



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**KRÁTKOVLÁKNOVÉ KOMPOZITY PRO
STOMATOLOGICKÉ APLIKACE, JEJICH PŘÍPRAVA A
CHARAKTERIZACE**

SHORT FIBER REINFORCED COMPOSITE FOR DENTAL USE: PREPARATION AND CHARACTERIZATION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jana Henkrichová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Petr Poláček, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1086/2016
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Jana Henkrichová**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Petr Poláček, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název diplomové práce:

Krátkovláknové kompozity pro stomatologické aplikace, jejich příprava a charakterizace

Zadání diplomové práce:

Cílem práce bude připravit pomocí poloprovozního zařízení částicové kompozity vyztužené krátkými vlákny. Bude studován vliv obsahu, typu a aspektního poměru vláken na výsledné mechanické vlastnosti kompozitu. Posouzena bude také hydrolytická stabilita kompozitu a analyzována morfologie lomových ploch. Dále bude zhodnocena vhodnost volby a nastavení podmínek technologie přípravy vzhledem ke konečnému produktu.

Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2017

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

Bc. Jana Henkrichová
student(ka)

Ing. Petr Poláček, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Táto diplomová práca sa zaoberá skúmaním krátkovláknových dentálnych kompozitov. Do matrice zloženej zo štyroch základných monomérov dimetakrylátového typu bolo pridané borosilikátové časticové plnivo a nanosilika, krátke sklenené a polyvinylalkoholové (PVAL) vlákna. Bol pozorovaný vplyv zloženia na vlastnosti kompozitného materiálu.

K charakterizácii jednotlivých druhov pripravených kompozitných materiálov boli použité metódy: termogravimetrická analýza (TGA), dynamicko-mechanická analýza (DMA), trojbodová ohybová skúška pre telesá s vrubom aj bez vrubu a skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM).

Boli stanovené viskoelastické vlastnosti, moduly pružnosti a pevnosti, kritické hodnoty faktoru intenzity napätia a hnacej sily trhliny a polymeračné zmrštenie kompozitných materiálov. Pridaním krátkych vlákien do časticového kompozitu je možné prispieť k vylepšeniu týchto vlastností. Bolo by však nutné zefektívniť povrchovú úpravu vlákien a aj samotnú prípravu kompozitného materiálu.

Prídavkom vlákien do kompozitu sa viskozita materiálu veľmi zvýšila a spracovanie takýchto materiálov v zubných laboratóriách by mohlo byť veľmi náročné.

ABSTRACT

This diploma thesis studies short fiber reinforced composites for dental applications. Barium particulate filler, nanosilica and short glass and polyvinylalcohol fibers were added to the matrix consisting of four dimethacrylate types of monomers. The effect on material properties was observed.

For characterization of different types of composite materials following methods were used: thermogravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA), three point bending test for notched and un-notched samples and scanning electron microscopy (SEM).

Viscoelastic properties, modulus of elasticity and strength, critical values of stress intensity factor and strain energy release rate and polymerization shrinkage of composite materials were determined. It is possible to improve these properties of composite materials by adding short fibres to particulate reinforced composite. To make this modification more efficient, it is necessary to change surface treatment of fibres and preparation method of short fiber reinforced composites.

Viscosity of material has raised after adding short fibers and processing of these types of dental material in dental laboratory is considered difficult to provide.

KĽÚČOVÉ SLOVÁ

krátkovláknový kompozit, hydrolytická stabilita, polyvinylalkoholové vlákna

KEYWORDS

short fibre reinforced composite, hydrolytic stability, polyvinyl alcohol fibres

HENKRICHOVÁ, J. *Krátkovláknové kompozity pro stomatologické aplikace, jejich příprava a charakterizace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. XY s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Poláček, Ph.D..

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

POĎAKOVANIE

Rada by som poďakovala môjmu vedúcemu práce Ing. Petrovi Poláčkovi, PhD. za získanie cenných vedomostí, trpezlivosť a pomoc pri práci. Taktiež by som chcela poďakovať firme ADM, a.s. a Ing. Zdeňkovi Bysřickému za poskytnutie základných materiálov, priestoru a prístrojov pre prípravu materiálu. Za obrovskú podporu počas celého štúdia chcem poďakovať svojim rodičom a priateľovi, ktorí mi dodávali motiváciu a poháňali ma vpred.

Obsah

Úvod.....	7
1 Teoretická časť	8
1.1 Definícia kompozitu	8
1.2 Časticové kompozity	8
1.2.1 Plnivo	9
1.2.2 Medzifázové rozhranie.....	12
1.2.3 Výroba.....	13
1.3 Vláknové kompozity.....	16
1.3.1 Krátkovláknové kompozity.....	16
1.4 Hybridné kompozity	18
1.5 Kompozitné materiály v stomatológii	20
1.5.1 Matrice	21
1.5.2 Svetlom aktivované systémy.....	23
1.5.3 Časticové plnivá.....	27
1.5.4 Vláknové výstuže.....	29
1.5.5 Apretačné činidla	30
1.5.6 Hybridné kompozity použité v stomatológii.....	31
1.6 Lineárna lomová mechanika.....	31
2 Experimentálna časť	35
2.1 Použité materiály	35
2.2 Silanizácia vlákien.....	36
2.3 Príprava matrice.....	36
2.4 Príprava kompozitu.....	36
2.5 Príprava testovacích teliesok	37
2.6 Hydrolytická stabilita.....	38
2.7 Použité metódy	39
2.7.1 Stanovenie ohybových vlastností.....	39
2.7.2 Stanovenie lomovej húževnatosti	39
2.7.3 Dynamicko-mechanická analýza (DMA)	39
2.7.4 Termogravimetrická analýza (TGA).....	40
2.7.5 Skenovacia elektrónová mikroskopia	40
2.7.6 Stanovenie polymeračného zmrštenia.....	40

3	Výsledky a diskusia	42
3.1	Termogravimetrická analýza	42
3.2	Dynamicko-mechanická analýza	42
3.3	Meranie mechanických vlastností.....	50
3.3.1	Modul pružnosti a pevnosť v ohybe	50
3.3.2	Lomová húževnatosť	54
3.4	Polymeračné zmrštenie	56
3.5	Skenovacia elektrónová mikroskopia	57
4	Záver.....	60
5	Zoznam použitej literatúry.....	62
6	Zoznam symbolov a skratiek.....	66

ÚVOD

Použitie časticových plnív v polyméroch ma dlhú históriu a túto dôležitú rolu zohrávajú až do dnes. Napriek tomu, že sú obvyčajnou komoditou, táto oblasť sa stále dynamicky rozvíja. Najvýznamnejší je nárast v používaní vyžrážanej siliky a vznik technológie nano-plnív. I keď sú už nanokompozity dlhodobo známe, neboli stredom obchodného záujmu. To sa však mení a nano-plnivá prechádzajú dobou intenzívneho dopytu a záujem o ich vlastnosti neustále rastie. Vzhľadom na dlhú históriu časticových kompozitov, by bolo možné si myslieť, že táto oblasť je už dávno dobre preskúmaná, opak je však pravdou. A to z dôvodu, že toto odvetvie vznikalo nesystematicky, kombinovali sa vhodné plniva s polymérmi pre určité aplikácie, plnivá nebývali dobre charakterizované a pridávali sa do polymérov len kvôli zníženiu nákladov. Preto je táto oblasť stále bohatá na objasňovanie a zisťovanie nových skutočností [1].

V posledných dekádach sa zubné lekárstvo stalo veľmi vyvinutou oblasťou. Nové techniky a konvenčné metódy aplikácie nových dentálnych materiálov majú výborné výsledky. Dentálne kompozity nadobudli obrovský význam v stomatológii a stali sa zlatou strednou cestou medzi dentálnymi materiálmi ako sú kovy a keramika. Vďaka možnosti kombinovať rôzne druhy a veľkosti plniva, vláknových výstuží a matric je možné priblížiť sa vlastnostiam prírodných materiálov.

Teoretická časť diplomovej práce je venovaná kompozitným materiálom ako takým, dentálnym kompozitným materiálom a v neposlednom rade aj mechanike týchto materiálov. Experimentálna časť obsahuje všetky postupy od prípravy základných zmesí až po prípravu testovacích teliesok a ich samotné testovanie. Následne sú v práci zhodnotené výsledky jednotlivých experimentov, ktoré sú patrične okomentované.

1 TEORETICKÁ ČASŤ

1.1 Definícia kompozitu

Kompozitné materiály tvoria veľmi širokú a dôležitú škálu v inžinierskych materiáloch. Svoj pôvod majú v prírodných materiáloch ako drevo, kosti alebo zuby; ktoré sú kompozity s komplexnou vnútornou štruktúrou vytvorené s mechanickými vlastnosťami vhodnými na konkrétne aplikácie, v ktorých sa uplatňujú. Sú definované ako systém oddelených fáz, ktoré sa od seba výrazne líšia, ale spolu vytvárajú systém majúci vlastnosti, ktoré by samostatne žiadna z použitých substancií nemala. Vznikne synergický efekt, čo znamená potlačenie záporných vlastností, ale vyzdvihnutie práve tých cenných. Fázy sú odlišné vo fyzikálnych, mechanických aj chemických charakteristikách a sú medzi sebou nerozpustné [2].

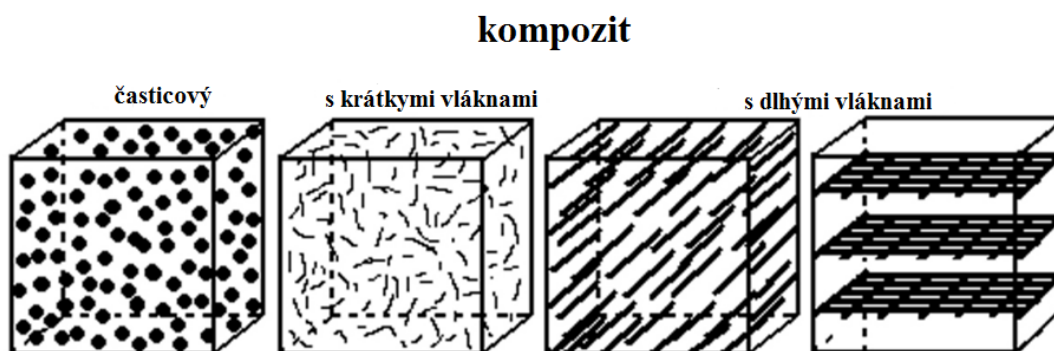
Aby bolo možné viacfázový materiál zaradiť medzi kompozitné materiály, mal by spĺňať nasledujúce podmienky:

- musí byť pripravený zmiešaním zložiek;
- podiel plniva, výstuže musí byť viac ako 5 %;
- vlastnosti plniva, respektíve výstuže a matrice sa musia výrazne líšiť [3].

Kompozit zvyčajne a najčastejšie býva tvorený silným a pevným komponentom zapusteným do jemnejšej zložky, matrice. Pod pojmom pevný komponent sa dá rozumieť plnivo či výstuž, buď to v podobe častíc alebo vlákien [2].

Vzhľadom na jednotlivé zložky je možné kompozity rozdeliť do niekoľkých skupín podľa druhu matrice, plniva a výstuže, ich usporiadania a veľkosti [2].

Takéto materiály obsahujúce dve fázy môžeme rozdeliť do dvoch všeobecných skupín; kompozitné materiály plnené časticami a materiály vystužené vláknami [4].



Obr.1: Schematické znázornenie klasifikácie kompozitov [5]

1.2 Časticové kompozity

Prvé štádium ich vývoja začalo okolo roku 1950 kedy začal vývoj tuhých pohonných raketových palív, ktoré obsahovalo asi 80 % rigidného prášku v gumovej matrici. Ďalší pokrok nastal v sedemdesiatych rokoch, keď sa neorganické plnivo začalo pridávať do polymérnych matric. Pridávanie plniva do plastov malo v minulosti úplne jednoduchý dôvod, a to práve zníženie ekonomických nákladov [6].

V dnešnej dobe sa plnivo pridáva do plastov z úplne iného dôvodu a zriedka kedy práve z ekonomického. Toto šetrné myslenie viedlo k vzniku časticových polymérnych kompozitov. Prídavkom výplne sa znížila cena, zvýšil sa modul pružnosti a zlepšila sa tvárová stálosť za tepla. Produkcia plnív sa odhaduje na 5 miliónov ton ročne, s viac ako 90 % využitím v polymérnych kompozitoch [7].

Plnené plasty sú makroskopicky izotropné, to znamená, že majú rovnaké vlastnosti vo všetkých smeroch. Neizotropia sa objavuje u týchto materiálov najmä v dôsledku spracovania (vstrekovanie, vyfukovanie, vytlačovanie, dĺženie) alebo v dôsledku neizomerného tvaru častíc. Výsledné vlastnosti kompozitu sú dané jednotlivými zložkami, ich zložením, vzájomnou kompatibilitou a štrukturálnou stavbou. Ovplyvňuje ich aj ďalší dôležitý aspekt a to percentuálny objem plniva obsiahnutý v kompozitnom časticovom materiáli. Vzhľadom na to je možné predvídať niekoľko dôležitých vlastností ako hustota, medza sklzu a tuhosť a mnohé ďalšie je možné dopočítať radou matematických úkonov [8].

Na rozdiel od vláknových kompozitov sú časticové kompozity vyrábané v jednom kroku s konečným produktom a je náročné oddeliť od seba vlastnosti materiálu od úžitkových vlastností výrobku [8].

1.2.1 Plnivo

Chemické zloženie plniva má malý dopad na jeho použitie v kompozitných materiáloch, avšak zohráva dve najdôležitejšie úlohy, a tými sú štruktúra minerálu a tiež interakcia medzi plnivom a matricou. Sú nutné aj ďalšie fyzikálne charakteristiky k tomu, aby bolo možné predvídať ich vhodnosť a úspešnosť pre špecifické aplikácie v použitom kompozitnom materiáli. Používajú sa rôzne druhy plniva ako napríklad: uhličitan vápenatý, karbón, slúda, sklenené guľôčky, sepiolit, wollastonit, kovové prášky, drevená drť, karbid kremíka a i. Veľkosť týchto častíc sa pohybuje v rozmedzí 1 až 20 μm . V 90-tych rokoch minulého storočia došlo k rozvoju nanokompozitov. Tie obsahujú častice, ktorých veľkosť je v radách nanometrov. Takéto kompozity majú principiálne rozdielne vlastnosti od bežných plnených plastov [4].

Reaktivita

Plnivo je možné jednoducho rozdeliť do dvoch skupín, na reaktívne a inertné. Reaktívne plnivá reagujú s prostredím, v ktorom sa nachádzajú. Takýmto príkladom je napríklad hydroxid hlinitý, ktorý bude reagovať v kyslom aj bázičkom prostredí. Inertnými plnivami sú kremičitany; kaolín, slúda, mastenec, kremeň apod. Môžu byť napadnuté len veľmi silnými kyselinami a zásadami. Uhlíkaté a hydroxy minerály sú celkovo reaktívne voči kyselinám. Reakcie medzi základnými zložkami plniva určujú molekulárnu a kryštalovú štruktúru, ktoré potom určujú vnútorné vlastnosti plniva [1].

Tvar častíc

Tvar častíc je daný ich pôvodom, chemickým zložením, kryštalovou štruktúrou a procesmi, ktorými prešli pri ich produkcii. Ak je tvar častíc známy, uplatní sa to pri stanovení hustoty, húževnatosti a pevnosti kompozitu, tiež pri určovaní toku a reológie a v neposlednom rade aj pri pevnosti v ťahu a rázovej húževnatosti [9].

Niektoré typické tvary sú zobrazené na Obr.2. Všetky používané plnivá sú mikroskopickej veľkosti, a to spôsobuje ťažkosti v tom, ako opísať a kvantifikovať ich tvar zmysluplným spôsobom. Je ťažké rozlíšiť primárne častice, aglomeráty a agregáty. Všetko sa komplikuje aj možnosťou, že v priebehu procesu výroby častíc sa môžu rozlomiť nie len zhluky, ale aj primárne častice. Napriek týmto problémom majú široké uplatnenie v polymérnych kompozitných materiáloch. Napríklad, konvenčné íly sa aplikujú v hadiciach a chemických tesneniach, pretože ich tvar redukuje permeabilitu tekutín; ploché doštičky mastenca dodávajú rigiditu PP; komplexné agregáty uhličitanu vápenatého prispievajú k štruktúre polysulfidov a i. Ďalším príkladom je použitie veľmi vysokého pomeru strán, nano-íly spevnia štruktúru, slúžia ako spomaľovače horenia a zabraňujú prenikaniu plynov a kvapalín [1].



Obr.2: Názorné zobrazenie tvarov častíc plniva [1]

Rýchlosť s akou rastie modul pružnosti s obsahom plniva je daný najmä tvarom a veľkosťou častíc a pomerne malým efektom vlastného modulu pružnosti plniva. U neizometrických plnív s časticami iného tvaru než guľovitého sa objavuje efekt orientácie plniva. Modul pružnosti takýchto kompozitov rastie výraznejšie než u kompozitov s izotropnými časticami [4].

Úvod do geometrie častíc možno nájsť vo vynikajúcej práci ktorej autorom je Kaye [10] a mnoho ďalších prác poukazuje na možnosti merania tvaru častíc.

Tvar častíc sa najčastejšie vyjadruje pomerom strán, čo je vlastne priemerný rozmer hrúbky častice. Napríklad pomer strán môže byť zistený pomocou porovnania elektrickej vodivosti minerálnych častíc v prúde a v pokoji. Fourty tiež informuje o ľahších a rýchlejších meraniach ako porovnanie distribučných kriviek veľkosti častíc sedimentáciou a laserovou difrakciou [1].

Distribúcia a veľkosť častíc

Mechanické vlastnosti polymérnych kompozitov sú dané najmä charakteristikou plniva, základnou je napríklad veľkosť častíc, ich distribúcia, rozptyl a špecifický povrch. I keď Chen

a spol. dokazujú opak [11] napriek tomu je evidentné, že tieto aspekty majú veľký vplyv na vlastnosti kompozitu, ako modul pružnosti, pevnosť v ťahu a lomovú húževnatosť [12]. Veľkosti častíc používaných ako plniva sú v škále mikro- až nanometrov [13].

Kamalbabu a Kumar preukázali, že kompozit plnený časticami menšími ako 75 μm mal vyššiu pevnosť v ťahu, čo pripisujú adhézii medzi časticami a matricou a špecifickému povrchu plniva. Pokiaľ by bola adhézia slabšia a špecifický povrch menší, kompozitný materiál by nezvládol takýto transfer napätia medzi plnivom a matricou [14]. Niekoľko štúdií dokázalo, že modul pružnosti u polymérnych kompozitov vyplnených plnivom o mikrónovej veľkosti nevykazuje veľkú citlivosť na zmenu častíc až po nadobudnutie určitej kritickej hodnoty, pri ktorej bol zaznamenaný nárast modulu pružnosti. Modul pružnosti narastá so znižujúcou sa veľkosťou častíc. Kritická hodnota nezávisí len na plnive, ale i na matrici a ich vzájomnej adhézii [13], [15]. Lomová húževnatosť je taktiež ovplyvniteľná veľkosťou častíc. Pod napätím sa veľké častice ľahko odviažu od matrice, čo väčšinou vedie k porušeniu kompozitu, a teda s klesajúcou veľkosťou častíc rastie lomová húževnatosť [13], [16].

Veľké častice môžu drasticky zhoršiť deformačné vlastnosti a spôsobovať porušenie kompozitu. Veľkosť oblastí, kde pôsobí napätie sa zväčšuje s narastajúcou veľkosťou častíc. Na druhej strane je veľmi dôležitá distribúcia malých častíc. Pravdepodobnosť zhukovania častíc narastá so znižujúcou sa veľkosťou častíc, rozsiahle agregáty vedú k porušeniu homogenity, zníži sa pevnosť v ťahu a tuhosť polymérneho kompozitu a sú iniciátorom trhlín [17].

Určenie veľkosti častíc je individuálne podľa druhu zvoleného plniva. Na meranie veľkosti častíc sa používa niekoľko druhov analýz: sitová analýza, sedimentácia, rozptyl svetla a i. Určenie veľkosti si vyžaduje viacero parametrov. Stanovenie komplikujú zhluky častíc [1].

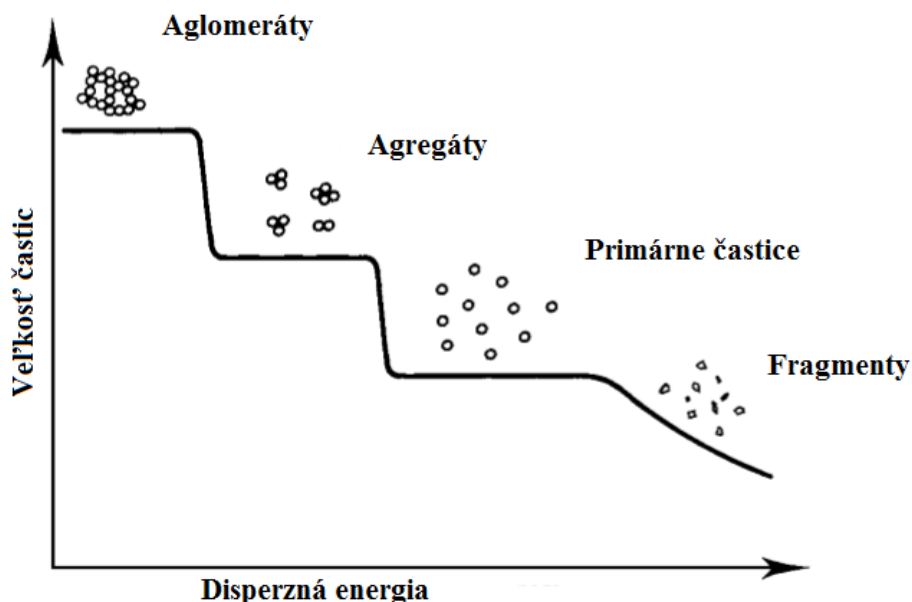
Zhlukovanie

Výhodné vlastnosti, ktoré chceme získať pridaním plniva do polymérnej matrice môžu byť dosiahnuteľné iba v prípade homogenity distribúcie častíc. Vznik zhlukov, aglomerátov a agregátov je jeden z veľkých problémov pri výrobe časticového kompozitu. Spracovanie sa tak stáva zložitejším a mechanické vlastnosti sa zhoršujú, napríklad môžu byť iniciátorom predčasného porušenia kompozitu. S narastajúcim počtom zhlukov táto pravdepodobnosť stúpa. Vznik závisí na interakciách medzi časticami a taktiež na ich veľkosti. Je dôležité rozlišovať skupiny častíc, ktoré sú slabo (aglomeráty) alebo silne viazané dohromady (agregáty). Pravdepodobnosť vzniku zhlukov stúpa so znižujúcimi rozmermi častíc plniva, v kompozitoch plnenými nano časticami je zhlukovanie plniva neodmysliteľnou súčasťou [17].

V niektorých prípadoch sú zhluky jednoducho identifikovateľné, v ďalších sa môžu výrazne prekrývať. Ideálny prípad je zobrazený na *Obr.3*, ktorý zobrazuje pôsobenie práce na častice počas výroby kompozitu. Zahrňuje prípady, kedy sa môže vyskytovať fragmentácia. V takýchto jednoduchých systémoch je ľahké spojiť metódu určovania veľkosti so stupňom rozdispergovania častíc v kompozite a dostať realistické odpovede [17].

Avšak väčšina plnív nevykazuje takéto ideálne prevedenie, a preto kroky zobrazené na *Obr.3* môžu byť rozostrené alebo sa môžu prekrývať. Ďalšie komplikácie nastávajú v systémoch, kde vznikajú aglomeráty aj v dobre rozdispergovaných systémoch. Aglomeráty

majú podobu vločiek a vznikajú v dôsledku straty koloidnej stability v polymérnych systémoch alebo vytvorením siete medzi plnivom nad teplotou skleného prechodu, najmä už vo vytvrdnutých elastoméroch. Tento účinok je často pozorovaný u sadze [17].



Obr.3: Vzťah medzi veľkosťou častíc a ich spracovaním [17]

Najzložitejším prípadom sú zhluky vznikajúce pri syntetických plnivách, ktoré vznikli zrážaním. To je prípad, kde sa vyskytujú už aj spomínané agregáty. Rozdeľujú sa veľmi dlho a často sa stáva, že sa úplne nerozdelia na primárne častice za normálnych výrobných podmienok. Efektívna veľkosť častíc plniva bude potom kriticky závisieť na podmienkach spracovania [17].

Väčšina techník sa snaží zhluky rozdeliť na primárne častice pomocou intenzívneho miešania, ultrazvuku a dispergátorov, čo však nie je vždy dostatočné [1]. Nízka povrchová energia a veľké šmykové sily posilňujú homogenitu distribúcie. Hlavným kontrolným faktorom zhlukov je povrchová úprava častíc plniva [17].

1.2.2 Medzifázové rozhranie

Vplyv adhézie na výsledné vlastnosti materiálu je výraznejší u časticových kompozitov než u vláknových. Interakcie medzi časticou a časticou indukujú ich zhľukovanie, zatiaľ čo interakcie medzi maticou a časticou vedú k vzniku medzifázového rozhrania, ktoré bude mať výrazne sa líšiacu sa vlastnosť od oboch komponent. Vrstva je tvorená makromolekulami matrice so zníženou segmentálnou pohyblivosťou. Zníženie pohyblivosti je spôsobené interakciou plniva a reťazcov matrice. Cez modifikáciu medzivrstvy je možné čo najefektívnejšie riadiť výsledné vlastnosti kompozitu. Zvyšovanie adhézie má síce vo väčšine prípadov kladný účinok na nárast pevnosti a modulu pružnosti, dochádza však aj k poklesu húževnatosti [4], [17].

Rozlišujeme dve väzbové základné interakcie; kovalentné väzby, ktoré môžu byť vytvorené len pomocou špeciálnych povrchových úprav a van der Waalsove sily, ktoré sú

neustále prítomné medzi komponentmi. Jedna zo síl vždy pôsobí, ale okrem týchto na interakciu môžu pôsobiť aj iné faktory, napríklad pevnosť adhézneho spoja. Počet týchto faktorov a ich komplikovaný vzťah popisuje niekoľko teórií, ktoré sa snažia popísať fenomén adhézie. Najčastejšie citovaný postoj vysvetľuje adhéziu adsorpciou, mechanickým blokovaním, interdifúziou alebo elektrostatickými interakciami [17].

Teória adsorpcie je široko využiteľná najmä pre časticové kompozitné materiály. Zameriava sa na kontaktné zmáčanie a najmä na van der Waalsove sily. V súlade s týmto tvrdením sa predpokladá, že pevnosť adhézneho spoja musí byť rovná reverzibilnej práci adhézie, ktorá je nevyhnutná pre oddelenie dvoch fáz a vytvorenie nového povrchu [10]. Jeden z hlavných problémov je medzifázové napätie a u systémov sa nedá merať priamo, dá sa len vypočítať z termodynamických výpočtov [18].

Okrem pevnosti adhézie, množstvo naviazaného materiálu v medzifáze, ktoré závisí na veľkosti rozhrania a na kontaktnej ploche, taktiež ovplyvňuje vlastnosti materiálu. Extrémne dôležitým sa tento faktor stáva v nanokompozitoch [18].

Určenie hrúbky medzivrstvy nie je možné, keďže rozhranie plnivo-matrica je ostré, ale rozhranie medzi nepohyblivými segmentmi a objemom matrice je difúzne a existuje na ňom gradient vlastností. Mechanická pevnosť tohto rozhrania je obmedzená pevnosťou vlastného polyméru [4].

