



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

OPTIMALIZACE A CHARAKTERIZACE VLASTNOSTÍ PRYSKYŘICE NA BÁZI DIMETHAKRYLÁTOVÝCH MONOMERŮ

OPTIMIZATION AND CHARACTERIZATION OF DIMETHACRYLATE-BASED RESIN

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Lizaveta Baradzina

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Petr Poláček, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1737/2021 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Lizaveta Baradzina**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Petr Poláček, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Optimalizace a charakterizace vlastností pryskyřice na bázi dimethakrylátových monomerů

Zadání diplomové práce:

Literární rešerše na dané téma

Příprava systémů pryskyřic na bázi dimethakrylátových monomerů a částicového plniva

Charakterizace navržených systémů pomocí foto–DSC analýzy, foto–reologie, DMA a TGA

Vyhodnocení a diskuse výsledků

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Lizaveta Baradzina
studentka

Ing. Petr Poláček, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Táto diplomová práca bola zaměřena na optimalizaci a charakterizaci pryskyřic na bázi dimethakrylátových monomerů. Rovněž byl sledován průběh polymerace v závislosti na typu a molárním poměru použitých monomerů, obsahu plniva z baryového skla a přítomnosti skelných vláken. Zkoumány byly také změny viskoelastických vlastností materiálů v průběhu polymerace.

K charakterizaci připravených dimethakrylátových pryskyřic a kompozitních materiálů na jejich bázi byly použity metody: viskozimetrie, diferenční kompenzační fotokalorimetrie (DPC), fotoreologie, termogravimetrická analýza (TGA) a dynamická mechanická analýza (DMA). Pomocí viskozimetrie byla stanovena dynamická viskozita připravených dimethakrylátových matric. Na základě výsledků DPC analýzy u testovaných pryskyřic byly vytvořeny závislosti tepelného toku na čase, konverze na čase a polymerační rychlosti na konverzi. V rámci fotoreologie byl sledován průběh vytvrzování, nastup bodu gelace a změny viskoelastických vlastností systémů. K přesnému stanovení složení vzorků byla provedena TGA. Viskoelastické vlastnosti vytvrzených kompozitních materiálů byly poté stanoveny pomocí DMA v trojbodovém uspořádání.

ABSTRACT

This diploma thesis was focused on the optimization and characterization of resins based on dimethacrylate monomers. The polymerization process was also monitored depending on the type and molar ratio of monomers used, on the content of barium glass filler and the presence of glass fibers. Changes in the viscoelastic properties of materials during polymerization were also investigated.

The following methods were used to characterize the prepared dimethacrylate resins and composite materials based on them: viscosimetry, differential scanning photocalorimetry (DPC), photoreology, dynamic mechanical analysis (DMA) and thermogravimetric analysis (TGA). The dynamic viscosity of the prepared dimethacrylate matrices was determined by viscometry. Based on the results of DPC analysis of the tested resins, the dependences of heat flow on time, conversion on time and polymerization rate on conversion were created. With photoreology, the course of curing, the onset of the gelation point and changes in the viscoelastic properties of the systems were monitored. The viscoelastic properties of the cured composite materials were then determined by DMA in the three-point arrangement. TGA was performed to accurately determine the composition of the tested samples.

KLÍČOVÉ SLOVA

Dimethakryláty, kompozitní, dentální, materiál, fotopolymerace

KEYWORDS

Dimethacrylates, composite, dental, material, photopolymerization

BARADZINA, Lizaveta. *Optimalizace a charakterizace vlastností pryskyřice na bázi dimethakrylátových monomerů*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131770>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Petr Poláček.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

POĎEKOVÁNÍ

Rada bych poděkovala vedoucímu diplomové práce Ing. Petrovi Poláčkovi, Ph.D. za jeho pomoc, odborné vedení, předání cenných zkušeností a korekturu této práce. Dále bych ráda poděkovala Ing. Zdeňkovi Bystřickému, Ph.D. za vytvoření podmínek pro realizaci práce a cenné připomínky.

Obsah

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | ÚVOD | 6 |
| 2 | TEORETICKÁ ČÁST | 7 |
| 2.1 | Pryskyřice na bázi dimethakrylátových monomerů pro biomedicínské aplikace | 7 |
| 2.1.1 | Fotopolymerace | 10 |
| 2.1.2 | Požadované vlastnosti | 13 |
| 2.2 | Částicová plniva pro dentální aplikace..... | 14 |
| 2.2.1 | Klasifikace plniva podle druhu a velikosti částic | 14 |
| 2.2.2 | Vliv plniva na mechanické vlastnosti kompozitních materiálů..... | 17 |
| 2.3 | Dentální kompozitní materiály vyztužené vlákny | 19 |
| 3 | EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 22 |
| 3.1 | Materiály a příprava vzorků | 22 |
| 3.1.1 | Příprava pryskyřic | 22 |
| 3.1.2 | Příprava částicového a hybridního kompozitu | 22 |
| 3.1.3 | Příprava zkušebních těles pro DMA | 22 |
| 3.1.4 | Označení testovaných vzorků..... | 24 |
| 3.2 | Metody měření vzorků | 25 |
| 3.2.1 | Měření viskozity | 25 |
| 3.2.2 | Diferenciální kompenzační fotokalorimetrie (DSC) | 26 |
| 3.2.3 | Fotoreologie | 28 |
| 3.2.4 | Termogravimetrická analýza (TGA) | 29 |
| 3.2.5 | Dynamická mechanická analýza (DMA) | 29 |
| 4 | VÝSLEDKY A DISKUZE | 31 |
| 4.1 | Měření viskozity | 31 |
| 4.2 | Diferenciální kompenzační fotokalorimetrie (DPC) | 33 |
| 4.3 | Fotoreologie | 36 |
| 4.4 | Termogravimetrická analýza (TGA) | 43 |
| 4.5 | Dynamická mechanická analýza (DMA) | 43 |
| 5 | ZÁVĚR | 46 |
| 6 | BIBLIOGRAFIE | 48 |
| 7 | SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ | 55 |

1 ÚVOD

Kompozitní materiály na bázi dimetakrylátových pryskyřic našly široké uplatnění v protetické stomatologii již od 60. let 20. století díky dobrým mechanickým vlastnostem, snadné manipulaci a vynikající estetice. Dentální kompozitní materiál se obvykle skládá z dimethakrylátové pryskyřice, anorganického plniva, iniciačního systému, pigmentů a silanového vazebného činidla, který váže organickou matici s plnivem. [1] [2]

Chemická struktura dimethakrylátové pryskyřice může být považována za zásadní faktor při určování fyzikálně-chemických a mechanických vlastností odpovídající polymerní sítě. Vícefunkční monomery dimethakrylátového typu poskytují vysoce zesíťované polymery, které nabízejí vysokou tuhost, tvrdost a odolnost, aby byly schopny odolat tepelnému, chemickému a mechanickému namáhání a vlivům orálního prostředí. Absorpce vody je dalším důležitým faktorem, který závisí na chemické struktuře pryskyřice. Omezení interakce dentálního kompozitu s vodou je vysoce žádoucí pro udržení fyzikálně-mechanických vlastností, zvýšení chemické stability a minimalizaci uvolňování látek s nízkou molekulovou hmotností do ústního prostředí. Dalším důležitým parametrem je polymerační smrštění. Objemové změny mohou způsobit vznik spáry na rozhraní mezi výplní a zubem, která slouží jako vhodné hostitelské prostředí pro akumulaci bakterií a může vést ke vzniku sekundárního zubního kazu. Navíc smrštění může způsobit prasknutí ve zdravé struktuře zubu. [2] [3] Povaha polymerní sítě určuje mnoho dalších důležitých materiálových vlastností. Pevnost materiálu, modul pružnosti, stupeň bobtnání, odolnost vůči opotřebení – to vše závisí na hustotě zesíťování. Faktory, které řídí kinetiku tvorby sítě, tedy do značné míry rozhodují o použitelnosti polymerního materiálu. [4]

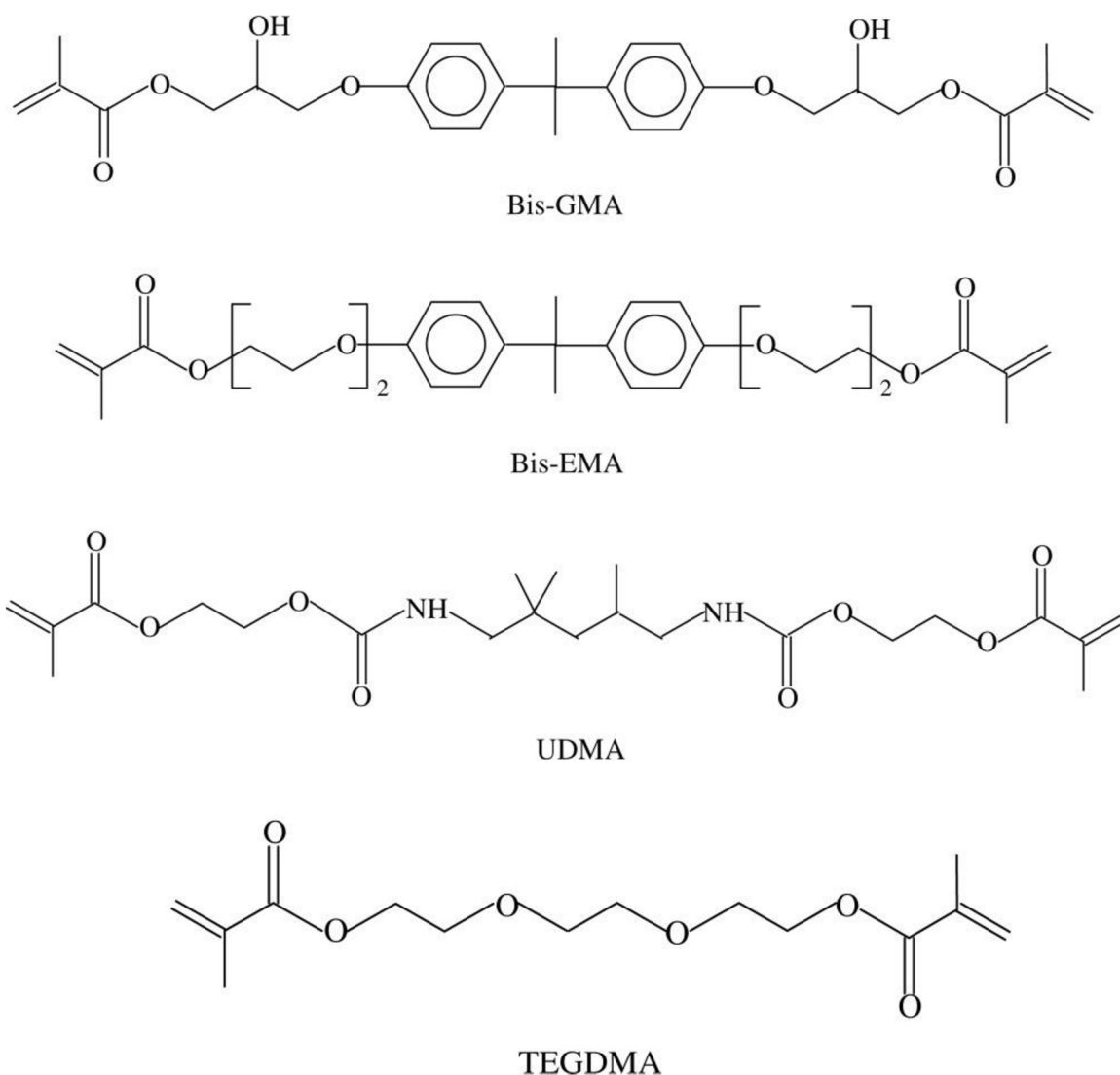
Optimalizace složení dimethakrylátové matrice je nezbytná pro dosažení požadovaných vlastností dentálních kompozitních materiálů. V současné době je na trhu velké množství polymethakrylátů s nízkou a vysokou molekulovou hmotností. Monomery se typicky vybírají na základě jejich viskozity, indexu lomu, hydrofilního/hydrofobního charakteru, reaktivity a potenciálního příspěvku k hustotě zesíťování polymerní sítě. Struktura a funkčnost monomerů určuje tyto vlastnosti, které jsou z velké části, ale ne výhradně, aditivní povahy, když jsou formulovány směsí komonomerů. [5]

Teoretická část diplomové práce uvádí dosavadní poznatky o dimethakrylátových pryskyřicích a dentálních kompozitních materiálech. V experimentální části práce jsou popsány postupy přípravy vzorků dimethakrylátových matic a kompozitních materiálů na jejich bázi, metody měření vzorků a průběh testování. Dále jsou uvedeny patřičně diskutované výsledky jednotlivých experimentů.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Pryskyřice na bázi dimethakrylátových monomerů pro biomedicínské aplikace

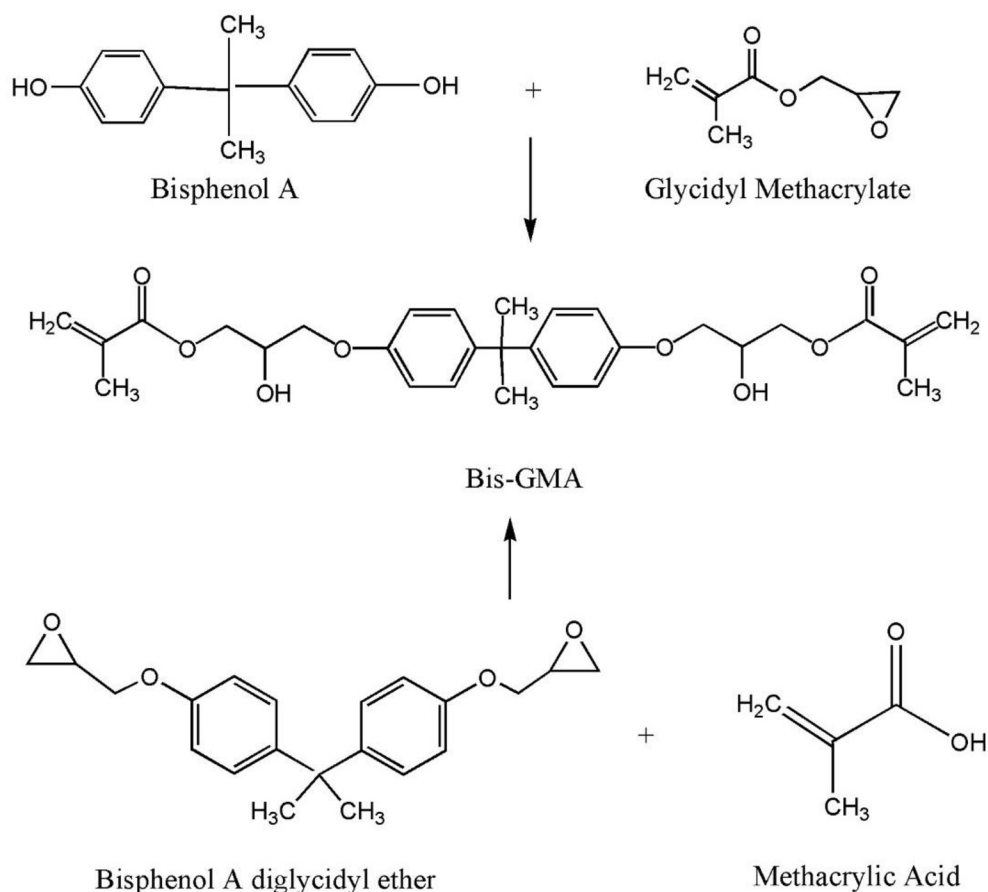
Materiály na bázi methakrylátů, které lze účinně vytvrzovat světlem, tvoří důležitou třídu dentálních kompozitů vzhledem k vysoké mechanické pevnosti a relativně nízkému polymeračnímu smrštění. [6] Pro vytvoření vysoce zesíťovaných polymerů odolných vůči rozpouštědlům a abrazi dříve používané methilmethakryláty byly postupně nahrazeny multifunkčními diakryláty a dimethakryláty. Nejčastěji používané monomery dimethakrylátových pryskyřic jsou znázorněny na obr. 1.



Obrázek 1: Nejpoužívanější dimethakrylátové pryskyřice. [7]

Monomer Bis-GMA neboli 2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3-methakryloyloxypropoxy)-fenyll]propan je hlavní složkou většiny komerčních dentálních pryskyřic. Tento bifunkční monomer byl poprvé syntetizován v 60. letech 20. století doktorem *Rafaelem L. Bowenem* při jeho výzkumu epoxidových a metylmethakrylátových derivátů. Nedostatky epoxidových

pryskyřic, jako jsou pomalá rychlost vytvrzování a tendence k odbarvování, ho podnítily k pokusu o kombinaci výhod epoxidů a akrylátů. Proto se struktura dimethakrylátové pryskyřice podobá epoxidové, kromě toho, že epoxidové skupiny jsou nahrazeny skupinami methakrylátovými. Monomer Bis-GMA byl nejprve připravován z bisfenolu A a glycidylmethakrylátu, později také z diglycidyletheru bisfenolu A a kyseliny methakrylové (obr. 2). [8]



Obrázek 2: Syntéza monomeru Bis-GMA. [7]

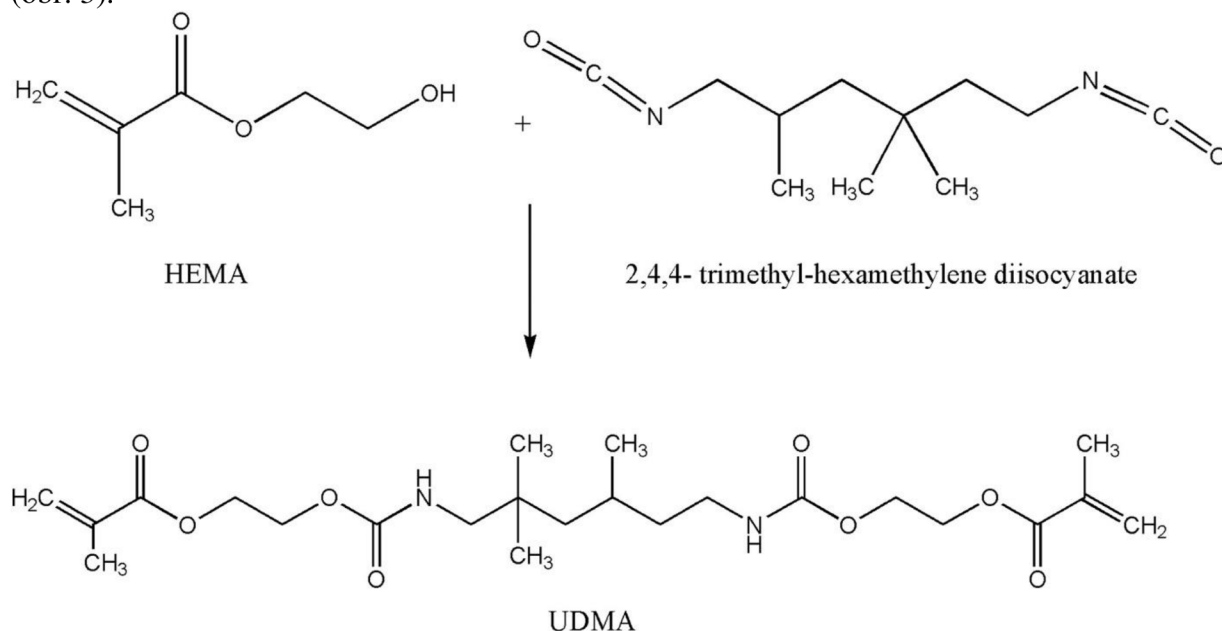
Molekula Bis-GMA je největším dimethakrylátovým monomerem a má nejnižší koncentraci dvojných vazeb. Přítomnost aromatických jader omezuje pohyblivost hlavního řetězce molekuly. [9] Bis-GMA se vyznačuje malým polymeračním smrštěním a nízkou těkavostí. Na druhou stranu jeho značně vysoká viskozita způsobena mezimolekulárními vodíkovými vazbami komplikuje manipulaci při výrobě kompozitních materiálů. [6] [10] Další nevýhodou je relativně nízká konverze monomeru, která zpravidla dosahuje 55-75 %. [11] Pro dosažení optimální viskozity a začlenění většího množství plniva k Bis-GMA bývají přidávány nízkomolekulární monomery, jako například triethylenglykol dimethakrylát (TEGDMA).

