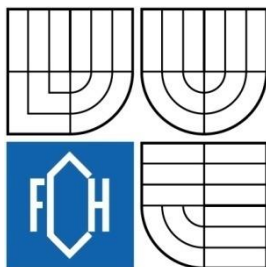


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

ČÁSTICOVÉ KOMPOZITY VYZTUŽENÉ KRÁTKÝMI VLÁKNY

SHORT FIBERS REINFORCED PARTICULATE FILLED COMPOSITES

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

BC. BLANKA KROČOVÁ

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

ING. PETR POLÁČEK, PH.D.

BRNO 2012



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

Zadání diplomové práce

| | | |
|------------------------|---|----------------------------------|
| Číslo diplomové práce: | FCH-DIP0687/2011 | Akademický rok: 2011/2012 |
| Ústav: | Ústav chemie materiálů | |
| Student(ka): | Bc. Blanka Kročová | |
| Studijní program: | Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820) | |
| Studijní obor: | Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016) | |
| Vedoucí práce | Ing. Petr Poláček, Ph.D. | |
| Konzultanti: | | |

Název diplomové práce:

Částicové kompozity vyztužené krátkými vlákny

Zadání diplomové práce:

"Studium vlivu přidavku krátkých deformovatelných vláken do křehkých polymerních matic. Současné sledování efektu přítomnosti částicového plniva v kompozitním materiálu na mechanické vlastnosti výsledného kompozitu."

Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2012

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

Bc. Blanka Kročová
Student(ka)

Ing. Petr Poláček, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 18.1.2012

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce zkoumala vliv vyztužení krátkých vláken v částicovém kompozitu s polymerní maticí a vliv jeho struktury na mechanické vlastnosti. Studovala lomovou houževnatost v závislosti na přidavku krátkých polyvinylalkoholových (PVAL) vláken, nanosiliky a práškového polymethylmethakrylátu (PMMA) do dimethakrylátové matrice. Vytvrzování matic bylo charakterizováno pomocí diferenční kompenzační fotokalorimetrie. Vnitřní struktura kompozitu a morfologie lomu byla studována s použitím skenovacího elektronového mikroskopu. U testovaných zkušebních vzorků byly změřeny moduly pružnosti, pevnosti a stanoveny kritické hodnoty faktoru intenzity napětí a rychlosti uvolňování energie.

Ze získaných poznatků vyplývalo, že limitní hodnotou obsahu krátkých vláken byly 4 obj. %. Při tomto obsahu vláken se sice významně zvýšila houževnatost materiálu, ale zároveň se snížila rovnoměrná distribuce vláken a zhoršila se příprava vzorků. V rámci možných aplikací se také zhoršila manipulovatelnost s tímto materiálem. Obsah vláken $2 \pm 0,5$ obj. % byl přijatelným kompromisem mezi dobrou zpracovatelností, rovnoměrnou distribucí vláken a požadovanými mechanickými vlastnostmi. Při studiu lomových ploch materiálu docházelo k různým porušením vláken (vytahování z matrice, plastická deformace, fibrilace na povrchu vláken, lom) v závislosti na typu použité matrice a plniva.

ABSTRACT

This diploma thesis examines the effect of short fiber reinforcement in particle composite with a polymer matrix and the effect of its structure on the mechanical properties. It studies the refraction toughness depending on the addition of short polyvinylalcohol fibers (PVAL), nanosilica and pulverized polymethylacrylate (PMMA) to a dimethylacrylate matrix. Matrix strengthening was characterised with the help of differential compensation photocalorimetry. The inner structure of the composite and the morphology of fracture were studied using a scanning electron microscope. For the tested samples, the modules of elasticity and toughness were measured, the critical values of stress intensity factor and the energy release rate were determined.

The findings suggest that the limit value of short fibers content is 4 vol. %. This content of fibers significantly increases the tenacity of the material but at the same time the uniform distribution of fibers and the ease of preparation of the material decrease. Within the possible applications, the manipulation of this material worsens as well. The fibers content of 2 ± 0.5 vol. % is an acceptable compromise between good treatability, uniform distribution of fibers and the required mechanical properties. During the study of the fracture surfaces of the material, different types of fibers disruption were witnessed (extraction from the matrix, plastic deformation, fibrillation on the surface of the fibers, fracture) depending on the type of used matrix and filling.

KLÍČOVÁ SLOVA

lomová houževnatost, krátká vlákna, hybridní kompozity, dentální materiály

KEYWORDS

fracture toughness, short fibers, hybrid composite, dental materials

KROČOVÁ, B. *Částicové kompozity vyztužené krátkými vlákny*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 65 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Poláček, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu diplomové práce Ing. Petru Poláčkovi PhD. za předání cenných zkušeností, vytvoření podmínek pro realizaci práce a za pomoc při osvojování experimentálních technik.

OBSAH

| | |
|---|----|
| OBSAH..... | 6 |
| 1 ÚVOD | 7 |
| 2 TEORETICKÁ ČÁST..... | 8 |
| 2.1 Vláknové kompozity | 8 |
| 2.1.1 Klasifikace kompozitních materiálů | 8 |
| 2.1.2 Vláknová výztuž | 10 |
| 2.1.3 Typy vláken | 11 |
| 2.2 Krátkovláknové kompozity | 14 |
| 2.2.1 Vyztužující účinky krátkých vláken | 15 |
| 2.2.2 Způsoby porušení vláknových kompozitů..... | 16 |
| 2.3 Hybridní kompozity | 17 |
| 2.4 Dentální materiály..... | 18 |
| 2.4.1 Polymethylmethakrylát..... | 21 |
| 2.4.2 Dimethakryátové pryskyřice | 21 |
| 2.5 Lineární elastická lomová mechanika..... | 23 |
| 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 27 |
| 3.1 Použité materiály | 27 |
| 3.2 Příprava matrice | 27 |
| 3.3 Příprava kompozitního materiálu..... | 28 |
| 3.4 Příprava zkušebních těles..... | 28 |
| 3.5 Použité metody..... | 30 |
| 3.6 Zpracování naměřených dat | 32 |
| 4 VÝSLEDKY A DISKUZE | 34 |
| 4.1 Charakterizace vytvrzování pryskyřic pomocí fotokalorimetru | 34 |
| 4.1.1 Vliv typu matrice a plniva na polymeraci | 34 |
| 4.2 Měření ohybových vlastností | 36 |
| 4.3 Lomová houževnatost | 36 |
| 4.4 Morfologie lomových ploch..... | 41 |
| ZÁVĚR..... | 60 |
| 5 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ | 61 |
| 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ..... | 64 |

1 ÚVOD

Kompozitní materiály se staly již před několika desítkami let průmyslovými materiály v celém světě. Jejich široké spektrum využití se formovalo do všech oblastí lidské výroby od vojenských aplikací přes letecký, automobilový průmysl až po výrobu sportovních potřeb, elektroniku a lékařství. Většina aplikací je v současnosti závislá na plastech vyztužených vlákny, pro méně náročné aplikace a pro snížení nákladů jsou používány především plasty plněné částicemi. K pochopení chování kompozitů a jejich vhodného použití musí být studium těchto materiálů interdisciplinární [1].

Vlákny vyztužené polymerní materiály nabízejí velmi široké možnosti jejich využití. Tyto typy kompozitních materiálů mohou uspokojit požadavky jednoduchých technických aplikací i extrémních konstrukcí. Lze je zpracovávat od jednoduchého ručního míchání a kladení po kusové výrobě až po vysoce složité výrobní postupy. Kromě vyztužujících vláken, která jsou hlavním nositelem pevnosti, je materiál polymerní matrice stejně významný pro konstrukční uplatnění v technické praxi. Podle typu materiálu matrice se rozhoduje o vhodném zpracování při výrobě nových produktů [2].

Následující práce se zabývá studiem hybridních kompozitních materiálů kombinující krátká polymerní vlákna a částicové plnivo s polymerní matricí používanou v dentálních aplikacích.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Vlákňové kompozity

Kompozitem je nazýván heterogenní materiál, ve kterém jsou specifickým způsobem kombinovány dvě a více komponent nebo fází s výrazně se lišícími fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Kompozitní materiál je takzvaně synergický, což znamená, že vlastnosti jeho jednotlivých složek jsou horší než celkové vlastnosti jejich řízené spolupráce. Výhodou kompozitu je maximalizace požadovaných vlastností při minimu energickém vkladu. Největšího rozšíření v této oblasti dosáhly kompozity, ve kterých jsou pojivem organické polymery a výztuží jsou různé typy anorganických nebo organických materiálů [1,3].

Spojité fáze kompozitu je označována jako matrice. Matrice má funkci pojiva, prosycuje systém vláknových nebo partikulárních výztuží. Úkolem matrice v kompozitu je zaručení geometrické polohy vláken a tvarové stálosti výrobku. Dále musí spojitá fáze zajišťovat přenos sil na vlákna při zatížení a převedení sil z vlákna na vlákno. Úkolem matrice je také chránit výztuž před vnějšími vlivy, proto matrice musí být dostatečně odolné proti širokému spektru chemikálií [4]. Zásadní hlediskem pro kvalitu kompozitu je zajištění adheze na fázovém rozhraní vlákno-matrice. Matrice musí mít vhodnou viskozitu a povrchové napětí, aby vlákno smáčela bez defektů (bublin). Optimálních vlastností u kompozitů lze dosáhnout jen tehdy, podaří-li se přenést působící síly na vlákna [5].

Nespojitá fáze v kompozitu se nazývá výztuž [6]. Na rozdíl od matrice je mnohem pevnější a tužší a má lepší mechanické vlastnosti. Nevýhodou samotné například vláknové výztuže je její náchylnost k poškození v agresivním prostředí a také její křehkost. Nemałym problémem je také udržet vláknovou výztuž v požadovaném prostorovém uspořádání [5].

Výsledné vlastnosti kompozitu a možnosti jeho zpracování závisí na rozložení a vzájemném ovlivňování jeho jednotlivých složek. Významným ukazatelem vlastností je koncentrace výztuže, která se udává objemovým podílem nebo hmotnostním podílem složek. Koncentrační distribuce je mírou homogenity nebo rovnoměrnosti systému, informuje o jejich vzájemných prostorových vztazích. Některé vlastnosti kompozitu nelze vysvětlit pouhým součtem vlastností složek, ale závisí na jejich vzájemných interakcích a geometrickém rozložení. V úvahu je tedy nutno brát všechny tyto ukazatele [1].

2.1.1 Klasifikace kompozitních materiálů

Kompozity můžeme rozdělit několika způsoby, například podle vlastností výztuže nebo druhu matrice. Jako kritérium se také používá geometrický tvar, velikost, orientace a rozměry vyztužujících částic [7].

Výztuže dělíme na částicové a vláknové. Vlákna vyztužující materiál se vyznačují tím, že jeden rozměr je výrazně větší oproti zbylým dvěma. U částicových kompozitů jsou tvary rovnoosé a žádný rozměr výrazně nepřevažuje. Výztuž u těchto kompozitů zlepšuje přenos napětí, zvyšuje často tuhost, ale nepřispívá k růstu tahové pevnosti, dále může zvýšit tepelnou odolnost nebo zlepšit obrobiteľnosť.

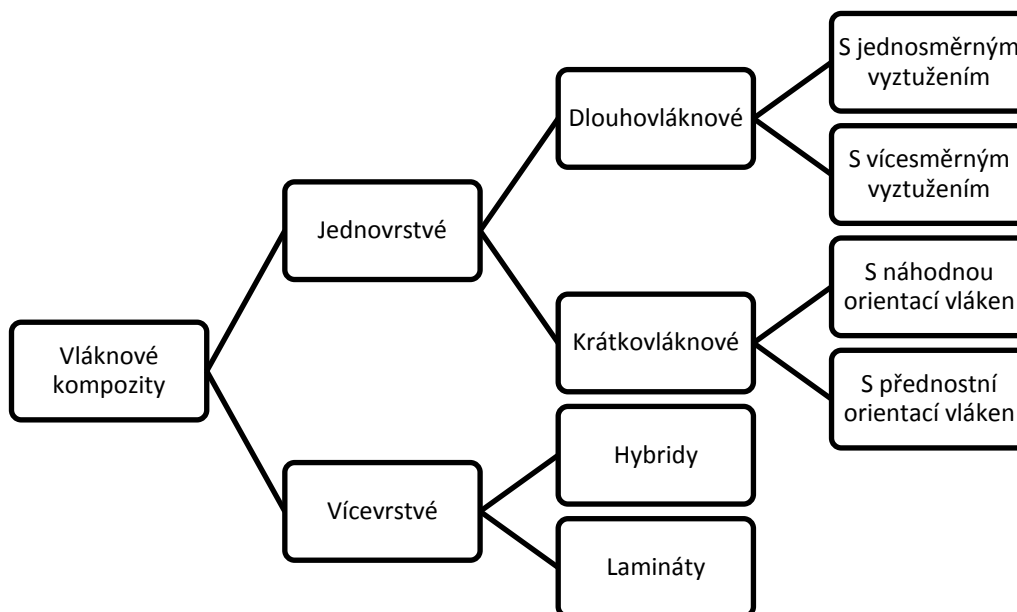
Jedno ze základních dělení kompozitů je podle použité spojité fáze neboli matrice, která může být buď kovová, nebo keramická či anorganického charakteru. Další možností je matrice na bázi polymeru a to jednak z termosetu, termoplastu či elastomeru [3].

Termosetické pryskyřice se vytvrzují přidavkem katalyzátoru, urychlovače nebo dodáním energie ve formě tepla či světla. Po vytvrzení získáváme konečné vlastnosti matrice, která má trojrozměrně zesíťovanou strukturu. Hodnoty pevnosti a tuhosti dosahují vysokých hodnot, ale tyto materiály jsou často křehké a málo tažné. Nejvýznamnější předností kompozitů s organickou maticí je synergická kombinace snadné tvarovatelnosti málo pevného polymeru s pevností a tuhostí vyztužujícího vlákna či částice. Hustota matrice při zpracování musí být dostatečně nízká, aby došlo k dostatečnému prosycení a smáčení výztuže. Nevýhodou u neplněných matic je nízká pevnost, nízký modul pružnosti, malá creepová odolnost a značná křehkost [7]. Po vytvrzení matrice vzniká tvarově stálý výrobek nazývaný kompozit.

Další důležité dělení kompozitů je podle geometrické charakteristiky dispergované fáze do matrice. Kompozity členíme na částicové kompozity s pravidelným a nepravidelným tvarem dispergované částice a na vláknové kompozity, které dále dělíme na dlouhovláknové, krátkovláknové či s uspořádanou nebo neuspořádanou orientací vlákna. Vláknové kompozity se dále dělí na jednovrstvé a mnohovrstvé [3].

Rozdělení na krátko- a dlouhovláknové kompozity je podle délky vyztužovacího vlákna. Je-li délka vláken stokrát větší než jeho průměr, označujeme takové materiály jako dlouhovláknové kompozity se spojitými vlákny. Takto vyztužené kompozity nazýváme také jako jednosměrné nebo rovingy, protože se vyznačují vysokou pevností ve směru délky vláken a nízkou pevností ve směru kolmém na vlákna. Účinnost vláknové výztuže můžeme teoreticky snadno vypočítat, tyto kompozity jsou vhodné pro aplikace, ve kterých známe směr nejvyššího napětí. Tato naprostá anizotropie se často zmírňuje používáním několika vrstev jednosměrného kompozitu s různým úhlem směru vláken, příkladem je laminát. U krátkovláknových kompozitů je délka vláken menší než stonásobek průměru. V krátkovláknových kompozitech vyztužených diskontinuitními vlákny se projevuje vliv konců vláken, proto jsou vlastnosti závislé na délce vlákna [5].

Další možností je využít tkaná či splétaná vlákna, která posilují kompozit ve dvou směrech. Tkaná vlákna zvyšují houževnatost a působí proti postupování trhlin materiálem. Jejich použití je vhodné v případech, kdy neznáme směr zatížení nebo v místech, kde není prostor pro jednosměrná vlákna, např. v korunách zubů. Aplikace tkaných vláken dává materiálu ortotropní vlastnosti v rovině. Pokud jsou vlákna orientována náhodně jako u vláken koberce nebo nakrátko nakrájená, jsou mechanické vlastnosti stejné ve všech směrech. Takovým kompozitům se říká izotropní (trojrozměrné) a jejich vlastnosti budou nezávislé na směru namáhání [8].



Obr. 1: Rozdělení vláknových kompozitů dle výztuže [1]

2.1.2 Vlákenná výztuž

Materiál ve formě vláken se cíleně jako samostatný konstrukční prvek používá zřídka. Pro technické aplikace se vlákna využívají jako výztuž v kompozitních materiálech [2]. Ve vláknových kompozitech mají vyztužující vlákna o jeden až dva řády vyšší pevnost a tuhost v porovnání s pojivovou maticí. Při vnějším namáhání se vlákna deformují méně, než polymerní matrice [5].

Použití vláken jako vyztužujícího konstrukčního prvku vychází ze čtyř paradoxů:

- **paradox pevného materiálu**

„Skutečná pevnost materiálu je podstatně nižší než pevnost vypočítaná teoreticky.“ (Zwicky)

Rozdíl pevností mezi experimentálně naměřenými daty a teoretickými výpočty v polymerních kompozitech ve formě vlákna a kompaktní hmoty jsou značně odlišné, na rozdíl od klasických materiálů, kdy se hodnoty experimentu a výpočtů téměř neliší.

