

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1198/2017 Akademický rok: 2018/19  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Bc. Martin Vaněk**  
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **Ing. Petr Poláček, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Kinetika polymerací dentálních dimethakrylátových monomerů

### Zadání diplomové práce:

Literární rešerše na dané téma.

Příprava pryskyřic na bázi dimethakrylátových monomerů.

Studium vlivu přísady různých typů monomerů a jejich vzájemného poměru a dále částicového plniva na kinetiku fotopolymerací.

### Termín odevzdání diplomové práce: 31.7.2019:

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

-----  
Bc. Martin Vaněk  
student(ka)

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

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

V Brně dne 31.1.2019

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**KINETIKA POLYMERACÍ DENTÁLNÍCH  
DIMETHAKRYLÁTOVÝCH MONOMERŮ**

PHOTOPOLYMERIZATION KINETICS OF DIMETHACRYLATE DENTAL RESIN

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Martin Vaněk**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Petr Poláček, Ph.D.**

**BRNO 2019**

## ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá charakteristikou kinetiky polymerací dentálních materiálů. Předmětem zájmu jsou dentální materiály ze skupiny dimethakrylátových polymerů, které se v průmyslu používají pro potřeby dentálního zaměření jako jsou například opravy, úpravy a tvorba nových zubů. Jedna část práce se zabývá tím, jak změna molárního poměru jednotlivých monomerů (přídavek dalšího monomeru do systému) ovlivňuje kinetiku polymerace. Druhá část studuje přídavek siliky (plniva) do systému methakrylátů a její vliv na reakční kinetiku. Hlavní sledované parametry byly polymerační rychlost, stupně konverze, bod gelace, teplota skelného přechodu a dynamického modul. Povaha změn rychlosti reakce a konverze v dimethakrylátových matricích byla charakterizována fotometricky diferenciální kompenzační kalorimetrií (DSC), reologie byla prostudována na fotoreometru a teplota skelného přechodu a moduly byly stanoveny pomocí dynamicko-mechanické analýzy (DMA).

Bylo zjištěno, že v případě přídavku vybraného monomeru a plniva dochází k postupnému snižování sledovaných veličin jako jsou polymerační rychlost a konverze jak při dlouhém, tak při krátkém osvit. Z reologického stanovení vyplývá, že k síťování materiálů dochází s přídavkem monomeru nebo plniva později při vyšších koncentracích. Byl sledován a komentován velmi nepravidelný trend v případě zjištěné teploty skelného přechodu a dynamického modulu. Přidaný monomer se pravděpodobně částečně chová jako plnivo při vyšších koncentracích. Při sledování metodou DMA se projeví dva vlivy rozdílné výchozí konverze vytvrzených vzorků s protikladným efektem plniva.

## ABSTRACT

Aim of magister's thesis was to study reaction kinetics of dental materials. Thesis was focused on dimethacrylate dental polymers, which are for example used for dental restoration, tooth repair and creating new teeth. First part of the thesis concentrates on influence of molar ratio on reaction kinetics by addition of other monomer to polymer resin. Second part concentrates on influence of addition of additive silica on reaction kinetics of polymerization. Essential variables known as a polymerization ratio, conversion, gel point, glass transition temperature and storage modulus were studied. Firstly, polymerization ratio and conversion were observed by differential scanning calorimetry (DSC). Secondly rheology was observed by photoreometr. Finally, glass transition temperature and storage modulus were observed by dynamic mechanical analysis (DMA).

Behaviour changes caused by addition of monomer or filler point out decrease of polymerization ratio and conversion. Same behaviour was observed by short exposure. In order to establish network formation, values of gel point increased by higher concentration of monomer or filler. Glass transition temperature and storage modulus measured by DMA were evaluated. Those variables had variable tendency due to monomer acting like filler at higher concentration. Also contradictory impact of different material conversion and filler concentration was discussed.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Kinetika polymerace, reakční rychlost, stupeň konverze, fotopolymerace dimethakrylátové monomery, dentální materiály, plnivo

## **KEYWORDS**

Polymerization kinetics, reaction rate, conversion, photopolymerization, dimethacrylate monomers, dental materials, filler

## CITACE

VANĚK, Martin. *Kinetika polymerací dentálních dimethakrylátových monomerů*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/109650>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Petr Poláček.

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. 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

V první řadě bych velmi rád poděkoval svému vedoucímu diplomové práce Ing. Petru Poláčkovi, Ph.D. za jeho ochotu, vstřícnost, obrovskou trpělivost a odborné vedení při vypracování této práce. Také bych chtěl tímto poděkovat Ing. Zdeňku Bystřickému za odbornou pomoc, poskytnutí materiálů a užitečné rady. Dále Kateřině Václavičové, že se mnou držela tempo při pití kávy při psaní této práce. V neposlední řadě bych rád poděkoval za morální podporu a důvěru své drahé rodině a mým přátelům i kamarádům, kteří si na mě vzpomněli a drželi mi neustále palce.

## OBSAH

1	ÚVOD .....	8
2	DENTÁLNÍ MATERIÁLY A JEJICH APLIKACE.....	9
2.1	Dimethakrylátové materiály ve stomatologii .....	9
2.1.1	Dimethakrylátové monomery .....	9
2.1.2	Iniciační systémy.....	11
2.2	Typy radikálové polymerace.....	12
2.2.1	Radikálová fotopolymerace .....	13
2.2.2	Polymerace iniciovaná teplem .....	13
2.3	Kinetika reakcí .....	14
2.3.1	Mechanismus vytvrzení .....	14
2.3.2	Reakční rychlost.....	17
2.3.3	Stupeň konverze.....	19
2.3.4	Bod gelace.....	19
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	21
3.1	Použité dimethakrylátové systémy.....	21
3.1.1	Poměry monomerů ve zkoumaných systémech .....	21
3.1.2	Iniciační systém a plnivo.....	22
3.2	Příprava vzorků .....	23
3.2.1	Viskózní vzorky .....	23
3.2.2	Vytvrzené vzorky .....	23
3.3	Charakteristika a testování .....	24
3.3.1	Diferenční fotokalorimetrie (DPC) .....	24
3.3.2	Fotoreologie .....	26
3.3.3	Mechanicko-dynamická analýza (DMA).....	27
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	28
4.1	Diferenční kompenzační kalorimetrie – dle složení .....	28
4.1.1	Stanovení stupně konverze.....	31
4.2	Diferenciální kompenzační kalorimetrie– dle doby osvitů .....	33
4.2.1	Stanovení stupně konverze.....	37
4.3	Reologické měření .....	38
4.3.1	Stanovení bodu gelace .....	38

4.4	Dynamicko-mechanická analýza .....	44
4.4.1	Stanovení teploty skelného přechodu .....	44
4.4.2	Stanovení dynamického modulu.....	45
5	ZÁVĚR .....	50
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	51
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....	54

# 1 ÚVOD

Posledních několik desetiletí jsou dimethakrylátové látky intenzivně zkoumány pro své vlastnosti z hlediska stomatologie. Přestože jsou dimethakrylátové pryskyřice nejvhodnějším materiálem a vyhovují potřebám moderní stomatologie, ale jsou nadále zkoumány z hlediska vylepšení jejich vlastností. Vlastnosti, které jsou důležité pro jakýkoliv dentální materiál, jsou hlavně biokompatibilita, sorpce vody, odolnost v dutině ústní (teplotní a pH), rázová houževnatost, polymerační smrštění, stupeň konverze, polymerační rychlost, adheze a ořezuodolnost.

Dimethakrylátové pryskyřice jsou vhodné pro moderní stomatologii, protože na začátku procesu je materiál viskózní, takže lze jednoduše tvarovat a dostane se do míst, kam je potřeba a následně se vytvrdí pomocí světla v pevný materiál, který je také odolný a robustní. Proces vytvrzení těchto pryskyřic ve stomatologii probíhá hlavně pomocí modré složky světla, které interaguje s iniciátorem (nejčastěji kafrechinon), který spustí řetězovou reakci, kdy následně dojde k navázání monomerních molekuly dimethakrylátových složek pryskyřice a začne se tvořit 3D polymerní síť. Proces oproti jiným způsobům vytvrzení nevyžaduje vysokou teplotu a k dosažení maximálního stupně konverze dojde během několika minut. Podrobnější mechanismus vytvrzení je popsán ve stejnojmenné kapitole 2.3.1.

Z hlediska těchto vlastností jsou dimethakrylátové materiály celosvětově zkoumány a jsou zatím nejvhodnějším materiálem pro potřeby moderní stomatologie. Pro zlepšení těchto vlastností jsou navrhovány nové úpravy receptur a studovány vlivy např. aditiv, změny poměrů složek iniciačních systémů, poměry monomerů, doby osvitů, různá složení polymerních matric atd.



## 2 DENTÁLNÍ MATERIÁLY A JEJICH APLIKACE

Dentální materiály jsou takové materiály, které se používají ve stomatologii, pro různé účely jako jsou tvorba nových zubů, opravy zubů poškozených, tvoření dentálních můstků, fixních náhrad, korunek, kořenových nástaveb, zámků nebo dalších podpůrných prvků.

Mezi běžné dentální materiály se používají keramické materiály na bázi  $\text{SiO}_2$ . Dále se jako dentální cementy používají pojiva na bázi fosfátů, polykarboxylátů a silikátů. V případě modifikovaných skloionomerních cementů se přidává k silikátům hydrofilní monomer 2-HEMA (2-hydroxyethylmethakrylát). Tato směs se vhodná pro svou schopnost využívání acidobazické reakce tuhnutí cementu společně s polymerační reakcí. Výhodou je, že po fotopolymerační reakci zůstane ve struktuře připomínající hydrogel dostatek hydrofilních skupin pro saturaci při tuhnutí cementu. K opravám se často používají sádry na bázi sádrovce. Kovy a jejich slitiny se volí hlavně z hlediska jejich biokompatibility a korze. Ve formě slitin se používají ušlechtilé slitiny kovů na bázi zinku, kadmia, mědi a stříbra. Zlato se využívá v jeho ryzí formě, případně ve slitině se stříbrem, platinou, indiem nebo galiem.

Prvním polymerem ve stomatologii byl použit vulkanizovaný kaučuk. Od roku 1928 se objevily první methakrylátové pryskyřice, následně se zkoumaly a začaly využívat v zubařině i epoxidové, polystyrenové nebo polykarbonátové pryskyřice. Polymerní pryskyřice se využívají hlavně pro opravy zubů, tvorbu zubních náhrad a dentálních můstků. Významnou skupinou jsou dimethakrylátové materiály popsány v následující podkapitole [1,2,3].

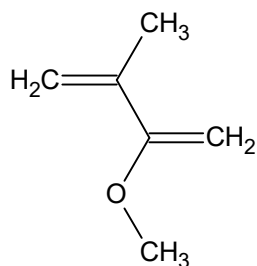
### 2.1 Dimethakrylátové materiály ve stomatologii

Tyto organické materiály se používají velmi často jako výplňová fáze dentálních materiálů. Pro dosažení vhodných vlastností z hlediska zpracovatelnosti, biokompatibility a odolnosti v dutině ústní po vytvrzení se využívá kopolymerační reakce jednotlivých monomerů. Tyto materiály mají i vysokou houževnatost, ořeuodolnost, nezapáchají, nerozpouští se a zvládají teplotní změny v dutině ústní (32–37 °C) i změny pH (4–12). Výhodou je i nízká hustota těchto materiálů při zpracování, což zajistí, že se materiál dostane do míst, kde je ho potřeba a zjednodušuje práci dentálním technikům. Vhodnou vlastností této skupiny látek je propustnost viditelné a UV části spektra. Při polymeraci iniciované světlem tedy dojde i uvnitř materiálu, a nejen na jeho povrchu. Prostupnost složkám světelného spektra dochází standardně minimálně do 3–4 mm pro všechny dimethakrylátové materiály. Mezi nevýhody, které obecně tyto polymery mají, se řadí velké hodnoty polymeračního smrštění, nasákavosti a koeficientu teplotní roztažnosti. Mnoho výzkumů se zaměřilo na kompenzaci těchto nevýhod [1,3,4].

#### 2.1.1 Dimethakrylátové monomery

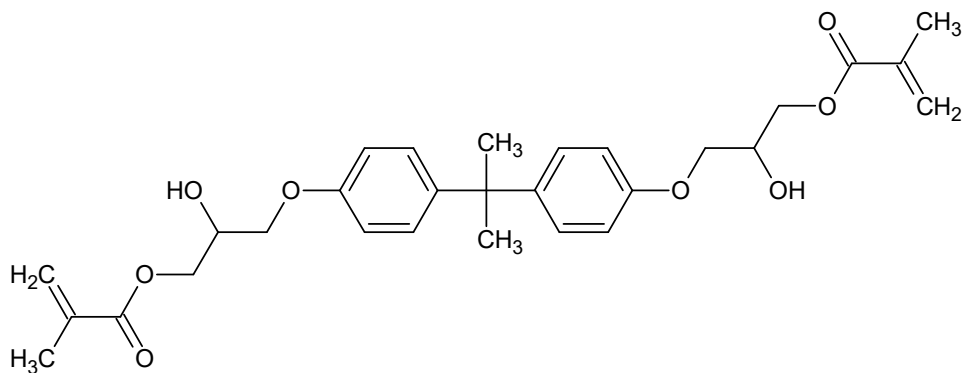
Základní a nejjednodušší monomerní látkou ze skupiny dimethakrylátů je MMA (methylnmethakrylát). Tato látka se použila pro zubní protézy již roku 1935. Po vytvrzení je sklovitý, leštitelný a má vlastnosti požadované na dentální materiál, viz kapitola výše 2.1 Dimethakrylátové materiály ve stomatologii. Značnou nevýhodou tohoto polymeru je rozpustnost v organických rozpouštědlech. Za zmínku tedy stojí alkohol a antiseptické prostředky, které znehodnocují povrch vytvrzené korunky nebo polymerní komponenty. Vytvrzení probíhá tepelně iniciovanou radikálovou reakcí pomocí dibenzoylperoxidu s optimálním obsahem 5–10 %. Monomer bývá často plněn nebo barven látkami typu oxidu zinečnatého, hořečnatého apod.). Tento monomer se při použití mísí i s nylonovými nebo

akrylátovými vlákny pro zajištění opacity (neprůhlednosti). Pro případné kopolymerační reakce se používá směs vinylacetátu, vinylchloridu a MMA. Chemická struktura tohoto nejjednoduššího monomeru je vidět na obrázku č. 1 [3].

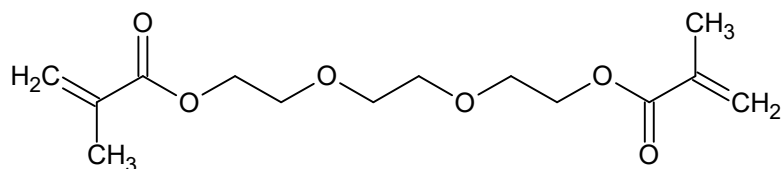


Obrázek 1 MMA monomer

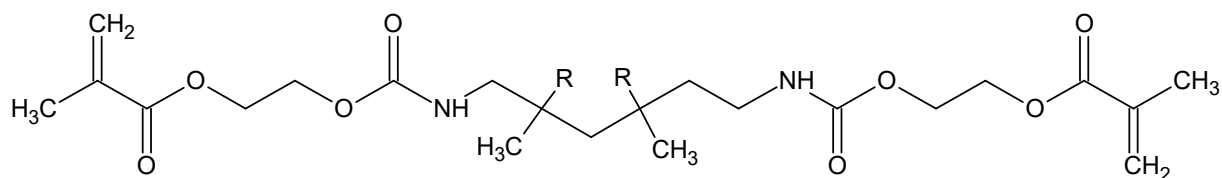
Mezi v dnešní praxi nejčastěji takto využívané monomery, jsou řazeny vysoce viskózní monomer Bis-GMA (2,2-bis[p-(2-hydroxy-3-methakryloxyprop-1-oxy)-fenyl]-propan) a monomer TEGDMA (triethylen glykol dimethakrylát) s vyhovujícími rozpouštěcími vlastnostmi pro ostatní monomery této skupiny. V podrobnějších výzkumech bylo zjištěno, že díky své kompatibilitě, kopolymerace monomeru Bis-GMA a TEGDMA napodobuje homopolymeraci, složky se chovají jako by byly totožné monomery. Dochází tedy k reakci s jednodušším a méně náročným mechanismem než při kopolymeraci. V tomto případě dosahuje vysokého stupně konverze při nejhodnějším molárním poměru 75:25 Bis-GMA/TEGDMA [4]. Další často používaný monomerem je UDMA (1,6-bis-[2-methakryloyloxyetoxy-karboxylamino]-2,4,4 trimethylhexan). Tento monomer se používá ve směsích za účelem dosažení konverze při krátkém polymeračním čase. Společně s monomerem Bis-GMA má vynikající reaktivitu při začátku polymerace a jejich tzn. homopolymerace dosahuje obstojných vlastností [5]. Chemické struktury těchto monomerů jsou na obrázcích 2–5.



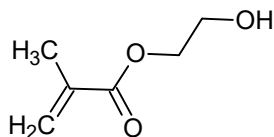
Obrázek 2 Monomer Bis-GMA



Obrázek 3 Monomer TEGDMA



Obrázek 4 Monomer UDGMA



Obrázek 5 Monomer HEMA

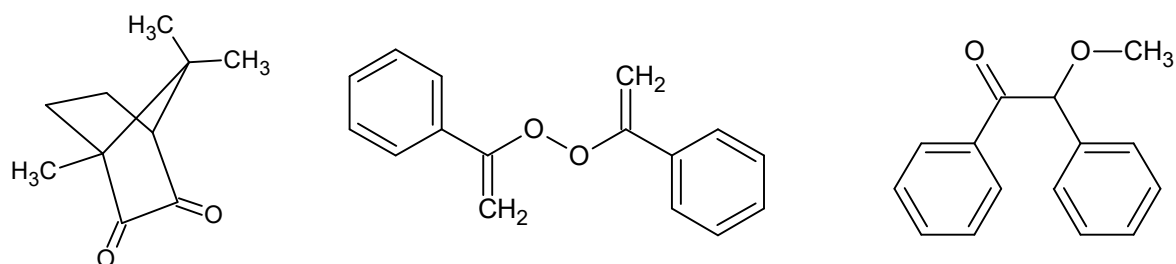
K plnění těchto monomerů se dříve používaly částice velikosti 2–30  $\mu\text{m}$ , což nezajišťovalo dostatečně hladký povrch. Ten byl obtížně leštitelný a materiál vykazoval nepravidelné skvrny při barvení. Proto se začala využívat plniva o velikosti 1–10  $\mu\text{m}$ . Hojně využívána je koloidní silika ( $\text{SiO}_2$ ) [3].

### 2.1.2 Iniciační systémy

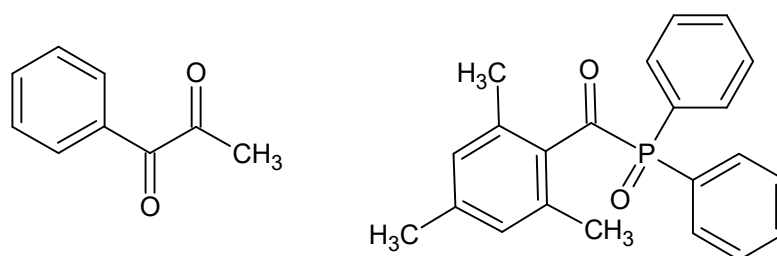
Aby došlo ke změně látky z viskózní kapaliny na pevnou látku, musí se do monomerních systémů nebo systémů směsí monomerů přidat iniciační systém. Takový iniciační systém většinou tvořený z jedné a více složek slouží k nastartování reakce. Je tedy zodpovědný za vznik polymerní sítě a vytvrzení materiálu. Způsoby vytvrzení a typy polymerace jsou rozepsány v kapitolách níže. Vytvrzovací systém dimethakrylátů obsahuje zpravidla dvě složky – iniciátor a urychlovač. Iniciátor slouží k spuštění reakce a urychlovač sice neabsorbuje záření, ale interaguje s fotoionizovaným iniciátorem za vzniku reaktivních složek. Fotoionizační iniciátory mají karbonylovou skupinu s nevazebnými elektrony, které mohou být excitovány do  $\pi^*$  protivazebných orbitalů pomocí absorpce záření o určité vlnové délce. Mezi iniciátory používané pro dimethakrylátové pryskyřice řadíme dikentony, aldehydy a peroxidy. Nejčastěji průmyslově používaným diketonem bývá kafrechinon, ke kterému se přidávají terciální aminy a nejčastějším peroxidem dibenzoylperoxid. Případně méně používaný BME (benzoin methylether), který je iniciovaný UV světlem [2,6].

Dibenzoylperoxid je sice bílá látka, což sice vyhovuje z hlediska koloristiky, ale nevýhodou tohoto iniciátoru je, že jeho aktivace probíhá za zvýšené teploty nad 70  $^\circ\text{C}$ . Není tedy např. vhodný pro přímou aplikaci v ústech. Aktivace kafrechinonu probíhá světlem, což je značnou výhodou, pro pohodlné zpracování, ale má intenzivně světle žluté zbarvení. To může být překážkou z hlediska estetiky. Jelikož viditelné světlo obsahuje i složku (okolo 460 nm), která rozkládá kafrechinon, musí se tato látka skladovat ve světle nepropustných nádobách a k jeho využití jako iniciátoru musí dojít ihned nebo práce s touto látkou musí probíhat pod oranžovým světlem. V poslední řadě klesá jeho aktivita, pokud systém obsahuje kyselé adhezivní složky. Tyto nedostatky kafrechinonu jsou kompenzovány fotoreduktanty, které posouvají vlnovou délku potřebnou k jeho aktivaci do nižších hodnot. V případě použití fotoreduktantu PPD (1-fenylpropan-1,2-dion) na 410 nm a v případě Lucirinu TPO (2,4,6-trimethylbenzoyl-defenylfosfinoxid) na 390 nm. Při použití takových látek se musí vybrat vhodná lampa s ohledem na použitý fotoreduktant pro iniciaci fotopolymerace [3,7,8]. Chemické struktury nejpoužívanějších iniciátorů jsou zobrazeny na obrázku 6. Chemické

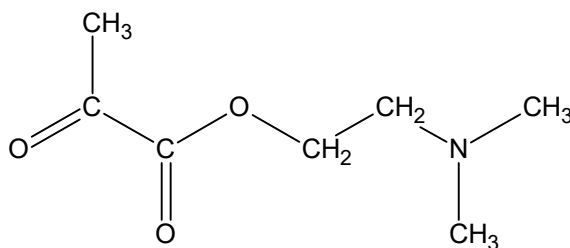
struktury nejčastěji používaných akceleratorů a fotoreduktantů jsou znázorněny na obrázcích 7 a 8.



