dále byl studován vliv expozice vodnému prostředí na výslednou pevnost (stanovení hydrolytické stability adhezního spoje).

Z naměřených výsledků vyplývá, že největší vliv na pevnost spoje má pravděpodobně typ vyztužení vláknového kompozitu za předpokladu, že adhezivum dobře smáčí povrch vláknového kompozitu. FRC se splétanou výztuží vykazoval nižší hodnoty pevnosti, než FRC s jednosměrně orientovanými vlákny, protože na povrchu se vyskytovaly oblasti s mírným přebytkem impregnující pryskyřice, ve kterých následně docházelo k lomu. Dalším limitujícím faktorem byla interlaminární pevnost vláknového kompozitu s jednosměrně orientovanými vlákny.

Pevnost byla také ovlivněna typem použitého adheziva. Částicový kompozit (Dentapreg CB) sice povrch vláknového kompozitu příliš dobře nesmáčel, ale vzhledem k tomu že jeho kohezní pevnost byla velmi vysoká, docházelo ke vzniku koncentrátorů napětí a tím se celková hodnota pevnosti zvyšovala. Na pevnost použitých pryskyřic měl největší vliv stupeň jejich zesíťování.

Vliv vodného prostředí byl nejvíce patrný v případě, kdy adhezivum dobře nesmáčelo povrch vláknového kompozitu a molekuly vody tím snadněji pronikaly do rozhraní mezi oběma typy kompozitních materiálů a tím ho rychleji narušovaly. Další výrazný vliv vodného prostředí byl vidět v případě, kdy molekuly vody snadno difundovaly do pryskyřic s řídkým síťováním a tím snižovaly jejich kohezní pevnost.

Kombinace vláknových a částicových kompozitů má velké výhody z hlediska jejich mechanických vlastností v mnoha stomatologických aplikacích.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] LASSILA, Lippo V. J., et al. The Bond Strength of Particulate-Filler Composite to Differently Oriented Fiber-Reinforced Composite substrate. *Basic Science Research*. 2007, 16, 1, s. 10-17.
- [2] P. M. ALANDER, M. S. Keski-Nikkola, et al. Bond strength of Gradia veneering composite to fibre-reinforced composite. *Journal of Oral Rehabilitation*. 2004, 31, s. 1178-1183.
- [3] Craig R. G. : Restorative dental materials, Mosby Year Book Inc., 1997.
- [4] 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
- [5] Moszner N., Salz U.: New developments of polymeric dental composites. *Progress in Polymer Science* 26, 535-576 (2001)
- [6] Freilich M., Meiers J.C., Duncan J.P., Goldberg A.J.: Fiber-Reinforced Composites in Clinical Dentistry. *Quintessence Publishing Co, Inc* (2000)
- [7] KEULEMANS, Filip, et al. Fracture strength and fatigue resistance of dental resin-based composites. *Dental materials*. 2009, 25, s. 1433-1441.
- [8] Poláček P.: Diploma Thesis. VUT Brno, 2002
- [9] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2003. 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [10] <<http://www.sticktech.com/instructions/instruction.asp?pres=ind05&lang=eng>>
- [11] Mleziva J., Kálal J.: *Základy makromolekulární chemie*. SNTL Praha, (1986)
- [12] Anusavice K.J.: *Phillips' Science of Dental Materials.*, W.B. Saunders Copany, Philadelphia 1996
- [13] NOORT, Richard van. *Introduction to dental materials*. 3rd edition. Sheffield UK : Mosby Elsevier, 2007. 299 s. ISBN 978 0 7234 3404 7.
- [14] <<http://www.cfa-hq.org/documents/polymericreinforcingfibers.doc>>
- [15] Hull D., Clyne T.W.: *An Introduction to Composite Materials*. Cambridge University Press, Second Edition. 1996
- [16] Vallittu P.K. v „The First Symposium on Fibre Reinforced Plastics in Dentistry (Symposium Book of the European Prosthodontic Association – EPA)“, Experiences of Using Glass Fibres with Multiphase Acrylic Resin Systems. Theoretical Background and Clinical Examples, 1998
- [17] Wilson H.J.: Resin-Based Restoratives. *British Dental Journal* 164, 326-331 (1998)
- [18] KAKABOURA, A.; PAPAGIANNIOLIS, L. *Dental Hard Tissues and Bonding : Interfacial Phenomena and Related properties*. Heidelberg, Germany : Springer, 2005. Bonding of Resinous Materials on Primary Enamel, s. 35-48.
- [19] TAY, F. R.; PASHLEY, D. H. *Dental Hard Tissues and Bonding : Interfacial Phenomena and Related properties*. Heidelberg, Germany : Springer, 2005. Etched Enamel Structure and Topography: Interface with materials, s. 3-27.
- [20] LANDUYT, K.Van, et al. *Dental Hard Tissues and Bonding : Interfacial Phenomena and Related properties*. Heidelberg, Germany : Springer, 2005. Bonding to Dentin: Smear Layer and the Process of Hybridization, s. 89-116.
- [21] Adams R.D.: *Adhesive Bonding: Science, Technology and Applications*. Woodhead Publishing Limited and CRC Press, 2005

