



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# HYBRIDNÍ DENTÁLNÍ KOMPOZITY KOMBINUJÍCÍ KRÁTKÁ VLÁKNA A ČÁSTICOVÁ PLNIVA

HYBRID DENTAL COMPOSITES COMBINING SHORT FIBERS AND PARTICULATE FILLERS

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

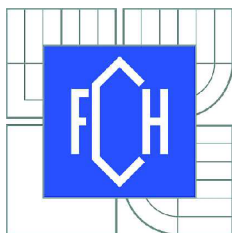
Nikola Klieštková

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Zdeněk Bystřický

BRNO 2016



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

## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	<b>FCH-BAK0947/2015</b>	Akademický rok: <b>2015/2016</b>
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	<b>Nikola Klieštková</b>	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	<b>Ing. Zdeněk Bystřický</b>	
Konzultanti:		

### Název bakalářské práce:

Hybridní dentální kompozity kombinující krátká vlákna a částicová plniva

### Zadání bakalářské práce:

Příprava experimentálního dentálního kompozitu s matricí dimethakrylátového typu včetně povrchové úpravy využitých plniv. Studium vlivu přídavku vybraných krátkých vláken na mechanické vlastnosti tohoto materiálu.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2016

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

-----  
Nikola Klieštková  
Student(ka)

-----  
Ing. Zdeněk Bystřický  
Vedoucí práce

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

V Brně, dne 31.1.2016

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

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce se zabývá hybridními kompozitními materiály kombinující částicové plnivo s krátkými vlákny pro dentální aplikace. Barnaté mikroplnivo a krátká skleněná vlákna byla povrchově upravena pomocí  $\gamma$ -methakryloxypropyltrimethoxysilanu v cyklohexanu za přítomnosti n-propylaminu. Do matrice na bázi dimethakrylové pryskyřice bylo přidáno barnaté mikroplnivo a skleněná krátká vlákna. Byl studován vliv přídavku krátkých skleněných vláken na mechanické vlastnosti. Povrchová úprava plniva byla charakterizována termogravimetrií (TGA) a difúzní reflektancí (DRIFTS). Adheze plniva k matrici a lomové plochy byly zkoumány skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM). Modul pružnosti a pevnost v ohybu byly určeny třibodovou ohybovou zkouškou. Kritické hodnoty faktoru intenzity napětí a hnací síly trhliny byly stanoveny pomocí třibodové ohybové zkoušky těles s vrubem. Samostatné částicové plnivo zvýšilo modul pružnosti v ohybu a zároveň křehkost. Přídavek krátkých vláken měl malý vliv na modul pružnosti v ohybu, ale zvýšil pevnost v ohybu a lomovou houževnatost zkušebního tělesa.

## **ABSTRACT**

This work deals with the hybrid composite material combining particulate filler with short fibers for dental applications. The barium micro-filler and the short glass fibers were treated with  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane in cyclohexane using n-propylamine. The barium micro-filler and the short glass fibers were mixed with the matrix based on a dimethacrylate resin. The effects of the addition of short glass fibers on mechanical properties were studied. Surface treatment of the filler was characterized by thermogravimetric analysis (TGA) and diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy (DRIFTS). Fracture surfaces and the adhesion to the matrix was observed by scanning electron microscope (SEM). The modulus of elasticity and strength was determined by three point bending flexural test. Critical values of the stress intensity factor and energy release rate were determined using the three point bending flexural test of notched specimens. The particulate filler increased the flexural modulus of elasticity and fragility. The addition of short fibers had little effect on flexural modulus of elasticity, but increased the flexural strength and fracture toughness of the specimen.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Hybridní kompozitní materiál, dentální materiál, částicové mikro-plnivo, krátká skleněná vlákna, modul pružnosti v ohybu, pevnost v ohybu, lomová houževnatost

## **KEY WORDS**

Hybrid composite material, dental material, particulate micro-filler, short glass fibers, flexural modulus of elasticity, flexural strength, fracture toughness

KLIEŠTIKOVÁ, N. *Hybridní dentální kompozity kombinující krátká vlákna a částicová plniva*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 43 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Zdeněk Bystřický.

## **PROHLÁŠENÍ**

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

.....  
Nikola Klieštková

## **PODĚKOVÁNÍ**

*Tímto bych chtěla poděkovat Ing. Zdeňku Bystřickému za odborné vedení, korektury při psaní práce a zajištění materiálu pro přípravu vzorků. Dále bych chtěla poděkovat Mgr. Radku Přikrylovi, Ph.D. za ochotu a pomoc při práci v laboratoři.*



## OBSAH

1	ÚVOD .....	7
2	TEORETICKÁ ČÁST .....	8
2.1	KOMPOZITNÍ MATERIÁLY .....	8
2.1.1	Hybridní kompozity .....	9
2.2	DENTÁLNÍ MATERIÁLY .....	10
2.2.1	Keramické dentální materiály .....	10
2.2.2	Kovové dentální materiály .....	11
2.2.3	Polymerní dentální materiály .....	11
2.3	KOMPOZITNÍ DENTÁLNÍ MATERIÁLY .....	11
2.3.1	Matrice .....	12
2.3.2	Časticová plniva .....	15
2.3.3	Vláknové výztuže .....	15
2.3.4	Mechanismus vyztužení krátkými vlákny .....	17
2.3.5	Hybridní dentální kompozity .....	17
2.4	POVRCHOVÉ ÚPRAVY PLNIV A VÝZTUŽÍ .....	18
2.5	MECHANICKÉ VLASTNOSTI VLÁKNOVÝCH DENTÁLNÍCH KOMPOZITŮ .....	19
2.6	LOMOVÁ MECHANIKA .....	19
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	22
3.1	POUŽITÉ MATERIÁLY .....	22
3.2	SILANIZACE PLNIVA .....	22
3.2.1	Silanizace v ethanolu .....	22
3.2.2	Alkalická aktivace povrchu částic a silanizace v toluenu .....	23
3.2.3	Silanizace v toluenu .....	23
3.2.4	Silanizace v cyklohexanu za aktivace n-propylaminem .....	23
3.3	SILANIZACE SKLENĚNÝCH VLÁKEN .....	23
3.4	PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLES .....	23
3.5	METODY .....	25
3.5.1	Termogravimetrická analýza (TGA) .....	25
3.5.2	Difúzní reflektance (DRIFTS) .....	25
3.5.3	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) .....	25
3.5.4	Měření ohybových vlastností .....	26
3.5.5	Stanovení lomové houževnatosti .....	26
4	VÝSLEDKY A DISKUZE .....	27
4.1	ZPRACOVÁNÍ MATRICE S PLNIVEM A VÝZTUŽÍ .....	27
4.2	TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA .....	27
4.3	DIFÚZNÍ REFLEKTANCE (DRIFTS) .....	29
4.4	SEM .....	30
4.5	MECHANICKÉ VLASTNOSTI .....	33
4.5.1	Modul pružnosti a pevnost v ohybu .....	33

4.5.2	Lomová houževnatost.....	35
5	ZÁVĚR .....	38
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....	39
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....	43

# 1 ÚVOD

S kompozitními materiály a jejich technologiemi dochází k posunu hranic ve vývoji konstrukčních materiálů, které by jinak byly těžko překonatelné. Nacházejí uplatnění všude tam, kde jejich vlastnosti „na míru“ vyvažují poměrně vysoké ekonomické náklady. Lidé vyráběli kompozitní materiály již od starověku, aniž by si plně uvědomovali mechanismy jejich funkce. Vývoj novodobých kompozitních materiálů začal po druhé světové válce a to zejména pro kosmonautiku, letectví a vojenské účely.

V posledních desetiletích se s kompozitními materiály můžeme setkat už i v mnoha jiných průmyslových odvětvích nebo třeba i v oblasti zachovné stomatologie. Dentální kompozitní materiály s polymerní matricí jsou vedle tradičních materiálů, kterými jsou kovy či keramika, další variantou náhrady zubní tkáně. Jako i u jiných konstrukčních materiálů je i zde hlavní inspirací přirozené uspořádání struktur v zubu. Zubní tkáň je tvořena organickou matricí (kolagenní vlákna) a anorganickou výztuží (hydroxyapatit).

Díky variabilitě kombinací velikostí, druhů částicového plniva a vláknových výztuží (či jejich vzájemnou kombinací) lze přizpůsobit vlastnosti požadované aplikaci v ústech. Jako výplně a zubní náhrady jsou víceméně nerozeznatelné od skutečného zubu a jako konstrukční prvky (dlahy, můstky aj.) dokáží směle konkurovat tradičním materiálům.

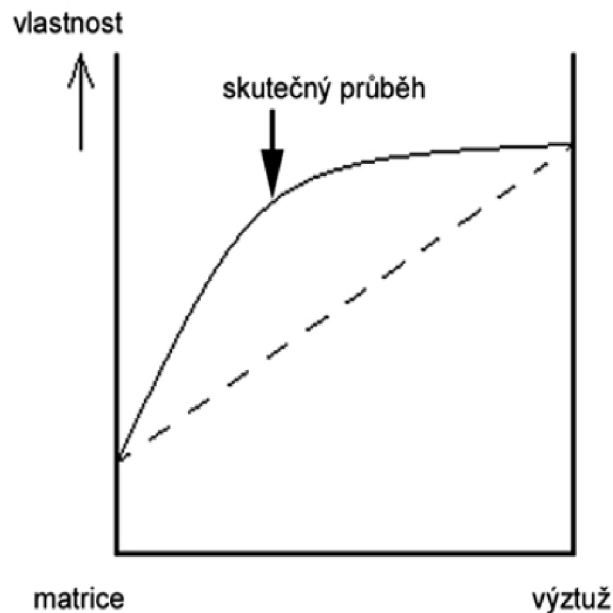
Teoretická část bakalářské práce nejprve popisuje stručně pojem kompozitní materiál. Poté je věnována dentálním materiálům a to zejména kompozitním s polymerní matricí. Je obsažena i rešerše plniv, výztuží a jejich povrchové úpravy. V závěru se zabývá mechanikou těchto materiálů. V experimentální části jsou popsány přípravy zkušebních těles i použité metody pro jejich testování. Dále jsou uvedeny výsledky experimentů a jejich zhodnocení.

Cílem bakalářské práce je získat přehled o technologii a mechanických vlastnostech dentálních kompozitů formou literární rešerše. Poté vhodně upravit povrch částicového plniva a vláknové výztuže, aby bylo dosaženo jejich dostatečné adheze k matrici. Z nich a dimethakrylátové pryskyřice připravit zkušební tělesa, která vzniknou za omezených podmínek daných laboratorními pomůckami a metodami. Nakonec zjistit jak se přídavek krátkých skleněných vláken do částicového kompozitu odrazí na mechanických vlastnostech.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Kompozitní materiály

Kompozit je heterogenní materiál, který obsahuje dvě nebo více komponent či fází o výrazně se lišících fyzikálních a chemických vlastnostech. Spojitá fáze se nazývá pojivo neboli matrice. Nespojitá fáze se označuje jako výztuž, popř. plnivo. Nevyztužená pryskyřice má malou hustotu, je snadno zpracovatelná a dobře odolná vůči vnějším vlivům. Avšak její hlavní nevýhodou je velmi nízký modul pružnosti, nízká pevnost, křehkost a malá houževnatost. Naproti tomu výztuž je pevná, tuhá, ale i hůře zpracovatelná. Aby mohl být materiál nazýván kompozitem, musí být jednotlivé složky obsaženy alespoň z 5 hmot. %. Spojením obou složek získáme kompozitní materiál, který má vlastnosti lepší, než by měly jeho samostatné složky nebo než by vzniklo jejich pouhým sečtením. Tento efekt se nazývá synergismus a je charakteristický pro kompozit (průběh zobrazen na obr. 1). Další znakem kompozitu jeho způsob zpracování, který je možný pouze mícháním či spojováním složek různými mechanickými postupy [1,3].

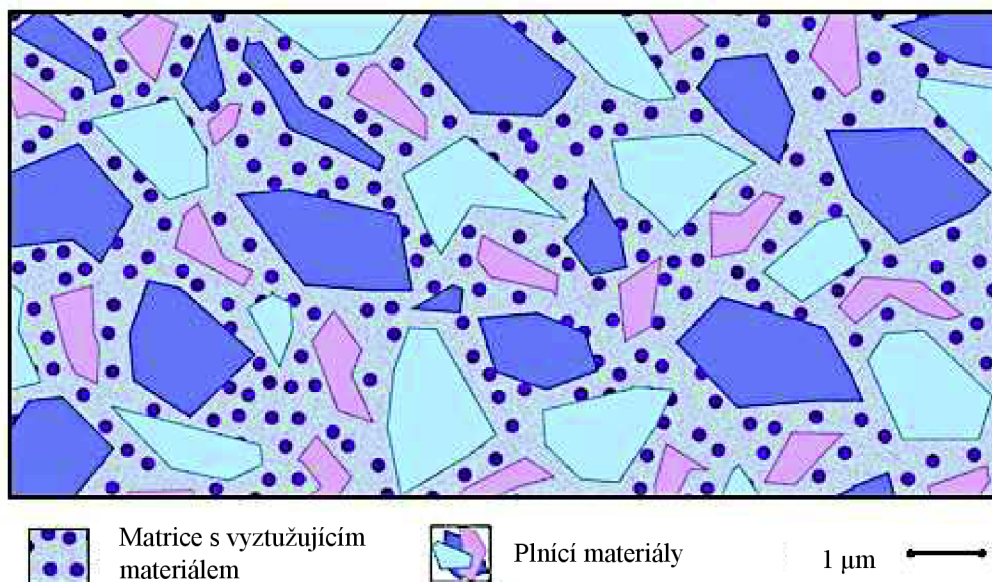


Obr. 1 Synergický průběh vlastností kompozitu [2]

Kompozity se dělí podle charakteru obsažených složek na částicové a vláknové. U obou typů má objemové zastoupení složek zásadní vliv na materiálové vlastnosti. V částicových kompozitech jsou náhodně rozptýlené částice různých tvarů a velikostí. Vláknové kompozity se dále rozlišují podle délky vlákna na krátkovláknové a dlouhovláknové. U obou typů mohou být vlákna orientovaná náhodně, dvousměrně či jednosměrně, případně utkaná do rohoží. Na jejich vlastnosti má rozhodující vliv jak orientace vláken a délka, tak hlavně aspektní poměr (udává poměr délky a průměru vlákna). [1, 2]

### 2.1.1 Hybridní kompozity

Hybridizace znamená obecně křížení, míšení. Tento pojem je zaveden i v materiálových vědách. Hybridní kompozity se skládají buď ze směsi matric a jednoho druhu plniva či výztuže, nebo z jednoho druhu matrice a několika různých plniv a výztuží. Případně mohou být v jednom materiálu zkombinovány obě možnosti [5]. Na obr. 2 je zachyceno schematické znázornění struktury.



**Obr. 2** Schematické znázornění struktury hybridního kompozitu [4]

Hybridizace kompozitů přináší relativně snadnou přípravu materiálu na míru, který má mnohdy až protichůdné vlastnosti. Kombinacemi matric, plniv a výztuží lze získat produkt s lepšími mechanickými (např. vyšší pevnost v tahu, tuhost i lomová houževnatost) a fyzikálními vlastnostmi (např. nižší teplotní roztažnost a vyšší elektrická vodivost), s menší hmotností a nižšími výrobními náklady. Uhlíková vlákna (CF) tak bývají zčásti nahrazována skleněnými, levnějšími, aniž by došlo k zásadní změně chování materiálu [5]. Dalším příkladem je použití houževnatějších aramidových vláken zvyšujících odolnost vůči nárazu spolu s tužšími uhlíkovými, která zase nesou téměř veškeré zatížení [6]. Častým typem hybridu je také směs krátkých vyztužujících vláken a částicovými mikro až nano plnivými. Mechanické vlastnosti hybridu jsou určeny absolutním a relativním obsahem částic a vláken [7]. Zakomponování nanočástic  $ZrO_2$  a CF do matrice polyetheretherketonu (PEEK) vede k účinnému posílení pevnosti v tahu. Platí, že se zvyšujícím se obsahem nano- $ZrO_2$  se zvyšuje jak pevnost v tahu, tak i Youngův modul pružnosti. Synergický efekt plniva a výztuže se projevuje také v odolnosti proti opotřebení. Většina zatížení je přenášena z matrice na CF. Nano- $ZrO_2$  efektivně zabraňuje porušení uhlíkových vláken tím, že zmenší přenos napětí na CF a sníží i vznikající smykové tření na rozhraní matrice a výztuže [8].