Obrázek 6 Iniciátory: fotoiniciátor CQ–kafřchinon (vlevo), termicky aktivovaný iniciátor Dibenzoylperoxid (uprostřed), fotoiniciátor BME (vpravo)



Obrázek 7 fotoreduktanty: PPD (vlevo) a Lucirin TPO (vpravo)



Obrázek 8 akcelerator DMAEMA

## 2.2 Typy radikálové polymerace

Podle způsobu iniciace dělíme polymerační reakce na několik základních typů. Polymerace methakrylátů probíhají výhradně radikálovým způsobem a rozdíly mezi jejich iniciacemi popíše následující odstavec. Strukturní charakter dimethakrylátových monomerů umožňuje, aby jejich polymerace mohla probíhat radikálovým způsobem, jelikož tyto monomery obsahují dvojnou vazbu. Dvojná vazba je tvořena dvěma typy elektronů. Tyto vazby tvoří  $\sigma$  a  $\pi$  elektrony. Vnitřní pozici, tvořící stabilní vazbu zaujímají elektrony  $\sigma$  a vnější pozici ve vazbě zase elektrony  $\pi$ , ty jsou díky své pozici velmi ochotné reagovat a účastnit se chemických vazeb. Pro nastartování reakce je nutné, aby vznikly primární volné radikály. Ty mohou být generovány základními třemi typy:

- Zaprvé mohou vzniknout termickým či fotolytickým štěpením dvojných vazeb, které jsou rozštěpeny buď urychlenými elektrony, rentgenovým zářením nebo  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  zářením.
- Zadruhé mohou vznikat homolytickým štěpením termolabilních či fotolabilních sloučenin. Jedná se o více používané termíny – termické iniciátory a fotoiniciátory.

- V poslední řadě jde o vznik radikálů vlivem rozpadu látek, kdy se jedná o redoxní iniciační systémy. Často jako samovolný a nežádoucí proces.

Jednotlivé konkrétní případy iniciace, propagace a terminace jsou rozepsány v kapitole Mechanismus vytvrzení 2.3.1. [9].

### 2.2.1 Radikálová fotopolymerace

Nejvýznamnějším způsobem polymerace je iniciace světlem. V případě této radikálové fotopolymerace dochází k absorpci fotonu látkou citlivou na světlo. Foton musí mít přesnou vlnovou délku, na kterou je daná látka citlivá, aby došlo k absorpci. Absorpce fotonu vyvolá homolytické štěpení vazby a vzniknou dva radikály. Vzniklé látky a řetězce účastníci se polymerace jsou radikály. Intenzita záření absorbovaná systémem se řídí Lambert-Beerovým zákonem:

$$I_a = I_0(l - e^{-\varepsilon l[S]}) \quad (7)$$

který popisuje závislost absorpce záření na parametrech materiálu, kde  $I_a$  je intenzita záření [ $\text{W}/\text{cm}^2$ ],  $I_0$  intenzita dopadající na vzorek [ $\text{W}/\text{cm}^2$ ],  $l$  je délka optické dráhy [cm],  $[S]$  je koncentrace molekul [ $\text{mol}/\text{cm}^3$ ] mající koeficient zhášení  $\varepsilon$  [10]. Aktivační energie fotoiniciovaných procesu se pohybuje mezi 16–32 kJ/mol a její hodnoty jsou téměř nezávislé na teplotě [11].

#### *Zdroje záření*

Častými zdroji pro aktivaci iniciátorů zářením jsou rtuťové obloukové lampy, a to hlavně v případě jejich testování. Mezi používané zdroje řadíme taky xenonové a rtuťovo-xenonové obloukové lampy. Mezi velmi populární v praxi používané zdroje záření patří LCU světlem vytvrzující jednotky. Ty jsou založené na fyzikálním principu využívající halogeny. Kvůli některým svým nevýhodám je jejich používání pomalu na ústupu. Mezi nevýhody patří černání žárovky a značná ztráta odrazivosti reflektoru. Bohužel nemají filtr ani kontrolu kritické hodnoty ozáření a pro se začínají značně využívat LED světlo emitující diody. Ty nevyužívají žhavené vlákno ale dopované polovodiče s p-n přechodem. Aby LED dioda emitovala modrou složku záření využívá se látky azidu galia. Pro soustředění paprsku se používá polymerní čočka propustná pro tuto část spektra. Jelikož mají takovéto uspořádání a díky specifickým vlastnostem azidu galia, nepotřebují žádný filtr [10].

V případě LCU a obloukových lamp je nutné použití filtru, který odstíní přebytečnou část spektra. Bez použití filtru by docházelo k ozáření v oblasti infračerveného spektra, což by značně zvyšovalo nárůst teploty. Další část spektra, které musí být odstíněna je UV část. V případě osvětlení částí UV spektra by docházelo k zbytečnému a nežádoucímu poškození biologické tkáně [4,6,12].

### 2.2.2 Polymerace iniciovaná teplem

Hlavním rozdílem je, že při polymeraci iniciované teplem dochází k rozpadu iniciátoru na dvě složky, které jsou obě reaktivní a mohou spustit reakci. Stejně jako u radikálové polymerace dochází k homolytickému štěpení termolabilních molekul. Mezi takové látky řadíme hlavně organické peroxidové iniciátory. Mezi ně patří dibenzoyl peroxid (DBP, obrázek 6) nebo t-butylperoxymaleinová kyselina. Takové iniciátory se rozdělují na nízkoteplotní a vysokoteplotní iniciátory podle teploty, při které se aktivují a případně použití širokého pásma teplot se používá více iniciátorů. Polymeraci dimethakrylátových monomeru

(pobodně jako u styrenu) lze iniciovat pouze teplem v inertní atmosféře dusíku za nepřístupu světla. Případně lze polymeraci iniciovat i v atmosféře vzduchu za většího zvýšení teploty. Při tomto jevu nastartování reakce způsobují přítomné látky vzniklé jako produkty z oxidačního degradačního procesu. Jde tedy o samovolnou radikálovou reakci iniciovanou teplem. Tohoto jevu se v technické praxi nevyužívá a místo toho funkci iniciátorů zastupují fotolabilní a termolabilní látky, které proces řídí a nedochází k jeho samovolnému průběhu [11,12,13].

## 2.3 Kinetika reakcí

Pro pochopení kinetických dějů a vlivů na vlastnosti výsledného materiálu je potřeba rozepsat tuto kapitolu do jednotlivých sekcí. K hodnocení kinetiky polymerací se používá nejčastěji rychlost reakce a stupeň konverze. Intenzita osvětlení modrou složkou světla, teplota a iniciační systém jsou hlavními faktory, které ovlivňují konverzi vytvrzené pryskyřice [4,17].

### 2.3.1 Mechanismus vytvrzení

Vytvrzování dimethakrylátů probíhá adiční radikálovou reakcí, při téhle reakci nevzniká žádný nízkomolekulární produkt, jako je tomu u polykondenzace. Polyadice má tři základní fáze: iniciaci, propagaci a terminaci. Tato reakce může být urychlena zvýšením teploty, intenzity záření nebo vyšším množstvím radikálů, potřebných k reakci. Pro popsání mechanismu vytvrzení je důležité uvést několik základních faktů. Nutný je iniciační systém, který pro radikálovou reakci obsahuje nejčastěji kafrechinon a terciální alifatický amin. Tyto látky se používají, protože dimethakryláty obsahují divinylové skupiny, které následně po expozici světlu o vlnové délce 460 nm (modrá složka) začnou tvořit zesíťovaný polymer.

#### *Iniciace*

V první fázi iniciace polymerační reakce nastává k vzniku primárních volných radikálů. Z iniciátoru vznikají dva radikály. Oba jsou schopny iniciace reakce. Jde o energeticky nejnáročnější proces a probíhá nejpomaleji. Obecný zápis používaný pro rozpad iniciátoru je:

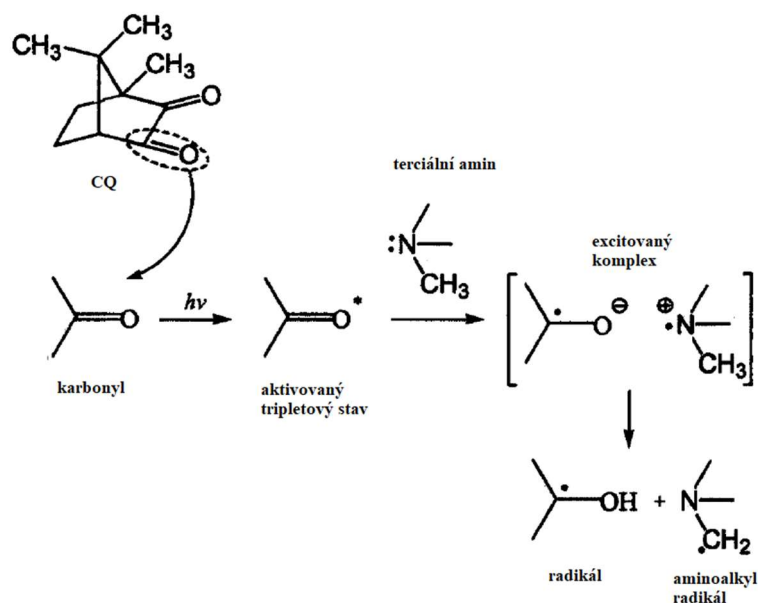


kde I je vystupuje jako iniciátor,  $k_d$  vystupuje jako rychlostní konstanta reakce vzniku iniciátoru a  $R^*$  zastupuje primární volné radikály. Iniciační reakce má obecný zápis:

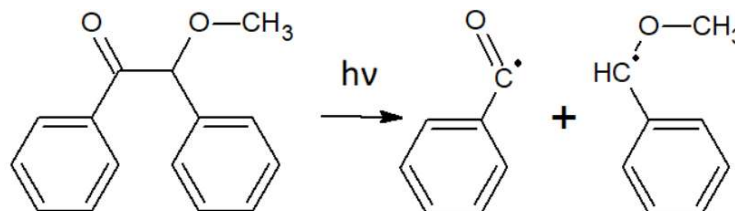


kde  $R^*$  zastupuje primární volné radikály, M pro monomer a  $RM^*$  symbolizuje jejich produkt.

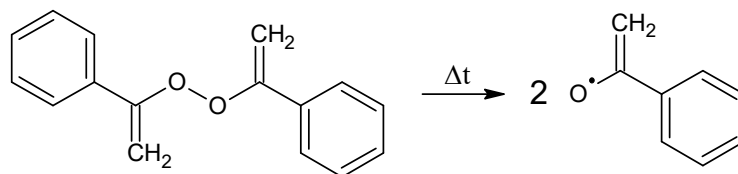
Radikál je látka obsahující volný elektron. Ten atakuje dvojnou vazbu ve vinylové skupině naváže na monomer, což způsobí přesun elektronů a z druhé funkční vinylové skupiny se stane radikál. Vznik volných radikálů kafrechinonu je popsán na obrázku 9, kdy dochází k absorpci záření o vlnové délce 468 nm karbonylovými skupinami. Terciální amin vystupuje do reakce jako donor elektronu, čímž zajistí vznik volného radikálu z kafrechinonu. Již jedna skupina takto volného radikálu může sloužit následné propagaci a navázení stovek až tisíců monomeru do polymerního řetězce. Vznik radikálu benzoylperoxidu na obrázku 10, a vznik radikálu v případě BME na obrázku 11.



Obrázek 9 Schéma vzniku radikálů pomocí kafarchinonu a terciálního aminu [6]



Obrázek 10 Schéma vzniku radikálů pomocí BME [6]



Obrázek 11 Schéma vzniku radikálů pomocí benzoylperoxidu [2]

### Propagace

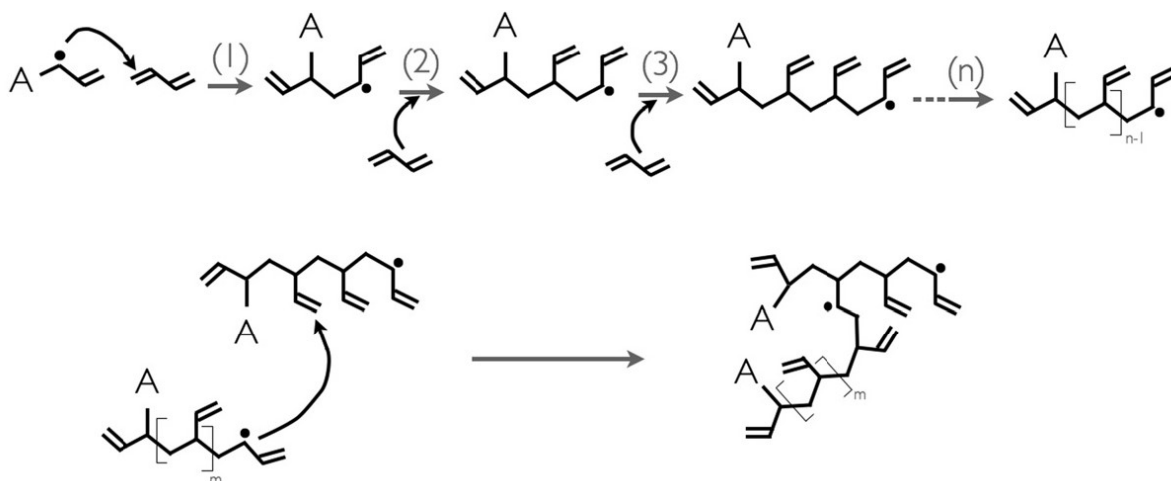
V této fázi radikálem aktivovaný monomer začne atakovat další monomery a dojde k prodlužování monomerního řetězce. Tento krok se mnohonásobně opakuje v řádu odvíjejícím se na koncentraci monomerů. Za obecného předpokladu, že se rychlostní konstanta reakce nemění v závislosti na změně délky řetězce používá se obecný zápis:



atd.



kde  $RM_2^*$ ,  $RM_3^*$  a  $RM_{n-1}^*$  znázorňují narůstající řetězec a  $RM_n^*$  znázorňuje výsledný řetězec vzniklý propagací pro  $n$  opakování. [2,3,6]. Tento děj a propojení vznikajících řetězců je znázorněno na obrázku 12, kde A značí aktivovaný komplex kafarchinonu a aminu.



Obrázek 12 Schéma propagace při polymeraci dimethakrylátových látek a navzájem se propojující řetězce [18]

Dimethakryláty se řadí mezi monomery s nejvyššími hodnotami rychlostí polymerace společně s methylylamidy a vinylacetáty [11].

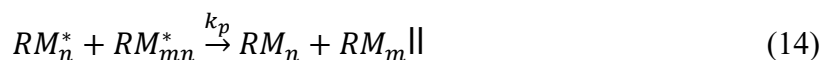
### Terminace

Terminační proces, při kterém končí reakce, nastává ve chvíli, kdy dochází k reakci mezi dvěma radikály. Je to nejrychlejší proces a probíhá v době maximálně několika sekund. Přesto je z hlediska mnoha matematických výpočtů pro zjednodušení ztotožněna s rychlostí iniciace. Při terminaci je zjevné, že molekulový řetězec nebo případně molekulová síť na sebe přestane navazovat další molekuly a molekulová hmotnost přestane růst. V tento moment, pokud se mezi těmito látkami vytvoří jednoduchá vazba, tak se jedná o terminaci rekombinací, která má obecný zápis:



popisující spojení dvou řetězců s růstovými centry makromolekul k jejich společnému vytvoření kovalentní vazby.

Pokud při reakci dvou radikálů vzniknou dva oddělené řetězce, jde o terminaci disproporcionací, která má obecný zápis:



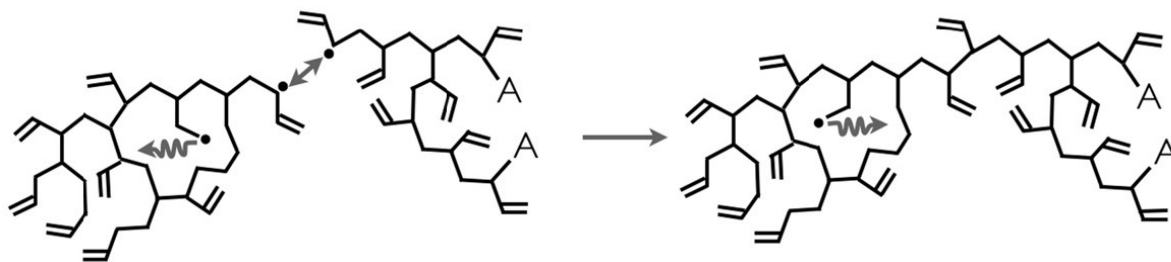
kde  $RM_n$  znázorňuje řetězec ukončený kovalentní vazbou a  $RM_m \parallel$  řetězec ukončený dvojnou vazbou.

Třetí možnost, jak může dojít k ukončení řetězce je transferem, kdy dochází k ukončení řetězce a přenesení aktivního centra na jinou molekulu. Může docházet k přenosu na rozpouštědlo, přenašeč, jiný monomer nebo na jiný polymerní řetězec. Takovéto přenosové reakce nemají vliv na kinetickou délku řetězce, kterou definuje počet růstových kroků, ale přenosové reakce ovlivňují polymerační stupeň řetězce. Přenosové reakce nejsou častým jevem u dimethakrylátu a případně musí být selektivně řízeny [9,18,19].

Může dojít zablokování radikálu okolními řetězci, které už jsou spojeny a nejsou schopny pohybu. V té chvíli je radikál uvězněn v rigidní struktuře a nemůže už nadále reagovat. Takto zablokovaná centra jsou důvodem, proč je obtížné dosáhnout stoprocentní hodnoty konverze. Terminační proces může trvat i několik měsíců, protože životnost aktivovaných fotoiniciátorů



může dosáhnout až půl roku (záleží na způsobu skladování). Probíhá však už v minimální míře. Schéma terminace je znázorněno na obrázku 13, kde šedé šipky naznačují pohyblivost řetězců [20].



Obrázek 13 Schéma terminace při polymeraci dimethakrylátových látek a znázornění zablokovaného radikálu na řetězci [18]

### 2.3.2 Reakční rychlost

Stanovení polymerační rychlosti slouží ke sledování reaktivity a životnosti excitovaného komplexu vzniklého interakcí kafrechinonu a terciálního aminu. V případě excitovaného komplexu slouží koncentrace karbonylových skupin, pokud nesledujeme polymeraci z hlediska iniciátoru, ale celého systému používá se koncentrace methakrylátových skupin. Pokud se použije pouze systém bez terciálního aminu, k polymeraci dojde, ale za podstatně nižší polymerační rychlosti. Polymerační rychlost se obecně pro homogenní systémy stanovuje jako změna koncentrace spotřebovaného monomeru  $d[M]$  dané látky v čase  $dt$ , popisující taky vztah:

$$R_p = \frac{d[M]}{dt} \quad (15)$$

a je stanovována pomocí reakčního tepla, měřeného při vytvrzování dimethakrylátů. K tomuto stanovení slouží metoda DSC, popř. jako DPC (DSC s funkcí fotokalorimetrie).

Pokud se více zaměříme na vysoce viskózní systémy, lze využít k porozumění kinetiky i difúzní konstantu pro popsání času, kdy je potřeba, aby se k sobě molekuly kafrechinonu a terciálního aminu dostaly. Popisuje vztah pro výpočet difúzního koeficientu:

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau} \quad (16)$$

kde  $\delta$  je čas potřebný k výměně pozic molekul a  $\tau$  je čas vzdálenosti spojený s efektivní velikostí molekuly potřebnou pro tento přesun. Difúze volných radikálů je důležitá hlavně po dobu propagace.

Pokud chceme urychlit reakci stačí zvýšit intenzitu osvitů nebo zajistit, aby systém obsahoval vyšší množství iniciátoru. Což sice zvýší polymerační rychlost, ale zkrátí délku polymerních řetězců. Popřípadě lze použít jiný amin a zjistit, zda reakce probíhá rychleji nebo pomaleji. Při porovnávání záznamů reakčního tepla z DSC se projeví rychlejší reakce posunutím maxima do nižších hodnot na ose času. V případě příliš vysoké koncentrace iniciátoru dochází ke zpoždění, protože se zvýší terminační rychlost. Důvodem zlepšené mobility mezi krátkými řetězci a dojde k posunu maxima do vyšších hodnot [20,21].

V případě systémů, které obsahující více podobných složek různé struktury (např. více různých methakrylátových monomerů), lze charakterizovat průběh polymerační rychlosti podle upraveného vztahu:

$$R_p = \frac{d[M]}{dt} = \frac{Q \cdot \rho}{\Delta H_p} \quad (17)$$

kde Q je tepelný tok [W.g<sup>-1</sup>], ρ je směsná hustota [g.l<sup>-1</sup>] a ΔH<sub>p</sub> je reakční teplo polymerace [J.mol<sup>-1</sup>] [22].

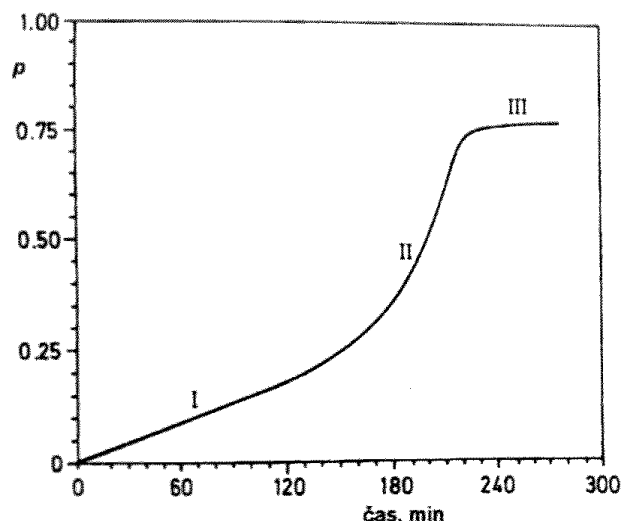
Při zohlednění vlivu struktury aminů a iniciačního procesu na rychlost polymerace se využívá vztah:

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{0.5}} \cdot [M] \cdot (I_a \cdot \phi_i)^{0.5} \quad (18)$$

kde k<sub>p</sub> a k<sub>t</sub> jsou rychlostní konstanty propagace a terminace, [M] zastupuje koncentraci, I<sub>a</sub> je intenzita absorbovaného světla a φ<sub>i</sub> je kvantový výtěžek iniciačního procesu [14].

### Trommsdorffův efekt

V celé kapitole jsou popisovány vztahy pro polymerační rychlost odvozenou pro nízké koncentrace monomerů. Trommsdorffův efekt popisuje vliv zvyšování viskozity v průběhu polymerace na polymerační rychlost. Tento jev se projevuje při blokové polymeraci dimethakrylátů. Viskózní prostředí rychlost polymerace iniciace ani propagaci neovlivňuje, ale snižuje rychlost terminace, což má za důsledek zvýšení polymerační rychlosti a neméně důležité střední molekulové hmotnosti. Průběh je doložen na obrázku 14.



Obr. 34

Trommsdorffův efekt při blokové polymeraci methylnmethakrylátu

- I – lineární průběh
- II – zvýšení  $R_p$  v důsledku snížení rychlosti terminace
- III – zastavení reakce z důvodu zesklnění reakčního media

Obrázek 14 Graf znázornění Trommsdorffova efektu [9]

### Teplotní závislost rychlostních konstant

Všechny výše zmíněné rychlostní konstanty jsou závislé na teplotě systému. Každá individuální konstanta se řídí Arrheniovým zákonem ve znění:

$$k_p = A_p e^{-E_p / RT} \quad (19)$$

kde A<sub>p</sub> je entropický faktor, E<sub>p</sub> je aktivační energie reakce, R univerzální plynová konstanta [J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>] a T je teplota [K]. Při zohlednění pre-exponenciálního faktoru teplotní závislosti a všech jednotlivých rychlostních konstant se využívá tvaru:

$$R_p = k_p \left( \frac{2k_{df}}{k_t} \right)^{0.5} \cdot [M][I]^{0.5} \quad (20)$$

kde k<sub>p</sub>, k<sub>t</sub> a k<sub>d</sub> jsou rychlostní konstanty [l.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>], [M] koncentrace monomeru [mol/l] a [I] koncentrace iniciátoru [mol/l] [9,19].

