

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

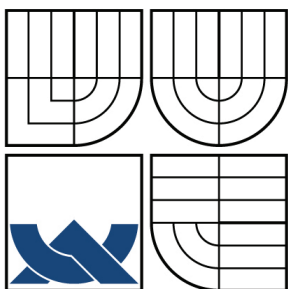
PEVNOST V OHYBU A HYDROLYTICKÁ STABILITA FRC/PFC
DENTÁLNÍHO BI-MATERIÁLU

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

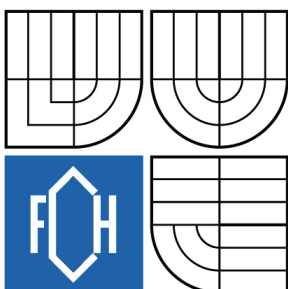
JULIE DOMBKOVÁ

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PEVNOST V OHYBU A HYDROLYTICKÁ STABILITA FRC/PFC DENTÁLNÍHO BI-MATERIÁLU

FLEXULAR STRENGTH AND HYDROLYTIC STABILITY OF FRC/PFC DENTAL BI-MATERIAL

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

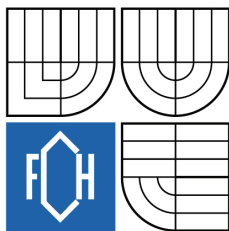
JULIE DOMBKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR POLÁČEK, Ph.D.

BRNO 2010



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0396/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Julie Dombková	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Ing. Petr Poláček, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Pevnost v ohybu a hydrolytická stabilita FRC/PFC dentálního bi-materiálu

Zadání bakalářské práce:

Dentální materiály typu FRC (Fiber Reinforced Composite) se obvykle používají v kombinaci s částicovými kompozity (PFC - Particulate Filled Composite). V této práci se bude sledovat pevnost v ohybu FRC/PFC bi-materiálu a do jaké míry je bi-materiálová konstrukce schopna odolávat hydrolytické degradaci v agresivním prostředí. V práci budou použity předimpregnované FRC v podobě pásků. Jako částicové kompozity budou vybrány dentální materiály typu "flow", "crown-bridge" a "cement". Vhodně navržené vzorky budou vystaveny zrychlené degradaci a poté testovány v ohybu. Morfologie lomu vybraných vzorků bude analyzována SEM.

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

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

Julie Dombková
Student(ka)

Ing. Petr Poláček, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá pevností v ohybu FRC/PFC dentálních bi-materiálů a do jaké míry jsou schopny odolávat hydrolytické degradaci.

Vzorky ve tvaru trámečku byly zatěžovány ve třibodém v ohybu. Pevnost a modul pružnosti byly měřeny za použití univerzálního testovacího stroje Zwick Z0100. Skenovací elektronový mikroskop (SEM) byl použit pro pozorování porušených míst.

Ze získaných výsledků vyplývá, že mechanické vlastnosti jsou ovlivněny kvalitou smáčení vláknového kompozitu, prostorovým uspořádáním výztuže, absorpcí vody do použitých materiálů a adhezí mezi matricí a výztuží.

ABSTRACT

This thesis deals with the flexural strength of FRC/PFC dental bi-materials and their resistance degree to hydrolysis degradation.

The block-shaped samples were exposed to the flexure in three points. The strength and modulus of elasticity were measured by multi-purpose test device called Zwick Z0100. Electron scanning microscope was used for observation of disrupted localities.

From the outcomes gained result that the mechanical characteristics are affected by dipping of fiber composite, spatial organization of the support, water absorption of materials used and the matrix and the support adhesion.

KLÍČOVÁ SLOVA

pevnost v ohybu, absorpce, vláknový kompozit, hydrolytická stabilita

KEYWORDS

flexural strength, absorption, fibre composite, hydrolytic stability

DOMBKOVÁ, J. *Pevnost v ohybu a hydrolytická stabilita FRC/PFC dentálního bi-materiálu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 50 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Poláček, Ph.D.

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 diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis

Poděkování:

Ráda bych poděkovala vedoucímu bakalářské práce Ing. Petru Poláčkovi, PhD. za odborné vedení práce a čas strávený konzultacemi této práce, a také za předání cenných informací.

Obsah

1	Úvod.....	7
2	Cíl práce	8
3	Teoretická část.....	9
3.1	Kompozitní materiály používané ve stomatologii	9
3.2	Výztuže a plniva.....	10
3.2.1	Částicové kompozity	10
3.2.2	Vláknové kompozity	11
3.2.2.1	Orientace vláken.....	12
3.2.2.2	Typy vláken.....	13
3.3	Matrice	16
3.3.1	Dělení kompozitů podle druhu matrice.....	16
3.3.2	Obecná charakteristika matric	16
3.3.2.1	Polymetakrylátové pryskyřice.....	16
3.3.2.2	Methylmetakrylát	16
3.3.2.3	Polymethylmetakrylát	17
3.3.2.4	Metakrylátové a akrylátové pryskyřice	17
3.3.2.5	Epoxidové pryskyřice.....	18
3.3.2.6	Polykarbonátové pryskyřice	19
3.4	Polymerace	20
3.4.1	Fyzikálně – chemické změny během polymerace.....	20
3.4.1.1	Změna teploty.....	20
3.4.1.2	Rozměrové změny.....	20
3.4.2	Fotochemická iniciace.....	20
3.4.3	Chemická iniciace	21
3.4.4	Termická iniciace	22
3.4.5	Propagace	22
3.4.6	Terminace.....	23
3.4.7	Síťování.....	24
3.4.8	Přenos	25
3.5	Absorpce vody.....	27
3.6	Vliv vnějšího prostředí na mechanické vlastnosti kompozitu.....	28
4	Experimentální část	30
4.1	Materiály a příprava vzorků	30
4.1.1	Použité materiály.....	30
4.1.2	Příprava pryskyřic	30
4.1.3	Příprava zkušebního tělesa bez vláknové výztuže	30
4.1.4	Příprava zkušebního tělesa vyztuženého FRC	31
4.2	Metody měření vzorků	32
4.2.1	Měření modulu pružnosti a pevnosti.....	32
4.2.2	Testování hydrolytické stability	33
4.2.3	Skenovací elektronový mikroskop SEM.....	33
4.2.4	Instrumentované vysokorychlostní kladivo	33
4.2.5	Zpracování naměřených dat	34
5	Výsledky a diskuze.....	36

5.1	Efektivita výztuže.....	37
5.2	Efekt hydrolytické degradace.....	40
6	Závěr:	46
7	Seznam použitých zdrojů	47
8	Seznam použitých zkratk.....	49

1 ÚVOD

Během několika let, našly vláknové kompozity (FRC) aplikace v zubním lékařství. FRC mohou obsahovat skelná, uhlíková a polyethylenová, vlákna, které se vyvíjí jako variace zubních aplikací pro chrupy, korunky a přední a zadní fixní můstky. FRC se skelnými vlákny se preferují pro estetické důvody. Tyto kompozity mají celkově dobré mechanické vlastnosti, bio-kompatibilitu, dobré optické vlastnosti a k ostatním materiálům [1].

Vytvrzené vláknové kompozity nabízejí značné výhody oproti tradičním materiálům. Nicméně kompozity jsou náchylné k degradaci vlivem vlhkosti, teploty, ultrafialovému záření, tepelným cyklům a mechanické únavě. Například, když je epoxy- uhlíkový kompozit vystaven vlhkému prostředí, absorbuje vlhkost a to vede ke změně termofyzikálních, mechanických a chemických vlastností epoxidového matrixu, tím že zplastizuje a hydrolyzuje. Tyto změny v polymerní struktuře mohou snížit modul pružnosti a teplotu skelného přechodu. Mimoto, absorbovaná vlhkost způsobuje dilatační zvětšení, které může způsobit nenávratné poškození na rozhraní vlákna a matrice a podél interlaminárních hranic kvůli nevhodného spojení materiálu, který má jiné vlastnosti [2].

Několik autorů zkoumalo účinek polohy vlákna a orientace na efektivitu vyztuženého vlákna v polymerní matrici. U těchto studií bylo zjištěno, že umístění vláken v tahu strany vzorku kompozitní pryskyřice vylepšuje jejich ohybové vlastnosti, zatímco umístění vláken na kompresivní straně způsobuje dřívější tvoření trhlin. Nevhodná impregnace vláken polymerní matricí může způsobit několik problémů pro použití FRC. Pokud existují místa, ve kterých vlákna nejsou zcela smáčená v pryskyřici, budou mít tato místa zvýšenou absorpci vody a díky tomu snížené mechanické vlastnosti.

Různé druhy vláken byly použity k vytvrzování pryskyřičné matrice. Polyethylenová vlákna má poměrně dobré mechanické vlastnosti, ale adheze k polymerní matrici je nedostatečná. Uhlíková vlákna mají dobré mechanické vlastnosti, ale černá barva omezuje jejich využití z estetického hlediska. Skleněná vlákna vykazují dobrou přilnavost k matrici.

Hydrolytická stabilita dentálních FRC je dlouhodobě studována. Pokud se kompozit vystaví vodě, mohou se vyskytnout dva nežádoucí účinky. Za prvé, voda může poškodit vlákno v polymerní matrici a v konečném výsledku nenávratně snižují sílu FRC. Za druhé, dochází zplastizováním ke polymerní matrice s molekulami vody. [3].

2 CÍL PRÁCE

Cílem práce je stanovit pevnost v ohybu a hydrolytickou stabilitu FRC/PFC dentálních bi-materiálu a do jaké míry je bi-materiálová konstrukce schopna odolávat hydrolytické degradaci.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Kompozitní materiály používané ve stomatologii

Materiály používané ve stomatologii jsou podrobeny značnému ohybovému namáhání u předních i zadních zubů. Proto je velmi důležitá charakteristika ohybových vlastností, která je u kompozitních materiálů dostatečně široká.

Kompozity mohou být definovány jako tří dimenzionální kombinace nejméně dvou chemicky odlišných materiálů s odlišným rozhráním. Dentální kompozity se v podstatě skládají z pryskyřice (organická fáze), anorganických částic plniva (disperzní fáze) a dalších přísad zahrnující iniciátory polymerace, stabilizátory a barevné pigmenty [4].

První použité materiály pro dentální náhrady byly materiály na bázi polymethylmetakrylátu. Až s objevem polymerace „za studena“ prezentované firmou Kulzer roku 1943, se začaly pryskyřičné hmoty využívat také jako výplňové materiály [5]. Základem byly varianty akrylátu např. methylmetakrylát, polymethylmetakrylát apod. Tyto pryskyřice byly nestabilní, měly malou povrchovou odolnost a podléhaly velkým změnám během tuhnutí [6].

V 50. letech byly objeveny první výplňové pryskyřice s anorganickým plnivem, což byl začátek dnešních kompozitních hmot [5].

Od roku 1960, kdy byl objeven monomer (Bis-GMA), byl tento monomer vybrán jako základ všech dentálních. Vzhledem k vysoké viskozitě tohoto monomeru se jako ředidlo používá například triethylglykolmetakrylát (TEGDMA) nebo ethylenglykoldimetakrylát (EGDMA). Později byly zavedeny složitější monomery. Zjistilo se, že urethandimetakrylát (UDMA) má vyšší houževnatost vlastností a také rychlejší kompletnější přeměny a díky nižší viskozitě se nemusí používat ředidla. Pro zlepšení mechanických a jiných vlastností pryskyřic byly do materiálu přidány plniva. Mezi hlavní materiály používané v dentálních kompozitech jsou sklo, sklo-keramika, křemičitany a oxid křemičitý [7].

3.2 Výztuže a plniva

Polymerní kompozity kombinují vysokou pevnost výztuží a vysokou houževnatost pružné matrice [8]. Nevyztužená pryskyřice má nízkou hustotu, je dobře zpracovatelná, ale má nízký modul pružnosti, nízkou pevnost a relativně malou creepovou odolnost. Vlákna mají vysokou tuhost a pevnost, ale jsou velmi křehká a snadno dochází k poškození. Výrobou kompozitu, tak že vhodně umístíme výztuž v pryskyřici, která tvoří matrici, získáme nový materiál s kombinující vlastnosti obou materiálů. Hlavním parametrem řídícím vlastnosti výsledného kompozitu je při určitém typu vláken a pryskyřice obsah vláken [9].

Podle geometrie výztuže dělíme kompozity na dvě základní skupiny a to na vláknové a částicové [10].



Obr. 1: Dělení kompozitních materiálů podle výztuže [9].

3.2.1 Částicové kompozity

Částicové kompozity se využívají zejména kvůli zvýšení tvrdosti, otěruvzdornosti a odolnosti při zvýšených teplotách [8]. Mají větší modul pružnosti v tahu, tvarovou stálost při zvýšených teplotách a menší polymerační smrštění. [8].

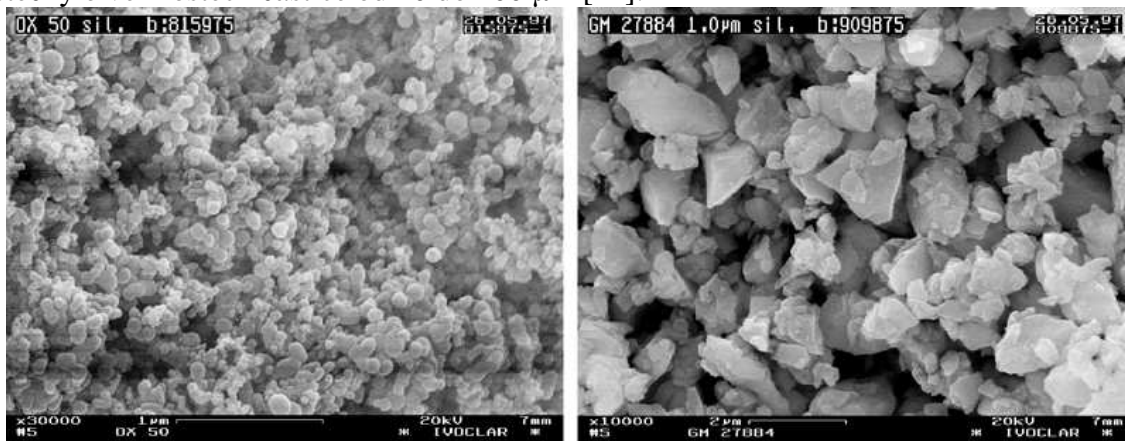
Výhoda částicových kompozitů ve srovnání s vláknovými kompozity je ta, že většinou vlákna vyztužený materiál je vyroben v jednom kroku s konečným produktem a je složité oddělit od sebe užitečné vlastnosti materiálu od vlastnosti výrobku. Částicové výztuže jsou rozdílné v tom, že mají vlastnosti nezávislé na směru [9].

Částicový kompozitní materiál se využívají na opravu kazů na předních zubech a také na léčbu menších a středních defektů na zadních zubech. Vlastnosti restorativních kompozitů jsou významně ovlivněny použitým plnivem. Plniva se liší výrobními procesy, chemickým složením a průměrnou velikostí částic.

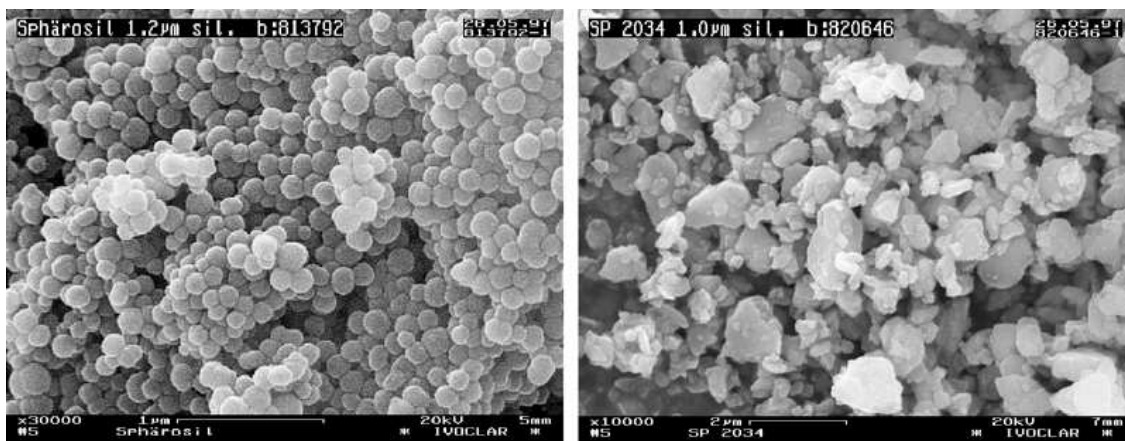
Kompozity obsahující makroplnivo, kde průměrná velikost částice se pohybuje v rozmezí 5 – 30 μm jsou dnes z estetických důvodů méně používány. Makroplniva bývají čistě z anorganických látek, jsou mechanicky připraveny mletím křemene, většími částmi skla nebo keramiky (oxid křemičitý, stronciové sklo, barnaté sklo atd.), křemičitanů, keramiky, sklo-keramiky (silikáty), barevné pigmenty.

V dnešní době bývá velikost částic v rozmezí 0,2 až 0,5 μm . Mezi významné zástupce mikroplniv patří pyrogenní silika. Ostatní mikročásticové plniva mohou být připraveny sol gel cestou (Obr.2,3).

Anorganické plniva z kulovitých částic o průměrné velikosti 5 až 100 nm bývají označovány jako nanoplňiva. Primární částice těchto plniv často aglomerují a zformované aglomeráty mohou ovlivnit průhlednost kompozitu. Díky vysokému měrnému povrchu nanoplňiva se výrazně zvyšuje viskozita. Proto byly komplexy založené na mikroplnivech vyvinuty tak, aby zvýšily obsah mikroplňiva v heterogenních kompozitech s mikroplnivy. Můžou být produkovány například ve spojení s pyroxenickým křemíkem do pryskyřicové matice, kde je tento mix vytvrzován a poté je získaný mikroplňivový kompozit rozemletý na třískovité částičky o velikostech částice od 10 do 100 μm [11].