Díky svým nastavitelným vlastnostem mají hybridní kompozitní materiály uplatnění v mnoha odvětvích a to zejména v leteckém, automobilovém, stavebním průmyslu [5], ale i v zachovné medicíně [9].

## 2.2 Dentální materiály

První zmínky o ošetření zubů pochází z doby 3 000 let př. n. l. Féničané se již tehdy pokoušeli nahrazovat chybějící zubní korunky a kořeny pomocí zlatých pásků a drátů. Postupem času se používané materiály rozšířily o vypadlé zvířecí i lidské zuby, slonovinu, mušle, keramiku a přibýly i jiné kovy než zlato. V dnešní době lze širokou škálu dentálních materiálů rozdělit do čtyř skupin – kovy, keramika, polymery a polymerní kompozity. Přestože během posledních dvou století došlo k jejich významnému vývoji a zlepšení fyzikálních vlastností, žádný z aplikovaných materiálů nemá absolutně trvalý charakter [10]. Podle studie *Nieuwenhuysena*, který zkoumal dentální materiály aplikované v letech 1982 až 1999, je medián životnosti amalgámu v ústech 12,8 roku, polymerního kompozitu 7,8 roku a keramické korunky 14,6 let [11].

Na dentální materiály jsou kladeny vysoké požadavky. V ústech vládou poměrně agresivní podmínky – velké výkyvy pH a teploty, stále přítomné sliny a bakterie tvořící zubní plak. Zuby jsou navíc vystavovány vysokému žvýkacímu napětí, které se cyklicky opakuje. Žvýkací svaly jsou schopny vyvinout sílu o max. velikosti 4 000 N, avšak při žvýkání je zužitkována asi 1/15, což v průměru odpovídá 200 N [12]. Ideální dentální materiál by měl (1) být biokompatibilní, (2) mít schopnost vazby s dalšími materiály a tvrdými zubními tkáněmi, (3) mít vhodné estetické vlastnosti, aby zejména při použití v předním úseku nebyl rozlišitelný od vlastních zubů, (4) mít podle místa použití vyhovující mechanické vlastnosti – odolnost v tlaku, tahu, smyku, odolnost vůči abrazi aj., (5) být schopen uvolňovat do ústní dutiny a přilehlých tkání látky s biologickou aktivitou (schopnost léčby) [13].

### 2.2.1 Keramické dentální materiály

Hlavními surovinami dentální keramiky jsou oxid křemičitý, kaolín a taviva (nejčastěji živce). Nejvíce bývají zastoupeny živce a tvoří asi 80 hmot. % a nejméně pak kaolín (cca 4 hmot. %), což je hlavní rozdíl oproti běžné spotřební keramice. Barvu a opacitu dodávají zubním náhradám různé oxidy kovů ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ). Po vypálení se dentální keramika skládá ze dvou fází, amorfni skelné hmoty obklopující krystalickou fází. Dle složení ji lze potom rozdělit na převážně skleněnou, skleněnou plněnou částicemi a polykrystalickou. Pevně skleněná keramika je nejvíce podobná sklovině a dentinu, využívá se zejména pro svou vysokou estetiku. Přídavek částic ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , spinel, zirkonium) zase výrazně zlepšuje mechanické vlastnosti. Polykrystalická keramika neobsahuje sklo, ale matrix je tvořena  $\text{Al}_2\text{O}_3$  či  $\text{ZrO}_2$ . Jejím plnivem jsou modifikující atomy Mg, Ce, Y, Al [10, 13].

Dentální keramika je vůči prostředí úst zcela inertní. Její pevnost v tlaku je velká, není však vůbec pružná a pevnost v tahu a smyku je také velmi malá. S rostoucím počtem pórů poslední dvě vlastnosti ještě více klesají, proto jsou keramické materiály často vypalovány ve vakuu. Mají následně nízkou poróznost a mimořádně vysokou pevnost v ohybu. K největším výhodám dentální keramiky patří, že vzhledově dokáže velmi věrně napodobit zub. Může být na pohled nerozlišitelný od pravého, toho s jiným materiálem nelze dosáhnout. Naproti tomu její nevýhodou je velmi vysoká tvrdost, která je příčinou abraze zubů na protilehlé okluzní straně [10].

Porcelánová vrstva může být také natavena na kovovou slitinu za vzniku metalokeramického materiálu, jehož mechanické vlastnosti jsou výrazně lepší a zároveň si

drží estetiku přirozeného zubu. Dentální keramika se využívá zejména pro výrobu celokeramických zubů do protéz, keramických faset a korunek. Keramické částice tvoří výplně dentálních kompozitů [13].

### **2.2.2 Kovové dentální materiály**

Význam čistých kovů a zejména kovových slitin je v zubním lékařství stále obrovský. Zhotovují se z nich korunky, můstky, dlahy, snímatelné zubní konstrukce, výplně ale i modelové materiály. Z estetického hlediska jsou vhodné spíše pro distální úseky chrupu, avšak v dnešní době dochází k jejich nahrazování alternativními, více estetickými materiály.

Naprostou většinu kovových dentálních materiálů tvoří amalgámy, slitiny, v nichž jednu ze složek tvoří rtuť. Mají dobré mechanické vlastnosti (velmi vysoká pevnost) oproti ostatním skupinám dentálních materiálů. Avšak jsou snadno náchylné ke korozi. Kovy jako Ag, Cu, Ni a zejména toxická Hg se postupně uvolňují do organismu. Tento efekt ještě zvyšuje intenzivní čištění zubů, žvýkání a slinění. Rtuť může být v amalgámu nahrazena Ga, In nebo Sn, ale slitina má poté větší sklon k tvorbě trhlin a prasklin [14].

### **2.2.3 Polymerní dentální materiály**

Vůbec prvním polymerem v dentální praxi byl vulkanizovaný kaučuk používaný na báze zubních keramických náhrad. Ten byl vytlačen objevem polymethylmethakrylátu (PMMA) ve 30. letech minulého století, který odstartoval éru akrylátů pokračující až dodnes.

Akrylové polymery patří mezi termoplasty, jejichž základem je monofunkční monomerem, methylmethakrylát. Polymerace probíhá radikálovým mechanismem, kdy dochází k vzniku aktivního centra na dvojně vinylové vazbě. Do aktivního stavu se molekula přivede dodáním energie (zářením ultrafialovým světlem, zahřátím, chemickými iniciátory). Jejich aplikace je omezena zejména jejich nízkou pevností, vysokou tepelnou roztažností, velkým polymeračním smrštěním a zvýšenou sekundární kazivostí [15]. Na druhou stranu si umí zachovat vhodné estetické vlastnosti (dobře barvitelné), jsou snadno zpracovatelné, opravitelné a také odolné stále vlhkému prostředí ústní dutiny. V dnešní době jsou používány už jen jako pomocné výplňové materiály do kořenů zubů, lité zubní náhrady. Pro ostatní aplikace (např. cementy, zubní výplně, fazety, můstky aj.) jsou vhodnější dentální kompozity, jejichž matrice jsou na bázi dimethakrylátových pryskyřic. Ty jsou totiž na rozdíl od akrylových tvořeny bifunkčními monomery a řadí se mezi reaktoplasty. Vytvrzováním dochází ke vzniku trojrozměrné husté sítě, čímž je zvýšena jejich pevnost a sníženo polymerační smrštění oproti akrylátům [17].

Pro doplňkové aplikace v zachovné stomatologii jsou hojně využívány i elastomerní polymery jako silikony, polysulfidy a algináty, které jsou vhodným materiálem ke snímání zubních otisků a k přípravě modelů [13].

## **2.3 Kompozitní dentální materiály**

Další průlom v kompozitních dentálních materiálech přichází v 60. letech minulého století s objevem bisfenol A glycidylmethakrylátu (bis-GMA), vazebnými činidly a technikou naleptávání zubní skloviny kyselinou. Kompozitní dentální materiály se totiž skládají z polymerní matrice a vyztužujících vláken či částicového plniva, jejichž povrch je upraven vazebným činidlem. Matrice tvoří spojitou fázi, která chrání zatížené plnivo před poškozením



vnějším prostředím (pH, vlhkost aj.). Zároveň přenáší mechanické napětí na výztuž či plnivo. Plnivo či vyztužující vlákna nesou zatížení kompozitu. Vazebná činidla zprostředkovávají vazbu mezi matricí a vyztuží, plnivem a usnadňují jeho dispergaci. Díky nim také dochází k dokonalejšímu přenosu napětí. Mechanické vlastnosti kompozitu tedy závisí na souhře všech tří složek [10].

Dentální kompozity jsou díky svým již pokročilým vlastnostem a relativně snadné aplikaci převládajícím materiálem v oblasti zachovné stomatologie. Jejich hlavními výhodami jsou estetika (obr. 3), dobrá adheze k zubní tkáni, víceméně okamžitá schopnost odolávat mechanickému zatížení, nízká tepelná vodivost. Avšak nevýhodou je ještě stále menší mechanická odolnost oproti keramice či amalgámu, smršťování a vznik mikrokavit, s čímž částečně souvisí i zvýšená kazivost [15] (závislá i na povrchové energii kompozitu) [16].

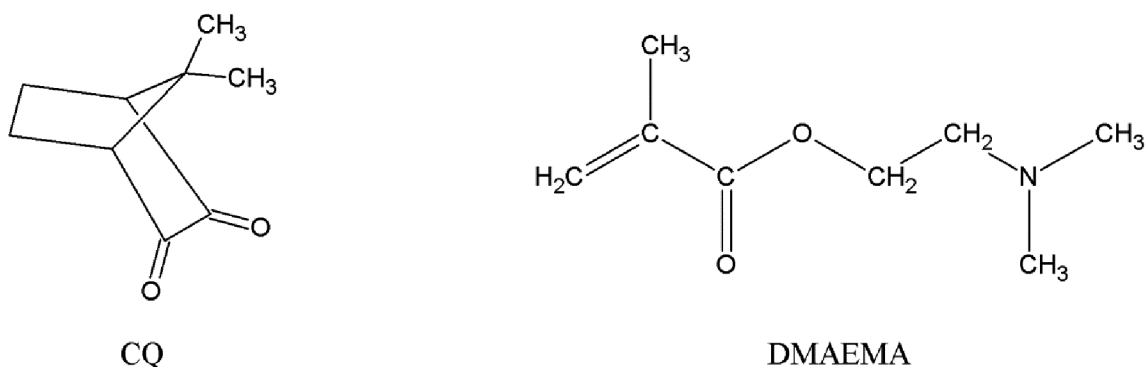


**Obr. 3** Snímek ukazující realistický vzhled kompozitního materiálu použitého při opravě ulomeného řezáku [17]

### 2.3.1 Matrice

Matrice (dimethakrylátová pryskyřice) většinou obsahuje monomer, iniciátor vytvrzení, inhibitor samovolné polymerace, kalidlo (látka zodpovědná za mléčný vzhled – nejčastěji  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), UV absorbér a barevné pigmenty. Vytvrzování probíhá mechanismem radikálové polymerace koncových metakrylátových skupin. Používají se tři typy iniciace – chemická, světelná, duální (využívající dva předešlé mechanismy současně). Chemicky polymerující typy pryskyřic jsou používány při dostavbě, fixaci – tam, kde není zaručen „průnik“ světla, ale i u levnějších výplní. Iniciátor je tvořen dvoukomponentní pastou, která je tvořena z organického peroxidu a terc. aminu. Nevýhodou je, že může dojít ke změně zabarvení reakčními produkty. Světlem polymerující typy slouží k vyplňování zubů. Jsou to jednodílné systémy. Obsahují komplex fotoiniciátoru  $\alpha$ -1,2-diketonu a fotoreduktantu obsahující aminoskupinu. Duálně polymerující pryskyřice jsou užívány na fixační cementy a jsou to dvousložkové systémy [10, 17].



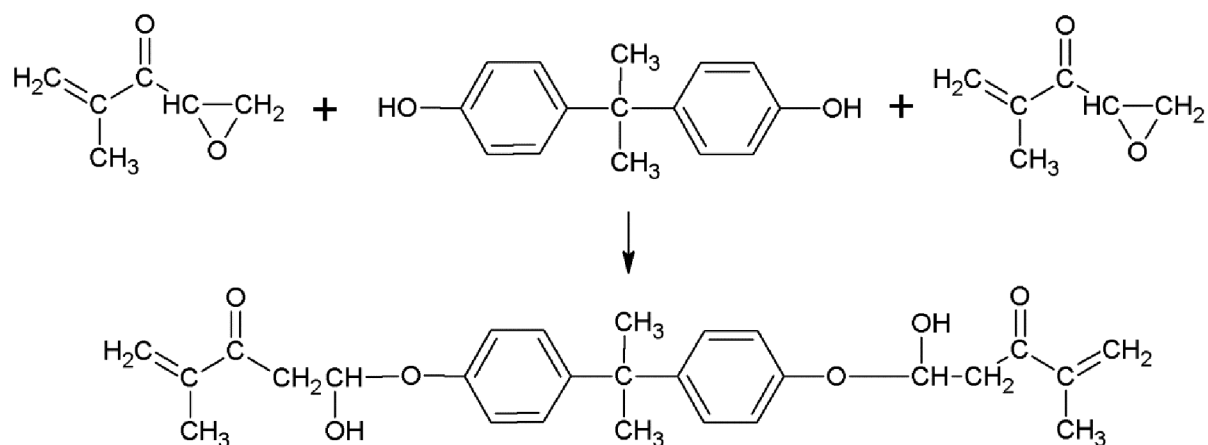


**Obr. 4** Strukturní vzorce sloučenin CQ a DMAEMA

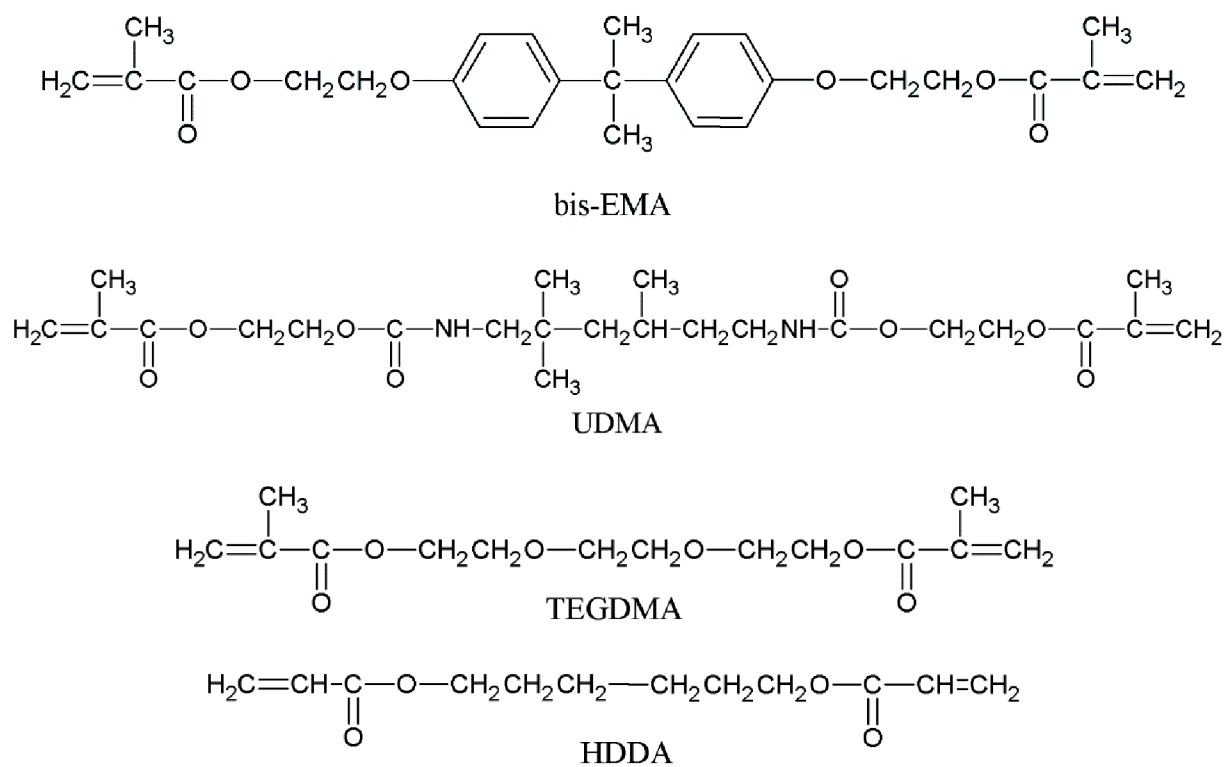
Nejběžněji používaným monomerem je bis-GMA, který se podobá epoxidové pryskyřici glycidového typu, avšak epoxy skupiny jsou nahrazeny methakrylátovými. Připravuje se reakcí bisfenolu A s glycidyl-methakrylátem (obr. 5), nebo diglycidyl-etheru bisfenolu A s kyselinou akrylovou. Polymerace probíhá radikálovým mechanismem na dvojných vazbách mezi dvěma methakrylátovými skupinami a je fotoiniciována pomocí intenzivně žlutého kafrechinonu (CQ), který je po nasvícení modrým světlem (468 nm) zdrojem primárních radikálů. Jako fotoreduktant slouží 2-(dimethyl-amino)etyl methakrylát (DMAEMA). Strukturní vzorce obou sloučenin jsou zobrazeny na obr. 4.