### 2.3.3 Stupeň konverze

Monomery se při vytvrzení začnou na sebe vázat a tvořit zesíťovaný polymer. Při tomto ději se část pryskyřice naváže do pevné polymerní sítě a některé vinylové skupiny zůstanou nezreagované, protože dojde k blokování skupin již rigidní zesíťovanou strukturou, tento poměr se nazývá stupeň konverze. Další možností je použití příliš nízké koncentrace iniciátoru. Jde tedy o poměr zreagovaných a nezreagovaných skupin. K stanovení této hodnoty v reálném čase nejčastěji slouží metoda DSC (diferenční kompenzační kalorimetrie). Další metodou pro sledování se využívá NIR s Fourierovu transformací (infračervená spektrometrie v blízké oblasti spektra), která sleduje vibrační stavy molekuly a zaznamenává je do spektra vibračních stavů. Metoda DSC zkoumá reakční teplo a metoda NIR se používá ke kvantitativnímu stanovení vazeb ve vzorku. Čím vyšší je stupeň konverze, tím bývá lepší materiál z hlediska mechanických vlastností a vydrží déle v dutině ústní bez nutnosti oprav [1,4,6].

Dosažení vyšší hodnoty stupně konverze lze pomocí vyšší intenzity UV záření a doby osvitů. Zvýšení stupně konverze lze i zvýšením teploty (vhodná teplota 70 °C), což ovšem není využitelné ve stomatologii při aplikaci v dutině ústní. Stupeň konverze lze zvýšit i zvýšením poměru kafrechinonu/terciálního aminu. Podle zkoumání stupeň konverze monotónně stoupá při použitím molárním poměru 1:2 nebo 1:3. Maximálních hodnot konverze lze dosáhnout tzn. dovytvřováním, kdy se zvýší teplota vytvrzeného systému. To způsobí uvolnění radikálů, uzavřených uvnitř vytvrzené polymerní sítě a umožní jim to dodatečně reagovat s nezreagovanými monomery. Pokud jde o použití monomeru, který má vlastnosti rozpouštědla, je proces dovytvřování méně efektivní než u systémů, které tyto monomery neobsahují. Jedná se například o monomer TEGDMA. Typická maximální konverze těchto materiálů při homopolymeraci se pohybuje mezi 55–75 % [1,4,6].

Stupeň konverze se označuje  $C$  je stanoven podle vztahu:

$$C = 100 \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta Q_t} [\%], \quad (21)$$

z poměru tepla měřeného při polymerační reakci  $\Delta Q$  [J/g] a teoretického tepla  $\Delta Q_t$  [J/g] při 100 % konverzi [13,24].

Ke stanovení konverze je potřeba vypočítat teoretické vytvrzovací teplo  $\Delta Q_t$ , to se v případě použití více různých monomerů počítá dle vztahu:

$$\Delta Q_t = \frac{2 \cdot \Delta Q_0}{100} \cdot \left( \frac{100-X}{M_B} - \frac{X}{M_T} \right) [\text{J/g}], \quad (22)$$

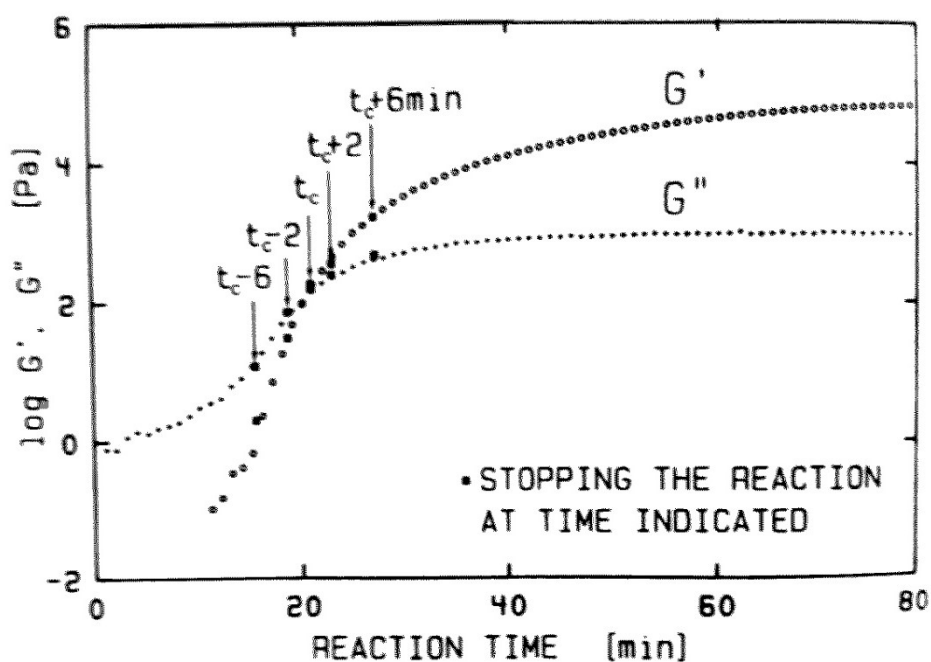
kde  $\Delta Q_0$  je teplo polymerace dimethakrylátových monomerů (hodnota je 13,3 kcal/mol),  $X$  jsou hmotnostní procenta monomeru Bis-GMA,  $M_B$  je relativní molekulová hmotnost monomeru Bis-GMA a  $M_T$  je relativní hmotnost monomeru TEGDMA. Tento vztah lze aplikovat i na ostatní dimethakryláty, poté je nutno použít relativní molekulovou hmotnost a hmotnostní procenta monomerů v daném systému. Lze aplikovat i pro více než jen dvousložkový systém [13].

### 2.3.4 Bod gelace

Průběhu polymerace dochází k bodu gelace, kdy se celý polymerní systém propojí v jednu celistvou polymerní síť. Nejprve dochází k spojování polymerních řetězců v jednom bodu. Následně dochází ke spojování těchto propojených řetězců a vzniku uzlů. V poslední řadě dojde k celkovému propojení skládáním lamel z polymerních řetězců na sebe. Gelace

může být způsobena u polymerů způsoby, jako jsou změny teploty, fázová separace blokových kopolymerů, tvorbou ionomerů, krystalizací nebo polymeračním síťováním [19,25,26].

Mezi polymerační síťování spadají fyzikálně termoreverzibilní síťování a chemické termosetické síťování. Aby takovému síťování došlo, musí vzniknout alespoň dva uzly na každý polymerní řetězec. Stanovení tohoto bodu v průběhu polymerace lze stanovit, pokud dojde při měření k protnutí křivek dynamického a ztrátového smykového modulu. K tomu může dojít, protože se zvyšující se viskozitou v průběhu polymerace dochází k zvyšování molekulové hmotnosti a taky ztrátového modulu. Hodnoty dynamického modulu rostou více než hodnoty ztrátového modulu, a tak dojde k tomu, že dynamický modul nabyde vyšších hodnot. Obrázek takového stanovení z dynamického modulu  $G'$  a ztrátového modulu  $G''$  [19].



Obrázek 15 Graf znázornění vyhodnocení bodu gelace pro tvoření polymerní sítě [19]

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Byly připraveny viskózní vzorky dimethakrylátových systémů, které byly následně při měření vytvrzeny. V průběhu měření byly sledovány změny vlastností těchto materiálů a děje, které při tomto procesu probíhaly. Další vzorky byly vytvrzeny ve fotokomoře a následně měřeny.

#### 3.1 Použité dimethakrylátové systémy

Pro přípravu vzorků byly použity dimethakrylátové monomery obsahující dva nebo tři monomery. Každý systém obsahoval i iniciátor a fotoreduktant. Materiály pro experiment poskytla společnost ADM, a.s., která vyrábí lékařské a dentální materiály. Dodavatelem těchto použitých materiálů je obchodní společnost Esschem Europe sídlící ve Velké Británii. Tato firma se specializuje na práškové akryláty a jejich viskózní systémy.

Byly připraveny dva systémy viskózní systémy obsahující dimethakrylátové monomery. Jeden systém obsahoval monomery Bis-GMA a TEGDMA a k vzorku byl přidáván přídavek monomeru HEMA. Iniciační systém obsahoval dvě složky. Použitý iniciátor obou systémů byl kafrechinon a fotoreduktant byl DMAEMA 2-(dimethylamino)ethylmethacrylát. Druhý systém obsahoval monomery UDMA a TEGDMA a bylo přidáno plnivo NANOCRYL D 322. Jedná se o disperzi obsahující koloidní siliku s dvojfunkčními monomery UDMA a TEGDMA. Koloidní silika je s monomery v poměru 50:50. Monomery jsou ve vzájemném hmotnostním poměru 20:80. Průměr částic siliky se pohybuje okolo 20 nm. Nemá žádnou speciální úpravu. Vlastnosti použitých monomerů jsou zaznačeny v tabulce 1. Vlastnosti použitých složek iniciačního systému a plniva jsou zaznačeny v tabulce 2. Hodnoty zapsané do tabulek byly použité dle doložených zdrojů a případně bezpečnostních listů [27,28,29,30].

Tabulka 1 Fyzikální a chemické vlastnosti použitých methakrylátových monomerů

monomer	molární hmotnost M [g/mol]	hustota $\rho$ [g/ml]	viskozita $\mu$ [mPa.s]	monomerní $T_g$ [°C]
Bis-GMA	512,6	1,151	500 000 – 800 000	171
TEGDMA	286,3	1,072	100	65
HEMA	130,1	1,073	8,4	102
UDMA	470,0	1,110	5 000 – 10 000	235

Tabulka 2 Fyzikální a chemické vlastnosti iniciačního systému a plniva

materiál	molární hmotnost [g/mol]	hustota [g/ml]
Nanocryl D 322	60,08	1,300
kafrechinon	166,22	1,003
DMAEMA	157,21	0,933

Hodnoty z těchto tabulek byly použity pro potřebné výpočty v přípravě receptur daných systémů, stanovení teoretického tepla a rychlosti polymerační reakce.

##### 3.1.1 Poměry monomerů ve zkoumaných systémech

Polymerní monomery se skladují ve světle nepropustných nádobách, protože může docházet k samovolné polymeraci. K potlačení tohoto děje byly monomerní materiály i připravené systémy v průběhu experimentu uloženy v chladu a zakryty alobalem. Byly použity čtyři monomery, jejich vlastnosti jsou popsány výše v tabulce 1. Nejprve bylo

rozhodnuto, že do systému Bis-GMA/TEGDMA se bude přidávat další monomer HEMA jako přídavek 5 %, 10 % a 15 % hm. celkové hmotnosti vzorku a budou sledovány změny. Molární poměr těchto dvou monomerů byl nastaven na 1:1. Předpokladem byla výrazná změna konverze, protože monomer HEMA by neměl být tak vhodně mísitelný jako pouze systém, který obsahuje pouze viskózní monomer Bis-GMA s monomerem TEGDMA, který má výhodné rozpouštěcí vlastnosti. Tyto systémy mají označení dále BTH.

Druhý systém obsahuje monomery UDMA a TEGDMA. Samotné monomery mají nízkou viskozitu. Přidání plniva evidentně zvyšuje výrazně viskozitu systému, jelikož samotné monomery mají nízké hodnoty viskozity. V případě dispergovaného plniva dosahuje tato hodnota 10 000 mPa.s. Toto bylo zřetelné i při zpracování. Poměr, ve kterém byly monomery smíchány byl určen podle poměru obsaženého v disperzi siliky. Hmotností poměr byl nastaven na 1:4 UDMA/TEGDMA. Koloidní silika byla přidávána v hmotnostních přídavech 1 %, 5 % a 10 %. Tyto systémy mají dále označení UTS.

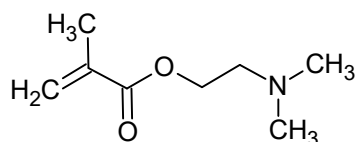
Jednotlivé vzorky jsou od sebe rozlišeny označením procent podle přídatku. Podrobné receptury jsou znázorněny v tabulce 3.

*Tabulka 3 Receptury jednotlivých systémů podle navážky*

systém	BTH	BTH	BTH	BTH	UTS	UTS	UTS	UTS
přídavek [%]	0	5	10	15	0	1	5	10
Bis-GMA [g]	7,10	7,10	7,10	7,10	–	–	–	–
TEGDMA [g]	12,71	12,71	12,71	12,71	4,00	3,92	3,80	3,60
HEMA [g]	0,00	1,00	2,00	3,00	–	–	–	–
UDMA [g]	–	–	–	–	16,00	15,68	15,20	14,40
Nanocryl D 322 [g]	–	–	–	–	0,00	0,40	2,00	4,00
kafrcinon [g]	0,10	0,10	0,10	0,10	0,08	0,08	0,08	0,08
DMAEMA [g]	0,09	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08

### 3.1.2 Iniciační systém a plnivo

Pro experiment byl použitý fotoiniciátor kafrcinon. Tato látka je prášková a má světle žluté zbarvení. Podobně jako dimethakrylátové monomery musí být tato látka uchovávána ve světle nepropustné nádobě, aby nedocházelo k jejímu rozpadu nebo degradaci. Použitý fotoreduktant byl DMAEMA. Znázorněn na obrázku 16.



*Obrázek 16 Chemická struktura fotoreduktantu DMAEMA*

Jde o průhlednou, nízko viskózní kapalnou látku, která má výrazný nelibý odér. Molární koncentrace iniciátoru a fotoreduktantu byla zvolena 1:1. Iniciační systém se musí v dimethakrylátové matrici důkladně rozmíchat, jinak by byla nehomogenní koncentrace iniciátoru v materiálu, což by znehodnotilo celé měření. Kombinace těchto látek byla zvolena, protože ji firma ADM, a.s. používá.

## 3.2 Příprava vzorků

Vzorky byly připravovány podle domluvených receptur nejprve ve formě viskózní matrice, která byla chystána v krátkých intervalech před jednotlivými měřeními. Jednotlivá měření probíhala zhruba v intervalu jednoho týdne po připravení viskózní matrice. Z této matrice byla připravena i testovací tělíska, která byly proměřena do jednoho měsíce od vytvrzení.

### 3.2.1 Viskózní vzorky

Vždy než došlo k manipulaci s materiály nebo byla započata příprava vzorků, byly zastíněna okna a zhasnuto světlo. Z toho důvodu, aby nezačala polymerace při smíchání iniciátoru s monomery.

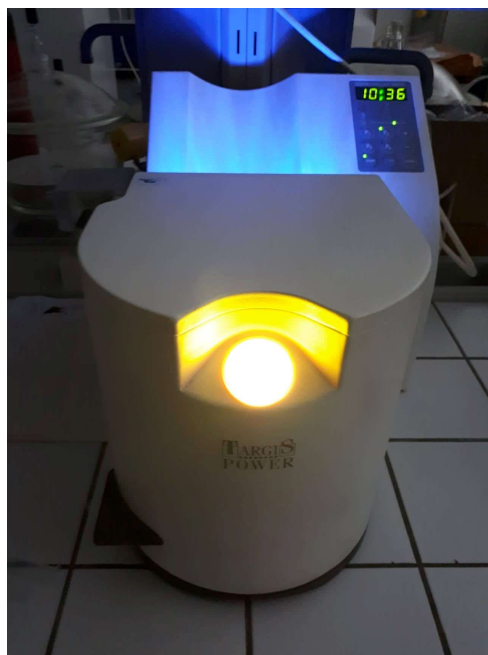
Nejprve proběhla temperace v sušárně na 60 °C po dobu minimálně hodinu, aby šlo přesunout viskózní monomery ze zásobních lahví. Pro minimalizaci chyby různými váženími byly monomery TEGDMA/Bis-GMA naváženy ve větším množství (dohromady 100 g) a následně míchány na magnetické míchače po dobu 30 min. Homogenita byla sledována v průběhu. Nejprve došlo k zakalení směsi a okolo 20 min se stala směs průhlednou, což svědčilo o homogenním smíchání těchto složek. Následně byla takto připravená směs rozdělena po 20 g do kádinek, kde k nim byla přidána navážka monomeru HEMA a iniciační systém. Obzvláště bylo dbáno, aby v průběhu přípravy kafrechinon a DMAEMA, aby neulpěli na stěnách, v tom případě byl vytvořen nový vzorek. Vzorek byl umístěn na magnetickou míchačku, kde probíhalo míchání dalších 30 min. V průběhu bylo pozorované mírné zakalení směsi s přídavkem HEMA. Promíchaná směs byla čirá a průhledná se žlutým zabarvením od kafrechinonu.

Vzorky byly následně zakryty parafilmem do zakryté kádinky alobalem. Mezi měřeními a přípravou byly vzorky skladované v chladu.

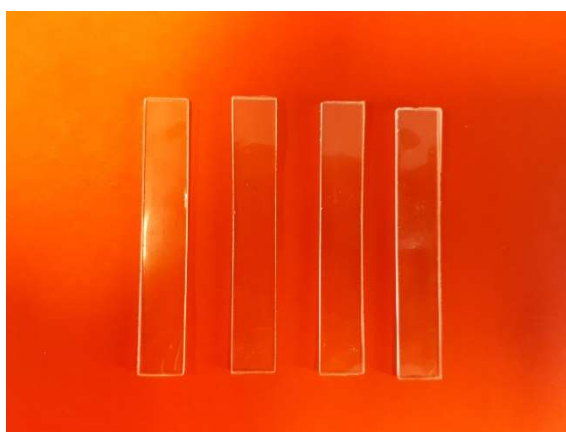
Příprava vzorků obsahující siliku měla podobný postup. Bylo naváženo množství monomerů UDMA/TEGDMA a proběhlo míchání taky 30 min. V průběhu došlo k znatelně menšímu zakalení než v případě první řady a následným mísením došlo znovu k zprůzračnění směsi. Pouze pro referenci bylo naváženo následně 20 g této směsi, ostatní navážky byly nižší k přídavku iniciačního systému a odpovídajícímu množství plniva. Poté byl vzorek znovu 30 min míchán. Z důvodu sledování citlivé fotopolymerační reakce byly pro potřeby měření a hlavně metody DSC a reologie vytvořeny nové sady vzorků, aby se co nejvíce omezil vliv stáří vzorku.

### 3.2.2 Vytvrzené vzorky

Viskózní materiály, které byly připraveny v kapitole výše, byly použity pro přípravu testovacích trámečků pro následné měření metodou DMA. Po naplnění formy byl materiál přikryt tenkou vrstvou celofánu, aby nacházelo k inhibici fotopolymerace kyslíkem v průběhu vytvrzování na jeho povrchu. Přikrytí taky napomáhalo tvorbě rovnoměrného povrchu tělíska. Po přesunutí do fotokomory Targis Power od firmy Ivoclar byl vzorek vytvrzen v režimu osvětlení 10 min a následně 1 min chlazení. Fotokomora je na obrázku 17 a příklad vytvrzených vzorků na obrázku 18.



*Obrázek 17 Fotokomora od firmy Ivoclar pro vytvrzení vzorků na DMA*



*Obrázek 18 Testovací trámečky pro DMA – světle žluté barvy na oranžovém pozadí*

### **3.3 Charakteristika a testování**

Byly použity přístroje pro charakteristiku a testování – fotokalorimetr, fotoreometr a DMA. Pro fotokalorimetr a fotoreometr byly použity systémy viskózní a pro DMA vytvrzené z fotokomory.

#### **3.3.1 Diferenční fotokalorimetrie (DPC)**

DPC je modifikovaná metoda metody DSC. Touto všestrannou termickou metodou, kterou lze charakterizovat při různých teplotách vzorky pevné i kapalně. V případě modifikace pro sledování fotonických procesu se nesleduje v závislosti na teplotě ale na čase. Nedochozí tedy k cílenému zahřívání nebo chlazení vzorku, ale je sledován tepelný tok. Teplota systému v tomto případě oproti klasické DSC zůstává v průběhu měření konstantní. Při této metodě je nejprve nastaven režim, při kterém se do vzorku a jeho reference teplo dodává nebo odebírá. Jak už název metody napovídá, vzorek kompenzuje tento režim ohřívání (nebo chlazení) a vykazuje fázovou změnu, která je zaznamenávána. Slouží tedy k posouzení fázových přechodů, vytvrzování, tepelné kapacity, stabilit nebo teploty



degradace. Při hodnocení chování pryskyřic se sleduje hlavně kinetika chemických reakcí a teplota skelného přechodu. Měření probíhá v inertní atmosféře. Tato modifikace dovoluje ozáření UV záření, což umožní vytvářet světlem polymerní systémy obsahující iniciační systém se světlocitlivými iniciátory. Zdroje záření jsou popsány v kapitole výše 2.2.1. podkapitola Zdroje záření. Ze záznamu měření DPC lze využít hodnot tepelného toku pro výpočty ke stanovení parametrů reakční kinetiky. Maximum polymerační rychlosti odpovídá maximu píku v záznamu. Měření akrylátů nemůže probíhat v atmosféře kyslíku, protože kyslík inhibuje reakci a snižuje její polymerační rychlost [31,32].

V případě této práce bylo měřeno na kalorimetru s modifikací pro fotokalorimetrii. Nejprve došlo k nastavení obloukové lampy. Přednastavení rtuťové lampy bylo na 4 A a 100 V. Bylo vyčkáno do ustálené parametrů minimálně 5 min. Po ustálení, které se hodnoty pohybovaly okolo 3,5 A a 200 W. Ty byly v průběhu měření kontrolovány a výrazně se neměnily.

Byl použit dusík jako inertní plyn, průtok dusíku byl nastaven na 70ml/min. Mezi vzorkem a obloukovou lampou byl vložený skleněný pásmový filtr pro modré světlo s označením FSQ-BG40 o rozměrech 50,8×50,8 mm. Vzorek byl shora překryt leštěným křemenným sklíčkem o tloušťce 3,0 mm se středovým otvorem. Jde o leštěný SiO<sub>2</sub> typu Q1.

Měření probíhalo ve dvou režimech – krátkém a dlouhém osvit. Oba režimy měření byly nastaveny na ustálení teploty na 37 °C. Tuto teplotu držel kalorimetr na konstantní hodnotě po celou dobu měření. Po ustálení teploty na 37 °C byla zařazena doba pro stabilizaci systému na 3 min. Následně byla otevřena clonka pro obloukovou lampu a došlo k intenzivnímu osvitě vzorku po dobu 10 min, v případě dlouhé doby osvitě. Poté clonka zase zastínila obloukovou lampu. Záznam měření byl ještě dvě minuty po ukončení osvitě vzorku. V případě krátké doby osvitě byl čas pro systém BTH zvolen 10 s a pro systém UTS na 25 s. Byly měřeny všechny vzorky třikrát včetně jejich referencí. Použitý diferenční fotokalorimetr byl od firmy TA Instruments je na obrázku 15.