Obr. 2: SEM obrázky plniv používaných pro dentální kompozity: silika (vlevo) a Ba silikátové sklo (vpravo) [11]

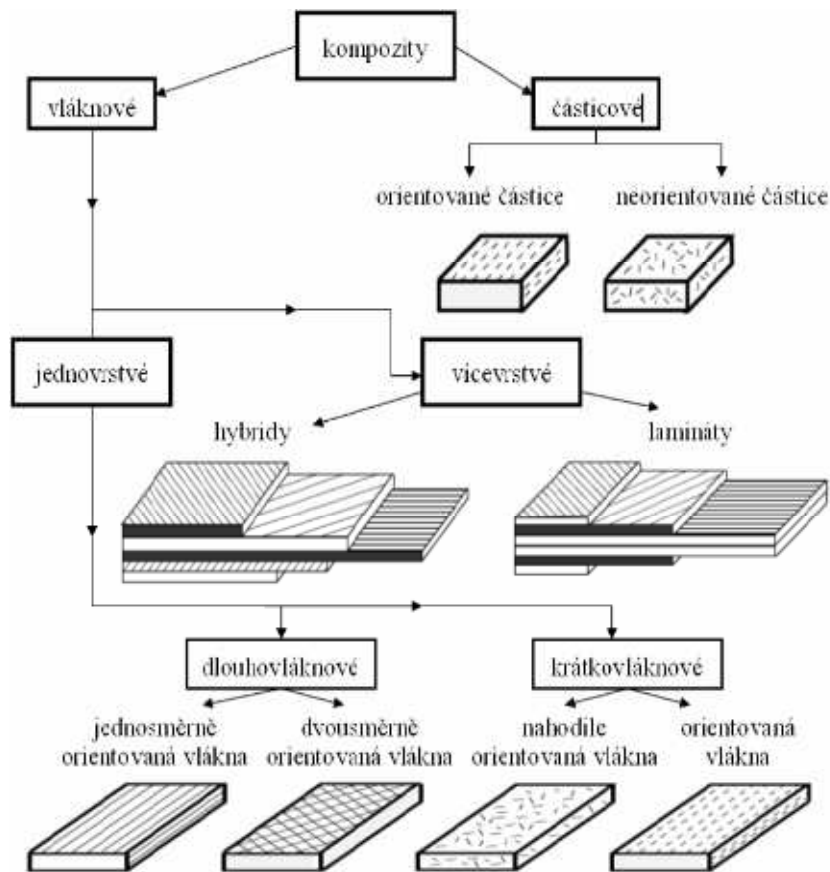


Obr. 3: SEM obrázky plniv používaných pro dentální kompozity: Zr/Si smíšený oxid (vlevo) a Ba fluoro silikátové sklo (vpravo) [11]

3.2.2 Vlákenné kompozity

Vlákenné kompozity – jeden rozměr výztuže je výrazně větší, než dva zbývající. Vlákenné kompozity dělíme na kompozity s krátkými vlákny a s dlouhými vlákny.

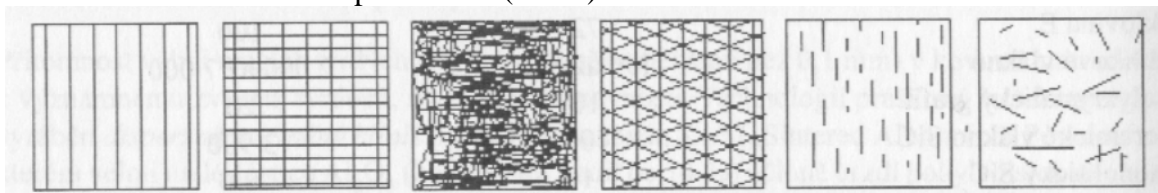
Krátká vlákna jsou mnohem menší ve srovnání s daným výrobkem, dlouhá vlákna jsou svou velikostí srovnatelná [8]. Platí, že poměr délky a průměru vlákna L/D je $L/D \geq 100$ pro dlouhé vlákno a $L/D \leq 100$ pro krátké vlákna (Obr.1) [9].



Obr. 4: Schématické dělení vláken [12].

3.2.2.1 Orientace vláken

Vlákna vyztužená v matrici mohou být orientována jednoose, dvouose, víceose v rovině, prostorově (třídimenzionální síť) a nahodile v rovině. Krátká vlákna (diskontinuální) mohou být orientována nahodile nebo přednostně (Obr.5).



Obr. 5: Příklad uspořádání rovinného uspořádání vláken: a) jednosměrné uspořádání kontinuálních vláken, b) dvouosá orientace, tkanina z kontinuálních vláken, c) rohož, nahodilá orientace kontinuálních nebo krátkých vláken, d) víceosá výztuž z kontinuálních vláken, e) krátká vlákna jednosměrně orientována f) krátká vlákna s nahodilou orientací [10]

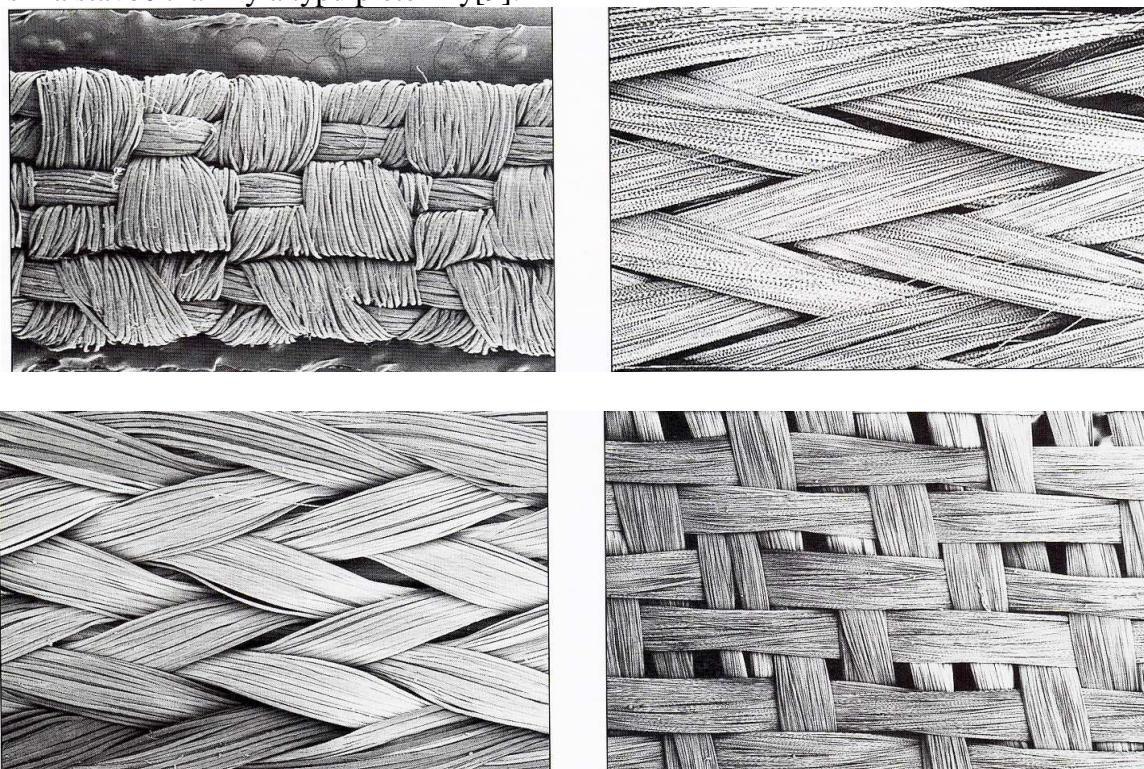
Potřebná tloušťka kontinuálních vláken se získává skládáním vrstev a vzniká tzv. laminát, který má vlastnosti závislé na orientaci vláken jednotlivých vrstev. Pokud jsou vlákna v jednotlivých elementárních vrstvách jednosměrně orientována, vzniká kvaziizotropní laminát, což znamená, že modul pružnosti a pevnost v rovině laminátu je ve všech směrech stejná.

Tkaniny, které mají vlákna orientované dvěma směry vyztužují matrici ve směru uložených vláken, využívají se, když je obtížné najít směr největšího namáhání. Laminát,

který je složený z vrstev vyztužených rohožemi má v rovině vrstev v makroskopickém měřítku dokonalou izotropii.

Lamináty se obvykle navrhnou kolem střední roviny symetrické, proto při namáhání tahovými silami, které působí v rovině laminátu nedochází k smykovým, ohybovým nebo torzním deformacím[10].

Kompozity na bázi pletených a tkaných výztuží mají zvýšenou odolnost výsledných kompozitů proti šíření lomu statického i lomu dynamického při zatížení rázem. Tato odolnost závisí na stavbě tkaniny a typu pleteniny[9].



Obr. 6: SEM obrázky vláken: tkané polyethylenové vlákna (nahore vlevo), opletené skleněnými vlákny (nahore vpravo), opletané polyetylenovými vlákny (uprostřed vlevo), tkané skleněné vlákna (uprostřed vpravo) [13].

3.2.2.2 Typy vláken

Skleněná vlákna

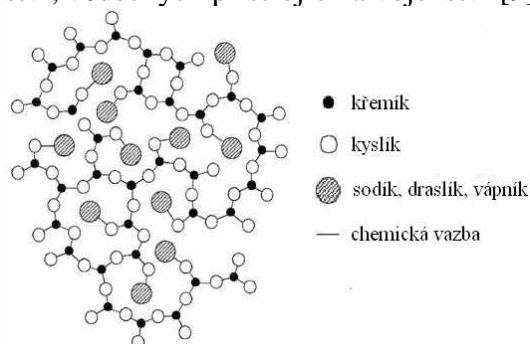
Skleněná vlákna bývají většinou na bázi oxidu křemičitého s přidávkou oxidu sodného, boritého, vápenatého, hlinitého a železitého (Obr.7). Tyto skla jsou převážně amorfní, ale zvýšením teploty může dojít ke krystalizaci, která vede ke snížení pevnosti vláken [14].

Technologie výroby spočívá v roztavení sklářského kmene a vytahování vlákna z platinových vaniček. Vytažený pramen se navíjí na buben. Před navinutím je vlákno velmi abrazivní a křehké a je proto opatřeno povrchovou úpravou s cílem vylepšit vlastnosti vláken. Lubrikace je pro použití v kompozitech nevhodná, zlepšuje sice manipulovatelnost, ale vlákna mají téměř nulovou adhezi k polymerní matici.

K vylepšení adheze se vlákna opatřují apretační vrstvou, která zlepší vazbu mezi pryskyřicí a vláknem.

Nejběžnější vyráběná skleněná vlákna jsou ze skloviny označované jako sklo E (electrical). Základem typu E skla je soustava oxidů $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Dalším typem skloviny je typ S (strength), které se využívá na vojenské účely a jeho komerční verze S2 základní

soustava je $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$. S-sklo má vyšší pevnost v tahu a vyšší modul pružnosti v porovnání s E-sklem. Sklo typu D má horší mechanické vlastnosti než E sklo, používá se díky své nízké dielektrické konstantě. C sklo oproti E sklu vykazuje velkou chemickou odolnost, hlavně vůči kyselinám, ale mechanické vlastnosti jsou horší. Sklo typu L má vysoký obsah olova, které zvyšuje jeho nepropustnost vyrobeného laminátu rentgenovému záření. Toto sklo se používá v lékařství, vědeckých přístrojích a vojenství [9].



Obr. 7: Chemická struktura skla [15]

Uhlíková vlákna

Uhlíková vlákna se vyrábějí z polyakrylonitrilových nebo viskózních vláken, alternativně z anizotropní smoly zvlákněvané v tavenině.

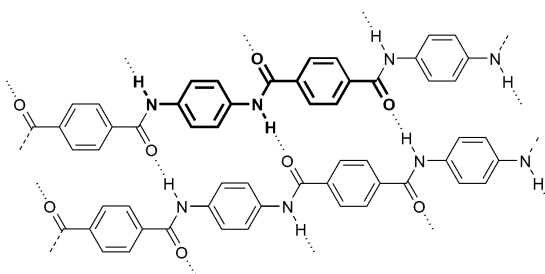
Tyto vlákna mají vysokou pevnost, modul pružnosti a teplotní odolnost s nízkou měrnou hmotností.

Z praktických důvodů se uhlíková vlákna dělí podle modulu pružnosti a pevnosti. Vlákna, která se získávají při 900°C až $1\,500^\circ\text{C}$ jsou pevnější, nazývají se vysokopevnostní uhlíková vlákna (označovaná HS = high strength). Karbonizací HS vláken při teplotě $2\,000^\circ\text{C}$ až $2\,800^\circ\text{C}$ vznikají grafitová vlákna, která mají menší tahovou pevnost, ale vyšší modul pružnosti v tahu (vysokomodulová vlákna HM = high modulus) [9].

Důvod proč se uhlíková vlákna moc nepoužívají pro dentální aplikace je jejich tmavá barva, která může způsobit ztmavení kompozitu.

Aramidová vlákna

Aramid je aromatický polyamid, byl vyvinut firmou DuPont (obchodní název Kevlar) [15]. Jsou dva typy těchto vláken, takzvané meta-aramidy, které jsou odolné proti mnoha chemikáliím a zpracovávají se v textilní výrobě. Druhým typem je para-aramid (Obr.8) (Kevlar), mezi jeho vlastnosti patří vysoká pevnost, vysoký modul pružnosti v tahu ve srovnání se skleněnými vlákny, nedosahují však hodnot uhlíkových vláken, nízká měrná hmotnost, žáruvzdornost, nevýhodou je malá odolnost proti světelným účinkům a snadné nabíjení statickou elektřinou.



Obr. 8: vzorec para aramidu [16].

Tab. 1: Ilustrativní střední hodnoty pevnosti v tahu, modulu pružnosti, hustoty ρ [12]

Typ vlákna	Sklo	Aramid	HS - uhlík	HM - uhlík
Modul pružnosti v podélném směru E_{fL} (MPa)	74 000	130 000	230 000	390 000
Modul pružnosti v příčném směru E_{fT} (MPa)	74 000	5 400	15 000	6 000
Modulu pružnosti ve smyku G_{fLT} (Mpa)	30 000	12 000	50 000	20 000
Pevnost v tahu σ_{fL} (MPa)	2 100	3 000	5 000	3 800
Hustota (kgm^{-3}) ρ	2 500	1 500	1 600	1 700

3.3 Matrice

3.3.1 Dělení kompozitů podle druhu matrice

Nejčastěji se jako polymerační matrice používají reaktoplasty. Největší překážkou výroby matrice z termoplastu je velká viskozita taveniny při zpracování, je od 2-4 vyšší než u běžných termosetů [9].

Mezi nejčastěji používané polymery k biomedicínkým účelům patří nedegradabilní PP, PE, PS, PTFE a silikony nebo biodegradabilní polylaktáty a polyglykoly. Jejich vysoká elasticita a nízká specifická hmotnost z nich činí výhodné materiály pro transplantace měkkých tkání. Po vyztužení vlákny mohou být použity při konstrukci umělých kloubů a kostí [8].

Keramické matrice – matrice je tvořena keramikou a většinou bývá velmi tvrdá, ale celkem křehká. Kompozity s touto matricí patří mezi vysokoteplotní materiály.

Kovové matrice – matrice je tvořena kovem a je charakterizována houževnatostí a tvárností.

3.3.2 Obecná charakteristika matric

Matrice má za úkol chránit výztuž před vlivy okolí. Funkce pojiva by matrice měla vydržet i po prvních poruchách a její poměrné prodloužení by mělo být větší, než mezní prodloužení výztuže. Tohoto požadavku jsou schopny pouze polymerní a kovové matrice.

Pokud má být výztuž dokonale obklopená matricí, je důležité, aby při přípravě kompozitu došlo k dobrému smáčení výztuže. Znamená to, že při vysoké energii volného povrchu výztuže by měla mít kapalná matrice co nejmenší povrchovou energii.

Pokud je kontaktní úhel velmi malý, tj. hodnota $\cos \theta$ se blíží jedné, pak kapalná fáze dobře smáčí podklad.

Nejnižší povrchovou energii γ_{kp} mají matrice s nízkou kohezní energií, které jsou v tuhém skupenství málo pevné. Patří zde všechny polymerní matrice, např. epoxidové pryskyřice mají γ_{kp} přibližně okolo 40 MJ.m^{-2} .

Když nelze použít pro impregnaci přetlak, pak dobré prosycení výztuže závisí na nízké viskozitě matrice. Reaktoplasty, které obsahují reaktivní rozpouštědlo (nenasycené polyesterové a vinylesterové pryskyřice obsahují monomerní styren) a snadněji prosycují vláknovou výztuž než epoxidové pryskyřice, které neobsahují rozpouštědlo [10].

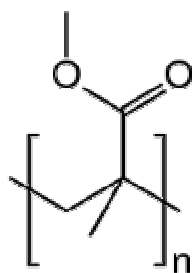
3.3.2.1 Polymetakrylátové pryskyřice

Polymetakrylátové pryskyřice se používají jako protézy, pryskyřičné zuby aj.. Jedná se o tuhé, bezbarvé a čiré látky. Jsou to jedny z mechanicky nejodolnějších polymerů, které se připravují radikálovou polymerací. Měknou od $125 \text{ }^\circ\text{C}$, což umožňuje termoplastické tvarování. Mají trvalý skelný charakter, jsou odolné vůči vodě a rozpustné v organických rozpouštědlech (kyseliny, ethanol, desinfekční prostředky). Jsou snadno barvitelné a kalení na požadovanou transparentci. Nejsou rentgenově kontrastní, musí se teda přidávat rentgenoktrastní látky např. BaSO_4 [17].

3.3.2.2 Methylmetakrylát

Methylmetakrylát je čirá kapalina o hustotě $0,93 \text{ g.cm}^{-3}$. Díky dvojně vinylové vazbě ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), která je v molekule nestálá, což má za následek, že monomer má snahu

samovolně polymerizovat exotermickou reakcí a přitom přechází na sklovitý polymer o hustotě $1,19 \text{ g.cm}^{-3}$ [18].