Dimethakrylát známý jako TEGDMA vzniká jako produkt reakce kyseliny methakrylové s triethylenglykolem. Malá molekula TEGDMA má vysokou koncentraci dvojných vazeb, a proto vytváří husté prostorové síť. Interakce polárních vazeb mezi řetězci TEGDMA je slabá a struktura páteře je poměrně flexibilní, což vede k nízké viskozitě. Monomer TEGDMA je dlouhá molekula, která stejně jako Bis-GMA má dvě funkční methakrylátové skupiny. Mezi

dvěma methakrylátovými skupinami je však lineární řetězec, a proto TEGDMA má nižší viskozitu ve srovnání s Bis-GMA. Pryskyřice na bázi komonomerů Bis-GMA/TEGDMA dosahují vyššího stupně konverze, nicméně dochází k většímu polymeračnímu smrštění a zvýšení absorpci vody. [6] [9] [1]

Na rozdíl od hydrofilního monomeru TEGDMA hydrofobnější ethoxylovaný bisfenol A dimethakrylát (Bis-EMA) lépe odolává vlhkému prostředí. Monomer Bis-EMA má strukturu podobnou Bis-GMA, ale postrádá dvě hydrofilní hydroxilové skupiny, díky čemuž je také méně viskózní. Hlavními výhodami Bis-EMA jsou jeho nízká viskozita, nízká sorpce vody a nízké polymerační smrštění, což umožňuje jeho použití jako ředidla v pryskyřičné matici namísto TEGDMA. V důsledku sterických překážek je jeho stupeň konverze dvojných vazeb nízký i přes jeho nízkoviskózní povahu. [10] [1]

Dalším často používaným monomerem u dimethakrylátových matic je uretandimethakrylát (UDMA). Monomer UDMA je syntetizován z hydroxyalkylmethakrylátů a diisokyanátů (obr. 3).



Obrázek 3: Syntéza monomeru UDMA. [7]

Absence aromatického kruhu v monomerním řetězci UDMA vede k vyšší flexibilitě a houževnatosti ve srovnání s Bis-GMA. Monomer UDMA vykazuje vyšší viskozitu než TEGDMA a Bis-EMA v důsledku přítomnosti vodíkových vazeb mezi uretanovými skupinami. Tyto vazby jsou však mnohem slabší než vodíkové vazby mezi hydroxylovými skupinami monomeru Bis-GMA. Vzhledem k výrazně nižší viskozitě, a tudíž vyšší pohyblivosti molekulárních řetězců monomeru UDMA, byl Bis-GMA nahrazen, buď částečně nebo zcela, tímto poněkud novým monomerem v mnoha komerčně dostupných kompozitních pryskyřičných materiálech. [1] Viskozita, molekulová hmotnost a koncentrace dvojných vazeb vybraných monomerů jsou uvedeny v tab. 1.

Tabulka 1: Viskozita, molekulová hmotnost a koncentrace dvojných vazeb vybraných monomerů. [12]

| Monomer | Molekulová hmotnost [g/mol] | Koncentrace dvojných vazeb [mol/kg] | Viskozita [Pa·s] |
|---------|-----------------------------|-------------------------------------|------------------|
| Bis-GMA | 510,6 | 3,90 | 1200,00 |
| TEGDMA | 286,3 | 6,99 | 0,01 |
| Bis-EMA | 540,0 | 3,70 | 0,90 |
| UDMA | 470,0 | 4,25 | 23,10 |

Konverze dvojných vazeb je důležitým faktorem ovlivňujícím výsledné vlastnosti materiálu. Jak už bylo vzpomenuáno, výsledná konverze dvojných vazeb monomeru Bis-GMA se pohybuje kolem 55-75 %, což znamená, že po ukončení polymerace v systému zůstanou nezreagované monomery. Všechny nezreagované monomery, které zůstávají v pryskyřici působí jako změkčovadla, snižují pevnost polymeru a vedou ke zvýšenému bobtnání. Zvýšením konverze dvojných vazeb se zvýší hustota zesílení, sníží se bobtnání a množství nezreagovaného monomeru. Ve stomatologii u kompozitních materiálů nejvíce nežádoucím účinkem nezreagovaného monomeru je možnost, že se může vyluhovat do organismu a vykazovat cytotoxické účinky. [13]

Radikálová polymerace dimethakrylátových monomerů byla původně považovaná za snadný způsob výroby vysoce zesíťovaných polymerů s požadovanými vlastnostmi. Rozsáhlé studie však ukázaly, že výběr správného typu monomeru není jediným kritériem. Výslednou strukturu a vlastnosti polymeru ovlivňuje nejen složení monomeru, ale taky řada dalších faktorů. Při polymeraci může docházet k mikrofázové separaci a tvorbě polymerní sítě s heterogenní strukturou. Vznik mikro- a makrogelů má taky vliv na výslednou morfologii a mechanické vlastnosti dimethakrylátové sítě. [9] Porozumění průběhu polymerace je tedy zásadní při pokusech o vývoj zlepšených dimethakrylátových pryskyřic.

2.1.1 Fotopolymerace

Fotopolymerace multifunkčních akrylátů a methakrylátů je velmi účinným postupem pro tvorbu vysoce zesíťovaných polymerů. Polymeraci lze provádět za široké škály podmínek, včetně se měnící struktury monomeru, počtu a typu funkčních skupin, teploty, atmosféry, typu a rychlosti ozařování atd. [14] Syntéza polymeru probíhá radikálovým mechanismem ve třech fázích: iniciace, propagace (případně doprovázena přenosovými reakcemi) a terminace:

Iniciace:



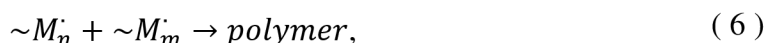
Propagace:



Přenos:

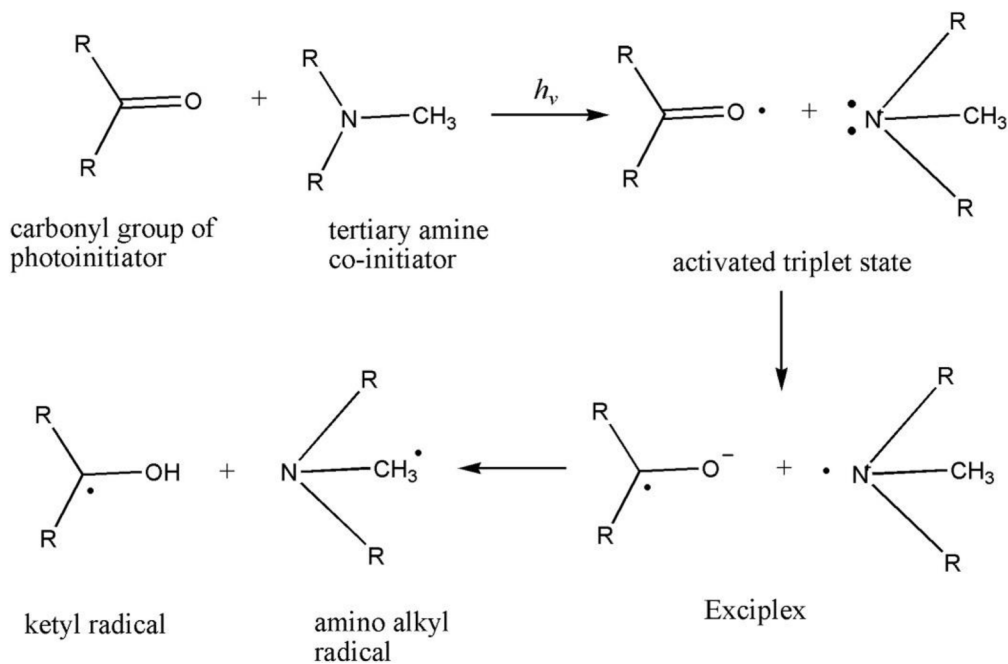


Terminace:



kde In , M a RH označují molekuly iniciátoru, monomeru a činidla přenosu řetězce, $\sim M_n^{\cdot}$ a $\sim M_m^{\cdot}$ představují makroradikály. [14]

Iniciační fáze zahrnuje tvorbu volných radikálů, které napadají bohatou na elektrony uhlíkovou dvojnou vazbu přítomnou v methakrylátových skupinách molekuly monomeru. Tím se dvojná vazba otevírá a volný elektron se přemísťuje na koncový atom uhlíku původní dvojně vazby. [15] Fotoiniciátory obsahují buď nízkoenergetickou vazbu, která se štěpí po absorpci světla, nebo excitabilní chemickou skupinu, která v důsledku absorpce světla dosáhne excitovaného stavu elektronů. Koiniciátory jsou obecně terciární aminy, které odevzdávají proton vysoce excitovanému fotoiniciátoru za vzniku volných radikálů: protonovaného iniciátoru a aminového radikálu (obr. 4). [1]



Obrázek 4: Schéma průběhu fotoiniciace. [16]

Polymerace dentálních pryskyřic je běžně iniciována systémem kaforchinon (CQ)/amin, který produkuje volné radikály při vystavení záření o vlnové délce 450–500 nm. CQ je preferován pro použití jako fotoiniciátor kvůli jeho širokému rozsahu absorpance 360–510 nm a maximální absorpaci při 468 nm ve spektru viditelného světla. Hlavní nevýhodou použití CQ je jeho žlutá barva, která může způsobit zabarvení pryskyřice. [1] UV záření obsahuje kratší vlnové délky ve srovnání s viditelným světlem, což omezuje hloubku pronikání světla, zejména u vysoce rozptylujících materiálů, jakými jsou kompozitní materiály. Delší vlnové délky viditelného světla jsou ale spojeny s nízkými energetickými hladinami fotonů, což znamená, že přímý rozpad fotocitlivého iniciátoru za vzniku aktivních radikálů není typicky energeticky povolen. Proto se používají dvou- a tříložkové fotoiniciační systémy v kombinaci s viditelným světlem, které jsou závislé na redukčních nebo v některých případech oxidačních přechodech fotocitlivé složky, a vedou ke vzniku radikálů iniciátoru. [5]

Hlavním rysem radikálových polymeračních reakcí zahrnujících multifunkční monomery je silný vliv difúzních efektů vznikajících v důsledku tvorby nekonečné sítě. Vyšší počáteční koncentrace methakrylátových skupin umožňuje rychlejší zesíťování, které vede k rychlému zvýšení viskozity systému a snížení schopnosti pohybu polymerních řetězců. Neschopnost rostoucích polymerních řetězců snadno najít a připojit se k dalším nezreagovaným monomerům způsobuje snížení rychlosti polymerace. V důsledku rychlého zvýšení viskozity systému propagace (při vyšších konverzích) a terminace jsou řízeny difúzí. [10] [4] Závislost difúzního koeficientu na viskozitě systému znázorňuje Einsteinova-Smoluchowského-Stokesova rovnice:

$$k_{diff} = \frac{8000 \cdot R \cdot T}{3 \cdot \eta}, \quad (8)$$

kde k_{diff} je difuzní koeficient [$\text{dm}^3/\text{mol/s}$], R je univerzální plynová konstanta, T je teplota [K], η je viskozita systému [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]. Většina kompozitních materiálů používaných intraorálně ve stomatologii je vytvořena na bázi vícefunkčních monomerů, které umožňují tvorbu husté sítě, protože vysoce zesíťované polymery mají větší odolnost proti lomu, jsou pevnější, méně ohebné a odolnější vůči teplu. [15] [4]

Vzhledem k heterogenní povaze methakrylátových sítí zachycené radikály jsou přítomny již od raných fází konverze. Nepřístupné radikály izolované v hustě zesíťovaných oblastech přispívají k monomolekulární terminaci, což narušuje klasickou reakční kinetiku založenou na bimolekulární terminaci (disproporcionaci nebo rekombinaci). [5]

Snížení objemu neboli smrštění materiálu v průběhu polymerace je obecně pozorováno, protože dochází ke změně dvou parametrů: van der Waalsova objemu a volného objemu. Van der Waalsův objem je objem samotné molekuly odvozený z atomů a délek vazeb. K jeho redukci dochází během polymerace v důsledku změny délek vazeb – dvojně vazby se přeměňují na jednoduché. Volný objem molekuly (monomeru nebo polymeru), je objem, který molekula zaujímá v důsledku svého náhodného rotačního a tepelného pohybu. Rotace polymerního řetězce je omezenější než u molekul monomeru, proto během polymerace dochází ke snížení volného objemu. Redukci polymeračního smrštění lze dosáhnout dvěma způsoby: maximalizací množství anorganického plniva nebo optimalizací složení monomerního systému. [17]

2.1.2 Požadované vlastnosti

V dentálních aplikacích se monomery vybírají tak, aby poskytovaly hustě zesíťované polymerní sítě, které se vyznačují vysokým modulem pružnosti, vysokou pevností a jsou odolné vůči bobtnání a zbarvení. Dále monomery musí splňovat následující požadavky:

- Vysoká rychlost homo- nebo kopolymerace.
- Dostatečná stabilita jak monomeru, tak i vzniklého polymeru.
- Minimální absorpce vody a nízký stupeň bobtnání výsledného polymeru.
- Nízká orální toxicita a cytotoxicita monomerů, nesmí se vykazovat žádný mutagenní nebo karcinogenní účinek s metabolickou aktivací nebo bez ní.
- Nízké polymerizační smrštění.
- Splnění požadovaných mechanických vlastností a dostačující odolnost proti otěru výsledného materiálu.
- Dobré manipulační vlastnosti a optimální doba zpracování.

Dimethakrylátová pryskyřice plněná částicovým plnivem musí mít rychlost opotřebení srovnatelnou s rychlostí opotřebení zdravé skloviny. V posledních letech bylo vynaloženo hodně úsilí k vývoji dentálních kompozitů, které jsou biologicky přijatelnější, vykazují

fyzikálně-mechanické vlastnosti podobné vlastnostem přirozené struktury zubu a které jsou ekonomicky a manipulačně ekvivalentní amalgámu. [18]

Zásadním faktorem dentálních kompozitních materiálů je biokompatibilita. Obecně tento termín popisuje schopnost materiálu spolupracovat s živým systémem bez vyvolání nepříznivých účinků. To znamená, že materiál nesmí být toxický, škodlivý, fyziologicky reaktivní a nezpůsobuje imunologické odmítnutí. Polymerní materiály na bázi dimethakrylátů jsou obecně netoxické. Jejich toxicita je důsledkem uvolňování nízkomolekulárních látek, které mohou mít škodlivý vliv na tkáň dutiny ústní. Nízkomolekulární látky mohou vznikat při neúplné konverzi monomerů a chemické degradaci dimethakrylátové polymerní sítě. Mezi nejčastěji hlášené nežádoucí reakce organismu po aplikaci dimethakrylátového dentálního materiálu patří: migréna, amenorea, únava, sinusitida a nespavost. [2]

Degradace dentálního kompozitu chemickými vlivy je obvykle způsobena oxidačními procesy a/nebo hydrolyzou, kde absorpce vody hraje nejdůležitější roli. Absorpce vody je proces řízený difuzí a vyskytuje se hlavně v pryskyřicové matici. Molekuly vody difundují do materiálu, spouštějí chemickou degradaci a vedou k tvorbě degradačních produktů, které jsou schopné uvolňovat z materiálu. Monomer TEGDMA byl identifikován jako hlavní látka uvolňovaná z dentálních kompozitů v důsledku chemické degradace. Do vody mohou být také eluována malá množství jiných monomerů, jako je Bis-GMA a UDMA a přísad pro zpracování polymerů. Přítomnost plniva v kompozitním materiálu do značné míry ovlivňuje absorpci vody. *Braden a Clarke* (1984) uvádějí, že vyšší absorpce vody je pozorována u kompozitních materiálů s nízkým obsahem plniva (tj. s vysokým obsahem pryskyřice). [19] Je zřejmé, že velikost, tvar a složení použitého plniva nebo směsných plniv, stejně jako povrchová úprava aplikovaná na plniva, také ovlivňuje vlastnosti dentálního materiálu. [18]

Dentální kompozity na bázi dimethakrylátových monomerů jsou stále omezovány nedostatkem konzistentního stupně konverze, odolností proti lomu, opotřebením a namáháním od polymeračního smrštění. [20]

2.2 Částicová plniva pro dentální aplikace

Zatímco komerčně používané monomery zůstaly do značné míry nezměněny, nejvýznamnější změny v dentálních kompozitech nastaly v typu, velikosti a distribuci používaných anorganických plniv. Plniva se přidávají do pryskyřicové matrice za účelem snížení polymerizačního smrštění a pnutí, ke zpevnění pryskyřicové matrice a ke zlepšení optických vlastností materiálu s ohledem na průsvitnost. [21] Polymerační smrštění kompozitních pryskyřic nastává v důsledku přeměny monomerů na polymerní řetězec, ve kterém van der Waalsovy interakce jsou nahrazeny kovalentními vazbami, které silněji přitahují částice k sobě. [22]

2.2.1 Klasifikace plniva podle druhu a velikosti částic

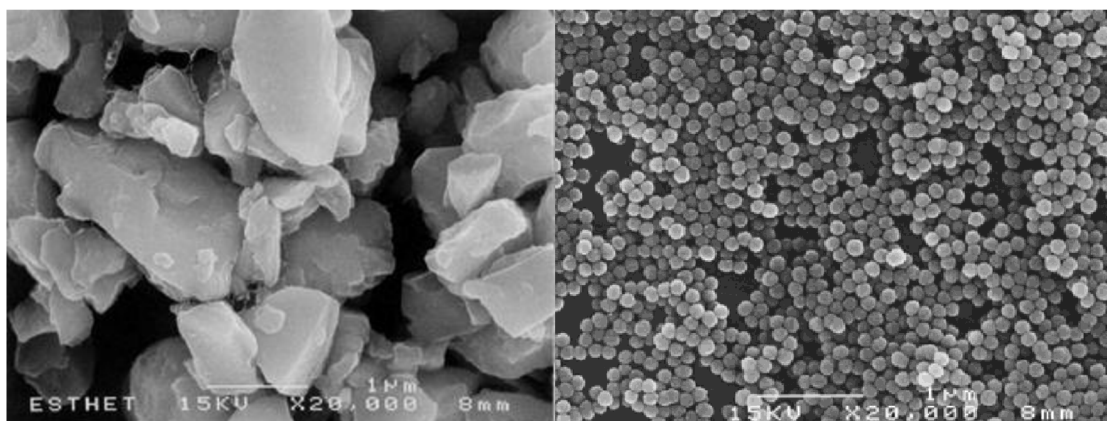
Kompozitní materiály jsou často klasifikovány na základě velikosti a složení plniva. Rozdělení částicového plniva podle chemického složení je ukázáno v tab. 2.

Tabulka 2: Typy plniv a jejich chemické složení. [23]

| Typ plniva | Příklady | Chemické složení |
|---------------------------------------|--|------------------|
| Oxidy | Oxid křemičitý, oxid hlinitý, oxid zirkoničitý | M_xO_y |
| Alkalická silikátová skla | Baryové sklo, stronciové sklo | $M_xO_ySiO_2$ |
| Biomimetické plnivo | Hydroxyapatit | $Ca_5(PO_4)_3OH$ |
| Hybridní anorganicko-organická plniva | Ormocery | SiO_2 -polymer |

M = kov nebo metaloid, x = 1-2, y = 2-3.

Amorfní oxid křemičitý (pyrogenní a koloidní) se často používá jako anorganické plnivo v polymerních materiálech díky své chemické stabilitě, velkému specifickému povrchu a dobré dostupnosti. Ve svých prvních iteracích byla křemičitá plniva vyráběna drcením a mletím křemene, což vedlo k hrubým, nepravidelně tvarovaným částicím (obr. 5). Hrubé částice způsobily problémy ve finálních materiálech kvůli vysoké drsnosti a nízké odolnosti vůči opotřebením. Proto tento proces je dnes z velké části nahrazen syntézou pyrogenních částic.