*Obrázek 19 Přístroj pro měření DPC od TA Instruments s reakční celou (vlevo) a část přístroje DPC sloužící pro nastavení obloukové lampy (vpravo)*

### 3.3.2 Fotoreologie

Ke studiu viskoelastických vlastností materiálu se používá reologie. Takové materiály mají vlastnosti spojeny jako Newtonovské kapaliny a elastické pevné látky. Příkladem takovýchto látek jsou všechny polymerní materiály. Tato metoda studuje vzájemný vztah mezi elasticitou, tokem a pohybem molekul. Pro polymery je taky metoda důležitá z hlediska studia molekulární relaxace a mechanického namáhání. Modely pro analýzu měření se používá pružiny a pístu, které jsou k sobě skládány k sobě sériově (dle Maxwella) nebo paralelně (dle Kelvina nebo Voigta) a případně tyto prvky se opakují. Rychlost namáhání je pak podle Kelvina popsána vztahem:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} \quad (12)$$

kde  $d\varepsilon$  je změna deformace,  $dt$  je změna času,  $\sigma$  napětí a  $\eta$  viskozita.

Experimentální měření se provádí nejčastěji při konstantní teplotě. Pro sledování relaxace napětí nejprve dojde k natažení vzorku a následně je sledována odezva popisující relaxaci. Reologická křivka popisuje tzn. „creep“ pro jehož stanovení se vkládá konstantní napětí a jsou sledovány změny rozměrů v závislosti na čase [33,34].

Přípravené vzorky byly měřené na reometru AR-G2 od TA Instruments. Nejprve došlo k zapnutí kompresoru a antivibračního stolu. Přístroj je umístěn na antivibračním stole pro zajištění kvality měření. Výchozí časy pro reologii byly odvozeny pomocí DSC z rozdílu času od počátku osvitu lampou do maxima píku byl stanoven čas pro každý systém.

Režim měření byl nastaven pro deformaci na 1 %, frekvenci na 1 HZ, intenzita osvitu na 0,1 %. Použitou geometrií reologického měření byla deska-deska. Osvit probíhal zespodu vzorku a byl nastaven na dobu 25 s pro BTH řadu a 10 s pro řadu UTS. Na začátku proběhlo krátké nastavení tzn. předsmykem. To se aplikuje pro vyšší kvalitu měření, výsledkem je například homogenní rozložení vzorku mezi deskami. Všechny vzorky byly měřeny dvakrát včetně jejich referencí. Měření probíhalo za laboratorní teploty. Měřené vzorky byly vytvořeny necelý týden před měřením a do té doby byly skladovány ve tmě a chladu. Měřicí přístroj je na znázorněn obrázku 19.



Obrázek 20 Fotoreometr AR-G2 od TA Instruments

### 3.3.3 Mechanicko-dynamická analýza (DMA)

Tato metoda se využívá pro sledování vzorků v teplotním režimu. V případě je sledována závislost na čase. Jde o analytickou metodu, kdy je vzorek namáhán a měří se jeho odezva. Slouží pro sledování teploty skelného přechodu, tlumení materiálu a viskoelastických vlastností. Mezi měřené parametry patří elastický a ztrátový modul, míru ztracené energie popisuje  $\tan\delta$ . Při měření zůstává frekvence konstantní. Nejvýznamnějším stanovením je stanovená teploty skelného přechodu. Tento jev je pozorovatelný, jelikož při něm dochází k změně pohyblivosti polymerních řetězců v materiálu. Při stanovování teplot skelného přechodu kopolymerů, bývá hodnota teploty kopolymeru skelného přechodu nižší než nejvyšší hodnota u monomerů. Časté je měření od záporných teplot. Geometrie měření je zvolena podle typu testovaného materiálu. Pro termosety se používá trojbodé uspořádání a pro termoplasty čtyřbodé. Mezi významné parametry ovlivňující měření patří geometrie měřené, teplotní režim, vlastnosti vzorku, upínací (axiální) síla a nastavení frekvence [35,36].

Měření proběhlo na přístroji RSA-G2 od firmy TA Instruments. Zvoleno bylo trojbodé uspořádání pro měření a byly proměřeny obě sady. Každý vzorek byl měřen alespoň dvakrát. Specifikace měření byla nastavena podle reference každého systému a bližší data experimentu jsou znázorněna v tabulce 4. K chlazení do záporných teplot bylo využito kapalného dusíku.

Tabulka 4 Experimentální parametry DMA zkoušky – trojbodý ohyb

systém	BTH	UTS
rozpětí podpěr	40 mm	40 mm
teplotní interval	-40 až 180 °C	-40 až 180 °C
rychlost ohřevu	3 °C/min	3 °C/min
frekvence	1 Hz	1 Hz
konstantní axiální síla	0,04 N	0,08 N
citlivost axiální síly	0,01 N	0,02 N
deformace	0,007 %	0,010 %
rozměry vzorků	1×8×50 mm	1×8×50 mm



Obrázek 21 přístroj DMA RSA-G2 od firmy TA Instruments

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

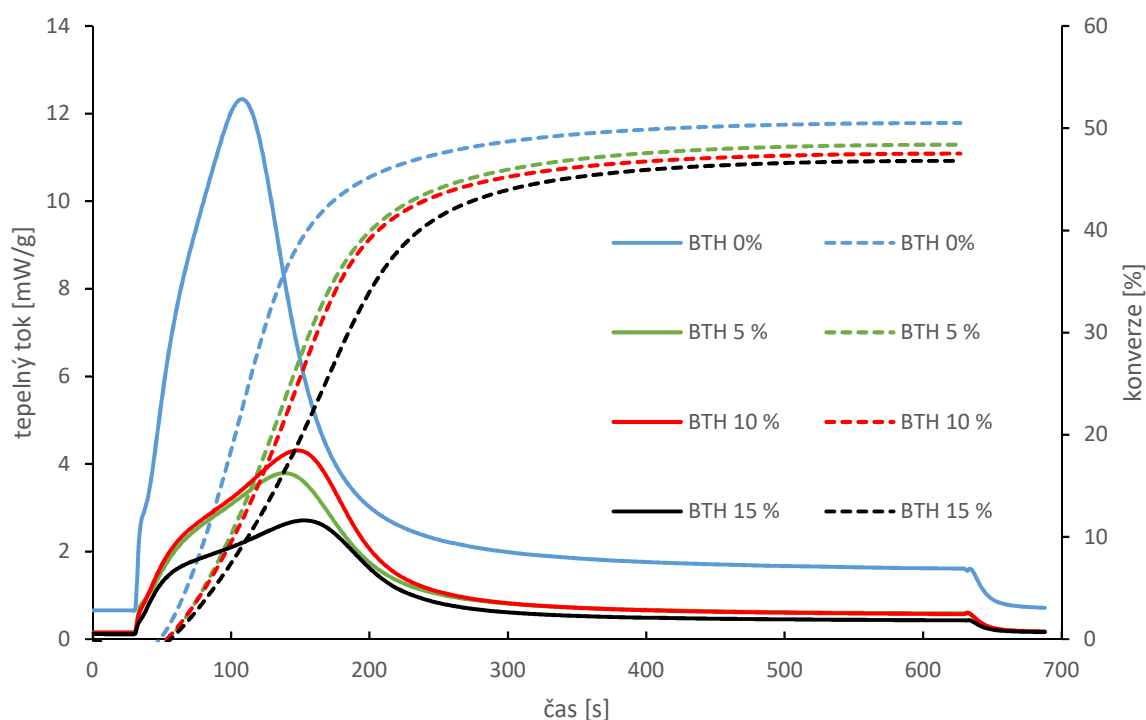
### 4.1 Diferenční kompenzační kalorimetrie – dle složení

Na základě získaných hodnot metodou DSC byly vytvořeny přehledy pro jednotlivé systémy, které znázorňují rozdílný průběh měřeného teplotního toku a vypočtené konverze jednotlivých vzorků. Viditelné na obrázcích 22 a 24. Pomocí těchto dat byly sestaveny i grafy závislosti polymerační rychlosti jednotlivých systémů a jsou viditelné na obrázcích 23 a 25. Průběhy polymerační rychlosti byly vypočteny pro oba systémy dle rovnic využívající směšné hustoty a reakčního tepla.

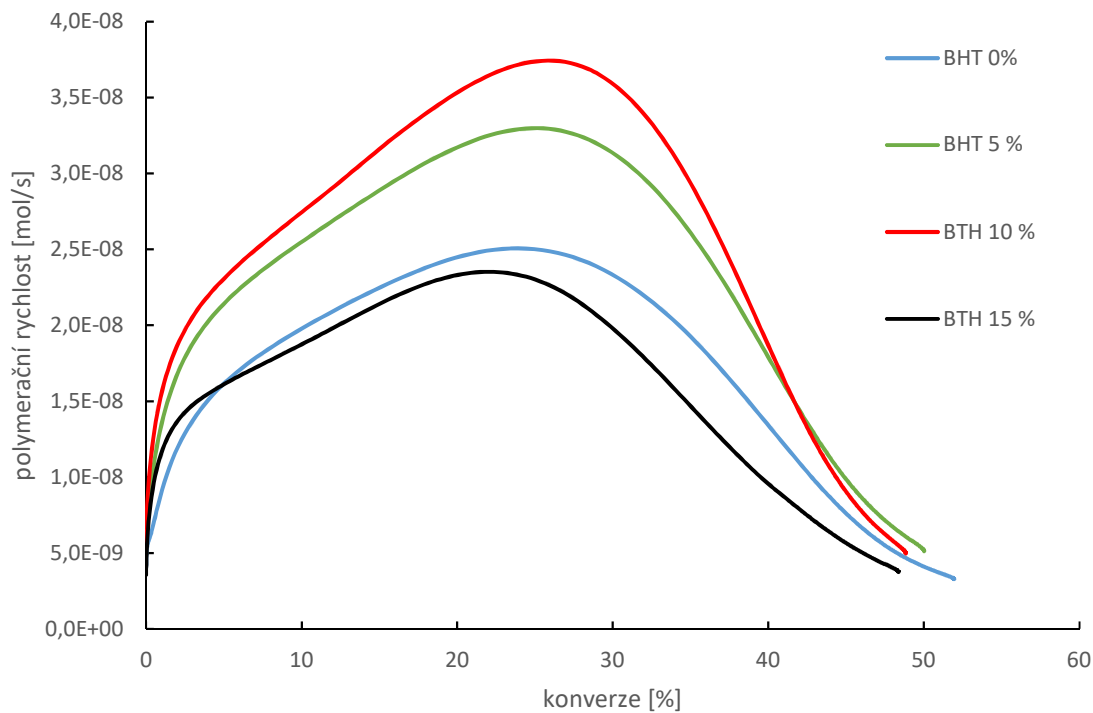
Pro všechny systémy byl vytvořen přehled dat, kde naměřené hodnoty reakčního tepla byly zprůměrovány a s vypočtenou hodnotou maximální hodnoty rychlosti byly vloženy do tabulky 5.

Tabulka 5 Výsledné reakční teplo a maxima rychlosti polymerace

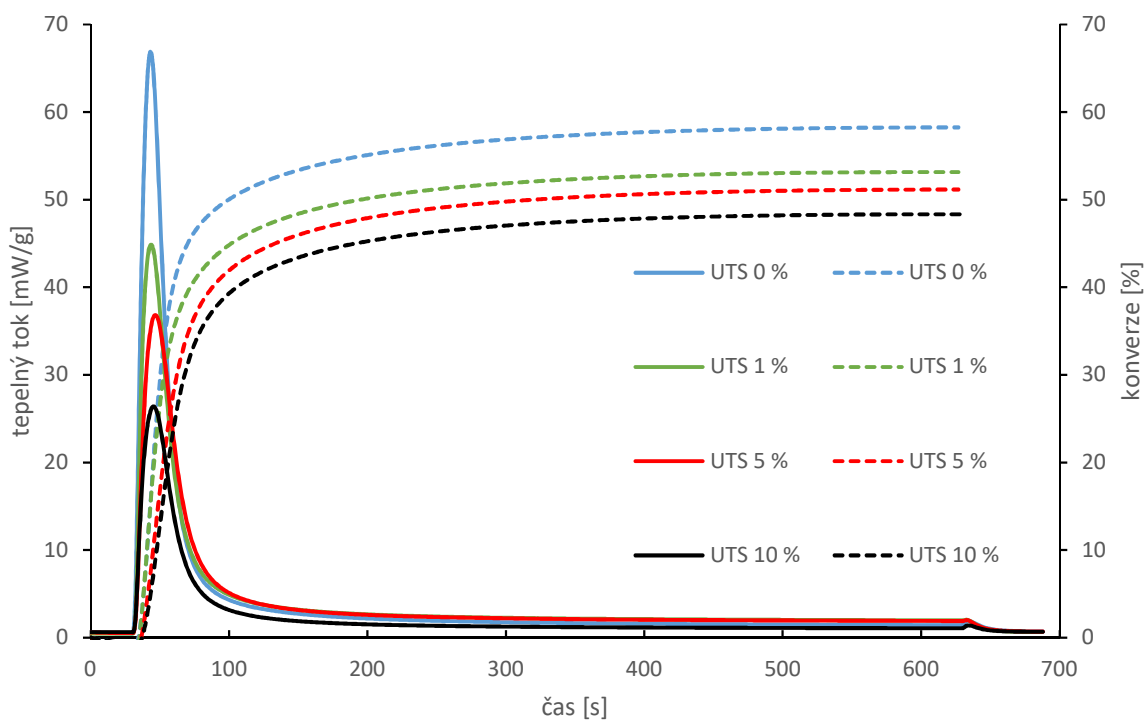
materiál	přídavek [%]	Q [J/g]	$R_p^{MAX}$ [ $10^{-6} \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
BTH	0	149,8	0,0289
BTH	5	151,1	0,0298
BTH	10	159,4	0,0310
BTH	15	162,7	0,0227
UTS	0	144,7	0,1077
UTS	1	136,3	0,0731
UTS	5	134,2	0,0885
UTS	10	131,1	0,0625



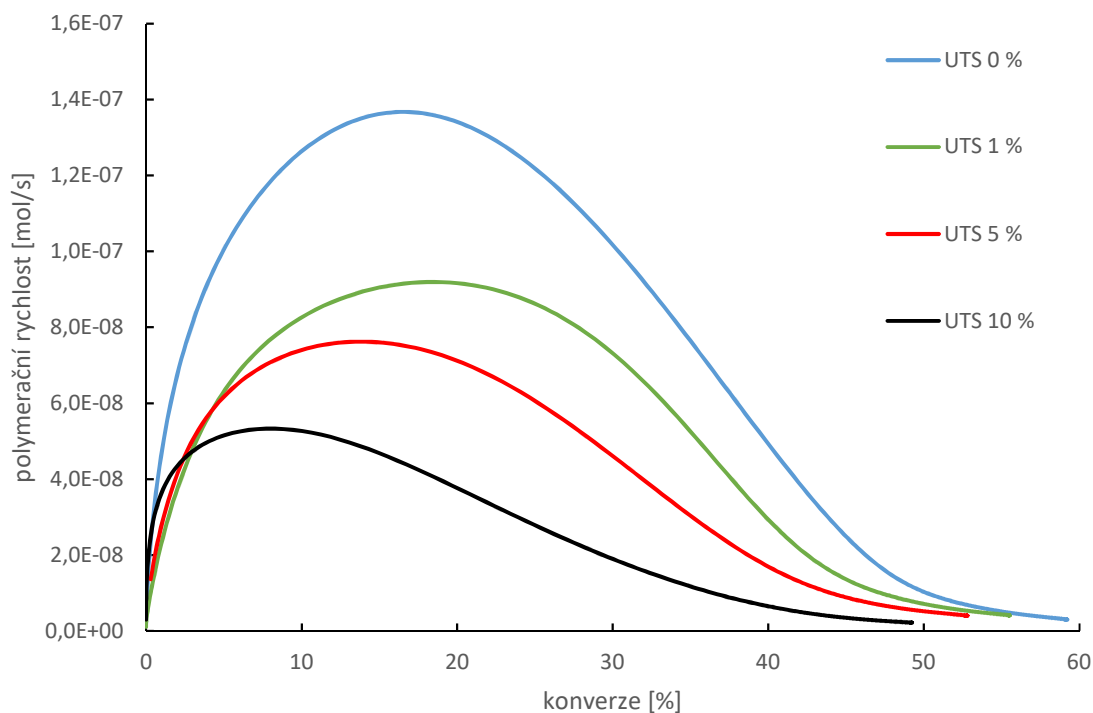
Obrázek 22 Graf závislosti tepelného toku a konverze na čase – systém BTH



Obrázek 23 Graf závislosti polymerační rychlosti na konverzi – systém BTH



Obrázek 24 Graf závislosti tepelného toku a konverze na čase – systém UTS

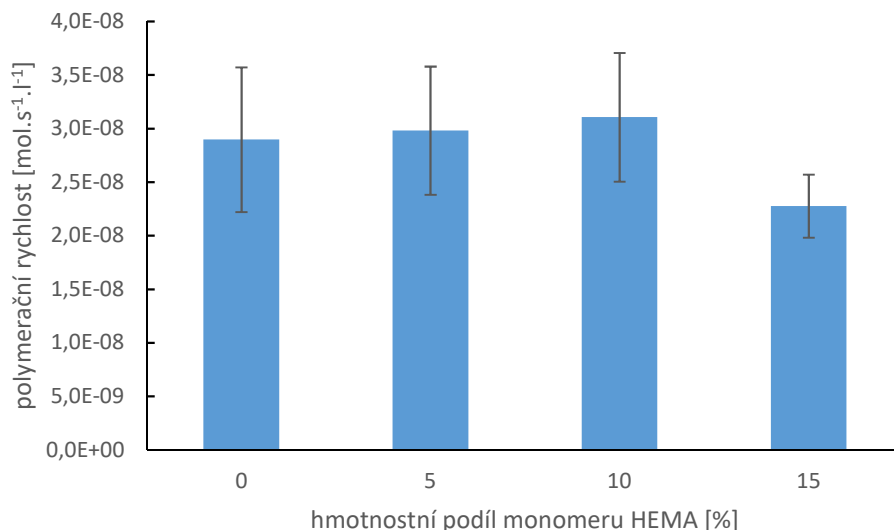


Obrázek 25 Graf závislosti polymerační rychlosti na konverzi – systém UTS

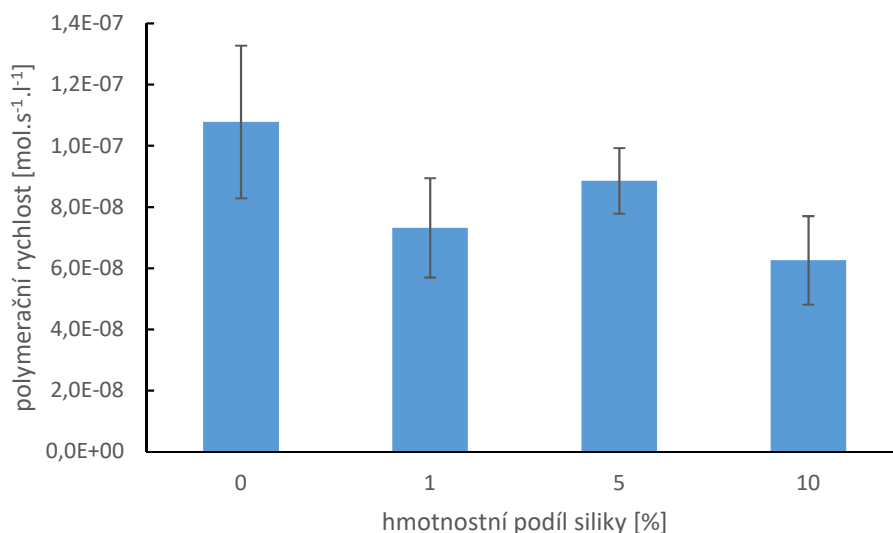
Pro zřehlednění dopadu přidavku HEMA a siliky byly vytvořeny grafy (obrázky 26 a 27), které znázorňují změnu polymerační rychlosti v závislosti na přidavku jednotlivých komponent. Jak je vidět na obrázku 26, polymerační rychlost s přidavkem HEMA mírně vzrostla u nižších hodnot přidavku, což může být i v rámci odchylky měření zanedbatelný fakt, ale u hodnoty 15 % je zaznamenán výrazný pokles hodnoty. Půjde pravděpodobně o snížení koncentrace reaktivních skupin vlivem přidavku jednofunkčního monomeru.

To může být způsobeno složitějším mechanismem kopolymerace tříložkového monomerního systému. Jak bylo avizováno předem, systém pouze obsahující monomery Bis-GMA a TEGDMA má dobrou mísitelnost a jeho polymerace se se svou jednoduchostí blíží homopolymeraci. Dalším faktem může být rozpustnost monomeru HEMA v monomeru TEGDMA, což může znesnadňovat difúzi a dojde ke zpomalení reakce. Poslední variantou je, že systémy podobně jako u příliš vysoké koncentrace iniciátoru tvoří krátké řetězce, což možné, protože monomer HEMA je strukturně podstatně menší a mohlo by dojít ke zpomalení reakce na podobném principu.

V případě přidavku siliky, dochází k poklesu polymerační rychlosti systému se zvyšující se její koncentrací. Důležité je ale zmínit fakt, že polymerační rychlost oproti trendu klesla významně v případě přidavku, byť jen 1 %. Jde o významný projev už při nízké koncentraci. Na druhou stranu, pravděpodobně její vyšší koncentrace tolik nesnižují polymerační rychlost z hlediska kompatibility s monomery a tím pádem lze zvažovat na vhodnosti pro vyšší plnění.



Obrázek 26 Sloupcový graf pro znázornění vlivu přídavku monomeru HEMA na polymerační rychlost



Obrázek 27 Sloupcový graf pro znázornění vlivu přídavku siliky na polymerační rychlost

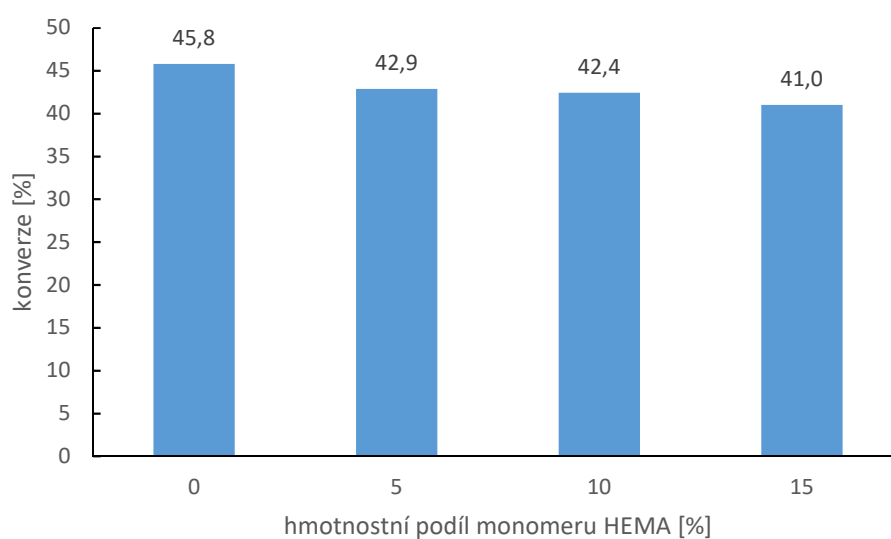
#### 4.1.1 Stanovení stupně konverze

Pro stanovení stupně konverze byla využita data z měření vzorků pomocí DPC. Ze záznamu měření byla odečtena hodnota reakčního tepla, které bylo porovnané s teoretickým teplem polymerace teoreticky vypočteným pro methakrylátové monomery. Vztahy pro výpočet byly provedeny podle vztahů v teoretické části, viz kapitola Stupeň konverze. Vypočtená teoretická tepla polymerace hodnoty jsou tabulce 6. Hodnoty pro celou řadu UTS jsou stejné, protože přídavek siliky neměnil poměr methakrylátových monomerů. Hodnota použitá pro teplo polymerace dimethakrylátových monomerů  $\Delta Q_0$  byla 55 660 W/g.