Bis-GMA je schopen vytvářet vodíkové můstky, což má za následek zvyšování jeho viskozity. K bis-GMA (viskozita ~ 800 000 mPa·s při 25 °C) jsou tedy přidávány další méně viskózní monomery s menší molekulovou hmotností, tzv. diluenty: TEGDMA (triethylenglykoldimetakrylát, viskozita ~ 100 mPa·s při 25 °C), HDDA (1,6-hexadiodiakrylát, viskozita ~ 12 mPa·s při 25 °C). Jejich strukturální vzorce jsou uvedeny na obr. 6. Ty bis-GMA naředí, čímž se zlepší jeho zpracovatelnost. Poté je možné do pryskyřice obsáhnout více plniva a tím zlepšit její tuhost, pevnost, teplotní roztažnost [19].

Snížení viskozity přináší i nevýhody v podobě zvýšení polymeračního smrštění a horší odolnosti vůči vodě. Polymerační smrštění je způsobeno změnou mezimolekulárních vzdáleností mezi jednotlivými řetězci z 0,3–0,4 nm na 0,15 nm při zesíťování polymeru. Rozsah polymeračního smrštění je úměrné molekulové hmotnosti a funkčnosti monomerů. U monomerů o stejné molekulové hmotnosti se polymerační smrštění zvyšuje, pokud se zvyšuje i funkčnost monomeru. U monomerů o stejné funkčnosti se polymerační smrštění zvyšuje, pokud se snižuje i molekulová hmotnost. Proto ředění bis-GMA zvyšuje polymerační smrštění. Dalšími často používanými monomery jsou UDMA (uretandimetakrylát) a bis-EMA (bisfenol-A-polyethylenglykoldietherdimethakrylát), kterou jsou méně viskóznější (~ 10 000 mPa·s při 25 °C). Jejich strukturální vzorce jsou zobrazeny na obr. 6 [18, 19].



Obr. 5 Schéma přípravy bis-GMA z bisfenolu A a glycidyl-methakrylátu



Obr. 6 Strukturní vzorce nepoužívanějších monomerů v dentálních kompozitech

### 2.3.2 Částicová plniva

Většina kompozitních dentálních materiálů je tvořena maticí a neporézním částicovým plnivem. Částice mohou mít pravidelný i nepravidelný tvar. Mikro až nanoplňiva lze připravovat různými způsoby. Prvním z nich je mletí makročásteček v kulovém nebo planetovém kulovém mlynu. Vznikají nepravidelné částice se širokou distribucí velikostí a obsahující nečistoty. Dalším způsobem je pyrolýza, kdy musí být výchozí surovina převedena do plynné (kapalné) fáze. Plyn je poté vhnán úzkou tryskou do plamene. Produktem jsou spíše aglomeráty než jednotlivé částice. Metoda, kdy lze výchozími surovinami do jisté míry ovládat velikost výsledných částic, se nazývá sol-gel. Nejdříve je připraven roztok soli, který je následně polykondenzací nebo polyesterifikací převeden na gel. Ten se nechá vyzrát. Poté je odfiltrován od tekutiny a vysušen při teplotě alespoň 8 000 °C [21].

Částice mohou být z Ba a Sr skla, křemene, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ale i hydroxyapatitu. Jejich zakomponování do pryskyřice významně zlepšuje vlastnosti materiálu, ale pouze v případě, že je vytvořena pevná vazba mezi nimi a maticí. Proto je velmi důležitá povrchová úprava silanem. Špatná, nedostatečná vazba oslabí celý materiál.

Primárně částice zvyšují pevnost, tuhost, modul pružnosti a to snížením množství pryskyřice v kompozitu. S jejich zvyšujícím se obsahem se zvyšuje i odolnost vůči opotřebení, ořezuvzdornost, rentgenokonstrastnost (přidáním oxidů prvků s vyšším atomovým číslem jako např. Ba, Sr, La aj.) a i estetika. S rostoucím obsahem plniva dochází k redukci polymeračního smrštění, teplotní roztažnosti a kontrakci, nasákavosti vody. Zlepší se jejich zpracovatelnost zvýšením viskozity. Vlastnosti materiálů nesouvisí pouze s objemovým (lépe hmotnostní) obsahem, ale i s velikostí použitých částic a jejich distribucí v matici. Teoreticky by měla být náhodná a materiál by se dal považovat za isotropní. U nano a i některých mikro částic ale může docházet ke vzniku aglomerátu a materiál se poté chová anizotropně [10,14].

Kompozity lze dělit podle převažující velikosti částic plniva na makrofilní (10–50 μm), mikrofilní (40–50 nm) a hybridní obsahují kombinace velikostí částic (nanofilní, mikrofilní i makrofilní frakce). Makrofilní se již téměř nepoužívají, i když jejich mechanické vlastnosti jsou výborné. Trpí zhoršenou estetikou (nedají se leštit), adhezí a menší odolností vůči opotřebení. Mikrofilní obsahují asi 60 obj. % plniva. Jsou snadno leštitelné a výborně opalescentní, ale mají zhoršenou pevnost. Hybridní kompozity jsou plněny až 70 obj. % a slučují nejlepší vlastnosti dvou předchozích. Nejlepších mechanických i estetických vlastností dosahují nanohybridy (75–80 obj. %), které kombinují nanofilní frakce (5–100 nm) s max. mikrofilními frakcemi. Jejich nevýhodou je prozatím vyšší cena [17, 20].

### 2.3.3 Vlákenné výztuže

Vlákenná výztuž je hlavním nositelem pevnosti a tuhosti. Pro dentální aplikace jsou používána uhlíková, aramidová, UHMWPE (Ultra High Molecular Weight Polyethylene) a skleněná vlákna. Uhlíková vlákna mají velmi vysokou pevnost v tahu, avšak kvůli černému zbarvení nesplňují estetická kritéria. Aramidová vlákna sice svým slámovým zbarvením vyhovují estetice, ale manipulace s nimi je velmi nesnadná. UHMWPE vlákna zase vykazují zhoršenou adhezi k polymerní maticí, což zhoršuje mechanické vlastnosti kompozitu. Sklo nedosahuje tak vysoké pevnosti v tahu a odolnosti vůči opotřebení jako ostatní zmíněné

materiály, ale je snadno zpracovatelné a po povrchové úpravě má velmi dobrou adhezi k matrici. Navíc výborně splňuje estetické a i cenové požadavky.

Sklo lze rozdělit do několika kategorií podle složení a chemicko-fyzikálních vlastností. Nejrozšířenějším typem v dentálních aplikacích je E-sklo (ve více než 50 % všech sklem vyztužených materiálech), které obsahuje směs oxidů: SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Poměrně dobře odolává působení vody a je dobrým elektrickým izolantem. Dalším používaným typem je S-sklo, jež obsahuje SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s příměsí MgO. Oproti předešlému má ještě vyšší pevnost v tahu a modul pružnosti. Porovnání mechanických vlastností jednotlivých vláken je uvedeno v tabulce 1 [22].

Pomocí objemového zlomku lze charakterizovat obsah výztuže v kompozitu. Veličina byla zavedena, aby bylo možné srovnávat chování odlišných kompozitů při stejném obsahu vláken. Objemový zlomek je definován jako poměr objemu dané komponenty ( $V_f$ ) k celkovému objemu kompozitu ( $V_c$ ) a platí:

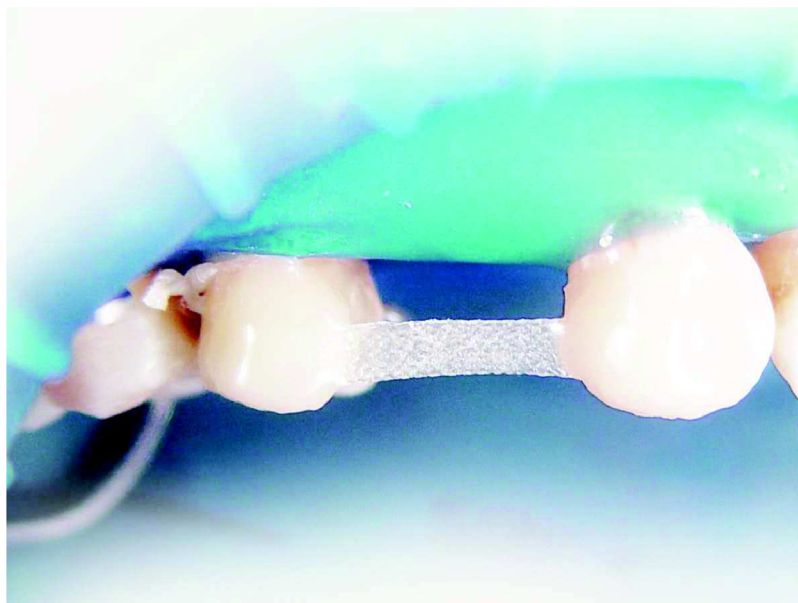
$$V_f = \frac{V_f}{V_c} = \frac{\frac{w_f}{\rho_f}}{\frac{w_f}{\rho_f} + \frac{w_r}{\rho_r}}, \quad (1)$$

kde  $w_f$  je hmotnostní zlomek vláknové výztuže,  $\rho_f$  je hustota vlákna,  $w_r$  je hmotnostní zlomek matrice a  $\rho_r$  hustota matrice. U produktů restorativní stomatologie všeobecně bývá objemový zlomek v kompozitech vyztužených vlákny nad 60 obj. %. Avšak u výplňových dentálních materiálů, které kombinují částicové plnivo s krátkými vlákny, se pohybuje v rozmezí od 2 do 7,6 hmot. %. Hodnota 7,6 hmot. % je hraniční a při jejím překročení dochází ke shlukování většího počtu vláken a vzniku klastrů. To má za následek zvýšené opotřebení a předčasný vznik trhlin, což je u cyklicky namáhaného dentálního materiálu velmi nežádoucí [23].

**Tabulka 1** Porovnání vlastností vyztužujících vláken [1]

Typ vlákna	Hustota (g/cm <sup>3</sup> )	Modul pružnosti v tahu (GPa)	Pevnost v tahu (GPa)
uhlíkové	1,86	300–800	2,7
aramidové	1,45	60–190	2,6–3,0
UHMWPE (Spectra)	0,97	172	3,0
E-sklo	2,54	74	3,5
S-sklo	2,49	87	4,65

Dentální aplikace hojně využívají jak dlouhovláknové, tak i krátkovláknové výztuže. Vlastnosti vláknového dentálního kompozitu jsou ovlivněny orientací vláken – náhodná, jednosměrná, dvousměrná a vícesměrná. Dentální kompozit je volen podle místa určení v ústech a jeho funkce. Dlouhovláknové kompozity, kde mohou být skleněná vlákna uložená rovnoběžně vedle sebe, ale i různě proplétaná (obr. 7) tvoří často opěrné struktury můstků, periodontické dlahy, post-ortodontické retence či retenční prvky po endodontických ošetřeních. Částicové kompozity hybridizované krátkými vlákny jsou vyžívány jako přímé výplně zubů, modelace chybějícího zubu, zubní cementy aj [10].



Obr. 7 Snímek aplikace dlouhoválnového kompozitu s tkanými vlákny v ústech [24]

#### 2.3.4 Mechanismus vyztužení krátkými vlákny

Krátkoválnové kompozity jsou vyztužené krátkými vlákny, u nichž platí, že poměr délky k průměru je menší než 100. Zatížení je přenášeno z matrice do vláken prostřednictvím jejich konců a povrchem vláken v okolí jejich konců. Matrice a skleněné vlákno se výrazně liší svými moduly pružnosti. Působením vnějšího napětí dochází k rozdílné deformaci obou složek, což vede ke vzniku smykové napětí na mezifázovém rozhraní. Hodnota mezifázového smykového napětí je nulová v centru vlákna a směrem ke koncům a k povrchu vlákna se zvyšuje. Naproti tomu normálové napětí na koncích je velmi nízké a směrem ke středu se zvyšuje [25].

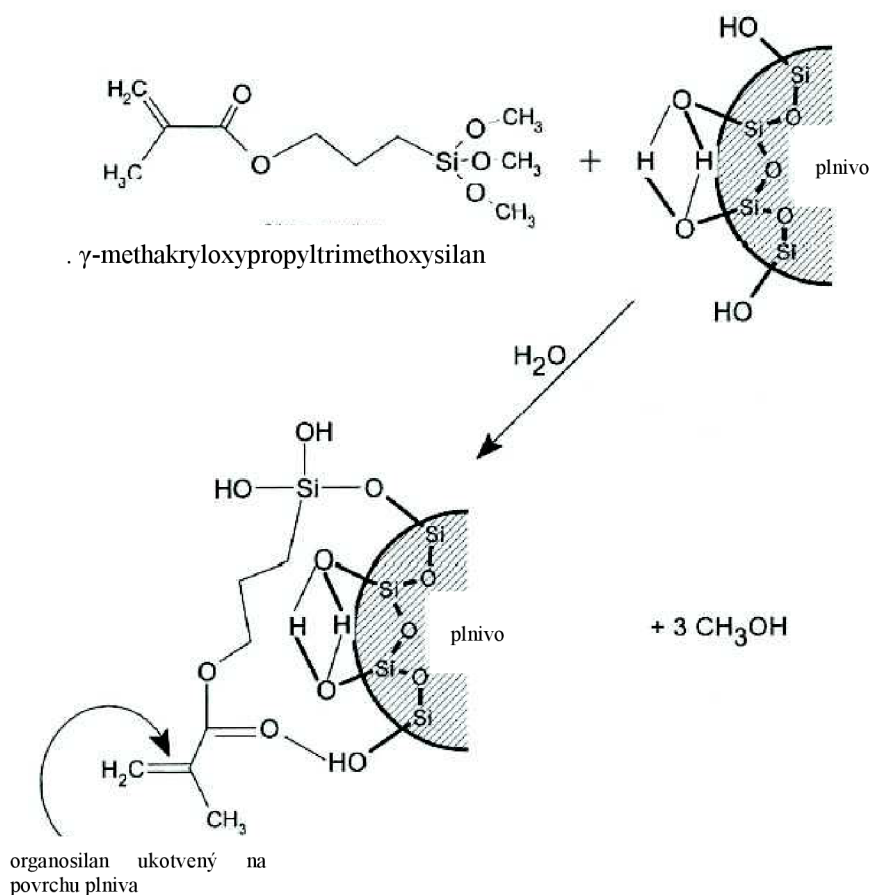
Na koncích vlákna dochází k prokluzu, který znemožňuje úplný přenos napětí z matrice na vlákna. Se zvyšujícím se zatížením může dojít až k vytažení vlákna. Pokud má matrice nižší schopnost přenášet zatížení na vlákna, je potřeba použít delší vlákno. Minimální délka fragmentu vlákna, kdy lze při dané adhezi do vlákna přenést napětí postačující k jeho lomu se označuje jako tzv. kritická délka. Dobrá adheze a smáčení vlákna matricí jsou dalšími podmínkami k dosažení vyztužujícího efektu [27].