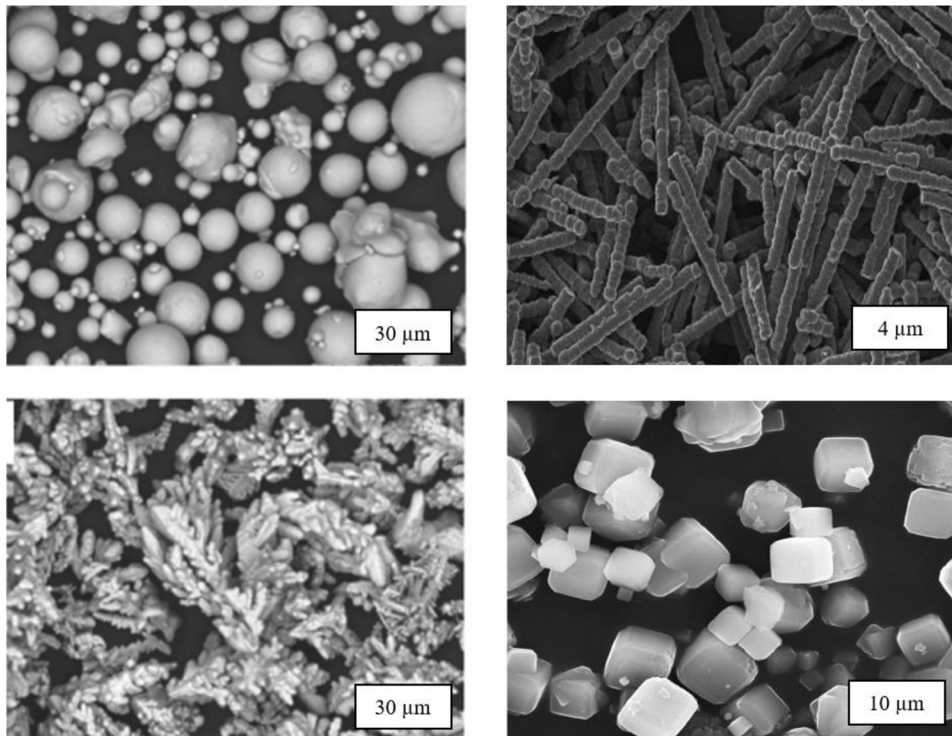
Obrázek 5: Mletý oxid křemičitý (vlevo) a pyrogenní oxid křemičitý (vpravo). [24]

Pokud jde o optické vlastnosti, oxid křemičitý má nižší index lomu než tradiční směs pryskyřic BisGMA-TEGDMA, takže je o něco více neprůhledný než některá další popsaná plniva. Alkalická skla jsou složena především z oxidu křemičitého, ale obsahují také frakci alkalických oxidů, jako je oxid barnatý (BaO) a oxid stroncnatý (SrO), které se integrují do sítě oxidu křemičitého a narušují jeho strukturu. Mechanické vlastnosti částic alkalického skla z hlediska opotřebením, pevnosti a modulu pružnosti jsou srovnatelné s vlastnostmi oxidu křemičitého a optické vlastnosti jsou ve většině případů lepší, což se odráží v širokém použití v komerčních materiálech. Hydroxyapatit (HA, $Ca_5(PO_4)_3OH$) je hlavní složkou skloviny a

dentinu a bývá používán jako biomimetické plnivo. Jeho obsah ve sklovině činí přibližně 96 % hm., v dentinu - 70 % hm. Velikost a tvar částic hydroxyapatitu má významný vliv na mechanické vlastnosti kompozitů. Hybridní anorganicko-organická plniva byla poprvé vyvinuta a patentována ve *Fraunhofer Silicate Research Institute* pod názvem *ORMOCER™* pro organicky modifikovanou keramiku. Tyto materiály mají vyšší pevnost v tlaku a lepší adhezi ke sklovině ve srovnání s běžným povrchově modifikovaným oxidem křemičitým. [23]

Plniva lze také klasifikovat na základě velikosti částic. Makrofilní plnivo (konvenční), jak naznačuje jeho název, obsahuje velké částice plniva o velikosti 10–50 μm . Jedná se o první generaci částicových plniv, která měla vysokou míru opotřebení a problematické leštění, což vedlo ke špatné estetice. Z tohoto důvodu, byla vyvinuta druhá generace mikrofilních plniv s částicemi o velikosti 30–50 nm. Mikrofilní plniva jsou snadno lešitelné a odolnější proti opotřebení, ale vykazují horší pevnost. Později byly vyvinuty hybridní kompozity obsahující částice jak o makro-, tak i o mikro- velikosti, aby získaly optimální pevnost a estetické vlastnosti. Kromě toho, v závislosti na velikosti nejmenších částic přítomných ve směsi, hybridní kategorie se dále rozkládá na mikrohybridy a nanohybridy. Nanokompozitní materiály obsahují částice o velikosti 5–100 nm a vykazují nejen lepší lešticí a estetické vlastnosti, ale také lepší odolnost proti opotřebení a vyšší pevnost. Nanočástice vytvářejí velmi silné vazby mezi sebou a ostatními částicemi díky jejich vysoké povrchové energii. Aglomeraci nanočástic lze omezit funkcionalizací, při které na povrchu částic vzniká stejný náboj, a proto se nanočástice vzájemně odpuzují. [1]

Velikost částic plniva ovlivňuje mnoho vlastností kompozitních materiálů, včetně mechanického výkonu, chemické reaktivity, morfologie a mnoha dalších. Stanovení velikosti částic je komplikované distribucí velikosti, přítomností aglomerací částic a tvarem částic. Každý tvar částic s sebou přináší určité výhody. Sférické částice poskytují vyšší tok taveniny a nižší viskozitu. Částice kubického tvaru poskytují dobré vyztužení a hustotu balení. Dendritické částice mají velmi velký povrch dostupný pro interakci. Vločky mají velké odrazné plochy, usnadňují orientaci a snižují propustnost kapalin, plynů a par. Podlouhlé částice poskytují vynikající vyztužení, snižují smrštění a tepelnou roztažnost. Nepravidelné částice nemusí mít zvláštní výhody, ale obecně se snáze vyrábějí a jsou levným plnivem. Vybrané tvary částic plniva jsou uvedeny na obr. 6. [25]



Obrázek 6: Rozdílné tvary částic: sférické, podlouhlé, dendritické, kubické. [26] [27] [28]

2.2.2 Vliv plniva na mechanické vlastnosti kompozitních materiálů

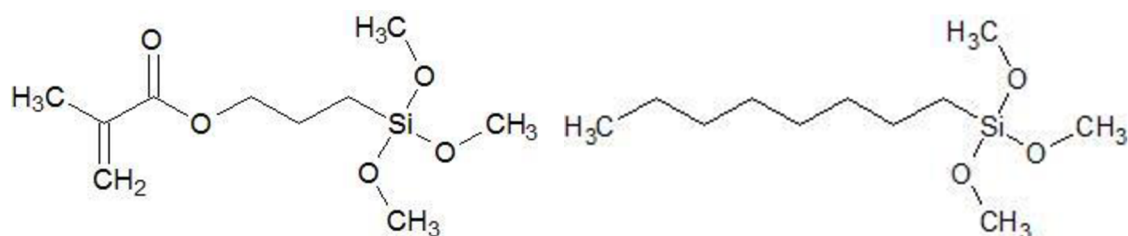
Velikost a složení plniva nejsou jedinými parametry ovlivňujícími celkové vlastnosti výsledného kompozitu. Povrchová úprava plniva, jeho tvar a množství, stejně jako adheze plniva s dimethakrylátovou maticí, ovlivňují vlastnosti kompozitního materiálu.

Mechanické vlastnosti jako pevnost v tlaku nebo ohybu a Youngův modul se zlepšují se zvyšujícím se obsahem plniva. Současně dochází ke snížení polymeračního smrštění. V některých případech však optimální hodnota Youngova modulu může být dosažena při určité objemové frakci plniva a poté klesá s dalším zvýšením objemového zlomku plniva. Existují matematické modely (Voigt – Reussův vztah, Kernerova modifikace aj.), které jsou založené na starších směšovacích rovnicích a byly vyvinuty k predikci Youngova modulu kompozitních materiálů. [29]

Principem vyztužení částicových kompozitů je prostá náhrada části objemu nízkomodulové matrice vysokomodulovým plnivem. U plniv s částicemi ve tvaru jinem než kulovém u vyšších obsahu plniv nad 20 % hm. důležitou roli hraje orientace částic plniva. Modul pružnosti takových kompozitů roste s obsahem plniva rychleji než u kompozitů s izometrickými částicemi. U kompozitních materiálů s velikostí částic menší než 500 nm je v důsledku vysokého vnitřního povrchu mezi plnivem a maticí (nad 50 m²/g plniva) působí efekt imobilizace segmentů polymerních řetězců interakcemi s povrchem plniva. [30]

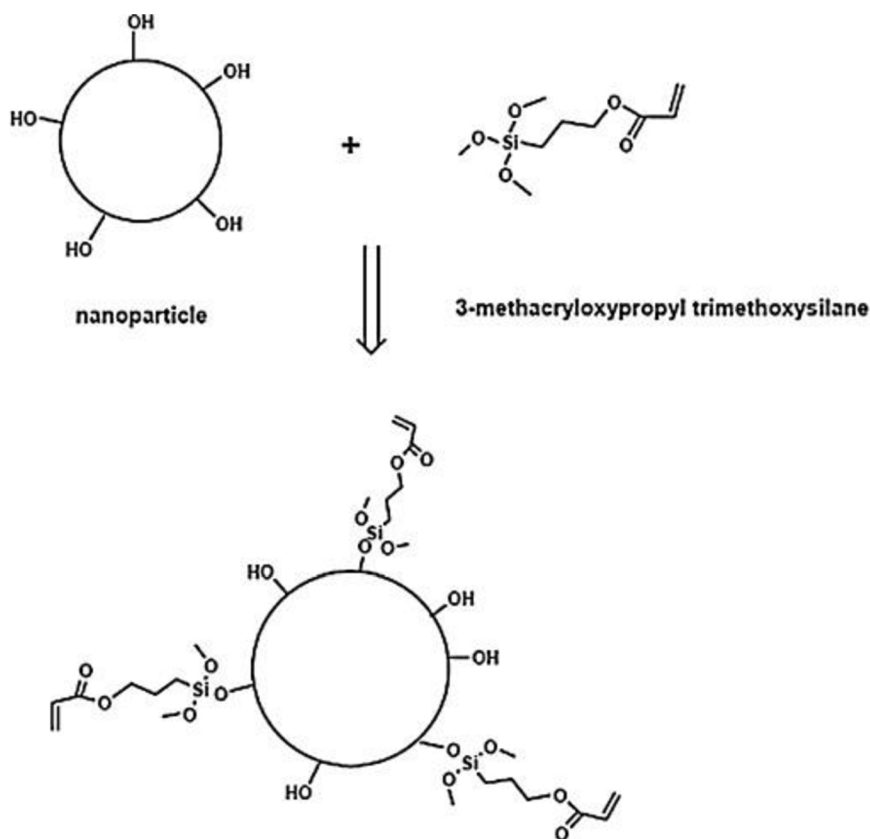
Interakce mezi povrchem plniva a maticí má zásadní vliv na mechanické vlastnosti kompozitních materiálů. Přenos napětí přes organickou fázi (matici) na anorganickou fázi (plnivo) silně závisí na kvalitě mezifázového rozhraní plnivo-matrice. Povrch anorganického plniva je často chemicky modifikován s použitím vhodného silanového vazebného činidla, aby se zajistila kovalentní interakce mezi povrchem plniva a organickou maticí. Silanizační činidlo

3-methakryloxypropyltrimethoxysilan (MPS) se často používá pro povrchovou úpravu anorganického plniva při začlenění do pryskyřic na bázi methakrylátu. Dalším příkladem vazebného činidla používaného pro povrchovou úpravu anorganických plniv je oktyltrimethoxysilan (OTMS, obr. 7). [31]



Obrázek 7: Silanizační činidla MPS (vlevo) a OTMS (vpravo).

Schématické znázornění povrchové úpravy anorganického plniva pomocí vazebného činidla MPS je uvedené na obr. 8.



Obrázek 8: Schématické znázornění povrchové úpravy plniva pomocí MPS. [32]

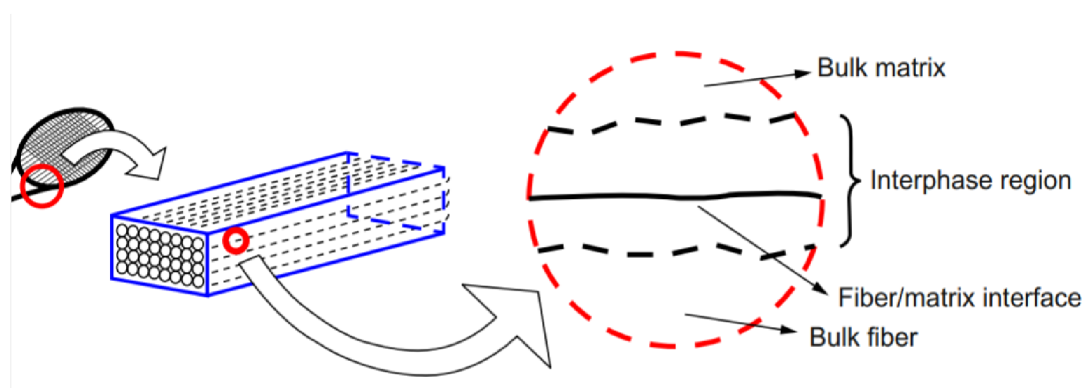
Dalším důležitým parametrem ovlivňujícím vlastnosti kompozitního materiálu je viskozita. Viskozita plněných materiálů závisí na velikosti částic plniva a jejich obsahu, bez ohledu na jejich morfologii. Při vysokém obsahu plniva je taky potřeba brát v úvahu interakce mezi částicemi a shlukování při smykových napětích. Viskozita určuje manipulační vlastnosti materiálu, jeho tvárnost, přilnavost k povrchu nebo odolnost proti sesouvání. Je také dobře

známo, že viskozita ovlivňuje stupeň polymerace a reakční kinetiku v důsledku snížené pohyblivosti polymerního řetězce a nižší rychlosti terminace (pomalejší difúze molekul monomeru k růstovým centrům). Kompozitní materiály s nízkou viskozitou jsou často označovány jako tzv. *flow* kompozity. *Flow* kompozity vykazují nízkou viskozitu především kvůli nízkému obsahu plniva a vhodnému složení matrice. Jak už bylo vzpomenu, snížení obsahu plniva negativně ovlivní pevnost a smrštění materiálu, a proto je nutné dosáhnout požadované viskozity kompozitního materiálu bez výrazného snížení obsahu plniva. Z tohoto důvodu nejúčinnějším způsobem snížení viskozity kompozitů je snížení viskozity samotné monomerní směsi. [33] [34]

2.3 Dentální kompozitní materiály vyztužené vlákny

Kompozitní materiály vyztužené vlákny (FRC – z angl. fiber reinforced composite) byly poprvé popsány v 60. letech 20. století *Smithem*, když k vyztužení polymethylmethakrylátu byla použita skleněná vlákna. Později v 70. letech 20. století byla také použita uhlíková vlákna k vyztužení akrylových pryskyřic a v 90. letech byly vláknové kompozity používány k výrobě fixních zubních náhrad. Od té doby výzkum této významné skupiny materiálů neustále pokračuje. [35]

Mikrostruktura kompozitních materiálů vyztužených vlákny se skládá z vlákna a matrice, které jsou základními složkami kompozitu, a navíc z mezifázové oblasti, jak je znázorněno na obrázku 7. Mezifáze je definována jako oblast, kde se fyzikální, mechanické a chemické vlastnosti liší od vlastností původního vlákna a matrice v důsledku tepelných, chemických a mechanických vlivů. Mezifáze ovlivňuje přenos zatížení uvnitř kompozitu a tím i jeho mechanické vlastnosti (obr. 9). [36]



Obrázek 9: Schematické znázornění makro- a mikrostruktury kompozitu. [36]

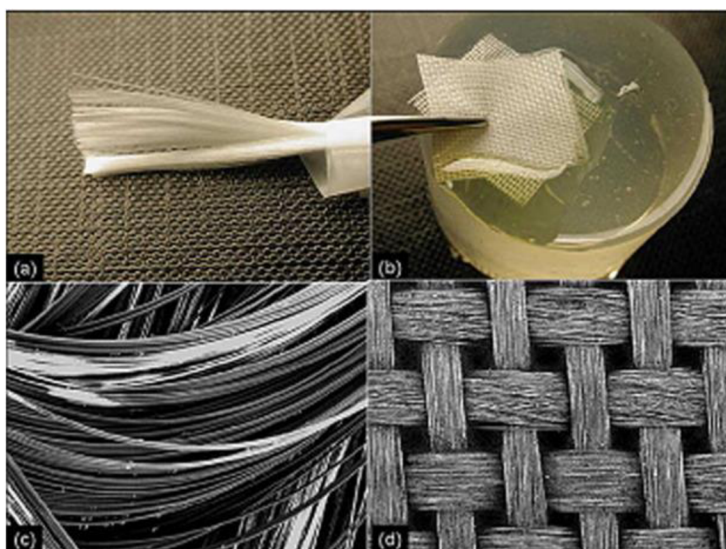
Vlastnosti výsledného kompozitního materiálu závisí na druhu použitých vláken, geometrickém uspořádání vláken a použité pryskyřici. Úkolem matrice je držet pohromadě výztuž, přenášet napětí mezi vlákny a chránit vlákna před vlivy vnějšího prostředí (chemikálie, vlhkost). Úlohou vláken je zlepšení mechanických vlastností materiálu a zabránění šíření defektů. V současnosti jsou pro dentální aplikace používána vlákna: polyamidová, polyethylenová (UHMWPE) a skelná. [35] Mechanické vlastnosti vláken jsou uvedeny v tab. 3.

Tabulka 3: Mechanické vlastnosti vybraných vláken. [37] [38]

| Typ vláken | Hustota (g/cm ³) | Youngův modul (GPa) | Pevnost v tahu (MPa) | Tažnost (%) |
|----------------|------------------------------|---------------------|----------------------|-------------|
| E-sklo | 2,5 | 70 | 2000-3500 | 2,5 |
| S-sklo | 2,5 | 86 | 4570 | 2,8 |
| Aramidová | 1,4 | 63-67 | 3000-3150 | 3,3-3,7 |
| Polyethylenová | 0,97 | 116 | 3600 | 3-4 |

Skleněná vlákna se používají jako výztuž pro polymerní materiály s účelem zvýšení pevnosti v tahu, modulu pružnosti, odolnosti proti nárazu, rozměrové stálosti, tepelné a chemické odolnosti. Nevýhodou skelných vláken je nízká kvalita povrchu. [39] Aramidová vlákna jsou syntetická organická vlákna, jsou houževnaté, flexibilní a mají dobrou schopnost absorpce energie, což je činí velice atraktivními pro kompozitní materiály. Vzhledem k jejich vysoké krystalinitě, aramidová vlákna mají chemicky inertní a hladký povrch, což má negativní účinek na adhezi k většině polymerních matric. [40] Polyethylenová (UHMWPE) vlákna mají vysokou houževnatost a pevnost v tahu, jsou lehká, odolná proti korozi a opotřebení. Nepochopitelnost polymerních vláken a jejich nízká povrchová energie ale mají negativní účinek na adhezi k dimethakrylátové matrici. [41]

Podle délky vyztužujících vláken rozdělujeme kompozity na krátkovláknové (poměr délka/průměr je <100) a dlouhovláknové (délka/průměr je >100). [36] Dlouhá vlákna se označují také jako kontinuální, zatímco krátká vlákna se označují jako vlákna diskontinuální. U kompozitů vyztužených diskontinuálními vlákny má zásadní vliv délka vlákna, která musí být dostačující pro efektivní přenos napětí a pro zabránění růstu trhlin, hlavně v případě křehkých matric. Orientace vláken v matrici může být jednosměrná, dvou- až pětidimenzionální nebo nahodilá (obr. 10). [42]



Obrázek 10: Jednosměrná a obousměrná orientace skelných vláken. [43]

Dentální kompozity vyztužené vlákny je možné rozdělit podle využití do třech skupin:

- Materiály pro periodontální dlahování.
- Kompozitní čepy a materiály pro kořenové nástavby.
- Materiály pro zubní náhrady, výplně a můstky.