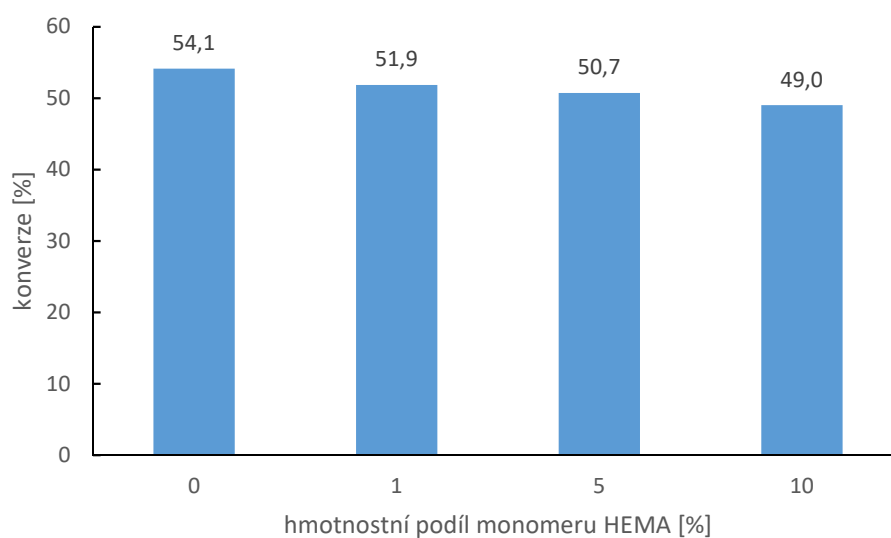
Tabulka 6 Stanovené teoretické hodnoty tepla polymerace pro methakrylátové vzorky

označení vzorku/sady	$\Delta Q_t$ [W/g]
BTH 0 %	327,3
BTH 5 %	352,7
BTH 10 %	375,7
BTH 15 %	396,8
sada UTS	267,2

Tyto teoretické hodnoty byly dány do poměru s průměrnou hodnotou z měření a byly stanoveny konverze jednotlivých systémů. Závislosti stupně konverze jednotlivých systémů jsou znázorněny na obrázcích 28 a 29.



Obrázek 28 Sloupcový graf pro porovnání stupně konverze v závislosti na přidávku monomeru HEMA do systému Bis-GMA/TEGDMA – dlouhý osvit



Obrázek 29 Sloupcový graf pro porovnání stupně konverze v závislosti na přidávku siliky do systému UDMA/TEGDMA – dlouhý osvit



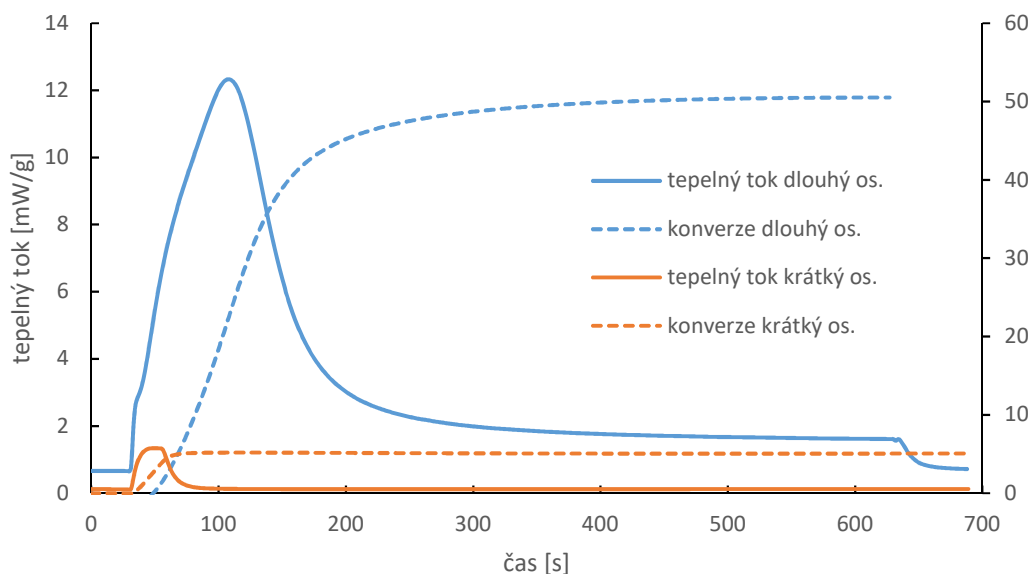
Z grafů na obrázcích 28 a 29 je zjevné, že s přidavkem siliky a HEMA klesá stupeň konverze. To může být v případě HEMA v případě tohoto monomeru pravděpodobně dochází k tomu, že polymerní síť obsahuje více zablokovaných radikálů v polymerní síti, ke kterým se nedostanou ještě nezreagované monomery. Aby došlo k zvýšení stupně konverze mohlo by být využito delší doby osvitů nebo vyšší intenzity záření. Případně by mohlo stupeň konverze zvýšit i vyšší množství iniciátoru a větší molární poměr iniciátoru a terciálního aminu.

Blokování volných radikálů má větší význam v případě plnění silikou, protože se v reakčním prostoru vyskytují i látky, které se polymerace aktivně neúčastní a brání tak možnosti přístupu monomerů a radikálů k sobě z více stran. Což potvrzuje i klesající trend konverze s přidavkem koloidní siliky. Na druhou stranu musí být konstatováno, že pravděpodobně blokaci probíhající polymerace neovlivňuje tolik, protože celkový pokles konverze i při vyšším plnění byla o necelých 5 %. To nasvědčuje vhodnosti materiálů z hlediska kompatibility.

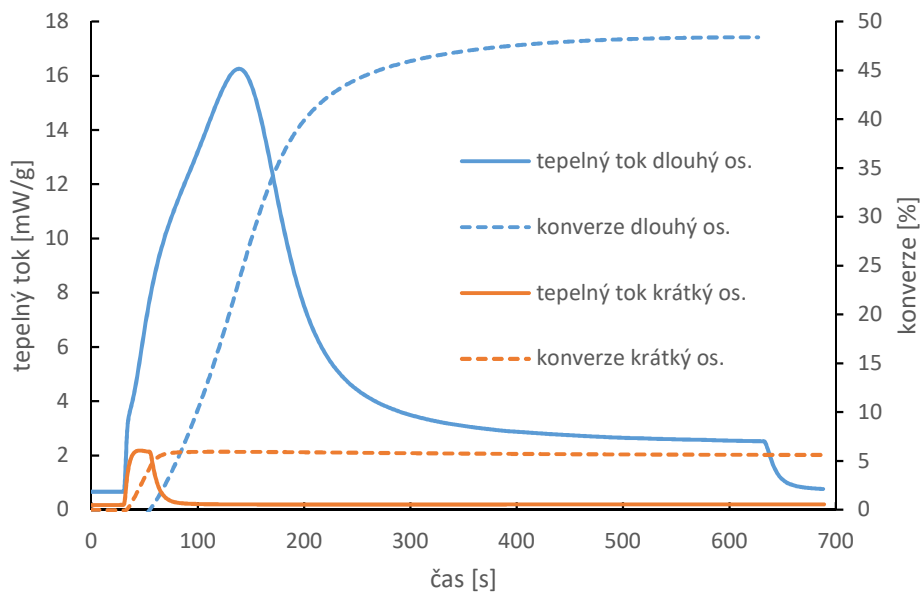
Podobný případ je i při sledování krátkého osvitů na vliv závislosti konverze na hmotnostním přidavku jak už monomeru HEMA, tak i přidavku siliky.

#### 4.2 Diferenciální kompenzační kalorimetrie– dle doby osvitů

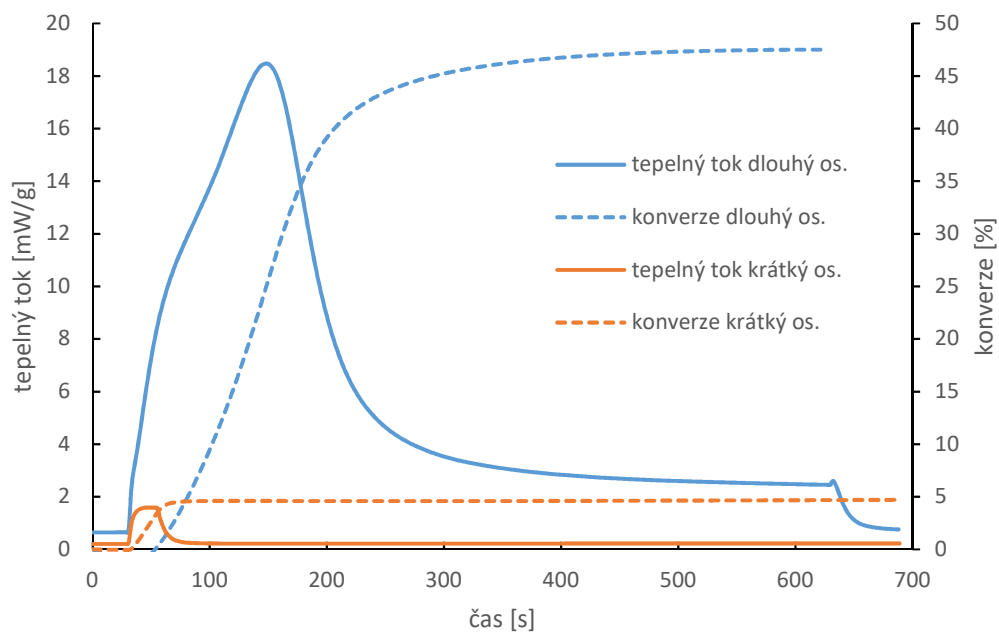
Kinetika fotopolymerace byla sledována u všech systému v závislosti na době osvitů. Krátký a dlouhý osvit jsou vždy společně v jednom grafu pro stejný systém. Krátký osvit je znázorněn oranžovou barvou a dlouhý modrou barvou. Přerušovanou čarou je značena konverze a nepřerušovanou čarou záznam tepelného toku. Srovnání různých dob osvitů jsou znázorněna na obrázcích 30-37.



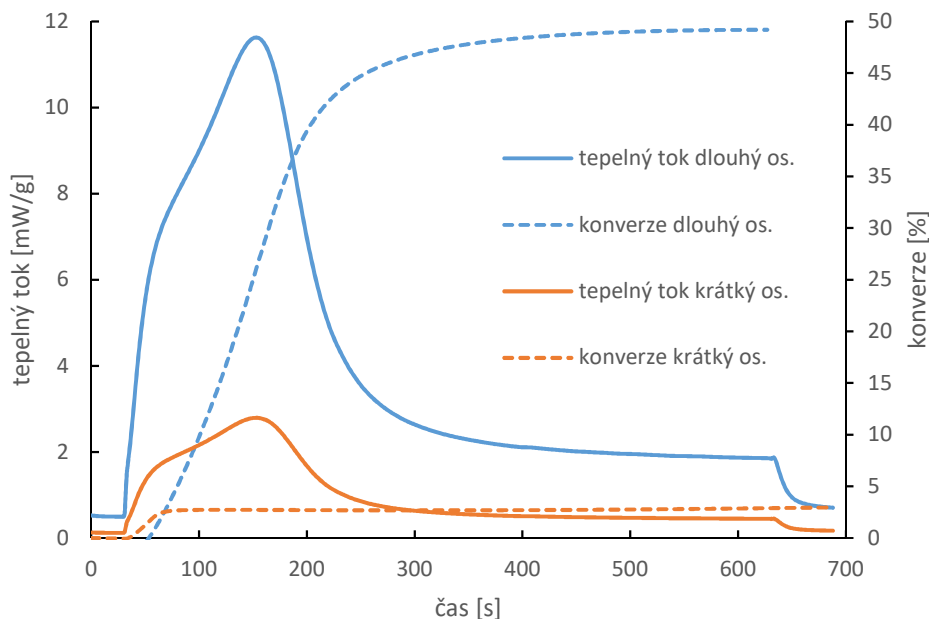
Obrázek 30 Graf závislosti tepelného toku a konverze na čase systému 0 % BTH



Obrázek 31 Graf závislosti tepelného toku a konverze na čase systému 5 % BTH

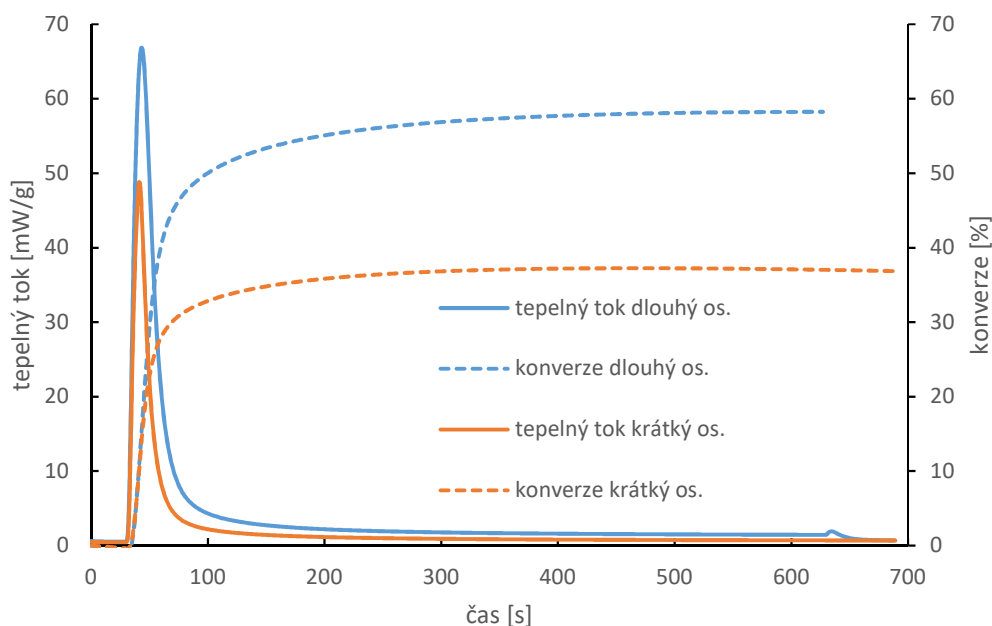


Obrázek 32 Graf závislosti tepelného toku a konverze na čase systému 10 % BTH

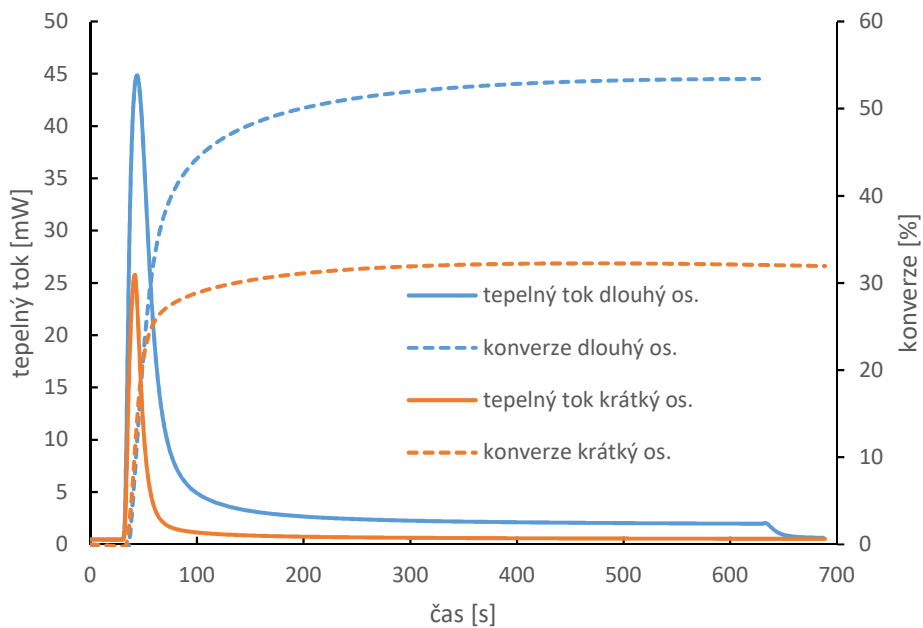


Obrázek 33 Graf závislosti tepelného toku a konverze na čase systému 15 % BTH

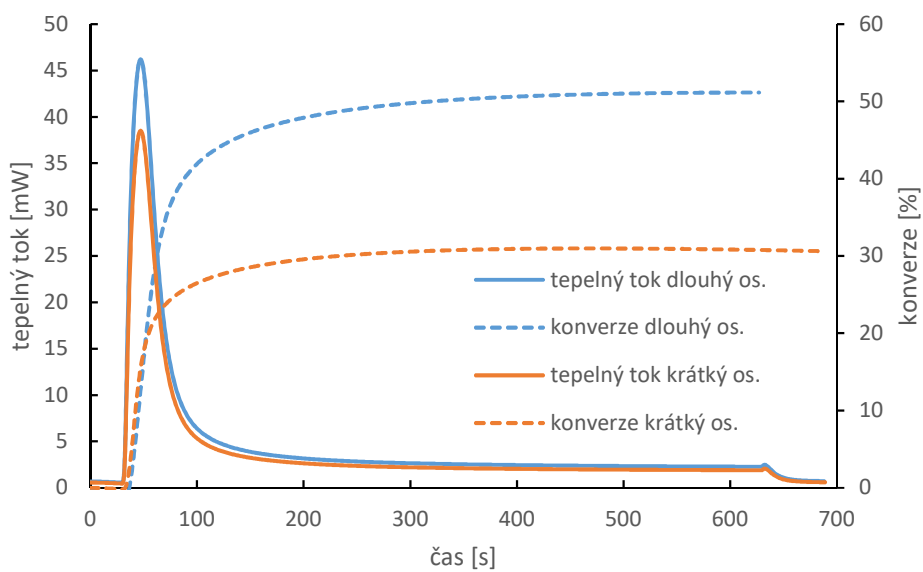
V případě vzorku 15 % BTH začíná docházet k tvorbě dvou píků. Reakce neprobíhá zjednodušeně jako homopolymerace jak bylo avizováno v teoretické části, ale začínají se tvořit dvě fáze a při této koncentraci bude pravděpodobně ve větší míře docházet ke spojování 2 molekul HEMA, což v záznamu bude tvořit druhý pík.



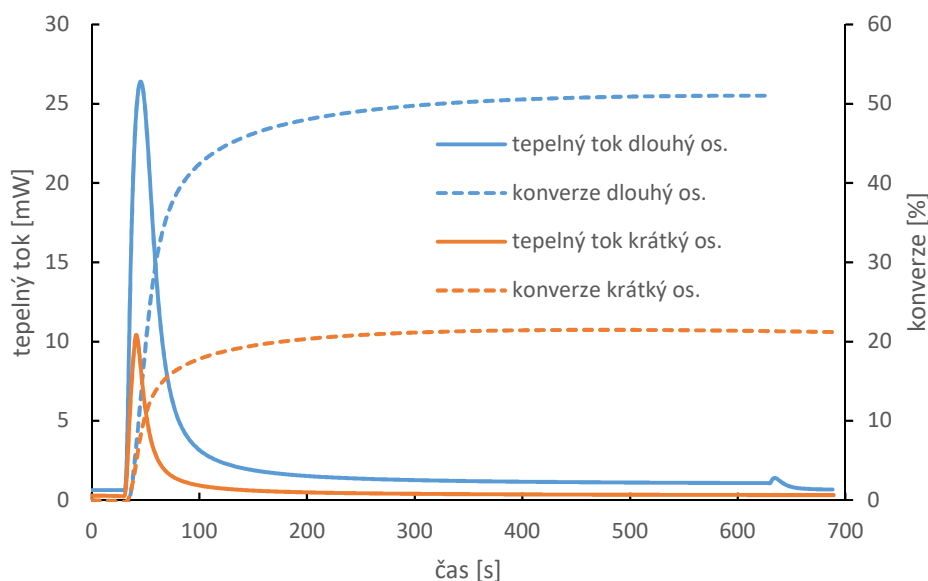
Obrázek 34 Graf závislosti tepelného toku a konverze na čase systému 0 % UTS



Obrázek 35 Graf závislosti tepelného toku a konverze na čase systému 1 % UTS



Obrázek 36 Graf závislosti tepelného toku a konverze na čase systému 5 % UTS

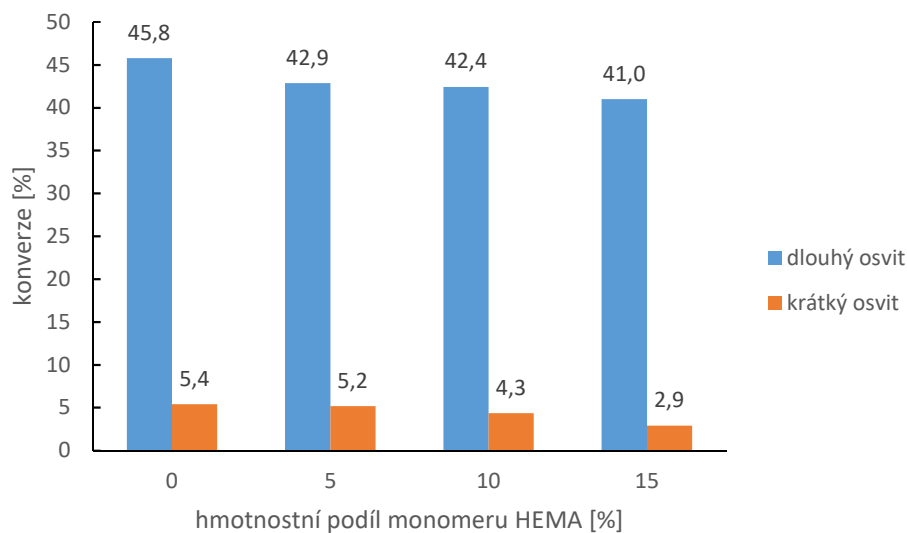


Obrázek 37 Graf závislosti tepelného toku a konverze na čase systému 10 % UTS

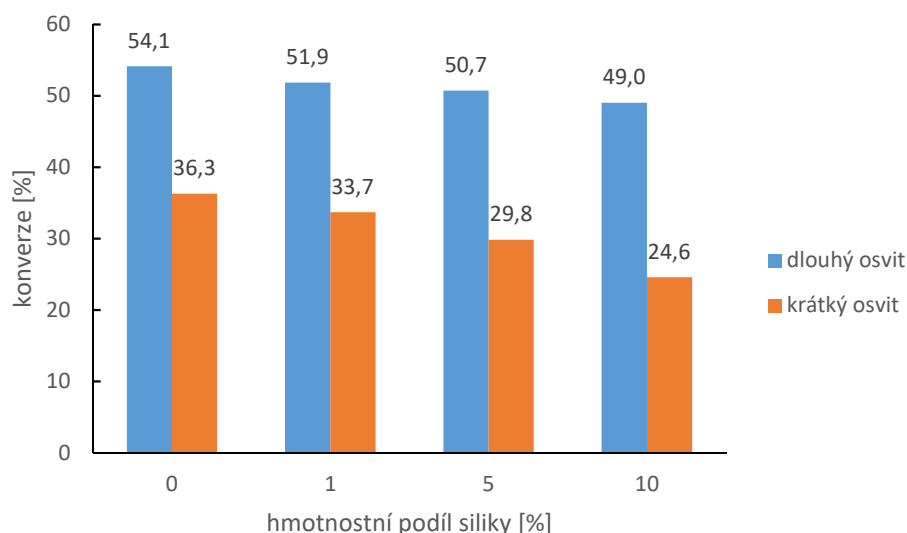
Při porovnání jednotlivých krátkých a dlouhých osvitů v případě systému UTS bylo pozorováno, že i kratší čas dosahoval vysokých hodnot konverze, pravděpodobně nepatrné prodloužení času by už mohlo dosáhnout maxima konverze. Nejpodobnější měření byla sledována v případě 5 % hmotnostního přídatku siliky, tato koncentrace je evidentně nejvhodnější, pokud záleží na dosažení vysoké konverze v krátkém čase.

