



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

HYBRIDNÍ KOMPOZITY NA BÁZI METAKRYLOVÉ MATRICE

HYBRID COMPOSITE BASED ON DENTAL MATRIX

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Zuzana Almásyová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.

BRNO 2016



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0934/2015** Akademický rok: **2015/2016**
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student(ka): **Zuzana Almásyová**
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:

Hybridní kompozity na bázi metakrylové matrice

Zadání bakalářské práce:

Studium vlivu přídavku korundového plniva na mechanické vlastnosti experimentálního dentálního kompozitu na bázi dimethakrylátové matrice.

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2016

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.

Zuzana Almásyová
Student(ka)

Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

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

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývala studiem vlivu přídavku korundového plniva na mechanické vlastnosti experimentálního kompozitu na bázi dimethakrylátové matrice.

V teoretické části jsou charakterizované důležité vlastnosti a aspekty částicového kompozitu, mechanika kompozitu a možnosti povrchové úpravy plniv.

Studovaným materiálem byla dimethakrylátová matrice s částicovým mikro-plnivem v podobě barnatého skla a nano-plnivem ve formě korundu. Plnivo bylo upraveno dvěma metodami silanizace. Výsledná povrchová úprava plniva byla zkoumána pomocí termogravimetrické analýzy a infračervené spektroskopie. Morfologie lomových ploch byly sledovány pomocí skenovací mikroskopie se záměrem charakterizovat dispergaci částic v matrici. Mechanické vlastnosti připraveného kompozitního materiálu byly určeny ohybovou zkouškou.

Byla stanovena nejvhodnější metoda silanizace částicového plniva. Přídavek korundu měl nepříznivý vliv na výsledné mechanické vlastnosti připraveného kompozitního materiálu.

ABSTRACT

This bachelor's thesis deals with the study of the effect of alumina fillers addition on mechanical properties of experimental composite based dimethacrylate matrix.

Important properties and aspects of particle composite, composite mechanics and surface treatments methods were described in the theoretical section of this work.

As a studied system was dimethacrylate matrix with micro-filler in form of barium glass and nano-filler in form of alumina. The filler was modified by two silanization methods. Surface treatment of the filler was studied by termogravimetry and infrared spectroscopy. Morphology of fracture areas was examined using scanning electron microscopy with the aim to characterize dispersion of particles in the matrix. Mechanical properties of prepared composite materials were established by the testing of the flexural properties.

The best silanization method of particular filler was determined. The addition of alumina had a negative effect on the resulting mechanical properties of prepared composite.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hybridní kompozit, prášková plniva, nano-plniva, povrchová úprava, dentální materiály, korund.

KEYWORDS

Hybrid composite, powder fillers, nano materials, surface modification, dental materials, alumina.

ALMÁSYOVÁ, Z. *Hybridní kompozity na bázi metakrylové matrice*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 55 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Radek Přikryl, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych poděkovat především Mgr. Radkovi Přikrylovi, Ph.D. za odborné vedení, předávání cenných informací a korekturu této práce. Dále také mé díky patří i ostatním pracovníkům Fakulty chemické za jejich ochotu a pomoc při práci.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Cíl práce	8
3	Teoretická část.....	9
3.1	Dentální materiály	9
3.2	Dentální polymerní matrice	10
3.2.1	Dimethakrylátová matrice	10
3.2.2	Polymerace dentálních polymerních kompozitů	13
3.3	Výztuže a plniva pro dentální kompozity.....	13
3.3.1	Částicové dentální kompozity	13
3.3.2	Vlastnosti částicového kompozitu.....	14
3.3.3	Typy plniva pro dentální kompozity	16
3.4	Povrchové úpravy plniv	18
3.5	Hybridní kompozity.....	20
3.6	Korund	22
3.6.1	Vlastnosti Al_2O_3	22
3.6.2	Použití Al_2O_3	23
3.7	Vybrané metody charakterizace	23
3.7.1	Termogravimetrická analýza.....	23
3.7.2	Ramanova spektroskopie.....	24
3.7.3	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	25
3.7.4	FTIR spektroskopie	25
3.7.5	Ohybová zkouška	25
4	Experimentální část.....	26
4.1	Použité materiály	26
4.2	Silanizace plniva.....	26
4.3	Příprava testovacích těles	28
4.4	Použité metody testování.....	32
4.4.1	Termogravimetrická analýza.....	32
4.4.2	Ohybová zkouška	32
4.4.3	Skenovací elektronová mikroskopie	32
4.4.4	Ramanova spektroskopie.....	32
4.4.5	FTIR – DRIFT.....	33

5	Výsledky a diskuze.....	34
5.1	Povrchová úprava plniv	34
5.1.1	Termogravimetrická analýza.....	34
5.1.2	FTIR – DRIFT.....	36
5.2	Termogravimetrická analýza připravených kompozitních vzorků.....	38
5.3	Výsledné ohybové vlastnosti kompozitu.....	39
5.4	Dispergace a adheze částicového plniva	41
6	Závěr.....	44
7	Seznam použitých zdrojů	45
8	Seznam použitých zkratk.....	49
9	Přílohy	50

1 ÚVOD

Hlavním cílem zubního lékařství je zachovat a zlepšit kvalitu života stomatologického pacienta. Zahrnuje to předcházení onemocnění chrupu a ústní dutiny, zmírnění případné bolesti, úpravu vzhledu chrupu či vylepšení schopnosti řeči. Ke všem těmto úkonům jsou potřeba různé nástroje, náhrady, výztuže a jiné, které jsou vyrobené z daných dentálních materiálů. Dentální materiály zahrnují preventivní hmoty, výplňové materiály a pomocné materiály. Preventivní materiály se využívají k zabránění onemocnění, výplňové materiály k opravě nebo výměně zubu. Pomocné materiály se využívají na výrobu protéz a nestávají se pak součástí obnovy nebo náhrady poškozené části chrupu. Velkou výzvou po staletí je vývoj, výzkum a výběr vhodných biokompatibilních materiálů, které budou vynikat dlouhou životností a budou schopné odolat náročnému prostředí v ústní dutině.

Z historického hlediska byly nejprve používány pro opravu chrupu zvířecí zuby a kosti, jiné lidské zuby, slonové kosti, mušle, následně keramika a kovy. První keramická zubní protéza byla poprvé použita ve Francii v roce 1774. Až v 60. letech 20. století přišla velká technologická změna zavádějící metalokeramické zubní náhrady. Prvním polymerem v dentálním lékařství byl vulkanizovaný kaučuk, používaný na výrobu zubních náhrad. Poté se začal používat i akrylátový polymer pro báze snímatelných náhrad, estetických korunek a můstků. S rozmachem keramických plniv ve 20. století přišlo i zavedení kompozitních plniv. Výplňové zubní materiály se vyvíjely pomaleji během několika posledních století. Dnes jsou používány čtyři skupiny materiálů: keramika, kovy, polymery, kompozity. I ve 21. století je stále snaha najít ideální výplňový materiál, který by měl být biokompatibilní, měl by mít schopnost natrvalo se vázat do struktury zubu nebo kosti a splňovat i náročné estetické požadavky [1,2,3].

2 CÍL PRÁCE

Studium vlivu přídatku korundového plniva na mechanické vlastnosti experimentálního dentálního kompozitu na bázi dimethakrylátové matrice.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Dentální materiály

Dentální materiály jsou určeny pro aplikace v neustálém kontaktu s tkáněmi a sliznicemi lidského těla, proto musí vyhovovat mnoha parametrům. Jedná se o biomateriály, neboť dle definice, je biomateriál neživotaschopný materiál určený pro interakci s biologickými systémy [4].

Ideální dentální materiál musí splňovat požadavek na adhezní vlastnosti, musí mít schopnost vázat se s jinými materiály, dobře přilnout ke kovům, jiným plastickým hmotám, případně porcelánu, či tvrdé zubní tkáni. Nemá dráždit či vykazovat toxické účinky (podmínka biokompatibility). Je důležité, aby byl chemicky odolný, nerozpustný s nízkou nasákavostí. Klade se důraz i na estetické parametry, aby zejména při použití ve frontální části nebyl rozpoznatelný od vlastních zubů [1].

Ve stomatologii se pracuje s celou řadou materiálů.

Dentální materiály lze rozdělit na:

- Keramické
 - Krystalické
 - Polykrystalické
- Kovové
 - Intermetalické
 - Slitiny
- Polymery
- Kompozity
 - Částicové
 - Vlákňové

Keramické materiály jsou sloučeniny kovových a nekovových prvků, zahrnují sklo, porcelán, cementy, brusné hmoty i různé elektrické a tepelně izolační hmoty. Matrice u estetické keramiky obsahuje vysoký podíl skelné fáze – hlinitokřemičité sklo (živcové nebo syntetické). Strukturální keramika obsahuje nízký podíl skelné fáze, jedná se o speciální silikátové sklo s vysokým obsahem lithia a lanthanu. Polykrystalická keramika obsahuje oxid hlinitý a zirkonium. Velký význam ve stomatologii zaujímají také kovové materiály. V zubním lékařství se uplatňuje poměrně malá část známých kovových prvků, jedná se především o ušlechtilé kovy (měď, lehké a těžké platinové kovy) a jejich slitiny. Vyhotovují se z nich např. korunky, můstky, dlahy, ale i kovové konstrukce ke snímání otisků a jako modelové materiály. Kompozity s polymerní matricí jsou využívány v několika směrech. Jsou vhodné pro výrobu protetických náhrad, i umělých zubů, dále jako složky výplňových materiálů, implantátů, dlah (obr. 1), k přípravě modelů, otiskovacích lžic aj. [1]. Všechny tyto dentální materiály často obsahují přísady v řádu nanometrů, které zajišťují antimikrobiální, tkáňově anabolický nebo remineralizační potenciál, např. pro lepší hojení v dutině ústní či fluoridy pro snížení kazivosti zubů [5].

Většina používaných dentálních materiálů jsou kompozity. Kompozit je materiál, který specificky kombinuje dvě a více komponent nebo fází s rozdílnými fyzikálními a chemickými vlastnostmi [5]. Dentální kompozit je směs organické matrice a anorganického plniva. Plnivo

může být částicové nebo vláknové, případně kombinace obojího. Přilnutí a vytvoření vazeb mezi matricí a plnivem zajišťují vazebná činidla (nejčastěji silan). Z těchto komponent kompozitu se odvíjí vlastnosti a technické parametry materiálu [6].



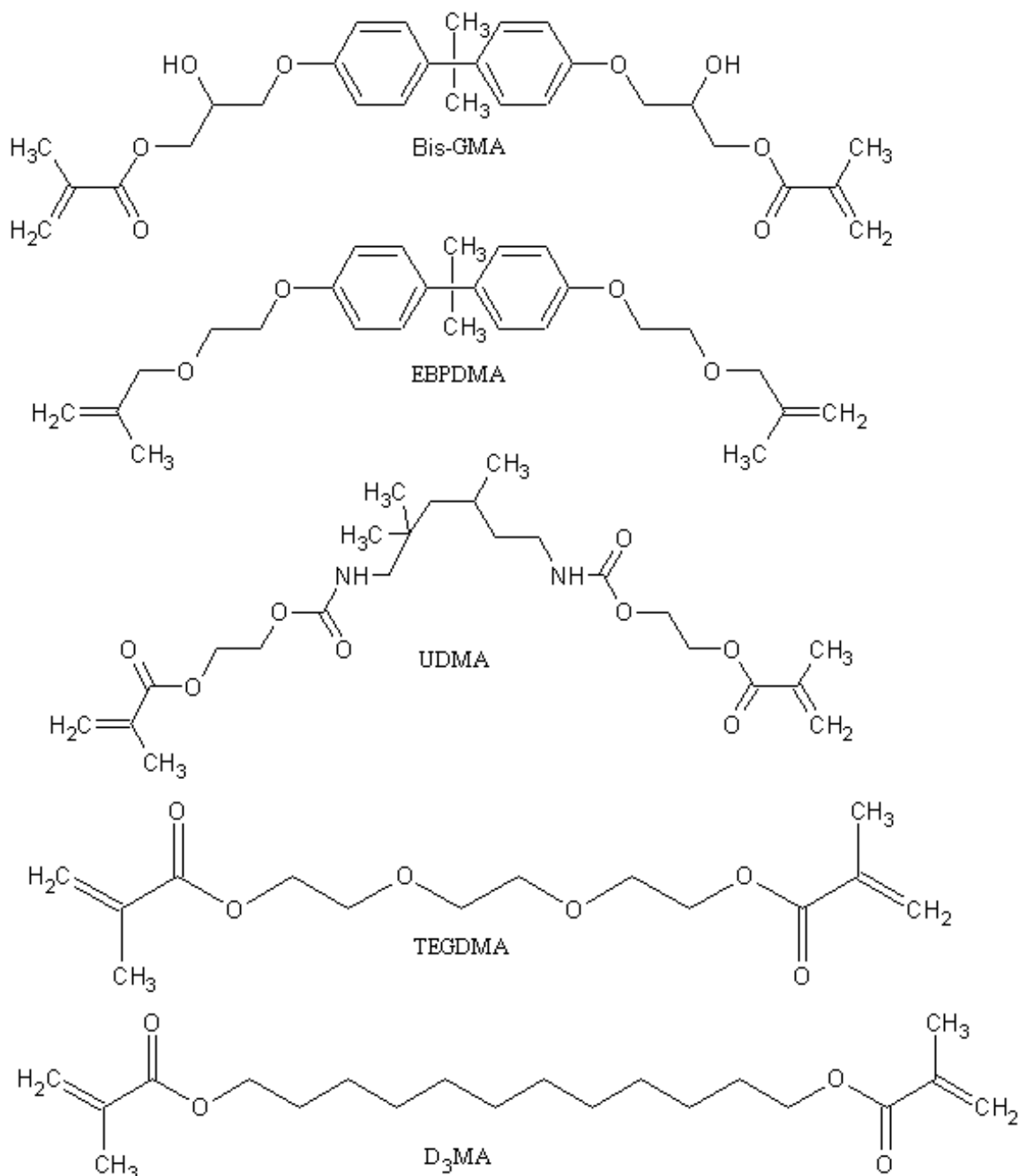
Obr. 1: Jazykový pohled na extrakoronární dlahu [7]

3.2 Dentální polymerní matrice

Matrice je spojitá složka, která funguje, jako pojivo výztuže. Prvním polymerem ve stomatologii byl vulkanizovaný kaučuk, který byl využíván na báze zubních náhrad. W. Bauer v roce 1928 polymeroval estery kyseliny methylmethakrylové, čímž započal využívání akrylátových polymerů pro báze snímatelných náhrad, estetické korunky a můstky. Od roku 1940 byly vyráběny pryskyřičné zubní protézy. Avšak z počátku tyto materiály neměly příliš dobré mechanické vlastnosti a snadno měnily barvu. V šedesátých letech 20. století byly představeny první dentální kompozity, díky rozvoji keramických plniv [8]. V současné době se obecně nejvíce na výrobu matic používá termosetů, v menší míře jsou využívány matrice termoplastické, z důvodu velké viskozity taveniny při zpracování, která je o 2 až 4 řády vyšší než u termosetů. Dochází tak k tvorbě defektů, jako jsou bubliny, problémům ve smáčení výztuže, čímž vznikají kompozity s nedostatečnými užitnými vlastnostmi. Tento problém se odstraňuje použitím vstupní suroviny s už termoplastem preimpregnovanými vlákny, což vede i ke zvýšení ceny kompozitu [9]. Dnes nejpoužívanější organická matrice dentálních kompozitních materiálů je na bázi methakrylátu, především na bázi zesíťovaných dimethakrylátů [6].

3.2.1 Dimethakrylátová matrice

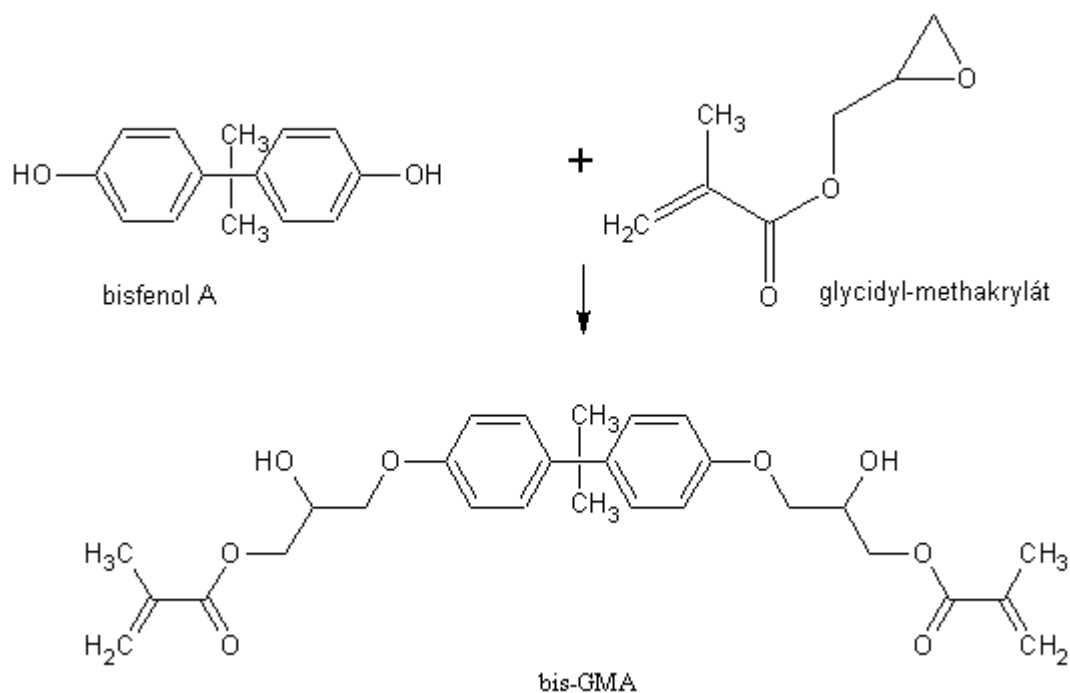
Nejčastěji využívaným monomerem je 2,2-bis [4-(2-hydroxy-3-methakryloyloxypropyl)fenyl]propan (bis-GMA), dále ethoxylované bis-GMA (EBPDMA), a 1,6-bis-[2-metakryloyloxyetoxy-karbonylamino]-2,4,4-trimetylhexan - polyuretandimethakrylátová pryskyřice (UDMA), dodekandioldimethakrylát (D₃MA) nebo triethylenglykoldimethakrylát (TEGDMA), znázorněné na obrázku 2.



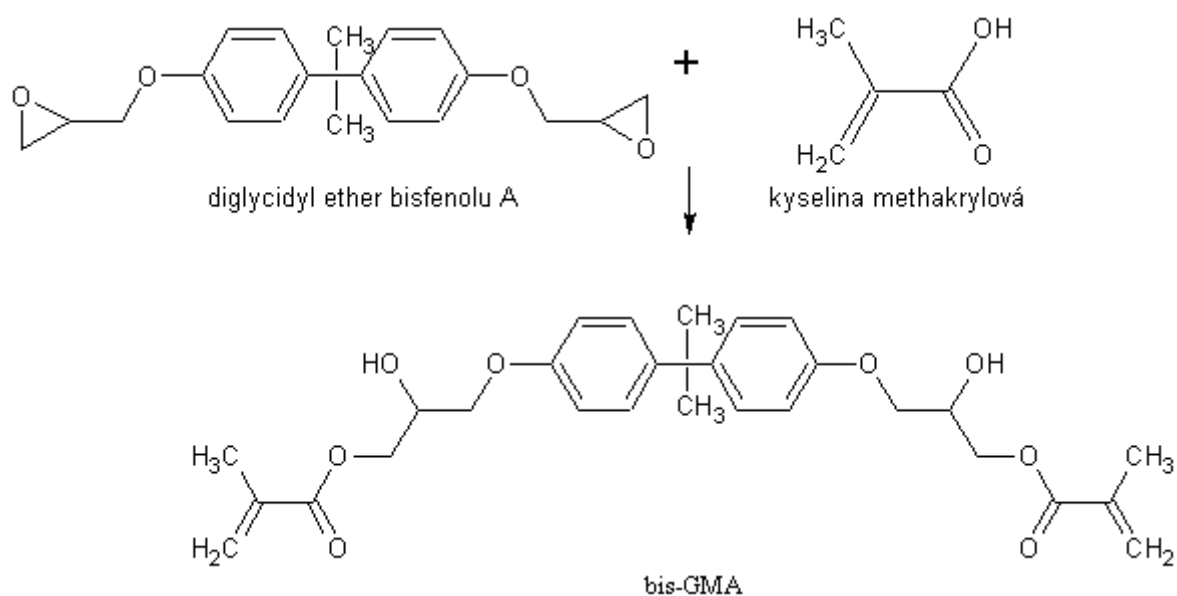
Obr. 2: Dimethakryláty používané v zubním lékařství [6]

Trojrozměrná síť matrice vzniká radikálovou polymerací monomerů. Monomerní jednotky silně ovlivňují reaktivitu, viskozitu a polymerační smrštění látky. Závisí na nich také mechanické vlastnosti, absorpce vody. Polymerační smrštění závisí na molekulové hmotnosti monomerů, u nízkomolekulárních je výraznější než u vysokomolekulárních. U bis-GMA je polymerační smrštění 7,5 obj. %, kdežto u methylmethakrylátu je objemové smrštění až 22 obj. %. Také monomery s vysokou molekulovou hmotností jsou více viskózní. Za účelem snížení viskozity se mísí monomery TEGDMA a PEGDMA. Díky snížení viskozity může být přidáno více plniva, což vede ke zlepšení vlastností materiálu. Velkou výhodou je snadné vytvrzení radikálovou fotopolymerací [6].

Monomer bis-GMA byl nejdříve připravován z bisfenolu A a glycidyl-methakrylátu (obr. 3) později také z diglycidyletheru bisfenolu A a kyseliny methakrylové (obr. 4). Polymerace bis-GMA probíhá radikálově přes dvojné vazby na uhlíku dvou methakrylátových skupin za přidání fotoiniciačního komplexu, který obsahuje kafrechinon (CQ) a 2-(dimethyl-amino)ethyl methakrylát (DMAEMA) [10].



Obr. 3: Rovnice přípravy bis-GMA z bisfenolu A a glycidyl-methakrylátu



Obr. 4: Rovnice přípravy bis-GMA z diglycidyl ether bisfenolu A a kyseliny methakrylové

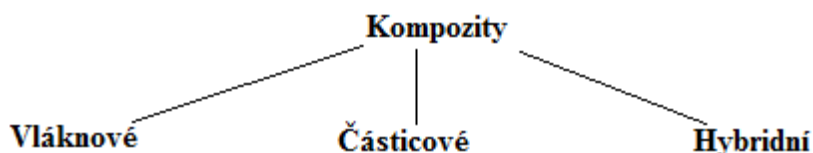
3.2.2 Polymerace dentálních polymerních kompozitů

Dentální kompozitní pryskyřičné materiály polymerují za přítomnosti světla s možností dopolymerace teplem. Při polymeraci světlem vznikají radikály působením viditelného světla nebo ultrafialového záření. Na radikály se rozpadají sloučeniny s funkčními skupinami, fotoiniciátory, které absorbují světelnou energii nutnou pro disociaci vazby. Zdrojem světla jsou zářivky a halogenové lampy, jako iniciátor polymerace je nejčastěji používán kافرchinon. Dimethakryláty jsou polymerovány daným systémem právě využitím halogenových lamp (speciální stroboskopické světlo) s maximálním účinkem při vlnové délce 468 nm. Světlo tak proniká do hloubky 3 až 4 mm. Využívá se postupná polymerace. Při opakování lze polymerovat do hloubky 2 mm. Fotopolymeraci lze zastavit přerušением ozařování.