- **paradox vláknité struktury**

„Materiál ve formě vlákna má mnohonásobně vyšší pevnost než materiál ve formě kompaktní hmoty. Čím tenčí je vlákno, tím vyšší je pevnost.“ (Griffith)

Vlákna se vyrábí většinou do průměru cca 14 μm , protože další zmenšení průměru vlákna vede k pronikání do plic (karcinogenita). Silnější vlákna také působí kladně na tuhost při zatížení tlakem.

- ***paradox délky zatížení***

„Čím kratší je zatěžovaná část jednotlivého vlákna, tím vyšší je jeho naměřená pevnost.“

Při rostoucí délce zatěžovaného vlákna klesá výrazně jeho pevnost. K přírůstku pevnosti přispívá jak zmenšení průměru vlákna, tak i zkrácení jeho zatěžované délky. To lze vysvětlit tím, že se na vlákně vyskytuje menší množství poruch a jejich vliv je tudíž menší. Výhodou polymerních kompozitů je, že délka jejich zatížení se blíží nule, dochází tak k rozložení napětí. Místní poruchy se méně projevují a pevnost vláken je lépe využita.

- ***paradox kompozitního materiálu***

„Kompozitní materiál jako celek může převzít napětí, které by jeho slabší složku porušilo. Od pevnější složky kompozitu může převzít vyšší podíl její teoretické pevnosti, než kdyby byla namáhána samostatně.“ (Slayter)

Paradox platí při zatížení kompozitu tahem. Při zatížení tlakem, smykem nebo ohybem nemohou složky převzít podíl na přenosu sil, zejména pokud si nemohou zachovat geometrii uspořádání, proto je paradox neplatný [2].

Kompozity vyztužené vlákny vykazují dobré mechanické vlastnosti a jejich poměr pevnosti a hmotnosti vyniká nad většinou kovových slitin. Značnou pevnost a tuhost poskytuje kompozitnímu materiálu vyztužující složka, zatímco dobrou zpracovatelnost umožňuje pojící matrice [1].

V dentálních aplikacích se používají skelná, polyetylenová či uhlíková vlákna vyztužující polymerní matici. Prostorové uspořádání vláken může být různé: jednosměrně orientovaná, kontinuální vlákna a vícesměrně orientovaná – splétaná a tkaná. Použití jednotlivých typů vláken záleží na druhu výrobku a v jaké aplikaci bude využíván. Charakteristickým dělením dentálních vláken je podle klinického použití a dále dle impregnace, která může být zajištěna výrobcem nebo se provádí až v zubní laboratoři [9].

2.1.3 Typy vláken

- ***Skelná vlákna***

Skelná vlákna byla poprvé k výrobě kompozitů použita v roce 1893. Skelná vlákna jsou nyní jedny z nejatraktivnějších vláken vzhledem k jejich dobrým, mechanickým vlastnostem a nízké ceně. Skelná vlákna mají většinou pravidelný kruhový průřez a skládají se z oxidu křemičitého, oxidu hlinitého, oxidu vápenatého, oxidu hořečnatého a oxidu boritého. Tato skla se připravují tažením z roztavené skloviny a rychlým ochlazením, tudíž mají amorfni vlastnosti. Nevýhodou těchto skel je, že při dlouhém zahřívání při vysoké teplotě dochází ke krystalizaci, která má za následek nižší pevnost [10].

Skleněná vlákna jsou nejčastěji používanou výztuží v dentálních aplikacích a to především díky jejich nízké ceně a vyhovujícím modulům. Mezi jejich výhody také patří jejich vysoká pevnost v tahu, vysoká odolnost proti tlaku, rezistence vůči vysokým teplotám a korozivnímu prostředí a také dobrý estetický vzhled [11].

- ***Polyesterová vlákna***

Polyesterová (PES) vlákna bývají nejčastěji používána ve filtračních médiích. Polymer se vyrábí polykondenzací ze dvou vstupních komponent. Připravený polykondenzát se zvláknuje z taveniny do šachty, následně dluží, popřípadě sdružuje do kabelu, který se dále řeže na stříž, nebo trhá na trhanec. Vznikají různě jemná, profilovaná, popřípadě bikomponentní vlákna. Polyester je termoplastický a má relativně velkou pevnost. Samotná polyesterová vlákna mají dobrou odolnost vůči většině minerálních kyselin, vynikající odolnost proti bělicím roztokům a jiným oxidačním činidlům. Vlákna z polyesteru jsou také odolné proti stárnutí, obrušování a plísním. Jejich nevýhodou je ztráta pevnosti při dlouhodobé expozici slunečním zářením [12].

Pro konstrukční aplikace jsou tato vlákna výhodnější než polyethylenová, protože mají větší odolnost proti teplotě a také mají vyšší přirozenou afinitu k matrici. Na rozdíl od kevlarových vláken polyesterová vlákna nenavlnou [13].

- ***Polyethylenová vlákna***

Polyethylenová (PE) vlákna mají poměrně velkou měrnou pevnost, jsou připravována většinou zvláknováním z gelu a dlužením. Mezi jejich vlastnosti patří vysoká elasticita, voděodolnost a korozní odolnost. Nepochopitelnost polymeru zaručují odolnost vůči většině chemikálií, s výjimkou silně oxidačních roztoků a hydroxidu sodného. PE vlákno nepřijímá vlhkost a je odolné proti světelnému UV záření. Houževnatost a odolnost proti otěru je podobná jako u kevlarových vláken. Hlavní nevýhodou je jejich malá tepelná odolnost [14].

- ***Polypropylenová vlákna***

Charakteristickou vlastností samotného polypropylenu (PP), ze kterého jsou vlákna vyrobena, je dlouhodobá odolnost proti většině kyselin a alkálií. Naproti tomu vysoce oxidačně působí chemikálie jako hydroperoxid, kyselina dusičná, halogeny atd., a také organická rozpouštědla, jejichž báze obsahuje chlor. PP dobře odolává biologickému působení, jeho nasákavost je nulová a nevede elektrický proud. Při zahřívání dochází však u PP vláken k silné kontrakci. Maximální teplota použití vláken je 140 °C [15].

- ***Polyakrylonitrilová vlákna***

Polyakrylonitrilová vlákna mají pevnost a modul pružnosti v tahu mnohem nižší než sklená vlákna a nelze zvláknovat z taveniny. Jejich výhodou je dostatečná odolnost vůči UV záření a chemická odolnost vůči kyselinám, zásadám a anorganickým solím, mají malou měrnou hmotnost a nasákavost. Nevýhodou je jejich hořlavost a uvolňování jedovatých zplodin [16].

- ***Polyvinylalkoholová vlákna***

Polyvinylalkoholová (PVAL) vlákna se vyrábí pomocí techniky gelového zvláknování. Takto lze připravit vysoce orientovaná a pevná PVAL vlákna, která jsou poměrně odolná vůči působení vyšších teplot a světelnému záření. Jejich výhodou je také dobrá odolnost proti UV záření a proti chemikáliím, nevýhodou je však jejich hořlavost. PVAL vlákna mohou být

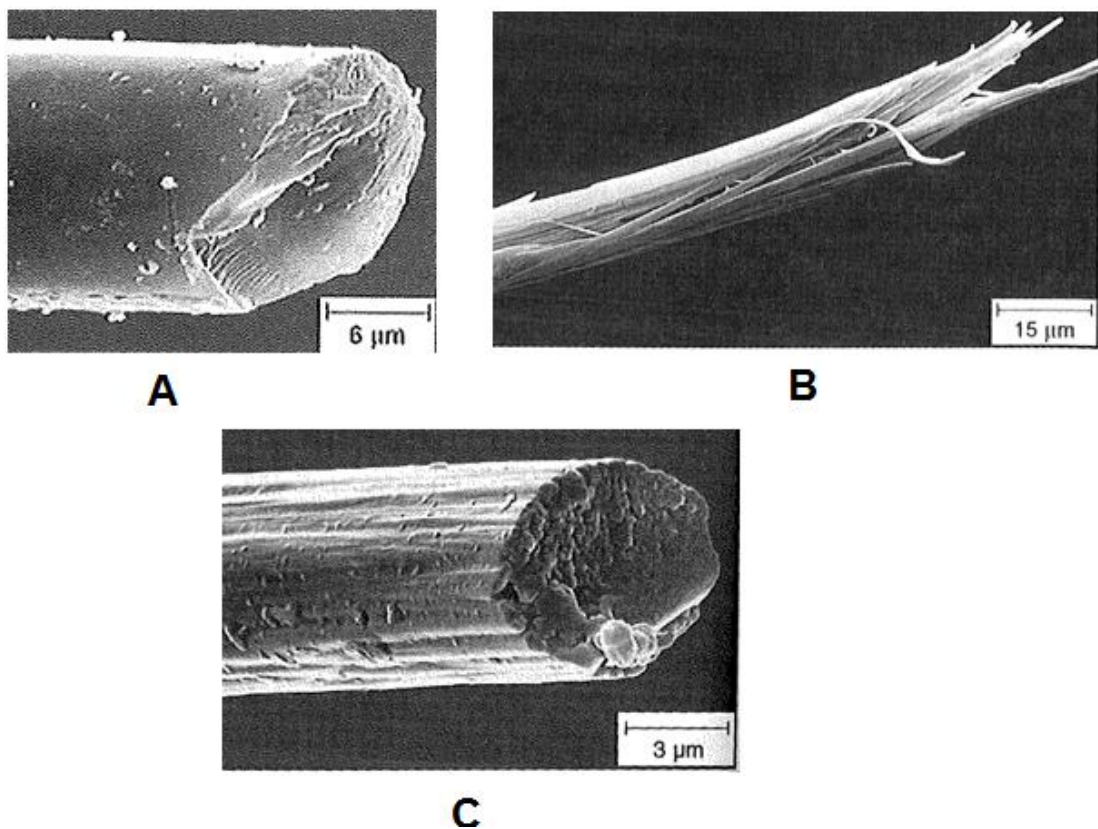
rozpustná i nerozpustná ve vodě. PVAL vlákna se používají jako vláknová výztuž kompozitů pro stavebnictví a k výrobě lan. Technický název pro PVAL vlákna je KURALON [17].

- ***Kevlarová vlákna***

Jejich hlavní výhodou je nízká hustota, velká odolnost proti abrazi, schopnost plasticky se deformovat při kolmém působení na vlákna. Dále vykazují vysokou pevnost v tahu, vysokou tepelnou odolnost a vysoké moduly. V porovnání se skelnými vlákny mají nízkou elektrickou vodivost, jsou chemicky odolné a nehořlavé. Struktura vlákna je v důsledku silného působení vodíkových můstků vysoce krystalická. Ultrafialové záření kevlarová vlákna poškozuje. Mezi jejich nevýhody patří také nízká povrchová energie a spolu s chemickou inertností má za následek nižší mezifázovou adhezi k matrici. Krátká kevlarová vlákna se uplatňují jako výztuž termoplastů (zvláště polyamidů) a pro aplikace, kde jsou požadovány dobré kluzné vlastnosti a vysoká odolnost proti opotřebení např. v brzdách [18].

- ***Uhlíková vlákna***

Uhlíková vlákna se vyrábějí z viskózových nebo polyakrylonitrilových vláken. Uhlíková vlákna mají vysokou pevnost, modul pružnosti, dobrou tepelnou odolnost a zároveň nízkou měrnou hmotnost. Nejčastěji se dělí podle hodnot modulu pružnosti a pevnosti na vysokopevnostní a vysokomodulová vlákna, která mají nižší tahovou pevnost, ale vysoký modul pružnosti v tahu [5].



Obr. 2: Na snímcích, které byly pořízené pomocí skenovacího elektronového mikroskopu, je zachycen lom vláken: skelné vlákno (A), aramidové vlákno (B), uhlíkové vlákno (C) [2]

2.2 Krátkovláknové kompozity

Krátkovláknové kompozity vyplňují mezeru mezi dlouhovláknovými kompozity s kontinuální výztuží a nevyztuženými plasty. Krátkovláknové kompozity jsou vyztužené krátkými vlákny, u nichž platí, že poměr délky k průměru je menší než 100 [5].

Na rozdíl od kompozitů se spojitou vláknovou výztuží je u krátkovláknových kompozitů zatížení působící na kompozit rozděleno mezi vlákna a matici a zčásti je také přenášeno na rozhraní vlákno-matrice. (U dlouhovláknových kompozitů se většina zatížení přenáší z matrice jen na vlákna.) Při cyklickém zatěžování krátkovláknového kompozitu musí matrice snášet větší zatížení a vznikají v ní lokální poruchy. Z tohoto důvodu jsou krátkovláknové kompozity mnohem méně odolné proti únavovému poškození. Únavové poškození se iniciuje uvolněním povrchových vazeb těch vláken, která leží kolmo ke směru zatížení. Důležitou okolností při únavě je narušení celistvosti kompozitu lokálními poruchami v matici nikoli ve vláknech. Únavová poškození vznikají převážně ztrátou adheze mezi vláknem a maticí, zatímco rozvoj únavových trhlin je řízen tuhostí materiálu matrice. Důležitým zdrojem poškození ve vyztužených polymerech je tepelná degradace teplem uvolněným v materiálu během cyklu v důsledku hysteretní ztráty a nízké tepelné vodivosti [3].

Mezi výhody krátkovláknových kompozitů patří odolnost proti stárnutí, nízký creep a poměrně dobrá rozměrová stabilita [19].

Krátkovláknové kompozity s náhodně orientovanými vlákny mohou být téměř izotropní vlastnosti, tudíž nezávislé na směru namáhání. Krátkovláknové kompozity se používají především v aplikacích, kde nelze předem přesně určit působení napětí nebo je napětí ve všech směrech přibližně stejné. Dále se krátkovláknové kompozity uplatňují tam, kde jsou požadavky na snadnou zpracovatelnost a dobré mechanické vlastnosti. Volbou různých konstrukčních proměnných a procesních parametrů lze namodelovat krátkovláknové kompozity v širokém spektru jejich vlastností [11].

Mezi nejběžněji používaná vlákna pro krátkovláknové kompozity jsou skleněná vlákna ze skloviny E (s modulem pružnosti v tahu 70 až 80 GPa, tahovou pevností 2 až 3,5 GPa). Klasická příprava kompozitu se provádí smíšením taveniny polymeru a 3 až 12 mm dlouhých vláken připravených sekáním pramenů. Dále se používají standardní typy uhlíkových vláken, která vedou elektrický proud, s moduly pružnosti v tahu od 160 do 380 GPa, pevnost od 1,4 do 3 GPa. Krátká keramická vlákna, whiskery a mikrovlákna nejsou zatím v komerčních krátkovláknových kompozitech s termoplastickou maticí běžně používána [19].

Při přidání houževnatých vláken do křehké matrice se houževnatost kompozitu zvýší, protože dochází k větvení trhlin. Naopak přidáním houževnatých vláken do houževnaté matrice se zmenší schopnost protažení matrice, a tím se sníží houževnatost. Obecně lze říci, že přidáním vyztužujících vláken se zvyšuje pevnost a tuhost [1].

Krátkovláknové kompozity se dají mnohdy zpracovat podobně jako samotné matrice. Většinou jsou vyráběny vstřikováním, lisováním nebo přetlačováním. Orientace vláken závisí převážně na tloušťce vyhotoveného výrobku a technice jeho zpracování. Náhodně uspořádaná

vlákna se budou vyskytovat ve vstříkovaných kompozitech. Přesto však může dojít k částečné orientaci vláken v závislosti na tokových vlastnostech materiálu a použitých provozních podmínkách. Kompozity s dvojrozměrně uspořádanými vlákny vznikají při výrobní metodě lisování tenkostěnných dílů nebo výrobě rohoží ze sekaných vláken. O uspořádání vláken ve výrobku nerozhodují jen zpracovatelské podmínky a tvar výrobku, ale také reologie taveniny obsahující vlákna, která se mění podle podílu vláken [11].

Použití krátkovláknového kompozitu jako konstrukčního materiálu je dána jeho modulem pružnosti v tahu, pevností, houževnatostí a rozměrovou stabilitou při dlouhodobém mechanickém namáhání. Možnosti jeho vlastností jsou ovlivněny velkým počtem materiálových parametrů v závislosti na vnějších podmínkách, jako je teplota, doba namáhání a vliv okolního prostředí. Chování kompozitu závisí na druhu, orientaci, délce, množství vláken a druhu polymerní matrice. Dalšími parametry mohou být adheze mezi vlákny a matricí či defekty mikrostruktury [16].

Krátkovláknové kompozity jsou všeobecně pokládány za zesílené náhrady plastů a jejich vlastnosti jsou porovnány s vlastnostmi nevyztužených plastů nebo kovů [1].