Medzifázové rozhranie je možné charakterizovať spektroskopickými metódami ako napríklad fotoelektrónová spektroskopia (XPS), sekundárna iónová hmotnostná mikroskopia (SIMS), infračervená spektroskopia difúznej reflektancie (DRIFT) a ďalšie [19].

1.2.3 Výroba

Pojem kompaundácia sa zvyčajne vzťahuje na plasty a gumy, prirodzene opisuje operácie, ktoré nasledujú potom, čo opustia polymerizačný reaktor až do bodu, keď vznikne hotový produkt, príkladom sú vstrekovanie alebo vytlačovanie, ktoré sú založené na extrúzii. Kompaudovanie je zvyčajne nutné kvôli primiešavaniu aditív, plnív, pigmentov alebo výstuží s cieľom ovplyvniť vlastnosti, vzhľad a spracovateľnosť alebo len znížiť výrobné náklady [1], [2].

Jedným z najdôležitejších aspektov kompozitného materiálu sú technológie, ktorými sú vyrábané v závislosti od povahy použitej matrice a plniva. Časticové kompozity vyžadujú viac než len zmixovanie plniva alebo prísad. Termocitlivé plnivé ako škrob, prírodné vlákna alebo organické pigmenty, majú limitnú teplotnú stabilitu, v závislosti na teplote a dobe spracovania môže dôjsť k ich rozkladu. V niektorých prípadoch nie je nutné len dosiahnuť dobré rozdispergovanie častíc v matrici, ale i narušiť vlastnosti matrice s cieľom dosiahnuť lepšie vlastnosti, čo je možné ovplyvniť práve už pri kompaundácií [1], [2].

Taktiež sú pre prípravu časticových kompozitov dôležité aj reaktívne modifikácie polymérov, pretože inkorporácia funkčných skupín môže podporiť adhéziu častíc, čím sa zlepšia fyzikálne vlastnosti [1].

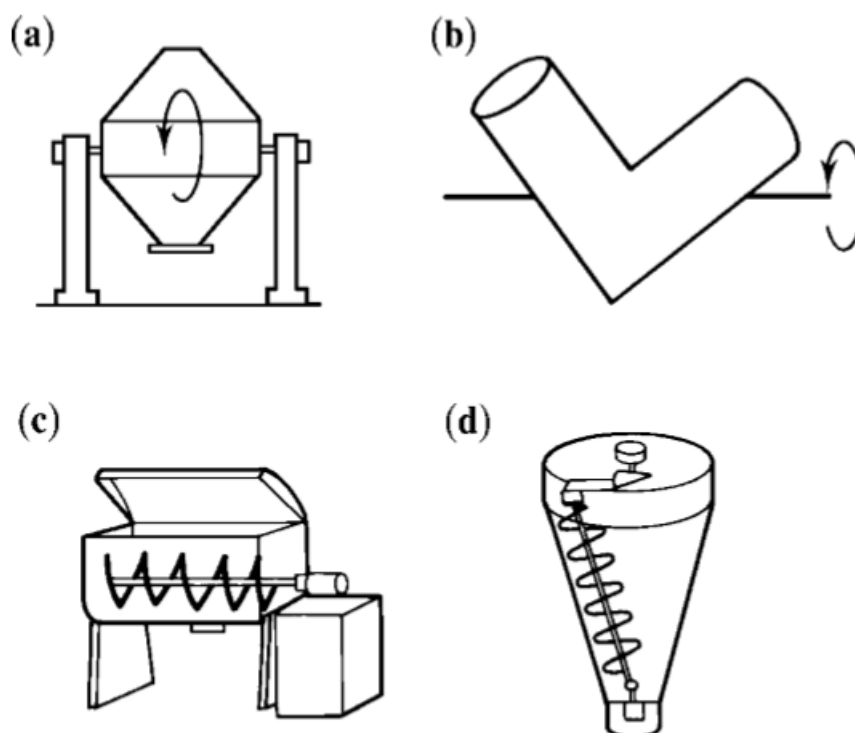
V mnohých prípadoch, komerčné využitie kompozitu závisí práve na efektívnom spôsobe jeho výroby. Prvoradý význam majú investičné náklady, rýchlosť výroby, veľkosť a tvar komponentov [1], [2].

Stroje používané na prípravu časticových kompozitov môžu byť klasifikované podľa aplikovaného šmykového napätia a či má výroba kontinuálnu povahu. Kompaundačné procesy sú silno závislé na výkone daného zariadenia a na funkciách, ktoré ponúka. Forma výsledného produktu závisí na druhu polyméru a komponent. Väčšina kompozitov založená na termoplastickej matrici sa vyrába vo forme granúl, ktoré môžu mať rôznu geometriu. Niektoré polyméry, tak ako PVC plnené časticami sa vyrába vo forme suchého prášku. Kompozity vyrobené na báze termosetov si vyžadujú iné spôsoby prípravy napríklad vo forme pásov alebo plochých dosiek, ktoré môžu byť dodatočne formované. Pozornosť je teda v tejto diplomovej práci venovaná len konštrukciám najviac v priemysle používaných kompaundačných zariadení. [1].

Často zmiešavací proces zahrňuje predbežné skombinovanie polyméru a aditíva v počiatočnej fáze miešania, tzv. pre-distribúcia zloženia. Počas toho sú komponenty náhodne rozptýlené medzi sebou navzájom a je medzi nimi nízke šmykové napätie. Zmes pevných zložiek je udržiavaná pod teplotou topenia polyméru alebo vo forme nízko-viskóznej zmesi kvapalnej a pevnej zložky, ako sú napríklad pasty [1].

Zmiešavacie zariadenia o nízkej a strednej intenzite

Požiadavku pred-mixovania splňajú rôzne formy strojných zariadení, vrátane bubnových mixérov, V-miešadiel a dvoj kužeľových miešadiel, kde prášky a časticové plnivá sú jemne presúvané z jedného konca na druhý otáčaním celého mixéru. Kónické skrutkové mixéry obsahujú skrutku/piest, ktoré zabezpečujú dopravu a miešanie granulovaného alebo práškového polyméru. Účinnosť miešania je rôzna v závislosti na schopnostiach mixéra [1].



Obr.4: Mixéry s nízkou intenzitou (a) dvoj kužeľové miešadlo; (b) V-miešadlo; (c) a (d) kónické šnekové mixéry [1]

Zmiešavacie zariadenia o vysokej intenzite

Mixéry schopné vysokého šmykového napätia sa líšia na základe toho, či sa polymér taví alebo nie, prípadne či ide o kontinuálny proces výroby [1].

- a) *Bez tavenia polyméru* – používajú sa často pri príprave aditivovaného PVC, ktorý môže obsahovať značné množstvo časticových prísad a kvapalných zmäkčovadiel. Proces je doprevádzaný generovaním tepla, aby sa zabezpečilo rovnomerné chladenie. Po premiešaní je zmes premiestnená do chladiacej jednotky s nízkou intenzitou smykové napätia. Miešadlá tohto typu poskytujú pohodlný spôsob povrchovej úpravy skvapalnených plnív jednoduchým priliatím apretačného činidla do mixéru [1].
- b) *Dvojvalcové mlyny* – sú široko využívané na miešanie a tavenie polymérov. Najčastejšie sa využívajú v laboratóriách, ale vyskytujú sa aj v priemyselnej výrobe. Stroj sa skladá z dvoch valcov, ktoré môžu byť zahrievané alebo chladené. Mäkčený polymér sa primkne k jednému z valcov a vzniká súvislý pás, ktorý prechádza pomedzi valce. V tejto oblasti je vysoké šmykové napätie, ktoré v spojení s primiešavaním zabezpečuje vysoko efektívnu distribúciu aditíva [1].
- c) *Vnútorne mixéry* – používajú sa na inkorporáciu časticových plnív do takmer všetkých druhov polymérov. Najčastejšie sa využíva pri nekontinuálnom procese. Mixér obsahuje teplotne ovládanú zmiešavaciu komoru, v ktorej sa nachádzajú dve zmiešavacie rotory, ktoré sa najčastejšie otáčajú v protismere pri rôznych rýchlostiach. Materiál je vytlačený do komory piestom. Mechanizmus miešania je komplexný. Po skončení miešacieho cyklu sa zmes odvádza do dvojvalcového mlynu, aby podstúpila ďalšiu homogenizáciu alebo do extrudéra, ktorý je usporiadaný aj na granuláciu plneného polyméru [1].
- d) *Extrudéry* – ich použitie ako zmiešavacích zariadení nie je tak efektívne kvôli šnekovi, ktorý nie je schopný vyvinúť tak vysoké šmykové napätie alebo lokalizovanie šmykové napätie v tavenine polyméru. Z tohto dôvodu sú jedno-šnekové extrudéry plnené už pripravenou zmesou. Na zvýšenie efektívnosti extrudérov sa používajú rôzne modifikované šneky, ktoré obsahujú špeciálne miešadlo alebo statický mixér, umiestnený medzi extrudér a formu. Čoraz väčšie uplatnenie dosiahli dvojšnekové extrudéry ich schopnosti nepretržitej prevádzky, rýchlosti a vysoko efektívnemu zmiešavaniu a možnosti výmeny geometrií šnekov a barelov. To umožňuje nastavenie stroja a optimalizáciu procesov pre širokú škálu zmiešavacích úloh [1].

Vstrekovanie

Vstrekovaním sa vyrábajú také výrobky, ktoré majú buď charakter koncového výrobku alebo sú to polotovary alebo diely pre ďalšie zakompletovanie do samostatného celku. Výrobky zhotovené vstrekovaním sa zvyknú vyznačovať veľmi dobrou rozmerovou a tvarovou presnosťou, vysokou reprodukovateľnosťou mechanických a fyzikálnych vlastností [2].

Časticové a krátko-vláknové kompozity v termoplastickej matrici sa zvyknú vyrábať pomocou vstrekovania. Tento proces je široko aplikovateľný nielen na plasty, ale i na plnené plasty. Polymérne granule sú nasýpané do zahrievaného barelu v komore, ktorá obsahuje

Archimedovu skrutku. Pohyb skrutky/piestu napomáha homogenizovať a roztápať polymér, ktorý je následne pravidelne vstrekaný do formy. Rovnaký proces sa používa aj pri výrobe kompozitu, ale počiatočná zmes obsahuje aj plnivo, či už vo forme krátkych vlákien alebo častíc, ktoré sú dispergované v matrici. Predmetom záujmu vstrekaných kompozitov je paralelná orientácia krátkych vlákien alebo častíc podlhovastého tvaru, ku ktorej dochádza pri vstrekaní. Orientácia môže byť menená kontrolou prúdu polyméru alebo kompozitnej zmesi do formy [2].

Vytlačovanie

Vytlačovanie je technologická operácia, pri ktorej je tavenina/zmes plastu a plniva kontinuálne vytlačovaná cez profilovacie zariadenie do voľného priestoru. Technológia vytlačovania tiež slúži k výrobe buď konečných tvarov alebo k výrobe polotovarov. Využíva hlavne extrudéry, ktoré nepracujú samostatne, ale sú súčasťou výrobných liniek, kde ostatné stroje zabezpečujú odťah a kalibráciu, doplnkovú úpravu tvaru alebo povrchu, *apod.*

1.3 Vláknové kompozity

V súčasnej dobe existuje na trhu široké spektrum vláknových kompozitov líšiacich sa typom matrice a výstuže. Jedným z najčastejších rozdelení je podľa orientácie vystužujúcich vlákien [4].

Jednosmerné vlákna:

- krátkovláknové;
- dlhovláknové.

Mnohosmerné vlákna:

- krátkovláknové;
- dlhovláknové [4].

Úloha matrice je nie len ochraňovať výstuž pred mechanickým a chemickým poškodením, ale aj udržiavať vlákna v požadovanom smere voči namáhaniu, a tým pádom umožňuje prenášanie napätia na výstuž. Vláknová výstuž zvyšuje tuhosť a pevnosť materiálu a u mnohých polymérov aj húževnatosť [4].

Vlastnosti vláknových kompozitov sú dané orientáciou vlákien, ich dĺžkou, množstvom v danom kompozite a adhéziou k matrici. Výhody ako odolnosť voči tečeniu za studena, spomalené starnutie a odolnosť voči podmienkam vonkajšieho prostredia, sú v niektorých aplikáciách kľúčové. Taktiež môžeme prídavkom vodivých vlákien zmeniť elektrické vlastnosti polyméru [20].

1.3.1 Krátkovláknové kompozity

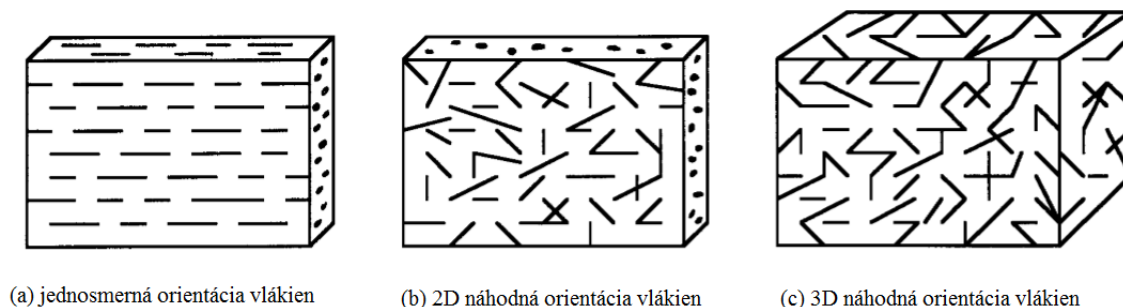
Krátkovláknové kompozitné materiály nachádzajú svoje uplatnenie v mnohých inžinierskych aplikáciách. Síce najlepšie mechanické vlastnosti majú kompozitné materiály vystužené dlhými vláknami orientovanými v jednom smere a sú vhodné pre náročné aplikácie, na druhej strane je ťažké ich masovo produkovať. To je výhoda krátko-vláknových kompozitov, ktorých výroba sa nemusí značne líšiť od výroby matrice, v ktorej sa nachádzajú a svoje uplatnenie nachádzajú v menej náročných oblastiach [20].

Krátke vlákna najviac používané v týchto materiáloch sú nasekané *E*-sklenené vlákna, ktoré sú cenové najdostupnejšie. Pre porovnanie, cena sklenených vlákien sa pohybuje v rozmedzí 1,50–2 dolárov za kilo, pričom cena uhlíkových vlákien je ďaleko vyššia, a to 20–40 dolárov za kilo [21].

Orientácia vlákien

Orientácia krátkych vlákien sa jednoducho delí na 2D a 3D. 2D náhodnú orientáciu vlákien je možné pozorovať v kompozitných materiáloch pripravených metódou SMC (*sheet moulding compaund*), teda lisovanie tenkostenných komponentov alebo u tvorenia kompozitu z rohoží tvorených náhodne orientujúcimi sa vláknami. Takéto materiály sú buď to lisované, alebo pretlačované. 3D náhodná orientácia vlákien sa nachádza v kompozitoch, ktoré sa vyrábajú vstrekománím alebo vytlačovaním. Nevýhodou je ale to, že môže dôjsť k orientácii vlákien v určitom smere [22].

V náhodne orientovanom kompozitnom materiály vystuženom krátkymi vláknami môžeme hovoriť o izotropii, teda jeho vlastnosti sú nezávislé na orientácii vlákien. Pokiaľ je však kompozit vyrábaný napríklad vstrekománím a dochádza k orientácii vlákien, stáva sa materiál anizotropným, akým je aj jednosmerne orientovaný kompozit, čo je opakom izotropného materiálu [21].



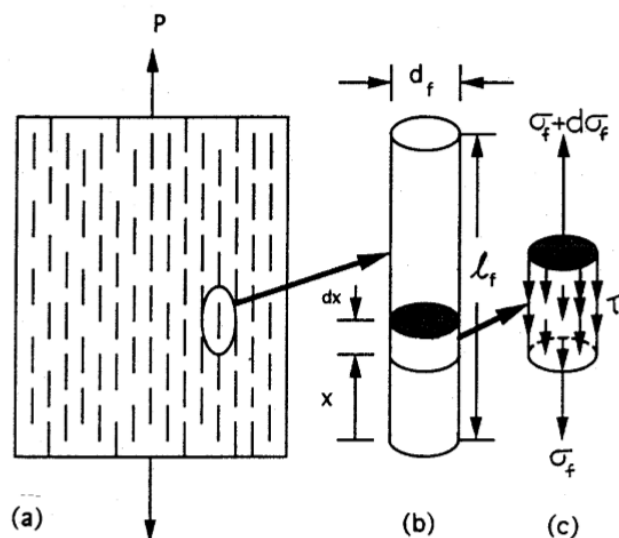
Obr.5: Názorné zobrazenie možných orientácií krátkych vlákien [21]

Mechanika efektívneho vystužovania

Ak pôsobí ťahové napätie v smere orientácie vlákien, dochádza k vzniku šmykového napätia na rozhraní matrica-vlákno (*Kelly a Davies*, 1965). Šmykové sily vznikajú, pretože polymér má zvyčajne o rád nižší modul pružnosti než vlákna. Medzifázové šmykové napätie je najvyššie na konci vlákien a klesá smerom doprostred vlákna. Na druhej strane normálové napätie je veľmi malé na koncoch a zvyšuje sa smerom k stredu. Z toho vyplýva, že rozloženie napätia na krátke vlákna nie je rovnomerné, čo je zásadný rozdiel medzi krátkymi a dlhými vláknami. Potrebný vystužujúci účinok je možné dosiahnuť ak:

- je dĺžka vlákien dlhšia než ich kritická dĺžka;
- sú vlákna dobre zmáčané v matrici;
- je dobrá adhézia medzi vláknami a matricou [4], [21].

Dobré zmáčanie je dosiahnuté len ak je povrchová energia vlákna väčšia než matrice. Ďalším faktorom je viskozita matrice. Obe podmienky, adhézia aj zmáčanie, je možné ovplyvniť chemickou úpravou apretačnými činidlami [4], [21].



Obr.6: Napätie v jednosmerne orientovanom krátko-vláknovom kompozite. (a) Pozdĺžne zaťaženie kompozitu. (b) Izolované krátke vlákno. (c) Normálové napätie a medzifázové šmykové napätie pôsobiace v krátkom izolovanom vlákne [21]

Vlákná

Sklené vlákna typu E majú uplatnenie vo väčšine aplikácií, vďaka svojej nízkej cene rozumne vysokým modulom pružnosti a pevnosťou v ťahu. Najnovšie sa vyrábajú kontinuálnou technológiou, kde na jednom konci pece sa vkladá sklársky kmeň a na druhom konci sa vyťahuje vlákno z platinových vaničiek. Ešte pred navíjaním vlákna je upravené apretovaním a nanášaním lubrikantov. Apretačnou vrstvou sa vylepšuje adhézia vlákna k matrici, najbežnejším apretačným činidlom sú organické silany. Sklené vlákna sa charakterizujú rovnako ako textilné vlákna, dĺžkovou hmotnosťou udanou v jednotkách *tex* (jeden kilometer vlákna v gramoch). Sklené vlákna sa sekajú na dĺžky v rozmedzí 3,2 – 25,4 mm. Kratšie vlákna sa používajú pre vstrekané kompozitné materiály a tie dlhšie zase pre vytlačované výrobky [4], [21].

Uhlíkové vlákna reprezentujú spojenie vysokej pevnosti, modulu pružnosti a tepelnej odolnosti s nízkou mernou hmotnosťou. Použitie uhlíkových vlákien je obmedzené najmä kvôli ich vysokej cene. Často sa používajú v zmesi so sklenými vláknami, kde je vyžadovaná nízka tepelná rozťažnosť, vysokú tepelnú a elektrickú vodivosť a v neposlednom rade odolnosť voči elektromagnetickému rušeniu. Vyrábajú sa z viskózných alebo polyakrylonitrilových vlákien, alebo aj z anizotropnej smoly zvlákňovaním v tavenine. Zvlákňovanie prebieha pod napätím, čím dochádza k orientácii molekúl. Čím viac orientované molekuly, tým vyšší modul pružnosti a pevnosť. Z tohto dôvodu sa delia na vysokopevnostné a vysokomodulové [4], [21].

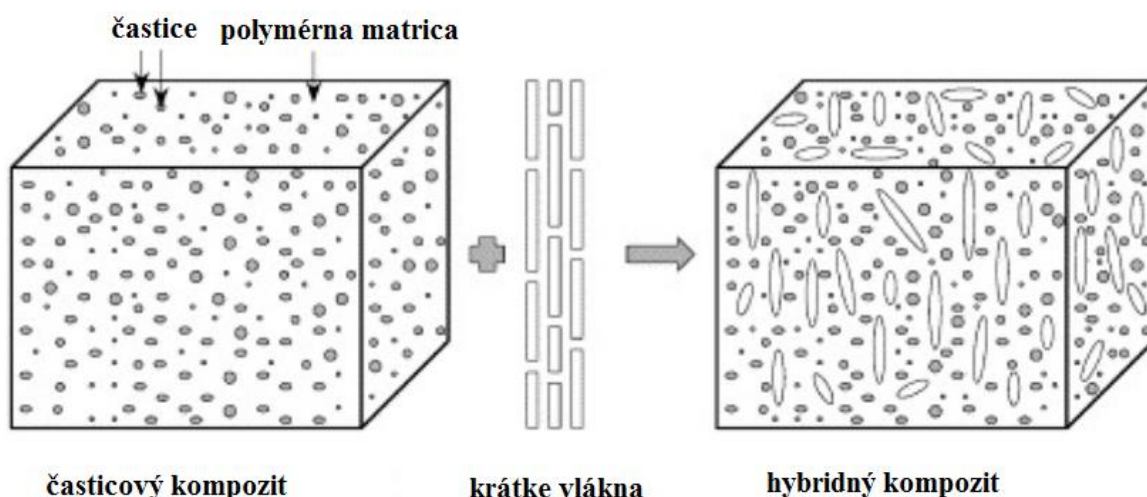
1.4 Hybridné kompozity

Začlenenie niekoľkých rôznych druhov typov plnív a vystuží do matrice, ktorá môže byť tiež kombináciou viacerých typov matric, viedlo k vzniku hybridných kompozitov, kde vlastnosti sú dané sumou jednotlivých vlastností každého komponentu a nájdením rovnováhy medzi

výhodami a nevýhodami, ktoré zmiešanie prináša. Hybridné materiály majú unikátne vlastnosti, ktoré môžu byť využité na vytvorenie nových dizajnovo náročných prvkov oveľa ekonomickejším spôsobom ako bežný kompozitný materiál. Poskytujú vyššie moduly pružnosti, pevnosť v tlaku a rázovú húževnatosť než regulárny kompozit. V dnešnej dobe nachádzajú uplatnenie najmä tam, kde je potrebná vysoká odolnosť voči opotrebeniu. Využívajú sa aj ako nosné materiály alebo ako lopatky turbín *apod.* [23].

Ekonomické i praktické nahradenie uhlíkových vlákien sklenými už bolo spomenuté vyššie. K ďalším zaujímavým hybridným kompozitom je biokompozit, kde sa kombinujú prírodné vlákna so syntetickými. *Hariharan a spol.* kombinovali palmové vlákna so sklenenými vláknami v epoxidovej matrici. Zvýšil sa modul pružnosti, pevnosť v ťahu a predĺženie. Rázová húževnatosť sa zvyšovala s väčším objemovým zlomkom sklených vlákien [24].

Ďalším typom je aj hybridný kompozit tvorený časticovým mikro alebo nano plnivom a krátkymi vláknami. Častice a vlákna môžu byť priamo začlenené do matrice konvenčnými metódami ako extrúzia alebo vstrekovanie. Výhody takéhoto kombinovania boli popísané v mnohých odborných článkoch. Všetky tieto štúdie pozorovali vplyv kombinovaného plniva/výstuže a jednotlivých objemových zlomkov na mechanické vlastnosti materiálu [25].



Obr.7: Simulovaný postup prípravy hybridného kompozitu [25]

Xu a spol. pracovali na štúdiu, kde sa pokúsili stanoviť výsledné vlastnosti časticového/krátkovláknového hybridného kompozitu pravidlom hybridných zmesí (RoHM – *rule of hybrid mixtures*), ale aj analogickou metódou pre lamináty (LAA – *laminate analogy approach*) a porovnať to s nameranými hodnotami. RoHM – hybridný kompozit sa bral ako dva samostatné kompozity, časticový a krátkovláknový, a teda bolo predpokladané, že neexistuje žiadna interakcia medzi časticami a krátkymi vláknami. Mechanické vlastnosti boli stanovené oboma metódami za zohľadnenia absolútnych a relatívnych objemových zlomkov výstuže, modulu pružnosti vlákien i častíc, dĺžky vlákien a ich orientácie. Bolo zistené, že hodnoty vyhodnotené metódou RoHM sú podstatne nižšie než hodnoty LAA, ktoré sa viac približovali experimentálnym výsledkom. Ak je modul pružnosti častíc vyšší než modul

pružnosti polymérnej matrice, výrazne to ovplyvňuje prenos napätia na krátke vlákna, čo vedie k miernej odchýlke od skutočného modulu pružnosti vypočítaného zmiešavacím pravidlom. Metóda LAA je teda vyhodnotená ako vhodnejšia pre predvídanie mechanických vlastností hybridného časticového/krátkovláknového polymérneho kompozitu, a tiež že hybridný efekt mal pozitívne účinky na samotný modul pružnosti [25].

Vďaka variabilite vlastností sa hybridné kompozity uplatňujú v leteckom, automobilovom, vojenskom priemysle, ba až po veľmi nízko-objemné aplikácie v medicíne [26].

1.5 Kompozitné materiály v stomatológii

Prvoradým cieľom zubného lekárstva je zachovať a zlepšiť kvalitu života pacienta. Tento cieľ môže byť dosiahnutý eliminovaním ochorení, zvýšením efektivity žuvania, zlepšenie reči a vzhľadu. Pretože väčšina týchto cieľov vyžaduje výmenu alebo zmenu štruktúry zubu, hlavným cieľom v poslednej dobe bol vývoj biokompatibilných a dlho trvajúcich restoratívnych protetických materiálov, ktoré by odolávali nepriaznivému orálnemu prostrediu. Obr.8 je schematický priečny rez prirodzeným zubom, podpornou kosťou a mäkkými tkanivami. Za zdravých podmienok je časť zuba, ktorá sa rozprestiera z d'asna nazývaná korunka, pod d'asnom je koreň zuba. Korunka zuba je pokrytá sklovinou, koreň zase zubným cementom a skladá sa z dentínu a z tkaniva medzi dvoma alebo viacerými koreňovými kanálíkmi [27].

Historicky sa používala široká škála materiálov, ktoré slúžili ako náhrady koruniek, vrátane zvieracích zubov, kostí, ľudských zubov, slonoviny, mušlí, keramiky a kovov. Čiastočné náhrady chýbajúcich častí zuba sa vyvíjali pomalšie niekoľko ďalších storočí [27].

Dnes sa používajú základne 4 materiály: kovy, keramika, polyméry a kompozity. Napriek postupu času a zdokonaľovaníu vlastností nie je žiaden z týchto materiálov trvalý. Ideálny restoratívny materiál by mal byť/by mal mať:

- biokompatibilný;
- trvalo naviazaný na zub alebo štruktúru kosti;
- zhodovať sa s prirodzeným vizuálom zuba;
- vlastnosti by mal mať rovnaké ako pôvodné materiály zuba;
- schopný regenerácie alebo opravy pôvodného poškodeného tkaniva [27].