Nevýhodou světelné polymerace pryskyřic je možnost vzniku inhibiční vrstvy a vzduchových bublinek při nedostatečné kondenzaci připravovaného materiálu. Výhodou reakce je její nezávislost na teplotě [11, 12].

3.3 Výztuže a plniva pro dentální kompozity

Většina dosud vyvinutých kompozitních materiálů je vyvíjena s cílem zlepšit mechanické vlastnosti, jako jsou pevnost, tuhost, tažnost a teplotní odolnost. Mechanismus pevnostního chování se odvíjí od geometrie výztuže, a proto jsou kompozitní materiály i vhodně děleny podle geometrie reprezentativní jednotky výztuže (obr. 5). Rozlišovacím znakem v této klasifikaci je, zda se jedná o vláknové či částicové plnivo, nebo jestli se v kompozitu vyskytuje obojí, pak se jedná o hybridní kompozit [13].



Obr. 5: Rozdělení kompozitů podle výztuže [13]

3.3.1 Částicové dentální kompozity

K největšímu rozvoji výroby a použití obecně částicových kompozitů došlo v 80. a 90. letech 20. stol. Bylo dosaženo významných úspěchů při kvantifikaci vztahů mezi vlastnostmi a strukturou kompozitů. Byly vyráběny velmi sofistikované materiály, které umožňovaly reagovat na změny prostředí a přizpůsobovat se jim, jedná se o tzv. inteligentní materiály. Byly využívány zejména na chemické a biologické senzory a jiné biomedicínské aplikace. Dále došlo k prudkému rozvoji nanokompozitů (kompozity plněné částicemi velikostí v řádech nanometrů – 10^{-9} m). Nanokompozity měly principiálně odlišné vlastnosti oproti běžným částicovým kompozitům, jejichž částice jsou v rozsahu 1 až 10 μ m. Při dosažení velikosti částic srovnatelných s velikostí polymerních řetězců dochází ke změně chování řetězců v blízkosti povrchu pevných nanočástic. Částicové kompozity jsou ve většině případů makroskopicky izotropní, mají vlastnosti nezávislé na směru. Neizotropie se u těchto materiálů vyskytuje hlavně v důsledku zpracování (dloužení, vstřikování, vytlačování), nebo případně lokálně v důsledku neizomerního tvaru částic plniva (destičky) [9].

Částicové výztuže se v kompozitech využívají především pro zvýšení tvrdosti, otěruvzdornosti a odolnosti při zvýšených teplotách. Plniva přispívají ke zlepšení mechanických vlastností, jako jsou modul pružnosti, polymerační smrštění apod. [14]

Průmyslově jsou částicové kompozity vyráběné smísením práškového plniva a tekuté matrice obvykle v kompaundovacích zařízeních – v kontinuálních mixérech. Na rozdíl od vláknových kompozitů je u částicových hlavním nositelem mechanicko-fyzikálních a chemických vlastností matrice. Nositelem tuhosti částicových kompozitů je jak plnivo, tak i polymerní matrice. Princip vyztužení a zpevnění je u částicových kompozitů odlišný proti vláknovým kompozitům a má dva mechanismy. Prvním mechanismem vyztužení běžných částicových kompozitů je prostá náhrada části objemu nízkomodulové matrice za vysokomodulové plnivo. Rychlost růstu pružnosti s obsahem plniva je ovlivňována především tvarem a velikostí plnicích částic s relativně malým efektem vlastního modulu pružnosti plniva. U neizomerických plniv s částicemi v nekulovém tvaru a především při vyšším obsahu plniva roste modul pružnosti s obsahem plniva rychleji než v případě kompozitů s izomerickými částicemi. Pokud velikost částic neklesá pod $0,5\ \mu\text{m}$, je ztužení matrice z důvodu snížení segmentální pohyblivosti řetězců v blízkosti povrchu plniva sekundární. Pokud však je maximální velikost částic menší než $0,5\ \mu\text{m}$, je efekt primární. Má vliv na modul pružnosti v důsledku vysokého vnitřního povrchu mezi plnivem a matricí, efekt imobilizace segmentů polymerních řetězců interakcemi s povrchem plniva [9].

3.3.2 Vlastnosti částicového kompozitu

U částicových kompozitů je důležité charakterizovat strukturu kompozitu a symetrii této struktury, protože má velký význam na mechanickou odezvu částicových kompozitů. Komponenty jsou tvořeny chemicky odlišnými jednofázovými látkami, mohou však být i vícefázové (semikrystalické polymerní matrice). Z hlediska symetrie fyzikálních vlastností rozdělujeme kompozitní materiály na izotropní, které mají materiálové vlastnosti ve všech směrech stejné, všechny roviny symetrie procházejí jedním bodem tělesa z tohoto materiálu a tyto roviny jsou zároveň rovinami symetrie materiálových vlastností. Materiál, který má tři vzájemně kolmé roviny symetrie materiálových vlastností, je označován za ortotropní. Částicové kompozity lze ve většině případů považovat za makroskopicky izotropní, i když lokálně může být neizotropní. Anizotropní materiál je takový, který nevykazuje žádné roviny symetrie. V oblasti kompozitů je znám pojem kvaziizotropní materiál, který říká, že kompozit je v makroskopickém měřítku izotropní, ale z hlediska mikroskopického je takový materiál anizotropní. Čím více klesá symetrie vlastností, tím více narůstá počet materiálových konstant, které je nutno znát k popisu vztahů mezi napětím a deformací daného dílce kompozitního tělesa.

Moduly pružnosti udávají závislost rychlosti růstu napětí v materiálu při růstu vnější deformace v oblasti malých deformací (pod 1 %). Změna vnější deformace je pomalá, a tak je systém stále v termodynamické rovnováze. Tato podmínka je splněna většinou při vnějších deformacích do 100%/min. Moduly pružnosti jsou závislé na vzájemném prostorovém uspořádání komponent a na přítomnosti defektů. Málo citlivé jsou na lokální rozlišnosti struktury. Pro kvantifikaci vztahu mezi strukturálními parametry a moduly pružnosti (tahový – E , smykový – G , objemový – K) se používá několik teorií.

Kernerův model představuje selfkonzistentní model vycházející z idealizované fázové struktury kompozitu a z exaktního řešení stavu napjatosti jednočásticového objemového elementu. Tento model je vhodný pro plniva s kulovitými částicemi nebo kvaziizotropní tvary.

$$E_c = E_m \cdot \frac{1 + ABv_f}{1 - Bv_f}, \quad (1)$$

$$A = \frac{7 - 5\nu}{8 - 10\nu}, \quad (2)$$

$$B = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + A}, \quad (3)$$

A , B jsou konstanty související s Poissonovými poměry a elastickými moduly matrice a plniva a v_f je objemový zlomek plniva.

Nielsen a Lewis dále pracovali s Kernerovým modelem a zavedli skutečnost, že reálný systém, který obsahuje částice různých tvarů, nemůže dosahovat objemového zlomku plniva rovnému 1. Toto vystihuje zavedený parametr ψ .

$$E_c = E_m \cdot \frac{1 + AB\psi v_f}{1 - B\psi v_f}, \quad (4)$$

$$\psi = 1 + \frac{1 - \nu_m}{\nu_m} \cdot v_f, \quad (5)$$

ν_m je maximální dosažitelný objemový zlomek plniva [9].

Možnost předpovědi elastického modulu pružnosti v závislosti na tvaru a orientaci částic plniva poskytuje model Halpin-Tsai, který je vhodný pro neizometrická plniva. Pro příčný modul pružnosti platí:

$$E_c = E_m \cdot \frac{1 + \xi \eta V_f}{1 - \eta V_f}, \quad (6)$$

$$\eta = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m} - 1 \right)}{\left(\frac{E_f}{E_m} + \xi \right)}, \quad (7)$$

η je semiempirický parametr související s tvarem a prostorovým uspořádáním plniva, který většinou nabývá hodnoty jedna. Obdobně pro smykový modul pružnosti platí:

$$G_c = G_m \cdot \frac{1 + \xi \eta V_f}{1 - \eta V_f}, \quad (8)$$

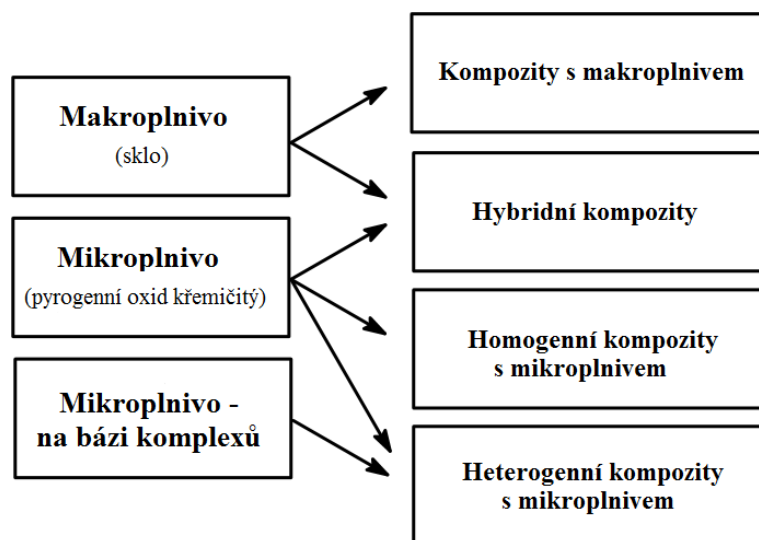
$$\eta = \frac{\left(\frac{G_f}{G_m} - 1\right)}{\left(\frac{G_f}{G_m} + \xi\right)}, \quad (9)$$

Toto vyjádření je přesné pro krajní hodnoty objemového podílu vláken (kdy $V_f=0$ a $V_f=1$) a i objemový podíl vláken dobře souvisí s výsledky experimentů [9, 15].

Další významnou veličinou, která charakterizuje odezvu materiálu na velké deformace, je mez kluzu (σ_y). Vyjadřuje, jak velké napětí musí být vyvinuto pro přechod mezi dvěma odlišnými typy vnitřní struktury a makroskopicky se projevuje na nevratné plastické deformaci daného tělesa. Mez kluzu je silně ovlivněna přítomností částic plniva, závisí také na pevnosti mezipovrchové adheze matrice-plnivo. Dolní limitní hranicí pro napětí na mezi kluzu v závislosti na obsahu plniva je situace, kdy je adheze nulová a částicové plnivo má kulovitý tvar. Model Nicolais-Narkis je založen na tom, že mez kluzu celku je snížena přítomností plniva v důsledku toho, že dochází k lokální koncentraci napětí. Pukánszkého model obsahuje navíc parametr B, který představuje sílu adheze i v případě, že její hodnota není nulová. Oba modely jsou založené na představě, že se s růstem obsahu nedeformovatelného plniva s nulovou adhezí k polymerní matrici zmenšuje průřez matrice, která je schopná přenášet napětí. K makroskopickému kluzu dojde při nižší hodnotě vnějšího napětí než u matrice bez plniva. Horní hranicí pro mez kluzu u částicového kompozitu s kulovými částicemi je pak stav s ideální adhezí. Při tomto stavu je matrice schopná přenášet tahové napětí, jehož maximální hodnota se rovná mezi kluzu matrice [9].

3.3.3 Typy plniva pro dentální kompozity

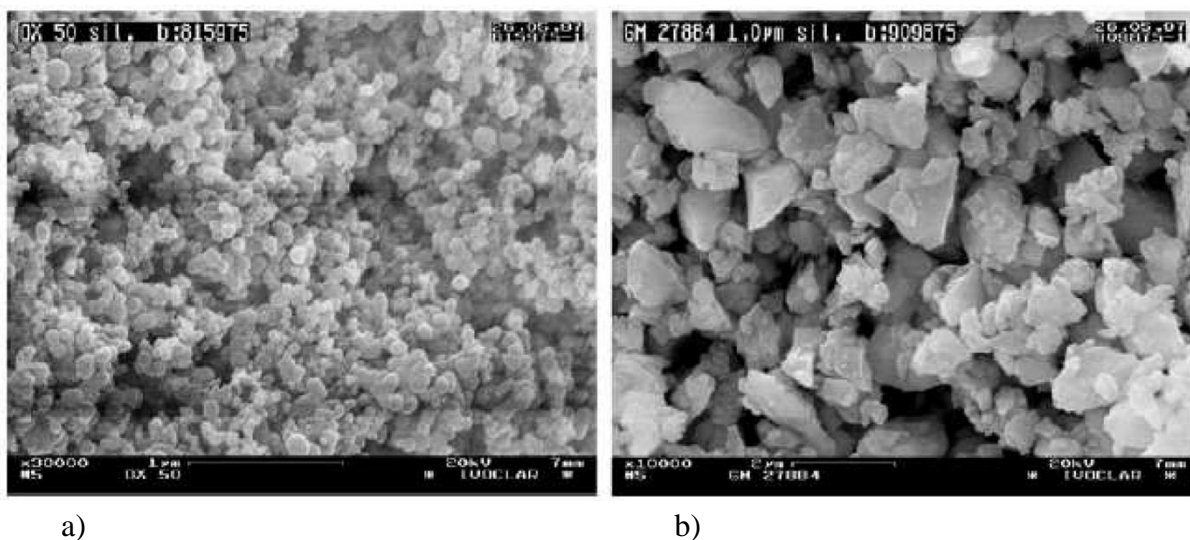
Částicové kompozity se používají na léčbu kazů v přední části chrupu a v zadní části chrupu na opravu drobnějších defektů. Částicové restorativní kompozitní materiály jsou značně ovlivněny používaným plnivem, podle toho mohou být děleny (obr. 6). Plniva se liší v průměrné velikosti částic, v chemickém složení a výrobních technikách.



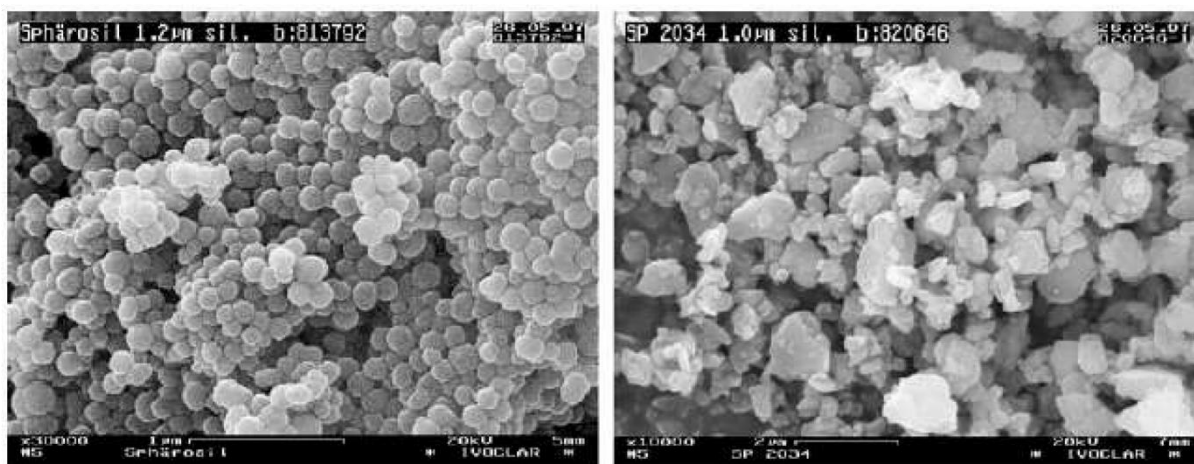
Obr. 6: Klasifikace kompozitů podle druhu a velikosti plniva

Kompozity s makroplnivem mají průměrnou velikost částic 5 až 30 μm . V dnešní době jsou z estetických důvodů již málo používané. Přípravují se mechanickým rozemláním větších částic skla nepropouštějící záření, křemene nebo keramiky (oxid křemičitý, barnaté sklo, atd.). Makroplniva jsou anorganického původu. V současné době však nejvíce používanou průměrnou velikostí částic je 0,2 až 0,5 μm , jedná se o mikroplniva. Nejvýznamnějším představitelem této kategorie je pyrogenní oxid křemičitý (silika). Další používaná plniva se připravují například pomocí sol-gel metody (alkoxydy kovů – titan (IV), zirkonu (IV), aj.). Dále jsou používána anorganická plniva kulovitěho tvaru s průměrnou velikostí 5 až 100 nm, označována jako nanoplniva. Částice jsou aglomerovány a vzniklé aglomeráty mohou ovlivňovat transparentnost kompozitu. Díky velkému specifickému povrchu mikro- a nanočásticového plniva vykazují výrazný zahušťovací účinek, zvyšují tedy viskozitu. Proto byly komplexy obsahující mikroplniva vyvinuty tak, aby zvýšily podíl mikroplniva v heterogenních kompozitech založených na mikroplnivech. Mohou být vyrobeny například začleněním pyrogenní kyseliny křemičité do pryskyřičné matrice, následně je tato směs vytvrzena a získaný mikroplnivový kompozit je rozemlet na třísky ve tvaru částic, které mají velikost 10 až 100 μm . Anorganická část u hybridních kompozitů nejčastěji obsahuje asi 70 až 80 % skleněného plniva a 20 až 30 % mikroplniva [16]. Skleněné výplně mají vliv na snížení smrštění v průběhu polymerace a i koeficientu tepelné roztažnosti, který je rozdílný u pryskyřice a zubů [17].

Ve stomatologii nejvíce používanými kompozity je silika, neboli mletý křemen, který vyniká svou tvrdostí, dále Ba a Sr silikátová skla (obr. 8), Ba/Sr fluoro silikátová skla, Zr/Si směsný oxid (obr. 7), dále i Li/Al, Ba/Al silikátová keramika. Barnatá skla jsou používána kvůli své radiopacitě [16].



Obr. 7: Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu znázorňující plniva používaná pro částicové kompozity ve stomatologii – a) Zr/Si směsný oxid, b) Ba-F silikátové sklo [16]



a)

b)

Obr. 8: Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu znázorňující plniva používaná pro částicové kompozity ve stomatologii – a) silika, b) Ba silikátové sklo [16]

3.4 Povrchové úpravy plniv

Na výsledné vlastnosti kompozitu má velký vliv rozhraní mezi výztuží a polymerní matricí. Toto rozhraní má velký význam u kompozitu s vysokým obsahem výztuže nebo také v náročných aplikacích, jako je právě stomatologie, kde lze předpokládat působení nízkomolekulárních agresivních činidel (voda, atd.), jejichž difúze tímto rozhraním by mohla způsobit degradaci vlastností kompozitního materiálu. Podmínkou pro funkční přenos napětí z matrice na výztuž a také na ochranu povrchu plniva před lomem je funkční adheze matrice k výztuži. Ta však v mnoha případech kombinací materiálu skládajícího se jen z matrice a výztuže není možná bez úpravy povrchu [9, 18]. Obecně platí, že existuje korelace mezi mechanickými vlastnostmi kompozitního materiálu a množstvím silanu adsorbovaného na povrchu plniva. Aby tedy byla účinná, tak musí být adsorbovaného plniva optimální množství. Nedostatečné množství zcela nepokryje plnivo a vede ke zvýšené viskozitě a nižším mechanickým vlastnostem kompozitního dílce. Naopak zase vyšší množství může vést také ke zhoršení mechanických vlastností. Určení optimálního množství silanu je obecně založeno na posouzení jejich fyzikálních vlastností s malou nebo žádnou pozorností na jejich hydrolytickou stabilitu [18].

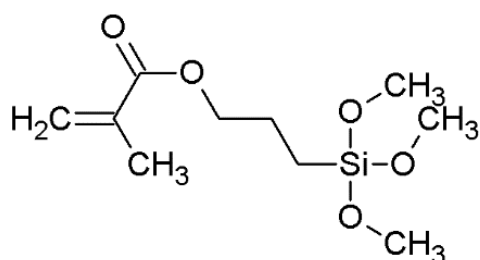
Nejstarší kompozity vazebná činidla nepoužívaly, a proto vznikaly mikroskopické defekty mezi výplní a okolní matricí. Do těchto mikronetěsností se také dostávaly tekutiny, které způsobovaly povrchové zabarvení a oslabování. Z těchto důvodů se dnes již vazebných činidel při výrobě dentálních kompozitů plně využívá.

Spojovací činidla mají tyto funkce:

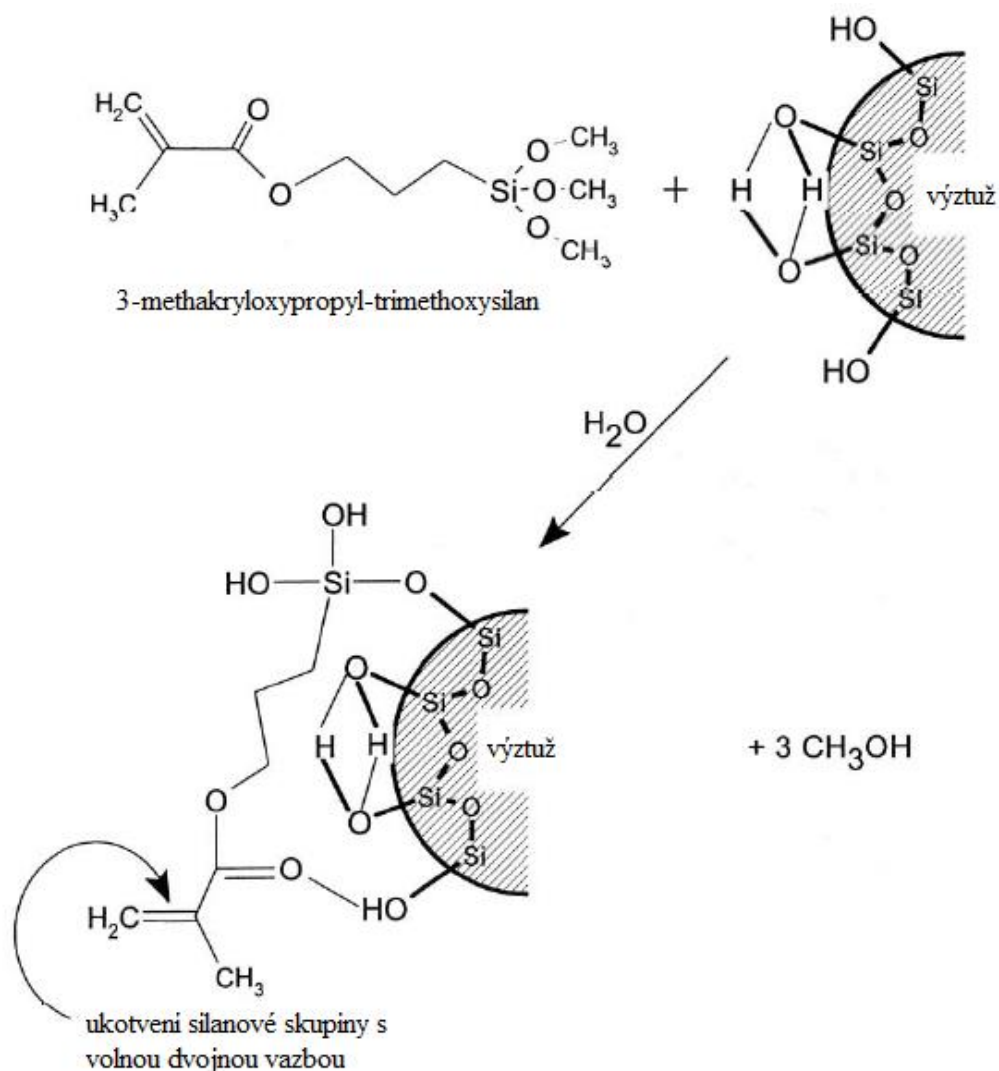
- 1) Zlepšení přenosu napětí z pryskyřice na výztuž.
- 2) Zabránění pronikání vody na rozhraní matrice/výztuž.
- 3) Snížení opotřebení efektivním spojením matrice s výztuží.