#### 2.3.5 Hybridní dentální kompozity

Hybridní dentální kompozity kombinují plniva o různých velikostech (např. nano a mikro částice) nebo jsou k nim ještě přidávána krátká vlákna. Plniva jsou povrchově upraveny silanizací a smíchány polymerní matricí (např. bis-GMA). Částicový kompozit s paralelně uspořádanými krátkými vlákny může dosahovat podobné pevnosti jako vyztužený kontinuálními jednosměrnými vlákny. Navíc vyztužení není dáno jen přenosem napětí z matrice do vláken, ale také zpomalením vzniku trhlin. Trhliny se nešíří pouze v jednom směru (jakoby tomu bylo u dlouhoválnových kompozitů), ale rozvětvují, čímž se zvyšuje jejich lomová energie. Houževnatost materiálu je tak účinně zvyšována [28, 29].

## 2.4 Povrchové úpravy plniv a výztuží

Adheze mezi plnivou a matricí má zásadní vliv na vlastnosti kompozitu. Zejména to lze pozorovat u vyztužujícího efektu krátkých vláken, protože díky adhezi dochází k lepšímu přenosu vnějšího napětí na vlákno. U jednosměrně orientovaných kompozitů s kontinuálními vlákny hraje adheze roli pouze při namáhání ve směru kolmém na směr orientace vláken. Pro částicová plniva je charakteristické, že jejich povrch interaguje se segmenty polymerního řetězce, u kterých dochází ke snížení mobility. Vzniklá mezivrstva je ovlivněna typem mezipovrchových interakcí a silně ovlivňuje mechanické vlastnosti celého kompozitu. Další efektem nasilanizování plniva je snížení sorpce vody na mezifázovém rozhraní, čímž je zvýšena odolnost vůči hydrolyze např. slinami v dutině ústní a tím je zajištěna i delší životnost dentálního kompozitu [1].



Obr. 8 Schéma postupu silanizace [10]

Adheze mezi matricí a výztuží (případně plnivem) může být zajištěna pomocí organosilanů jako např.  $\gamma$ -methakryloxypropyltrimethoxysilan (obr. 8). Tvoří spojovací můstek mezi anorganickou a organickou částí. Methoxy skupiny obsažené v příslušném organosilanu jsou nejprve podrobeny hydrolyze ve vodním prostředí za vzniku silanolových skupin. Ty následně kondenzují se silanolovými skupinami na povrchu skleněné částice za uvolňování methanolu. Silanizace může probíhat v bezvodném prostředí alifatického

uhlovodíku (cyklohexan), kdy přídavek n-propylaminu katalyzuje navázání  $\gamma$ -methakryloxypropyltrimethoxysilanu [10, 26].

Navázané organosilany kopolymerují s polymerní matricí, čímž se vytváří stabilní kovalentní vazba mezi výztuží/plnivem a matricí. Kvalita adheze souvisí s vhodně vybraným organosilanem, protože jejich odlišné molekulové struktury různě interagují jak s matricemi, tak s plnivem. Adhezi mohou zprostředkovávat i jiné látky, jako jsou např. estery fosfatů. Váží se na hydroxylovou skupinu na povrchu bez předešlé hydrolýzy a jsou vhodné pro plnění na bázi zirkonu. Navíc u keramických částic zvyšují odolnost vůči hydrolýze než organosilany [31].

## 2.5 Mechanické vlastnosti vláknových dentálních kompozitů

Mechanické vlastnosti dentálních kompozitů lze předpovědět, pokud jsou známy vlastnosti jednotlivých složek, jejich objemové zastoupení, geometrie a prostorové uspořádání výztuže vzhledem k vnějšímu napětí, pevnost adheze mezi jednotlivými komponentami. Mechanické vlastnosti bývají typicky charakterizovány pevností v tlaku, ohybu, tahu, příslušným modulem pružnosti, rázovou houževnatostí či odolností proti únavě. Na základě zjištěných informací lze určit, proč materiál selhal či jak ho zdokonalit.

Základním předpokladem dobrých mechanických vlastností (zejména odolávání nárazu a opotřebení) je kvalitní adheze vláken k matrici. Modul pružnosti a pevnost v ohybu se zvyšuje se zvětšujícím se hmotnostním podílem silanizovaných částic. Zároveň může docházet ke ztrátě houževnatosti [32].

Vlastnosti vláknového dentálního kompozitu jsou ovlivněny orientací. Kompozit s jednosměrně orientovanými kontinuálními vlákny (anizotropní materiál – má odlišné vlastnosti v různých směrech) může vykazovat výrazně lepší vlastnosti oproti jinak orientovaným či krátkým vláknům, avšak to platí pouze ve směru délky vláken. U kompozitu s dvojsměrně orientovanými vlákny se teoreticky snižuje účinnost vyztužení, ale tkaná vlákna mohou zastavovat šíření trhlin a zlepšovat houževnatost. Tkaním tak získá materiál orthotropní vlastnosti. To je zejména výhodné u aplikací, kde není určen směr vnějšího napětí.

Krátká vlákna jsou statisticky náhodně uspořádána v matrici a dávají tak materiálu kvaziizotropní vlastnosti. Projevuje se u nich vliv vzdálenosti konců, proto jsou mechanické vlastnosti také silně závislé na délce vlákna. Na rozdíl od kompozitů se spojitou vláknovou výztuží je vnější zatížení působící na kompozit rozděleno jak mezi vlákna a matrici, tak je zčásti přenášeno na rozhraní vlákno-matrice. Matrice musí snášet větší zatížení, což se projevuje častým únavovým poškozením. Další nevýhodou je, že krátká vlákna se snadno sdružují a tvoří klastry. V materiálu poté vznikají místa ochuzená o výztuž. Jejich uplatnění je tedy vhodné tam, kde není převažující směr napětí. Všeobecně zvyšují tuhost, pevnost v tlaku, rozměrovou stálost a v některých případech i houževnatost [1, 10, 33].

## 2.6 Lomová mechanika

Lomová mechanika zkoumá chování materiálů s trhlinou pod zátěží. Umožňuje pomocí jednoho nebo více parametrů popsat napětí před čelem trhliny. Díky tomu je možný věrohodný přenos naměřených dat ze zkušebních vzorků na reálná tělesa.

Fyzikální princip lomové mechaniky vychází z energie potřebné k šíření lomu. Základy položil *Griffith* ve 20. letech 20. století, když popsal vztah mezi lomovým napětím a velikostí

defektu. Zabýval se šířením elipsoidní trhliny ve skle, která poroste, jestliže bude uvolněná elastická energie větší než volná povrchová energie. Za pomoci prvního termodynamického zákona tak formuloval teorii šíření lomu, která je platná pouze pro ideálně křehké materiály. V případě kovů je totiž pevnost tělesa s trhlinou mnohem vyšší než předpovídá Griffithova teorie [34, 36].

V roce 1956 *Irwin* upravil Griffithův model a definoval veličinu  $G$  jako hnací sílu trhliny, která představuje energii potřebnou k velmi malému přírůstku trhliny:

$$G = -\frac{dW_{el}}{dA} = \frac{\pi \cdot \sigma^2 \cdot a}{E}, \quad (2)$$

kde  $W_{el}$  je elastická energie uložená v materiálu [J],  $A$  je velikost lomové plochy materiálu [ $m^2$ ],  $\sigma$  je napětí [J],  $a$  je velikost trhliny [m] a  $E$  je modul pružnosti [Pa]. Zároveň ukázal, že energetický přístup je ekvivalentní s napěťovým. Šíření trhliny nastane při jisté kritické hodnotě  $G_C$ :

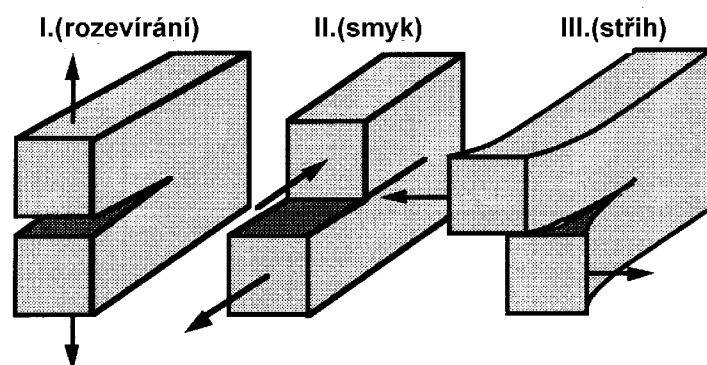
$$G_C = \frac{dW_s}{dA} = 2 \cdot w_f = R, \quad (3)$$

kde  $W_s$  je práce spojená s vytvořením nových povrchů [J],  $w_f$  je energie porušených vazeb na jednotku plochy [ $J/m^2$ ]. Veličina  $G_C$  je měřitelná a je označována jako houževnatost materiálu, nebo když závisí na délce trhlín, tak odpor materiálu  $R$ . K lomu dojde, když platí rovnost  $G = G_C$ .

Griffithova teorie byla obtížně použitelná v konstruktérské praxi, proto *Irwin* přišel s rozbořením napětí na čele ostré trhliny a zavedením veličiny  $K$ , faktoru intenzity napětí. Ten kvantifikuje napětí a posunutí v blízkosti čela trhliny a v případě lineárně elastického materiálu je zcela zaměnitelný s  $G$ .

Trhlina v tělese může být zatěžována třemi způsoby (3 moduly na obr. 9). Jednotlivé moduly jsou indexovány římskými číslicemi. Mezi veličinami  $K$  a  $G$  platí vztah za nejjednoduššího předpokladu, působení zátěže v módu I a nekonečně dlouhé a tenké desky:

$$K_{IC}^2 = E' \cdot G, \quad (4)$$



Obr. 9 Grafické schéma způsobů zatěžování trhliny v tělese [34]



kde  $E' = E$  v případě rovinného napětí a  $E' = \frac{E}{(1-\nu^2)}$  v případě rovinné deformace.  $E$  je modul pružnosti v tahu [GPa] a  $\nu$  je Poissonovo číslo.

Experimentálně lze  $K_{IC}$  stanovit měřením ohybové síly  $F$  a přírůstku trhliny na základě vztahu:

$$K_{IC} = \frac{F}{h \cdot \sqrt{b}} \cdot f(x), \quad (5)$$

kde  $F$  je ohybová síla [N],  $h$  je šířka vzorku [m],  $b$  je tloušťka vzorku [m] a  $f(x)$  je geometrický faktor. Pro geometrický faktor platí:

$$f(x) = 6\sqrt{x} \frac{[1,99 - x \cdot (1-x) \cdot (2,15 - 3,93x + 2,7x^2)]}{(1+2x) \cdot (1-x)^{3/2}}, \quad (6)$$

kde  $x$  je poměr  $\frac{a}{b}$  a  $a$  je velikost vrubu.  $G_C$  lze stanovit experimentálně na základě vztahu:

$$G_C = \frac{U}{b \cdot h \cdot \phi}, \quad (7)$$

kde  $U$  je rázová energie [J] a  $\phi$  je energetický kalibrační faktor [34, 35, 37].

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Použité materiály

Jako částicové plnivo bylo použito barnaté sklo (Speciality Glass, Inc.). Jeho vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 2.

**Tabulka 2** Vlastnosti částicového plniva

Hustota (g/cm <sup>3</sup> )	3,896
Specifický povrch (g/m <sup>2</sup> )	14,384
$d_{50}$ (μm)	0,72
$d_{90}$ (μm)	< 1,5

Vláknová výztuž byla zastoupena 401 S-2 skleněnými vlákny (AGY). Vlákna již byla předem zbavena veškeré povrchové úpravy výpalem v muflové peci. Jejich vlastnosti jsou shrnuty v tabulce 3.

**Tabulka 3** Vlastnosti skleněných vláken

Hustota (g/cm <sup>3</sup> )	2,49
Délka (mm)	3,2
Průměr (μm)	7–13
$E$ (GPa)	89
$F_{\max}$ (MPa)	4890

Matrice byla připravena z následujících dimethamethakrylátových monomerů: bis-EMA, bis-GMA a TEGDMA (Esschem Uurope) v molárním poměru 10 : 2 : 5. Fotopolymerační reakce byla iniciována 1,2 mol. % CQ (Sigma-Aldrich) a bylo přidáno 1 mol. % fotoreduktantu DMAEMA (Sigma-Aldrich). Pryskyřice byla uchovávána ve tmě a chladu, aby bylo co nejvíce zamezeno její předčasné polymeraci.

K povrchové úpravě částic i vláken byl použit  $\gamma$ -methakryloxypropyltrimethoxysilan (98%, Sigma-Aldrich) se specifickou smáčivostí povrchu 314 m<sup>2</sup>/g. Silanizace byla provedena v toluenu, ethanolu, cyklohexanu s n-propylaminem (Sigma-Aldrich).

#### 3.2 Silanizace plniva

Barnaté sklo bylo nejdříve promyto dvakrát v acetonu a ethanolu. Následně bylo malé množství (1,00 g) povrchově upraveno pomocí čtyř různých postupů. Na základě výsledků z termogravimetrické analýzy a difúzní reflektance byla zvolena konečná metoda pro celý objem plniva.

##### 3.2.1 Silanizace v ethanolu

Byl připraven 95% roztok ethanolu a destilované vody. Pomocí kyseliny octové bylo upraveno pH roztoku na 4,76. Dosazením do vzorce bylo vypočítáno minimální množství silanu nutného k úplnému pokrytí povrchu částic:

$$x = \frac{A}{w} \cdot m, \quad (8)$$

kde  $x$  je množství silanu [g],  $A$  je specifický povrch částice [ $\text{g}/\text{m}^2$ ],  $w$  je specifická plocha povrchu plně smočeného daným silanem [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] a  $m$  je hmotnost částic [g]. Z vypočítaného množství silanu ( $\gamma$ -methakryloxypropyltrimethoxysilan) a ethanolového roztoku byl připraven konečný 2% roztok, který byl míchán na magnetické míchačce po dobu 10 min (hydrolyza silanu). Následně bylo přidáno Ba sklo a mícháno dalších 30 min. Poté bylo dekantováno, dvakrát promyto čistým ethanolem a sušeno 12 h v horkovzdušné sušárně při teplotě 80 °C.

### 3.2.2 Alkalická aktivace povrchu částic a silanizace v toluenu

Byl připraven 5% vodný roztok NaOH. Částice Ba skla byly přidány do roztoku a suspenze byla míchána 24 h za laboratorní teploty na magnetické míchačce. Poté byly částice dekantovány a dvakrát promyty destilovanou vodou.

Do Erlenmeyerovy baňky se zábrusem byl připraven 0,5 % roztok z vypočítaného minimálního množství  $\gamma$ -methakryloxypropyltrimethoxysilanu a toluenu. Do směsi byly přidány částice po alkalické aktivaci a suspenze byla dispergována 30 min v ultrazvuku. Poté byla směs zahřívána na 110 °C pod zpětným chladičem po dobu 24 h.

Částice Ba skla byly dekantovány, dvakrát promyty v toluenu a sušeny 12 h v horkovzdušné sušárně při teplotě 80 °C.

### 3.2.3 Silanizace v toluenu

Silanizace v toluenu probíhala obdobně jako silanizace výše, akorát byl vynechán krok úpravy částic v 5% roztoku NaOH.

### 3.2.4 Silanizace v cyklohexanu za aktivace n-propylaminem

Do baňky s kulatým dnem bylo nasypáno potřebné množství Ba skla a byl přilít cyklohexan (desetinásobek hmotnosti částic),  $\gamma$ -methakryloxypropyltrimethoxysilan (10 hm. % částic) a n-propylamin (2 hm. % částic). Roztok byl míchán elektrickým míchadlem 30 min za laboratorní teploty. Následně byla baňka se směsí vložena do vodní lázně vyhřáté na 60 °C a dále míchána po dobu 30 min.

Nakonec byla baňka umístěna na rotační vakuovou odparku, kde bylo při 60 °C odpařeno veškeré rozpouštědlo. Teplota byla zvýšena na 95 °C a částice Ba skla byly zahřívány ještě po dobu 1 h. Po úpravě silanem byly sušeny 18 h v horkovzdušné sušárně při 80 °C.

## 3.3 Silanizace skleněných vláken

Skleněná vlákna byla dvakrát promyta acetonu a ethanolu. Na základě výsledků z termogravimetrické analýzy a difúzní reflektance částic Ba skla byla zvolena metoda silanizace v cyklohexanu za aktivace n-propylaminem i pro skleněná vlákna. Postup byl shodný s postupem u částic. Došlo pouze ke změně přidaného množství silanu a n-propylaminu vzhledem k menšímu specifickému povrchu vláken.

Pro povrchovou úpravu vláken bylo použito 5 hm. %  $\gamma$ -methakryloxypropyltrimethoxysilanu a 1 hm. % propyl aminu. Udaná hm. % se opět vztahovala k přidanému množství vláken. Poměr rozpouštědla zůstal stejný.

