

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

HYBRIDNÍ KOMPOZITY KOMBINUJÍCÍ KRÁTKÁ HOUŽEVNATÁ  
VLÁKNA A ČÁSTICOVÉ PLNIVO V POLYMERNÍ MATRICI

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

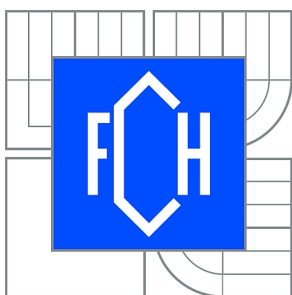
Bc. MARKÉTA SMRČKOVÁ

BRNO 2011



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# HYBRIDNÍ KOMPOZITY KOMBINUJÍCÍ KRÁTKÁ HOUŽEVNATÁ VLÁKNA A ČÁSTICOVÉ PLNIVO V POLYMERNÍ MATRICI

HYBRID COMPOSITES COMBINING SHORT DEFORMABLE FIBERS AND PARTICULATE  
FILLERS IN POLYMERIC MATRIX

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. MARKÉTA SMRČKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR POLÁČEK, Ph.D.

BRNO 2011



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

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0535/2010</b>	Akademický rok: <b>2010/2011</b>
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	<b>Bc. Markéta Smrčková</b>	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	<b>Ing. Petr Poláček, Ph.D.</b>	
Konzultanti:		

### Název diplomové práce:

Hybridní kompozity kombinující krátká houževnatá vlákna a částicové plnivo v polymerní matici

### Zadání diplomové práce:

Studium vlivu přídavku krátkých polymerních vláken do dimetakrylátové matrice na mechanické vlastnosti výsledného kompozitu, který navíc obsahuje mikro- nebo nano-částice. Charakterizace vybraných systémů pomocí metody DMA, DSC, TGA. Sledování morfologie lomových ploch pomocí SEM, CLSM.

### Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2011

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

-----  
Bc. Markéta Smrčková  
Student(ka)

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

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

V Brně, dne 15.1.2011

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

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývala vlivem přídavku krátkých vláken do dimetakrylátových matric na mechanické vlastnosti kompozitních materiálů. Dále byly do matric přidány mikro- nebo nano-plniva. Bylo studováno, jak přídavek krátkých vláken a plniva do matrice ovlivňuje mechanické vlastnosti výsledných, tzv. hybridních kompozitních materiálů. Kompozitní materiály byly charakterizovány pomocí diferenční kompenzační fotokalorimetrie (DPC), termogravimetrické (TGA) a dynamicko-mechanické (DMA) analýzy. Morfologie lomových ploch byly sledovány pomocí skenovací elektronové (SEM) a konfokální laserové (CLSM) mikroskopie. Byly změřeny moduly pružnosti a pevnosti, stanoveny kritické hodnoty faktoru intenzity napětí a hnací síly trhliny a také viskoelastické vlastnosti kompozitních materiálů. Na mechanické vlastnosti kompozitních materiálů má vliv nejen typ plniva/výztuže, ale i vlastnosti matrice. Tyto vlastnosti závisí také na způsobu vytvoření polymerní sítě během světlem iniciovaného vytvrzování. Z tohoto důvodu byly určeny polymerační tepla, stupně konverze a maximální polymerační rychlosti směsí dimetakrylátových monomerů.

## **ABSTRACT**

In this work, the effect of adding short fibers into dimethacrylate resins on mechanical properties of composite materials was investigated. Furthermore, micro- or nano-fillers were added into the matrix. The effect of filler/short fibers combination on mechanical properties of so-called hybrid composites was studied. Composites were characterized by differential compensation photocalorimetry (DPC), termogravimetric (TGA) and dynamic mechanical (DMA) analysis. The fracture surfaces were examined using scanning electron (SEM) and confocal laser (CLSM) microscopy. Elastic modulus and strength, the critical value of stress intensity factor and strain energy release rate and the viscoelastic properties of composite materials were measured. The mechanical properties of composite materials are affected not only by the type of filler/reinforcement, but also by properties of the matrix. These properties also depend on the way of network formation during photo-initiated polymerization. For this reason, heat of polymerization, degree of conversion and the maximum polymerization rate of mixture of dimethacrylate monomers were determined.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Hybridní kompozit, krátká vlákna, dimetakryláty, dentální materiály, lomová houževnatost, fotopolymerace.

## **KEYWORDS**

Hybrid composite, short fibers, dimethacrylates, dental materials, fracture toughness, photopolymerization.

SMRČKOVÁ, M. Hybridní kompozity kombinující krátká houževnatá vlákna a částicové plnivo v polymerní matrici. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 52 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Poláček, Ph.D.

## **PROHLÁŠENÍ**

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

.....  
podpis studenta

## **PODĚKOVÁNÍ**

Tímto bych chtěla poděkovat především Ing. Petru Poláčkovi, Ph.D za odborné vedení, korektury při psaní této práce a za předání cenných informací. Ráda bych poděkovala také své rodině a Ing. Martinu Srbovi za nezbytnou podporu.

## OBSAH

1	Úvod.....	6
2	Teoretická část.....	7
2.1	Kompozitní materiály.....	7
2.1.1	Hybridní kompozity.....	7
2.1.2	Krátkovláknové kompozity.....	9
2.1.2.1	Mechanismus vyztužení krátkými vlákny.....	11
2.1.2.2	Vlákna.....	12
2.2	Dentální kompozitní materiály.....	13
2.2.1	Pryskyřice.....	16
2.2.2	Částicová plniva.....	19
2.2.3	Vláknové výtzuže.....	19
2.2.4	Tradiční dentální materiály.....	20
2.2.4.1	Keramika.....	20
2.2.4.2	Kovy.....	20
2.2.4.3	Polymery.....	21
2.3	Lineární elastická lomová mechanika (LELM).....	21
3	Experimentální část.....	25
3.1	Materiály.....	25
3.2	Příprava kompozitních materiálů.....	25
3.2.1	Příprava matric.....	25
3.2.2	Silanizace mikrosiliky.....	26
3.2.3	Příprava zkušebních těles.....	26
3.3	Metody.....	27
3.3.1	Termogravimetrická analýza (TGA).....	27
3.3.2	Diferenční kompenzační fotokalorimetrie (DPC).....	28
3.3.3	Měření ohybových vlastností.....	29
3.3.4	Stanovení lomové houževnatosti.....	31
3.3.5	Konfokální laserová mikroskopie (CLSM).....	31
3.3.6	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	31
3.3.7	Dynamicko-mechanická analýza (DMA).....	31
4	Výsledky a diskuze.....	33
4.1	Povrchová úprava částicových plniv.....	33
4.2	Termogravimetrická analýza částicových kompozitů.....	34
4.3	Charakterizace vytvrzování pryskyřic iniciovaných světlem.....	35
4.3.1	Vliv plniva na polymeraci.....	35
4.3.2	Vliv složení pryskyřice na polymeraci.....	38
4.3.3	Vliv molárního poměru monomerů na polymeraci.....	40
4.4	Měření ohybových vlastností.....	43
4.5	Lomová houževnatost.....	44
4.6	Morfologie lomových ploch.....	44
4.7	Viskoelastické vlastnosti.....	45
5	Závěr.....	46
6	Seznam použitých zdrojů.....	47
7	Seznam použitých zkratk a symbolů.....	51

# 1 ÚVOD

Vzhledem ke stále se prohlubujícímu vyčerpávání přírodních zdrojů a nerostných surovin se dnes člověk stále více snaží vyvíjet syntetické materiály, mající stejné nebo v jistých směrech lepší užité vlastnosti než materiály přírodní. Syntetické hmoty na bázi polymerů nebo-li plasty byly vyvinuty v 19. století a stejně jako ve všech materiálových odvětvích, tak i v oblasti plastů byly technologické postupy zpočátku výsledkem pokusů a náhody. Plasty dnes stále častěji nahrazují tradiční materiály jako dřevo, kovy, sklo, kůži a papír, jelikož jsou pevnější, přitom lehčí, odolné vůči degradaci, mají lepší izolační vlastnosti a jsou snadněji zpracovatelné [1].

Dlouhé, relativně flexibilní, uhlíkové hlavní řetězce polymerů limitují jejich konstrukční aplikace, zvláště následkem jejich omezené pevnosti, tuhosti a tepelné odolnosti. Jedna ze strategií vedoucí k tomu, aby byly překonány nedostatky polymerů, je zavedení sekundární komponenty s výrazně odlišnými vlastnostmi. Kombinace polymerní matrice s anorganickými či polymerními vlákny může vést ke vzniku nových, vícesložkových materiálů – vláknových kompozitů, u kterých je možné do značné míry řídit jejich výsledné vlastnosti vzhledem k jejich aplikacím. *Phillips* definoval kompozitní materiál jako „trojrozměrnou kombinaci alespoň dvou chemicky různých materiálů se zřetelným rozhraním oddělujícím komponenty“ [2, 3].

V této práci budou studovány hybridní kompozitní materiály, které kombinují krátká polymerní vlákna s částicovým plnivem.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Kompozitní materiály

Kompozitní materiál je definován jako systém, skládající se ze směsi či kombinace dvou nebo více zřetelně lišících se materiálů, které jsou navzájem nerozpustné a liší se svým chemickým složením. Jako kompozitní materiál je tedy označován každý materiál sestávající ze dvou nebo více fází [4]. Tato definice není dostatečná a předtím, než může být materiál nazýván kompozitem, musí být splněna další tři kritéria. Zaprvé všechny složky musí být přítomny v dostatečných velikostech, větších než 5 %. Za druhé pouze pokud fáze daných složek mají odlišné vlastnosti a z tohoto důvodu jsou vlastnosti kompozitu znatelně odlišné od vlastností jednotlivých složek, můžeme tyto materiály označovat jako kompozity. Např. ačkoli plasty obecně obsahují z komerčních důvodů (ekonomika, jednoduchost zpracování) malá množství lubrikantů, absorberů UV-záření a jiných složek, nesplňují ani jedno z těchto kritérií a nejsou klasifikovány jako kompozity. A za třetí syntetické kompozity jsou obvykle produkovány mícháním a spojováním složek různými prostředky. Tudíž slitina, obsahující dvě fáze mikrostruktury, jež je produkována během tuhnutí z homogenní taveniny či následným tepelným zpracováním, není klasifikována jako kompozit [5].

Ve většině obecných případů se kompozitní materiál skládá z jedné či více nespojitých fází rozptýlených v jedné fázi spojitě. Spojitá fáze se nazývá matrice. Nespojitou fází nazýváme výztuha či vyztužující materiál, popř. plnivo [6]. Kompozity mohou být klasifikovány podle materiálu matrice nebo podle tvaru, velikosti a uspořádání plniva/výztuže [7].

Dvoufázové kompozitní materiály jsou rozděleny do dvou velkých kategorií: kompozity plněné částicemi a kompozity vyztužené vlákny. V částicových kompozitech jsou v matici rozptýleny částice různých tvarů a velikostí v náhodném uspořádání. Pokud je v částicových kompozitech distribuce částic náhodná, kompozity jsou považovány za kvazi-homogenní a kvazi-izotropní. Kompozitní materiály vyztužené vlákny se skládají z vláken význačné pevnosti a tuhosti uložených v matici se zřetelným rozhraním rozdělujícím komponenty [4]. Na vlastnosti vláknového kompozitu má značný vliv délka vláken, jejich aspektní poměr, objemový podíl vláken, orientace vláken v matici a adheze vláken a matrice. Podle délky vláken lze vláknové kompozity rozdělit na dlouho- a krátkovláknové [8].

#### 2.1.1 Hybridní kompozity

Slovo „hybrid“ je řecko-latinského původu a vyskytuje se v celé řadě vědních oborů. Tento termín je nejčastěji užíván v biologii ve významu křížení různých zvířat či rostlinných druhů. Analogicky tohoto slova využívají v různých případech také technické vědy a běžně je tímto termínem označována „směs“ různých materiálů. Jako hybridní kompozity jsou označovány systémy, ve kterých je jeden druh vyztužujícího materiálu či plniva začleněn do směsi různých matic, popř. dva nebo více vyztužujících a plnicích materiálů je přítomno v jediné matici, nebo mohou být v jednom materiálu kombinovány obě tyto možnosti [9]. Na Obr. 1 je zachyceno schematické znázornění tvorby hybridního kompozitu obsahujícího vlákna a částice v jediné matici.

Možnost kombinace výztuží (tj. použití hybridních kompozitů) je atraktivní, jelikož relativně snadno umožňuje navrhování kompozitů s cílovými mechanickými vlastnostmi [10]. Hybridizace materiálů dává možnost pozměňování širokého spektra vlastností těchto

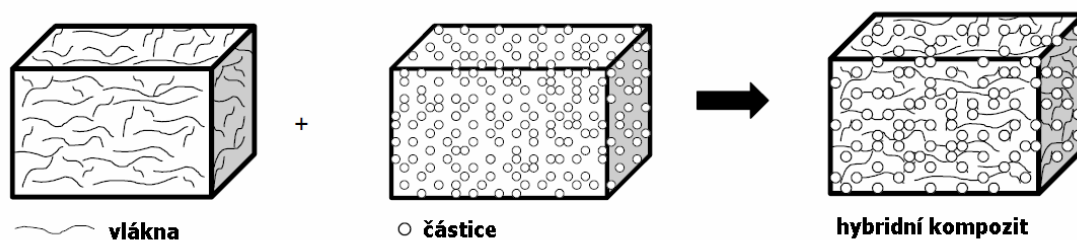


materiálů, čímž se významně rozšiřují možnosti jejich aplikací. Zvýšení pevnosti, lomové houževnatosti a tuhosti spolu s redukcí hmotnosti a ceny činí z hybridních kompozitů materiály vhodné především pro stavební, letecký, kosmický a loďařský průmysl. Tyto struktury musí často slučovat specifické a mnohdy protikladné požadavky na vlastnosti materiálu [11].

To splňuje např. koncepce hybridního kompozitu, využívající houževnatější vlákna (aramidová – Kevlar<sup>®</sup> nebo z polyetyleny s ultravysokou molární hmotností UHMWPE – Spectra<sup>®</sup>) ke zvýšení odolnosti proti nárazu a tužší, uhlíková vlákna nesoucí téměř veškeré zatížení [12].

Slibnou aplikací hybridních materiálů kombinujících různé typy vláken mohou být také tzv. termostabilní struktury, které nemění své rozměry při změnách teploty. Pro některé kompozity, např. se skelnými či borovými vlákny, je podélný součinitel tepelné roztažnosti pozitivní, zatímco pro jiné materiály, např. s uhlíkovými či aramidovými vlákny, je negativní. Vhodnou kombinací vláken s pozitivními a negativními součiniteli můžeme získat materiál s nulovou tepelnou roztažností [13].

Velmi často jsou v hybridním materiálu kombinovány vyztužující vlákna spolu s částicovým plnivem. Výhody hybridizace krátkými vlákny (např. skelnými) a anorganickými částicemi, oproti užívání samotných vláken či částic v jediné matici byly popsány v řadě publikací. Studován byl zejména efekt objemového zlomku vláknové výztuže a částicového plniva na mechanické vlastnosti hybridních kompozitů.



Obr.1: Schematické znázornění tvorby hybridního kompozitu

Yilmazer studoval hybridní vstříkované kompozity s akrylonitril-butadien-styrenovou (ABS) maticí obsahující krátká skelná vlákna a částice skla, přičemž bral v úvahu efekt celkového obsahu výztuže a plniva (krátkých skelných vláken a částic skla) a poměru obsahu skelných vláken k celkovému obsahu výztuže a plniva na mechanické vlastnosti hybridních kompozitů. Když je tento poměr vysoký, to znamená, že poměr obsahu částic skla k celkovému obsahu výztuže a plniva je nízký, pevnost v tahu a ohybu se zpočátku zvyšuje se zvyšujícím se celkovým obsahem výztuže a plniva a později dosáhne konstantní hodnoty při relativně vysoké hodnotě celkového obsahu. Když je poměr obsahu skelných vláken k celkovému obsahu výztuže a plniva nízký, tj. když poměr obsahu částic skla k celkovému obsahu výztuže a plniva je vysoký, pevnost v tahu a ohybu se snižuje se zvyšujícím se celkovým obsahem výztuže a plniva [14].

Přidání tuhé výztuže (skelná vlákna, uhličitan vápenatý, mastek, wollastonit, atd.) k polypropyleny (PP) způsobí značné snížení tažnosti a rázové houževnatosti. Rovnováhy

mezi pevností a houževnatostí může být dosaženo přidáním elastomerních částic a tuhé výztuže do PP. Hybridní PP kompozity nachází uplatnění v automobilovém průmyslu.

Pro hybridní kompozity vyztužené krátkými skelnými vlákny a částicemi elastomeru, jsou zhouževnatující mechanismy komplikované. Ke zvýšení houževnatosti hybridních kompozitů přispívají procesy, při kterých dochází k disipaci energie. K těmto procesům patří porušení vazby mezi matricí a vláknem nebo mezi matricí a částicí elastomeru, vytažení vlákna z matrice nebo vytržení částice elastomeru, plastická deformace a lom vlákna a matrice.

*Nair* a kol. studovali odolnost hybridního kompozitu PA6,6/ABS vyztuženého skelnými vlákny vůči lomu. Zjistili, že skelná vlákna podporují tvorbu smykových pásů v matrici a urychlují iniciaci a propagaci lomu ve směsi polymerů. *Jančář* prokázal, že k primárním procesům disipace energie při plastické deformaci a rázovém lomu v hybridním PP kompozitu vyztuženém krátkými skelnými vlákny a plněným elastomerními částicemi patří plastická deformace na rozhraní vlákna a matrice a vytažení vlákna [15].

Mechanické vlastnosti (pevnost, modul pružnosti, atd.) hybridních kompozitů jsou určeny absolutním a relativním obsahem částic a krátkých vláken. Ve skutečnosti je distribuce částic i krátkých vláken v hybridních polymerních kompozitech náhodná. Pokud je modul anorganických částic mnohem vyšší než modul polymerní matrice, přítomnost anorganických částic v kompozitech významně ovlivňuje přenos napětí z matrice k sousedním krátkým vláknům. Modul pružnosti kompozitů vyztužených krátkými vlákny závisí na přenosu napětí v kompozitech. Přítomnost částic v hybridních polymerních kompozitech vyztužených částicemi a krátkými vlákny vede k odchylce od reálné hodnoty modulu pružnosti kompozitu vycházející ze směšovacího pravidla pro výpočet modulu pružnosti [16].