Nejběžněji používané spojovací činidla jsou organosilany se strukturou X-R-SiY₃. R je alifatický uhlovodíkový řetězec o různé délce, X je požadovaná koncová skupina (amino, vinyl, aj.), která je potenciálně schopna reagovat s matricí a Y je ethoxy-, methoxy- skupina nebo chlor. Různí výrobci používají různých složení apretur i nanášení. Typ silanu se volí takový, aby reaktivní skupina na jeho konci odpovídala polymerní matrici [9].

Ve stomatologii se nejčastěji používá 3-methakryloxypropyl-trimethoxysilanu (obr. 9). Vazebné činidlo je molekula s methakrylátovou skupinou na jednom konci a methoxy skupinami na druhém konci. V přítomnosti vody se adsorbované methoxylové skupiny hydrolyzují za vzniku silanolové skupiny (-Si-OH), které pak tvoří iontové vazby se silanolovými skupinami plniva tvořící siloxanovou vazbu (-Si-O-Si-). Methakrylová skupina na druhém konci tvoří kovalentní vazbu s pryskyřicí (obr. 10). Dalšími používanými vazebnými činidly jsou zirkoničitany a titaničitany [2, 3].



Obr. 9: Strukturní vzorec 3-methakryloxypropyl-trimethoxysilanu.

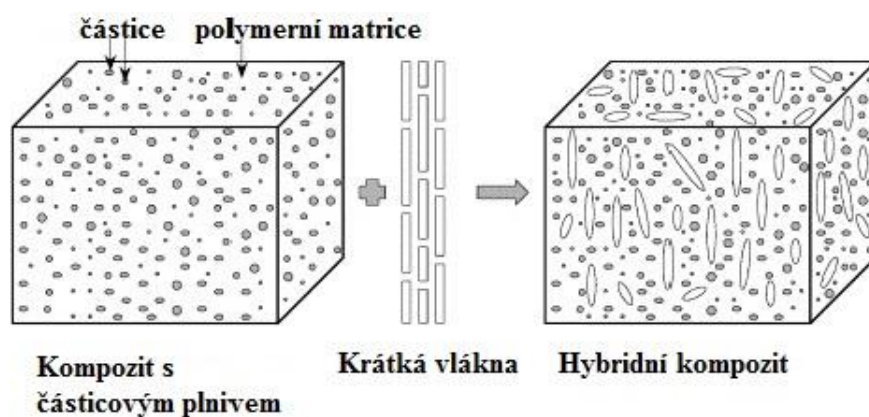


Obr. 10: Idealizované schéma hydrolyzy silanu a přilnutí k oxidu křemičitému skleněné výztuže [3]

3.5 Hybridní kompozity

Označení „hybrid“ je řecko-latinského původu, tento termín znamená smíšeného původu nebo složení. Může být nalezen v mnoha vědeckých oblastech, ale v mnoha případech není jasná definice. Ashby [19] podal definici hybridního materiálu, jako „kombinace dvou nebo více materiálů s předem stanovenou geometrií a rozsahem, optimálně sloužící pro inženýrské účely“. V případě polymerních systémů jsou hybridní kompozity systémy, kde jeden typ vyztužujícího materiálu zaveden do dvou různých matric nebo dva a více vyztužující a vyplňující materiály jsou aplikovány do jedné matrice, anebo kombinace obou možností. Výsledný materiál vykazuje nové vlastnosti, které se nemusejí nacházet u jednotlivých složek. Hybridní kompozity by měly poskytovat ještě lepší funkce a vlastnosti než kompozity tradiční [20]. Částicová plniva mohou sloužit ke zvýšení mechanických nebo elektrických vlastností kompozitu. Hybridní kompozity umožňují ovlivnit lomovou houževnatost, vytvořit vyšší pevnost a v neposlední řadě mohou být ke snížení finančních nákladů oproti tradičním kompozitům [21].

Často se do termoplastické matrice přidávají částicová anorganická plniva (kalcit, mastek, skleněné kuličky atd.), aby se snížily náklady na výrobu. Může dojít i ke zlepšení některých mechanických vlastností, jako je například tuhost. Krátká skleněná nebo uhlíková vlákna se používají s termoplasty ke zlepšení mechanické pevnosti a tuhosti. Současné použití (hybridizace) anorganických částic, krátkých vláken a polymerní matrice vede k vytvoření hybridního kompozitu (obr. 11). Nejvíce byl studován vliv obsahu částic a vláken hybridních kompozitů na jejich mechanické vlastnosti. Mechanické vlastnosti, jako je pevnost, modul pružnosti atd., jsou dány absolutním a relativním obsahem částic a krátkých vláken. Částice a krátká vlákna jsou v hybridním kompozitu umístěna rovnoměrně a zcela náhodně. Modul pružnosti anorganických částic je obvykle mnohem vyšší než u polymerní matrice, přítomnost anorganických plniv v kompozitu významně ovlivňuje přenos napětí z matrice do sousedních krátkých vláken. Modul pružnosti kompozitu s krátkými vlákny závisí na přenosu napětí v kompozitu. Tedy přítomnost částic v hybridních polymerních kompozitech obsahujících krátká vlákna, částice a polymerní matrici, vede k odchylce od skutečné hodnoty modulu pružnosti vycházející z pravidla pro výpočet modulu pružnost [22].



Obr. 11: Schéma tvorby hybridního kompozitu skládajícího se z částicového plniva, krátkých vláken a polymerní matrice [22]

Yilmazer studoval hybridní vstříkované kompozity s plnivem ze skleněných částic a krátkých skleněných vláken v akrylonitril-butadien-styrenové matrici. Zaměřoval se na účinky objemového zlomku plniva a výztuže (krátkých skelných vláken a částic skla) a poměru obsahu skelných vláken k celkovému obsahu výztuže a plniva na výsledné mechanické vlastnosti hybridního kompozitního dílce. Pokud je tento poměr vysoký, tak to znamená, že poměr obsahu částic skla k celkovému obsahu výztuže a plniva je nízký. Pevnost v tahu a ohybu se nejprve zvyšuje se zvyšujícím se s celkovým objemovým zlomkem výztuže a konstantní hodnoty dosáhne při relativně vysoké hodnotě celkového objemového zlomku výztuže a plniva. Naopak je-li poměr obsahu skelných vláken k celkovému obsahu výztuhy nízký a poměr obsahu skelných částic k celkovému obsahu výztuže a plniva vysoký, pak pevnost v tahu a ohybu klesá se zvyšujícím celkovým obsahem výztuže a plniva [23].

V zubním lékařství jsou právě hybridní kompozity široce využívány. Byly vyvinuty pro získání lepšího hladkého povrchu než u běžných kompozitů, vynikají i estetickým vzhledem. Celkový obsah plniva je 75 až 80 hm. %, nebo 60 až 65 obj. %. Používají se dva typy plniva:

- 1) skla s těžkými kovy – průměrná velikost částic je 0,4 až 1 μm ,
- 2) koloidní oxid křemičitý – velikost je 0,04 μm , je přítomen ve vyšších koncentracích (10 až 20 hm%), a proto má velký význam na výsledné vlastnosti.

Všeobecně lze tyto hybridy považovat za víceúčelové kompozity, jsou vhodné pro použití v přední i v zadní části chrupu. Díky hladkému povrchu a dobré pevnosti jsou používány pro frontální výplně. Dále jsou používány pro zátěžové ložisko náhrad.

Následný vývoj pokračoval ve snižování velikosti plniva až k nano rozměrům. Nano hybridní kompozity jsou podobné, jako kompozity s mikro velikostí plniva, mají stejné mechanické vlastnosti. Nano hybridní kompozity mají oproti nanokompozitům vyšší pevnost, nicméně nanokompozity mají lepší leštitelnost [2].

Studie organicko-anorganických hybridních kompozitů zvýšily počet možných aplikací v různých materiálových odvětvích. Mohou být využity jako senzory, při výrobě elektroniky, biomateriálů aj. Narůstá obliba využití těchto materiálů i ve stomatologii proti používání klasických kovových dentálních amalgámů, a to i z důvodu estetických kvalit.

G. Canché-Escamilla studoval účinek hybridního kompozitu skládajícího se z plniva z oxidu křemičitého opláštěného polymethylmethakrylátem (PMMA) a matrice byla tvořena směsí bis-glycidyl dimethakrylátu (bis-GMA) a triethylenglykol dimethakrylátu (TEGDMA). Plnivo opatřené PMMA bylo získáno nasazenou emulzní polymerací. Výsledný kompozit byl získán dispergováním nanočásticového plniva v pryskyřicích a následnou polymerací světlem. Vlastnosti hybridního kompozitu závisely na obsahu hybridních částic a množství použitého PMMA. Vyšší modul pružnosti mají kompozity s nižším množstvím PMMA matrice. Ačkoliv jsou částice oxidu křemičitého velmi používaným plnivem při výrobě dentálních materiálů, tak použití těchto hybridních nanočástic je ojedinělé [24].

Další anorganicko-organické hybridní materiály představuje materiál na bázi kyseliny polyakrylové, 3-(trimethoxysilyl)propyl-methakrylátu (TPMP) a oxidu hlinitého (Al_2O_3). Syntéza byla prováděna nejprve polymerací přes iniciaci radikálů a následně sol-gel procesem. Sledovaly se vlastnosti výsledného kompozitu v závislosti na množství TPMP. Všechny materiály vykazovaly dobrou tepelnou stabilitu. Přídavek TPMP měl za následek zvýšení povrchové plochy organické frakce a snížení tepelné stability [25].

3.6 Korund

Korund je minerál, který se v přírodě vyskytuje poměrně běžně, tvoří součást některých silně metamorfovaných hornin, jako jsou například ortoruly nebo pararuly. Barevně je dosti proměnlivý. Jeho odrůdami jsou topas, smaragd, a drahokamy safír a rubín. Obecný korund je šedý, může být zbarven i do hněda, žluta, růžova a modra. Nejčastěji má modrošedou barvu a vyniká svojí tvrdostí, je na devátém místě v Mohsově stupnici tvrdosti. Strukturní vzorec korundu je Al_2O_3 . Ve sloučeninách s přebytkem hliníku krystalizuje v hexagonální soustavě. Hustota korundu se pohybuje v rozmezí 3,9 až 4,1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Jako příměsi jsou v nepatrném množství obsaženy Cr, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni a Ti [26, 27, 28].

Korund se komerčně vyrábí Bayerovým způsobem z rud, jako je bauxit a kryolit. Tento proces lze provádět ve třech fázích:

1. Extrakce: Minerály obsahující hliník se extrahují od nerozpustných složek bauxitu tak, že se rozpustí v ocelovém autoklávu v roztoku hydroxidu sodného při teplotě 160 až 250 °C a tlaku 0,4 až 0,8 MPa. Vznikají rozpustné sodné soli.



2. Precipitace: Nejprve se filtrací oddělí hlinitanový roztok od ostatních příměsí oxidu hlinitého v bauxitu (oxid křemičitý, železitý, titaničitý). Následně dojde k ředění hlinitanového roztoku na koncentraci 150 kg Al_2O_3 na m^3 roztoku a přidají se zárodečné krystaly $\text{Al}(\text{OH})_3$ pro krystalizaci. Dojde k vysrážení krystalického oxidu hlinitého – hydrargillitu $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$.



3. Kalcinace: Trihydroxid oxidu hlinitého po důsledném promytí kalcinuje za vzniku oxidu hlinitého. Tento proces ovlivňuje vlastnosti výsledného produktu.



Oxid hlinitý získaný Bayerovým způsobem se překrystalizuje v závislosti účelu, na který se bude používat. Vyskytuje se v mnoha strukturních modifikacích (α , β , γ , η , θ , ρ , χ) závislých na podmínkách tepelného zpracování. Termodynamicky nejstabilnější je α -oxid hlinitý, a proto je používán na výrobu biomateriálů. Krystalová struktura je hexagonální. Ionty kyslíku tvoří hexagonální těsně uspořádanou vrstvu s 2/3 oktaedricky umístěných hlinitých iontů. Každý hlinitý kation je vázán na šest iontů kyslíku, tvoří tak zkreslený osmistěn. Každý takový osmistěn vytváří společnou plochu pro dva sousedící oktaedry v sousedních vrstvách. Díky úzkému uspořádání hliníkových a kyslíkových atomů ve struktuře má výsledný korund dobré mechanické a tepelné vlastnosti [29, 30].

3.6.1 Vlastnosti Al_2O_3

α -oxid hlinitý je neporézní a téměř inertní látka. Vyniká svojí tvrdostí a je odolný proti poškrábání. Podle velikosti částic, čistoty se odvozují fyzikální vlastnosti jako je pevnost, odolnost proti únavě a pevnost v lomu. α -korund má vynikající odolnost proti korozi

v prostředí in vivo. Má také vysokou smáčivost, což vede k nízkému koeficientu tření. Tyto smáčecí vlastnosti jsou posuzovány vzhledem k vnějšímu povrchu, který adsorbuje molekulární film vody a biologických molekul. Tabulka 1 zobrazuje vybrané mechanické vlastnosti 99,5 % čistého oxidu hlinitého [30].

Tabulka 1: Vybrané mechanické vlastnosti 99,5% oxidu hlinitého [30]

Hustota	3,97 g/cm ³
Pevnost v ohybu	345 MPa
Modul pružnosti	300 GPa
Modul pružnosti ve smyku	124 GPa
Pevnost v tlaku	2100 MPa
Tvrдость	1000 kg/mm ²
Lomová houževnatost	3,5 MPa/m ^{1/2}

3.6.2 Použití Al₂O₃

Nejvíce se používá k výrobě kovového hliníku, dále na různé zdravotnické účely, díky své vysoké tvrdosti i jako brusivo a vlivem své vysoké teploty tání jako žáruvzdorný materiál.

Korund jako biomateriál zůstává v těle stabilní po mnoho let, je biokompatibilní. Po aplikaci implantátu z oxidu hlinitého se na povrchu absorbují proteiny a další biomolekuly. Vlivem opotřebení materiálu se oddělují částice korundu, které mohou vyvolat značné reakce organismu.

Většinou je oxid hlinitý používán v polykrystalické formě, pro některé zubní aplikace je využíván ve formě monokrystalické. Je velmi využíván v nosných aplikacích, kvůli své odolnosti proti opotřebení, vysoké pevnosti v tahu a odolnosti proti korozi. Negativem aplikace korundu v nosných prvcích, na jehož zlepšení se stále pracuje, je vysoký modul pružnosti, nízká tuhost a citlivost na pevnost v tahu.

Oxid hlinitý se často používá na plochy implantátů, díky své tvorbě hladkých a leštěných povrchů. Korund se používá na výrobu femorální hlavice kyčelního kloubního implantátu.

V zubním lékařství se korund používá zejména do materiálů pro náhradu původních zubů. Využívá se monokrystalický oxid hlinitý, protože polykrystalický se může zlomit při vkládání implantátu do zubního kořene. Implantáty z oxidu hlinitého mají vysoký modul pružnosti ve srovnání s nativní tkání, nelze je ohýbat jako kovové implantáty.

Dále byl korund ve zdravotnictví použit při neurologických operacích, při náhradě rohovky, ale i pro kontrolované dodávání hormonů, vakcín a léků [30].

3.7 Vybrané metody charakterizace

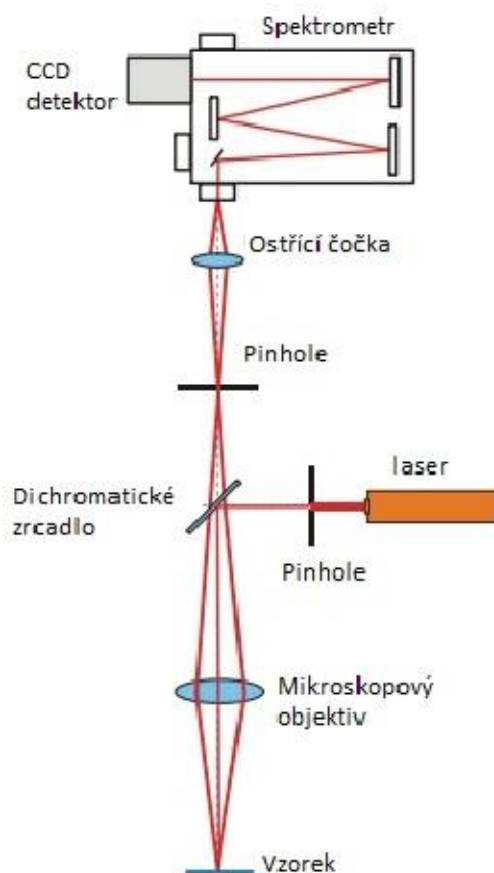
3.7.1 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) se řadí mezi termické analýzy. Měří změnu hmotnosti analyzovaného vzorku při jeho zahřívání, ochlazování nebo v izotermickém režimu při teplotním programu s přesně definovanými podmínkami, většinou konstantní rychlostí ohřevu. Důležitými parametry jsou především volba atmosféry, která může být inertní nebo oxidační, rychlost ohřevu a teplotní gradienty. Termogravimetrie snadno a rychle stanovuje

tepelnou nebo tepelně-oxidační stabilitu. Z analýzy degradace vzorku lze posuzovat složení, obsah vlhkosti a obsah anorganické hmoty. Výsledkem měření je termogravimetrická křivka znázorňující závislost změny hmotnosti na teplotě (a čase). Přístroj může být vybaven i analyzátozem uvolňovaných plynů. Termogravimetrie je vhodná metoda pro studium kvality půd a zemin, polymerů, dále v potravinářském, kosmetickém, stavebním, farmaceutickém a jiném průmyslu [31, 32, 33].

3.7.2 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie patří do metod vibrační molekulové spektroskopie. Používá se k chemické analýze pevných látek (krystalické, amorfni materiály, kovy, polovodiče, polymery, apod.), kapalin, plynů, dále také povrchů (např. sorbenty, senzory) a při analýze biologických systémů. Metoda využívá tzv. Ramanův jev, k němuž dochází při interakci laserového paprsku s elektrony zkoumaného vzorku. Podstavou Ramanova rozptylu je zářivý dvoufotonový přechod mezi dvěma stacionárními vibračními stavy molekuly vyvolaný interakcí s fotonem dopadajícího záření a provázený vyzářením fotonu rozptýleného záření, které se liší od dopadajícího posunutou vlnovou délkou. Každá látka vykazuje posun vlnové délky, a tak je vhodné použít tento jev k nedestruktivní identifikaci chemického složení studovaného vzorku. Základní schéma Ramanovy spektroskopie je znázorněno na obrázku 12. Sestava obecně obsahuje excitační laser, ostřicí a filtrační prvky, spektrometr a detektor [34, 35, 36].



Obr. 12: Základní schéma sestavy Ramanovy spektroskopie [34]

3.7.3 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Principem pozorování v rastovacím elektronovém mikroskopu je interakce primárních elektronů s povrchem vzorku a uvolnění sekundárních elektronů, které jsou snímány na detektoru. Sekundární elektrony jsou primárním svazkem excitované elektrony z vnějších slupek atomů a odražené elektrony, ovlivněny atomovým jádrem. Informaci o reliéfu vzorku udávají sekundární elektrony a odražené elektrony poskytují více informací o vzorku, například zobrazují oblasti s odlišným prvkovým složením. Skenovací elektronová mikroskopie poskytuje obecně komplexní informaci o mikrostruktuře, krystalografii, chemickém složení a o dalších vlastnostech studovaného vzorku [37, 38].

3.7.4 FTIR spektroskopie

Fourierova transformovaná infračervená spektroskopie (FTIR) je založena na interakci elektromagnetického záření vlnových délek v oblasti infračerveného záření s hmotou. Vlivem infračerveného záření dochází v analyzované látce ke změně vibračních a rotačních stavů v molekule. Každá látka má charakteristické infračervené spektrum.

Možnosti zlepšení analýzy:

- Snížení času na pořízení spektra.
- Zvýšení energetické propustnosti, která umožňuje rozvoj nových výkonných technik – například oslabení celkové reflektance – zeslabená úplná reflektance (ATR), rozptýlené reflektance – difúzní reflektance (DRIFT).
- Zvýšení citlivosti a rozlišení [39].

Pro práškové vzorky se využívá právě difúzní reflektance. Infračervené záření se přivádí na práškový vzorek, část je absorbovaná a část odražena ve formě spekulární složky, část je rozptýlena. Právě poslední efekt je označován jako difúzní reflektance. Technika spočívá ve fokusaci infračerveného paprsku na pevný vzorek a difúzně rozptýlené záření je převedeno optickým zařízením na detektor spektroskopu. Difúzně reflektanční spektra jsou v lineárních jednotkách Kubelka – Munk a odpovídají jednotkám absorbance ve spektru měřeného KBr technikou. Vzorky jsou měřeny ve formě prášku ve směsi se substráty (KBr, KCl apod.), nebo jsou vzorky měřeny v čisté podobě [40].

3.7.5 Ohybová zkouška

Ohybová zkouška spadá pod statistické destruktivní testy. U trojbodého ohybového testu je vzorek položen na dvou podporách a z opačné strany je na něj působeno silou, která způsobuje ohybové napětí. Tato síla je měřena až do porušení tělesa. Z ohybové zkoušky je stanovována pevnost v ohybu, napětí, které materiál ještě snese, než je porušen. Dále je stanovován také modul pružnosti v ohybu. Výsledkem je ohybová křivka udávající závislost ohybové síly na relativním průhybu [41].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Praktická část této bakalářské práce se zabývá povrchovou úpravou používaných plniv metodou silanizace, dále přípravou kompozitního materiálu z polymerní matrice a upravených plniv. Je studován vliv přídatku korundového plniva na výsledné mechanické vlastnosti experimentálního kompozitu. Použitými metodami charakterizace výsledného kompozitního materiálu jsou termogravimetrická analýza, Ramanova a infračervená spektroskopie, ohybová zkouška.

4.1 Použité materiály

Matrice byla složena z dimethakrylátových monomerů: Bis-EMA, 2,2-bis-[4-(2hydroxy-3-methakryloyloxy-propoxy)-fenyl]propan bis-GMA, triethylenglykol dimethakrylát TEGDMA v poměru 10 : 2 : 5. Polymerace světlem byla iniciována pomocí fotoiniciačního komplexu, obsahujícího 1,2 mol% kafrchinon (CQ) a 1 mol% 2-(dimethylamino)ethyl methakrylát DMAEMA.