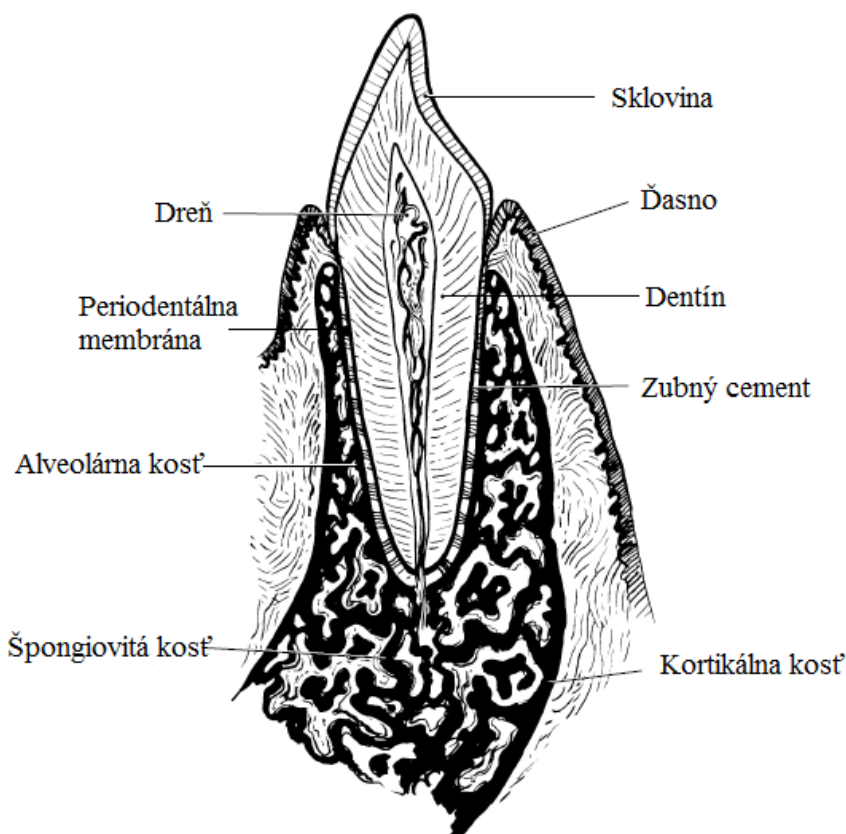
Požiadavky na materiál sa menia s výslednou aplikáciou, kde bude slúžiť ako náhradná funkčná časť ústnej dutiny [27].

Zubné lekárstvo prešlo v posledných dekádach veľkým vývojom. Najnovšie metódy zmenili konvenčné techniky a nové materiály zlepšili výsledky. V rámci restoratívnej stomatológie nastali neuveriteľné pokroky v zubnom materiálovom výskume, ktoré viedli k súčasnej dostupnosti akýchkoľvek estetických zubných náhrad [28]. Staršie polymérne dentálne kompozity zo 70. rokov 20. storočia, ktoré obsahovali veľké častice (okolo 10 μm) vykazovali veľké opotrebenie pri hryzení zadnými zubami [29]. Výrazné zlepšenie bolo dosiahnuté zavedením kompozitov s plnivom strednej veľkosti (napr. 2,5 μm) v 80-tych rokoch a najnovšie mikro/nano hybridnými kompozitami, ktoré rapídne znížili opotrebovanie zubných náhrad. Kým opotrebovanie nie je dôležité u malých a stredných náhrad, naopak u masívnych náhrad sa miera zlyhania zvyšuje najmä u tých, ktoré zahrňujú náhrady zubných

hrotov/hrboľov, ktoré sa menia rutinne. Navyše, opotrebovanie zubných náhrad je časté u pacientov, ktorý zubami škrípu a zatínajú ich, čo je bežným javom [30].

Kompozitný výplňový materiál má tri základné štruktúrne jednotky:

- matrica – umelá polymérna živica, ktorá je kontinuálnou fázou a spája výstuž/plnivo;
- plnivo/výstuž – častice alebo vlákna, ktoré sú dispergované v matrici;
- apretačné činidlo – lepidlo, ktoré podporuje adhéziu medzi výplňou a matricou [27].



Obr.8: Schematický priečny rez prirodzeným zubom [27]

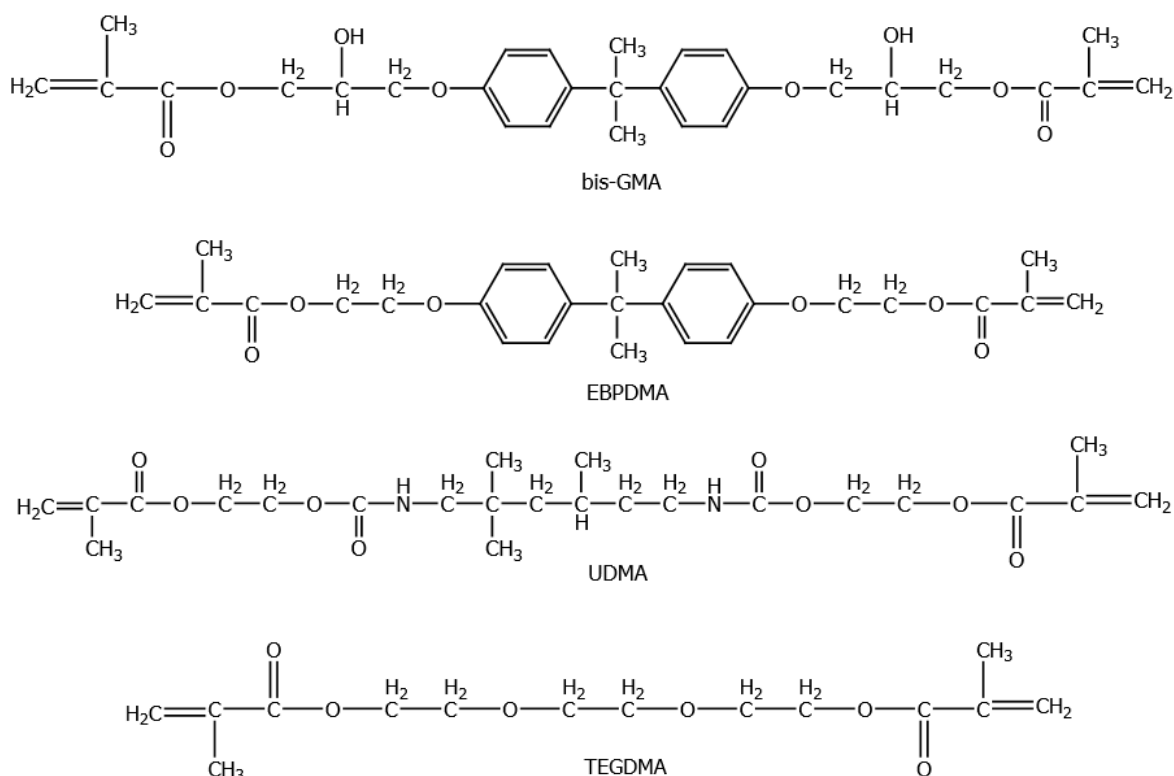
1.5.1 Matrice

Väčšina dentálnych kompozitov používa zmes aromatických a/alebo alifatických uhlíkovodíkov na báze dimetakrylátov. Jeden z najviac používaných je 2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3-metakryloyloxypropoxy)-fenyl]propan (bis-GMA), ďalej 1,6-bis-[2-metakryloyloxykarbonylamino]-2,4,4-trimetylhexan (UDMA) a trietyléneglykol dimetakrylát (TEGDMA). UDMA, bis-GMA a TEGDMA sú široko používané živice, ktoré tvoria vysoko sieťované polymérne štruktúry v kompozitoch a tesniacich materiáloch. Počas vytvrdzovania dochádza k zmršťovaniu, keď sa agregáty voľných molekúl premenia na rigidné sieťované polymérne reťazce. Pred polymeráciou sú monoméry voľne držané pohromade van der Waalsovými silami v takom odstupe, aby bola ich potenciálna energia čo najnižšia. V polymére sú monomérne jednotky spojené kovalentnými väzbami s minimálnou potenciálnou energiou v odstupoch o 20 % menších než v nezreagovanom monomére. Výsledkom je výrazne zníženie objemu v priebehu vytvrdzovania. Na druhej strane,

zmršťovanie spôsobuje napätie v živici, ktoré po dosiahnutí určitej hranice spôsobí premenu na gél a započatie tvrdnutia. Toto napätie má tendenciu vytvárať sa na rozhraní tkanivo/kompozit, a tým sa oslabuje väzba a vytvárajú sa medzery na okraji výplní. To môže viesť k vzniku klinických problémov ako zmena farbenia alebo sekundárne kazy [27].

Vzhľadom na to, že bis-GMA a UDMA majú takmer 5-krát vyššiu molekulovú hmotnosť než MMA, hustota metakrylových dvojitéch väzieb je približne o jednu pätinu vyššia v týchto monoméroch, čo redukuje polymeračné zmrštenie úmerne. Použitie dimetakrylátov má za následok taktiež rozsiahle zosieťovanie, čo zvyšuje pevnosť a rigiditu polyméru. Aj keď sa s vyššou molekulovou hmotnosťou znižuje polymeračné zmrštenie a zlepšujú sa mechanické vlastnosti, na druhej strane sa zvyšuje aj viskozita. Bis-GMA má pomerne vysokú viskozitu (porovnateľnú s medom), ktorá zhoršuje manipuláciu s touto živicom. Je teda nutné používať menšie molekulové hmotnosti, vysoko kvapalné monoméry, ktoré bis-GMA zriedia. Tieto riediace monoméry môžu byť akýkoľvek tekutý metakrylát, ale sú to najčastejšie dimetakrylátaty ako TEGDMA. Dimetakrylátové monoméry sieťujú aj jednotlivé polymérne reťazce, čo má za následok tuhosť živice, ktorá je vysoko odolná voči mäknutiu a degradácii teplom a rozpúšťadlami ako je voda a alkohol [27].

Bohužiaľ, kompromisy medzi zmršťovaním, odolnosťou proti opotrebeniu a manipulačnými vlastnosťami majú určité limity na možnosť úplnej optimalizácie dentálnych kompozitov [27].



Obr.9: Najčastejšie používané monoméry pre dentálne kompozity: bis-GMA, EBPDMA (Bis-EMA, teda ethoxylovaná Bis-GMA), UDMA a TEGDMA

1.5.2 Svetlom aktivované systémy

Ako metakrylátové aj dimetakrylátové monoméry polymerujú radikálovou adičnou polymerizáciou iniciovanou voľnými radikálmi. Voľné radikály môžu vznikať chemickou aktiváciou alebo externým dodaním voľnej energie (teplo, svetlo *apod.*). Výrobcovia dentálnych kompozitov sa vyhli náročnejšej chemickej aktivácii, ktorá vyžaduje dodatočné miešanie a využívajú fotocitlivé iniciačné systémy [31].

Všeobecný polymerizačný mechanizmus pre svetlom aktivované systémy

Hlavné reakčné kroky nadväzujú na fotoaktiváciu voľných radikálov, sú spojené s rýchlostnými konštantami a sú nasledovné:

Iniciácia [k_i]:



Propagácia [k_p]:



Terminácia [k_t]:



Inhibícia/retardácia [k_x]:



kde písmenom k s indexom sú označené rýchlostné konštanty jednotlivých reakcií, I je iniciátor; M a M s indexmi sú monomérmé/polymérne jednotky/radikály a písmenom A je fotoreduktant. Aktívne centrum vzniká, keď voľné radikály atakujú π -väzbu molekuly monoméru. Propagácia zahŕňa rast polymérneho reťazca rýchlou postupnou adíciou monoméru na aktívne centrum. Pri vinylových polymerizáciách (metakryláty) sa konce jednotlivých reťazcov nadväzujú formou hlava-chvost alebo hlava-hlava, prevažuje hlava-chvost, pretože $=CH_2$ skupina je menej sférický bránená a výsledkom je radikál, ktorý je stabilný kvôli vplyvu bočného reťazca. Čas, ktorý je potrebný pre adíciu jedného monoméru je zvyčajne jedna milisekunda [31].

Pri veľmi nízkych konverziách, propagácia a terminácia sú chemicky kontrolované. Formovaním polymérnej siete sa znižuje pohyblivosť segmentálnych reťazcov a terminácia je potom riadená difúzne. Spomalením terminácie dochádza k premnoženiu radikálov, čím narastá rýchlosť propagácie. Tento jav sa popisuje ako auto-akcelerácia a bežne sa vyskytuje v dimetylakrylátových systémoch. Ako systém ďalej reaguje, pohyblivosť reťazcov sa zníži ešte viac a propagácia začne byť tiež riadená difúziou. Tento efekt je nazývaný ako auto-deakcelerácia [32].

V prítomnosti multifunkčných akrylátov a metakrylátov *Anseth a koleg.* dokázali, že difúzne riadená terminácia prevažuje počas celej polymerizácie už pri konverzii väčšej ako 5 %. K reakčnej difúzii dochádza, keď radikály nie sú schopné pohybovať sa segmentálnym pohybom jeden ku druhému kvôli obmedzenému prostrediu. Propagácia teda beží prostredníctvom nezreagovaných monomérov a dvojných väzieb v snahe priblíženia a za účelom terminácie. V tomto prípade sa rýchlostné konštanty propagácie a terminácie nemenia počas priebehu a ich vzájomný vzťah je daný:

$$k_t = Rk_p[M], \quad (5)$$

kde M je koncentrácia dvojných väzieb a R je konštanta úmernosti [32].

Ďalšie štúdie poukazujú na to, že kinetika je silno ovplyvnená koncentráciou rozpúšťadla, hustotou zosieťovania i štruktúrou monoméru [32].

Iniciačný systém

Iniciačný systém voľných radikálov sa skladá z fotoiniciátora a aminového iniciátora. Kým tieto zložky nie sú vystavené svetlu, tak spolu neinteragujú. Avšak, vystavenie modrému svetlu (~468 nm) spustí excitovaný stav fotoiniciátora, ktorý následne reaguje s aminorom za formovania voľných radikálov (*Obr.10*), ktoré iniciujú adičnú polymerizáciu [33].

Camphorquinone (CQ) je bežne používaným fotoiniciátorom, ktorý absorbuje modré svetlo v rozpätí vlnových dĺžok 400 – 500 nm. Už malý obsah CQ (~0,17 – 1,03 hm.%) je dostačujúci. Existuje rada aminorov vhodných pre tieto účely, najbežnejším je dimetylamoetyl metakrylát (DMAEMA), ktorý je tiež prítomný v malých koncentráciách (~0,86 – 1,39 hm.%). Vzhľadom na to, že CQ je neodmysliteľne žltý, spôsobuje zafarbenie. Teda jeho použitie je koncentračne obmedzené, tým pádom sa obmedzuje aj stupeň polymerizácie a hĺbky vytvrdnutia. Preto boli študované ďalšie alternatívy, ktoré by CQ plnohodnotne nahradili. Možnosťou je použitie 1-fenyl-1,2-propandionu (PPD), ktorý má aromatickú skupinu na jednej strane a na druhej metylovú skupinu, jeho maximálna absorpcia je 410 nm [28, 32]. Nedávne štúdie dokazujú, že matrice obsahujúce PPD vykazujú lepšie mechanické vlastnosti než systémy s CQ. Okrem toho môže PPD a CQ tvoriť synergickú dvojicu fotoiniciátorov a zvýšiť konverziu monomérov a znížiť žlté zafarbenie spôsobené CQ [33].

Kinetika foto-polymeračného mechanizmu

Nasledujúce kinetické rovnice boli vyvinuté pre lineárne reťazce. Rýchlosť vzniku primárnych radikálov z fotoiniciátora (R_r) môžeme formálne vyjadriť ako:

$$R_r = 2\phi I_a, \quad (6)$$

kde I_a je intenzita svetla absorbovaného fotoiniciátorom v určitej hĺbke a ϕ je kvantový výťažok iniciácie. Faktor 2 je striktné voliteľný, využíva sa pre dva radikály, ktoré sú generované z dvoch excitovaných molekúl fotoiniciátora. Podrobnejšia kinetická analýza jednotlivých aktivačných krokov bola definovaná *Cookom*. *Rovnica 6* môže byť znovu predefinovaná nasledujúcim vzťahom pre R_r , ktorý predstavuje výpočet kvantového výťažku a zahrňuje koncentrácie častíc:

$$R_r = \beta k_a [A][Q_T^*], \quad (7)$$

kde β je časť molekúl excitovaného komplexu, k_a je rýchlostná konštanta pre vznik excitovaného komplexu z bimolekulárnej reakcie medzi aminorom a tripletom CQ. Doba života

excitovaného singletu je normálne veľmi krátka, takže koncentrácia Q_S^* by mala byť nízka a tiež Q_T^* by mala byť nízka a nemenná, z toho vyplýva:

$$\frac{d[Q_S^*]}{dt} = \frac{d[Q_T^*]}{dt} = 0, \quad (8)$$

a preto môže byť vyjadrený vzťah, kde $k' = k_1 + k_2$, takto:

$$Q_T^* = \frac{k_2 \varepsilon_Q [Q] I}{\{k' k_3 + k' k_a [A]\}}, \quad (9)$$

kde ε_Q je molárny extinkčný koeficient a ostatné premenné už boli vysvetlené vyššie [31].

Z tejto analýzy vyplývajú praktické skutočnosti, a to že existujú limitujúce prípady pre kinetické rovnice, vzťahujúce sa na vysoké alebo nízke koncentrácie DMAEMA: (1) ak je koncentrácia vysoká R_r je závislé na koncentrácii DMAEMA, (2) ak je koncentrácia nízka R_r je závislé na koncentrácii DMAEMA [31].

Vzhľadom na to, že väčšina matric je viskózných a tvoria gélové štruktúry pri nízkych stupňoch konverzie (cca 15%), je možné predpokladať, že fotoiniciátor a voľné radikály nedifundujú rýchlo. Rýchlosť výroby a spotreby iniciátora radikálov je rovnaká, tak aj R_r je rovné rýchlosti iniciácie (R_i). Tento predpoklad však vyžaduje, aby koncentrácia DMAEMA $[A]$ bola rovnaká ako koncentrácia CQ $[Q]$ [31].

Rýchlosť polymerizácie

Rýchlosť polymerizácie je priamoúmerná ubúdaniu monoméru, tento jav je možné vyjadriť sumou rýchlosti iniciácie a propagácie (R_i a R_p), oba kroky zahrňujú monomér avšak R_i je možné zanedbať, pretože táto hodnota je relatívne malá a platí:

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_p = k_p [M^*] [M], \quad (10)$$

kde $[M]$ je koncentrácia monoméru a $[M^*]$ je koncentrácia makroradikálov o určitej veľkosti M_1 a väčšej [31].

Terminálny model

Rovnovážny stav je možné predpokladať ak koncentrácia polymérnych radikálov rýchlo dosiahne konštantnej hodnoty, teda platí, že rýchlosť iniciácie je rovná rýchlosti terminácie, a preto:

$$R_i = 2k_t [M^*]^2. \quad (11)$$

Úpravou a dosadením do predchádzajúcej rovnice dostaneme:

$$R_p = k_p [M] \left\{ \frac{R_i}{2k_t} \right\}^{0,5}. \quad (12)$$

Výraz pre výpočet R_r dosadíme do Rovnice 12 za hodnotu R_i :

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \left\{ \frac{\phi I_A}{k_t} \right\}^{0,5}. \quad (13)$$

Z Rovnice 13 vyplýva, že rýchlosť propagácie je priamo úmerná druhej odmocnine intenzity svetla, ktoré bolo počas vytvrdzovania materiálom absorbované, a teda je aj priamo úmerná druhej odmocnine koncentrácie fotoiniciačného systému [31].

Integráciou Rovnice 13 podľa času, dostaneme výraz pomocou ktorého vypočítame stupeň konverzie DC (*degree of conversion*):

$$DC = \int_0^t R_p dt = \int_0^t -\frac{d[M]}{dt} dt; \quad (14)$$

$$DC = \left(\frac{M_0 - M}{M_0} \right) = 1 - e^{-k_p k t^{-0.5} (\phi A^{0.5})}; \quad (15)$$

kde M_0 je koncentrácia metakrylátových skupín pri iniciácii a M je koncentrácia v čase t . Na základe Rovnice 15 je možné odhadnúť hĺbku, do ktorej bol materiál vytvrdený (D_{max}), ktorá je priamo úmerná $\log I_0$ a $\log t_c$, kde t_c je doba ožarovania svetlom o danej intenzite. Tieto posledné dva výrazy, v diferenciálnej aj integrálnej forme, súvisia s kinetikou polymeračného zmrštenia, s vývojom tvrdosti na povrchu materiálu a s inými mechanickými vlastnosťami [31].

Vytvrdzovacie lampy

Prvé svetlom aktivované systémy boli formované pre UV žiarenie, ktoré iniciovalo voľné radikály. Dnes boli UV systémy nahradené viditeľným modrým svetlom so zlepšením mnohých aspektov ako: (1) nie je potrebné miešanie (tým pádom nižšia pórovitosť, menšie znečistenie); (2) alifatické amíny sa používajú namiesto aromatických (farebná stálosť); (3) kontrolovateľná doba spracovania. Vďaka týmto výhodám sa modrým svetlom aktivované systémy využívajú viac ako chemicky aktivované systémy [27].

Väčšina klinicky používaných lúčov sú ručné zariadenia, ktoré obsahujú svetelný zdroj a sú vybavené krátkym, rigidným svetlovodom tvoreným optickými vláknami. V súčasnosti je najviac používaná kremenná žiarovka (QTH) (*quartz bulb*) s volfrámovým vláknom v halogénovom prostredí, podobné tým, ktoré sa používajú v automobiloch alebo projektoroch. V nedávnej dobe boli zavedené aj ďalšie typy lúčov s výhodami, vďaka ktorým rastie ich popularita a prevyšujú klasickú QTH, nevýhodou je však vyššia cena. Svetlo emitujúce diódové lampy (LED), lampy s plazmovým oblúkom (PAC) a laserové lampy [27].

LED – tieto svetelné zdroje vyžarujú svetlo len v modrej oblasti viditeľného spektra (440 – 480 nm) a nevyžadujú použitie ďalších filtrov. Potrebujú nízky príkon, sú bezdrôtové s možnosťou dobíjateľnej batérie, negenerujú žiadne teplo a sú tiché, pretože nepotrebujú žiaden chladiaci systém [27].

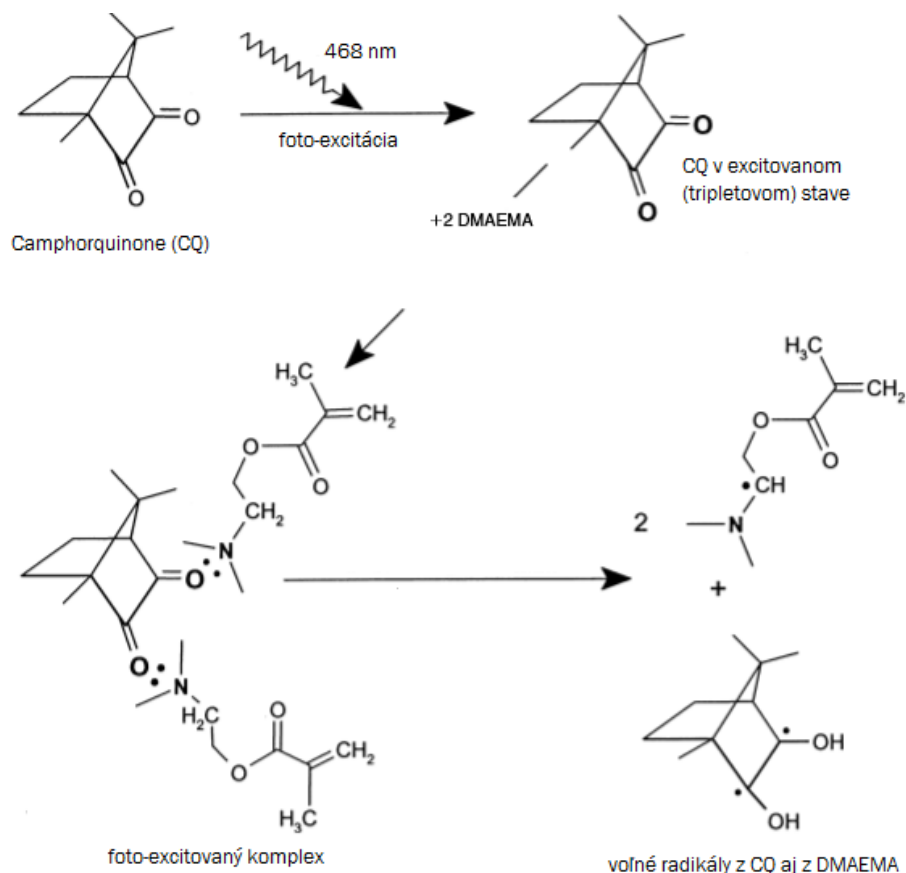
QTH – UV a biele svetlo musí byť filtrované, aby bolo zbavené tepla a vlnových dĺžok okrem tých v modrej oblasti viditeľného svetla (~400–500 nm). Intenzita žiarovky sa znižuje s jej použitím, takže kalibrácia je nevyhnutná [27].

PAC – využívajú xenónový plyn, ktorý je ionizovaný a produkuje plazmu. Biele svetlo vysokej intenzity je filtrované, kvôli odstráneniu tepla a umožneniu emitovaniu len modrého svetla (~400–500 nm) [27].

Argónové laserové lampy – majú najvyššiu intenzitu a emitujú svetlo len o jednej vlnovej dĺžke (~490 nm) [27].

Polymerizácia je iniciovaná, keď sa vytvorí kritické množstvo voľných radikálov. To vyžaduje, aby bolo určité množstvo fotónov absorbované iniciačným systémom, ktoré sa priamo vzťahuje k vlnovej dĺžke, intenzite a dobe expozície. Čo znamená, že je potrebné

vybrať vhodný zdroj medzi jednotlivými typmi, ktoré sa líšia rozsahom vlnových dĺžok, intenzitou a v poslednom rade aj výrobcom [27].



Obr.10: CQ absorbuje kvantum modrého svetla a vytvorí foto-excitovaný komplex s donorm ako je DMAEMA. CQ vyjme H-atóm z $-CH_2-$ skupiny a foto-excitovaný komplex sa rozpadne na voľné radikály [27]

1.5.3 Časticové plniva

Prvoradým cieľom častic plniva je posilnenie dentálneho kompozitu a zníženie množstva matrice. Niekoľko dôležitých vlastností sa zlepši s narastajúcim sa objemovým zlomkom častíc:

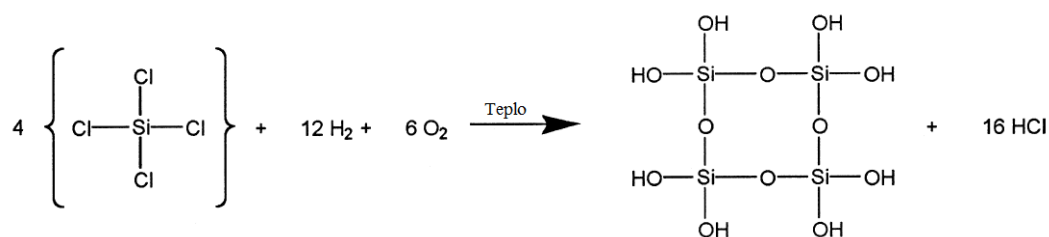
- posilnenie matrice, čo vedie k zvýšeniu pevnosti, tvrdosti a zníženiu opotrebovania;
- zníženie polymérneho zmrštenia;
- zníženie tepelnej rozťažnosti a kontrakcie;
- zvýšenie spracovateľnosti zvýšením viskozity (vytvorenie konzistencie pasty);
- redukcia sorpcie vody, mäknutia a zmeny zafarbenia;
- zvýšená nepriepustnosť pre röntgenové žiarenie a diagnostická citlivosť prídávaním strontnatého a barietnatého skla a i. ťažké kovy a zlúčeniny, ktoré absorbujú röntgenové žiarenie [27].

