

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

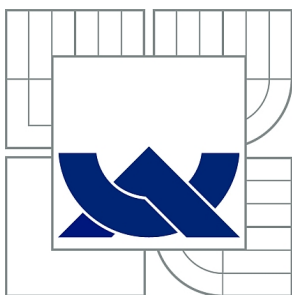
VLIV PODMÍNEK PŘÍPRAVY NA STRUKTURU A VLASTNOSTI
HYBRIDNÍCH SVĚTLEM TVRDITELNÝCH KOMPOZITŮ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

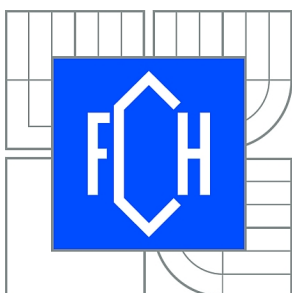
NINA ŠKRINIAROVÁ

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV PODMÍNEK PŘÍPRAVY NA STRUKTURU A VLASTNOSTI HYBRIDNÍCH SVĚTLEM TVRDITELNÝCH KOMPOZITŮ

EFFECT OF PREPARATION CONDITIONS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF
HYBRID LIGHT CURING COMPOSITES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

NINA ŠKRINIAROVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. JOSEF JANČÁŘ, CSc.

BRNO 2012



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0704/2011	Akademický rok: 2011/2012
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Nina Škriniarová	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Vliv podmínek přípravy na strukturu a vlastnosti hybridních světlem tvrditelných kompozitů

Zadání bakalářské práce:

Cílem práce je provedení a vyhodnocení série experimentů zkoumajících vliv podmínek míšení a dávkování komponent na strukturu a vlastnosti hybridních polymerních kompozitů pro odolné zubní výplně. Studentka provede literární rešerši problematiky homogenizace vysoceviskózních systémů a vliv sekvence dávkování komponent a procesních parametrů (teplota, čas, otáčky, případně typ míchadla) na homogenitu disperze anorganických inkluzí a na výsledné statické mechanické vlastnosti připravených materiálů. Vyhodnocení proběhne na základě použití současných modelů dispergace pevných inkluzí ve vysokoviskózních ne-newtonských kapalinách.

Termín odevzdání bakalářské práce: 4.5.2012

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

Nina Škriniarová
Student(ka)

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2012

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Účelem této bakalářské práce bylo provést a vyhodnotit sérii experimentů, zaměřených na objasnění vlivu podmínek míšení a dávkování komponent na strukturu a vlastnosti hybridních polymerních kompozitních materiálů určených pro odolné zubní výplně. Bylo navrženo několik způsobů přípravy a následně byly měřeny vybrané mechanické vlastnosti připravených vzorků. Do matrice byla přidána krátká neformovatelná polymerní vlákna v kombinaci s částicovým plnivem s různou velikostí částic plniva. Jako matrice byla použita polymerní, světlem tvrditelná směs monomerů na bázi uretandimetakrylátu ve směsi s dodekandioldimetakrylátem. U připravených vzorků byly změřeny tahové deformační křivky. Morfologie připravených kompozitů byla sledována pomocí fraktografie lomových ploch za pomoci skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Jednotlivé sady vzorků byly vyhodnoceny srovnáním parametrů tahových křivek a morfologie pozorované na snímcích ze SEM. Na základě srovnání výsledků experimentů s vlastnostmi předpovězenými existujícími modely byl vyhodnocen nejlepší postup míšení a dávkování komponent.

ABSTRACT

The purpose of this thesis was to implement and evaluate series of experiments focused on the impact of mixing conditions and component dispensing on the structure and properties of hybrid polymer composite materials for resistant dental fillings. There were suggested some preparation methods and subsequently some mechanical properties of prepared samples were measured. Short non-formable polymer fibers in combination with filler particles of various particle sizes were added into the matrix. As matrix a polymer, light curable monomer mixture based on urethandimethacrylate and dodecandioldimethacrylate was used. Tensile deformation curves of prepared samples were measured. Morphology of prepared composites was observed by surface fractography using scanning electron microscopy (SEM). Samples were evaluated by comparing of tensile curves and morphology observed on SEM slides. The best way of component mixing and dispensing was evaluated based on comparison of experiment results and properties predicted by existed models.

KLÍČOVÁ SLOVA

Světlem tvrditelný kompozit, hybridní kompozit, dentální materiály, fotopolymerace, vysoce viskózní systémy.

KEYWORDS

Light curing composite, hybrid composite, dental materials, photopolymerization, high-viscosity systems.

ŠKRINIAROVÁ, N. *Vliv podmínek přípravy na strukturu a vlastnosti hybridních světlem tvrditelných kompozitů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 46 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Josef Jančář, CSc..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Vliv podmínek přípravy na strukturu a vlastnosti hybridních světlem tvrditelných kompozitů jsem vypracovala samostatně, pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsem všechny správně a úplně citovala na konci práce. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla poděkovat především vedoucímu své bakalářské práce prof. RNDr. Josefu Jančářovi, CSc. za účinnou, metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce. Ráda bych také velmi poděkovala Ing. Petru Poláčkovi, Ph.D, za časté konzultace a odborné vedení, obzvláště při provádění experimentů.

.....

podpis studenta

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	7
2.1	Kompozitní materiály.....	7
2.1.1	Krátkovláknové kompozity.....	7
2.1.1.1	Mechanismus vyztužení krátkými vlákny	8
2.1.1.2	Vlákna.....	9
2.1.3	Částicové kompozity.....	10
2.1.4	Hybridní kompozity	10
3.	Dentální kompozitní materiály.....	13
4.	Zpracování polymerních kompozitních materiálů	15
4.1	Zpracování plněných termoplastů	16
4.2	Vysoce viskózní systémy	17
4.2.1	Pravidla pro míšení kompozitních materiálů	18
4.2.2	Interakce částic v plněných plastech	18
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
5.1	Materiály	21
5.2	Příprava kompozitních materiálů	21
5.2.1	Schéma přípravy vzorků	22
5.2.2	Příprava zkušebních těles.....	22
5.3	Metody	24
5.3.1	Měření lomové houževnatosti.....	24
5.3.2	Skenovací elektronová mikroskopie	24
5.3.3	Teoretické výpočty modulu pružnosti kompozitů	24
6	VÝSLEDKY A DISKUZE	26
7	ZÁVĚR.....	42
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	43
9	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	46

1 ÚVOD

Matka příroda užívá svou moudrost po miliony let k vyprodukování života a prostředí okolo nás. Většina naší inspirace proto pochází hlavně z přírodních zákonů. Například indiánské vesnice i dnes používají bahno vyztužené stébly různých rostlin ke stavbě svých chýší. Za přírodní kompozitní materiál můžeme považovat i dřevo, které je jedním z nejstarších konstrukčních materiálů, které člověk využívá, dokonce i dnes se dřevo pokládá za extrémně hodnotný materiál. Dřevo je lehké, snadno opracovatelné, je dobrým izolačním materiálem, teplým na dotek. To, že jsou kompozity všude, kam se podíváme, nám připomíná i fakt, že je nalezneme dokonce i v našem těle v podobě kostí. Síla kostí pochází z vápníku v nich obsaženém. Až po 50 letech lidské tělo ztrácí vápník. Tato ztráta vápníku vede k osteoporóze, kvůli které jsou kosti křehké a lámou se [1].

Inspirace pocházející z přírodních kompozitních materiálů nutí člověka přemýšlet nad materiálem, napodobujícím strukturu těchto přírodních kompozitů tak, aby byl člověk schopen vytvořit odolnější materiály. Tyto snahy se projevují v různých odvětvích průmyslu i každodenním životě člověka. Jedním z rychle se rozvíjejících odvětví, ve kterém se využívají stále nové kompozitní materiály je i restorativní stomatologie.

Materiály pro restorativní stomatologii jsou známy už z doby 500 let před Kristem, kdy je začali využívat Etruskové, kteří používali zlato k výrobě prvních zubních můstků. V prvním století našeho letopočtu byly shnilé zuby plněny roztaveným kovem, k usnadnění jejich vytažení a k udržení neporušeného zubu během procedury. Až přibližně v 15. století našeho letopočtu se v Itálii začaly používat tenké plátky zlata k opravám zubních ploch. Zanedlouho na to, se začal používat vosk k vytvoření modelu dásně nebo zubů. K tomuto modelování se používala taktéž guma. Tyto modely byly používány k řezání náhrad chrupu ze slonové kosti nebo zvířecích kostí. Vývoj materiálů pokračoval i v 17. století, kdy se poprvé použil porcelán k vytvoření umělého zubu. Dalším významným objevem byl amalgám, který se používá dodnes. Možná jeden z nejskvělejších objevů, z kterého mělo prospěch celé lidstvo a nejen stomatologický průmysl, byl objev syntetických pryskyřic, jako je například akrylová pryskyřice. Tento objev byl učiněn kolem roku 1940. Tyto polymery nebo plasty mohly být poté eventuálně použity téměř v každém aspektu lidského života.

Období kolem roku 1980 přineslo další objevy v oblasti lepení dentinu, kompozitních materiálů a keramických materiálů. Kromě toho bylo dalším krokem zavedení na světlo tuhoucích podložek, tmelů povrchu zubních náhrad a dalších variant ortodontických drátů. Tento rozvoj pokračuje dodnes, kdy je finanční zisk z objevu nového odolnějšího materiálu podmíněn i jeho estetickou stránkou [2].

V této práci bude studován vliv způsobu přípravy na strukturu a vlastnosti hybridních světlem tvrditelných kompozitů. Jednotlivé komponenty materiálů budou zvoleny s ohledem na aplikaci pro odolné zubní výplně.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Kompozitní materiály

Strukturní materiály můžeme rozdělit do čtyř základních kategorií: kovy, polymerní materiály, keramika a kompozitní materiály. Kompozitní materiály se skládají ze dvou a více materiálů, které jsou navzájem nerozpustné a liší se chemickým složením [3].

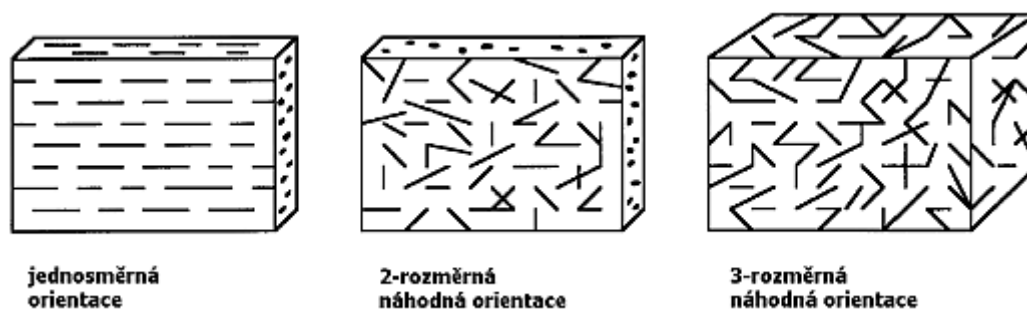
Abychom mohli materiál nazývat kompozitním, musí tento materiál splňovat ještě další tři kritéria. Zaprvé, všechny složky musí být přítomny v dostatečných množstvích, větších než 5 %. Za druhé, pouze pokud fáze daných složek mají odlišné vlastnosti a z tohoto důvodu jsou vlastnosti kompozitu znatelně odlišné od vlastností jednotlivých složek, můžeme tyto materiály označovat jako kompozitní. Za třetí, syntetické kompozitní materiály jsou obvykle produkovány mícháním a spojováním složek různými prostředky, tudíž slitina, obsahující dvě fáze mikrostruktury, jež je produkována během tuhnutí homogenní taveniny či následným tepelným zpracováním, není klasifikována jako kompozitní materiál [4].

Mnoho kompozitních materiálů je složeno pouze ze dvou fází. Jednu fázi nazýváme matrice, která je kontinuální a obklopuje další fázi, často nazývanou dispergovaná neboli rozptýlená fáze. Pro různé typy matrice můžeme tuto rozptýlenou fázi nazývat plnivem nebo výtzuží. Vlastnosti kompozitu jsou funkce a vlastnosti složek fází, jejich relativní množství a rozložení plniva. Rozložením plniva je myšlen tvar částic, jejich velikost, distribuce a orientace [5].

2.1.1 Krátkovláknové kompozity

Úspěch vláknových kompozitů vyplývá z využití vynikající pevnosti, tuhosti a nízké hustoty vláken. Když jsou vlákna krátká, nemůžeme již dále předpokládat, že napětí ve vláknech je stejné, jako v matrici. Polymerní kompozity vyztužené krátkými vlákny kombinují dobré mechanické vlastnosti s poměrně snadným zpracováním. Krátkovláknové kompozity jsou takové kompozity, u nichž je aspektní poměr menší než 100.

Aspektní ζ poměr je parametr, který lze spočítat z poměru délky vlákna a jeho průměru. Při namáhání vlákny vyztuženého kompozitu hraje velkou roli i orientace vláken. V závislosti na tloušťce dílu a metodě zpracování může být orientace vláken v krátkovláknových kompozitech náhodná dvojrozměrná či trojrozměrná (Obr. 1). Plně jednosměrné orientace krátkých vláken může být také dosaženo, ale tyto kompozity ve většině případů nenachází komerční využití. Vlastnosti krátkovláknových kompozitů charakterizuje jedna ze základních veličin, kterou je objemový zlomek. Tato veličina slouží ke srovnání chování různých kompozitů (typ vláken, adheze atd.) při srovnatelném obsahu vláken. Vzhledem k odlišným hustotám matic a vláken, je objemový zlomek vhodnějším vyjádřením struktury než zlomek hmotnostní [6].



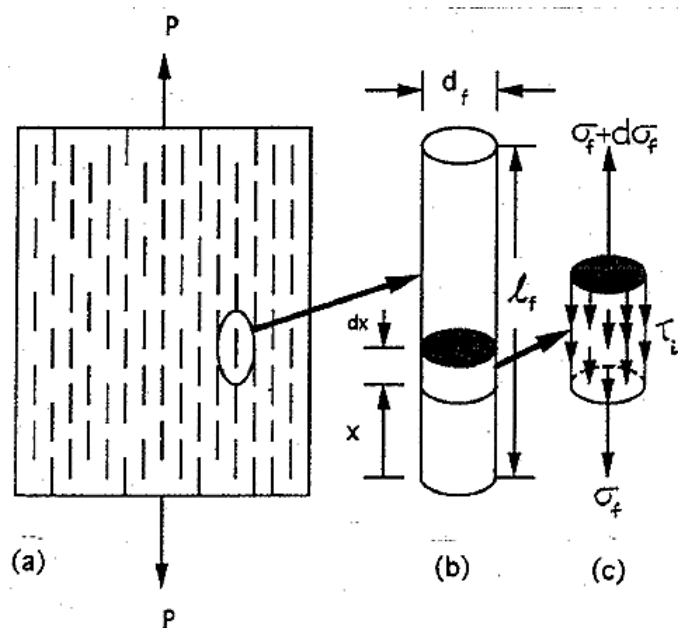
Obr. 1: Orientace vláken v krátkovláknových kompozitech [9]

V kompozitech nepůsobí zatížení přímo na vlákna, ale je zaváděno do matrice a přenášeno do vláken jednak prostřednictvím konců vláken a také válcovým povrchem vlákna v okolí jeho konců. U krátkovláknových kompozitů nemohou být účinky konců vláken zanedbány, takže jsou vlastnosti kompozitu funkcí délky vlákna. Pevnost vláken roste se zmenšujícím se průřezem, protože přirozené defekty se také zmenšují. Tahová pevnost vlákna závisí na jeho délce. Části vzniklé porušením vlákna mají větší pevnost než původní vlákno, protože k lomu vlákna došlo v místě jeho defektu. Elementární vlákna jsou sružena do pramenů a ty do pramenců (angl. roving). Krátká vlákna lze také vyrobit sekáním pramenů a rovingů („chopped fibers“) [7, 8].

2.1.1.1 Mechanismus vyztužení krátkými vlákny

Pokud je polymer vyztužený jednosměrně orientovanými krátkými vlákny a namáhán ve směru vlákna, přenos napětí z matrice k vláknům je uskutečněn smykovým napětím na rozhraní vlákna a matrice (Kelly a Davies, 1965). Zdrojem mezifázového smykového napětí je rozdílná deformace vlákna a matrice. Mezifázové smykové napětí působí v podélném směru vlákna, kolem jeho obvodu (Obr. 2). Hodnota mezifázového smykového napětí se zvyšuje směrem ke koncům vlákna, ale rychle klesá k téměř nulovým hodnotám směrem ke středu délky vlákna. Na druhé straně hodnota normálového napětí je velmi nízká na koncích vlákna a směrem ke středu délky vlákna se tato hodnota zvyšuje. Rozdělení normálového napětí v krátkém vlákně je nerovnoměrné podél jeho délky. Oproti tomu je rozdělení normálového napětí v kontinuálním vlákně rovnoměrné podél celé jeho délky.

Vyztužující účinek má několik podmínek. První podmínkou je, aby vyztužující vlákna byla pevnější než matrice. Druhou podmínkou je vyšší tuhost vyztužujícího materiálu než matrice. Třetí podmínkou je, že se matrice nesmí porušit dříve než vlákno. Ve vlákny vyztužených plastech lze vlákna v rovině vrstvy uložit do všech směrů. Při tahovém namáhání jsou extrémními případy jejich uložení, směr namáhání a příčný směr. Vyztužující účinek je maximální při uložení vláken ve směru zatížení, zatímco vlákna uložena kolmo ke směru zatížení zeslabují kompozit, tj. jeho pevnost je nižší než pevnost samotné pryskyřice [8, 9].