Jako plnivo byly použity skleněné částice na bázi barnatého skla od firmy Specialty Glass Inc. o velikosti 0,7 μm a 3,8 μm (označení Ba-sklo 0,7 μm a Ba-sklo 3 μm), dále částice korundu o velikosti 48 nm (označení Korund 48 nm) od firmy Alfa Aesar. Podrobnější specifikace o použitém plnivu jsou uvedené v tabulce 2.

Tabulka 2: Charakterizace použitého plniva

	Ba – sklo 0,7 μm	Ba – sklo 3 μm	Korund 48 nm
hustota	3,049 g/cm ³	3,049 g/cm ³	4,1 g/cm ³
D ₅₀	0,72 μm	3,75 μm	48 nm
specifický povrch	14,384 m ² /g	7,353 m ² /g	34 m ² /g

Na silanizaci byl použit 98% 3-(trimethoxysilyl)propylmethakrylát (silan) od Sigma-Aldrich. Specifická plocha povrchu plně smočeného daným silanem je 314 m²/g a hustota je 1,045 g/ml (při 25 °C), n-propylamin od Sigma-Aldrich. Jako rozpouštědlo byl použit toluen a cyklohexan. Pro alkalickou úpravu plniva byl použit hydroxid sodný od firmy PENTA.

4.2 Silanizace plniva

Před samotnou silanizací byla plniva sušena ve vakuové sušárně při 60 °C po dobu 15 hod. Poté byla prováděna silanizace a to dvěma způsoby. Před prvním postupem byla provedena alkalická úprava každého plniva.

Do 5% vodného roztoku hydroxidu sodného bylo přidáno plnivo (Ba – skla 0,7 a 3,8 μm – 12 g, korundu – 10 g) a všechny suspenze byly míchány 24 hod při laboratorní teplotě 22 °C. Následně směsi byly dekantovány a dvakrát promyty destilovanou vodou, sušeny v sušárně při 110 °C po dobu 12 hod. Alkalicky upravené plnivo (Ba – skla 0,7 a 3,8 μm – 11,3 g, korundu – 9,9 g) bylo vloženo do erlenmeyerových baněk, přidáno 70 ml toluenu a patřičné množství 3-(trimethoxysilyl)propylmethakrylátu pro každý druh částicového plniva. Množství 3-(trimethoxysilyl)propylmethakrylátu vždy vypočteno podle vztahu:

$$V_{\text{silan}} [\text{cm}^3] = \frac{m_{\text{plnivo}} [\text{g}] \cdot A_{\text{plnivo}} [\text{m}^2/\text{g}]}{A_{\text{silan}} [\text{m}^2/\text{g}] \cdot \rho_{\text{silan}} [\text{g}/\text{cm}^3]}, \quad (10)$$

kde V_{silan} je objem silanu, m_{plnivo} je hmotnost plniva, A_{plnivo} je specifická plocha povrchu plniva, A_{silan} je specifická plocha povrchu silanu a ρ_{silan} je hustota silanu.

Každá připravená suspenze byla dispergována ultrazvukem po dobu 30 min. Poté byly směsi refluxovány při 110 °C po dobu 12 hod a míchány při laboratorní teplotě 23 °C po 12 hod (laboratorní aparatura pro var pod zpětným chladičem je znázorněna na obrázku 13). Následně byly suspenze dekantovány a dvakrát promyty toluenem. Výsledná upravená plniva byla sušena ve vakuové sušárně při 60 °C po dobu 15 hod. Plniva připravená touto silanizací byla označena jako Sil.T Ba-sklo 0,7 μm v případě skleněných částic o velikosti 0,7 μm , skleněné částice o velikosti 3,8 μm jako Sil.T Ba-sklo 3 μm a korundové částice jako Sil.T korund 48 nm.



Obr. 13: Laboratorní aparatura pro refluxování při prvním postupu silanizace

Při druhém postupu bylo do baňky s kulatým dnem vloženo plnivo (pro Ba-sklo 0,7 μm 60 g, pro Ba-sklo 3 μm 20 g, při silanizaci korundu 10 g). Poté bylo přidáno patřičné množství 3-(trimethoxysilyl)propylmethakrylátu (pro 60 g Ba-skla 0,7 μm 11 hm%, pro 20 g Ba-skla 3 μm 5,25 hm%, při silanizaci 10 g korundu 11 hm%), n-propylaminu v poměru n-propylamin : 3-(trimethoxysilyl)propylmethakrylát 1 : 5,5 a cyklohexanu v poměru k připravovanému plnivu 1 : 20. Pokaždé byla jednotlivá připravená suspenze míchána při

laboratorní teplotě 23 °C po dobu 30 min, poté byla baňka vložena do vodní lázně vyhřáté na 60 °C na dobu 30 min. Následně byla suspenze vakuově zbavena rozpouštědla pomocí rotační vakuové odparce a po odpaření při 60 °C bylo plnivo ještě 60 min na odparce zahříváno při 95 °C (na obrázku 14 je znázorněno odpařování rozpouštědla z připravené suspenze a následné zahřívání na vakuové rotační odparce). Každé připravené nasilanizované plnivo bylo sušeno ve vakuové sušárně při 60 °C po dobu 15 hod. Plniva připravená touto metodou byla označena jako Sil.C Ba-sklo 0,7 μm v případě skleněných částic o velikosti 0,7 μm, skleněné částice o velikosti 3,8 μm jako Sil.C Ba-sklo 3 μm a korundové částice jako Sil.C korund 48 nm.



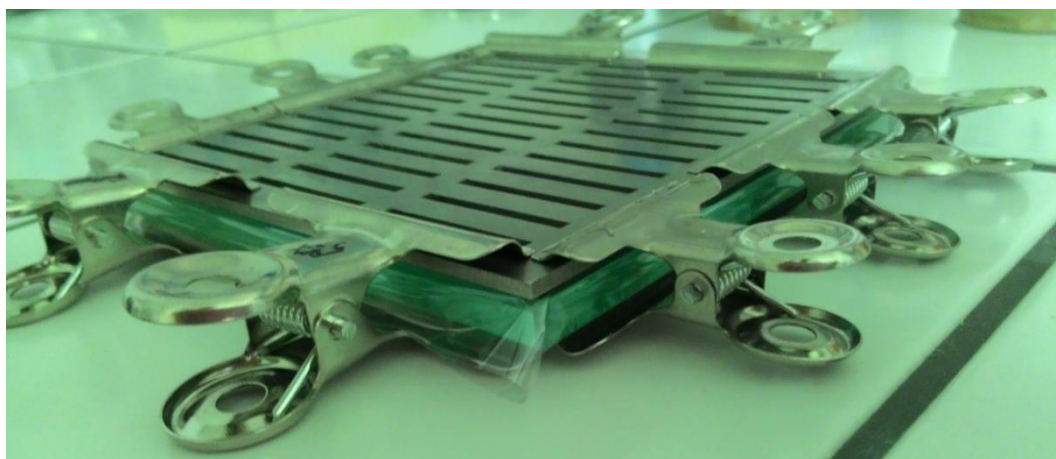
Obr. 14: Odpařování rozpouštědla na vakuové rotační odparce při druhém postupu silanizace

4.3 Příprava testovacích těles

Zkušební tělesa byla připravena ve formě trámečků. Kovová forma pro přípravu těles o rozměrech 2×2×25,41 mm (obr. 15) byla položena na skleněné podložce s teflonovou folií (obr. 16). Pro přípravu trámečků obsahujících pouze pryskyřici byla využita forma ze silikonového kaučuku Lukopren s plným dnem o rozměrech 2×2×25 mm a to kvůli podtékání kovové formy. Polymerace probíhala ve vytvrzovací komoře Targis Power (Ivoclar) při laboratorní teplotě 4 min z jedné strany, poté byla forma s trámečky otočena a vytvrzování proběhlo po dobu 4 min z druhé strany.



Obr. 15: Kovová forma pro přípravu testovacích trámečků



Obr. 16: Kovová forma připevněná na skleněné podložce s teflonovou folií

Bylo připraveno 7 sad vzorků. První sada byla čistá matrice (vzorky označeny jako Matrice), zbývající sady trámečků obsahovaly 30 obj.% plniva. Přičemž druhá sada obsahovala jako plnivo skleněné částice o velikosti 0,7 μm i 3,8 μm v hmotnostním poměru 1 : 1 upravené první silanizací, kde byl jako rozpouštědlo použit toluen (označení Sil.T – 30 % Ba-sklo). Třetí sada obsahovala plnivo skleněné částice o velikosti 0,7 μm a 3,8 μm v hmotnostním poměru 1 : 1 upravené druhou silanizací, kde byl jako rozpouštědlo použit cyklohexan (označení Sil.C – 30 % Ba-sklo). Ve čtvrté sadě byla matrice naplněna pouze 15 obj. % korundu upravené opět druhou metodou silanizace (označení Sil.C – 15 % korund). Pátá sada obsahovala plnivo 23 obj.% skleněných částic o velikosti 0,7 μm , 3,8 μm v hmotnostním poměru 1 : 1 a 7 obj. % korundu upravené první silanizací (označení Sil.T – 23 % Ba-sklo + 7 % korund). V šesté sadě bylo použito 23 obj. % skleněných částic o velikosti 0,7 μm , 3,8 μm v hmotnostním poměru 1 : 1 a 7 obj. % korundu upravené druhou metodou silanizace (označení Sil.C – 23 % Ba-sklo + 7 % korund). Sedmá sada vzorků

obsahovala 25 obj. % skleněných částic o velikosti 0,7 μm , 3,8 μm v hmotnostním poměru 1 : 1 a 5 obj. % korundu upravené druhou metodou silanizace (označení Sil.C – 25 % Ba-sklo + 5 % korund). V osmé sadě bylo do matrice vmícháno 27 obj. % skleněných částic o velikosti 0,7 μm , 3,8 μm v hmotnostním poměru 1 : 1 a 3 obj. % korundu upravené opět druhou metodou silanizace (označení Sil.C – 27 % Ba-sklo + 3 % korund).

Přehledné znázornění zastoupení plniv a matrice v připravených kompozitních trámečcích objemových a hmotnostních procentech a označení jednotlivých testovacích vzorků jsou zaznamenány v tabulce 3.

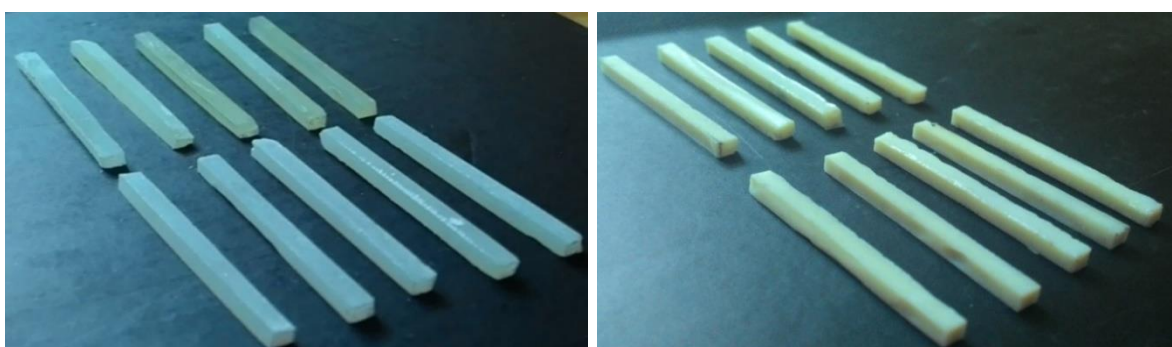
Tabulka 3: Poměry jednotlivých komponent v testovacích trámečcích.

	matrice	Sil.T Ba-sklo 0,7 μm a Sil.T Ba-sklo 3 μm	Sil.C Ba-sklo 0,7 μm a Sil.C Ba-sklo 3 μm	Sil.T korund 48 nm.	Sil.C korund 48 nm.
Matrice	<u>100 obj. %</u> 100 hm. %	-	-	-	-
Sil.T – 30 % Ba-sklo	<u>70 obj. %</u> 41,5 hm. %	<u>30 obj. %</u> 58,5 hm. %	-	-	-
Sil.C – 30 % Ba-sklo	<u>70 obj. %</u> 41,5 hm. %	-	<u>30 obj. %</u> 58,5 hm. %	-	-
Sil.C – 15 % korund	<u>85 obj. %</u> 62 hm. %	-	-	-	<u>15 obj. %</u> 38 hm. %
Sil.T – 23 % Ba-sklo + 7 % korund	<u>70 obj. %</u> 41,1 hm. %	<u>23 obj. %</u> 44,6 hm. %	-	<u>7 obj. %</u> 17,3 hm. %	-
Sil.C – 23 % Ba-sklo + 7 % korund	<u>70 obj. %</u> 41,1 hm. %	-	<u>23 obj. %</u> 44,6 hm. %	-	<u>7 obj. %</u> 17,3 hm. %
Sil.C – Ba- sklo 25 % + 5 % korund	<u>70 obj. %</u> 41,3 hm. %	-	<u>25 obj. %</u> 48,5 hm. %	-	<u>5 obj. %</u> 10,2 hm. %
Sil.C – Ba- sklo 27 % + 3 % korund	<u>70 obj. %</u> 41,4 hm. %	-	<u>27 obj. %</u> 52,5 hm. %	-	<u>3 obj. %</u> 5,1 hm. %

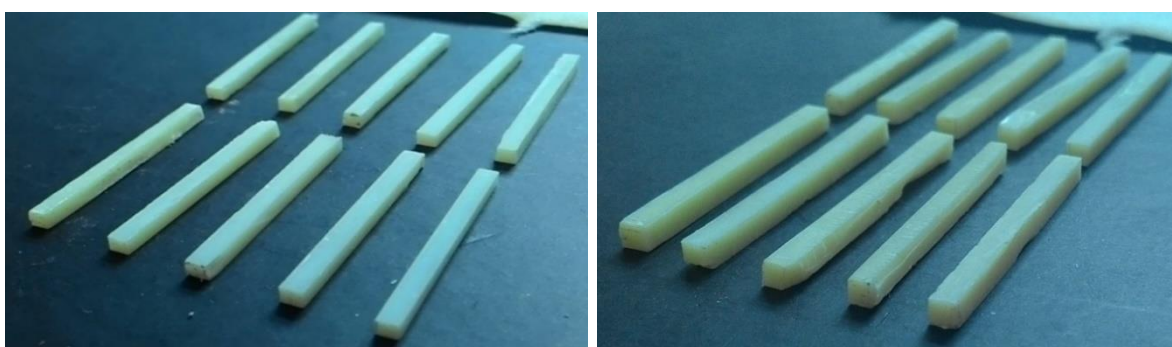
Plnivo s matricí ve formě pasty bylo mícháno v třecí misce s tloučkem s hladkým povrchem. Vzniklá směs byla dávkována pomocí injekční stříkačky do připravených forem a vytvrzena. Připravené vzorky jsou zachyceny na obrázcích 17, 18, 19, 20.



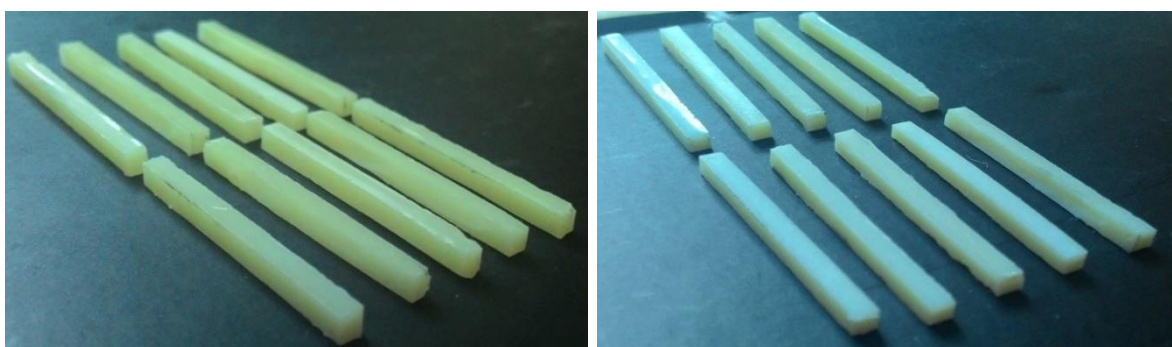
Obr. 17: Hotové vzorky: vpravo – sada vzorků s označením Matrice, vlevo sada vzorků Sil.T – 30 % Ba-sklo



Obr. 18: Hotové vzorky: vpravo – sada vzorků s označením Sil.C – 30 % Ba-sklo, vlevo sada vzorků Sil.C – 15 % korund



Obr. 19: Hotové vzorky: vpravo – sada vzorků s označením Sil.T – 23 % Ba-sklo + 7 % korund, vlevo sada vzorků Sil.C – 23 % Ba-sklo + 7 % korund



Obr. 20: Hotové vzorky: vpravo – sada vzorků s označením Sil.C – 25 % Ba-sklo + 5 % korund, vlevo sada vzorků Sil.C – 27 % Ba-sklo + 3 % korund

4.4 Použité metody testování

4.4.1 Termogravimetrická analýza

Pomocí termogravimetrického analyzátoru Q500 (TA Instruments) byl sledován úbytek hmotnosti v závislosti na teplotě. Pomocí této metody bylo ověřováno jednak navázání silanu na jednotlivé druhy plniva, dále i pro kontrolu obsah plniva ve vybraných kompozitních materiálech. Termogravimetrické analýze byly podrobeny vzorky neupravených plniv skleněných částic o velikosti 0,7 μm a 3,8 μm a částic korundu o velikosti 48 nm i vzorky upravených plniv silanizací. Před měřením byly vzorky rozetřeny ve třecí misce a vysušeny ve vakuové sušárně při 80 °C po 12 hod. Měření probíhalo v rozsahu 40 až 550 °C při rychlosti ohřevu 10 °C/min v dusíkové atmosféře. Za stejných podmínek byl stanovován i obsah plniva v připravených kompozitních materiálech.

4.4.2 Ohybová zkouška

Ohybové vlastnosti připravených testovacích trámečků byly měřeny třibodým testem za použití univerzálního testovacího přístroje Zwick Z 010 (Zwick-Roell) při laboratorních podmínkách a sloužily ke stanovení pevnosti a modulu pružnosti v ohybu. Testovány byly všechny připravené sady trámečků kompozitního materiálu. Pro měření byla využita dentální technická norma pro trojbodový ohyb ISO 10477:2004(E). Charakteristika metody je uvedena v tabulce 4.

Tabulka 4: Specifikace používané metody měření.

Tenzometr s maximální silou	500 N
Vzdálenost podpěr spodních čelistí	20 mm
Průměr spodních čelistí	3 mm
Průměr horní čelisti	1 mm
Rychlost průhybu	1 mm/min

4.4.3 Skenovací elektronová mikroskopie

Pro zjištění kvality dispergace plniva v matrici a jeho adhezi k matrici byly na elektronovém mikroskopu JEOL JSM-7600F získány snímky vybraných pěti vzorků. Vzorky byly nejprve dány do mrazáku na 12 hod, poté přelomeny a byla snímána lomová plocha trámečků. Protože se jednalo o nevodivé vzorky, byly před vložením do mikroskopu pozlaceny, poté byly připevněny uhlíkovou páskou na mosazná tělíska. Metoda byla prováděna za přístupu inertního plynu, dusíku. Povrch byl snímán při zvětšení 25krát, 5 000krát, 50 000krát a u vzorků obsahujících korund i 100 000krát.

4.4.4 Ramanova spektroskopie

Prostřednictvím Ramanovy spektroskopie měla být ověřena přítomnost silanu na silanizovaném plnivu. Měření bylo uskutečněno v laboratořích Centra materiálového výzkumu (CMV) Fakulty chemické. Z důvodu fluorescence korundu však výsledky měření nebyly relevantní. A proto bylo následně využito další optické metody – infračervené spektroskopie.

4.4.5 FTIR – DRIFT

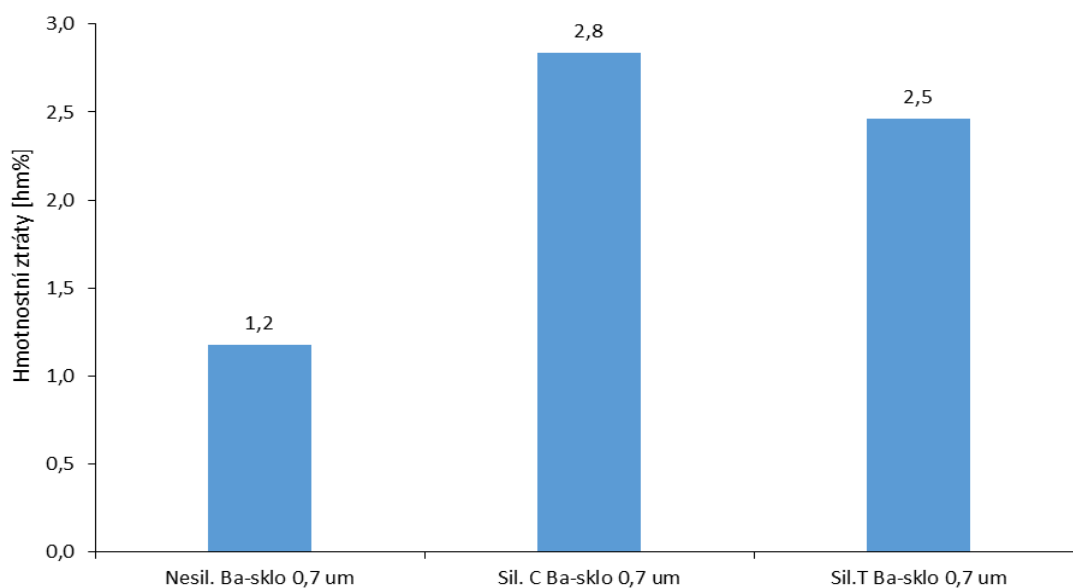
Přítomnost silanu byla zjišťována měřením na FTIR – Drift prostřednictvím laboratoře CMV Fakulty chemické.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

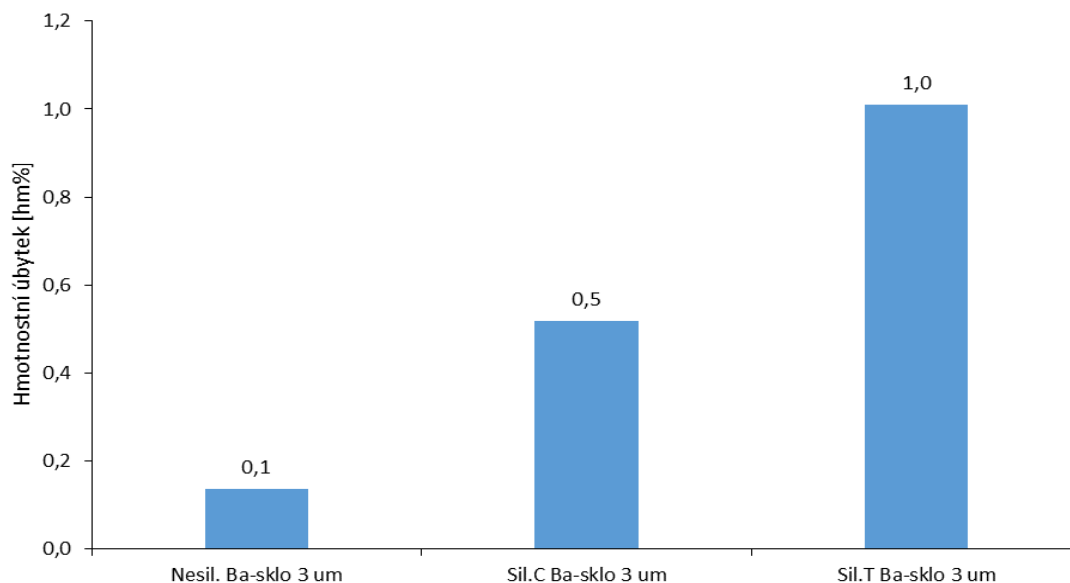
5.1 Povrchová úprava plniv

5.1.1 Termogravimetrická analýza

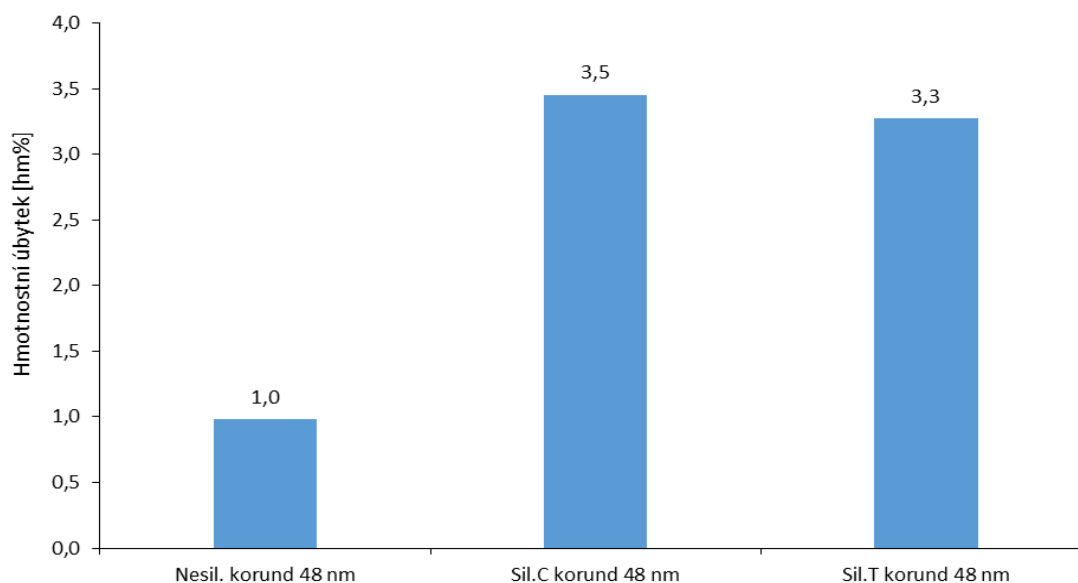
Analýza TGA byla provedena z důvodu zjištění množství nasilanizované vrstvy na upravených plnivech. Měření byla podrobena všechna plniva upravena i neupravena silanizací. Porovnání naměřených hodnot hmotnostních úbytků jednotlivých analyzovaných plniv je znázorněno na obrázcích 21, 22, 23. Rozdíl úbytku nesilanizovaného plniva oproti silanizovanému pak značí množství silanu na povrchu upraveného plniva (tabulka 5).