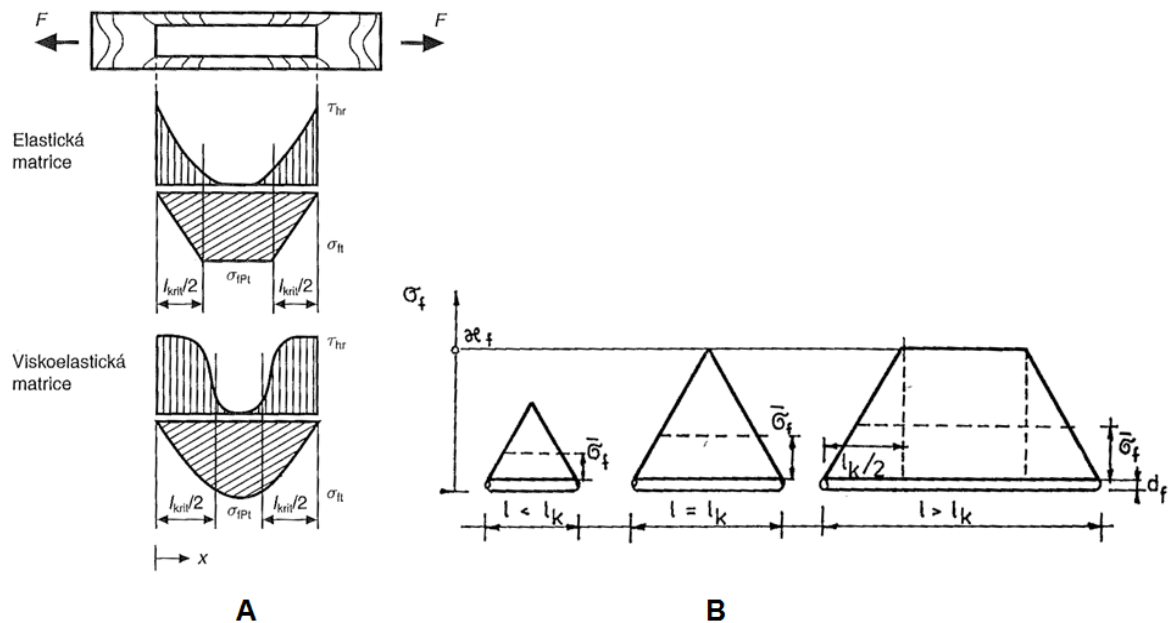
2.2.1 Vyztužující účinky krátkých vláken

Při vyztužení vlákny dochází ke zvýšení tuhosti a pevnosti v důsledku vložení výztuže do matrice, kdy platí podmínka, že výztuž je pevnější než matrice. V kompozitech nepůsobí zatížení přímo na vlákna, ale je přenášeno z matrice do vláken prostřednictvím jejich konců a povrchem vláken v okolí jejich konců [2].

Krátké vlákno uložené v matrici se při zatížení tahem se snaží prodloužit (Obr. 3), vlivem vyšší hodnoty modulu pružnosti je prodloužení vlákna menší než u matrice. Rozdílná deformace vláken a matrice je zdrojem mezifázového smykového napětí. Mezifázové smykové napětí má téměř nulové hodnoty v oblasti středu vlákna a ke koncům se zvyšují, avšak klesá s radiální vzdáleností od povrchu do středu vlákna [11].

V oblasti největšího smykového napětí (na koncích vlákna) dochází k prokluzu, který umožňuje přenášet jen menší třecí síly mezi vláknem a matricí. Při zvyšujícím se namáhání dochází v kompozitu až k vytažení vlákna z matrice. Pokud má matrice nižší schopnost přenášet zatížení na vlákna, je potřeba použít delšího typu vlákna, aby bylo využito jeho pevnosti. Minimální délka pro maximální využití je tzv. kritická délka vlákna. Možnosti vyztužení a kritická délka vlákna závisí na kvalitě adheze a smáčení [2].

Krátká vlákna brzdí růst počátečních trhlin kolmých k vyztužení, proto jsou velmi účinným prostředkem při zlepšení odolnosti matrice vůči lomu [3].



Obr. 3: Rozložení napětí v kompozitu v okolí krátkého vlákna (A vlevo). Závislost mezi délkou vlákna l , kritickou délkou vlákna l_{krit} a průměrnou hodnotou napětí ve vláknu σ (B vpravo) [2]

2.2.2 Způsoby porušení vláknových kompozitů

Při statickém nebo rázovém zatížení může materiál absorbovat energii dvěma mechanismy, a to přetvořením materiálu nebo tvořením nových povrchů. Přetvoření materiálu nastává první a při dodání dostatečně velké energie může vzniknout trhlina, která se může dále rozvíjet. U křehkých materiálů dochází k malému přetvoření a z toho vyplývá, že absorbovaná energie je nízká. U houževnatých materiálů dochází k velkému plastickému přetvoření a tím je absorbována velká energie. V kompozitech může být větší houževnatosti dosaženo nahrazením složky s nižší absorpcí energie za složku s větší absorpcí. Příkladem mohou být hybridní kompozity, kdy je část uhlíkových vláken zaměněna za skelná vlákna [1].

Lze předpokládat, že porušení vláknových kompozitů vzniká stejně jako u jiných materiálů z malých vrozených defektů. Tyto defekty mohou být zlomená vlákna, chyby v matrici nebo uvolněný smyk fází. Při procesu porušování přispívají k absorbované energii různé mechanismy, které však u kombinace materiálu a výztuži nebudou stejné. Pozorovanou houževnatost kompozitů nemůžeme vysvětlit jen jedním následujícím mechanismem.

- **Přetrhávání vláken**

Při rozvíjení trhliny ve směru kolmém k vláknům dochází k přetržení jednotlivých vláken. Vlákna se přerušují po dosažení jejich mezního přetvoření. Křehká vlákna mají nízké mezní přetvoření a tím nízkou schopnost absorpce energie. I když jsou vlákna příčinou vysoké pevnosti kompozitu, na samotné porušení vláken připadá jen malá část absorbované energie.

- **Přetvoření a trhání matrice**

Pro úplné porušení kompozitu se musí porušit i materiál matrice obklopující vlákna. Celková energie absorbovaná trhlínkováním matrice je rovna násobku povrchové energie a nové lomové plochy. Pokud se trhlina šíří pouze v jednu směru, nově vzniklá ploch je malá a

odpovídající lomová energie je nízká. Větší trhlinové plochy mohou vzniknout při rozvětvení trhliny kolmo k základnímu směru porušování. Tento mechanismus může zvýšit lomovou energii a tedy účinně zvýšit houževnatost kompozitu.

- **Oddělování vláken**

Při porušování materiálu mohou být vlákna oddělena od matrice trhlinami souběžnými s vlákny. Během tohoto procesu dochází k přerušování chemických nebo sekundárních vazeb mezi vlákny a matricí. K tomuto efektu dochází, když jsou vlákna pevná a adheze slabá. Pokud je oddělování rozsáhlé, dochází ke zvýšení lomové energie. Při snížení adhezivní pevnosti se zvýší rázová energie a umožní rozsáhlé oddělování a delaminaci.

- **Vytahování vláken**

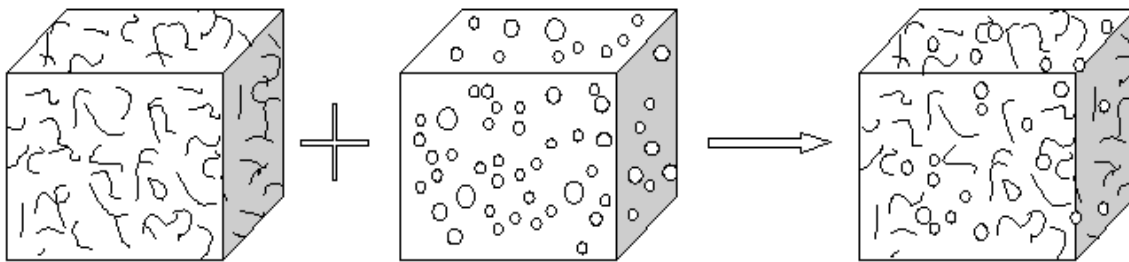
K vytažení vláken dochází, když jsou křehká nebo nespojitá vlákna vložena do houževnaté matrice. Vlákna se přetrhnou v nejslabším příčném řezu. Koncentrace napětí vyvolané přetržením vlákna v matrici se redukuje kluzem matrice. Porušení vláken může pokračovat vytahováním zlomených vláken za doprovodu přetváření matrice.

- **Delaminace**

Delaminační trhliny jsou příčinou absorbování velkého množství lomové energie. Delaminační trhliny vznikají v laminátech často při zkoušení v ohybu nebo rázových testech Charpy nebo Izod [1].

2.3 Hybridní kompozity

Hybridním kompozitem je nazýván materiál, který vznikne vložením dvou a více typů výztuže do samostatné matrice nebo směsi více matric. Hybridní kompozity často vznikají spojením vláknového a částicového kompozitu [20].



Obr. 4: Schematické znázornění vzniku hybridního kompozitu

Částicové kompozity jsou plněné materiály, u kterých je diskontinuální výztuž tvořena většinou dispergovanými částicemi nevláknového tvaru, jejíž velikost je v rozmezí 1 – 20 μm . Makroskopická povaha částicových kompozitů je izotropní, má tedy vlastnosti nezávislé na směru, protože jeden rozměr plniva nepřesahuje nad ostatními. Matrice je u částicových kompozitů hlavním nositelem všech podstatných mechanicko-fyzikálních a chemických vlastností. Nositelem tuhosti jsou částice i matrice, vliv matrice se zvyšuje s klesajícím obsahem plniva. Primárním mechanismem vyztužení je prostá náhrada části objemu matrice

za vysokomodulovým plnivem. Samotné částice však nejsou při zlepšení lomové odolnosti příliš účinné, ale omezují rozvoj plastických deformací [21].

Polymerní částicové kompozity mohou mít matici na bázi termoplastu nebo termosetu. Průmyslově se částicové kompozity vyrábí mísením práškového plniva s tekutou maticí v kontinuálních mixérech. Částicové kompozity jsou nejvíce využívány v aplikacích, kde je potřeba zvýšit tuhost, tvrdost, otěruvzdornost nebo odolnost proti zvýšeným teplotám [5].

Mezi hybridní kompozity se řadí kompozity s vláknovou výztuží současně obsahující částicová plniva modifikující vlastnosti matrice. Dále jsou takto označovány systémy, které kombinují vláknovou výztuž různých typů, např. tkaniny složené z uhlíkových a kevlarových nebo skelných vláken [22].

Existují dva způsoby, jak mohou být výztuže kombinovány, aby vznikl hybridní kompozit. Prvním způsobem jsou rozdílné výztuže dokonale promíchány v matici bez úmyslného zakoncentrování jednoho typu. Mohou být přidány naráz nebo postupně do samotné matrice nebo směsi různých matic. Při druhém způsobu je v jedné vrstvě uložen pouze jeden typ výztuže a v další vrstvě je použit druhý typ výztuže, takový kompozit pak vytvoří laminát [1].

V hybridních kompozitech existuje mnoho proměnných, které ovlivňují materiálové vlastnosti [23]. Mezi tyto proměnné patří objemový a hmotnostní podíl jednotlivých vyztužovacích složek, vlastnosti výztuží a matrice, smyková pevnost, množství defektů a orientace výztuží. Pro jednotlivé technické aplikace lze snadno namodelovat potřebné mechanické vlastnosti pomocí kombinace různých výztuží. Možnost kombinovat různé výztuže dává hybridním kompozitům předpoklad pro široké využití [24].

2.4 Dentální materiály

Dentální materiál je materiál, který je v kontaktu s lidským tělem, proto je pokládán za biomateriál. Biomateriál je definován jako neživý materiál určený k interakci s biologickým systémem a dělí se do tří hlavních oblastí: dentální materiály, kosterní implantáty a kardiovaskulární implantáty. Dalším možným dělením je dle odezvy tkáně, kdy je materiál biokompatibilní, biotolerantní či bioaktivní [25].

Ve stomatologii se používá řada materiálů, které můžeme rozdělit na kovové, keramické, polymerní a kompozitní materiály. Mezi nejčastěji používané patří ušlechtilé kovy a amalgámy, mezi anorganické materiály patří sádry, cementy, dentální keramika a zatmelovací hmoty. Mezi polymerní dentální materiály řadíme plasty a kompozitní materiály na bázi pryskyřic používané například pro protetické náhrady, dále směsi na snímání otisků, směsi na přípravu modelů zubů a výplňových materiálů [26].

Keramické dentální materiály jsou sloučeniny kovových i nekovových prvků, používají se ve formě porcelánů, cementů, brusných či izolačních hmot. Tyto látky jsou krystalické, nevodivé, mají vysoký bod tání, značnou tvrdost a odolnost, ale jsou také poměrně křehké. Keramické implantáty se v zubním lékařství používají buď samostatně, nebo jako korunky na kovových konstrukcích z titanu, které jsou umístěny přímo do dolní čelisti nebo horní čelisti [27]. Amorfni keramika se přidává jako plnivo či vyztužující činidlo. Ve formě

cementu se používá na zhotovení dočasných a permanentních zubních náhrad, korunek, můstků a ortodontických, vyplní kořenových kanálků [28].

Keramické dentální materiály se vyrábí vypalováním pyrochemickou reakcí a následným mletím taveniny na prášek definovaného složení. Po smíchání s vodou se naplní do forem o požadovaném tvaru a vysuší vypalováním v elektrické peci. Porézní polotovar s hrubým povrchem se musí dále pokrýt glazurou (transparentní skleněná vrstva) a celý výrobek se opracuje do finální podoby [29].

Z kovových dentálních materiálů je možno díky jednoduchosti přípravy, vysoké pevnosti a stabilitě vyrábět různé protetické náhrady, korunky, můstky, implantáty, protézy, snímatelné náhrady, inleje, dlahy či výplně, modelové materiály i k řadě pomocných úkonů. Mezi značné nevýhody kovových materiálů patří možná elektrochemická koroze, která může chronicky dráždit sliznice nebo působit bolest v dutině ústní [29].

Současná stomatologie využívá různé kovy i jejich slitiny. Jako výplňový materiál do kavit se převážně využívá dentální amalgám, což je amalgámová slitina skládající se z velké části ze stříbra, cínu a rtuti, dále pak z mědi a zinku. Pro protetické náhrady se používá zlato, titan a jejich slitiny. V ortodoncii se nejvíce uplatňuje korozivzdorná ocel [30].

Nesprávně zvolený dentální materiál může vést k poruchám implantátu, trhlinám ve struktuře původní tkáně nebo nežádoucím alergickým reakcím. Mezi klinické příznaky spojované s aplikací biomateriálů mohou patřit revmatické, kožní a další reakce lidské tkáně. Obecně se dá říci, že kovové implantáty jsou obvykle inertní, keramické můžou být inertní, aktivní nebo vstřebatelné, zatímco polymerní implantáty mohou být buď inertní, nebo vstřebatelné [25].

Dentální materiály musí vydržet ve velmi specifickém prostředí v dutině ústní, kde na ně může působit spousta chemických látek. V dentálních aplikacích jsou proto vyžadovány velmi vysoké nároky na biomechanické a chemické vlastnosti materiálu. Pro úspěšný dentální zákrok je důležité, aby materiál byl mechanicky odolný, měl dostatečně vysokou pevnost, tuhost, nízkou tepelnou vodivost, nízkou nasákavost. Dále musí materiál být odolný proti „únavě“, rozměrově stabilní a mít dobrou přilnavost ke kovům, keramice a plastům. Pro výrobu dentálních materiálů je důležitá dobrá zpracovatelnost, opracovatelnost, odolnost proti korozi, biokompatibilita a netoxické vlastnosti. Nezbytným parametrem je estetika implantátu, kde záleží na zachování barvy a lesku [27, 31].

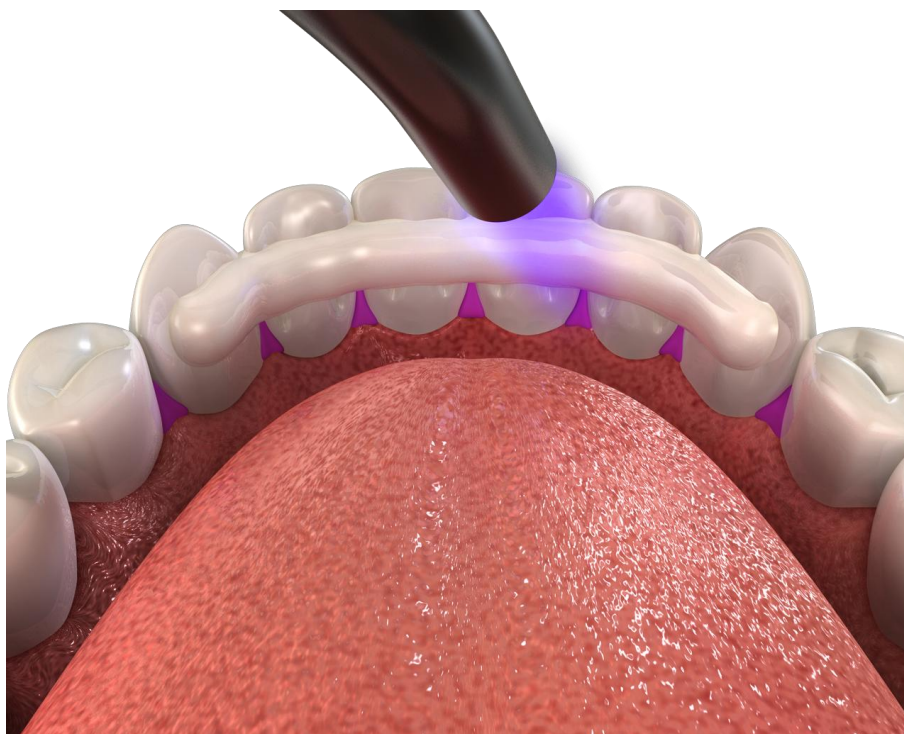
Dentální kompozit se skládá z následujících složek:

- Organická pryskyřice
- Iniciační systém
- Inhibitory polymerace
- Pigmenty
- Barvicí a odstínové složky
- Inhibitory kazu
- Činitelé uvolňující fluoridy
- UV- absorbéry

- Stabilizátory
- Povrchově aktivní látky
- Zahušťovací činidla
- Plniva [32]

Plniva jsou používána pro zlepšení vlastností kompozitů a existuje jich celá řada. Například anorganická nanoplniva obsahují částice o průměru 5 – 10 nm a jejich disperze v polymerech je obtížná kvůli vzniku aglomerátů. Přidávání plniva nabízí významné výhody jako je až třikrát menší smrštění při polymeraci, snížení koeficientu roztažnosti, možnost měnit barevnost a průsvitnost. Plnivy můžeme vylepšit mechanické vlastnosti jako je tvrdost a pevnost v tlaku a přidáním oxidů baria nebo stroncia do skelných vláken se může zvýšit radioopacita [4].