#### 4.2.1 Stanovení stupně konverze

Pro porovnání různého dopadu času na stupeň konverze, v závislosti na přídatku monomeru a siliky, byly sestaveny grafy viditelné na obrázcích 30 a 31.



Obrázek 38 Sloupcový graf pro porovnání stupně konverze v závislosti na přídatku siliky do systému UDMA/TEGDMA – krátký osvit



Obrázek 39 Sloupcový graf pro porovnání stupně konverze v závislosti na přídavku siliky do systému UDMA/TEGDMA – krátký osvit

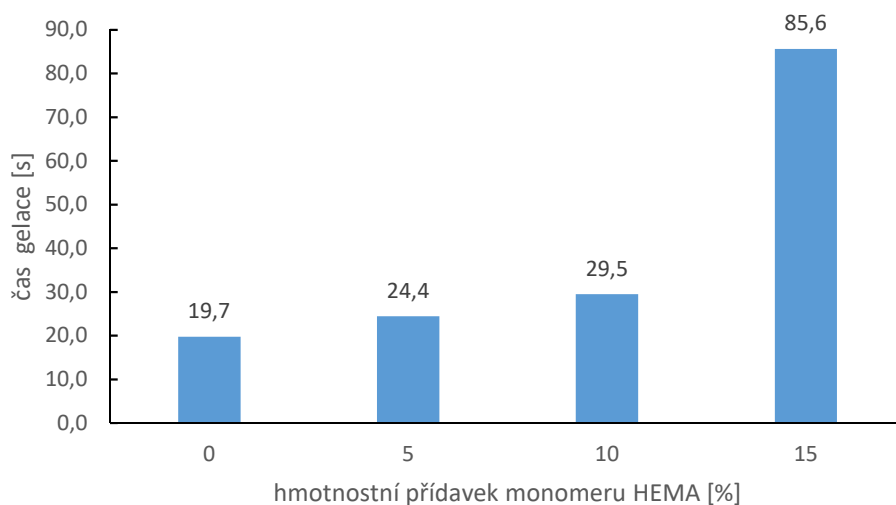
V případě krátkého osvitu je trend stejný jako při dlouhém osvitu. Dochází tedy ke snižování stupně konverze se zvyšující se koncentrací siliky nebo monomeru HEMA. V případě přídavku 15 % monomeru HEMA už byl výrazný pokles stupně konverze oproti postupnému trendu hodnot s nižším přídavkem. Přídavek 5 % monomeru HEMA nemá významný vliv na stupeň konverze při krátkém osvitu a dochází pouze k zanedbatelnému poklesu, což se nedá říci i o vyšších koncentracích.

Přídavek už siliky do systému UDMA/TEGDMA způsobuje znatelný pokles stupně konverze už při přídavku 1 %. Dále byl pozorován klesající trend i u vyšších hodnot konverze. Je tedy zřejmé, že silika brání reakci už od jejího počátku.

### 4.3 Reologické měření

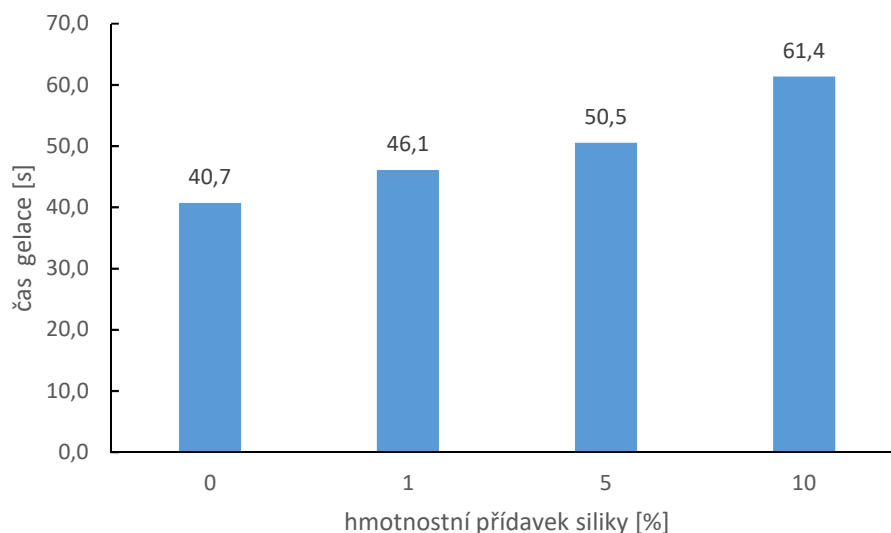
#### 4.3.1 Stanovení bodu gelace

Stanovení bodu gelace proběhlo pomocí fotoreologie jako čas, při kterém se protнула křivka dynamického a ztrátového modulu. Časy byly zprůměrovány z více měření.



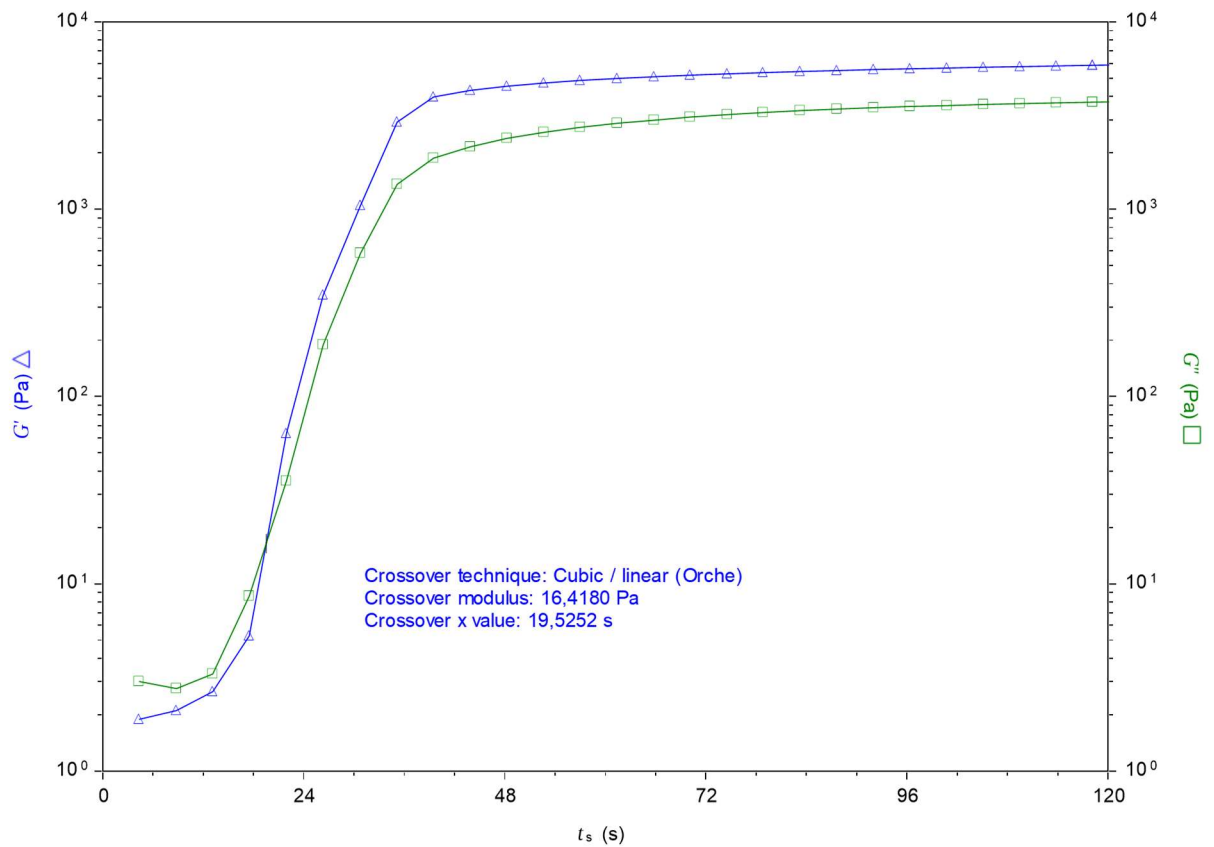
Obrázek 40 Sloupcový graf pro znázornění výsledných časů bodu gelace systému BTH

Ze sloupcového grafu je zjevné, že k bodu gelace s přidavkem monomeru HEMA dochází v pozdějších časech, při použití 15 % přidavku došlo k markantnímu nárustu času. Takto rozdílný čas poukazuje na pravděpodobné ukončování řetězců monomerem HEMA ve větším množství než spojování monomerů Bis-GMA a TEGDMA mezi sebou a tedy dojde k vytvoření jednotné polymerní sítě výrazně později.

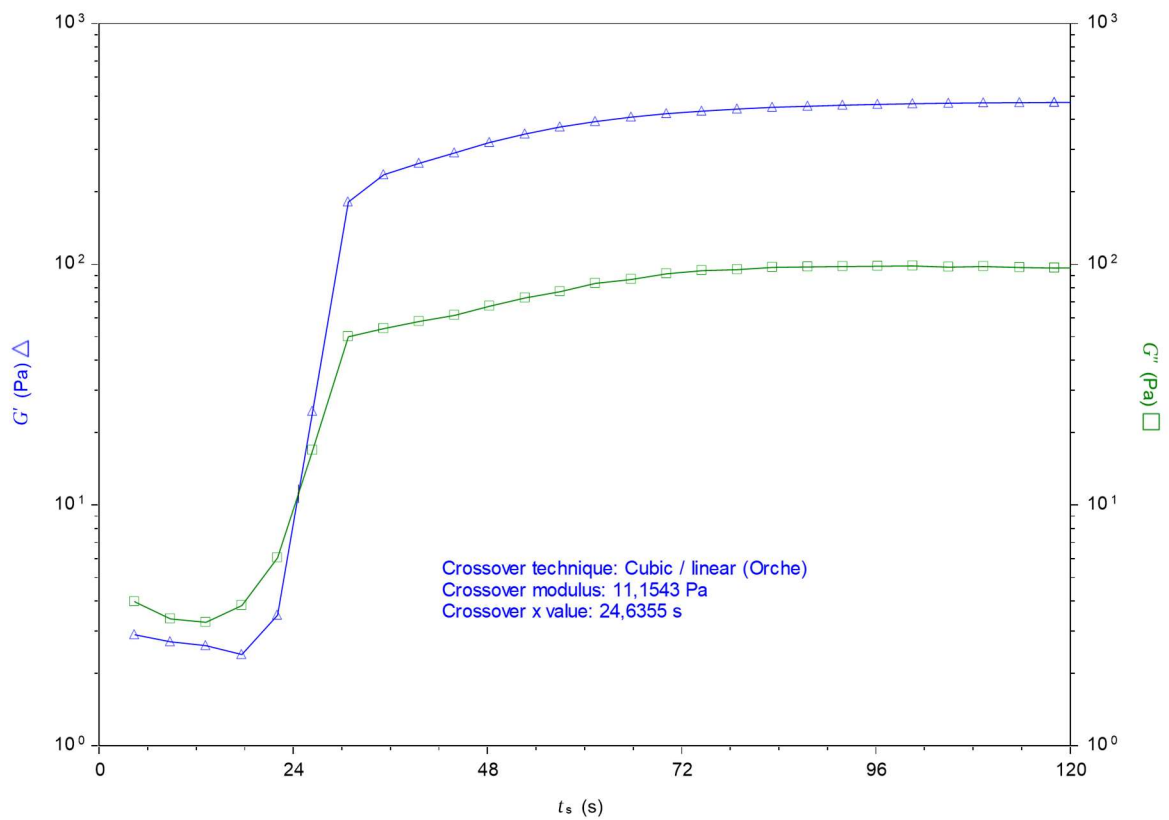


*Obrázek 41 Sloupcový graf pro znázornění výsledných časů bodu gelace systému UTS*

Ze sloupcových grafů lze poznat trend zvyšující se hodnoty času gelace se zvyšující se koncentrací siliky. To napovídá tomu, že silika ovlivňuje kinetiku reakce a to tak, že brání reakčním centru v prostoru, aby reagovala s dalšími řetězci, čímž zpomaluje tvorbu methakrylátové sítě. Bylo vždy vybráno jedno z několika měření a jsou znázorněna na obrázcích 42-49. Vyhodnocení proběhlo pomocí programu TRIOS.

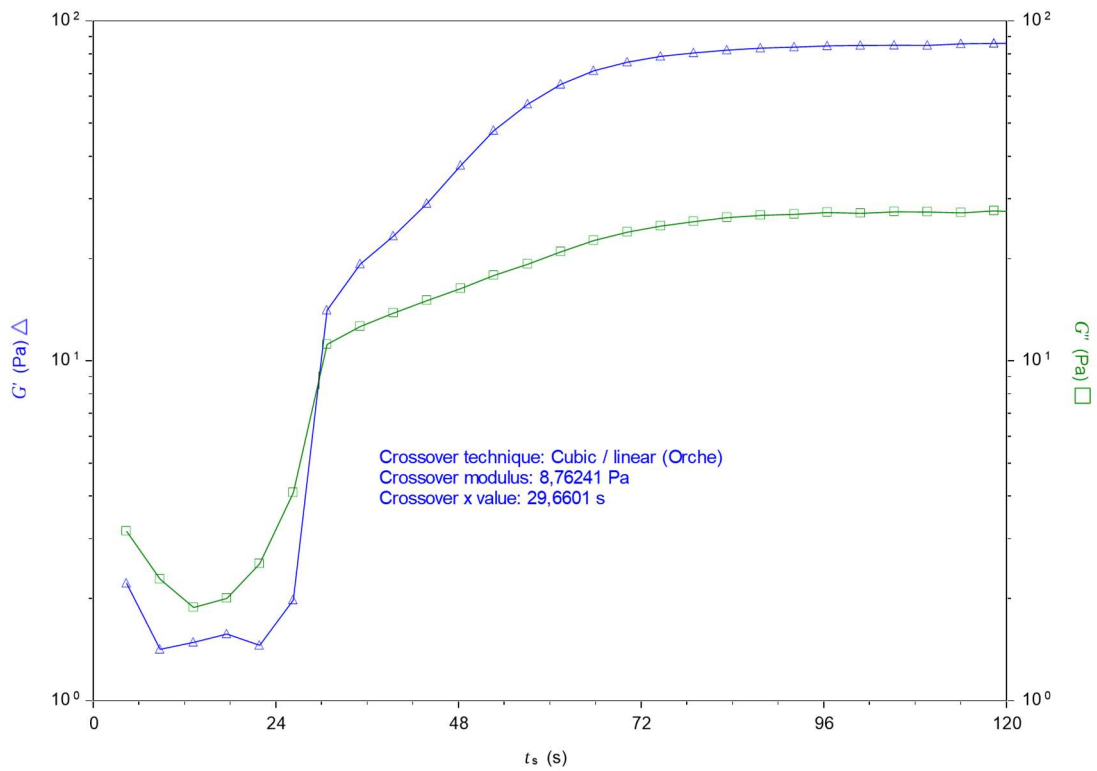


Obrázek 42 Časová závislost dynamického a ztrátového modulu systému 0 % BTH

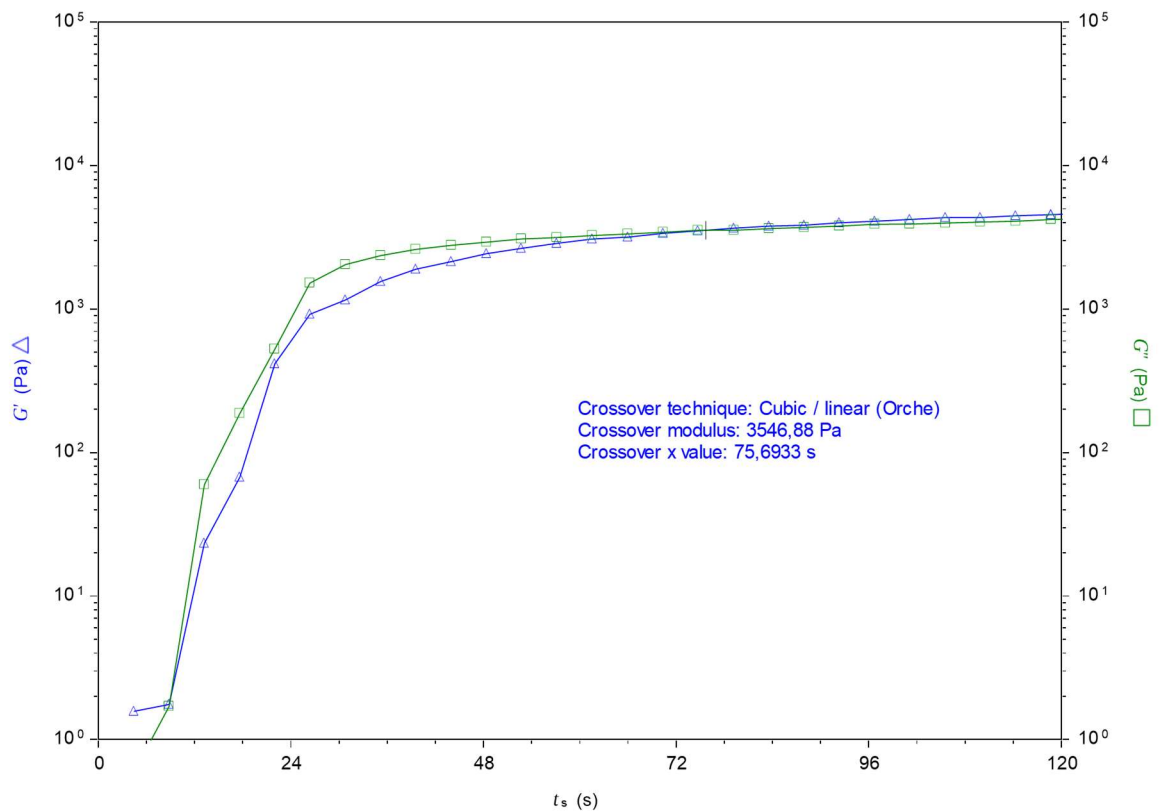


Obrázek 43 Časová závislost dynamického a ztrátového modulu systému 5 % BTH

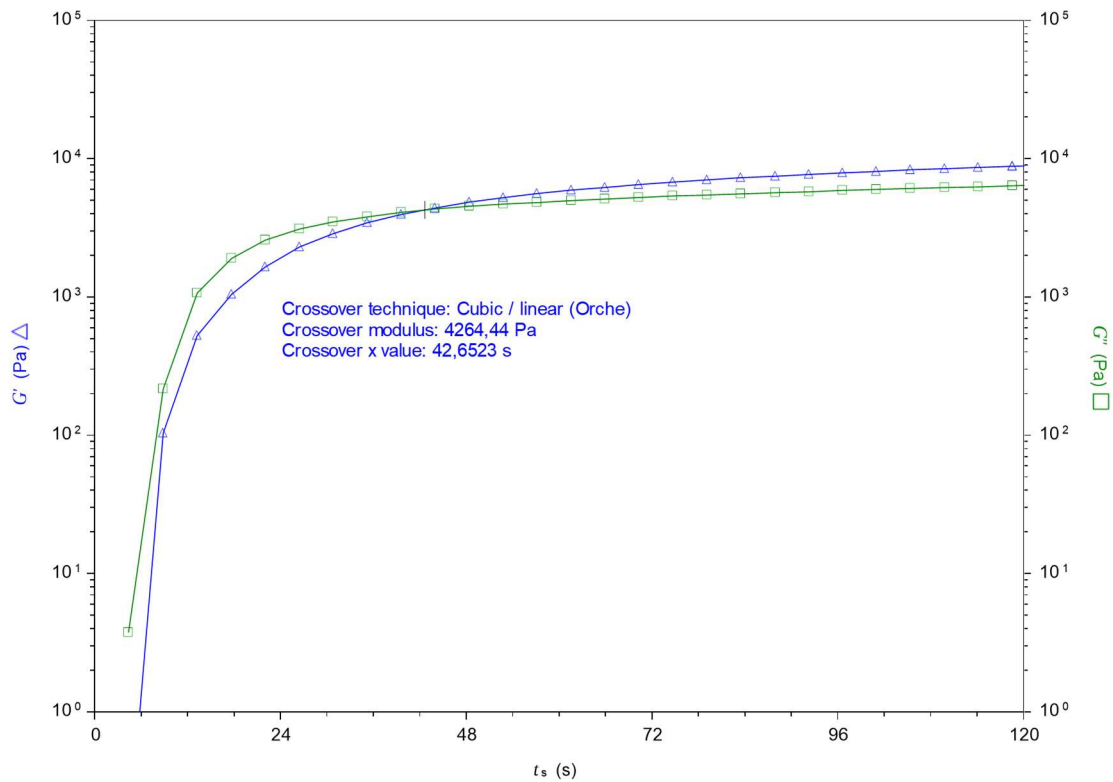




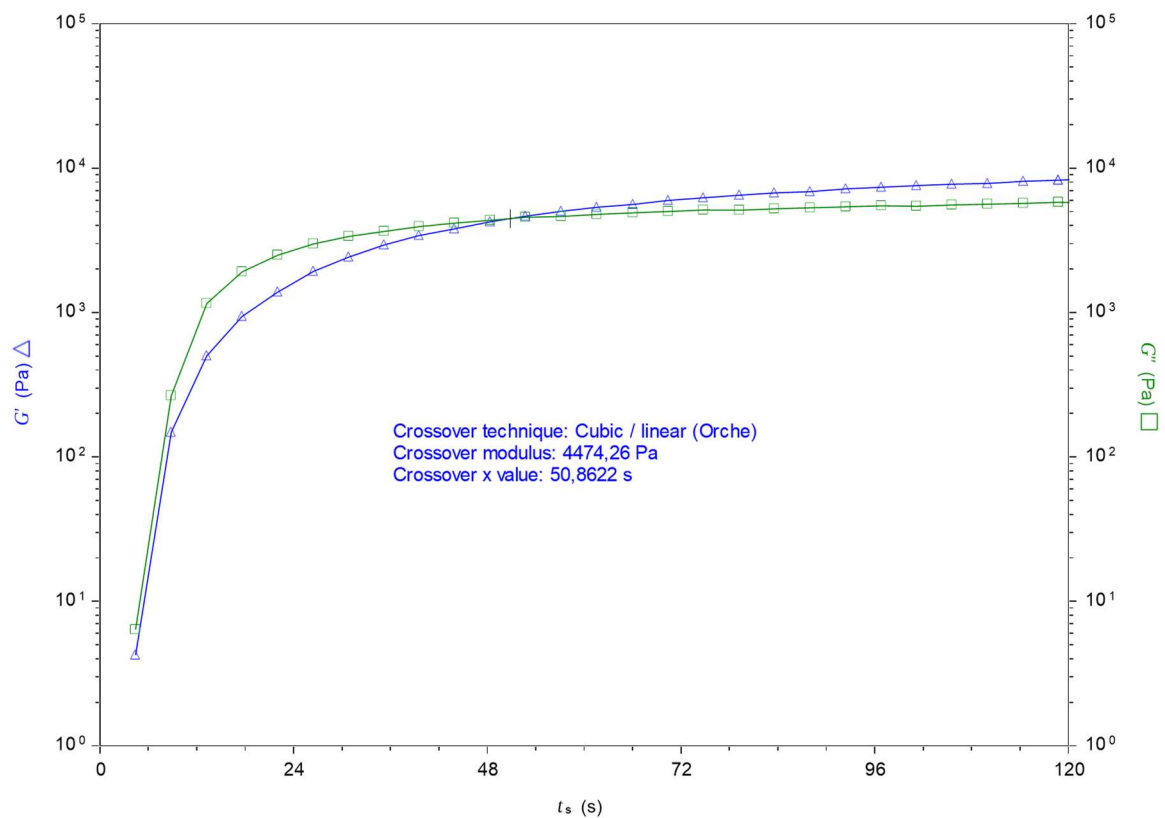
Obrázek 44 Časová závislost dynamického a ztrátového modulu systému 10 % BTH