Obr. 21: Znázornění naměřených hmotnostních úbytků pro povrchově upravené a neupravené Ba-sklo s velikostí částic 0,7 µm



Obr. 22: Znázornění naměřených hmotnostních úbytků pro povrchově upravené a neupravené Ba-sklo s velikostí částic 3,8 µm



Obr. 23: Znárodnění naměřených hmotnostních úbytků pro povrchově upravený a neupravený korund s velikostí částic 48 nm

Tabulka 5: Naměřené hodnoty hmotnostního obsahu silanu na povrchu plniv v porovnání s množstvím silanu, který byl při silanizaci použit

	Hmotnostní úbytek [hm. %]	Množství silanu na povrchu plniva [hm. %]	Aplikované množství silanu [hm. %]	Množství silanu na povrchu plniva při 100 % konverzi [hm. %]
Nesil. Ba-sklo 0,7 μm	1,2			
Sil. C Ba-sklo 0,7 μm	2,8	1,7	11	9
Sil.T Ba-sklo 0,7 μm	2,5	1,3	12,9	9,9
Nesil. Ba-sklo 3 μm	0,1			
Sil.C Ba-sklo 3 μm	0,5	0,4	5,25	4,3
Sil.T Ba-sklo 3 μm	1,0	0,9	5,9	4,8
Nesil. korund 48 nm	1,0			
Sil.C korund 48 nm	3,5	2,5	11	9
Sil.T korund 48 nm	3,3	2,3	14,5	11,9

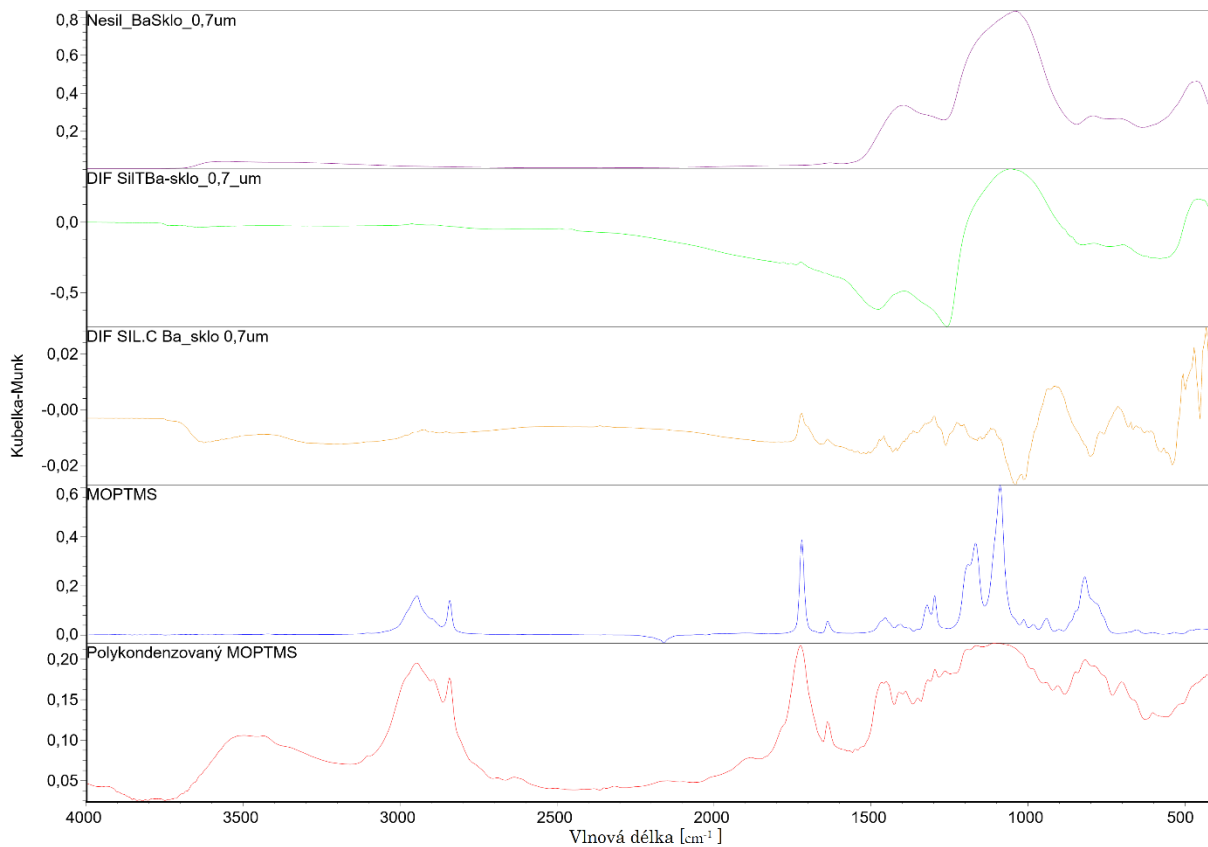
Přímé naměřené TGA křivky jsou zaznamenány v přílohách 1, 2 a 3. Naměřený hmotnostní úbytek referenčních neupravených plniv může značit úbytek navázané vody, která se na povrch plniva absorbovala ze vzdušné vlhkosti, ačkoli bylo vždy plnivo předsušeno ve vakuové sušárně. Počátek poklesu hmotnosti u nesilanizovaného plniva Nesil. Ba-sklo 0,7 μm (příloha 1) byl podle termogravimetrické křivky zaznamenán při 75 °C, u Nesil. Ba-sklo 3 μm (příloha 2) 120 °C a u Nesil. korund 48 nm (příloha 3) při teplotě 75 °C, který signalizuje právě odstranění fyzikálně vázané vody na povrchu plniv. U laboratorně upravených částic Sil. C Ba-sklo 0,7 μm, Sil.T Ba-sklo 0,7 μm, Sil. C Ba-sklo 3 μm, Sil.T Ba-sklo 3 μm byl

zaznamenán nejvyšší pokles hmotnosti v rozmezí teplot 300 až 400 °C, což značí uvolnění organické sloučeniny v tomto teplotním rozmezí, tedy znamená to, že došlo k uvolnění daného množství silanu. U vzorků Sil.C korund 48 nm a Sil.T korund 48 nm byl zaznamenán nejvyšší pokles v rozmezí 200 až 400 °C. Větší množství navázaného silanu na korundovém plnivu než na Ba-sklu lze vysvětlit větším specifickým povrchem nanoplňiva než plniva v mikro rozměrech. U korundového plniva je velikost specifického povrchu 34 m²/g, kdežto i u Ba-skla s velikostí částic 0,7 μm 14,384 m²/g a u Ba – sklo 3,8 μm má specifický povrch hodnotu 7,353 m²/g.

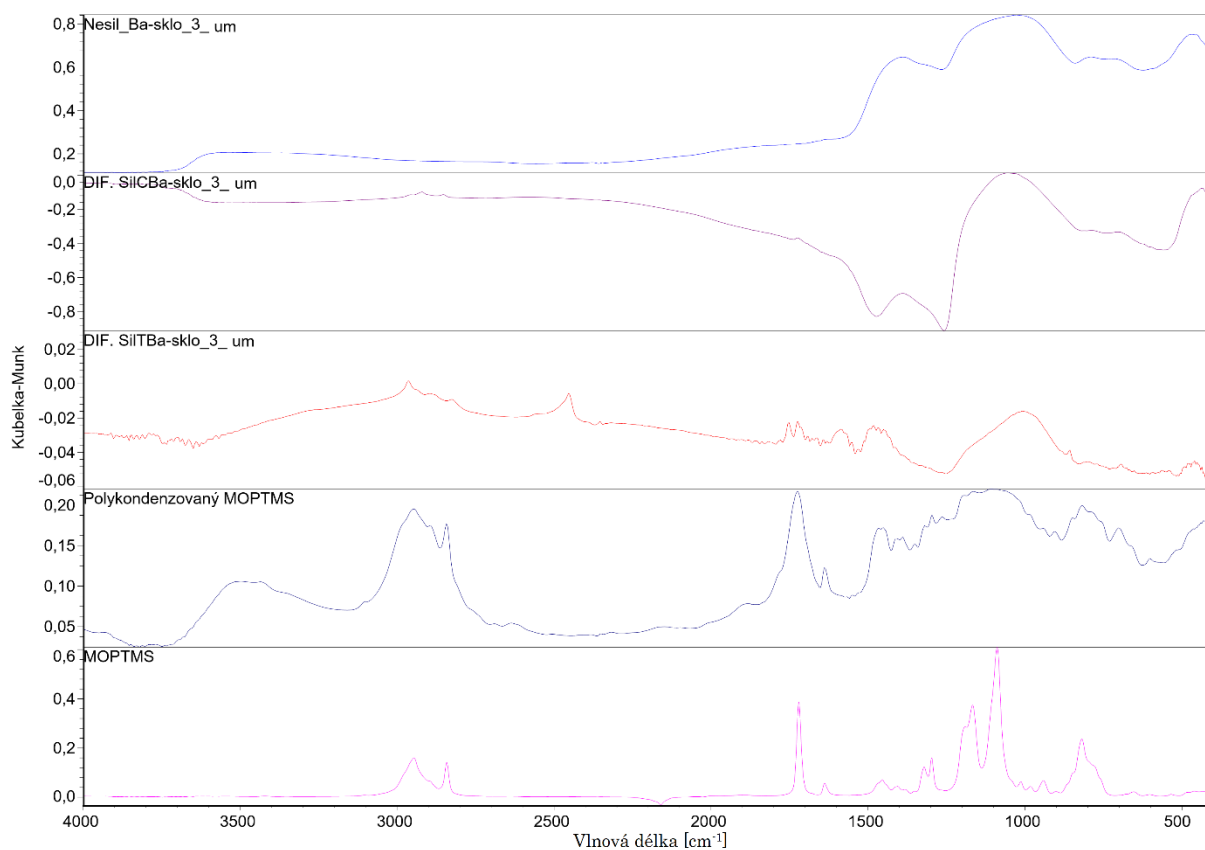
U žádného analyzovaného silanizovaného plniva nebylo ani přibližně dosaženo předpokládaného hmotnostního úbytku, jak lze vyčíst z tabulky 5. V případě vzorků Sil. C Ba-sklo 0,7 μm a Sil.C korund 48 nm je hodnota hmotnostního úbytku silanu v řádu desetin hmotnostních procent vyšší než u odpovídajících plniv upravených prvním způsobem silanizace. Těžko vysvětlitelným výsledkem je vyšší hmotnostní množství silanu na vzorku Sil.T Ba-sklo 3 μm než na Sil.C Ba-sklo 3 μm.

5.1.2 FTIR – DRIFT

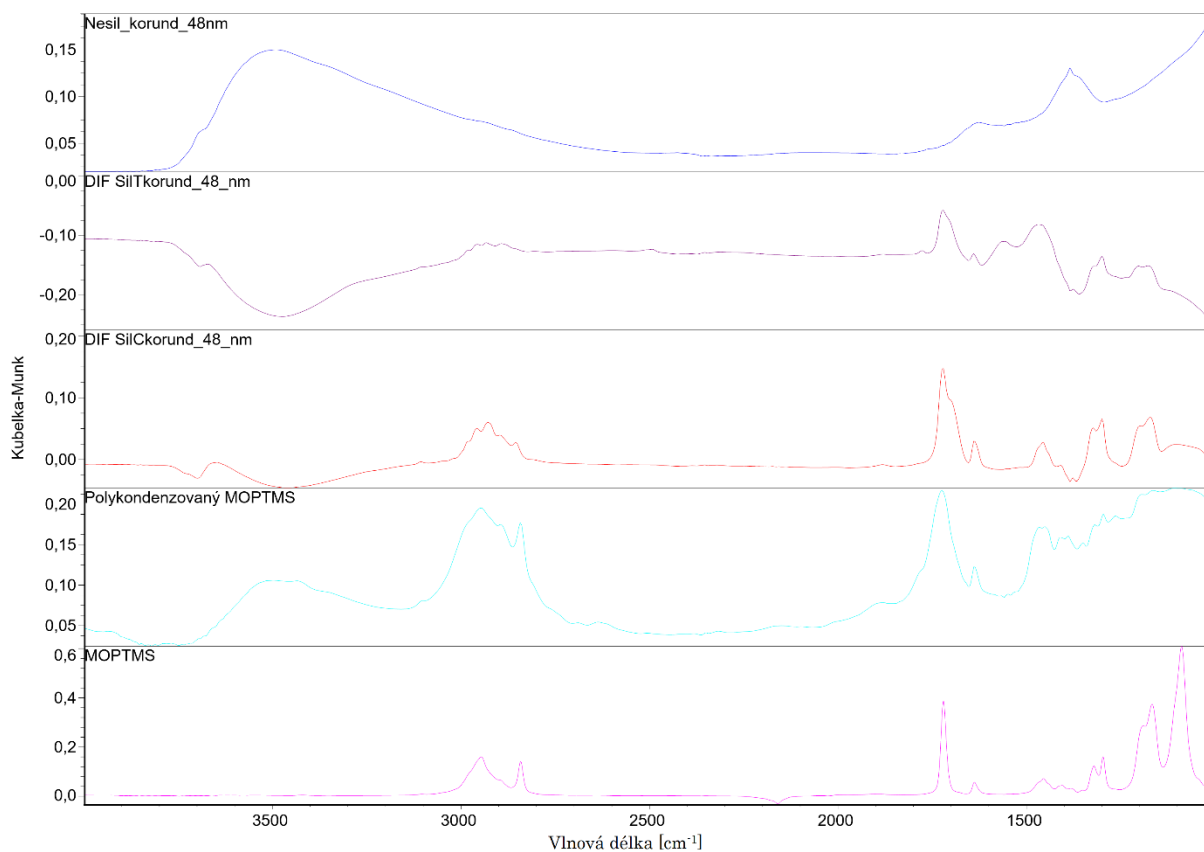
Naměřená spektra získaná z analýzy FTIR – DRIFT silanizovaného a povrchově neupraveného plniva jsou zobrazena na obrázcích 24, 25, 26. Pro porovnání jsou doplněna o spektra kapalného silanu (MOPTMS) a spektra čistého již polykondenzovaného siloxanu. Spektra neupravených částic byla použita jako pozadí pro odečet signálu v případě spekter upravených částic (označena jako DIF). Takto je možné pozorovat i malé změny absorpce. Při porovnání všech spekter je patrné, že u částic po povrchové úpravě přibýly absorpční pásy charakterizující navázaný silan (jedná se o píky o vlnových délkách 2984 cm⁻¹; 2959 cm⁻¹; 2857 cm⁻¹; 1841 cm⁻¹ a 1720 cm⁻¹). Pík odpovídající methoxy skupinám (2842 cm⁻¹) obsažený ve spektru monomeru silanu chybí, neboť reaguje při hydrolýze a kondenzace do finálního siloxanu se již neúčastní. U plniv upravených metodou silanizace podle prvního postupu v toluenu, nejsou píky odpovídající silanu tak výrazné, jako u plniv upravených druhou metodou silanizace v cyklohexanu. A tak je zřejmé i podle DRIFT analýzy, že silanizace s použitím cyklohexanového rozpouštědla je vhodnější.



Obr. 24: Záznam měření z FTIR – DRIFT pro upravené i neupravené Ba-sklo velikosti částic 0,7 μm



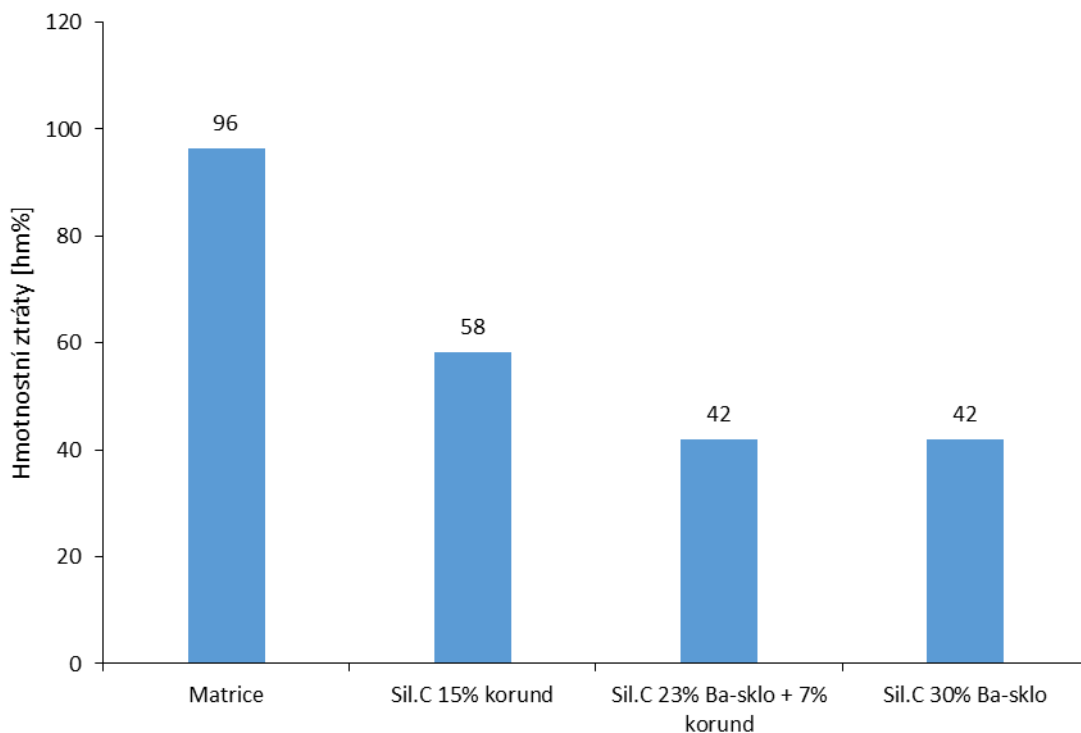
Obr. 25: Záznam měření z FTIR – DRIFT pro upravené i neupravené Ba-sklo velikosti částic 3,8 μm



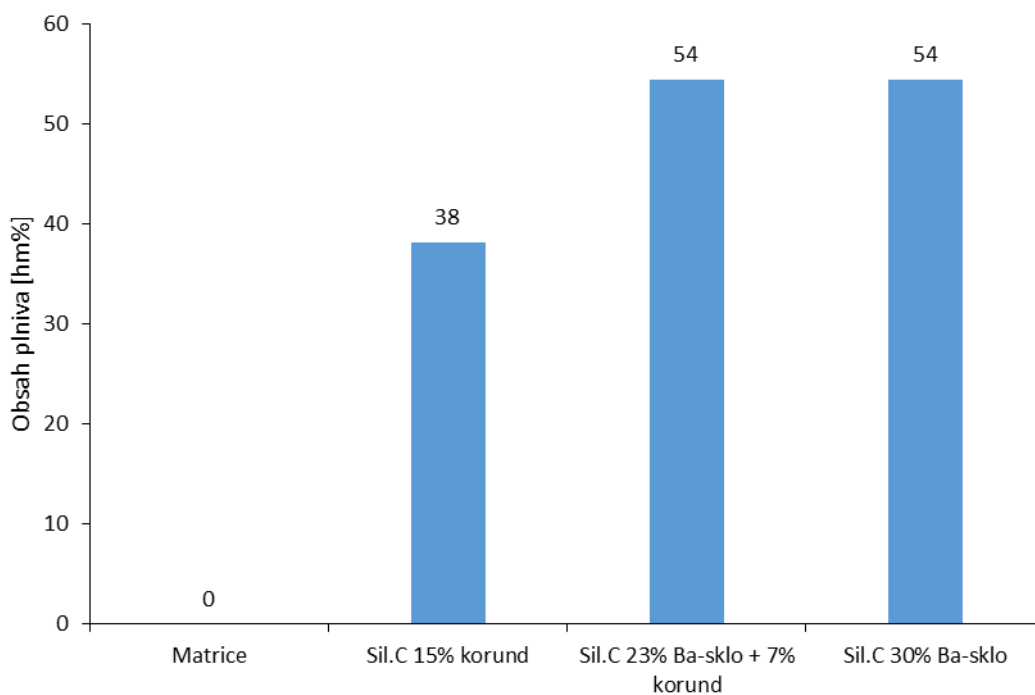
Obr. 26: Záznam měření z FTIR – DRIFT pro upravený i neupravený korund velikosti částic 48 nm

5.2 Termogravimetrická analýza připravených kompozitních vzorků

Termogravimetrická analýza byla využita i k ověření množství plniva ve vybraných připravených kompozitních trámečcích. Porovnání naměřených hodnot hmotnostních úbytků testovaných vzorků je znázorněno na obrázku 27 a porovnání naměřeného odpovídajícího hmotnostního poměru plniva v matrici je znázorněno na obrázku 28. Bylo ověřeno, že množství plniva ve vzorcích zhruba odpovídá plánovanému obsahu plniva v testovaných vzorcích. Případné ztráty mohly být způsobeny při přípravě kompozitního materiálu. Záznam TGA křivek z měření je znázorněn v příloze 4.