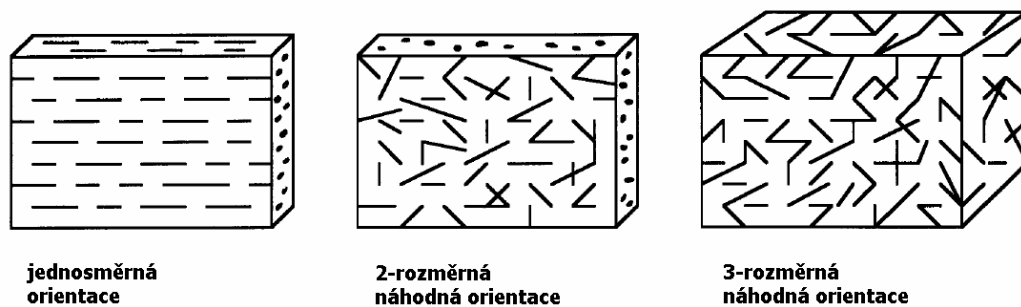
Speciálními hybridními materiály jsou anorgano-organické kopolymerní materiály. Polymerní síť takového materiálu je složena z anorganických a organických monomerních jednotek. Jeden ze způsobů přípravy anorgano-organických hybridních kompozitů je zpracování metodou koloidního roztoku tetraalkoxysilikátů a organofunkčních alkoxidů kovů, které jsou vázány nízkomolekulárními, oligomerními nebo polymerními organickými skupinami. Anorgano-organické polymerní hybridní kompozity připravené tímto způsobem byly označeny *Schmidtem* jako „Ormosily“, „Ormocery“ či „Nanomery“. Organické a anorganické jednotky jsou v těchto hybridních kompozitech kombinovány v nano- či molekulárním měřítku. Použití anorgano-organických polymerních hybridních kompozitů ve stomatologii může zlepšit mechanické vlastnosti a biokompatibilitu, zvýšit estetiku a snížit polymerační smrštění [17].

### 2.1.2 Krátkovláknové kompozity

Polymerní kompozity vyztužené krátkými vlákny představují důležitou skupinu technických materiálů, které kombinují dobré mechanické vlastnosti s poměrně snadným zpracováním. Vhodnou volbou konstrukčních proměnných a procesních parametrů může být dosaženo širokého spektra vlastností a tyto kompozity tedy mohou být připraveny ke specifickým aplikacím [18].

V závislosti na tloušťce dílu a metodě zpracování může být orientace vláken v krátkovláknových kompozitech náhodná dvoj- či trojrozměrná (Obr. 2). Náhodnou, dvojrozměrnou orientaci vláken mají kompozity připravené metodou SMC (sheet molding compound = lisování tenkostěnných dílů) nebo u kompozitů ve formě rohoží ze sekaných vláken (CSM = chopped strands mats), ve kterých je délka vláken obecně větší než tloušťka.

Tyto kompozity jsou obvykle lisovány nebo přetlačovány. Trojrozměrná orientace vláken se bude pravděpodobně vyskytovat v kompozitech se vstříkovanou polymerní matricí vyztuženou krátkými vlákny, nicméně v závislosti na použitých provozních podmínkách a tokových vlastnostech materiálu může nastat v těchto kompozitech preferovaná orientace vláken. Plně jednosměrné orientace krátkých vláken může být také dosaženo, avšak tyto kompozity pak nenachází komerční uplatnění [19].



Obr. 2: Orientace vláken v krátkovláknových kompozitech

Vlastnosti krátkovláknových polymerních kompozitů závisí na objemovém zlomku vláken a na distribuci orientace vláken. Distribuce orientace vláken se mění v závislosti na zvolené technologii výroby kompozitních dílů, ale kontrola distribuce je obtížná. Objemový zlomek vláken může kolísat s hloubkou dílu. V kompozitním dílu mohou být také lokalizovány oblasti s významně vyšším nebo nižším obsahem vláken, než je průměrná hodnota [20].

Kompozity vyztužené krátkými či nekontinuálními vlákny nejsou tak pevné a tuhé jako kompozity vyztužené kontinuálními vlákny a pravděpodobně nebudou využívány v konstrukčních aplikacích, jako jsou např. nosné díly letadel. Mají několik atraktivních charakteristických vlastností, které je činí vhodnými pro jiné aplikace [21]. Důvody pro široké využití krátkovláknových kompozitů jsou následující:

a) Krátkovláknové kompozity mohou být zpracovány do jisté míry podobně jako matrice. Mohou být relativně snadno produkovány hromadně užitím vstříkovaní a lisování, přičemž tyto procesy nevyžadují takové zapojení lidského faktoru jako u metody vakuového vaku používaného pro lamináty s kontinuální vláknovou výztuží. Některé z těchto procesů zahrnují relativně krátké tvářecí cykly (od několika sekund po několik málo minut) a mohou být také vysoce automatizovány.

b) Krátká vlákna nejběžněji používaná pro polymery vyztužené krátkými vlákny jsou snadno dostupná sekaná skelná vlákna typu E [19, 20].

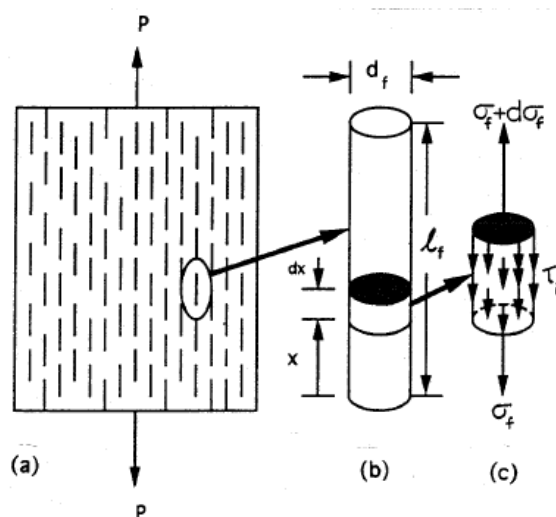
c) Vyztužení pomocí vláken zlepšuje tuhost, pevnost a rozměrovou stálost a u mnoha polymerů se navíc zlepšuje i houževnatost, ačkoli ta se může u polymerů, jež jsou již houževnaté v nevyztužené formě, snížit. Výhody jako odolnost proti tečení a stárnutí mohou být v některých aplikacích rozhodující. Aby došlo ke změně elektrických vlastností, mohou být přidána vodivá vlákna [20]. Obecně jsou tedy mechanické vlastnosti polymerů vyztužených krátkými vlákny lepší než vlastnosti nevyztužených polymerů a pro mnoho aplikací jsou dostatečně dobré k tomu, aby mohly konkurovat oceli a slitinám hliníku, zvláště vzhledem k hustotě materiálů.

d) Pokud neexistuje upřednostňovaná orientace vláken kvůli výrobní anomálii, polymery vyztužené krátkými vlákny mohou být považovány za izotropní či směrově nezávislé. Pro krátkovláknové kompozity existuje rovinná izotropie, pokud je náhodná orientace vláken dvojrozměrná, jako u lisovaných tenkostěnných dílů. To znamená, že vlastnosti jsou ve všech směrech v rovině kompozitu stejné, ale ve směru tloušťky jsou vlastnosti rozdílné. Stejně vlastnosti ve všech směrech i ve směru tloušťky mohou být očekávány, pokud je orientace vláken opravdu náhodná, trojrozměrná. Provozní podmínky mohou někdy navodit orientace vláken ve specifickém směru. Takové orientace vytváří anizotropii v materiálu a vlastnosti se stávají směrově závislé jako v jednosměrně orientovaných kompozitech [19].

Výzkum a vývoj kompozitů vyztužených krátkými vlákny pokračuje v oblasti designu, základních mechanismů, které řídí chování těchto materiálů, a metod přípravy, které by poskytovaly nejen požadovaný tvar, ale dosahovaly by také optimálních vlastností [20].

### 2.1.2.1 Mechanismus vyztužení krátkými vlákny

Pokud je polymer vyztužený jednosměrně orientovanými krátkými vlákny namáhán v tahu ve směru vlákna, přenos napětí z matrice k vláknům je uskutečněn smykovým napětím na rozhraní vlákna a matrice (Kelly a Davies, 1965). Zdrojem mezifázového smykového napětí je rozdílná deformace vlákna a matrice. Mezifázové smykové napětí působí v podélném směru vlákna kolem jeho obvodu (Obr. 3). Hodnota mezifázového smykového napětí se zvyšuje směrem ke koncům vlákna, ale rychle klesá k téměř nulovým hodnotám směrem ke středu délky vlákna. Na druhé straně hodnota normálového napětí je velmi nízká na koncích vlákna a směrem ke středu délky vlákna se tato hodnota zvyšuje. Rozdělení normálového napětí v krátkém vlákně je nerovnoměrné podél jeho délky. Oproti tomu je rozdělení normálového napětí v kontinuálním vlákně rovnoměrné podél celé jeho délky.



Obr. 3: Napětí ve vlákně kompozitu vyztuženého jednosměrně orientovanými krátkými vlákny: a) podélné tahové namáhání kompozitu, b) izolované krátké vlákno, c) normálové napětí a mezifázové smykové napětí v infinitezimálním úseku podél délky krátkého vlákna

Vyztužujícího efektu krátkých vláken je dosaženo pouze tehdy, existuje-li zde významný přenos napětí z matrice k vláknům. K tomu je zapotřebí, aby:

- a) délka vlákna byla větší než jeho kritická délka, tj. minimální délka fragmentu vlákna, kdy je ještě možno při dané úrovni adheze do vlákna přenést napětí postačující k jeho lomu; značena  $l_c$ , [22]
- b) bylo dobré smáčení vlákna matricí,
- c) mezi vláknem a matricí byla dobrá adheze.

Smáčení a dobré adheze vlákna je dosaženo během výroby kompozitu, kdy je matrice v tekutém stavu. Dobré smáčení vlákna vyžaduje, aby povrchová energie vlákna byla větší než povrchová energie matrice. Viskozita matrice je také velmi důležitá pro dosažení dobrého smáčení vlákna [19].

### 2.1.2.2 Vlákná

Skelná vlákna typu E jsou nejpoužívanější vlákna v polymerních kompozitech vyztužených krátkými vlákny. Jsou využívány ve většině aplikací především díky své nízké ceně, přijatelně vysokým modulům a vysoké pevnosti v tahu. Krátká skelná vlákna jsou vyráběna odsekáváním či řezáním kontinuálního pramene či svazků skelných vláken na délky 3,2; 6,4; 12,7 nebo 25,4 mm. Kratší vlákna jsou používána pro injekční vstřikování dílů, zatímco delší vlákna pro lisování dílů [19].

Polyetylenová vlákna jsou velmi elastická, zcela voděodolná, jsou odolná proti plísním, bakteriím, hmyzu a také vůči kyselinám a zásadám, mají vynikající izolační vlastnosti. Používají se v první řadě pro technické účely, jako jsou elektrické izolace, filtrační plátna, ochranné oděvy, markýzy, krycí plachty např. na automobily, kabely, lana, atd. [23].

Polypropylenová (PP) vlákna jsou využívána jako výztuž levných kompozitních materiálů díky své nízké ceně, relativně vysoké pevnosti vláken a nízké hustotě. Díky těmto vlastnostem je PP a jeho kompozity používán v mnoha aplikacích – automobily, elektronika, nábytek, stavebnictví a architektura, interiéry a izolace. PP vlákna jsou využívána ke zlepšení vlastností betonů. Výztuž z PP vláken např. zpomaluje korozi oceli v betonu [24].

Polyakrylonitrilová (PAN) krátká vlákna mají unikátní vlastnosti, díky kterým jsou vhodná pro přidávání do betonu. Tato vlákna mají vysokou odolnost vůči UV-záření a chemickou odolnost vůči kyselinám, zásadám a anorganickým solím. Dokonce i v malém množství (0,085 obj. %) použití PAN zlepšuje mnoho aspektů ve vlastnostech betonu. Tato vlákna zvyšují tuhost a odolnost vůči únavovému zatížení betonu [25].

Aramidová vlákna (*p*-fenylen tereftalamidová – Kevlar<sup>®</sup>) vykazují vysokou pevnost v tahu, vysoké moduly, vysokou tepelnou odolnost, odolnost proti abrazi, chemickou netečnost a nízkou elektrickou měrnou vodivost ve srovnání s kovovými či uhlíkovými a skelnými vlákny. Mezi nevýhody kevlarových vláken patří horší mezifázová adheze k matrici (díky chemické inertnosti a nízké povrchové energii). Kevlarová vlákna se povrchově upravují např. kyselinou fosforečnou. Kevlar je ve formě krátkých vláken vhodný pro všechny kompozitní systémy zahrnující především polyestery, epoxidové pryskyřice a uretany [26]. Krátká kevlarová vlákna jsou užívána jako vyztužující vlákna v kluzných materiálech, automobilech, plastech, těsnění, gumárenských produktech a průmyslových lanech [27].

Krátká polyesterová vlákna mají dobrou odolnost vůči většině minerálních kyselin, vynikající odolnost proti bělicím roztokům a jiným oxidačním činidlům, proti plísním, stárnutí a obrušování. Dlouhodobá expozice slunečnímu světlu však způsobuje ztrátu

pevnosti. Mezi nejvýznamnější aplikace těchto vláken patří filtrační média pro vzduchové filtry automobilů, sáčky do vysavačů, všechny druhy papírů a výztuže plastů, pryže a betonu [28].

Krátká akrylová vlákna Dolanit<sup>®</sup> 10 se používají do betonu. Přidáním těchto vláken k matici se zvyšuje pevnost, stabilita a trvanlivost. Vlákna Dolanit<sup>®</sup> 10 jsou zároveň zdravotně nezávadná a fyziologicky bezpečná. Připravené produkty jsou nehořlavé a netoxické. Dolanit<sup>®</sup> je s velkým úspěchem používán také ve vysokoteplotních aplikacích, kde dochází ke tření. Při teplotách nad 180 °C přispívá Dolanit<sup>®</sup> k tepelné stálosti brzdového obložení a může redukovat operační teplotu uvnitř izolační vrstvy. Tato vlákna vykazují výjimečné vlastnosti při vyztužování termoplastů, např. PP [29].

KURALON KII<sup>™</sup> je novým typem syntetického vlákna na bázi polyvinylalkoholu, které se vyrábí procesem zvláknování gelu vyvinutého firmou Kuraray. Tato vlákna existují ve dvou variantách – rozpustné a nerozpustné ve vodě. Jsou používána jako speciální přísada vyztužující cement a beton místo azbestu, jako vyztužující materiál při zvláknování přírodních vláken a netkaných textilií rozpustných ve vodě, v separátorech alkalických baterií, jako výztuž pneumatik a na výrobu lan a rybářských sítí [30]. Pod obchodním názvem Mewlon se skrývají polyvinylalkoholová vlákna s vyšší houževnatostí. Tato vlákna mají 70% houževnatost Kevlaru a využívají se zejména ve stavebnictví (vyztužování cementu), na nitě a lana a oděvy odolné proti řezu [31].

Mletá, krátká vlákna o délce menší než 0,5 mm a tedy s extrémně malým aspektním poměrem se v polymerních kompozitech chovají více jako částicové plnivo než jako výztuž [19].

## 2.2 Dentální kompozitní materiály

Pokud je materiál umístěn v lidském těle nebo je s ním v kontaktu, je obecně považován za biomateriál. Biomateriál může být definován jako neživý materiál, navržený k interakci s živým systémem [32]. Zubní biomateriály mohou být obecně rozděleny na keramiku, kovy, polymery a kompozity, což je znázorněno na Obr. 4. Dentální materiály musí odolávat efektům agresivního prostředí dutiny ústní. Výkyvy teplot, změny v aciditě a alkalitě, vysoké mechanické napětí a cyklické namáhání mají vliv na životnost těchto materiálů.

Úspěšné restorativní zubní lékařství závisí na správném výběru materiálu pro danou aplikaci a schopnosti provést manipulační postupy za účelem dosažení optimálních vlastností materiálu [33]. Ideální dentální materiál by měl mít následující vlastnosti [34]:

1. Biokompatibilita
2. Mechanická stabilita
3. Odolnost vůči korozi či chemikáliím
4. Rozměrová stálost
5. Minimální tepelná i elektrická vodivost
6. Estetika
7. Snadná zpracovatelnost
8. Adheze ke tkáním
9. Čistitelnost/opravitelnost
10. Cenová výhodnost



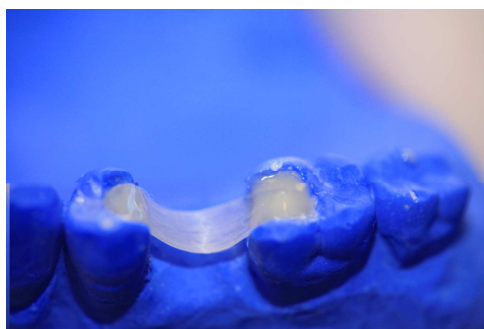
Obr. 4: Základní materiály používané v restorativním zubním lékařství [33]

Současné kompozitní materiály jsou díky svým technickým parametrům a ceně často vhodné i pro extrémně náročné aplikace [35]. Dentální kompozitní materiály se skládají z matrice a částicového plniva (obvykle sklo, křemen či keramický materiál) nebo vyztužujících vláken. Obecně začleňují tyto materiály tři hlavní složky:

1. organická matrice, zahrnující: monomerní systém, iniciační systém na radikálovou polymeraci a stabilizátory pro maximalizování skladovatelnosti nevytvrzeného kompozitního materiálu a chemické stálosti vytvrzeného kompozitu;
2. anorganické plnivo či vyztužující vlákna;
3. vazebná činidla – obvykle organický silan, který chemicky váže výztuž (plnivo) k matrici.

Na těchto hlavních složkách závisí vlastnosti a také technické parametry kompozitních materiálů. Některé z vlastností souvisí především s plnivem (výztuží) a vazebným činidlem, zatímco jiné pramení hlavně z matrice. První skupina vlastností zahrnuje pevnost, tuhost, odolnost proti korozi a součinitel tepelné roztažnosti, zatímco barevná stabilita a tendence k měknutí se týká druhé skupiny. Třetí skupina vlastností závisí na plnivu (výztuži) i matrici. Takovými vlastnostmi jsou polymerační smrštění a sorpce vody. Většina vlastností je však odvozena ze všech tří základních součástí materiálu. Tato klasifikace vlastností nemá ostrou hranici. Např. mechanické vlastnosti jsou vysoce ovlivněny plnivem (výztuží) a vazebným činidlem, ale významnou roli u pevnosti, tuhosti a odolnosti proti abrazi hraje rovněž organická matrice [36].