- [22] Klapdohr S., Moszner N.: New Inorganic Components for Dental Filling Composites. *Monatshefte für Chemie* 136, 21-45 (2005)
- [23] <<http://www.emeraldinsight.com/fig/2170320305006.png>>
- [24] <<http://cool.conservation-us.org/jaic/img/jaic40-01-002-ch2fg4.jpg>>
- [25] NICHOLSON, John W. Adhesive dental materials - A review. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 1998, 18, s. 229-236.
- [26] Wu S.: Polymer Interface and Adhesion, Marcel Dekker Inc., 1982.
- [27] Hull D., Clyne T.W.: *An Introduction to Composite Materials*. Cambridge University Press, Second Edition. 1996
- [28] PETHRICK, R. A. Bond Inspection in Composite structures. *Comprehensive Composite Materials*. 2000, 5, s. 359-392.
- [29] PETRIE, Edward M. *Handbook of Adhesives and Sealants*. United States of America : McGraw-Hill, 2000. Standard Test Methods, s. 145-161. ISBN 0-07-049888-1.
- [30] FERRACANE, Jack L. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dental Materials*. 2006, 22, s. 211-222.
- [31] LASSILA, L. V. J.; NOHRSTRÖM, T.; VALLITTU, P. K. The influence of short-term water storage on the flexural properties of unidirectional glass fiber-reinforced composites. *Biomaterials*. 2002, 23, s. 2221-2229.
- [32] <<http://www.dentapreg.com/en/>>

## 8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

FRC	vláknový kompozit
PFC	částicový kompozit
FPD	částičná protéza
obj.	objemových
hm.	hmotnostních
Bis-GMA	2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-metakryloyloxypropyl)fenyl]propan
EBPDMA	etoxylovaný Bis-GMA
GMA	glycidylmetakrylát
UDMA	1,6-bis-[2-metakryloyloxyethoxykarbonylamino]-2,4,4-trimetylhexan
D <sub>3</sub> MA	dodekandioldimetakrylát
TEGDMA	trietylenglykoldimetakrylát
PEGDMA	polyetylenglykoldimetakrylát
MMA	methylmetakrylát
EDMA	etylenglykol dimetakrylát
VLA	visible-light-activated composites (viditelným světlem vytvrzovatelné)
PAN	polyakrylonitril
UHMWPE	ultra high molecular weight polyethylene (vysokomolekulární polyetylen)
HEMA	2-hydroxyethylmetakrylát
TCB	butan-1,2,3,4-tetrakarboxylová kyselina
G	deformační energie
W <sub>a</sub>	termodynamická adhezní práce
W <sub>c</sub>	termodynamická kohezní práce
W <sub>p</sub>	práce vykonaná na deformaci adhezní vrstvy (nevratná viskoelastická ztráta)
γ	povrchové napětí
ΔG <sub>m</sub>	Gibbsova volná směšovací energie
ΔH <sub>m</sub>	směšovací entalpie
ΔS <sub>m</sub>	entropie
E	elastický modul
a	poloměr trhlin
CB	crown bridge
F <sub>max</sub>	síla, při které dojde k porušení vzorku
σ	pevnost adhezního spoje