Pro ekologickou náročnost likvidace odpadu amalgámu a potřebě zdokonalení estetiky dentálních náhrad se začal zvyšovat zájem o polymerní dentální materiály. Jejich používání se neustále rozšiřuje například do aplikací zubních můstků, adheziv, korunek, dočasných korunek a endodontických výplní [33]. Jedny z prvních hlavních polymerních materiálů používaných ve stomatologii byly vulkanizované kaučuky, akrylátové pryskyřice, gutaperča a polymethylmethakrylát (PMMA) [4]. Po zavedení PMMA do praxe se protetická stomatologie výrazně zlepšila. Velkou nevýhodou termoplastického PMMA byl jeho relativně nízký modul pružnosti a křehkost, proto byl nahrazen za reaktoplastovou dimethakrylátovou matici. Smísením těchto pryskyřic s práškovými plnivými vznikly první dentální kompozity, které jsou úspěšně používány [34].



Obr. 5: Použití polymerních dentálních kompozitů jako orální dlahy [35]

Syntetické polymery se hojně využívají v restorativním i protetickém zubním lékařství již více než padesát let. Aplikace akrylátových polymerů, založených na funkčních

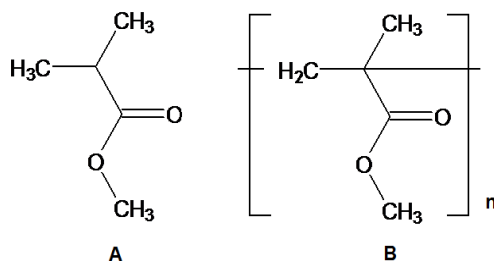
methakrylátech, zahrnují umělé chrupy, restorativní materiály, pojiva, dočasné korunky a můstky. Elastomerní materiály jako jsou silikony, polysulfidy a algináty se používají k otisku tvrdých a měkkých tkání, které jsou poté využity na konstrukci implantátu mimo ústa. Ve vodě rozpustné polymery se používají na adhezivní dentální cementy [33].

Mezi nežádoucí vlastnosti neplněných akrylátů patří polymerační smrštění, větší objemové změny v závislosti na teplotě, nízká otěruvzdornost a tuhost a také problémy s opakujícím se kažením chrupu. Polymerace akrylátů je iniciována teplem či chemicky. Chemicky vytvrditelné akryláty jsou nazývány také autopolymerizační. Mají nižší molekulovou hmotnost, vyšší zbytkový obsah monomeru, horší reologické vlastnosti a barevnou stabilitu, větší porositu a jsou křehčí než teplem tvrditelné akryláty. Ačkoli akrylátové protézy mohou být teoreticky zpracovány řadou technik včetně lisování a vstřikování, nejpoužívanější je „technika těsta“. V této metodě je těsto tvořeno ze směsi monomeru (kapalina) a polymeru (prášek). To je následně umístěno do formy a polymerováno při vhodných podmínkách za vzniku pevné protézy [33].

2.4.1 Polymethylmethakrylát

Polymethylmethakrylát se připravuje radikálovou polymerací kapalného monomeru metylmethakrylátu (MMA) za pomoci účinků tepla, světla nebo chemických iniciátorů. MMA je při laboratorní teplotě bezbarvá kapalina nemísitelná s vodou s teplotou varu kolem 100 °C. Mezi vlastnosti MMA patří nízká viskozita, malý zápach, dobrá průzračnost, ale velké polymerační smrštění a toxicita [5].

Samotný lineární PMMA je amorfní polymer s vysokou stabilitou a s dobrými optickými vlastnostmi (propouští asi 92% světla v celém rozsahu spektra). Jeho nejcharakterističtější vlastností je čírost a naprostá bezbarvost i v tlustých vrstvách, index lomu světla je poměrně vysoký (1,49). PMMA má dobré elektroizolační vlastnosti a je odolný proti vodě, zředěným alkáliím a kyselinám. Výhodou PMMA je možnost ho mechanicky obrábět. Mezi nevýhody řadíme křehkost a vysoký koeficient tepelné roztažnosti. PMMA se dá snadno probarvit a je možno u něj dosáhnout požadované transparentnosti a stálosti odstínů. PMMA je jedním z nejpoužívanějších materiálů pro výrobu zubních protéz, ale nevýhodou je jeho nekонтastnost na rentgenových snímcích, proto se do implantátů přidává BaSO₄ [36].



Obr. 6: Vzorec MMA a PMMA [36]

2.4.2 Dimethakrylátové pryskyřice

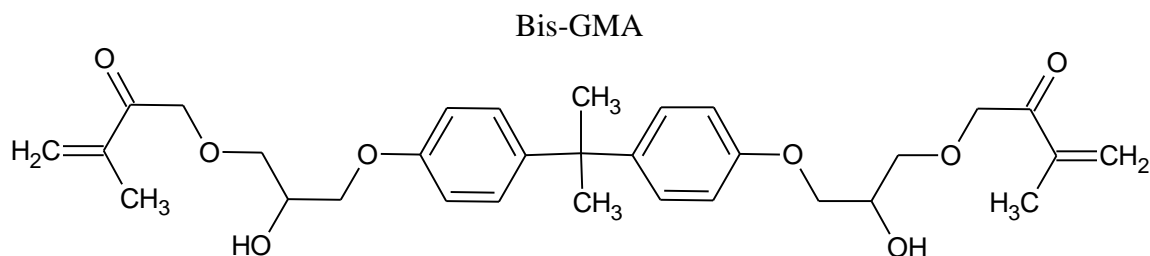
Dentální pryskyřice jsou složeny z monomeru obvykle na bázi methakrylátů, iniciačního systému pro polymeraci a stabilizátorů pro možnosti uskladnění nevytvrzených pryskyřic.

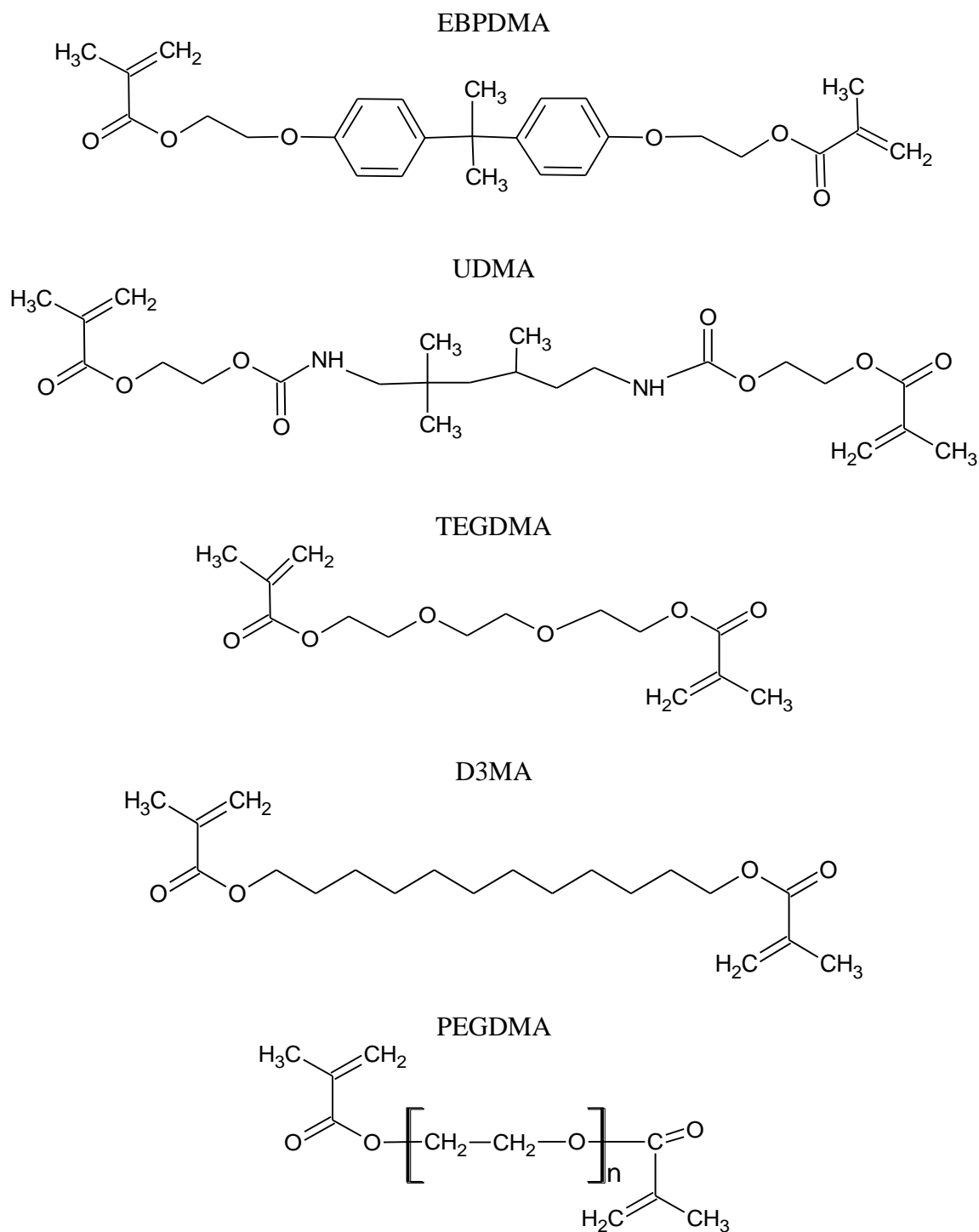
Základem moderních dentálních pryskyřic je monomer 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methakryloyloxypropyl)fenyl]propan (Bis-GMA), který byl poprvé syntetizován v roce 1956 Rafaelem Bowenem. Monomer Bis-GMA byl připraven z bisfenolu A a glycidylmethakrylátu a později také z diglycidyl etheru bisfenolu A a kyseliny methakrylové. Polymerace Bis-GMA probíhá radikálově přes dvojné vazby na uhlíku dvou methakrylátových skupin za přidání fotoiniciačního komplexu, který obsahuje camphorquinon (CQ) a 2-(dimethyl-amino)etyl methakrylát (DMAEMA) [37].

Bis-GMA je používanější monomerem než metylmethakrylát díky své velké molekulové hmotnosti, chemické struktuře a především kvůli nízkému polymeračnímu smrštění, které je 7,5 obj. % na rozdíl od MMA, kde je objemové smrštění asi 22 obj. %. Dále má Bis-GMA lepší mechanické vlastnosti, nižší těkavost, ale vyšší viskozitu. Pro snížení viskozity se Bis-GMA nejčastěji mísí s monomery typu: trietylglykol dimethakrylát (TEGDMA) a polyetylglykol dimethakrylát (PEGDMA). Snížení viskozity může přispět k vyššímu přidání obsah plniva, což může vést ke zlepšení některých vlastností polymerního materiálu, např. pevnosti, tuhosti a součinitelů tepelné roztažnosti. Další pryskyřici využívanou v dentálních aplikacích je dodekandioldimethakrylát (D₃MA), polyuretandimethakrylátová pryskyřice (UDMA) a etoxylovaná Bis-GMA (EBPDMA) [38].

Smísení s dalšími monomery může vést ke zvýšení polymeračního smrštění, protože během polymerace vzniká trojrozměrná síť a mezimolekulární vzdálenosti jednotlivých monomerů se přemění na primární, kovalentní vazby. Polymerační smrštění závisí také na molekulové hmotnosti a funkčnosti monomerů a to tak, že při stejné molekulové hmotnosti se polymerační smrštění zvyšuje, pokud se zvyšuje funkčnost monomeru. Naopak se zvyšuje polymerační smrštění při snížení molekulové hmotnosti a při zachování funkčnosti monomerů. Dále bylo prokázáno, že reaktivita monomerů se zvyšuje se stoupající vzdáleností mezi methakrylátovými skupinami. Stupeň konverze v kopolymerech Bis-GMA a TEGDMA se snižuje s rostoucím obsahem Bis-GMA. Vyšší obsah Bis-GMA při snížení stupně konverze nemá vliv na pevnost a tvrdost, což může být vysvětleno tím, že Bis-GMA v polymerní síti je méně flexibilní než TEGDMA [33].

Shrnutí názvů a chemických struktur dimethakrylátových pryskyřic:





Obr. 7: Dimethakrylátové pryskyřice používané ve stomatologii [4]

2.5 Lineární elastická lomová mechanika

Lomová mechanika je disciplína zabývající se iniciací a šířením lomu v materiálu, především převedením efektu přítomnosti defektů na pevnost homogenních izotropních materiálů. Studuje mechanické chování materiálů s trhlinou pod zátěží. Lomová mechanika umožňuje na rozdíl od obvyklých rázových zkoušek oddělení geometrie od odezvy materiálu. Aplikace lomové mechaniky se orientují spíše do mikromechaniky, kde se pomocí LELM a

numerických metod (např. metoda konečných prvků) mohou spočítat kritické hodnoty napětí či deformace [5].

Lom vzniká v materiálu působením aplikovaného napětí na trhlinu. Vlastnost materiálu, která určuje velikost a rychlost šíření lomu, je lomová houževnatost. Existuje několik přístupů lomové mechaniky v závislosti na chování materiálu. Tyto přístupy jsou lineární elastická lomová mechanika, nelineární lomová mechanika, kam spadá i elasticko-plastická lomová mechanika. Z energetického hlediska lze lomy dělit na křehké a houževnaté. Mechanismus křehkého lomu převládá u materiálů s nízkou houževnatostí [2].

Griffith jako první odvodil vztahy pro nestabilitu šíření trhliny v křehkých materiálech. Jeho závěry byly založeny na hypotéze, že volná energie tělesa s trhlinou a působící síly by neměly během šíření trhliny růst. Studoval předčasné porušení ve skle, u něhož docházelo ke koncentraci napětí kvůli iniciaci lomu z defektů. Důležitým důsledkem Griffithovi teorie je, že lomová pevnost je statická veličina a závisí na pravděpodobnosti, že pro aplikované napětí je chyba dostatečné velikosti již přítomna [3].

Ke koncentraci napětí dochází na čele trhliny. Trhlinu lze z matematického hlediska definovat jako povrch ohraničený obrysem trhliny. Takový povrch nemůže přenášet tahová a smyková napětí, ale může přenášet tlaková napětí. Existují tři základní typy zatěžování a jejich porušení. První typ je normální lom, kde lomové napětí je kolmé na líce trhliny. Druhým typem je lom smykem ve směru lomových ploch a kolmo na čelo trhliny. Třetí je lom smykem rovnoběžným s čelem trhliny v rovině lomových ploch.

Při mechanických zkouškách je možné řídit obecný směr šíření poškozené zóny. Lom v těchto případech nemá rovinný a plochý charakter, jaký je pozorován u izotropních materiálů. Uvnitř poškozené oblasti probíhají procesy absorbující energii, jako je odtrhávání vláken od matrice, vytahování vláken z matrice a porušování vlákna lomem i lom matrice. Poškozená zóna u těchto materiálů je srovnatelná s oblastí plastické deformace doprovázející rozvoj trhliny v kovech či polymerech [1].

Největší rozdíl v mechanismu šíření trhliny u izotropních a kompozitních materiálů je v tom, že u izotropních materiálů, jako jsou kovy nebo neplněné plasty, si trhlina zachovává při svém šíření podobnost. Trhlina v tomto případě roste jednoduchým prostým zvětšením původní délky bez větvení a bez změny směru. V kompozitních materiálech je takový způsob růstu trhliny nepravděpodobný, a to i u jednosměrně nebo symetricky vyztužených laminátů. Růst trhliny se zachováním podobnosti lze očekávat jen u jednosměrných kompozitů a to tehdy, když je výchozí trhlina rovnoběžná s osou vyztužení materiálů. Kompozity s náhodnou orientací krátkých vláken jsou považovány za makroskopicky izotropní, ale i v těchto případech se nevyskytuje podobnost při rozvoji trhliny z důvodů lokální heterogenity před čelem trhliny. Rychlost uvolňování elastické energie zde závisí na mnoha okolnostech, jako je orientace trhliny vůči zatížení a matematickým osám, typ zatížení, geometrie materiálu a další [2].