Obr. 27: Porovnání hmotnostních úbytků testovaných vzorků



Obr. 28: Porovnání hmotnostních obsahů plniv v testovaných vzorcích

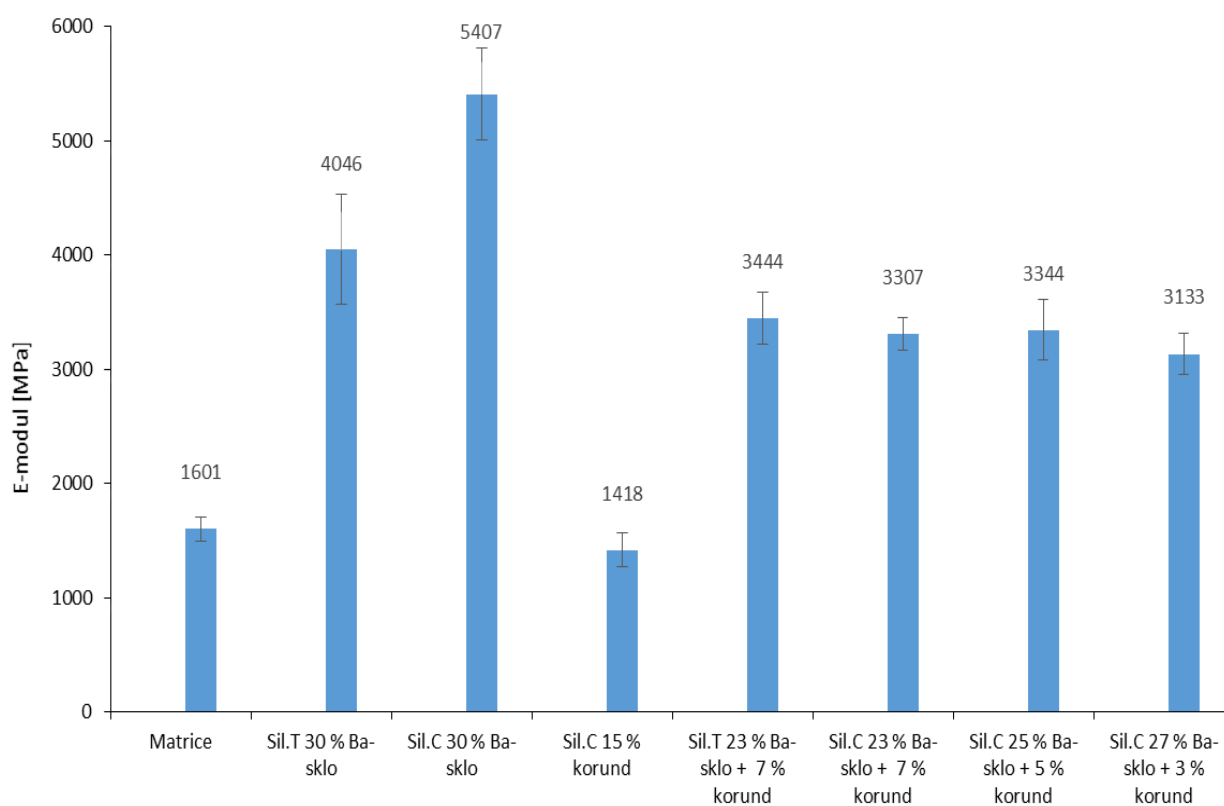
5.3 Výsledné ohybové vlastnosti kompozitu

Tříbodým ohybovým testem byl zjištěn modul pružnosti v ohybu a pevnosti v ohybu u testovaných vzorků. Každá měřená sada obsahovala minimálně 8 vzorků, ze kterých byl vypočten průměr a směrodatná odchylka (grafy zaznamenávající jednotlivé ohybové křivky

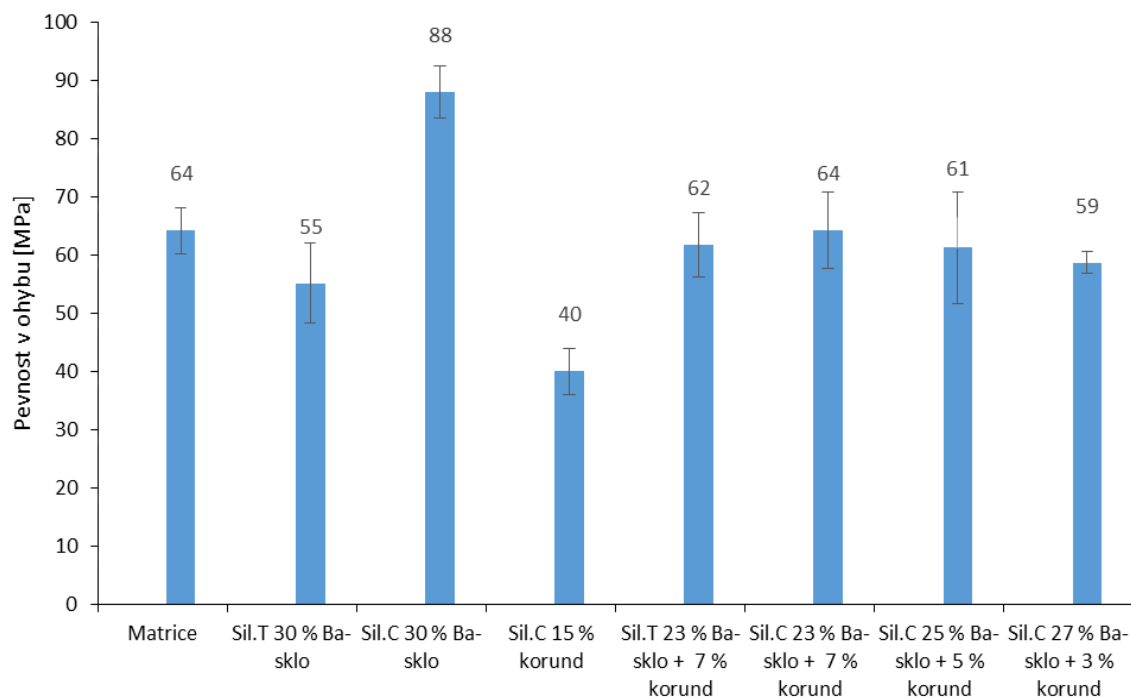
každého měření jsou znázorněné v přílohách 5 až 12). Testovací sada označená Sil.C 15 % korund byla měřena až dodatečně po získání výsledků ostatních měření z důvodu ověření vlastností korundu v samotné pryskyřici. Na obrázcích 29, 30 jsou graficky znázorněny průměrné hodnoty modulu pružnosti a pevnosti včetně naměřených směrodatných odchylek vyjádřených pomocí chybových úseček.

Na obrázku 29 jde vidět, že přídavek korundu k Ba-sklu měl negativní (nežádoucí) vliv na modul pružnosti kompozitu oproti kompozitu obsahující jako plnivo jen Ba-sklo. To bylo zapříčiněno zejména nedostatečnou vrstvou silanu na korundovém plnivu, a tak částice korundu špatně přilnuly k pryskyřičné matrici. Pravděpodobně došlo k aglomeraci částic korundu již při silanizaci, a tak sice byl celý aglomerát obalený silanem na povrchu, ale uvnitř aglomerátu zůstala místa pro matrici nedostupná a tedy nesmočená. Nebo také mohla být vytvořena nesouvislá vrstva silanu na povrchu částice. Nejlepší modul pružnosti má vzorek obsahující částice Ba-skla upravené druhým postupem silanizace s cyklohexanovým rozpouštědlem. Pro sérii vzorků s proměnnou koncentrací korundu pro ostatní testované vzorky bylo tedy zvoleno plnivo se silanizací s cyklohexanovým rozpouštědlem.

Z obrázku 30 lze vyčíst, že přídavek korundu opět negativně působí na pevnost kompozitu. Nejpevnější vzorek byl s částicemi z Ba-skla upravenými druhým postupem silanizace. Potvrdil se tak výběr plniva upraveným silanizací s cyklohexanem pro další testovací vzorky. Všechny naměřené průměrné hodnoty vzorků obsahujících Ba-sklo nebo směs Ba-skla a korundových částic jsou však v rámci směrodatné odchylky téměř stejné.



Obr. 29: Průměrné hodnoty modulu pružnosti včetně směrodatných odchylek pro testované vzorky



Obr. 30: Průměrné hodnoty pevnosti včetně směrodatných odchylek pro testované vzorky

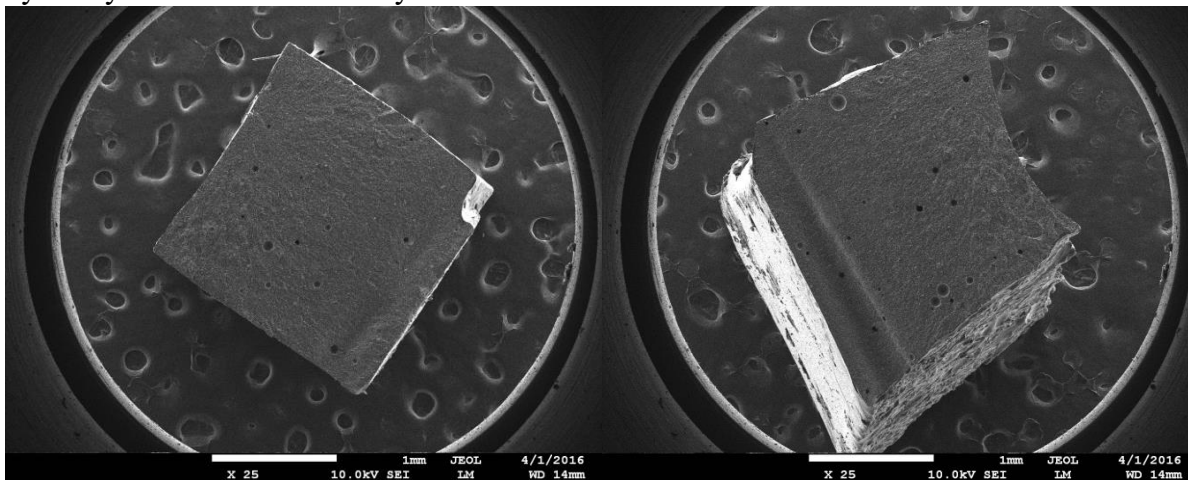
5.4 Dispergace a adheze částicového plniva

Dispergace částicového plniva v pryskyřičné matrici a jeho adheze k matrici byly posuzovány pomocí elektronového mikroskopu. Na obrázcích 31, 32 je zobrazena lomová plocha testovaných vzorků. Jsou vidět veškeré nerovnosti povrchu, vzduchové bubliny a defekty. Na obrázcích 33, 34 jsou snímky lomové plochy při zvětšení 5 000krát. Lze vidět dobrou distribuci skelných částic v matrici, při přiblížení 50 000krát (obr. 35) lze vidět i distribuci korundu v kompozitu. Přičemž u vzorku Sil.T – 23 % Ba-sklo + 7 % korund jsou korundové částice aglomerovány do shluků. Částice se téměř ve všech vzorcích jeví obaleny matricí, takže se dá předpokládat kladný vliv silanu na kompatibilitu matrice a povrchu částic. Lepší afinita matrice k částicím korundu se jeví na vzorcích s plnivem upraveným silanizací s cyklohexanovým rozpouštědlem, u vzorku s přídatkem korundu je také při takto upraveném plnivě lepší dispergace, tyto vzorky pak mají i lepší ohybové vlastnosti, jak bylo také prokázáno.

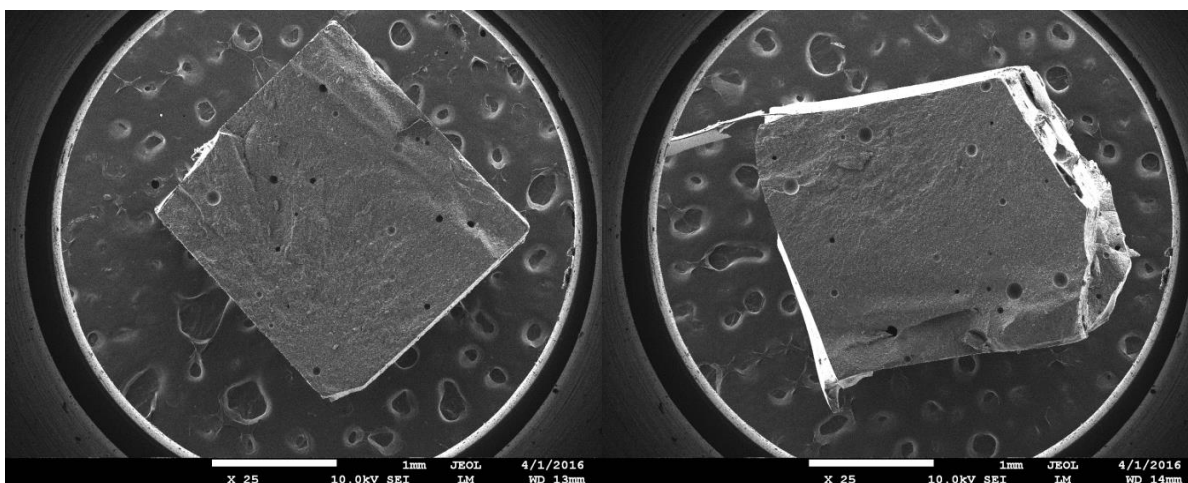
Nicméně samotná mikroskopie neposkytuje informaci o adhezních silách mezi plnivem a matricí. Zejména v případě nanočástic, vzhledem k jejich rozměru, nelze pomocí SEM vyhodnotit ani pokrytí povrchu částic matricí na lomové ploše, které je možné k účinkům adheze vztáhnout. Z chování výsledných kompozitů je možné polemizovat nad adhezí silanu ke korundu, které by měly zabezpečovat zpravidla OH skupiny na povrchu silanizovaného materiálu. Ty v případě korundu nejsou k dispozici.

V obou úpravách navíc byly pozorovány shluky nanočástic a jen sporadicky rozptýlené nanočástice v matrici. To lze přisuzovat negativním účinkům roztokové silanizace, kdy při odpaření rozpouštědla dojde zřejmě ke spojení nanočástic pomocí silanu do aglomerátů, které

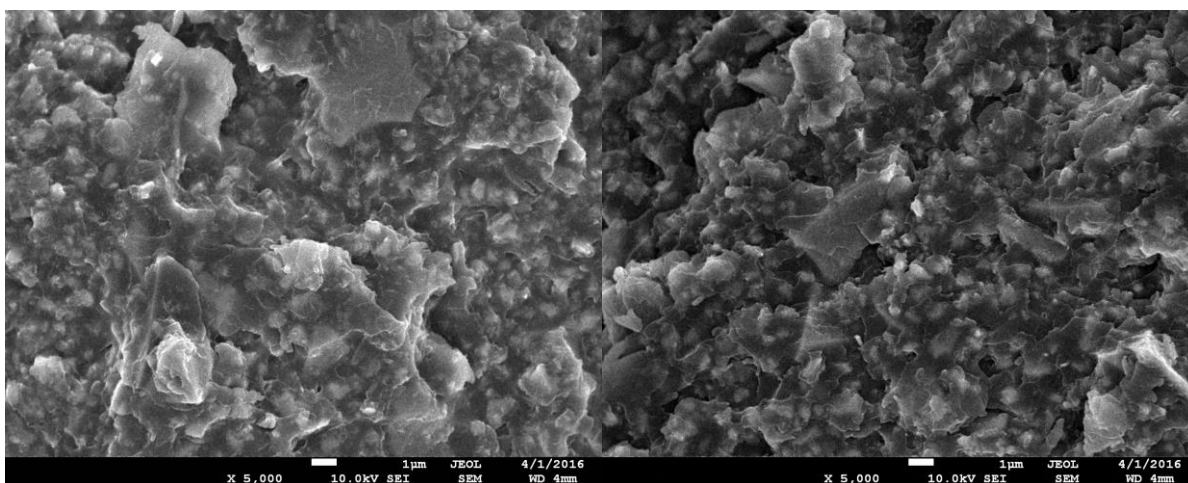
není možné již při přípravě vzorků porušit. Je-li modul pružnosti a pevnost siloxanem spojených aglomerátů nanočástic nižší než pevnost matrice, dochází pak ke snížení výsledných hodnot mechanických vlastností.



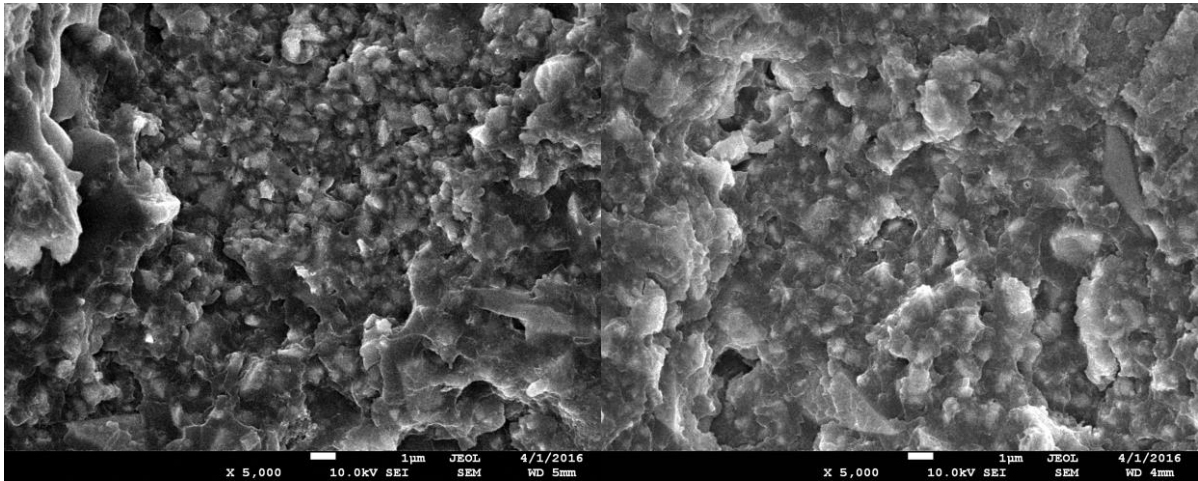
Obr. 31: SEM snímky znázorňující vzorky: vlevo Sil.T – 30 % Ba-sklo, vpravo Sil.C – 30 % Ba-sklo (zvětšení 25krát)



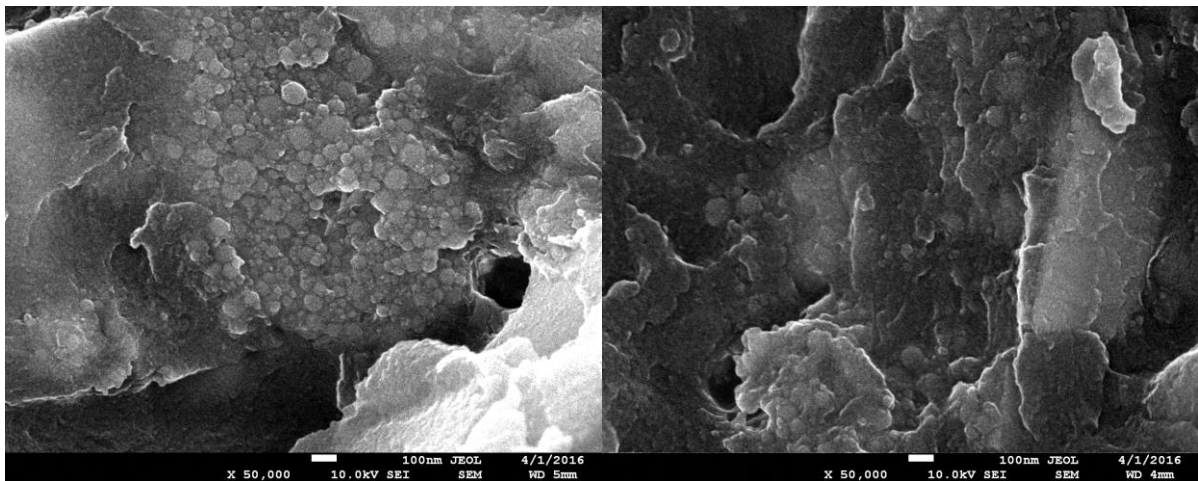
Obr. 32: SEM snímky znázorňující vzorky: vlevo Sil.T – 23 % Ba-sklo + 7 % korund, vpravo Sil.C – 23 % Ba-sklo + 7 % korund (zvětšení 25krát)



Obr. 33: SEM snímky znázorňující vzorky: vlevo Sil.T – 30 % Ba-sklo, vpravo Sil.C – 30 % Ba-sklo (zvětšení 5 000krát)



Obr. 34: SEM snímky znázorňující vzorky: vlevo Sil.T – 23 % Ba-sklo + 7 % korund, vpravo Sil.C – 23 % Ba-sklo + 7 % korund (zvětšení 5 000krát)



Obr. 35: SEM snímky znázorňující vzorky: vlevo Sil.T – 23 % Ba-sklo + 7 % korund, vpravo Sil.C – 23 % Ba-sklo + 7 % korund (zvětšení 50 000krát)

6 ZÁVĚR

V této bakalářské práci byl připraven hybridní dentální kompozit s částicovým plnivem z barnatého skla o dvou distribucích velikostí (D_{50} 3,8 μm a 0,7 μm), korundového plniva s velikostí částic D_{50} 48 nm a dentální polymerní matrice na bázi dimethakrylátu. Použité částicové plnivo bylo upraveno dvěma metodami silanizace, ze kterých byla poté vybrána ta nejvhodnější pro přípravu kompozitu o různých objemových zlomcích plniva.

Cílem práce bylo studium vlivu přídavku korundového plniva na mechanické vlastnosti dentálního kompozitu na bázi dimethakrylové matrice. Z naměřených výsledků, zejména termického testu – TGA a ohybové zkoušky, vyplývá, že nejvhodnější metodou silanizace, z vyzkoušených metod, byla s použitím cyklohexanového rozpouštědla a odpařením rozpouštědla na vakuové odparce. Nespornou výhodou této metody silanizace je i menší časová náročnost. Pokles signálu hmotnosti naměřený pomocí TGA byl zaznamenán největší u korundového plniva, což koreluje s jeho měrným povrchem oproti Ba sklu 0,7 μm . U druhých použitých skleněných částic o velikosti 3,8 μm se ukázala vhodnější metoda silanizace s použitím toluenového rozpouštědla. Nicméně při této velikosti signálu i vzhledem k relativně malému povrchu částic nelze dělat finální závěry a experiment by bylo třeba několikrát opakovat. Možná příčina nízké účinnosti na Ba-skle byla znečištění povrchu částic již z výroby dodavatelem. Ani jeden z postupů úpravy plniva skla 3,8 μm nezahrnoval čištění částic před silanizací. Navázání silanu na částicových plnivech byla také ověřována prostřednictvím analýzy FTIR – DRIFT, kdy se ukázal podobný trend jako u výsledků z měření na TGA. I zde je třeba brát v úvahu velmi malý signál absorbance v kombinaci s metodou odečtu pozadí.