## 3.4 Příprava zkušebních těles

Hmota pro výrobu zkušebních těles byla připravena smícháním matrice s daným množstvím plniva a výztuže v třecí misce. Obsah plnění byl 50 obj. % (50 obj. % částic nebo 45 obj. %

částic Ba skla s přidavkem 5 obj. % vláken). Vzniklá pasta byla pomocí špachtle aplikována do formy. Tělesa byla následně vytvrzena z jedné a druhé strany v přístroji Targis Power (Ivoclar, Lichnštejnsko), kde byl nastaven program na 5 min (4 min vytvrzování a 1 min chlazení). Přístroj (viz obr. 5) generoval modré světlo (vlnová délka 400–580 nm), na které byl citlivý iniciační systém obsahující CQ. Po vytvrzení byla dvakrát promyta v acetonu.



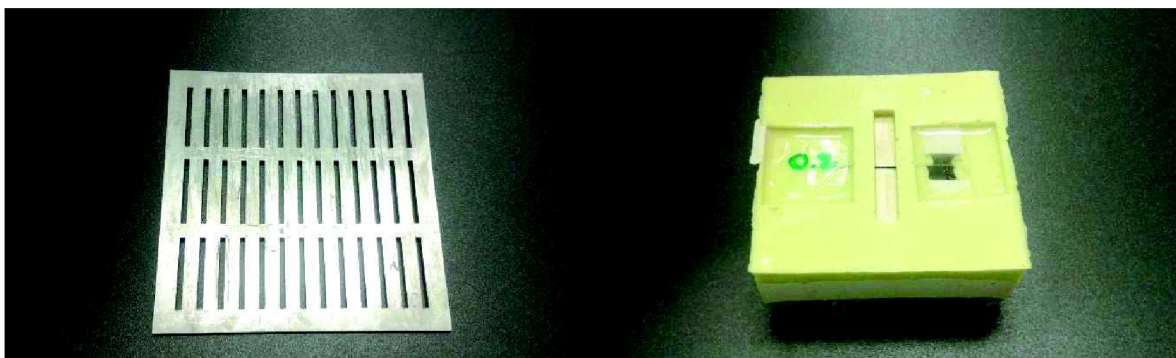
Obr. 10 Snímek vytvrzovacího zařízení

Při přípravě byly použity dva typy forem (obr. 11), ze silikonového kaučuku a kovová, v závislosti na druhu testování mechanických vlastností. Zkušební tělesa připravená v kovové formě měla podobu trámečků o rozměrech 25×2×2 mm. Bylo připraveno 5 sad po 10 vzorcích (dohromady 50). Jejich složení a označení bylo uvedeno do tabulky 4.

Tabulka 4 Složení zkušebních těles a jejich značení

Značení	Matrice (obj. %)	Silanizace plniva a výztuže	Částice Ba skla (obj. %)	S-2 skleněná vlákna (obj. %)
<b>M</b>	100	ne	0	0
<b>50CN</b>	50	ne	50	0
<b>50CS</b>	50	ano	50	0
<b>45CN+5VN</b>	50	ne	45	5
<b>45CS+5VS</b>	50	ano	45	5

Ve formě ze silikonového kaučuku byla zalita žiletka. V tomto případě měla zkušební tělesa vzhled trámečků o velikosti 37×6,7×3,5 mm a obsahovala 0,8; 1,1 nebo 1,65 mm vrub. Pro každou velikost vrubu byly připraveny 3 sady vzorků po 8 (dohromady 72). Jejich složení a značení bylo uvedeno do tabulky 4.



**Obr. 11** Snímek forem použitých při přípravě zkušebních těles (ze silikonového kaučuku napravo, kovová nalevo)

### 3.5 Metody

#### 3.5.1 Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrie je nejjednodušší metodou termické analýzy. Pomocí citlivých vah jsou sledovány hmotnostní změny vzorku, který je vystaven teplotnímu namáhání. Atmosféra, ve které měření probíhá, je volitelná a může být inertní (dusík, argon aj.), případně oxidační (vzduch). Výstupem je termogravimetrická křivka, závislost relativní hmotnostní změny na teplotě, z níž lze stanovit složení, obsah vlhkosti, obsah organické hmoty a anorganické hmoty [38].

Metodou TGA bylo určeno množství povrchové úpravy na Ba skle. Vzorky byly vždy před měřením sušeny 12 h ve vakuové sušárně při teplotě 80 °C. Měření bylo prováděno pomocí termogravimetrického analyzátoru Q500 (TA Instruments). Do vysoké korundové pánvičky bylo umístěno 12 až 13 mg vzorku. Rychlost ohřevu byla 10 °C/min od laboratorní teploty. Maximální teplota ohřevu byla nastavena na 550 °C. Měření probíhalo v inertní dusíkové atmosféře při průtoku 60 ml/min.

#### 3.5.2 Difúzní reflektance (DRIFTS)

Difúzní reflektance (DRIFTS) je doplňkovou metodou infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR) a je určena zejména pro analýzu práškových vzorků. Infračervené záření je přiváděno na kyvetu se vzorkem a difúzně rozptýlené záření je zachyceno na detektoru spektroskopu. Výsledkem jsou difúzně reflektanční spektra vyjádřená v lineárních jednotkách Kubelka-Munk. Vzorky je možné naředit ve vhodné matici (např. KBr), čímž dojde k lepšímu rozlišení DRIFTS spektra od transmitančního spektra [39].

Pomocí DRIFTS metody byla prověřena přítomnost povrchové úpravy na částicích Ba skla. Vzorky byly naředěny v substrátu KBr (10 mg na 200 mg KBr). Výstupem byla DRIFTS spektra, která zobrazovala závislost vlnové délky na jednotkách Kubelka-Munk.

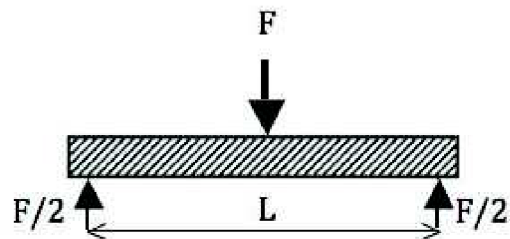
#### 3.5.3 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronová mikroskopie je metoda určená k pozorování povrchů těles. Na povrch vzorku je vyslán primární svazek urychlených elektronů. Ty interagují s povrchem, odráží se, nebo vyražejí sekundární elektrony. Vznikající signály jsou zachyceny pomocí detektoru. Aby nedocházelo k interakci s atmosférou okolo vzorku, je nutná přítomnost vakua [40].

Zkušební tělesa byla nejdříve začerněna lihovou fixou a umístěna na 12 h do mrazáku. Poté byla přelomena. Lomová plocha byla pokovena nanovrstvou zlata a podrobena SEM metodě.

### 3.5.4 Měření ohybových vlastností

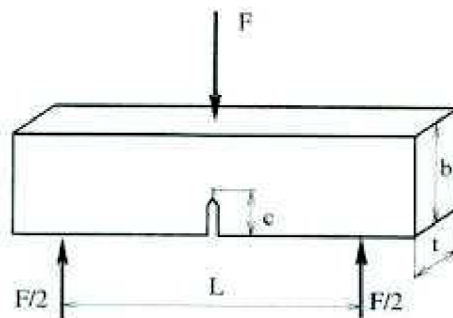
Měření bylo provedeno pomocí univerzálního testovacího zařízení Zwick Z 010 v tříbodovém uspořádání (obr. 12) odpovídající normě ČSN EN ISO 4049, prosinec 2009, rekonstrukční polymerní materiály ve stomatologii. Vzdálenost podpěr  $L$  byla 20 mm. Hlava o velikosti síly 500 N tlačila horním trnem do středu tělesa umístěného na podpěrách, dokud neprasklo. Těleso bylo zatěžováno konstantní rychlostí 1 mm/min. Výsledkem byla grafické znázornění závislosti deformace tělesa na působící síle.



Obr. 12 Schéma tříbodového uspořádání měření ohybových vlastností [41]

### 3.5.5 Stanovení lomové houževnatosti

Měření bylo provedeno pomocí univerzálního testovacího zařízení Zwick Z 010 v tříbodovém uspořádání (obr. 13) odpovídající normě D 5045 – 99. Zkušební tělesa obsahovala vrub o velikosti 0,8; 1,1 a 1,65 mm. Vzdálenost podpěr  $L$  byla 30 mm. Hlava o velikosti 10 kN tlačila horním trnem do středu tělesa umístěného na podpěrách, dokud neprasklo. Těleso bylo zatěžováno konstantní rychlostí 10 mm/min. Výsledkem byla grafické znázornění závislosti deformace tělesa na působící síle.



Obr. 13 Schéma tříbodového uspořádání měření lomové houževnatosti [42]



## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Zpracování matrice s plnivem a výztuží

Při přípravě zkušebních těles byl viditelný rozdíl u povrchově upravených a nepovrchově upravených částic. Smícháním 50 obj. % nenasilanizovaných částic Ba skla s matricí vznikala velmi tuhá a těžko tvarovatelná hmota (obr. 14). Částice se vydrolovaly ven a nespojovaly se s matricí.



**Obr. 14** Snímek nevytvrzené hmoty pro tvorbu zkušebních těles obsahující nenasilanizované částice

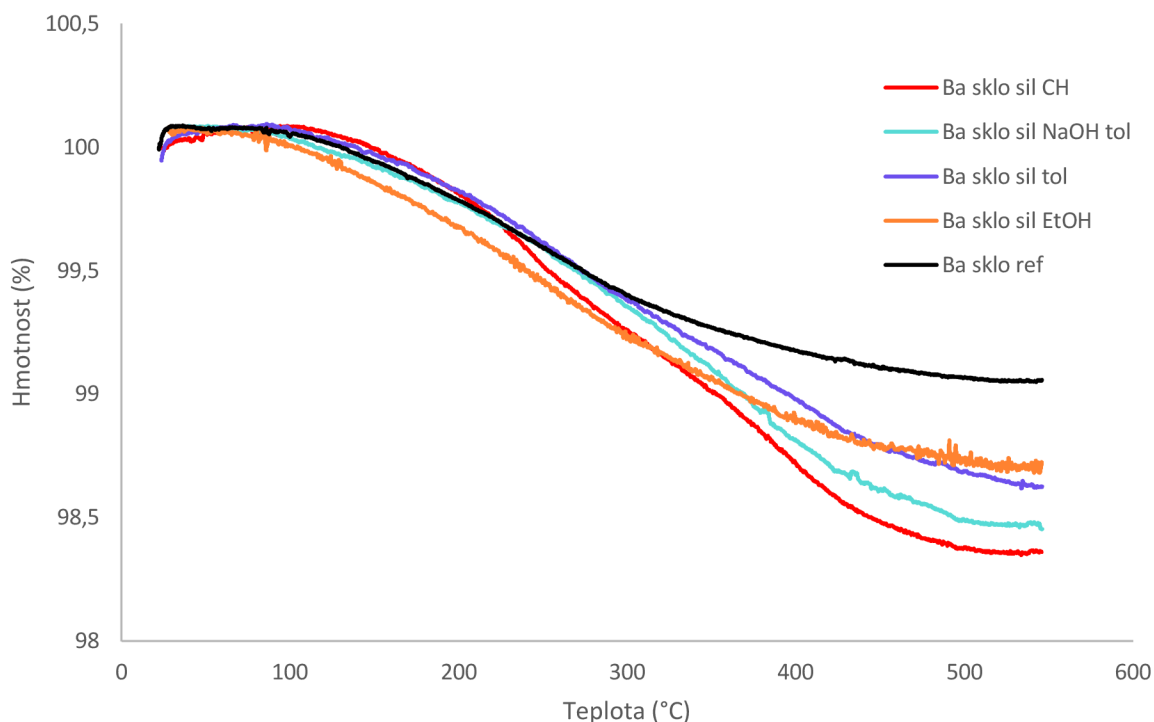
Smícháním nasilanizovaných částic Ba skla s matricí vzniklo sice tuhé, ale poměrně tvarovatelné těsto (obr. 15). Silanizací došlo k hydrofobizaci povrchu plniva a organická matrice ho tak mohla lépe smáčet. Částice se tentokrát nevydrolovaly ven. Mezi nimi a matricí vzniklo pevné mezifázové spojení zlepšující mechanické vlastnosti kompozitního materiálu. Obdobně tomu bylo i po přidání 45 obj. % částic a 5 obj. % krátkých vláken. Pokud byly povrchově upraveny, vznikla nedrobivá plastelíně podobná hmota.



**Obr. 15** Snímek nevytvrzené hmoty pro tvorbu zkušebních těles obsahující silanizované částice

### 4.2 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrií bylo stanoveno množství povrchové úpravy na povrchu částic Ba skla. Bylo analyzováno čisté sklo (bez povrchové úpravy), silanizované v ethanolu (sil EtOH), silanizované toluenu (sil tol), po alkalické aktivaci silanizované v toluenu (sil NaOH tol) a silanizované v cyklohexanu (sil CH). TGA křivky výše uvedených vzorků byly uvedeny na obr. 16. Procentuální množství povrchové úpravy na jednotlivých vzorcích bylo shrnuto v tabulce 5.



**Obr. 16** Grafická závislost úbytku hmotnosti skleněného plniva na teplotě

U čistého skla došlo k 1,04% úbytku hmotnosti, což mohlo být způsobené ztrátou povrchově i vnitřně navázané vody. Pokles hmotnosti začal při 80 °C. Podobně tomu bylo i ostatních vzorků kromě Ba skla sil CH, kde byl pokles hmotnosti pozorovatelný až od 110 °C, což bylo dáno jeho přípravou v bezvodém prostředí a zahříváním ve vakuu.

Průběhy jednotlivých křivek byly podobné do teploty okolo 230 °C, kdy se pokles hmotnosti povrchově upravených částic začal zvyšovat oproti čistému sklu. Tato teplota odpovídala teplotě varu použitého  $\gamma$ -methakryloxypropyltrimethoxysilanu. Hmotnostní úbytek povrchově upravených částic byl o tolik menší než u čistého skla, kolik silanu bylo deponováno na jejich povrchu (tabulka 5).

**Tabulka 5** Množství silanu na povrchu skleněného plniva

	<i>m</i> (%)
<b>Ba sklo sil CH</b>	0,74
<b>Ba sklo sil NaOH tol</b>	0,63
<b>Ba sklo sil tol</b>	0,48
<b>Ba sklo sil EtOH</b>	0,40

Silanizací v prostředí ethanolu a toluenu bylo dosaženo podobného množství silanu na povrchu částice a to 0,40 hm. % a 0,48 hm. %. Lepšího výsledku 0,63 hm. % bylo dosaženo u alkalické aktivace a následné silanizace v prostředí toluenu. Pokud totiž byly částice před silanizací vystaveny alkalickému prostředí, zvýšil se počet hydroxylových skupin na jejich povrchu, se kterými mohly následně reagovat methoxylové skupiny silanu.

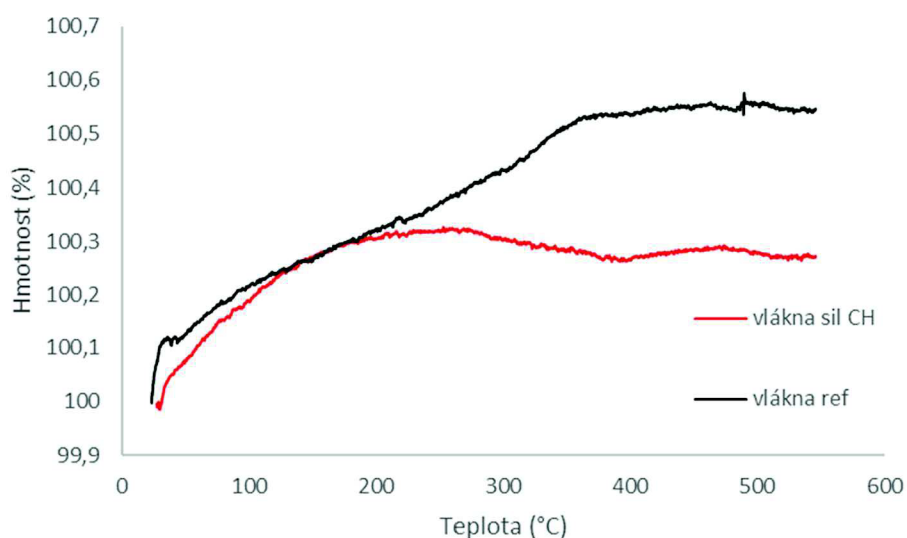
Nejvíce silanu 0,74 hm. % bylo deponováno na částicích upravených v prostředí cyklohexanu. Po provedení DRIFT analýzy daného vzorku byla tato metoda zvolena jako



konečná pro úpravu částic Ba skla i krátkých skleněných vláken, která byly následně použity na přípravu zkušebních těles.