Niektoré vlastnosti je možné dosiahnuť len silnou adhéziou plniva k matrici. Dentálne kompozity majú nižší koeficient teplotnej rozťažnosti, jeho hodnota je bližšia zubnému

tkanivu a teda sa eliminuje vznik defektov, pretože sa zníži napätie na rozhraní tkanivo/dentálny materiál [27].

Mechanické vlastnosti, ako je pevnosť v tlaku, pevnosť v ťahu, modul pružnosti a tuhosť sa zvyšujú ako aj odolnosť voči opotrebovaniu. Zvýšenie objemového zlomku častíc plniva zlepšuje fyzikálne vlastnosti a mechanické vlastnosti na takmer rovnakej úrovni ako zubné tkanivá, čím sa zvyšuje klinická funkčnosť a životnosť [27].

Častice plniva sa najčastejšie vyrábajú mletím drveného kremeňa alebo skla na častice o veľkosti 0,1 – 100 μm . Koloidná silika o submikrónovej veľkosti ($\sim 0,04 \mu\text{m}$), spoločne nazývané ako mikroplnivá, sa získavajú pyrolyticky (Obr.11) alebo zrážaním [27].



Obr.11: Schéma pyrolytického tvorenia koloidnej siliky, používa ako mikroplnivo [27]

Kompozity sa definujú na základe priemernej veľkosti plniva. Okrem objemového zlomku, sú aj ďalšie faktory, ktoré určujú klinickú aplikáciu výsledného kompozitu, veľkosť častíc, ich distribúcia, index lomu, nepriepustnosť pre žiarenie a tvrdosť plniva. Distribúcia je dôležitá pri určení maximálneho množstva častíc, ktoré môžu byť začlenené do matrice. Je zrejmé, že ak sa použije jednotná veľkosť častíc i tak budú medzi nimi medzery. Tieto priestory môžu byť vyplnené menšími časticami. Vďaka tomu je možné dosiahnuť maximálne plnenie kompozitu [27].

Praktické množstvo plniva, ktoré môže byť začlenené do matrice je ovplyvnené celkovou veľkosťou povrchu, ktorá je funkciou veľkosti častíc, veľkosť povrchu narastá so znižujúcou sa veľkosťou častíc. Koloidná silika, vďaka svojej veľmi malej veľkosti, má extrémne veľký povrch, jeho hodnoty sa pohybujú v rozmedzí 50–400 m^2/g [27].

Povrch siliky formuje polárne väzby s molekulami monoméru; čo bráni ich tečeniu, zvyšujú viskozitu a tým zahusťujú výslednú živcovú pastu, a to aj pri malých množstvách. Kvôli týmto efektom, mikro plnené kompozity obsahujú 20–50 obj.% koloidnej siliky, zvyšok tvoria práškové predvulkanizované organické živice s veľkosťou 5 – 30 μm . V mnohých kompozitoch sú koloidné plnivá pridané v množstve menej než 5 hm.% výhradne na zvýšenie viskozity a vytvorenie tzv. pasty [27].

Pre prijateľnú estetiku, priehľadnosť kompozitnej výplne musí byť podobná ako štruktúra zubu. Preto sa musí index lomu plniva úzko priblížiť indexu lomu matrice. Pre bis-GMA a TEGDMA, sú indexy lomu 1,55 a 1,46, ich zmes má približný index lomu 1,50. Väčšina druhov skleneného a kremikového plniva majú indexy lomu cca tiež 1,50; a teda vyhovujú tejto podmienke [27].

Kremeň sa používal najmä ako spevňujúce plnivo v prvých verziách dentálnych kompozitov. Má výhodu chemickej nereaktivity, na druhej strane je veľmi tvrdý a ťažko sa

rozmeli na menšie častice. Avšak táto tvrdosť robí kremeňové kompozity náročne lešiteľné, sú drsné oproti povrchu zubov a iným kompozitným výplňam [27].

Tzv. amorfná silika má rovnaké zloženie a index lomu ako kremeň, ale nie je kryštalová a tak tvrdá ako kremeň, čím sa výrazne znižuje abrazivita štruktúry povrchu kompozitu [27].

Odolnosť voči röntgenovému (*x-ray*) žiareniu sa zvyšuje použitím niekoľkých druhov skla a keramiky, ktoré obsahujú bário (Ba), stroncium (Sr) a zirkón (Zr). Ich index lomu je tiež približne 1,50; čo sa zhoduje s matricou. Najčastejšie sa používa Ba sklo. Avšak tieto sklenené plnivá obsahujúce ťažké kovy zvyšujú odolnosť voči *x-ray* žiareniu, nie sú tak inertné ako kremeň a amorfná silika. Pomaly sa takéto častice vylúhujú a oslabujú pôsobením kyslých štiav *apod.* [27].

Vzhľadom na rozdielne zloženie slín pacientov, je náročné predvídať klinické efekty, ale i tak z toho vyplýva, že sklom plnené dentálne kompozity sú náchylnejšie k oteru, a preto majú nižšiu životnosť v porovnaní s silikou plnenými dentálnymi materiálmi [27].

1.5.4 Vlákňové výstuže

Vlákňami vystužené kompozitné materiály (FRC) boli vyvíjané pre dentálne aplikácie ako náhrada rámca zubu, medzizubné dlahy, ortodontické retainery, zubné mostíky *apod.* a stali sa tak výbornými náhradami kovových materiálov s výbornými estetickými vlastnosťami [34].

Prvé pokusy, kedy boli použité prvý krát siahajú viac ako 40 rokov dozadu a FRC si prechádzalo ťažkými úskalia. Síce existovali výsledky v zlepšení mechanických vlastností, neboli dostatočné na to, aby sa začali klinicky používať a tiež bolo s vláknami ťažké manipulovať, pretože bolo náročné pracovať s jemnými vláknami bez ich poškodenia a kontaminovania. Mechanické vlastnosti boli ďaleko pod vlastnosťami vláknových kompozitov v iných aplikáciách. Po prvé, vtedy aktuálny obsah vlákien zakomponovaných do matrice bol nízky, len okolo 15 %. Po druhé, vystuženie bolo nedostačujúce kvôli slabému zmáčaniu vlákien v matrici [34].

Vystužujúci komponent poskytuje pevnosť a tuhosť, zatiaľ čo obklopujúca matrica podporuje dané vystuženie, drží vlákna v požadovanom smere, chráni ich pred vplyvmi vonkajšieho prostredia a robí kompozit spracovateľnejším. V dentálnych aplikáciách je polymérna matrica najčastejšie vystužená sklenenými, uhlíkovými alebo polyetylénovými vláknami [34].

Vlákna môžu byť usporiadané vo viacerých konfiguráciách: jednosmerne orientované vlákna – dlhé, kontinuálne a rovnobežné (najčastejšie používané); viacsmerne orientované vlákna – krátke vlákna, tkané a splietané rohože. Typ vlákien, ktoré budú použité na FRC závisí na charakteristikách, ktoré sú dôležité pre cieľovú aplikáciu. V bežných dentálnych laboratórnych produktoch sú najčastejšie používané sklenené vlákna, polyetylénové sú používané najmä v aplikáciách prevádzaných priamo u stomatológa. Čapy (tzv. *pin posts*) obsahujú uhlíkové vlákna alebo sklenené vlákna. *Tab.1* zobrazuje rôzne typy vlákien a ich dôležité mechanické a fyzikálne charakteristiky [34].

FRC produkty sa klasifikujú podľa klinického použitia a sú predimpregnované už od výrobcu alebo si vyžadujú impregnáciu samotného zubára/zubného technika. Existuje široká škála variácií medzi produktmi, vláknami a ich úpravou, metódami zakomponovania vlákien do polymérnej matrice [34].

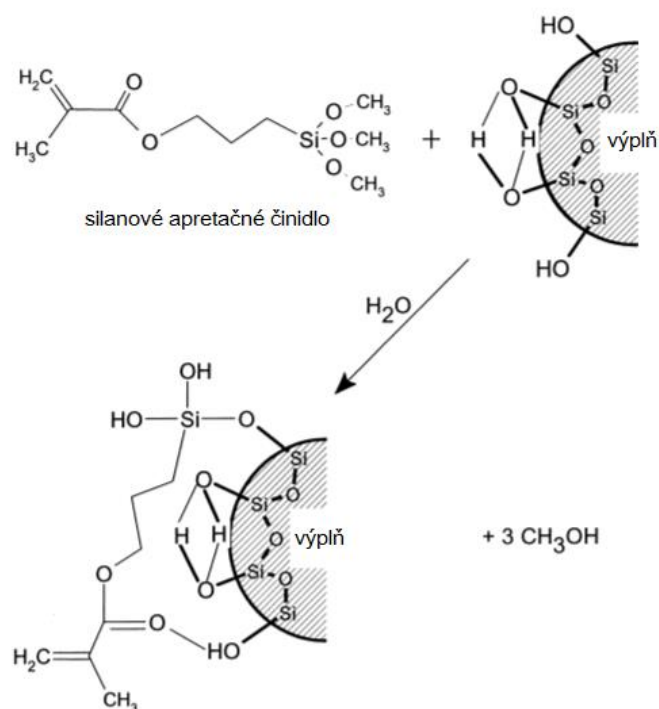
Tab.1: Charakteristiky jednotlivých príkladov typov vlákien [34]

	Pevnosť [MPa]	Modul pružnosti [GPa]	Predĺženie [%]	Hustota [g/cm ³]
E-sklo	3 400	72	4,9	2,62
S-sklo	4 500	85	5,7	2,50
Uhlík/grafit	2 400 – 3 300	230 - 390	0,6 – 1,4	1,70 – 1,90
Polyetylén (Spectra900)	2 600	117	3,5	0,97

1.5.5 Apretačné činidlá

Správne aplikované apretačné činidlo môže zlepšiť fyzikálne a mechanické vlastnosti a spomaliť alebo zastaviť vymývanie častíc, zvýšiť príľnavosť medzi jednotlivými komponentmi a penetrovaniu vody skrz kompozit do rozhrania plnivo/výstuž-matrica [27].

Ako apretačné činidlá môžu byť používané titaničitany a zirkoničitany, najviac používané sú organosilany ako γ -metakryloxypropyl trimethoxysilan. V prítomnosti vody methoxy skupiny ($-\text{OCH}_3$) sú hydrolyzované na silanolové skupiny ($-\text{Si-OH}$), ktoré sa môžu viazať s ďalšími silanolmi na povrchu plniva/výstuže a vytvárajú tak väzbu ($-\text{Si-O-Si-}$). Organosilanové matakrylátové skupiny sformujú kovalentné väzby s matricou pri polymerizácii, polymerizáciou sa teda dokončuje tento proces [27].



Obr.12: Chemická štruktúra γ -metakryloxypropyl trimethoxysilanu a idealizovaná schéma ako silan hydrolyzuje a príľne k plnivu [27]

1.5.6 Hybridné kompozity použité v stomatológii

Táto kategória bola vyvinutá v snahe získať lepšiu hladkosť povrchu než u bežných kompozitov plnených malými časticami (0,5–3 μm), ale za zachovania dobrých vlastností. Ako už napovedá názov, dentálne hybridné kompozity obsahujú dve alebo viac veľkostí častíc, prípadne vlákna [27].

Väčšina moderných hybridných plnív pozostáva z koloidnej siliky a mletých sklenených častíc obsahujúcich ťažké kovy. Sklenené častice majú priemernú veľkosť od 0,4–1,0 μm so stále znižujúcim sa trendom zlepšením výrobných postupov. V typickej distribúcii veľkostí, 75 % mletých častíc je menších než 1,0 μm . Koloidná silika predstavuje 10–20 hm.% celkovej hmotnosti plniva. V tomto prípade aj mikro plnivá (0,04–0,4 μm) prispievajú výrazne k výsledným vlastnostiam. Menšia veľkosť plniva a väčšie množstvo mikro plniva zväčšuje povrch plniva [27].

Mechanické a fyzikálne vlastnosti sa pohybujú v rozsahu kompozitov plnených malými časticami, avšak sú výrazne lepšie ako u kompozitov plnených mikro plnivom. Vzhľadom na to, že častice obsahujú ťažké kovy, majú dostatočnú nepriepustnosť pre x-ray žiarenie, teda sú vhodné pre röntgenovú detekciu sekundárnych kazov a iné diagnostické problémy [27].

1.6 Lineárna lomová mechanika

Lomová mechanika vznikla na základe udalostí v období 2. svetovej vojny, keď niekoľko stoviek až desiatok lodí *Liberty* bolo poškodených práve z dôvodu vzniku trhlin, čo viedlo až ku katastrofickým scenárom rozpoltenia trupu na dve časti. Veľká časť týchto lomov

pochádzala z konštrukčných a výrobných chýb a z nekvalitnej ocele. Lom v oceli nastával pri narastaní koncentrácie napätia v konkrétnom mieste. Tieto skutočnosti si žiadali skvalitnenie výroby ocele a technológie stavby lodí a v neposlednom rade boli zavedené defektoskopické metódy na kontrolu materiálov [35].

V lomovej mechanike vychádzame z troch základných skutočností:

- a) Lomová húževnatosť – odpor materiálu voči vzniku a následnému rastu trhliny.
- b) Hodnota napätia, ktoré pôsobí na dané teleso.
- c) Dĺžka trhliny [35].

Lomová húževnatosť plynie z mechaniky lomu a je materiálovou charakteristikou, vďaka ktorej je možné vypočítať únosnosť časti, v ktorej sa nachádza trhlina. Prakticky je to schopnosť materiálu absorbovať energiu pred porušením. Preto druh lomu podľa energetickej závislosti rozdeľujeme na húževnatý a krehký. Pri rýchlom zaťažovaní je mnoho materiálov schopné zabsorbovať menej energie než pri pomalom zaťažovaní. Z toho vyplýva, že s rýchlosťou sa materiál stáva krehkejším. Krehký lom vzniká v závislosti na teplote, rýchlosti zaťažovania, hrúbke materiálu, výskytu vrubov alebo defektov, ale aj na celkovej povahe materiálu. Lomová mechanika sa zaoberá koncepciou zabránenia iniciácie lomu [35].

Lomová mechanika má svoje korene v práci *Inglisa* (1913), ktorý demonštroval napätia v blízkosti čela trhliny v materiále, na ktorý pôsobí napätie, sú oveľa vyššie než v kompaktnom materiále. Odvodil nasledujúci výraz pre napätie v čele trhliny o dĺžke c a polomere r :

$$\sigma = \sigma_{\infty} \left(1 + 2\sqrt{\frac{c}{r}} \right). \quad (16)$$

Teória však nebola funkčná pre polyméry blížiac sa nule, teda pre ostré trhliny. Znamenalo by to totiž, že väčšina štruktúr by skolabovala už pod pôsobením nízkeho napätia [2].

Problém bol vyriešený *Griffithom* (1920), ktorý poukázal na to, že trhlina sa nemôže šíriť pokiaľ je celková energia systému nízka. Energia, ktorá sa uvoľní pri šírení trhliny pochádza z uchovaného elastického napätia v okolitom materiále. Podľa *Griffithovej* teórie je možné predpokladať, že k lomu ideálne krehkého materiálu dôjde, ak uvoľnená elastická energia na čele trhliny je schopná vytvoriť novú lomovú plochu. Táto teória nebola použiteľná pre materiály so schopnosťou plasticke sa deformovať, keďže *Griffith* uvažoval len krehké materiály ako sklo, kde proces absorbovania energie nie je stimulovaný inou energiou než tou, ktorá pochádza z vytvorenia novej plochy [2].

Tento spôsob bol rozšírený *Irwinom* (1948), ktorý zahrnul do teórie aj húževnatejšie materiály. *Irwin* poukázal na skutočnosť, že musí existovať rovnováha medzi energiou z novo vzniknutého povrchu, uchovanou deformačnou energiou a prácou vykonanou ako plastická deformácia. Zaviedol výraz pre rýchlosť uvoľňovania energie, G , ktorá predstavuje príspevok plastickej deformácie i povrchovej energie novo vzniknutej plochy. Aby došlo k lomu musí systém dosiahnuť kritickú rýchlosť uvoľňovania energie G_c . *Irwin* v roku 1950 zaviedol užitočné spojenie medzi energiami a napätím, konceptom nazývaným faktor intenzity napätia, K . Hodnota K predstavuje napätie na čele trhliny a K_c je najvyššia hodnota intenzity napätia, ktorej môže vzorka odolávať pri danej ostrosti trhliny bez štiepenia. Tak ako pri prekročení G_c , tak i pri prekročení kritickej hodnoty lomovej húževnatosti, K_c , dochádza k lomu.

V opačnom prípade sa rýchlosť uvoľňovania energie na šírenie trhliny nazýva odpor voči šíreniu trhliny, R a parametre G_c a K_c sú vo vzťahu, kde E je modul pružnosti [1]:

$$K_c = \sqrt{EG_c}. \quad (17)$$

Teleso s defektom môže byť vystavené trom modulom zaťažovania, ktoré sú zobrazené na Obr.13. Rovnica 17 platí pre najjednoduchšie prípady, pri zaťažení v móde (a). Experimentálne je možné faktor intenzity napätia určiť meraním ohybovej sily F a zväčšenia trhliny pomocou rovnice:

$$K_c = \frac{F}{h \cdot \sqrt{b}} \cdot f(x), \quad (18)$$

Kde h je šírka vzorku, b je hrúbka vzorku a $f(x)$ je geometrický faktor, ktorý je definovaný ako:

$$f(x) = 6\sqrt{x} \frac{[1,99 - x(1-x)(2,15 - 3,93x + 2,7x^2)]}{(1+2x)(1-x)^{\frac{3}{2}}}, \quad (19)$$

kde x je pomer $\frac{a}{b}$, a je hĺbka vrubu. Rýchlosť uvoľňovania energie je možné stanoviť experimentálne na základe vzťahu:

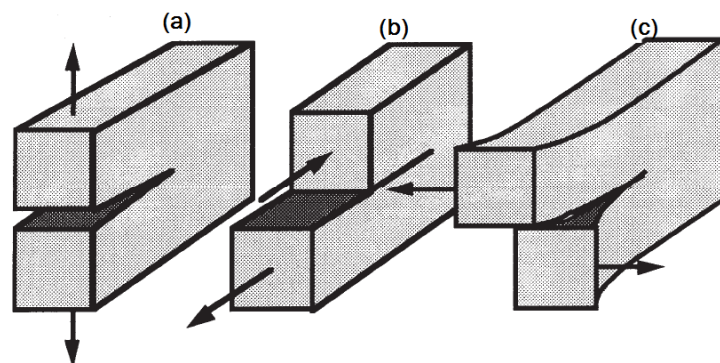
$$G_c = \frac{U}{b \cdot h \cdot \phi}, \quad (20)$$

kde U je rázová energia a Φ je energetický kalibračný faktor [36], [37]:

$$\phi = \frac{A + 18,64}{dA/dx}, \text{ kde } A \text{ a } dA/dx \text{ je:} \quad (21)$$

$$A = \left[\frac{16x^2}{(1-x)^2} \right] \cdot \left[8,9 - 33,717x + 79,616x^2 - \right. \\ \left. - 112,952x^3 + 84,815x^4 - 25,672x^5 \right], \quad (22)$$

$$dA/dx = \left[\frac{16x^2}{(1-x)^2} \right] \cdot \left[-33,717 + 159,232x - 338,856x^2 + \right. \\ \left. + 339,26x^3 - 128,36x^4 \right] \cdot 16 \cdot \\ \left[8,9 - 33,717x + 79,616x^2 - \right. \\ \left. - 112,952x^3 + 84,815x^4 - 25,672x^5 \right] \cdot \left[\frac{2x(1-x) + 2x^2}{(1-x)^3} \right]. \quad (23)$$



Obr.13: Tri módy zaťažovania trhliny: (a) roztváranie; (b) šmyk; (c) šmyk [36]

Rovnosť K a G striktné platí len pre elastické materiály s lineárnou odozvou na deformáciu, teda platnosť Hookovho zákona v oblasti blízko koreňa trhliny. Nazývame ju

lineárnou elastickou lomovou mechanikou (LELM). Avšak reálne materiály nevykazujú úplne elastické chovanie, preto sa využíva elasticko-plastická lomová mechanika (EPLM). Ak už je plastická oblasť veľmi veľká, používa sa EPLM, ktorá využíva metódy krivkového J-integrálu alebo koncepciu roztvárania trhliny (CTOD), v niektorých prípadoch aj J-R krivku.

2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

2.1 Použité materiály

K príprave matric boli použité dimetakrylátové monoméry: 2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3-methakryloyloxy-propoxy)-fenyl]propan Bis-GMA, 2,2-bis[4-(2-methakryloxy-ethoxy)-fenyl]propan Bis-EMA, triethylenglykol dimethakrylát TEGDMA, polyethylenglykol dimethakrylát UDMA. Všetky monoméry sú vyrobené spoločnosťou *Esschem Europe LTD* a ich vlastnosti sú uvedené v *Tab.2*.

Polymerizácia svetlom bola iniciovaná fotoiniciačným komplexom pozostávajúceho z: camphorquinonu CQ (99%, *Alfa Aesar*), fotoreduktantu N-(2-kyanoethyl)-N-methylanilinu (97%, *ABCR GmbH & Co.KG*), stabilizátoru methylhydroquinonu (*Sigma-Aldrich*).

Ako plnivá boli použité: bárnaté borosilikátové sklo o dvoch veľkostiach, silanizované γ -metakryloxypropyltrimetoxysilanom (*Esschem Europe LTD*), nanosilika GM27884, *Schott Nanofine* silanizovaná γ -metakryloxypropyltrimetoxysilanom (*Schott*), koloidná nanosilika *Nanocryl D322* 50 hm.% v disperzii UDMA a TEGDMA v pomere 8:2, ktorá je tiež silanizovaná, avšak úprava je výrobne tajomstvo tejto firmy (*Evonik industries*). Jednotlivé rozmery daných typov plniva sú zhrnuté v *Tab.3*.

Tab.2: Vlastnosti použitých monomérov

Monomér	Molová hmotnosť [g·mol ⁻¹]	Hustota pri 25 °C [g·cm ⁻³]	Viskozita pri 25 °C [mPa·s ⁻¹]
Bis-GMA	512,59	1,161	700 000
Bis-EMA	496,60	1,120	500 – 1 050
TEGDMA	286,33	1,092	100
UDMA	470,56	1,110	6 000 – 11 000

Tab.3: Rozmery časticového plniva

Plnivo	Veľkosť častíc [nm]
Ba borosilikátové sklo	2 000
Ba borosilikátové sklo	700
Nanosilika	180
Koloidná nanosilika	20

Vláknová výstuž bola zastúpená sklenenými vláknami *S2-glass 401* (*AGY*), polyvinylalkoholovými vláknami *Kuralon* (*Kurakay*), ich vlastnosti sú uvedené v *Tab.4*.

Tab.4: Vlastnosti sklenených vlákien S2-glass 401 a polyvinylalkoholových vlákien Kuralon

Vlákná	E [GPa]	σ [MPa]	Hustota [g/cm ³]	Dĺžka [mm]	Priemer [μm]	Aspektný pomer
S2-glass 401	89	4890	2,49	3,2	7 – 13	355
Kuralon	35	1600	1,3	4	14	286 – 429

K povrchovej úprave sklenených vlákien bol použitý γ -methakryloxypropyl trimethoxysilan (98%, *Sigma-Aldrich*). Silanizácia bola uskutočnená v prítomnosti toluénu, ethanolu, cyklohexanu s *n*-propylaminom (*Sigma-Aldrich*).

2.2 Silanizácia sklenených vlákien

Vlákná boli napred zbavené ich pôvodných povrchových úprav výpalom v muflovej peci pri teplote 750 °C po dobu 12 hodín. Do banky s guľatým dnom boli vložené krátke sklenené vlákna a bol pridaný desaťnásobok hmotnosti vlákien cyklohexanu, γ -methakryloxypropyltrimethoxysilan (5 hm.% častíc) a *n*-propylamin (1 hm.% častíc). Banka bola umiestnená na vákuovú odparku, kde sa obsah premiešaval vo vodnom kúpeli o teplote 60 °C po dobu 30 minút. Následne bolo spustené aj vákuum a pri 60 °C bolo odparené všetko rozpúšťadlo. Teplota bola zvýšená na 95 °C a sklenené vlákna boli zahrievané ešte po dobu jednej hodiny. Po ukončení procesu boli sklenené vlákna sušené v teplovzdušnej sušiarňi o teplote 80 °C po dobu 18 hodín. PVAI vlákna neboli upravované.

2.3 Príprava matrice

Bol pripravený jeden druh matrice zložený z monomérov dimetakrylatového typu uvedených v kapitole 2.1. Zloženie matrice je uvedené v *Tab.5*. Systém bol iniciovaný komplexom pozostávajúceho z camphorquinonu CQ, fotoreduktantu *N*-(2-kyanoethyl)-*N*-methylanilinu a zo stabilizátoru methylhydroquinonu.

Pripravený polymerizačný systém bol uskladnený v tme a chlade, aby nevznikla predčasná polymerizačná reakcia.

Tab.5: Zloženie matrice v molárnom pomere jednotlivých monomérov

Monomér	Molárny pomer
Bis-GMA	2
Bis-EMA	6
TEGDMA	6
UDMA	5

2.4 Príprava kompozitu

Hybridný kompozitný materiál bol pripravený pridaním najprv časticového plniva a následne sklenených či polyvinylalkoholových vlákien. Čistý časticový kompozit bol pripravený primiešaním len plniva do matrice. Percentuálne množstvá plniva sú uvedené v *Tab.6*, kde *w*% je hmotnostné % a φ % je objemové %. Kompozitný materiál bol spracovaný mixérom *VPL 1,6 L Vacuum Planetary Mixer (Grieser Maschinenbau)* pri teplote 70 °C a pri frekvencii otáčok 20 Hz pri tlaku 0,6 bar, ktorý je uvedený na *Obr.14*. Časticové plnivo sa pridávalo do matrice postupne v dvoch poloviciach v pol hodinových intervaloch. Následne boli pridané vlákna a jednotlivé frakcie sa miešali po dobu 30 minút.

Tab.6: Množstvá pridaného časticového plniva

Plnivo	w%	φ %
Ba borosilikátové sklo	64	30
Ba borosilikátové sklo	21	13
Koloidná nanosilika	5	6
Nanosilika	10	4



Obr.14: Mixér VPL 1,6 L Vacuum Planetary Mixer, Grieser Maschinenbau a typ použitých hnetákov [38]

2.5 Príprava testovacích teliesok

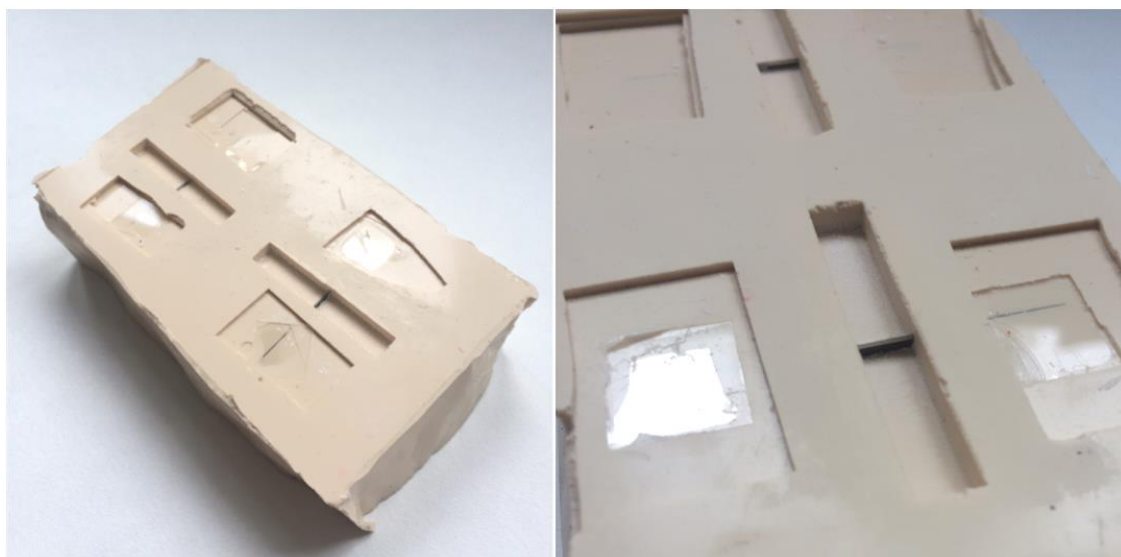
Na prípravu jednotlivých typov telies boli zhotovené formy zo silikónového kaučuku *Lukopren N 1522* (*Lučební závody a.s. Kolín*). Pre telesá s vrubom boli pripravené špeciálne formy, v ktorých bola zaliata žiletka vždy v potrebnej výške pre daný typ vrubu (*Obr.15*). Kompozitný materiál vo formách bol následne vytvrdzovaný z oboch strán po dobu 5 minút pri izbovej teplote, po ukončení prebiehalo 1 minútu chladenie. Celý proces bol uskutočnený v komore *Targis Power* (*Ivoclar*).