Především díky ekologickým vlivům (likvidace odpadu amalgámu) a potřebě zlepšení estetické stránky dentálních náhrad se začal zvyšovat zájem o dentální kompozitní materiály a jejich použití se neustále rozšiřuje. Aplikace zahrnují zubní můstky typu inlay a onlay, adheziva, korunky, dočasné korunky a endodontické výplně [37, 38]. Na Obr. 5 je zobrazena nosná konstrukce zubního můstku typu inlay z vláknového kompozitního materiálu.



Obr. 5: Zubní můstek typu inlay z vláknového kompozitního materiálu [39]

Únava materiálu neboli ztráta pevnosti následkem cyklického namáhání se obecně vyskytuje ve většině materiálů. Náchylnost k cyklickému namáhání vykazuje řada dentálních restorativních materiálů: keramika, skleněné ionomery, pryskyřice vyztužené vlákny a částicové kompozity. Porušení zubu je často spojeno buď s katastrofickými událostmi vyvolanými vysokým napětím při skusu či růstem trhliny indukovaným cyklickým (únavovým) namáháním. Lom pryskyřičné zubní protézy je běžným klinickým problémem a ohybová únava polymethylmetakrylátu je pravděpodobně hlavní příčinou prasknutí protézy ve střední části. [40–42].

Korunky molárových zubů by měly udržovat své mechanické vlastnosti po velmi dlouhý časový interval ( $>10^6$  cyklů) při cyklickém kontaktním namáhání mezi protilehlými vrcholy o poloměru 2–4 mm ve vodných roztocích. Po vysokém počtu kontaktních cyklů se silně zvyšuje poškození uvnitř kontaktní plochy, což je doprovázeno vznikem vnějších paprskovitých trhlin a výsledkem je popraskání materiálu způsobené rychlou degradací pevnosti [43].

Maximální síla skusu pacientů s celkovými protézami může být až 200 N v oblasti stoliček a až 80 N v oblasti předních zubů při odhadovaném počtu skusů více než  $3 \times 10^5$  za rok. Únava kompozitů vyztužených vlákny závisí na směru namáhání vůči orientaci kontinuálních vláken [40, 44]. Rozhodujícím krokem při návrhu konstrukčních dílů je předpovědět množství cyklů při opakovaném namáhání vedoucích k porušení materiálu [45, 46].

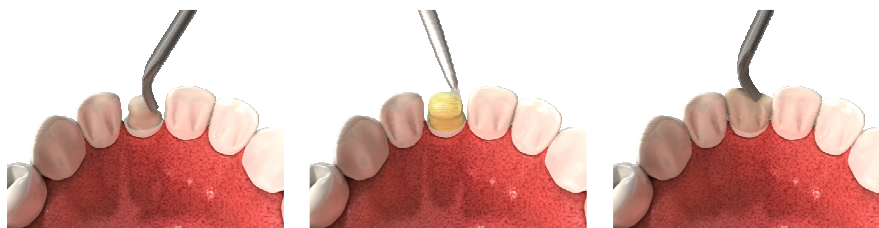
Pro vývoj materiálů pro restorativní zubní lékařství jsou důležité informace o efektu dlouhotrvajících únavových cyklů na zubovinu. Klasický přístup k únavovému chování zahrnuje charakterizaci celkového únavového života do porušení v rámci cyklického napětí a často se nazývá „napětí versus únavový život“ či „S-N“ přístup. S-N křivky poskytují vztah mezi přiloženým napětím a počtem cyklů [46, 47].

V mnoha strukturách, kde je velké množství trhlin (včetně lidských zubů), v podstatě nemůže existovat iniciace trhliny, a tudíž je předpověď doby života pomocí S-N přístupu nevhodná. Únavový život může být uvažován výhradně jako počet cyklů nutných k propagaci jednoho defektu vedoucího k porušení. Pro takové případy je obecně využívána metodologie lomové mechaniky (označovaná jako přístup řešení únavy metodou přípustného poškození). V tomto přístupu je počet cyklů požadovaných pro subkritický růst počáteční trhliny až na kritickou velikost, jež je definován limitním zatížením či lomovou houževnatostí, vypočítán z informace dávající do souvislosti rychlost šíření trhliny např. s faktorem intenzity napětí [46].



Mez únavy materiálu je mnohem nižší než jeho naměřená pevnost a její hodnota může být v rozmezí 40–60 % naměřené pevnosti. Mez únavy závisí nejen na vlastnostech materiálu, ale také na velikosti přiloženého napětí, na prostředí a frekvenci cyklického namáhání [44, 47].

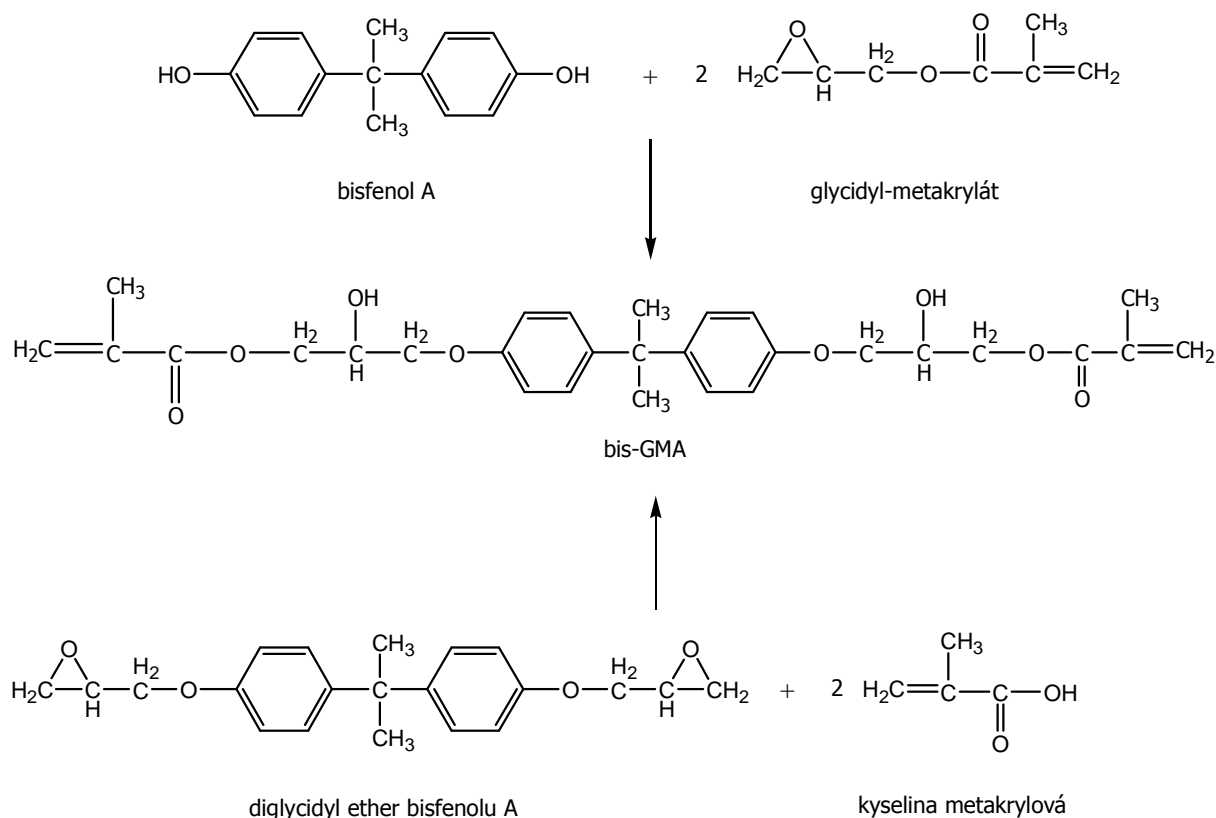
Na Obr. 6 je zobrazena možnost, jak zvýšit životnost dentálního materiálu a jeho odolnost vůči křehkému lomu.



Obr. 6: Dostavba korunky s využitím dodatečného vyztužení preparace kompozitním materiálem se spletanou výztuží [39]

### 2.2.1 Pryskyřice

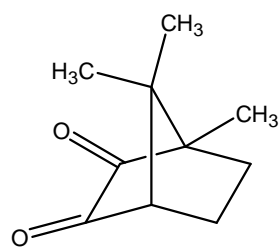
Roku 1956 *Rafael Bowen* syntetizoval nový monomer, zahajující éru dentálních kompozitních materiálů. Monomer 2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3-metakryloyloxy-propoxy)-fenyl]propan (bis-GMA) se podobá epoxidové pryskyřici glycidového typu, kde jsou epoxy skupiny nahrazeny skupinami metakrylátovými. Je připravován z bisfenolu A a glycidyl-metakrylátu a později také z diglycidyl etheru bisfenolu A a kyseliny metakrylové (Obr. 7). Polymerace bis-GMA probíhá radikálově přes dvojné vazby (C=C) dvou metakrylátových skupin a je iniciována pomocí fotoiniciačního komplexu, obsahujícího camphorquinon (CQ) a 2-(dimetyl-amino)etyl metakrylát (DMAEMA), zobrazeného na Obr. 8 Tento objemný, bifunkční monomer je používanější než metylmetakrylát díky své velké molekulové hmotnosti a chemické struktuře, která poskytuje lepší mechanické vlastnosti, nižší těkavost a nižší polymerační smrštění. Vysoká viskozita bis-GMA může být snížena smícháním s nízkoviskózními dimetakrylátovými monomery o nižší molekulové hmotnosti za účelem dosažení viskozity vhodné pro začleňování plniva. Monomery nejčastěji používané ke snížení viskozity bis-GMA jsou etylenglykol dimetakrylát (EGDMA), trietylenglykol dimetakrylát (TEGDMA) a polyetylenglykol dimetakrylát (PEGDMA). Zatímco viskozita vody je ~1 mPa·s (23 °C), viskozita bis-GMA je ~1 000 000 mPa·s (23 °C) a viskozita TEGDMA je ~10 mPa·s (23 °C). Čím je viskozita monomerní směsi nižší, tím více plniva do ní může být začleněno. Zvýšený obsah plniva může vést ke zlepšení některých vlastností polymerního materiálu, např. pevnosti, tuhosti a součinitele tepelné roztažnosti [36, 48].



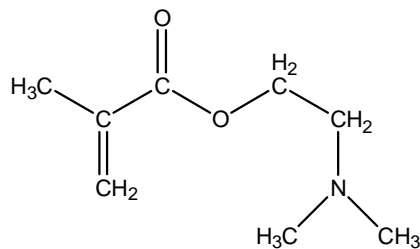
Obr. 7: Příprava bis-GMA z bisfenolu A a glycidyl-metakrylátu nebo z diglycidyl etheru bisfenolu A a kyseliny metakrylové

Ředění bis-GMA má také záporné efekty – zvýšení polymeračního smrštění. Během polymerace se pryskyřice smrští hlavně proto, že tvorba sítě makromolekulárního řetězce z jednotlivých monomerů zahrnuje přeměnu mezimolekulárních vzdáleností z 0,3–0,4 nm na primární, kovalentní vazby s délkami cca 0,15 nm. Rozsah polymeračního smrštění závisí kromě jiného na molekulové hmotnosti a funkčnosti monomerů. Při porovnání monomerů stejné molekulové hmotnosti se polymerační smrštění zvyšuje, pokud se zvyšuje funkčnost monomeru. Při srovnání monomerů stejné funkčnosti se polymerační smrštění zvyšuje, pokud se snižuje molekulová hmotnost. Proto ředění bis-GMA zvyšuje polymerační smrštění.

Studia tvorby homopolymerů z dimetakrylátů mono-, di-, tri- a tetra-etylen glykolových jednotek ukázaly, že reaktivita monomerů se zvyšuje se stoupající vzdáleností mezi metakrylátovými skupinami. Z toho vyplývá, že TEGDMA je reaktivnější než EGDMA. Díky příznivé stereochemii a dlouhým řetězcům vykazují flexibilní dimetakryláty oligoetylen glykolů relativně vysoké stupně konverze. Ve srovnání s dimetakryláty EGDMA a TEGDMA je aromatický monomer bis-GMA mnohem tužší. Proto se stupeň konverze v kopolymerech bis-GMA a TEGDMA snižuje s rostoucím obsahem bis-GMA. Přes výsledné snížení stupně konverze, rostoucí obsah bis-GMA nemá za následek snížení pevnosti či tvrdosti. Nepřítomnost vzájemného vztahu mezi konverzí a tvrdostí či pevností může být vysvětlena skutečností, že flexibilní TEGDMA je nahrazena tužší bis-GMA v polymerní síti. Pevnost, tvrdost a určité jiné mechanické vlastnosti jsou ovlivněny nejen stupněm konverze, ale také povahou monomerů. Na druhé straně jiné vlastnosti jsou určeny především mírou konverze [36, 48]. Většina současných protetických materiálů pro výplně, korunky, fazety a další využití je na bázi dimetakrylátu. Nejčastěji používané monomery jsou zobrazeny na Obr. 9.

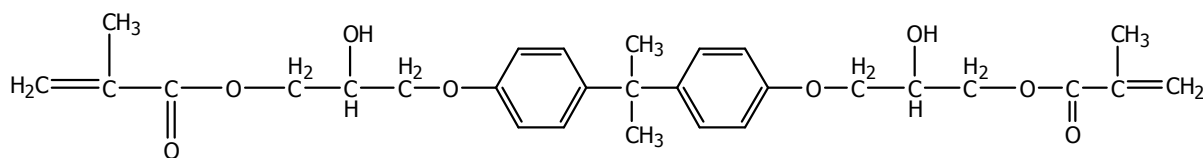


CQ

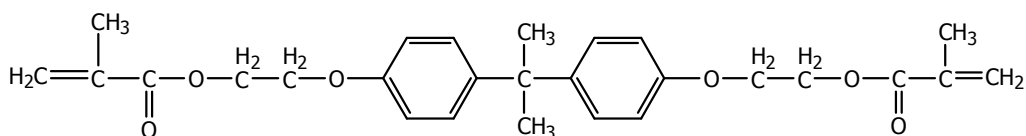


DMAEMA

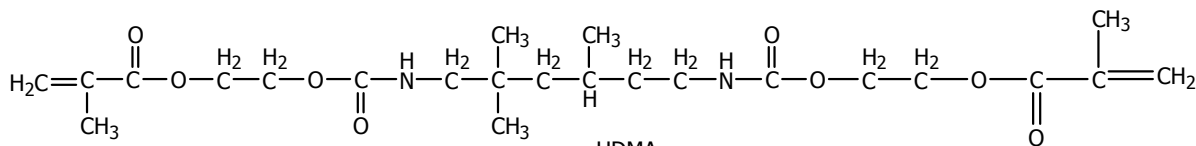
Obr. 8: Fotoiniciační komplex: camphorquinon CQ a 2-(dimetylamino)etyl metakrylát DMAEMA



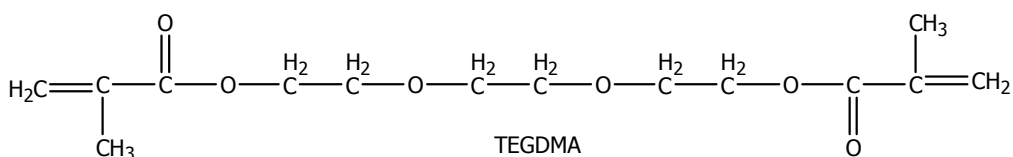
bis-GMA



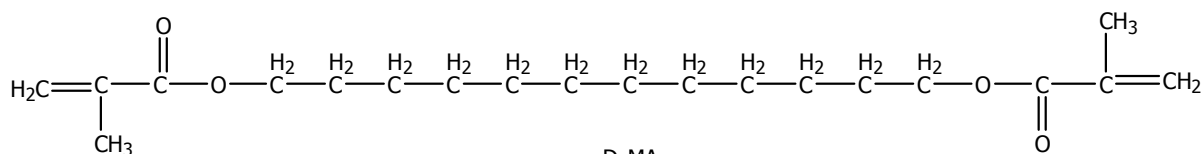
EBPDMA



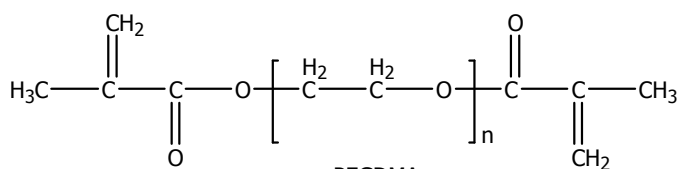
UDMA



TEGDMA



D<sub>3</sub>MA



PEGDMA

Obr. 9: Nejčastěji používané monomery dentálních matic: bis-GMA, etoxylovaný bis-GMA (EBPDMA), 1,6-bis-[2-metakryloyloxyetoxy-karbonylamino]-2,4,4-trimetylhexan (UDMA), TEGDMA, dodekandiol dimetakrylát (D<sub>3</sub>MA) a PEGDMA

### 2.2.2 Částicová plniva

Většina polymerních kompozitů používaných jako dentální restorativní materiály se skládá z matrice a neporézního anorganického plniva (např. křemen, oxid zirkoničitý, barnaté sklo, silika či keramický materiál) různých tvarů a velikostí, povrchově upraveného silanem [49, 37]. Přidáním plniva do matrice dochází ke zvýšení tuhosti, rentgenokonstrastnosti, otěruvzdornosti, redukci rozměrových změn při změnách teploty, zvýšení estetiky a zlepšení manipulace [33]. Částice skla rovněž redukuje polymerační smrštění pryskyřice, čímž se snižuje riziko vzniku kavity mezi kompozitem a zubní preparací.

Povrchová úprava silanem zlepšuje mechanické vlastnosti zvýšením mezifázových vazeb mezi plnivem a matricí. Nevýhodou povrchové úpravy silanem je náchylnost k hydrolyze silanových vazebných činidel, což může dramaticky redukovat průměrnou dobu života dentálních kompozitů. Problému hydrolyzy se můžeme vyhnout použitím plniva obsahujícího póry. Nápad využití pórovitého plnivo za účelem zlepšení vazby mezi částicemi plniva a matricí byl poprvé představen *Bowenem* a *Reedem* roku 1976. Touto cestou jsou monomery matric před polymerací natlačeny k pórům plniva (vysokým tlakem či vakuem). Tento přístup umožňuje mechanické propletení částic plniva a matrice ve vytvrzeném polymeru.