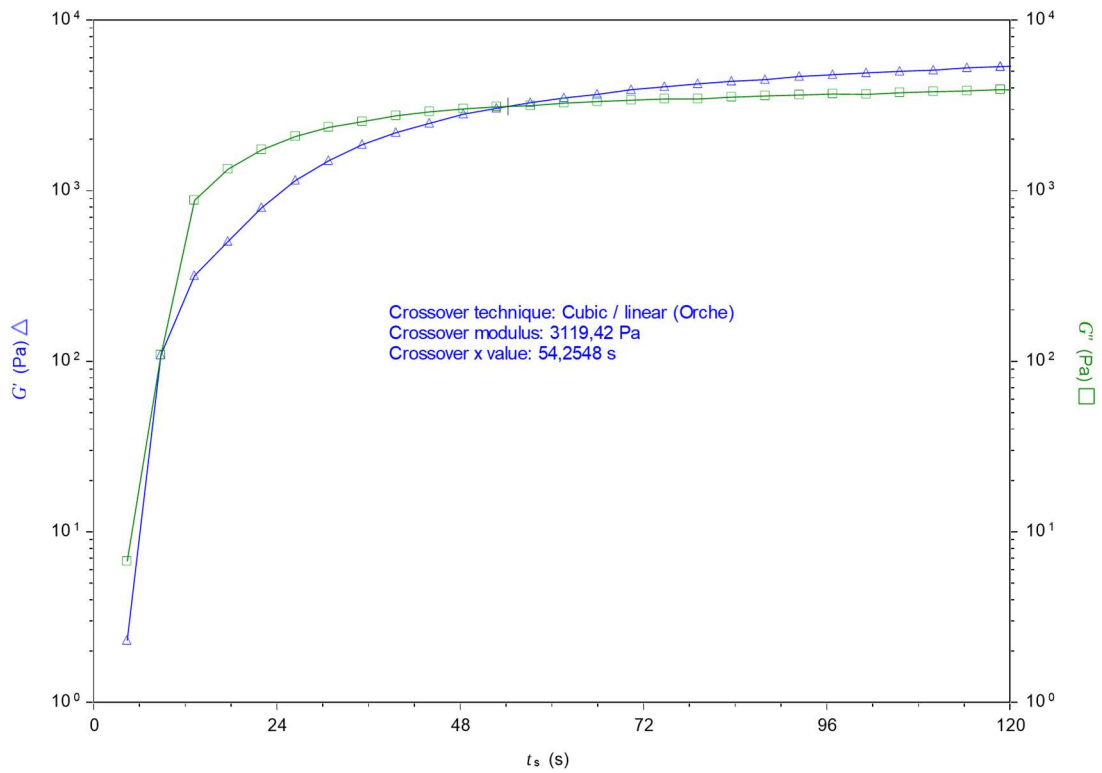
Obrázek 45 Časová závislost dynamického a ztrátového modulu systému 15 % BTH



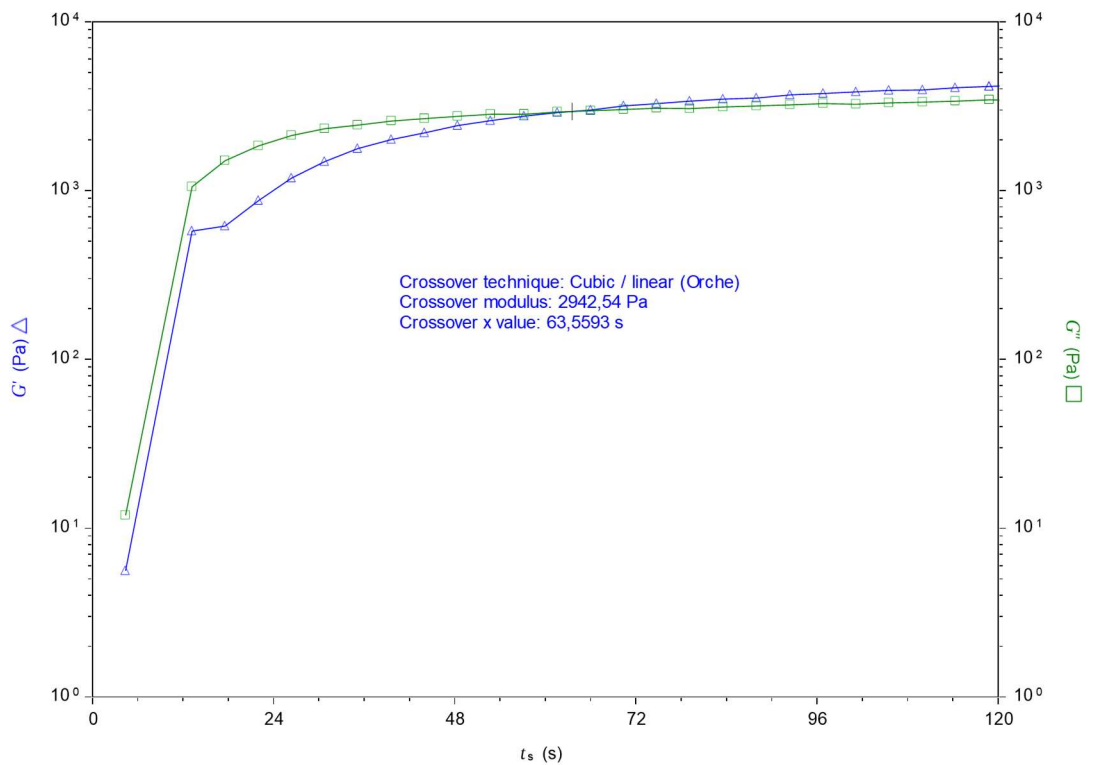
Obrázek 46 Časová závislost dynamického a ztrátového modulu systému 0 % UTS



Obrázek 47 Časová závislost dynamického a ztrátového modulu systému 1 % UTS



Obrázek 48 Časová závislost dynamického a ztrátového modulu systému 5 % UTS

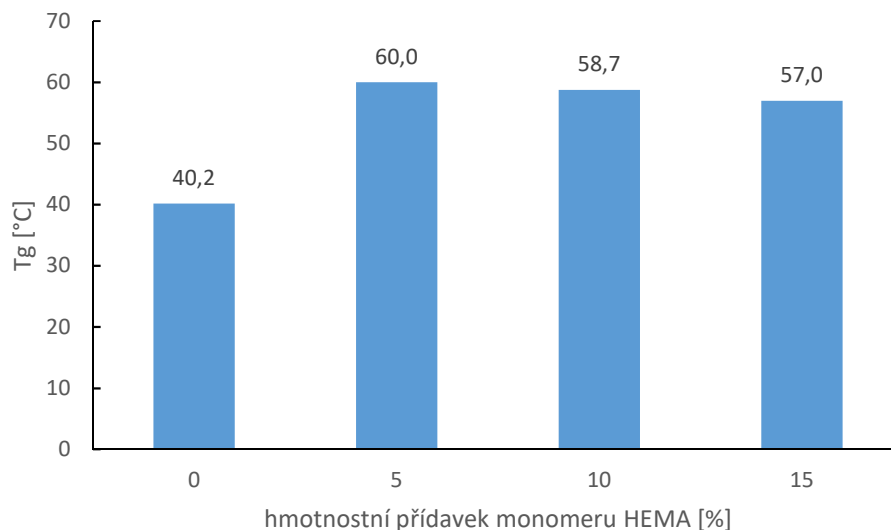


Obrázek 49 Časová závislost dynamického a ztrátového modulu systému 10 % UTS

## 4.4 Dynamicko-mechanická analýza

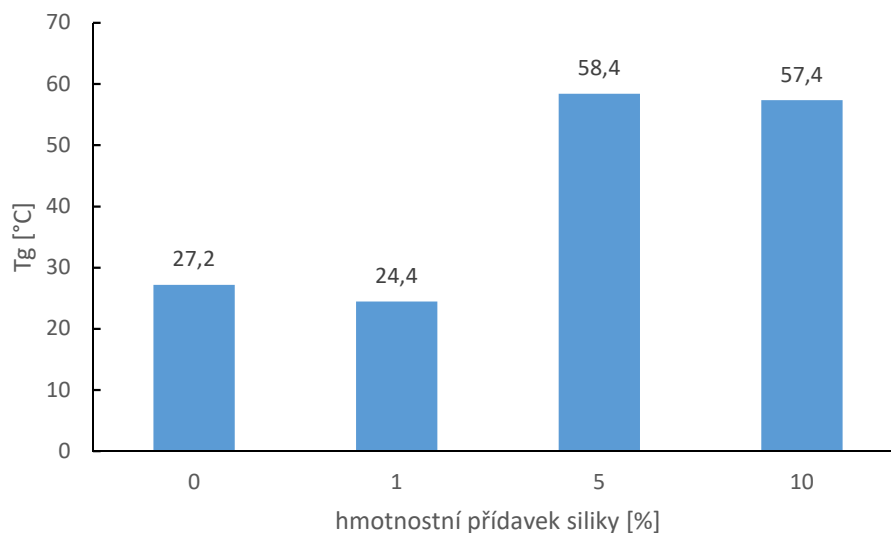
### 4.4.1 Stanovení teploty skelného přechodu

Teplota skelného přechodu vytvrzeného materiálu byla stanovena metodou DMA vždy z maxima ztrátového modulu.



Obrázek 50 Sloupcový graf pro znázornění výsledných teplot skelného přechodu systému BTH

Z měření bylo zjištěno, že teplota skelného přechodu se snižuje s vyšším přídavkem monomeru HEMA. Avšak pokud dojde k přídavku do systému, tak teplota skelného přechodu se zvýší. Je tedy možné, že se chová částečně jako plnivo.



Obrázek 51 Sloupcový graf pro znázornění výsledných teplot skelného přechodu systému UTS

Nepřavidelný trend odpovídá různým výchozím konverzím daného materiálu. Což je též doloženo pomocí DSC. Tento efekt je lépe pozorovatelný u vyšších přídavků siliky a monomeru HEMA, protože se s nimi i snižovala konverze. Případné tepelné dovytvrzení by teoreticky mohlo data sjednotit, ale v rámci sledování kinetiky fotopolymerační reakce nebylo

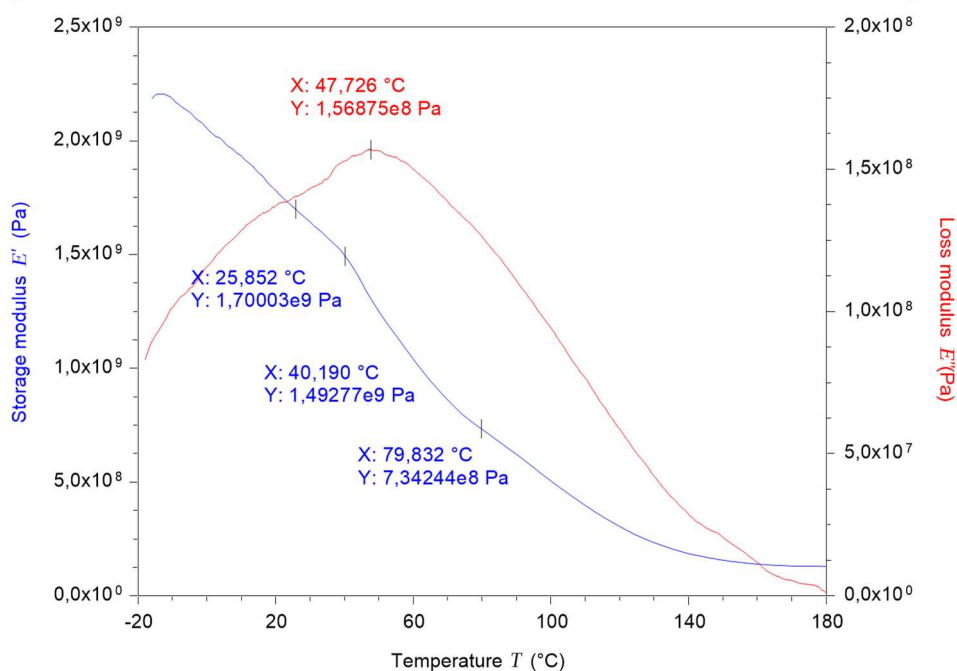
záměrem. V rámci studia vzorků pomocí DMA tedy docházelo nejprve k dovytvrzení a až poté k následnému koherentnímu záznamu. V případě plnění silikou by mělo docházet ke zvyšování bodu  $T_g$ . Jde tedy o dva jevy, které jdou proti sobě. Toto tedy nasvědčuje tomu, že vzorek, pokud není možno tepelně dovytvrdit, bude mít vyšší hodnotu  $T_g$  až při vyšších koncentracích siliky. Ukázka měření pomocí metody DMA jsou na obrázcích 52–59 v kapitole Stanovení dynamického modulu.

#### 4.4.2 Stanovení dynamického modulu

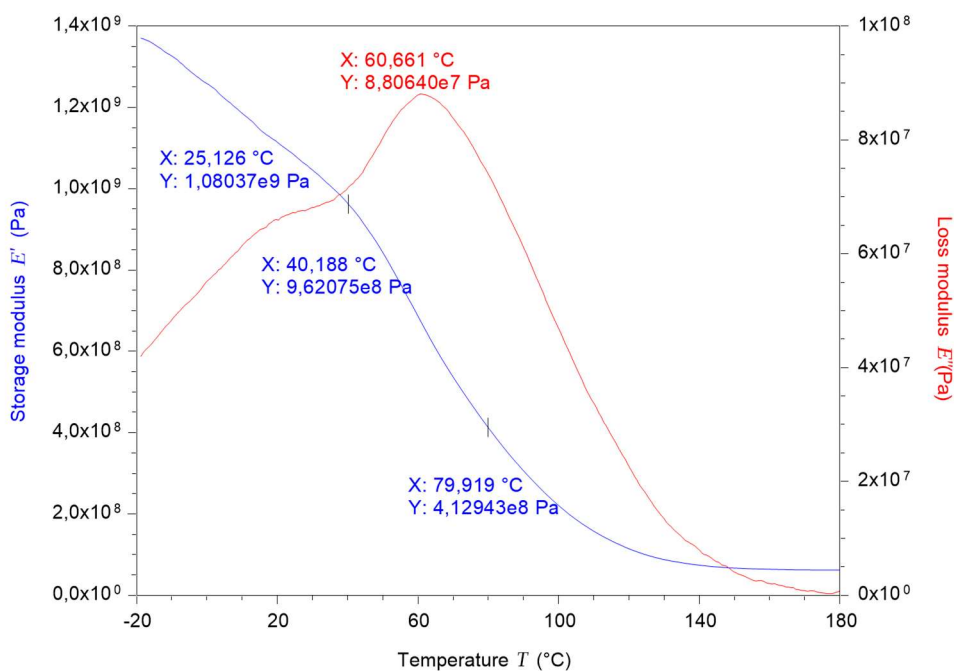
Stanovení dynamického modulu proběhlo pomocí metody DMA. Průběhy křivek jsou znázorněny na obrázcích 52-59. Modrou barvou znázorněný elastický modul a červenou ztrátový modul. Vyhodnocení proběhlo pomocí programu TRIOS. Elastické moduly jsou shrnuty v tabulce 7.

Tabulka 7 Výsledky DMA –dynamického modulu pro teploty 25; 40 a 80 °C

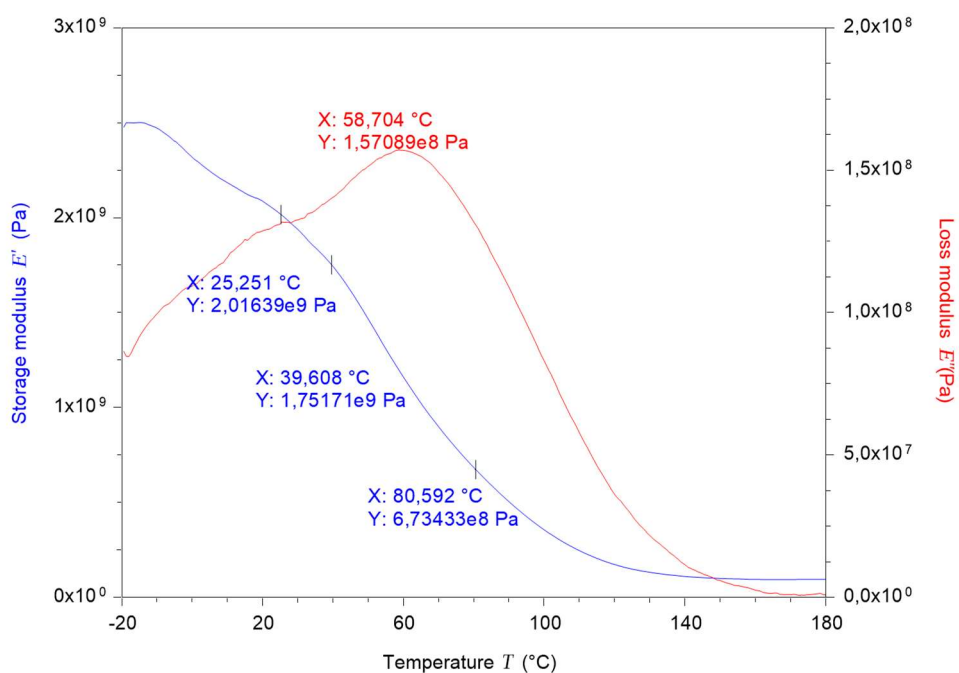
materiál	přídavek [%]	$E'_{25\text{ °C}}$ [GPa]	$E'_{40\text{ °C}}$ [GPa]	$E'_{80\text{ °C}}$ [GPa]
BTH	0	16,8	14,3	8,2
BTH	5	11,6	10,4	4,4
BTH	10	20,1	17,5	6,7
BTH	15	15,7	13,3	5,5
UTS	0	24,8	17,8	3,5
UTS	1	23,1	16,6	3,8
UTS	5	22,8	18,9	6,0
UTS	10	10,6	17,6	5,4



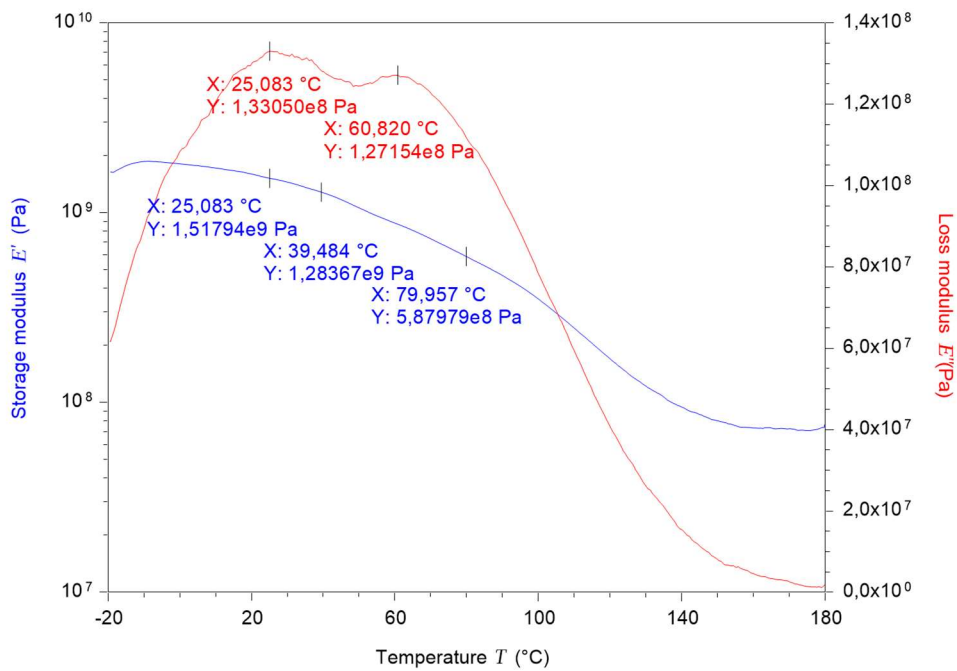
Obrázek 52 Teplotní závislost dynamického a ztrátového modulu – BTH 0 %



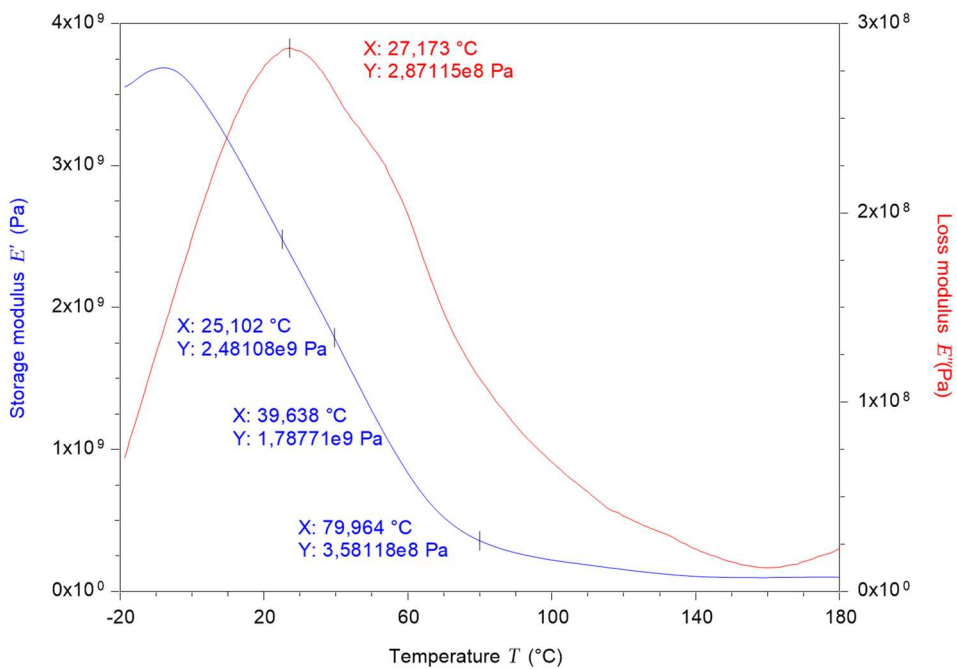
Obrázek 53 Teplotní závislost dynamického a ztrátového modulu – BTH 5 %