Boli vyrobené telieska pre 3 druhy testovacích metód. Testovacie telieska vo forme trámecov pre trojbodový ohybový test mali rozmery $2 \times 2 \times 25$ mm podľa normy ISO 10477-2004. Trámce s vrubom pre ohybovú skúšku boli pripravené v rozmeroch $3,2 \times 5,7 \times 36$ mm s hĺbkou vrubu 0,8; 1,1 a 1,65 mm. Pre dynamicko-mechanickú analýzu mali trámce rozmery $1 \times 10 \times 50$ mm.

Pripravených bolo celkom 7 sad vzoriek pre trojbodový ohybový test, 21 sad telies o všetkých troch rozmerov vrubov a 7 sad telies pre dynamicko-mechanickú analýzu. Celkom bolo pripravených 287 vzoriek.

Tab.7: Značenie testovacích telies a ich zloženie

Značenie	Popis	Silanizácia vlákien	Plnivo		Vlákná	
			(w%)	(ϕ %)	(w%)	(ϕ %)
C	Bez vlákien	-	65	54	-	-
S1	S2 vlákna	áno	65	54	1	0,8
S3	S2 vlákna	áno	65	54	3	1,7
S5	S2 vlákna	áno	65	54	5	2,3
P1	PVAI vlákna	nie	65	54	1	1,6
P3	PVAI vlákna	nie	65	54	3	3,3
P5	PVAI vlákna	nie	65	54	5	4,3



Obr.15: Forma na výrobu teliesok s vrubom pre trojbodovú ohybovú skúšku

2.6 Hydrolytická stabilita

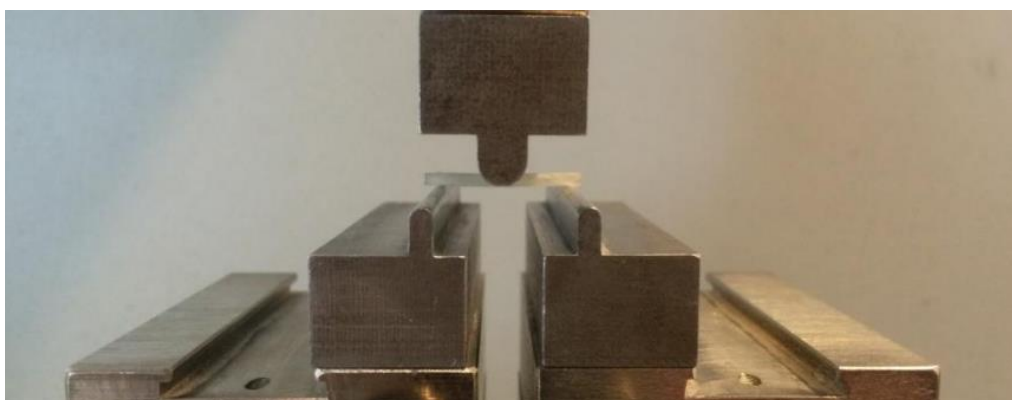
Vzorky pre ohybovú skúšku bez vrubu a vzorky určené na dynamicko-mechanickú analýzu boli pripravené v dvojnásobnom množstve. Druhá polovica bola podrobená skúške skúmajúcej hydrolytickú stabilitu jednotlivých kompozitných materiálov. Telieska boli uzavreté do vlastnoručne pripravených aluminiových kapsúl. Cyklus hydrolytickej stability začal zanorením teliesok do stále variacej sa vode po dobu jedného týždňa. Po uplynutí tejto doby boli vzorky osušené a uložené do mrazu o teplote $-25,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ taktiež na dobu jedného týždňa. Tento cyklus varu a mrazu bol zopakovaný ešte raz. Skúška hydrolytickej stability prebiehala celkom štyri týždne. Nakoniec boli telieska vybraté z kapslí a boli sušené v sušiarňi pri teplote $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu štyroch hodín. Aparatúra pre var bola zostavená z topného hniezda, guľatej banky a špirálového chladiča. Testovacie telieska boli po ubehnutí tejto doby podrobené daným analýzám (DMA a ohybová skúška bez vrubu).

2.7 Použité metódy

2.7.1 Stanovenie ohybových vlastností

Meranie prebehlo na univerzálnom testovacom zariadení *ZWICK Z 010 (Zwick Roell)* ako trojbodový ohybový test v usporiadaní uvedenom na *Obr.16*. Meranie prebehlo podľa normy ISO 10477 pre polymérne materiály používané v zubnom lekárstve. Vzdialenosť podpier bola 20 mm. Priemer zaťažovacieho tŕňa bol 6 mm a priemer spodných podpier bol 3 mm. Bola použitá hlava o kapacite 500 N, ktorá pôsobila horným tŕňom na testovacie teliesko až do porušenia. Test prebiehal pri zaťažovaní rýchlosťou 1 mm/min. Výsledkom je grafická závislosť pôsobiacej sily na deformácií. Medza pevnosti bola stanovená na základe vzťahu:

$$\sigma_{\max} = \frac{3 \cdot F_{\max} \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \text{ [MPa]}. \quad (24)$$



Obr.16: Usporiadanie ohybovej skúšky bez vrubu

2.7.2 Stanovenie lomovej húževnatosti

Meranie prebehlo na univerzálnom testovacom zariadení *ZWICK Z 010 (Zwick Roell)* ako trojbodový ohybový test v usporiadaní. Testovacie telieska obsahovali vrub o troch rôznych hĺbkach: 0,8;1,1 a 1,6 mm. Vzdialenosť podpier v tomto prípade bola 30 mm. Priemer zaťažovacieho tŕňa bol 6 mm a priemer spodných podpier bol 3 mm. Bola použitá hlava o sile 500 N, ktorá pôsobila horným tŕňom na testovacie teliesko až do porušenia v mieste vrubu. Test prebiehal pri zaťažovaní rýchlosťou 1 mm/min. Výsledkom je grafická závislosť deformácie trámca na pôsobiacej sile.

2.7.3 Dynamicko-mechanická analýza (DMA)

Dynamicko-mechanická analýza slúži na štúdium predovšetkým kovových a polymérnych materiálov. Radí sa medzi metódy termickej analýzy. Testovacie teliesko je vystavené nie len určitej teplote, ale aj mechanickému namáhaniu vo forme nastaviteľných frekvencií a amplitúde. Namáhanie vytvorí v teliesku časovo premenné napätie, ktoré je úzko späté s fázovou a molekulárnou štruktúrou daného materiálu. Týmto spôsobom je možné určiť skupiny viskoelastických vlastností ako: sklený prechod, topenie a kryštalizáciu materiálu, body mäknutia, viskozitu tavenín, emulzií a suspenzií, elastický a stratový modul

polymérnych materiálov, stabilitu a viskozitu. Rôzne nástavce pre DMA umožňujú niekoľko usporiadaní a pri našom meraní bolo využité trojbodové usporiadanie pre ohyb.

Meranie prebehlo na prístroji *RSA-G2 (TA Instruments)*. Testovacie telieska boli namáhané pri frekvencii 1 Hz, deformácií $3 \cdot 10^{-3} \%$ a pri teplotnom intervale 40–150 °C s rýchlosťou ohrevu 3 °C/min.

2.7.4 Termogravimetrická analýza (TGA)

Patrí medzi najjednoduchšie termické analýzy. Ide o metódu, v ktorej je testovacie teliesko vystavené tepelnému namáhaniu a zároveň citlivé mikrováhy sledujú úbytok jeho váhy. Je možné si navoliť buď to inertnú dusíkovú, prípadne argónovú atmosféru alebo oxidačnú kyslíkovú atmosféru. TGA stanovuje teplotnú (prípadne termo-oxidačnú) stabilitu vzorku, tiež je možné stanovovať zloženie materiálu, obsah vlhkosti, obsah organickej hmoty a anorganickej hmoty. TGA je možné použiť v kombinácii s infračervenou spektrometriou pre analýzu uvoľňovaných látok.

Rýchlosť ohrevu bola nastavená na 25 °C/min v teplotnom intervale od 25–600 °C. Navážky jednotlivých vzoriek sa pohybovali v rozmedzí 10–15 mg a boli uložené na korundovej panvičke s objemom 250 µl. Analýza prebiehala v dusíkovej atmosfére.

Metódou bolo určené množstvo plniva/výstuže v polymérnom kompozitnom materiále. Vzhľadom na zloženie jednotlivých druhov kompozitného materiálu bol takto stanovený len čistý časticový kompozit bez vlákien a hybridný kompozit obsahujúci častice a sklenené vlákna. Kompozit s PVAI vláknami nebol touto metódou stanovený.

Meranie prebehlo na prístroji *Q500 (TA Instruments)*.

2.7.5 Skenovacia elektrónová mikroskopia

Skenovacia elektrónová mikroskopia je bežnou metódou používanou na zobrazovanie a analýzu povrchov. Princípom pozorovania je interakcia zväzku primárnych elektrónov s povrchom telesa, pričom dochádza k uvoľňovaniu sekundárnych elektrónov, tie sú následne detekované. K zamedzeniu interakcie elektrónov s atmosférou je nutné použitie vakuu. Snímanie sekundárne elektróny poskytujú informácie o morfológií povrchu, chemickom zložení a kryštálovej štruktúre skúmaného materiálu.

Na štúdium vzoriek bol použitý elektrónový mikroskop *MIRA3 XMU (Tescan)*. Povrch vzoriek bol naprášený zlatom v inertnej atmosfére dusíku.

2.7.6 Stanovenie polymeračného zmrštenia

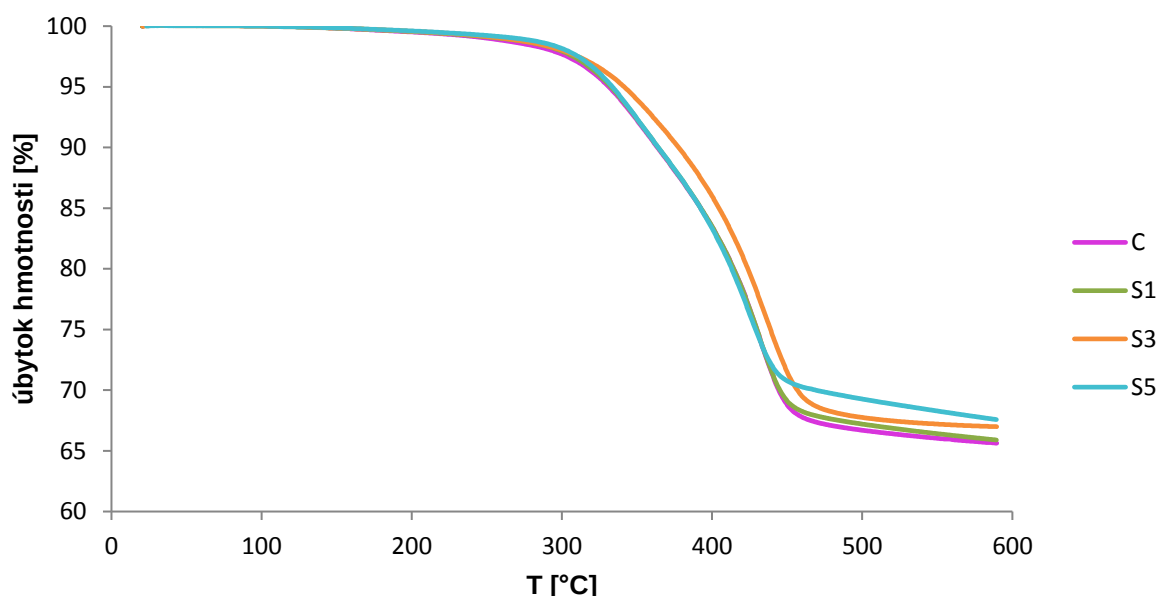
Polymeračné zmrštenie bolo stanovené na báze Archimedovej metódy dvojitého váženia. Aparatúra bola zostavená z analytických váh, ktoré boli špeciálne upravené a obsahovali citlivú brázdnu, na ktorú sa vždy vzorka zavesila pomocou medeného drôtku. Kompozitný materiál bol v množstve 0,3–0,6 g nanesený na fóliu, fólia bola uchytená na medený drôt. Takto pripravené teliesko bolo zavesené na brázdnu a bolo stanovená jeho hmotnosť na vzduchu, to isté meranie prebehlo vzápätí s tým, že pod brázdnu bola umiestnená kadička s vodou. Teliesko bolo opäť zavesené na brázdnu a bola stanovená jeho hmotnosť vo vode. Kompozitný materiál bol následne vytvrdený priamo na fólii pomocou polymeračnej LED

lampy *Bluedent (Dentapreg)* o výkone 940 mW/cm^3 . Vzdialenosť lampy od vzorky bola 5 mm a dĺžka osvietenia bola 1 min z oboch strán. V ďalšom kroku bol takto vytvrdený kompozitný materiál na fólii opäť zvážený vo vodnom prostredí. Zo získaných hmotností bolo vypočítané polymeračné zmrštenie a smerodajná odchýlka.

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

3.1 Termogravimetrická analýza

TGA analýze bol podrobený časticový kompozit C, bez obsahu vlákien a 3 sady vzoriek, ktoré obsahovali sklenené vlákna; S1, S3 a S5. Analýzou bol overený obsahy plniva. Výsledné TGA krivky sa nachádzajú na Obr.17 a hodnoty obsahu plniva sú uvedené v Tab.8.



Obr.17: Graf závislosti úbytku hmotnosti na teplote

Tab.8: Stanovené hodnoty obsahu plniva v jednotlivých druhoch kompozitu

Sada	Obsah plniva w% [%]
C	65,6
S1	65,9
S3	67,0
S5	67,6

Stanovené obsahy časticového plniva a vláknovej výstuže takmer odpovedali napred stanoveným množstvám. Rozdiely môžu byť spôsobené nehomogenitou pripravených kompozitných materiálov.

3.2 Dynamicko-mechanická analýza

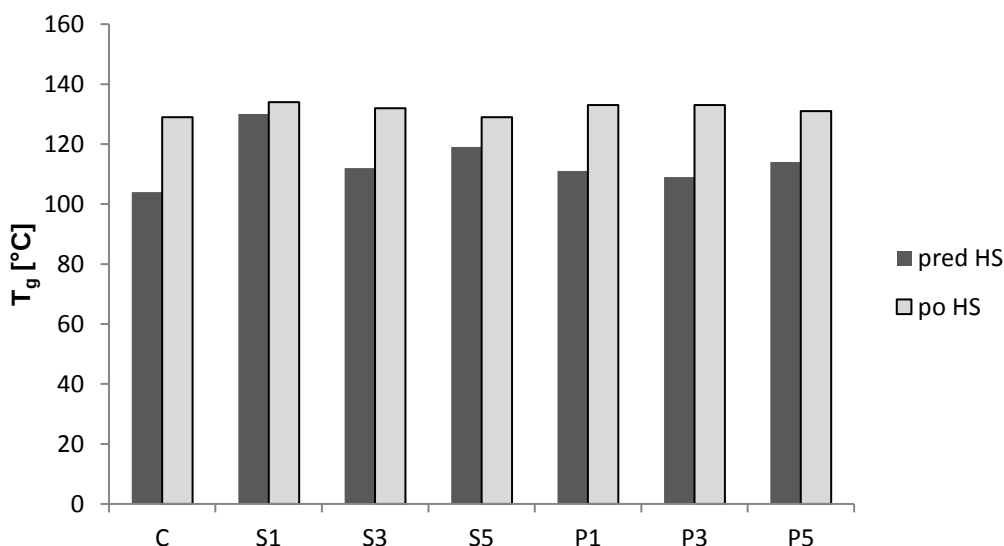
DMA analýzou boli stanovené viskoelastické vlastnosti pripravených kompozitných materiálov za účelom získania informácií o tom ako jednotlivé zmeny zloženia kompozitu ovplyvňujú jeho vlastnosti. Ďalej boli skúmané zmeny spôsobené podrobením vzoriek hydrolytickej stabilite.

Po pridaní sklenených vlákien aj PVAI vlákien do časticového kompozitu došlo k posunu maxim jednotlivých kriviek $\tan \delta$ smerom k vyšším teplotám. Vlákná zosilnili medzifázové

rozhranie a chovali sa ako bariéra, ktorá zhoršila mobilitu segmentov makromolekúl. Prídavkom vlákien oboch druhov sa výška piku stratového faktoru $\tan \delta$ znižuje. Všeobecne je útlm v prechodnej oblasti mierou elasticity materiálu, a teda je veľké množstvo deformačnej energie v priebehu DMA analýzy uvoľňované vo forme tepla. Najnižší pík vyskytujúci sa u najvyšších plnení potvrdzuje, že s nárastom hmotnostného % vlákien, sa zosilní mezdifázove rozhranie, čo umožní efektívnejší prenos napätia a zlepši sa schopnosť kompozitu niesť napätie [39].

Dynamický modul pri 100 °C (v grafoch uvádzaný ako *storage modulus*) sa po pridaní sklenených vlákien do časticového kompozitu narástol, najvyšší nárast je pozorovaný pri sade S5. Čo je spôsobené vystužovacím efektom vlákien, do ktorých bolo prenášané napätie z matrice. Po pridaní PVAI vlákien do časticového kompozitu sa dynamický modul podľa kriviek nijak rapídne nemenil, čo pripisujeme skutočnosti, že vlákna sú polymérne a slabej adhézií vlákien ku matrici, keďže vlákna neboli osilanizované ani nijak upravené. Tiež je klesajúci trend dynamického modulu s narastajúcim množstvom vlákien pravdepodobne spôsobený tendenciou PVAI vlákien sa zhľukovať, čím bolo PVAI vlákien v kompozitnom materiály viac, tým horšie sa s ním pracovalo. Manipulácia s kompozitným materiálom P5 bola náročná, keďže vlákna neboli dostatočne zmáčané matricou a celý kompozit mal veľmi suchú konzistenciu, náročnú na tvorenie kvalitných testovacích teliesok. Tieto testovacie telieska mali mnoho defektov a vzduchových bublín.

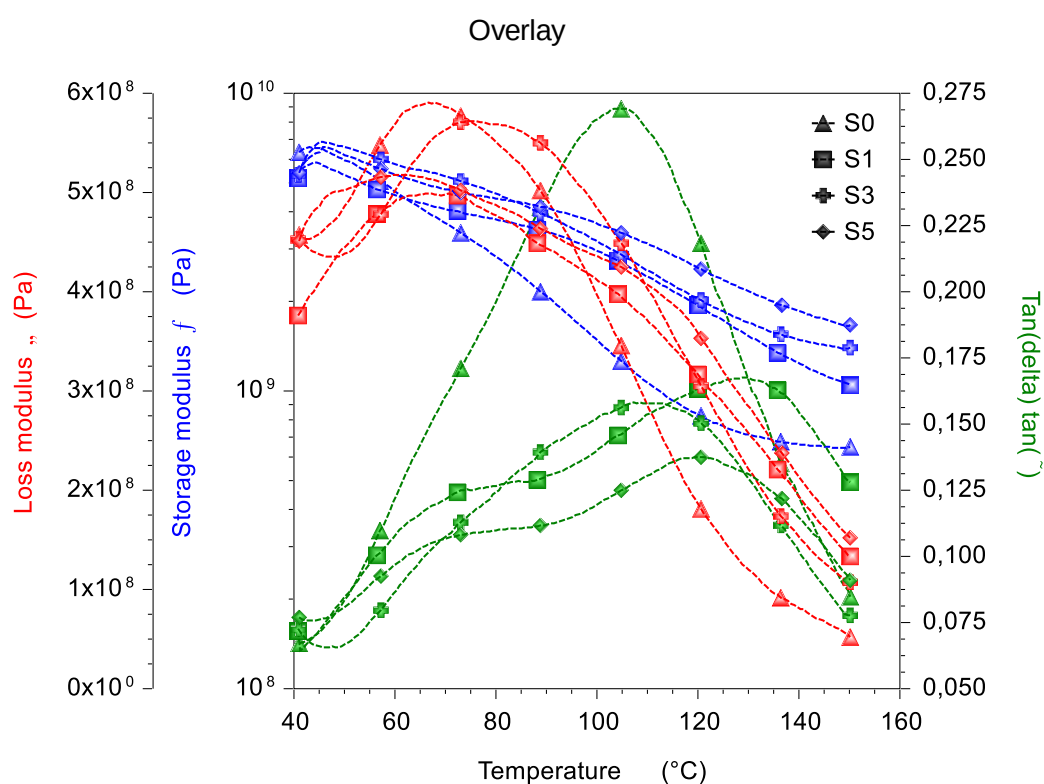
S rastúcou teplotou dochádza k poklesu kriviek dynamického modulu. Pokles dynamického modulu bol najvýraznejší pri sade C. Sada S5 obsahuje najväčší podiel anorganickej zložky a vykazuje najnižší pokles dynamického modulu. Tento materiál je teda stabilnejší pri vyšších teplotách.



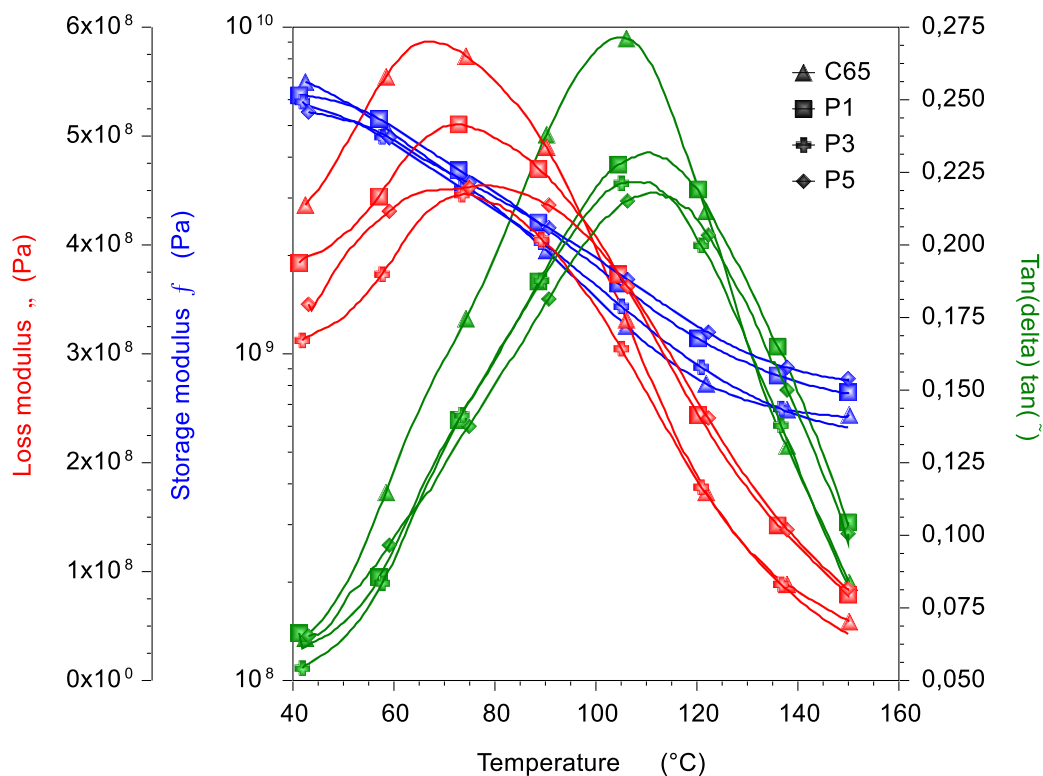
Obr.18: Porovnanie T_g jednotlivých sad pred a po hydrolytickej stabilite

Tab.9: Hodnoty T_g , dynamického modulu pri 40 °C a pri 100 °C

Sada	T_g [°C]	Dynamický modul	Dynamický modul
		(40°C) [GPa]	(100°C) [GPa]
C	104	6,4	1,5
S1	130	6,1	2,7
S3	112	7,1	3,2
S5	119	6,9	3,6
P1	111	6,1	1,9
P3	109	5,8	1,7
P5	114	5,5	1,9



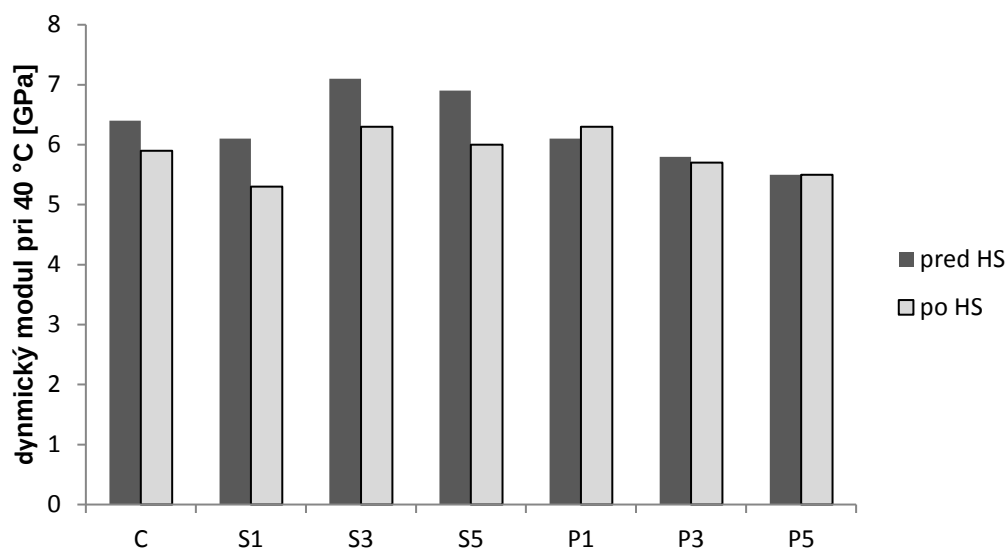
Obr.19: Výstup DMA analýzy pre sady S1,S3 a S5 v porovnaní s referenčnou vzorkou C



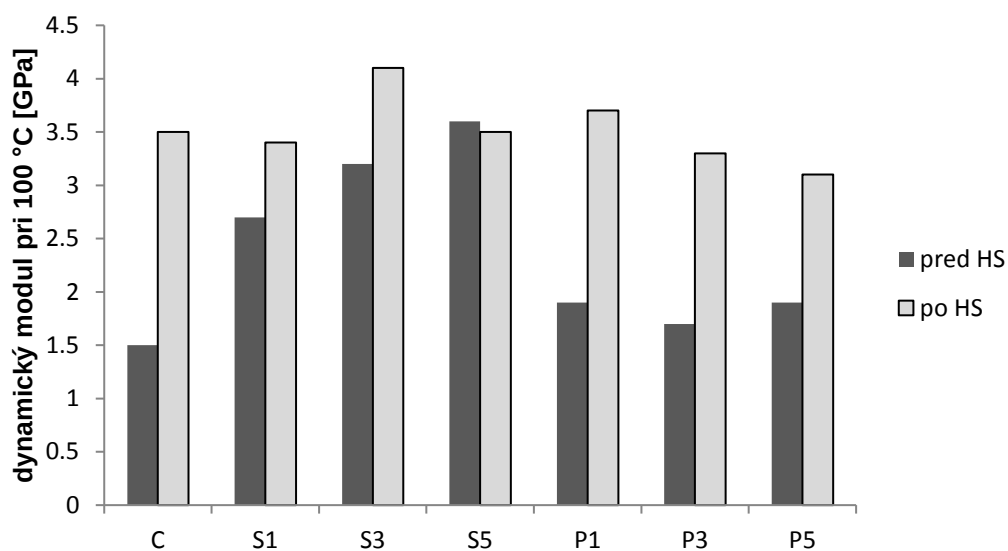
Obr.20: Výstup DMA analýzy pre sady P1,P3 a P5 v porovnaní s referenčnou vzorkou C

DMA analýza bola použitá aj na telieska pripravené z jednotlivých kompozitných materiálov, ktoré boli podrobené testu ich hydrolytickej stability. Teplota skleného prechodu bola vyhodnotená z krivky $\tan \delta$ pri frekvencii 1 Hz. U teliesok po hydrolytickej stabilite bol pozorovaný nárast T_g . Toto správanie je možné pripísať kontrastným účinkom spôsobeným sorpciou vody (plastifikačný účinok), strate hmotnosti alebo dodatočnému zosieťovaniu (anti-plastifikačný účinok). K strate hmotnosti mohlo dôjsť v cykle zanorenia do vriacej vody, kedy sa mohli uvoľňovať nezreagované monoméry a oligoméry. V tomto prípade prevládal anti-plastifikačný účinok [40].

