

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

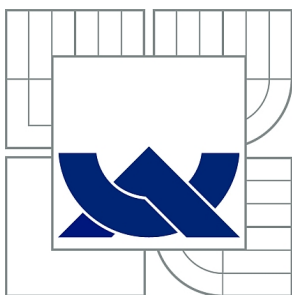
OPTIMALIZACE ROZHRANÍ V DLOUHOVLÁKNOVÉM DENTÁLNÍM
KOMPOZITU

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

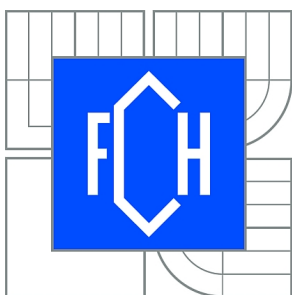
JANA HENKRICHOVÁ

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

OPTIMALIZACE ROZHRANÍ V DLOUHOVLÁKNOVÉM DENTÁLNÍM KOMPOZITU

OPTIMIZATION OF INTERFACES IN LONG-FIBER REINFORCED DENTAL COMPOSITES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JANA HENKRICHOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. RADEK PŘIKRYL, Ph.D.

BRNO 2015



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0839/2014	Akademický rok: 2014/2015
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Jana Henkrichová	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Optimalizace rozhraní v dlouhovláknovém dentálním kompozitu

Zadání bakalářské práce:

Studium možností optimalizace rozhraní vlákno - matrice v kompozitních materiálech. Kompatibilizace povrchu vláken a optimalizace impregnace vláken za účelem zlepšení vlastností kompozitu.

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2015

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Jana Henkrichová
Student(ka)

Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalárska práca sa zaoberá štúdiom vláknových kompozitných dentálnych materiálov. Boli charakterizované dôležité vlastnosti dentálnych polymérov, používaných vlákien a možnosti ich úprav. Cieľom práce je navrhnutie modifikácie povrchu vlákien pomocou nízko-teplotnej plazmy za účelom zlepšenia pevnosti adhézneho spoja a charakterizovania lomu kompozitu. Pevnosť tohto spoja bola testovaná trojbodovým pevnostným testom na špeciálnom prístroji. Charakteristika lomu a posúdenie zmáčanlivosti vlákien matricou bola stanovená pomocou konfokálneho mikroskopu.

ABSTRAKT

This bachelor's thesis is dealing with study of fiber reinforced dental composites. Important properties of dental polymers, used fibers and options of their treatment were characterized. The aim of the thesis is to design the fiber surface modification by low temperature plasma to improve the adhesive bond strength and fracture characterization of the composite. The strength of the bond was tested by three point tensile tests by special device. Refractive characteristics and impact fibers wetting by matrix was determined by confocal microscopy.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

vláknový kompozit, plazma, adhézny spoj, dentálny kompozit

KEYWORDS

fiber reinforced composite, plasma, adhesive bond, dental composite

HENKRICHOVÁ, J. *Optimalizace rozhraní v dlouhovláknovém dentálním kompozitu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 45 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne ocitovala. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

POĎAKOVANIE

Rada by som sa poďakovala vedúcemu bakalárskej práce Mgr. Radkovi Přikrylovi, Ph.D. za cenné vedomosti, dohľad, vytvorenie podmienok pre uskutočnenie mojej práce a za pomoc pri osvojovaní experimentálnych techník. Tiež by som chcela poďakovať mojej rodine a priateľom, ktorý ma sprevádzali na ceste k tejto bakalárskej práci.

OBSAH

ÚVOD.....	6
1 TEORETICKÁ ČASŤ	7
1.1 Kompozitné materiály	7
1.1.1 Časticové kompozity	7
1.1.2 Vláknové kompozity	8
1.1.3 Typy vlákien	9
1.1.4 Rozhranie matrica-vlákno.....	12
1.1.5 Výroba vláknových kompozitov	13
1.2 Dentálne materiály.....	14
1.2.1 Matrice.....	15
1.2.2 Väzbové činidlá.....	17
1.2.3 Aplikácia dentálnych kompozitov.....	18
1.3 Plazma.....	20
2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	21
2.1 Použité materiály	21
2.1.1 Matrica.....	21
2.1.2 Vlákná.....	21
2.2 Príprava vzoriek	22
2.2.1 Výpočty	23
2.3 Metódy úpravy vlákien	23
2.3.1 Plazmatická úprava	23
2.3.2 Roztoková úprava.....	25
2.4 Trojbodový ohybový test	25
2.5 Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM)	26
2.6 Termogravimetrická analýza (TGA)	26
3 VÝSLEDKY A DISKUSIA.....	27
4 ZÁVER	38
5 LITERATÚRA.....	39
6 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK.....	42
7 PRÍLOHY	43

ÚVOD

Už tradične, materiály vytvárané pre dlhodobé použitia, či už nájdú využitie priamo v našom tele alebo aj mimo neho, sú v dnešnej dobe stále viac a viac využívané. Kompozity patria práve medzi nich a svoje miesto si našli v dnešnej dobe aj v stomatologickom svete. Materiály, ktoré sa využívajú hlavne na aplikácie v ľudskom tele, musia mať neinvazívny charakter, nemali by vytvárať žiadne interakcie s prostredím, v ktorom sa nachádzajú. Väčšina dentálnych materiálov je produkovaná tak, aby v ľudských ústach pôsobili neutrálne, boli netoxické a biokompatibilné. Ak nereagujú s orálnym prostredím úst vykazujú tým dlhú životnosť. To však nie je všetko. V prípade, že sú súčasťou nášho dentálneho aparátu ako náhrada, musia poskytovať aj výborne mechanické vlastnosti. Jedným z typov relatívne nových kompozitov sú vláknom vystužené kompozity.

Vláknové dentálne kompozity a ich rozvoj nájdú svoje využitie vo viacerých sférach ako restoratívny materiál. Sú použiteľné na opravu povrchových defektov zubov a protéz. Môžu byť súčasťou nosných častí koruniek a dentálnych dláh. Vlákňovými kompozitmi je možné nahradiť tradičné amalgámové plomby, ktoré majú výborné mechanické vlastnosti, avšak ich vizuálny charakter je na nižšej úrovni. U niektorých jedincov dokonca spôsobujú alergické reakcie a po čase v ústach korodujú. Na základe zlepšenia vizuálnych vlastností sa používajú aj dentálne keramické zubné náhrady, ktorých nevýhodou je ich krehkosť a taktiež opotrebovanie zdravého zubu, do ktorého je keramická náhrada vsadená. Vlákňové dentálne kompozity sú schopné vyplniť medzery v estetickom aj mechanickom smere. Majú vysokú rázovú húževnatosť, sú odolné voči poškodeniu, únave a ústnemu pH.

Táto bakalárska práca sa zameriava na optimalizáciu rozhrania vlákno-matrica v kompozitných materiáloch, kompatibilizáciu povrchu vlákien, impregnáciu vlákien za účelom zlepšenia vlastností dentálneho kompozitu.

1 TEORETICKÁ ČASŤ

1.1 Kompozitné materiály

Unikátna rozmanitosť kompozitných materiálov zapríčinila ich využitie v celom svete v rôznych odvetviach. Kompozitný materiál je všeobecne materiál tvorený z minimálne dvoch a viacerých substancí, ktoré spolu vytvárajú špecifickú vlastnosť, ktorú nemala ani jedna z pôvodných zložiek a majú synergický účinok. To znamená potlačanie nedostatkov a vyzdvihnutie cenných rysov. Napríklad spojenie ľahkej tvarovateľnosti nepevného polyméru, ktorý je prvou zložkou-matricou, s pevnosťou vystužujúcich vlákien, ktoré sú druhou zložkou v systéme. Substancie sa líšia vo fyzikálnych, mechanických aj chemických vlastnostiach a sú jedna v druhej nerozpustné [1].

Matrice sú buď organické polyméry, anorganické látky ako keramika a sklo alebo kovové látky ako hliník, titán. Výstuž sú vlákna, ktoré sa delia na dlhé a krátke alebo častice, ktoré môžu mať rôzny tvar a veľkosť. Podľa typu výstuže potom delíme kompozity na časticové a vláknové. Ďalšou súčasťou kompozitu je fázové rozhranie, ktoré zabezpečuje zviazanie týchto dvoch substancí dohromady a napomáha v efektívnom rozložení záťaže.

Vláknové kompozitné materiály sa väčšinou produkujú tak, aby už mali okamžite po vytvorení potrebný tvar. Nie vždy je to však možné a nutné obrábacie operácie bývajú náročnými, keďže patria medzi veľmi ťažko obrábatelné materiály v dôsledku ich prirodzenej heterogenity, abrazívnej povahy výstuže, čo má za následok vysoké opotrebovanie použitého nástroja a poškodenie subpovrchu kompozitu [1].

1.1.1 Časticové kompozity

Pojem plnené plasty pochádza zo zrodzenia týchto materiálov, keď ešte hlavnou rolou plniva bolo nahradenie drahého polyméru aspoň v časti objemu bez ovplyvnenia výsledných vlastností. Za niekoľko posledných 20 rokov sa zvýšila produkcia plnených plastov až na 60 % [1]. Mnohé z týchto materiálov sú tak prepracované, že ich nazývame inteligentnými materiálmi.

Využívajú sa pri výrobe biologických senzorov a rôznych biomedicínskych aplikáciách. Ďalšou kategóriou spadajúcou pod časticové kompozity sú nanokompozity, ktoré sú plnené časticami o veľkosti v radoch milióntin metrov, čo sa líši od bežných časticových kompozitov o tri rady [1].

Plnené plasty ponúkajú širokú škálu využitia vďaka svojej výrobe, ktorá na rozdiel od vláknových kompozitov neprebíha v jednom kroku a je možné odseparovať vlastnosti materiálu od vlastností výsledného produktu. Ich vlastnosti sú nezávislé na smere, teda sú to materiály izotropné. Veľkou výhodou je nízka hustota, možnosť farbenia a odolnosť voči chemickým vplyvom. U časticových kompozitov je prvou zložkou polymérna živica, ktorá nesie hlavné mechanické a fyzikálne vlastnosti a častice sú anorganickým plnivom. Veľkosť používaných častíc sa pohybuje v rozsahu 1-20 μm . Častice majú rôzne tvary a veľkosti. Menšie častice môžu vyplňať priestory medzi väčšími apod. Ako živice vynikajú v tejto oblasti termoplasty. Príkladom sú polystyrén, polypropylén, polykarbonát a niekoľko

d'alších. Bežnými plnivami je vápenec, hydroxid hlinitý a mastek. Pri použití anorganického plniva je možné znížiť koeficient teplotnej rozťažnosti a zvýšiť modul pružnosti.

Charakteristickým rysom zmeny štruktúry živice po pridaní plniva je vznik medzivrstvy, ktorá je tvorená makromolekulami živice so zníženou pohyblivosťou [1]. Použité plnivo preto udáva vlastnosti výsledného produktu. Lákavá je cena a nízke opotrebovanie kompozitného materiálu. Častice sa obvykle pridávajú pre zlepšenie požadovaných vlastností živice, ako napríklad tepelná a elektrická vodivosť, únava materiálu, či povrchová tvrdosť [2].

1.1.2 Vlákňové kompozity

Vlákňové kompozity sú vytvárané sofistikovaným spôsobom, kde sa precízne usporadúvajú vlákna, jednotlivé vlákna sú následne spojené živicovým spojivom, matricou.

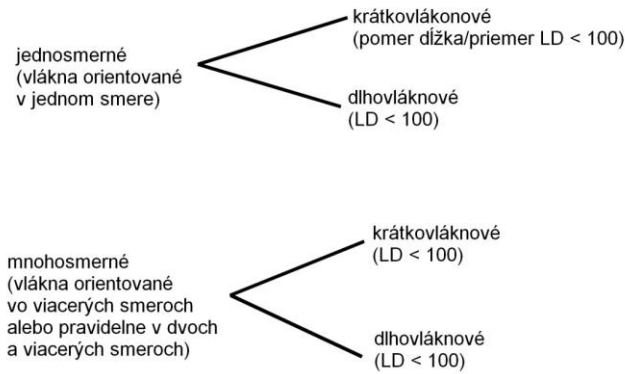
Živica je ochranným prostriedkom vlákien a chráni ich pred mechanickým, chemickým poškodením, korodovaním a udržiava tepelnú a ekologickú stabilitu, taktiež napomáha udržiavať vlákna v tvare, v akom sú žiadané a tým zabezpečiť prenos napätí z vonku na výstuž [1], [3].

Za pevnosť a tuhosť vlákňového kompozitu zodpovedajú vlákna, ktoré ho vyplňajú a živica v týchto vlastnostiach nedominoje. Vlákna sa pri pôsobení síl z vonku deformujú menej než matrica a vznikajú tak šmykové sily na ich rozhraní. Rozhranie zabezpečuje presun napätia pôsobiaceho na matricu priamo na vlákna výstuže.

Ako živice sa dnes používajú termosety, teda epoxidy, nenasýtené polyestery, melamíny, polyuretany alebo aj fenol formaldehydové živice. Väčšinou sú dodávané vo forme viskóznej kvapaliny. V menšom rozsahu sa používajú aj termoplasty, ktoré ponúkajú výhody oproti termosetom, ale aj mnoho nevýhod ako napríklad vysoká hustota, čo má za príčinu horšiu manipulovateľnosť, vznik bublín, nerovnomerné zmáčanie vlákien a z toho plynú horšie vlastnosti.

Vlákňové kompozity sú vyrábané v jednom kroku, čo má za následok ťažšie oddelenie vlastností materiálu od vlastností produktu, ktorý z neho bude vyrobený [1]. Obrábanie takéhoto materiálu závisí na vlastnostiach vlákien aj matrice a na ich vplyve na proces obrábania. Najčastejšie sa používajú sklenené a uhlíkové vlákna, ale aj borové či keramické [3], [4].

Bolo preukázané, že vlákňové kompozity spôsobujú opotrebovanie nástroja používaného na ich úpravu, čo sa tiež ukazuje ako fenomén, keď môže nastať vytiahnutie vlákna, delaminácia či oddelenie vlákien. V prípadoch uhlíkových a sklenených vlákien sa to deje vďaka ich abrazívnej povahe [4].



Obrázok 1: Rozdelenie vláknových kompozitov podľa orientácie a dĺžky vlákien [5]

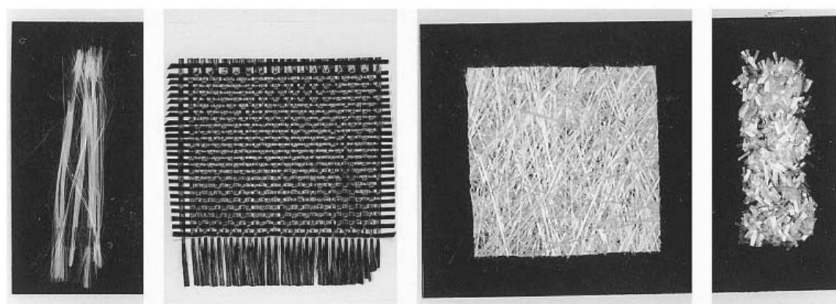
1.1.3 Typy vlákien

Sklenené vlákna

Sklenené vlákna sú značne používané v komerčných kompozitných aplikáciách vďaka svojej nízkej cene, vysokej pevnosti v ťahu, odolnosti voči oderu a chemickej odolnosti. Majú relatívne nízky modul pružnosti a v porovnaní s uhlíkovými vláknami viac podliehajú únave. Tri najbežnejšie používanie sklenené vlákna sú E sklo, S sklo, R sklo apod.

Sklo je amorfný materiál, skladajúci sa z oxidu kremičitého (SiO_2) a nosnej siete obsahujúcej ďalšie oxidy, čo mu dodáva špeciálne zloženie a vlastnosti. Sklenené vlákna sú vyrábané z kremičitého piesku, vápenca, kyseliny boritej a množstva menších zložiek ako íl, uhlie a fluorit. Existujú dva spôsoby, ktorými sa vyrábajú vysoko pevné sklenené vlákna. Kedysi sa sklenené vlákna vyrábali tak, že sa z kremeňa formovali guľôčky, ktoré potom boli triedené podľa kvality, následne boli roztavené, z čoho boli ťahané vlákna. Najnovšie sa vyrábajú vlákna pomocou kontinuálnych technológií, ktoré prebiehajú v sklárskych vaniach.

Sklárske vane predstavujú uzavretý priestor vykurovaný na taviacu teplotu. Roztavené sklo potom vyteká z vane priamo do platinových piecok s tryskovým dnom, skrz ktoré vystupuje von a pokračuje na navíjačku. Vyťahované vlákna sa namotávajú na bubon v množstve 51 až 408 vlákien. Vlákna sú abrazívne a krehké. Z tohto dôvodu sa impregnujú, čo zase prikladá na negatívach, pretože vlákna majú nulovú priľnavosť k živici a je nutné ich opatriť apretačnou vrstvou, ktorá tomu zabráni [6].



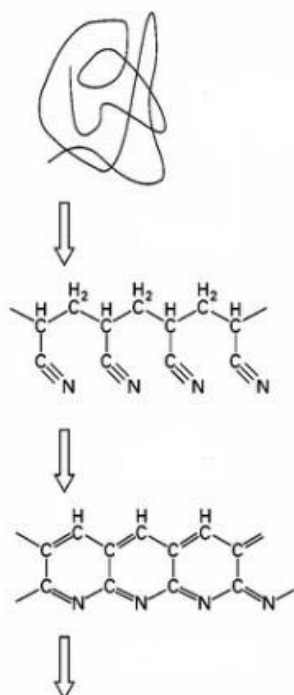
Obrázok 2: Typy sklenených vlákien, zľava doprava: roving, tkanina, rohož, a striž [7]

Uhlíkové vlákna

Za uhlíkové vlákna sa považujú také, ktoré obsahujú aspoň 92 % hmot. uhlíka [8]. Ich štruktúra môže byť kryštalická, amorfná alebo čiastočne kryštalická. Kryštalická forma má kryštalovú štruktúru grafitu. Uhlíkové atómy vnútornej vrstvy sú spojené kovalentnými väzbami a spojenie medzi jednotlivými vrstvami je pomocou Van der Waalsových väzieb, čo spôsobuje, že uhlíkové vrstvy môžu k sebe sklznúť. Uhlíkové vlákna majú vysokú pevnosť, modul pružnosti a tepelnú odolnosť. Majú nízku hmotnosť [8].

Prekursori sú viskózne alebo polyakrylonitrilové vlákna alebo aj alternatívne ako zvlákňovaná anizotropná smola v tavenine. Prekursor sa naoxiduje pri teplote 200 až 300 °C, čím sa vytvorí netaviteľný termoset. Takto naoxidované prekursori lepšie odolávajú teplotám pri karbonizácii a majú lepšie usporiadanie uhlíkového reťazca [9]. Pri karbonizácii sa surovina nesmie roztaviť ani zreagovať. Zvlákňovanie prebieha pod napätím, čo zabezpečuje orientáciu molekúl v smere osi vlákna. Čím je orientácia dokonalejšia, tým má vlákno vyšší modul pružnosti a vyššiu pevnosť.