Periodontální dlahy jsou běžně vyráběné z neřezové oceli nebo různých druhů slitin. V současnosti ale jsou čím dál víc nahrazovány kompozitními materiály vyztuženými vlákny, především kvůli jejich zlepšené estetice oproti kovovým dlahám. Změnou poměru zastoupení vyztužujícího materiálu ku matrici je možné dosáhnou širokého spektra mechanických vlastností. U zubních čepů se také přechází od oceli ke kompozitním vláknovým kompozitům, přičemž jádro z impregnovaných skelných vláken dodává zubní náhradě dobré mechanické vlastnosti. Dalším uplatněním dentálních kompozitů je zhotovení zubních můstků, které mají životnost až 4 roky. Byla také zkoumána použitelnost vláknových kompozitů v zubních náhradách, které jsou schopné sloužit 5 až 10 let. Zubní výplně a zubní korunky také vykazovali uspokojivou dlouhodobou odolnost. [44] [45]



Obrázek 11: Příprava a zhotovení dentálního můstku na bázi vláknového kompozitu. [46]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Materiály a příprava vzorků

3.1.1 Příprava pryskyřic

Pro přípravu vzorků pryskyřic bylo použito čtyři typů monomerů a iniciační systém (iniciátor a koiniciátor):

- Bis-GMA, 2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3-methakryloyloxy-propoxy)-fenyl]propan (*Esschem Europe Ltd.*)
- UDMA, urethan dimethakrylát (*Esschem Europe Ltd.*)
- TEGDMA, triethylenglykol dimethakrylát (*Esschem Europe Ltd.*)
- Komerční pryskyřice (*ADM, a.s.*)
- CQ, kafrechinon (*Sigma Aldrich, 97%*)
- DMAEMA, 2-(dimethylamino)ethyl methakrylát (*Sigma Aldrich, 98%*)

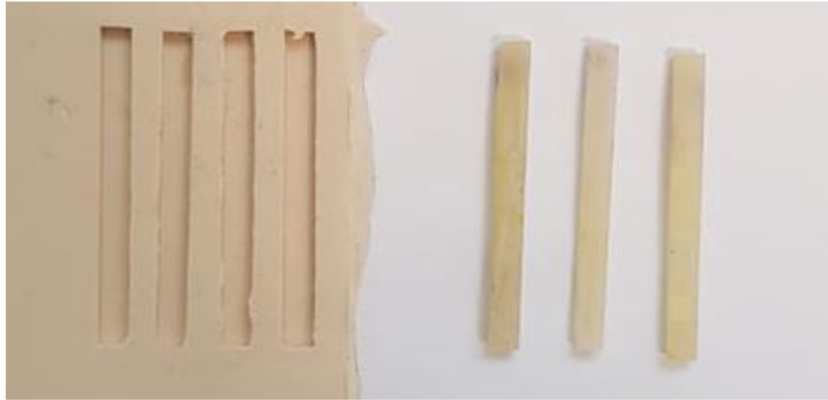
Připravené pryskyřice se lišily typem použitých monomerů a taky hmotnostním poměrem monomerů. Monomery s vysokou viskozitou Bis-GMA a UDMA byly před zpracováním předeřhřaty na teplotu 60 °C. Poté k monomeru Bis-GMA, případně UDMA byl přidán nízkoviskozní monomer TEGDMA. Následně do připravených monomerních systémů a vzorku komerční pryskyřice byl kvantitativně převeden nejprve iniciátor CQ (0,35 hm.%) a po jeho rozpuštění koiniciátor DMAEMA (0,3 hm.%). Připravené směsi byly promíchávány na magnetické míchačce po dobu 20 min a posléze uchovávány v kádince obalené alobalem.

3.1.2 Příprava částicového a hybridního kompozitu

Pro přípravu částicového kompozitního materiálu k vzorkům pryskyřic bylo přidáno plnivo na bázi baryová skla s částicemi o velikosti 180 nm od firmy *SCHOTT*. Plnivo bylo povrchově upravené silanizací, podrobnější informace o úpravě nejsou dostupny. Připravená kompozitní pasta byla míchána na magnetické míchačce po dobu 30 minut. Každý částicový kompozitní systém obsahoval celkem 52 hm.% plniva. K přípravě hybridního kompozitního materiálu byla použita kontinuální silanizovaná skleněná vlákna. Hybridní kompozitní systémy obsahovaly 36 hm.% plniva a 31 hm.% vláken.

3.1.3 Příprava zkušebních těles pro DMA

Zkušební tělesa ve formě trámečků o rozměrech 4×3×40 mm byla připravena pomocí formy z *Lukoprenu N 1522 (Lučební závody a.s. Kolín, obr. 12)*.



Obrázek 12: Lukoprenová forma a připravené trámečky.

Kompozitní pasta byla nadávkována do dutin formy, která posléze byla umístěna do vytvrzovací komory *Targis Power* (Ivoclar, Lichněstějnsko, obr.13). Kompozitní vzorky byly ozařovány modrým světlem o vlnové délce 460 nm. Polymerace probíhala po dobu 5 minut za laboratorní teploty, po ukončení ozařování probíhalo ochlazování po dobu 1 minuty.



Obrázek 13: Vytvrzovací fotokomora *Targis Power*.

Následně byla zkušební tělesa vytažena z formy a opláchnuta acetonem. Dále připravené trámečky byly temperovány při teplotě 80 °C po dobu 12 hodin.

3.1.4 Označení testovaných vzorků

Připravené pryskyřice byly pro přehlednost a zjednodušení zápisu označeny následujícím způsobem: písmeno B odpovídá monomeru Bis-GMA, T – monomeru TEGDMA, U – monomeru UDMA, KOM – komerční pryskyřici. Čísla následující označení monomeru odpovídají hmotnostnímu obsahu příslušného monomeru u neplněných vzorků. Písmena P a V na konci zápisu poukazují na přítomnost plniva a vláken. Označení jednotlivých typů připravených vzorku pryskyřic a kompozitních materiálů je shrnuto v tab. 3.

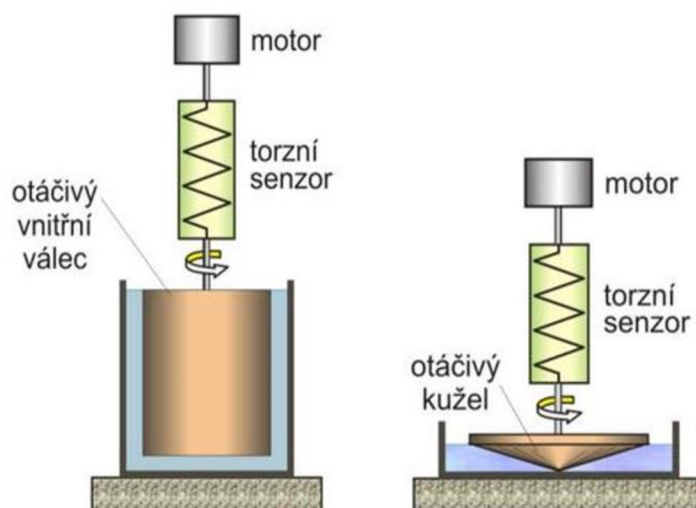
Tabulka 3: Označení připravených vzorků.

| Označení vzorku | Obsah Bis-GMA [hm.%] | Obsah UDMA [hm.%] | Obsah TEGDMA [hm.%] | Obsah komerčního monomeru [hm.%] | Obsah plniva [hm.%] | Obsah vláken [hm.%] |
|-----------------|----------------------|-------------------|---------------------|----------------------------------|---------------------|---------------------|
| B40T60 | 40 | - | 60 | - | - | - |
| B60T40 | 60 | - | 40 | - | - | - |
| BT.P | 28,8 | - | 19,2 | - | 52 | - |
| BT.PV | 19,8 | - | 13,2 | - | 36 | 31 |
| KOM | - | - | - | 100 | - | - |
| KOM.V | - | - | - | 69 | - | 31 |
| U100 | - | 100 | - | - | - | - |
| U50T50 | - | 50 | 50 | - | - | - |
| U70T30 | - | 70 | 30 | - | - | - |
| UT.P | - | 33,6 | 14,4 | - | 52 | - |
| UT.PV | - | 23,1 | 9,9 | - | 36 | 31 |

3.2 Metody měření vzorků

3.2.1 Měření viskozity

Měření viskozity vzorků bylo provedeno na rotačním viskozimetru *Fungilab Viscolead Pro*. Většina pryskyřic a polymerních tavenin má viskozitu v rozmezí od 10 do 10^5 Pa·s, proto ze všech měřicích přístrojů se nejčastěji používají rotační viskozimetry, které zaznamenávají viskozitu v rozsahu 10 – 10^6 Pa·s. Rotační viskozimetry jsou založeny na měření točivého momentu, který vzniká při dané úhlové rychlosti díky odporu proudící kapaliny. Rotační viskozimetr většinou sestává buď ze dvou soustředných válců, z nichž jeden se otáčí nebo z otáčejícího se kužele a desky (obr. 12.). Rotující element je zavěšen na torzním vlákně a je spojen s hřídelí motoru, který se točí definovanou rychlostí. Úhel pootočení hřídele od původní polohy je úměrný úhlové rychlosti a viskozitě kapaliny a je měřen elektronicky. Z naměřených hodnot je na základě interních výpočtů přímo zobrazena hodnota dynamické viskozity v [mPa·s]. [47] [48]



Obrázek 12: Schéma rotačního viskozimetru. [49]

Podmínky měření pro stanovení reologických vlastností vzorků byly přizpůsobeny zvolením vhodné kombinace měřicího tělesa viskozimetru a rychlosti otáčení. Viskozita vzorků byla zaznamenána při rychlosti otáček RPM (revolutions per minute): 1; 2; 2,5; 4; 5; 6; 7,5; 8; 10; 12; 15; 17; 20. Předem připravený vzorek v kádince byl umístěn do viskozimetru, kde byla následně nastavena potřebná rychlost. Po ustálení ukazovatele z monitoru přístroje byla odečtena hodnota dynamické viskozity za laboratorní teploty (23 °C). Parametry viskozimetru *Fungilab Viscolead Pro* jsou uvedeny v tab. 4.

Tabulka 4: Parametry viskozimetru *Fungilab Viscolead Pro*. [50]

| Technické údaje použitého přístroje | |
|--|------------------------|
| Přesnost | ±1% z plného rozsahu |
| Opakovatelnost | 0,2 % z plného rozsahu |
| Rozsah pracovních teplot | 0°C až 100°C |
| Materiál měřících těles | Nerezová ocel |
| Rozlišení (viskozita < 10 000 [mPa·s]) | 0,1 |
| Rozlišení (viskozita > 10 000 [mPa·s]) | 1 |

Zpracováním získaných údajů pomocí softwaru *Excel* byla vypočítána rychlost smykové deformace podle vztahu:

$$\dot{\gamma} = \frac{2 \cdot \omega}{\left(1 - \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^2\right)}, \quad (9)$$

kde ω je úhlová rychlost, R_1 je poloměr vřetene a R_2 je poloměr nádoby. [51]

Úhlová rychlost byla vypočítána s použitím rovnice:

$$\omega = \frac{2 \cdot \pi}{60} \cdot N, \quad (10)$$

kde N je počet otáček za minutu (RPM). [51]

3.2.2 Diferenciální kompenzační fotokalorimetrie (DSC)

Diferenční kompenzační kalorimetrie je termo-analytická metoda, při které se měří změna tepelné energie na základě rozdílu příkonů potřebných na ohřev vzorku a referenční (srovnávací) látky v závislosti na teplotě nebo čase. Zvýšením (endotermní procesy) anebo naopak snížením (exotermní procesy) tepelné kapacity sledovaného vzorku se zvýší anebo naopak sníží množství dodávaného tepla do referenčního vzorku. Tato kompenzace zajišťuje nulový teplotní rozdíl mezi měřeným a referenčním vzorkem. Výstupem z měření je DSC křivka. Měření vzorků probíhá v inertní atmosféře (dusík, argon a podobně) při konstantní rychlosti ohřevu nebo chlazení. Oxidační atmosféra se používá pro měření oxidační stability a účinnosti antioxidantů u metody stanovení oxidačního indexu (OIT). Pomocí OIT se stanovuje teplota a čas, při které byla zahájena oxidační degradace materiálu. [52] [53]

V oblasti polymerů DSC slouží ke stanovení teploty tání, teploty krystalizace, teploty skelného přechodu, stanovení měrné tepelné kapacity, určení stupně krystalinity atd. Tyto děje jsou termicky zabarvené, jsou exotermní nebo endotermní. Při exotermních dějích se teplo uvolňuje, k takovým dějům patří např. krystalizace, tvorba sítě, rozklad. Při endotermních

dějích teplo je absorbováno, k takovým dějům patří např. tání, vypařování a skelný přechod. [52]

Do hliníkové pánvičky bylo naváženo přibližně 10-15 mg vzorku. Následně pánvička se vzorkem byla umístěna spolu s prázdnou referenční pánvičkou do komory kalorimetru *Discovery DSC* od firmy *TA Instruments* (obr. 13). Měření probíhalo v inertní atmosféře dusíku s průtokem plynu $25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Data byla zaznamenávána po ekvilibraci od 60. vteřiny, vlastní ozařování vzorku probíhalo po dobu 5 minut za izotermických podmínek při teplotě $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Dále po 1 minutě zaznamenávání dat bez osvitů měření bylo ukončeno. Světlo bylo generováno rtuťovou obloukovou lampou s předřazeným filtrem propustným pro modré světlo přístroje *Lumen Dynamics Omnicure*.



Obrázek 13: Kalorimetr *Discovery DSC* vybavený příslušenstvím *Lumen Dynamics Omnicure*.

Získaná data byla analyzována pomocí softwarů *Trios* a *Excel*. Teoretické polymerační teplo při 100 % konverzi dvojných vazeb bylo vypočítáno pomocí následující rovnice:

$$\Delta Q_t = \frac{2 \cdot \Delta Q_0 \cdot (n_{\text{monomer}_1} + n_{\text{monomer}_2})}{m_{\text{monomer}_1} + m_{\text{monomer}_2}} \text{ [J} \cdot \text{g}^{-1}\text{]}, \quad (11)$$

kde ΔQ_0 je polymerační teplo methakrylátu ($\Delta Q_0 = 54\,800 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$), n je látkové množství příslušného monomeru [mol], m je hmotnost příslušného monomeru [g]. [54]

Stupeň konverze dvojných vazeb byl vypočítán s použitím rovnice:

$$P_{c=c} = \frac{\Delta Q}{\Delta Q_t} \cdot 100 \%, \quad (12)$$

kde ΔQ je polymerační teplo [$\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$] a ΔQ_t je teoretické polymerační teplo při 100 % konverzi dvojných uhlíkových vazeb [$\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$]. [54]

Polymerační rychlost byla vypočítána podle vztahu:

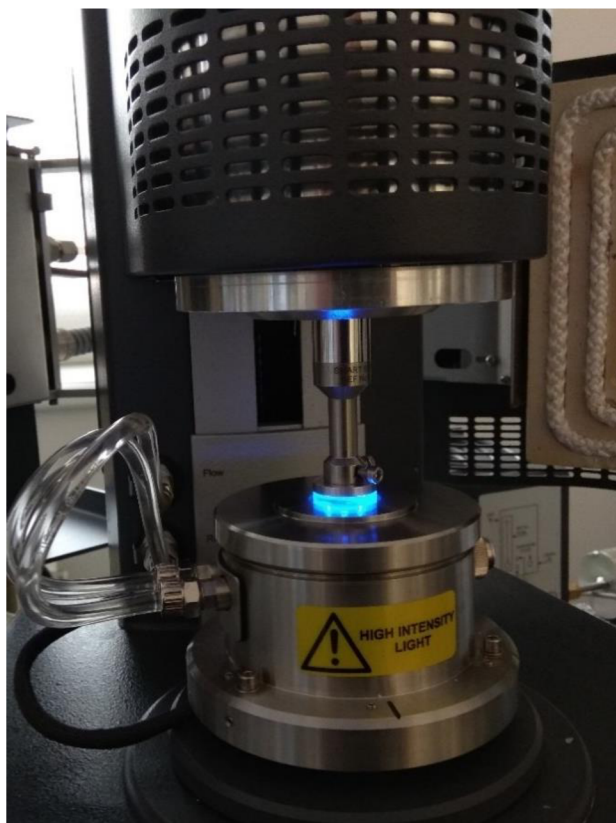
$$R_p = \frac{h \cdot \rho}{\Delta Q_0} [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}], \quad (13)$$

kde h je tepelný tok [$\text{W} \cdot \text{g}^{-1}$], ρ je hustota daného systému [$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$], ΔQ_0 je polymerační teplo methakrylátu ($\Delta Q_0 = 54\,800 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$). [55]

3.2.3 Fotoreologie

Reologie je věda zabývající se deformací a tokem hmoty. Reologické měření nabízí dobře korelované a spolehlivé informace pro studium vytvrzování polymerních materiálů. Reologické vlastnosti materiálu měřené za zvolených podmínek vytvrzování světlem odrážejí vývoj mikrostruktury spojený s tvorbou sítě. Zaznamenáním reologických parametrů, jako je elastický modul a ztrátový modul, je možné sledovat odezvu viskoelastických materiálů. [56] Při vytvrzování polymerního materiálu hodnota elastického modulu zůstává nízkou, dokud se mezi rostoucími řetězci nevytvoří příčné vazby a propletence, které mohou odolávat aplikovanému napětí. Současně se rychle zvyšuje viskozita systému v důsledku nárůstu molekulové hmotnosti polymerních řetězců. Při dosažení bodu gelace (vznik sítě a zastavení toku), již viskozita neodpovídá viskozitě ustáleného toku (která je nekonečná), ale představuje energii rozptýlenou ve formě tepla během deformace. [57]

Viskoelastické vlastnosti připravených vzorků byly změřeny za použití přístroje *AR-G2* od *TA Instruments* (obr. 14.) s měřicí geometrií deska/deska, mezi které byl umístěn zkoušený vzorek. Horní geometrie byla tvořena deskou z hliníku, dolní geometrie deskou z křemíku. Obě desky měly průměr 20 mm. Vzdálenost mezi deskami byla nastavena na 500 μm . Záření o intenzitě 1 mW/cm^2 a vlnové délce 455 nm bylo generováno LED diodou. Při oscilačním měření byla nastavena frekvence 1 Hz a amplituda smykové deformace 1 %. Na spodní desku geometrie byl nanášen vzorek o objemu 0,16 ml. Každý vzorek byl změřen dvakrát, při výměně vzorků mezi jednotlivými měřeními byla deska důkladně očištěna isopropanolem. Měření vzorku probíhalo 2 minuty, k ozařování vždy docházelo po 10 sekundách tokového namáhání rychlostí 1 $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ a po 20 sekundách od začátku měření.



Obrázek 14: Ozařování vzorku modrým světlem.

3.2.4 Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrická analýza (TGA) je termodynamická metoda, jejíž principem je měření změn hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě nebo čase. Změny hmotnosti vyvolávají fyzikální a chemické jevy: odpařování, rozklad, desorpce, dehydratace, oxidace, absorpce atd. TGA lze použít ke zkoumání tepelné stability (pevnost materiálu při dané teplotě), oxidační stability (rychlost absorpce kyslíku na materiálu) a stanovení složení (např. plniva, polymerní pryskyřice, rozpouštědla) vzorku. Při stanovení složení vzorku měření se nejčastěji provádí v inertní atmosféře. Výstupem měření je TGA křivka. [58]

Měření probíhalo na přístroji *TGA Q500* od firmy *TA Instruments*. Ohřev vzorků probíhal rychlostí 10 °C/min až do teploty 655 °C. Měření bylo prováděno v inertní atmosféře dusíku.

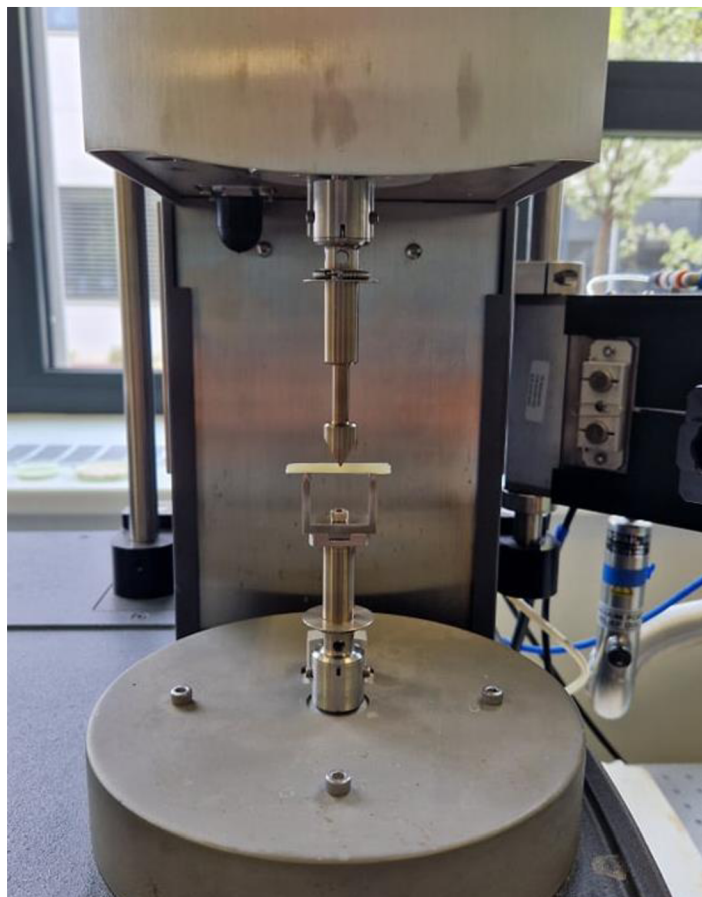
3.2.5 Dynamická mechanická analýza (DMA)

Dynamická mechanická analýza (DMA) je běžně používanou technikou sloužící ke studiu viskoelastického chování polymerů. Při měření na vzorek je aplikovaná oscilující síla a zaznamenává se odezva materiálu na tuto sílu v závislosti na teplotě, čase nebo frekvenci. Výsledkem měření jsou dvě složky komplexního dynamického modulu: ztrátový a elastický modul. Poměr ztrátového modulu k dynamickému se označuje jako mechanický ztrátový činitel $\tan \delta$. Je důležité poznamenat, že dynamický modul pružnosti získaný pomocí DMA se může lišit od Youngova modulu materiálu získaného z lineární oblasti deformační křivky. Dynamickou mechanickou analýzou lze měřit teplotu skelného přechodu, koeficienty teplotní roztažnosti, teplotu tavení, hustotu zesílení a další materiálové vlastnosti. [59]

Viskoelastické vlastnosti vytvrzených vzorků byly změřeny pomocí přístroje *RSA-G2* od *TA Instruments*. Zkušebními vzorky byly trámečky o rozměrech 4×3×40 mm. Trámečky byly namáhané třibodovým ohybem (obr. 15.) za podmínek uvedených v tab. 5.