Znalost lomového chování má velký význam pro posouzení kvality materiálu a vhodnosti jeho využití v konkrétních konstrukčních aplikacích. Kompozitní materiál obsahuje vždy

četné poruchy ve struktuře, jako jsou póry, konce vláken, dutiny delaminace nebo poškození na povrchu vlákna. Pro posouzení odolnosti materiálu proti vzniku a šíření trhlin a vad, které se projeví snížením užitečných vlastností materiálu, byly použitím principů lomové mechaniky definovány materiálové veličiny a vypracovány experimentální postupy pro jejich stanovení [1].

Lineární elastická lomová mechanika je nejstarší obor lomové mechaniky, tvoří základ všech pozdějších teorií lomové mechaniky. LELM platí v případě, že k lomu dojde při existenci malé plastické zóny (2% velikosti tloušťky). LELM je tedy označována lineární odezva napětí na deformaci, která platí pro elastické materiály. Podle Irwinga pro tažný materiál musí existovat energetická rovnováha mezi uloženou deformační energií a prací vykonanou. Určil energetický člen G , který je pojmenován po Griffithovi. Dále stanovil rychlost uvolňování energie, která je součtem plastické práce a povrchové energie na jednotku plochy lomu. A také dokázal, že oba přístupy jsou si rovnocenné, jak napěťový, tak energický.

Ze znalosti lomové mechaniky lze popsat a určit vznik trhlin v materiálu, které by mohly mít za následek vznik defektů a poruch ve výrobku. Zda je trhlina o určitém rozměru hrozcím rizikem pro deformaci objektu, lze zjistit z materiálových vlastností kritické hodnoty faktoru intenzity napětí K a velikosti působícího napětí. Faktor intenzity napětí obecně závisí na působícím zatížení, geometrii tělesa a velikosti trhliny. Bez ohledu na povahu rovinného zatížení je vždy možné rozložit pole napětí kolem čela trhliny na symetrické složky, které rozevírají trhlinu, a na asymetrické, příslušející podélnému smyku. Při překročení faktoru intenzity napětí K přes kritickou hodnotu lomové houževnatosti K_C nastává lom materiálu. Lomová houževnatost K_C je nejvyšší hodnota intenzity napětí, při níž ještě nedochází ke štěpení. Irwing prokázal, že leží-li směr šíření v rovině trhliny, je rychlost uvolňování deformační energie vázána faktorem intenzity napětí takto:

$$K_C^2 = EG_C = f^2 \sigma_f^2 A. \quad (1)$$

K_C je lomová houževnatost ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), E je modul pružnosti (GPa), G_C je kritická rychlost uvolňování energie na jednotku oblasti trhliny ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$), σ_f je nominální přiložené napětí na lomu (MPa), A je hloubka vrubu (trhliny) a f je bezrozměrný kalibrační faktor, který se vztahuje ke geometrii vzorku obsahujícího defekt, a počítá se dle vztahu:

$$f = 2,9 \left(\frac{A}{h}\right)^{\frac{1}{2}} - 4,6 \left(\frac{A}{h}\right)^{\frac{3}{2}} + 21,8 \left(\frac{A}{h}\right)^{\frac{5}{2}} - 37,6 \left(\frac{A}{h}\right)^{\frac{7}{2}} + 38,7 \left(\frac{A}{h}\right)^{\frac{9}{2}}, \quad (2)$$

kde h je tloušťka zkušebního tělesa, tj. rozměr tělesa ve směru šíření trhliny [m]. Hodnoty pro kalibrační faktor jsou stanoveny pro různé geometrie vzorku a způsoby zatěžování. V ideálním případě nekonečně velká deska obsahující trhlinu délky dvakrát A pod zatížením v tahu platí, že $f^2 = \pi$ [39].

Rovnice (1) platí pro rozevírání trhliny za stavu napjatosti a představuje způsob teoretického určení rychlosti uvolňování deformační energie v izotropních materiálech [2].

Pro podmínku rovinné deformace je E v rovnici nahrazeno $E/(1-\nu^2)$, kde ν je Poissonova konstanta:

$$E \cdot G_C = (1 - \nu^2) \cdot K_C^2 . \quad (3)$$

Rovinná deformace popisuje rozložení napětí, existující v silnějších deskách, kde je plastická deformace omezená a lom vytváří ploché povrchy [39].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály

Pro přípravu matric na výrobu kompozitů byly používány dva typy monomerů. První monomer měl označení Bis-GMA a obsahoval 2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3-metakryloyloxy-propoxy)-fenyl]propan, druhý byl označen TEGDMA a obsahoval triethylenglykol dimetakrylát. Obě monomerní pryskyřice vyrábí firma Sigma-Aldrich. Pro polymeraci světlem o vlnové délce 460 nm byl použit fotoiniciační komplex složený z camphorquinonu CQ (97 %) a N,N-dimethylaminoethylmethakrylátu také od firmy Sigma-Aldrich.

Krátká polyvinylalkoholová (PVAL) vlákna Kuralon KII™ o délce 4 mm a průměru 14 μm vyráběná firmou Kuraray byla použita jako vláknová výztuž. Modul pružnosti PVAL vlákna byl 37 GPa a hustota 1,2 g·cm⁻³. Jako částicové plnivo byla použita nanosilika Aerosil R 711 od firmy Evonik Degussa s komerční povrchovou úpravou 3-(trimetoxysilyl)propyl metakrylátem a specifickým měrným povrchem 150 ± 25 m²·g⁻¹. Dále byla použita prášková složka produktu Superakryl od firmy SpofaDental, která obsahovala PMMA. PMMA složka je jemný prášek bez chuti a bez zápachu, bez mechanických nečistot. Všechny světlem iniciované chemikálie se musely skladovat v temnu.

Na přípravu forem byly používány tři typy silikonových dvousložkových kaučuků Lukopren od firmy Lučební závody Kolín. Kaučuky byly zpracovány smícháním pasty s katalyzátorem, kdy došlo v celé hmotě během několika hodin k vulkanizaci za tvorby silikonové pryže, která neměla adhezi k podkladu.

- Bis-GMA: 2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3-metakryloyloxy-propoxy)-fenyl]propan (Sigma-Aldrich)
- TEGDMA: triethylenglykol dimetakrylát (Sigma-Aldrich)
- camphorquinone (Sigma-Aldrich)
- N,N-dimethylaminoethylmethakrylát (Sigma-Aldrich)
- PVAL vlákna Kuralon II (Kuraray)
- nanosilika Aerosil R 711 (Evonik Degussa)
- Superakryl Plus (Spofa Dental)
- Lukopren N 1 000 (Lučební závody Kolín, ČR)
- Lukopren N 1 522 (Lučební závody Kolín, ČR)
- Lukopren N 8 200 (Lučební závody Kolín, ČR)
- aceton (Vitrum)

3.2 Příprava matrice

Monomer Bis-GMA má vyšší viskozitu, a proto byl zahřát na teplotu 60 °C pro jeho snazší zpracování. Poté byl k monomeru Bis-GMA přidán méně viskózní monomer TEGDMA v molárním poměru 25:75. Takto připravená směs byla míchána po dobu 30 minut při teplotě 60 °C. Po této době byl ke směsi přidán iniciační systém pro fotochemickou polymeraci, což bylo 0,3 hm. % camphorquinone a 0,2 hm. % N, N-dimethylaminoethylmethakrylátu. Směs byla míchána ještě dalších 15 minut při teplotě 60 °C. Připravená matrice byla uchována na tmavém místě.

Samotný monomer Bis-GMA je pro komerční využití v kompozitních prepregovaných výrobcích hůře použitelný kvůli jeho vyšší viskozitě, proto se k němu přidává méně viskózní monomer v našem případě TEGDMA. Při přidání monomeru TEGDMA vzroste pevnost a modul pružnosti na úkor křehkosti materiálu, proto byly zařazeny zkoušky k určení lomové houževnatosti kompozitu. Obecně dochází při přidavku nízkoviskózního monomeru také k většímu polymeračnímu smrštění.

3.3 Příprava kompozitního materiálu

Kompozitní materiály byly připraveny přidáním krátkých PVAL vláken, částicového plniva nanosiliky nebo práškové formy PMMA do matrice a ručně promíchány. Procentuální množství přidané výztuže, plniva nebo jejich kombinace je uvedeno v tabulce (Tabulka 1). Nanosilika byla před přidáním do matrice sušena 12 hodin při 110 °C. Při přidání prášku PMMA jsme očekávali, že se bude částečně rozpouštět v polymerní matrici.

Tabulka 1: Seznam použitých kompozitních materiálů pro testování

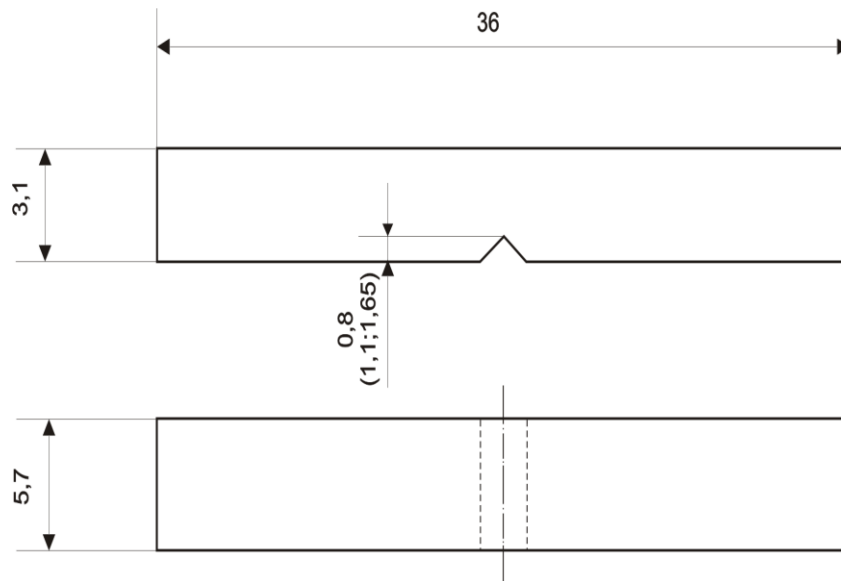
| označení | matrice | matrice | molární poměr | vlákna obj. % | silika hm. % | PMMA hm % |
|----------------|---------|---------|---------------|------------------|-----------------|--------------|
| M | Bis-GMA | TEGDMA | 25:75 | - | - | - |
| M.F1 | Bis-GMA | TEGDMA | 25:75 | 4 | - | - |
| M.S1 | Bis-GMA | TEGDMA | 25:75 | - | 18 | - |
| M.F1.S1 | Bis-GMA | TEGDMA | 25:75 | 4 | 18 | - |
| P | Bis-GMA | TEGDMA | 25:75 | - | - | 50 |
| P.F1 | Bis-GMA | TEGDMA | 25:75 | 4 | - | 50 |
| P.F1.S2 | Bis-GMA | TEGDMA | 25:75 | 4 | 10 | 50 |
| P.S2 | Bis-GMA | TEGDMA | 25:75 | - | 10 | 50 |
| P.F2 | Bis-GMA | TEGDMA | 25:75 | 2 | - | 50 |
| P.F2.S2 | Bis-GMA | TEGDMA | 25:75 | 2 | 10 | 50 |

Tabulka 2: Procentuální množství výztuže

| výztuž | hm. % | obj. % |
|--------------------|-------|--------|
| PVAL vlákna | 2 | 2 |
| PVAL vlákna | 4 | 4 |
| nanosilika | 10 | 6 |
| nanosilika | 18 | 11 |
| PMMA | 50 | 50 |

3.4 Příprava zkušebních těles

Zkušební tělesa byla připravena ve formě trámečků o rozměrech 3,2×5,7×36 mm s vrubem (Obr. 8) pro testování lomové houževnatosti a bez vrubu ke sledování ohybových vlastností. Použitá hloubka vrubu byla 0,8; 1,1 a 1,65 mm.



Obr. 8: Nákres zkušebního tělesa a jeho rozměry

Do předem připravené kaučukové formy z Lukoprenu, která je zachycena na obrázku (Obr. 9), byl umístěn nevytvrzený kompozitní materiál, který byl následně překryt celofánovou fólií a zatížen sklíčkem. Takto připravený vzorek byl vytvrzen světlem o vlnové délce 460 nm v polymerizační komoře Targis Power (Ivoclar, Obr. 10) při pokojové teplotě po dobu 5 minut. Po vyjmutí z formy byl hotový trámeček opláchnut acetonem a zbaven přetoků. Příprava byla totožná pro všechny typy vzorků. Bylo připraveno celkem 20 sad vzorků s různou hloubkou vrubu, v rámci jedné sady bylo vždy připraveno 5 vzorků. Celkem bylo tedy připraveno 100 kusů vzorků.



Obr. 9: Kaučuková forma ze tří typů Lukoprenu pro přípravu zkušebních těles s vrubem o hloubce 1,65 mm



Obr. 10: Polymerační komora pro vytvrzování světlem Targis Power (Ivoclar)

3.5 Použité metody

Pro analýzu připravených vzorků byly použity tyto pracovní metody:

- ***Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)***

Lomové plochy zkušebních těles byly zkoumány na skenovacím elektronovém mikroskopu JEOL JSM-7600F. Před samotným snímkováním byl povrch vzorku pokoven vrstvou Au-Pd tloušťky 6 nm.

- ***Diferenční kompenzační fotokalorimetrie (DPC)***

Do komory kalorimetru DSC 2920 (TA Instruments) bylo umístěno 10 mg vzorku naváženého do otevřené hliníkové pánvičky. Do komory byla také umístěna referenční hliníková pánvička. Měření bylo prováděno v inertní atmosféře dusíku s průtokem plynu $70 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Vzorek byl po dobu 10 minut ozařován světlem ze rtuťové obloukové lampy (Oriol) při teplotě $37 \text{ }^\circ\text{C}$. Oblouková lampa byla rozsvícena v devadesáté sekundě měření. Vlnová délka dopadajícího světla byla kontrolována filtrem FSQ-BG40 (Newport) s maximální propustností při vlnové délce kolem 470 nm.

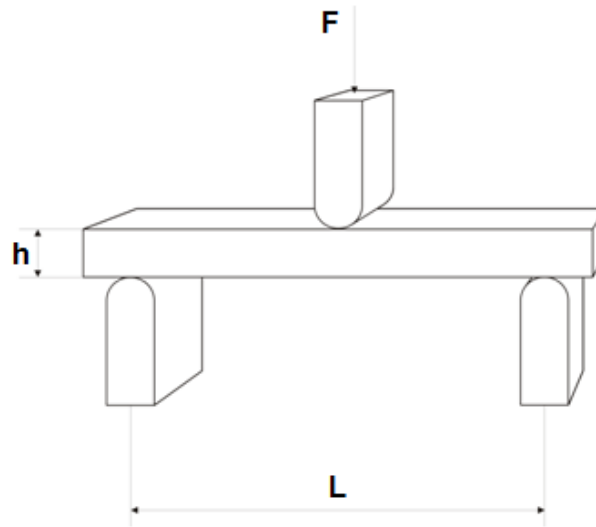
- ***Konfokální laserová mikroskopie (CLSM)***

Hloubka vrubu zkušebních těles byla změřena pomocí konfokálního laserového mikroskopu LEXT OLS 3000 (Olympus).

- ***Měření ohybových vlastností***

Ohybové vlastnosti připravených vzorků byly měřeny třibodým ohybem za použití univerzálního testovacího přístroje Zwick Z010 při laboratorních podmínkách. Ohybová zkouška umožňuje stanovit modul pružnosti v ohybu a pevnost materiálu. Schéma třibodové zkoušky je znázorněno na obrázku (Obr. 11). Při této zkoušce bylo zkušební těleso podepřeno

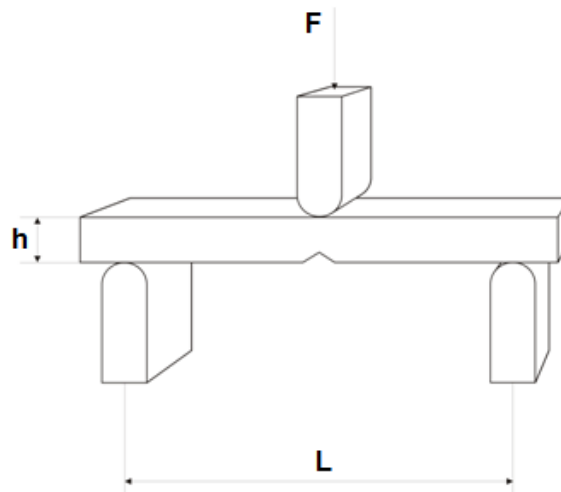
dvěma podpěrami s rozpětím 30 mm a zatěžováno trnem uprostřed jeho délky konstantní rychlostí 5 mm za minutu do doby, kdy deformace neklesla na 90 % maximální dosažené síly nebo pokud se vzorek nerozlomil.



Obr. 11: Schéma tříbodové ohybové zkoušky [40]

- **Stanovení lomové houževnatosti**

Pro stanovení lomové houževnatosti byly zkušební vzorky s vrubem (délka vrubu: 0,8; 1,1 a 1,65 mm) podrobeny tříbodové ohybové zkoušce. Zkušební těleso bylo podepřeno dvěma podpěrami a konstantní rychlostí zatěžováno trnem působícím uprostřed rozpětí podpěr, viz obrázek (Obr. 12). Měření byla prováděna za použití univerzálního testovacího přístroje Zwick Z010 za laboratorních podmínek. Rychlost měření byla 150 mm za minutu a test probíhal do lomu vzorku nebo do poklesu 90 % z maximální dosažené síly.