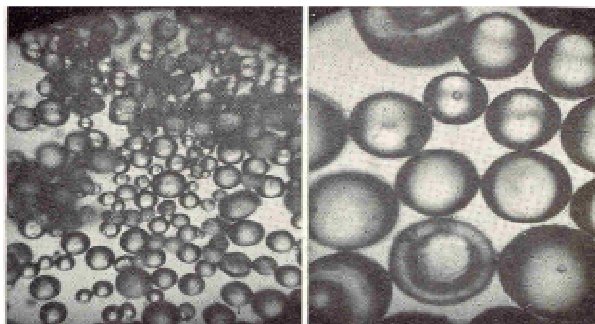
Obr. 9: Polymethylmetakrylát [19]

3.3.2.3 Polymethylmetakrylát

Charakteristická vlastnost polymethylmetakrylátu (PMMA) je čírost a úplná bezbarvosť i v silných vrstvách. To způsobuje snadné vybarvování a dokonalou průhlednosť. Propustnosť světla v celém rozsahu spektra je přibližně 92 %.

Je stabilní i v extrémních podmínkách. Při teplotě 130 až 140 °C je snadno tvarovatelný. PMMA odolává vodě, zředěným alkáliím a kyselinám. Rozpouští se esterech, ketonech, etherech, chlorovaných a aromatických uhlovodících [20].

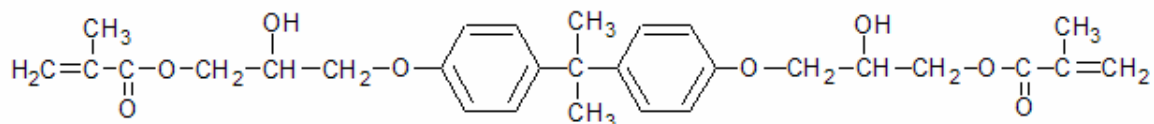
PMMA je hojně využívána v lékařství pro výrobu zubních protéz. Nevýhodou je křehkosť pod teplotou skelného přechodu. Tento problém byl vyřešen pomocí vláken vyztužených kompozitů [21].



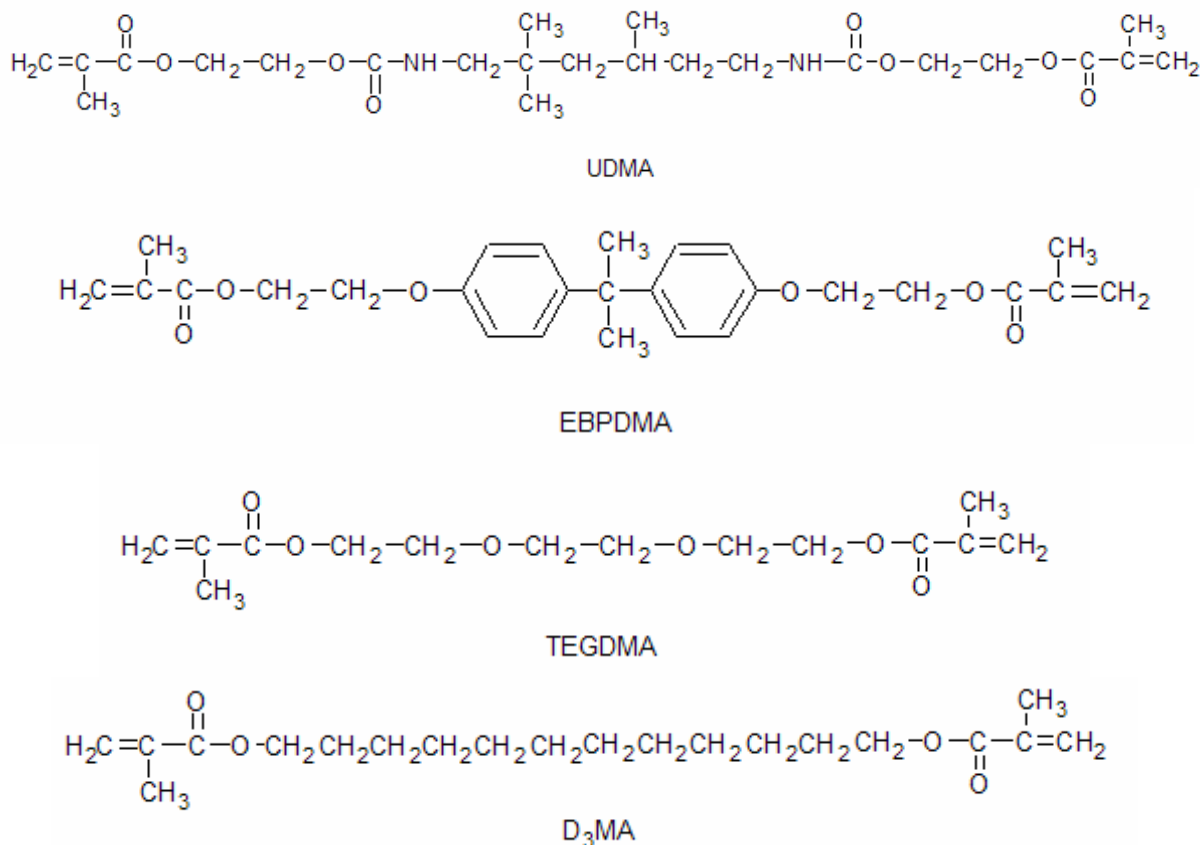
Obr. 10: PMMA předpolymer připravované suspenzní polymerací [22]

3.3.2.4 Metakrylátové a akrylátové pryskyřice

Z těchto matic je nejběžněji používán bis fenol A-glycidyl dimetakrylátu – Bis-GMA. Tato látka má značnou viskozitu a tudíž je snižována přidávkem méně viskózních dimetakrylátů. Mezi méně viskózní látky lze zahrnout monometakryláty, alifatické a aromatické, alkylické dimetakryláty, uretan-dimetakryláty atd. Jedná se tedy o esterové zbytky kyseliny metakrylové, které jsou navázané na centrální molekulu [6].



Bis-GMA



Obr. 11: Dimetakryláty používané ve stomatologii [23]

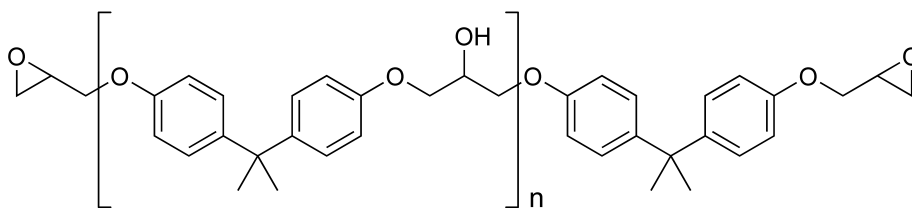
Vytvrzování kompozitu se děje během rychlé radikálové polymerizační reakce. Když reakce začne, monomery v kompozitní pastě jsou transformovány do sesítěné polymerní matice [24]. Výběr monomeru ovlivňuje polymerační smrštění matrice, viskozitu i mechanické vlastnosti výsledného kompozitu [23]. Polymerní smrštění je způsobeno tím, že se monomerní molekuly snaží reagovat jedna s druhou a vytvořit tak chemické vazby, musí se dostat blíže k sobě než jsou v nevytvrzené pastě. Výsledkem je, že celkový objem kompozitu se zmenšuje s tím jak polymerizují tzn. že se smršťují [24].

Důvod proč se Bis-GMA, tak často používá je, že tento monomer vykazuje nízké polymerační smrštění a nízkou těkavost [23].

Monomery, které se využívají jako ředidla se od Bis-GMA liší ve viskozitě a povrchovém napětí. Mezi nejčastěji použité ředidla patří triethylglykolmetakrylát (TEGDMA) nebo ethylenglykoldimetakrylát (EGDMA) [7].

3.3.2.5 Epoxidové pryskyřice

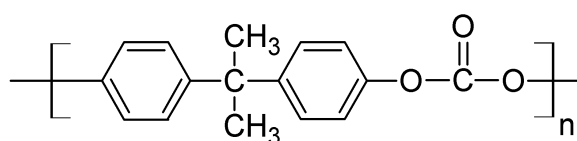
Epoxidové pryskyřice, jsou sloučeniny, které obsahují oxiranovou skupinu (Obr.12). Tato skupina je velmi reaktivní [20]. Vytvrzováním se trojčlenné cykly ve slabě alkalickém prostředí slabě otevírají a prostorově síťují [17], nedochází k odštěpování vedlejších produktů, dochází pouze k malému smrštění [20]. Tyto pryskyřice mají nejlepší přilnavost k povrchově neupravené skleněné výztuži [9]. Mezi jejich nevýhodu patří toxicita, bobtnavost a barevné změny [10].



Obr. 12: Struktura neupraveného epoxidového předpolymeru [25]

3.3.2.6 Polykarbonátové pryskyřice

Polykarbonátové pryskyřice se skládají z Bisfenol A a difenolukarbonátu (Obr.13). Mají výborné mechanické vlastnosti i chemickou odolnost. Vstříkují se při vysokých teplotách, proto nelze používat sádrové formy. Používá se pouze s keramickými zuby, ale hrozí tvorba prasklin [17].



Obr. 13: Opakující se chemická struktura jednotky polykarbonátu z bisfenolu A [26]

3.4 Polymerace

Polymery lze dělit podle různých kritérií: typu chemické reakce, kterou vznikly, podle výchozích surovin a chování za zvýšené teploty.

Podle chování za zvýšené teploty se polymery rozdělují na termoplasty, reaktoplasty a elastomery [27].

MMA pryskyřice polymerizují buď za zvýšené teploty nebo při pokojové teplotě. Nejméně kvalitní polymery se získávají chemickou polymerací. Plasty, které polymerizují při zvýšené teplotě jsou pevnější a chemicky odolnější, protože vzniká polymer s vyšší molekulární váhou. Polymerace je výrazně exotermická reakce [28].

Akryláty polymerují díky elektrofilní dvojné vazbě $-\text{COOCH}_3$ skupiny radikálovou adiční polymerací [20]. Polymerace zahrnuje tyto procesy: iniciaci, propagaci, přenos a terminaci.

Radikálová adiční polymerace je jedna z nevýznamnějších druhů polymerací, je iniciována působením volných radikálů (nepárový elektron), které mohou vznikat fotochemickou, tepelnou nebo chemickou iniciací [29]. Během iniciace nejdříve dochází k otevření dvojné vazby a přenosu elektronu na koncový uhlíkový atom původní dvojné vazby. Poté je molekula monomeru aktivována a dochází k růstu řetězce (propagace), který se projevuje lineárním růstem nebo síťováním [9].

3.4.1 Fyzikálně – chemické změny během polymerace

Jelikož většina monomeru je za běžných podmínek ve skupenství kapalném nebo plynném, je možné jejich vlastnosti měnit přidáním inertních plnidel za vzniku dobře zpracovatelné pasty. Plniva mají příznivý účinek na získané vlastnosti vzniklého materiálu. Během polymerace roste molekulární hmotnost, prodlužují se řetězce a materiál se stává viskóznější. Z fyzikálního hlediska je nápadná fáze absence rozpouštědla, kdy se prodlouží řetězec a vzniká rigidnější materiál, který se jeví jako amorfni tuhý materiál než jako kapalina [28].

3.4.1.1 Změna teploty

Většina polymeračních reakcí je exotermická a způsobuje zvýšení teploty polymeru. Určitou možností, jak rozptýlit vzniklé teplo, je polymerace ve vodní lázni. Suspenze polymeru bývá formována a polymerována za dodání tepla, tlaku nebo jejich kombinací.

3.4.1.2 Rozměrové změny

Během polymerace vzniká kontrakce materiálu, kterou má za následek zkrácení vazebných vzdáleností mezi monomerem v tekutém stavu, kde se uplatňují pouze Van Der Waalsovy síly, ve srovnání se vzniklým polymerem, kde se nachází kovalentní vazby.

Např. methylmetakrylát (MMA) se mění na PMMA s objemovou kontrakcí 21 %. Díky této vysoké kontrakci není možné jí akceptovat pro většinu zubních náhrad. Proto se monomery běžně mísí s inertním materiálem jako je skelný prášek nebo polymer (PMMA rozemletý na prášek). Také existuje metoda, která je založena na principu větší molekuly plniva. Je dokázáno, že kontrakce při použití Bis – GMA je prokazatelně nižší než u klasického MMA [28].

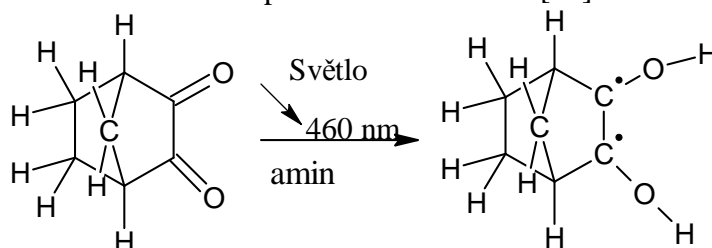
3.4.2 Fotochemická iniciace

Tímto způsobem se většinou polymerizují kompozitní plasty. Jedná se o polymerizaci světlem s variantou dopolymerování teplem nebo hydropneumatickou polymerací [28].

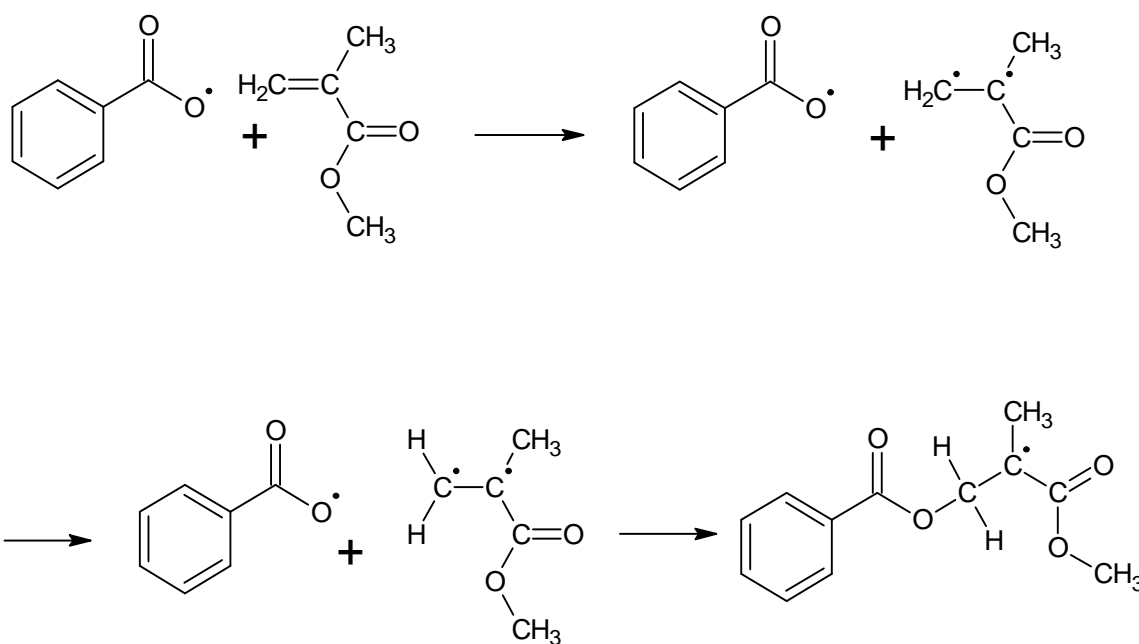
U tohoto typu reakce vznikají radikály působením viditelného (VIS) nebo ultrafialového záření (UV). Fotoiniciační sloučeniny absorbují světelnou energii potřebnou pro disociaci vazby a díky této absorpci se rozpadají na volné radikály. Mezi nejčastější fotoiniciátory patří aromatické aldehydy, ketony a další [30].

Zdrojem světla jsou halogenové lampy nebo zářivky, iniciátorem bývá nejčastěji kafrechinon. Při osvětlení halogenovým světlem, který má maximální účinek 468 nm iniciuje systém polymerací dimetakrylátů. Maximální průnik světla je 3 – 4 mm, proto se doporučuje postupná polymerace. U světlem polarizovaných pryskyřic hrozí nebezpečí vzniku vzduchových bublinek při nedostatečné kondenzaci látky a také vzniká nebezpečí vytvoření povrchové inhibované vrstvy [28].

Výhoda fotopolymerizace je nezávislost na teplotě, může být prováděna i při teplotách pod 0 °C. Polymerizace lze snadno zastavit přerušením osvětlení [30].



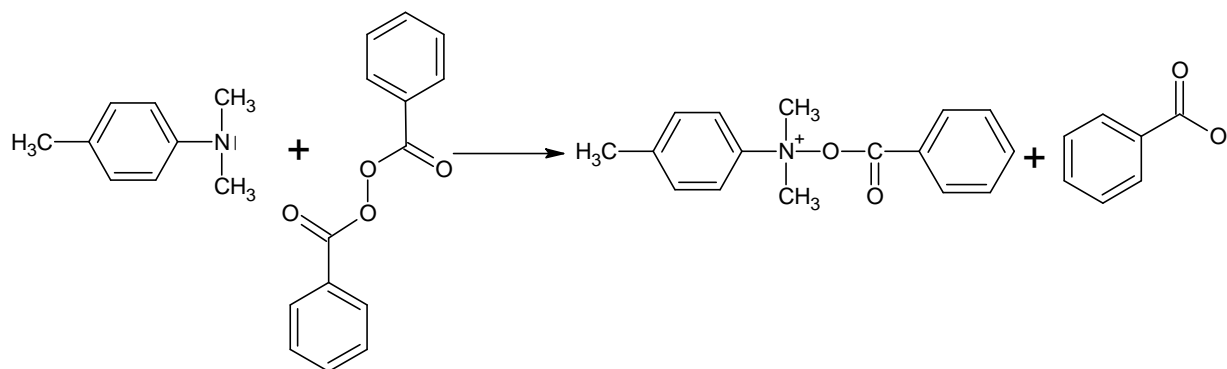
Obr. 14: Excitace kafrechinonu absorpcí fotonu za vzniku volného radikálu [22].



Obr. 15 Iniclace molekuly metylmetakrylátu. Kdy se nepárový elektron volného radikálu přiblíží k molekule metylmetakrylátu (1. rovnice), jeden z elektronů dvojně vazby je přitahován k volnému radikálu za vzniku elektronového páru a kovalentní vazby mezi volným radikálem a molekulou monomeru (2. rovnice). Zbylý elektron vytvoří z nové molekuly volný radikál [17].