Obr. 2: Napětí ve vlákně kompozitu vyztuženého jednosměrně orientovanými krátkými vlákny: a) podélné tahové namáhání kompozitu, b) izolované krátké vlákno, c) normálové napětí a mezifázové smykové napětí v infinitezimálním úseku podél délky krátkého vlákna [9]

2.1.1.2 Vlákna

V dnešní době existuje široká škála vláken s rozdílnými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi, díky kterým mohou být použita jako výtuz do kompozitních materiálů. V řadě vláknových výtuz můžeme předpokládat různou geometrii, která přirozeně charakterizuje dvě úrovně, které musíme zvažovat při geometrickém popisu. Tvar jednotlivých vláken a jejich distribuce v matrici. Jednotlivá vlákna mohou být rozdělena do dvou podskupin [10]:

- a) diskrétní vlákna oddělená jedno od druhého
- b) sestavy vláken často vyrobeny ve svazcích, každé s průměrem 10 μm nebo méně.

Skleněná vlákna z bezalkalické skloviny jsou vynikajícím elektrickým izolantem s vysokou prostupností pro záření, proto se označují jako E-vlákna (elektrická) a jejich sklovina jako E-sklovina. Je to nejčastěji používaný druh skloviny pro výrobu vláken, který postupně jako standardní typ obsadil téměř 90 % trhu. Krátká skelná vlákna jsou vyráběna odsekáváním nebo řezáním kontinuálního pramene či svazků skelných vláken na délky 3,2; 6,4; 12,7 nebo 25,4 mm. Kratší vlákna se používají pro technologii výroby injekčním vstřikováním a delší vlákna pro technologii lisování.

Aramidová vlákna (p-fenylen tereftalamidová - Kevlar®) jsou vlákna na bázi lineárních organických polymerů, jejichž kovalentní vazby jsou orientovány podle osy vlákna. Předností těchto vláken je vysoká pevnost a tuhost. Aramidová vlákna se mohou zpracovávat se všemi běžnými reaktivními pryskyřicemi i termoplasty. Další vlastností aramidových vláken je záporný součinitel teplotní a délkové roztažnosti ve směru vláken. Nevýhodou

je, že aramidová vlákna jsou hydrofilní. Absorbují až do 7 % vlhkosti. Vlhkost ovlivňuje pevnost spoje mezi vláknem a matricí, proto musí být vlákna předem vysušena. Absorbovaná vlhkost neovlivňuje pouze pevnost spoje vlákna s matricí, ale i pevnost vlastního vlákna. Adheze aramidových vláken je často nižší než u ostatních vláken. Kevlarová vlákna se povrchově upravují například kyselinou fosforečnou. Kevlar ve formě krátkých vláken je vhodný pro všechny kompozitní systémy zahrnující především polyestery, epoxidové pryskyřice a uretany [6].

KURALON KII™ je typ syntetického vlákna na bázi polyvinyalkoholu, které se vyrábí procesem zvlákňování gelu, vyvinutého firmou Kuraray. Tato vlákna existují ve dvou variantách – rozpustné a nerozpustné ve vodě. Jsou používána jako speciální přísada vyztužující cement a beton místo azbestu, jako vyztužující materiál při zvlákňování přírodních vláken a netkaných textilií rozpustných ve vodě, v separátorech alkalických baterií, jako výztuž pneumatik a na výrobu lan a rybářských sítí [11].

2.1.3 Částicové kompozity

Částicové kompozity s polymerní matricí mají dlouhou historii a neustále přibývají nové. Důležitý je účel, za jakým je potřeba částicový kompozit navrhnout. Požadavky na materiál by měly zahrnovat cenu, čistotu materiálu, velikost částic plniva, tvar, hustotu, tvrdost, optické a tepelné vlastnosti. Primární zdroj těchto informací by měl mít dodavatel plniva, ačkoli nejčastěji jsou data od výrobce či dodavatele neúplná [12].

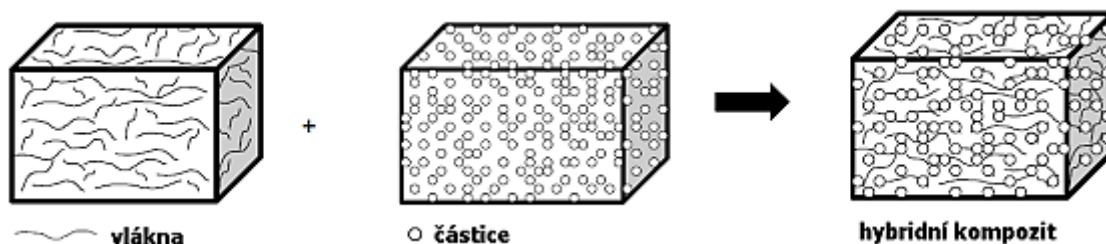
Částicový kompozit má větší modul pružnosti v tahu, tvarovou stálost za tepla, tepelnou vodivost, menší smrštění při chladnutí z teplot zpracování a tepelnou roztažnost než polymer. U navlhavých polymerů (polyamidy) částice zmenšují rozměrové změny způsobené absorpcí vody. Částice zlepšují vlastnosti polymeru a nejedná se tedy o pouhé plnivo, mající za úkol ušetřit dražší polymer. Částice jsou většinou vyrobeny mikromletím anorganických materiálů. Složením jsou to především hlinitokřemičitany (mstek, kaolín), vrstevnaté hlinitokřemičitany (slídy) a uhličitany (vápenec a těživec). Jako další se ovšem dají použít různé druhy pyrogenní siliky a také např. barnaté sklo [13].

Důležitým parametrem, který určuje výsledné vlastnosti částicového kompozitu je také velikost částic plniva. U některých plniv, jako je pyrogenní silika taktéž velikost částic určuje vzhled kompozitu. Konkrétně u pyrogenní siliky platí, že čím jsou její částice menší, tím je materiál transparentnější a vyztužení kompozitu lepší.

2.1.4 Hybridní kompozity

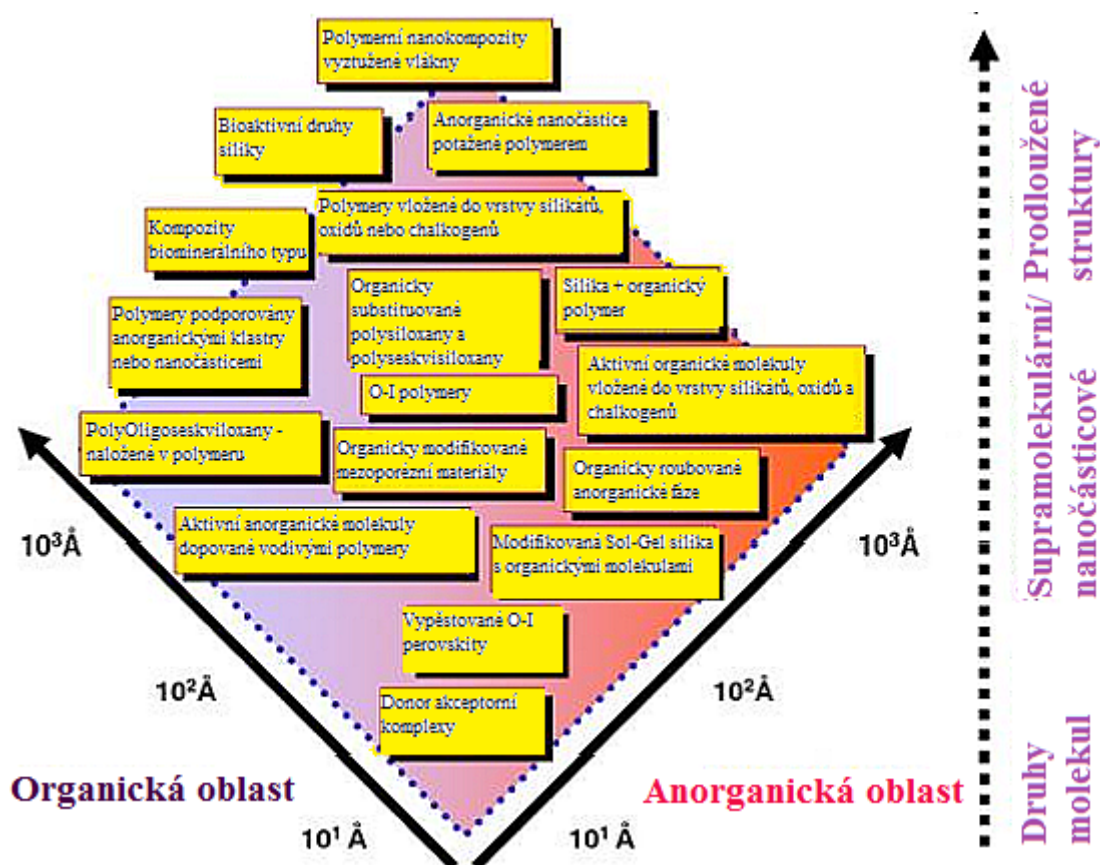
Termín „hybrid“ je řecko-latinského původu. Toto slovo znamená vzniklý křížením, smíšením. Tento termín je nejhojněji užíván v biologii ve významu křížení rostlinných nebo živočišných druhů. Termín hybridní materiál je užíván pro mnoho odlišných systémů k překlenutí široké oblasti různých materiálů. Nejširší definice zní, že hybridní materiál je materiál, který zahrnuje dvě komponenty smíchané na molekulární úrovni. Nejčastěji jedna z těchto sloučenin je anorganická a druhá přirozeně organická [14].

Za hybridní kompozity se většinou označují kompozity obsahující více než jeden typ plniva (výztuže) nebo kompozity obsahující více než jeden typ matrice popř. kombinace obou těchto možností v jednom kompozitním materiálu. Kombinováním výztuží (při použití hybridních kompozitů) lze dosáhnout cílové mechanické vlastnosti, což je velká výhoda oproti klasickým kompozitům. Díky hybridizaci materiálu lze docílit zvýšení pevnosti, lomové houževnatosti a tuhosti spolu s redukcí hmotnosti a ceny [15].



Obr. 3: Schematické znázornění tvorby hybridního kompozitu [9]

Když přijde na formální klasifikaci hybridních materiálů, mají tyto materiály tendenci se přísně bránit kategorizaci. Jejich škála je příliš velká a stále narůstá a mělo by být možné je systematicky zařadit do určité skupiny. Obrázek 4 se snaží ukázat jak tuto škálu rozdělit na obecné typy hybridních materiálů, které lze poté dělit do dimenze organických a anorganických hybridních materiálů [16].



Obr. 4: Schematické znázornění rozdělení hybridním materiálů v dimenzi anorganických a organických materiálů [16]

Yilmazer studoval hybridní vstříkované kompozity s akrylonitril-butadien-styrenovou (ABS) matricí obsahující krátká skelná vlákna a částice skla, přičemž bral v úvahu efekt celkového obsahu výztuže a plniva (krátkých skelných vláken a částic skla) a poměru obsahu skelných vláken k celkovému obsahu výztuže a plniva na mechanické vlastnosti hybridních kompozitů. Když je tento poměr vysoký, znamená to, že poměr obsahu částic skla k celkovému obsahu výztuže a plniva je nízký, pevnost v tahu a ohybu se zpočátku zvyšuje se zvyšujícím se celkovým obsahem a plniva a později dosáhne konstantní hodnoty při relativně vysoké hodnotě celkového obsahu. Když je poměr obsahu skelných vláken k celkovému obsahu výztuže a plniva nízký, tj. když poměr obsahu částic skla k celkovému obsahu výztuže a plniva je vysoký, pevnost v tahu a ohybu se snižuje se zvyšujícím se celkovým obsahem výztuže a plniva [17].

Přidání tuhé výztuže (skelná vlákna, uhličitán vápenatý, mastek, wollastonit atd.) k polypropylenu (PP) způsobí značné snížení tažnosti a rázové houževnatosti. Rovnováhy mezi pevností a houževnatostí může být dosaženo přidáním elastomerních částic a tuhé výztuže do PP. Hybridní PP kompozity nachází uplatnění v automobilovém průmyslu.

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

Nair a kolektiv studovali odolnost hybridního kompozitu PA 6,6/ABS vyztuženého skelnými vlákny vůči lomu. Zjistili, že skelná vlákna podporují tvorbu smykových pásů v matrici a urychlují iniciaci a propagaci lomu ve směsi polymerů.

Jančář prokázal, že k primárním procesům disipace energie při plastické deformaci a rázovém lomu v hybridním PP kompozitu vyztuženém krátkými skelnými vlákny a plněném elastomerními částicemi patří plastická deformace na rozhraní vlákna a matrice a vytažení vlákna [18].

Mechanické vlastnosti (modul pružnosti, pevnost atd.) hybridních kompozitů jsou určeny absolutním a relativním obsahem částic a krátkých vláken. Ve skutečnosti je distribuce částic i krátkých vláken v hybridních polymerních kompozitech náhodná. Pokud je modul anorganických částic mnohem vyšší než modul polymerní matrice, přítomnost anorganických částic v kompozitech významně ovlivňuje přenos napětí z matrice k sousedním krátkým vláknům. Modul pružnosti kompozitů vyztužených krátkými vlákny závisí na přenosu napětí v kompozitech. Přítomnost částic v hybridních polymerních kompozitech vyztužených částicemi a krátkými vlákny vede k odchylce od reálné hodnoty modulu pružnosti kompozitu vycházející ze směšovacího pravidla pro výpočet modulu pružnosti [19].

3. Dentální kompozitní materiály

V poslední době je trendem vývoj kompozitů k vytvoření korunek, můstků a dalších potřeb pro restorativní stomatologii. Nové kompozitní materiály jsou atraktivní hlavně z hlediska splnění velkých nároků na životnost. Vyztužené kompozitní korunky mohou být připraveny sbalením pryskyřici impregnovaných ok nebo vláken kolem připraveného zubu k zajištění podpůrné struktury. Tato struktura je světlem tvrditelná a často tepelně zpracovatelná [2].

Dentální materiály patří do skupiny biomateriálů. Ty jsou nejčastěji definovány jako neživé materiály, které jsou navrženy pro interakci s živými systémy. Užití biomateriálů se nestalo praktické do chvíle objevu antiseptické operační techniky a vlastním vynálezem antiseptika, které bylo objeveno doktorem J. Listerem v roce 1860. Dříve operační procedury obecně nebyly úspěšné, což bylo výsledkem infekce.

Stomatologie je věda a umění zabývající se prevencí, diagnostikou a léčbou onemocnění zubů, přilehlých tkání, obnovou chybějících zubů a maxilofaciálních struktur (opravy struktur horní čelisti). Každá restorativní procedura ve stomatologii vyžaduje použití materiálů. Biomateriály lze rozdělit na keramiku, polymery a kovy [20].

Dentální materiály obecně, musí odolávat agresivním efektům dutiny ústní. Mezi tyto agresivní efekty patří nejen prudká změna teploty, ale i změny v alkalitě a aciditě prostředí, spojené s mechanickým napětím, které způsobuje cyklické namáhání. Všechny tyto faktory ovlivňují životnost dentálních materiálů. Pro úspěšnou restorativní stomatologii je nutný správný výběr materiálu pro danou aplikaci a schopnost provést manipulativní postupy, za účelem dosažení optimálních vlastností materiálu. Důležitým parametrem pro dentální materiály jako i pro všechny biomateriály je biokompatibilita. Když materiál vyvolává minimální biologickou odpověď, teprve poté může být nazýván biokompatibilním. Ideální dentální materiál by kromě biokompatibility měl mít další vlastnosti, jako jsou [21]:

- Odolnost vůči chemikáliím a korozi
- Rozměrová stálost
- Minimální tepelná a elektrická vodivost
- Mechanická stálost
- Snadná zpracovatelnost
- Adheze ke tkáním
- Čistitelnost
- Opravitelnost
- Estetika
- Cenová výhodnost

Dentální kompozitní materiály se skládají z matrice a částicového plniva (sklo, křemen, keramický materiál) nebo vyztužujících vláken. Vláknky vyztužené kompozitní materiály mohou být použity k přípravě rámců pro korunky, fixování přední nebo zadní protézy nebo pro náhradu stoličky. Vyztužení vláknky zabezpečuje pevnost a tuhost přičemž matrice obklopující vlákna podporuje výztuž a zajišťuje zpracovatelnost materiálu [22].

Ačkoli jsme schopni syntetizovat stovky polymerů, jako biomateriál může být použito pouze 10 až 20 polymerů. Těchto 10 až 20 polymerů je většinou užito jako jednorázové zdravotnické prostředky, ale také jako dlouhodobé implantáty. Mezi tyto polymery patří polyvinylchlorid (PVC), polyetylen (PE), polypropylen (PP), polymetylmetakrylát (PMMA)

a polystyren (PS) a jeho kopolymery. Pro odolné zubní výplně nás nejvíce bude zajímat kompozit na bázi PMMA.

Komerční PMMA je amorfni (T_g : 105 °C a hustotou: 1,15~1,195 g/cm³) materiál, odolný vůči zředěným luhům a dalším anorganickým sloučeninám. PMMA je nejvíce známo pro svou výjimečnou světelnou propustnost (92 %), vysoký index lomu (1,49) odolnost a jako jeden z nejvíce biokompatibilních polymerů. PMMA je snadno zpracovatelný konvenčním nářadím, tvarovatelný a široce se používá ve zdravotnických aplikacích, jako jsou krevní pumpy a rezervoáry, membrány pro dialyzační přístroje a pro *in vitro* diagnostiku [23].