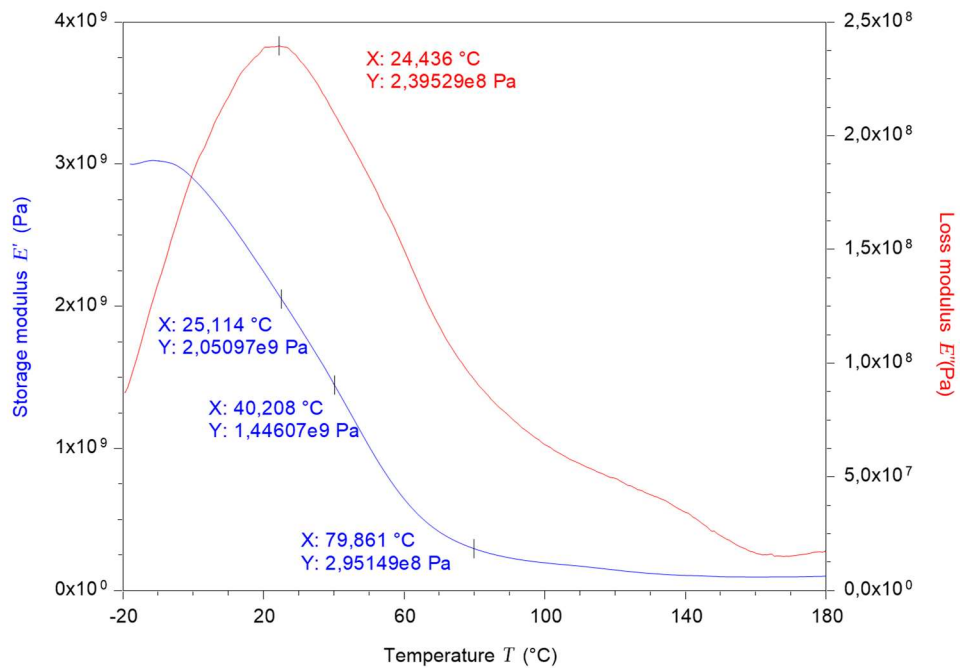
Obrázek 54 Teplotní závislost dynamického a ztrátového modulu – BTH 10 %



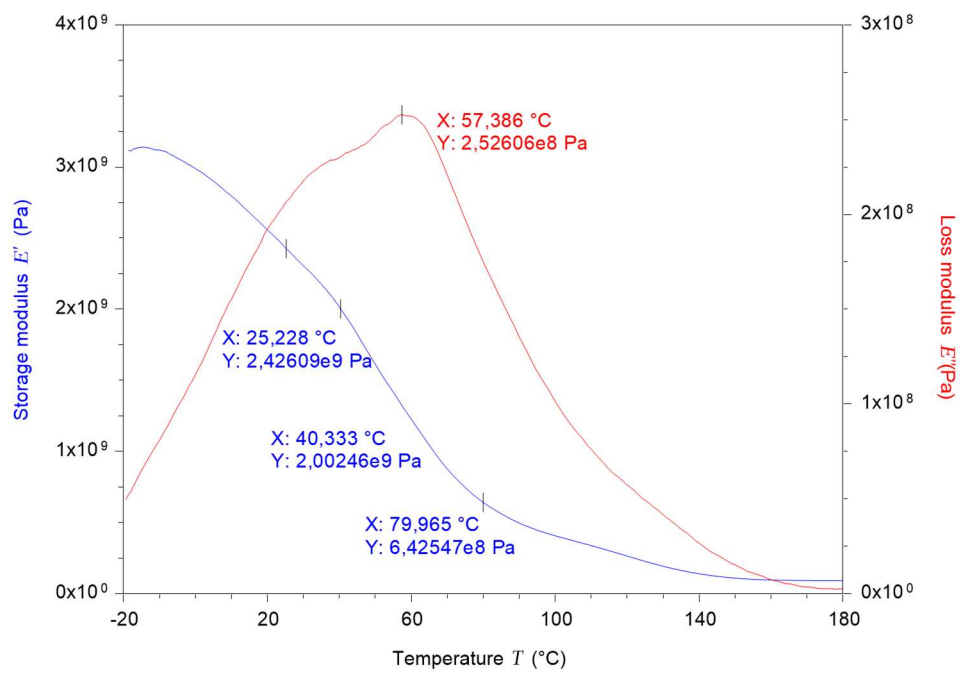
Obrázek 55 Teplotní závislost dynamického a ztrátového modulu – BTH 15 %



Obrázek 56 Teplotní závislost dynamického a ztrátového modulu – UTS 0 %

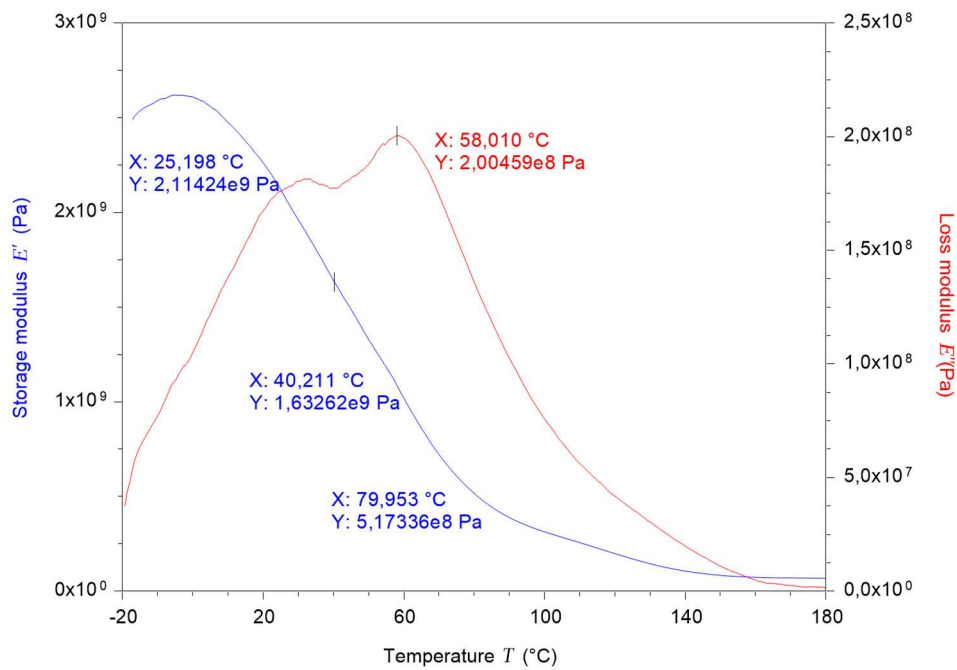


Obrázek 57 Teplotní závislost dynamického a ztrátového modulu – UTS 1 %



Obrázek 58 Teplotní závislost dynamického a ztrátového modulu – UTS 5 %





Obrázek 59 Teplotní závislost dynamického a ztrátového modulu – UTS 10 %

## 5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo studovat kinetiku v závislosti na změně poměru methakrylátových monomerů a sledování vlivu přídavku plniva na vlastnosti kinetiky světlem iniciované polymerační reakce.

Nejprve byla připraveny matrice vzorků dvou systémů. Jeden systém měl fixní molární poměr monomerů Bis-GMA/TEGDMA a byl přidáván monomer HEMA. Druhý systém měl fixní hmotnostní poměr monomerů UDMA/TEGDMA a byla do něj přidávána silika. Polymerace, takto připravených systémů, byla iniciována při jednotlivých měřeních metodou DSC a byla prostudována reologie. Pro metodu DMA byly vytvzeny z matrice ve fotokomoře testovací tělíška ve tvaru trámečků. Iniciační systém měl vždy dvě složky – kafrechinon a terciální amin DMAEMA.

Pomocí metody diferenciální kompenzační kalorimetrie byla sledována kinetika radikálové polymerace. Ze záznamu tepelného toku byl sledován vliv na polymeraci změnou reakčního tepla, konverze, průběhu a maxima polymerační rychlosti a dobou osvitů. Byl sledován pravidelný klesající trend stupně konverze na zvyšujícím se přídavku monomeru HEMA i siliky v jednotlivých systémech. Polymerační rychlost a její maximum vykazovali nepravidelný trend hlavně v oblasti nízkých koncentrací přídavků. Přídavek 1 % siliky způsobil v systému UTS velký pokles polymerační rychlosti. Vyšší koncentrace siliky snižují úměrně maximum polymerační rychlosti. Porovnání krátké a dlouhé doby z hlediska konverze vykazovalo stejný klesající trend při zvyšování koncentrace, což napovídá tomu, že reakce probíhá podobným způsobem při krátkém i dlouhém osvitě. Doba osvitů 25 s způsobila u systému UTS dosažení vysokých hodnot konverze.

Pomocí reologie a dynamicko-mechanické analýzy byly sledovány viskoelastické vlastnosti. Reologické stanovení sloužilo ke zjištění bodu gelace, ten byl stanoven jako průsečík dynamického a ztrátového modulu. K bodu gelace u obou systémů docházelo nejprve u reference a následně se čas zvyšoval s přídavkem monomeru nebo siliky. V případě nejvyššího přídavku monomeru HEMA došlo k bodu gelace v několikanásobném čase oproti pozvolnému trendu. Tato koncentrace už je tedy z tohoto hlediska příliš vysoká. Systém obsahující siliku vykazoval pozvolný trend nárůstu tohoto času.

Pomocí dynamicko-mechanické analýzy byla stanovena teplota skelného přechodu z maxima ztrátového modulu a jednotlivé dynamické moduly pro tři vybrané teploty. Nepravidelný trend teploty skelného přechodu u systému BTH byl pouze pro referenci, kdy byla naměřena významně nižší hodnota, lze odhadovat, že HEMA může mít funkci i jako plnivo v tomto systému. Tomuto faktu napovídá tvorba píku při sledování metodou DSC. V případě siliky nepravidelnost trendu je způsobena rozdílnou konverzí vzorků a protichůdným vlivem siliky jako plniva. Hlavním dopadem bude efekt dovytvrzení a rozdílná konverze.

Pro případné aplikace není tedy vhodný 15% přídavek monomeru HEMA pro systém BTH, protože dosahuje nejnižších hodnot konverze a nejvyšších hodnot bodu gelace. Pro systém UTS není vhodný 1% přídavek siliky, z hlediska nepravidelnosti ve sledovaných trendech.

## 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] MCCABE, J. F. a Angus WALLS. *Applied dental materials*. 9th ed. Ames, Iowa: Blackwell Pub., 2008. ISBN 978-1-4051-3961-8.
- [2] O'BRIEN, William J. *Dental materials and their selection*. 3rd ed. Chicago: Quintessence Pub. Co., c2002. ISBN 08-671-5406-3.
- [3] VALENTOVÁ, Kateřina. *Chemické vlastnosti dentálních materiálů*. 2. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011. ISBN 978-80-244-2866-6.
- [4] LOVELL, Lale G., Kathryn A. BERCHTOLD, Jeannine E. ELLIOTT, Hui LU a Christopher N. BOWMAN. Understanding the kinetics and network formation of dimethacrylate dental resins. *Polymers for Advanced Technologies*. 2001, **12**(6), 335-345. DOI: 10.1002/pat.115. ISSN 1042-7147. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pat.115>
- [5] SIDERIDOU, I., V. TSERKI a G. PAPANASTASIOU. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*. 2001, **2002**(23), 1819–1829.
- [6] STANDBURRY, W. Jeffrey. Curing Dental Resins and Composites by Photopolymerization. *Journal of esthetic dentistry*. 2000, **2000**(6), 12:300-308.
- [7] Reaction kinetics and mechanics in photo-polymerised networks. *Dental Materials*. 2004, **2005**(21), 27–35.
- [8] JAKUBIAK, J., X. ALLONAS, J.P. FOUASSIER, A. SIONKOWSKA, E. ANDRZEJEWSKA, L.Å. LINDEN a J.F. RABEK. Camphorquinone–amines photoinitiating systems for the initiation of free radical polymerization. *Polymer*. 2003, **44**(18), 5219-5226. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00568-8. ISSN 00323861. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386103005688>
- [9] ŠŇUPÁREK, Jaromír. Úvod do makromolekulární chemie. 2003. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003. ISBN 80-719-4562-5.
- [10] MISHRA, Munmaya K. a Yusuf YAGCI. *Handbook of radical vinyl polymerization*. New York: Marcel Dekker, c1998. Plastics engineering (Marcel Dekker, Inc.), 48. ISBN 08-247-9464-8.
- [11] LAPČÍK, Lubomír, Peter PELIKÁN a Michal ČEPPAN. Fotochemické procesy. 1. Bratislava: Alfa, 1989. ISBN 80-050-0049-9.
- [12] TARLE, Z., A. KNEZEVIC, N. DEMOLI, A. MENIGA, J. SUTALO, G. UNTERBRINK, M. RISTIC a G. PICHLER. Comparison of Composite Curing Parameters: Effects of Light Source and Curing Mode on Conversion, Temperature Rise and Polymerization Shrinkage. *Operative Dentistry*. 2006, **31**(2), 219-226. DOI: 10.2341/05-15. ISSN 0361-7734. Dostupné také z: <http://www.jopdentonline.org/doi/abs/10.2341/05-15>
- [13] BALA, O., A. ÖLMEZ a S. KALANYCI. Effect of LED and halogen light curing on polymerization of resin-based composites. *Journal of oral rehabilitation*. Blackwell Publishing, 2005, **2005**(32), 134-140.
- [14] JANCAR, J., W. WANG a A. T. DIBENEDETTO. On the heterogeneous structure of thermally cured bis-GMA/TEGDMA resins. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN MEDICINE*. Kluwer Academic Publishers, 2000, **2000**(11), 675-682.

- [15] FOX, T. G., W. E. GOODE, Serge GRATCH, C. M. HUGGETT, J. F. KINCAID, Aldenlee SPELL a J. D. STROUPE. Temperature dependence of the stereospecificity in the free radical polymerization of methyl methacrylate. *Journal of Polymer Science*. 1958, **31**(122), 173-177. DOI: 10.1002/pol.1958.1203112218. ISSN 00223832. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1958.1203112218>
- [16] BRADY, G. A. a G. A. BRADY. Differential photo-calorimetry of photopolymerizable ceramic suspensions. *Journal of Materials Science*. 1998, **33**(18), 4551-4560. DOI: 10.1023/A:1004416705140. ISSN 0022-2461. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1004416705140>
- [17] LOVELL, Lale G., Jeffrey W. STANSBURY, Demetrios C. SYRPES a Christopher N. BOWMAN. Effects of Composition and Reactivity on the Reaction Kinetics of Dimethacrylate/Dimethacrylate Copolymerizations. *Macromolecules*. 1999, **32**(12), 3913-3921. DOI: 10.1021/ma990258d. ISSN 0024-9297. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma990258d>
- [18] Leprince, J. G., Palin, W. M., Hadis, M. A., Devaux, J., & Leloup, G. (2013). Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency. *Dental Materials*, 29(2), 139–156. doi:10.1016/j.dental.2012.11.005
- [19] SPERLING, L. H. Introduction to physical polymer science. 3rd ed. New York: Wiley-Interscience, c2001. ISBN 04-713-2921-5.
- [20] STANSBURY, Jeffrey W. a Sabine H. DICKENS. Network formation and compositional drift during photo-initiated copolymeration of dimethacrylate monomers. *Elsevier science*. 2001, **2000**, 6363-6369.
- [21] COOK, Wayne D. Photopolymerization kinetics of dimethacrylates using the camphorquinone/ amine initiator system. *Polymer*. Butterworth-Heinemann, 1992, **1990**(3), 600-609.
- [22] DAVIDENKO, N., O. GARCÍA a R. SASTRE. Photopolymerization kinetics of dimethacrylate-based light-cured dental resins. *Journal of Applied Polymer Science*. 2005, **97**(3), 1016-1023. DOI: 10.1002/app.21828. ISSN 0021-8995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.21828>
- [23] BAN, Seiji a Jiro HASEGA WA. Heat of polymerization of Dimethacrylate Monomers Investigated by Isothermal DSC Measurement. *Dental Materials Journal*. 1984, **1984**(3), 85-92.
- [24] EMAMI, N. a K. J. SÖDERHOLM. Young's Modulus and Degree of Conversion of Different Combination of Light-Cure Dental Resins. *The Open Dentistry Journal*. 2009, **2009**(3), 202-207.
- [25] Gel formation by chain-crosslinking photopolymerization of methyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate. *Polymer*. 1996, **1997**(5), 1187-1196.
- [26] PFEIFER, Carmem S., Nicholas D. WILSON, Zachary R. SHELTON a Jeffrey W. STANSBURY. Delayed gelation through chain-transfer reactions: Mechanism for stress reduction In methacrylate networks. *Polymer*. 2011, **52**(15), 3295-3303. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.05.034. ISSN 00323861. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386111004332>
- [27] Merck KGaA. *Merck* [online]. Německo: Sigma-Aldrich, 2019 [cit. 2019-05-04]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com>

- [28] *Research Gate* [online]. 2008 [cit. 2019-05-04]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structures-of-bulk-monomers-a-UDMA-and-b-Bis-GMA-and-diluent-monomers-c\\_fig6\\_289534144](https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structures-of-bulk-monomers-a-UDMA-and-b-Bis-GMA-and-diluent-monomers-c_fig6_289534144)
- [29] *Chemical Book* [online]. China: ChemicalBook, 2006 [cit. 2019-05-04]. Dostupné z: <https://www.chemicalbook.com>
- [30] Preparation of macroporous poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels by enhanced phase separation: *Biomaterials. Elsevier*. Elsevier, 2000, **2000**(21), 2163-2169.
- [31] WIGHT, Frederick R. a George W. HICKS. Applications of differential scanning calorimetry to photocurable polymer systems. *Polymer Engineering and Science*. 1978, **18**(5), 378-381. DOI: 10.1002/pen.760180508. ISSN 0032-3888. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.760180508>
- [32] Termická analýza – Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC). *Chempoint* [online]. Vysoké učení technické v Brně (Fakulta chemická): J. Kučerík, 2011 [cit. 2019-05-04].
- [33] WEIN, Ondřej. Úvod do reologie. 1. Brno: Malé Centrum, 1996.
- [34] FLORY, Paul J. Principles of polymer chemistry. 1. Ithaca: Cornell University Press, c1953. ISBN 08-014-0134-8.
- [35] MENARD, Noah a Kelvin P. MENARD, MEYERS, Robert A., ed. Dynamic Mechanical Analysis. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. 2006, 2006-09-15, 2017(1), 1-25. DOI: 10.1002/9780470027318.a2007.pub3.
- [36] GRELLMANN, Wolfgang a Sabine SEIDLER. *Polymer testing*. 2nd edition. Munich: Hanser Publishers, [2013]. ISBN 978-1-56990-548-7.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

<b>3D</b>	třidimenzionální
<b>A</b>	aktivovaný komplex kafrechinu a aminu
<b>A<sub>p</sub></b>	entropický faktor
<b>apod.</b>	a podobně
<b>atd.</b>	a tak dále
<b>Bis-GMA</b>	2,2-bis[p-(2-hydroxy-3-methakryloxyprop-1-oxy)-fenyl]-propan
<b>BME</b>	benzoin methylether
<b>BTH</b>	systém monomerů Bis-GMA/TEGDMA/HEMA
<b>C</b>	stupeň konverze
<b>D</b>	difúzní koeficient
<b>DBP</b>	dibenzoyl peroxid
<b>DMA</b>	dynamicko-mechanická analýza
<b>DMAEMA</b>	2-(dimethylamino)ethylmethacrylát
<b>DPC</b>	diferenciální skenovací kalorimetrie s modifikací na fotokalorimetr
<b>DSC</b>	diferenciální skenovací kalorimetrie
<b>dt</b>	změna času
<b>d[M]</b>	změna koncentrace monomeru
<b>dε</b>	změna deformace
<b>E<sub>p</sub></b>	aktivační energie reakce
<b>G′</b>	dynamického modulu
<b>G″</b>	ztrátový modulu
<b>hm.</b>	hmotnostní
<b>HEMA</b>	2-hydroxyethylmethakrylát
<b>I</b>	iniciátor
<b>[I]</b>	koncentrace iniciátoru
<b>I<sub>0</sub></b>	intenzita záření dopadající na vzorek
<b>I<sub>a</sub></b>	intenzita záření
<b>k<sub>d</sub></b>	rychlostní konstanta vzniku iniciátoru
<b>k<sub>i</sub></b>	rychlostní konstanta iniciace
<b>k<sub>p</sub></b>	rychlostní konstanta propagace
<b>k<sub>t</sub></b>	rychlostní konstanta terminace
<b>l</b>	délka optické dráhy
<b>LCU</b>	světlem vytvrzující jednotka
<b>LED</b>	světlo emitující dioda
<b>M</b>	monomer
<b>[M]</b>	koncentrace monomeru
<b>M<sub>B</sub></b>	relativní hmotnost monomeru Bis-GMA

<b>MMA</b>	methylmethakrylát
<b>M<sub>T</sub></b>	relativní hmotnost monomeru TEGDMA
<b>např.</b>	například
<b>NIR</b>	infračervená spektrometrie v blízké oblasti spektra
<b>PPD</b>	1-fenypropan-1,2dion
<b>pH</b>	vodíkový exponent
<b>Q</b>	tepelný tok
<b>R</b>	univerzální plynová konstanta
<b>R*</b>	primární volný radikál
<b>R<sub>p</sub></b>	rychlost reakce
<b>RM<sub>n</sub>II</b>	řetězec ukončený dvojnou vazbou
<b>RM<sub>n</sub></b>	řetězec ukončený kovalentní vazbou
<b>RM*</b>	produkt radikálové reakce
<b>RM*<sub>2</sub></b>	narůstající řetězec
<b>RM*<sub>3</sub></b>	narůstající řetězec
<b>RM*<sub>n-1</sub></b>	narůstající řetězec
<b>RM*<sub>n</sub></b>	konečný řetězec
<b>R<sub>p</sub><sup>MAX</sup></b>	hodnota maxima polymerace
<b>[S]</b>	koncentrace látky s koeficientem zhášení
<b>T</b>	teplota
<b>tanδ</b>	míra ztracené energie
<b>TEGDMA</b>	triethylen glykol dimethakrylát
<b>T<sub>g</sub></b>	teplota skelného přechodu
<b>TPO</b>	2,4,6-trimethylbenzoyl-defenylfosfinoxid
<b>tzn.</b>	to znamená
<b>tzv.</b>	takzvaný
<b>UDMA</b>	1,6-bis-[2-methakryloyloxyetoxy-karbonylamino]-2,4,4 trimethylhexan
<b>UTS</b>	systém monomerů UDMATEGDMA/silika
<b>UV</b>	ultrafialový
<b>ΔQ<sub>0</sub></b>	konstanta tepla polymerace dimethakrylátových monomerů
<b>ΔH<sub>p</sub></b>	reakční teplo
<b>ε</b>	koeficient zhášení
<b>η</b>	viskozita
<b>δ</b>	čas potřebný k výměně pozic molekul
<b>σ</b>	napětí
<b>ρ</b>	směsná hustota
<b>τ</b>	čas vzdálenosti spojený s efektivní velikostí molekuly
<b>Φ<sub>i</sub></b>	kvantový výtěžek iniciačního procesu