3.4.3 Chemická iniciace

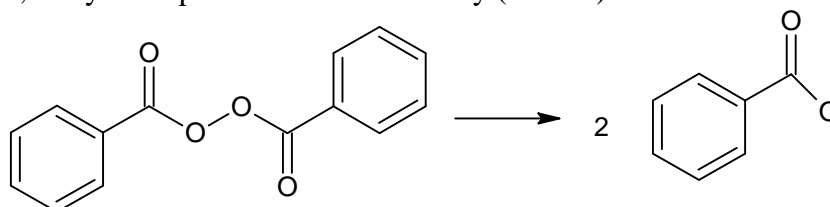
Při chemické iniciaci vznikají radikály tak, že se peroxidy redukují vhodnými redukčními činidly. Většinou se jedná o soli kovu nebo terciální aminy či kyselina askorbová. Tento způsob lze použít při pokojové teplotě, jelikož aktivační energie redoxní reakce je nižší, než termické [30].



Obr. 16: Schéma rozpadu dibenzoylperoxidu v přítomnosti terciálních aminů, někdy to bývá označeno jako redoxní systém [17].

3.4.4 Termická iniciace

Polymerace pryskyřic je většinou iniciována termickým rozkladem iniciátorů. Iniciátory, které se rozkládají vlivem tepla, bývají většinou použity v rozmezí 40 – 140 °C. Aktivační energie bývá 120-170 kJ.mol⁻¹[31]. V technologické praxi bývá nejpoužívanější dibenzoylperoxid, který se štěpí na dva volné radikály (Obr.14).



Obr. 17: Aktivace dibenzoylperoxidu, dochází k rozštěpení vazby mezi kyslíky [29]

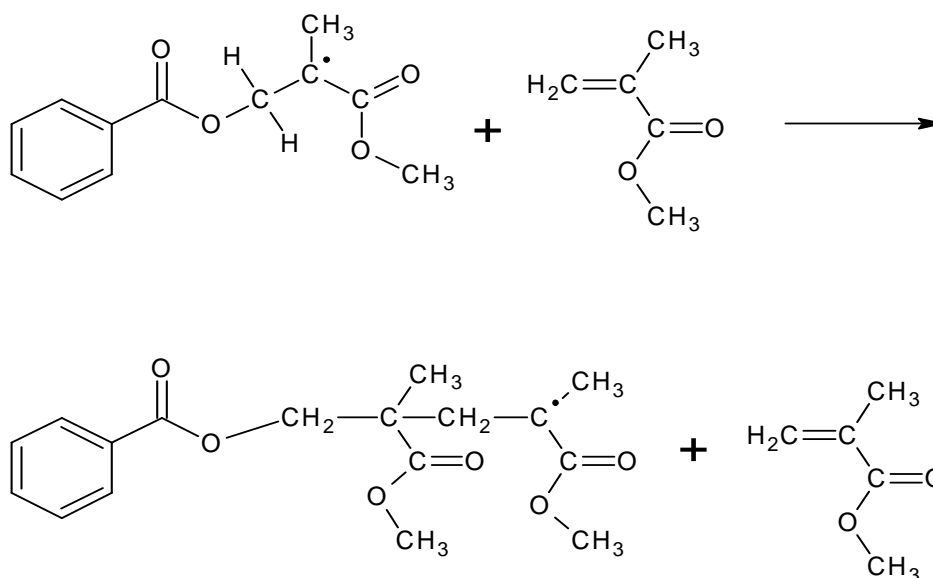
Teplný rozklad peroxidu se dá vypočítat ze vzorečku $C=C_0 \cdot e^{-kt}$, kde C je koncentrace peroxidu, k je rozpadová konstanta

Teplotní závislost rychlostní konstanty lze vyjádřit Arrheniovou rovnicí: $k(T) = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$, kde k(T) je rychlostní konstanta při teplotě T (K), E_a je aktivační energie, R univerzální plynová konstanta.

Z této rovnice vyplývá, že čím je vyšší T, tím je vyšší k a koncentrace radikálu [22].

3.4.5 Propagace

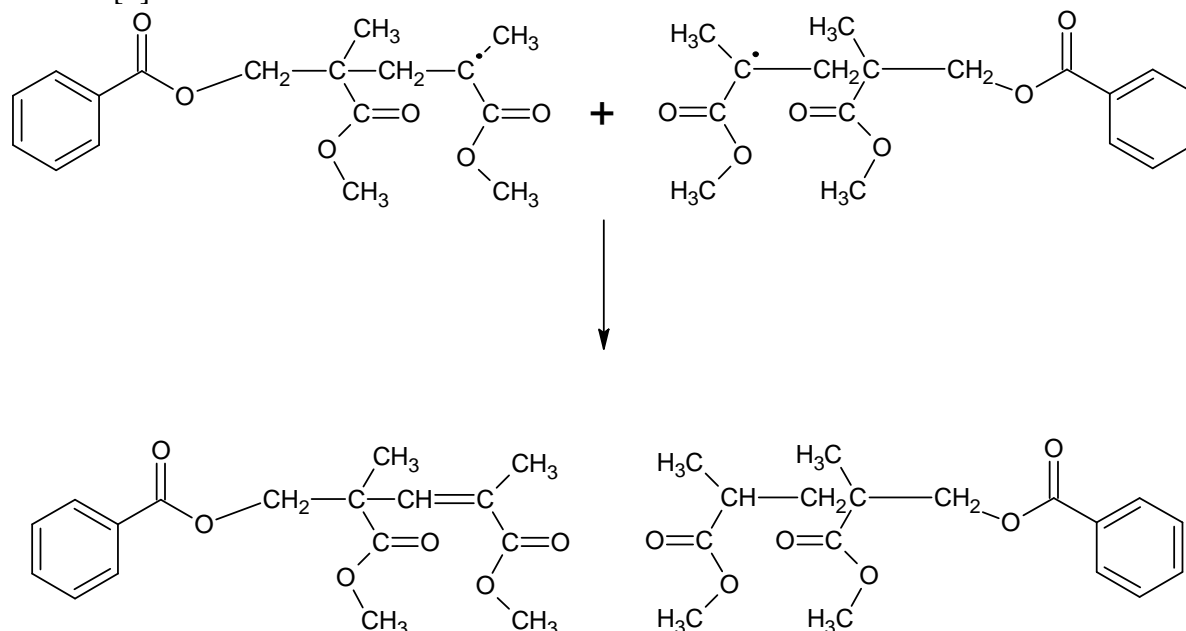
Propagace je růstová reakce, kde může dojít k další reakci. Jedná se o exotermickou reakci s velkou rychlostí. Teoreticky může trvat do té doby než spolymerují všechny monomery. V reálu tento proces ovlivňuje terminace [18].



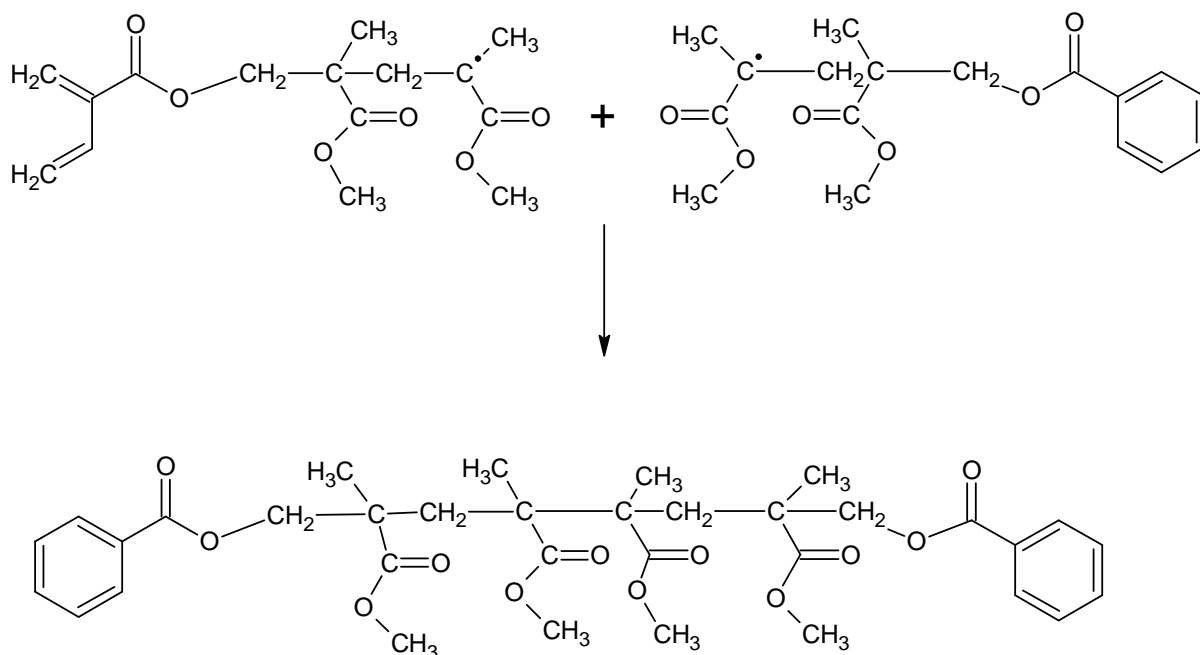
Obr. 18: Propagace a růst řetězce. Kdy se aktivovaná molekula přiblíží k další molekule metylmetakrylátu a volný elektron reaguje s dvojnou vazbou metylmetakrylátu za vzniku volného radikálu s delším uhlovodíkovým řetězcem [17].

3.4.6 Terminace

Terminace znamená ukončení růstu řetězce. K terminaci dochází disproporcionací, nebo když je určitým způsobem deaktivován radikál na rostoucí makromolekule. Jedním z těchto možných způsobů je srážka dvou monofunkčních radikálů, dochází tak ke spojení kolidujících radikálů [9].



Obr. 19: Terminace disproporcionací: Jestliže se volné radikály přiblíží, může dojít ke vzniku dvojné vazby k molekuly, která je donorem vodíkového atomu [17].



Obr. 20: Terminace kombinací kolidujících radikálů [17].

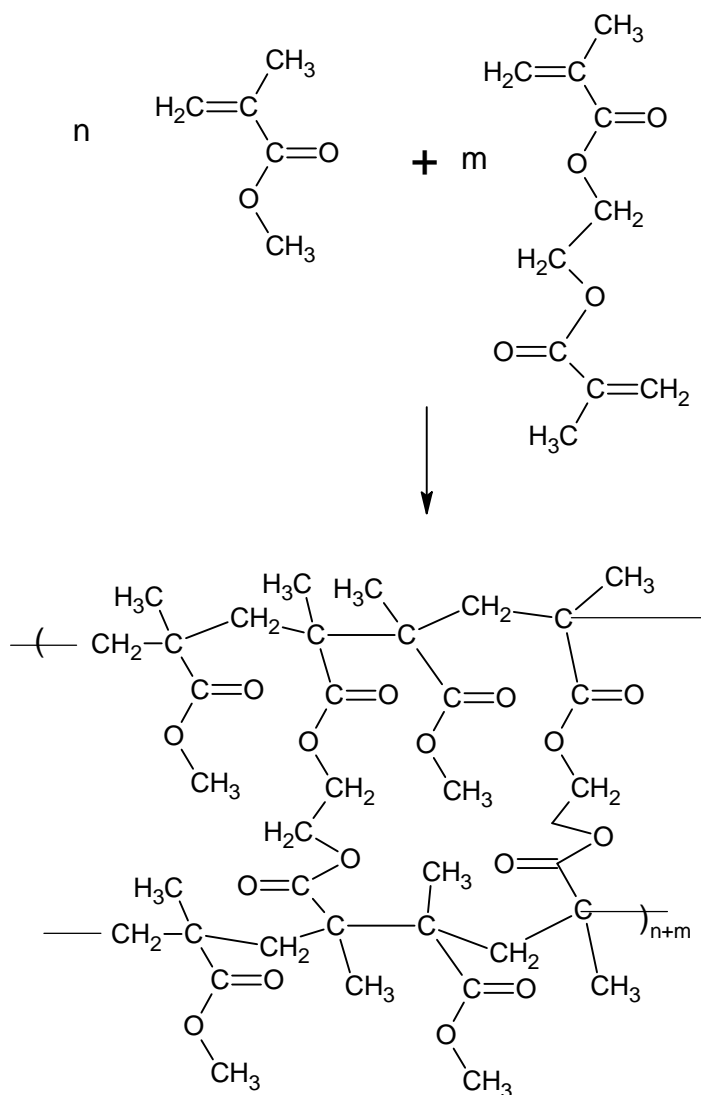
3.4.7 Síťování

Pod tímto pojmem se rozumí vzájemné spojování řetězců polymeru za vzniku prostorové sítě.

Síťováním ztrácejí polymery svou rozpustnost (v rozpouštědle pouze bobtnají), termoplasticitu a tavitelnost. Naopak získávají tvarovou stálost při vyšších teplotách a někdy i vyšší odolnost vůči chemikáliím. Čím hustěji je polymer zesíťován, tím obtížněji se do něj dostávají nízkomolekulární látky a tím více klesá jeho tendence k nasákavosti a bobtnání.

Vznik prostorové sítě polymeru dochází různými způsoby:

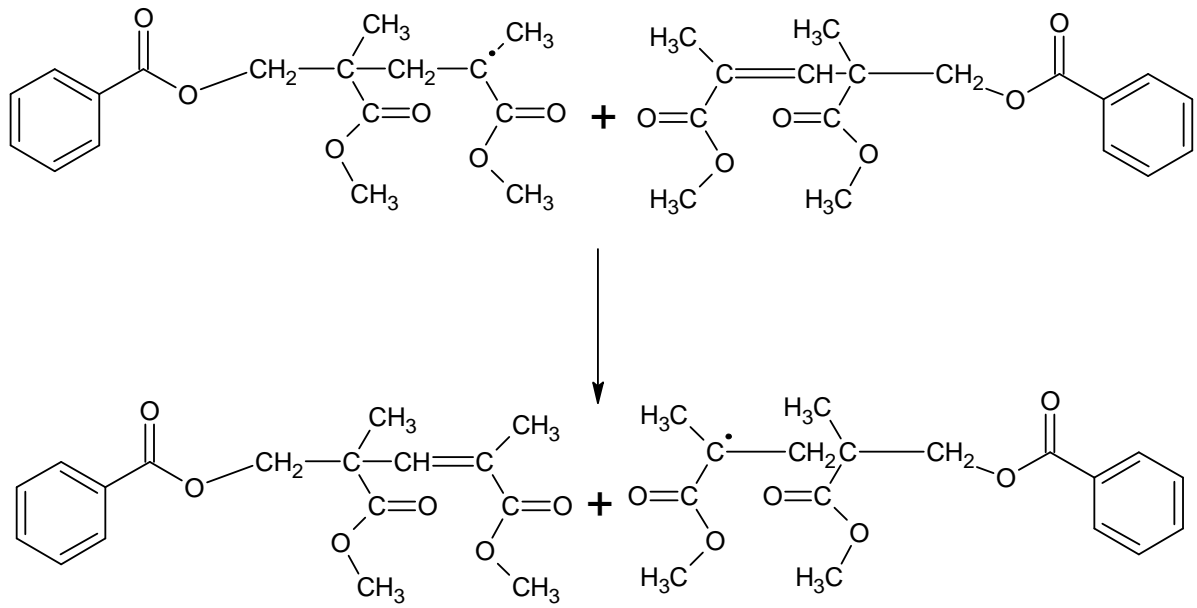
- Polykondenzací nebo polyadící tří a vícefunkčních monomerů
- Kopolymerací monomeru, kde aspoň jeden má vyšší funkčnost než 2
- Zabudováním příčných vazeb mezi lineární makromolekulární řetězce
- Vzájemnou reakcí makromolekulárních řetězců s vhodnými reaktivními skupinami



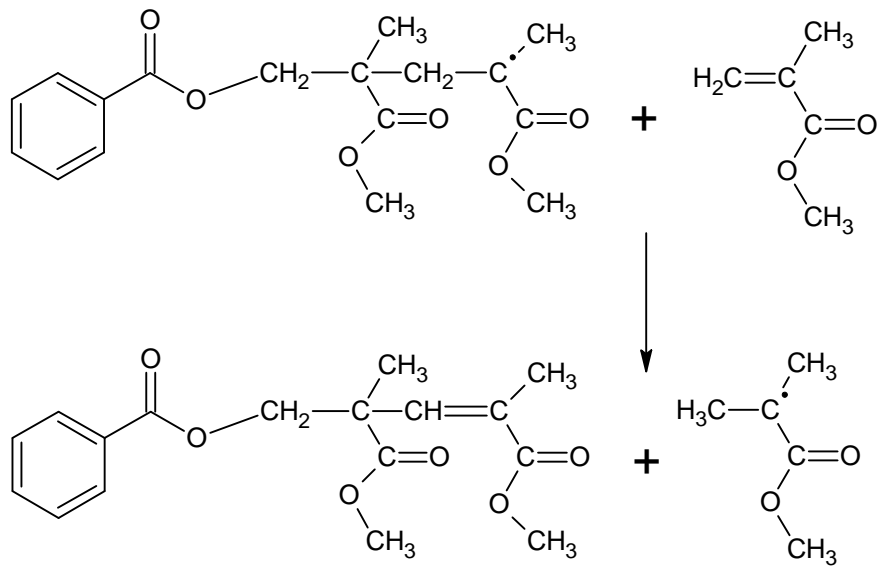
Obr. 21 Zesíťovaný kopolymer metyl – metakrylátu a etylenglykol – dimakrylátu [17].

3.4.8 Přenos

U přenosových reakcí se přenáší radikál z rostoucího řetězce na molekulu některé látky vhodné chemické struktury přítomné v polymerizačním systému. Tato reakce je spojena s výměnou atomu, většinou vodíku nebo chloru, podle typu přenašeče [30].