Pórovité plnivo využívané tímto způsobem může být rozděleno do tří kategorií: plnivo s povrchovými póry, plnivo obsahující velké a malé slinuté částice a plnivo obsahující propojené póry. Dřívější studie prokázaly, že pórovité plnivo uděluje kompozitu otěruvzdornost, zlepšuje konečné vlastnosti, odolává hydrolytickému stárnutí a zlepšuje mechanické vlastnosti. Navíc nabízí možnost redukce celkového objemového smrštění [49].

Mezi klíčové požadavky výplňových restorativních materiálů patří:

- dostatečně nízká viskozita, umožňující zcela vyplnit dutiny;
- regulovatelná polymerace;
- součinitel tepelné roztažnosti podobný hodnotě součinitele zuboviny/skloviny;
- nízké smrštění;
- dobrá odolnost proti tečení, opotřebením a absorpci vody;
- a otěruvzdornost.

Pokud jsou dentální kompozity používány jako zadní restorativní materiál, je velmi důležitá jejich rentgenokonstrastnost. Odhalení kazů pod rentgen nekontrastním kompozitem je prakticky nemožné a nezjištěný zubní kaz by se mohl dále rozvíjet. Proto se do plniva přidávají rentgenokonstrastní látky, obsahující prvky vysokého atomového čísla. Tyto rentgenokonstrastní činitele, jako jsou oxidy, sírany či uhličitany barya, stroncia, zirkonia, lanthanu či bizmutu, by měly být biokompatibilní. Mohou se lišit v koncentraci a složení a následkem toho se pak liší také rentgenokonstrastnost kompozitů. Rentgenokonstrastní materiály poskytují rychlou, spolehlivou a nedestruktivní metodu, která stanoví kvalitu vyplnění preparace. Rentgenokonstrastnost dále umožní diagnostikovat sekundární kazy a zhodnotit obrysy, kavity a kontakt sousedních zubů [50, 51].

### 2.2.3 Vláknové výztuže

Materiály vyztužené vlákny vykazují dobré mechanické vlastnosti a svým poměrem pevnosti a hmotnosti vynikají nad většinou kovových slitin. Kompozity vyztužené vlákny jsou konstrukční materiály, kde vyztužující složka poskytuje pevnost a tuhost, zatímco matrice pojí výztuž a umožňuje zpracovatelnost materiálu. V dentálních aplikacích se používají polymerní matrice vyztužené skelnými, polyetylenovými či uhlíkovými vlákny.

Vlákna mohou být různě prostorově uspořádána: jednosměrně orientovaná, kontinuální vlákna a vícesměrně orientovaná – splétaná a tkaná, jak je zobrazeno na Obr. 10.

Typ použitého vlákna na výrobu kompozitů vyztužených vlákny závisí na zamýšlené aplikaci a charakteristických rysech, které jsou pro danou aplikaci potřebné. Produkty jsou klasifikovány podle svého klinického využití a podle toho, zda jsou svazky vláken předimpregnovány pryskyřicí výrobcem nebo impregnaci vláken pryskyřicí provádí zubní lékař či technik. Výrobci dentálních kompozitů používají různé technologie impregnace vláken a volí vhodnou povrchovou úpravu vláken vzhledem k typu pryskyřice [52].



Obr. 10: Pásky jednosměrně orientovaných a splétaných vláken [39]

## 2.2.4 Tradiční dentální materiály

### 2.2.4.1 Keramika

Keramika je charakteristická vysokými body tání a nízkou tepelnou a elektrickou vodivostí. Použitím keramiky v zubním lékařství může být dosaženo takových estetických výsledků, jaké jsou jinými materiály nedosažitelné.

Amorfni keramika je využívána jako vyztužující činidlo či plnivo pro dentální kompozity. Užívá se rovněž v dentálních cementech a restorativních materiálech. Keramika bývá běžně používána na povrchové úpravy a lesklé vrstvy vylepšující estetiku kovových dentálních náhrad nebo jako samotné lesklé povrchy předních zubů [34].

Klinické využití dentálních cementů zahrnuje dočasné a permanentní zubní náhrady: cementování inlay, korunek, můstků a ortodontických svorek, vyplňování kavit a kořenových kanálků [33].

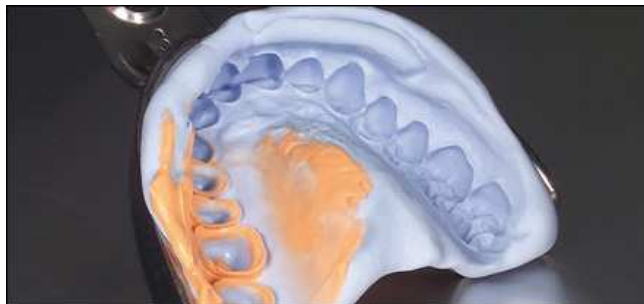
### 2.2.4.2 Kovy

V zubním lékařství se používá rtuť smíšená spolu s částicemi jiných kovů, jako stříbro, cín a měď, tvořící pevný amalgám. Díky své vysoké pevnosti a stabilitě, jednoduchosti přípravy a odlévání do různých tvarů, jsou kovy často využívány jako strukturní složky pro opravu či náhrady zubů. Mohou být použity na korunky jako náhrada vnější korunkové struktury zubu, především v zadních částech úst z estetických důvodů. Často musí být nahrazeny chybějící zuby. V takových případech jsou využity zbývající zuby jako podpora pro kovový můstek, který překlene prázdný prostor a vyplní oblouk. Chybějící zuby jsou pak nahrazeny kovovými zuby, zvanými *pontic*, které jsou připojeny k můstku buď odléváním konstrukce vcelku, nebo pájením jednotlivých částí do celku [34].

Od zavedení odlitků do zubního lékařství na počátku 20. století byly slitiny používány pro různé typy protetik, zahrnujících korunky, můstky, protézy a implantáty. Dentální slitiny na zhotovování korunek/můstků mohou být všeobecně rozděleny na licí slitiny z drahých kovů a náhrady kombinující porcelán a kov. Vzácné kovy či slitiny, mající vysoký obsah zlata, se používají na inlaye, plné korunky a jako částečná tenká vrstva korunek, jelikož jsou kujné a lešitelné [33].

#### 2.2.4.3 Polymery

Syntetické polymery se hojně využívají v restorativním i protetickém zubním lékařství již více než padesát let. Aplikace akrylátových polymerů, založených na funkčních metakrylátech, zahrnují umělé chrupy, restorativní materiály, pojiva, dočasné korunky a můstky. Elastomerní materiály jako jsou silikony, polysulfidy a algináty se používají k otisku tvrdých a měkkých ústních tkání, které jsou poté využity na konstrukci zařízení mimo ústa (Obr. 11). Ve vodě rozpustné polymery se používají na adhezivní dentální cementy [53].



Obr. 11: Silikon na zhotovení primárních otisků a modelů pro opravy snímacích náhrad [54]

Mezi nežádoucí vlastnosti neplněných akrylátů patří polymerační smrštění, větší objemové změny v závislosti na teplotě, nízká otěruvzdornost a tuhost a také problémy s opakujícím se kažením chrupu [55]. Polymerace akrylátů je iniciována teplem či chemicky. Chemicky vytvrditelné akryláty jsou nazývány také autopolymerizační. Mají nižší molekulovou hmotnost, vyšší zbytkový obsah monomeru, horší reologické vlastnosti a barevnou stabilitu, větší porositu a jsou křehčí než teplem tvrditelné akryláty. Ačkoli akrylátové protézy mohou být teoreticky zpracovány řadou technik včetně lisování a vstřikování, nejpoužívanější je „technika těsta“. V této metodě je těsto tvořeno ze směsi monomeru (kapalina) a polymeru (prášek). To je následně umístěno do formy a polymerováno při vhodných podmínkách za vzniku pevné protézy [33].

### 2.3 Lineární elastická lomová mechanika (LELM)

Lomová mechanika se zabývá studiem mechanického chování materiálů s trhlinou pod zátěží. Na rozdíl od obvyklých rázových zkoušek, umožňuje lomová mechanika oddělení geometrie od odezvy materiálu. Lomová mechanika, zabývající se zatížením či napětím, které způsobuje šíření trhlin, byla poprvé zkoumána *Griffithem* roku 1920 se zaměřením na šíření trhlin v křehkých materiálech. Rozpoznal, že předčasné porušení se ve skle vyskytuje kvůli iniciaci lomu z defektu, u kterého dochází ke koncentraci napětí. Bylo uvedeno, že pokud

se existující trhliny šíří (či rozšiřují), snížení celkové elastické deformační energie zatíženého tělesa udržuje v rovnováze energii potřebnou k vytvoření nového povrchu lomu. Později *Irwin* poukázal na to, že pro tažný materiál musí existovat energetická rovnováha mezi uloženou deformační energií a prací vykonanou jako plastická deformace, stejně jako prací na tvorbu nového povrchu lomu. Proto identifikoval energetický člen  $G$  (pojmenován po *Griffithovi*) – rychlost uvolňování energie na jednotku plochy lomu, která je součtem plastické práce a povrchové energie. *Irwin* také prokázal, že energetický přístup je rovnocenný s napěťovým přístupem. Když faktor intenzity napětí  $K$  překročí kritickou hodnotu  $K_C$ , pak nastává lom.

Ekvivalence  $K$  a  $G$ , která striktně platí pro elastické materiály s charakteristickou lineární odezvou napětí na deformaci, je označována jako lineární elastická lomová mechanika (LELM). Následně bylo toto základní pojetí upraveno tak, aby popisovalo také chování tažných materiálů. Např. *Wells* zvažoval plastické napětí na čele trhliny jako rozevření čela trhliny (CTOD) v jedné ze svých počátečních prací. Uvedl, že pokud je jednou kritické CTOD překročeno, nastává lom.

Význam lomové mechaniky vychází z reality, kdy materiály často při technickém využití selhávají. Závady mohou být v rozsahu od nalomeného držadla polyetylenového vědra až ke zhroucenému mostu a často jsou spojeny s vážnými následky: lidské ztráty, celková či částečná ztráta konstrukce a poškození životního prostředí. Dobré technické znalosti inženýrů, výzkum a vývoj materiálů a struktur, výměna znalostí mezi výzkumníky a průmyslem a aktualizace či zavedení standardů pro testování a vyhodnocování vedou k minimalizaci nehod souvisejících s katastrofickým lomem.

Lomová mechanika poskytuje metody jak zhodnotit kapacity součástí nesoucích zatížení s cílem minimalizovat katastrofální provozní poruchy, vznikající z trhlín v těchto součástech. Zda trhlina daných rozměrů představuje provozní riziko, můžeme určit z materiálových vlastností kritické hodnoty faktoru intenzity napětí  $K$  a velikosti působícího napětí. Vztah mezi intenzitou napětí  $K$  a lomovou houževnatostí  $K_C$  je podobný vztahu mezi napětím a pevností v tahu. Intenzita napětí představuje hodnotu napětí na čele trhliny ve vzorku obsahujícím trhlínu a lomová houževnatost  $K_C$  je nejvyšší hodnota intenzity napětí, které může vzorek odolávat při dané ostrosti trhliny bez štěpení, což samozřejmě závisí na typu materiálu.

Pro předpovídání náhlých poruch jsou proto vyžadovány tři důležité parametry:

1. Lomová houževnatost, která by měla být určena v souladu s mezinárodně uznanými standardy.
2. Délka trhliny, která může být určena nedestruktivními metodami.
3. Hodnota napětí vyskytující se v provozu.

Každý z těchto parametrů může být kvantifikován z hodnot ostatních použitím vztahů lomové mechaniky.

Předpokládá se, že všechna tělesa obsahují trhliny či defekty. K překonání kohezní pevnosti materiálu a tvorbě lomu musí být aplikována dostatečná síla. Ale ve skutečnosti začíná trhlina růst při mnohem menší hodnotě napětí, než je teoretická hodnota kohezní pevnosti materiálu. Defekty fungují jako oblasti, kde se koncentruje napětí, a zvyšují vložené napětí k teoretické hodnotě kohezní pevnosti na čele trhliny. Poté se může trhlina otevírat.

Lomová houževnatost materiálu  $K_C$  a kritická rychlost uvolňování energie  $G_C$  jsou široce využívány k hodnocení houževnatosti křehkých materiálů. Z energetického pohledu je práce uvolněná z uložené elastické energie v materiálu spotřebována k podpoření růstu trhliny.

Rychlost uvolňování energie  $G$  musí překonat kritickou hodnotu  $G_C$ , aby nastal lom. Jinak se rychlost, při které je energie spotřebována na šíření trhliny, nazývá odpor materiálu proti šíření trhliny  $R$ . Parametry  $K_C$  a  $G_C$  jsou ve vztahu v rovnici lomové mechaniky pro izotropní materiály

$$K_C^2 = EG_C = f^2 \sigma_f^2 A \quad (1)$$

kde  $K_C$  je lomová houževnatost ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ),  $E$  je modul pružnosti (GPa),  $G_C$  je kritická rychlost uvolňování energie na jednotku oblasti trhliny ( $\text{kJ}/\text{m}^2$ ),  $\sigma_f$  je nominální přiložené napětí na lomu (MPa),  $A$  je hloubka trhliny (vrubu) a  $f$  je bezrozměrný kalibrační faktor, který se vztahuje ke geometrii vzorku obsahujícího defekt, a počítá se dle vztahu

$$f = 2.9\left(\frac{A}{h}\right)^{\frac{1}{2}} - 4.6\left(\frac{A}{h}\right)^{\frac{3}{2}} + 21.8\left(\frac{A}{h}\right)^{\frac{5}{2}} - 37.6\left(\frac{A}{h}\right)^{\frac{7}{2}} + 38.7\left(\frac{A}{h}\right)^{\frac{9}{2}} \quad (2)$$

kde  $h$  je tloušťka zkušebního tělesa = rozměr tělesa ve směru šíření trhliny [m]. Hodnoty pro kalibrační faktor jsou stanoveny pro různé geometrie vzorku a způsoby zatěžování. V ideálním případě, kdy je nekonečně velká deska obsahující trhlínu délky  $2A$  pod zatížením v tahu, platí  $f^2 = \pi$ .

Rovnice 1 platí pro podmínku rovinného napětí, které existuje v tenkých tělesech. Pro podmínku rovinné deformace je  $E$  v rovnici nahrazeno  $E/(1 - \nu^2)$ , kde  $\nu$  je Poissonova konstanta

$$E \cdot G_C = (1 - \nu^2) \cdot K_C^2 \quad (3)$$

Rovinná deformace popisuje rozložení napětí, existující v silnějších deskách, kde je plastická deformace omezená a lom vytváří ploché povrchy.

Většinou jsou testovány série identických vzorků s různými hloubkami vrubu. Podle vztahu

$$K_C = f \frac{F_{\max} \cdot L}{b \cdot h^{\frac{3}{2}}} \quad (4)$$

je do grafu vynesena závislost maximální síly  $F_{\max}$  na  $b \cdot h^{3/2}/L \cdot f$  a z rovnice přímky získané lineární regresí odpovídajících bodů je vypočítán kritický faktor intenzity napětí  $K_C$ .  $L$  je rozpětí podpěr [m] a  $b$  je šířka zkušebního tělesa [m].

Obdobně je podle vztahu

$$G_C = \frac{W_E}{b \cdot h \cdot \Phi} \quad (5)$$

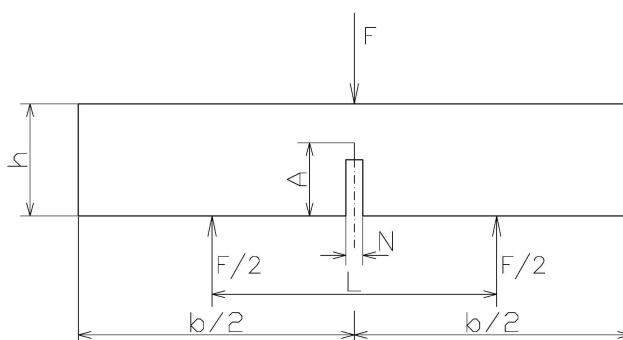
do grafu vynesena závislost rázové energie  $W_E$  na součinu  $b \cdot h \cdot \Phi$  a z rovnice přímky získané lineární regresí odpovídajících bodů je vypočítána kritická hodnota rychlosti uvolňování



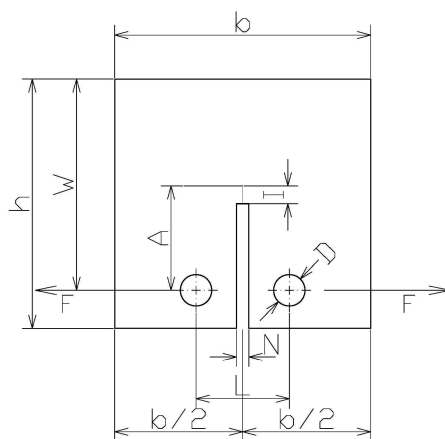
energie (hnací síla trhliny)  $G_C$ . Symbol  $\Phi$  značí kalibrační faktor.

Pro lomové zkoušky houževnatosti jsou navrženy různé geometrie vzorků. Tělesa typu SENB (single-edge-notched bend specimen) na Obr. 12 a CT (compact tension) na Obr. 13 jsou nejběžnějšími geometriemi a byly standardizovány Americkou společností pro testování a materiály (ASTM). Dále byly navrženy i nestandardní typy geometrií testovacích vzorků.

Srovnání těles typu SENB a CT ukazuje, že pro plasty jsou vhodnější SENB tělesa, která vyžadují menší obrábění než tělesa CT. SENB tělesa jsou výhodnější i kvůli menší spotřebě materiálu a hodí se pro statické i rázové tříbodové ohybové testy, při nichž může být přizpůsobeno rozpětí podpěr  $L$  [56].



Obr. 12: Schéma testovacího tělesa typu SENB [57]



Obr. 13: Schéma testovacího tělesa typu CT [57]

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Materiály

K přípravě matric byly použity následující dimetakrylátové monomery: 2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3-metakryloyloxy-propoxy)-fenyl]propan bis-GMA ( $M_w = 512$ , Röhm GmbH), trietylglykol dimetakrylát TEGDMA ( $M_w = 286$ ,  $\geq 95$  %, Sigma-Aldrich) a polyetylglykol dimetakrylát PEGDMA 750 ( $M_w \cong 750$ , Sigma-Aldrich). Polymerace světlem byla iniciována pomocí fotoiniciačního komplexu, obsahujícího camphorquinon CQ (97 %, Sigma-Aldrich) a 2-(dimethylamino)etyl metakrylát DMAEMA (98 %, Sigma-Aldrich).