Uhlíkové vlákna sa podľa modulu pružnosti a pevnosti kategorizujú. Pri teplote 900 až 1500 °C sa získavajú „high strength“ vlákna, vysokopevnostné vlákna. Pri teplotách 2000 až 2800 °C sa získavajú vlákna grafitové, ktoré majú oproti „high strength“ vláknám vyšší modul pružnosti v ťahu. Z toho plynie aj ich pomenovanie „high modulus“ a ich vyššia cena [1].



Obrázok 3: Základné kroky produkcie pre polyakrylonitrilové uhlíkové vlákna [10]

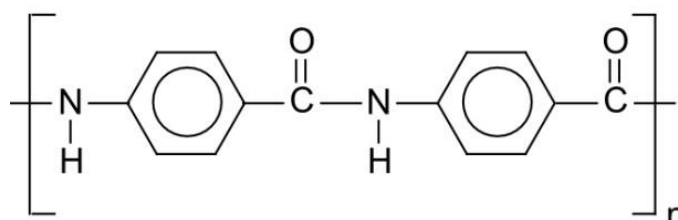
Aramidové vlákna

Pojem aramid značí aromatický polyamid. Aramidové vlákna sú organické vlákna, ktoré na základe ich vlastností vyplnia medzeru medzi sklenenými a uhlíkovými vláknami. Tieto aromatické polyamidy sú súčasťou nylonovej rodiny. Čo sa týka komerčnej výroby aramidových reťazcov, musia obsahovať amidové skupiny, z ktorých aspoň 85 % je

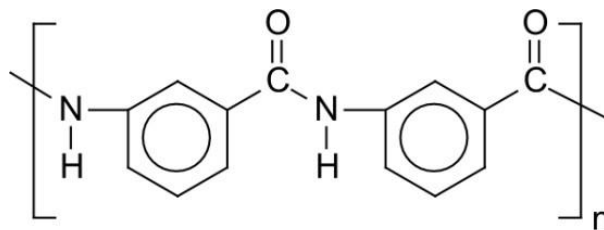
pripojených na dve aromatické jadrá. Aramidové vlákna majú pozoruhodnú tepelnú stabilitu a výborné mechanické vlastnosti [11].

V dôsledku kompresného správania aramidových vlákien nájdú svoje využitie v aplikáciách, ktoré sú predmetom veľkej deformácie v tlaku, čo viedlo k rozvoju odolnosti voči nárazu. Vďaka ich extrémnej tvrdosti sa používajú na balistickú ochranu. Hlavnou výhodou je ich schopnosť absorbovať veľké množstvo energie počas praskania, čo plynie z ich schopnosti podliehať plastickej deformácii a defibrilácii v tlaku.

Obchodný názov p-aramidu je KEVLAR alebo DuPont a m-aramidu je NOMEX. Kevlarová vláknitá štruktúra a ich kompresívne správanie prispievajú k vzniku kompozitu, ktorý je menej citlivý, menej tvárny, menej krehký a je opakom sklenených a uhlíkových vlákien. Kevlar sa vyrába kondenzačnou reakciou para-fenylén diamínu s tereftaloylchloridom v organickom rozpúšťadle za vzniku polypara-fenylén tereftalamidu. Nasleduje vytlačenie, preťahovanie, premytie a sušenie vlákien. Doposiaľ nebola vyvinutá žiadna povrchová úprava týchto vlákien [6], [12].



Obrázok 4: p-aramidové vlákna (Kevlar)

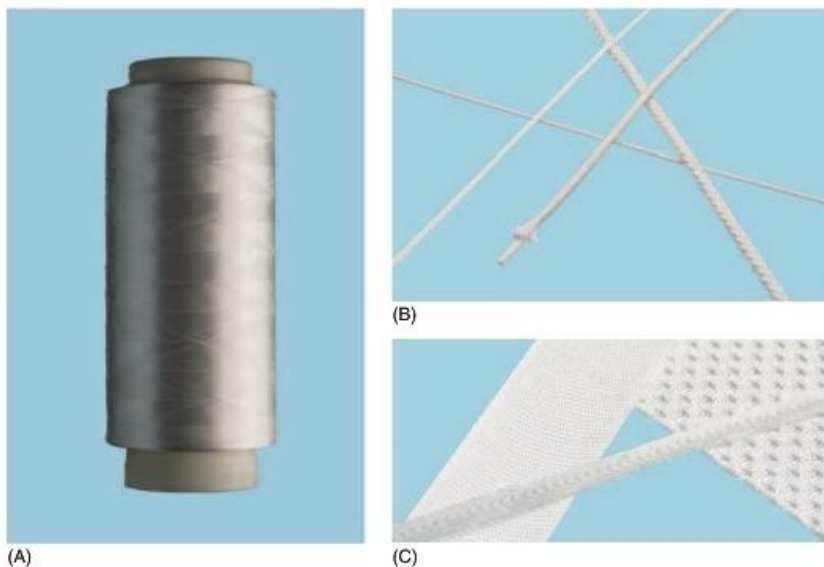


Obrázok 5: m-aramidové vlákna (Nomex)

Vysokomolekulárne polyetylénové (UHMWPE) vlákna

UHMWPE vlákna poskytujú inú cestu k zhotoveniu kompozitných materiálov, pretože existujú rôzne varianty akými môžu byť tkané. Príkladom sú hárky alebo vrstvy, ktoré sú dvoj až trojrozmerné štruktúry s vlastnosťami závisiacimi na orientácii vlákien. UHMWPE vlákna sú používané vo vojenských priemyselných a spotrebiteľských aplikáciách. Vlákna patria medzi pomerne nové polymérne materiály. Majú unikátne vlastnosti líšiac sa od rôznych foriem polyetylénu. Majú nízky frakčný koeficient, veľmi vysokú oteruvzdornosť a vysokú pevnosť [13]. Všetky pozitíva však prevyšuje fakt, že ich použitie je obmedzené, pretože majú zľú adhéziu k organickým matriciám, teda sú chemicky inertné. Povrch vlákien je nutné modifikovať tak, aby sa nemenili vlastnosti [14].

Vyrábajú sa pomocou gélovej spriadacej techniky, roztok sa vytlačá tryskou v tvare kužeľa a potom sa mechanicky vlákna rovnobežne orientujú. Jednoosé orientovanie vlákna prispieva vysokým modulom pružnosti a ťahu. Táto technológia bola pôvodne vyvinutá v Holandsku v roku 1980 firmou DSM. V dnešnej dobe ich produkujú naďalej pod názvom Dyneema spolu s firmou Honeywell pod názvom Spectra. DSM a ich Dyneema vlákna sa orientujú na medicínske aplikácie [15].



Obrázok 6: Dyneema (A), pletené stehy (B), dvojdimenzionálne stehy (C) [15]

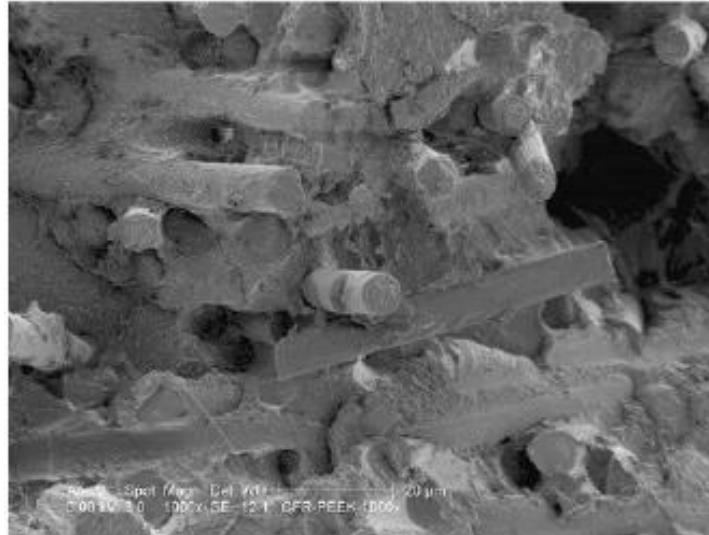
1.1.4 Rozhranie matrica-vlákno

Rozhranie matrica-vlákno rozhoduje o vlastnostiach vláknového kompozitu. Je to rozhranie medzi vláknovou výstužou a polymérou matricou. Toto rozhranie je dôležitým aspektom u vláknových kompozitov s vysokým množstvom vlákien a takmer celý obsah matrice sa nachádza práve na tomto rozhraní. Dôležité uplatnenie má aj v náročných aplikáciách, kde je kompozit vystavovaný pôsobeniu vody či organickým rozpúšťadlám, čo spôsobuje degradáciu kompozitu [1].

Rozlišujeme dva typy rozhrania. Na strane vlákien sa nachádza rozhranie, ktoré v angličtine označujeme ako „interface“. Rozhranie má dvojdimenzionálny rozmer a nemá mechanické vlastnosti. Zadefinované na ňom sú len väzby, vytvorené medzi matricou a vláknom. Väčšinou sa vo vláknových kompozitoch uplatňuje vrstva, ktorá je trojdimenzionálna a má mechanické aj fyzikálne vlastnosti, v angličtine ju označujeme ako „interphase“.

Chyby väčšinou nie sú spôsobené pôsobením napätia, ale defektom, ktorý už je prítomný buď v matrici alebo vlákne. Väčšia pravdepodobnosť defektu je v zhlukoch matrice alebo vlákien než na rozhraní, pretože zhluky majú väčší rozmer. Skúmanie defektu na rozhraní je pomerne náročné. Objavenie defektu v rozhraní matrica-vlákno, nemusí definitívne znamenať, že sa tam naozaj nachádza. Aj keď sa pod skenovacím elektrónovým mikroskopom zdá byť vlákno dokonalé prilnuté, môže nastať zlyhanie práve v súdržnosti, teda adhézií matrice a vlákna [16].

Zlepšenie adhézie na rozhraní zvyšuje pevnosť v ťahu, pevnosť v ohybe kompozitu, ale zvyčajne sa zníži rázová húževnatosť a tuhosť. Adhézia je ovplyvnená dĺžkou vlákna. Vlákna, ktoré sú kratšie ako ich kritická dĺžka, nie sú schopné zvládnuť veľkú zaťaž, a tak pracovať efektívne. Dostatočná adhézia, malý priemer vlákna a vysoká pevnosť v ťahu umožňuje použiť vlákna s kritickou dĺžkou [17].



Obrázok 7: Elektronový mikrogram popraskaného vláknového kompozitu, zobrazujúci pevné rozhranie matrica-vlákno [18]

Silná väzba medzi výstužou a matricou je veľmi žiadúca, aby bolo zaťaženie účinne prenášané z matrice na výstuž. Húževnatosť materiálu je schopnosť absorpcie energie. Táto schopnosť je niekedy zvýšená slabou väzbou medzi matricou a vláknami. To umožňuje klzanie medzi týmito dvoma fázami, čo vedie k pohlteniu energie [16].

Medzivrstvy alebo rozhrania môžeme rozdeliť do dvoch skupín. Neriadené medzivrstvy vznikajú fyzikálne chemickými procesmi. Napríklad sorbciou tvrdidiel alebo iných látok na úpravu vlákien, čo má za následok zmeny vo vytvrdzovacom procese. Medzivrstvy, ktoré vznikli riadeným procesom a je známa ich štruktúra aj vlastnosti, nazývame riadenými medzivrstvami. Zaraďujeme tam napríklad povrchovú úpravu vlákien, apretáciu. Apretácia sa prevádza s cieľom zvýšiť adhéziu k určitým polymérnym matriciam alebo v prípade, že je nutné ovplyvniť reaktivitu povrchu vlákien. Na apretáciu sa využíva najčastejšie oxidácia alebo aj úprava pomocou plazmy [1].

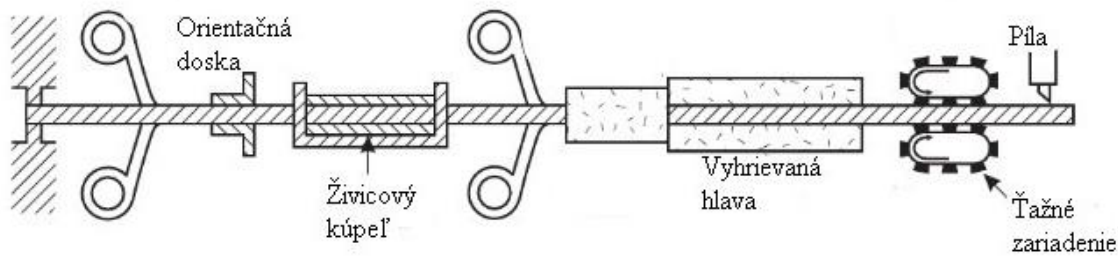
1.1.5 Výroba vláknových kompozitov

Pultruzia

V technológii výroby vláknových kompozitov prevláda pultruzia. Proces pultruzie pozostáva z viacerých krokov ako transport zväzkov vlákien cez živicový kúpeľ a potom cez vyhrievanú tvarovaciu a vytvrdzovaciu hlavu. *Obrázok 8* ilustruje základné časti pultruznej linky. Vlákná sú ňahované cez vodiacu dosku, ktorá napomáha správne orientovať výstuž vo finálnej podobe pultrudovaného materiálu. Používajú sa pramene sklenených vlákien alebo rohož [19]. Zmäčaná vlákna sú ťahané z vytvrdzovacej hlavy ťažným zariadením, ktoré stojí za pohybom celej linky. Za týmto zariadením sa nachádza píla, ktorá nekonečný profil reže na požadovanú dĺžku, buď automatizovaná alebo obsluhovaná človekom.

Výhodami pultruzie je, že produkujeme vláknový kompozit veľmi dobrých vlastností, nekonečnej dĺžky a rôznych tvarov prierezov. Taktiež minimálna potreba ľudí pri výrobe a vysoká automatizácia. Nevýhodou sú veľké finančné náklady. Pod pojmom veľmi dobré

vlastnosti kompozitu vyrobeného pultruziou sa schováva nekorozívnosť, merná pevnosť a modul pružnosti v ťahu [1].



Obrázok 8: Jednoduchá schéma pultruznej linky [19]

Lisovanie z prepregov

Vlákná vopred impregnované živicom vytvrdené vo fáze B, teda v lepivej polotuhej forme sa nazývajú prepreg. Tkanina, vlákno prechádza cez kúpeľ obsahujúci živicu. Vlákno absorbuje roztok živice a ďalej prechádza do lisovacieho valca, kde sa prebytok živice odstráni. Rozpúšťadlo sa používa na zníženie viskozity živice. Nižšia viskozita zabezpečuje kvalitnejšiu impregnáciu. Vlákno potom putuje do vyhrievanej komory, kde sa odstraňuje rozpúšťadlo. Vysušené vlákno sa potom čiastočne vytvrdí, pokryje sa polymérnym filmom z oboch strán, navinie sa na bubon a je uskladňovaný pri menej ako $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

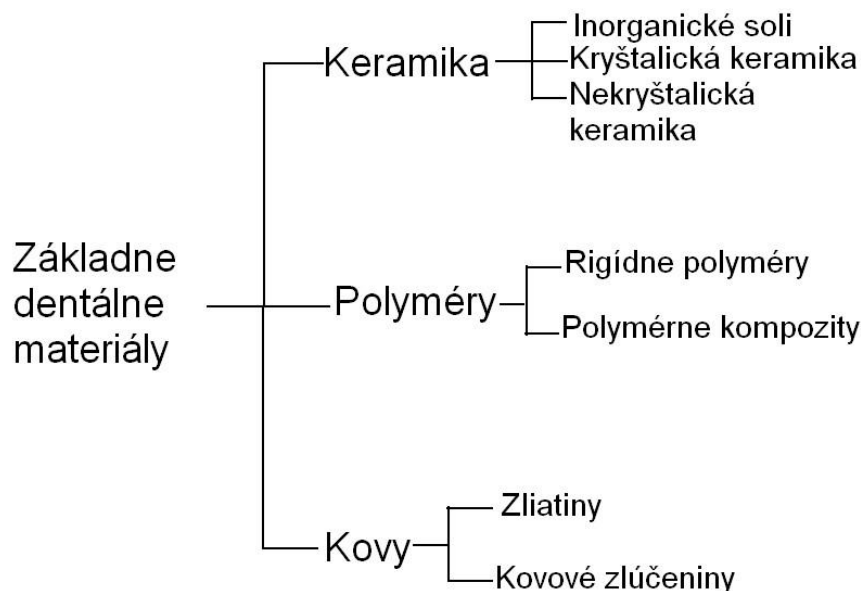
Má výborné izotropné vlastnosti, za čo môže napred definované uloženie výstuže a teda nie je nutné sa zaoberať pomerom živice a výstuže. Nevýhodou je cena, veľký odpad a nutnosť skladovania prepregov pri nízkych teplotách [20].

1.2 Dentálne materiály

Materiály používané v zubnom lekárstve môžeme rozdeliť na keramické, kovové a polymerné kompozitné materiály. Vláknové kompozity sú veľmi široko využiteľné v stomatologických aplikáciách. Buď ako náhrada alebo sú použité na úpravu zubnej štruktúry. Príkladom je tvorba zubných mostíkov, koruniek, výplň po odstránení zubného kazu alebo výplň zubného kanálka. Väčšina dentálnych materiálov je fixne vsadená do ústnej dutiny pacienta, preto musia mať dlhú životnosť, výborné mechanické vlastnosti, odolnosť voči agresívnemu prostrediu ľudských úst, mali by byť biokompatibilné a vyhovujúce z estetického hľadiska. Mali by sa teda priblížiť vlastnosťami aj výzorom pôvodnému zubnému materiálu ako je dentín, enamel a ďalšie tkanivá. Ani jedna z troch skupín nespĺňa všetky požadované nároky na dokonalý dentálny materiál a medzi každou skupinou sú určité podobnosti. Kovové materiály sa vyznačujú výbornými mechanickými vlastnosťami, nevýhodou je však ich estetická stránka, korozívnosť a vznik alergických reakcií u niektorých jedincov. Keramické materiály sú zase esteticejšie, ale majú horšie mechanické vlastnosti. Požiadavky sa líšia od oblasti, v ktorej bude daný materiál použitý.

Požiadavky na dentálne kompozity v dnešnej dobe sú [21]:

- zlepšovanie biokompatibility
- zlepšovanie mechanických vlastností
- zníženie polymeračného zmrštenia po vytvrdení
- uvoľňovanie látok potlačujúcich vznik zubné kazy

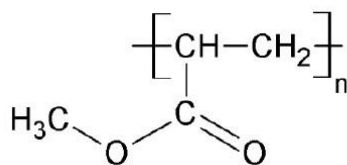


Obrázok 9: Rozdelenie dentálnych materiálov [22]

1.2.1 Matrice

Polymeračné zmrštenie, viskozita a reaktivita kompozitného materiálu závisí na výbere matrice. Ďalšie vlastnosti, ktoré môžeme výberom matrice ovplyvniť sú samozrejme mechanické vlastnosti a absorbcia vody kompozitným materiálom.