Tabulka 5: Parametry testování vzorků.

| | |
|-------------------|-----------|
| Axiální síla | 0,1 N |
| Senzitivita | 0,02 N |
| Teplotní interval | 40-160 °C |
| Rychlost ohřevu | 3 °C/min |
| Frekvence | 1 Hz |
| Deformace | 0,5 % |
| Rozpětí podpěr | 25 mm |



Obrázek 15: Třibodové uspořádání při DMA.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Měření viskozity

Dynamická viskozita vzorků byla změřena pomocí rotačního viskozimetru. Naměřené hodnoty dynamické viskozity a rychlosti smykové deformace jsou uvedeny v tab. 6. Na základě získaných výsledků byl vytvořen graf závislosti dynamické viskozity na rychlosti smykové deformace (obr. 16).

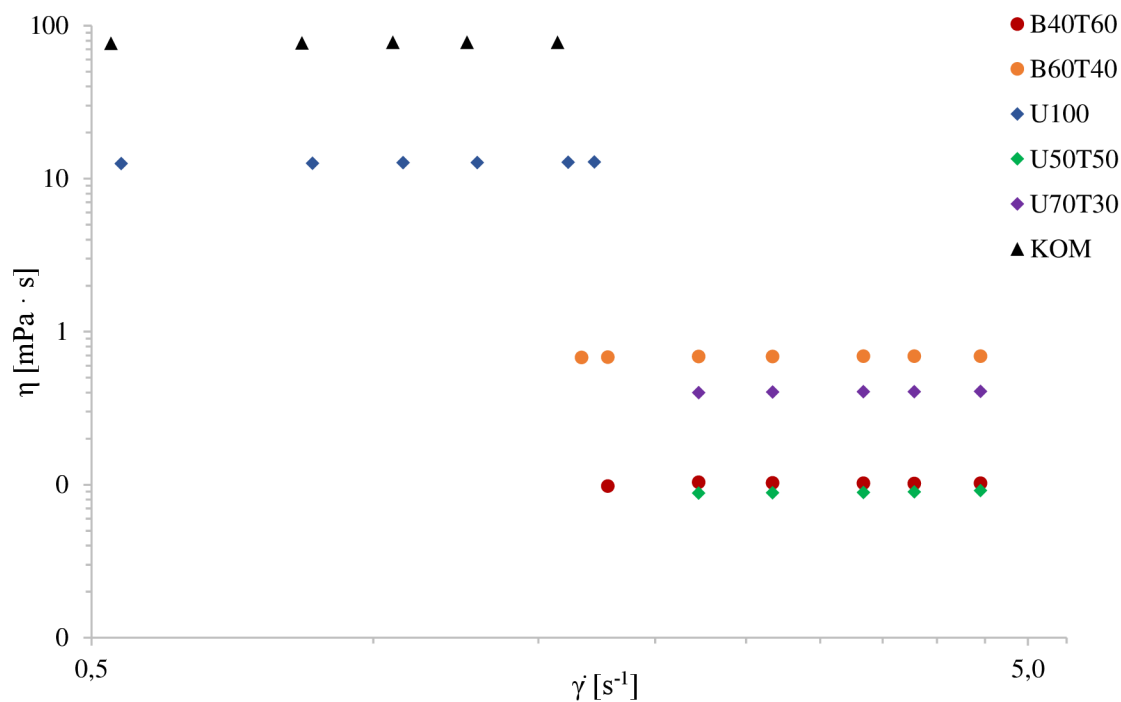
Jak lze vidět na obr. 16, nejvyšší viskozita byla pozorovaná u vzorku komerční pryskyřice KOM. U vzorků B60T40 a B40T60 obsahujících monomer Bis-GMA viskozita rostla se snižujícím se obsahem nízkoviskózního monomeru TEGDMA. Vysoká viskozita monomeru Bis-GMA při pokojové teplotě souvisí s relativně pevnými vodíkovými vazbami mezi hydroxylovými skupinami, které mají výhradně intermolekulární charakter díky rigidní struktuře aromatického jádra. Slabší, ale stále významný příspěvek mají taky π - π interakce aromatických kruhů přítomných v molekule monomeru. [5] Kvůli vysoké viskozitě za laboratorní teploty a omezení přístroje změřit čistý monomer Bis-GMA nebylo možné. Monomer TEGDMA je malá dlouhá molekula, která má mezi dvěma methakrylátovými skupinami lineární řetězec, a proto tento monomer má nižší viskozitu ve srovnání s Bis-GMA. Flexibilita TEGDMA také souvisí s éterovými vazbami molekuly, což vede pouze k mírným překážkám volné rotace kolem vazeb. [8] [1]

Viskozita systému U100, U70T30 a U50T50 taky klesala s rostoucím obsahem TEGDMA. Monomer UDMA postrádá aromatické kruhy ve své struktuře, jeho viskozita je mnohem nižší než viskozita pryskyřice Bis-GMA a po přidání ředícího monomeru TEGDMA se tato směs stává ještě méně viskózní. Tak u systému U50T50 byla zaznamenána nejnižší viskozita při pokojové teplotě.

Na základě získaných výsledků byly zvoleny pryskyřice pro přípravu kompozitních materiálů: KOM, B60T40 a U70T30. Viskozita uvedených monomerních systémů je vyhovující pro přípravu dentálních kompozitů.

Tabulka 6: Naměřené hodnoty dynamické viskozity při uvedené rychlosti smykové deformace.

| B40T60 | | B60T40 | | U100 | |
|-----------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| $\dot{\gamma}$ [s^{-1}] | η [$Pa \cdot s$] | $\dot{\gamma}$ [s^{-1}] | η [$Pa \cdot s$] | $\dot{\gamma}$ [s^{-1}] | η [$Pa \cdot s$] |
| 4,45 | 0,102 | 4,45 | 0,692 | 1,72 | 12,867 |
| 3,78 | 0,102 | 3,78 | 0,692 | 1,61 | 12,776 |
| 3,34 | 0,102 | 3,34 | 0,691 | 1,29 | 12,766 |
| 2,67 | 0,103 | 2,67 | 0,690 | 1,08 | 12,764 |
| 2,22 | 0,104 | 2,22 | 0,688 | 0,86 | 12,603 |
| | | 1,78 | 0,680 | 0,54 | 12,562 |
| | | 1,67 | 0,680 | 0,43 | 12,396 |
| U50T50 | | U70T30 | | KOM | |
| $\dot{\gamma}$ [s^{-1}] | η [$Pa \cdot s$] | $\dot{\gamma}$ [s^{-1}] | η [$Pa \cdot s$] | $\dot{\gamma}$ [s^{-1}] | η [$Pa \cdot s$] |
| 4,45 | 0,091 | 4,45 | 0,408 | 1,57 | 77,821 |
| 3,78 | 0,090 | 3,78 | 0,406 | 1,26 | 77,781 |
| 3,34 | 0,089 | 3,34 | 0,405 | 1,05 | 77,832 |
| 2,67 | 0,088 | 2,67 | 0,402 | 0,84 | 77,260 |
| 2,22 | 0,088 | 2,22 | 0,399 | 0,52 | 76,867 |
| | | | | 0,42 | 77,168 |



Obrázek 16: Graf závislosti dynamické viskozity na rychlosti smykové deformace.

4.2 Diferenciální kompenzační fotokalorimetrie (DPC)

V rámci fotokalorimetrické metody byl sledován vliv hmotnostního poměru monomerů a taky vliv plniva na průběh polymerace. Byl změřen stupeň konverze ($P_{c=c}$), nejvyšší polymerační rychlost (R_p^{max}) a polymerační teplo (ΔQ) jako parametry ovlivňující polymeraci. Získané výsledky byly vyneseny do grafů závislosti tepelného toku na čase (obr. 17 a 18), konverze na čase (obr. 19) a polymerační rychlosti na konverzi (obr. 20). Výsledné hodnoty polymeračního tepla, konverze dvojných vazeb a maximální polymerační rychlosti zkoumaných vzorků jsou uvedeny v tab. 7.

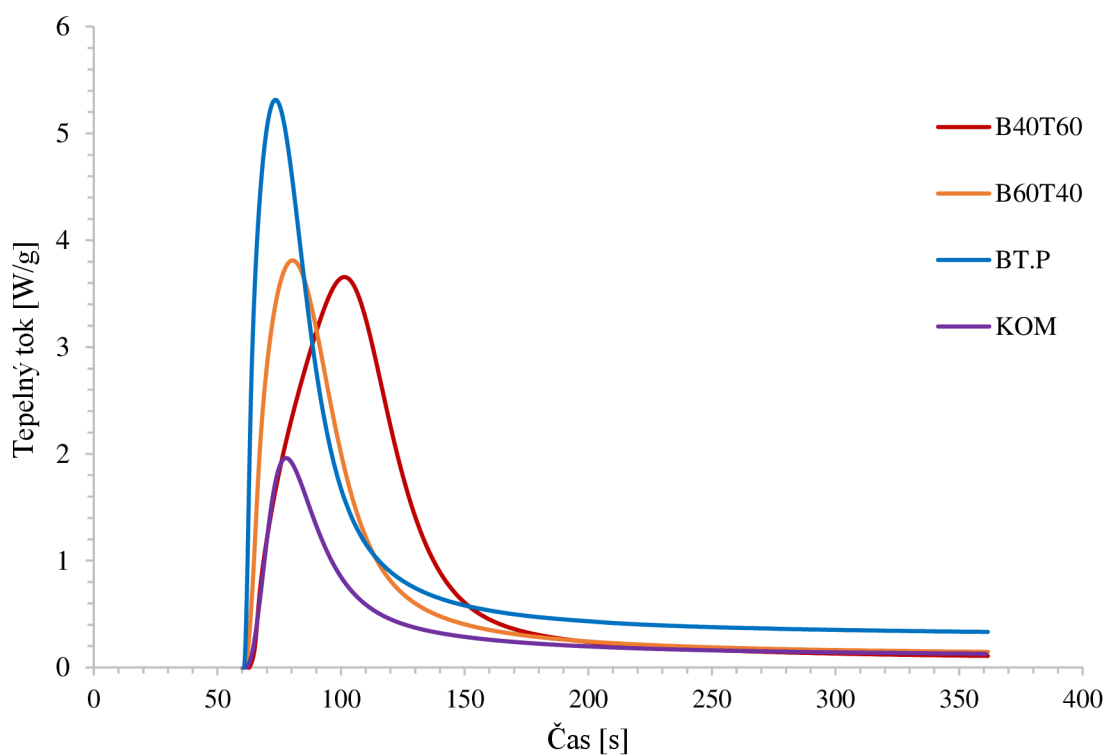
Jak lze vidět na obr. 19, u vzorků B40T60 a U50T50 s vyšším obsahem monomeru TEGDMA byl dosažen vyšší stupeň konverze než u vzorků B60T40 a U70T30. K tomuto jevu mohlo docházet ze dvou důvodů: nižší viskozita systému a chemická struktura monomeru TEGDMA umožňující lepší molekulární mobilitu. Malá velikost molekuly TEGDMA a vysoká koncentrace dvojných vazeb zajišťují těsnou blízkost mezi místy vzniků radikálů, zatímco vysoká flexibilita a nepřítomnost donoru protonu vodíkové vazby způsobuje nízkou viskozitu pryskyřice. [60] Na obr. 20 je taky vidět, že u vzorků B60T40 a U50T50 s vyšším obsahem monomerů TEGDMA došlo k posunu maxima polymerační rychlosti k vyšším konverzím. To je dáno tím, že vysoká flexibilita molekuly vede k primární cyklizaci (která přispívá ke konverzi, ale ne k celkovým mechanickým vlastnostem) a zvyšuje rychlost terminace při vyšších úrovních konverze. [61]

Systémy pryskyřic obsahující monomer UDMA dosahovali vyšších konverzí a polymeračních rychlostí ve srovnání se systémy obsahujícími monomer Bis-GMA. Vodíkové vazby mezi uretanovými skupinami jsou výrazně slabší než vodíkové vazby mezi hydroxylovými skupinami, což vede k nižší viskozitě systému, vyšší pohyblivosti makromolekul a tím k vyšší konverzi. [5]

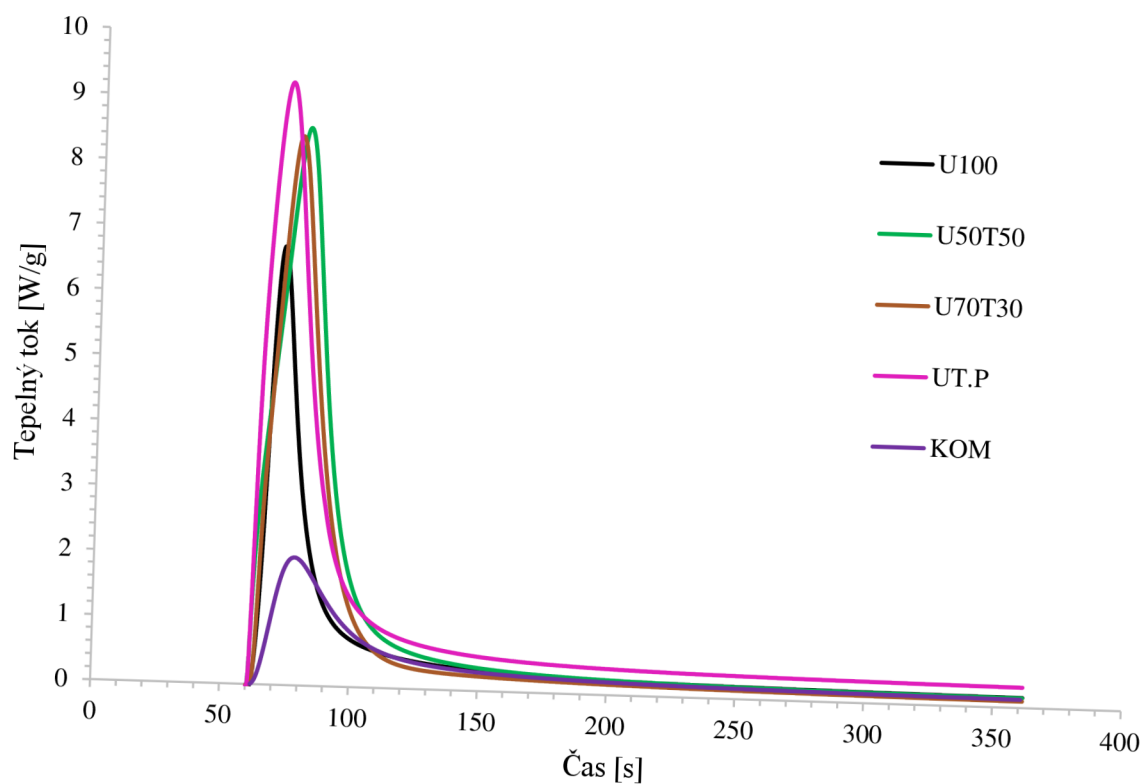
Vzorky BT.P a UT.P obsahovali silanizované plnivo na bázi barnatého skla. Jak lze vidět na obr. 19, plněné vzorky dosáhli nejvyššího stupně konverze. Povrchově upravené (silanizované) plnivo v dimethakrylátových pryskyřicích může zvyšovat stupeň konverze, protože silanolové skupiny na povrchu plniva jsou schopné vytvářet kovalentní vazby s matricí při polymeraci. [62] Rychlost polymerace u vzorků obsahujících plnivo byla vyšší než u neplněných vzorků. Vzorek UT.P se vyznačoval nejvyšším stupněm konverze a nejvyšší polymerační rychlostí, pravděpodobně kvůli nižší viskozitě výchozích monomerů oproti směsi BT.P a přítomnosti plniva oproti ostatním vzorkům. Nejnižší stupeň konverze a rychlost polymerace byla zaznamenána u vzorku komerční pryskyřice KOM.

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

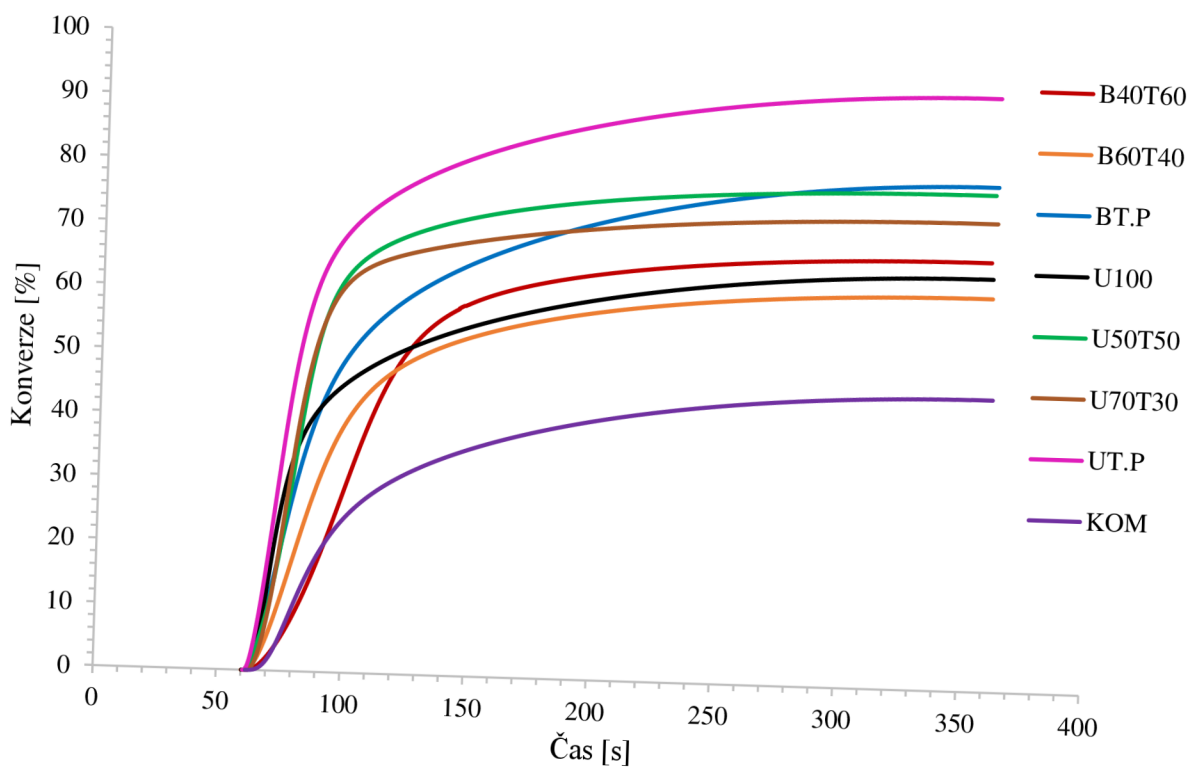
| Vzorek | ΔQ [J · g ⁻¹] | R_p^{max} [mol · l · s ⁻¹] | $P_{c=c}$ [%] |
|--------|-----------------------------------|--|---------------|
| B40T60 | 212,2 | 0,075 | 67 |
| B60T40 | 173,6 | 0,079 | 62 |
| BT.P | 222,8 | 0,110 | 79 |
| U100 | 150,8 | 0,139 | 65 |
| U50T50 | 239,8 | 0,173 | 78 |
| U70T30 | 204,1 | 0,172 | 73 |
| UT.P | 258,7 | 0,188 | 93 |
| KOM | 91,3 | 0,041 | 46 |



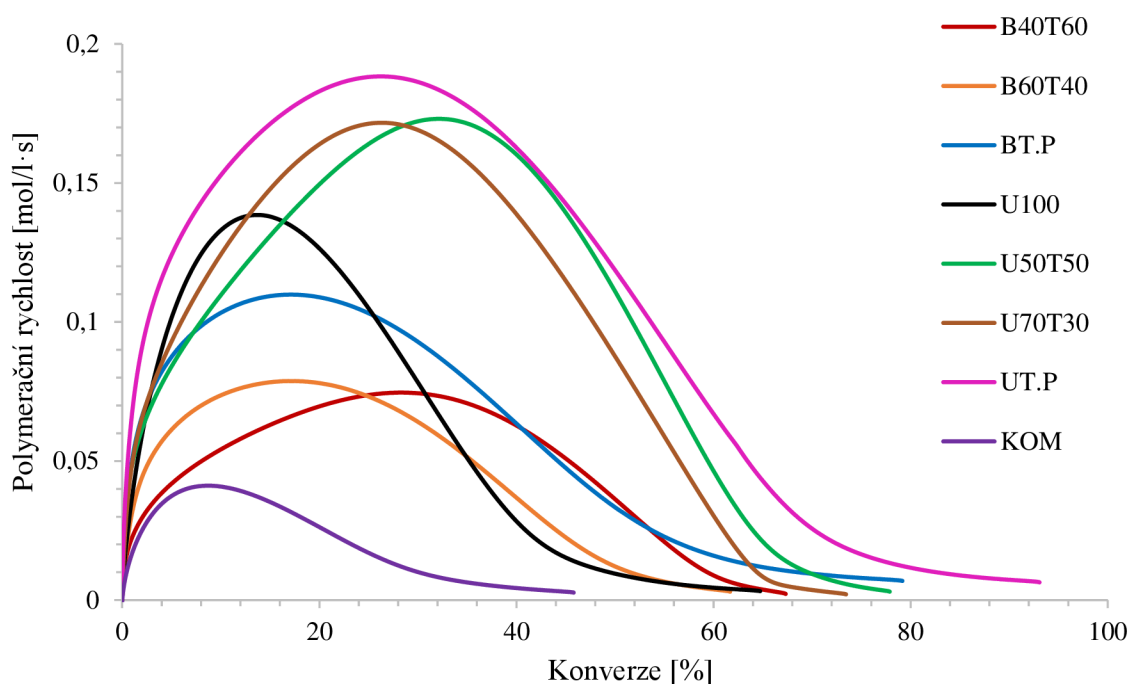
Obrázek 17: Graf závislosti tepelného toku na čase.