Obr. 5: Kontinuální pás vláknového kompozitu lepený k jednomu konci zubní náhrady [22]

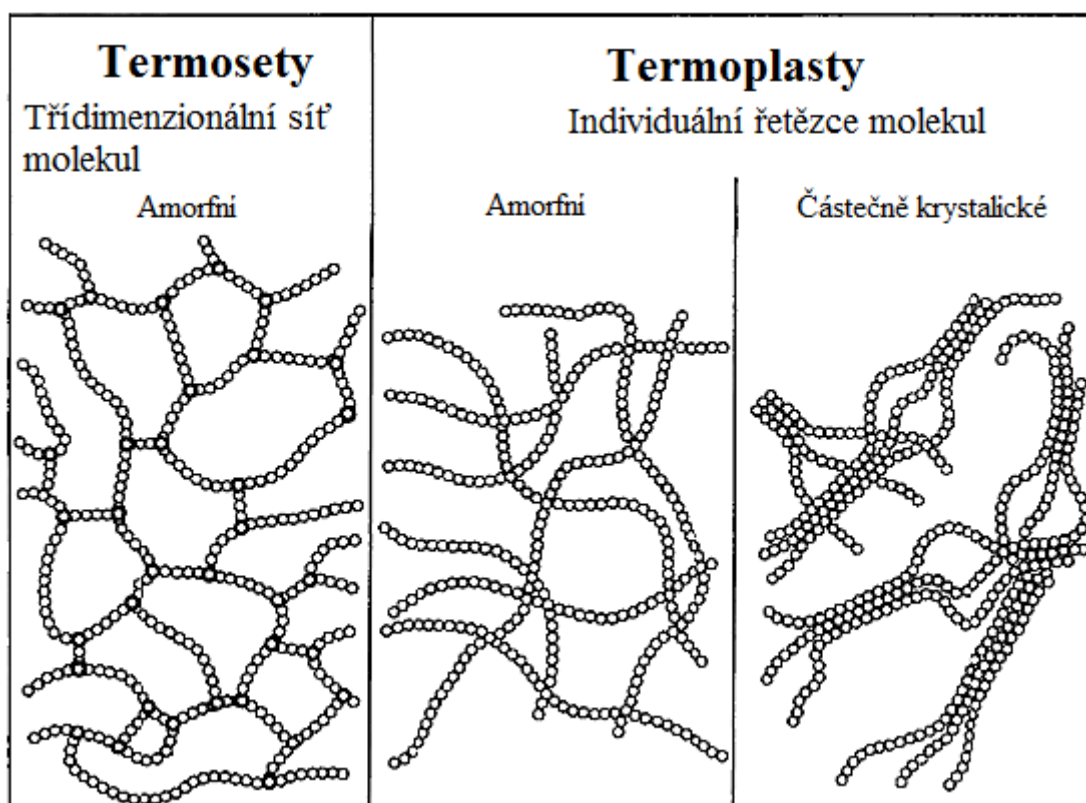
Dentální kompozitní materiály v podstatě tvoří matrice z pryskyřice (organická fáze), výplň jako spojovací prostředek matrice (rozhraní), částicové plnivo (dispergovaná fáze) a další aditiva včetně polymerizačních iniciátorů, stabilizátorů a barevných pigmentů. Plniva jsou využívána v dentálních kompozitech zejména k zesílení kompozitu, nárůstu houževnatosti a k omezení efektů teplotních změn a polymeračního smrštění.

Plniva mohou taktéž ovlivňovat kontrastnost při průchodu rentgenových paprsků, zlepšit manipulativnost a ovlivnit vzhled a tím i estetickou stránku výsledného dentálního kompozitu. Většina současných kompozitů je plněna rentgenokontrastrními silikátovými plnivy na bázi oxidů baria, stroncia, zinku, hliníku nebo zirkonia. Pryskyřice k přípravě matrice obvykle obsahuje monomery na bázi dimetakrylátu, kdy nejvíce populárním je monomer bisfenol-glycidyl metakrylátu (bis-GMA). Vytvrzení dentálních kompozitů je poté výsledkem chemické reakce mezi monomery pryskyřice. Produkt této reakce je tuhý, dobře síťovaný polymer, obklopující inertní plnivo. Stupeň vytvrzení je ovlivněn mnoha parametry, které zahrnují přídavek polymerizačních iniciátorů, katalyzátorů či inhibitorů a chemické složení monomerů pryskyřice. Důležitým parametrem u dentálních kompozitních materiálů je i doba, po kterou je kompozit vystavován světlu, aby se mohla aktivovat chemická reakce a tím i vytvrzení pryskyřice [24].

4. Zpracování polymerních kompozitních materiálů

Plasty můžeme rozdělit na termoplasty nebo termosety, v závislosti účinku tepla na pryskyřici. Když jsou termoplastické pryskyřice zahřívány, měknou a tečou jako viskózní kapaliny. Když jsou poté zchlazeny, přechází do pevného stavu. Cyklus zahřívání a chlazení může být opakován mnohokrát s velmi malou ztrátou na mechanických vlastnostech.

Termosetické pryskyřice při zahřátí zkapalní a přecházejí s pokračujícím zahříváním do pevného stavu. Polymer při tomto procesu podléhá permanentní křížové vazbě a drží si svůj tvar i během dalšího cyklu zahřívání a chlazení. Bohužel termosety nemohou být znovu zahřáty tak, aby se daly opět tvarovat (*Obr. 6*).



Obr. 6: Schematická ukázka struktury plastů ukazuje tři hlavní typy uspořádání makromolekul [26]

Téměř 85 % celosvětové produkce polymerů jsou termoplasty. Termoplasty můžeme rozdělit do dvou širokých kategorií, amorfni a krystalické. Zařazení do konkrétní kategorie závisí na typu charakteristické přechodové teploty. Amorfni termoplasty jsou charakteristické teplotou skelného přechodu T_g . Amorfni termoplasty jsou běžně zpracovávány při teplotách vysoko nad teplotou skelného přechodu. Zpracování vysoko nad teplotou skelného přechodu zabezpečuje, že je polymer kapalný. Krystalické termoplasty nebo lépe řečeno semikrystalické termoplasty se mohou odlišovat stupni krystality v rozsahu 20 – 90 %, jsou běžně zpracovávány nad teplotou tání T_m krystalické fáze a teplotou skelného přechodu koexistující amorfni fáze [25,26].

Přes 70 % celého objemu termoplastů je připisováno produktům z PE, PP, PS a PVC. Jen s několika výjimkami, jsou termoplasty prodávány ve formě granulátu. Jsou dodávány

v nádobách různých velikostí, počínaje 25 kilogramovým pytle, až po železniční vůz s násypkou. Granuláty jsou dopraveny do sil, kde se skladují a odtud jsou odebírány procesním zařízením. Jsou dostupné i barvené granuláty, avšak běžnější a ekonomičtější je nákup nebarvených granulátů, které se mísí s barevnými koncentráty. Používáním koncentrátu se výrobce termoplastů vyhne zacházením s prašnými pigmenty a zajistí jednotnou distribuci barvy.

Běžnými termosety jsou nenasycené polyestery jako fenolické pryskyřice, amino pryskyřice, polyuretany a epoxy pryskyřice. Méně běžnými termosetickými pryskyřicemi zapojenými ve specializovaných aplikacích jsou polyimidy a furany. Termosetické pryskyřice jsou většinou nízko viskózní kapaliny nebo nízkomolekulární pevné látky, které jsou tvářeny s vhodnými přísadami, jako jsou činidla příčné vazby, které vyvolávají vytvrzování. Vytvrzení zahrnuje permanentní chemické změny, které zapříčiní to, že je termoset netavitelný, nerozpustný a má excelentní tepelnou a tvarovou stálost [25,27].

4.1 Zpracování plněných termoplastů

První průmyslově vyráběné termoplasty se začaly objevovat od roku 1930 a dnes jsou vyráběny a spotřebovávány v ohromných množstvích a hrají důležitou roli v mnoha aspektech každodenního života. Důležitost minerálních plniv v termoplastických polymerech už byla mnohokrát popsána. Kromě minerálních plniv ovlivňuje většinu významných vlastností matrice, některé pozitivně, některé negativně. Pouze některé z těchto vlastností jsou důležité pro použití termoplastů a zhodnocení potřebných vlastností, které jsou důležité pro pochopení toho, jaké mohou být použity typy plniv a výrobní metody k ovládnutí trhu v této oblasti. Hlavní omezení množství termoplastů je použití minerálních plniv a zaměření se na překážky jako jsou náklady, smrštění při lisování, tuhost a hořlavost.

Potřeba minimalizovat produkční náklady souvisí proto i s prodejní cenou minerálních plniv, která je dominantním aspektem napříč technologií výroby. Ačkoli snížení nákladů na výrobu bylo hlavním důvodem pro použití plniv v minulosti, nyní je to méně důležité vzhledem k poklesu nákladů na výrobu termoplastů obecně.

Minerální plniva mají značný vliv na následné postupy při zpracování a výrobě termoplastů. Proto musí být plniva vybírána tak, aby byla dobře dispergovatelná.

Zařízení, mísící taveniny, která jsou běžné u výroby plněných plastů, musí splňovat požadavky na kontinuální výrobu. Při dopravě surovin a tavení směsi je nezbytné během kontinuálního procesu regulovat přísun materiálu do procesní komory neustále, v přesně specifikovaných množstvích. Obvykle vyžaduje přesné dávkování speciální zařízení. Například při dávkování plniva a polymeru do dvojice šroubů extrudéru ve stejné pozici nebo jako separovaných dávkovacích portů [28].

Při výrobě injekčním vstřikováním je forma termoplastů udržována na teplotě pod bodem tuhnutí, což způsobí, že vstřikovaná tavenina "zmrzne" a tím je možné ji tvarovat. Poté se otevře tryska a vstříkne taveninu do formy. Po ochlazení se forma otevře a vytvarovaný díl termoplastu je posunut k dalšímu zpracování. Dělník poté většinou odstraní nožem přetoky a hrany dílu opracuje plynovou pistolí. Pokud se díl z nějakého důvodu nepovede, je rozřezán a recyklován. Díky recyklovatelnosti se u výroby injekčním vstřikováním používají z 85 až 95 % termoplasty. Vyztužené či plněné plasty spadají do skupiny kompozitních materiálů. Plasty mohou být vyztuženy i krátkými vlákny. Takto vyztužené plasty mohou být vyrobeny také injekčním vstřikováním, stejně jako termoplasty plněné částicovým plnivem. Vyztužené plasty mohou být prakticky všechny injekčně vstřikovány ve velmi rychlých

cyklech například při použití krátkých skleněných vláken délky od 13 mm maximálně do délky 38 mm [29].

Rychlé injektáže (za vysokých tlaků) při výrobě injekčním vstřikováním dávají nízké viskozity materiálu, jako výsledek vysoké citlivosti materiálu na smykové rychlosti. Díky tomu nízká viskozita usnadňuje rychlé a úplné naplnění formy. Jakmile je forma naplněna, viskozita taveniny značně vzroste a kvůli smyku sazby se sníží na nulu. Nárůst viskozity umožní rychlejší odstranění dílu z formy. Typické smrštění vstřikovaných výlisků je 1,5 – 2,5 % [30].

4.2 Vysoce viskózní systémy

Tokové charakteristiky suspenzí pevných částic v kapalině jsou důležité pro systémy obsahující plnivo. Jsou pro to dva důvody. Prvním je to, že mnoho výrobních technik kompozitů zahrnuje potřebu toku roztavených polymerů nebo kapalně suspenze. Druhým důvodem je teorie viskozity suspenzí založených na Einsteinově rovnici pro viskozitu suspenzí pevných sférických částic.

$$\eta = \eta_1(1 + k_E \Phi_2) \quad (1)$$

Viskozita suspenze η je závislá na viskozitě suspendující kapaliny η_1 a objemu frakce plniva Φ_2 . Koeficient Φ je tedy nazýván k_E a náleží mu hodnota 2.50. U kompozitních materiálů označují indexy 1 a 2 matici nebo kontinuální fázi a plnivo respektive dispergovanou fázi. Einsteinova rovnice ale počítá jen s tuhými částicemi v extrémně malé koncentraci.

Rovnice, která popisuje viskozitu v mnoha druzích suspenzí, v celém koncentračním rozsahu se nazývá Mooneyho rovnice. Tato rovnice má tvar:

$$\ln \frac{\eta}{\eta_1} = \frac{k_E \Phi_2}{1 - \Phi_2 / \Phi_m} \quad (2)$$

Konstanta k_E je opět Einsteinův koeficient, který má pro dispergované kulaté částice hodnotu 2.50. Ačkoli Mooneyho rovnicí můžeme popsat výslednou viskozitu suspenzí obsahující polydisperzní částice, hodnota Φ_m obvykle vyžaduje nesouhlasit s experimentem a může být zcela nereálná. Proto je možné tuto hodnotu spočítat následovně:

$$\Phi_m = \frac{\text{pravý objem plniva}}{\text{zdánlivý objem obsazený plnivem}} \quad (3)$$

Tyto dvě hodnoty nemusejí být nutně stejné. Mělo by být zohledněno nejtěsnější možné uspořádání v prostoru nebo Φ_m . Teoreticky maximální hodnota Φ_m je 0,74 pro kulaté částice v uzavřeném hexagonálním systému (hexagonal close packing) nebo 0,524 při kubickém uspořádání (simple cubic packing) [31].

Teoretické vyjádření pro η (relativní) je běžně vyjádřeno jako výsledek viskozity rozptýlené kapaliny s bezrozměrnou funkcí objemové frakce Φ dispergovaných částic a dalších relevantních parametrů jako je bezrozměrná smyková rychlost a teplota. Popis rozptýlené polymerní kapaliny je složitý a je zde závislost velikosti η (relativní) na tokových charakteristikách a parametrech materiálu [32].

4.2.1 Pravidla pro míšení kompozitních materiálů

Pravidlo rovnice míšení (často modifikováno typem, tvarem a orientací plniva/výztuže) je běžně užíváno k popisu jistých vlastností kompozitních materiálů.

Koncentrace jsou většinou vyjádřeny objemem, jako objem frakcí plniva V_f , a matrice V_m , získané z objemů individuálních komponent v_f a v_m :

$$V_f = \frac{v_f}{(v_f + v_m)} \quad (4)$$

$$V_m = \frac{v_m}{(v_f + v_m)} \quad (5)$$

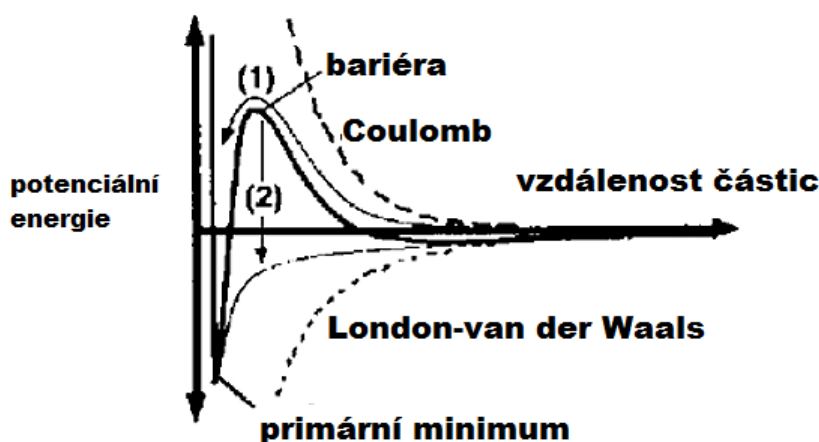
$$V_f + V_m = 1 \quad (6)$$

Objemové frakce jsou také používány k předpovědi teoretické hustoty kompozitu ρ na základě příslušných hustot kompozitů a na předpokladu totální absence nevyplněných míst (prázdnot) [27]:

$$\rho = V_f \cdot \rho_f + (1 - V_f) \cdot \rho_f \quad (7)$$

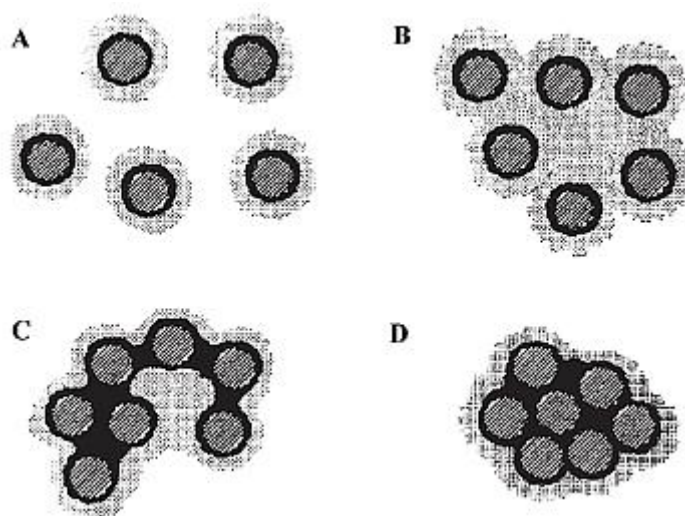
4.2.2 Interakce částic v plněných plastech

Povrch částic minerálních plniv lze odhadnout ze znalosti krystalové struktury, protože proces mletí štěpí krystaly podle typického modelu štěpení pro konkrétní nerost. Mnoho krystalů, zejména těch minerálního původu se štěpí pouze v jednom směru a tvoří desku částic. V syntetických materiálech závisí organizace částic na jejich vnitřní struktuře. Obrázek 6 ukazuje potenciální energii mezi dvěma sousedními částicemi. London-van der Waalovy síly jsou přitažlivé a Coulombické jsou odpuzivé. Jejich relativní výši lze zjistit, zda se částice přitahují nebo odpuzují. Pokud je potřeba vytvořit aglomerace částic, mohou být k překonání bariéry použity dvě metody. První metodou je zmenšit vzdálenost mezi částicemi pomocí smykové síly tj. mícháním. Druhou metodou je zvýšení iontové koncentrace, která zvyšuje přitažlivé síly.



Obr. 7: Křivka potenciální energie pro dvě koloidní částice [33]

Na Obr. 8, 9 a 10 vidíme tři modely interakce mezi povrchem plniva a matricí. Každý model byl vyvinut s cílem zkoumat interakce jiného systému. Tyto modely se navzájem doplňují a ukazují složitost interakcí. Tyto modely nám mohou pomoci rozlišit chemické a fyzikální interakce.