V klinickej praxi sa od historického počiatku používania polymérov vyskytoval metyl metakrylát (MMA) a jeho polymér polymetyl metakrylát (PMMA). MMA je za izbovej teploty transparentná kvapalina a je výborným organickým rozpúšťadlom. PMMA sa vyznačuje vysokou stabilitou a je chemicky odolný do teploty 125 °C [23]. Akrylátové matrice majú sklon k vstrebávaniu vody. Absorbcia vody je závislá na teplote a hmotnosti polyméru. Množstvo vody, ktoré molekula prijme je závislé na počte karboxylových skupín danej molekuly vďaka ich schopnosti vytvárať vodíkové mostíky. Malé molekuly teda prijmu menej vody než tie veľké [24].



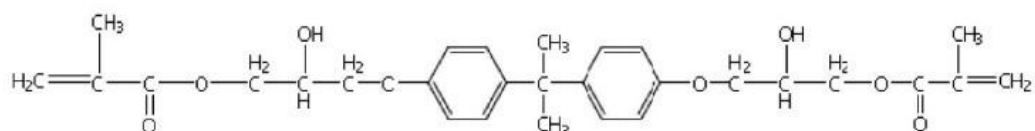
Obrázok 10: Všeobecná štruktúra PMMA

Zlomom v dentálnych materiáloch bol rok 1956, keď *Rafael L. Bowen* nasyntetizoval matricu 2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3-metakryloyloxypropoxy)-fenyl]propanu (Bis-GMA). Jeho výskum sa sústreďoval na využitie epoxidov ako matric. Tieto matrice mali však zlé vytvrdzovacie charakteristiky, čo ho viedlo k syntéze nového monoméru, ktorým bol Bis-GMA. Bowenov monomér sa podobá epoxidovej matrici glycidylového typu, ale epoxy skupiny sú nahradené metakrylovými skupinami. Medzi hlavné výhody patri veľká molekulová hmotnosť, malé polymeračné zmrštenie, malá prchavosť a možnosť ľahkého vytvrdenia mechanizmom radikálovej fotopolymerácie. Nevýhodou je vysoká viskozita matrice, ktorá je spôsobená intramolekulárnymi vodíkovými väzbami [25][26].

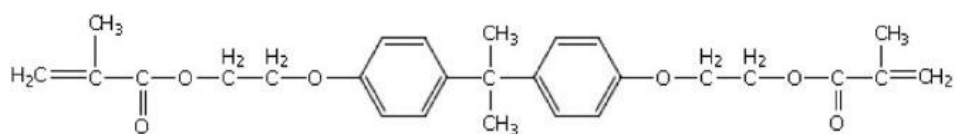
Ďalej sa využíva 1,6-bis-[2-metakryloyloxykarbonylamino]-2,4,4-trimetylhexan (UDMA), trietyléneglykol dimetakrylát (TEGDMA) alebo dodekandiol dimetakrylát (D₃MA). Komerčne sa najviac využíva Bis-GMA. Jeho nevýhodné vlastnosti však viedli k rozličným modifikáciám rôznymi substituentmi. Napríklad fluoridovými. Takéto deriváty majú extrémne nízku povrchovú energiu a vysokú hydrofobicitu. Ďalšími plusmi je neobsadzovanie baktériami a vytváranie škvŕn na povrchu [27].

Dentálne materiály, v ktorých sa spájajú estetický vzhľad polymerného kompozitu a adhézia k štruktúre zubu skloiónomerného cementu je kompromís. Je to kompozit modifikovaný polykyselinou. Ako monomérmne jednotky sa používajú Bis-GMA, UGDMA, TEGDMA. Ako aditívny monomér sa pridáva často diester 2-hydroxyetyl-metakrylátu s butan-tetrakarboxylovou kyselinou. Plnivom sú častice, ako silika alebo kremeň [28].

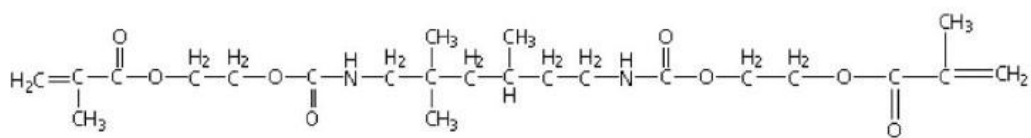
Ormocery sú keramické modifikované materiály, ktoré slúžia ako alternatívne dentálne výplne. Skombinovanie anorganickej a organickej siete vedie k zlepšeniu odolnosti voči chemickým vplyvom. Výhodou je malé polymeračné zmrštenie a oteruvzdornosť. Ich príprava pozostáva z viacerých krokov. Sú to kondenzačné produkty, čo má za následok vysokú viskozitu, ktorú je možné eliminovať zmiešaním s menej viskóznym monomérom [29].



Bis-GMA

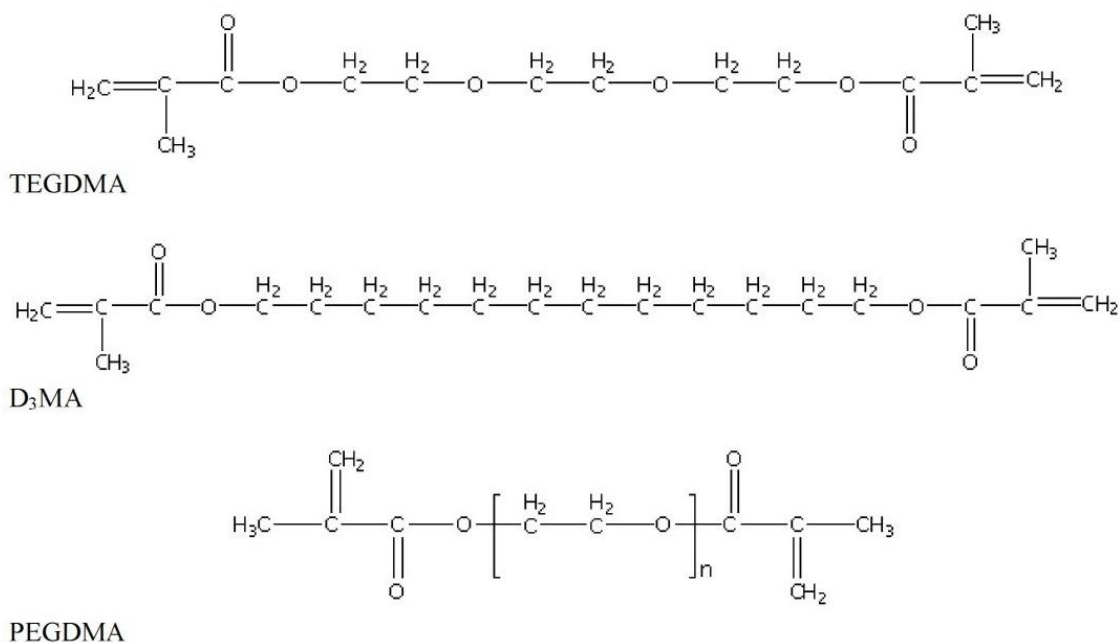


EBPDMA



UDMA

Obrázok 11: Matrice používané v dentálnych kompozitoch [30]



Obrázok 12: Matrice používané v dentálnych kompozitoch [30]

1.2.2 Väzbové činidlá

Vytváranie väzieb medzi organickým a anorganickým materiálom nesie v sebe riziko nízkej interakcie kvôli rozdielnym vlastnostiam materiálov. V dentálnych kompozitoch sa používajú ako väzbové činidlá silany. Vysoké uplatnenie majú v silikátových materiáloch na rozdiel od kovov, zliatin a zirkónu.

Používané silany je možné rozdeliť do dvoch podskupín, a to silany s funkčnými skupinami a bez. Silany s funkčnými skupinami obsahujú organickú skupinu, ktorá interaguje s polymérnou maticou a zase s hydroxylovými skupinami anorganickej zložky interaguje hydrolyzovateľná skupina. Obsahujú aj alkoxy skupiny, napríklad v spojení tetraetoxysilanu a vinyltriethoxysilanu. Väzbové činidlá bez funkčných skupín sú tiež obohatené o pomerne reaktívne alkoxy skupiny, ktoré po hydrolyze reagujú s hydroxylovými skupinami substrátu. Tieto činidlá sa nazývajú sieťovacie, ich význam spočíva vo vytvorení 3D siete a potom naviazanie silanov s funkčnými skupinami. So zvyšujúcou sa hustotou zosieťovania klesá schopnosť vody penetrovať dovnútra. Kombináciou oboch druhov silanizačných činidiel docielime zlepšenie väzbovej aj hydrolytickej stability rozhrania tvoreného siloxanovou vrstvou [31]. Pred samotným aplikovaním musia byť väzbové činidlá aktivované vo vodnom roztoku alkoholu pri pH 4–5. Dochádza k hydrolyze alkoxy skupiny na hydroxylovú. Silany kondenzujú a vytvárajú sa siloxanové väzby [32].

Najpoužívanejším už napred aktivovaným činidlom v zmesi etanolu a vody je 3-metakryloxypropyltrimetoxysilan. Má však krátku životnosť, a preto sa viac používa systém dvoch odseparovaných roztokov. Jeden obsahuje nehydrolyzovaný silan v etanole a druhý vytvára vodný roztok kyseliny octovej, ich zmiešaním tesne pred použitím dôjde k žiadanej hydrolyze.

Okrem kompozitov si silanizácia nájde uplatnenie aj v keramických materiáloch, ktoré sa využívajú na zubné výplne v kombinácii s polymérnou maticou. Z finančného hľadiska je lepšie chybu opraviť ako vytvárať novú zubnú výplň. Reparácia v sebe nesie zdrsnenie

povrchu diamantovou kefkou, opieskovaním alebo poleptaním kyselinou fluorovodíkovou. Druhým krokom je silanizácia a následná aplikácia polymérneho kompozitu [31].

Využitím fluoroalkyltrimetoxysilanov alebo silanov obsahujúcich fenylovú skupinu je možné znížiť sklon k hydrolyze [33].

1.2.3 Aplikácia dentálnych kompozitov

Klinická stomatológia v dnešnej dobe využíva niekoľko typov konštrukčných materiálov ako kov, zliatiny, keramiku, polyméry a dentálne kompozity. Dentálne materiály sa z hľadiska použitia rozdeľujú na preventívne, restoratívne a pomocné.

Dentálne kompozity nachádzajú svoje uplatnenie:

- preventívne materiály, plnivá – obnova poškodeného tkaniva, odstránenie dentínu a skloviny, kde ostávajúce tkanivo stále dobre plní svoju originálnu funkciu
- restoratívne materiály, zubné náhrady – buď výmena celého zuba alebo funkčného dielu, napríklad korunky
- úprava skusu
- úrazová stomatológia – akútne úrazové prípady
- parodontológia – zaoberá sa liečbou ochorenia parodontu

Predovšetkým sa v stomatológii využívajú dentálne materiály na vyplňovanie po odstraňovaní poškodeného dentínu a skloviny. Používajú sa materiály:

- amalgám
- keramika a príslušné pomocné lepidlá
- polymérne kompozity a príslušné pomocné lepidlá

Obvykle materiál obnoví pôvodný tvar, estetiku a mechanické vlastnosti chrupu. Sú snahy aj o vývoj kompozitov, ktoré by boli schopné obnoviť pôvodnú štruktúru, prípadne zrástť s pôvodnou kosťou, tkanivom. Preventívne materiály, ktoré plnia funkciu tmelu a plniva prasklín, jamiek majú aj antibakteriálny účinok a uvoľňujú látky, ktoré spomaľujú rast zubného kazu (fluoridy, chlórhexidín) [21].



Obrázok 13: Rôzne aplikácie dentálneho kompozitu v zubnej dutine, stabilizácia zubov (A), mostík na predných zuboch (B) [34]



Obrázok 14: Rôzne aplikácie dentálneho kompozitu v zubnej dutine, mostík na zadných zuboch (C), korunka (D) [34]

1.3 Plazma

Plazmu je možné definovať z pohľadu fyziky a chémie ako ionizovaný plyn, ktorý sa skladá z iónov. Ionizovaný plyn vzniká rozdelením elektrónov a elektrónového obalu atómov konkrétneho plynu. Aby mohol byť ionizovaný plyn považovaný za plazmu, musí vykazovať kolektívne chovanie a kvazineutralitu.

V súčasnej dobe sa aplikovanie plazmy uchytilo v mnohých ďalších odvetviach priemyslu. Ako napríklad v textilnom, metalurgickom, elektrotechnickom priemysle, tak aj vo svete plastov a poznatky sa rozširujú aj v oblasti vo vede o materiáloch. Za nárast použitia plazmatických aplikácií môžu niektoré výhody tejto technológie oproti klasickým roztokovým úpravám. V posledných rokoch totiž narastajú obavy o znečistení ovzdušia aj kvôli chemickým úpravám povrchu a aj preto sa stáva studená plazma stále obľúbenejšou.

Niektoré vedecké práce používajú plazmu na úpravu povrchu vlákien a na zlepšenie vlastností rozhrania matrice a výstuže. Hlavným účelom povrchovej úpravy plazmou je modifikácia chemickej a fyzikálnej štruktúry ich povrchovej vrstvy.

Metódy pre povrchovú úpravu sa dajú rozdeliť do štyroch kategórií a tak modifikácia môže prebiehať mechanicky, chemicky [35].

S ohľadom na teplotu plynu môžeme rozdeliť plazmu na vysokoteplotnú a nízokoteplotnú.

Za vysokoteplotnú plazmu sa považuje plyn o teplote vyššej ako 10^6 K. Má najväčšie zastúpenie vo vesmíre, zahŕňa všetky hviezdy, jadrové výbuchy a riadené fúzne reakcie. Nízokoteplotná plazma predstavuje plyn o teplote nižšej ako 10^6 K. Tá sa vyskytuje na Zemi častejšie ako vysokoteplotná plazma. Dá sa ďalej rozdeliť na horúcu plazmu a studenú plazmu. Horúca plazma je definovaná ako plazma o teplote vyššej ako 1000 K, studená plazma má teplotu nižšiu ako 1000 K. Studená plazma sa pohybuje väčšinou pri hodnote 100 K a zahŕňa rôzne svietivé výboje pri nízkych tlakoch [35].

Úspech studenej plazmy spočíva vo veľmi vysokej elektrónovej teplote a relatívne nízkej teplote plynu. Elektrónová teplota podporuje efekt elektrónového bombardu na povrchu vlákna. Relatívne nízka teplota ostaných častíc plynu umožňuje úpravu vlákna bez jeho termálnej degradácie teda, aby sa zachovali jeho pôvodné mechanické vlastnosti [35].

2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

2.1 Použité materiály

2.1.1 Matrica

Ako matrica bola použitá zmes troch monomérov na základe dimetakrylátu o hustote $1,117 \text{ g/cm}^3$, zloženie je bližšie špecifikované v *tabuľke 1*. Čo sa týka iniciácie, do zmesi bol tiež pridaný iniciátor kvôli fotosensibilizácií a to v množstve 1,2 mol.% camphorquinonu a tiež fotoreduktant v množstve 1,0 mol.% 2-(dimethylamino)etyl metakrylátu.

Zoznam použitých látok:

- bisfenol A ethoxylát dimetakrylát, ESSTECH Inc., $M_w = 496,52$ (EBPDMA)
- bisfenol A glycerolát dimetakrylát, ESSTECH Inc., $M_w = 512,59$ (Bis-GMA)
- trietylglykol dimetakrylát, Sigma Aldrich, $M_w = 286,32$ (TEGDMA)
- camphorquinone, Sigma Aldrich, $M_w = 166,22$ (CQ)
- 2-(dimethylamino)etyl metakrylát, Sigma Aldrich, $M_w = 157,21$ (DMAEMA)

Tabuľka 1: Zloženie matrice

Monomér	Molárny pomer
EBPDMA	5
Bis-GMA	1
TEGDMA	1

2.1.2 Vlákna

Ako referenčné vlákna boli použité vlákna od firmy AGY World Headquarters, charakteristika vlákna je uvedená v *tabuľke 2*. Na všetky ďalšie úpravy boli použité vlákna od firmy Vertex (dnes už SAINT-GOBIAN ADFORS s.r.o.) a ich charakteristika je uvedená v *tabuľke 3*.

Tabuľka 2: Charakteristika referenčných vlákien

Názov	449 AA 1250
Tex [g/km]	406
Typ skla	S-sklo

Tabuľka 3: Charakteristika spracovávaných vlákien

Názov	Vertex
Tex [g/km]	600
Typ skla	E-sklo

2.2 Príprava vzoriek

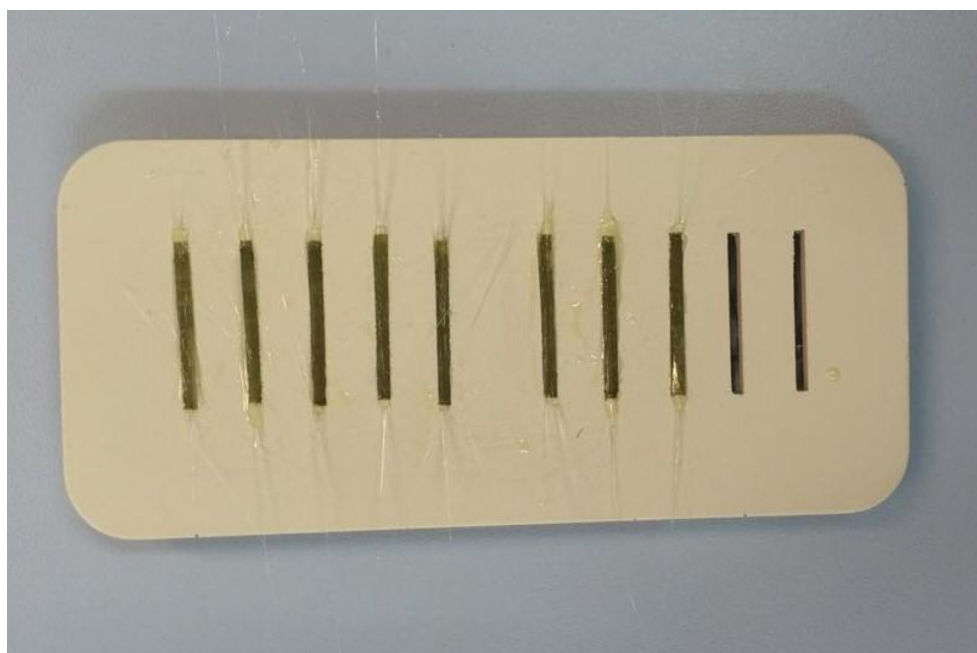
Vzorky boli tvorené ručným skladaním vlákien do foriem o rozmeroch 2×2×25 mm. Pred každým uložením zväzkov vlákien do formičky boli zmočené v pripravenej matrici, zbavené prebytočnej časti matrice a uložené pozdĺžne do pripravenej lukoprenovej formy.