Obr. 12: Schéma tříbodové ohybové zkoušky tělesa s vrubem

Kritická hodnota faktoru intenzity napětí K_C [$\text{Pa} \cdot \text{m}$] byla počítána dle rovnic 2 a 8. Kritická hodnota rychlosti uvolňování elastické energie (hnací síla trhliny) G_C [$\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$] byla počítána dle rovnice 9 [40].

3.6 Zpracování naměřených dat

Pro výpočet stupně konverze $P_{C=C}$ z DPC analýzy byla použita následující rovnice dle Ban a Hasegawa:

$$P_{C=C} = \frac{\Delta Q}{\Delta Q_t} \cdot 100 [\%], \quad (4)$$

kde ΔQ je naměřené teplo polymerace a ΔQ_t je celkové teoretické teplo polymerace při 100 % konverzi dvojných uhlíkových vazeb (C=C), získané z této rovnice:

$$\Delta Q_t = \frac{2 \cdot \Delta Q_0 \cdot (n_{bis-GMA} + n_{TEGDMA})}{m_{bis-GMA} + m_{TEGDMA}} \quad [J \cdot g^{-1}], \quad (5)$$

kde ΔQ_0 je teplo polymerace metylmethakrylátu a jeho hodnota činí: $\Delta Q_0 = 54\,800 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, n je látkové množství [$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$] a m je hmotnost [g] odpovídajícího materiálu.

Hodnota naměřeného tepelného toku umožňuje výpočet rychlosti polymerace R_p dle následující rovnice:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{h \cdot \rho}{\Delta Q_0} \quad [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}], \quad (6)$$

kde h je tepelný tok [$\text{W} \cdot \text{g}^{-1}$], ρ je hustota daného materiálu [$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$] a ΔQ_0 je teplo polymerace metylmethakrylátu [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$].

Metody pro stanovení ohybových vlastností za definovaných podmínek jsou uvedeny v normě ČSN EN ISO 178.

Hodnoty pevnosti v ohybu byly počítány dle rovnice:

$$\sigma_{fM} = \frac{3 \cdot F_{max} \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2}, \quad (7)$$

kde F_{max} je lomové zatížení [N], L je rozpětí podpěr [mm], b je šířka zkušební tělesa [mm], h je tloušťka zkušební tělesa [mm].

Hodnoty modulu pružnosti byly spočteny v programu testXpert, který je součástí univerzálního testovacího zařízení Zwick.

Na lomovou houževnatost byly testovány série identických vzorků s různými hloubkami vrubu a dle vztahu:

$$K_C = f \cdot \frac{F_{max} \cdot L}{b \cdot h^{3/2}}, \quad (8)$$

Do grafu byla vynesena závislost maximální síly F_{max} na $b \cdot h^{3/2} / L \cdot f$ a z rovnice přímky získané lineární regresi odpovídajících bodů byl vypočítán kritický faktor intenzity napětí K_C . Rozpětí podpěr L [m] a b byla šířka zkušební tělesa [m].

Kritická hodnota rychlosti uvolňování energie, což je hnací síla trhliny, byla získána z rovnice přímky získané lineární regresí z bodů vnesených do grafu závislosti rázové energie W_E na součinu $b \cdot h \cdot \Phi$ vypočtených dle vztahu:

$$G_c = \frac{W_E}{b \cdot h \cdot \Phi}, \quad (9)$$

kde byla rázová energie W_E , b byla šířka zkušebního tělesa [m], h tloušťka zkušebního tělesa a symbol Φ značil kalibrační faktor [39].

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

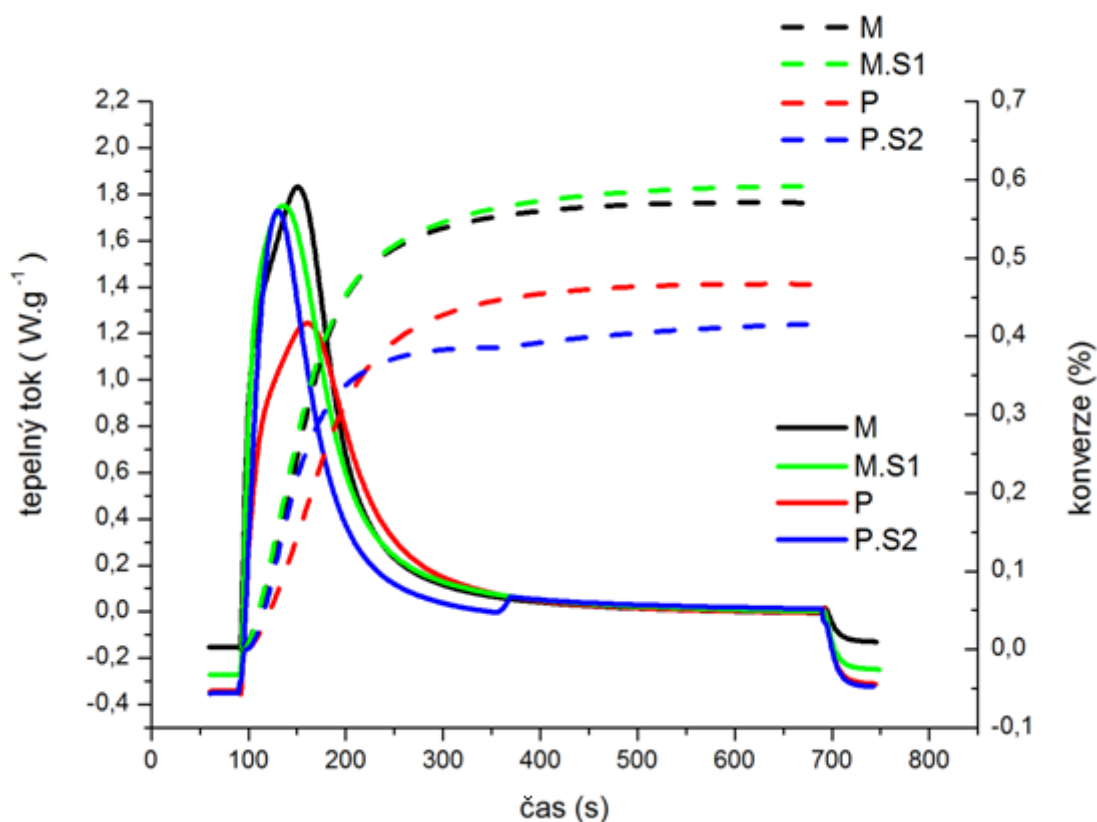
4.1 Charakterizace vytvrzování pryskyřic pomocí fotokalorimetru

Vliv na mechanické vlastnosti kompozitu nemá jen druh plniva a typ výztuže, ale odráží se zde i vlastnosti polymerní matrice. Mezi parametry, které tyto vlastnosti ovlivňují, se řadí stupeň konverze a hustota zesílení vytvrzené polymerní sítě.

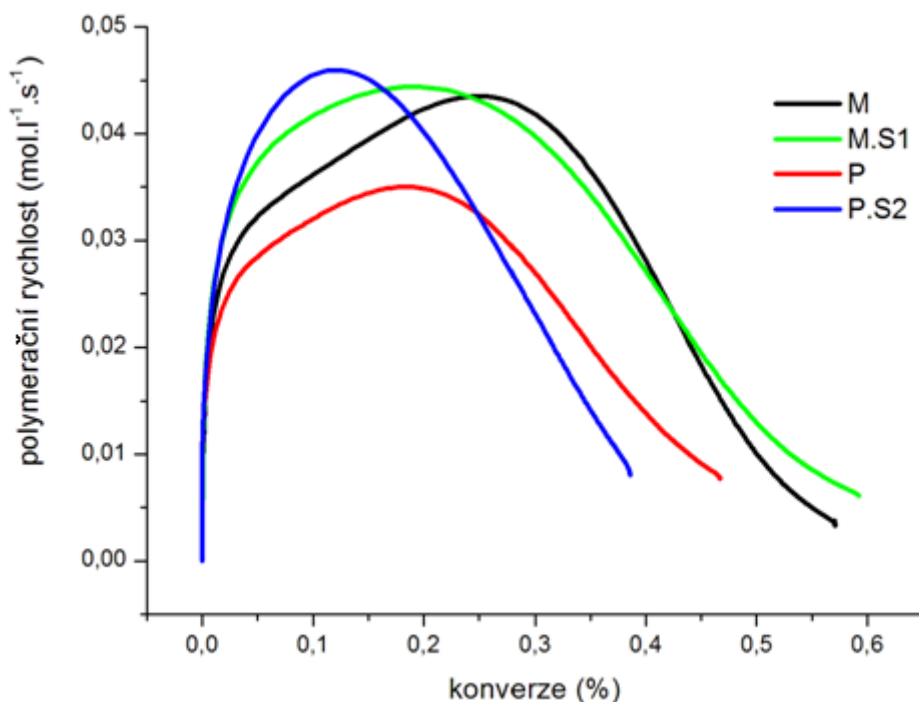
Pro charakterizaci světlem vytvrzených polymerních pryskyřic byla použita DPC analýza. Zkoumané polymerní matrice obsahovaly směs monomerů typu Bis-GMA a TEGDMA v molárním poměru 25:75, které byly dále používány na přípravu kompozitů. U těchto matric jsme dále sledovali mechanické vlastnosti a byl u nich zkoumán vliv přidání nanosiliky a plniva PMMA do pryskyřice na průběh vytvrzování. U všech typů vzorků byla vypočítána konverze a rychlost polymerace dle rovnic 4, 5 a 6.

4.1.1 Vliv typu matrice a plniva na polymeraci

Do předem namíchaných směsí materiálů typu **M** a **P** byla přidána nanosilika a byl sledován vliv vytvrzení těchto materiálů. Výsledné hodnoty polymeračního tepla ΔQ , konverze $P_{C=C}$ a maximální polymerační rychlosti R_p^{max} zkoumaných vzorků jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 3). Vliv přidavku nanosiliky v závislosti tepelného toku a konverze na čase je zobrazen v grafu (Obr. 13). Grafická závislost rychlosti polymerace na konverzi je znázorněna v grafu (Obr. 14).



Obr. 13: Grafická závislost tepelného toku a konverze na čase typu **M**, **P**, **M.S1** a **P.S2**



Obr. 14: Grafická závislost rychlosti polymerace na konverzi materiálu typu **M**, **P**, **M.S1** a **P.S2**

Polymerační rychlost u těchto systémů dosahovala hodnot v rozmezí 0,35 až 0,45 mol·l⁻¹·s⁻¹ při 38 až 60 procenty konverze. Při přidavku nanosiliky bylo rychleji dosaženo maxima polymerační rychlosti. K tomuto jevu docházelo nejspíše proto, že nanosilika byla povrchově upravena a obsahovala navíc MMA skupiny, které aktivně reagovaly s matricí. Avšak povrchová úprava nelze připravit vždy jako monovrstva. Při vkládání nanosiliky je třeba počítat i s jejím velkým měrným povrchem a velikostí na úrovni monomerů, což inhibuje polymerní reakci. Nanosilika značně zvyšuje viskozitu matrice a může tvořit aglomeráty. Při polymeraci teplem by tento efekt neměl žádný důsledek, avšak při polymeraci světlem se materiál matrice stává neprostupnějším světlu, snižuje pohyblivost řetězců polymerů, a tudíž se hůře vytvrzuje. V našem případě nejspíš tyto faktory ovlivňující vytvrzení matrice působily současně a efekty se vzájemně vyrovnaly. V systému **P.S2** dosáhla rychlost polymerace maxima již při 13 % konverze. Při nárůstu konverze se snižovala polymerační rychlost dříve ve srovnání se zbývajícími systémy. Vyšší stupeň konverze byl pozorován v systémech s matricí obsahující směs monomerů Bis-GMA a TEGDMA v molárním poměru 25:75. Z výsledků dále vyplývá, že po přidání PMMA plniva se konverze zmenšila, což je způsobené tím, že polovinu materiálu tvořily kuličky PMMA, které měly odhadovanou velikost od 40 do 80 nm, viz snímek (Obr. 27) ze SEM a obsahovaly pigment, který nebyl pro světlo prostupný v celém objemu vzorku.

Tabulka 3: Hodnoty polymeračního tepla, konverze a maximální polymerační rychlosti

| vzorek | ΔQ [J·g ⁻¹] | $P_{C=C}$ [%] | R_p^{max} [mol·l ⁻¹ ·s ⁻¹] |
|-------------|---------------------------------|---------------|---|
| M | 183,3 | 57,1 | 0,044 |
| P | 149,9 | 46,7 | 0,035 |
| M.S1 | 176,9 | 55,1 | 0,044 |
| P.S2 | 133,7 | 41,6 | 0,046 |

4.2 Měření ohybových vlastností

Modul pružnosti a pevnost byly stanoveny pomocí tříbodové ohybové zkoušky na tělesech bez vrubu. Byl porovnáván kompozitní materiál složený z pryskyřice Bis-GMA a TEGDMA v molárním poměru 25:75 typ **M** a materiál složený z Bis-GMA a TEGDMA v molárním poměru 25:75 s 50 hm. % PMMA plniva typu **P**. Každá sada obsahovala 5 vzorků, ze kterých byl spočten průměr a směrodatná odchylka (SO). Průměrné hodnoty modulu pružnosti a pevnosti pro jednotlivé série vzorků jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 4).

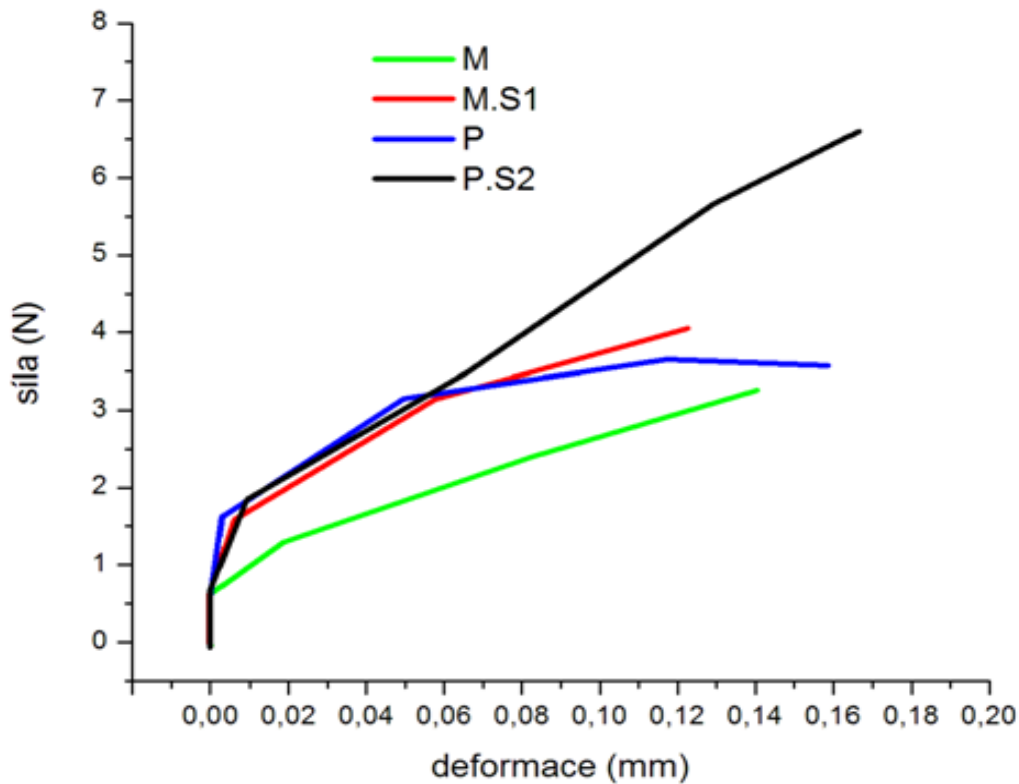
Tabulka 4: Průměrné hodnoty modulu pružnosti, pevnosti a jejich směrodatné odchylky

| vzorek | Pevnost MPa | SO MPa | SO % | Modul pružnosti GPa | SO MPa | SO % |
|----------|-------------|--------|------|---------------------|--------|------|
| M | 188,0 | 33,5 | 17,8 | 1,35 | 0,07 | 5,2 |
| P | 122,3 | 32,2 | 26,3 | 1,30 | 0,05 | 3,8 |

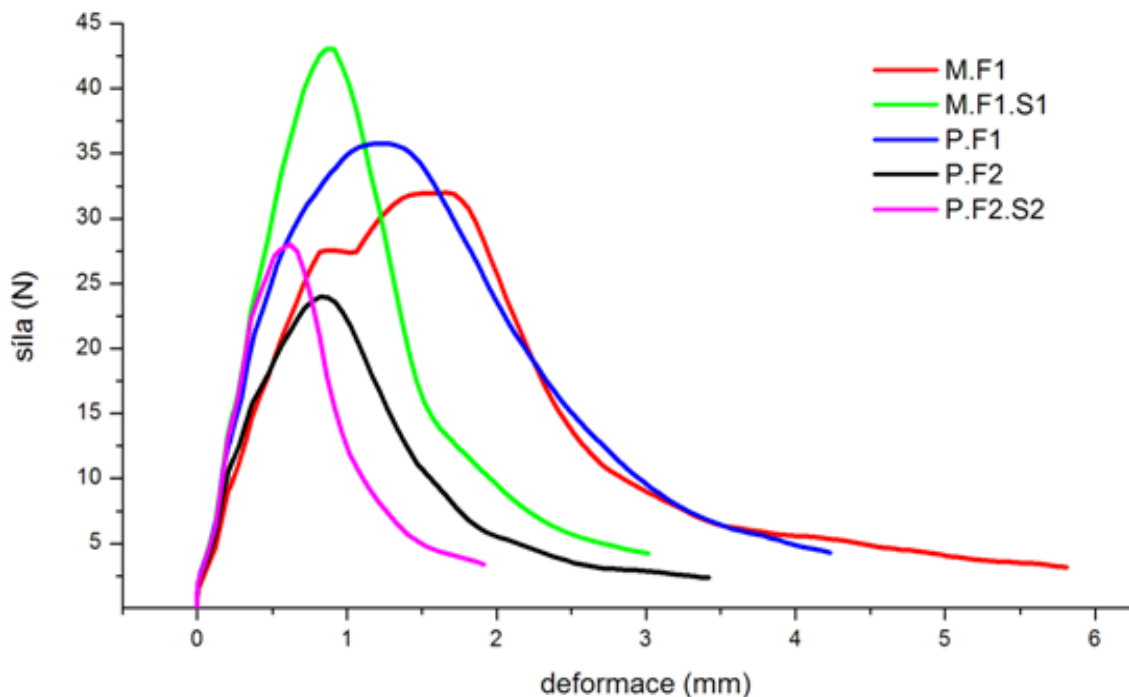
Pevnost materiálu **M** bez plniva PMMA byla 188 MPa, což je o polovinu vyšší hodnota než u materiálu **P**. Nižší pevnost materiálu typu **P** byla nejspíše způsobena heterogenitou systému a menší kompaktností materiálu vzorku. V materiálu typu **P** hraje významnou roli adheze mezi polymerní maticí a částicemi PMMA. Modul pružnosti se po přidavku PMMA plniva do matrice téměř nezměnil. Výsledné hodnoty modulu pružnosti se lišily v rámci chyby měření.