Obr. 8: Schematický model morfologické transformace v polymerech obsahujících plnivo [33]

A. Obsah siliky méně než 10 hm. % ($d > d_{cr}$)

B. Obsah siliky 10 hm. % ($d = d_{cr}$)

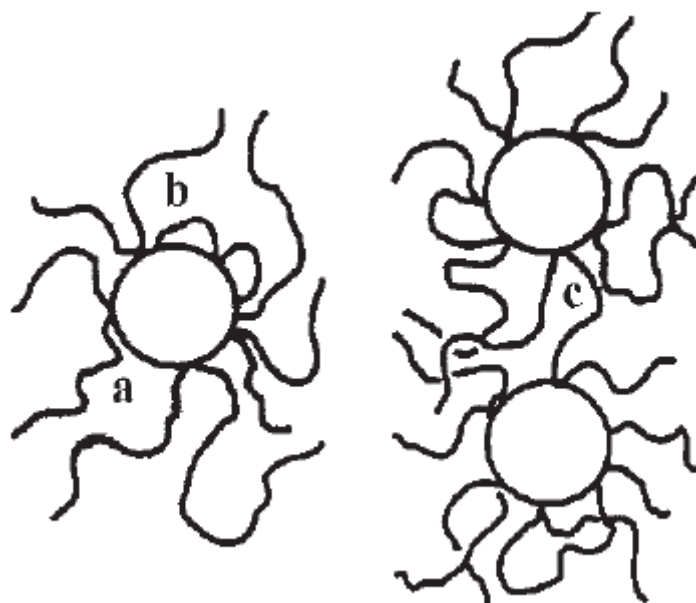
C. Obsah siliky 20 hm. % ($d < d_{cr}$)

D. Obsah siliky přes 50 hm. %

Při relativně malém počtu částic (Obr. 8A), částice ovlivňují matrici okolo sebe, ale k dispozici je stále dostatek částí, které nejsou předmětem interakce s plochou plniva (šedě šrafované oblasti jsou částice plniva, černé oblasti odpovídají pevně vázané pryskyřici a šedé zóny zobrazují volně vázanou pryskyřici). Existuje jen jeden skelný přechodný stav. To znamená, že pohyblivost polymeru vedle nepohyblivé vrstvy není významně ovlivněna. Velikost prvního skelného přechodu klesá a to naznačuje, že některé polymery jsou zapojeny do tvorby pevně vázaných vrstev. Když se koncentrace částic přiblíží kritické koncentraci d_{cr} , pohyblivost všech řetězců kompozitu je ovlivněna (Obr. 8B). V tomto bodě může být detekována teplota druhého skelného přechodu, kdy je ještě vázáno značné množství polymeru. Jakmile je přidáno více částic plniva (Obr. 8C), polymer se stává více pevně vázaný a do značné míry se toto množství polymeru stává úměrné nárůstu koncentrace částicového plniva. Druhá teplota skelného přechodu se stává méně odhalitelná. Při vysoké koncentraci plniva (Obr. 8D) je většina polymeru vázána. Závěry z tohoto modelu jsou:

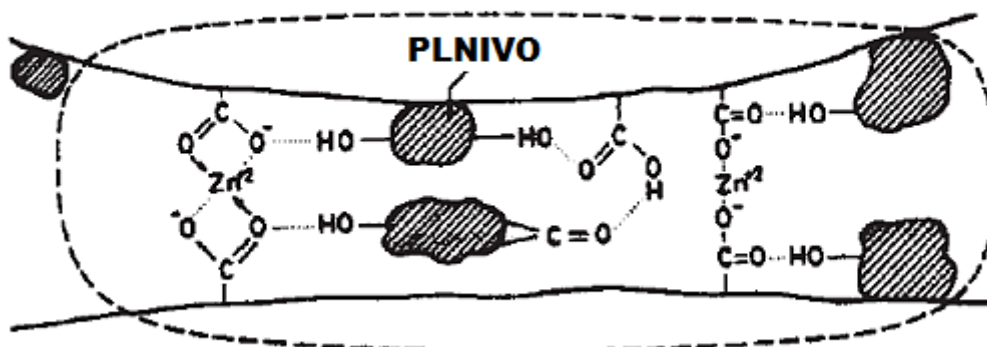
- Pevně vázaný a volně vázaný polymer jsou dva zřetelně odlišné fyzikální materiály
- Interakce mezi plnivem a matricí ovlivňují pohyblivost polymerních řetězců
- Pohyblivost polymerního řetězce je závislá na koncentraci plniva

Druhý model (Obr. 9) nám ukazuje, jak se mohou polymerní řetězce připojit na povrch uhlíku. Řetězec může být připojen v jednom místě (Obr. 9a), ve více než jednom místě (Obr. 9b), nebo řetězec může vytvořit můstek s další částicí plniva (Obr. 9c).



Obr. 9: Křivka potenciální energie pro dvě koloidní částice [33]

Tento model nezahrnuje chemickou reakci, ale lze předpokládat, že vzhledem k tomu, že ve středu řetězce a na koncích mohou být umístěny reaktivní funkční skupiny, může reakce zahrnovat segment řetězce nebo terminální skupinu. V mnoha aspektech se oba modely vzájemně doplňují a ukazují pravděpodobnost nárůstu můstků mezi částicemi plniva s nárůstem koncentrace plniva. Například v gumě se tvoří gel ale jen v případě, že jsou spojeny dvě nebo více částic (Obr. 9c).



Obr. 10: Křivka potenciální energie pro dvě koloidní částice [33]

Obrázek 10 zobrazuje model chemických interakcí navržený pro systém uhlíku. Existují zde dva typy spojení. Vodíkové vazby a kovalentní vazba, která se vyznačuje uchycením přídavných částic do řetězce. Například u gumy, která je tvořena síťovaným polymerem, je více příležitostí, aby tvořila interakce [33].

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Materiály

K přípravě matrice byly použity následující monomery: uretandimetakrylát (UDMA) a dodekandioldimetakrylátu (D₃MA), vyráběné firmou ADM a monomer trietylenglykol dimetakrylátu TEGDMA (M_w = 286, 95%, Sigma-Aldrich). Krátká polyvinylalkoholová (PVOH) vlákna Kuralon KII™ o délce 4 mm (Kuraray LTD.) představovala vláknovou výztuž a její typické vlastnosti jsou uvedeny v Tabulce 1. Jako plniva byla vybrána nanosilika Aerosil R 711, specifický měrný povrch $150 \pm 50 \text{ m}^2/\text{g}$ (Evonik Industries) a mikrosilika bez úpravy, velikost částic 0,5 - 10 μm (~ 80% mezi 1 – 5 μm , Sigma - Aldrich).

Tabulka 1: Vlastnosti PVOH vlákna Kuralon KII [11]

Vlákna	Délka [mm]	Průměr [μm]	Aspektní poměr	Modul pružnosti [GPa]	Hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
Kuralon KII Kuraray	4	14	286	37	1,2

5.2 Příprava kompozitních materiálů

Kompozitní materiály byly připraveny přidáním krátkých vláken a nanosiliky nebo mikrosiliky, případně kombinací obou částicových plniv a vláken. Procentuální množství přidané výztuže/plniva je uvedeno v Tabulce 2. Nanosilika a mikrosilika byly sušeny 24 hodin v sušárně při 85 °C. Mikrosilika nebyla povrchově upravena.

Tabulka 2: Procentuální množství výztuže/plniva

Vlákna/Plnivo	w%	$\varphi\%$
PVOH vlákna 4 mm	2,0	2,0
Nanosilika R 711	10,0	5,9
Mikrosilika	10,0	6,6

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

Byl připraven jeden druh matrice z pryskyřice složený z monomerů UDMA a D₃MA. Tato pryskyřice byla v sušárně 5 hodin zahřívána. K určenému množství pryskyřice bylo přidáno 30 hm. % TEGDMA. Po přidavku TEGDMA byla matrice míchána ještě 15 minut na magnetické míchačce. TEGDMA sloužil ke snížení viskozity matrice a tím přispěl k lepší zpracovatelnosti kompozitního materiálu.

5.2.1 Schéma přípravy vzorků

Bylo připraveno 8 sad vzorků s vrubem hloubky 1,1 mm. V rámci jedné sady bylo připraveno 5 vzorků. Celkem bylo tedy připraveno 40 vzorků. V Tabulce 3 je označeno schéma přípravy vzorků.

Tabulka 3: Schéma přípravy vzorků

Kombinace	Počet dílů matrice	Označení vzorků
AC ₁	1	A
CA ₁	1	B
BC ₁	1	C
CB ₁	1	D
ABC ₁	1	E
AB ₁ C ₂	2	F
BA ₁ C ₂	2	G
A ₁ C ₂	2	H

Vysvětlivky pro Tabulku 3:

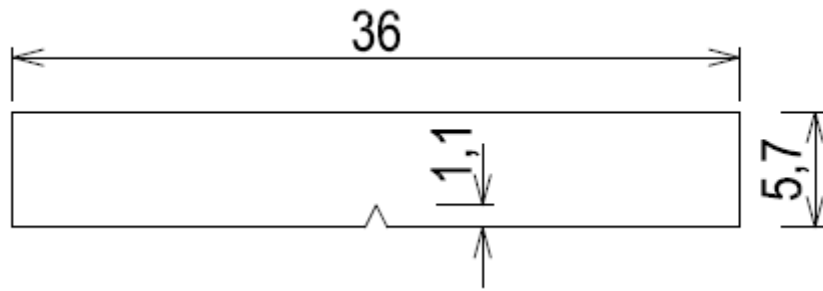
Označení	Výztuž/plnivo
A	Nanosilika (Aerosil R 711)
B	Mikrosilika (Sigma – Aldrich)
C	PVOH vlákna (Kuralon 4mm)

Abecední symbol označuje typ výztuže/plniva a číselný index značí, zda byla matrice rozdělena na dva díly nebo byla výztuž/plnivo přidáno do jednoho dílu matrice. Označení zároveň přesně určuje pořadí přidávaných komponent do matrice. Všechny kombinace byly míchány ručně při laboratorní teplotě a v zatemněné místnosti. Díky zatemněné místnosti byla prodloužena optimální doba zpracovatelnosti materiálu.

Např. Kombinace AB₁C₂ značí, že matrice byla rozdělena na dva díly a do prvního dílu byla nejdříve přidána nanosilika a po důkladné homogenizaci i mikrosilika. Do druhého dílu matrice byly přidány PVOH vlákna. Po přidání vláken do druhého dílu matrice, byly oba díly matrice smíchány dohromady.

5.2.2 Příprava zkušebních těles

Zkušební tělesa byla připravena ve formě trámečků o rozměrech 3,2×5,7×36 mm s hloubkou vrubu 1,1 mm. Do formy ze silikonového kaučuku Lukopren N 1 000 a N 1 522 (Lučební závody Kolín) byl umístěn kompozitní materiál. Do formy byla zalita žiletka a v dutině tak vyčnívala čepel žiletky. Polymerace probíhala ve vytvrzovací komoře Targis Power (Ivoclar, Obr. 12) při pokojové teplotě po dobu 3 minut.



Obr. 11: Rozměry zkušebního tělesa v milimetrech [9]



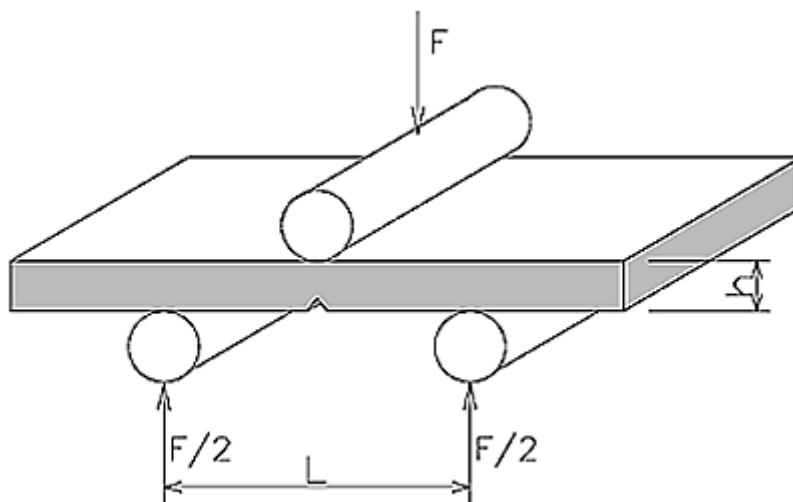
Obr. 12: Komora pro vytvrzování světlem Targis Power (Ivoclar)

Po opatrném vyjmutí zkušebních těles z forem, byla tělesa mírně opláchnuta acetonem a upravena. Ze všech hran byly brusným papírem odstraněny přetoky na všech zkušebních tělesech, poté byla tělesa opět mírně opláchnuta acetonem. Po úpravě, byla všechna tělesa ještě jednou vytvrzena ve vytvrzovací komoře Targis Power vrubem nahoru po dobu dalších 3 minut.

5.3 Metody

5.3.1 Měření lomové houževnatosti

Vzorky typu SENB s vrubem hloubky 1,1 mm byly podrobeny tříbodové ohybové zkoušce (Obr. 13). Zkušební těleso bylo podepřeno podpěrami a konstantní rychlostí 150 mm/min zatěžováno trnem působícím uprostřed rozpětí podpěr tak dlouho, dokud se těleso nezlomilo. Rozpětí podpěr L bylo 30 mm.



Obr. 13: Schéma tříbodového ohybu [9]

5.3.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Lomové plochy vybraných zkušebních těles byly zkoumány na skenovacím elektronovém mikroskopu JSM – 7600F (JEOL). Před samotným snímkováním byl povrch vzorku pokoven vrstvou Au-Pd.

5.3.3 Teoretické výpočty modulu pružnosti kompozitů

K teoretickému výpočtu modulu pružnosti kompozitu obsahujícího náhodně 3D orientovaná krátká vlákna lze použít rovnice *Halpin-Tsai*:

$$E_c = \frac{1}{5}E_{11} + \frac{4}{5}E_{22} \quad (8)$$

$$E_{11} = \frac{1 + 2 \cdot \xi \cdot \eta_L \cdot v_f}{1 - \eta_L \cdot v_f} \cdot E_m \quad (9)$$

$$E_{22} = \frac{1 + 2 \cdot \eta_T \cdot v_f}{1 - \eta_T \cdot v_f} \cdot E_m \quad (10)$$

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

$$\eta_T = \frac{(E_f / E_m) - 1}{(E_f / E_m) + 2} \quad (12)$$

kde E_c je modul pružnosti kompozitu, E_{11} modul pružnosti v podélném směru, E_{22} je modul pružnosti v příčném směru, ξ je aspektní poměr vlákna, v_f je objemový podíl vláken, E_m je modul pružnosti matrice, E_f je modul pružnosti vláken, η_L je parametr efektivnosti výztuže v podélném směru a η_T je parametr efektivnosti výztuže v příčném směru.

K teoretickému výpočtu modulu pružnosti kompozitu plněného částicemi lze využít rovnici dle *Kerner-Nielsenova* modelu [9]:

$$E_c = \frac{1 + A \cdot B \cdot v_f}{1 - B \cdot v_f} \cdot E_m \quad (13)$$

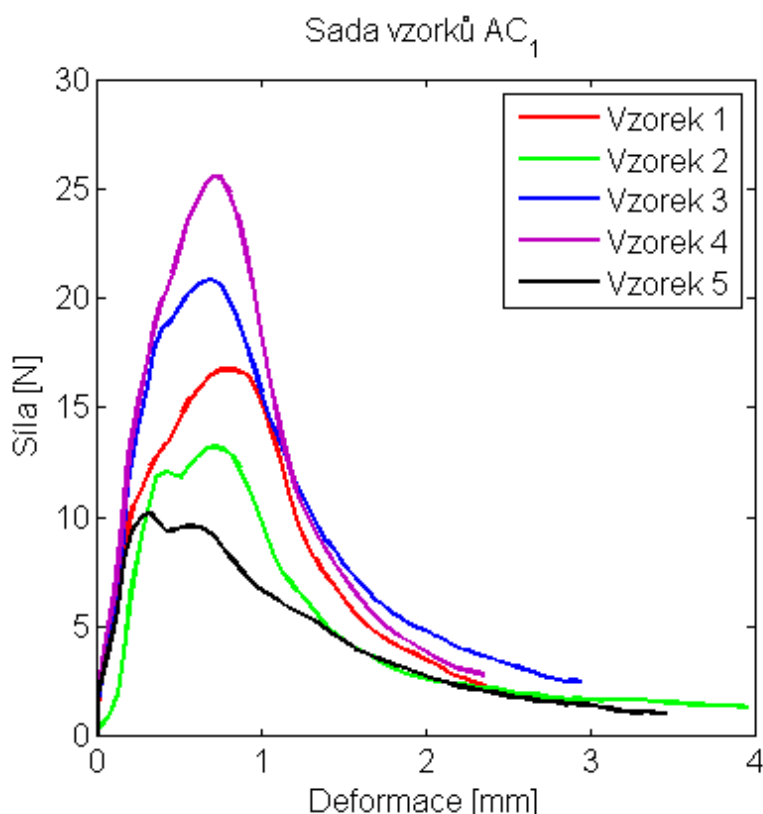
$$A = \frac{7 - 5 \cdot v_m}{8 - 10 \cdot v_m} \quad (14)$$

$$B = \frac{(E_f / E_m) - 1}{(E_f / E_m) + A} \quad (15)$$

kde v_m je Poissonův poměr matrice, pro účely bakalářské práce $A = 1,17$ a $B = 0,93$.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

Pomocí zkušebního zařízení Zwick Z 010 byly v ohybové zkoušce při konstantní rychlosti 150 mm/min proměřena zkušební tělesa s vrubem hloubky 1,1 mm. Získaná data byla využita ke konstrukci tahových křivek. Celkem bylo za tímto účelem proměřeno 8 sad vzorků, které se od sebe lišily použitým typem plniva a homogenizací v jednom nebo dvou dílech matrice. Každá sada obsahovala 5 vzorků. Tahové křivky byly zpracovány v programu MATLAB R2010a a to tak, že pro každý vzorek z dané sady byla vytvořena samostatná tahová křivka. Z každé sady byly vybrány dva vzorky ke skenovací elektronové mikroskopii (SEM). U všech vzorků byly sledovány lomové plochy.