Bolo vytvorených päť sérií vzoriek, z toho každá séria obsahuje 8 až 12 vzoriek. Prvá séria bola vytvorená z referenčných vlákien, komerčne upravených (AGY). Druhá séria je tvorená vláknami referenčnými, neupravenými (Vertex). Tretia séria je tvorená vláknami laboratórne silanizovanými. Štvrtá séria je tvorená vláknami oplazmovanými v atmosférickej plazme a následne aj osilanizovanými roztokovou úpravou. Piata séria je pripravená z vlákien, ktoré boli oplazmované v nízkom tlaku a následne boli taktiež roztokovo upravené, teda osilanizované.

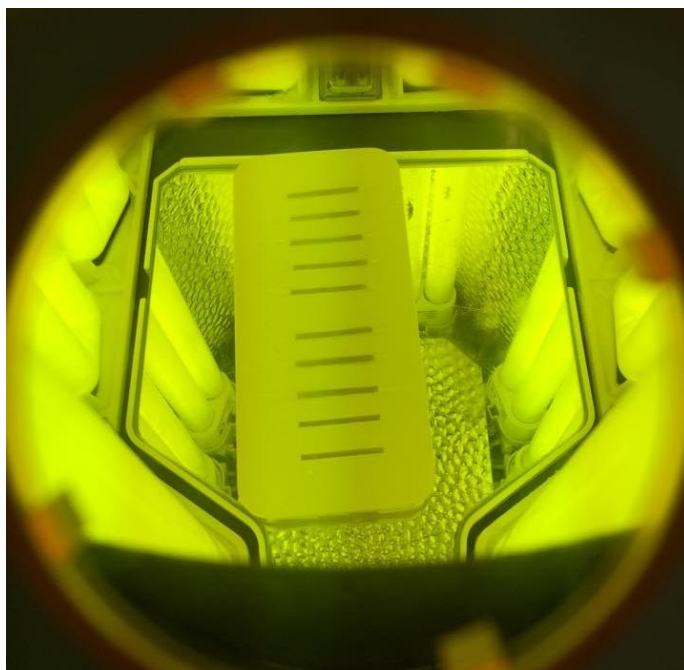
Vzorky boli vytvrdzované modrým svetlom vo fotokomore Targis Power 5 minút, následne boli po čiastočnom vytvrdení odobraté z formičiek, otočené a ponechané vo fotokomore ďalších 5 minút.

Tabuľka 4: Popis jednotlivých sérií

Séria	Vzorky	Skratky
Séria 1	s referenčnými komerčnými upravenými vláknami (AGY)	AGY
Séria 2	s referenčnými čistými neupravenými vláknami (Vertex)	V
Séria 3	s osilanizovanými vláknami (Vertex)	V+S
Séria 4	s úpravou vlákien v ATM plazme a osilanizované (Vertex)	V+S+ATMP
Séria 5	s úpravou vlákien v nízkotlakovej plazme a osilanizované (Vertex)	V+S+NP



Obrázok 15: Ručné kladené vzorky pred vytvrdením



Obrázok 16: Vytvrdzovanie vo fotokomore Targis Power

2.2.1 Výpočty

Objem formy bol stanovený podľa vzorca na $0,1 \text{ cm}^3$. Formy boli plnené 70 % vláknami a 30 % matricou. Pre komerčné vlákna AGY bola stanovená teoretická hmotnosť vlákien na $0,174 \text{ g}$. Pre vlákna Vertex bola výsledná teoretická hmotnosť vlákien $0,153 \text{ g}$.

Počet zväzkov pre vlákna pozostávajúce z S-skla (AGY) bol vypočítaný na približné množstvo 17 zväzkov o dĺžke 25 mm. Vlákna tvorené E-sklom (Vertex) boli vykalkulované na 12 zväzkov dlhých 25 mm.

2.3 Metódy úpravy vlákien

2.3.1 Plazmatická úprava

Plazmový reaktor s nízko teplotnou plazmou za zníženého tlaku

K experimentu bol zostavený a použitý plazmový reaktor, ktorý je vyobrazený na obrázku 17. Nutnosťou pre vytvorenie zníženého tlaku bola rotačná vákuová výveva, ktorá vytvára vákuum o hodnote 10–20 Pa. Hodnota tlaku bola meraná pomocou vákuometra typu Pirani.

Do reaktoru bol vpúšťaný pracovný plyn, v tomto prípade vzduch dávkovaný ihlovým ventilom. Dve elektródy, ktoré sú pripevnené na sklenenú trubicu s priemerom 40 mm, v ktorej sa nachádza sklenená banka, slúžia na vytvorenie plazmy. Sklenenú banku s reaktorom spája silikónová trubička. Celkový systém je napájaný generátorom výkonu sínusového vlnenia o frekvencii 13,56 MHz. Do plazmového reaktoru bol zavádzaný výkon 100 W.

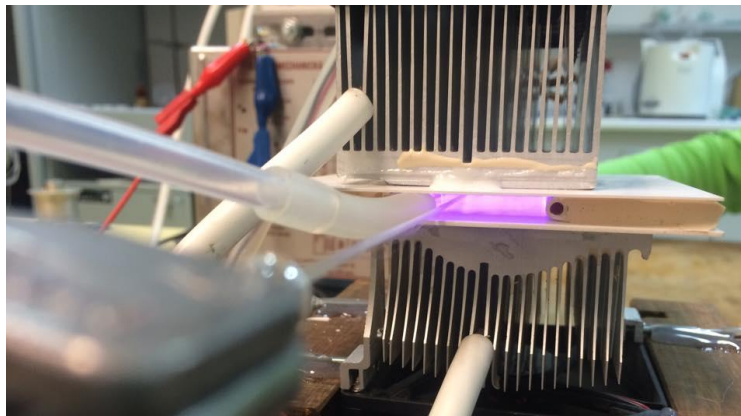
V banke sa nachádzalo celkom 15 zväzkov dlhých 15 cm, ktoré boli upravované plazmou po dobu desiatich minút. Sklenená banka rotovala vďaka motorčeka, ktorý sa nachádza na pravej strane aparatury.



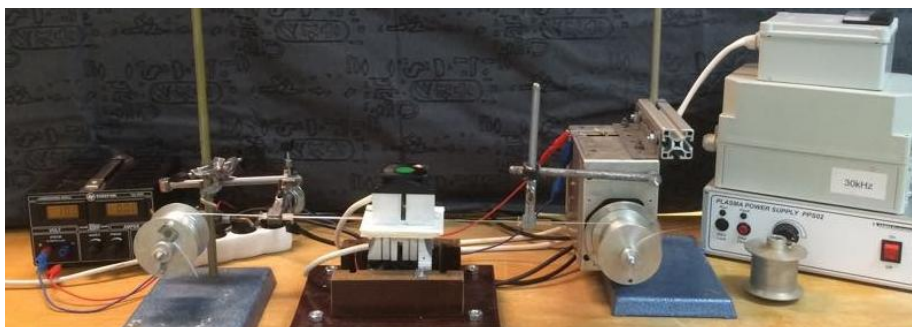
Obrázok 17: Sklenená banka naplnená vláknami počas plazmovania

Plazmový reaktor s nízkoteplotnou plazmou pri atmosférickom tlaku

Ďalším spôsobom úpravy vlákien bola nízkoteplotná plazma pri atmosférickom tlaku v zmesi vzduchu a argónu. Jednalo sa o dielektrický bariérový výboj (obrázok 18). Vlákná o dĺžke 4,5 m boli ťahané rýchlosťou 0,39 m/min po dobu 12,5 minúty skrz zónu výboja. Výkon dodávaný do systému nebolo možné vďaka typu použitého zariadenia merať. Nastavované bolo iba napätie na hodnotu 10 kV.



Obrázok 18: Dielektrický výboj pri atmosférickom tlaku



Obrázok 19: Kompletná zostava pre úpravu vlákien plazmou pri atmosférickom tlaku

2.3.2 Roztoková úprava

Silanizácia v roztoku etanolu

K úprave vlákien bol využitý 3-(trimetoxysilyl)propylmetakrylát (MPTMS). Vlastnosti sú zobrazené v *tabuľke 5*. Bol pripravený 3% roztok silanu, etanolu a vody (v pomere 80:20) o celkovom objeme 102,4 ml.

Tabuľka 5: Charakteristika MPTMS

Molekulová hmotnosť [g/mol]	248,4
Hustota [g/cm³]	1,045
Index Lomu	1,429
Bod varu [°C]	255
Bod vzplanutia [°C]	125
Minimálna plocha pokrytia [m²/g]	314

Výpočty

Množstvo MPTMS bolo vypočítané pomocou vzťahu (2) a (3):

$$X (hm. \%) = \frac{m_{silan}}{m_{voda} \cdot m_{e\,tanol}} \quad (2)$$

$$V_{silan} = \frac{m_{silan}}{\rho_{silan}} \quad (3)$$

Postup

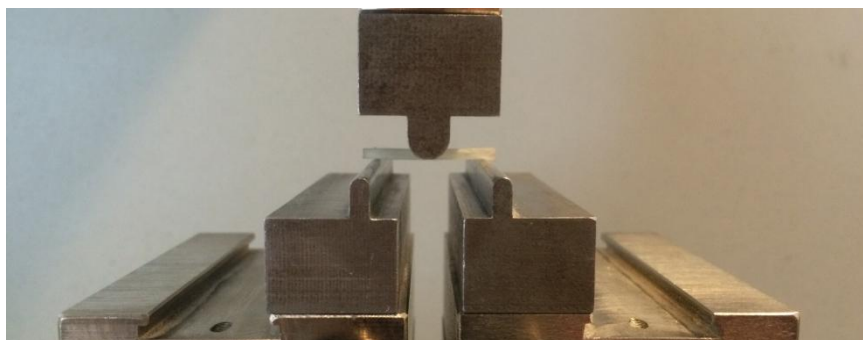
- 1) Do guľatej banky s plochým dnom bolo pridaných 80 ml etanolu a 20 ml vody. Následne bolo pridaných 2,4 ml MPTMS.
- 2) Počiatočné pH 9,06 bolo postupne upravené kyselinou octovou až na hodnotu 4,04.
- 3) Roztok bol ponechaný hydrolyzovať po dobu dvoch hodín.
- 4) Do zhydrolyzovaného roztoku boli pridané vlákna a bolo začaté zahrievanie. Roztok bol ponechaný mierne vriť po dobu štyroch hodín.
- 5) Vlákna boli z roztoku odstránené a ponechané sušiť v sušiarňi pri 80 °C po dobu 12 hodín.

2.4 Trojbodový ohybový test

Ohybová skúška bola prevádzaná za účelom získania porovnateľných údajov ohybových vlastností jednotlivých sérií vzoriek. Bol nameraný modul pružnosti a pevnosť v ohybe jednotlivých materiálov. Ide o ohybový test na špeciálnych podperách (*obrázok 20*). Geometria testu bola relevantná pre klinické aplikácie podľa normy *ISO 10477:2004(E)*. Obdĺžniková vzorka bola umiestnená na podperách vo vzájomnej vzdialenosti 20 mm. Rozmery podpier a tŕňa a ďalšie charakteristiky testu sú uvedené v *tabuľke 6*. Test bol prevádzaný na prístroji Zwick Z010/GmbH Ulm. Výstupom tohto merania bola maximálna sila, ktorá bola nutná na porušenie vzorky a z nej vypočítaná pevnosť v ohybe a modul pružnosti v ohybe.

Tabuľka 6: Parametre ohybovej skúšky

Priemer vrchného trňa [mm]	6,0
Priemer spodných podpier [mm]	3,0
Vzdialenosť spodných podpier [mm]	20
Rýchlosť vrchného trňa [mm/min]	50



Obrázok 20: Vzorka uložená v ocelových čeľustiach

2.5 Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM)

Po ohybovej skúške boli vzorky pozorované skenovacím elektrónovým mikroskopom EVO Zeiss/ LS10. Povrch vzoriek bol naprášený zlatom v inertnej atmosfére dusíku. Z každej série bolo urobených tri až šesť snímok v rôznych zväčšeniach, a to tak, aby bola viditeľná súdržnosť vlákna a matrice a bolo ich možné charakterizovať. V každej sérii bolo nutné spraviť snímku v inej časti vzorku vzhľadom na zľú viditeľnosť rozhrania vlákien a matrice v niektorých častiach. Väčšina snímok je spravená z okraja, prípadne z centrálnej časti lomovej plochy.

2.6 Termogravimetrická analýza (TGA)

TGA meria zmenu váhy vzorky ako funkciu teploty alebo času v stanovenej atmosfére a pri náraste teploty. Bol použitý termogravimetrický analyzátor TGA 6, Perkin Elmer/Waltham.

Použitím TGA bolo stanovené množstvo matrice a vlákien vo vzorkách, ktoré boli strihané približne na veľkosť 5 mm z pôvodnej veľkosti zo strednej časti vzorky, čo odpovedalo navážke cca 35 mg. Vzorka bola vždy umiestnená na platinovú platničku. Vzhľadom k časovej náročnosti nebolo TGA použité u všetkých vzoriek. Vždy bola vybraná vzorka s najlepšou a najhoršou hodnotou v pevnosti v ohybe. Pri sériách upravených plazmou boli dodatočne premerané z každej série ďalšie tri vzorky, ktoré pri ohybovej skúške podľahli ohybu pri pôsobení približne rovnakou silou. Meranie bolo začaté na 40 °C a ukončené pri 550 °C v inertnej dusíkovej atmosfére pri rýchlosti ohrevu 20 °C/min. Meranie od 550 °C do 560 °C prebiehalo v prítomnosti kyslíku ohrevom o rýchlosti 2 °C/min.

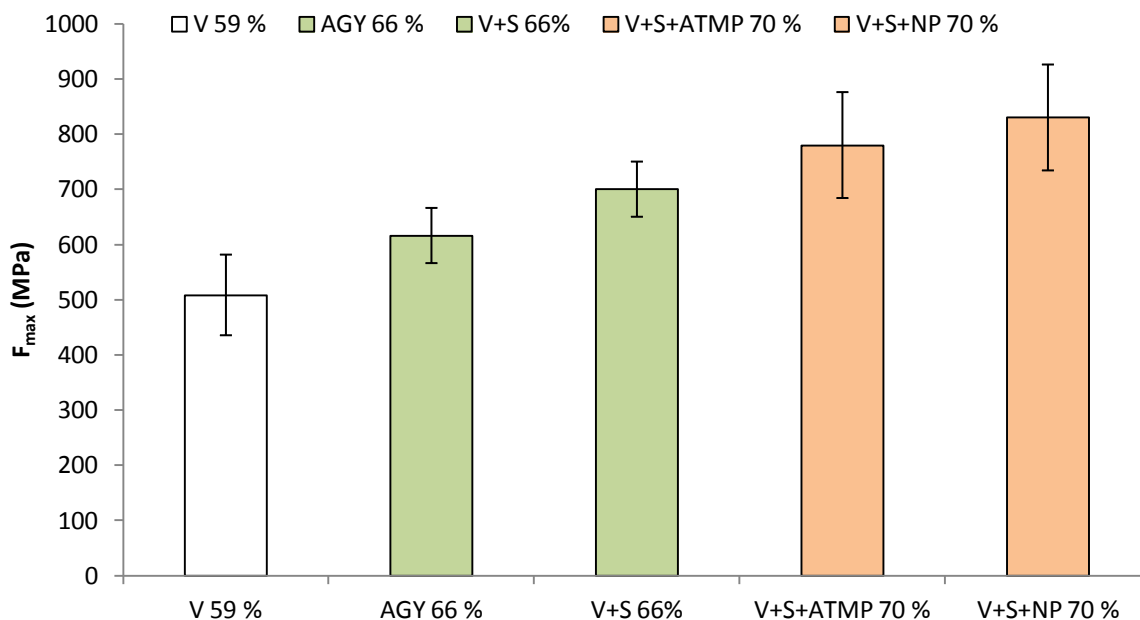
3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Bolo pripravených a pozorovaných 5 sérií vzoriek, ktoré sa líšili v použitých vláknach a typom úprav vlákien, pričom vždy bola použitá rovnaká matrica. Každá z 5 sérií obsahovala 8 až 12 vzoriek.

Modul pružnosti a pevnosť v ohybe boli stanovené ako priemer nameraných hodnôt v rámci každej série. Merania boli zaťažené veľkými chybami, to vyplýva najmä z ručného spôsobu tvorenia vzoriek. Meranie pevnosti mohlo byť ovplyvnené aj pri samotnom prevádzaní merania kvôli nepresnému uloženiu vzoriek na podpery.

Na *obrázku 21* je vyobrazený rozdiel v pevnosti medzi jednotlivými sériami. Z dôvodu nameraného pomerne výrazného efektu bola prevedená kontrola vzoriek kompozitov s ohľadom na reálny objemový zlomok výstuže. S využitím TGA analýzy boli stanovené hmotnostné úbytky matrice a tie boli prepočítané na objemové zlomky výstuže. V niekoľkých prípadoch boli zistené veľké rozdiely v objemovom zlomku, ktoré dosahovali rozpätie až 60-80 %. Vzhľadom k výsledkom, ktoré nám poskytla TGA analýza bolo uvážené, že série 1, 2, 3 sú neporovnateľné so sériami 5, 6. Napriek snahe o veľmi precíznu prácu s vláknami nastali zrejme veľké chyby v plnení. Veľmi jemné sklenené vlákna prechádzali niekoľkými procesmi, či už ručným strihaním, oplazmovaním alebo silanizáciou a následným sušením. Vlákna boli pred samotnou prípravou kompozitu tiež vážené, napriek tomu pravdepodobne došlo k vysokej redukcii pri zmáčaní vlákien v matrici a tiež následným sťahovaním zväzkov od prebytočnej matrice.

Priemerné hodnoty modulu pružnosti, pevnosť v ohybe a ich chyby sa nachádzajú v *tabuľke 7* a *8*.