Pro ověření a i určení množství povrchové úpravy na krátkých skleněných vláknech byla také provedena termogravimetrie. Výsledná TGA křivka byla zobrazena na obr. 17. Křivka neměla očekávaný klesavý průběh, což se může u jemných práškových či v tomto případě krátkovláknových vzorků stát. Měření přesto bylo průkazné.

Křivky měly zpočátku podobný průběh a změna nastala při 220 °C. Hmotnostní úbytek povrchově upravených vláken byl o tolik menší než u čistých vláken, kolik silanu bylo deponováno na jejich povrchu. Množství silanu deponovaného na povrchu odpovídalo 0,30 hm. %. Bylo to méně než u částic (0,74 hm. %), což je dáno menším specifickým povrchem skleněného vlákna.

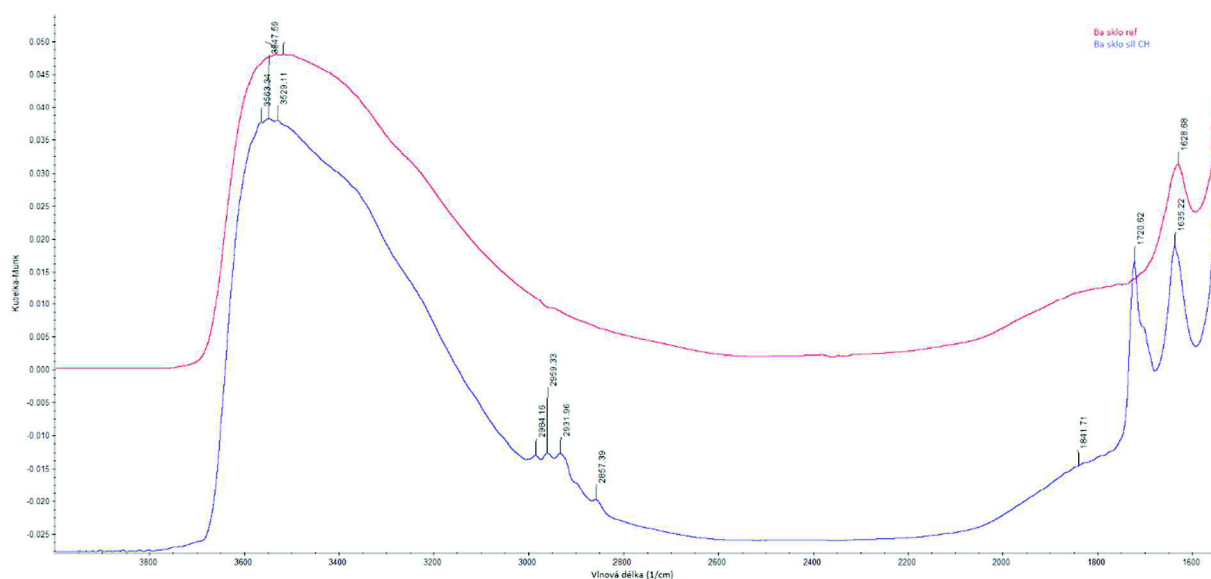


Obr. 17 Grafická závislost úbytku hmotnosti skleněných vláken na teplotě

#### 4.3 Difúzní reflektance (DRIFTS)

Difúzně reflektanční spektra částic čistého Ba skla a povrchově upraveného v prostředí cyklohexanu byly zobrazeny na obr. 18. Při srovnání obou spekter bylo možné vidět, jak u částic po povrchové úpravě přibýly píky charakteristické pro navázaný silan ( $2\ 984,16\ \text{cm}^{-1}$ ;  $2\ 959,33\ \text{cm}^{-1}$ ;  $2\ 857,39\ \text{cm}^{-1}$ ;  $1\ 841,71\ \text{cm}^{-1}$  a  $1\ 720,62\ \text{cm}^{-1}$ ). Signál silanizovaných částic byl nižší oproti čistým, což bylo způsobeno navázanými methakrylátovými skupinami, které překrývaly jinak velmi silný signál -Si-O- vazby skla.

Na základě křivek TGA byly pro DRIFT metodu vybrány částice silanizované v prostředí cyklohexanu. DRIFT metodou bylo potvrzeno navázání silanu na povrch skleněných Ba částic.



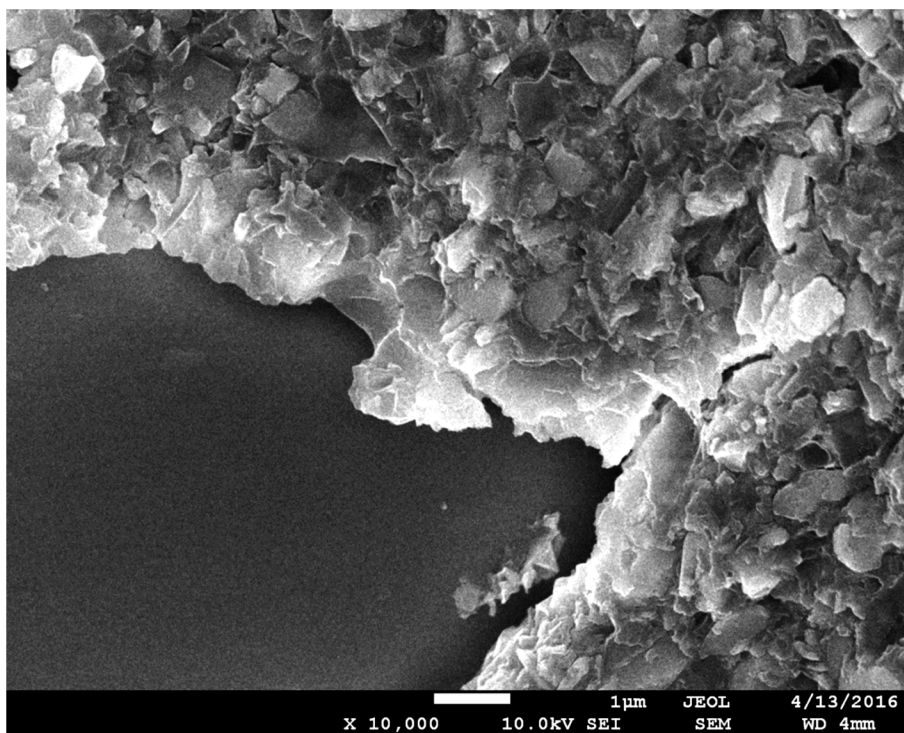
**Obr. 18** Závislost vlnové délky na Kubelka-Munk jednotkách pro čisté a povrchově upravené Ba sklo

#### 4.4 SEM

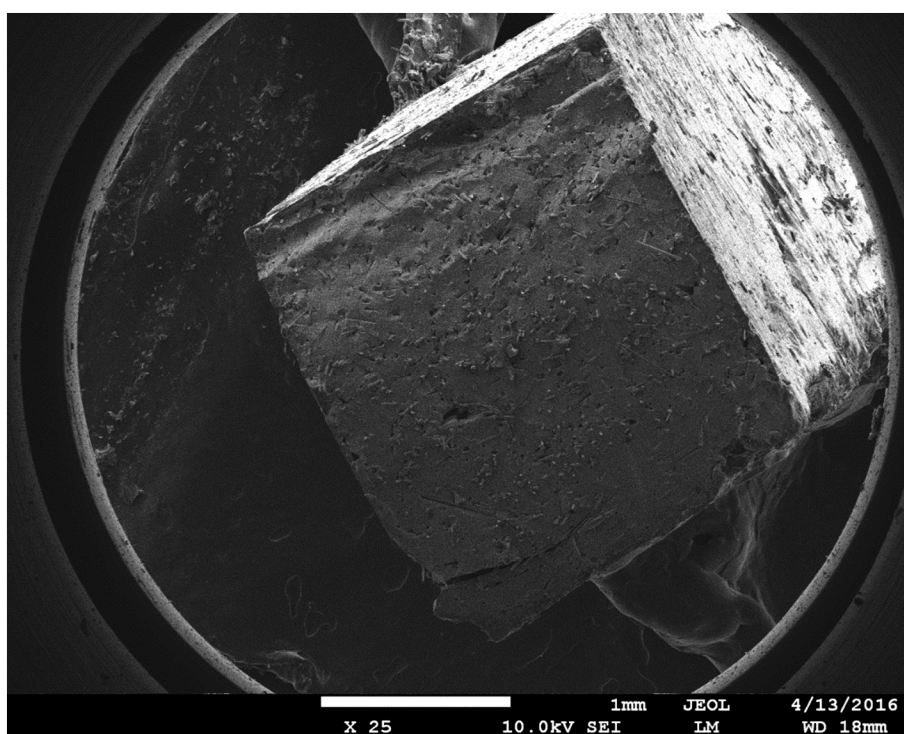
Pomocí SEM metody byly pozorovány lomové plochy připravených zkušebních těles a byl sledován rozdíl mezi povrchově neupraveným a upraveným plnivem i výztuží. Na obr. 19 byla zobrazena lomová plocha tělesa obsahující nesilanizované částice Ba skla a krátká skleněná vlákna. Byly viditelné otvory po vytažení vláken z matrice i holá vytažená vlákna. Organická matrice velmi málo, či vůbec nesmáčela anorganický povrch částice. Pozorovatelné to bylo zejména při větším zvětšení, na detailu vlákna v matrici na obr. 20.



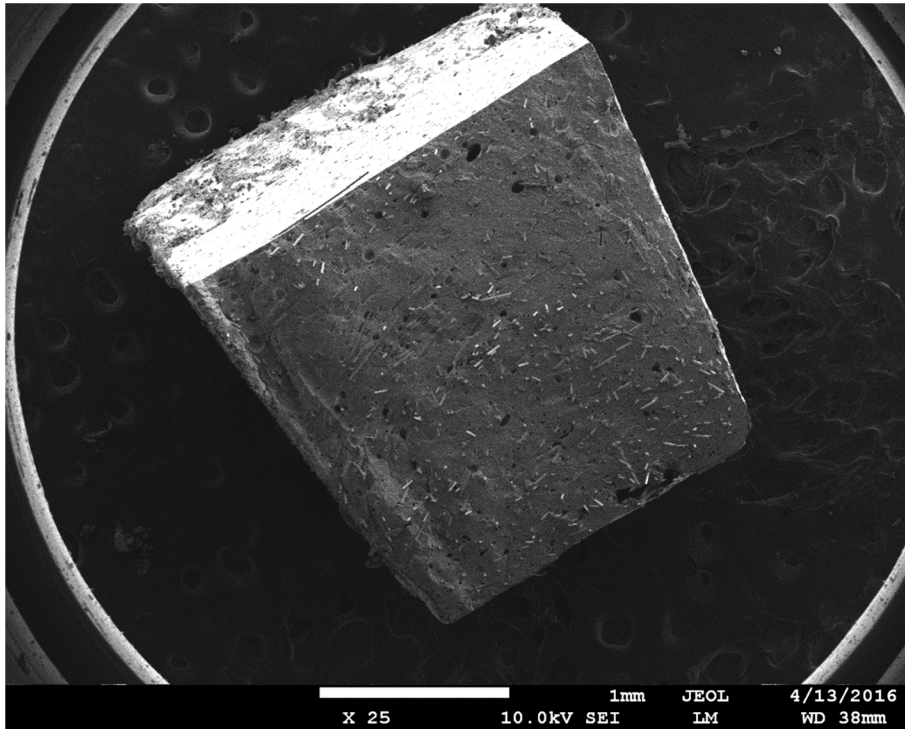
**Obr. 19** SEM snímek lomové plochy zkušebního tělesa s nesilanizovanou výztuží a plnivem



Obr. 20 SEM snímek detailu nesilanizovaného vlákna v matrici

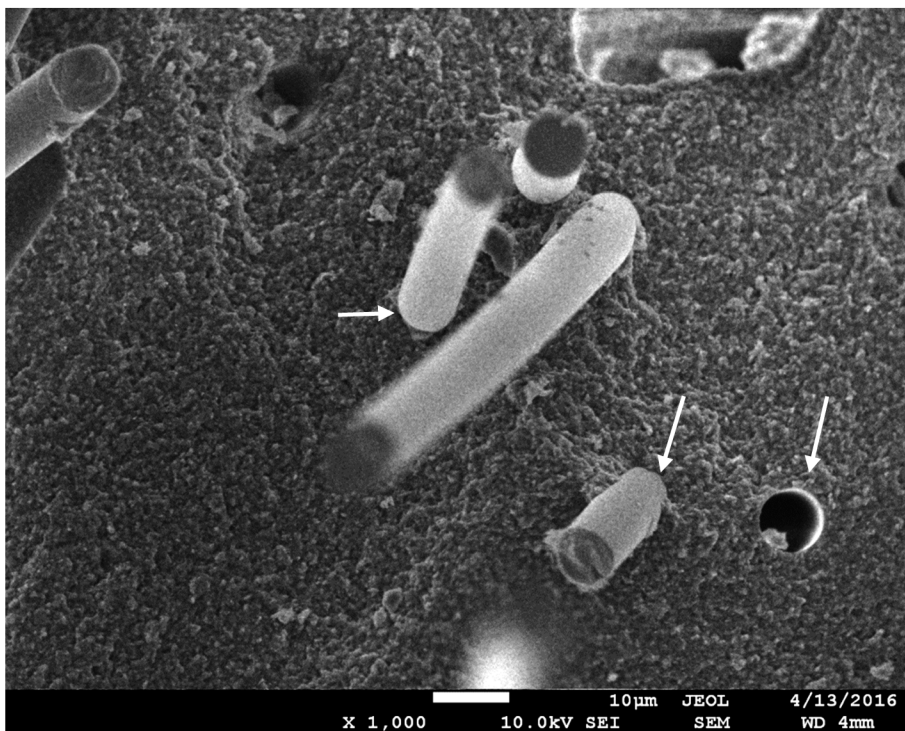


Obr. 21 SEM snímek celé lomové plochy s nesilanizovaným plnivem

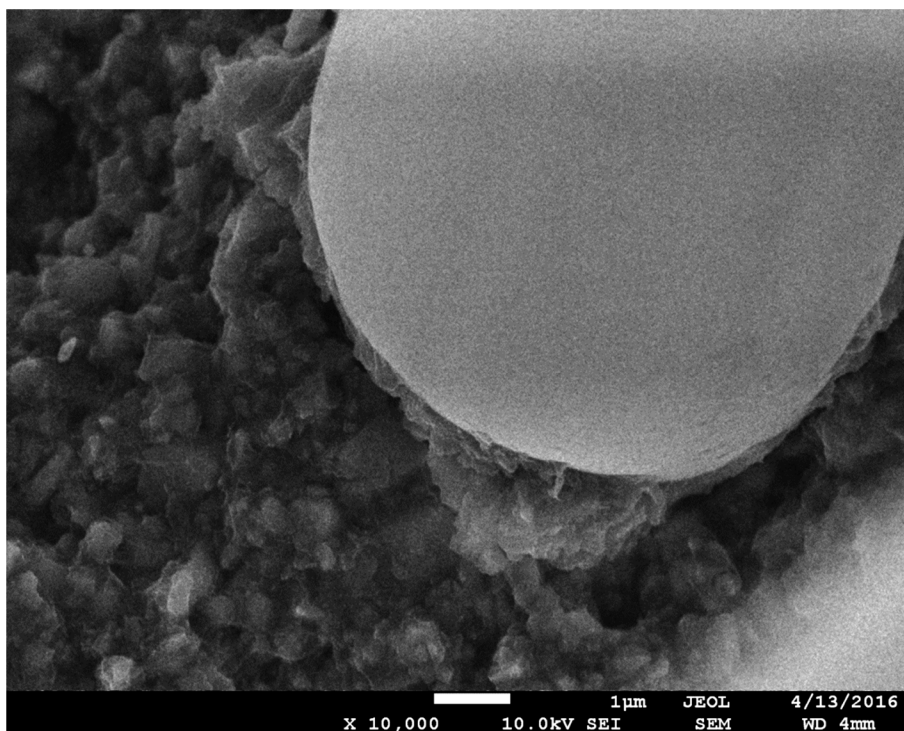


**Obr. 22** SEM snímek celé lomové plochy se silanizovaným plnivem

Na snímku lomové plochy tělesa obsahující silanizované částice Ba skla a krátká skleněná vlákna byly také otvory po vytažení vláken z matrice a vytažená vlákna (obr. 23), avšak při porovnání snímků celých lomových ploch (obr. 22, obr. 21) bylo zřejmé, že oproti vzorku s nenasilanizovaným plnivem jich obsahoval podstatně méně. Lomová plocha byla hladší, ale s více vzduchovými bublinami, které vznikly při zpracování.