Obr. 14: Tahové křivky znázorňující závislost deformace [mm] na síle [N] u sady vzorků AC₁

Tabulka 4: Hodnoty modulu pružnosti a lomového zatížení pro sadu vzorků AC₁

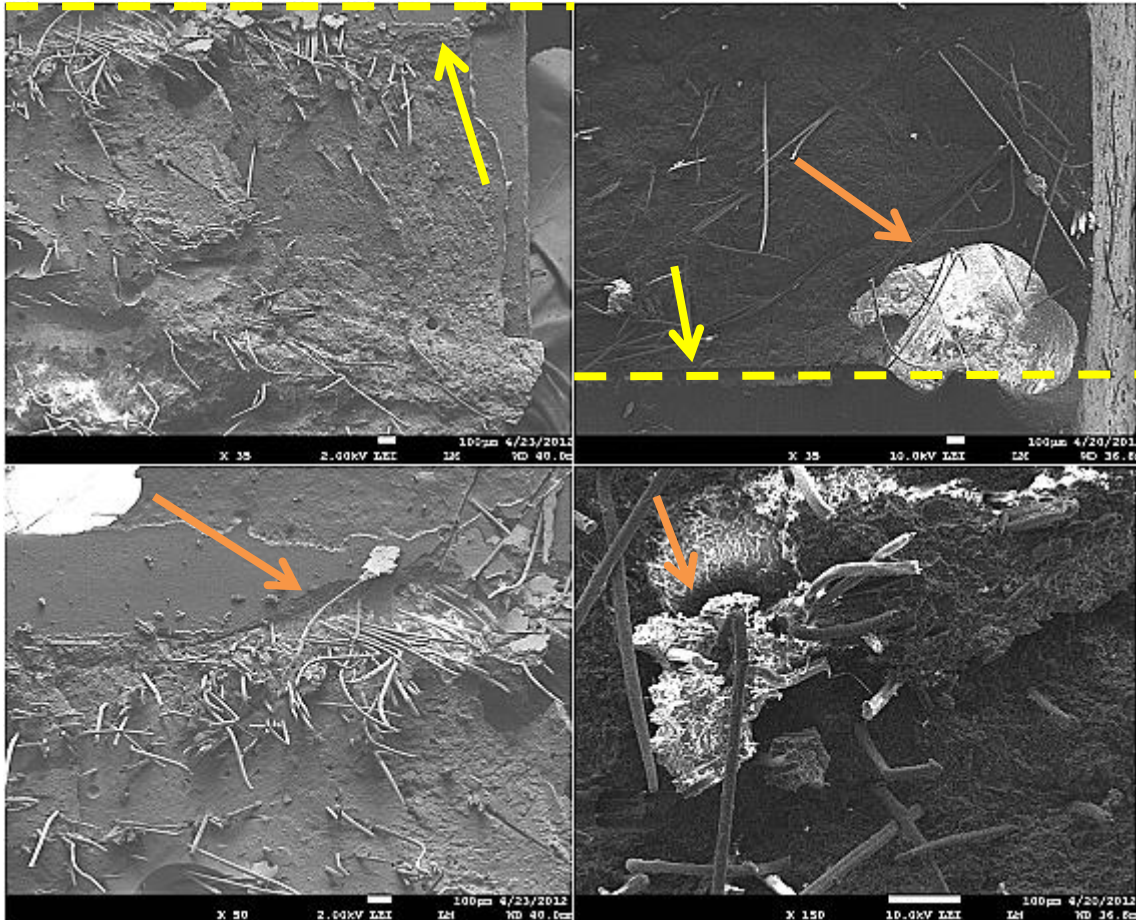
Vzorek	E [MPa]	σ_{\max} [N]	ϵ_{\max} [%]	σ_{Break} [N]	ϵ_{Break} [%]
A1	1377,14	16,76	1,61	2,10	5,06
A2	485,50	13,22	1,54	1,31	8,61
A3	1183,01	20,86	1,55	2,45	6,58
A4	1291,02	25,57	1,57	2,79	5,30
A5	1305,97	10,15	0,66	1,02	7,20

Tabulka 5: Hodnoty směrodatných odchylek naměřených dat pro sadu vzorků AC₁

Sada	E [MPa]	σ_{\max} [N]	ϵ_{\max} [%]	σ_{Break} [N]	ϵ_{Break} [%]
AC ₁	1100 ± 300	17 ± 5	1 ± 0,4	2 ± 0,7	7 ± 1

Maximum: Vzorek A4

Minimum: Vzorek A5

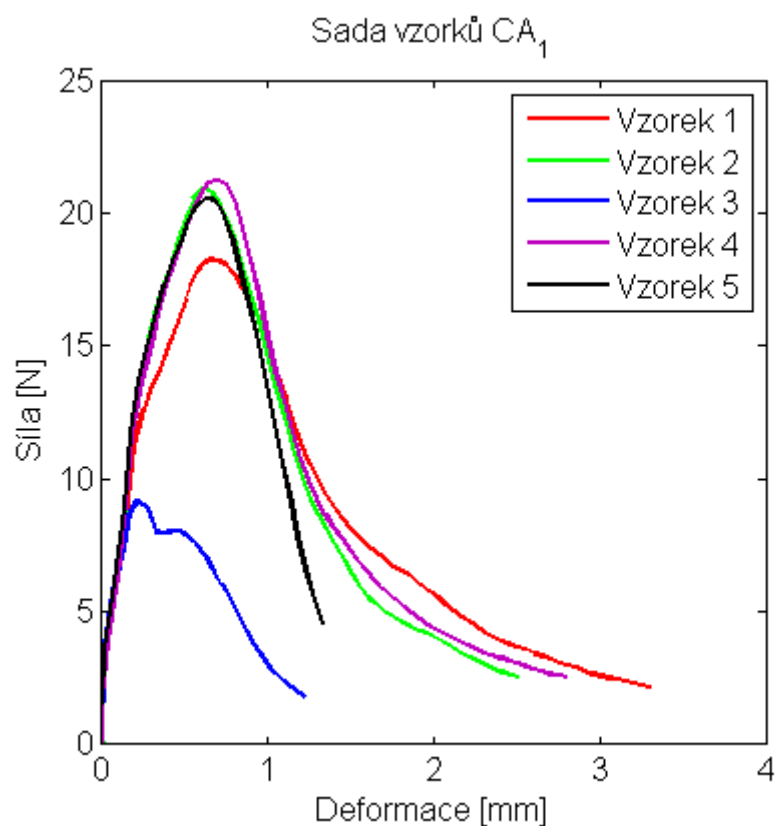


Detail: Vzorek A4

Detail: Vzorek A5

Obr. 15: Vybrané snímky ze SEM u sady vzorků AC₁

Ke sledování lomových ploch ze sady vzorků AC₁ byly vybrány vzorky A4 a A5. Vzorek A4 je v grafu znázorněn fialovou křivkou a vzorek A5 je v grafu znázorněn černou křivkou. Tyto vzorky byly vybrány proto, že vzorek A4 dosáhl nejvyššího lomového zatížení (σ_{\max}) a vzorek A5 dosáhl nejnižšího lomového zatížení v rámci sady. Na snímcích žlutá šipka směřuje k čelu trhliny a žlutá čára označuje čelo trhliny. Velký rozptyl maxim tahových křivek v rámci sady naznačuje nehomogenity v připraveném materiálu. V horním pravém snímku lze vidět jednu z bublin u čela trhliny. Lze předpokládat, že u vzorku A5 bylo nejnižší lomové zatížení z celé sady způsobeno právě bublinami vyskytujícími se v blízkosti vrubu vzorku. V dolním pravém snímku můžeme vidět aglomeraci nanosiliky, jako příklad nehomogenity materiálu. Nerovnoměrnou distribuci vláken (Detail na vzorek A4) lze přisoudit faktu, že do matrice byla nejdříve přidána nanosilika, čímž došlo ke zvýšení viskozity materiálu. Poté přidaná vlákna se tedy hůře dispergovala v celém objemu matrice.



Obr. 16: Tahové křivky znázorňující závislost deformace [mm] na síle [N] u sady vzorků CA₁

Tabulka 6: Hodnoty modulu pružnosti a lomového zatížení pro sadu vzorků CA₁

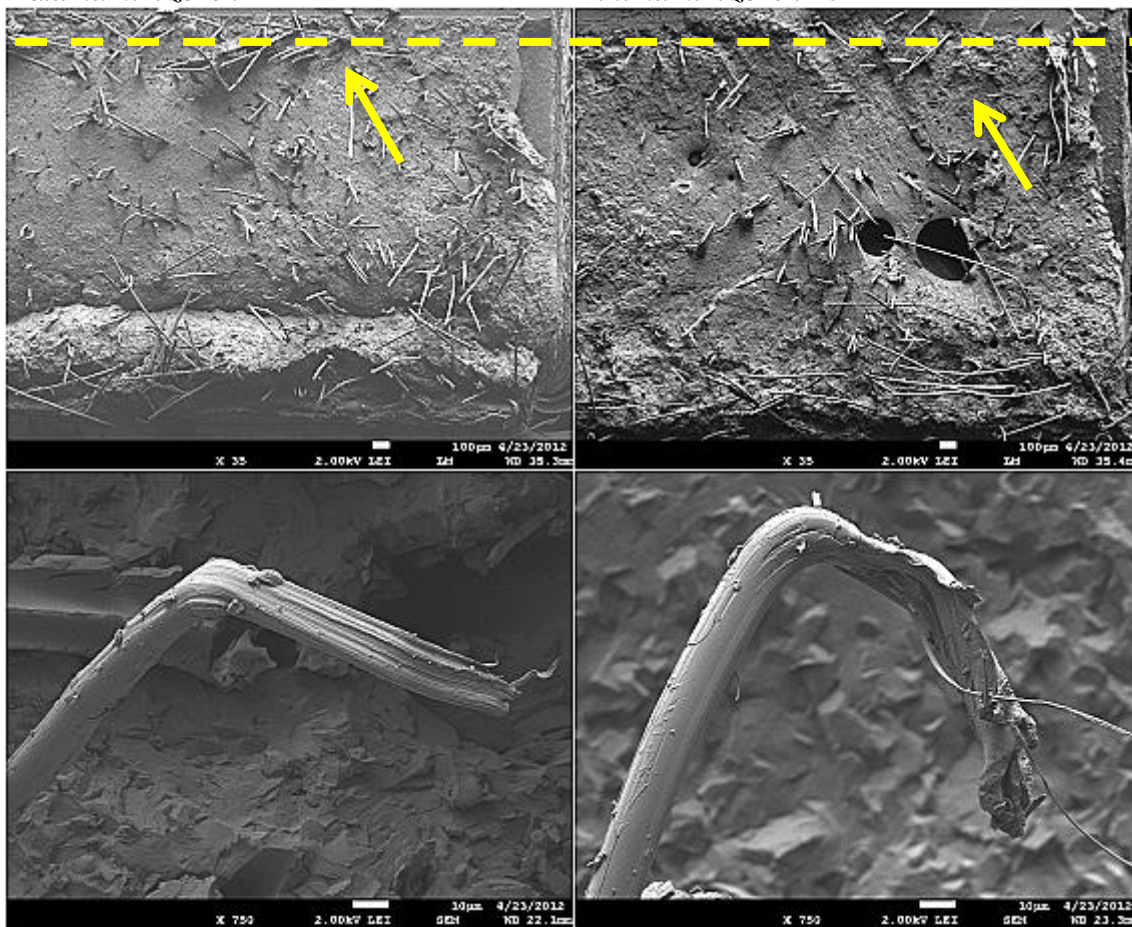
Vzorek	E [MPa]	σ_{\max} [N]	ϵ_{\max} [%]	σ_{Break} [N]	ϵ_{Break} [%]
B1	1607,50	18,26	1,37	2,14	6,93
B2	1412,20	20,93	1,35	2,52	5,55
B3	1054,55	9,17	0,49	1,76	2,78
B4	1441,27	21,24	1,50	2,50	6,05
B5	1237,96	20,55	1,45	4,52	3,06

Tabulka 7: Hodnoty směrodatných odchylek naměřených dat pro sadu vzorků CA₁

Sada	E [MPa]	σ_{\max} [N]	ϵ_{\max} [%]	σ_{Break} [N]	ϵ_{Break} [%]
CA ₁	1400 ± 200	18 ± 5	1 ± 0,4	3 ± 1	5 ± 2

Maximum: Vzorek B4

Minimum: Vzorek B3

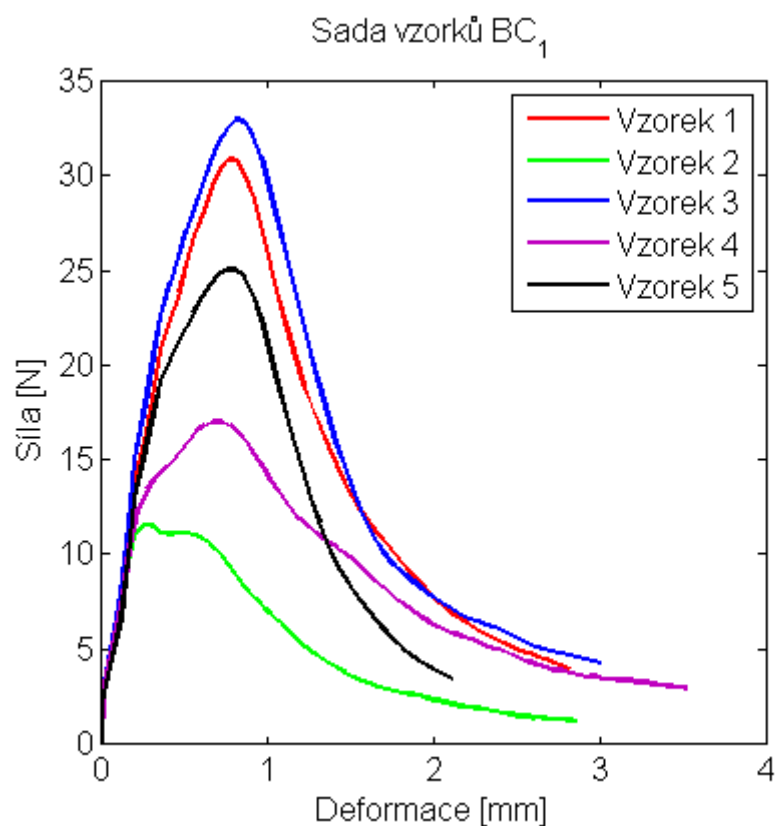


Detail: Vzorek B4

Detail: Vzorek B3

Obr. 17: Vybrané snímky ze SEM u sady vzorků CA₁

Ke sledování lomových ploch ze sady vzorků CA₁ byly vybrány vzorky B4 a B3. Vzorek B4 je v grafu znázorněn fialovou křivkou a vzorek B3 je v grafu znázorněn modrou křivkou. Tyto vzorky byly vybrány proto, že vzorek B4 dosáhl nejvyššího lomového zatížení (σ_{\max}) a vzorek B3 dosáhl nejnižšího lomového zatížení v rámci sady. Na snímcích žlutá šipka směřuje k čelu trhliny a žlutá čára označuje čelo trhliny. V této sadě je kromě vzorku B3 minimální rozptyl naměřených lomových zatížení. Na snímcích nahoře vpravo a nahoře vlevo je vidět rovnoměrné rozložení vláken. K tomuto rozložení vláken mohlo dojít díky tomu, že PVOH vlákna se do matrice přidávala jako první a mohla se lépe dispergovat do celého objemu matrice. Následné přidání nanosiliky tak vlákna zafixovala a zabránila tak tvorbě větších aglomerací vláken. Na dolní dvojici snímků můžeme vidět detail zlomených a vytažených vláken.



Obr. 18: Tahové křivky znázorňující závislost deformace [mm] na síle [N] u sady vzorků BC₁

Tabulka 8: Hodnoty modulu pružnosti a lomového zatížení pro sadu vzorků BC₁

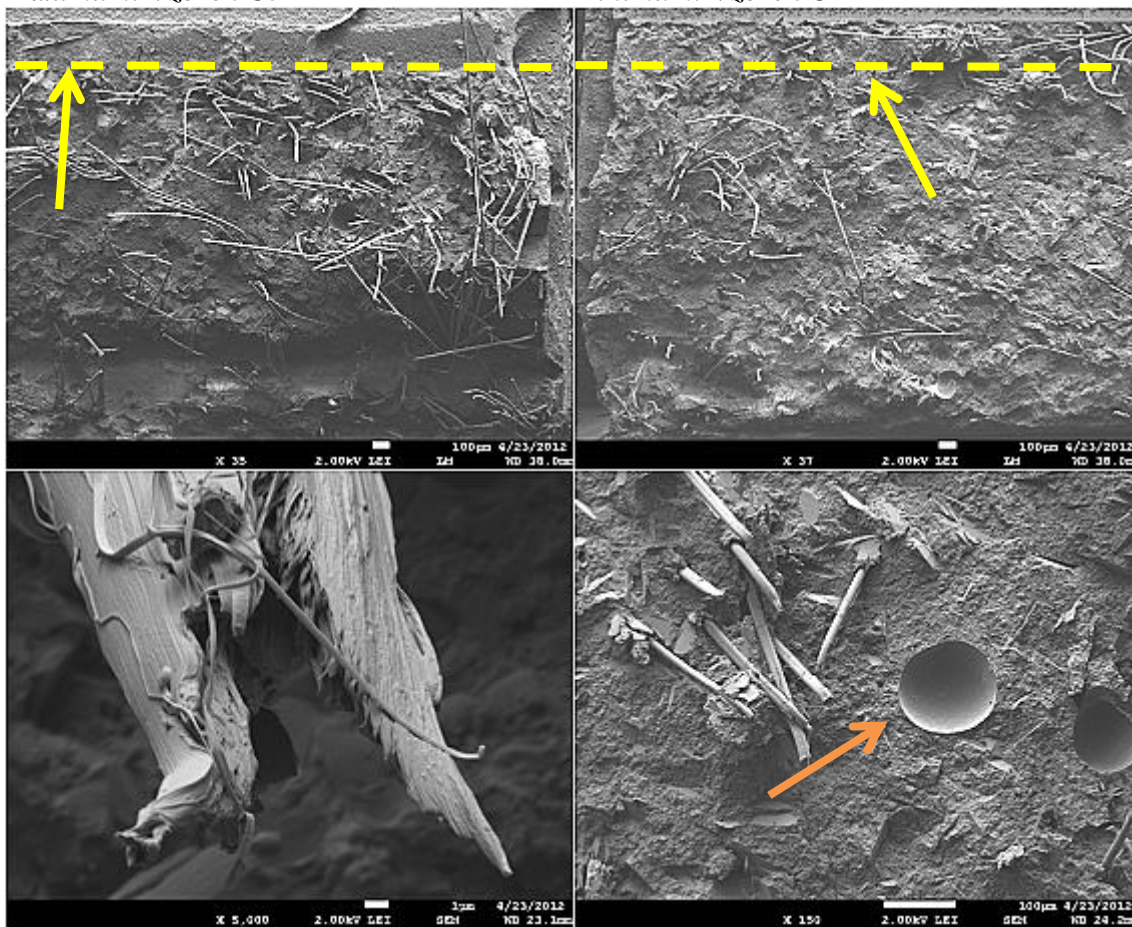
Vzorek	E [MPa]	σ_{\max} [N]	ϵ_{\max} [%]	σ_{Break} [N]	ϵ_{Break} [%]
C1	1648,75	30,86	1,58	3,97	5,81
C2	1600,47	11,57	0,55	1,19	6,02
C3	1693,82	32,96	1,72	3,33	7,46
C4	1530,89	17,00	1,41	1,72	9,73
C5	1493,13	25,05	1,59	3,38	4,44