Obrázek 18: Graf závislosti tepelného toku na čase.



Obrázek 19: Graf závislosti konverze na čase.



Obrázek 20: Graf závislosti polymerační rychlosti na konverzi.

4.3 Fotoreologie

Vytvrzovací proces fotocitlivých vzorků byl sledován pomocí fotoreologie, kde síťování je spojeno se změnou viskoelastických vlastností materiálu. Měření v oscilačním režimu umožňuje sledovat proces gelace polymerních materiálů a taky změnu viskoelastických modulů. Převážná většina polymerů vykazuje nenewtonovské chování, proto mezi působícím smykovým napětím a deformací je určitý fázový posun. Při harmonickém namáhání část vložené mechanické energie se zpětně využije při následném odlehčení, zbytek se disipuje. Tak komplexní smykový modul (resp. dynamický) se skládá z elastického a ztrátového modulu. [63] [64] Bod gelace je charakterizován vznikem nekonečně velké makromolekuly a může být stanoven jako bod, ve kterém elastický modul (G') se rovná modulu ztrátovému (G''). To znamená, že v bodě gelace fázový posun $\tan \delta = 1$ a je nezávislý na frekvenci. [65]

Hodnoty elastického modulu v bodě gelace (G' bod gelace), elastického modulu na konci měření (G'_{120s}) a časů dosažení bodu gelace jsou uvedeny v tab. 8. Na obr. 21-25 jsou znázorněny závislosti elastického a ztrátového modulu na čase pro pět typů vzorků. Nejvyšší hodnoty elastického modulu v bodě gelace a na konci měření byly zaznamenány u plněných vzorků UT.P a BT.P. Přítomnost povrchově upraveného plniva určuje do značné míry mechanické vlastnosti kompozitního materiálu. Anorganické částice plniva mají ve srovnání s matricí řádově vyšší pevnost a modul pružnosti. Větší část objemu matrice s nízkým modulem pružnosti byla nahrazena vysokomodulovým plnivem. [30]

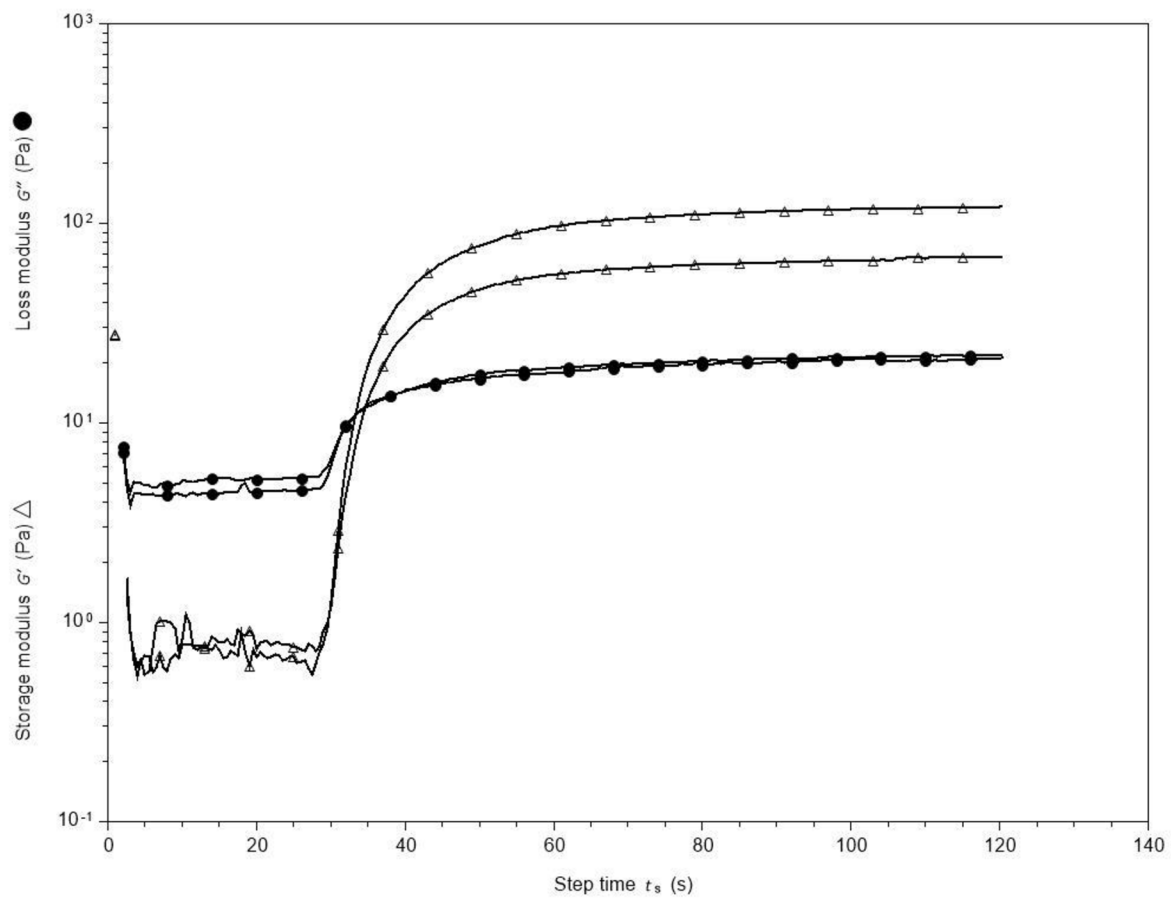
Vzorek komerční pryskyřice dosáhl značně nižšího elastického modulu na konci měření než vzorky U70T30 a B60T40. Společným rysem monomerů Bis-GMA a UDMA je jejich schopnost vytvářet příčné vodíkové vazby a Van der Waalsovy interakce, které zvyšují hustotu polymerní sítě a modul dimethakrylátové matrice. Vzorky obsahující monomer UDMA

vykazovali vyšší hodnoty elastického modulu ve srovnání se systémy obsahujícími Bis-GMA. UDMA má nižší viskozitu a je flexibilnější než Bis-GMA, což vede k vyšší konverzi a hustší polymerní síti u daného typu monomeru. [66]

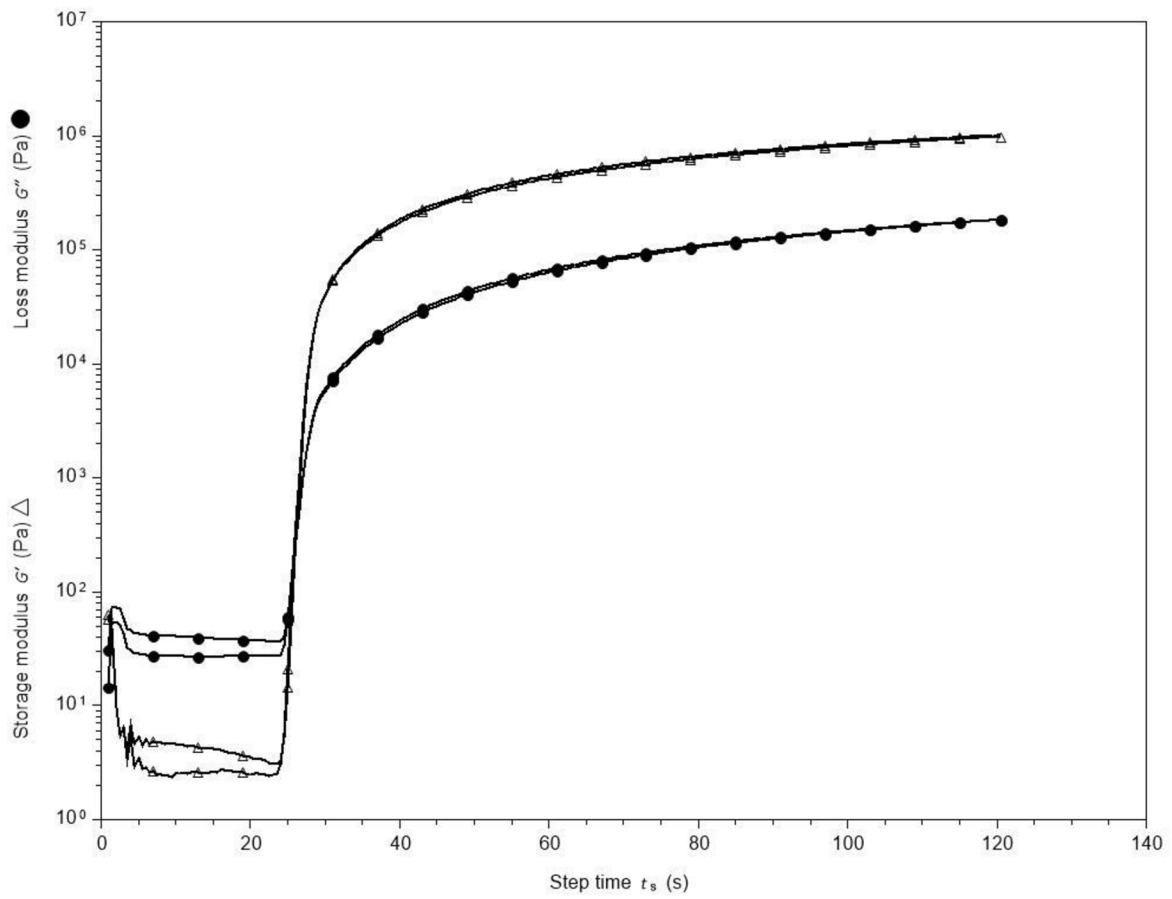
Bod gelace nastal nejpozději u vzorku B60T40. U ostatních vzorků zásadní rozdíl v časech bodu gelace nebyl pozorován. Systém B60T40 se vyznačuje největším obsahem nízkoviskozního a velice flexibilního monomeru TEGDMA. Monomer s flexibilní strukturou se pravděpodobněji zapojí do cyklizačních reakcí než monomer, který obsahuje rigidní uhlíkový řetězec. Cyklizační reakce produkují neúčinné příčné vazby, a tak jejich výskyt zpožďuje nastup bodu gelace. [5]

Tabulka 8: Hodnoty elastického modulu v bodě gelace, elastického modulu na konci měření a času dosažení bodu gelace.

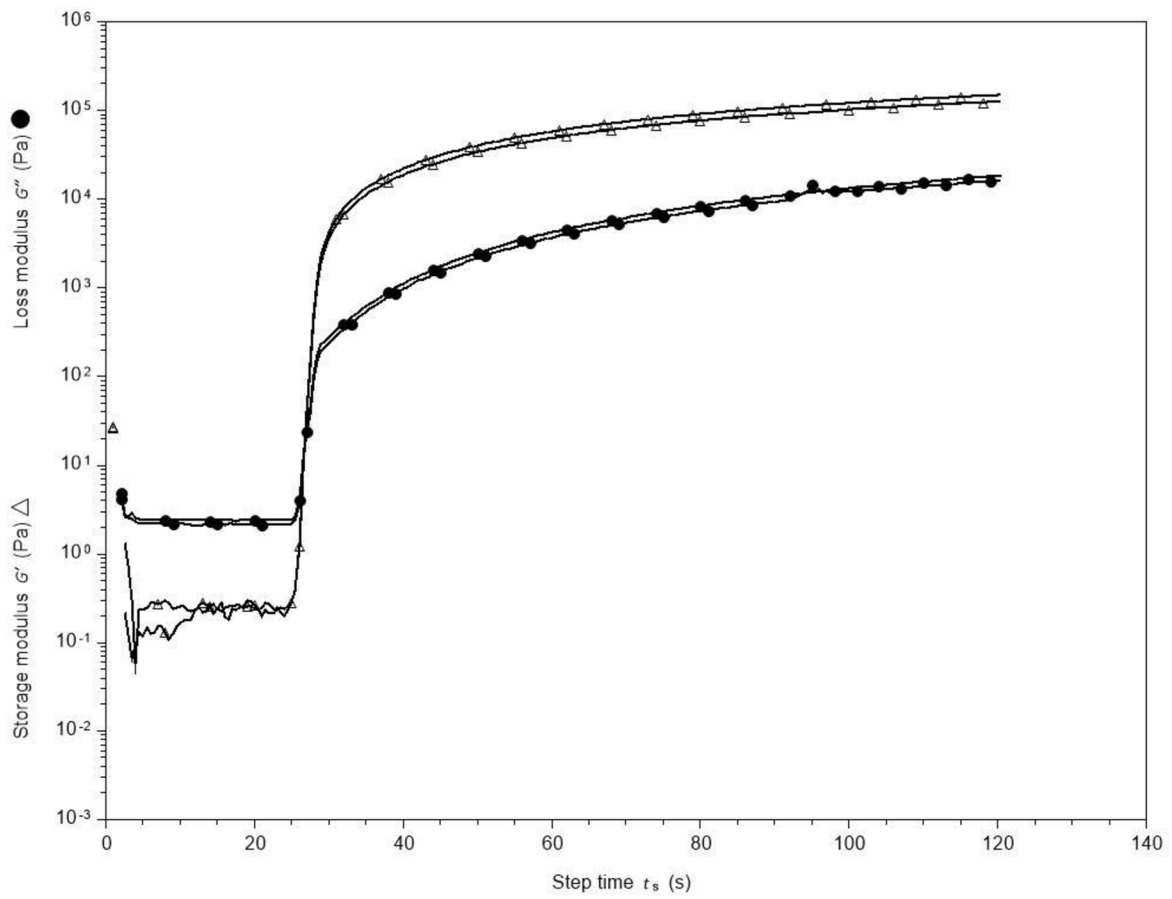
| Vzorek | Měření | Bod gelace [s] | $G'_{bod\ gelace}$ [Pa] | G'_{120s} [Pa] |
|--------|--------|----------------|-------------------------|---------------------|
| B60T40 | 1. | 35 | 12 | 68 |
| | 2. | 33 | 11 | 121 |
| BT.P | 1. | 26 | 309,2 | $1\ 008 \cdot 10^3$ |
| | 2. | 26 | 228,5 | $974 \cdot 10^3$ |
| U70T30 | 1. | 27 | 13,9 | $125 \cdot 10^3$ |
| | 2. | 27 | 15,5 | $149 \cdot 10^3$ |
| UT.P | 1. | 25 | 241,7 | $2\ 770 \cdot 10^3$ |
| | 2. | 25 | 433,4 | $3\ 241 \cdot 10^3$ |
| KOM | 1. | - | - | 107 |
| | 2. | - | - | 57 |



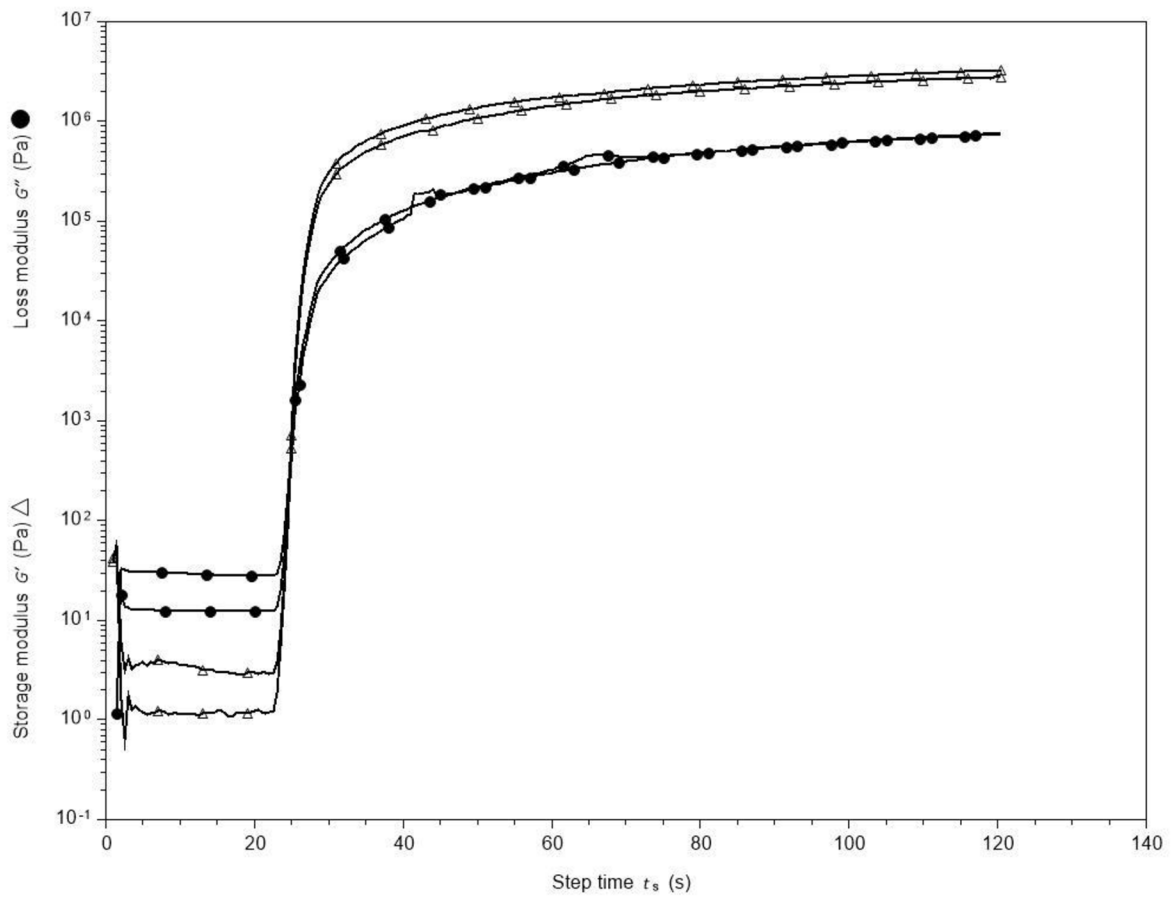
Obrázek 21: Závislost elastického a ztrátového modulu na čase pro vzorek B60T40.