**Obr. 23** SEM snímek lomové plochy zkušebního tělesa se silanizovanou výztuží a plnivem



**Obr. 24** SEM snímek detailu silanizovaného vlákna v matrici

Na detailnějších snímcích (obr. 23, obr. 24) bylo viditelné, že adheze matrice k vláknům byla dobrá, nevznikaly žádné volné prostory kolem vláken. Gama-methakryloxypropyltrimethoxysilan se svou anorganickou částí navázal na skleněný povrch a volnou organickou částí se poté spojil s matricí. U povrchově upravených částic Ba skla a krátkých skleněných vláken v prostředí cyklohexanu byl tedy splněn předpoklad pro dosažení mechanických vlastností odpovídající hybridnímu kompozitnímu materiálu.

## 4.5 Mechanické vlastnosti

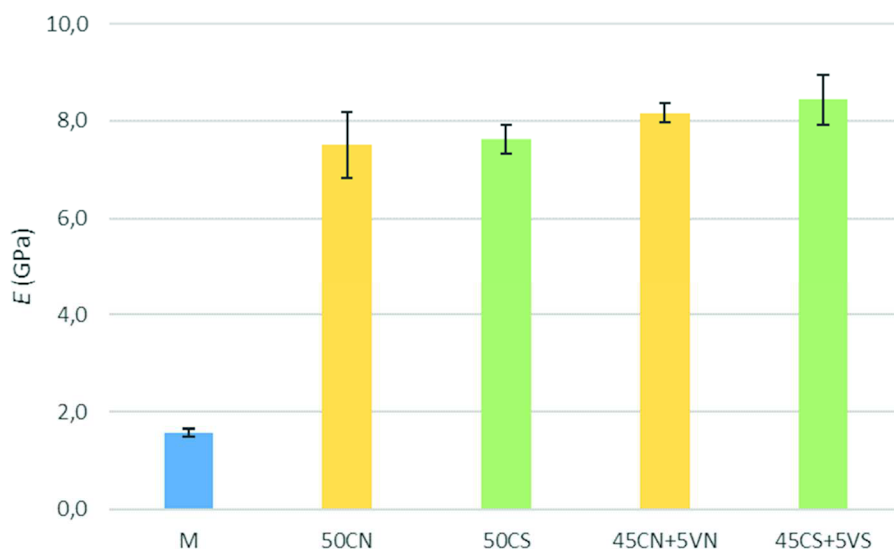
### 4.5.1 Modul pružnosti a pevnost v ohybu

Modul pružnosti v ohybu a pevnost ohybu byly stanoveny na základě trojbodové ohybové zkoušky těles bez vrubu. Byly testovány vzorky s obsahem 50 obj. % částic (silanizované a nesilanizované), s obsahem 45 obj. % částic a 5 obj. % vláken (opět silanizované a nesilanizované) a čistá matrice. Celkem tedy bylo 5 sad a každá obsahovala 10 vzorků, ze kterých byla spočítána průměrná hodnota a směrodatná odchylka. Výsledky byly zapsány do tabulky 6. Grafické srovnání modulů pružnosti zkušebních těles bylo zobrazeno na obr. 25 a pevnosti zkušebních těles na obr. 26.

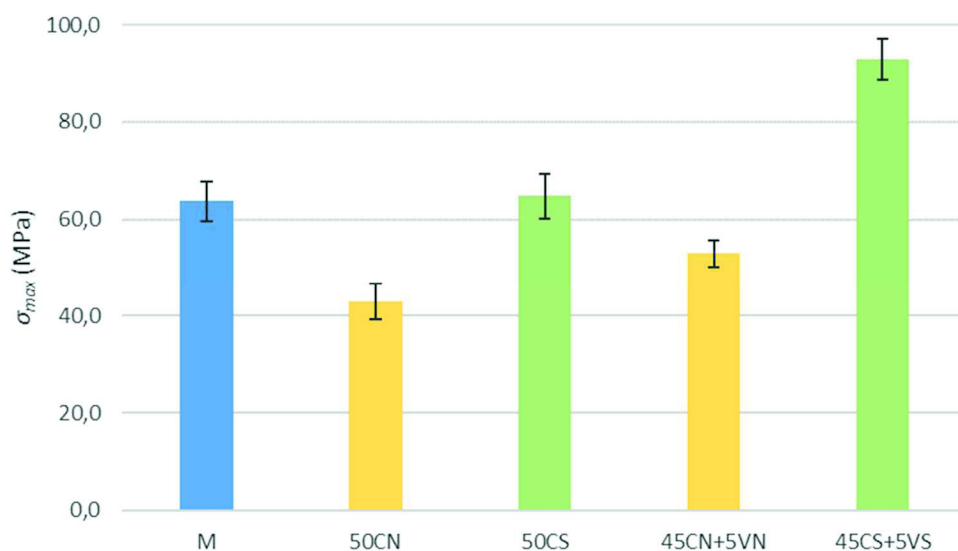
**Tabulka 6** Značení sad zkušebních těles a porovnání mechanických vlastností

	$E$ (GPa)	$\Delta E$ (GPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\Delta \sigma_{\max}$ (MPa)
<b>M</b>	1,6	0,1	63,7	4,0
<b>50CN</b>	7,5	0,7	43,0	3,8
<b>50CS</b>	7,6	0,3	64,9	4,6
<b>45CN+5VN</b>	8,2	0,2	52,9	2,7
<b>45CS+5VS</b>	8,4	0,5	92,9	4,1





**Obr. 25** Grafické porovnání modulu pružnosti zkušebních těles

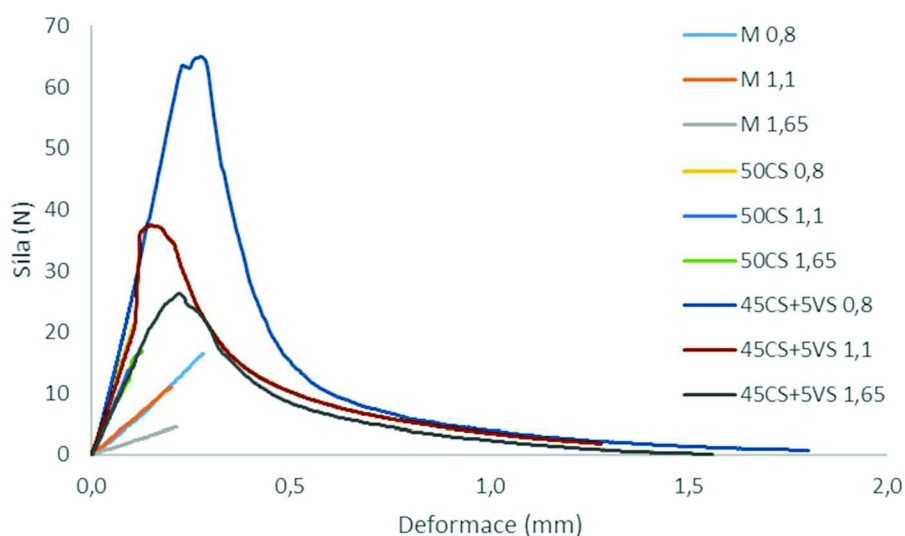


**Obr. 26** Grafické porovnání pevnosti zkušebních těles

Modul pružnosti se vůči čisté matici asi  $5\times$  zvýšil již s obsahem částice Ba skla a přidavek krátkých vláken ho zvedl už jen zhruba o  $1/7$ . Plnivo totiž nahradilo polovinu objemu pryskyřice s nižším modulem pružnosti. Silanizace se u modulu pružnosti projevila minimálně. U pevnosti se již silanizace viditelně projevila. Pevnost zkušebního tělesa s obsahem nesilanizovaných částic se oproti čisté matici výrazně zmenšila. Přídavek vláken ji mírně zvětšil, avšak nedosáhl pevnosti čisté matrice. Zkušební těleso s obsahem silanizovaných částic již mělo pevnost čisté matrice. Přídavek krátkých vláken pevnost částicového kompozitu zvýšil téměř o třetinu. Při dobré adhezi mezi silanizovaným plnivem a maticí došlo přenosu většiny vnějšího napětí z matrice na krátká vlákna, přičemž i částice nesly jeho část. Došlo tak ke zmenšení přenosu napětí i vznikajících smykových sil na rozhraní matrice a krátkých vláken.

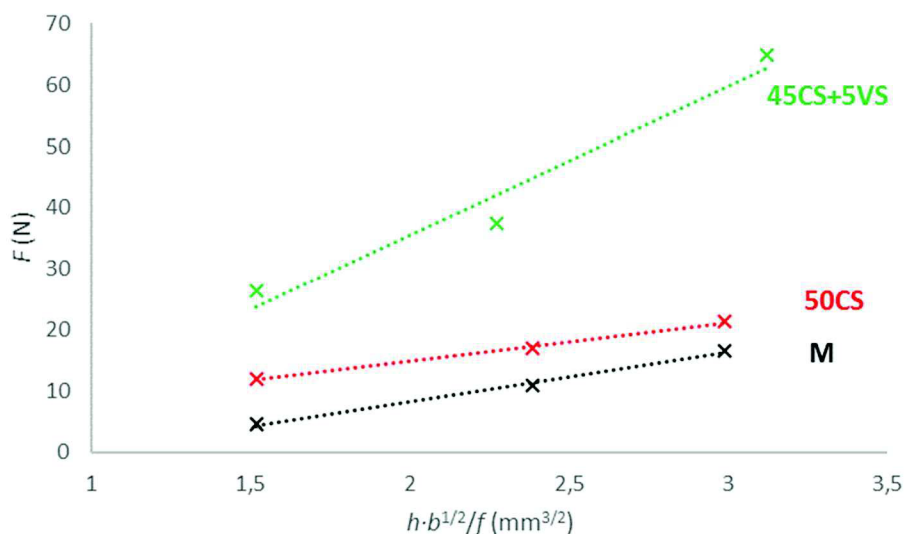
#### 4.5.2 Lomová houževnatost

Byla připravena zkušební tělesa s obsahem 50 obj. % silanizovaných částic Ba skla, 45 obj. % silanizovaných částic a 5 obj. % silanizovaných krátkých vláken a pouze čistou matricí. Tělesa s třemi velikostmi vrubu (0,8 mm; 1,1 mm; 1,65 mm) byla podrobena trojbodové ohybové zkoušce. Pro každou velikost vrubu byly připraveny 3 sady vzorků po 8 (dohromady 72). Výstupem byly křivky závislosti deformace na síle. V programu OriginPro 9 byly křivky pro každou velikost vrubu a daný vzorek zprůměrovány a zobrazeny na obr. 27. U vzorků obsahující krátká vlákna došlo ke zvýšení pevnosti a i maximální deformace vůči ostatním sadám. U vzorků plněných pouze částicemi Ba skla bylo dosaženo nejmenší maximální deformace, přičemž pevnost byla stejná jako samotné pryskyřice.



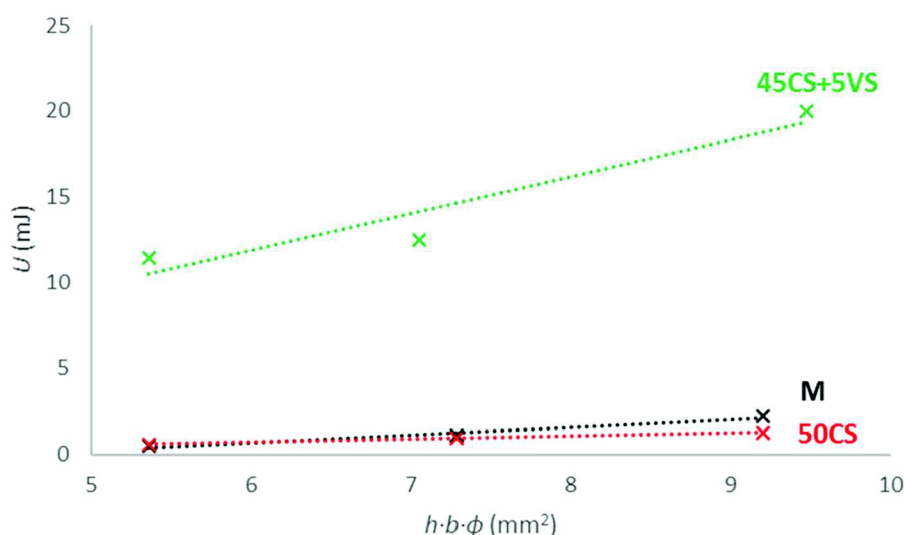
Obr. 27 Závislost deformace zkušebních těles na síle

Byly využity hodnoty pro jednotlivé vruby u daného složení zkušebního tělesa. Pro výpočet kritické hodnoty faktoru intenzity napětí  $K_C$  byla využita rovnice 5 a 6. Závislost součinu  $h\sqrt{b} \cdot f(x)$  na  $F$  byla vynesena do grafu (obr. 28). Byla stanovena rovnice přímky pomocí lineární regrese. Koeficient proměnné  $x$  odpovídal hodnotě  $K_C$ .



**Obr. 28** Grafické znázornění závislosti síly na parametru, vztahujícím se ke geometrii vzorku, použité k výpočtu hodnoty  $K_C$  pro jednotlivé sady

Kritická rychlost uvolňování elastické energie  $G_C$  byla stanovena pomocí rovnice 7. Hodnota rázové energie  $U$  byla vypočítána jako plocha pod křivkou závislosti deformace na síle v programu OriginPro 9. Závislost součinu  $b \cdot h \cdot \phi$  na  $U$  byla vynesena do grafu (obr. 29). Byla stanovena rovnice přímky pomocí lineární regrese. Koeficient proměnné  $x$  odpovídal hodnotě  $G_C$ .



**Obr. 30** Grafické znázornění závislosti rázové energie na parametru, vztahujícím se ke geometrii vzorku, použité k výpočtu hodnoty  $G_C$  pro jednotlivé sady

Rovnice lineární regrese, ze kterých byly vypočítané  $K_C$  a  $G_C$  byly zapsány do tabulky 7. Výsledné hodnoty  $K_C$  byly převedeny na jednotky  $\text{MPa} \cdot \text{m}^{-1/2}$  a  $G_C$  na jednotky  $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$  a uvedeny do tabulky 8 i s jejich směrodatnými odchylkami.

**Tabulka 7** Rovnice lineární regrese pro výpočet  $K_C$  a  $G_C$

Sada	$K_C$		$G_C$	
	Rovnice lineární regrese	$R^2$	Rovnice lineární regrese	$R^2$
<b>M</b>	$y = 8,0712x - 7,8898$	0,9962	$y = 0,4425x - 1,9658$	0,9736
<b>50CS</b>	$y = 6,2689x + 2,3316$	0,9949	$y = 0,1741x - 0,3358$	0,9982
<b>45CS+5VS</b>	$y = 24,303x - 13,103$	0,9588	$y = 2,1505x - 1,0138$	0,9105

**Tabulka 8** Vypočítané hodnoty  $K_C$  a  $G_C$  a jejich odchylky

Sada	$K_C$ ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{-1/2}$ )	$\Delta K_C$ ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{-1/2}$ )	$G_C$ ( $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ )	$\Delta G_C$ ( $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ )
<b>M</b>	0,25	0,02	0,44	0,07
<b>50CS</b>	0,20	0,01	0,17	0,01
<b>45CS+5VS</b>	0,80	0,03	2,15	0,07

Přidáním částic Ba skla do zkušebního tělesa se hodnota kritického faktoru intenzity napětí  $K_C$  mírně snížila oproti samotné pryskyřici, kdežto kritická rychlost uvolňování elastické



energie  $G_C$  se snížila téměř o polovinu. V systému obsahující pouze částice byla iniciace a propagace trhliny velmi snadná a rychlá, protože materiál byl velmi křehký. Přídavkem krátkých vláken došlo ke 4× zvýšení  $K_C$  a zhruba 12× zvýšení  $G_C$  oproti systému obsahující pouze částice. Vláknata stabilizovala propagaci trhlín a zvýšila se houževnatost systému.