Obrázok 21: Graf znázorňujúci rozdiel v pevnostiach jednotlivých sérií

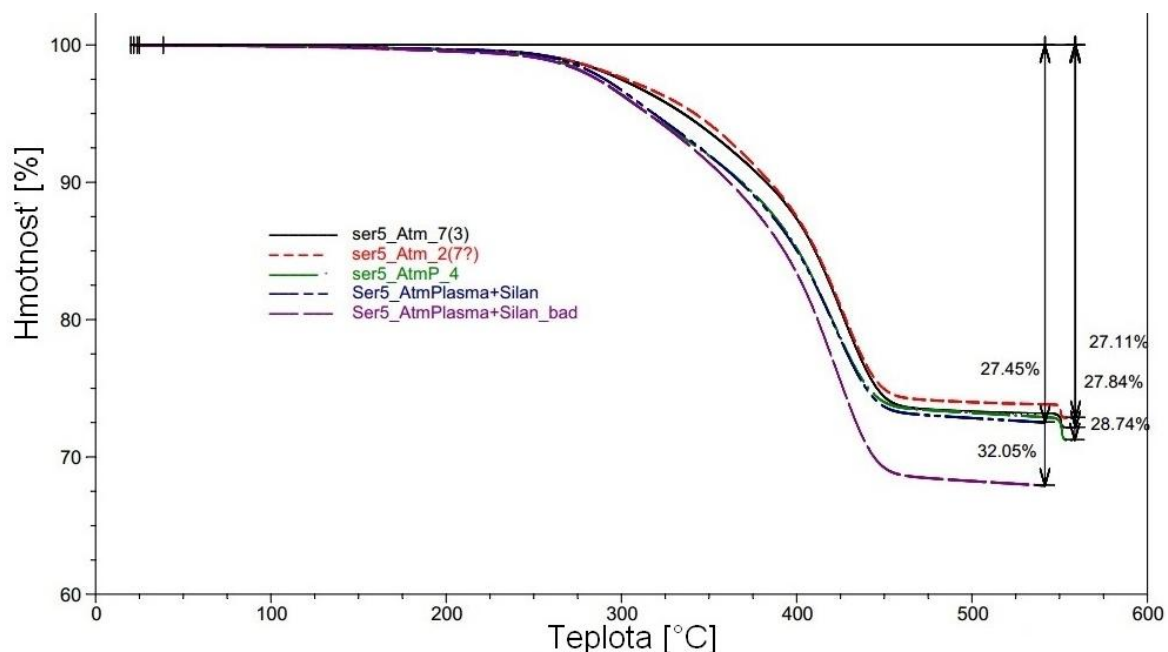
V sériách 5 a 6 bolo rozhodnuté podrobiť termogravimetrickej analýze vzorky, ktoré boli v grafoch z trojbodovej ohybovej skúšky vyobrazené ako extrémny a následne tiež pre stanovenie troch vzoriek, ktoré vykazovali podobné hodnoty modulu pevnosti a pružnosti. Pri sérii 5 sa objemové percentá plnenia vzoriek pohybovali od 68 obj.% do 72 obj.% a pri sérii 6 od 67 obj.% po 73 obj.%. Preto boli považované tieto série za porovnateľné. Vyplýva z nich, že opracovanie v nízkotlakovej plazme poskytlo nepatrne vyššiu pevnosť kompozitu. Tieto hodnoty sú však v rámci chyby porovnateľné.

Tabuľka 7: Priemerné hodnoty modulu pružnosti a chyba merania

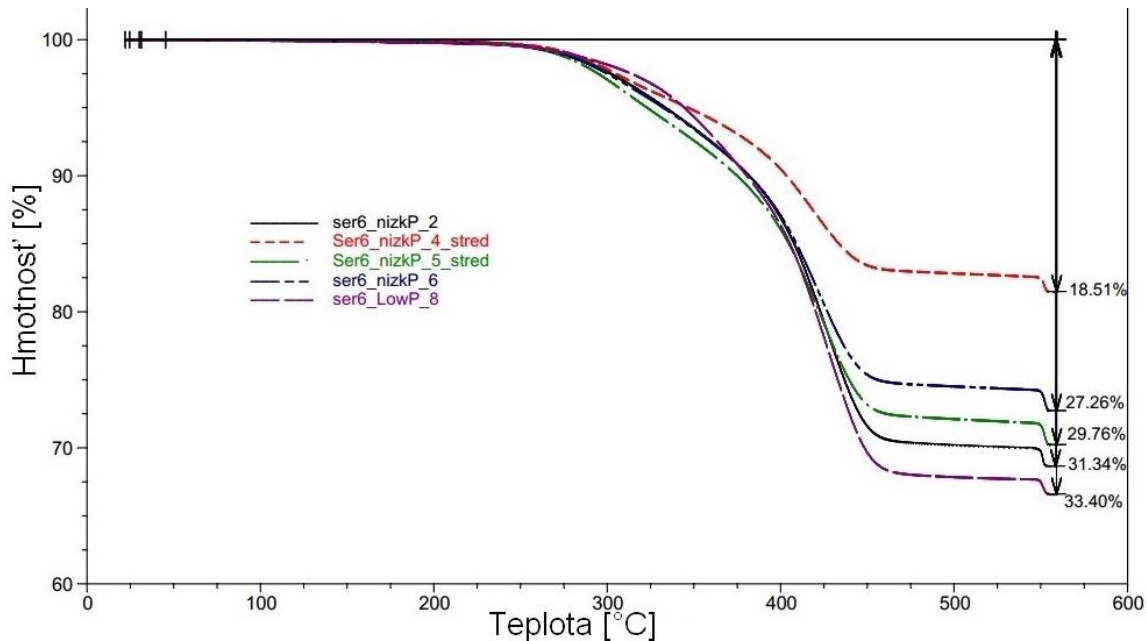
Séria	E-Modul [GPa]	Chyba E-Modul [GPa]
Séria 1	34,08	5,47
Séria 2	24,44	3,64
Séria 3	21,80	2,21
Séria 4	27,49	4,15
Séria 5	29,25	5,37

Tabuľka 8: Priemerné hodnoty pevnosti v ohybe a chyba merania, *v grafe bola vynesená hodnota po vyradení vzorkov o odlišnom objemovom zlomku

Séria	F_{\max} [MPa]	Chyba F_{\max} [MPa]
Séria 1	616,16	60,84
Séria 2	508,29	73,11
Séria 3	636,59 *	96,74
Séria 4	776,83	116,9
Séria 5	811,70	96,70



Obrázok 22: Graf znázorňujúci výsledok TGA analýzy pre Sériu 5



Obrázok 23: Graf znázorňujúci výsledok TGA analýzy pre Sériu 6

Zástupca každej série bol podrobený SEM mikroskopií. Sledovaný bol vplyv úpravy na charakter rozhrania matrice a vlákna.

Séria 1: Vzorky s referenčnými komerčnými upravenými vláknami (AGY)

Pre snímky SEM bolo vybrané miesto, kde vlákna boli viditeľné trčiace. Zo snímok (obrázok 24, 25) je viditeľné, že matrica sa na vláknach nachádza len lokálne a nie je možné určiť, či sú tieto útvary pevne spojené s vláknom alebo sú to len ležiace kúsky matrice vzniknuté pri lome.

Séria 2 : Vzorky s referenčnými čistými neupravenými vláknami (Vertex)

Na SEM snímkach (obrázok 26, 27) je viditeľné, že rozhranie matrice a vlákno nie je pevné, a že vlákna ostali prakticky holé.

Séria 3: Vzorky s osilanizovanými vláknami (Vertex)

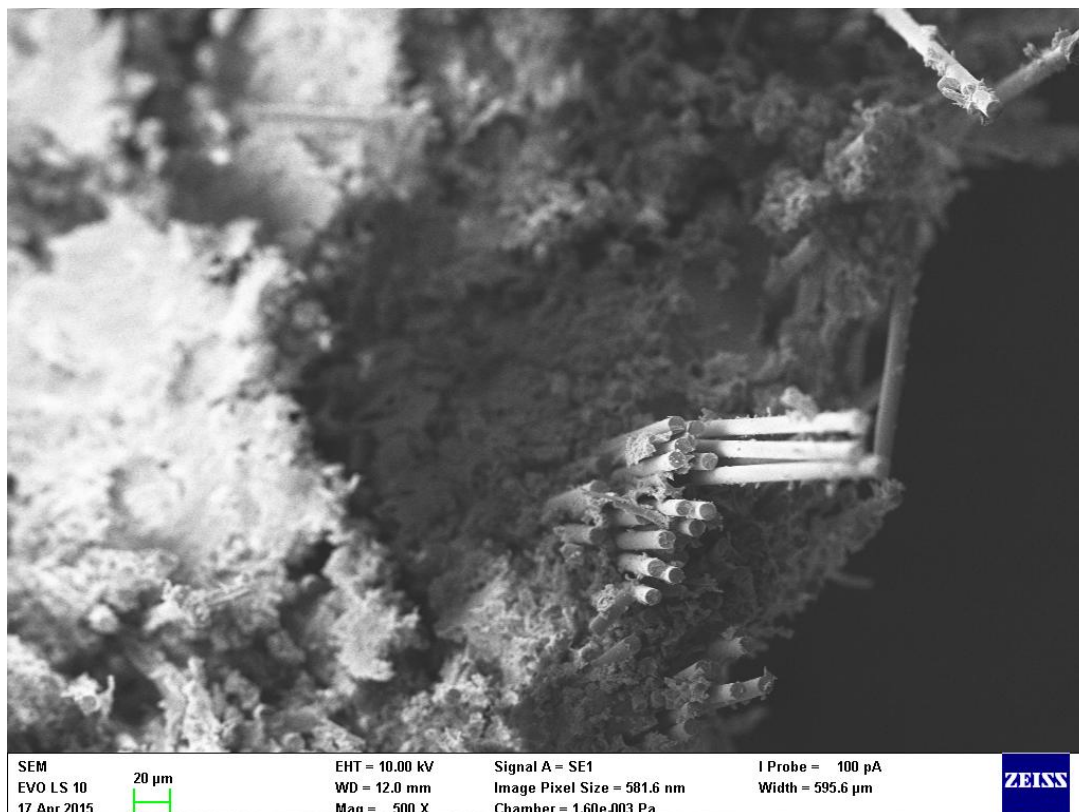
Na lomovej ploche nebolo možné nájsť miesto, kde trčia vlákna z matrice, preto zo snímky (obrázok 28, 29) nie je možné vyčítať rozdiel medzi čistými vláknami a osilanizovanými.

Séria 4: Vzorky s úpravou vlákien v ATM plazme a osilanizované (Vertex)

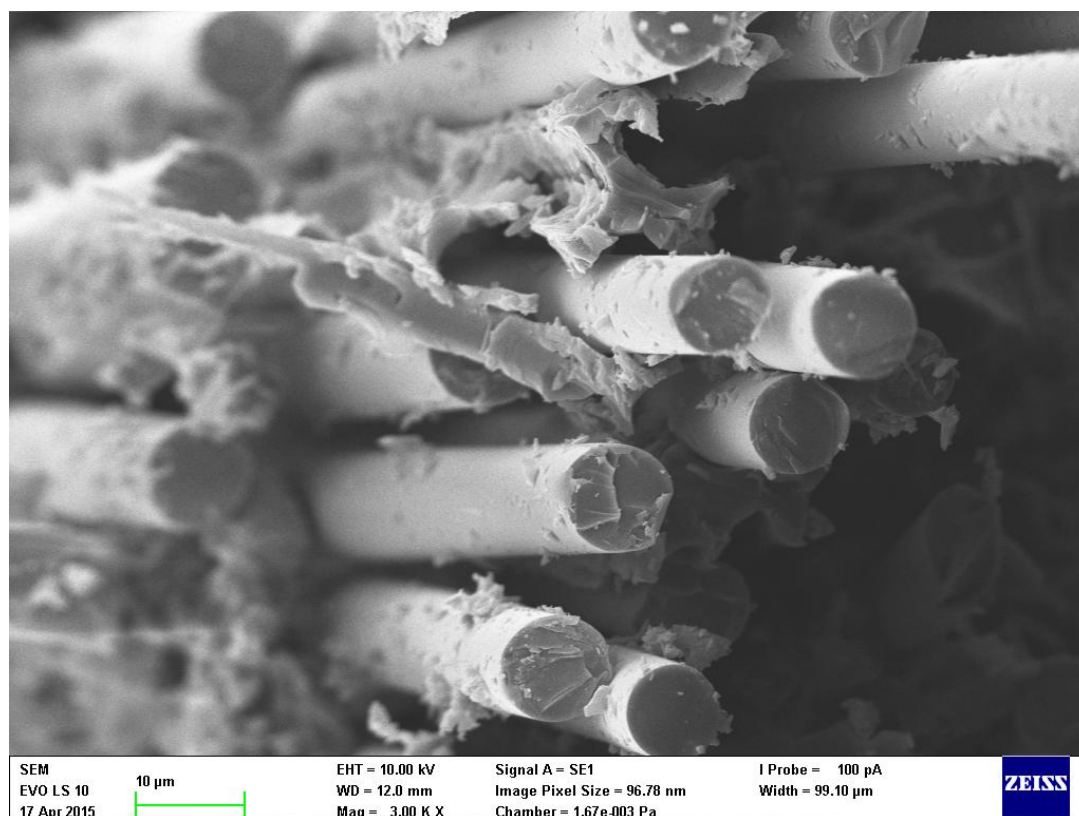
Na snímkach SEM (obrázok 30, 31, 32, 33) je viditeľné, že rozhranie matrice-vlákno je zrejme pevnejšie. Matrica sa zachytila na vláknach oproti predchádzajúcim sériám podstatne lepšie. Snímka zachycuje aj oblasť, kde vďaka pozdĺžnemu lomu matrice došlo k obnaženiu vlákien. V tomto mieste je celkom patrné, že je matrica veľmi dobre naviazaná na povrch vlákien. Z dostupných snímok však nie je možné konštatovať, či nejde iba o lokálny jav. Ten by sa dal v prípade relatívne nehomogénnej plazmy atmosférického výboja predpokladať.

Séria 5: Vzorky s úpravou vlákien v nízkotlakovej plazme a osilanizované (Vertex)

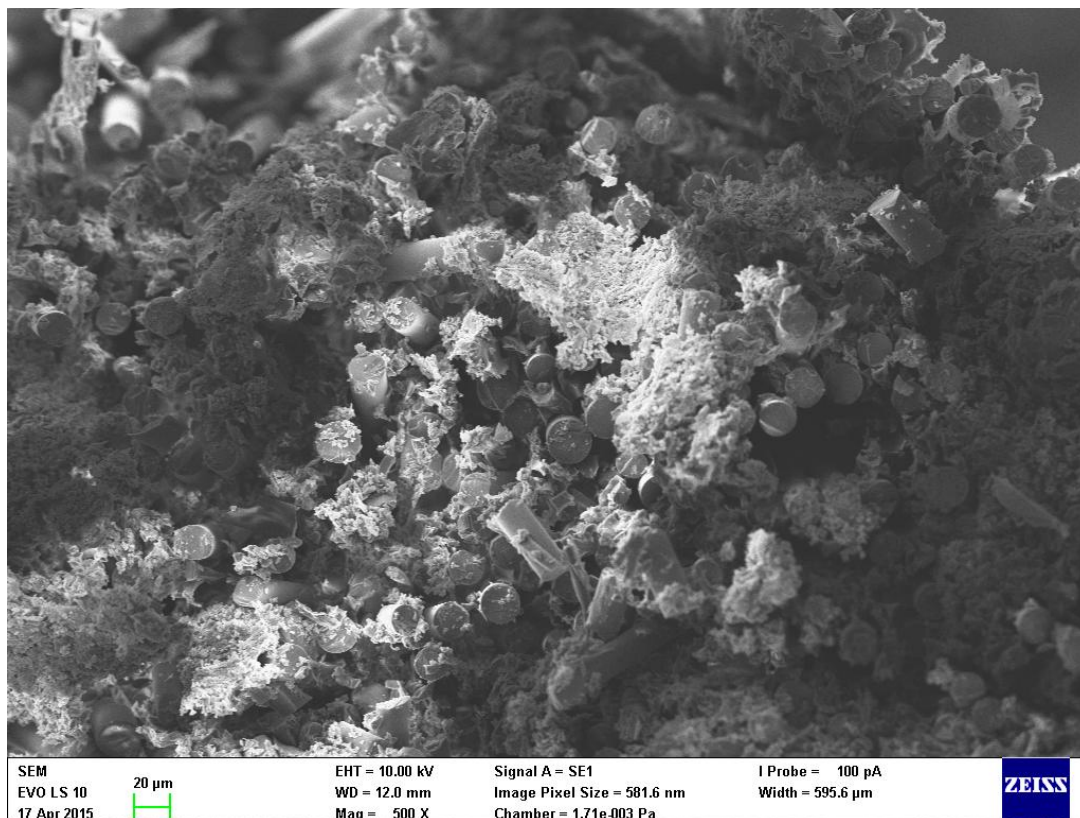
Na snímkach SEM (*obrázok 34, 35, 36, 37*) je viditeľné, že oplazmovanie v nízkom tlaku nemalo taký vplyv ako plazma atmosférická. Povrch vlákien pôsobí dojemom, že je dobre zmočený matricou, z porušeného rozhrania sa však dá súdiť, že adhézia nie je dostatočná.