4.3 Lomová houževnatost

Pro sledování lomové houževnatosti byly vzorky s vrubem o hloubce 1,1 mm podrobeny ohybové zkoušce. Ohybová zkouška probíhala při konstantní rychlosti 150 mm za minutu do poklesu maximální síly na 90 %. Naměřená data byla použita ke konstrukci tahových křivek. Celkem bylo studováno 10 typů kompozitních materiálů. Každá sada zahrnovala pět vzorků, které se od sebe lišily obsahem vláken a obsahem plniva. Tahové křivky byly zpracovány v programu OriginPro 6.1. Pro každou sérii byla vytvořena průměrná křivka. Tyto křivky jsou zobrazeny v následujících grafech (Obr. 15 a Obr. 16). Na průběhu křivek byly sledovány hodnoty maximální síly a deformace při maximální síle. Ve výsledcích není zařazen materiál typu **P.F2.S1**, který při přípravě vykazoval vysokou viskozitu a značně nehomogenní vlastnosti, matrice nesmáčela výztuž optimálně. Z těchto příčin nešly zkušební vzorky připravit bez defektů a dále se tudíž netestovaly.



Obr. 15: Grafické znázornění tahových křivek matrice typu **M** a **P** s plnivem nanosilikou a bez plniva



Obr. 16: Grafické znázornění tahových křivek kompozitních materiálů vyztužených PVAL vlákny

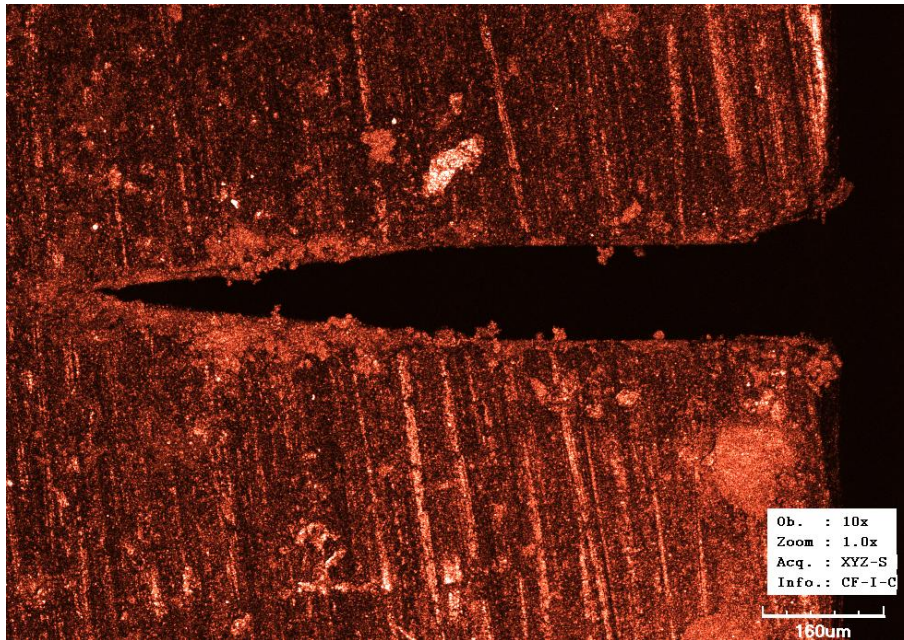
U křehkých typů materiálů shrnutých v grafu (Obr. 15) **M**, **P**, **M.S1** a **P.S2** dosáhl maximální síly i deformace vzorek plněný 50 hm. % PMMA a 10 hm. % nanosiliky.

Neplněné materiály dosahovaly o poznání nižší hodnoty maximální síly při podobné deformaci.

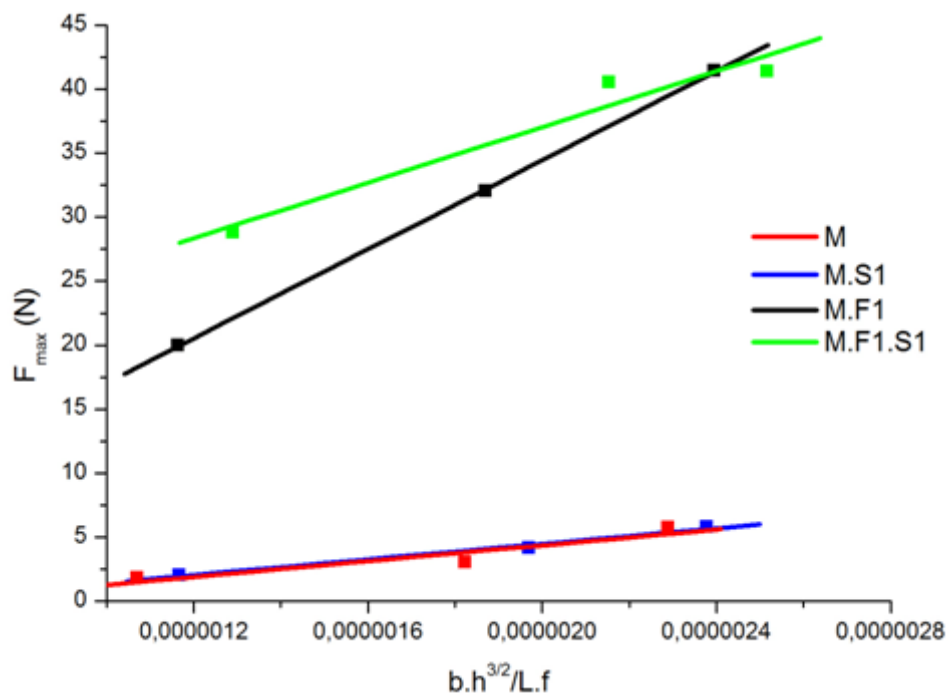
V grafu (Obr. 16) jsou srovnány závislosti síly na deformaci systémů obsahující PVAL vlákna. Po přidavku PVAL vláken vzrostla maximální dosažená síla u všech typů matric nejméně osmkrát a deformace se prodloužila nejméně desetkrát. Při přidání nanosiliky do materiálu s vlákny byl pozorován nárůst maximální síly, ale pokles deformace. Při srovnání materiálu obsahující 4 obj. % vláken s materiálem vyztuženým jen 2 obj. % vláken je patrný pokles deformace i maximální dosažené síly. Maximální deformace dosáhly vzorky materiálu **M.F1** a maximální síla byla pozorována u hybridního kompozitu **M.F1.S1.**, což je nejvyšší možné plnění tohoto typu materiálu v závislosti na zpracovatelnosti. Nejnižších hodnot deformace i síly nabývaly vzorky hybridního kompozitu typu **P.F2.S2**, které obsahovaly 2 obj. % PVAL vláken a 10 hm. % nanosiliky. Při vyztužení materiálu 2 obj. % PVAL vláken lze předpokládat jejich lepší distribuci v matrici. Pro optimální vyztužující efekt je důležitá dobrá kvalita adheze mezi matricí a výztuží. Na mechanické vlastnosti materiálů mohla mít vliv orientace vláken [41], která nebyla ve všech případech ideální, což ukazuje snímek ze SEM (Obr. 35). Dalším možným faktorem ovlivňujícím mechanické vlastnosti materiálu mohla být doba skladování materiálu a čas jeho zpracování při výrobě vzorků.

Kritické hodnoty faktoru intenzity napětí a rychlosti uvolňování elastické energie byly určeny pomocí tříbodového ohybu testovacích těles s rozdílnou hloubkou vrubu a to pro hodnoty 0,8 mm; 1,1 mm a 1,65 mm. Hloubka vrubu zkušebního tělesa byla změřena pomocí konfokálního laserového mikroskopu. Snímek vrubu u vzorku materiálu **M.S1** obsahující 18 hm. % nanosiliky s hloubkou vrubu 0,8 mm je zobrazen na obrázku (Obr. 17). Celkem byly zkoumány čtyři typy materiálu na bázi Bis-GMA a TEGDMA v molárním poměru 25:75 s přidavkem 4 obj. % vláken a 18 hm. % nanosiliky a jejich kombinace. U každého typu materiálu bylo připraveno pět vzorků pro jednu hloubku vrubu, což bylo celkem 60 kusů vzorků.

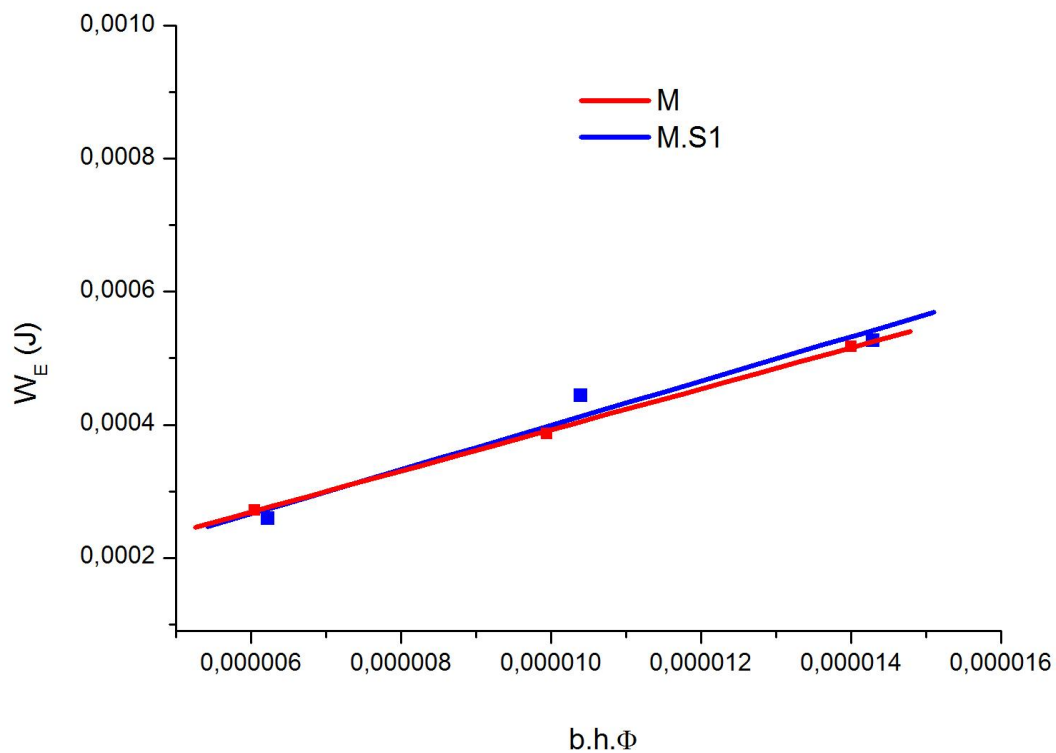
Všechny hodnoty K_C a G_C jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 5) a byly vypočteny z grafických závislostí pomocí programu OriginPro 6.1, které jsou v následujících grafech (Obr. 18, Obr. 19 a Obr. 20).



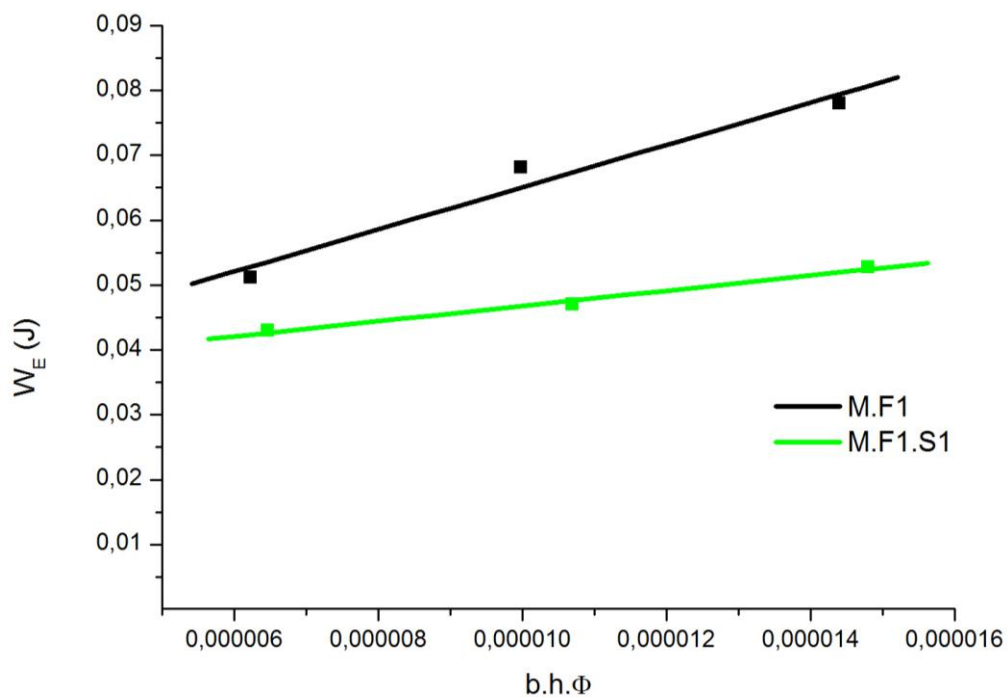
Obr. 17: Snímek vrubu ve vzorku M.S1



Obr. 18: Grafické znázornění závislosti maximální síly na geometrickém parametru použité k výpočtu hodnoty K_C pro systémy M, M.F1, M.S1 a M.F1.S1



Obr. 19: Grafické znázornění závislosti maximální síly na geometrickém parametru použité k výpočtu hodnoty K_C pro systémy **M** a **M.S1**



Obr. 20: Grafické znázornění závislosti rázové energie na geometrickém parametru pro výpočet hodnoty G_C pro typy materiálů **M.F1** a **M.F1.S1**

Tabulka 5: Kritické hodnoty faktoru intenzity napětí K_C a rychlosti uvolňování elastické energie G_C

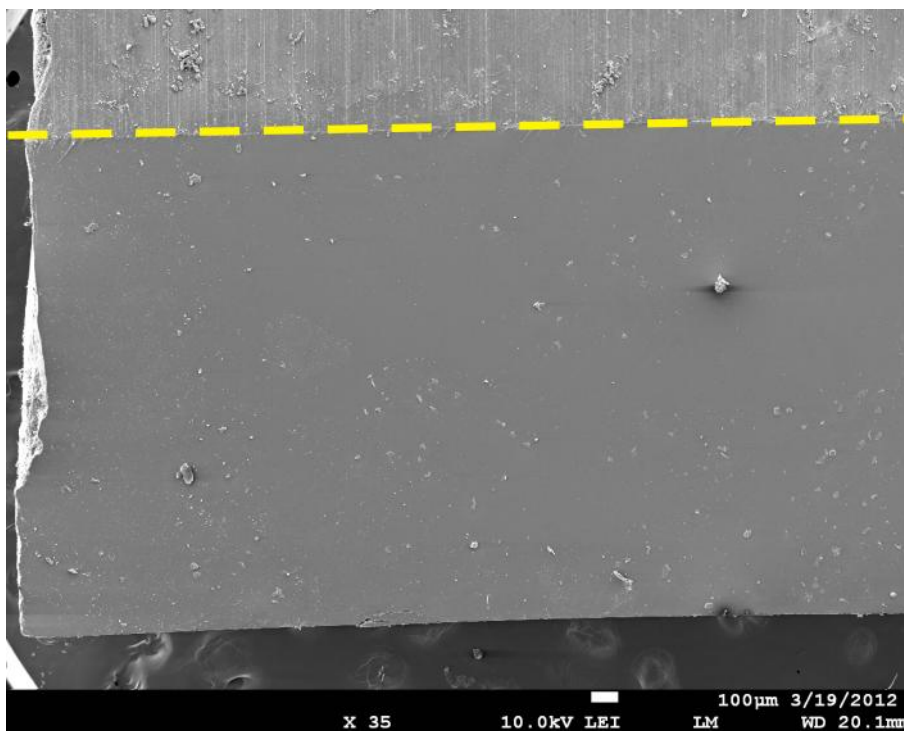
| vzorek | K_C [MPa·m ^{1/2}] | G_C [J/m ²] |
|----------------|-------------------------------|---------------------------|
| M | 3,1 | 31 |
| M.S1 | 3,0 | 33 |
| M.F1 | 17,4 | 3253 |
| M.F1.S1 | 10,9 | 1174 |

Hodnoty K_C v tabulce (Tabulka 5) ukazují značné rozdíly mezi vyztužením materiálu krátkými vlákny a nanosilikou. U vyztužení nanosilikou byly hodnoty K_C i G_C téměř stejné jako u původní matrice. Při vyztužení vlákny vzrostala hodnota K_C oproti čisté matrici téměř pětinásobně a také se zvýšila hodnota rychlosti uvolňování elastické energie G_C , která je hnací silou šíření trhliny. Zvýšení G_C je také zapříčiněno porušováním vazeb mezi matricí a vlákny, vytahováním vláken z matrice a jejich deformace nebo následné přetržení. Dalším studovaným efektem při vyztužení krátkými vlákny a nanosilikou byl pokles K_C i G_C v porovnání s hodnotami kompozitu vyztuženého pouze vlákny. Snížení hodnot K_C a G_C u tohoto typu materiálu (**M.F1.S1**) mohlo být zapříčiněno horší distribucí vyztuže při míchání materiálu a vznikem více defektů v mikrostruktuře hybridního kompozitu.