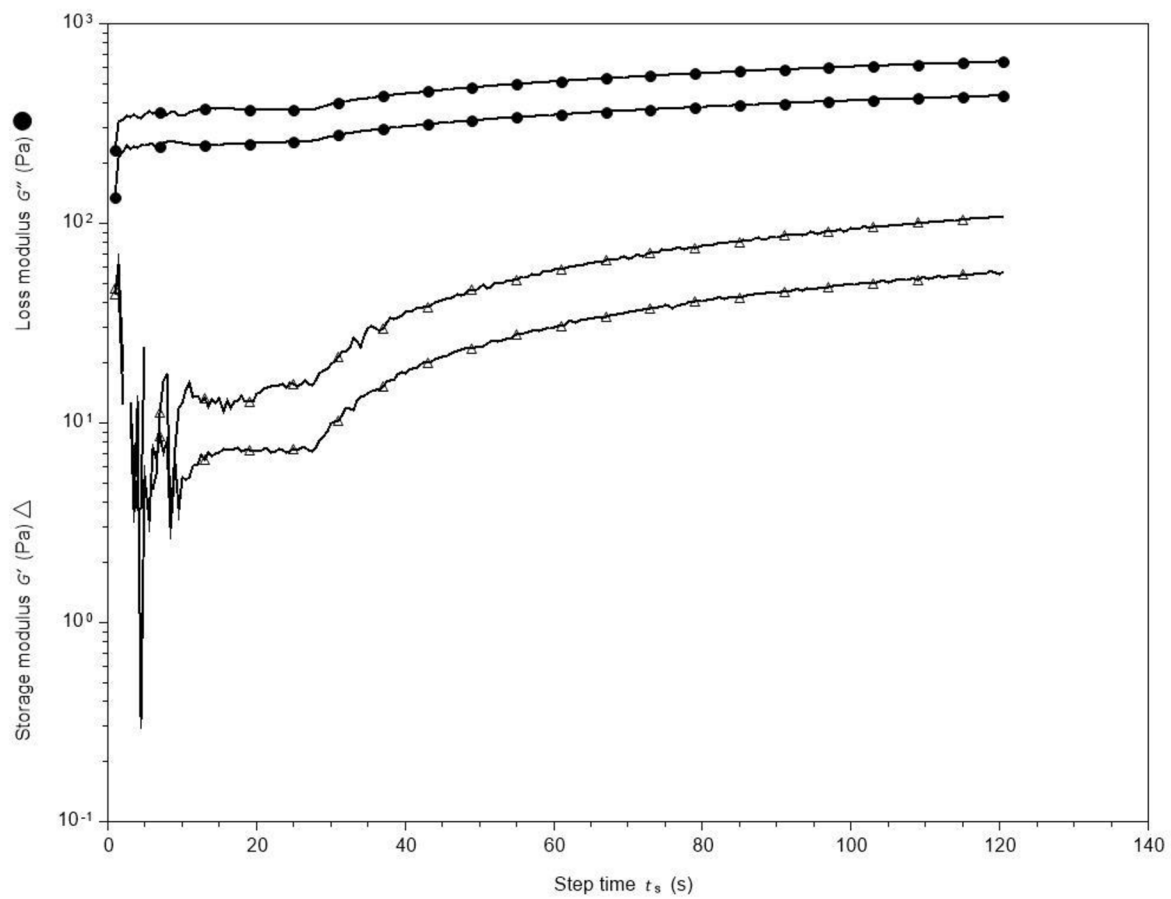
Obrázek 22: Závislost elastického a ztrátového modulu na čase pro vzorek BT.P.



Obrázek 23: Závislost elastického a ztrátového modulu na čase pro vzorek U70T30.



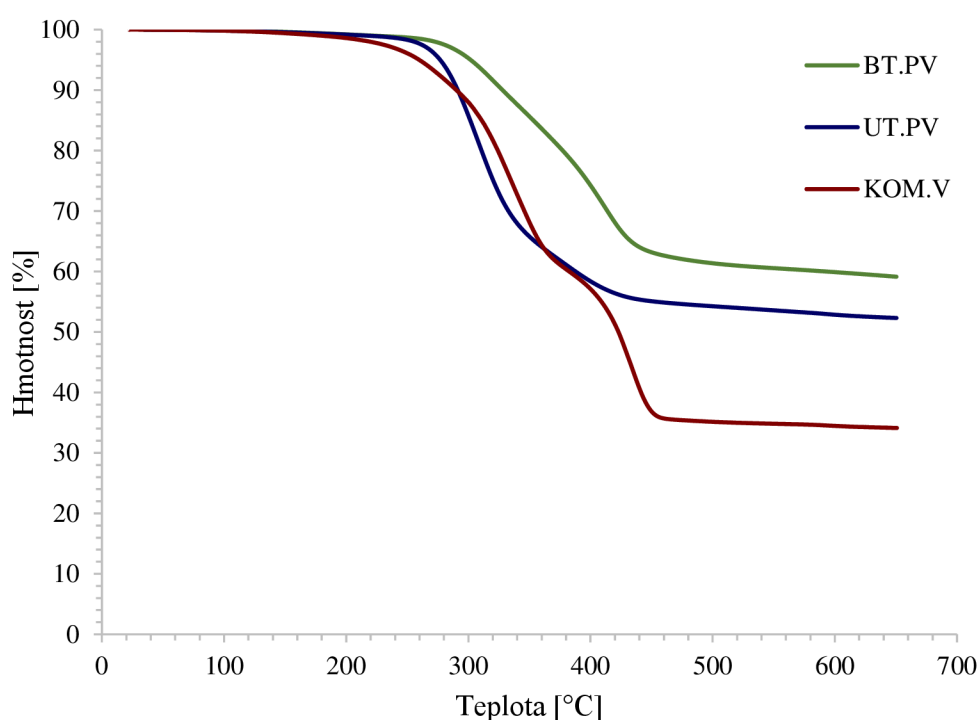
Obrázek 249: Závislost elastického a ztrátového modulu na čase pro vzorek UT.P.



Obrázek 25: Závislost elastického a ztrátového modulu na čase pro vzorek KOM.

4.4 Termogravimetrická analýza (TGA)

Pomocí termogravimetrické analýzy byly sledovány změny hmotnosti vyztužených vzorků v závislosti na teplotě. Obsah kontinuálních skelných vláken ve vzorcích by měl činit 31 hm.%, obsah plniva z baryového skla 35 hm.%. Na obr. 26 je vidět, že největší ubytek hmotnosti byl pozorován u vzorku komerční pryskyřice KOM.V, který neobsahoval plnivo. Vzorek obsahoval 66 hm.% pryskyřice, obsah skelných vláken byl stanoven na 34 hm.%. U vzorku BT.PV byl pozorován ubytek hmotnosti 41 hm.%, to znamená, že celkový obsah plniva a skelných vláken činil 59 hm.%. Vzorek UT.PV obsahoval 48 hm.% matrice a 52 hm.% vláken a plniva. Za předpokladu, že plněné vzorky obsahovali 31 hm.% vláken, lze usoudit, že obsah plniva ve vzorku BT.PV činil 28 hm.%, ve vzorku UT.P – 21 hm.%. Odchyly mohly být způsobeny nehomogenním rozložením částic plniva a vláken v kompozitním materiálu.



Obrázek 26: Závislost ubytku hmotnosti na teplotě.

4.5 Dynamická mechanická analýza (DMA)

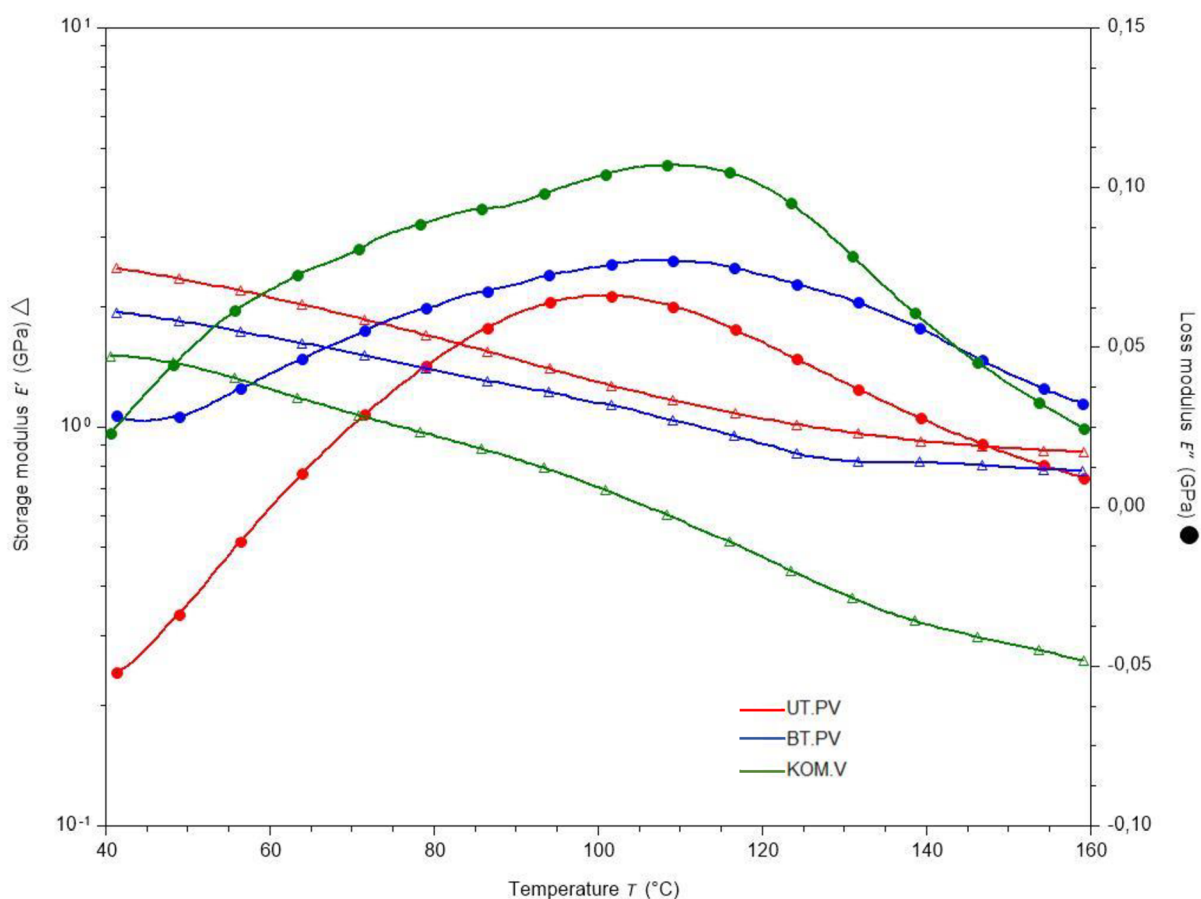
V rámci dynamické mechanické analýzy byly sledovány viskoelastické vlastnosti třech vzorků kompozitních materiálů. Graf na obr. 27 znázorňuje závislost elastického a ztrátového modulu na teplotě. Naměřené hodnoty elastického modulu na začátku a konci měření a teplota skelného přechodu zkoumaných vzorků jsou uvedeny v tab. 9.

Z obr. 28 je patrné, že po začlenění plniva došlo k výraznému nárůstu dynamického modulu u systémů BT.PV a UT.PV oproti neplněnému vzorku KOM.V. S rostoucí teplotou u plněných vzorků docházelo k menšímu poklesu elastického modulu v důsledku tepelné stability anorganického plniva stejně jako jeho vysokého modulu pružnosti. Vysoký modul pružnosti kompozitních materiálů obsahujících nanoplivo může být taktéž podmíněn efektem imobilizace segmentů polymerních řetězců vlivem vysokého vnitřního povrchu mezi

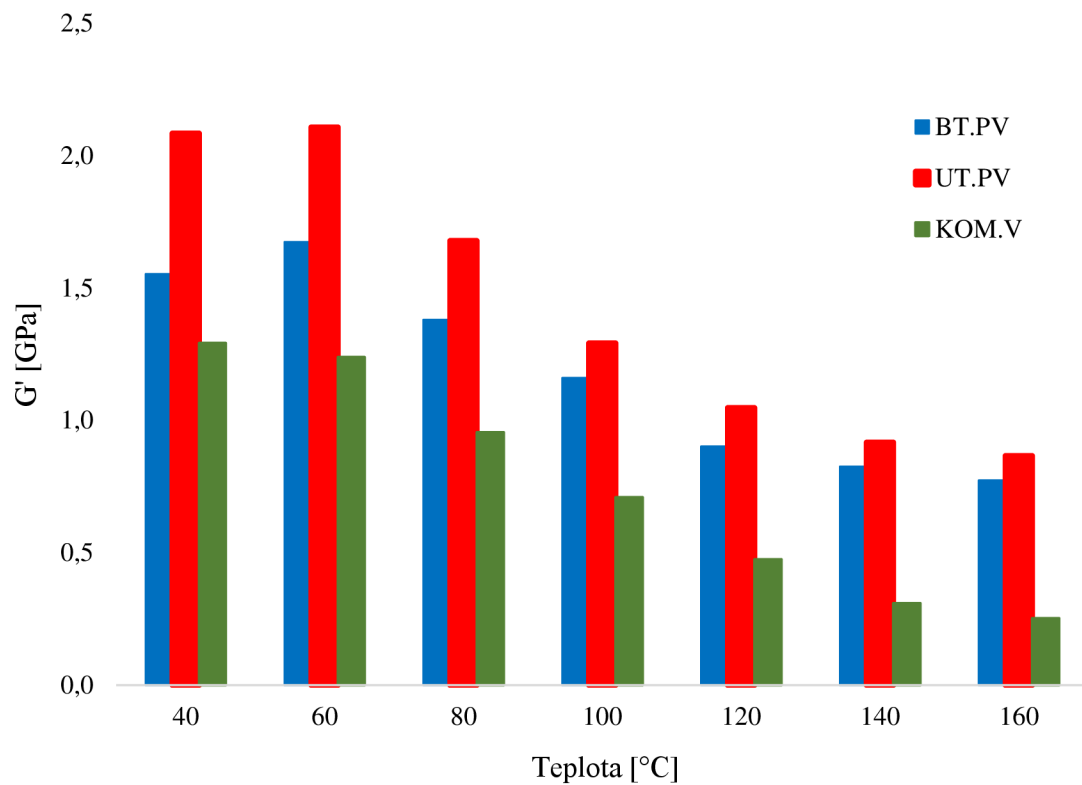
plnivem a matricí. [30] U vzorků BT.PV a UT.PV obsahujících plnivo došlo na konci měření k téměř dvojnásobnému poklesu elastického modulu. U vzorku KOM.V na konci měření byl pozorován skoro čtyřnásobný pokles modulu. Teplota skelného přechodu kompozitního materiálu na bázi komerční pryskyřice dosáhla mírně vyšších hodnot oproti ostatním vzorkům.

Tabulka 9: Hodnoty teploty skelného přechodu a elastického modulu.

| Vzorek | T_g [°C] | G'_{40} [GPa] | G'_{160} [GPa] |
|--------|------------|-----------------|------------------|
| BT.PV | 105,7 | 1,6 | 0,8 |
| UT.PV | 100,9 | 2,1 | 0,9 |
| KOM.V | 107,3 | 1,3 | 0,3 |



Obrázek 27: Závislost elastického o modulu a ztrátového modulu na teplotě.



Obrázek 28: Porovnání hodnot elastického o modulu při 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C.

5 ZÁVĚR

Táto diplomová práce byla zaměřena na optimalizaci a charakterizaci pryskyřic na bázi dimethakrylátových monomerů. Složení a vlastnosti dimethakrylátových pryskyřic mají zásadní vliv na výsledné vlastnosti dentálních kompozitních materiálů. V rámci této práce bylo připraveno pět vzorků dimethakrylátových pryskyřic, které se lišily typem použitých monomerů a také hmotnostním poměrem monomerů. Šestá vzorku byla komerční dimethakrylátová pryskyřice neznámého složení.

Viskozita připravených systému byla změřena pomocí viskozimetrie. Nejvyšší dynamická viskozita byla zaznamenána u vzorku komerční pryskyřice. U vzorků obsahujících vysokoviskózní monomery Bis-GMA a UDMA viskozita klesala s rostoucím obsahem monomeru TEGDMA, který se vyznačuje vysoce flexibilní strukturou. Oproti tomu u pryskyřic s vyšším obsahem monomeru Bis-GMA nebo UDMA byla naměřena vyšší viskozita. Vysoká viskozita uvedených monomerů je důsledkem přítomnosti relativně pevných vodíkových vazeb ve struktuře molekul. Na základě získaných výsledků byly zvoleny dva monomerní systémy s optimální viskozitou, do kterých následně bylo přidáno plnivo.

Při DPC analýze byl sledován vliv složení pryskyřic a přítomnosti plniva na polymerační kinetiku. Pryskyřice obsahující monomer UDMA dosahovali vyšších konverzí a maximálních polymeračních rychlostí ve srovnání se systémy obsahujícími monomer Bis-GMA. Nižší viskozita monomeru UDMA oproti monomeru Bis-GMA je dána slabšími vodíkovými vazbami mezi uretanovými skupinami a absencí rigidních aromatických kruhů. Nižší viskozita systémů vede k vyšší pohyblivosti makromolekul a tím i k vyšší konverzi dvojných vazeb. U pryskyřic s vyšším obsahem monomeru TEGDMA byl pozorován posun maxima polymerační rychlosti k vyšším hodnotám konverze, což pravděpodobně bylo způsobeno cyklizací. Nejvyšších konverzí dosahovali vzorky obsahující silanizované plnivo. Silanolové skupiny na povrchu plniva při polymeraci jsou schopné vytvářet kovalentní vazby s pryskyřicí, a tak přispívat k celkové konverzi. Nejnižší stupeň konverze a rychlost polymerace byla pozorována u vzorku komerční pryskyřice.

Pomocí fotoreologie byly sledovány viskoelastické vlastnosti vzorků v průběhu vytvrzování. Nejvyšší hodnoty elastického modulu v bodě gelace a na konci měření byly zaznamenány u vzorků obsahujících plnivo. Anorganické plnivo má vyšší modul pružnosti než čistá pryskyřice, proto při náhradě části objemu matrice plnivem došlo ke zvýšení modulu pružnosti výsledného materiálu. Navíc, jelikož velikost částic použitého plniva činila 180 nm, mohlo docházet k imobilizaci segmentů polymerních řetězců interakcemi s povrchem plniva v důsledku vysokého vnitřního povrchu mezi plnivem a matricí. Pryskyřice obsahující monomer UDMA vykazovali vyšší hodnoty elastického modulu ve srovnání se systémy obsahujícími monomer Bis-GMA. Jak již bylo vzpomenuto, monomer UDMA má nižší viskozitu a je flexibilnější než Bis-GMA, což vede jak k vyšší konverzi, tak i hustší polymerní síti. Vzorek komerční pryskyřice dosáhl nejnižšího elastického modulu pružnosti. Tato skutečnost odpovídá nízkým naměřeným hodnotám konverze a polymerační rychlosti u DPC.

Plněné vzorky a komerční pryskyřice byly vyztuženy jednosměrnými skelnými vlákny. Přesné složení vystuzených kompozitních materiálu bylo zkoumáno pomocí TGA. Obsah skelných vláken a anorganického plniva téměř odpovídal teoretické hodnotě. Odchyly mohly být způsobeny nehomogenním rozložením jednotlivých komponent v materiálu.

Pomocí DMA byly zkoumány viskoelastické vlastnosti vyztužených kompozitních materiálů. U vzorků obsahujících plnivo byly zaznamenány značně vyšší hodnoty elastického modulu pružnosti oproti neplněnému kompozitu na bázi komerční pryskyřice. S rostoucí teplotou docházelo k poklesu elastického modulu. Na konci měření u plněných vzorků byl pozorován téměř dvojnásobný poklesu elastického modulu, u vyztužené komerční matrici – skoro čtyřnásobný pokles modulu.

Kombinace vláknové výztuže a anorganického plniva v dentálním kompozitním materiálu přináší velké výhody z hlediska mechanických vlastností. Jelikož přidavkem vláken a plniva dochází ke zvýšení viskozity výsledného materiálu, výchozí dimethakrylatová matrice musí mít optimální složení a vlastnosti. Složení monomerního systému ovlivňuje nejen mechanické vlastnosti, ale také chemické a manipulační vlastnosti pryskyřice, proto jeho volba do značné míry ovlivňuje použitelnost kompozitního materiálu ve stomatologii.