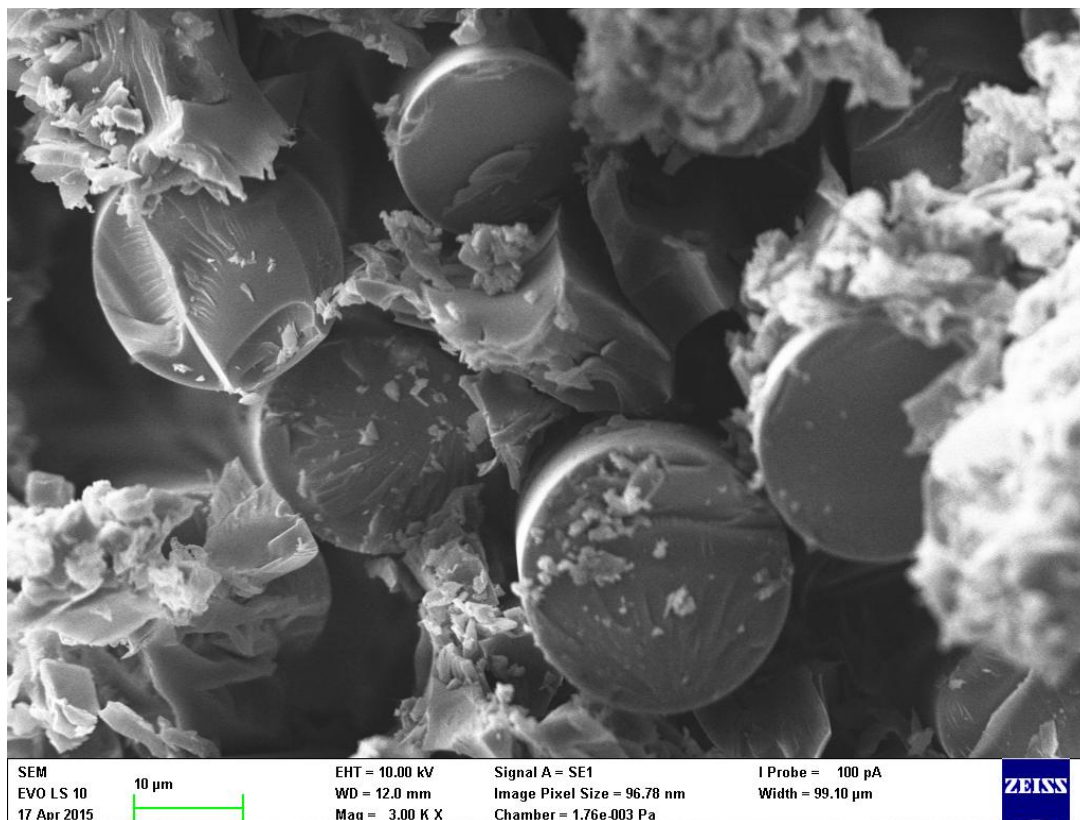
Obrázok 24: Snímka vzorky zo Série 1, zväčšenie 500 \times



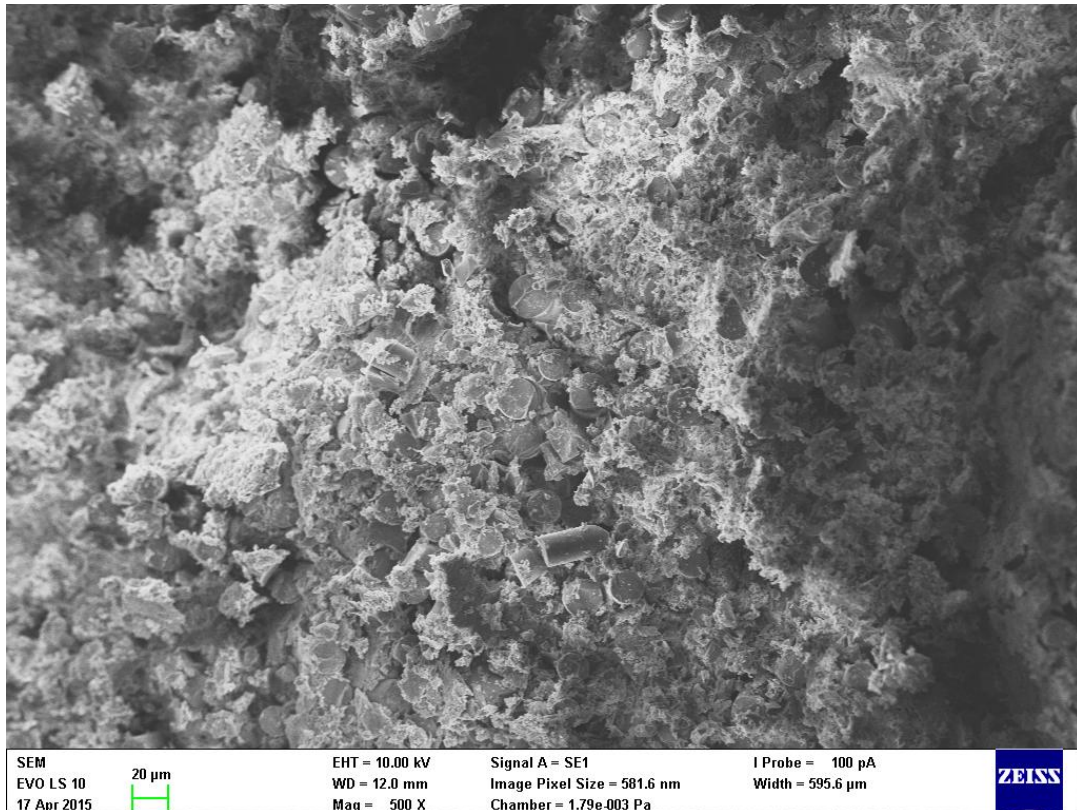
Obrázok 25: Snímka Série 1, zväčšenie 3000 \times



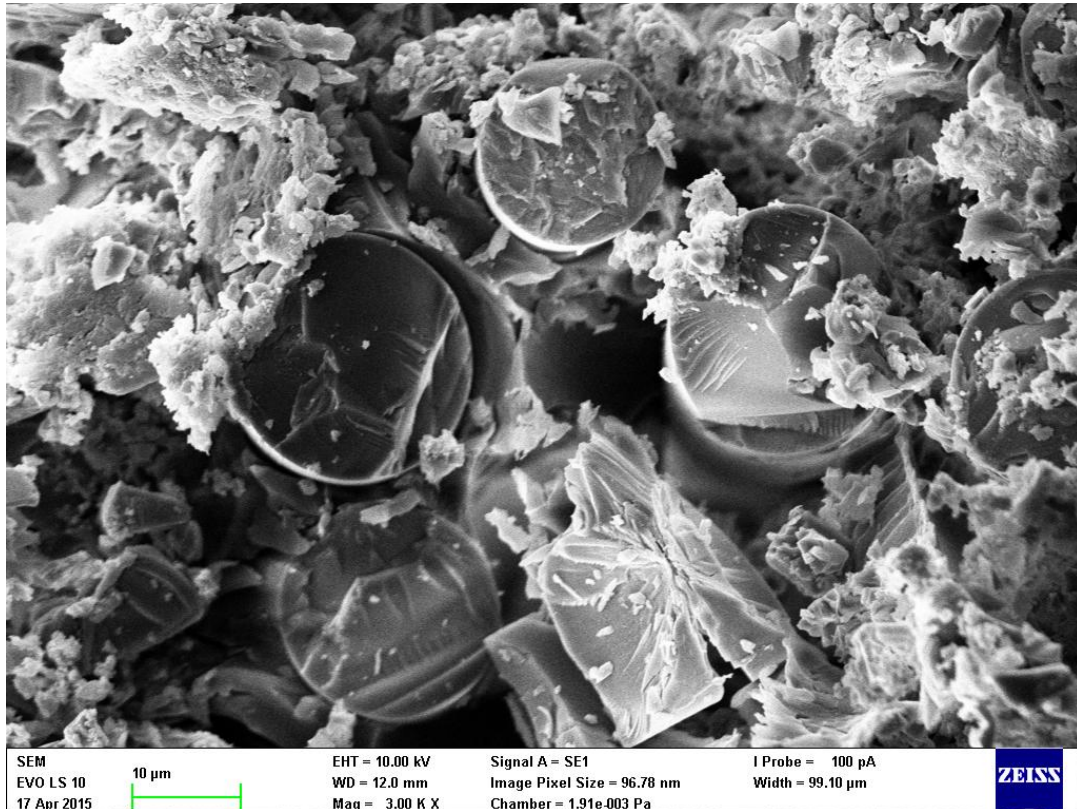
Obrázok 26: Snímka Série 2, zväčšenie 500 ×



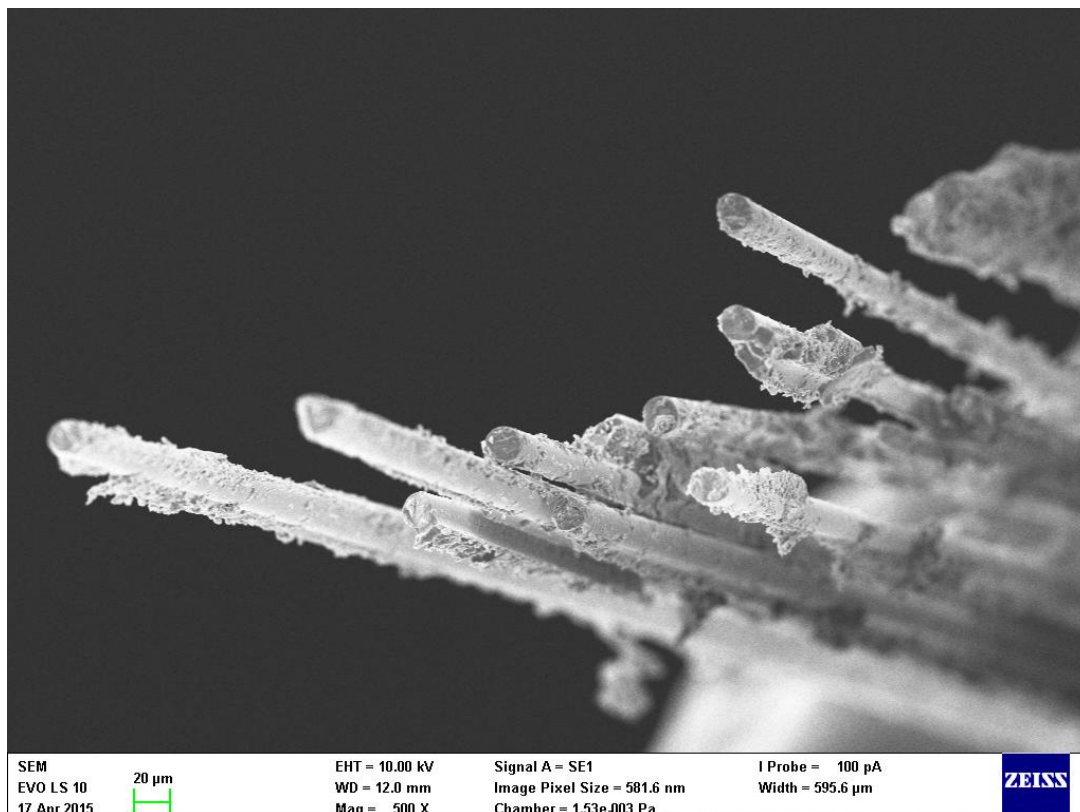
Obrázok 27: Snímka Série 2, zväčšenie 3000 ×



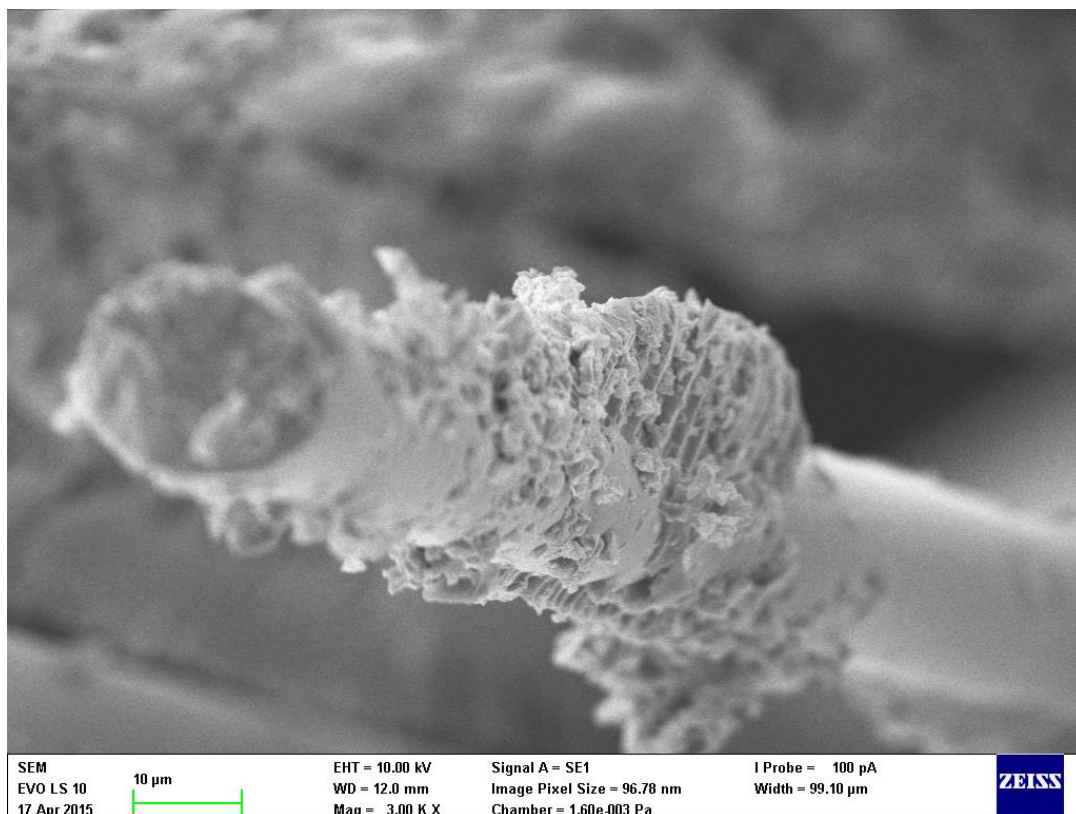
Obrázok 28: Snímka Série 3, zväčšenie 500 ×



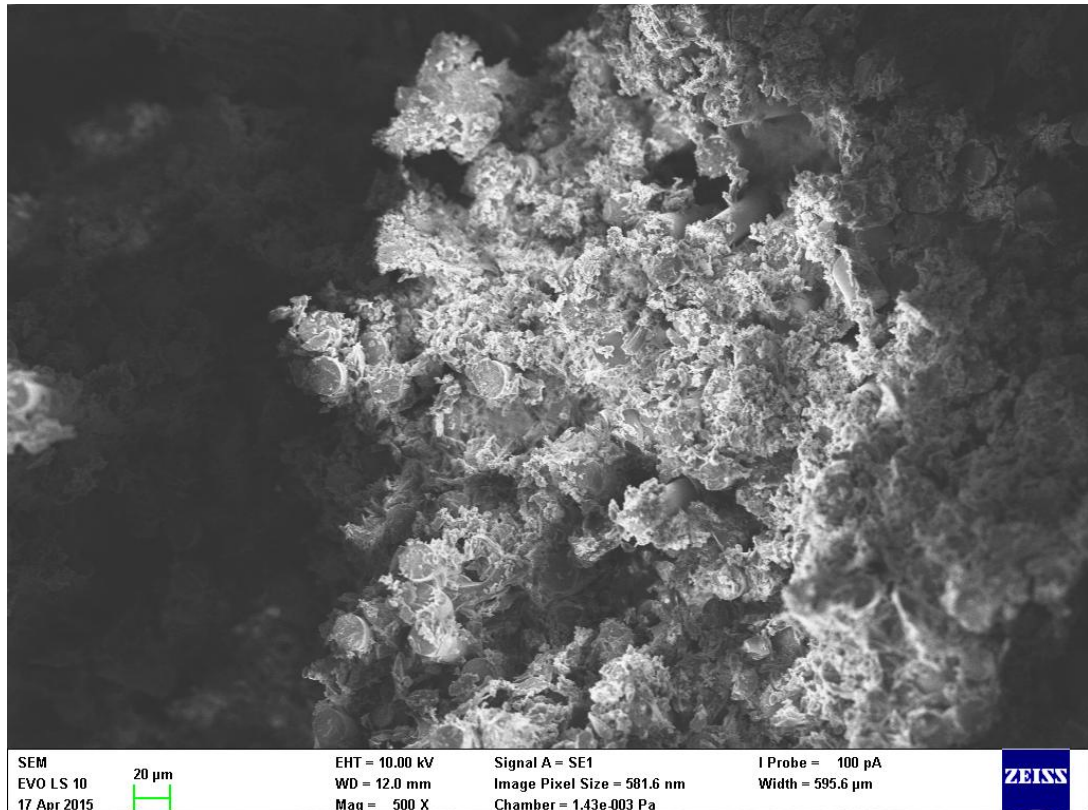
Obrázok 29: Snímka Série 3, zväčšenie 3000 ×



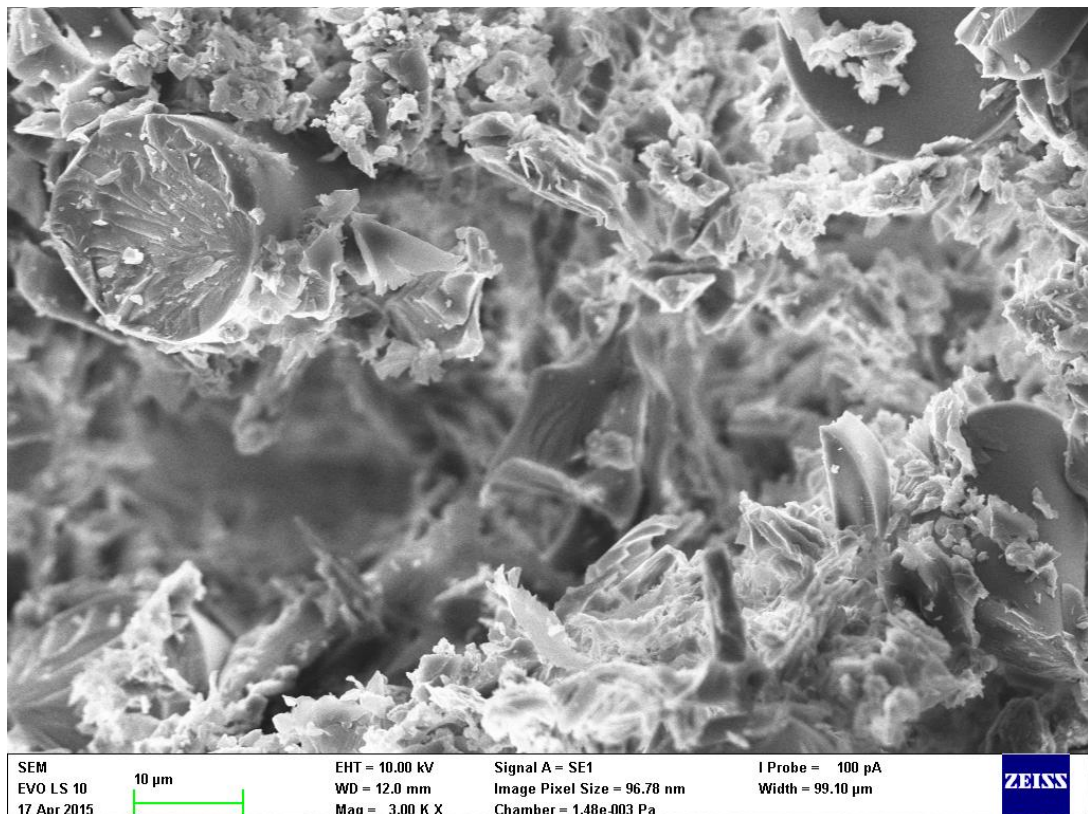
Obrázok 30: Snímka Série 4, zväčšenie 500 ×