Je pozorovateľné, že hydrolytické starnutie teliesok s obsahom sklenených vlákien má za následok pri sadach S1 a S3 nárast kriviek dynamického modulu v závislosti na teplote. Ale u sady S5 došlo k čiastočnému poklesu, čo je pripisované už spomínanej konzistencii materiálu a možnému výskytu defektov. U teliesok obsahujúcich PVAI vlákna došlo k nárastu modulu pružnosti. V tomto prípade tiež pravdepodobne prevládal anti-plastifikačný účinok [40].



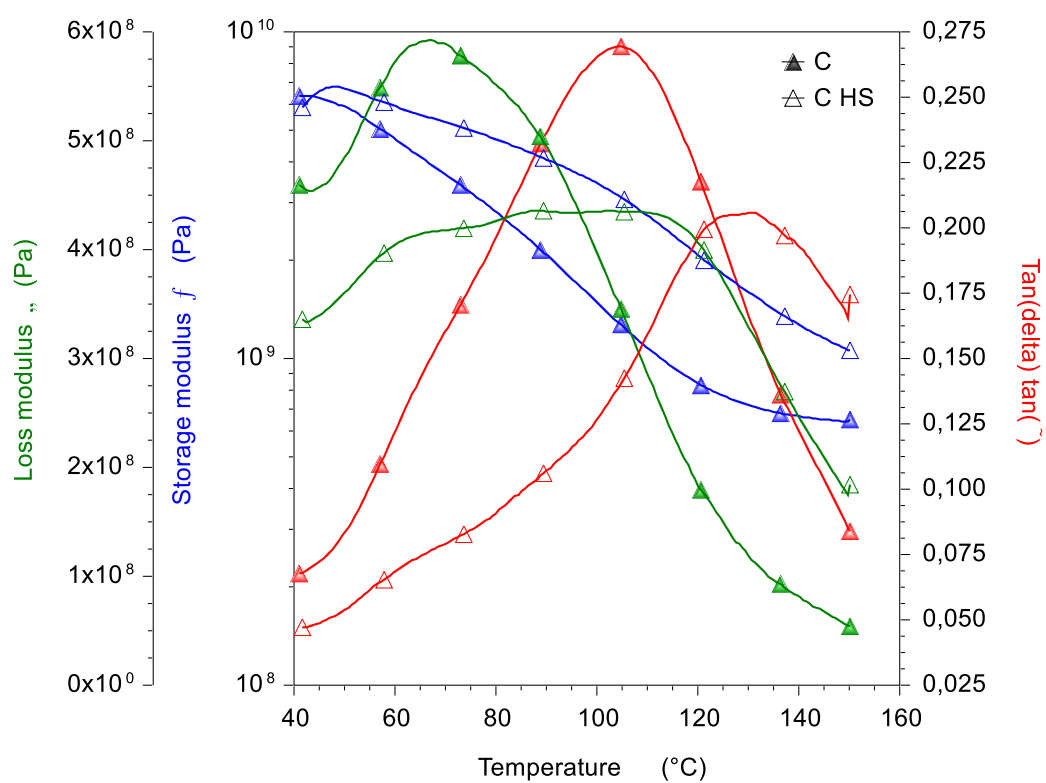
Obr.21: Dynamický modul pri 40 °C pre jednotlivé sady pred a po hydrolytickej stabilite



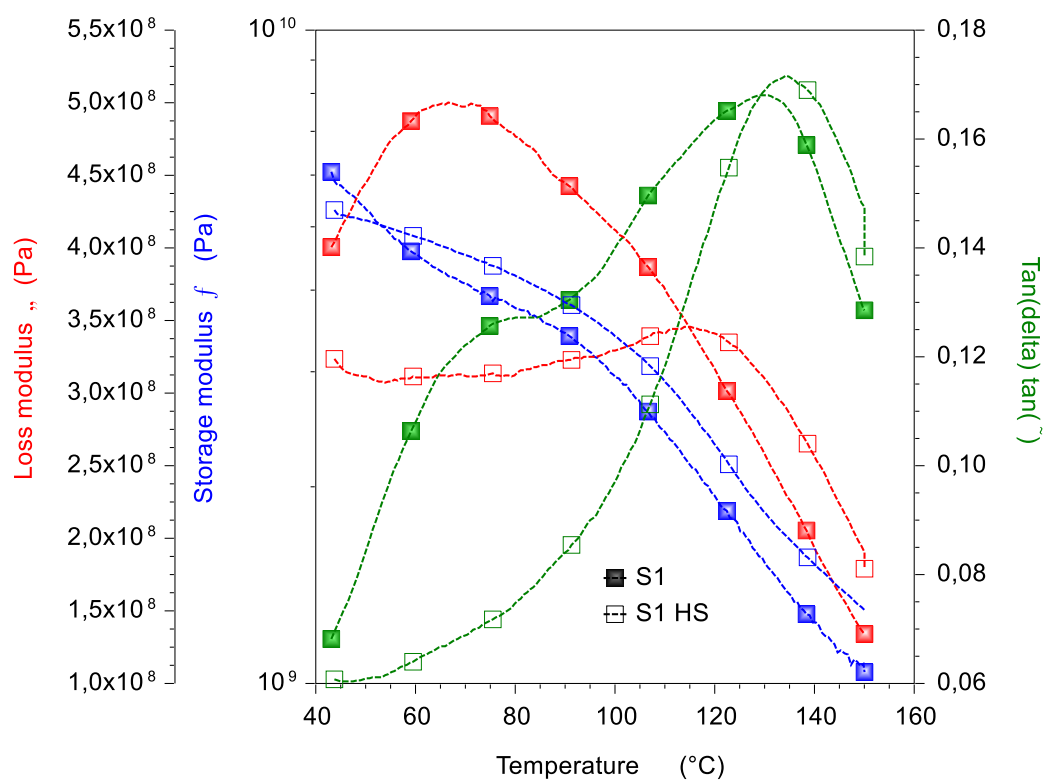
Obr.22: Dynamický modul pri 100 °C pre jednotlivé sady pred a po hydrolytickej stabilite

Tab.10: Hodnoty T_g , dynamického modulu pri 40 °C a pri 100 °C po hydrolytickej stabilite

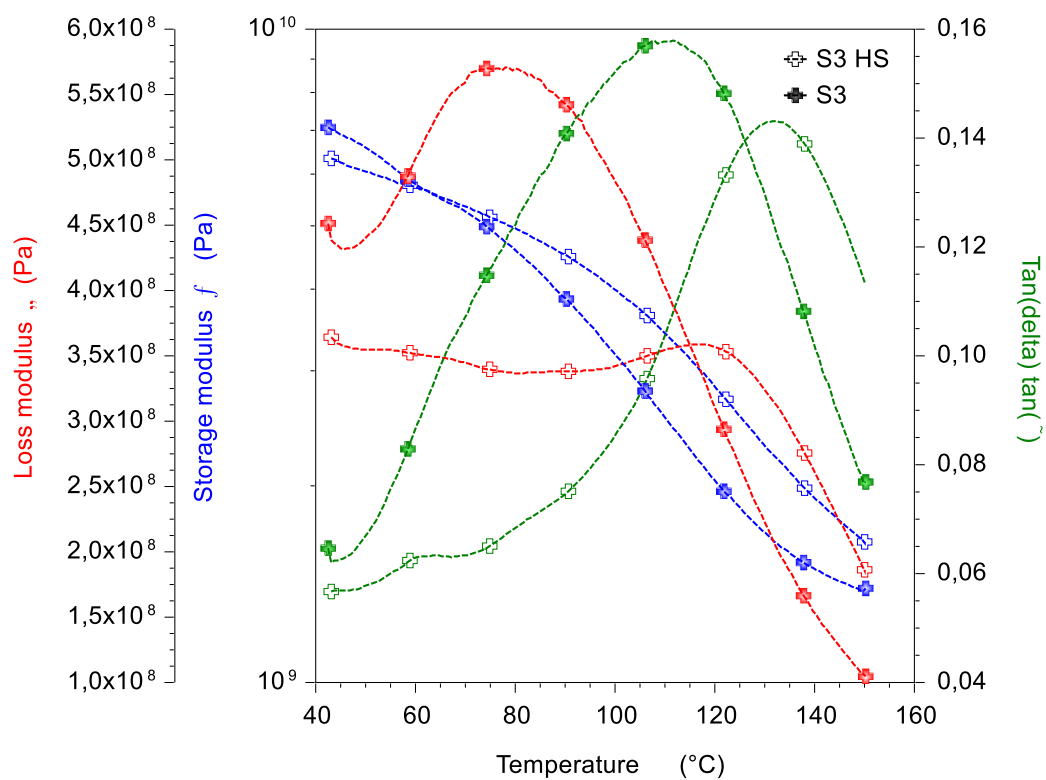
Sada	T_g [°C]	Dynamický modul	
		(40°C) [GPa]	(100°C) [GPa]
C HS	129	5,9	3,5
S1 HS	134	5,3	3,4
S3 HS	132	6,3	4,1
S5 HS	129	6,0	3,5
P1 HS	133	6,3	3,7
P3 HS	133	5,7	3,3
P5 HS	131	5,5	3,1



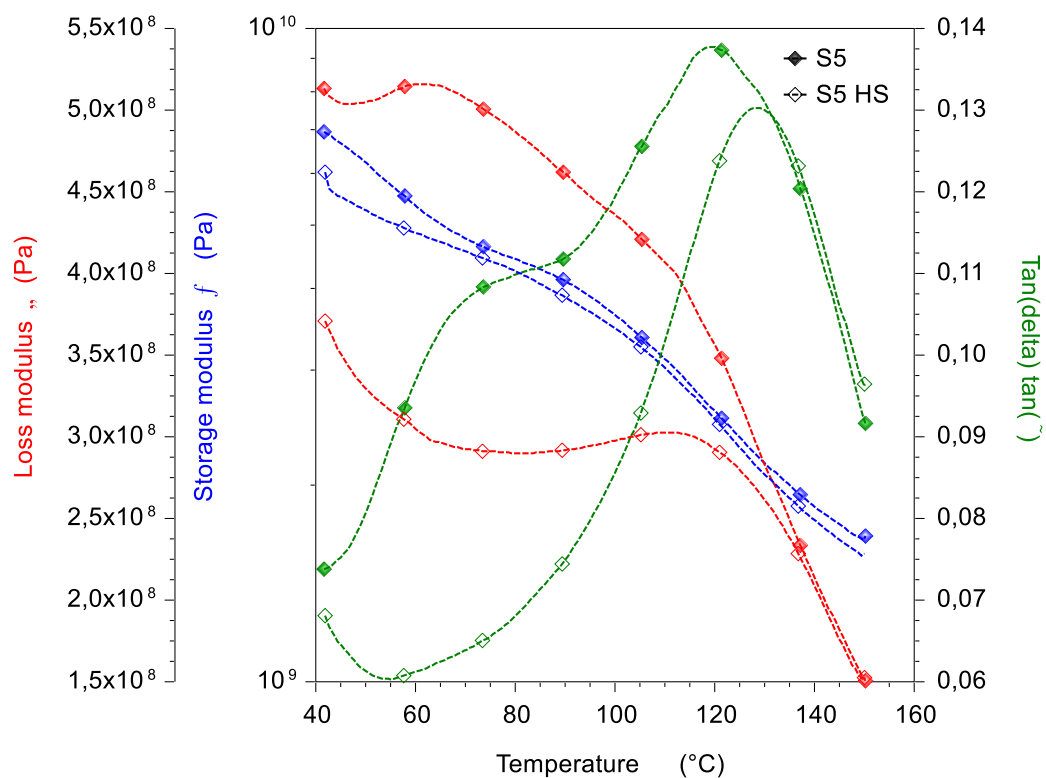
Obr.23: Výstup DMA analýzy pre časticový kompozit C pred a po hydrolytickej stabilite



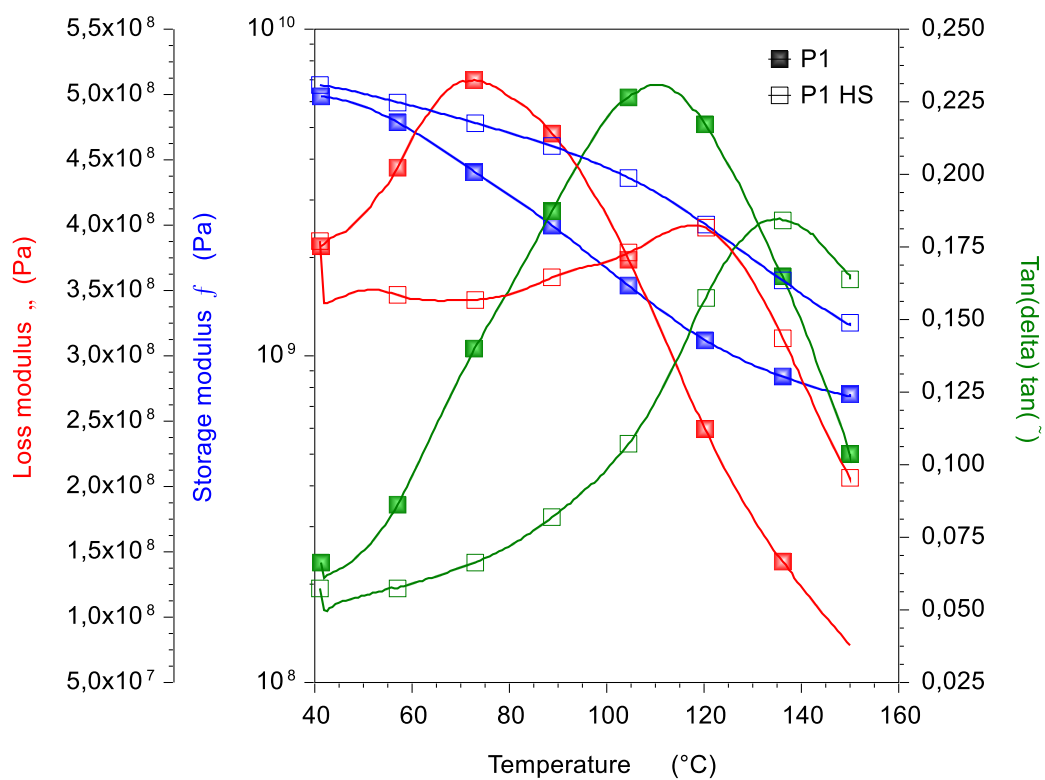
Obr.24: Výstup DMA analýzy pre sadu S1 pred a po hydrolytickej stabilite



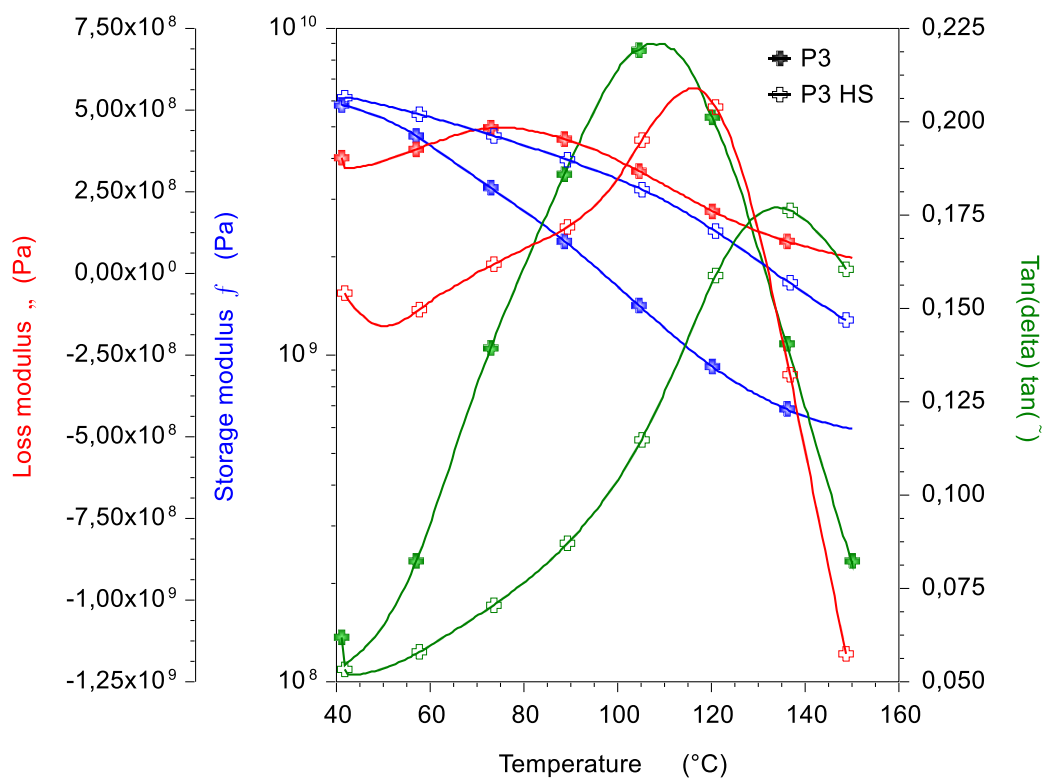
Obr.25: Výstup DMA analýzy pre sadu S3 pred a po hydrolytickej stabilite



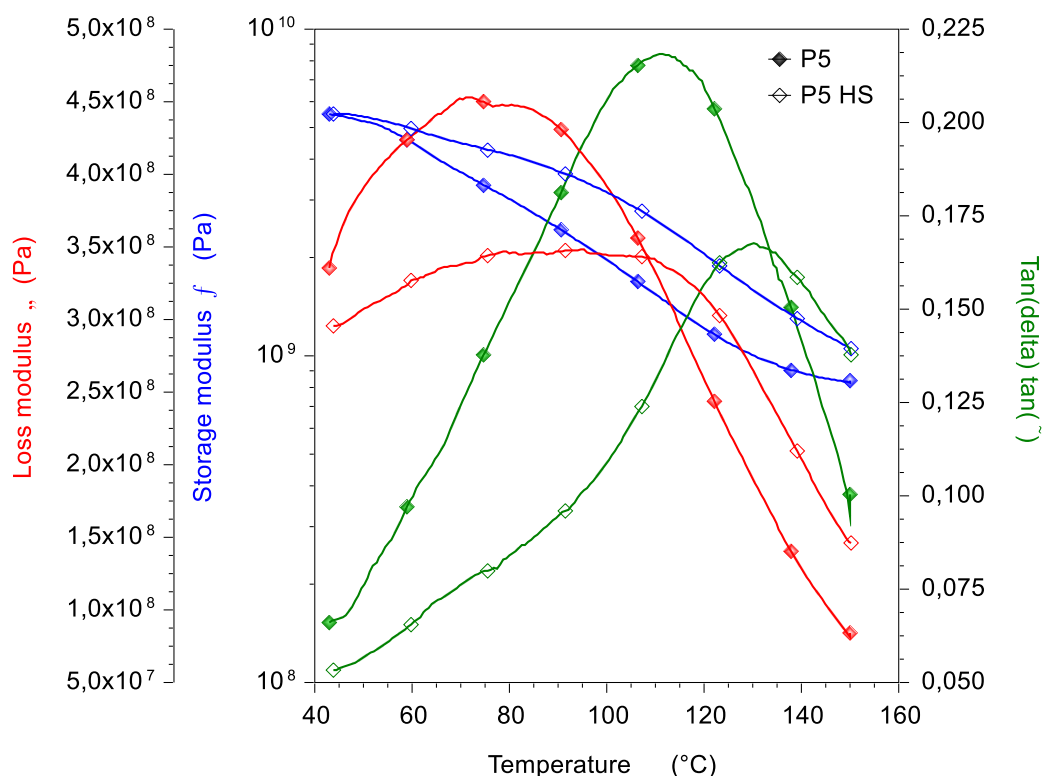
Obr.26: Výstup DMA analýzy pre sadu S5 pred a po hydrolytickej stabilite



Obr.27: Výstup DMA analýzy pre sadu P1 pred a po hydrolytickej stabilite



Obr.28: Výstup DMA analýzy pre sadu P3 pred a po hydrolytickej stabilite



Obr.29: Výstup DMA analýzy pre sadu P5 pred a po hydrolytickej stabilite

3.3 Meranie mechanických vlastností

3.3.1 Modul pružnosti a pevnosť v ohybe

Modul pružnosti a pevnosť kompozitných materiálov boli určené trojbodovým ohybom testovacích teliesok o rozmeroch $2 \times 2 \times 25$ mm. Bolo celkom pozorovaných 14 sad vzoriek, ktoré sa od seba líšili množstvom a typom plniva/výstuže, z toho 7 sad vzoriek bolo podrobených skúške hydrolytickej stability. Každá sada obsahovala 8 vzoriek, z ktorých bolo následne vybraných 5 vzoriek, z ktorých bol vypočítaný priemer a smerodajná odchýlka.

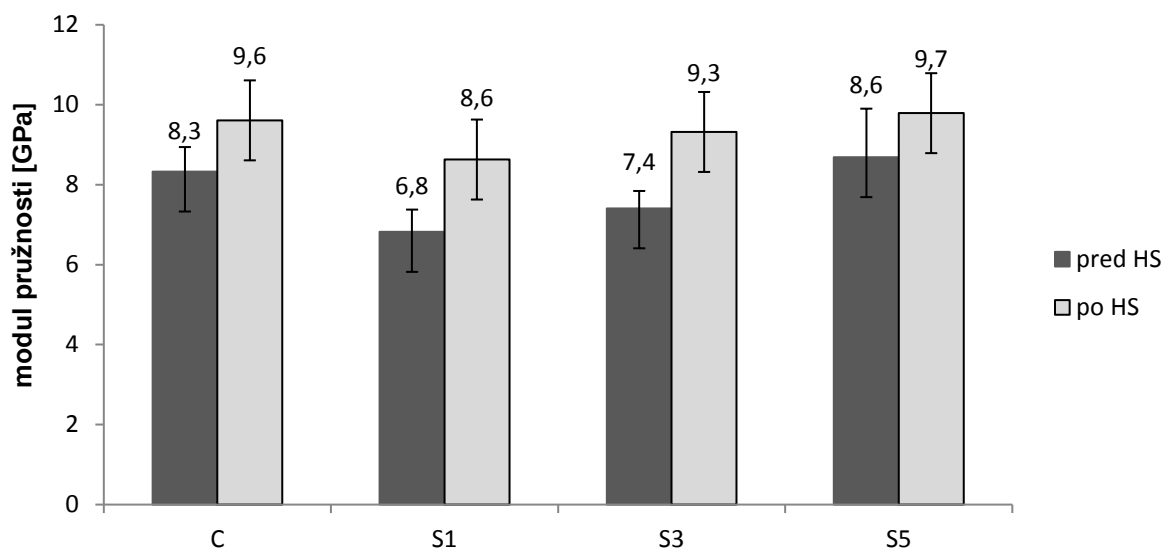
Modul pružnosti a pevnosť pri sade vzoriek S1 a S3 oproti časticovému kompozitu bez vlákien klesli. Podľa SEM snímok adhézie vlákien ku matrici nebola dobrá, ďalej malé množstvo vlákien spolu s bublinami, nachádzajúcimi sa v teliesku, mohli byť koncentrátormi napätia. Tiež k zníženiu pevnosti mohlo prispieť nerovnomerné rozloženie vlákien a vlákna nemuseli dokázať premostiť trhlinu.

Modul pružnosti a pevnosť sady S5 sa oproti C sade navýšil, čo mohlo zapríčiniť väčšie množstvo vlákien.

Modul pružnosti pre sady C, S1, S3 a S5 po hydrolytickej stabilite vzrástol, čo môže byť spôsobené dodatočným dotvrdnením vo vodnom prostredí [40].

Pevnosť pre sady C, S1, S3 a S5 po hydrolytickej stabilite klesla, pravdepodobne z dôvodu nadifundovania vody medzi rozhranie matrica-vlákno, teda došlo k jeho oslabeniu a celkovému zníženiu pevnosti. Efektivita penetrácie vody sa mohla zvýšiť aj tým, že dimetakrylátová matrica pri vare expandovala viac než sklenené vlákna a rozhranie matrica-vlákno sa narušilo a vznikli väčšie medzery medzi vláknom a matricou.

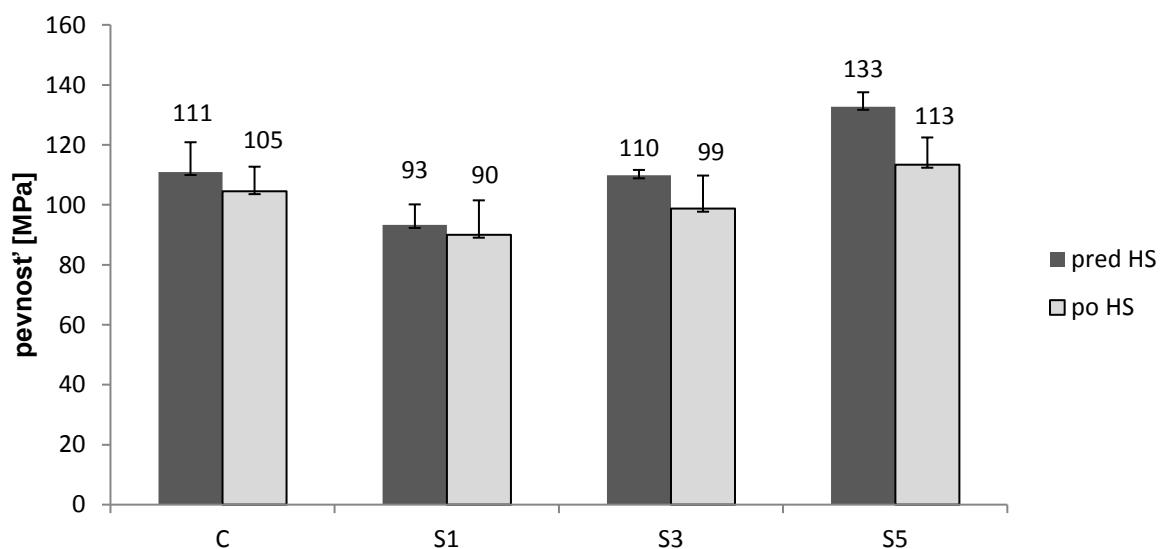
V Tab.11 a Tab.12 sú uvedené hodnoty modulov pružnosti a pevnosti pre sady C, S1, S3 a S5 a na Obr.30 a Obr.31 sú potom tieto veličiny znázornené.