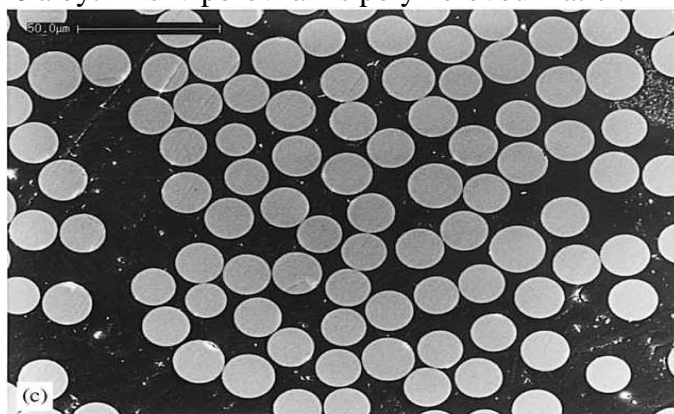
Obr. 22: Znáznornění přenosu rostoucího řetězce na polymer.



Obr. 23: Znáznornění přenosu rostoucího řetězce na monomer

3.5 Absorpce vody

Vlákna je obtížné impregnovat pryskyřicí s vysokou viskozitou. Dobře impregnované FRC by teoreticky měly mít nižší absorpci vody, než špatně impregnované FRC, což jsou ty, které nejsou zcela zalité pryskyřicí a výsledkem je vznik dutin ve struktuře polymerizovaného FRC a to může zvýšit sorpci vody. Skleněné vlákna redukují schopnost materiálu absorbovat vodu a tak by sorpce FRC měla být nižší v porovnání s polymerovou maticí.



Obr. 24: SEM mikrofotografie, která ilustruje vzájemný vztah mezi skleněnými vlákny a maticí [30].

Sorbovaná voda pravděpodobně dlouhodobě ovlivňuje v polymerním vláknu FRC a má vliv na výrobky z FRC, které může ovlivnit prostředí ústní dutiny. Když je kompozit vystaven působení vody, mohou nastat dva škodlivé účinky. Zaprvé může dojít k porušení vazby vlákno – polymer, což má za následek nenávratné snížení pevnosti FRC. Silonová činidla zvyšující adhezi mezi polymerní maticí a skleněným vláknem je oslabována vylučováním oxidů formujících sklo z povrchu vlákna a hydrolytickou degradací polysiloxanovou sítí, která byla získána hydrolyzou a polykondenzací spojovacího křemičitanového činidla.

To vede k nenávratnému snížení mechanických vlastností FRC. Zadruhé, reverzibilní snížení mechanických vlastností FRC je způsobeno zplastizováním polymerní matrice molekulami vody. Je uváděno, že vystavením polymeru pro základnu umělého chrupu vyztuženého E-skleněnými vlákny ve vodě po 180 týdnů, se jeho absolutní síla v příčné ose sníží přibližně o 27 %.

Kompozity obvykle absorbují více vody, než nevyplněné polymery s ohledem na celkový objem polymeru, zvláště při vysokých teplotách a také obvykle absorbují více vody, než neplněné polymery s ohledem na absolutní objem polymeru. Hlavně ve vyšších teplotách, kde rozpojování vláken od polymerní matrice je více evidentní a ovlivňuje lokální zachycování vody.

Absorbované množství vody je ovlivněno chemickou stabilitou částicového plniva na který působí voda [30].

3.6 Vliv vnějšího prostředí na mechanické vlastnosti kompozitu

Pevnost je vlastnost, která charakterizuje odpor nebo odolnost materiálu proti porušení soudružnosti.

Popis pevnostního chování většiny materiálů bývá komplikován jeho citlivostí na přítomnost strukturních vad.

Mechanické vlastnosti polymerních materiálů závisí především na jejich struktuře. Strukturu lze rozdělit do různých úrovní: od molekulární, fibrilární, strukturní uspořádání polymerních směsí a kompozitů až po makroskopické nehomogenní trhliny.

Pro popsání mechanického chování je důležitý vztah mezi působením vnějších sil na daný materiál. Účinek síly závisí na rozměrech tělesa, proto se vztahuje síla na jednotku plochy, lze jí vyjádřit jako napětí a změnu rozměrů nebo úhlů vztáhnout na jednotku délky vyjádřit její deformaci [32].

Primární mechanismus průniku vody do vzorku je disociace a některé absorpce jsou usnadněny polaritou polymerních řetězců. Molekuly vody pronikají do mezer mezi řetězce polymeru, a zaujmou pozici mezi řetězci a dochází k nucenému oddělení polymerů. Voda působí jako plastifikátor a polymerní řetězce se stávají mobilní a výsledkem je snížení modulu pružnosti a pevnosti v ohybu. Také vlhkem indukované botnění matrice bylo citováno jako důvod pro sníženou tuhost polymerní matrice.

Oboustranný efekt vody na pevnost kompozitu po dehydrataci indikoval, že zhoršující se efekt dopadu vody na kompozit by mohl být kvůli efektu plastikace (změkčování) na matici a rozhraní vláknité matrice spíše než díky nezvratnosti reakcí na rozhraní plnicí matrice.

Další možné vysvětlení snížení ohybových vlastností je hydrolyza polysiloxanové sítě mezi sklem a maticí. Hydrolyza je známa jako autokatalytická reakce, ale je možné, že hydrolyza silanu podporovaná adhezí by mohla být reverzibilní. Podle Roulet je to díky zesíťování polysiloxanu na povrchu skla.

Jestliže nastane vylučování na povrchu skelných vláken, dochází k nevratnému snížení ohybových vlastností. Povrch E skla s B_2O_3 na povrchu jako tavící činidlo mohla by být rozpuštěna a docházelo by k nevratnému poklesu ohybových vlastností. Bylo zjištěno, že skleněná vlákna obsahující barnaté složky byly vyluhovány mnohem více než čisté částičky křemene a také se vlákna mnohem více vyluhují v umělých slinách než v destilované vodě.

Na druhou stranu bylo zjištěno, že při dlouhodobém vystavení vzorků FRC ve vodě se jejich ohybová vlastnost snížila hlavně během prvních 4 týdnů, kdy byly vzorky nasyceny vodou a poté zůstaly ohybové vlastnosti na stejné úrovni následujících 180 týdnů. Snížení ohybových vlastností byl vysvětlen plastifikací.

Ohybové vlastnosti jsou také závislé na způsobu deformace. Pokud porucha zahrnuje tlakové namáhání, pak je poškození nižší [31].

Vliv prostředí je také významný při zvýšení teploty, jelikož zvýšená teplota snižuje potenciálovou bariéru pro mnoho degradačních reakcí, proto dochází k jejich akceleraci ve srovnání způsobením stejných látek při pokojové teplotě. Dalším možným důvodem, který vede ke zvýrazněnému vlivu prostředí na udržení mechanických vlastností za zvýšených teplot, je zvýšení molekulární pohyblivosti díky přibližování se vnější teploty teplotě skelného přechodu dané polyesterové matrice. Umožňuje to zvýšená rychlost difúze nízkomolekulárních látek polymerní sítí, vznik botnajících efektů a dodatečných vnitřních pnutí, které ovlivňují negativně mechanické vlastnosti kompozitu. Může také dojít snadněji

k porušení mezivrstev přenášet napětí do vláken. Tím klesá vyztužující efektivnost a dochází k poklesu schopnosti modulu pružnosti takto degradovaných kompozitů. Epoxidová pryskyřice má výrazně vyšší odolnost proti většině prostředí i za vyšších teplot. Proto je lepší používat při náročných aplikacích vinylestery nebo epoxidy místo klasických UP [9].

Degradace kompozitních materiálů vede ke snížení mechanických vlastností a klinickým nevýhodám. Kromě ztráty mechanických vlastností, se mohou z materiálů uvolňovat látky, které mají dráždivé účinky, které se mohou objevit jako opožděující alergická reakce. Je proto nezbytné znát probíhající procesy degradace, které se odehrávají v dentálních kompozitních materiálech a identifikovat látky, které se z těchto materiálů uvolňují [33].

Tab. 2: Vliv působení tekutého prostředí na procentuální pokles hodnot modulu pružnosti tažených kompozitních profilů UP/skleněná tkanina a epoxy/skleněná tkanina. Materiály uvedené v této tabulce byly daným prostředím vystaveny po dobu 1 000 hodin, tedy asi 1/2 roku.

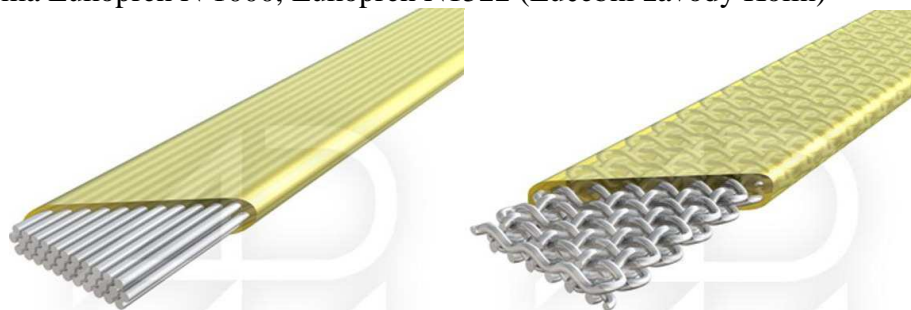
materiál	% modulu pružnosti v tahu			% modulu pružnosti v ohybu		
	voda 100°C	olej 130°C	kerosén 130°C	voda 100°C	olej 130°C	kerosén 130°C
UP/skl. tkanina	95	110	109	38	77	87
	128	130	109	47	92	87
epoxy/sklen. tkanina	93	114	120	80	125	104
	64	140	149	56	135	115
	122	177	203	70	120	104

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Materiály a příprava vzorků

4.1.1 Použité materiály

- BIS – GMA (Sigma Aldrich)
- TEGDMA (Sigma Aldrich)
- PEGDMA (Sigma Aldrich)
- Camphorquione (Sigma Aldrich)
- N,N - dimethylaminoethylmetakrylát (Sigma Aldrich)
- Dentapreg PFU (ADM)
- Dentapreg PFM (ADM)
- Dentapreg CB (ADM)
- Forma Lukopren N 1000, Lukopren N1522 (Lučební závody Kolín)



Obr. 25: Dentapreg PFU (vlevo), dentapreg PFM (vpravo) [35].

4.1.2 Příprava pryskyřic

Pro snazší míchaní a snížení viskozity byl monomer Bis-GMAI zahřát na teplotu 60 °C. Poté byl v případě pryskyřice typu A přidán monomer TEGDMA, v případě pryskyřice typu B monomer PEGDMA 800. Směs těchto monomerů byla míchána po dobu 30 minut při teplotě 60 °C. Po této době byl přidán iniciační systém pro fotochemickou polymeraci (0,5 % hm. camphorquinone + 0,5 % hm. N,N-dimethylaminoethylmethakrylátu) a směs byla míchána ještě po dobu 15 minut při teplotě 60 °C.

4.1.3 Příprava zkušebního tělesa bez vláknové výztuže

Na zkušební tělesa ve tvaru trámečku byla použita pryskyřice typu A a B a také komerční částicový kompozit. Tyto trámečky byly připraveny z důvodu srovnání vlastností čisté a vyztužené matrice.

Postup přípravy vzorku:

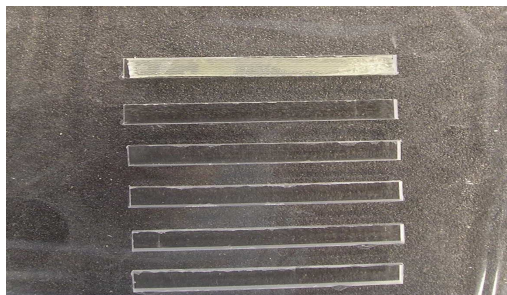
1. Forma o rozměrech 2x3x40 mm byla vyplněna jednotlivými typy pryskyřice.
2. Poté byla matrice vytvrzena o vlnové délce 460 nm za použití světlem tvrdící komory Targis Power po dobu 2 minut.
3. Vzorek byl následně vytažen z formy a očištěn acetonem.
4. Následovala úprava vzorku obroušením stran přetoků.

4.1.4 Příprava zkušební tělesa vyztuženého FRC

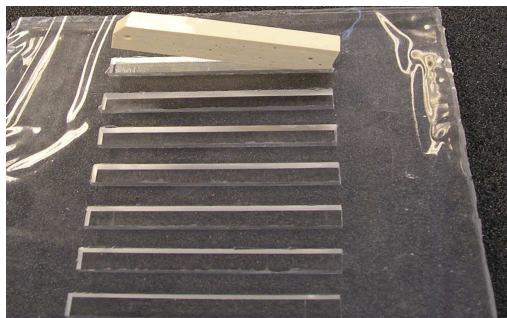
Tyto zkušební tělesa byly připraveny v podobě trámečků, které ve spodní části obsahovaly FRC výztuž–jednosměrné orientovaná vlákna PFU nebo pletenou výztuž PFM.

Postup přípravy vzorku FRC a CB:

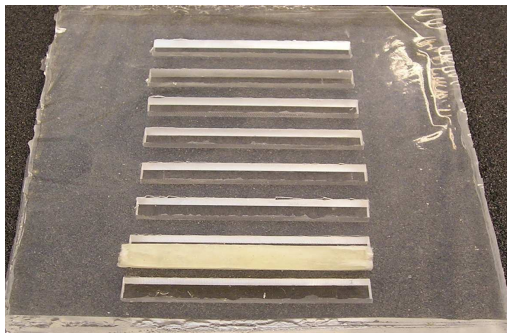
1. Do formy o rozměrech 2x3x40 mm byl vložen vláknový kompozit o délce 40 mm (Obr.26).
2. Poté byly vláknové kompozity zatíženy trámečkem z Lukoprenu N1522 a vytvrzeny o vlnové délce 460 nm za použití světlem tvrdící komory Targis Power po dobu 2 minut (Obr.27).
- 3.a) Pro vzorky typu FRC po vytvrzení vláken byla forma ve tvaru trámečku doplněna pomocí injekční stříkačky o matrici typu A nebo B a přikrytá folií.
b) Vzorky typu CB byly po vytvrzení vláken doplněny částicovou matricí (Obr.28).
4. Matrice byla vytvrzena o vlnové délce 460 nm za použití světlem tvrdící komory Targis Power po dobu 2 minut.
5. Vzorek byl následně vytažen z formy a poté byl očištěn acetonem.
6. Následovala úprava vzorku obroušením stran přetoků.



Obr. 26: Vláknový kompozit vložený do formy.



Obr. 27: Zatížení vláknového kompozitu před vytvrzením.



Obr. 28: Doplnění formy částicovou matricí PFC.

Celkem bylo připraveno 90 vzorků, které byly rozděleny do 18 sad. Z toho 3 sady obsahovaly čistou matici typu A, B nebo částicového kompozitu. Další 3 sady obsahovaly vlákna typu PFU a 3 sady vlákna typu PFM. Stejný počet sad byl pro test hydrolytické stability.

Tab. 3: Použité plniva.

	Materiál	Podmínky měření
A	BIS - GMA+TEGDMA	laboratorní teplota
B	BIS - GMA+PEGDMA	laboratorní teplota
CB	DENTAPREG CB	laboratorní teplota
A-HS	BIS - GMA+TEGDMA	testy na hydro. stabilitu
B-HS	BIS - GMA+PEGDMA	testy na hydro. stabilitu
CB-HS	DENTAPREG CB	testy na hydro. stabilitu

HS – hydrolytická stabilita ve vodě při 100 °C

4.2 Metody měření vzorků

4.2.1 Měření modulu pružnosti a pevnosti

Při zkoušce modulu pružnosti a pevnosti je vzorek obdélníkového průřezu položen na dvě opory. Testovací přístroj pracuje v režimu tlakového zatěžování, kdy horní část přípravku pro ohybovou zkoušku tvoří jeden trn, který působí uprostřed zkušební tyče (zkouška tříbodovým ohybem).

Měření byla prováděna za použití univerzálního testovacího přístroje Zwick Z010, které probíhalo za laboratorní teploty.



Obr. 29: Univerzální zařízení Zwick

Modul pružnosti je založen na elastické deformaci, která je založena na vratném pohybu atomů v okolí rovnovážných poloh [31].

Vzorek byl proměřen tříbodým ohybem. Rychlost měření byla 2 mm/min při maximální deformaci 0,5 %, předpětí 5 N a pro B pryskyřici 2 N.

Zkouška pevnosti se používá pro hodnocení křehkých předmětů, kdy dochází k lomu z povrchových defektů [35].



Obr. 30: Ocelová čelist s testovacím vzorkem.

4.2.2 Testování hydrolytické stability

Toto testování bylo provedeno v aparatuře, která se skládalo z topného hnízda, varné baňky a spirálového chladiče.

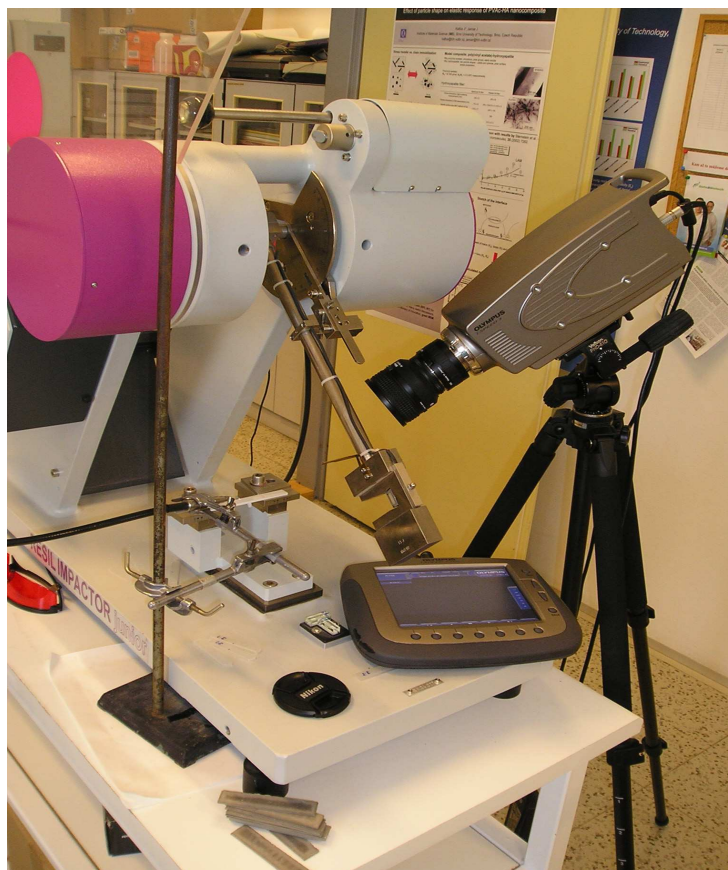
Do varné baňky bylo dáno 9 sad vzorků, které byly zhotoveny za účelem sledování hydrolytické stability po dobu pěti dnů v destilované vodě při teplotě 100 °C. Poté byly vzorky ponechány týden na vzduchu při pokojové teplotě.