Tabulka 1: Vlastnosti vlákna

#### *Chemikálie a rozpouštědla:*

- aceton (Lach-ner, s.r.o.)
- kyselina octová (98 %, Lachema)
- 3-(trimetoxysilyl)propyl metakrylát (Sigma-Aldrich)

#### 3.2 Příprava kompozitních materiálů

Kompozitní materiály byly připraveny přidáním částicového plniva nebo krátkých vláken či kombinace obojího do matrice. Procentuální množství přidané výztuže/plniva je uvedeno v Tabulce 2. Barnaté sklo a nanosilika byly před přidáním do matrice sušeny 12 hod při 110 °C. Mikrosilika byla povrchově upravena.

Tabulka 2: Procentuální množství výztuže/plniva

vlákna/plnivo	w %	$\varphi$ %
barnaté sklo	32,5	17,1
nanosilika R 711	9,8	5,8
mikrosilika	32,5	21,6

Kde  $w\%$  je hmotnostní procento,  $\varphi\%$  je objemové procento.

##### 3.2.1 Příprava matric

Byly připraveny čtyři typy matric v závislosti na smíchání dvou typů monomerů a na jejich vzájemných poměrech. Značení připravených matric a poměry jejich jednotlivých složek jsou uvedeny v Tabulce 3.

Přidáním monomeru TEGDMA, popř. PEGDMA k monomeru bis-GMA, jež byl předem zahřát na teplotu 60 °C pro lepší zpracovatelnost, byla připravena pryskyřice **T**, popř. **P**. Tyto směsi byly míchány na magnetické míchačce po dobu 30 minut při teplotě 60 °C. Poté byl k pryskyřicím přidán fotoiniciační systém, tedy 0,3 hm. % CQ a 0,2 hm. % DMAEMA. Směs byla následně míchána ještě po dobu 15 minut při teplotě 60 °C.

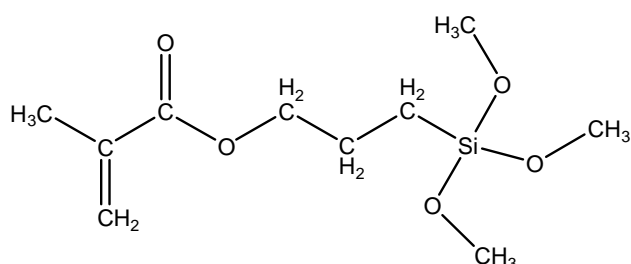
Všechny připravené pryskyřice byly uchovány na tmavém místě v kádince obalené alobalem.

Tabulka 3: Značení matric, molární a hmotnostní poměr jednotlivých složek

matrice	monomer M1	monomer M2	molární poměr M1 : M2	hmotnostní poměr M1 : M2
T	bis-GMA	TEGDMA	36 : 64	50 : 50
P	bis-GMA	PEGDMA	59 : 41	50 : 50
T2	bis-GMA	TEGDMA	50 : 50	36 : 64
P2	bis-GMA	PEGDMA	50 : 50	59 : 41

### 3.2.2 Silanizace mikrosiliky

1. K 300 ml acetonu byla přidána odpovídající 2 hm. % vody a 0,5 hm. % 3-(trimetoxysilyl)propyl metakrylátu (Obr. 14). Směs byla míchána na magnetické míchačce po dobu 15 minut.
2. Pomocí kyseliny octové bylo upraveno pH na hodnotu 4.
3. Dále bylo ke směsi přidáno 60 g mikrosiliky a směs byla míchána po dobu 30 minut.
4. Směs byla zfiltrována přes filtrační papír a sušena 1 hod v sušárně při 100 °C.
5. Mikrosilika byla dále promyta 150 ml vody a 150 ml acetonu.
6. Směs byla opět zfiltrována a následně sušena 1 hod v sušárně při 100 °C a ve vakuové sušárně po dobu 2 hod.

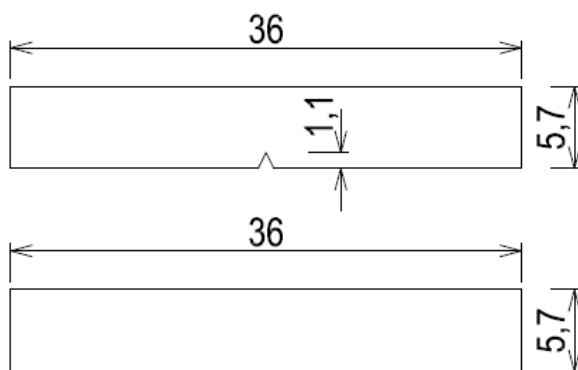


Obr. 14: 3-(trimetoxysilyl)propyl metakrylát

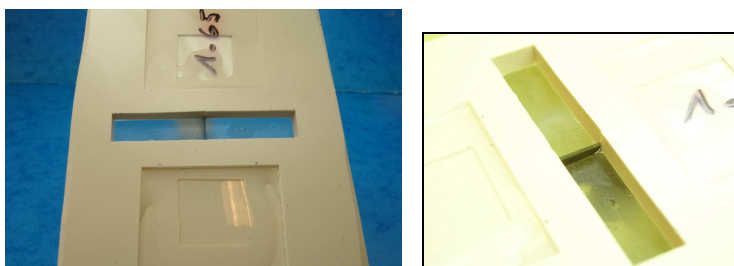
### 3.2.3 Příprava zkušebních těles

Zkušební tělesa byla připravena ve formě trámečků o rozměrech 3,2×5,7×36 mm bez vrubu a s vrubem (Obr. 15). Hloubka vrubu byla 0,8; 1,1 a 1,65 mm. Pro dynamicko-mechanickou analýzu měly trámečky rozměry 1×10×50 mm. Do dutiny ve formě z průhledného silikonového kaučuku Lukopren N 1 000 a N 1 522 (Lučební závody Kolín, Obr. 16) byl umístěn kompozitní materiál. Pro trámečky s vrubem byla do formy zalita žiletka a v dutině tak vyčnívala čepel žiletky. K odstranění bublin byla forma s kompozitním materiálem umístěna do vakuové sušárny na dobu 20 minut. Polymerace probíhala ve vytvrzovací komoře Targis Power (Ivoclar, Obr. 17) při pokojové teplotě po dobu 3 minut.

Bylo připraveno 20 sad vzorků s vrubem 1,1 mm, 16 sad vzorků bez vrubu a 2 sady s vruby 0,8 a 1,65 mm. V rámci jedné sady bylo vždy připraveno 5 vzorků. Celkem bylo tedy připraveno 200 vzorků.



Obr. 15: Rozměry zkušebních těles



Obr. 16: Forma z průhledného silikonového kaučuku na přípravu zkušebních těles



Obr. 17: Komora pro vytvrzování světlem Targis Power (Ivoclar)

### 3.3 Metody

#### 3.3.1 Termogravimetrická analýza (TGA)

Sledování úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě bylo prováděno pomocí termogravimetrického analyzátoru Q500 (TA Instruments). Pomocí této metody bylo zjištěno množství povrchové úpravy na silice a obsah plniva v kompozitních materiálech. Rychlost ohřevu byla 25 °C/min od laboratorní teploty do 600 °C. 10 mg vzorku bylo umístěno na pánvičku, která byla poté zavěšena na táhlo spojené s mikrováhami. Výstupem tohoto měření byla grafická závislost změny hmotnosti na teplotě, TGA křivka.

### 3.3.2 Diferenční kompenzační fotokalorimetrie (DPC)

10 mg vzorku bylo naváženo do otevřené hliníkové pánvičky a umístěno do komory kalorimetru DSC 2920 (TA Instruments), vybaveného příslušenstvím na fotokalorimetrii Differential Photocalorimeter (TA Instruments). Do komory byla umístěna i prázdná referenční hliníková pánvička. Měření bylo prováděno v inertní atmosféře dusíku s průtokem plynu  $70 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Vzorek byl po dobu 10 minut ozařován světlem ze rtuťové obloukové lampy (Oriel) při teplotě  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  (záznam dat začal v 60. s, v 90. s došlo k osvitu vzorku). Vlnová délka dopadajícího světla byla kontrolována filtrem FSQ-BG40 (Newport) s maximální propustností při vlnové délce kolem 470 nm.

Pomocí této metody byly analyzovány matrice uvedené v Tabulce 4.

Tabulka 4: Matrice a kompozitní materiály analyzované pomocí DPC

označení	monomer M1	monomer M2	molární poměr M1 : M2	hmotnostní poměr M1 : M2	plnivo
T	bis-GMA	TEGDMA	36 : 64	50 : 50	-
P	bis-GMA	PEGDMA	59 : 41	50 : 50	-
T2	bis-GMA	TEGDMA	50 : 50	36 : 64	-
P2	bis-GMA	PEGDMA	50 : 50	59 : 41	-
T.B	bis-GMA	TEGDMA	36 : 64	50 : 50	Ba-sklo
T.N	bis-GMA	TEGDMA	36 : 64	50 : 50	nanosilika
T.M	bis-GMA	TEGDMA	36 : 64	50 : 50	mikrosilika
P.B	bis-GMA	PEGDMA	59 : 41	50 : 50	Ba-sklo
P.N	bis-GMA	PEGDMA	59 : 41	50 : 50	nanosilika
P.M	bis-GMA	PEGDMA	59 : 41	50 : 50	mikrosilika

Pro výpočet stupně konverze  $P_{C=C}$  z DPC analýzy byla použita následující rovnice dle *Ban* a *Hasegawa*

$$P_{C=C} = \frac{\Delta Q}{\Delta Q_t} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (6)$$

kde  $\Delta Q$  je naměřené teplo polymerace a  $\Delta Q_t$  je celkové teoretické teplo polymerace při 100% konverzi C=C vazeb, získané z této rovnice

$$\Delta Q_t = \frac{2 \cdot \Delta Q_0 \cdot (n_{\text{bis-GMA}} + n_{\text{TEGDMA(PEGDMA)}})}{(m_{\text{bis-GMA}} + m_{\text{TEGDMA(PEGDMA)}})} \text{ [J}\cdot\text{g}^{-1}] \quad (7)$$

kde  $\Delta Q_0$  je teplo polymerace metylmetakrylátu a jeho hodnota činí:  $\Delta Q_0 = 54\,800 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $n$  a  $m$  je látkové množství [ $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ], resp. hmotnost [g] odpovídajícího materiálu.

Hodnota naměřeného tepelného toku umožňuje výpočet rychlosti polymerace  $R_p$  dle následující rovnice

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{h \cdot \rho}{\Delta Q_0} \text{ [mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (8)$$

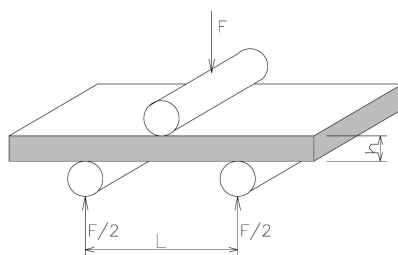
kde  $h$  je tepelný tok [ $\text{W} \cdot \text{g}^{-1}$ ],  $\rho$  je hustota daného materiálu [ $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ] a  $\Delta Q_0$  je teplo polymerace metylmetakrylátu [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ].

### 3.3.3 Měření ohybových vlastností

Měření byla prováděna za použití univerzálního testovacího přístroje Zwick Z 010 (Zwick-Roell) při laboratorních podmínkách a sloužila ke stanovení pevnosti a modulu pružnosti v ohybu. Rozpětí podpěr bylo nastaveno na 30 mm. Síla byla detekována pomocí siloměrné hlavy. Prodloužení bylo zjišťováno z polohy příčnicku. Zkušební tělesa byly konstantní rychlostí 5 mm/min zatěžovány trnem tak dlouho, dokud deformace nedosáhla předem stanovené hodnoty 0,5 %. Toto měření bylo prováděno u každého vzorku 3krát. Ve druhé části měření byla tělesa zatěžována stejnou rychlostí, dokud nedošlo k jejich lomu. Schéma tříbodového zatěžování je zobrazeno na Obr. 18. Přehled měřených systémů je zobrazen v Tabulce 5.

Tabulka 5: Značení měřených systémů

označení	matrice M1	matrice M2	výztuž	plnivo
T	bis-GMA	TEGDMA		–
T.B	bis-GMA	TEGDMA		Ba-sklo
T.N	bis-GMA	TEGDMA		nanosilika
T.M	bis-GMA	TEGDMA		mikrosilika
P	bis-GMA	PEGDMA		–
P.B	bis-GMA	PEGDMA		Ba-sklo
P.N	bis-GMA	PEGDMA		nanosilika
P.M	bis-GMA	PEGDMA		mikrosilika



Obr. 18: Schéma tříbodového ohybu

Metody pro stanovení ohybových vlastností za definovaných podmínek jsou uvedeny v normě ČSN EN ISO 178.

Hodnoty pevnosti v ohybu byly počítány dle rovnice

$$\sigma_{fM} = \frac{3 \cdot F_{\max} \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \text{ [MPa]} \quad (9)$$

kde  $F_{max}$  je lomové zatížení [N],  $L$  je rozpětí podpěr [mm],  $b$  je šířka zkušebního tělesa [mm],  $h$  je tloušťka zkušebního tělesa [mm].

Hodnoty modulu pružnosti byly spočteny v programu testXpert, který je součástí univerzálního testovacího zařízení Zwick.

### ***Teoretické výpočty modulu pružnosti kompozitů dle selfkonzistentních modelů:***

K teoretickému výpočtu modulu pružnosti kompozitu obsahujícího náhodně 3D orientovaná krátká vlákna byla využita rovnice *Halpin-Tsai*

$$E_c = \frac{1}{5} E_{11} + \frac{4}{5} E_{22} \quad (10)$$

$$E_{11} = \frac{1 + 2 \cdot \xi \cdot \eta_L \cdot v_f}{1 - \eta_L \cdot v_f} E_m \quad (11)$$

$$E_{22} = \frac{1 + 2 \cdot \eta_T \cdot v_f}{1 - \eta_T \cdot v_f} E_m \quad (12)$$

$$\eta_L = \frac{(E_f / E_m) - 1}{(E_f / E_m) + 2 \cdot \xi} \quad (13)$$

$$\eta_T = \frac{(E_f / E_m) - 1}{(E_f / E_m) + 2} \quad (14)$$

kde  $E_c$  je modul pružnosti kompozitu,  $E_{11}$  je modul pružnosti v podélném směru,  $E_{22}$  je modul pružnosti v příčném směru,  $\xi$  je aspektní poměr vlákna,  $v_f$  je objemový podíl vláken,  $E_m$  je modul pružnosti matrice,  $E_f$  je modul pružnosti vláken,  $\eta_L$  je parametr efektivnosti výztuže v podélném směru a  $\eta_T$  je parametr efektivnosti výztuže v příčném směru.

K teoretickému výpočtu modulu pružnosti kompozitu plněného částicemi byla využita rovnice dle *Kerner-Nielsenova* modelu

$$E_c = \frac{1 + A \cdot B \cdot v_f}{1 - B \cdot v_f} E_m \quad (15)$$

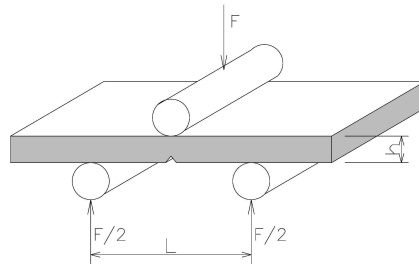
$$A = \frac{7 - 5 \cdot v_m}{8 - 10 \cdot v_m} \quad (16)$$

$$B = \frac{(E_f / E_m) - 1}{(E_f / E_m) + A} \quad (17)$$

kde  $\nu_m$  je Poissonův poměr matrice; počítáno s  $\nu_m = 0,35$  [19, 58].

### 3.3.4 Stanovení lomové houževnatosti

Vzorky typu SENB s vrubem o délce 0,8; 1,1 a 1,65 mm byly podrobeny třibodové ohybové zkoušce (Obr. 19). Zkušební těleso bylo podepřeno dvěma podpěrami a konstantní rychlostí 150 mm/min zatěžováno trnem působícím uprostřed rozpětí podpěr tak dlouho, dokud se těleso nezlomilo.



Obr. 19: Schéma třibodového zatěžování tělesa s vrubem

Kritická hodnota faktoru intenzity napětí  $K_C$  [ $\text{Pa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ ] byla počítána dle rovnic 4 a 2. Kritická hodnota rychlosti uvolňování elastické energie (hnací síla trhliny)  $G_C$  [ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ] byla počítána dle rovnice 5.

### 3.3.5 Konfokální laserová mikroskopie (CLSM)

Hloubka vrubu zkušebních těles byla zjištěna na konfokálním laserovém mikroskopu LEXT OLS 3000 (Olympus).

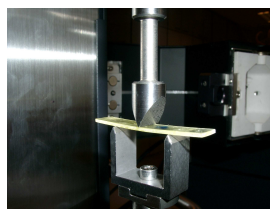
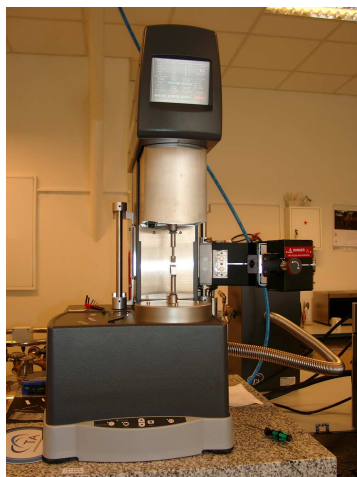
### 3.3.6 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Lomové plochy zkušebních těles byly zkoumány na skenovacím elektronovém mikroskopu Inspect<sup>TM</sup> S (FEI). Před samotným snímkováním byl povrch vzorku pokoven vrstvou Au-Pd tloušťky 6 nm.

### 3.3.7 Dynamicko-mechanická analýza (DMA)

Ke studiu viskoelastických vlastností kompozitů byl použit přístroj RSA-G2 (TA Instruments), Obr. 20. Zkušební tělesa o rozměrech  $1 \times 10 \times 50$  mm byly namáhány třibodovým ohybem při frekvenci 1 Hz, deformaci  $2 \cdot 10^{-3}$  % a teplotním intervalu 30–150 °C s rychlostí ohřevu 5 °C/min.