Tabulka 9: Hodnoty směrodatných odchylek naměřených dat pro sadu vzorků BC₁

Sada	E [MPa]	σ_{\max} [N]	ϵ_{\max} [%]	σ_{Break} [N]	ϵ_{Break} [%]
BC ₁	1500 ± 70	23 ± 8	1,4 ± 0,4	3 ± 1	7 ± 2

Maximum: Vzorek C3

Minimum: Vzorek C2

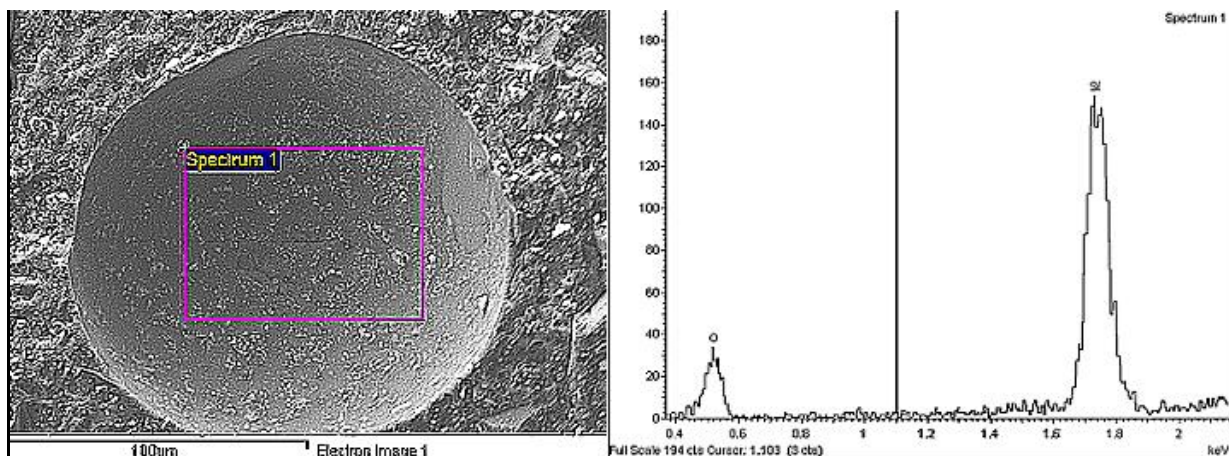


Detail: Vzorek C3

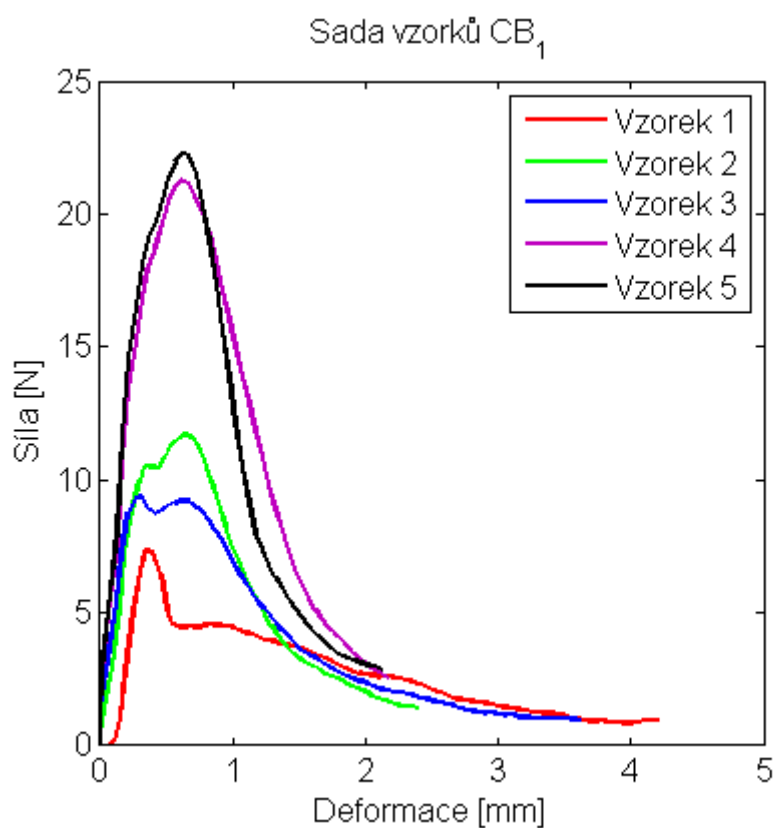
Detail: Vzorek C2

Obr. 19: Vybrané snímky ze SEM u sady vzorků BC₁

Ke sledování lomových ploch ze sady vzorků BC₁ byly vybrány vzorky C3 a C2. Vzorek C3 je v grafu znázorněn modrou křivkou a vzorek C2 je v grafu znázorněn zelenou křivkou. Tyto vzorky byly vybrány proto, že vzorek C3 dosáhl nejvyššího lomového zatížení (σ_{\max}) a vzorek C2 dosáhl nejnižšího lomového zatížení v rámci sady. Na snímcích žlutá šipka směřuje k čelu trhliny a žlutá čára označuje čelo trhliny. V této sadě je velký rozptyl naměřených lomových zatížení. Na snímcích nahoře vpravo a nahoře vlevo je vidět rozložení vláken. U vzorku C3 si ale lze povšimnout, že vytažená jsou vlákna delší než na snímku vpravo (vzorek C2). Většina vláken u vzorku C3 je rozložena v podélném směru, proto tento vzorek dosáhl největšího lomového zatížení. Naproti tomu u vzorku C2 není rozložení vláken tak rovnoměrné a vytažená vlákna jsou kratší, proto se vzorek zlomil při nejmenším lomovém zatížení z celé sady. Na detailu snímku, na kterém je vzorek C2 oranžová šipka ukazuje aglomeraci mikrosiliky. Tato aglomerace odpovídá prvnímu modelu interakce mezi částicemi plniva, který je zmíněn v kapitole 4.2.2 (Obr. 8B). To, že se jedná o aglomeraci mikrosiliky potvrdila i spektrální analýza (Obr. 19).



Obr. 20: Spektrální analýza aglomerace ze vzorku C2



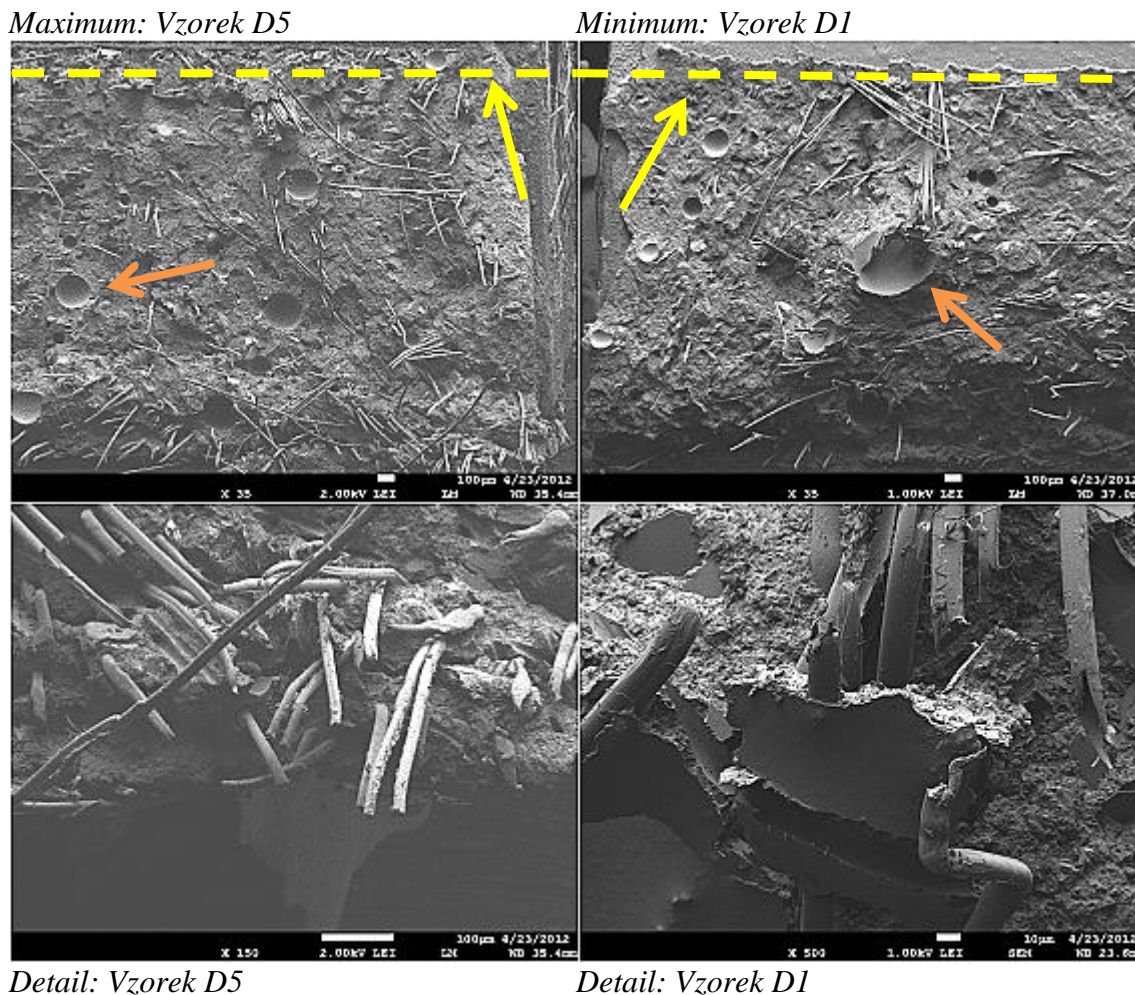
Obr. 21: Tahové křivky znázorňující závislost deformace [mm] na síle [N] u sady vzorků CB₁

Tabulka 10: Hodnoty modulu pružnosti a lomového zatížení pro sadu vzorků CB₁

Vzorek	E [MPa]	σ_{\max} [N]	ϵ_{\max} [%]	σ_{reak} [N]	ϵ_{Break} [%]
D1	189,11	7,29	0,72	0,93	8,76
D2	1059,70	11,69	1,34	1,40	5,01
D3	1012,45	9,36	0,71	0,93	8,05
D4	1645,56	21,29	1,29	2,55	4,48
D5	1570,68	22,31	1,34	2,83	4,56

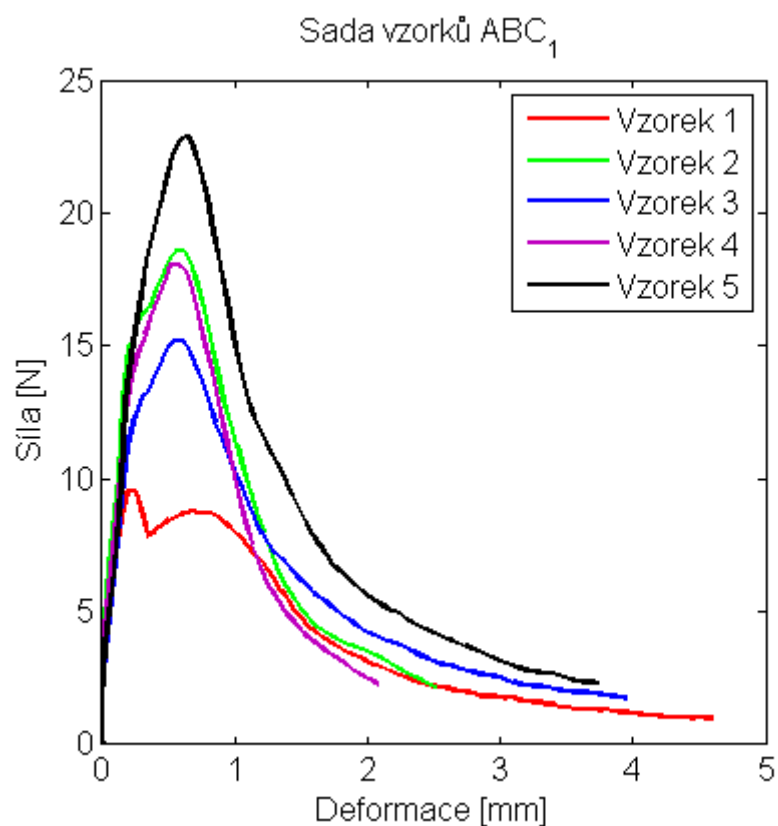
Tabulka 11: Hodnoty směrodatných odchylek naměřených dat pro sadu vzorků CB₁

Sada	E [MPa]	σ_{\max} [N]	ϵ_{\max} [%]	σ_{Break} [N]	ϵ_{Break} [%]
CB ₁	1100 ± 500	14 ± 6	1,1 ± 0,3	1,7 ± 0,8	6 ± 2



Obr. 22: Vybrané snímky ze SEM u sady vzorků CB₁

Ke sledování lomových ploch ze sady vzorků CB₁ byly vybrány vzorky D5 a D1. Vzorek D5 je v grafu znázorněn černou křivkou a vzorek D1 je v grafu znázorněn červenou křivkou. Tyto vzorky byly vybrány proto, že vzorek D5 dosáhl nejvyššího lomového zatížení (σ_{\max}) a vzorek D1 dosáhl nejnižšího lomového zatížení v rámci sady. Na snímcích žlutá šipka směřuje k čelu trhliny a žlutá čára označuje čelo trhliny. V této sadě je velký rozptyl naměřených lomových zatížení. Na horním snímku vlevo si opět můžeme povšimnout aglomerací mikrosiliky a také rovnoměrnějšího rozložení vláken, která jsou uložena více v podélném směru než u vzorku D1 na pravém horním snímku. Uložení vláken v příčném směru snižuje efektivitu vyztužení kompozitu.



Obr. 23: Tahové křivky znázorňující závislost deformace [mm] na síle [N] u sady vzorků ABC₁

Tabulka 12: Hodnoty modulu pružnosti a lomového zatížení pro sadu vzorků ABC₁

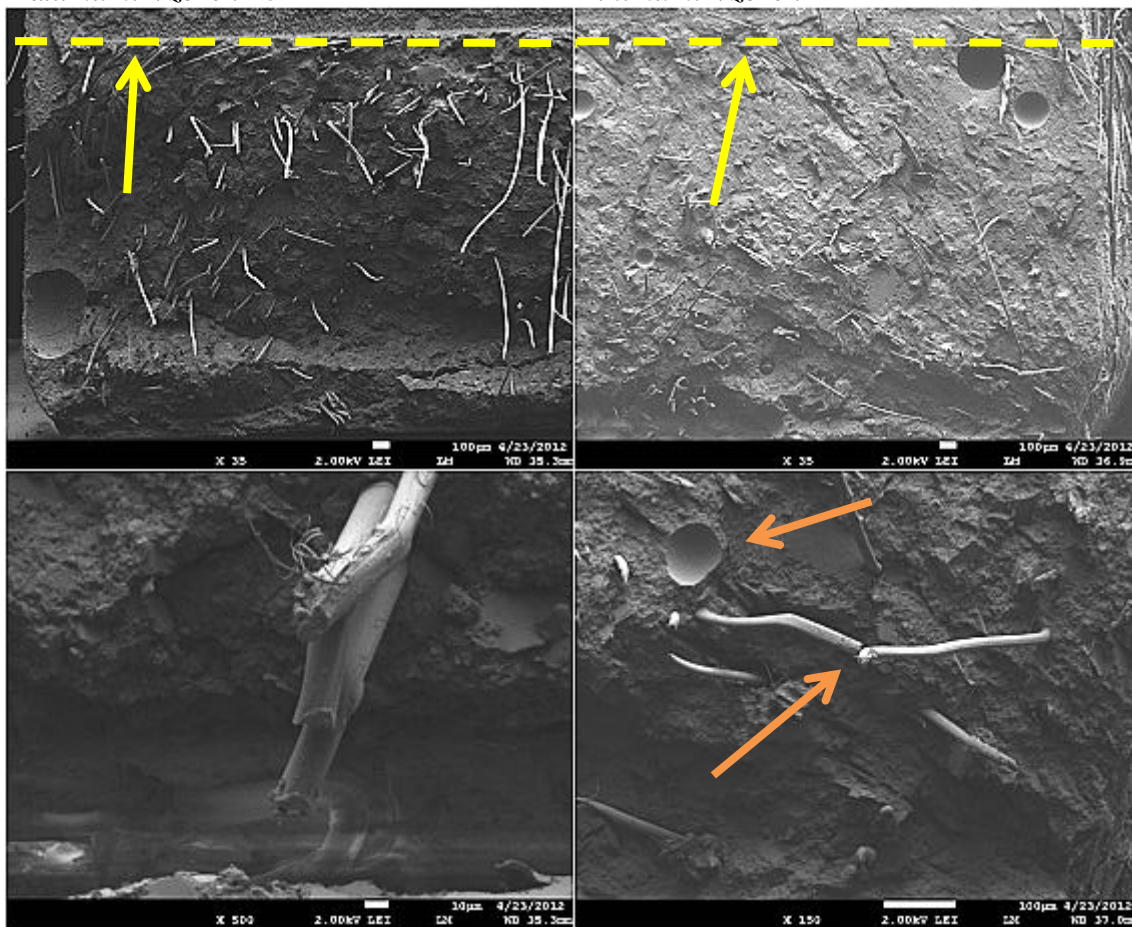
Vzorek	E [MPa]	σ_{\max} [N]	ϵ_{\max} [%]	σ_{Break} [N]	ϵ_{Break} [%]
E1	1438,47	9,55	0,41	0,95	9,91
E2	1720,29	18,57	1,24	2,17	5,60
E3	1611,66	15,21	1,28	1,71	8,37
E4	1632,97	18,09	1,24	2,24	4,48
E5	1665,16	22,91	1,38	2,28	8,05