4.2.3 Skenovací elektronový mikroskop SEM

Skenovací elektronový mikroskop Philips 30 (FEI) byl použit k analýze charakteru lomu bi-materiálové konstrukce vzorku typu CB + PFU a CB + PFM.

4.2.4 Instrumentované vysokorychlostní kladivo

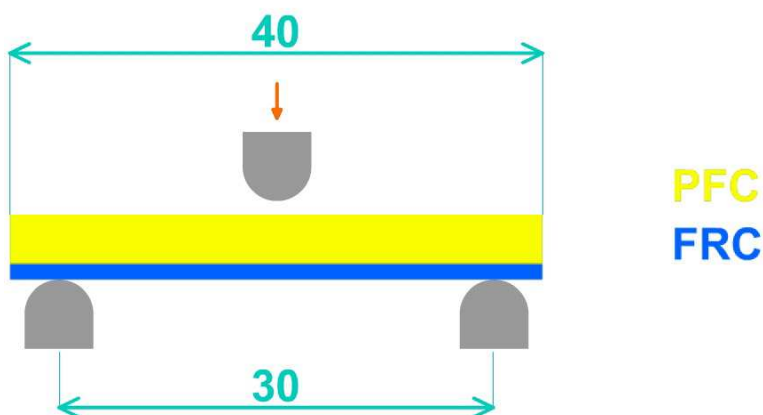
Vysokorychlostní defekt byl způsoben instrumentálním kladivem typu Resil Impact Junio (Ceast) pro vzorku typu CB + PFU a CB + PFM. Tento proces byl snímán vysokorychlostní kamerou typu i-Speed 3 (Olympus).



Obr. 31: Instrumentované vysokorychlostní kladivo a vysokorychlostní kamera i – Speed 3.

4.2.5 Zpracování naměřených dat

Modul pružnosti a pevnost ve statickém ohybu se určil podle normy ČSN EN ISO 178 v tzv. třibodém ohybu. Při konstantní rychlosti zatěžování se zjistí síla při porušení zkušebního tělesa.



Obr. 32: Zkouška modulu pružnosti a pevnosti v třibodém ohybu.

Modul pružnosti je roven hodnotě směrnic δ v rovnici, která byly vypočtena lineární regrese závislosti napětí na deformaci:

$$s_i = \frac{\epsilon L^2}{6h}$$

- s_ijednotlivá hodnota průhybu v milimetrech

- ε_{12} odpovídající deformace ohybem
- L.....rozpětí podpěr v milimetrech
- h.....tloušťka zkušebního tělesa v milimetrech

Krajní hodnoty deformace intervalu, ze kterého byl vypočten modul pružnosti $\varepsilon_{11} = 0,0005$ a $\varepsilon_{12} = 0,0025$

Pevnost ve statickém ohybu se vypočte podle rovnice: $\sigma_w = \frac{3F_{\max} l}{2bh^2}$

- F_{\max}lomové zatížení v N
- l.....vzdálenost mezi středy podpěr [mm]
- h.....výška zkušebního tělesa [mm]
- b.....šířka zkušebního tělesa [mm]

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

Modul pružnosti a pevnost FRC/PFC bi-matriálu byly určeny pomocí tříbodého ohybu. Celkem bylo studováno 18 sad vzorků, které se od sebe lišily obsahem plniva a vláken. Typy použitých pryskyřic shrnuje tabulka Tab. 3. V tabulce Tab.4, jsou uvedeny průměrné hodnoty modulu pružnosti pro jednotlivé sady vzorků. V tabulce Tab. 5 jsou uvedeny hodnoty pevnosti pro jednotlivé sady vzorků. Každá sada obsahovala 5 vzorků, ze kterých byl počítán průměr a směrodatná odchylka.

Srovnávací grafy pro modul pružnosti jsou na obrázku Obr.33, Obr.34, Obr.35 a grafy pro pevnosti jsou na obrázku Obr. 36, Obr. 37 a Obr. 38.

Tab. 4: Průměrné hodnoty modulu pružnosti a směrodatné odchylky pro pryskyřici typu A, B a částicové plnidlo.

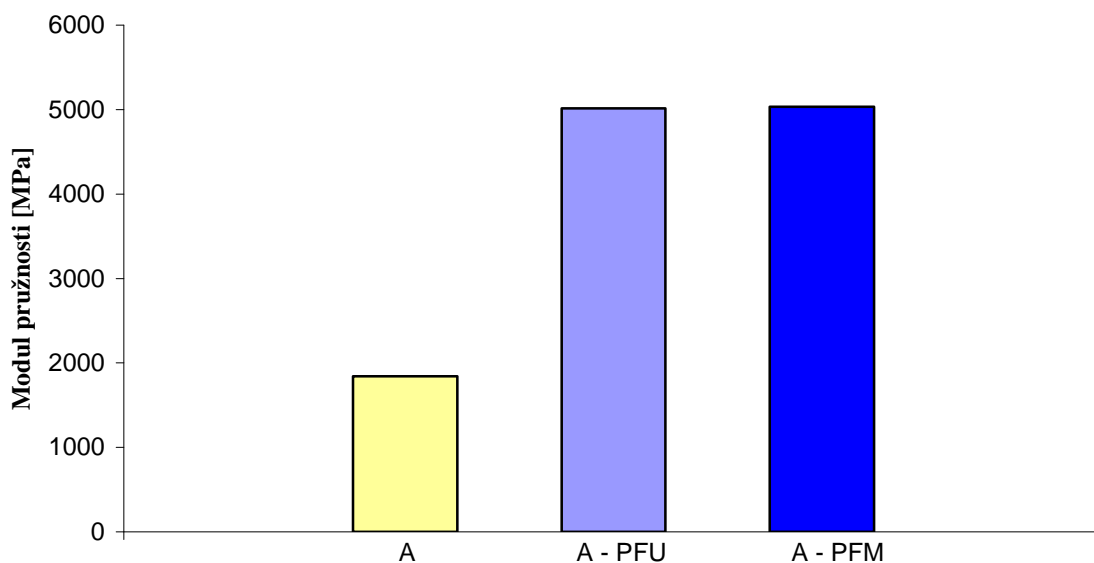
Typy vzorků	Modul pružnosti [GPa]	Směrodatná odchylka [GPa]
A	1,8	0,1
A-HS	2,9	0,3
A + PFU	5,0	0,2
A-HS + PFU	6,9	0,1
A + PFM	5,0	0,3
A-HS +PFM	5,3	0,6
B	0,3	0,5
B-HS	0,6	0,2
B + PFU	1,3	0,1
B-HS + PFU	1,8	0,7
B + PFM	1,0	0,1
B-HS + PFM	1,6	0,2
CB	11,9	0,6
CB-HS	12,9	0,2
CB + PFU	18,1	0,1
CB-HS + PFU	13,2	0,4
CB + PFM	10,9	0,1
CB-HS +PFM	10,9	0,1

Tab. 5: Průměrné hodnoty pevnosti a směrodatné odchylky pro vzorky A, B a částicové vzorky.

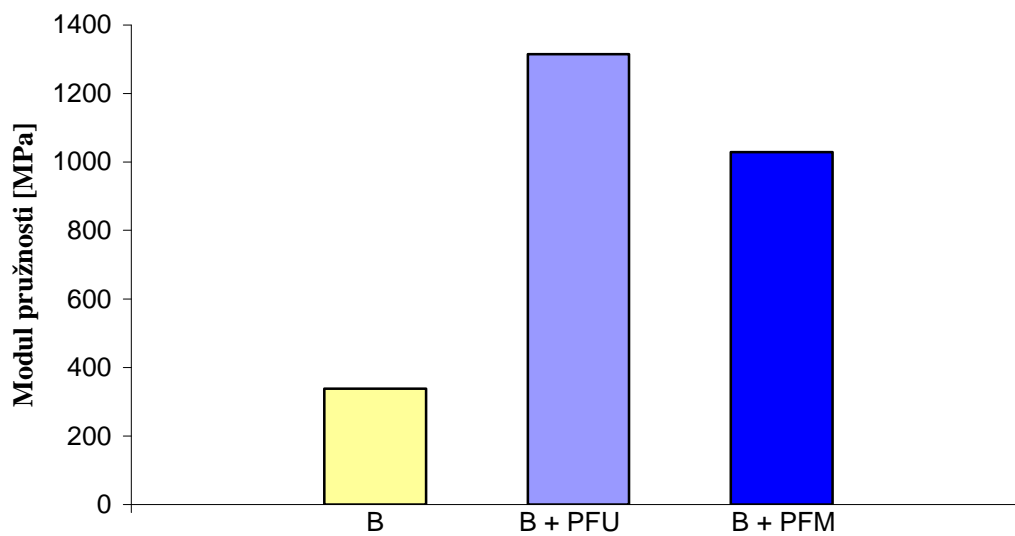
Typy vzorků	Pevnost [MPa]	Směrodatná odchylka [MPa]
A	83	9
A-HS	54	18
A + PFU	315	17
A-HS + PFU	209	24
A + PFM	234	17
A-HS + PFM	231	10
B	21	2
B-HS	23	9
B + PFU	104	6
B-HS + PFU	82	3
B + PFM	61	6
B-HS + PFM	74	5
CB	135	11
CB-HS	79	17
CB + PFU	670	20
CB-HS + PFU	332	20
CB + PFM	250	36
CB-HS + PFM	234	22

5.1 Efektivita výztuže

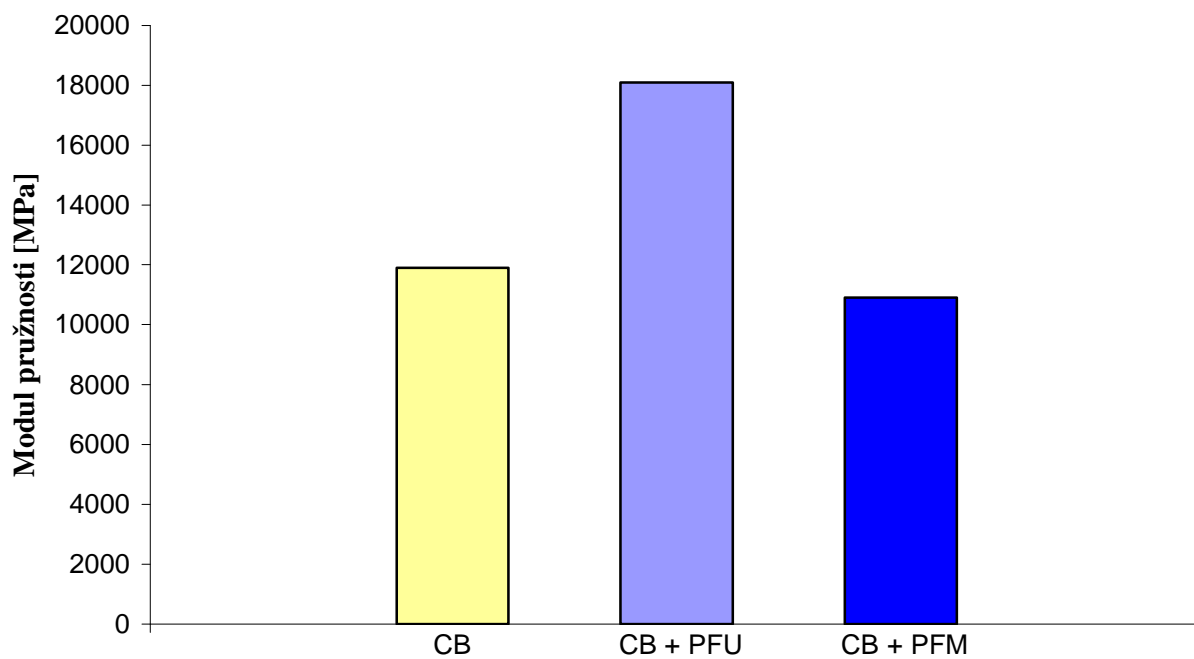
Efektivita výztuže u modelu pružnosti i pevnosti byla obecně vyšší pro vzorky, kde byla použita výztuž typu PFU. Nejvyšší hodnoty byly zaznamenány pro vzorek typu CB, následovány vzorky typu A. Hodnoty pro vzorky typu B byly přibližně 5x nižší než oproti typu A. Nejnižší hodnoty měly nevyztužené vzorky.



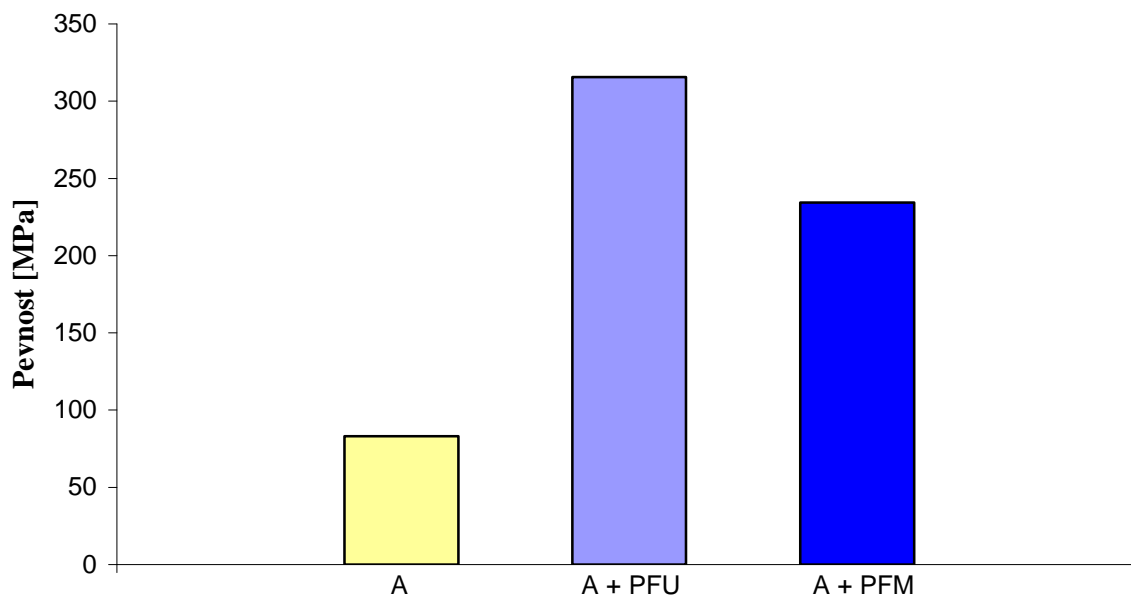
Obr. 33: : Graf hodnot průměrných modulů pružnosti pro vzorky typu A.



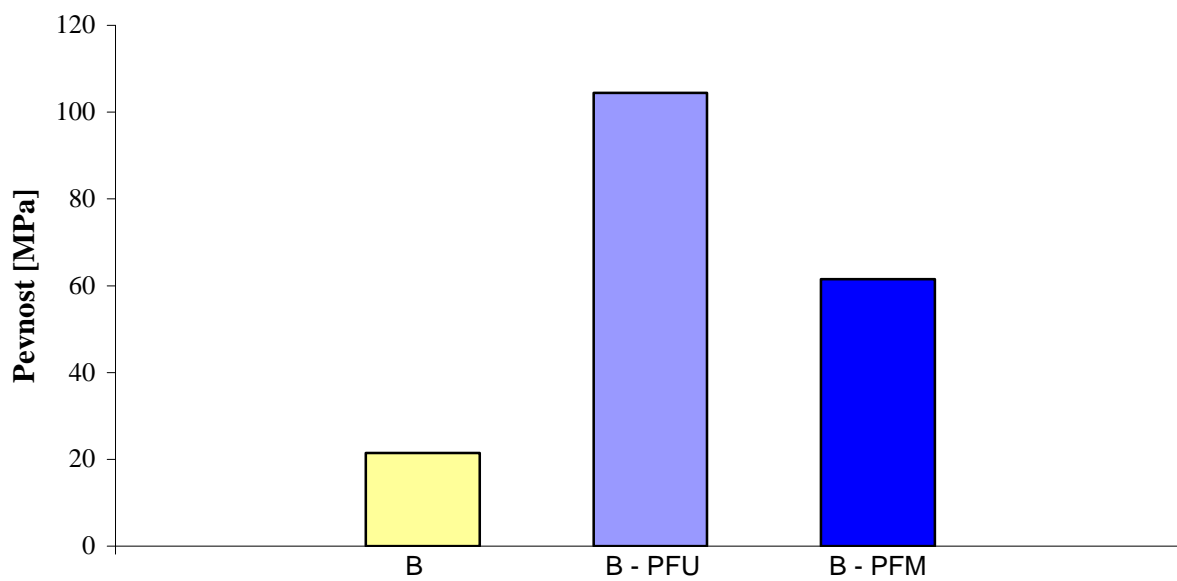
Obr. 34: Graf hodnot průměrných modulů pružnosti pro vzorky typu B.