*Obr. 20: Přístroj RSA-G2 (TA Instruments) a detail geometrie uspořádání třibodového ohybu*

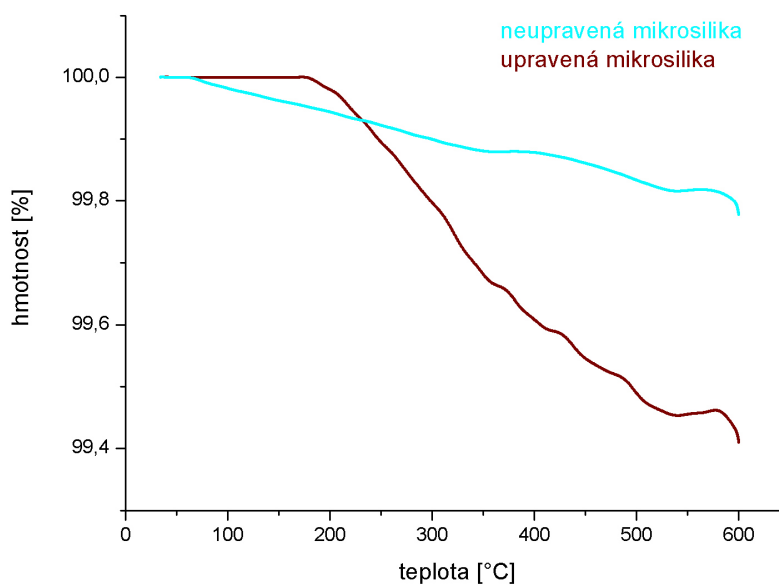
## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Povrchová úprava částicových plniv

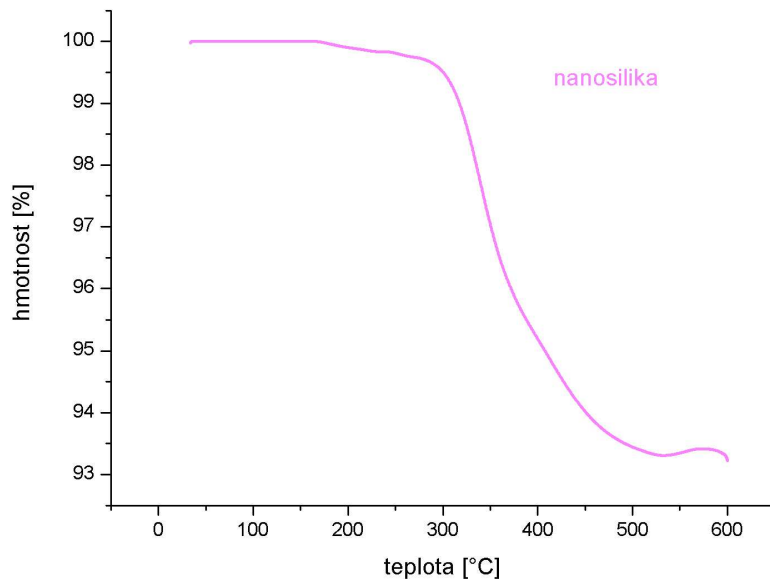
TGA analýza byla provedena za účelem stanovení množství deponované vrstvy na povrchu částicového plniva. Analyzována byla povrchově neupravená (čistá) mikrosilika, mikrosilika povrchově upravená 3-(trimetoxysilyl)propyl metakrylátem a nanosilika R 711 s komerční povrchovou úpravou 3-(trimetoxysilyl)propyl metakrylátem. TGA křivky výše uvedených částicových plniv se nachází na Obr. 21 a 22. Hodnoty množství deponované vrstvy jsou uvedeny v Tabulce 6.

Tabulka 6: Hodnoty množství deponované vrstvy na povrchu plniva

plnivo	hmotnostní úbytek [%]
neupravená mikrosilika	0,3
upravená mikrosilika	0,6
nanosilika	6,8



Obr. 21: TGA křivky mikrosiliky před a po povrchové úpravě 3-(trimetoxysilyl)propyl metakrylátem



Obr. 22: TGA křivka nanosiliky s komerční povrchovou úpravou

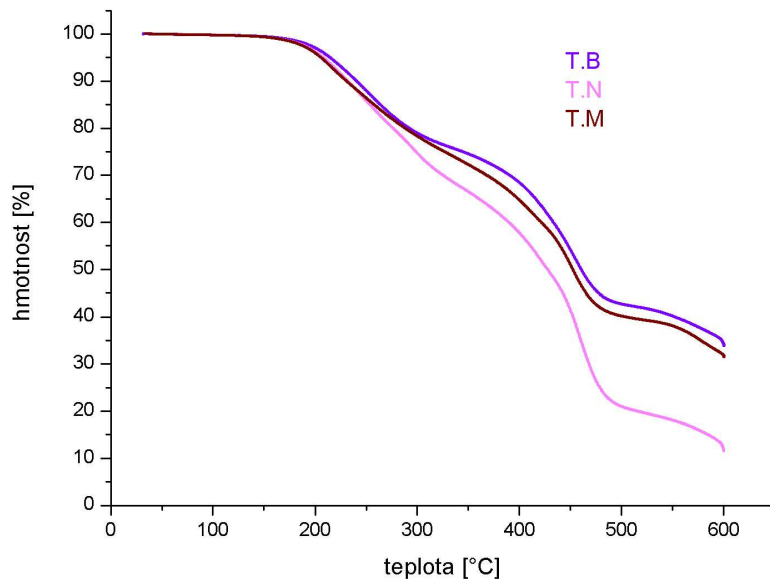
Hmotnostní úbytek neupravené mikrosiliky byl 0,3 hm. %. Toto množství může odpovídat navázané vodě, která se na povrch mikrosiliky absorbovala ze vzdušné vlhkosti (neupravená mikrosilika nebyla před měřením sušena). Počátek poklesu hmotnosti byl zaznamenán při teplotě 70 °C. U laboratorně upravené mikrosiliky byl počátek poklesu hmotnosti zaznamenán při teplotě 190 °C. Celkový hmotnostní úbytek byl 0,6 hm. %, což odpovídá hodnotě množství deponované vrstvy. Hodnota množství deponované vrstvy na nanosilice s komerční povrchovou úpravou stejným typem silanu, který byl použit u laboratorní úpravy mikrosiliky, byla 6,8 hm. %. Počátek úbytku hmotnosti byl zaznamenán taktéž při teplotě 190 °C. Množství navázané vrstvy nanosiliky je asi 10krát vyšší než u mikrosiliky. Tento rozdíl se dá vysvětlit vyšší hodnotou specifického měrného povrchu nanosiliky, která se pohybuje kolem 150 m<sup>2</sup>/g ve srovnání s mikrosilikou, kde je hodnota specifického měrného povrchu uváděna v desítkách m<sup>2</sup>/g.

#### 4.2 Termogravimetrická analýza částicových kompozitů

Obsah plniva ve vybraných částicových kompozitech byl ověřen pomocí TGA analýzy. K tomuto účelu byly zvoleny kompozity obsahující pryskyřici T s jednotlivými částicovými plnivy (barnaté sklo, nanosilika nebo povrchově upravená mikrosilika). TGA křivky těchto kompozitů jsou zobrazeny na Obr. 23. Hodnoty množství plniva v kompozitech jsou uvedeny v Tabulce 7.

Tabulka 7: Hodnoty množství plniva v kompozitech

materiál	obsah plniva w% [%]
T.B	33,9
T.N	9,1
T.M	31,6



Obr. 23: TGA křivky částicových kompozitů obsahujících různá plniva

Získané hodnoty obsahu plniv ve vybraných kompozitech odpovídaly předem stanoveným množstvím, která jsou uvedena v Tabulce 2. Relativně malé rozdíly mohou být způsobeny nehomogenitou připravených kompozitních vzorků.

### 4.3 Charakterizace vytvrzování pryskyřic iniciovaných světlem

Na mechanické vlastnosti kompozitních materiálů má vliv nejen typ plniva/výztuže, ale i vlastnosti matrice. Tyto vlastnosti závisí i na způsobu vytvoření polymerní sítě během vytvrzování (stupeň konverze, hustota zesíťení).

DPC analýza byla provedena za účelem charakterizace vytvrzování pryskyřic, u nichž je polymerace iniciována světlem. Byl zkoumán vliv přidání plniva do pryskyřice, vliv složení pryskyřice a vliv molárního poměru monomerů na průběh vytvrzování. Byla vypočítána konverze a rychlost polymerace dle rovnic 6, 7 a 8 směsi monomerů označených jako **T** a **P**. Tyto systémy obsahovaly monomery v hmotnostním poměru 1 : 1 a byly použity jako matrice kompozitů, u nichž byly dále stanoveny mechanické vlastnosti. Pro porovnání byly pro DPC analýzu připraveny směsi monomerů označené jako **T2** a **P2**, obsahující ekvimolární množství monomerů.

#### 4.3.1 Vliv plniva na polymeraci

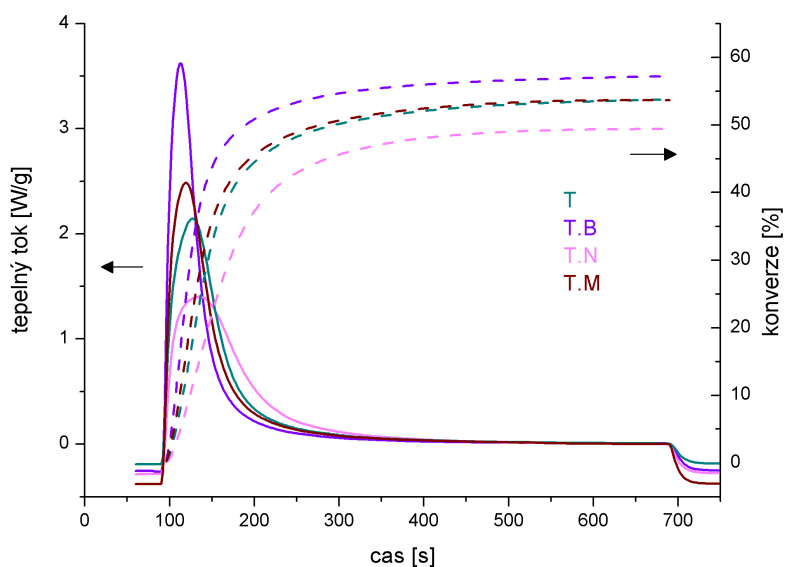
Do směsi monomerů **T** a **P** byly přidány různé typy plniva (barnaté sklo, nanosilika a mikrosilika) a zkoumal se jejich vliv na charakter vytvrzování.

V Tabulce 8 jsou uvedeny hodnoty polymeračního tepla  $\Delta Q$ , konverze  $P_{C=C}$  a maximální polymerační rychlosti  $R_p^{max}$  zkoumaných vzorků. Na Obr. 24 a 26 je zobrazen vliv přidavku plniva na závislosti tepelného toku a konverze na čase a na Obr. 25 a 27 vliv přidavku plniva na závislost polymerační rychlosti na konverzi. Nejvyšší stupeň konverze byl pozorován u systémů obsahujících barnaté sklo (**T.B**, **P.B**), naopak nejnižší stupeň konverze byl u systémů obsahujících nanosiliku (**T.N**, **P.N**). To může být vysvětleno imobilizací

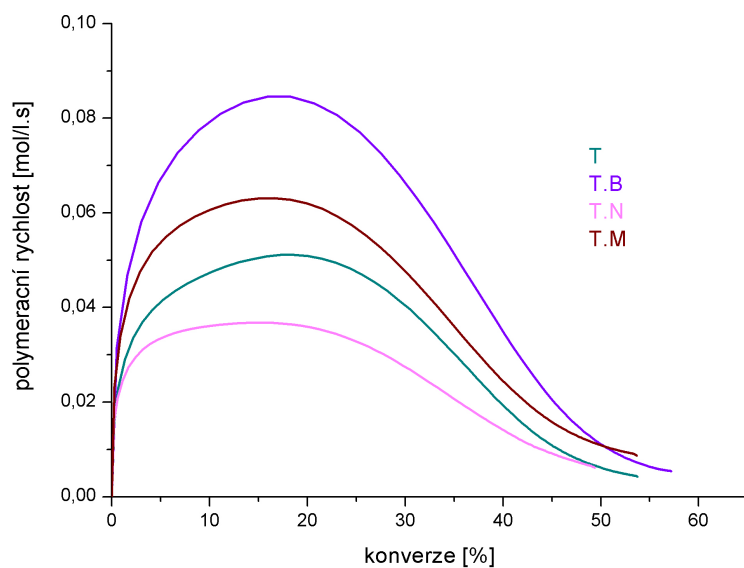
a deaktivací radikálů v přítomnosti plniva s vysokým specifickým měrným povrchem [59].  
Přídavek tohoto plniva navíc výrazně snižuje polymerační rychlost u všech systémů.

Tabulka 8: Hodnoty polymeračního tepla, konverze a maximální polymerační rychlosti

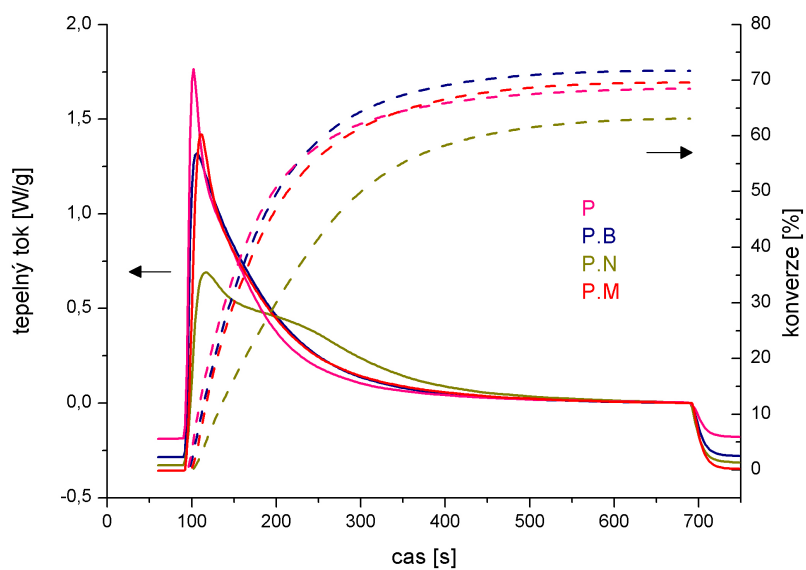
vzorek	$\Delta Q$ [J/g]	$P_{C=C}$ [%]	$R_p^{max}$ [mol/l·s]
T	160,5	54	0,051
T.B	170,8	57	0,085
T.N	147,5	49	0,037
T.M	160,3	54	0,063
P	123,4	69	0,043
P.B	129,1	72	0,035
P.N	113,6	63	0,022
P.M	125,3	70	0,039



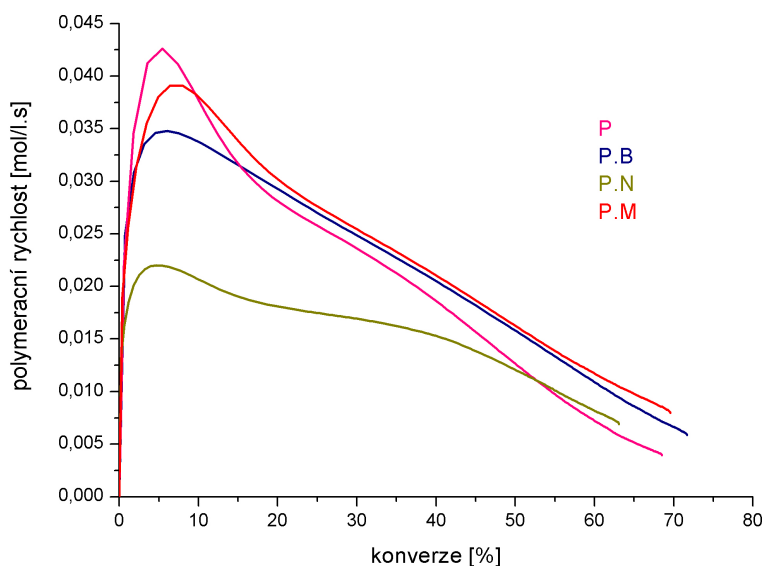
Obr. 24: Závislost tepelného toku a konverze na čase vzorků čisté matrice a kompozitů, obsahujících matrici T s jednotlivými částicovými plnivy



Obr. 25: Závislost rychlosti polymerace na konverzi vzorků čisté matrice a kompozitů, obsahujících matrici **T** s jednotlivými částicovými plnivy



Obr. 26: Závislost tepelného toku a konverze na čase vzorků čisté matrice a kompozitů, obsahujících matrici **P** s jednotlivými částicovými plnivy



Obr. 27: Závislost rychlosti polymerace na konverzi vzorků čisté matrice a kompozitů, obsahujících matrici **P** s jednotlivými částicovými plnivý

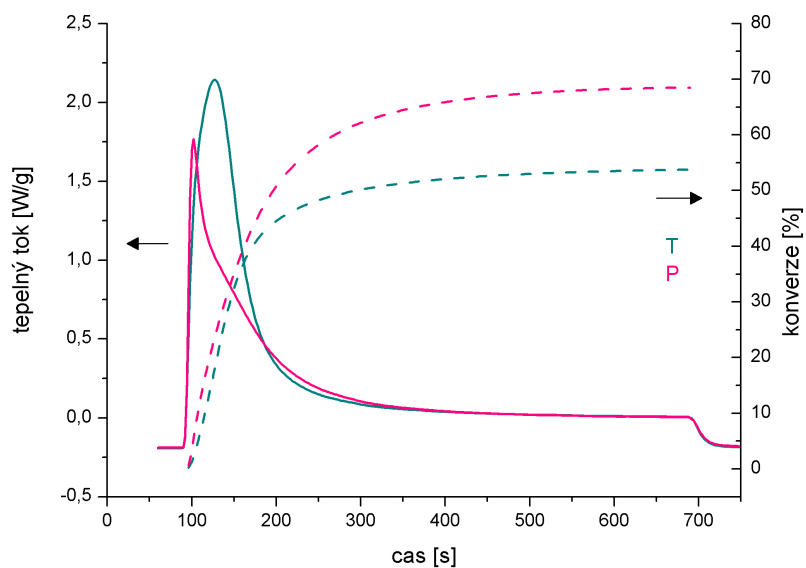
#### 4.3.2 Vliv složení pryskyřice na polymeraci

Ke snížení viskozity monomeru bis-GMA byl přidán v případě systému **T** nízkoviskózní monomer TEGDMA nebo monomer PEGDMA 750 v případě systému **P** (hmotnostní poměry 1 : 1). Ekvimolární množství monomerů bylo v systémech označených **T2** a **P2**.