Tabulka 13: Hodnoty směrodatných odchylek naměřených dat pro sadu vzorků ABC₁

Sada	E [MPa]	σ_{\max} [N]	ϵ_{\max} [%]	σ_{Break} [N]	ϵ_{Break} [%]
ABC ₁	1600 ± 100	17 ± 4	1,1 ± 0,4	1,9 ± 0,5	7 ± 2

Maximum: Vzorek E5

Minimum: Vzorek E1

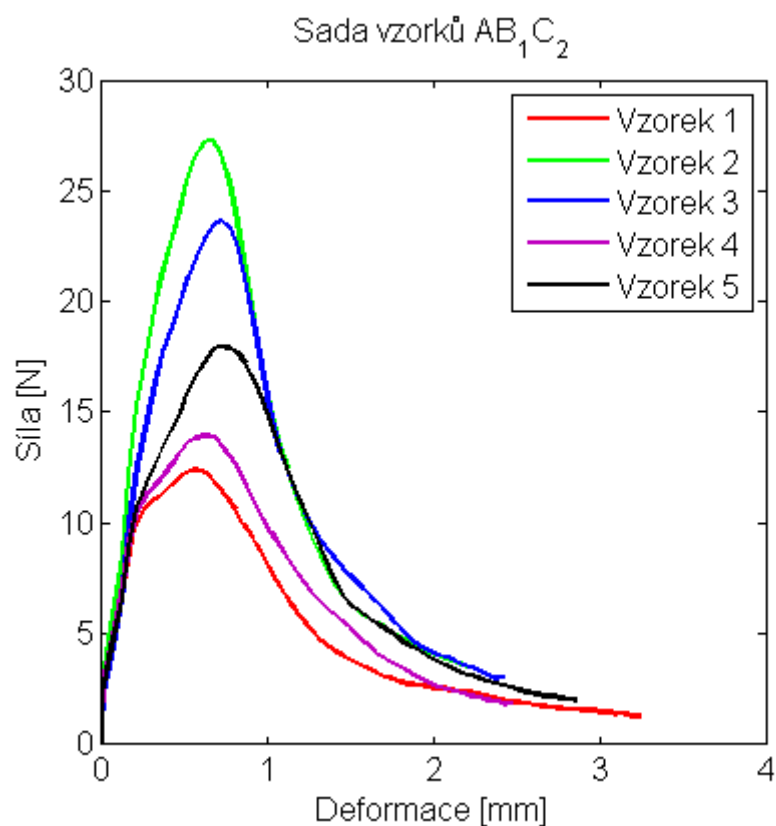


Detail: Vzorek E5

Detail: Vzorek E1

Obr. 24: Vybrané snímky ze SEM u sady vzorků ABC₁

Ke sledování lomových ploch byly ze sady vzorků ABC₁ vybrány vzorky E5 a E1. Vzorek E5 je v grafu znázorněn černou křivkou a vzorek E1 je v grafu znázorněn červenou křivkou. Tyto vzorky byly vybrány proto, že vzorek E5 dosáhl nejvyššího lomového zatížení (σ_{\max}) a vzorek E1 dosáhl nejnižšího lomového zatížení v rámci sady. Na snímcích žlutá šipka směřuje k čelu trhliny a žlutá čára označuje čelo trhliny. V této sadě je u vzorků E1, E3 a E5 velký rozptyl naměřených lomových zatížení. U vzorku E5 (horní levý snímek) si můžeme povšimnout podélné orientaci vláken délky vytažených vláken. U vzorku E1 jsou vytažená vlákna kratší. Detail vzorku E1 ukazuje přetržená vlákna v příčném směru a opět i aglomeraci mikrosiliky.



Obr. 25: Tahové křivky znázorňující závislost deformace [mm] na síle [N] u sady vzorků AB_1C_2

Tabulka 14: Hodnoty modulu pružnosti a lomového zatížení pro sadu vzorků AB_1C_2

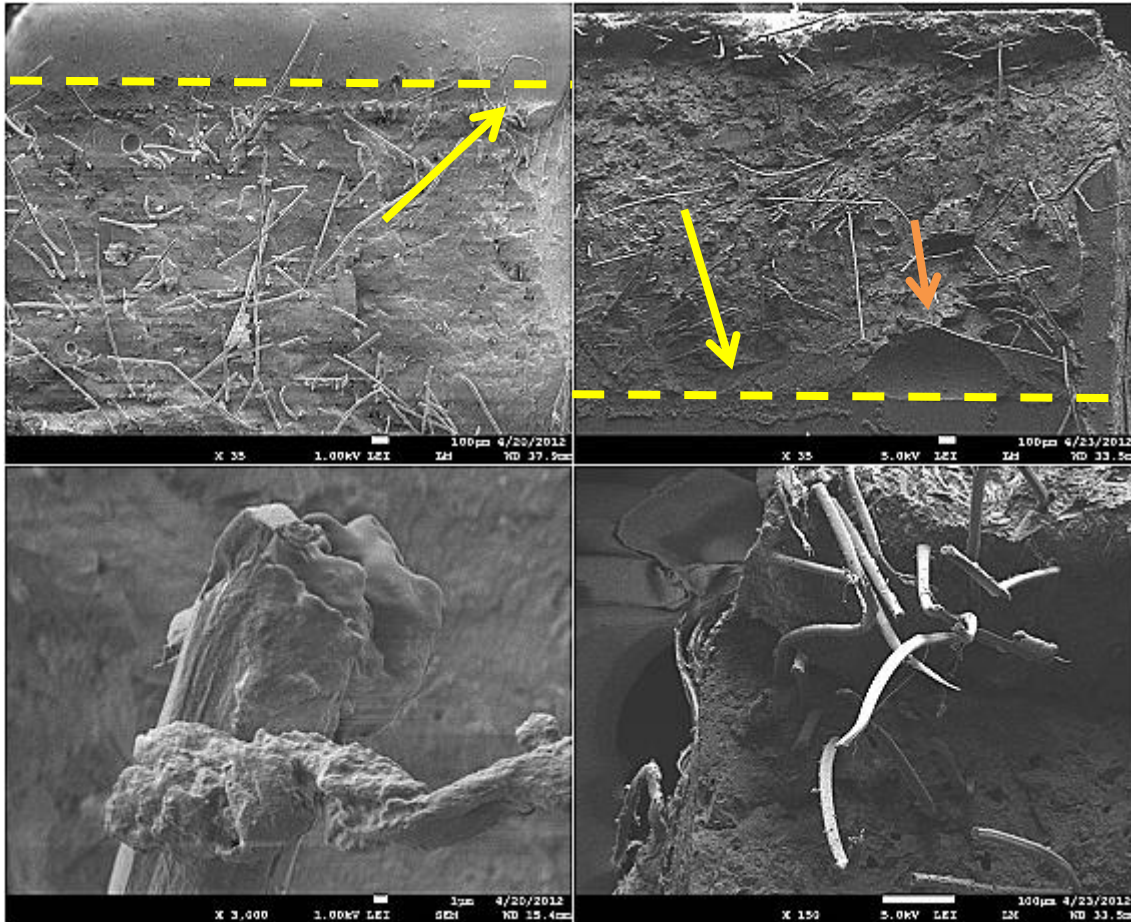
Vzorek	E [MPa]	σ_{\max} [N]	ϵ_{\max} [%]	σ_{Break} [N]	ϵ_{Break} [%]
F1	1328,93	12,40	1,16	1,24	6,89
F2	1744,73	27,33	1,42	3,34	4,83
F3	1401,02	23,65	1,54	3,00	5,21
F4	1212,71	13,95	1,37	1,83	5,45
F5	1284,42	17,98	1,53	1,97	6,16

Tabulka 15: Hodnoty směrodatných odchylek naměřených dat pro sadu vzorků AB_1C_2

Sada	E [MPa]	σ_{\max} [N]	ϵ_{\max} [%]	σ_{Break} [N]	ϵ_{Break} [%]
AB_1C_2	1400 ± 200	19 ± 6	$1,4 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,8$	$5,7 \pm 0,7$

Maximum: Vzorek F2

Minimum: Vzorek F1

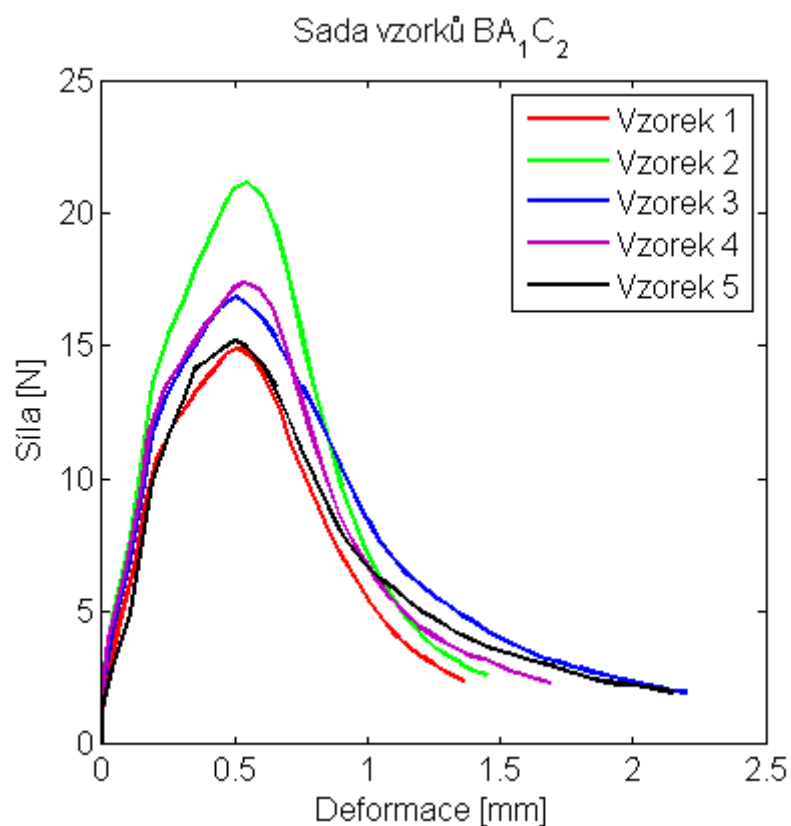


Detail: Vzorek F2

Detail: Vzorek F1

Obr. 26: Vybrané snímky ze SEM u sady vzorků AB_1C_2

Ke sledování lomových ploch ze sady vzorků AB_1C_2 byly vybrány vzorky F2 a F1. Vzorek F2 je v grafu znázorněn zelenou křivkou a vzorek F1 je v grafu znázorněn červenou křivkou. Tyto vzorky byly vybrány proto, že vzorek F2 dosáhl nejvyššího lomového zatížení (σ_{max}) a vzorek F1 dosáhl nejnižšího lomového zatížení v rámci sady. Na snímcích žlutá šipka směřuje k čelu trhliny a žlutá čára označuje čelo trhliny. V této sadě je velký rozptyl naměřených lomových zatížení. Na pravém horním snímku si lze povšimnout u čela trhliny otisku od bubliny. Na snímku si můžeme všimnout, že je většina vláken uložena v příčném směru. Díky tomuto faktu lze předpokládat, že vyztužení tohoto vzorku nemělo takovou účinnost, než jaká by se očekávala, kdyby byla vlákna uložena v podélném směru.



Obr. 27: Tahové křivky znázorňující závislost deformace [mm] na síle [N] u sady vzorků BA_1C_2

Tabulka 16: Hodnoty modulu pružnosti a lomového zatížení pro sadu vzorků BA_1C_2

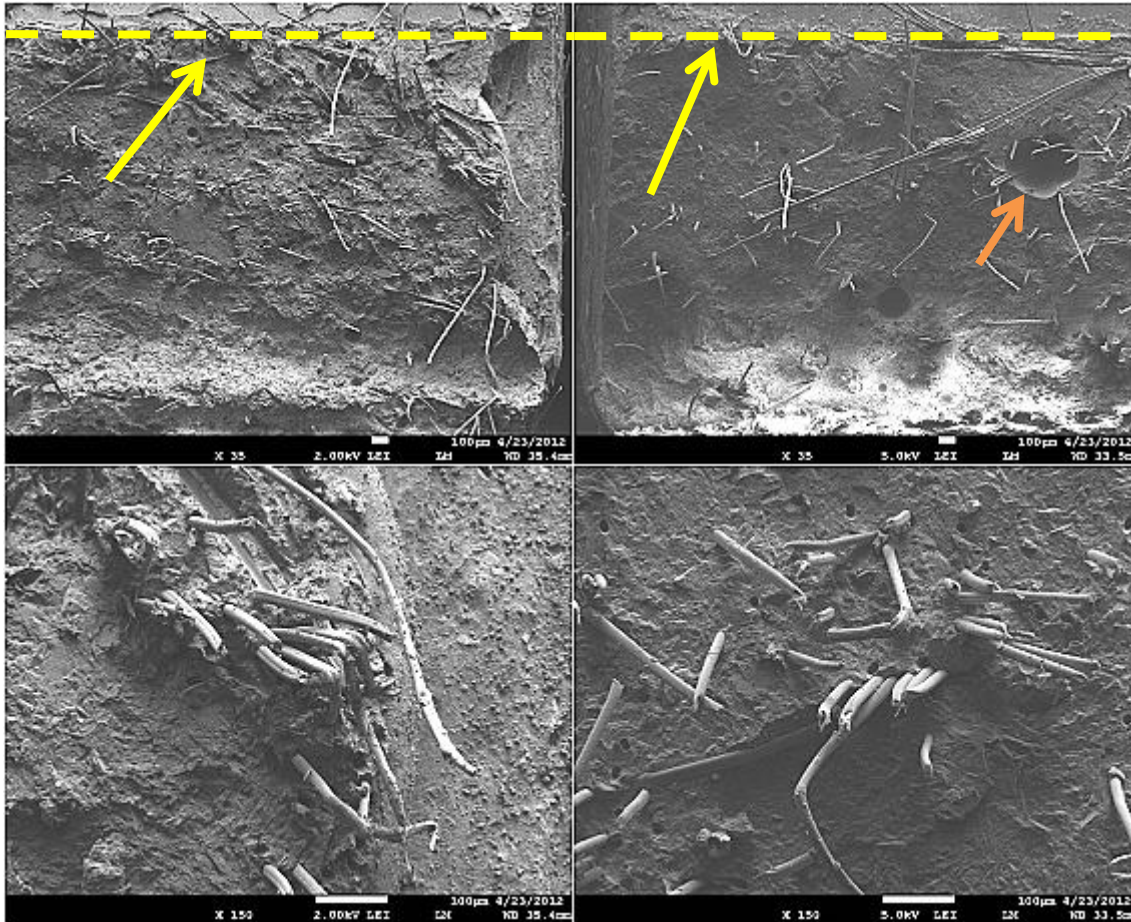
Vzorek	E [MPa]	σ_{\max} [N]	ϵ_{\max} [%]	σ_{Break} [N]	ϵ_{Break} [%]
G1	1502,66	14,91	1,07	2,38	2,84
G2	1727,35	21,19	1,19	2,59	3,15
G3	1415,96	16,84	1,11	1,95	4,86
G4	1502,65	17,38	1,16	2,28	3,68
G5	1131,85	15,19	1,09	1,93	4,66

Tabulka 17: Hodnoty směrodatných odchylek naměřených dat pro sadu vzorků BA_1C_2

Sada	E [MPa]	σ_{\max} [N]	ϵ_{\max} [%]	σ_{Break} [N]	ϵ_{Break} [%]
BA_1C_2	1500 ± 200	17 ± 2	$1,10 \pm 0,04$	$2,2 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,8$

Maximum: Vzorek G2

Minimum: Vzorek G4

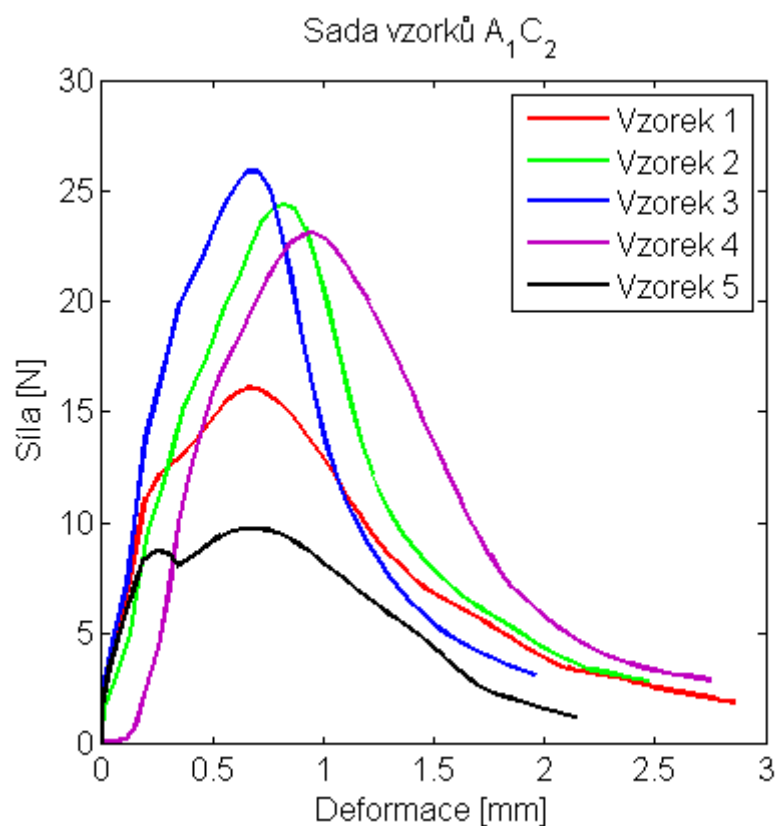


Detail: Vzorek G2

Detail: Vzorek G4

Obr. 28: Vybrané snímky ze SEM u sady vzorků BA₁C₂

Ke sledování lomových ploch byly ze sady vzorků BA₁C₂ vybrány vzorky G2 a G4. Vzorek G2 je v grafu znázorněn zelenou křivkou a vzorek G4 je v grafu znázorněn fialovou křivkou. Tyto vzorky byly vybrány proto, že vzorek G2 dosáhl nejvyššího lomového zatížení (σ_{\max}) a vzorek G4 dosáhl nižšího lomového zatížení v rámci sady. Vzorek G4 byl zvolen proto, že vzorky G1, G3, G4 a G5 dosáhly minimálního rozptylu lomového zatížení. Na snímcích žlutá šipka směřuje k čelu trhliny a žlutá čára označuje čelo trhliny. Na snímcích nahoře vpravo a nahoře vlevo je vidět rovnoměrné rozložení vláken. Důvod menšího lomového zatížení u vzorku G4 je menší obsah vláken v lomové ploše. Na horním snímku vpravo si opět můžeme všimnout aglomerace mikrosiliky.