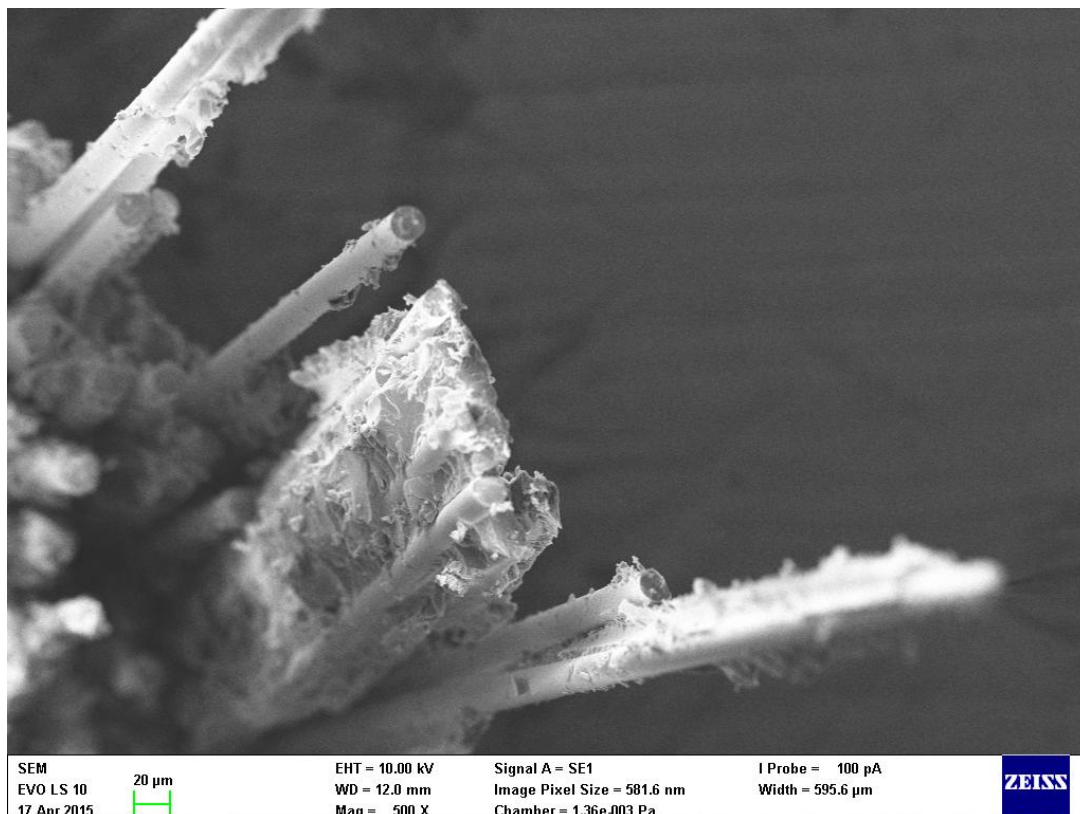
Obrázok 31: Snímka Série 4, zväčšenie 3000 ×



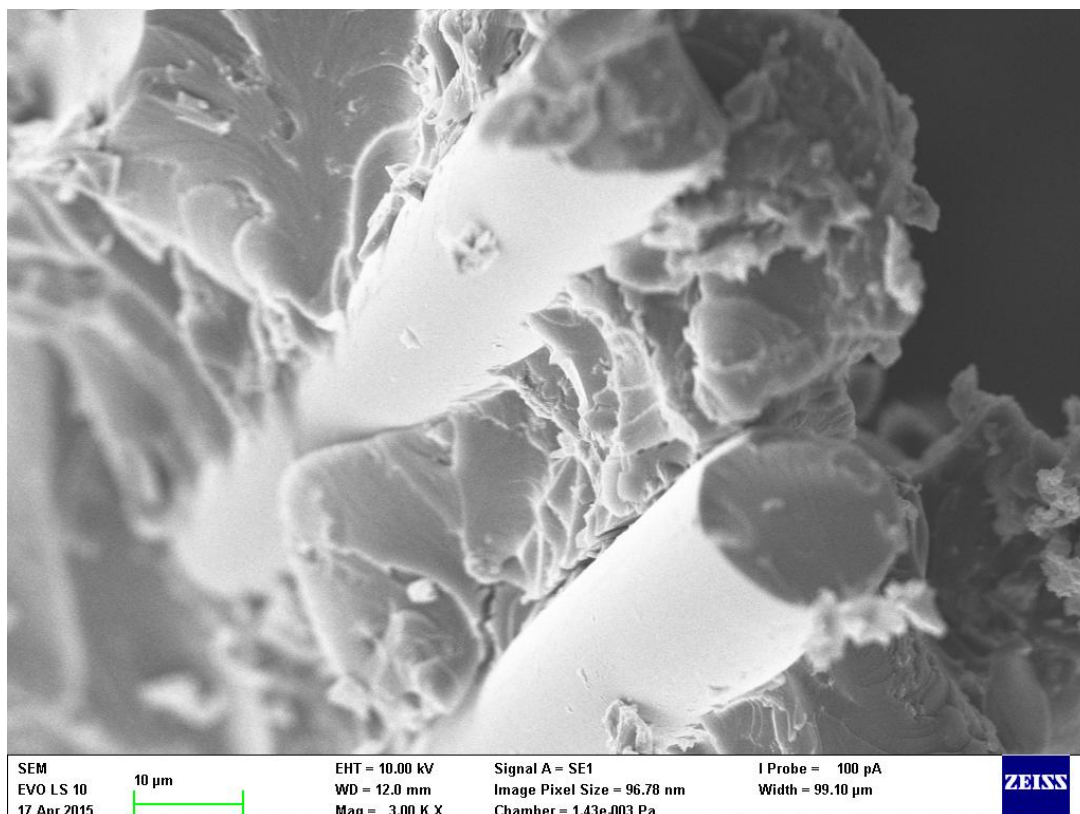
Obrázok 32: Snímka Série 4, zväčšenie 500 ×



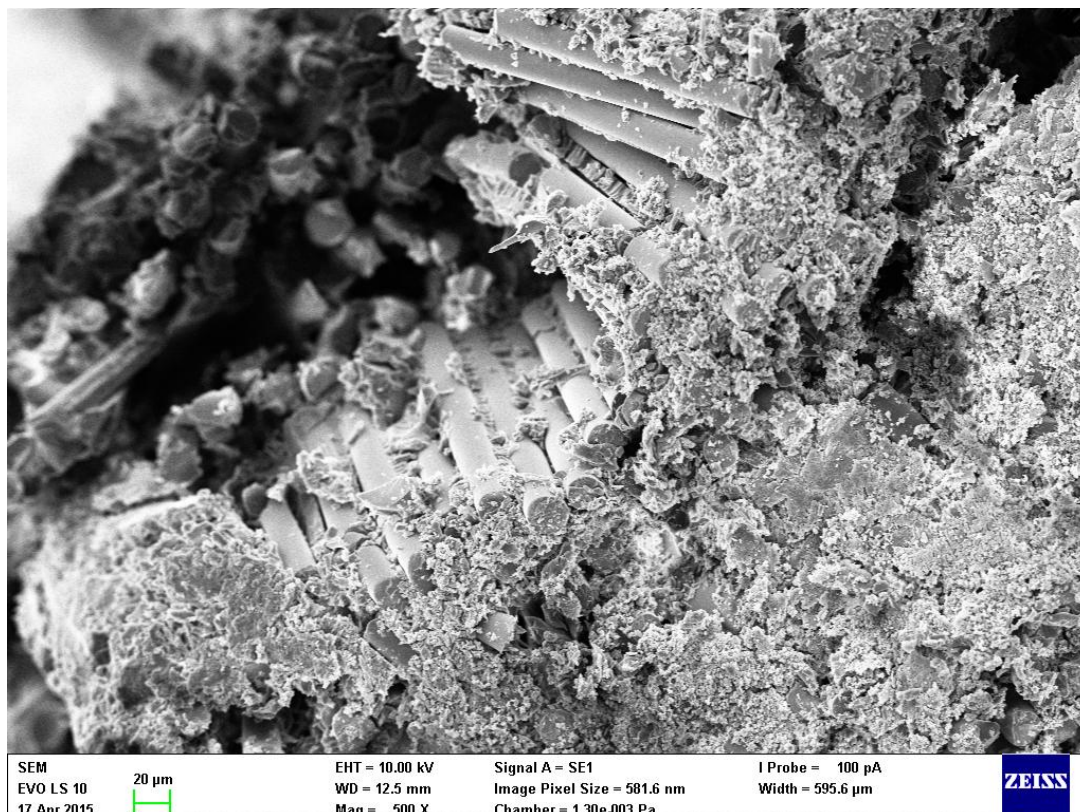
Obrázok 33: Snímka Série 4, zväčšenie 3000 ×



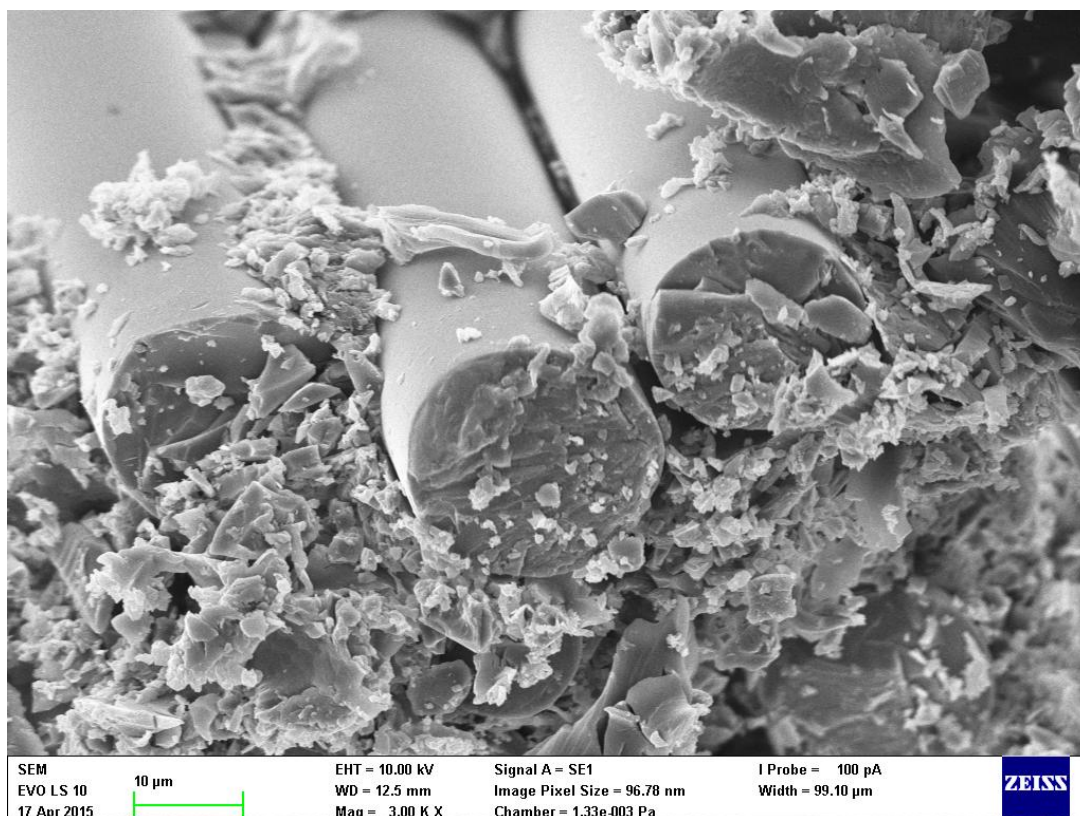
Obrázok 34: Snímka Série 5, zväčšenie 500 ×



Obrázok 35: Snímka Série 5, zväčšenie 3000 ×



Obrázok 36: Snímka Série 5, zväčšenie 500 ×



Obrázok 37: Snímka Série 5, zväčšenie 3000 ×

4 ZÁVER

Cieľom tejto bakalárskej práce bolo štúdium modifikácie povrchu vlákien pre aplikáciu v dentálnych kompozitoch tak, aby to malo vplyv na výsledné vlastnosti kompozitu ako celku. Ako plnivo boli použité dve druhy vlákna, a to vlákna z S-skla aj z E-skla. Boli vytvorené dve referenčné série vzoriek, jedna z čistých neupravených vlákien (Vertex), s ktorými sa ďalej pracovalo. Druhou referenciou boli komerčne upravené vlákna pre účely dentálnych kompozitných materiálov (AGY). Metódami pre modifikáciu boli zvolené dva spôsoby predúpravy vlákien v plazme, a to za zníženého tlaku a za atmosférického tlaku. Vlákna boli hneď po oplazmovaní silanizované roztokovou metódou. Rovnako tak boli silanizované čisté vlákna (Vertex). Silanizácia bola prevádzaná jednotným spôsobom pri kyslom pH, celkovo bola uskutočnená trikrát. Z takto pripravených vlákien bol vyrobený kompozitný materiál vo forme trávov metódou ručnej impregnácie vlákien matricou a následne ručným kladením zväzkov do silikónovej formy.

Vplyv použitej metódy úpravy povrch sklenených vlákien kompozitného materiálu na jeho vlastnosti bol sledovaný pomocou trojbodovej ohybovej skúšky a skenovacej elektrónovej mikroskopie. Zo snímok je viditeľný rozdiel medzi kompozitami z vlákien čistých (Vertex) a ostatných upravených. Medzi jednotlivými úpravami je veľmi ťažké hľadať rozdiely. Výnimkou je úprava pomocou atmosférickej plazmy, kde boli nájdené miesta trčiacich vlákien, ktoré boli pokryté matricou. Došlo teda zrejme k lokálnemu zlepšeniu adhézie matrice k vláknu.

Kontrolná TGA analýza hodnotiaca reálny objemový zlomok výstuže v kompozite poukázala na skutočnosť, že sa nepodarilo pripraviť všetky vzorky v napred stanovenom objemovom zlomku. Bolo to spôsobené zrejme nedokonalou metódou ručnej prípravy kompozitných vzoriek. Z tohto dôvodu boli porovnané medzi sebou len série, ktoré mali porovnateľný objemový zlomok. Najnižšiu hodnotu pevnosti v ohybe vykazovali vzorky z čistých vlákien Vertex, no tie mali najnižší objemový zlomok vlákien v matrici. Zaujímavým výsledkom bolo porovnanie vzoriek pripravených z laboratórne silanizovaných vlákien E-skla Vertex a vzoriek z komerčne silanizovaných vlákien S-skla AGY. Cez rozdielny typ skla bola nameraná vyššia hodnota pevnosti u vzoriek silanizovaného vlákna Vertex. Vzhľadom počtu vzoriek a odchýlkam v objemových zlomkoch jednotlivých vzoriek je nutné výsledok ďalej overiť na väčšej sérii vzoriek, ktoré by boli pripravené strojovo. Porovnateľné objemové zlomky posledných sérií, u ktorých bola použitá úprava pomocou plazmy, dovolili porovnať ich pevnosti. Tie sú však v rámci rozptylu hodnôt porovnateľné, avšak priemerná hodnota pevnosti bola zistená vyššia v prípade nízkotlakovej plazmy. Tento fakt by mohol korešpondovať s vyššou homogenitou nízkotlakového výboja. Napriek tomu, že podľa snímok SEM atmosférická plazma zrejme umožňuje zvýšiť adhéziu, nastáva tak zrejme len lokálne a výsledný efekt nie je dostačujúci.

5 LITERATÚRA

- [1] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Brno: VUT, 2003. ISBN 80-214-2443-5.
- [2] MILNE, I, R RITCHIE a B KARIHALOO. *Comprehensive structural integrity. 1st ed.* Boston: Elsevier/Pergamon, 2003, 10 v. ISBN 00804415059.
- [3] HAYES, Brian S. a Luther M. GAMMON. *Optical Microscopy of Fiber-Reinforced Composites*. Ohio: ASM International, 2011. ISBN 978-1-61503-044-6.
- [4] DANDEKAR, Chinmaya R. a Yung C. SHIN. *Modeling of machining of composite materials: A review. International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 2012, č. 57, s. 102-121. DOI: 10.1016.
- [5] <http://www.dentalcrafters.net/index.php?cID=69> [cit. 23.12. 2014]
- [6] CAMPBELL, F. 2004. *Manufacturing processes for advanced composites*. Oxford: Elsevier, 517 s. ISBN 18-561-7415-8.
- [7] EICHHORN, S.J., M. JAFFE, T. KIKUTANI a J.W.S. HEARLE. *Handbook of Textile Fibre Structure, Volume 2 - Natural, Regenerated, Inorganic and Specialist Fibres*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2009. ISBN 978-1-84569-730-3.
- [8] E. Fitzer, *Carbon Fibers Filaments and Composites*, edited by J.L. Figueiredo, C.A. Bernardo, R.T.K. Baker, and K.J. Huttinger, Kluwer Academic, Dordrecht, 1990, pp. 3-41.
- [9] CHUNG, Deborah D.L. *Carbon Fiber Composites*. Newton: Elsevier, 1994. ISBN 978-0-7506-9169-7.
- [10] BEVAN, Graham L., Keith B ARMSTRONG a William F. COLE. *Care and Repair of Advanced Composites (2nd Edition)*. Warrendale: Society of Automotive Engineers, Inc., 2005. ISBN 978-0-7680-1062-6.
- [11] MATHER,, Robert R. a Roger H. MATHER,. *Chemistry of Textile Fibres*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2011. ISBN 978-1-84755-867-1
- [12] CAMPBELL, F.C.:. *Structural Composite Materials*. Ohio: ASM International, 2010. ISBN 978-1-61503-037-8.
- [13] ERHARD, Gunter. *Designing with Plastics*. Munich: Hanser Publishers, 2006. ISBN 978-1-56990-386-5.