Obr.30: Moduly pružnosti kompozitných materiálov C, S1, S3 a S5 pred a po hydrolytickej stabilite

Tab.11: Stanovené hodnoty modulov pružnosti pre uvedené sady pred a po hydrolytickej stabilite

Sada	E-modul [GPa]	Odchýlka [GPa]	Sada	E-modul [GPa]	Odchýlka [GPa]
C	8,3	0,6	C HS	9,6	0,5
S1	6,8	0,6	S1 HS	8,6	0,6
S3	7,4	0,4	S3 HS	9,3	0,9
S5	8,7	1,2	S5 HS	9,8	0,5



Obr.31: Pevnosti kompozitných materiálov C, S1, S3 a S5 pred a po hydrolytickej stabilite

Tab.12: Stanovené hodnoty pevností pre uvedené sady pred a po hydrolytickej stabilite

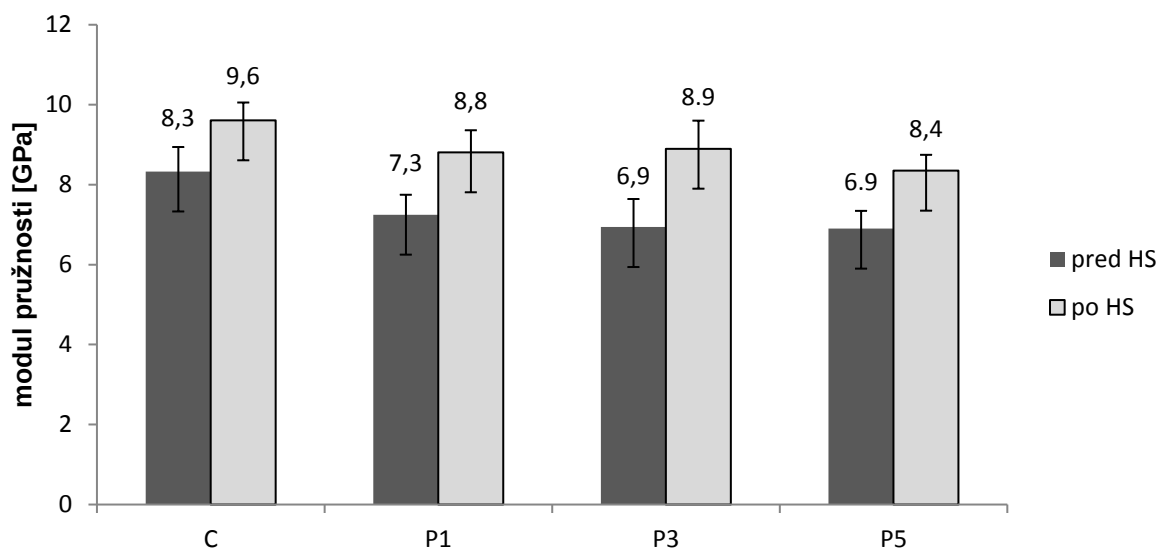
Sada	Pevnosť [MPa]	Odchýlka [MPa]	Sada	Pevnosť [MPa]	Odchýlka [MPa]
C	111	9	C HS	105	8
S1	93	7	S1 HS	90	11
S3	110	2	S3 HS	99	11
S5	133	5	S5 HS	113	9

Vzhľadom na modul pružnosti PVAI vlákien a ich malé množstvo v objeme telieska, modul pružnosti nenarástol oproti sade C. Modul pružnosti s množstvom vlákien klesal, čo pripisujeme ich polymérnemu charakteru a zlej adhézii (*vid'* SEM snímky), tendencii PVAI vlákien sa zhlukovať a prítomným defektom v telieskach. Čím bolo PVAI vlákien v kompozitnom materiály viac, tým horšie sa s ním pracovalo. Materiál pre prípravu sady P5 mal veľmi suchú a ťažko spracovateľnú konzistenciu.

Pevnosť oproti sade C taktiež nenarástla, no s obsahom PVAI vlákien sa zvyšovala. Zníženie pevnosti je možné pripísať prítomným defektom v teliesku. Ďalej dĺžke PVAI vlákien, ktorá bola väčšia oproti skleneným vláknám. Tým pádom boli vlákna viac skrútené a viac deformované, čo je viditeľné aj na SEM snímkach. Taktiež sú na SEM snímkach viditeľné na vytiahnutých vláknach jemné fibrily, ktoré vznikli oderom polymérnych vlákien o časticové plnivo v matrici, prípadne vznikli pri samotnom pretrhnutí vlákna. Fibrily mohli zamedziť vytiahnutiu vlákna a s narastajúcim množstvom vlákien v sadách P1, P2 a P3 mierne vzrástla aj pevnosť.

Modul pružnosti a pevnosť pre sady podrobené hydrolytickej stabilite vzrástli a to aj cez slabú adhéziu PVAI vlákien a matrice. Nárast mohol byť podporený anti-plastifikačným účinkom vody a pravdepodobne došlo k dotvrdeniu [40]. Fibrily viditeľné na Obr.42 (b) mohli zamedziť vytiahnutiu vlákien. Taktiež samotné trenie medzi polymérnymi vláknami a časticovým kompozitom mohlo byť väčšie než v prípade sklenených vlákien. Pri vare mohlo dôjsť k expandovaniu dimetakrylátovej matrice i PVAI vlákien, s tým, že PVAI vlákna expandovali viac a a vytiesnili tak medzifázové rozhranie medzi vláknom a matricou.

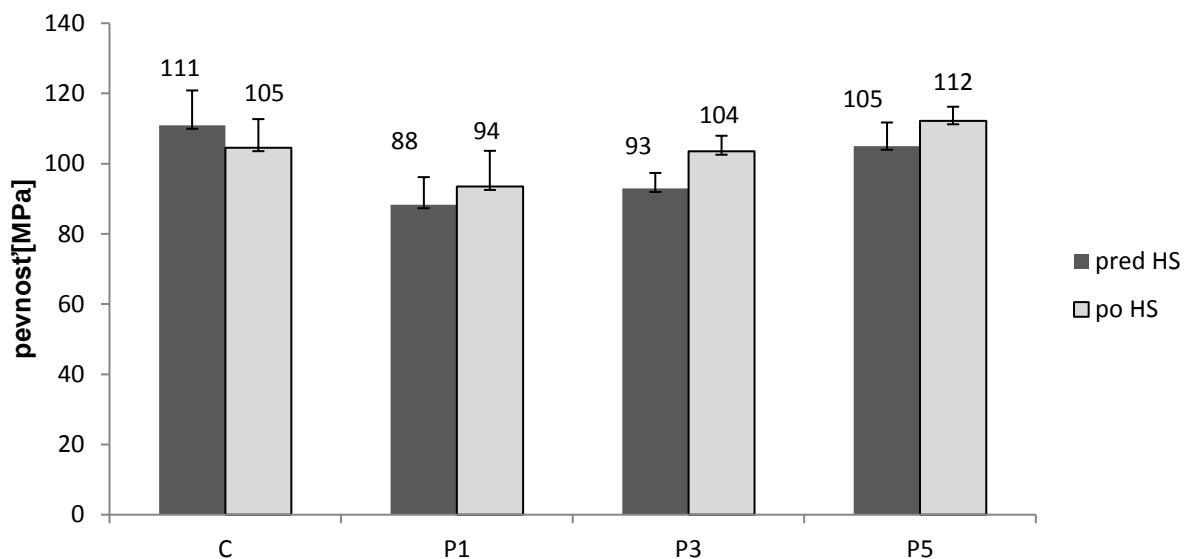
V Tab.13 a Tab.14 sú uvedené hodnoty modulov pružnosti a pevnosti pre sady C, P1, P3 a P5 a na Obr.32 a Obr.33 sú potom tieto veličiny znázornené.



Obr.32: Moduly pružnosti kompozitných materiálov C, P1, P3 a P5 pred a po hydrolytickej stabilite.

Tab.13: Stanovené hodnoty modulov pružnosti pre uvedené sady pred a po hydrolytickej stabilite.

Sada	E-modul [GPa]	Odchýlka [GPa]	Sada	E-modul [GPa]	Odchýlka [GPa]
C	8,3	0,6	C HS	9,6	0,4
P1	7,3	0,5	P1 HS	8,8	0,6
P3	6,9	0,7	P3 HS	8,9	0,7
P5	6,9	0,4	P5 HS	8,4	0,4



Obr.33: Pevnosti kompozitných materiálov C, P1, P3 a P5 pred a po hydrolytickej stabilite

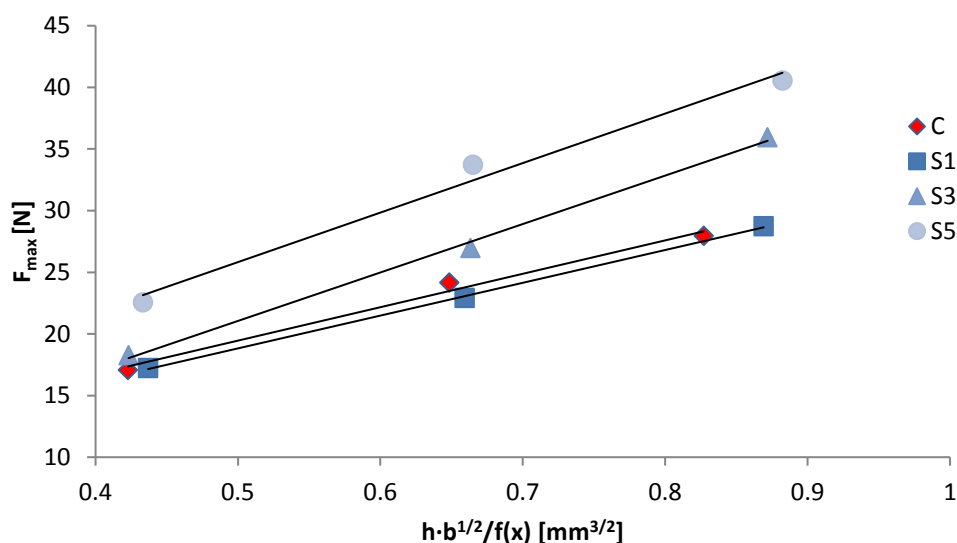
Tab.14: Stanovené hodnoty pevností pre uvedené sady pred a po hydrolytickej stabilite

Sada	pevnosť [MPa]	Odchýlka [MPa]	Sada	pevnosť [MPa]	Odchýlka [MPa]
C	111	10	C HS	105	8
P1	88	8	P1 HS	94	10
P3	93	4	P3 HS	104	4
P5	105	7	P5 HS	112	4

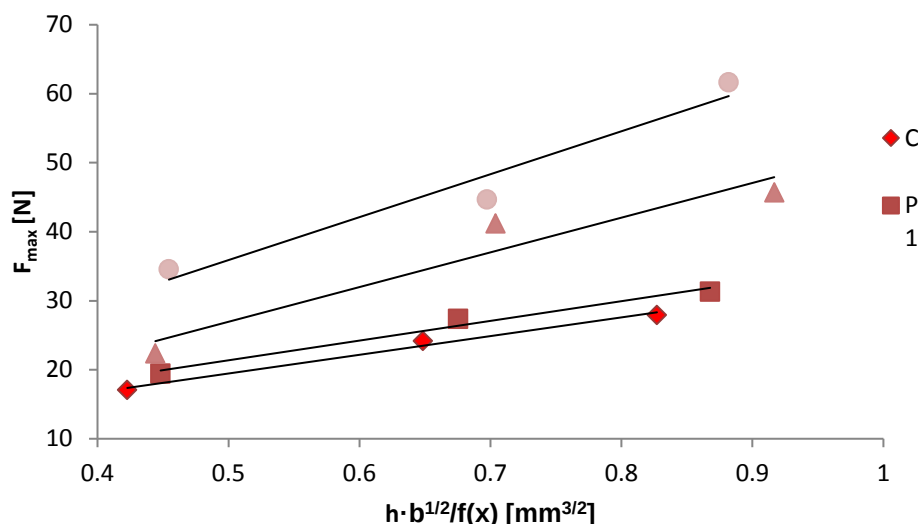
3.3.2 Lomová húževnatosť

Pre meranie lomovej húževnatosti bolo pripravené testovacie telieska zo 7 druhov materiálov, s veľkosťou vrubu 0,8; 1,1 a 1,65 mm. Bolo pripravených celkom 21 sad vzoriek. Výsledne data boli použité ku konštrukcii ťahových kriviek. Vzorky boli merané podľa normy D 5045-99.

Faktor intenzity napätia K_c bol vypočítaný pomocou Rovníc 18 a 19 smernica zo závislosti maximálnej sily na parametri $\frac{h \cdot \sqrt{b}}{f(x)}$ (Obr.34 a Obr.35). Výsledná smernica bola následne prevedená na jednotky $\text{MPa} \cdot \text{m}^{-1/2}$. Ako je uvedené v Tab.16, hodnoty K_c narastajú so zvyšujúcim sa množstvom výstuže. Najvyššiu hodnotu vykazovala sada P5. Aj napriek nízkej adhézii PVAI vlákien sa pravdepodobne menej vyťahovali kvôli fibrilám, ktoré vznikli na povrchu polymérnych vlákien oterom o časticové plnivo v matrici než u sklenené vlákna. Celkovo však pri takmer všetkých sádach došlo k nárastu hodnoty K_c . Vláknohá výstuž svojou prítomnosťou prispievala k zvýšeniu hodnôt svojim chovaním. V prvom rade došlo k narušeniu väzby medzi vláknom a matricou a následne k vyťahovaniu vláknovej výstuže. Sada S1 vykazuje menšiu hodnotu K_c než časticový kompozit C, čo môže byť spôsobené nehomogenitami a defektmi, ktoré mohli dané telieska lokálne ovplyvniť. Hodnoty pre sady so sklenenými vláknami sú nižšie než pre sady s PVAI vláknami, čo je možné pripísať väčšej krehkosti sklenených vlákien a teda zvýšeniu krehkosti samotnej matrice.



Obr.34: Graf závislosti $F_{\max}$ na geometrickom parametri vzorku pre sady C, S1, S3 a S5

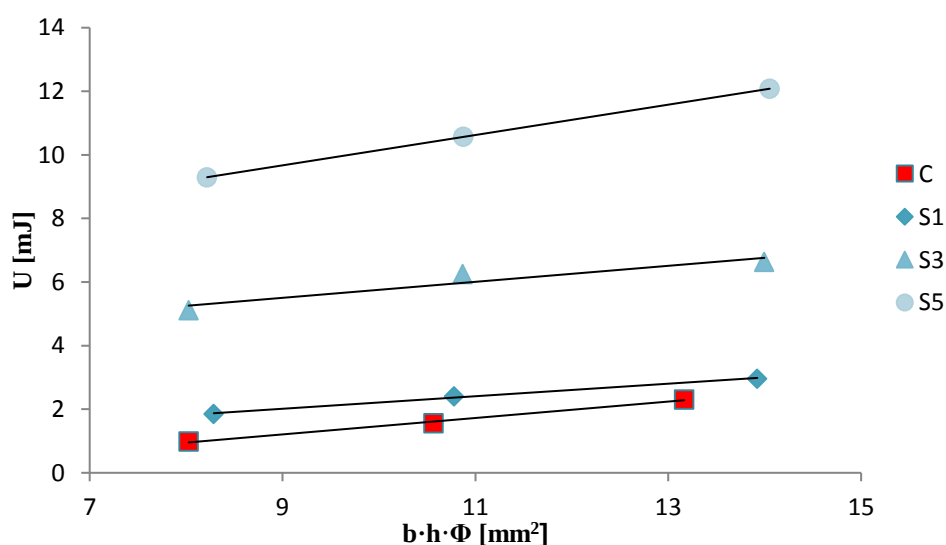


Obr.35: Graf závislosti F_{max} na geometrickom parametri vzorku pre sady C, P1, P3 a P5

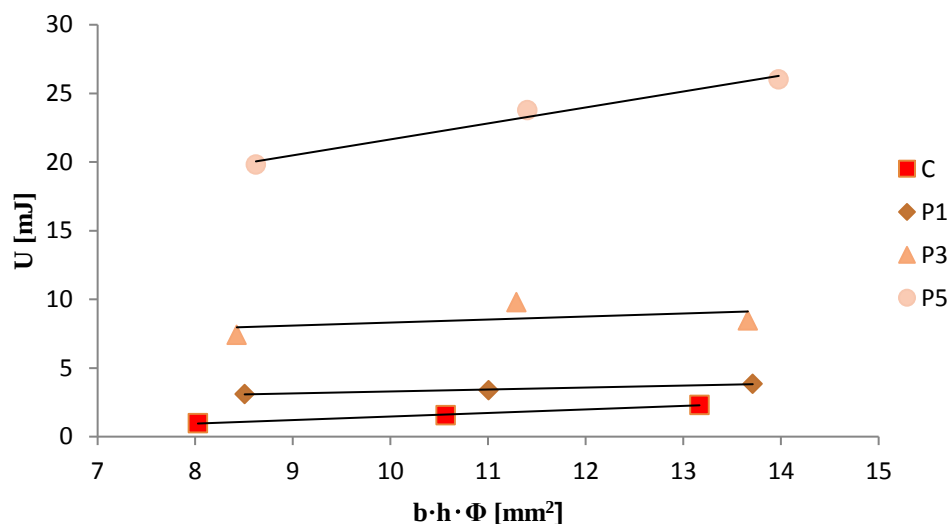
Kritická hodnota uvoľňovania elastickej energie G_c bola získaná z Rovnice 20. G_c je smernica závislosti rázovej energie U na parametre $h \cdot b \cdot \phi$. Táto závislosť je vyobrazená na Obr.36 a Obr.37. Z plochy pod krivkou bola stanovená rázová energia U v programe TestXpert 2.

G_c hodnoty oproti sade C narástli až pri najväčšom obsahu vláknovej výstuže pre oba typy vlákien. Vzhľadom na nehomogenitu týchto materiálov bolo pravdepodobnejšie pri vyššom obsahu vlákien, že dokážu premostiť trhlinu, prípadne viac odolávať napätiu. Najvyššiu hodnotu G_c vykazovala sada P5. PVAI vlákna majú na povrchu drobné fibrily, ktoré mohli viac zamedzovať vytiahnutiu vlákna a zvýšiť i celkové trenie o časticový kompozit. Pri nižších obsahoch mali vlákna skôr tendenciu matricu ešte skrehčovať, taktiež adhézia bola veľmi slabá u oboch typov vlákien.

Sady S1 a S3 oproti sadam P1 a P3 vykazujú vyššie hodnoty K_c . PVAI vlákna mali tendenciu sa viac zhľukovať než sklenené vlákna, čo viedlo k väčšej nehomogenite materiálu.



Obr.36: Graf závislosti rázovej energie na geometrickom parametri pre sady C, S1, S3 a S5



Obr.37: Graf závislosti rázovej energie na geometrickom parametri pre sady C, P1, P3 a P5

Tab.15: Jednotlivé rovnice regresie pre výpočet K_c a G_c

Sada	K_c		G_c	
	Rovnica regresie	R^2	Rovnica regresie	R^2
C	$y = 27,11x + 5,90$	0,9884	$y = 0,26x + 1,12$	0,9955
S1	$y = 26,60x + 5,53$	0,9994	$y = 0,20x + 0,24$	0,9949
S3	$y = 39,30x + 1,40$	0,9975	$y = 0,25x + 3,24$	0,9081
S5	$y = 40,16x + 5,74$	0,9855	$y = 0,48x + 5,38$	1
P1	$y = 28,56x + 7,09$	0,9787	$y = 0,14x + 1,86$	0,9842
P3	$y = 50,29x + 1,81$	0,9232	$y = 0,22x + 6,11$	0,2374
P5	$y = 62,23x + 4,78$	0,9507	$y = 1,16x + 10,03$	0,9816

Tab.16: Finálne hodnoty K_c a G_c

Sada	K_c [MPa · m ^{-1/2}]	G_c [kJ · m ⁻²]
C	0,86 ± 0,09	0,26 ± 0,02
S1	0,84 ± 0,13	0,20 ± 0,02
S3	1,24 ± 0,46	0,25 ± 0,40
S5	1,27 ± 0,45	0,48 ± 0,16
P1	0,90 ± 0,02	0,14 ± 0,01
P3	1,59 ± 0,06	0,22 ± 0,08
P5	1,97 ± 0,15	1,16 ± 0,00

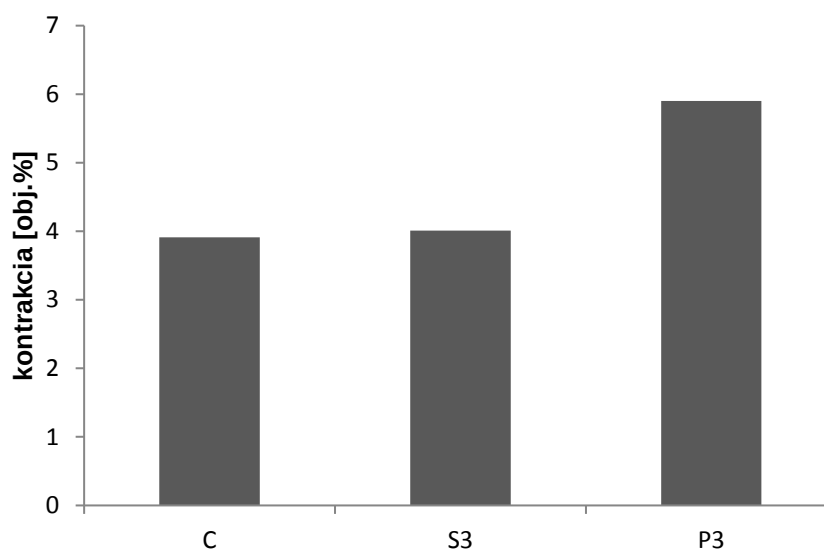
3.4 Polymeračné zmrštenie

Bolo zmerané polymeračné zmrštenie pre sady C, S3 a P3. Tieto sady boli vybrané z toho dôvodu, že sa s ich vysokou viskozitou a celkovou konzistenciou pracovalo najlepšie. Výsledky jednotlivých meraní sú uvedené v Tab.17 a ich porovnanie je vyobrazené na Obr.38.

Pri oboch sadách, S3 aj P3, došlo k nárastu objemovej kontrakcie, čo však nepotvrďuje teóriu, že s narastajúcim množstvom plniva/výstuže klesá objemová kontrakcia. Je to spôsobené veľkým množstvom bublín v oboch kompozitných materiáloch, ktoré môžu privodiť dramatické zmeny a slabej adhézií k matrici oboch typov vlákien. Materiál s PVAI vláknami mal najvyššiu kontrakciu, čo pripisujeme veľkej nehomogenite materiálu, slabej adhézii, dĺžke vlákien, a teda ich tendencii sa skrúcať a deformovať. Chyby mohli byť spôsobené aj veľkou citlivosťou aparatury na okolité vplyvy a celkovo i metódy.

Tab.17: Polymeračné zmrštenie pre vybrané sady

Sada	Kontrakcia [obj. %]	Variačný koef. [%]
C	3,91	5,91
S3	4,01	11,15
P3	5,90	10,49

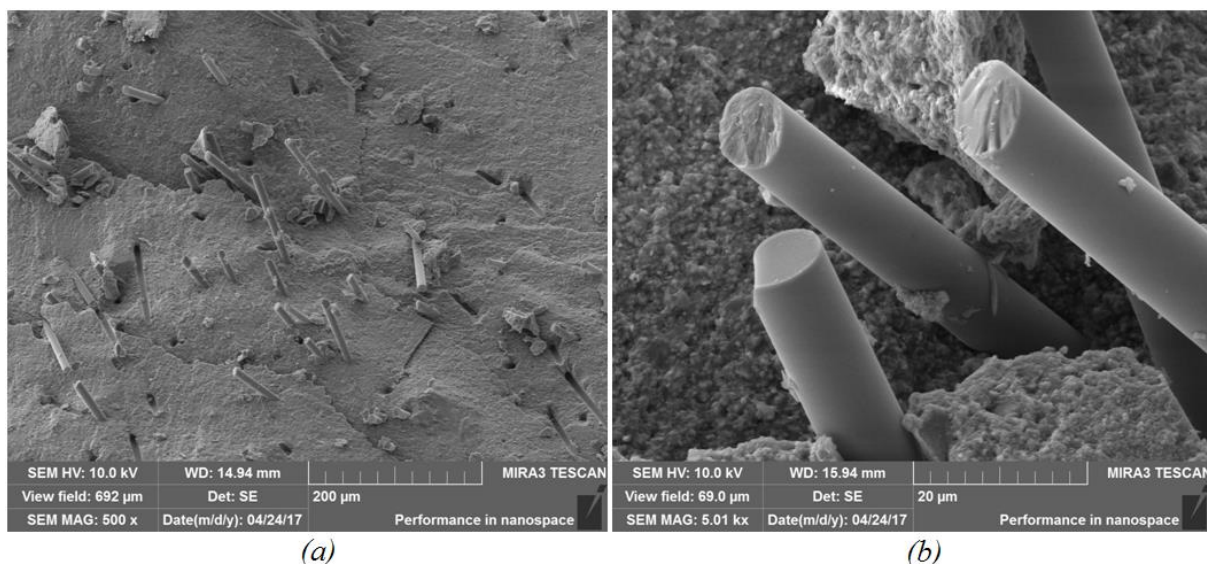


Obr.38: Kontrakcia pre materiály C, S3 a P3

3.5 Skenovacia elektrónová mikroskopia

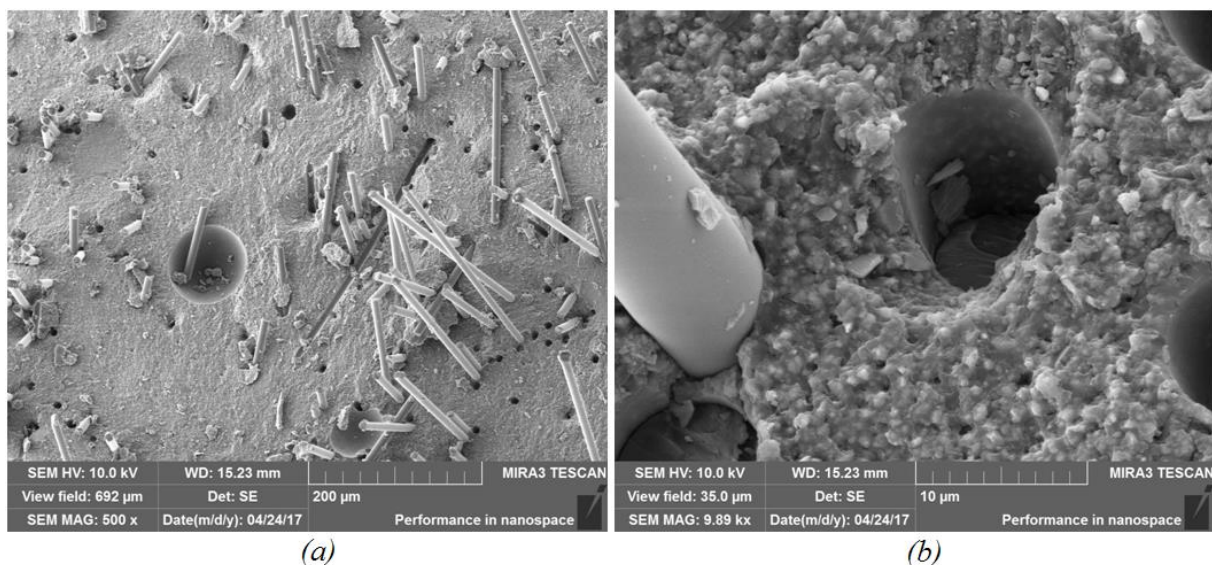
SEM snímky boli zhotovené pre sady so stredným a najvyšším plnením pre oba typy vlákien, a to S3, S5 a P3, P5.