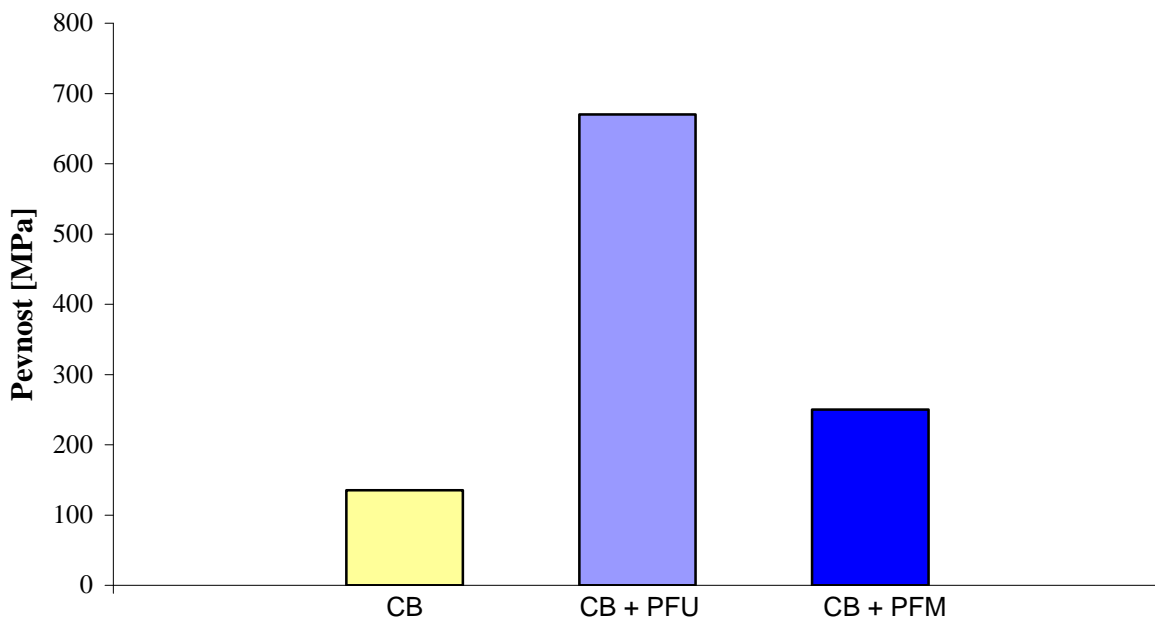
Obr. 35: Graf hodnot průměrných modulů pružnosti pro vzorky typu CB.



Obr. 36: : Graf hodnot průměrných pevnosti pro vzorky typu A.



Obr. 37: Graf hodnot průměrných pevnosti pro vzorky typu B.

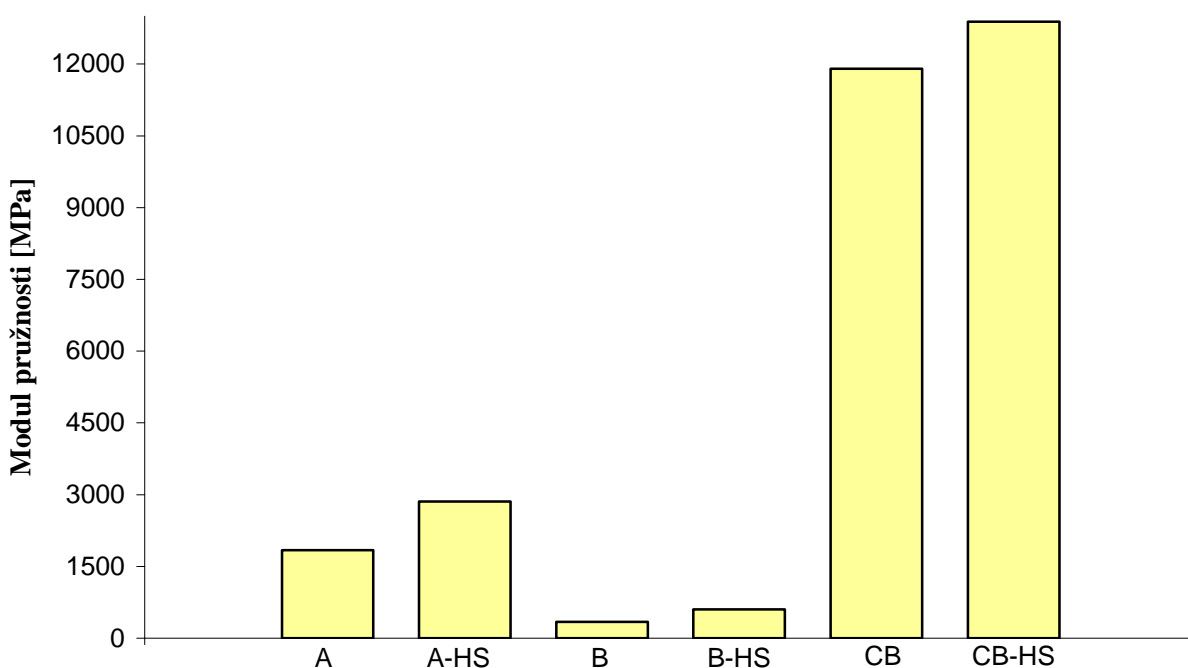


Obr. 38: Graf hodnot průměrných pevností pro vzorky typu CB.

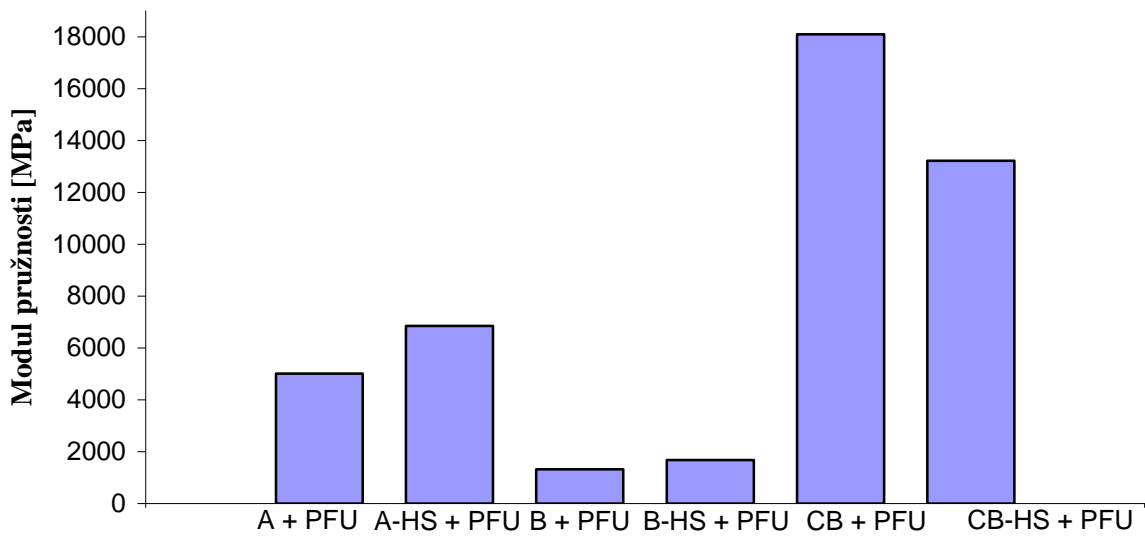
5.2 Efekt hydrolytické degradace

Efekt hydrolytické stability byl porovnán pro modul pružnosti a pevnost vzorků. Modul pružnosti byl vyšší u hydrolyticky namáhaných vzorků typu A a B. Pro vzorky typu CB tomu bylo naopak, což mohlo být způsobeno malou absorpcí vody do zkušebních těles typu CB. Kompozit typu CB obsahuje přibližně 70 % hmotnostních plniva a díky tomu, mohla být absorpce vody do vzorku nižší.

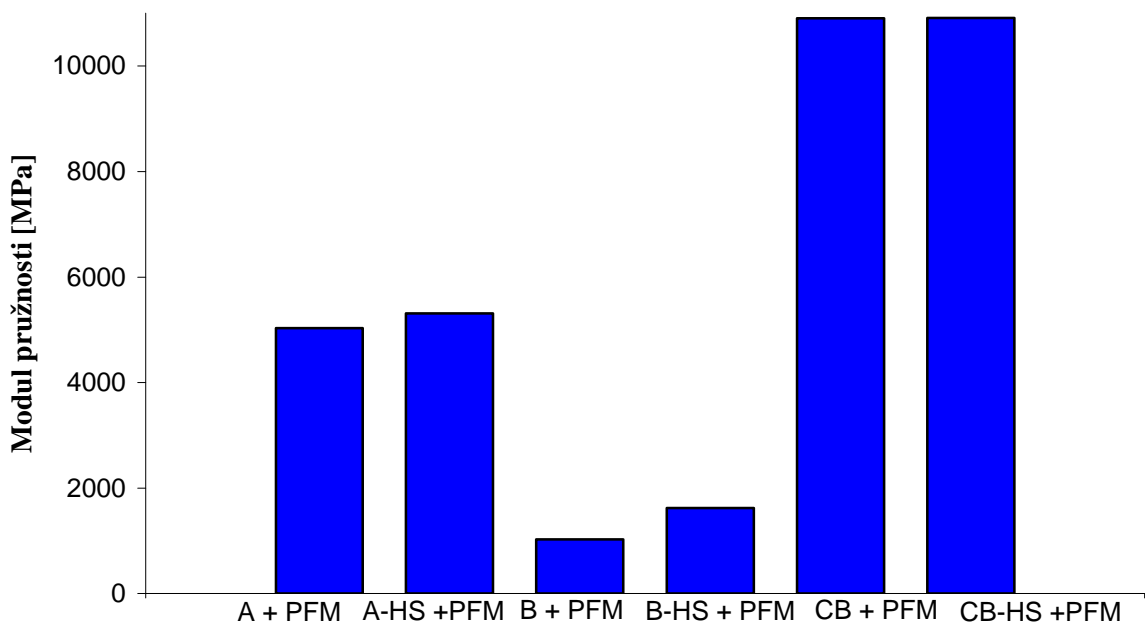
Pevnost byla obecně vyšší pro hydrolyticky nenamáhané vzorky.



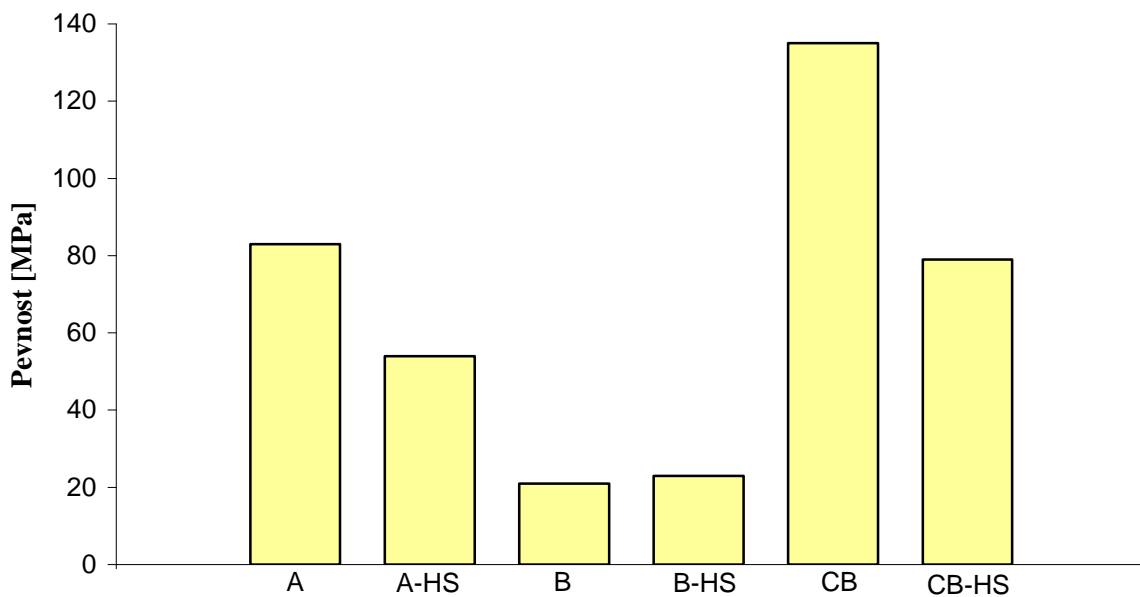
Obr. 39: Grafické srovnání modulu pružnosti čistých matic.



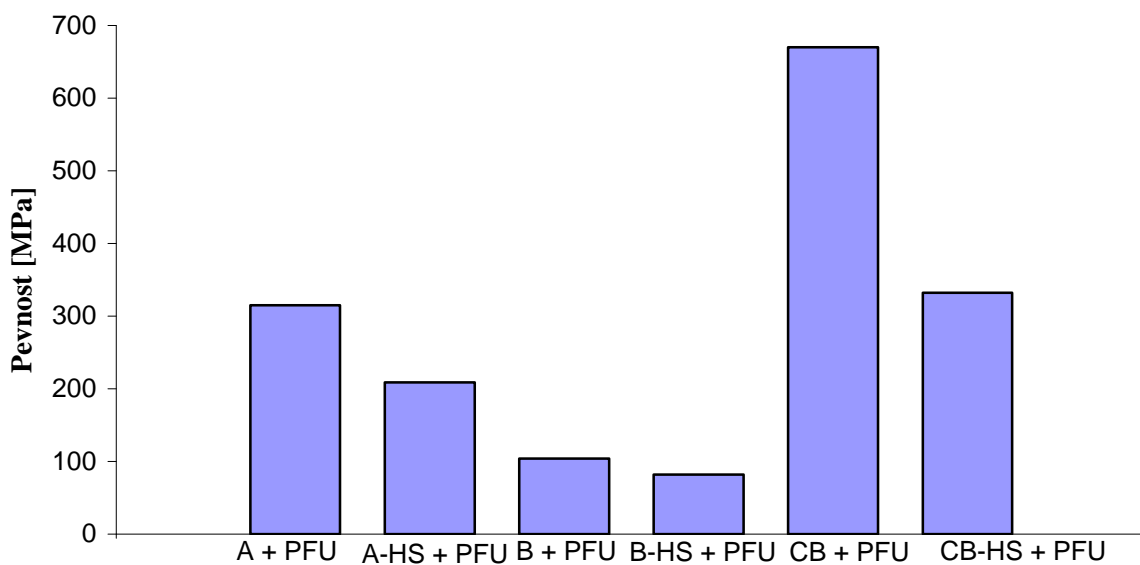
Obr. 40: Grafické rovnání modulu pružnosti jednotlivých druhu matric a vláken PFU.



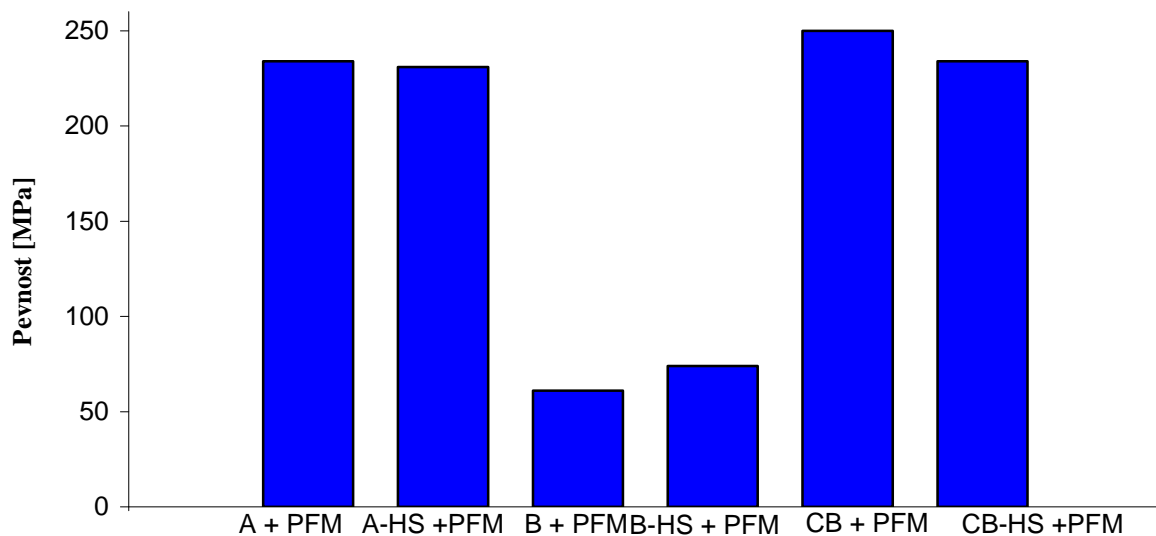
Obr. 41: Grafické rovnání modulu pružnosti jednotlivých druhu matric a vláken PFM.



Obr. 42: Grafické rovnání pevnosti jednotlivých druhu matric.

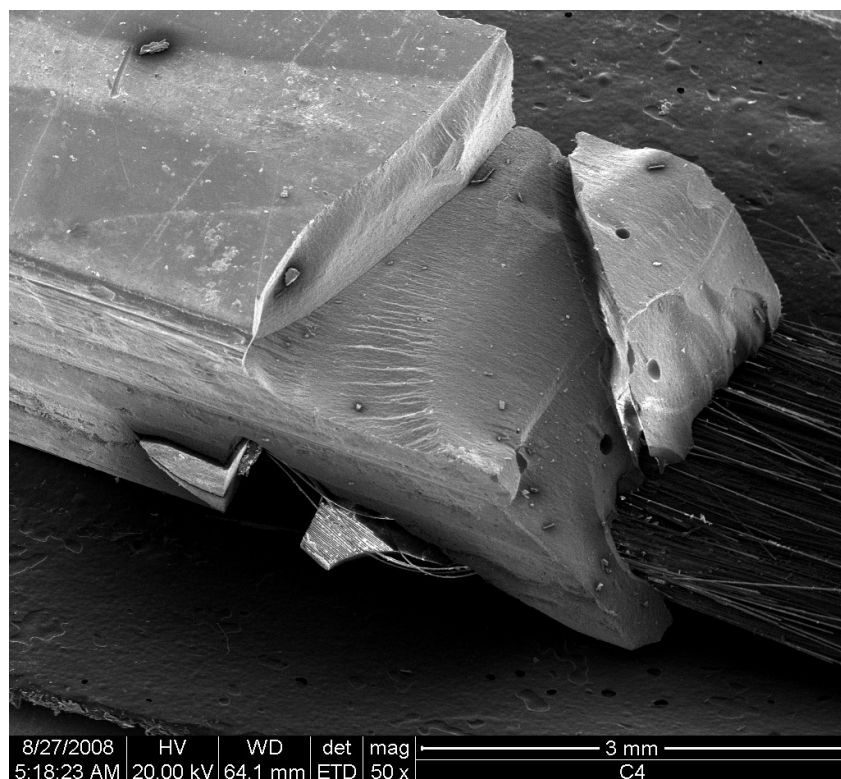


Obr. 43: Grafické rovnání pevnosti jednotlivých druhu matric a vláken PFU.