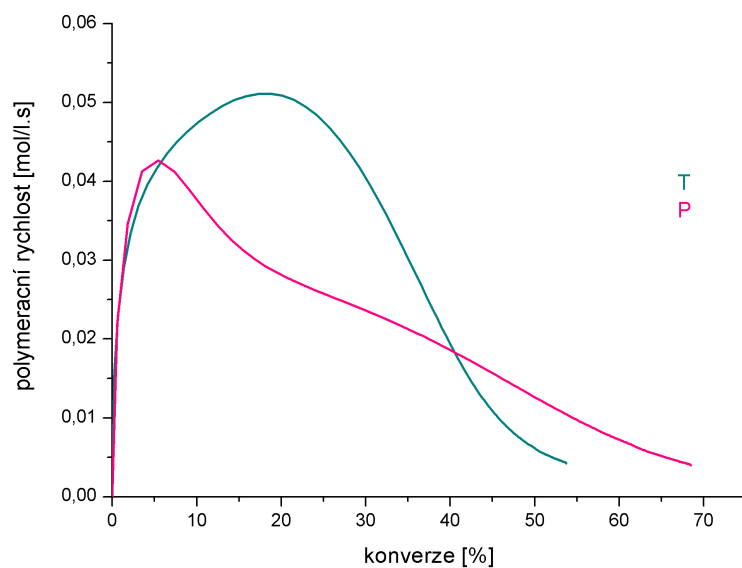
V Tabulce 9 jsou uvedeny hodnoty polymeračního tepla  $\Delta Q$ , konverze  $P_{C=C}$  a maximální polymerační rychlosti  $R_p^{max}$  zkoumaných vzorků. Na Obr. 28 a 30 je zobrazen vliv typu nízkoviskózního monomeru na závislosti tepelného toku a konverze na čase a na Obr. 29 a 31 vliv typu nízkoviskózního monomeru na závislost polymerační rychlosti na konverzi. Vyšší stupeň konverze byl pozorován v systémech **P** a **P2** obsahujících monomer PEGDMA. Polymerační rychlost v těchto systémech dosáhla svého maxima při 5% konverzi a dále se zvyšující se konverzí se pozvolna snižovala. V systémech **T** a **T2** dosáhla polymerační rychlost maxima při 15% konverzi a se zvyšující se konverzí se snižovala rychleji v porovnání se systémem **P** a **P2**. Reakce byla iniciována dříve v systémech **P** a **P2**, avšak maximální rychlosti polymerace v těchto systémech dosahovaly nižších hodnot než v **T** a **T2**. K podobným výsledkům dospěl ve své práci Anseth a kol. [60]. Uvádí, že se zvyšujícím se počtem etylen glykolových jednotek v řetězci monomeru se snižuje maximální hodnota polymerační rychlosti a zvyšuje se konverze. Nižší hodnota maximální polymerační rychlosti v systému obsahujícím monomer PEGDMA souvisí s nižší koncentrací dvojných vazeb a vyšším počtem etylen glykolových jednotek. Vyšší hodnota konverze souvisí s mechanismem propagace a terminace, který je v systému obsahujícím monomery s vyšším počtem etylen glykolových jednotek převážně difúzní.

Tabulka 9: Hodnoty polymeračního tepla, konverze a maximální polymerační rychlosti

vzorek	$\Delta Q$ [J/g]	$P_{C=C}$ [%]	$R_p^{max}$ [mol/l·s]
<b>T</b>	160,5	54	0,051
<b>T2</b>	148,0	53	0,068
<b>P</b>	123,4	69	0,043
<b>P2</b>	132,7	76	0,033

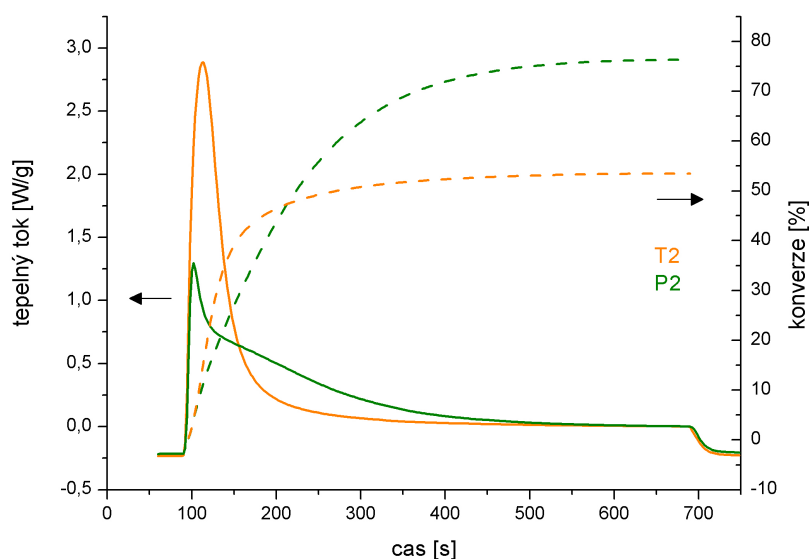


Obr. 28: Závislost tepelného toku a konverze na čase vzorků čisté matrice **T** a **P**

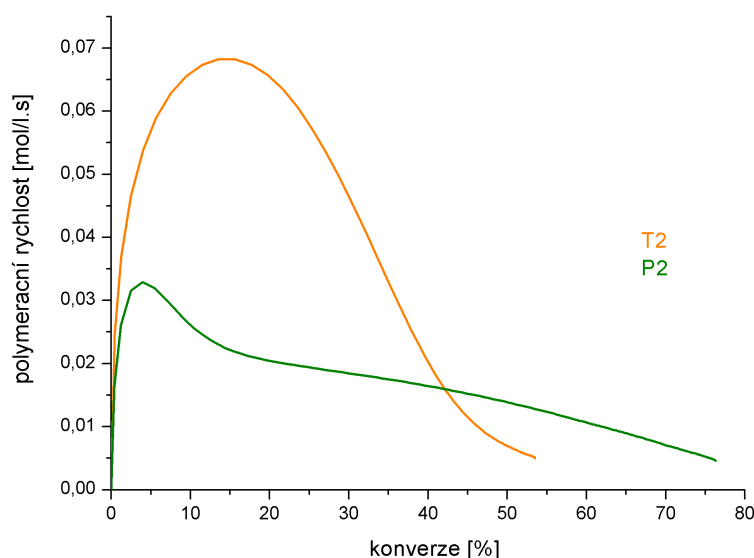


Obr. 29: Závislost rychlosti polymerace na konverzi vzorků čisté matrice **T** a **P**





Obr. 30: Závislost tepelného toku a konverze na čase vzorků čisté matrice **T2** a **P2**



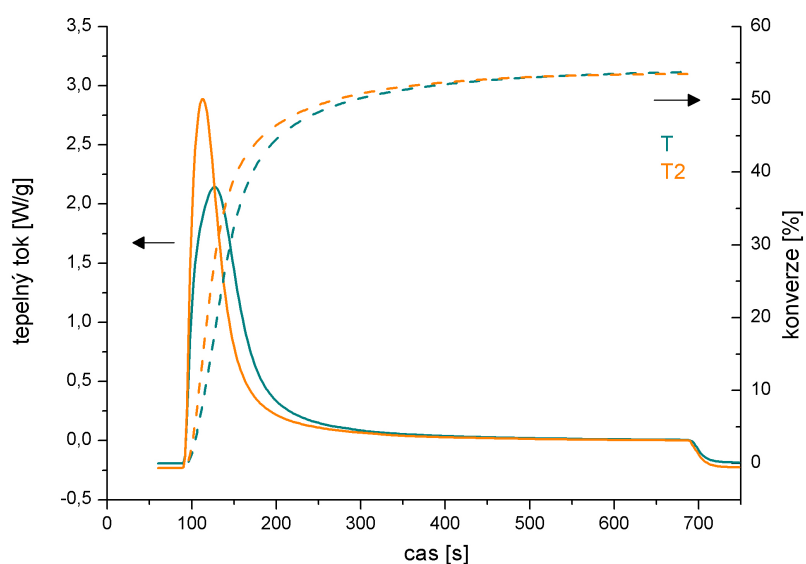
Obr. 31: Závislost rychlosti polymerace na konverzi vzorků čisté matrice **T2** a **P2**

#### 4.3.3 Vliv molárního poměru monomerů na polymeraci

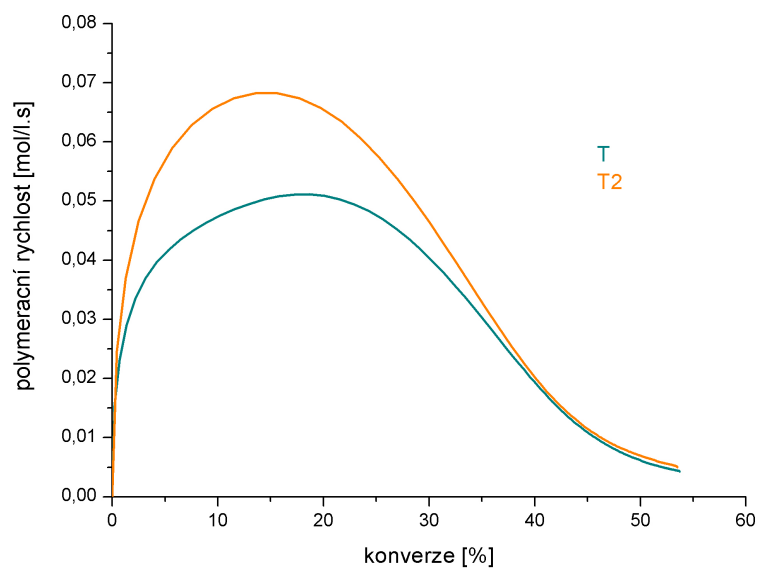
Uvádí se, že množství monomeru bis-GMA v matrici má významný efekt na charakter vytvrzování a tedy na mechanické vlastnosti kompozitů. Stupeň konverze a polymerační smrštění se významně snižuje s rostoucím obsahem monomeru bis-GMA díky vyšší molekulové hmotnosti a viskozitě [61].

Byly porovnávány systémy **T** a **T2**, **P** a **P2**, které obsahovaly různá množství jednotlivých monomerů. Systém **T2** resp. **P** obsahoval molárně více monomeru bis-GMA v porovnání se systémem **T** resp. **P2**.

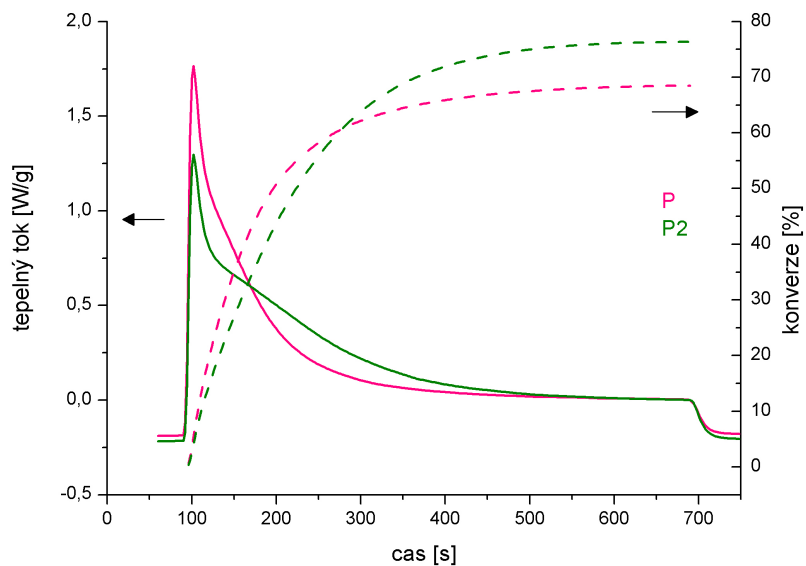
Hodnoty polymeračního tepla  $\Delta Q$ , konverze  $P_{C=C}$  a maximální polymerační rychlosti  $R_p^{max}$  zkoumaných vzorků jsou uvedeny v Tabulce 9. Na Obr. 32 a 34 je zobrazen vliv molárního poměru monomerů na závislosti tepelného toku a konverze na čase a na Obr. 33 a 35 vliv molárního poměru monomerů na závislost polymerační rychlosti na konverzi. Konverze je stejná pro systémy **T** i **T2**. Tyto systémy se však liší v maximální hodnotě polymerační rychlosti, kde v systému obsahujícím vyšší množství monomeru TEGDMA (**T**) dochází větší mírou k cyklizaci, která zlepšuje tvorbu mikrogelů. Mikrogely mají nižší reaktivitu ve srovnání s volnými monomery. Cyklizace a nižší reaktivita mikrogelů tedy snižují hustotu zesíťení [62]. Systém **P2** vykazuje vyšší konverzi a nižší polymerační rychlost než systém **P**. Tento efekt lze vysvětlit vyšší koncentrací monomeru PEGDMA v systému **P2** a tedy vyšším počtem etylen glykolových jednotek, které mají vliv na charakter vytvrzování popsany v kapitole 4.3.2.



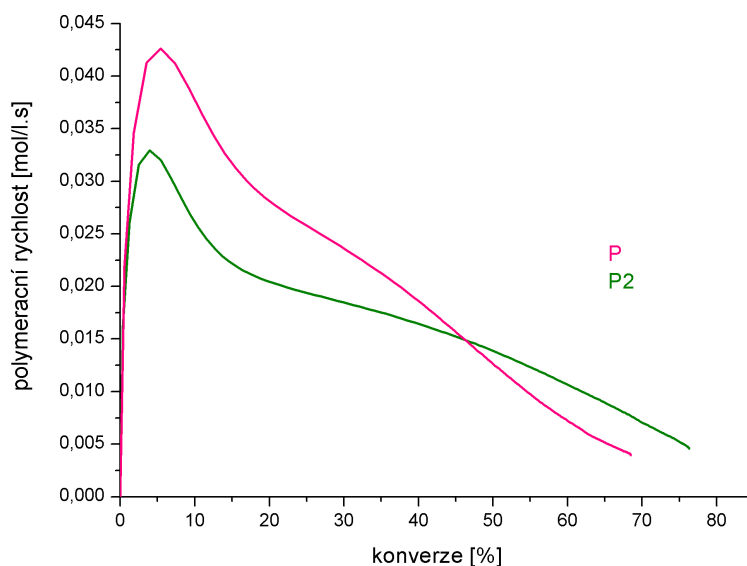
Obr. 32: Závislost tepelného toku a konverze na čase vzorků čisté matrice **T** a **T2**



Obr. 33: Závislost rychlosti polymerace na konverzi vzorků čisté matrice **T** a **T2**



Obr. 34: Závislost tepelného toku a konverze na čase vzorků čisté matrice **P** a **P2**



Obr. 35: Závislost rychlosti polymerace na konverzi vzorků čisté matrice **P** a **P2**

#### 4.4 Měření ohybových vlastností

Modul pružnosti a pevnost zkoumaných materiálů byly určeny pomocí tříbodového ohybu testovacích těles bez vrubu. Celkem bylo studováno 16 sad vzorků, které se od sebe lišily maticí a obsahem vláken a plniva. Každá sada obsahovala 5 vzorků, ze kterých byl spočten průměr a směrodatná odchylka. V Tabulce 10 jsou uvedeny průměrné hodnoty modulu pružnosti a pevnosti pro jednotlivé sady vzorků. Na Obr. 36 a 38 jsou pak znázorněny relativní moduly pružnosti ( $E/E_{matrice}$ ), resp. relativní pevnosti ( $\sigma_{fM}/\sigma_{fM matrice}$ ) zkoumaných systémů, obsahujících matici **T**. Na Obr. 37 a 39 jsou zobrazeny relativní moduly pružnosti ( $E/E_{matrice}$ ), resp. relativní pevnosti ( $\sigma/\sigma_{matrice}$ ) zkoumaných systémů, obsahujících matici **P**.

Tabulka 10: Průměrné hodnoty modulu pružnosti  $E$  a pevnosti  $\sigma_{fM}$  pro jednotlivé sady vzorků

Obr. 36: Relativní moduly pružnosti kompozitních systémů, obsahujících matici **T**

Obr. 37: Relativní moduly pružnosti kompozitních systémů, obsahujících matici **P**

Obr. 38: Relativní pevnosti kompozitních systémů, obsahujících matici **T**

Obr. 39: Relativní pevnosti kompozitních systémů, obsahujících matici **P**

Rovnice *Halpin-Tsai* a *Kerner-Nielsen* byly využity k teoretickému výpočtu modulu pružnosti vybraných kompozitních materiálů (**T.F**, **T.N**, **T.F.N**). Porovnáním teoreticky spočtených a experimentálních hodnot modulu pružnosti (Tabulka 11) byly zjištěny minimální rozdíly.

Tabulka 11: Experimentální ( $E_{ohyb}$ ) a teoreticky spočtené ( $E_{rovnice}$ ) hodnoty modulu pružnosti

## 4.5 Lomová houževnatost

Pomocí zkušebního zařízení Zwick Z 010 byly v ohybové zkoušce při konstantní rychlosti 150 mm/min proměřeny zkušební tělesa s vrubem hloubky 1,1 mm. Získaná data byla využita ke konstrukci tahových křivek. Celkem bylo za tímto účelem studováno 20 sad vzorků, které se od sebe lišily typem matrice, obsahem a délkou vláken a typem plniva. Každá sada obsahovala 5 vzorků. Tahové křivky byly zpracovány v programu OriginPro 8 a to tak, že pro každou sadu byla vytvořena křivka průměrná. Tyto křivky jsou zobrazeny na Obr. 40 a 41. Byly sledovány průběhy křivek, hodnoty maximální síly a deformace při maximální síle.

*Obr. 40: Tahové křivky kompozitních systémů, obsahujících matrici **T** (a) a **P** (b)*

*Obr. 41: Tahové křivky kompozitních systémů s různými délkami vláken, obsahujících matrici **T** (a) a **P** (b)*

*Obr. 42: Snímek vrubu ve vzorku pryskyřice **T** plněné nanosilikou a vlákny (**T.F.N**) s vrubem hloubky 0,8 mm*

Tabulka 12: Kritické hodnoty faktoru intenzity napětí  $K_C$  a rychlosti uvolňování elastické energie  $G_C$

*Obr. 43: Grafické znázornění závislosti maximální síly na parametru, vztahujícím se ke geometrii vzorku, použité k výpočtu hodnoty  $K_C$  pro systémy **T.F.N** a **T.N***

*Obr. 44: Grafické znázornění závislosti rázové energie na parametru, vztahujícím se ke geometrii vzorku, použité k výpočtu hodnoty  $G_C$  pro systémy **T.F.N** a **T.N***

## 4.6 Morfologie lomových ploch

Ke sledování lomových ploch zkušebních těles s vrubem hloubky 1,1 mm byl použit skenovací elektronový mikroskop. Na snímcích modrá šipka směřuje k čelu trhliny a přerušovaná oranžová čára označuje čelo trhliny.