## 5 ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo provést povrchovou úpravu částicového plniva a krátkovláknové výztuže a následně připravit hybridní kompozit jejich smícháním s dimethakrylátovou maticí. Byl zkoumán především vliv přídavku krátkých vláken na mechanické vlastnosti.

Byly provedeny čtyři různé způsoby silanizace. TGA a DRIFTS analýza deponované vrstvy silanu na povrchu plniva určila metodu silanizace v cyklohexanu jako nejvhodnější. Jen o málo horšího výsledku bylo dosaženo i alkalickou aktivací částic a silanizací v prostředí toluenu. Její nevýhodou byla také velká časová náročnost. Zbývajícími dvěma metodami (v ethanolu a toluenu) nebylo vůbec dosaženo uspokojivých výsledků.

Silanizace byla důležitá pro dostatečnou adhezi mezi plnivem a maticí. Její vliv se projevil jak při přípravě zkušebních těles, tak při měření některých mechanických vlastností. Pasta vzniklá smísením matrice s povrchově upraveným plnivem byla výrazně lépe zpracovatelná. Pokud bylo použito povrchově neupravené plnivo, vydrolovalo se ven a bylo velmi náročné připravit kompaktní hmotu. Při třibodové ohybové zkoušce se silanizace projevila zvýšením maximální pevnosti. Většina vnějšího napětí byla přenášena z matrice na krátká vlákna a to díky adhezi mezi oběma složkami. Částice též nesly část napětí a zmenšovaly tak jeho přenos i vznikající smykové tření na rozhraní matrice a krátkých vláken. Rozdíl v adhezi mezi povrchově upraveným a neupraveným plnivem k matici byl viditelný i na skenovacím elektronovém mikroskopu.

Přidáním částic barnatého skla došlo zejména k nárůstu modulu pružnosti v ohybu. Naopak maximální pevnost a maximální deformace v ohybu se oproti čisté matici snížily. Materiál se stal křehčím a projevilo se to i při měření lomové houževnatosti těles. Hodnoty kritického faktoru intenzity napětí a kritické rychlosti uvolňování elastické energie se snížily. Iniciale a propagace trhliny byla v takovémto materiálu snadná a rychlá.

Díky hybridizaci částicového kompozitu krátkými vlákny bylo dosaženo lepších mechanických vlastností. Na hodnotách modulu pružnosti v ohybu se jejich přídavek projevil jen minimálně, avšak na maximální pevnosti a maximální deformaci v ohybu došlo k třetinovému nárůstu oproti pouze částicovému kompozitu. Krátká vlákna prokázala vyztužující efekt a to zejména pokud byla povrchově upravena.

Jejich vliv se projevil i na hodnotách kritického faktoru intenzity napětí a kritické rychlosti uvolňování elastické energie. Jejich přídavkem došlo ke 4× zvýšení  $K_C$  a zhruba 12× zvýšení  $G_C$  oproti systému obsahující pouze částice. Vysoká hodnota  $G_C$  zpomalila vznik trhlín. Trhliny se totiž v díky náhodně uspořádaným krátkým vláknům nešířily pouze v jednom směru, ale rozvětvovaly se, čímž se zvýšila hodnota  $G_C$ . Houževnatost zkušebního tělesa tak byla účinně zvýšena.

Studium hybridních kompozitních materiálů, obsahujících krátká vlákna, může pomoci k vývoji adaptabilních materiálů splňující komplikované mechanické a zároveň estetické požadavky, které by byly snadno dostupné ve stomatologických ambulancích.

## 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] JANČÁŘ, Josef. Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů. Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003, 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [2] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. Úvod do studia materiálů. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 190 s. ISBN 80-708-0568-4.
- [3] F.L. MATTHEWS AND R.D. RAWLINGS. *Composite materials: engineering and science*. Reprint. Boca Raton, Fla. [u.a.]: CRC Press, 1999. ISBN 18-557-3473-7.
- [4] Clinical Images – Restorative Dentistry. *THE NEXT DDS* [online]. [cit. 2015-10-21]. Dostupné z: [http://www.thenextdds.com/uploadedImages/The\\_Next\\_DDS/Clinical\\_Images/03%20Dietschi.jpg](http://www.thenextdds.com/uploadedImages/The_Next_DDS/Clinical_Images/03%20Dietschi.jpg)
- [5] BRYAN HARRIS. *Engineering composite materials* [online]. 2nd ed. London: IOM, 1999 [cit. 2015-10-28]. ISBN 978-162-1985-198. Dostupné z: [https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpECME0001/viewerType:toc/root\\_slug:engineering-composite/url\\_slug:kt00AVP121?b-q=hybrid%20composite%20materials&b-subscription=TRUE&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default](https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpECME0001/viewerType:toc/root_slug:engineering-composite/url_slug:kt00AVP121?b-q=hybrid%20composite%20materials&b-subscription=TRUE&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default)
- [6] 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.
- [7] FU, Shao-Yun, Guanshui XU a Yiu-Wing MAI. On the elastic modulus of hybrid particle/short-fiber/polymer composites. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2002, 33(4): 291-299 [cit. 2015-11-08]. DOI: 10.1016/S1359-8368(02)00013-6. ISSN 13598368. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836802000136>
- [8] LIN, Guo-ming, Guang-you XIE, Guo-xin SUI a Rui YANG. Hybrid effect of nanoparticles with carbon fibers on the mechanical and wear properties of polymer composites. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2012, 43(1): 44-49 [cit. 2015-11-08]. DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.04.029. ISSN 13598368. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836811001703>
- [9] KIM, Hyunryung, Lihua CHE, Yoon HA a WonHyoung RYU. Mechanically-reinforced electrospun composite silk fibroin nanofibers containing hydroxyapatite nanoparticles. *Materials Science and Engineering: C*. 2014, (vol. 40): 324-335. DOI: 10.1016/j.msec.2014.04.012. ISSN 09284931. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493114002045>
- [10] ANUSAVICE, Kenneth J a Ralph W PHILLIPS. *Phillips' science of dental materials*. 11th ed. St. Louis, Mo.: Saunders, c2003, xxv, 805 p. ISBN 07-216-9387-3.
- [11] VAN NIEUWENHUYSEN, J.-P., W. D'HOORE, J. CARVALHO a V. QVIST. Long-term evaluation of extensive restorations in permanent teeth. *Journal of Dentistry*.

- 2003, 31(6): 395-405. DOI: 10.1016/S0300-5712(03)00084-8. ISSN 03005712. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300571203000848>
- [12] Absolutní síla žvýkacího svalu. *Velký lékařský slovník* [online]. Maxdorf, 2008 [cit. 2015-12-02]. Dostupné z: <http://lekarske.slovniky.cz/pojem/absolutni-sila-zvykacihosvalstva>
- [13] VALENTOVÁ, Kateřina. *Chemické vlastnosti dentálních materiálů*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2006, 72 s. ISBN 80-244-1308-6.
- [14] YAHIA, L. *Shape memory polymers for biomedical applications* [online]. 2015, pages cm [cit. 2015-12-02]. ISBN 978-085-7096-982. Dostupné z: [https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpSMPBA001/viewerType:toc/root\\_slug:shape-memory-polymers/url\\_slug:kt00UR3XW5?b-q=dental%20materials%20and%20their%20selection&b-subscription=TRUE&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default](https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpSMPBA001/viewerType:toc/root_slug:shape-memory-polymers/url_slug:kt00UR3XW5?b-q=dental%20materials%20and%20their%20selection&b-subscription=TRUE&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default)
- [15] JANČÁŘOVÁ, E. Vliv povrchové energie zubních materiálů na depozici mikrobiálního plaku. Brno, 2006. 43 s. Bakalářská práce. Masarykova univerzita.
- [16] II. Přímé zubní výplně. *Zuby.cz* [online]. 2010 [cit. 2015-12-16]. Dostupné z: <http://www.zuby.cz/vyplne-zubu/ii-prime-zubni-vyplne.html#FK>
- [17] JOHN J. MANAPPALLIL. *Basic dental materials*. 3a ed. New Delhi: Jaypee Bros. Medical Publishers, 2010. ISBN 978-818-4489-217.
- [18] PEUTZFELDT, A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *European Journal of Oral Sciences*. 1997, 105, pp. 97–116.
- [19] MOSZNER, Norbert a Ulrich SALZ. New developments of polymeric dental composites. *Progress in Polymer Science*[online]. 2001, 26(4), 535-576. DOI: 10.1016/S0079-6700(01)00005-3. ISSN 00796700. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670001000053>
- [20] FERRACANE, Jack L. Resin composite—State of the art. *Dental Materials* [online]. 2011, 27(1), 29-38. DOI: 10.1016/j.dental.2010.10.020. ISSN 01095641. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S010956411000463X>
- [21] ANANYA, Mandal. Synthesis of Nanoparticles. In: News-Medical.net [online]. AZoM.com, 2016. Dostupné z: <http://www.news-medical.net/life-sciences/Synthesis-of-Nanoparticles.aspx>
- [22] KHAN, Abdul Samad, Maria Tahir AZAM, Maria KHAN, Salman Aziz MIAN a Ihtesham Ur REHMAN. An update on glass fiber dental restorative composites: A systematic review. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2015, (vol. 47), 26-39 [cit. 2016-01-23]. DOI: 10.1016/j.msec.2014.11.015. ISSN 09284931. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493114007164>
- [23] CALLAGHAN, David J., Ashkan VAZIRI a Hamid NAYEB-HASHEMI. Effect of fiber volume fraction and length on the wear characteristics of glass fiber-reinforced dental composites. *Dental Materials* [online]. 2006, 22(1), 84-93 [cit. 2016-01-26].

- DOI: 10.1016/j.dental.2005.02.011. ISSN 01095641. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0109564105001338>
- [24] First Premolar Missing. In: Dentapreg [online]. Dostupné z: <http://www.dentapreg.com/Dentists/Clinical-Cases/Anterior-Bridge>
- [25] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009, 351 s. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [26] CHEN, T.M. a G.M. BRAUER. Solvent Effects on Bonding Organo-silane to Silica Surfaces. *Journal of Dental Research*. 1982, **61**(12), 1439-1443. DOI: 10.1177/00220345820610121301. ISSN 0022-0345. Dostupné také z: <http://jdr.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/00220345820610121301>
- [27] MALLICK, P.K. Particulate and Short Fiber Reinforced Polymer Composites. *Comprehensive Composite Materials* [online]. Elsevier, 2000, (vol. 2), 291 [cit. 2016-01-26]. DOI: 10.1016/B0-08-042993-9/00085-1. ISBN 9780080429939. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B0080429939000851>
- [28] S., Garoushi. Preliminary Clinical Evaluation of Short Fiber-Reinforced Composite Resin in Posterior Teeth: 12-Months Report. *The Open Dentistry Journal* [online]. 2012, **6**(1), 41-45 [cit. 2016-02-01]. DOI: 10.2174/1874210601206010041. ISSN 18742106. Dostupné z: <http://benthamopen.com/ABSTRACT/TODENTJ-6-41>
- [29] DYER, S. Effect of fiber position and orientation on fracture load of fiber-reinforced composite. *Dental Materials* [online]. 2004, **20**(10), 947-955 [cit. 2016-02-01]. DOI: 10.1016/j.dental.2003.12.003. ISSN 01095641. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0109564104000302>
- [30] MCDONOUGH, Walter G., Joseph M. ANTONUCCI a Joy P. DUNKERS. Interfacial shear strengths of dental resin-glass fibers by the microbond test. *Dental Materials* [online]. 2001, **17**(6), 492-498 [cit. 2016-02-01]. DOI: 10.1016/S0109-5641(01)00008-2. ISSN 01095641. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0109564101000082>
- [31] TANAKA, R., A. FUJISHIMA, Y. SHIBATA, A. MANABE a T. MIYAZAKI. Cooperation of Phosphate Monomer and Silica Modification on Zirconia. *Journal of Dental Research* [online]. 2008, **87**(7), 666-670 [cit. 2016-02-01]. DOI: 10.1177/154405910808700705. ISSN 0022-0345. Dostupné z: <http://jdr.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/154405910808700705>
- [32] DEBNATH, S, R RANADE, S. L WUNDER, J MCCOOL, K BOBERICK a G BARAN. Interface effects on mechanical properties of particle-reinforced composites. *Dental Materials* [online]. 2004, **20**(7) [cit. 2016-02-10]. DOI: doi:10.1016/j.dental.2003.12.001. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0109564104000247?np=y>

- [33] KHAN, Abdul Samad, Maria Tahir AZAM, Maria KHAN, Salman Aziz MIAN a Ihtesham Ur REHMAN. An update on glass fiber dental restorative composites: A systematic review. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2015, 47(1), 26-39 [cit. 2016-02-08]. DOI: 10.1016/j.msec.2014.11.015. ISSN 09284931. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493114007164>
- [34] ANDERSON, T. Fracture mechanics: fundamentals and applications. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, c2006. ISBN 978-1-4200-5821-5.
- [35] BROWN, Roger. Handbook of polymer testing: physical methods. New York: Marcel Dekker, c1999. Plastics engineering (Marcel Dekker, Inc.), 50. ISBN 0824701712.
- [36] ED. BY ALAN N. GENT. WITH CONTRIB. BY R. P. CAMPION .. *Engineering with rubber: how to design rubber components*. 2. ed. Munich: Hanser [u.a.], 2001. ISBN 9783446214033.
- [37] D 5045 – 99. *Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials*. Vol 14.02. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 1999.
- [38] KUČERÍK, Jiří. Termická analýza – termogravimetrie (TGA). In: *ChemPoint* [online]. Brno: Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, 2011 [cit. 2016-04-02]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-1>
- [39] Reflektanční techniky. In: *Laboratoř molekulové spektroskopie VŠCHT Praha* [online]. Praha: VŠCHT Praha [cit. 2016-04-02]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/lms/Zverze/IR/Difref.htm>
- [40] Elektronová mikroskopie. In: *Laboratoř NMR spektroskopie VŠCHT Praha* [online]. Praha: VŠCHT Praha [cit. 2016-04-02]. Dostupné z: [http://old.vscht.cz/nmr/mol\\_model\\_bioinfo/lekce/mikroskopie.pdf](http://old.vscht.cz/nmr/mol_model_bioinfo/lekce/mikroskopie.pdf)
- [41] IŽDINSKÁ, Zita. Skúšky lomovej húževnatosti. In: *MatNet Slovensko* [online]. Bratislava: MatNet Slovensko, 2006 [cit. 2016-04-28]. Dostupné z: <http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=523>
- [42] Mechanické vlastnosti polymerů – statické namáhání. In: *Publi* [online]. Brno: Publi, 2011 [cit. 2016-04-28]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/09.html>

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

<b>TGA</b>	termogravimetrie
<b>DRIFTS</b>	difúzní reflektance
<b>SEM</b>	skenovací elektronový mikroskop
<b>CF</b>	uhlíková vlákna
<b>PEEK</b>	polyetheretherketon
<b>PMMA</b>	polymethymethakrylát
<b>Bis-GMA</b>	bisfenol A glycidyl dimethakrylát
<b>CQ</b>	kafrchinon
<b>DMAEMA</b>	2-(dimetyl-amino)etyl methakrylát
<b>TEGDMA</b>	triethylenglykoldimethakrylát
<b>HDDA</b>	1,6-hexadiodiakrylát
<b>Bis-EMA</b>	bisfenol A polyethylenglykoldietherdimethakrylát
<b>UDMA</b>	uretandimethakrylát
<b>UHMWPE</b>	Ultra High Molecular Weight Polyethylene
<b><i>G</i></b>	hnací síla trhliny
<b><i>W<sub>el</sub></i></b>	elastická energie uložená v materiálu
<b><i>E</i></b>	modul pružnosti
<b><i>W<sub>s</sub></i></b>	práce spojená s vytvořením nových povrchů
<b><i>w<sub>f</sub></i></b>	energie porušených vazeb
<b><i>K</i></b>	faktor intenzity napětí
<b><i>U</i></b>	rázová energie
<b><math>\phi</math></b>	energetický kalibrační faktor
<b><i>w</i></b>	specifická plocha povrchu plně smočeného daným silanem
<b><i>x</i></b>	množství silanu
<b><i>A</i></b>	specifický povrch částice