Na Obr.39 sú vyobrazené lomové plochy telieska sady S3, ktorá obsahovala sklenené vlákna. Napriek tomu, že vlákna boli osilanizované je adhézia veľmi nízka a ich distribúcia je náhodná. Na snímke Obr.39 (b) je tiež vidieť krehký charakter konca sklenených vlákien, ktoré sa nedoformovali tak ako PVAI vlákna (Obr.41 (b)).



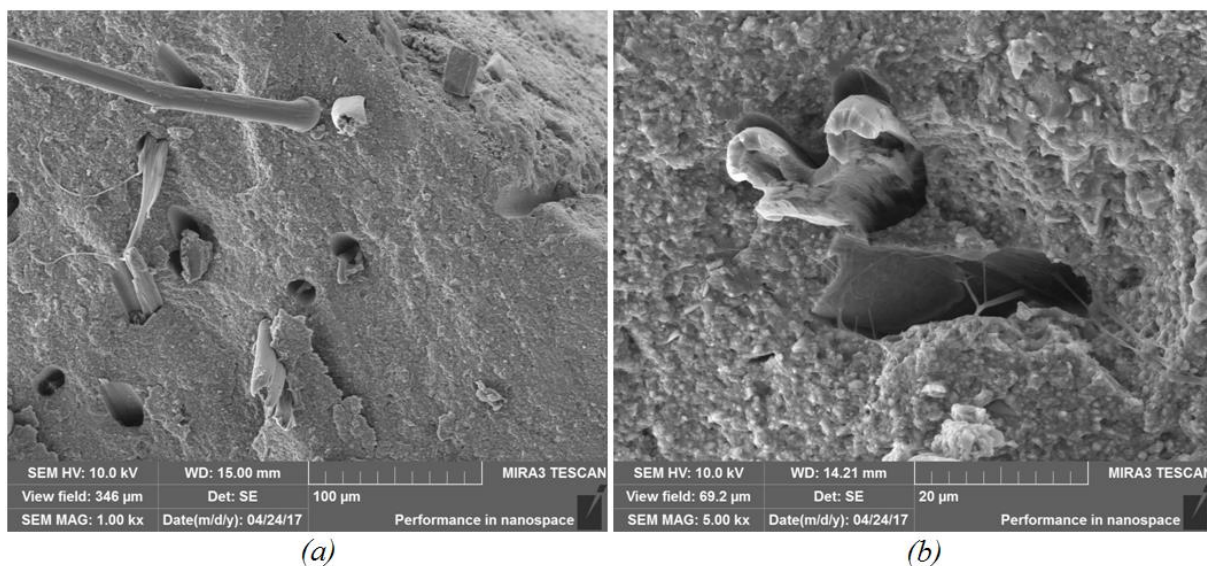
Obr.39: Lomové plochy telieska zo sady S3

Na Obr.40 je možné vidieť lomovú plochu telieska zo sady S5. Distribúcia vlákien je náhodná a taktiež je vidieť množstvo prázdnych miest, ktoré ostali po vytiahnutí vlákna, čo potvrdzuje nedostatočnú adhéziu. Sklenené vlákna potvrdili svoj krehký charakter a na Obr.40 (b) je vidieť krehký lom vlákna, ktoré sa nevytiahlo.



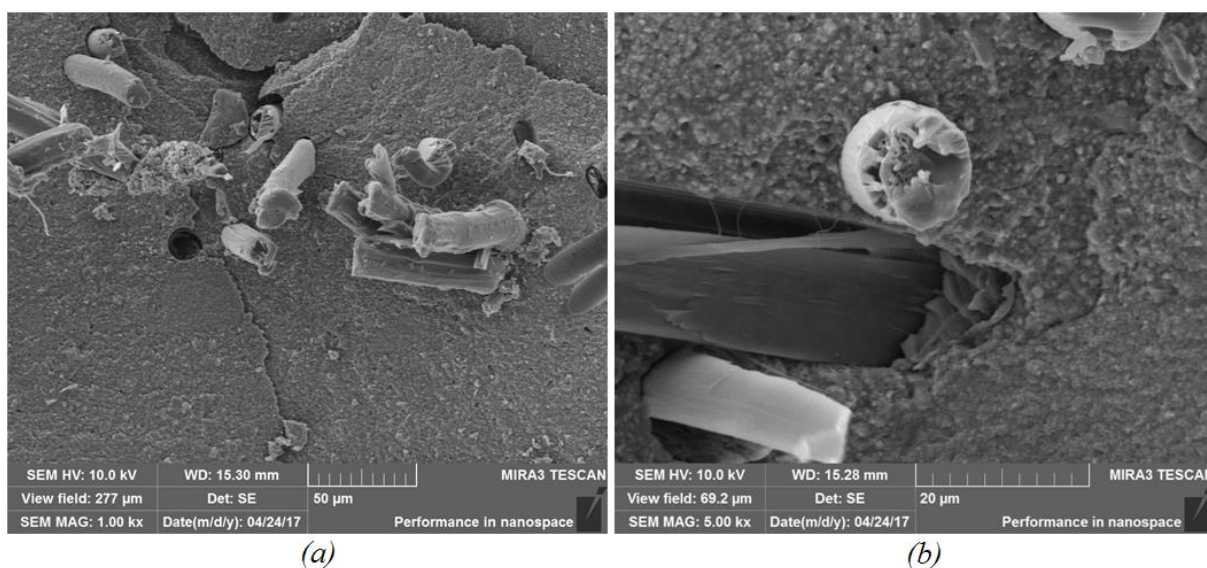
Obr.40: Lomové plochy telieska zo sady S5

Polymérne PVAI vlákna neboli napred povrchovo upravené, a teda vykazujú nízku adhéziu. Obr.41 poskytuje informáciu o veľkej deformovateľnosti vlákien. Na povrchu vlákien dochádza k vzniku fibríl v dôsledku trenia medzi matricou a vláknom. Tieto fibrily zamedzujú priamemu vytiahnutiu vlákna z matrice. PVAI vlákna sú v porovnaní so sklenenými vláknami mäkkšie a menej oteru vzdorné, čo je dôvodom prečo fibrilujú a majú tendenciu sa viac deformovať než lámať. Na Obr.41 (a) je vidno zhrubnutú časť vlákna, ktoré sa po miernom vytiahnutí pravdepodobne vrátilo späť.



Obr.41: Lomové plochy telieska zo sady P3

Lomové plochy telieska zo sady P5 je vidieť na *Obr.42*. Na snímke (a) je viditeľné ako sa vlákna zhlukovali, čo môže byť spôsobené tým, že neboli nijak napred povrchovo upravené. Taktiež je opäť vidno ich charakter, teda ich schopnosť sa viac deformovať než sklenené vlákna. Na snímke (b) je vidieť fibrily, ktoré vznikli trením o matricu a obmedzili tak vyťahovanie vlákien.



Obr.42: Lomové plochy telieska zo sady P5

4 ZÁVER

V rámci tejto diplomovej práce bolo pripravených celkom 7 typov kompozitných materiálov a bol pozorovaný vplyv ich zloženia na mechanické, viskoelastické vlastnosti a na polymeračné zmrštenie vybraných druhov materiálu. Do matrice dimetakrylatového typu bolo pridané Ba borosilikátové sklo o dvoch veľkostiach a dva typy nanosiliky. Ako vláknová výstuž boli použité krátke sklenené a PVAI vlákna.

TGA analýzou bol overený napred stanovený obsah plniva a sklenených vlákien. Obsah plniva aj výstuže takmer odpovedal teoretickej hodnote. Odchýlky sú spôsobené nehomogenitou jednotlivých kompozitných materiálov.

DMA analýzou boli stanovené viskoelastické vlastnosti pripravených kompozitných materiálov za účelom získania informácií o tom ako jednotlivé zmeny zloženia kompozitu ovplyvňujú jeho vlastnosti. Pridaním vláknovej výstuže do časticového kompozitu došlo k zvýšeniu T_g . Vlákná sa chovali ako bariéra, ktorá zhoršila mobilitu segmentov makromolekúl. Prítomnosť vlákien ma za následok zníženie maxima piku $\tan \delta$ tzn., že s nárastom objemového % vlákien, sa zosilní mezdfázove rozhranie, čo umožní efektívnejší prenos napätia a zlepši sa schopnosť kompozitu niesť napätie [39]. Dynamický modul pri 100 °C sa po pridaní anorganických sklenených vlákien do časticového kompozitu narástol napriek slabej adhézii. Najvyšší nárast dynamického modulu pri 100 °C je pozorovaný u najväčšieho podielu anorganickej zložky pri sade S5. Naopak po pridaní organických PVAI vlákien dynamický modul klesol. PVAI vlákna vykazovali slabú adhéziu, tendenciu sa zhlukovať a deformovať sa už pravdepodobne pri príprave kompozitného materiálu. Zo stále zvyšujúcim množstvom PVAI vlákien v časticovom kompozite jeho viskozita narástla a materiály mali veľmi hutnú konzistenciu, čo mohlo podporiť vznik defektov a bublín v pripravených telesách. S rastúcou teplotou došlo u všetkých kriviek dynamického modulu k poklesu. Najmenej klesol dynamický modul sady S5 s najväčším obsahom sklenených vlákien, tento materiál je stabilnejší pri vyšších teplotách.

Ďalej boli DMA analýzou skúmané aj zmeny viskoelastických vlastností vo vzorkách podrobených hydrolytickej stabilite. T_g u vzoriek po hydrolytickej stabilite narástla oproti pôvodným teplotám. Nárast bol spôsobený kontrastným účinkom adsorpcie vody (plastifikačný účinok) a dodatočnému zosieťovaniu (anti-plastifikačný účinok), ktoré prevládalo. Prípadne má rovnaký účinok aj vyplavovanie nezreagovaných monomérov zo vzoriek do vody [40]. Z tohto dôvodu dynamický modul narástol u všetkých sad oproti pôvodným hodnotám okrem sady S5, pri ktorej došlo k malému poklesu, čo môže byť spôsobené hutnej konzistenciou materiálu, a teda väčšiemu výskytu defektov v testovacích telieskach.

Trojbodovou ohybovou skúškou telies bez vrubu bol stanovený modul pružnosti a pevnosť jednotlivých materiálov. Boli sledované zmeny vlastností v závislosti na zložení, ale i to, aký vplyv má na tieto vlastnosti hydrolytická stabilita. Vplyv na nárast modulu pružnosti a pevnosti po pridaní sklenených vlákien mal až na najvyšší objemový zlomok. Pri nižších plneniach mohli byť vlákna v spojení s bublinami skôr koncentrátormi napätia a vzhľadom na malý objem v celkom objeme, slabú adhéziu a nehomogenitu materiálu nedokázali premostiť trhliny. Modul pružnosti po hydrolytickej stabilite vzrástol vďaka dodatočnému dotvrdeniu kompozitného materiálu [40]. Naopak pevnosť klesla. Penetráciou vody došlo k oslabeniu

medzifázového rozhrania a matrica mohla pri vare expandovať viac než sklené vlákna a vzniklo tak viac defektov v oblasti rozhrania vlákno-matrica, prípadne už existujúce defekty sa zväčšili. Pridaním PVAI vlákien do časticového kompozitu sa modul pružnosti nezvýšil. Modul pružnosti PVAI vlákien je sám o sebe nízky a v spojení so slabou adhéziou, dĺžke vlákien a ich tendencii sa zhľukovať to malo negatívny vplyv na nárast E . Pevnosť taktiež po pridaní polymérnych vlákien nenarástla no s obsahom vlákien sa zvýšila. SEM snímky poukazujú na výskyt jemných fibríl, na povrchu PVAI vlákien, ktoré mohli zamedzovať ich vytiahnutiu, a teda s ich zvyšujúcim množstvom mierne vrástla aj pevnosť. Po hydrolytickej stabilite došlo k nárastu oboch vlastností dodatočným dotvrdením matrice. Varom tiež mohli vlákna expandovať viac než dimetakrylátová matrica a vytiesnili tak rozhranie vlákno-matrica.

Trojbodovou ohybovou skúškou telies s vrubom bola stanovená lomová húževnatosť. Hodnota K_c s obsahom vláknovej výstuže narastala. Vláknovej výstuže potvrdila svoju schopnosť absorbovať istú mieru energie pri šírení trhliny a to aj napriek slabej adhézii oboch typov vlákien. Hodnoty K_c sú nižšie pre materiál plnený sklenenými vláknami, čo potvrdzuje ich krehkú povahu. Hodnota G_c výrazne narástla až pri najväčších objemových zlomkov vláknovej výstuže oboch typov. Pri nižších objemoch svoju úlohu zohrala aj nehomogenita materiálu a slabá adhézia a už spomínané negatívne vlastnosti, či už sklenených alebo PVAI vlákien. Najvyššie hodnoty K_c a G_c boli stanovené u sady $P5$. Trenie PVAI vlákien a časticového kompozitu je pravdepodobne vyššie než u sklenených vlákien, čo mohlo mať vplyv ako na vyťahovanie vlákien, tak aj na vznik fibríl na povrchu polymérnych vlákien, ktoré zamedzili ich vyťahovaniu z matrice. Fibrily mohli vznikať samotným pretrhnutím PVAI vlákna. Sady $S1$ a $S3$ oproti sadam $P1$ a $P3$ vykazujú vyššie hodnoty K_c . PVAI vlákna mali tendenciu sa viac zhľukovať než sklenené vlákna, čo viedlo k väčšej nehomogenite materiálu.

Polymeračné zmrštenie bolo stanovené na základe Archimedovej metódy dvojitého váženia. Po pridaní vláknovej výstuže do časticového kompozitu sa polymeračné zmrštenie ešte zvýšilo. Príčinou sú bubliny v oboch kompozitných materiáloch, ktoré mohli spôsobiť dramatické zmeny a veľké odchýlky od jednotlivých meraní a tiež slabá adhézia vlákien v oboch materiáloch. Chyby mohli byť spôsobené aj veľkou citlivosťou aparatury na okolité vplyvy a celkovo i samotnej metódy. Najvyššie polymeračné zmrštenie bolo pozorované u PVAI vlákien, ktoré boli dlhšie a viac deformovateľnejšie.

SEM snímky potvrdili nehomogenitu a slabú adhéziu medzi vláknami a matricou daných kompozitných materiálov. Snímky lomových plôch telies, ktoré obsahovali sklenené vlákna potvrdzujú ich krehký charakter a tiež snímky lomových plôch teliesok s PVAI vláknami poukazujú na ich veľkú mieru deformácie a tvorbu fibríl, v dôsledku trenia o časticové plnivo obsiahnuté v matrici. PVAI vlákna v kompozitnom materiáli mali tendenciu sa zhľukovať.

Pridaním krátkych vlákien do časticového kompozitu je možné prispieť k vylepšeniu mechanických, viskoleastických vlastností či k zmenšeniu polymeračného zmrštenia. Bolo by však nutné zefektívniť povrchovú úpravu vlákien a aj samotnú prípravu kompozitného materiálu. Pridavkom vlákien do kompozitu sa viskozita materiálu veľmi zvýšila a spracovanie takýchto materiálov v zubných laboratóriách by mohlo byť veľmi náročné.

5 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] ROTHON, R.N. *Particulate-Filled Polymer Composites*. 2nd edition. Shrewsbury, UK: Rapra Technology Limited, 2003. ISBN 1-85957-382-7.
- [2] HULL, D. a T.W. CLYNE. *An introduction to composite materials*. 2nd edition, digital version. The Pitt Building, Trumpington Street, Cambridge CB2 1RP: Cambridge University Press, 2003. ISBN 0-521-38190-8.
- [3] HALAMA, R., F. FOJTÍK, M. FUSEK, J. ROJÍČEK a L. ADAMKOVÁ. *Vlastnosti a zkoušení materiálů*. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3027-8.
- [4] JANČÁŘ, J. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Brno: Brno:VUT, 2003. ISBN 80-214-2443-5.
- [5] REPICKÁ, M. *Teplotná rozťažnosť horčíkového kompozitu spevneného vysokomodulovými uhlíkovými vláknami*. Slovenská technická univerzita v Bratislave, 2010. Vedoucí práce Ing. Nad'a Beronská PhD.
- [6] BAZHENOV, S. *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses: Mechanical Behavior of Filled Thermoplastic Polymers*. 2nd edition edited by J.Cuppoletti. InTech, 2011. ISBN 978-953-307-353-8.
- [7] JANČÁŘ, J. *Mineral Fillers in Thermoplastics I: Raw Materials and Processing*, Ed., J. Jancar, *Advances in Polymer Science Series*, Volume 139, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1999, 4.
- [8] DEARMITT, Ch. a K.D. BREESE. Filled polypropylene: a cost-performance comparison of common fillers. *Plastics, Additives and Compounding*. 2003, 3(9), 28-33. DOI: 10.1016/S1464-391X(01)80252-X.
- [9] LIANG, Ji-Zhao. Reinforcement and quantitative description of inorganic particulate-filled polymer composites. *Composites Part B: Engineering*. 2013, vol. 51, s. 224-232. DOI: 10.1016/j.compositesb.2013.03.019.
- [10] SCHRIEBER, H.P. a G. AKOVALI. *The Interfacial Interactions in Polymeric Composites: Aspects of Component Interactions in Polymer Systems*. Springer Netherlands, 1993. ISBN 978-94-011-1642-8.
- [11] CHEN, L.S., Y.W. MAI a B. COTTERELL. *Polymer Engineering science*. 1989, p. 505.

- [12] PUKÁNSZKY, B. *Particulate filled polypropylene: structure and properties*. Edited by J. Karger-Kocsis. London: Chapman and Hall, 1995. ISBN 978-94-011-0523-1.
- [13] FU, Shao-Yun, Xi-Qiao FENG, Bernd LAUKE a Yiu-Wing MAI. Effects of particle , particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. *Composites Part B: Engineering*. 2008, vol. 39, issue 6, s. 933-961. DOI: 10.1016/j.compositesb.2008.01.002.
- [14] KAMALBABU, P. a G.C. KUMAR. Effects of Particle Size on Tensile Properties of Marine Coral Reinforced Polymer Composites. *Procedia Materials Science*. 2014, 5, Pages 802-808. DOI: 10.1016/j.mspro.2014.07.331.
- [15] SHELESH-NEZHAD, A.Z. a K. ZAKARIA. Quantifying the particle size and interphase percolation effects on the elastic performance of semi-crystalline nanocomposites. *Computational Materials Science*. 2016, 117(May 2016), Pages 502–510. DOI: 10.1016/j.commatsci.2016.02.026.
- [16] WANG, F., L.T. DRZAL, Y QIN a Z. HUANG. Enhancement of fracture toughness, mechanical and thermal properties of rubber/epoxy composites by incorporation of graphene nanoplatelets. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2016, 87(August 2016), Pages 10-22. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.04.009.
- [17] MÓCZÓ, J. a B. PUKÁNSZKY. Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2008, 5(4), 535-563. DOI: 10.1016/j.jiec.2008.06.011
- [18] FOWKES, F.M. (ed.). Calculation of Work of Adhesion by Pair Potential Summation. *Hydrophobic Surfaces*. 1969, 155, 151-163. DOI: 10.1016/B978-0-12-395594-4.50021-X.
- [19] PUKÁNSZKY, B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future. *European Polymer Journal*. 2005, vol. 41, issue 4, s. 645-662. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.10.035.
- [20] DE, S. K.; WHITE, J. R. *Short fibre-polymer composites*. Woodhead Publishing, 1996. ISBN 1855732203. 260 p.
- [21] MALLICK, P. K. Particulate and short fiber reinforced polymer composites. *In Comprehensive Composite Materials*. Elsevier, 2000. Volume 2, pp. 291–33.
- [22] WEI, Z. G.; SANDSTRÖM, R.; MIYAZAKI, S. Shape memory materials and hybrid composites for smart systems: Part II Shape-memory hybrid composites. *Journal of Materials Science*. 1998, 33, pp. 3763–3783 p.

- [23] PRASAD, D.S. a Ch. SHOBA. Experimental evaluation onto the damping behavior of Al/SiC/RHA hybrid composites. *Journal of Materials Research and Technology*. 2016, 5(2), 123-130. DOI: 10.1016/j.jmrt.2015.08.001.
- [24] HARIHARAN, A.B.A. a H.P.S.A. KHALIL. Lignocellulose-based Hybrid Bilayer Laminate Composite: Part I - Studies on Tensile and Impact Behavior of Oil Palm Fiber-Glass Fiber-reinforced Epoxy Resin. *Journal of Composite Material*. 2005, 39(8), 663-684. DOI: 10.1177/0021998305047267.
- [25] FU, S., G. XU a Y. MAI. On the elastic modulus of hybrid particle/short-fiber/polymer composites. *Composites Part B: Engineering*. 2002, 33(4), 291-299. DOI: 10.1016/S1359-8368(02)00013-6.
- [26] KIM, Hyunryung, Lihua CHE, Yoon HA a WonHyoung RYU. Mechanically reinforced electrospun composite silk fibroin nanofibers containing hydroxyapatite nanoparticles. *Materials Science and Engineering: C*. 2014, (vol. 40): 324-335. DOI: 10.1016/j.msec.2014.04.012. ISSN 09284931.
- [27] ANUSAVICE, K. *Phillips' Science of Dental Materials*. 11th edition. St. Louis, Missouri: Saunders, 2002. ISBN 0-7216-9387-3.
- [28] KHAN, A.S., M.T. AZAM, M. KHAN, S.A. MILAN a I.U. REHMAN. An update on glass fiber dental restorative composites: A systematic review. *Materials Science and Engineering: C*. 2015, 47(February 2015), 26-39. DOI: 10.1016/j.msec.2014.11.015.
- [29] PADIPATVUTHIKUL, P., F.D. JARAD a L. MAIR. Determination of surface and subsurface fatigue damage in dental composites. *Wear*. 2010, 268(11-12), 1483-1489. DOI: doi.org/10.1016/j.wear.2010.02.025.
- [30] FERRACANE, J. L. Is the wear of dental composites still a clinical concern? Is there still a need for in vitro wear simulating devices? *Dental materials*. 2006, 2006(22), 689-692. DOI: 10.1016/j.dental.2006.02.005.
- [31] WATTS, D. a N. SILIKAS. *Dental hard tissues and bonding interfacial phenomena and related properties.: In Situ Photo-Polymerisation and Polymerisation-Shrinkage Phenomena..* Berlin: Springer, 2005, s. 123-154. ISBN 978-3-540-23408-1.
- [32] LOVELL, Lale G., Jeffrey W STANSBURY, Demetrios C. SYRPES a Christopher N. BOWMAN. Effect of composition and reactivity on the reaction kinetics of dimethacrylate/dimethacrylate copolymerizations. *Macromolecules*. 1999, č. 32, s. 3913-3921.

- [33] SUN, G.J. a K.H. SAE. Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitizers for visible light cured dental resin composites. *Polymer*. 2000, 41(16), 6205-6212. DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00832-0.
- [34] FREILICH, M.A., J.C. MEIERS, J.P. DUNCAN a A.J. GOLDBERG. *Fiber-reinforced composites in clinical dentistry*. Hong Kong: Quintessence books, 2000. ISBN 0867153733.
- [35] MENTL, V.: *Degradační procesy a životnost: problematika křehkého lomu, přednáška*, ZČU-Plzeň, 2008
- [36] ANDERSON, T. *Fracture mechanics: fundamentals and applications*. 3rd ed. BocaRaton: CRC Press, c2006. ISBN 978-1-4200-5821-5.
- [37] BROWN, Roger. *Handbook of polymer testing: physical methods*. New York: Marcel Dekker, c1999. *Plastics engineering* (Marcel Dekker, Inc.), 50. ISBN 0824701712.
- [38] *Griesermbs* [online]. [cit. 2017-04-24]. Dostupné z: <http://www.griesermbs.com/en/products/laboratory-pilot-planetary-mixer/>
- [39] MANOHARAN, S., B. SURESHA, G. RAMADOSS a B. BHARATH. Effect of Short Fiber Reinforcement on Mechanical Properties of Hybrid Phenolic Composites. *Journal of Materials*. 2014, 2014(Article ID 478549), 9 pages. DOI: 10.1155/2014/478549.
- [40] PEGORETTI, A. a C. MIGLIARESI. Effect of hydrothermal aging on the thermo-mechanical properties of a composite dental prosthetic material. *Polymer Composites*. 2002, 23(3), 342-351. DOI: 10.1002/pc.10436.

6 ZOZNAM SYMBOLOV A SKRATIEK

2D	dvojdimenzionálny
3D	trojdimenzionálny
BIS-EMA	etoxylovaný 2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3-metakryloyloxy-propoxy)- fenyl]propan
BIS-GMA	2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3-metakryloyloxypropoxy)-fenyl]propan
CTOD	konceptia roztvárania trhliny
CQ	camphorquinone
DMA	dynamicko-mechanická analýza
DMAEMA	dimetylaminoetyl metakrylát
EPLM	elasticko-plastická lomová mechanika
FRC	vláknamí vystužené kompozitné materiály
LAA	laminte analogy approach
LED	svetlo emitujúce diódody
LELM	lineárna elastická lomová mechanika
MMA	metylmetakrylát
PAC	lampy s plazmovým oblúkom
PPD	1-fenyl-1,2-propandionu
PP	polypropylén
PVAL	polyvinylalkohol
PVC	polyvinylchlorid
QTH	kremenná žiarovka
ROHM	rule of hybrid mixtures
SEM	skenovacia elektronová mikroskopia
SIMS	sekundárna iónová hmotnostná mikroskopia
SMC	sheet moulding compaund
TEGDMA	trietyléneglykol dimetakrylát
TGA	termogravimetrická analýza
UDMA	1,6-bis-[2-metakryloyloxykarbonylamino]-2,4,4-trimetylhexan
UV	utra-violet
XPS	fotoelektrónová spektroskopia
Ba	bárium
Sr	stroncium
Zr	zirkón
k_t	rýchlostne konštanty terminácie
k_p	rýchlostne konštanty proagácie
R	konštantá úmernosti
R_r	fotoiniciator
φ	kvantový výťažok iniciácie
I_a	intenzita svetla absorbovaného fotoiniciátorom
β	časť molekúl excitovaného komplexu

k_a	rýchlostná konštanta pre vznik excitovaného komplexu
ε_Q	molárny extičný koeficient
A	fotoreduktant
M	monoméne jednotky
$[A]$	koncentrácia DMAEMA
$[Q]$	koncentrácia CQ
$[M]$	koncentrácia monoméru
R_i	rýchlosť iniciácie
R_p	rýchlosť propagácie
$[M^*]$	koncentrácia makroradikálov
DC	stupeň konverzie
M_0	koncentrácia metakrylátových skupín pri iniciácii
σ_{max}	napätie
c	dĺžka
r	priemer
K_c	kritická hodnota lomovej húževnatosti
G_c	kritická rýchlosť uvoľňovania energie
E	modul pružnosti
F	pôsobiaci sila
F_{max}	maximálna pôsobiaci sila
h	šírka vzorky
b	hrúbka vzorky
$f(x)$	geometrický faktor
a	hlĺbka vrubu
Φ	energetický kalibračný faktor
U	rázová energia
T_g	teplota skelného prechodu
L_c	kritická dĺžka vlákna
$w\%$	hmotnostné %
$\varphi\%$	objemové %