Nejlepší mechanické vlastnosti ověřené na trojbodém ohybovém testu představoval výsledný referenční kompozit s Ba-skleněným plnivem. S přídavkem korundu se však vždy mechanické vlastnosti zhoršily, pro ověření byl následně otestován i kompozit obsahující pouze částice korundu, kdy naměřené hodnoty pevnosti a modulu pružnosti nedosahovaly ani referenčních hodnot samotné matrice. Důvodem zhoršení byla zřejmě aglomerace použitého nanočásticového korundu, která je patrná ze snímků z elektronového mikroskopu. Po silanizaci v kapalném prostředí a následném sušení byly vytvořeny shluky částic, které již v laboratorních podmínkách nebylo možná znovu oddělit.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] VALENTOVÁ, Kateřina. *Chemické vlastnosti dentálních materiálů*. 2. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011, 77 s. ISBN 978-80-244-2866-6.
- [2] MANAPPALLIL, John J. *Basic Dental Materials*. 3. Jaypee Brothers Medical Publishers (P) Ltd, 2010. ISBN 978-81-8448-921-7.
- [3] ANUSAVICE, Kenneth J a Ralph W PHILLIPS. *Phillips' science of dental materials*. 11th ed. St. Louis, Mo.: Saunders, c2003, xxv, 805 p. ISBN 07-216-9387-3.
- [4] RATNER, Buddy D. a Stephanie J. BRYANT. *Biomaterials: Where We Have Been and Where We Are Going*. DOI: 10.1146/annurev.bioeng.6.040803.140027. Dostupné také z: <http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.bioeng.6.040803.140027>
- [5] FERRACANE, J. L. a W. V. GIANNOBILE. Novel Biomaterials and Technologies for the Dental, Oral, and Craniofacial Structures. *Journal of Dental Research*. 2014, **93**(12): 1185-1186. DOI: 10.1177/0022034514556537. ISSN 0022-0345. Dostupné také z: <http://jdr.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/0022034514556537>
- [6] MOSZNER, Norbert a Ulrich SALZ. New developments of polymeric dental composites. *Progress in Polymer Science*. 2001, **26**(4): 535-576. DOI: 10.1016/S0079-6700(01)00005-3. ISSN 00796700. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670001000053>
- [7] DENTAPREG. *Dentapreg* [online]. Extracoronální splint. 2008 [cit. 2015-11-03]. Dostupné z: <http://www.dentapreg.com/Dentists/Clinical-Cases/Splint>
- [8] HUBÁLKOVÁ, Hana a Jana KRŇOULOVÁ. *Materiály a technologie v protetickém zubním lékařství*. 1. vyd. Praha: Galén, c2009, 301 s. Zubní lékařství. ISBN 978-80-7262-581-9.
- [9] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003, 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [10] PEUTZFELDT, Anne. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *European Journal of Oral Sciences*. 1997, **105**(2): 97-116. DOI: 10.1111/j.1600-0722.1997.tb00188.x. ISSN 0909-8836. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1600-0722.1997.tb00188.x>
- [11] 2. Lékařská fakulta UK [online] 2006 [cit. 2016-04-11]. Dostupné z: http://casemed.cuni.cz/kazu/dentalni_plasty.pdf

- [12] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [13] AGARWAL, Bhagwan D a Lawrence J BROUTMAN. *Vláknové kompozity: celostátní vysokoškolská příručka pro vysoké školy technické*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987, 294 s.8
- [14] KRATOCHVÍL, Bohumil, ŠVORČÍK, Václav, VOJTĚCH, Dalibor. *Úvod do studia materiálů*. 1. vyd. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. 190 s. ISBN 80-7080-568-4.
- [15] *Problémy lomové mechaniky ...: sborník přednášek semináře : Brno ..* Brno: Vysoké učení technické, 2001, ISBN 978-80-214-4153-8.
- [16] KLAPDOHR, Simone a Norbert MOSZNER. New Inorganic Components for Dental Filling Composites. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*. 2005, **136**(1), 21-45. DOI: 10.1007/s00706-004-0254-y. ISSN 0026-9247. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s00706-004-0254-y>
- [17] TEOH, Swee Hin. *Engineering materials for biomedical applications*. Hackensack, N.J.: World Scientific Pub., c2004. ISBN 98-125-6061-0.]
- [18] THORAT, Sanjay B., Alberto DIASPRO a Marco SALERNO. In vitro investigation of coupling-agent-free dental restorative composite based on nano-porous alumina fillers. *Journal of Dentistry*. 2014, **42**(3), 279-286. DOI: 10.1016/j.jdent.2013.12.001. ISSN 03005712. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030057121300328X>
- [19] ASHBY, M.F. a Y.J.M. BRÉCHET. Designing hybrid materials. *Acta Materialia*. 2003, **51**(19), 5801-5821. DOI: 10.1016/S1359-6454(03)00441-5. ISSN 13596454. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645403004415>
- [20] SZELUGA, Urszula, Bogumiła KUMANEK a Barbara TRZEBICKA. Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2015, **73**, 204-231. DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.02.021. ISSN 1359835x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X15000731>
- [21] CHUNG, Deborah D. *Carbon fiber composites*. Boston: Butterworth-Heinemann, c1994, x, 215 p. ISBN 07-506-9169-7.

- [22] FU, Shao-Yun, Guanshui XU a Yiu-Wing MAI. On the elastic modulus of hybrid particle/short-fiber/polymer composites. *Composites Part B: Engineering*. 2002, **33**(4), 291-299. DOI: 10.1016/S1359-8368(02)00013-6. ISSN 13598368. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836802000136>
- [23] FU, Shao-Yun a Bernd LAUKE. Characterization of tensile behaviour of hybrid short glass fibre/calcite particle/ABS composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 1998, **29**(5-6), 575-583. DOI: 10.1016/S1359-835X(97)00117-6. ISSN 1359835x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X97001176>
- [24] CANCHÉ-ESCAMILLA, G., S. DUARTE-ARANDA a M. TOLEDANO. Synthesis and characterization of hybrid silica/PMMA nanoparticles and their use as filler in dental composites. *Materials Science and Engineering: C*. 2014, **42**, 161-167. DOI: 10.1016/j.msec.2014.05.016. ISSN 09284931. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493114002926>
- [25] CAMPOS, C.H., B.F. URBANO a B.L. RIVAS. Synthesis and characterization of organic–inorganic hybrid composites from poly(acrylic acid)-[3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate]-Al₂O₃. *Composites Part B: Engineering*. 2014, **57**, 1-7. DOI: 10.1016/j.compositesb.2013.09.031. ISSN 13598368. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836813005441>
- [26] *Jihočeský mineralogický klub* [online]. 2006 [cit. 2016-04-15]. Dostupné z: <http://www.mineraly.org/klubjm/muzeum/022/text.htm>
- [27] *Minerals-Fossils* [online]. [cit. 2016-04-15]. Dostupné z: <http://www.minerals-fossils.cz/clanek/17/Korund.htm>
- [28] Mindat.org. *Mindat.org and the Hudson Institute of Mineralogy* [online]. 2016 [cit. 2016-04-15]. Dostupné z: <http://www.mindat.org/min-1136.html>
- [29] HANYKÝŘ, Vladimír. *Technologie keramiky*. 1. vyd. Hradec Králové: Vega, 2000. ISBN 80-900-8606-3.
- [30] RATNER, B. *Biomaterials science: An introduction to materials in medicine*. 3rd ed. Boston: Elsevier/Academic Press, 2013. ISBN 01-237-4626-4.
- [31] KUČERÍK, Jiří. Termická analýza – termogravimetrie (TGA). *ChemPoint* [online]. ©2015 [cit. 2016-03-19]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-1>

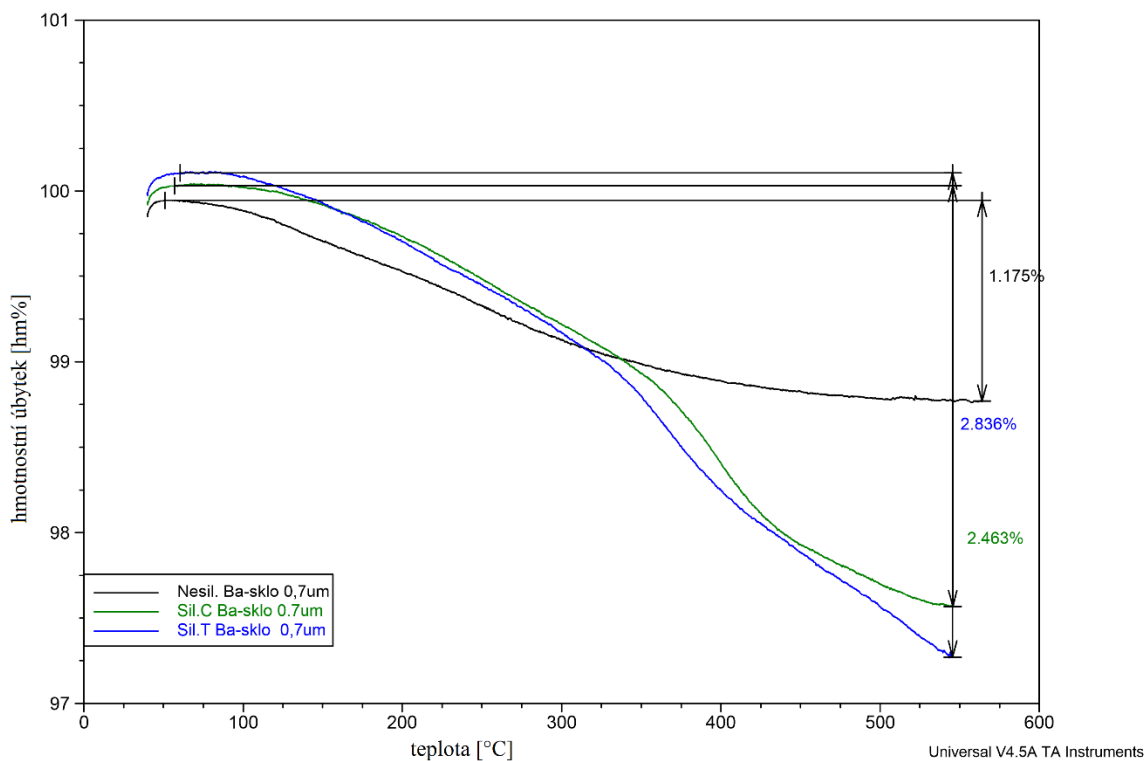
- [32] Metody termické analýzy. *Centrum materiálového výzkumu* [online]. ©2015 [cit. 2016-03-19]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-biokoloidu/termicka-analyza-a-kalorimetrie/metody-termicke-analyzy/>
- [33] TERMICKÉ ANALÝZY. *Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, fakulta technologická* [online]. 2011 [cit. 2016-03-19]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf
- [34] Ramanova spektroskopie. *Lasery a optika* [online]. 2014 [cit. 2016-01-22]. Dostupné z: <http://www.lao.cz/aplikace-79/mereni-spektralnich-charakteristik-98/ramanova-spektroskopie-216>
- [35] DENDISOVÁ, Marcela, Pavel ŽVÁTORA a Pavel MATĚJKA. Ramanova spektrometrie. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze* [online]. 2016 [cit. 2016-03-20]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>
- [36] RAMANOVA SPEKTROSKOPIE. *Technická univerzita v Liberci, Ústav pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace* [online]. © 2009–2016 [cit. 2016-03-20]. Dostupné z: https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/613/mod_resource/content/1/Raman3.pdf
- [37] JÄGER, A. a V. GÄRTNEROVÁ. Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura. *Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i.* [online]. 2008 [cit. 2016-03-19]. Dostupné z: <http://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>
- [38] WASSERBAUER, Jaromír. Vidět znamená vědět – elektronová mikroskopie. *ChemPoint* [online]. ©2015 [cit. 2016-03-19]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/videt-znamenava-vedet>
- [39] NARANJO, Alberto. *Plastics testing and characterization: industrial applications*. Cincinnati: Hanser, c2008. ISBN 15-699-0425-1
- [40] Reflektanční techniky: Difúzní reflektance (DRIFT). *Infračervená spektroskopie* [online]. [cit. 2016-05-12]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/lms/Zverze/IR/Difref.htm>
- [41] Home.zcu.cz [online]. 2009 [cit. 2016-03-19]. Statické zkoušky. Dostupné z: <http://home.zcu.cz/~dyxon/DATA/Nauka%20o%20M/Zkouska.pdf>

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

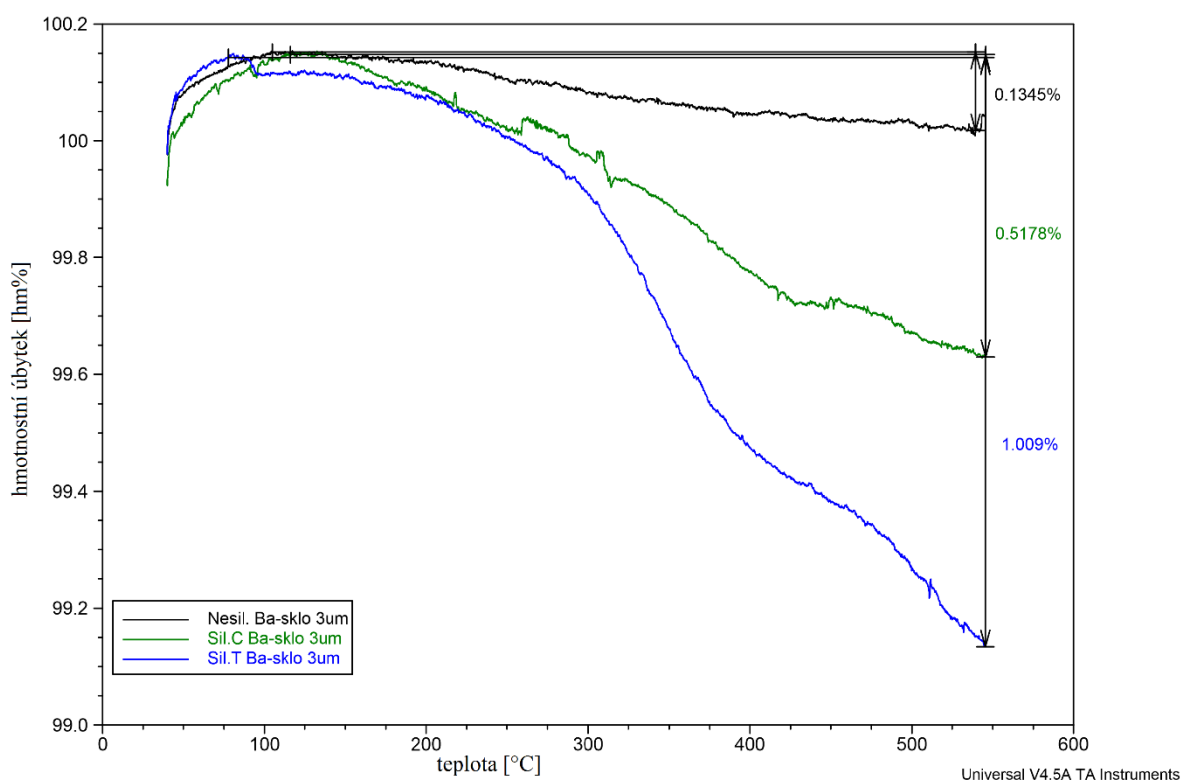
bis-GMA	2,2-bis [4-(2-hydroxy-3-methakryloyloxypropyl)fenyl] propan
EBPDMA	ethoxylovaný bis-GMA
UDMA	1,6-bis-[2-methakryloyloxyethoxy-karbonylamino]-2,4,4-trimethylhexan
D ₃ MA	dodekandioldimethakrylát
TEGDMA	triethylenglykoldimethakrylát
CQ	camphorquinon
DMAEMA	2-(dimethyl-amino)ethyl methakrylát
PMMA	polymethylmethakrylát
TMPM	3-(trimethoxysilyl)propyl-methakrylátu
TGA	Termogravimetrická analýza
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
FTIR	Fourierova transformovaná infračervená spektroskopie
ATR	Zeslabená úplná reflektance
DRIFT	Difúzní reflektance
silan	3-(trimethoxysilyl)propylmethakrylát
CMV	Centrum materiálového výzkumu

E	tahový modul pružnosti
G	smykový modul pružnosti
K	objemový modul pružnosti
E_c	modul pružnosti kompozitu
E_m	modul pružnosti matrice
E_f	modul pružnosti plniva
A, B	konstanty (rovnice Kerner-Nielson)
v_f	objemový zlomek plniva
v_m	maximální dosažitelný objemový zlomek plniva
ψ	zavedený parametr Nielsena a Lewise
ξ	aspektní poměr plniva
η	parametr efektivity výztuže
V_f	objemový podíl plniva
G_c	smykový modul pružnosti kompozitu
G_m	smykový modul pružnosti matrice
G_f	smykový modul pružnosti plniva
σ_y	mez kluzu
V_{silan}	objem silanu
m_{plnivo}	hmotnost plniva
A_{plnivo}	specifická plocha povrchu plniva
A_{silan}	specifická plocha povrchu silanu
ρ_{silan}	hustota silanu.
hm. %	hmotnostní procenta
obj. %	objemová procenta

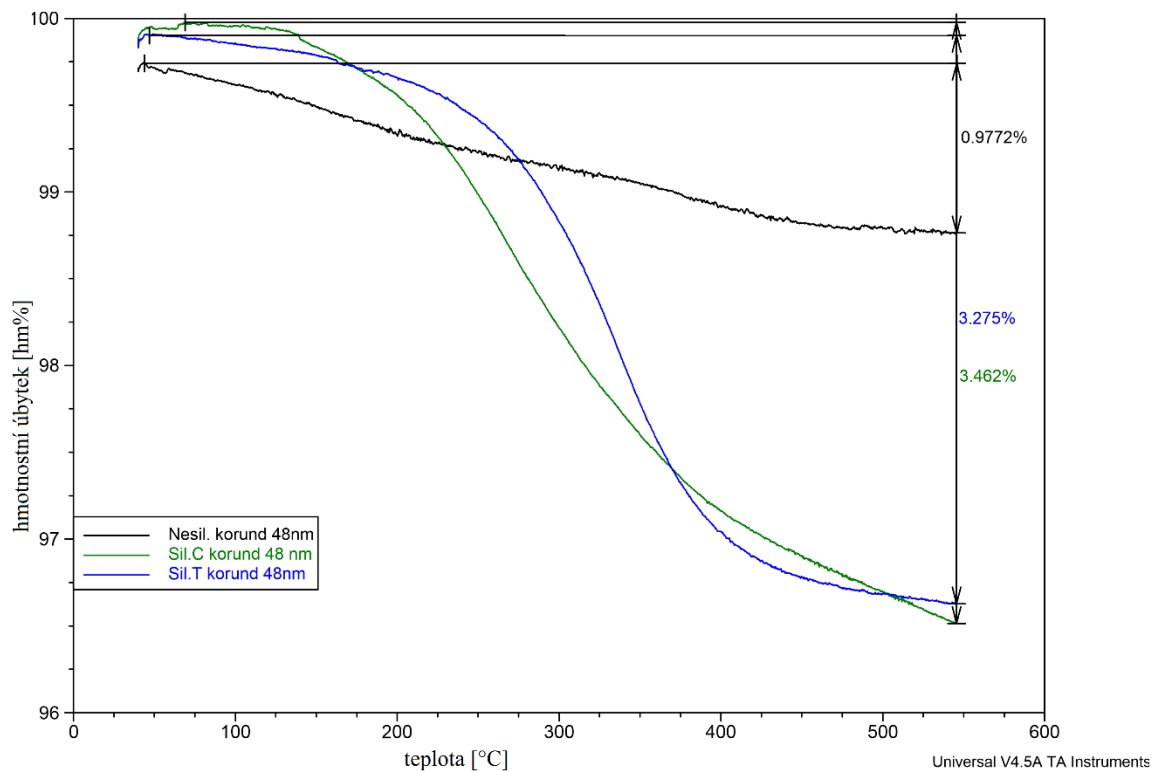
9 PŘÍLOHY



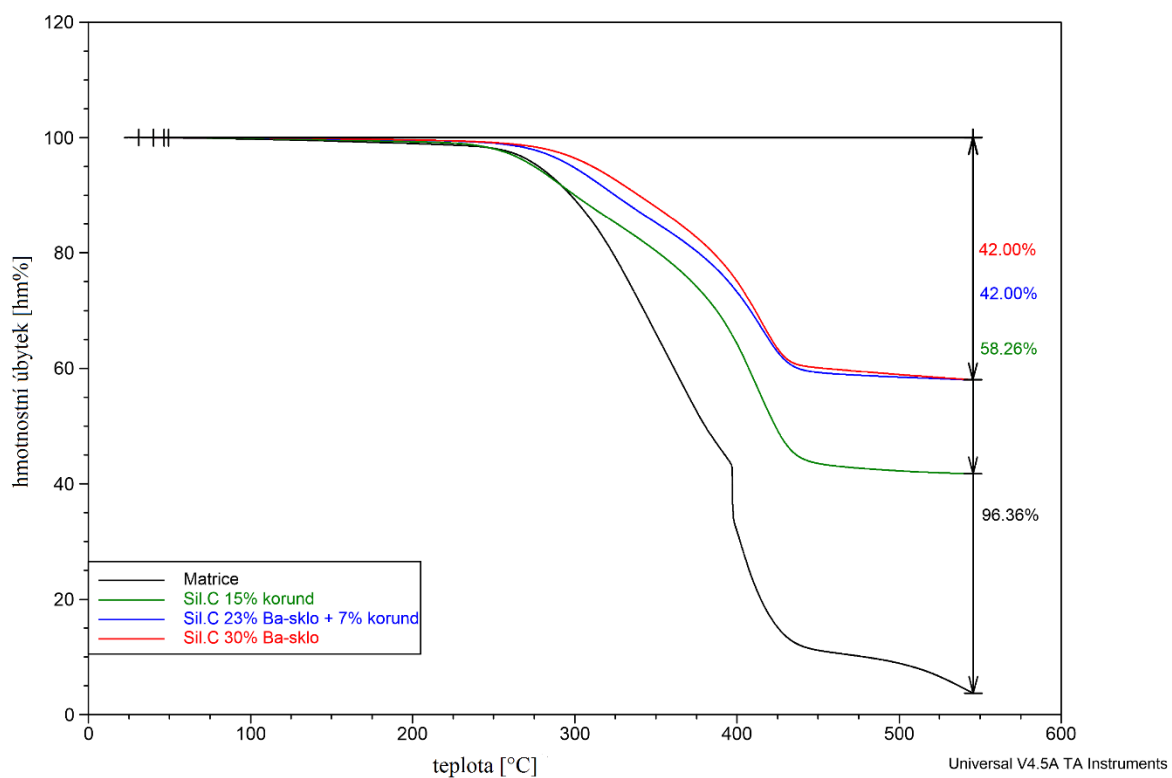
Příloha 1: TGA křivky Ba-skla s velikostí částic 0,7 μm před a po povrchových úpravách