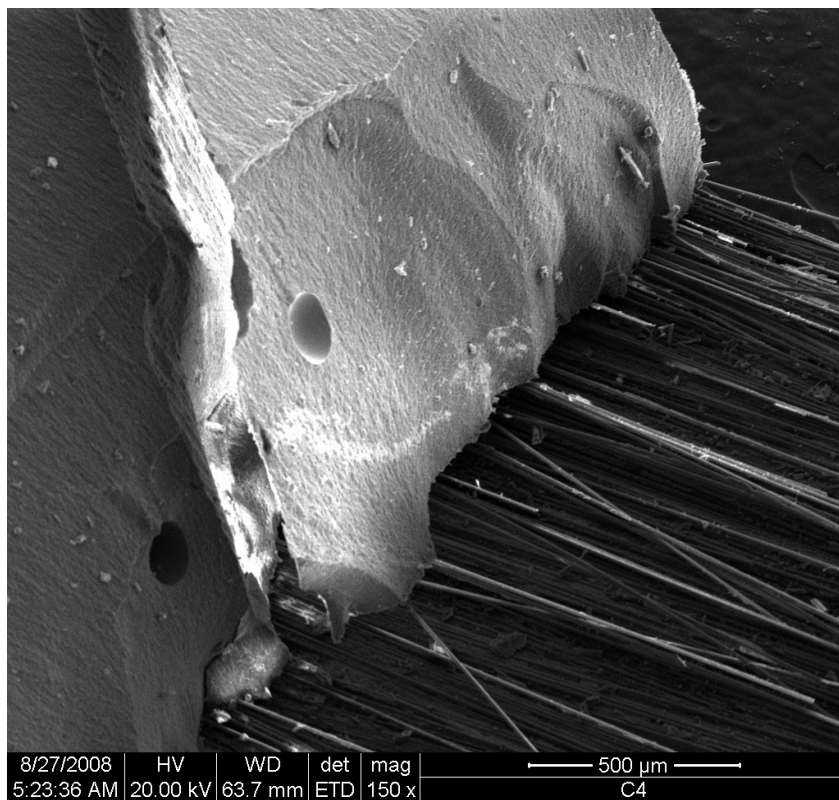


Obr. 44: Grafické rovnání pevnosti jednotlivých druhu matic a vláken PFU.

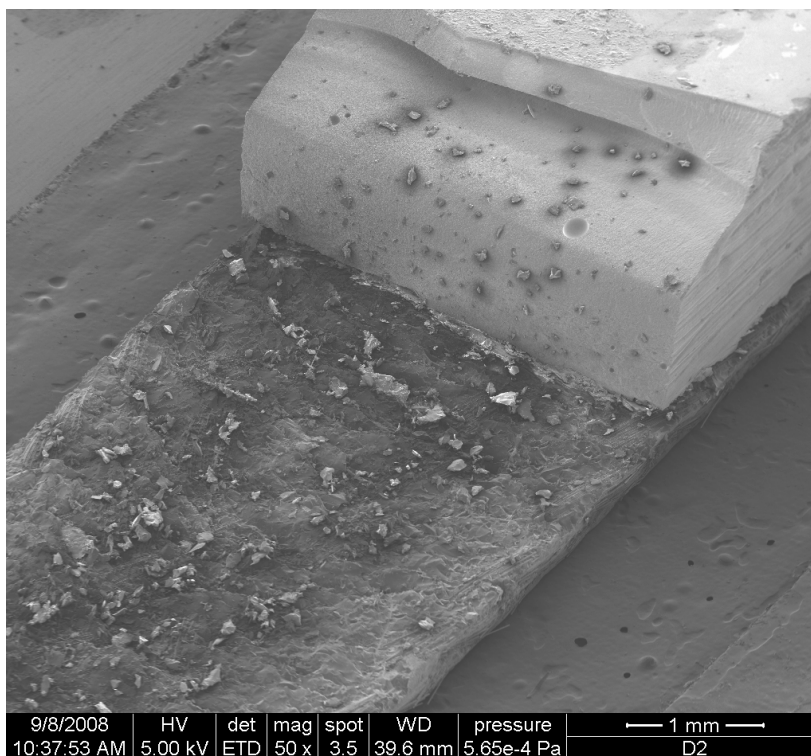
Pro sadu vzorku typu CB byla provedena analýza lomové plochy pomocí SEM a průběh lomu při vysokorychlostní deformaci byl snímán vysokorychlostní kamerou. Vyplývá, že vzorek typu CB + PFU měl lepší adhezi k povrchu, než CB + PFM. Zhoršená adheze u vzorku CB + PFM mohla být způsobena nerovností splétaného vlákna a díky tomu, mohly vzniknout defekty na rozhraní matrice a FRC.



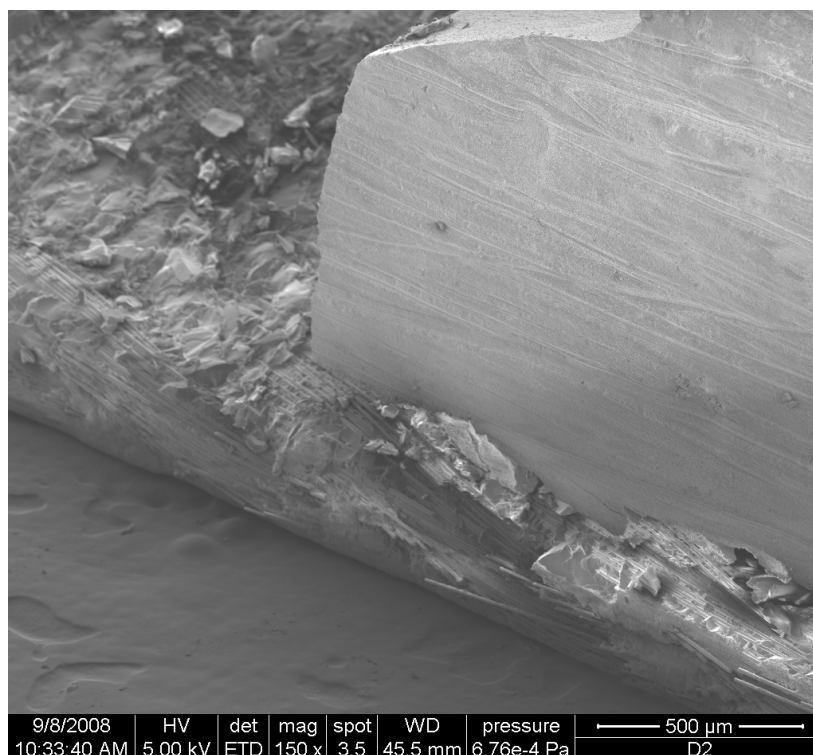
Obr. 45: SEM snímek zobrazující poruchu vzorku typu CB+PFU (zvětšení 50x).



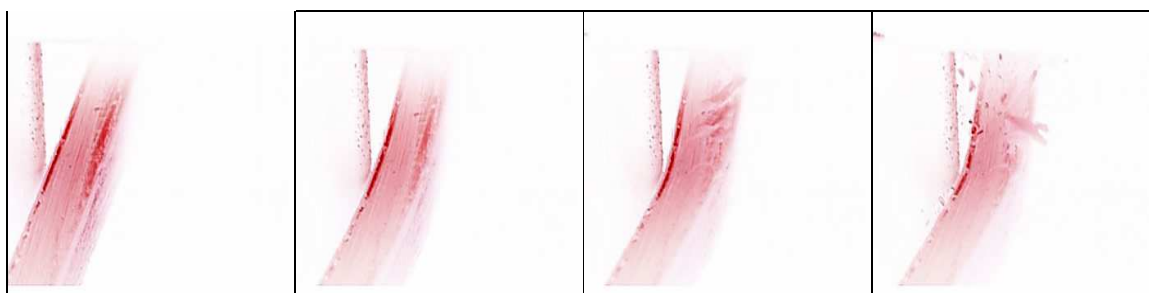
Obr. 46: SEM snímek zobrazující poruchu vzorku typu CB+PFU (zvětšení 150x).



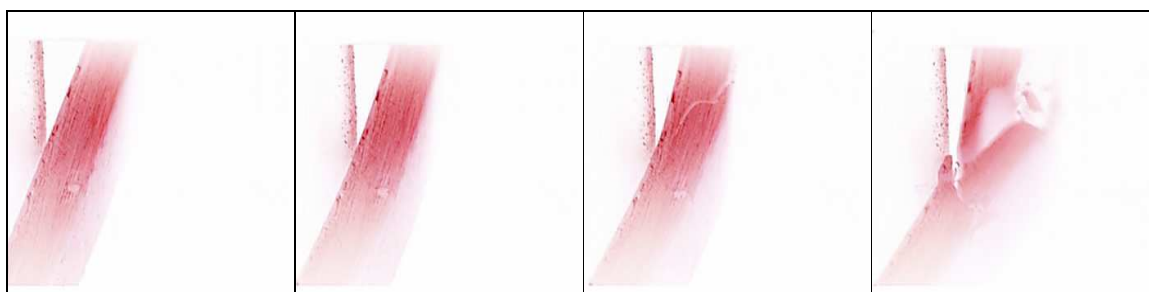
Obr. 47: SEM snímek zobrazující poruchu vzorku typu CB+PFM (zvětšení 50x).



Obr. 48: SEM snímek zobrazující poruchu vzorku typu CB+PFU (zvětšení 150x).



Obr. 49: Deformace vzorku typu CB + PFU vysokorychlostním kladivem.



Obr. 50: Deformace vzorku typu CB + PFM vysokorychlostním kladivem.

6 ZÁVĚR:

Cílem bylo stanovit pevnost v ohybu FRC/ PFC dentálních bi-materiálu a do jaké míry je bi-materiálová konstrukce schopna odolávat hydrolytické degradaci.

Bylo zjištěno, že prostředí má vliv na jednotlivé použité materiály, ale také na jejich rozhraní.

Ze získaných výsledku vyplývá, že modul pružnosti i pevnost u FRC kompozitů je ovlivněn absorpcí vody do vzorku. Kdy absorpce zvyšuje zvýší modul pružnosti, ale pevnost následně klesá.

U kompozitu typu CB nebyla prokázána absorpce vody do vzorku. Modul pružnosti i pevnost byla vyšší hydrolyticky nenamáhaných vzorku.

Snížená pevnost u vzorků, které byly vyztuženy vlákny PFM, je možná z důvodu nerovnoměrnosti splétaného vlákna na povrchu.

Používání FRC ve stomatologii je důležité, jelikož jejich mechanické vlastnosti se dají relativně snadno měnit na obsahu vláken v matrici, případně typem výztuže. Díky pevnosti a elastičnosti těchto materiálů se umožní vylepšení aplikací zubních náhrad.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] KARMAKER A., PRASAD A. Effect of Design Parameters on the Flexural Properties of Fiber – Reinforced Composites. *Jeneric/Pentron Inc., Wallingford, CT, USA* 2000, vol.663 – 665.
- [2] NAKUMARA T., SINGH R.P., VADDADI P. Effect of Environmental Degradation on Flexural Failure Strength of Fiber Rein. *Society for Experimental Mechanics* 2006, vol. 46, pp. 257 – 258. ISSN: 11340-066-6067-7.
- [3] Mohammed Al-Darwish, BDS, MS, Ryan K. Hurley, DDS, and James L. Drummond, DDS, PhD. Flexure strength evaluation of a laboratory-processed fiber-reinforced composite resin. *University of Illinois at Chicago. J Prosthet Dent* 2007, vol. 97, pp. 266-70.
- [4] A.U.J. YAP & S.H. TEOH Comparison of flexural properties of composite restoratives using the ISO and mini- flexural tests
- [5] HELLWING E, KLIMEK J, ATTIN T. *Záchovná stomatologie a parodontologie*. Praha, ČR: Grada publishing, 2003.
- [6] KOMÁREK S, NOVÁK L. *Estetická výplň v záchovné stomatologii*. Praha, ČR: East Dent, 2003.
- [7] GÖHRING N. Till, GALLO Luigi, LÜTHY Heinz, Effect of water storage, thermocycling, the incorporation and site of placement of glass – fibers on the flexural strength of veneering composite. *Center for Dental and Oral Medicine, University of Zurich, Switzerland*, Received 6 July 2004; received in revised form 30 November 2004; accepted 19 January 2005.
- [8] KRATOCHVÍL, Bohumil, ŠVORČÍK, Václav, VOJTĚCH, Dalibor. *Úvod do studia materiálů*. 1. vyd. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. 190 s. ISBN 80-7080-568-4.
- [9] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vyd. Brno: VUT, 2003. ISBN: 80-214-2443-5.
- [10] PTÁČEK Luděk a Kolektiv. *Nauka o materiálu II*. Brno: CERM, s.r.o. 2001, 302-307s. ISBN
- [11] KLAPDOHR, S., MOSZNER, N. New Inorganic Components for Dental Filling Composites. *Monatsh. Chem.* 2005, vol. 136, iss. 1, pp. 21 – 45. ISSN: 1434-4475.
- [12] Západočeská univerzita v Plzni, fakulta aplikovaných věd [online]. Dostupné z: <http://www.kme.zcu.cz/download/predmety/229-umm-6.pdf>.
- [13] FREILICH M., MEIERS J.C., DUNCAN J.P., GOLDBERG A.J. *Fiber-Reinforced Composites in Clinical Dentistry*. Quintessence Publishing, 2000. ISBN: 0-86715-373-3.
- [14] HULL, D., CLYNE, T.W. *An Introduction to Composite Materials*. 2. vyd. Cambridge: Cambridge University Press, 1996. ISBN: 0-521-38855-4.
- [15] Dwight, D. W.: Glass fiber reinforcements. In: *Comprehensive Composite Materials*, Amsterdam: Elsevier, 2000, Ed. Kelly A., Zweben C. Volume 1. p. 231 – 261. ISBN 0-080437192.
- [16] http://cs.wikipedia.org/wiki/Polyamidov%C3%A1_vl%C3%A1kna#Aramidov.C3.A1_vl.C3.A1kna
- [17] http://liborlouda.ic.cz/P%F8edn%E1%9Aky/Dentalni_materialy2.pdf.

- [18] KUMAR Anil, GUPTA Rakesh K. *Fundamentals of Polymers*. 2. vydání Singapore.: International edition 1998. 142 – 146p. ISBN 0-07-115305-5.
- [19] [http://en.wikipedia.org/wiki/Poly\(methyl_methacrylate\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Poly(methyl_methacrylate))
- [20] MLEZIVA Josef, KÁLaL Jaroslav. *Základy makromolekulární chemie*. 1. vyd. SNTL Praha, 1986.
- [21] NARVA K.K, LASSILA L.V., VALLITTU P.K. The Static Strength and Modulus of Fiber Reinforced *Denture Base Polymer*. *Dent. Mater.* 2005, vol. 21, iss. 5, pp. 421 –428. ISSN: 0109-5641
- [22] Lékařská fakulta UK, Ústav lékařské biochemie [online]. Dostupné z: http://che1.lf1.cuni.cz/html/Polymerace_2009_cz.pdf polymerace 2009
- [23] MOSZNER, N., SALZ, U. *New developments of polymeric dental composites*. *Prog Polym. Sci.* 2001, vol. 26, iss. 4, pp. 535 – 576. ISSN: 0079-6700.
- [24] NOORT VAN R. *Introduction to Dental Materials*. Cambridge, third edition 2007
- [25] <http://en.wikipedia.org/wiki/Epoxy>
- [26] <http://en.wikipedia.org/wiki/Polycarbonate>
- [27] Pedagogická fakulta Masarykovy univerzity. Dostupné z: http://www.ped.muni.cz/wtech/03_studium/Mat_a_tech-plasty.pdf
- [28] 2. Lékařská fakulta UK [online]. Dostupné z: http://casemed.cuni.cz/kazu/dentalni_plasty.pdf
- [29] AHLUWALIA V.K., MISHRA A. *Polymer Science a Textbook*.
- [30] Prokopová, I. *Makromolekulární chemie*, 1. vyd., Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2004, 208 s., ISBN 80-7080-554-4.
- [31] LASSILA L.V.J., NOHRSTÖRM T., VALLITTU P.K. The influence of short-term water storage on the flexural properties of unidirectional glass fiber-reinforced composites. *Institute of Dentistry and Biomaterials Research, University of Turku, Lemmink. aisenkatu 2, 20520 Turku, Finland*. Received 20 September 2000; accepted 8 October 2001
- [32] LAPČÍK L., RAAB M., *Nauka o Materiálech II*. 1.vydání Zlín: UTB 2000. ISBN: 80-238-6527-7.
- [33] ÖRTENGREN U. WELLENDORF H., KARLSSON S., RUYTER I.E. Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment. Department of Prosthetic Dentistry/Dental Materials Science, Göteborg University, Sweden. *Journal of Oral Rehabilitation* 2001, vol. 28, iss. 12, p 1106 – 1115. ISSN: 1365 - 2842
- [34] Dentapreg, informace o produktu [online]. Dostupné z: <http://www.dentapreg.com/en/products/fixed-bridges/products-line/>
- [35] PTÁČEK Luděk a Kolektiv. *Nauka o materiálu I*. Brno: CERM, s.r.o. 2001, 302-307s. ISBN 80-7204-193-2

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

FRC	vláknový kompozit
Bis – GMA	2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-metakryloyloxypropyl)fenyl]propan
TEGDMA	trietylglykoldimetakrylát
HS	vysokopevnostní
HM	vysokomodulová
PP	poly(propylen)
PE	poly(etylen)
PS	poly(styren)
PTFE	polytetrafluorehtylen
PMMA	poly(metylmetakrylát)
UDMA	1,6-bis-[2-metakryloyloxyetoxycarbonylamino]-2,4,4-trimetylhexan
EBPDMA	etoxylovaný Bis-GMA
TEGDMA	trietylglykoldimetakrylát
D ₃ MA	dodekandioldimetakrylát
MMA	metylmetakrylát
SEM	rastrovací elektronový mikroskop
UP	nenasycený polyester
PEGDMA	poly(etylglykol)dimetakrylát
CB	crown bridge
PFC	částicový kompozit
ČSN	česka technická norma