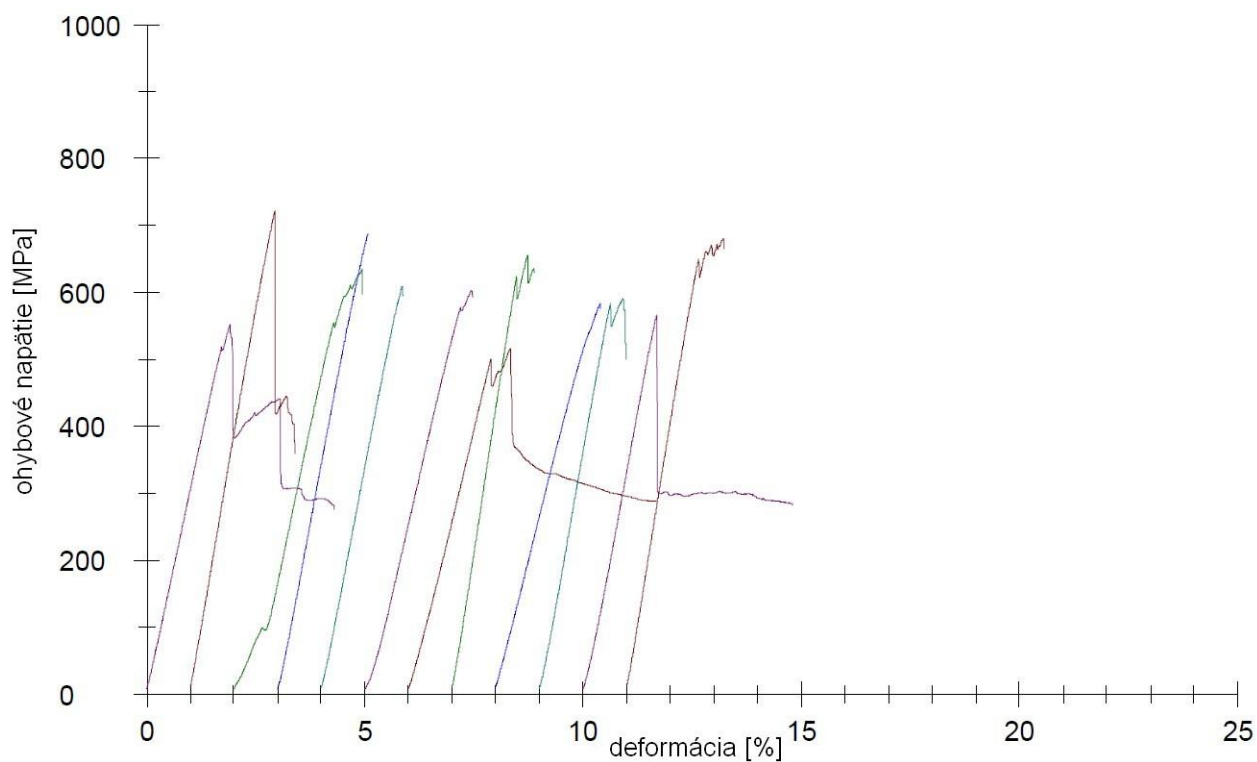
- [14] MAKSIMKIN, Aleksey, Sergey KALOSHKIN, Mikhail ZADOROZHNYI a Victor TCHERDYNTSEV. *Comparison of shape memory effect in UHMWPE for bulk and fiber state. Journal of Alloys and Compounds*. 2014, vol. 586, S214-S217.
- [15] ZHENG, Zhen, Xiancong HUANG, Yan LI, Nianci YANG, Xinling WANG a Meiwu SHI. *Influence factors of internal structure and interfacial compatibility of UHMWPE fiber/SEBS resin composites: Processing parameters, structure of fiber and nature of resin. Composites Part B: Engineering*. 2012, vol. 43, issue 3, s. 1538-1544.
- [16] STRONG, A. Brent. *Fundamentals of Composites Manufacturing - Materials, Methods, and Applications*. 2. vyd. Dearborn, Michigan: Society of Manufacturing Engineers (SME), 2008. ISBN 978-1-61344-967-7.
- [17] BAILLIE, Caroline. *Green Composites - Polymer Composites and the Environment*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2004. ISBN 978-1-85573-739-6.
- [18] KURTZ, Steven M. *PEEK Biomaterials Handbook*. Oxford: Elsevier, 2012. ISBN 978-1-4377-4463-7.
- [19] KURTZ, Steven M. *UHMWPE Biomaterials Handbook - Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement and Medical Devices (2nd Edition)*. Burlington: Elsevier, 2009. ISBN 978-0-12-374721-1.
- [20] RUFÉ, Philip D. 2013. *Fundamentals of manufacturing*. 3rd ed. Dearborn, Mich.: Society of Manufacturing Engineers, xxii, 684 p. ISBN 978-087-2638-709.
- [21] RATNA, Debdatta. *Handbook of Thermoset Resins*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: Smithers Rapra Technology, 2011. ISBN 978-1-84735-410-5.
- [22] MATYSOVÁ, D. *Krátkovláknové kompozity pro stomatologické aplikace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 56 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Poláček Ph.D.
- [23] HIN, Teoh Swee. *Engineering Materials for Biomedical Applications*. Singapore: World Scientific, 2004. ISBN 978-981-256-061-2. WYPYCH, George. *Handbook of Polymers*. Toronto: ChemTec Publishing, 2012. ISBN 978-1-895198-47-8.
- [24] KENNETH J. ANUSAVICE, Kenneth J. Chiayi Shen. 2013. *Phillips' science of dental materials*. 12th ed. St. Louis, Mo: Elsevier/Saunders, xxii, 684 p. ISBN 978-143-7724-189.
- [25] ARSHADY, Reza. *Desk Reference of Functional Polymers: Syntheses and Applications*. American Chemical Society, 1997, s. 719-737. ISBN 0-8412-3469-8.
- [26] 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.

- [27] STANSBURY, J.W a J.M ANTONUCCI. *Dimethacrylate monomers with varied fluorine contents and distributions. Dental Materials.* 1999, vol. 15, issue 3, s. 166-173.
- [28] NICHOLSON, John W. *Polyacid-modified composite resins (“compomers”) and their use in clinical dentistry. Dental Materials.* 2007, vol. 23, issue 5, s. 615-622.
- [29] MOSZNER, Norbert a Ulrich SALZ. *New developments of polymeric dental composites. Progress in Polymer Science.* 2001, vol. 26, issue 4, s. 535-576.
- [30] PEUTZFELDT, Anne. *Resin composites in dentistry: the monomer systems. European Journal of Oral Sciences.* 1997, c. 105, s. 97-116. ISSN 0909-8836.
- [31] LUNG, Christie Ying Kei a Jukka Pekka MATINLINNA. *Aspects of silane coupling agents and surface conditioning in dentistry: An overview. Dental Materials.* 2012, vol. 28, issue 5, s. 467-477.
- [32] MATINLINNA, Jukka P., Lippo V.J. LASSILA a Pekka K. VALLITTU. *The effect of five silane coupling agents on the bond strength of a luting cement to a silica-coated titanium. Dental Materials.* 2007, vol. 23, issue 9, s. 1173-1180.
- [33] NIHEI, Tomotaro, Alp DABANOGLU, Toshio TERANAKA, Shigeaki KURATA, Katsura OHASHI, Yukishige KONDO, Norio YOSHINO, Reinhard HICKEL a Karl-Heinz KUNZELMANN. *Three-body-wear resistance of the experimental composites containing filler treated with hydrophobic silane coupling agents. Dental Materials.* 2008, vol. 24, issue 6, s. 760-764.
- [34] <http://www.dentapreg.eu/Dentists/Home> [cit. 24.12. 2014]
- [35] LI, Rongzhi, Lin YE a Yiu-Wing MAI. Application of plasma technologies in fibre-reinforced polymer composites: a review of recent developments. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 1997, vol. 28, issue 1, s. 73-86. DOI: 10.1016/S1359-835X(96)00097-8.

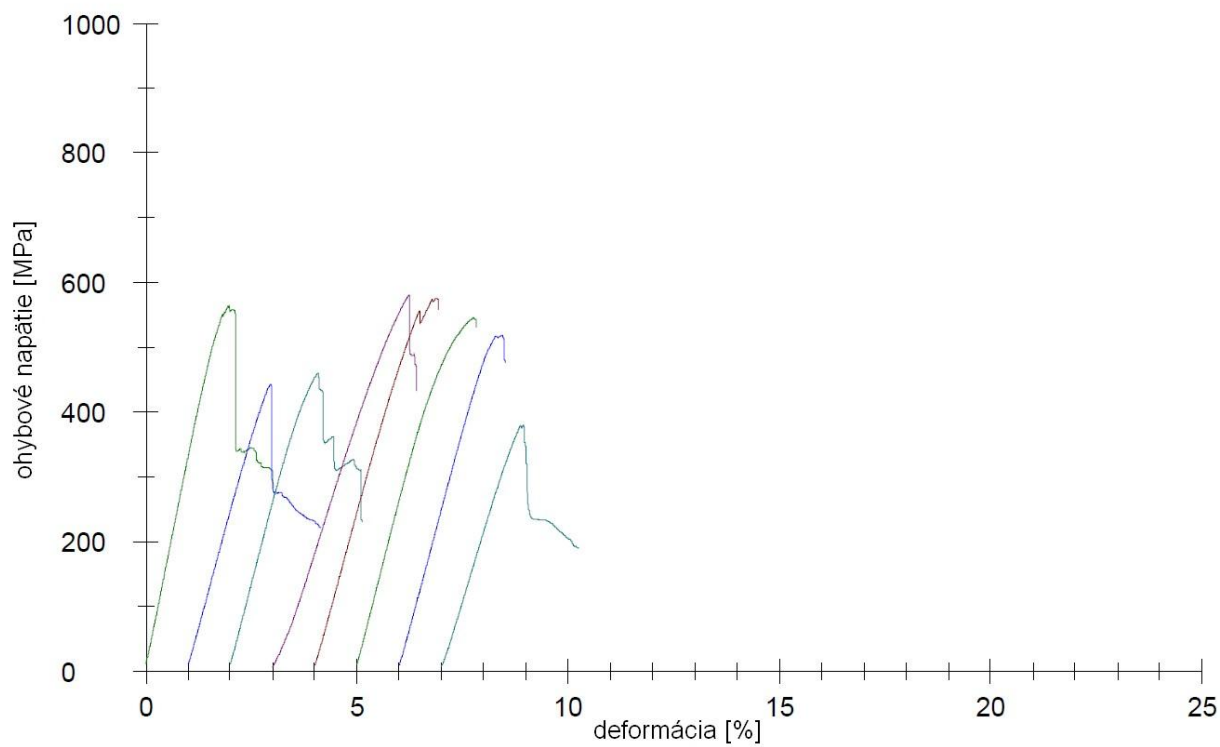
6 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK

obj. %	objemových %
hm.%	hmotnostných %
mol.%	molárnych %
MPTMS	γ -metacryloxypropyltrimetoxy silan
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
D₃ MA	dodekandioldimetakrylát
TEGDMA	trietylenglykoldimetakrylát
PEGDMA	polyetylenglykoldimetakrylát
MMA	metylmetakrylát
EDMA	etylenglykol dimetakrylát
PAN	polyakrylonitril
UHMWPE	ultra high molecular weight polyethylene (vysokomolekulární polyetylen)
CQ	camphorquinone
SEM	skenovacia elektrónová mikroskopia
TGA	termogravimetrická analýza

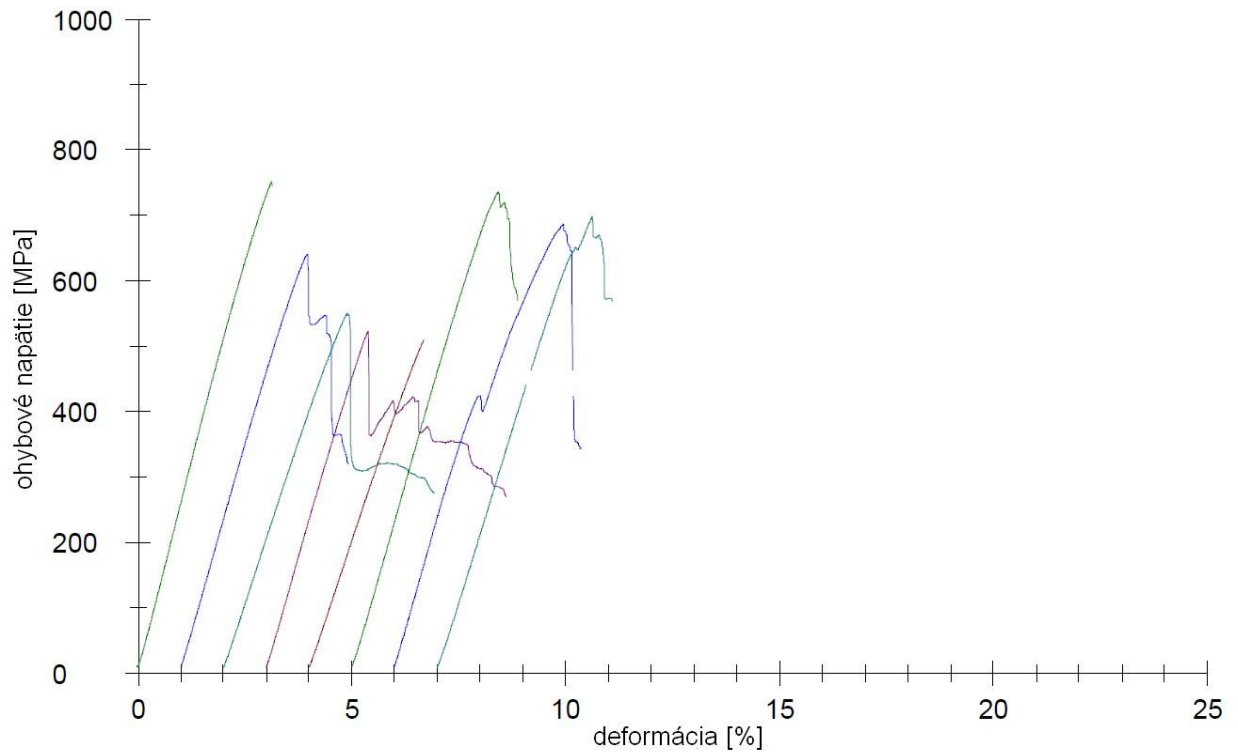
7 PRÍLOHY



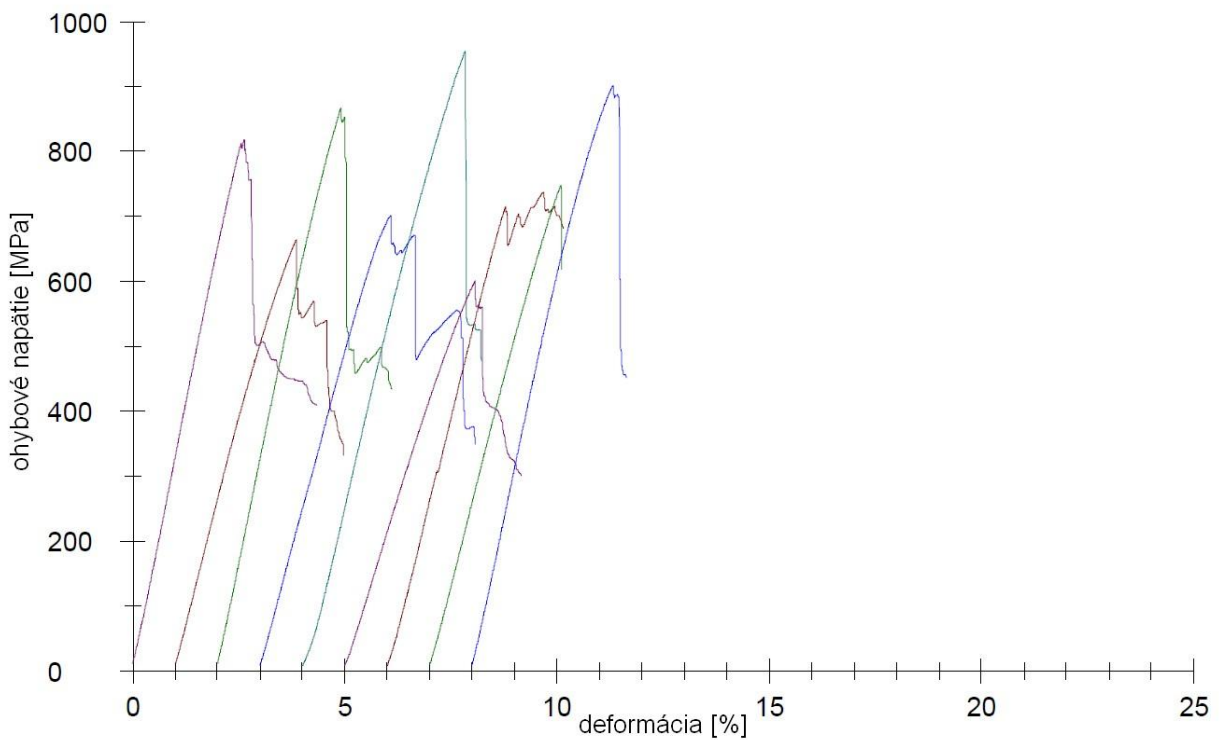
Obrázok 39: Výstup merania pre ohybovú skúšku, séria 1



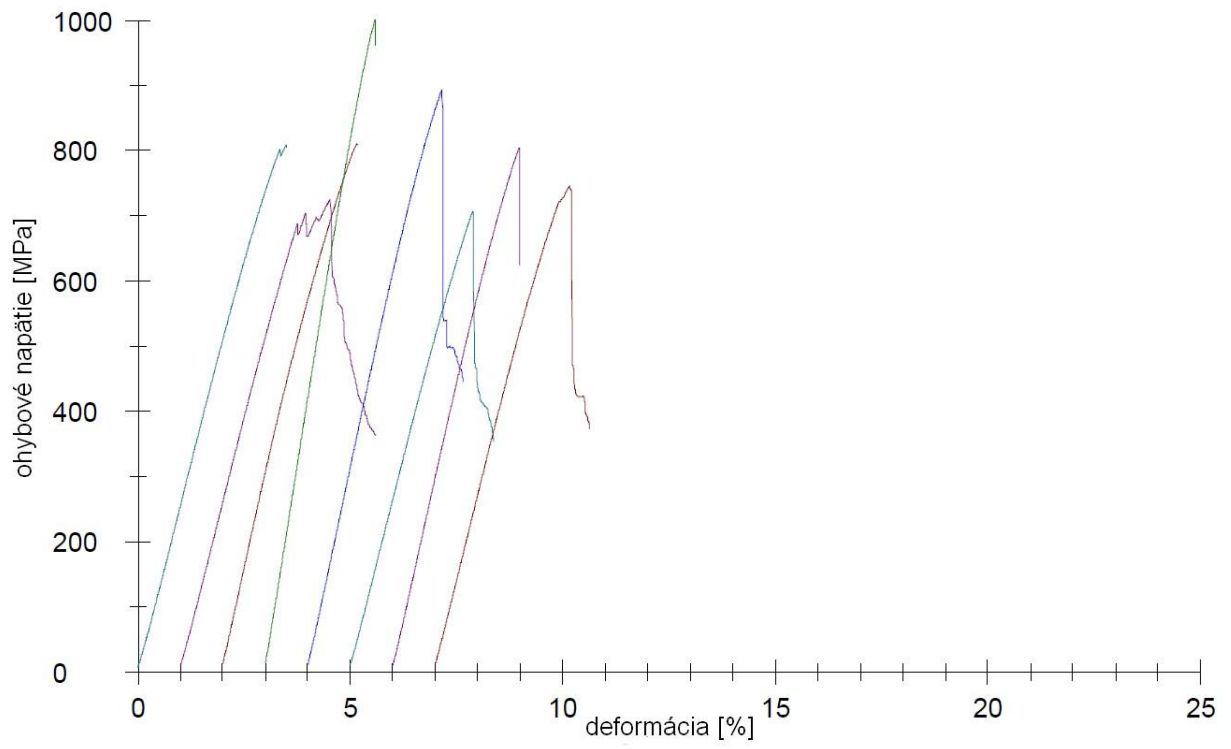
Obrázok 40: Výstup merania pre ohybovú skúšku, séria 2



Obrázok 41: Výstup merania pre ohybovú skúšku, séria 3



Obrázok 42: Výstup merania pre ohybovú skúšku, séria 4



Obrázok 43: Výstup merania pre ohybovú skúšku, séria 5