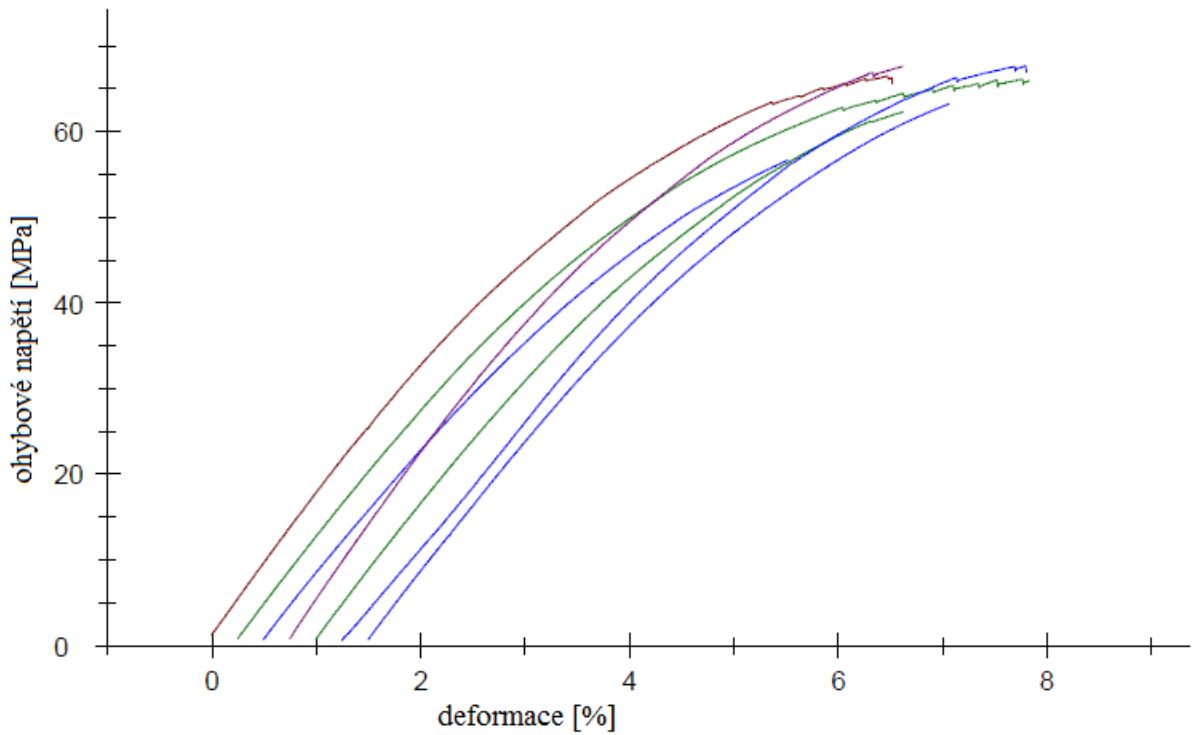
Příloha 2: TGA křivky Ba-skla s velikostí částic 3,8 μm před a po povrchových úpravách



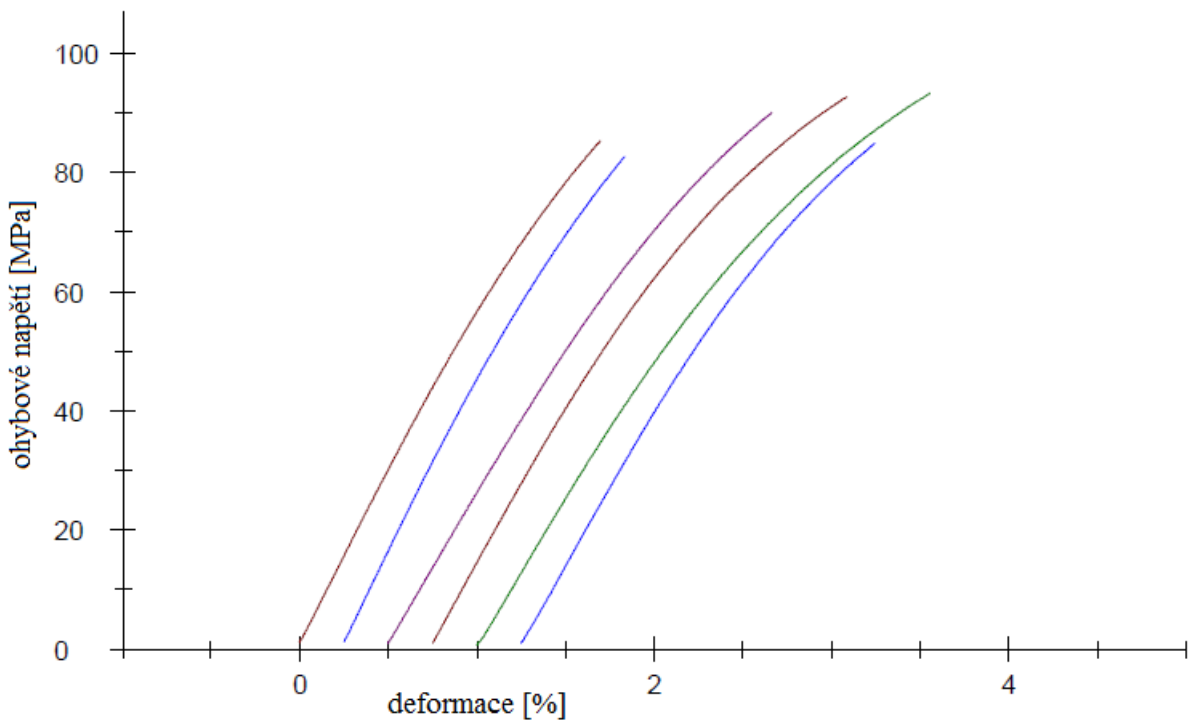
Příloha 3: TGA křivky korundového plniva před a po povrchových úpravách



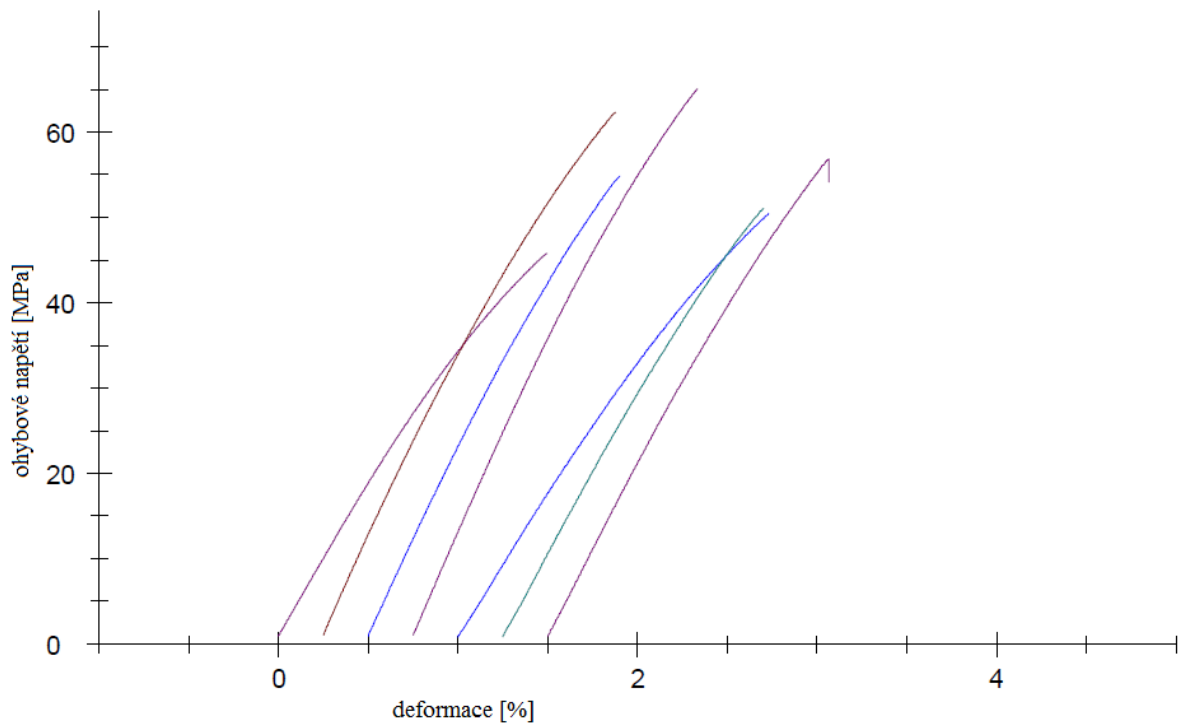
Příloha 4: TGA křivky připravených kompozitních materiálů



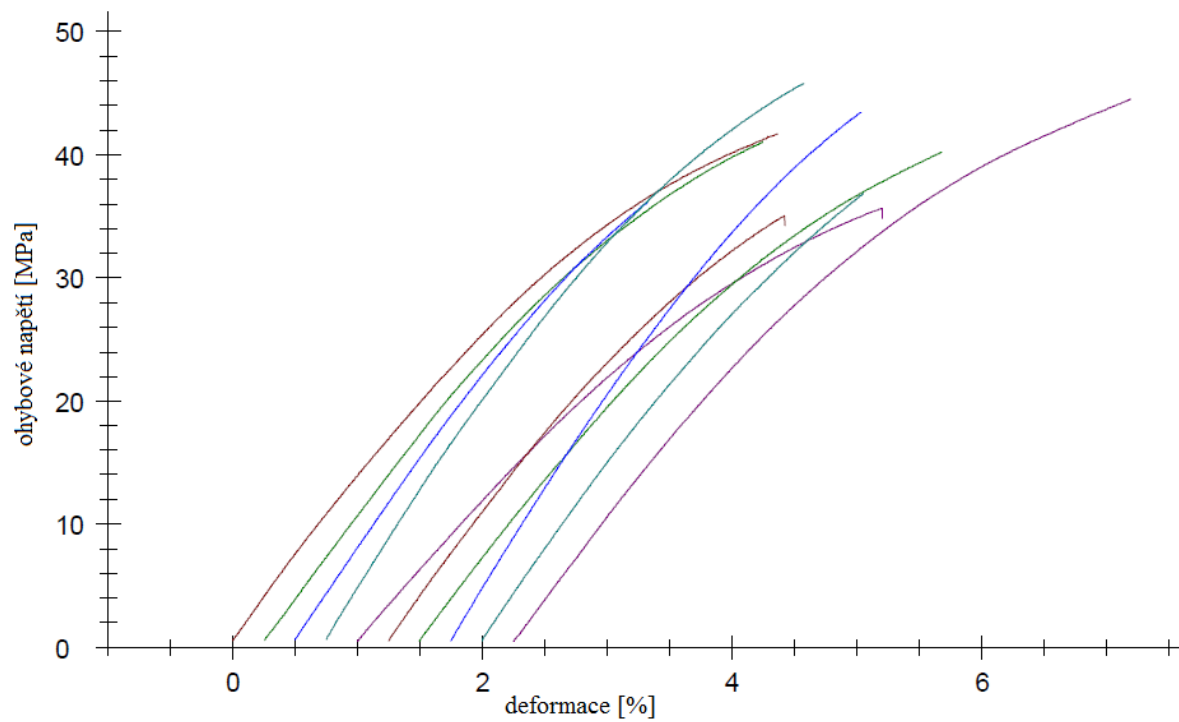
Příloha 5: Graf závislosti ohybového napětí na deformaci vzorku obsahující samostatnou matici



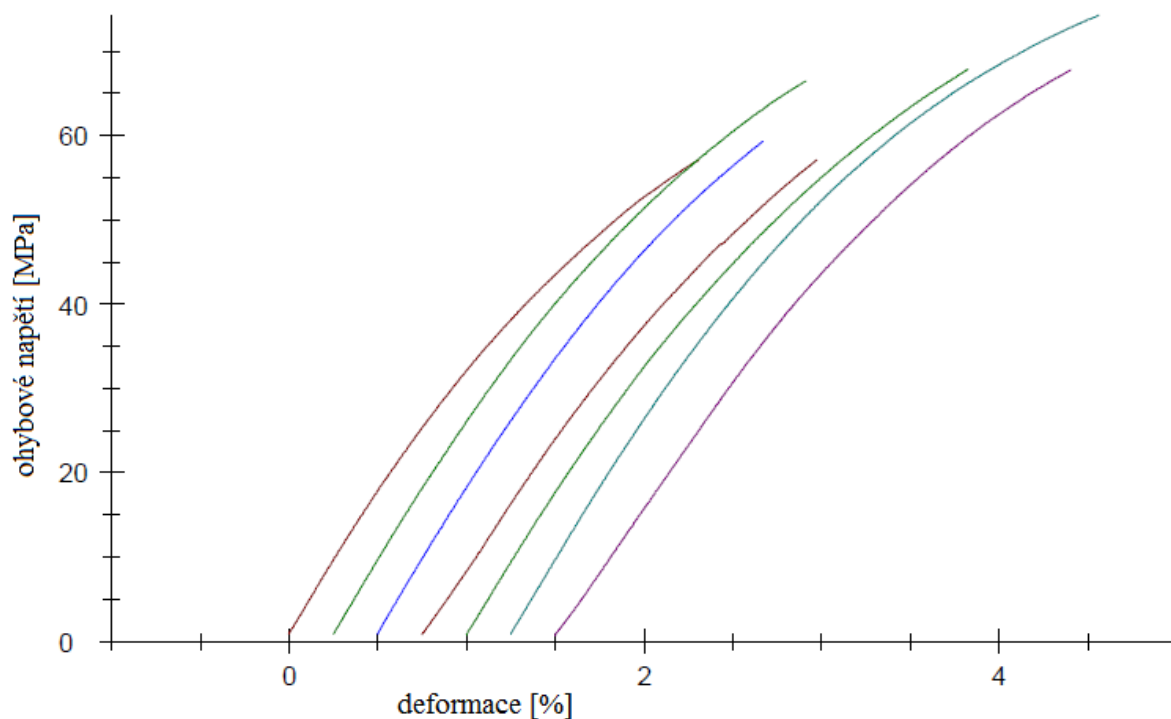
Příloha 6: Graf závislosti ohybového napětí na deformaci vzorku obsahující matici s 30 % Ba-skla upraveného silanizací s použitím rozpouštědla cyklohexanu



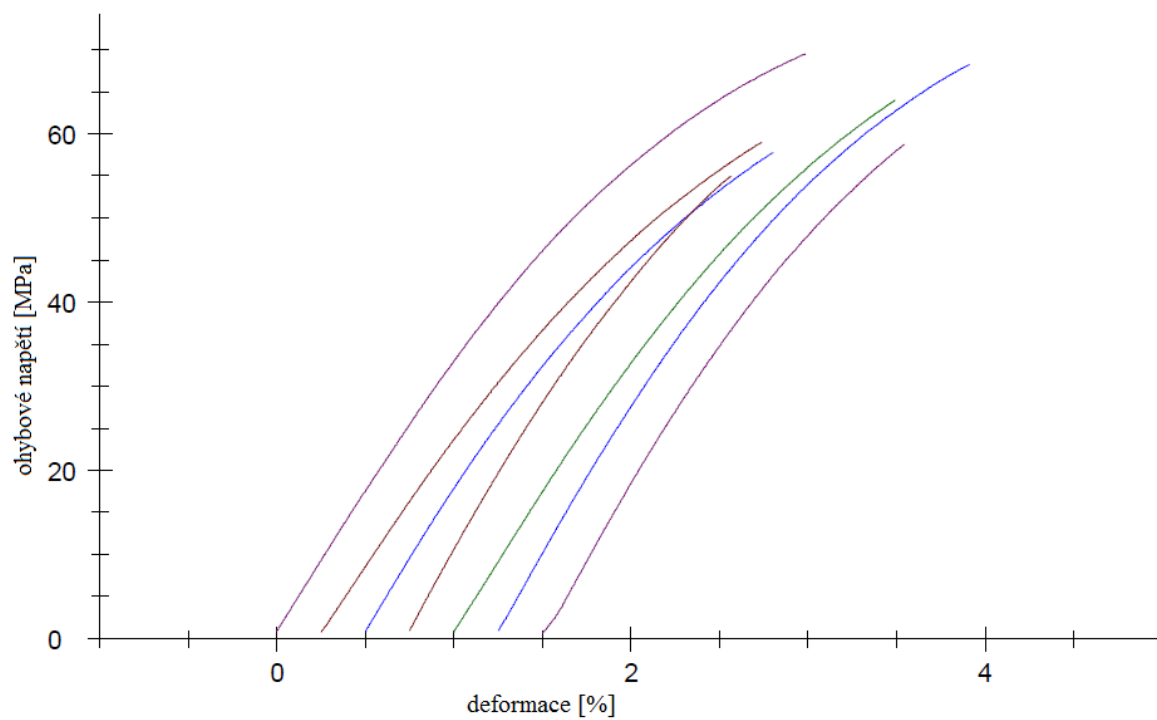
Příloha 7: Graf závislosti ohybového napětí na deformaci vzorku obsahující matrici s 30 % Ba-skla upraveného silanizací s použitím rozpouštědla toluenu



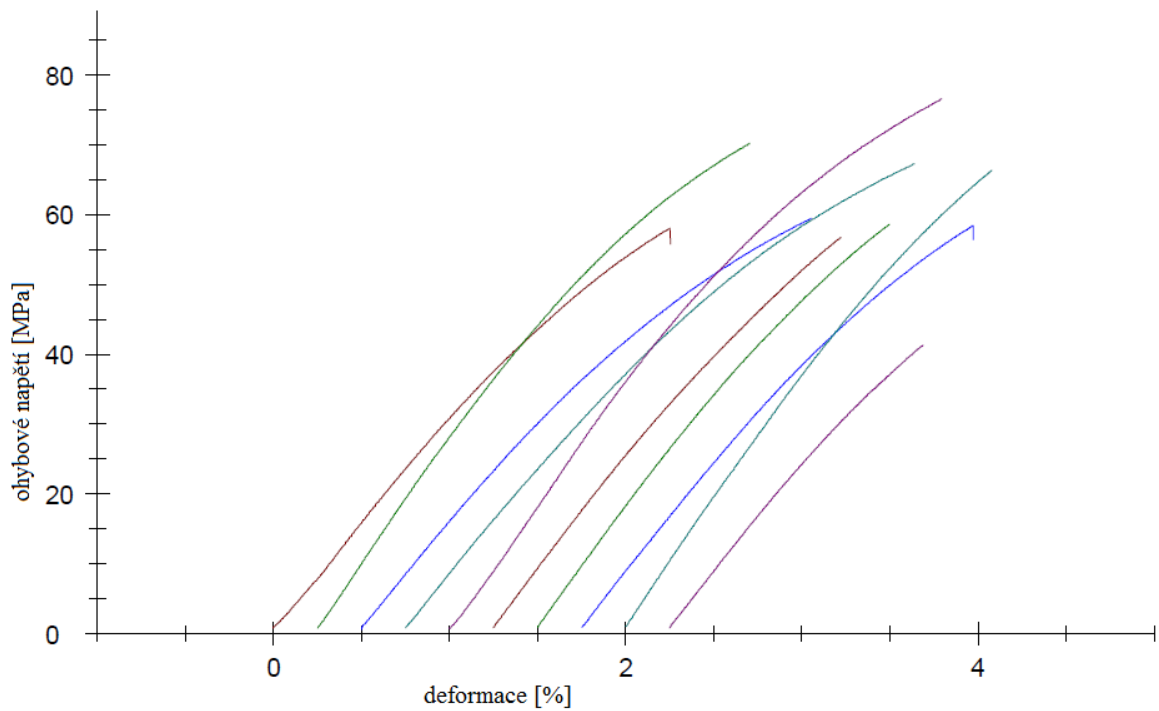
Příloha 8: Graf závislosti ohybového napětí na deformaci vzorku obsahující matrici s 15 % korundu upraveného silanizací s použitím rozpouštědla cyklohexanu



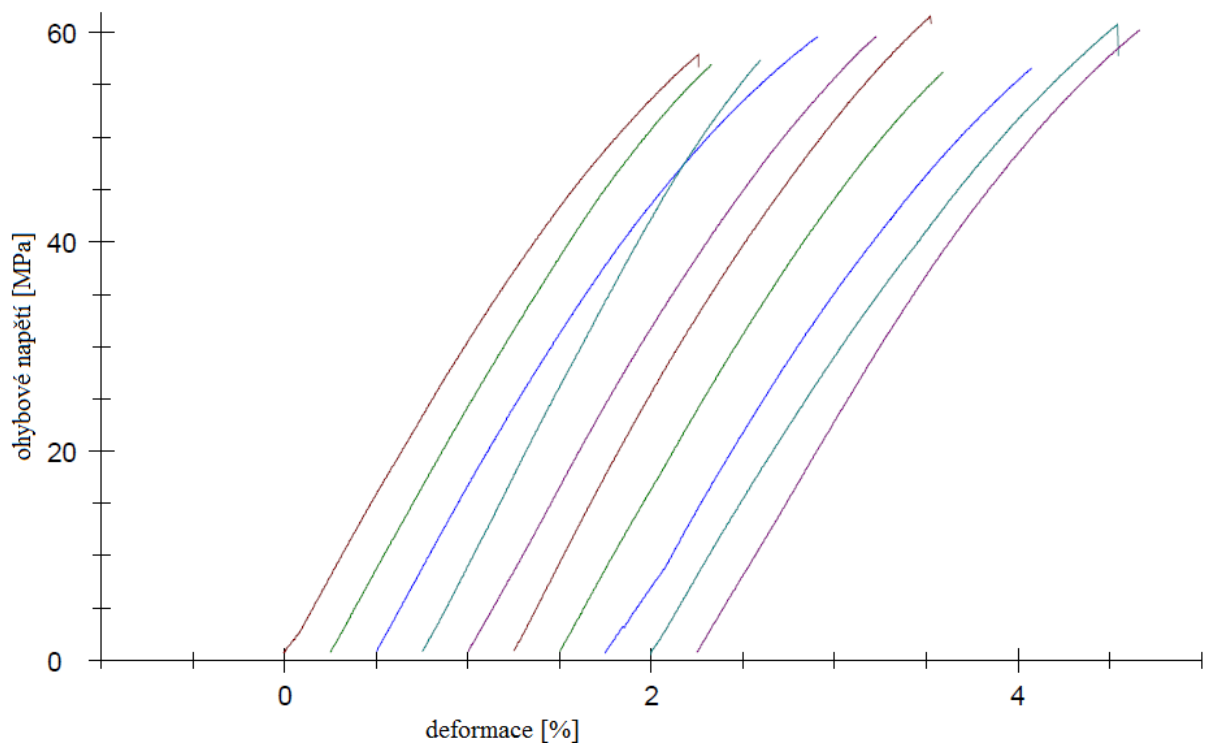
Príloha 9: Graf závislosti ohybového napětí na deformaci vzorku obsahující matrici s 23 % Ba-skla a 7 % korundu upravené silanizací s použitím rozpouštědla cyklohexanu



Príloha 10: Graf závislosti ohybového napětí na deformaci vzorku obsahující matrici s 23 % Ba-skla a 7 % korundu upravené silanizací s použitím rozpouštědla toluenu



Příloha 11: Graf závislosti ohybového napětí na deformaci vzorku obsahující matrici s 25 % Ba-skla a 5 % korundu upravené silanizací s použitím rozpouštědla cyklohexanu



Příloha 12: Graf závislosti ohybového napětí na deformaci vzorku obsahující matrici s 27 % Ba-skla a 3 % korundu upravené silanizací s použitím rozpouštědla cyklohexanu