*Obr. 45: Matrice **T** s vlákny (**T.F**)*

*Obr. 46: Matrice **P** s vlákny (**P.F**)*

*Obr. 47: Matrice **T** s částicemi barnatého skla (**T.B**)*

*Obr. 48: Matrice **P** s částicemi barnatého skla (**P.B**)*

*Obr. 49: Matrice **T** s částicemi barnatého skla a vlákny (**T.F.B**)*

*Obr. 50: Matrice **P** s částicemi barnatého skla a vlákny (**P.F.B**)*

*Obr. 51: Matrice **T** s nanosilikou (**T.N**)*

*Obr. 52: Matrice **P** s nanosilikou (**P.N**)*

*Obr. 53: Matrice **T** s nanosilikou a vlákny (**T.F.N**)*

*Obr. 54: Matrice **P** s nanosilikou a vlákny (**P.F.N**)*

*Obr. 55: Matrice **T** s mikrosilikou (**T.M**)*

*Obr. 56: Matrice **P** s mikrosilikou (**P.M**)*

*Obr. 57: Matrice **T** s mikrosilikou a vlákny délky 4 mm (**T.F.M**)*

*Obr. 58: Matrice **P** s mikrosilikou a vlákny délky 4 mm (**P.F.M**)*

#### **4.7 Viskoelastické vlastnosti**

*Obr. 59:*

## 5 ZÁVĚR

V této diplomové práci byly připraveny hybridní kompozity s dimetakrylátovou maticí, do níž byly přidány vlákna a částicové plnivo. Bylo studováno, jak přídavek vláken v kombinaci s částicovým mikro- nebo nano-plnivem do matrice ovlivňuje mechanické vlastnosti kompozitů. Připravené kompozitní materiály byly zkoumány pomocí diferenční kompenzační fotokalorimetrie (DPC), termogravimetrické (TGA) a dynamicko-mechanické (DMA) analýzy. Morfologie lomových ploch byly sledovány pomocí skenovací elektronové (SEM) a konfokální laserové (CLSM) mikroskopie. Byly změřeny moduly pružnosti a pevnosti, stanoveny kritické hodnoty faktoru intenzity napětí a hnací síly trhliny a také viskoelastické vlastnosti kompozitních materiálů. Dále byly zjištěny polymerační tepla, stupně konverze a maximální polymerační rychlosti směsí dimetakrylátových monomerů, které sloužily jako matrice.

## 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] LAPČÍK, L., RAAB, M. *Nauka o materiálech II*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2001. ISBN 80-238-6527-7.
- [2] PAVELKA, V. *Toughening brittle polymers with short deformable fibers*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2007. 73 s. Vedoucí dizertační práce Josef Jančář.
- [3] PHILLIPS, R. W. *Skinner's science of dental materials, 7th edition*. Philadelphia, PA; WB Saunders Co., 1973.
- [4] MUKHOPADHYAY, Madhujit. *Mechanics of composite materials and structures*. India: Universities Press, 2005. 371 p. ISBN 8173714770.
- [5] MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. *Composite materials: engineering and science*. Cambridge: Woodhead Publishing, 1999. 470 p. ISBN 1855734737
- [6] BERTHELOT, Jean-Marie. *Composite materials: Mechanical behavior and structural analysis*. New York: Springer, 1999. 645 p. ISBN 0387984267.
- [7] CHUNG, D. D. L. *Composite materials: Science and applications*. 2, illustrated edition. London: Springer, 2010. 349 p. ISBN 1848828306.
- [8] SCHAFFER, J., et al. *Science and design of engineering materials*. 2 edition. Irwin, 1999. 826 p.
- [9] FRIEDRICH, K.; FAKIROV, S.; ZHANG, Z. *Polymer composites: from nano-to-macro-scale*. New York: Springer, 2005. 367 p. ISBN 0387241760.
- [10] VIEIRA, C. A. B., et al. Characterization of hybrid composites produced with mats made using different methods. *Materials Research*. 2009, vol. 12, n. 4, pp. 433–436. ISSN 1516-1439.
- [11] FREGER, G. E.; KESTELMAN, V. N.; FREGER, D. G. *Spirally anisotropic composites*. Berlin: Springer, 2004. 310 p. ISBN 3540211888.
- [12] WEI, Z. G.; SANDSTRÖM, R.; MIYAZAKI, S. Shape memory materials and hybrid composites for smart systems: Part II Shape-memory hybrid composites. *Journal of Materials Science*. 1998, 33, pp. 3763–3783.
- [13] VASILIEV, V. V.; MOROZOV, E. V. *Advanced mechanics of composite materials*. 2, illustrated edition. Great Britain: Elsevier, 2007. 491 p. ISBN 0080453724.
- [14] FU, S. Y.; LAUKE, B. Characterization of tensile behaviour of hybrid short glass fibre/calcite particle/ABS composites. *Composites: Part A*. 1998, 29A, pp. 575–583.
- [15] TJONG, S. Ch., et al. Mechanical behavior and fracture toughness evaluation of maleic anhydride compatibilized short glass fiber/SEBS/polypropylene hybrid composites. *Composites Science and Technology*. 2002, 62, pp. 831–840.
- [16] FU, S. Y.; XU, G.; MAI, Y. W. On the elastic modulus of hybrid particle/short-fiber/polymer composites. *Composites: Part B*. 2002, 33, pp. 291–299.
- [17] MOSZNER, N.; SALZ, U. Recent developments of new components for dental adhesives and composites. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2007, 292, pp. 245–271.
- [18] JANČÁŘ, J.; HYNŠTOVÁ, K.; PAVELKA, V. Toughening of denture base resin with short deformable fibers. *Composites Science and Technology*. 2009, n. 69, pp. 457–462. ISSN: 0266–3538.
- [19] MALLICK, P. K. Particulate and short fiber reinforced polymer composites. In *Comprehensive Composite Materials*. Elsevier, 2000. Volume 2, pp. 291–331.
- [20] DE, S. K.; WHITE, J. R. *Short fibre-polymer composites*. Woodhead Publishing, 1996. ISBN 1855732203. 260 p.



- [21] KWAC, L. K.; KIM, H. G. Evaluation of elastic modulus for unidirectionally aligned short fiber composites. *The Journal of Mechanical Science and Technology*. vol. 23, no. 1, pp. 54–63.
- [22] JANČÁŘ, J. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2003. 194 s.
- [23] ROUETTE, H. K. *Encyclopedia of textile finishing*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2001. 3011 p.
- [24] PRABHU, T. N. Thermal degradation of epoxy resin reinforced with polypropylene fibers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007, 104, pp. 500–503.
- [25] DENG, Z. C., et al. Flexural fatigue behavior and performance characteristics of polyacrylonitrile fiber reinforced concrete. *Key Engineering Materials*. 2006, vols. 302–303, pp. 572–583.
- [26] MUKHERJEE, M.; DAS, C. K.; KHARITONOV, A. P. Fluorinated and oxyfluorinated short kevlar fiber-reinforced ethylene propylene polymer. *Polymer Composites*. 2006, vol. 27, pp. 205–212.
- [27] *Littleford Day* [online]. [cit. 2011-02-05]. Dostupné z: <[http://www.littleford.com/images/08\\_techinfo/Technifaxes/Chemical/14\\_Processing\\_ShortKevlar\\_Fiber\\_Dry\\_and\\_Wet\\_Mixing\\_of\\_Short\\_Kevlar\\_Fiber.PDF](http://www.littleford.com/images/08_techinfo/Technifaxes/Chemical/14_Processing_ShortKevlar_Fiber_Dry_and_Wet_Mixing_of_Short_Kevlar_Fiber.PDF)>.
- [28] *Stariz Corp.* [online]. c2001–2005 [cit. 2011-02-05]. Polyester Short-Cut Fiber. Dostupné z: <<http://www.stariz.co.kr/shortcut.htm>>.
- [29] *Lenzing: Leading Fiber Innovation* [online]. [cit. 2011-02-05]. Plastics and Filaments. Dostupné z: <<http://www.lenzing.com/en/plastics/acrylic-fibers-and-carbon-precursor/dolan-acrylic-fibers/products/dolanit.html>>.
- [30] *Kuraray* [online]. [cit. 2011-02-18]. Kuraray Products. Dostupné z: <<http://www.kuraray.co.jp/en/>>.
- [31] *Unitika LTD.* [online]. c1997–2010 [cit. 2011-02-18]. Products. Dostupné z: <<http://www.unitika.co.jp/vinylon/e/product/product06.html>>.
- [32] VAN NOORT, R. *Introduction to dental materials*. 2nd, illustrated edition. Philadelphia: Elsevier Health Sciences, 2002. 298 p.
- [33] TEOH, S. H. *Engineering materials for biomedical applications: Biomaterials engineering and processing series*. Illustrated edition. Singapore: World Scientific, 2004. 352 p.
- [34] FERRACANE, J. L. *Materials in dentistry: principles and applications*. 2nd, illustrated, revised edition. Maryland: Lippincott Williams & Wilkins, 2001. 354 p.
- [35] ROYLANCE, D. Introduction to composite materials. Massachusetts Institute of Technology, March 24, 2000. Dostupné z: <<http://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-11-mechanics-of-materials-fall-1999/modules/composites.pdf>>.
- [36] PEUTZFELDT, A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *European Journal of Oral Sciences*. 1997, 105, pp. 97–116.
- [37] FINER, Y.; SANTERRE, J. P. The influence of resin chemistry on a dental composite's biodegradation. *Journal of biomedical materials research: Part A*. 2004, 69 (2), pp. 233–246.
- [38] LEINFELDER, K. F.; BAYNE, S. C.; SWIFT Jr., E. J. Packable composites: Overview and technical considerations. *Journal of Esthetic Dentistry*. 1999, 11, pp. 234–249.
- [39] *Dentapreg* [online]. c2008 [cit. 2011-03-17]. Dostupné z: <<http://www.dentapreg.com/>>.

- [40] VALLITTU, P. K.; LASSILA, V. P.; LAPPALAINEN, R. Transverse strength and fatigue of denture acrylic-glass fiber composite. *Dental Materials*. March, 1994, 10, pp. 116–121.
- [41] DRUMMOND, J. L.; LIN, L.; MIESCKE, K. J. Evaluation of fracture toughness of a fiber containing dental composite after flexural fatigue. *Dental Materials*. 2004, 20, pp. 591–599.
- [42] NARVA, K. K.; LASSILA, L. V. J.; VALLITTU, P. K. Flexural fatigue of denture base polymer with fiber-reinforced composite reinforcement. *Composites: Part A*. 2005, 36, pp. 1275–1281.
- [43] SONG, Y. S., et al. In-vitro Hertzian fatigue properties of glass infiltrated ceramic composites for dental crowns. *Materials Science Forum*. May 2005, vols. 486–487, pp. 225–228.
- [44] GAROUSHI, S., et al. Static and fatigue compression test for particulate filler composite resin with fiber-reinforced composite substructure. *Dental Materials*. 2007, 23, pp. 17–23.
- [45] NALLA, R. K., et al. On the in vitro Fatigue behavior of human dentin: Effect of mean stress. *Journal of Dental Research*. 2004, 3, 83, pp. 211–215.
- [46] NALLA, R. K., et al. In vitro fatigue behavior of human dentin with implications for life prediction. *Journal of Biomedical Materials Research: Part A*. 2003, 66A, pp. 10-20.
- [47] ERICKSON, R. L.; DE GEE, A. J.; FEILZER, A. J. Fatigue testing of enamel bonds with self-etch and total-etch adhesive systems. *Dental Materials*. 2006, 22, pp. 981-987.
- [48] MOSZNER, N.; SALZ, U. New developments of polymeric dental composites. *Progress in Polymer Science*. 2001, 26, pp. 535–576.
- [49] SAMUEL, S. P., et al. Mechanical properties of experimental dental composites containing a combination of mesoporous and nonporous spherical silica as fillers. *Dental Materials*. 2009, 25, pp. 296–301.
- [50] RAMAKRISHNA, S., et al. Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. *Composites Science and Technology*. 2001, 61, pp. 1189–1224.
- [51] AMIROUCHE, A.; MOUZALI, M.; WATTS, D. C. Radiopacity evaluation of bis-GMA/TEGDMA/opaque mineral filler dental composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007, vol. 104, pp. 1632–1639.
- [52] FREILICH, M. A., et al. *Fiber reinforced composites in clinical dentistry*. Illinois: Quintessence Pub Co, 2000. 106 p.
- [53] DEB, S. Polymers in dentistry. Proceedings of the institution of mechanical engineers: *Journal of Engineering in Medicine: Part H*. 1998, Volume 212, Number 6, pp. 453-464.
- [54] SHERA [online]. c2007 [cit. 2011-03-18]. Dostupné z: <<http://www.shera.cz/priprava/p6.html>>.
- [55] JANČÁŘOVÁ, E. Vliv povrchové energie zubních materiálů na depozici mikrobiálního plaku. Brno, 2006. 43 s. Bakalářská práce. Masarykova univerzita.
- [56] AKAY, M. Fracture mechanics properties. In *Handbook of polymer testing – physical methods*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1999. Vol. 22, pp. 533–588. ISBN 0-8247-0171-2.
- [57] GRELLMANN, W.; SEIDLER, S. *Polymer testing*. Munich: Carl Hanser Verlag, 2007. 674 p. ISBN 978-1-56990-410-7.

- [58] SPERLING, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*. 4th edition. New Jersey: John Wiley and Sons, 2006. 845 p.
- [59] JANČÁŘ, J.; WANG, W.; DIBENEDETTO, A. T. On the heterogeneous structure of thermally cured bis-GMA/TEGDMA resins. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2000, 11, pp. 675–682.
- [60] ANSETH, K. S., et al. Reaction kinetics and volume relaxation during polymerizations of multiethylene glycol dimethacrylates. *Macromolecules*. 1995, 7, 28, pp. 2491–2499.
- [61] AMIROUCHE-KORICHI, A. A.; MOUZALI, M.; WATTS, D. C. Effects of monomer ratios and highly radiopaque fillers on degree of conversion and shrinkage-strain of dental resin composites. *Dental Materials*. 2009, 25, pp. 1411–1418.
- [62] DICKENS, S. H., et al. Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins. *Macromolecules*. 2003, 36, pp. 6043–6053.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

<b>UHMWPE</b>	polyetylen s ultravysokou molární hmotností
<b>ABS</b>	akrylonitril-butadien-styren
<b>PP</b>	polypropylen
<b>PA6,6</b>	polyamid z hexametylendiaminu a kyseliny adipové
<b>SMC</b>	sheet molding compound = lisování tenkostěnných dílů
<b>CSM</b>	chopped strands mats = rohože ze sekaných vláken
<b>PAN</b>	polyakrylonitril
<b>bis-GMA</b>	2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3-metakryloyloxy-propoxy)-fenyl]propan
<b>CQ</b>	camphorquinon
<b>DMAEMA</b>	2-(dimethylamino)etyl metakrylát
<b>EGDMA</b>	etylenglykol dimetakrylát
<b>TEGDMA</b>	trietylenglykol dimetakrylát
<b>PEGDMA</b>	polyetylenglykol dimetakrylát
<b>EBPDMA</b>	etoxylovaný bis-GMA
<b>UDMA</b>	1,6-bis-[2-metakryloyloxyetoxy-karbonylamino]-2,4,4-trimetylhexan
<b>D<sub>3</sub>MA</b>	dodekandioldimetakrylát
<b>LELM</b>	lineární elastická lomová mechanika
<b>CTOD</b>	crack tip opening displacement = rozevření čela trhliny
<b>SENB</b>	single-edge-notched bend specimen
<b>CT</b>	compact tension
<b>ASTM</b>	Americká společnost pro testování a materiály
<b>TGA</b>	termogravimetrická analýza
<b>DPC</b>	diferenční kompenzační fotokalorimetrie
<b>CLSM</b>	konfokální laserová mikroskopie
<b>SEM</b>	skenovací elektronová mikroskopie
<b>DMA</b>	dynamická mechanická analýza
<b>smodch</b>	směrodatná odchylka
<b><i>G</i></b>	rychlost uvolňování elastické energie (hnací síla trhliny)
<b><i>G<sub>C</sub></i></b>	kritická rychlost uvolňování elastické energie
<b><i>K</i></b>	faktor intenzity napětí
<b><i>K<sub>C</sub></i></b>	kritická hodnota faktoru intenzity napětí
<b><i>R</i></b>	odpor materiálu proti šíření trhliny
<b><i>E</i></b>	modul pružnosti
<b><i>σ<sub>f</sub></i></b>	nominální přiložené napětí
<b><i>A</i></b>	hloubka vrubu
<b><i>f</i></b>	kalibrační faktor
<b><i>h</i></b>	tloušťka zkušebního tělesa
<b><i>b</i></b>	šířka zkušebního tělesa
<b><i>ν</i></b>	Poissonova konstanta
<b><i>F<sub>max</sub></i></b>	maximální zatěžující síla/lomové zatížení
<b><i>L</i></b>	rozpětí podpěr
<b><i>f</i></b>	geometrický faktor
<b><i>W<sub>E</sub></i></b>	rázová energie

$\Phi$	kalibrační faktor
$M_w$	molární hmotnost
$d_{50}$	průměr 50 % částic
$d_{99}$	průměr 99 % částic
$w\%$	hmotnostní procento
$\varphi\%$	objemové procento
$P_{C=C}$	stupeň konverze
$\Delta Q$	naměřené teplo polymerace
$\Delta Q_t$	celkové teoretické teplo polymerace při 100% konverzi C=C vazeb
$\Delta Q_0$	teplo polymerace metylmetakrylátu
$n$	látkové množství
$m$	hmotnost
$R_p$	rychlost polymerace
$h$	tepelný tok
$\rho$	hustota
$\sigma_{fM}$	pevnost v ohybu
$E_c$	modul pružnosti kompozitu
$E_{11}$	modul pružnosti v podélném směru
$E_{22}$	modul pružnosti v příčném směru
$\xi$	aspektní poměr
$v_f$	objemový podíl vláken
$E_m$	modul pružnosti matrice
$E_f$	modul pružnosti vláken
$\eta_L$	parametr efektivity výztuže v podélném směru
$\eta_T$	parametr efektivity výztuže v příčném směru
$A$	konstanta (rovnice <i>Kerner-Nielson</i> )
$B$	konstanta (rovnice <i>Kerner-Nielson</i> )
$\nu_m$	Poissonův poměr matrice