6 BIBLIOGRAFIE

- [1] PRATAP, Bhanu, Ravi GUPTA, Bhuvnesh BHARDWAJ a Meetu NAG. Resin based restorative dental materials: characteristics and future perspectives. *Japanese Dental Science Review* [online]. 2019, 55(1), 126-138 [cit. 2021-12-22]. ISSN 18827616. Dostupné z: doi:10.1016/j.jdsr.2019.09.004
- [2] BARSZCZEWSKA-RYBAREK, Izabela. A Guide through the Dental Dimethacrylate Polymer Network Structural Characterization and Interpretation of Physico-Mechanical Properties. *Materials* [online]. 2019, 12(24) [cit. 2022-05-03]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12244057
- [3] AMINOROAYA, Alireza, Rasoul ESMAEELY NEISIANY, Saied NOURI KHORASANI, Parisa PANAHI, Oisik DAS a Seeram RAMAKRISHNA. A Review of Dental Composites: Methods of Characterizations. *ACS Biomaterials Science & Engineering* [online]. 2020, 6(7), 3713-3744 [cit. 2022-05-03]. ISSN 2373-9878. Dostupné z: doi:10.1021/acsbomaterials.0c00051
- [4] BALDACCHINI, Tommaso. Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization - Fundamentals, Technology, and Applications. 1. Elsevier, 2015. ISBN 978-0-323-35321-2.
- [5] STANSBURY, Jeffrey. Dimethacrylate network formation and polymer property evolution as determined by the selection of monomers and curing conditions. *Dental Materials* [online]. 2012, 28(1), 13-22 [cit. 2019-12-14]. ISSN 01095641. Dostupné z: doi:10.1016/j.dental.2011.09.005
- [6] KILAMBI, H, N CRAMER, L SCHNEIDEWIND, P SHAH, J STANSBURY a C BOWMAN. Evaluation of highly reactive mono-methacrylates as reactive diluents for BisGMA-based dental composites. *Dental Materials* [online]. 2009, 25(1), 33-38 [cit. 2021-11-29]. ISSN 01095641. Dostupné z: doi:10.1016/j.dental.2008.05.003
- [7] SIDERIDOU, Irini, Dimitris ACHILIAS a Maria KARABELA. Sorption kinetics of ethanol/water solution by dimethacrylate-based dental resins and resin composites. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* [online]. 2007, 81(1), 207-218 [cit. 2021-12-01]. ISSN 15524973. Dostupné z: doi:10.1002/jbm.b.30655
- [8] PEUTZFELDT, Anne. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *European Journal of Oral Sciences* [online]. 1997, 105(2), 97-116 [cit. 2021-12-21]. ISSN 0909-8836. Dostupné z: doi:10.1111/j.1600-0722.1997.tb00188.x
- [9] BARSZCZEWSKA-RYBAREK, Izabela. Structure–property relationships in dimethacrylate networks based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA. *Dental Materials* [online]. 2009, 25(9), 1082-1089 [cit. 2021-12-02]. ISSN 01095641. Dostupné z: doi:10.1016/j.dental.2009.01.106

- [10] ACHILIAS, Dimitris a Irini SIDERIDOU. Kinetics of the Benzoyl Peroxide/Amine Initiated Free-Radical Polymerization of Dental Dimethacrylate Monomers: Experimental Studies and Mathematical Modeling for TEGDMA and Bis-EMA. *Macromolecules* [online]. 2004, 37(11), 4254-4265 [cit. 2021-11-30]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma049803n
- [11] ELLIOTT, J.E., L.G. LOVELL a C.N. BOWMAN. Primary cyclization in the polymerization of *bis-GMA and* TEGDMA: a modeling **approach** to understanding the cure of dental resins. *Dental Materials* [online]. 2001, 17(3), 221-229 [cit. 2021-11-30]. ISSN 01095641. Dostupné z: doi:10.1016/S0109-5641(00)00075-0
- [12] PAIKA, Krzysztof, Patrycja JANICZUK a Joanna KLECZEWSKA. Polymerization shrinkage of resin mixtures used in dental composites. *Engineering of Biomaterials* [online]. 2020, 2020(154), 16–21 [cit. 2021-12-02]. Dostupné z: doi:10.34821/eng.biomat.154.2020.2-8
- [13] ANSETH, K., S. NEWMAN a C. BOWMAN. *Polymeric dental composites: Properties and reaction behavior of multimethacrylate dental restorations*. PEPPAS, Nicholas A. a Robert S. LANGER, ed., Nicholas PEPPAS, Robert LANGER. *Biopolymers II* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1995, s. 177-217 [cit. 2021-12-05]. Advances in Polymer Science. ISBN 978-3-540-58788-0. Dostupné z: doi:10.1007/3540587888_16
- [14] ANDRZEJEWSKA, Ewa. Free Radical Photopolymerization of Multifunctional Monomers. Three-Dimensional Microfabrication Using Two-photon Polymerization [online]. *Elsevier*, 2016, s. 62-81 [cit. 2019-12-14]. ISBN 9780323353212. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-35321-2.00004-2
- [15] PRICE, Richard a *Frederick RUEGGEBERG*. Light Curing of Restorative Materials. *Sturdevant's Art and Science of Operative Dentistry* [online]. Elsevier, 2019, s. 170-199 [cit. 2022-03-31]. ISBN 9780323478335. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-47833-5.00006-X
- [16] PRATAP, Bhanu, Ravi GUPTA, Bhuvnesh BHARDWAJ a Meetu NAG. Resin based restorative dental materials: *characteristics and future perspectives*. *Japanese Dental Science Review* [online]. 2019, 55(1), 126-138 [cit. 2022-05-10]. ISSN 18827616. Dostupné z: doi:10.1016/j.jdsr.2019.09.004
- [17] Restorative Materials. *Craig's Restorative Dental Materials* [online]. Elsevier, 2019, s. 135-170 [cit. 2022-04-08]. ISBN 9780323478212. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-47821-2.00009-3
- [18] MOSZNER, Norbert a Ulrich SALZ. Recent Developments of New Components for Dental Adhesives and Composites. *Macromolecular Materials and Engineering* [online]. 2007, 292(3), 245-271 [cit. 2022-02-13]. ISSN 14387492. Dostupné z: doi:10.1002/mame.200600414

- [19] ORTENGREN, U., H. WELLENDORF, S. KARLSSON a I. RUYTER. Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in *an aqueous environment*. *Journal of Oral Rehabilitation* [online]. 2001, 28(12), 1106-1115 [cit. 2022-05-05]. ISSN 0305-182X. Dostupné z: doi:10.1046/j.1365-2842.2001.00802.x
- [20] SZCZESIO-WLODARCZYK, Agata, Jerzy SOKOŁOWSKI, Joanna KLECZEWSKA a Kinga BOCIONG. Ageing of Dental Composites Based on Methacrylate Resins—A Critical Review of the Causes and Method of *Assessment*. *Polymers* [online]. 2020, 12(4) [cit. 2022-05-05]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym12040882
- [21] KAISARLY, Dalia a Moataz GEZAWI. Polymerization shrinkage assessment of dental *resin composites*: a literature review. *Odontology* [online]. 2016, 104(3), 257-270 [cit. 2021-12-21]. ISSN 1618-1247. Dostupné z: doi:10.1007/s10266-016-0264-3
- [22] LIN, Galvin, Nik ABDUL GHANI, Noor ISMAIL, Kiran SINGBAL a Noraida YUSUFF. Polymerization Shrinkage and Degree of Conversion of New Zirconia-Reinforced Rice Husk Nanohybrid Composite. *European Journal of Dentistry* [online]. 2020, 14(03), 448-455 [cit. 2021-12-21]. ISSN 1305-7456. Dostupné z: doi:10.1055/s-0040-1713951
- [23] HABIB, Eric, Ruili WANG, Yazhi WANG, Meifang ZHU a X. ZHU. Inorganic Fillers for Dental Resin Composites: Present *and* Future. *ACS Biomaterials Science & Engineering* [online]. 2016, 2(1), 1-11 [cit. 2021-12-21]. ISSN 2373-9878. Dostupné z: doi:10.1021/acsbiomaterials.5b00401
- [24] LU, H., Y. LEE, M. OGURI a J. POWERS. Properties of a Dental Resin Composite with a Spherical Inorganic Filler. *Operative Dentistry* [online]. 2006, 31(6), 734-740 [cit. 2021-12-24]. ISSN 1559-2863. Dostupné z: doi:10.2341/05-154
- [25] WYPYCH, George. PHYSICAL PROPERTIES OF FILLERS AND FILLED MATERIALS. *Handbook of Fillers* [online]. Elsevier, 2016, s. 303-371 [cit. 2022-02-07]. ISBN 9781895198911. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-895198-91-1.50007-5
- [26] MONETTE, Zachary, Ashish KASAR, M. DAROONPARVAR a Pradeep MENEZES. Supersonic particle deposition as an additive technology: methods, challenges, and applications. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* [online]. 2020, 106(5-6), 2079-2099 [cit. 2022-02-07]. ISSN 0268-3768. Dostupné z: doi:10.1007/s00170-019-04682-2
- [27] VEREDA, Fernando, Juan DE VICENTE a Roque HIDALGO-ÁLVAREZ. Physical Properties of Elongated Magnetic Particles: Magnetization and Friction Coefficient Anisotropies. *ChemPhysChem* [online]. 2009, 10(8), 1165-1179 [cit. 2022-02-07]. ISSN 14394235. Dostupné z: doi:10.1002/cphc.200900091
- [28] OJUVA, Arto, Matti JÄRVELÄINEN, Marcus BAUER, Lassi KESKINEN, Masi VALKONEN, Farid AKHTAR, Erkki LEVÄNEN a *Lennart BERGSTRÖM*. Mechanical performance and CO₂ **uptake** of ion-exchanged zeolite A structured by freeze-casting. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2015, 35(9), 2607-2618 [cit. 2022-02-07]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.03.001

- [29] MASOURAS, Konstantinos, Nick SILIKAS a David WATTS. Correlation of filler content and elastic properties of *resin-composites*. *Dental Materials* [online]. 2008, 24(7), 932-939 [cit. 2022-02-05]. ISSN 01095641. Dostupné z: doi:10.1016/j.dental.2007.11.007
- [30] JANČÁŘ, Josef. Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů. *Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně*, 2003. ISBN isbn80-214-2443-5.
- [31] AMINOROAYA, Alireza, Rasoul NEISIANY, Saied KHORASANI, *Parisa PANAHI, Oisik DAS*, Henning MADRY, Magali CUCCHIARINI a Seeram RAMAKRISHNA. A review of dental composites: Challenges, chemistry aspects, filler influences, and future insights. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2021, **216** [cit. 2022-04-28]. ISSN 13598368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2021.108852
- [32] KANGO, Sarita, Susheel KALIA, Annamaria CELLI, James NJUGUNA, Youssef HABIBI a Rajesh KUMAR. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review. *Progress in Polymer Science* [online]. 2013, 38(8), 1232-1261 [cit. 2022-05-11]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003
- [33] HABIB, Eric, Ruili WANG a X.X. ZHU. Correlation of resin viscosity and monomer conversion to filler particle size in dental composites. *Dental Materials* [online]. 2018, 34(10), 1501-1508 [cit. 2022-02-05]. ISSN 01095641. Dostupné z: doi:10.1016/j.dental.2018.06.008
- [34] BAROUDI, Kusai a Said MAHMOUD. Improving Composite Resin Performance Through Decreasing its *Viscosity by Different Methods*. *The Open Dentistry Journal* [online]. 2015, 9(1), 235-242 [cit. 2022-02-05]. ISSN 1874-2106. Dostupné z: doi:10.2174/1874210601509010235
- [35] BUTTERWORTH, Chris, Ayman ELLAKWA a *Adrian SHORTALL*. *Fibre-Reinforced Composites* in Restorative Dentistry. *Dental Update* [online]. 2003, 30(6), 300-306 [cit. 2022-02-08]. ISSN 0305-5000. Dostupné z: doi:10.12968/denu.2003.30.6.300
- [36] ERDEN, Seçkin a Kingsley HO. Fiber reinforced composites. *Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites* [online]. Elsevier, 2017, s. 51-79 [cit. 2022-02-08]. ISBN 9780081018712. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-101871-2.00003-5
- [37] DUFRESNE, Alain. Cellulose-Based Composites and Nanocomposites. *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics* [online]. Elsevier, 2013, s. 153-169 [cit. 2022-02-16]. ISBN 9781455728343. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-4557-2834-3.00008-2
- [38] Ultra High Molecular Weight Polyethylene Fiber from DSM Dyneema [online]. In: . [cit. 2022-05-04]. Dostupné z: <https://extreemasoftslings.com/wp-content/uploads/2019/02/Dyneema-UHMWPF.pdf>
- [39] SHRIVASTAVA, Anshuman. Additives for Plastics. *Introduction to Plastics Engineering* [online]. Elsevier, 2018, s. 111-141 [cit. 2022-04-24]. ISBN 9780323395007. **Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-39500-7.00004-6**

- [40] AVILÉS, Francis, José DE JESÚS KÚ-HERRERA a Andrés OLIVA-AVILÉS. *Deposition of Carbon Nanotubes on Fibers*. Carbon Nanotube-Reinforced Polymers [online]. Elsevier, 2018, s. 117-144 [cit. 2022-04-24]. ISBN 9780323482219. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-48221-9.00006-6
- [41] BAHRAMIAN, Niloofar, Mohammad ATAI a Mohammad NAIMI-JAMAL. Ultra-high-molecular-weight polyethylene fiber reinforced dental composites: Effect of fiber surface treatment on mechanical properties of the composites. Dental Materials [online]. 2015, 31(9), 1022-1029 [cit. 2022-05-11]. ISSN 01095641. Dostupné z: doi:10.1016/j.dental.2015.05.011
- [42] RAJAK, Dipen, Durgesh PAGAR, Pradeep MENEZES a Emanoil LINUL. *Fiber-Reinforced Polymer Composites: Manufacturing, Properties, and Applications*. Polymers [online]. 2019, 11(10) [cit. 2022-02-16]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym11101667
- [43] KHAN, Abdul, Maria AZAM, Maria KHAN, Salman MIAN a Ihtesham REHMAN. An update on glass fiber dental restorative composites: A systematic review. Materials Science and Engineering: C [online]. 2015, 47, 26-39 [cit. 2022-05-11]. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2014.11.015
- [44] SAFWAT, Engie, Ahmad KHATER, Ahmed ABD-ELSATAR a Gamal KHATER. Glass fiber-reinforced composites in dentistry. Bulletin of the National Research Centre [online]. 2021, 45(1) [cit. 2022-05-05]. ISSN 2522-8307. Dostupné z: doi:10.1186/s42269-021-00650-7
- [45] ZHANG, Meng a Jukka MATINLINNA. E-Glass Fiber Reinforced Composites in Dental Applications. Silicon [online]. 2012, 4(1), 73-78 [cit. 2022-05-05]. ISSN 1876-990X. Dostupné z: doi:10.1007/s12633-011-9075-x
- [46] *Bridges with no preparation stage* [online]. In: . [cit. 2022-05-11]. Dostupné z: <https://zabolekar-ralev.com/en/treatment/fabrication-of-crowns-and-bridges/bridges-with-no-preparation-stage-no-grinding-away/>
- [47] MORRIS, Barry. Rheology of Polymer Melts. The Science and Technology of Flexible Packaging [online]. Elsevier, 2017, s. 121-147 [cit. 2022-03-26]. ISBN 9780323242738. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-24273-8.00005-8
- [48] Viscosity determination of polymer solutions and gels by capillary and rotational viscometry [online]. University of Szeged [cit. 2022-03-26]. Dostupné z: http://www2.sci.u-szeged.hu/physchem/index_html_files/reologia_eng_20210205.pdf
- [49] Měření viskozity [online]. In: . [cit. 2022-05-07]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_viskozity.html
- [50] Fungilab Viscolead Pro [online]. In: . [cit. 2022-03-26]. Dostupné z: <https://www.labicom.cz/cogwspogd/uploads/2016/07/PRO.pdf>
- [51] International Viscosity Test Methods for Chocolate. In: MCGREGOR, Robert G. *Labmate Online* [online]. AMETEK Brookfield, 2015 [cit. 2022-04-27].
- [52] TERMICKÉ ANALÝZY [online]. In: . Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně (UTB) [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: https://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf

- [53] SCHMID, Manfred a Samuel AFFOLTER. Interlaboratory tests on polymers by differential scanning calorimetry (DSC): determination and comparison of oxidation induction time (OIT) and oxidation induction temperature (OIT*). *Polymer Testing* [online]. 2003, **22**(4), 419-428 [cit. 2022-04-10]. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/S0142-9418(02)00122-8
- [54] BAN, Seiji a Jiro HASEGAWA. Heat of polymerization of Dimethacrylate Monomers Investigated by Isothermal DSC Measurement. *Dental Materials Journal* [online]. 1984, **3**(1), 85-92129 [cit. 2020-07-27]. ISSN 1881-1361. Dostupné z: doi:10.4012/dmj.3.85
- [55] STANSBURY, Jeffrey a Sabine DICKENS. Network formation and compositional drift during photo-initiated copolymerization of dimethacrylate monomers. *Polymer* [online]. 2001, **42**(15), 6363-6369 [cit. 2020-07-27]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(01)00106-9
- [56] HWANG, Ji, Kyung KIM, Gil LEE, Joon NAM, Seung NOH a Hyun JUNG. Rheology and curing characteristics of dual-curable automotive clearcoats using thermal radical initiator derived from O-imino-isourea and photo-initiator. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2013, **76**(11), 1666-1673 [cit. 2022-04-17]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2013.07.019
- [57] COOK, Wayne a Peter BROCKHURST. Materials Science. *Journal of Dental Research* [online]. 1980, **59**(5), 795-799 [cit. 2022-04-17]. ISSN **0022-0345**. Dostupné z: doi:10.1177/00220345800590050801
- [58] Encyclopedia of Polymer Science and Technology [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2002 [cit. 2022-04-25]. ISBN **9780471440260**.
- [59] DYAMENAHALLI, K., A. FAMILI a R. SHANDAS. Characterization of shape-memory polymers for biomedical applications. *Shape Memory Polymers for Biomedical Applications* [online]. Elsevier, 2015, s. 35-63 [cit. 2022-04-26]. ISBN 9780857096982. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-85709-698-2.00003-9
- [60] BARSZCZEWSKA-RYBAREK, Izabela a Sebastian JURCZYK. Comparative Study of Structure-Property Relationships in Polymer Networks Based on Bis-GMA, TEGDMA and Various *Urethane-Dimethacrylates*. *Materials* [online]. 2015, **8**(3), 1230-1248 [cit. 2022-04-23]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma8031230
- [61] GONÇALVES, Flávia, Yoshio KAWANO, Carmem PFEIFER, Jeffrey STANSBURY a Roberto BRAGA. Influence of BisGMA, TEGDMA, and BisEMA *contents* on viscosity, conversion, and flexural strength of experimental resins and composites. *European Journal of Oral Sciences* [online]. 2009, **117**(4), 442-446 [cit. 2022-04-23]. ISSN 09098836. Dostupné z: doi:10.1111/j.1600-0722.2009.00636.x
- [62] SHAH, Parag a Jeffrey STANSBURY. Role of filler and functional group conversion in the evolution of properties in polymeric dental restoratives. *Dental Materials* [online]. 2014, **30**(5), 586-593 [cit. 2022-04-23]. ISSN 01095641. Dostupné z: doi:10.1016/j.dental.2014.02.015

- [63] MEEUW, Hauke, Valea WISNIEWSKI a Bodo FIEDLER. Frequency or Amplitude?— Rheo-Electrical Characterization of Carbon Nanoparticle Filled Epoxy Systems. *Polymers* [online]. 2018, **10**(9) [cit. 2022-04-18]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym10090999
- [64] Viskoelastická materiálů [online]. In: . Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně [cit. 2022-04-18]. Dostupné z: https://ufmi.ft.utb.cz/texty/env_fyzika/EF_06.pdf
- [65] RIMDUSIT, Sarawut, Chanchira JUBSILP, Pathomkorn KUNOPAST a Wanchat BANGSEN. Chemorheology of Benzoxazine-based Resins. Handbook of Benzoxazine Resins [online]. Elsevier, 2011, s. 143-155 [cit. 2022-04-18]. ISBN 9780444537904. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-53790-4.00051-5
- [66] SZCZESIO-WLODARCZYK, Agata, Monika DOMARECKA, Karolina KOPACZ, Jerzy SOKOLOWSKI a Kinga BOCIONG. An Evaluation of the Properties of Urethane *Dimethacrylate-Based* Dental Resins. *Materials* [online]. 2021, 14(11) [cit. 2022-04-27]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma14112727

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

| | |
|----------------|--|
| Bis-EMA | 2,2-bis[4-(2-methakryloxy-ethoxy)-fenyl]propan |
| Bis-GMA | 2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3-metakryloyloxy-propoxy)-fenyl]propan |
| CQ | kafrchinon |
| DMA | dynamicko-mechanická analýza |
| DMAEMA | 2-(dimethylamino)ethyl methakrylát |
| DPC | diferenciální kompenzační fotokalorimetrie |
| FRC | fiber reinforced composite |
| TEGDMA | trietylenglykol dimethakrylát |
| TGA | termogravimetrická analýza |
| UDMA | urethan dimethakrylát |
| UV | ultrafialové |
| hm. % | hmotnostní procento |
| ρ | hustota |
| $\dot{\gamma}$ | rychlost smykové deformace |
| ω | úhlová rychlost |
| T | teplota |
| η | viskozita |
| T_g | teplota skelného přechodu |
| k_{diff} | difuzní koeficient |
| n | látkové množství |
| m | hmotnost |
| R_p^{max} | maximální polymerační rychlost |
| $P_{C=C}$ | stupeň konverze dvojných vazeb |
| R | univerzální plynová konstanta |
| ΔQ_t | teoretické polymerační teplo |
| ΔQ_0 | polymerační teplo methylmethakrylátu |
| ΔQ | naměřené polymerační teplo |
| h | tepelný tok |
| G' | elastický modul pružnosti |
| G'' | ztrátový modul pružnosti |