Obr. 29: Tahové křivky znázorňující závislost deformace [mm] na síle [N] u sady vzorků A_1C_2

Tabulka 18: Hodnoty modulu pružnosti a lomového zatížení pro sadu vzorků A_1C_2

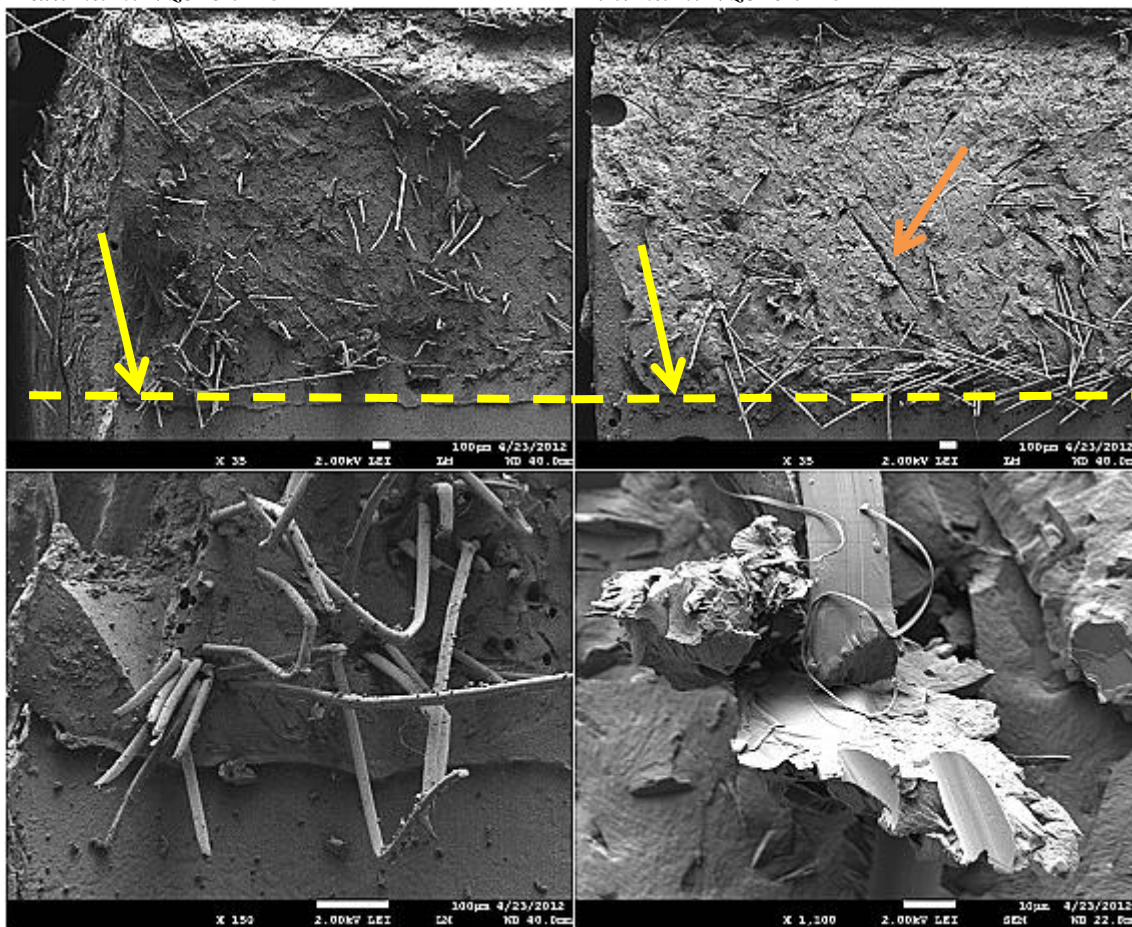
Vzorek	E [MPa]	σ_{\max} [N]	ϵ_{\max} [%]	σ_{Break} [N]	ϵ_{Break} [%]
H1	1311,69	16,10	1,47	1,86	6,40
H2	1003,29	24,45	1,74	2,83	5,23
H3	1537,77	25,89	1,51	3,10	4,17
H4	87,19	23,12	2,00	2,86	5,79
H5	1280,81	9,74	1,37	1,22	4,56

Tabulka 19: Hodnoty směrodatných odchylek naměřených dat pro sadu vzorků A_1C_2

Sada	E [MPa]	σ_{\max} [N]	ϵ_{\max} [%]	σ_{Break} [N]	ϵ_{Break} [%]
A_1C_2	1000 ± 500	20 ± 6	$1,6 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,7$	$5,2 \pm 0,8$

Maximum: Vzorek H3

Minimum: Vzorek H5



Detail: Vzorek H3

Detail: Vzorek H5

Obr. 30: Vybrané snímky ze SEM u sady vzorků A_1C_2

Ke sledování lomových ploch byly ze sady vzorků A_1C_2 vybrány vzorky H3 a H5. Vzorek H3 je v grafu znázorněn modrou křivkou a vzorek H5 je v grafu znázorněn černou křivkou. Tyto vzorky byly vybrány proto, že vzorek H3 dosáhl nejvyššího lomového zatížení (σ_{max}) a vzorek H5 dosáhl nejnižšího lomového zatížení v rámci této sady. Na snímcích žlutá šipka směřuje k čelu trhliny a žlutá čára označuje čelo trhliny. V této sadě je velký rozptyl naměřených lomových zatížení. Na snímcích nahoře vpravo a nahoře vlevo je vidět rozložení vláken. U vzorku H5 (horní pravý snímek) si lze povšimnout příčného uložení nahromaděných vláken zejména v oblasti čela trhliny. Oranžová šipka poukazuje na jeden z otisků příčně uložených vláken. Toto rozložení vláken u vzorku H5 vedlo k malé efektivnosti výztuže a tak i k nejnižšímu lomovému zatížení z celé sady.

7 ZÁVĚR

V této bakalářské práci byly připraveny hybridní kompozitní materiály s matricí obsahující monomery uretandimetakrylátu a dodekandioldimetakrylátu. Do matrice byly přidány krátká polyvinyalkoholová vlákna a částicové plnivo. Byl studován vliv přípravy na strukturu a mechanické vlastnosti hybridních světlem tvrditelných kompozitů, určených pro odolné zubní výplně. U připravených kompozitních materiálů byla změřena lomová houževnatost. Morfologie lomových ploch byla sledována pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM).

Při zatížení materiálu dochází k deformaci matrice a iniciaci a šíření lomu v jejím objemu. Míra efektivity vyztužení je závislá na postupu míšení a pořadí komponent. V rámci experimentální části této bakalářské práce bylo ověřeno, že existuje závislost míšení a pořadí dávkování komponent na distribuci vláken i částicového plniva materiálu ve vysoce viskózních systémech, a tím i výsledném modulu pružnosti materiálu.

V rámci provedených experimentů dosáhly nejlepších výsledků sady CA₁ a BA₁C₂. Tento fakt lze podpořit hypotézou, že nejlepší postup míšení je nejdříve do matrice přidat vlákna, která se v objemu matrice lépe dispergují. Poté přidání částicového plniva zafixuje vlákna, aby netvořila velké aglomerace. Je třeba podotknout, že všechny sady vzorků byly míchány ručně. Jako vylepšení postupu pro další experimenty navrhuji nechat vzorky ve formách po nějaký čas ve vakuové sušárně, aby se odstranily případné bubliny a zlepšily se tak mechanické vlastnosti materiálu. Pro lepší homogenizaci ve vysoko viskózních systémech je vhodnější zvolit mechanický homogenizátor, jako je například hnětač nebo mixér. Ruční míchání není vhodnou variantou pro tento materiál. V této práci se připravovaly hybridní kompozitní materiály v malých množstvích, proto by míchání například hnětačem nebylo efektivní. Výsledný hybridní kompozit byl určen pro odolné zubní výplně.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] EDITORS, A. *Handbook of polymer blends and composites*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire [England]: Rapra Technology, 2002. ISBN 978-160-1196-668.
- [2] FERRACANE. *Materials in dentistry: Principles and applications*. Second Edition. Maryland: Lippincott Williams and Wilkins, 2001. ISBN 0-7817-2733-2.
- [3] GIBSON, Ronald F. *Principles of composite material mechanics*. Third Edition. New York: CRC Press, 2011. 654 s. ISBN 9781439850053.
- [4] MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. *Composite materials: engineering and science*. Cambridge: Woodhead Publishing, 1999. 470 p. ISBN 1855734737
- [5] CALLISTER JR., William D. *Materials science and engineering : An introduction*. Sixth Edition. New York : Wiley, 2003. Chapter 16: Composites, s. 527-568. ISBN 0471224715.
- [6] JANČÁŘ, CSC., Prof. RNDr. Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2003, 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [7] AGARWAL, Bhagwan D. a Lawrence J. BROUTMAN. *Vláknové kompozity*. RNDr. Ing. Lubomír Sodomka, DrSc. a kol. Praha: SNTL, 1987, 294 s. ISBN 04-217-87. z anglického originálu „Analysis and performance of fiber composites“.
- [8] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály: Materiály, zpracování, vlastnosti*. První vydání. Praha: Scientia, 2009, 351 s. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [9] SMRČKOVÁ, Ing. Markéta. *Hybridní kompozity kombinující krátká houževnatá vlákna a částicové plnivo v polymerní matrici*. Brno, 2011. 72 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Chemická fakulta, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Ing. Petr Poláček, Ph.D. Oponent práce Ing. Vladimír Pavelka, Ph.
- [10] BENTUR, Arnon a Sidney MINDESS. *Fibre Reinforced Cementitious Composites*. New York: Elsevier Science Publishers LTD, 1990, 449 s. ISBN 1-85166-393-2.
- [11] Kuraray. *Kuraray Products* [online]. [cit. 2012-03-25]. Dostupné z: <http://www.kuraray.co.jp/en/>
- [12] ROTHON. *Particulate-Filled Polymer Composites*. Second Edition. Shawbury: Rapra Technology, 2003, 547 s. ISBN 1-85957-382-7.
- [13] PTÁČEK, CSC. A KOL., Prof. Ing. Luděk. *Nauka o materiálu II*. Druhé vydání. Brno: CERM, 2002, 392 s. ISBN 80-7204-248-3.
- [14] KICKELBICK, Guido, et al. *Hybrid materials : Synthesis, Characterization, and Applications*. Darmstadt : Wiley-VCH, 2007. 471 s. ISBN 9873527312993.
- [15] CHUNG, Deborah D. L. *Carbon fiber composites*. [s.l.] : Elsevier, 1994. Chapter 10: Hybrid composites ,s. 201-209. Dostupné z WWW: <http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=517&VerticalID=0>. ISBN 9780080500737.
- [16] GÓMEZ-ROMERO, Pedro a Clément SANCHEZ. *Functional hybrid materials*. Weinheim: Wiley-VCH, c2004, 417 s. ISBN 35-273-0484-3.

- [17] FU, Shao-Yun a Bernd LAUKE. Characterization of tensile behaviour of hybrid short glass fibre/calcite particle/ABS composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 1998, roč. 29, 5-6, s. 575-583 [cit. 2012-03-30]. ISSN 1359835X. DOI: 10.1016/S1359-835X(97)00117-6.
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X97001176>
- [18] TJONG, Sie Chin, Shi-Ai XU, Robert Kwok-Yiu LI a Yiu-Wing MAI. Mechanical behavior and fracture toughness evaluation of maleic anhydride compatibilized short glass fiber/SEBS/polypropylene hybrid composites. *Composites Science and Technology* [online]. 2002, roč. 62, č. 6, s. 831-840 [cit. 2012-03-30]. ISSN 02663538. DOI: 10.1016/S0266-3538(02)00037-4.
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353802000374>
- [19] FU, Shao-Yun, Guanshui XU a Yiu-Wing MAI. On the elastic modulus of hybrid particle/short-fiber/polymer composites. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2002, roč. 33, č. 4, s. 291-299 [cit. 2012-03-31]. ISSN 13598368. DOI: 10.1016/S1359-8368(02)00013-6.
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836802000136>
- [20] PACKHAM, D. *Handbook of adhesion*. 2nd ed. Hoboken, N.J.: John Wiley, c2005, 638 s. ISBN 04-718-0874-1.
- [21] BLACK, Jonathan. *Biological performance of materials: Fundamentals of biocompatibility*. Fourth Edition. Boca Raton: Taylor and Francis group, 2006, 497 s. ISBN 0-8493-3959-6.
- [22] FREILICH, Martin A., Jonathan C. MEIERS, Jacqueline P. DUNCAN a A. Jon GOLDBERG. *Fiber-reinforced composites: in clinical dentistry*. Illinois: Quintessence publishing, 2000, 106 s. ISBN 0-86715-373-3.
- [23] PARK, Joon Bu a Joseph D BRONZINO. *Biomaterials: principles and applications*. Boca Raton: CRC Press, c2002, 250 s. ISBN 08-493-1491-7.
- [24] TEOH, Swee Hin. *Engineering materials for biomedical applications*. Hackensack, N.J.: World Scientific Pub., c2004. ISBN 978-981-256-061-2.
- [25] *Encyclopedia of polymer science and technology*. 3rd ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2003, 866 s. ISBN 0-471-28780-69-12.
- [26] BRAUN, Dietrich. *Simple methods for identification of plastics*. 4th ed. Cincinnati, OH: Hanser/Gardner Publications, c1999, 137 s. ISBN 15-699-0280-1.
- [27] *Functional fillers for plastics*. Editor Marino Xanthos. Weinheim: Wiley-VCH, 2005, 432 s. ISBN 35-273-1054-1.
- [28] JANCAR, Ed. J. *Mineral fillers in thermoplastics*. Berlin [u.a.]: Springer, 1999. ISBN 35-406-4621-3.
- [29] ROSATO, Dominick V, Donald V ROSATO, Marlene G ROSATO a Donald V ROSATO. *Injection molding handbook*. 3rd ed. /. Boston: Kluwer Academic Publishers, c2000, 1457 s. ISBN 07-923-8619-1.
- [30] DROBNY, Jiri George. *Handbook of thermoplastic elastomers*. Norwich, NY: PDL(Plastics Design Library)/William Andrew Pub., c2007, 404 s. ISBN 08155154990-8155.

- [31] NIELSEN, Lawrence E a Robert F LANDEL. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. 2nd ed., revised and expanded. Boca Raton: CRC Press, 1994, 557 s. ISBN 08-247-8964-4.
- [32] BICERANO, JOZEF, JACK F. DOUGLAS a DOUGLAS A. BRUNE. Model for the Viscosity of Particle Dispersions. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* [online]. 1999-09-11, roč. 39, č. 4, s. 561-642 [cit. 2012-04-28]. ISSN 1532-1797. DOI: 10.1081/MC-100101428.
Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/MC-100101428>
- [33] WYPYCH, George. *Handbook of fillers*. 2nd ed. Norwich, NY: Plastics Design Library, 1999, 890 s. ISBN 18-842-0769-3.

9 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ABS	akrylonitril-butadien-styren
bis-GMA	2,2- <i>bis</i> -[4-(2-hydroxy-3-metakryloyloxy-propoxy)-fenyl]propan
PA 6,6	polyamid z hexamethylendiaminu a kyseliny adipové
PE	polyetylen
PMMA	polymethylmetakrylát
PP	polypropylen
PS	polystyren
PVC	polyvinylchlorid
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
PVOH	polyvinylalkohol
TEGDMA	triethylenglykoldimetakrylát
D₃MA	dodekandioldimetakrylát
UDMA	uretandimetakrylát
SENB	single-edge-notched bend specimen

<i>E</i>	modul pružnosti
<i>F</i>	síla zatěžující trn přístroje při zkoušce lomové houževnatosti
σ_{\max}	maximální zatěžující síla/lomové zatížení
M_w	molární hmotnost
$\phi\%$	objemové procento
$w\%$	hmotnostní procento
<i>L</i>	rozpětí podpěr
<i>h</i>	tloušťka zkušebního tělesa
E_c	modul pružnosti kompozitu
E_m	modul pružnosti matrice
E_{11}	modul pružnosti v podélném směru
E_{22}	modul pružnosti v příčném směru
η_L	parametr efektivnosti výztuže v podélném směru
η_T	parametr efektivnosti výztuže v příčném směru
<i>A</i>	konstanta (rovnice <i>Kerner-Nielson</i>)
<i>B</i>	konstanta (rovnice <i>Kerner-Nielson</i>)
ν_m	Poissonův poměr matrice
ζ	aspektní poměr
ν_f	objemový podíl vláken
ρ	hustota
d_{cr}	kritická koncentrace částic