4.4 Morfologie lomových ploch

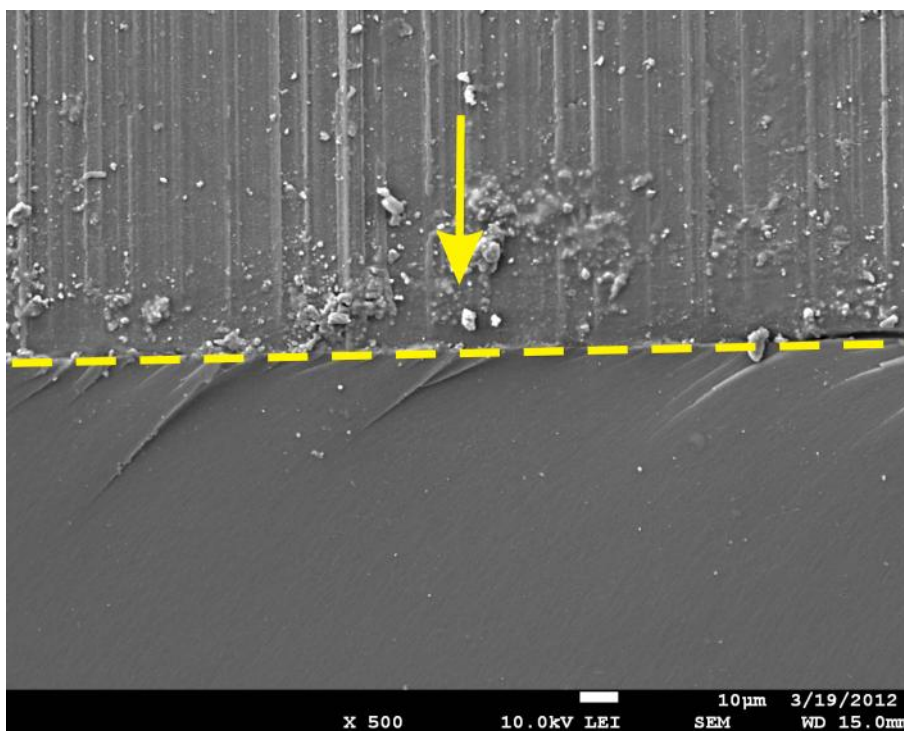
Pro studium vnitřní struktury a morfologie lomových ploch zkušebních těles byly použity snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu. Žlutou čarou je na všech snímcích zvýrazněno čelo trhliny. Dále jsou na obrázcích rozlišeny místa po vytažení vlákna z matrice, defekty na vláknech, lom vláken a lom plniva. U vlákny vyztužených kompozitů je patrná částečná orientace vláken, která mohla vzniknout při zpracování vláken do matrice.

Na obrázku (Obr. 21) je samotná matrice typu **M** bez výztuže, nejsou zde patrné výrazné defekty a materiál je plně kompaktní.



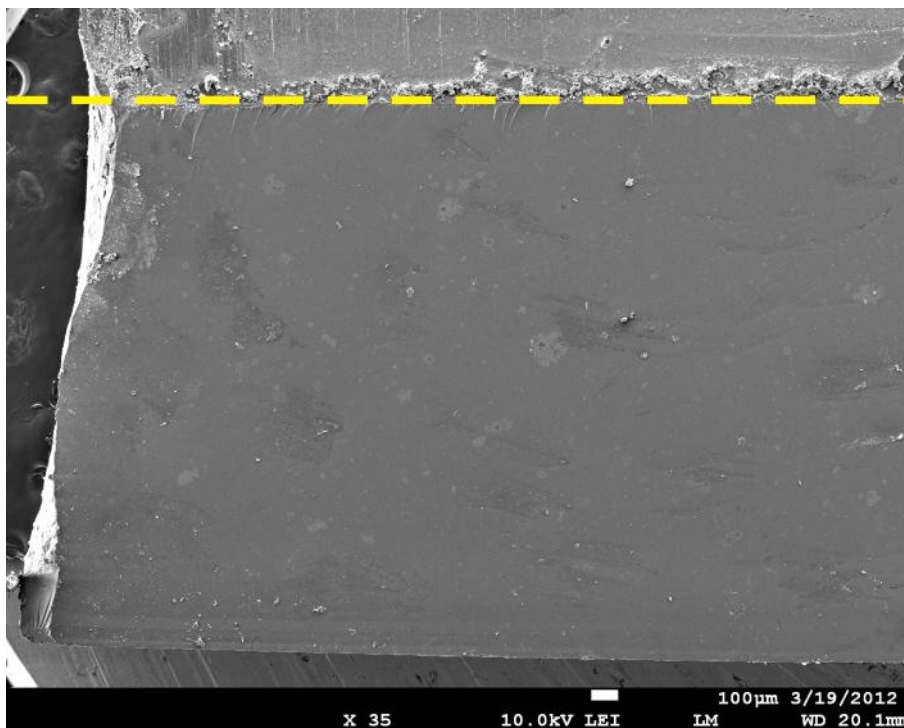
*Obr. 21: Na snímku je materiál typu **M** (zvětšení 35x)*

Na snímku (Obr. 22) je tentýž materiál se žlutě vyznačeným čelem trhliny. Lom materiálu probíhal ve směru šipky.



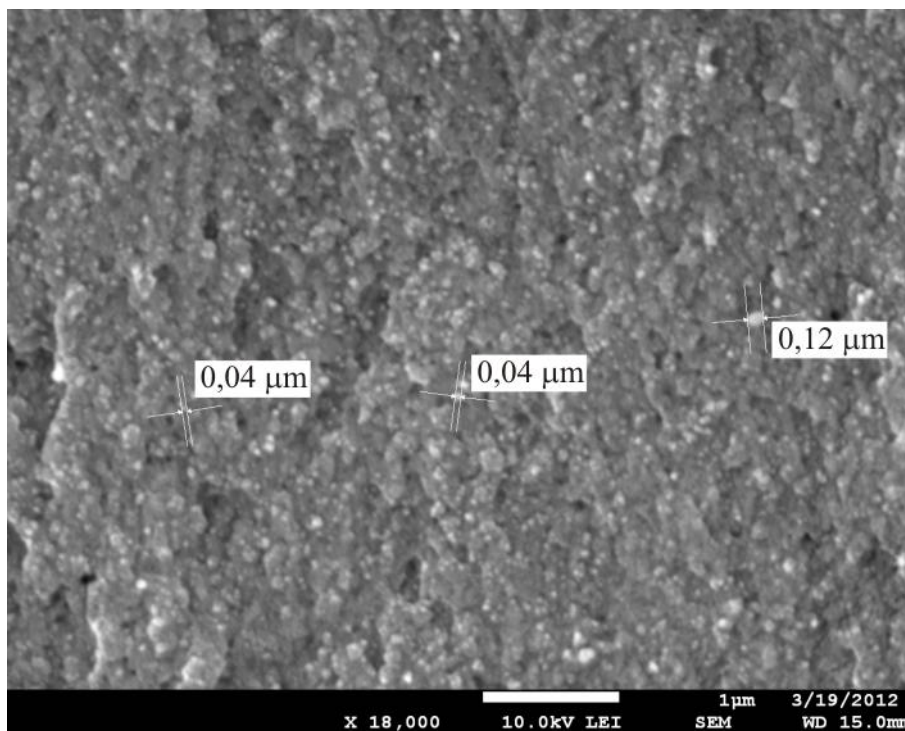
*Obr. 22: Na snímku je materiál typu **M** (zvětšení 500x)*

Na snímku (Obr. 23) je materiál **M.S1**, který obsahoval 18 hm. % nanosiliky. V kompozitním materiálu nejsou žádné výrazné aglomeráty částic nanosiliky a materiál je poměrně homogenní. Nepozorovali jsme zde ani usazování částic plniva, prostorové uspořádání je tedy rovnoměrné.



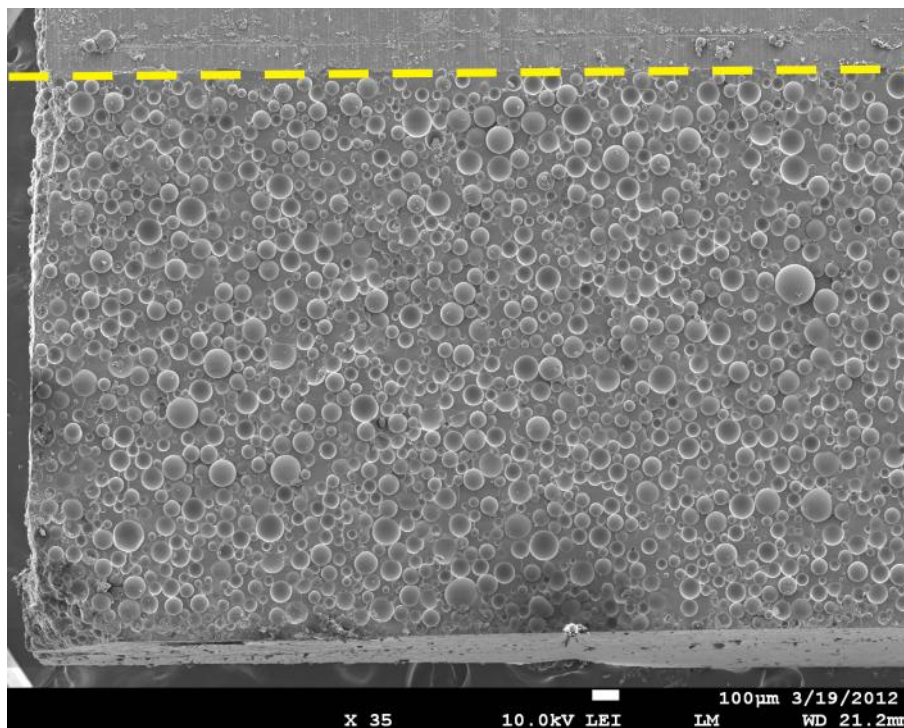
Obr. 23: Materiál typu **M.S1**, který obsahoval 18 hm. % nanosiliky (zvětšení 35x)

Na dalším snímku (Obr. 24) jsou vyznačeny zrna nanosiliky v materiálu **M.S1**, jejichž velikost se pohybovala v řádu desítek nanometrů.



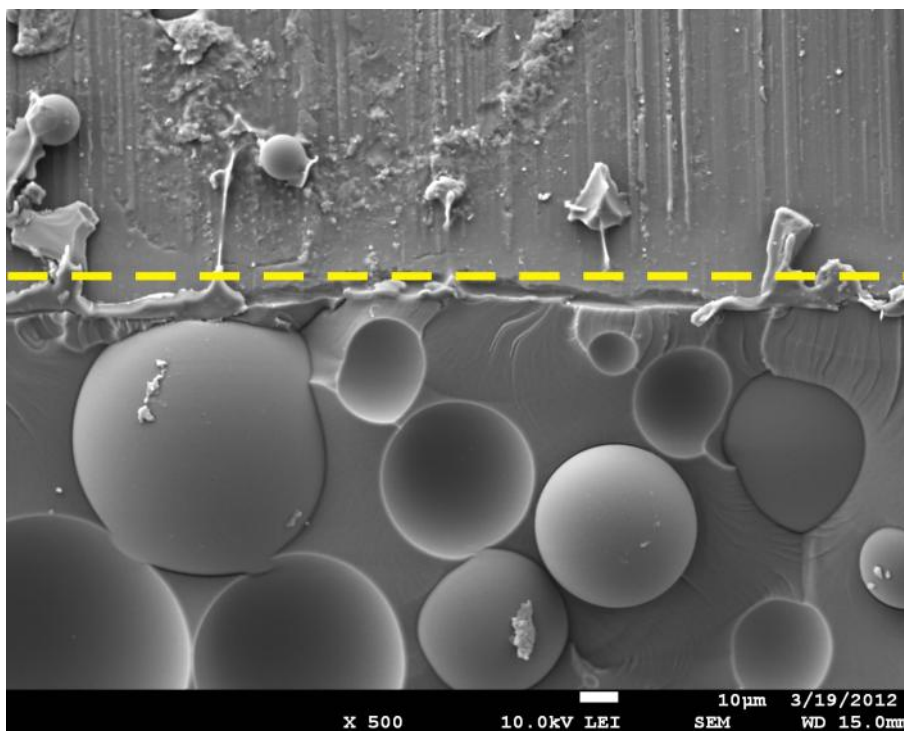
Obr. 24: Materiál typu **M.S1** s vyznačenými jednotlivými zrny nanosiliky (zvětšení 10 000x)

Na obrázku (Obr. 25) můžeme vidět materiál typu **P** plněný kuličkami PMMA. Plnivo PMMA se v matrici složené z Bis-GMA a TEGDMA v molárním poměru 25:75 nerozpouštělo a bylo dobře dispergované a při přípravě zkušebních vzorků nedocházelo k jeho sedimentaci.



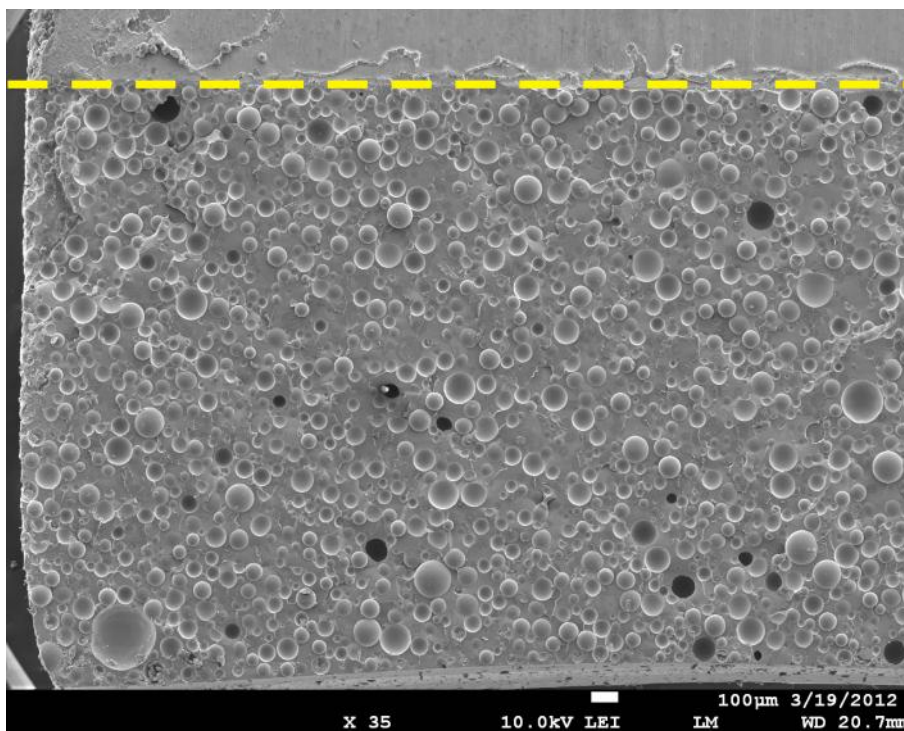
*Obr. 25: Na snímku je materiál typu **P**, který obsahoval 50 hm. % kuliček PMMA (zvětšení 35x)*

Na snímku (Obr. 26) je materiál typu **P** a je vidět, že lom materiálů postupoval na povrchovém rozhraní kuliček PMMA a matrice.



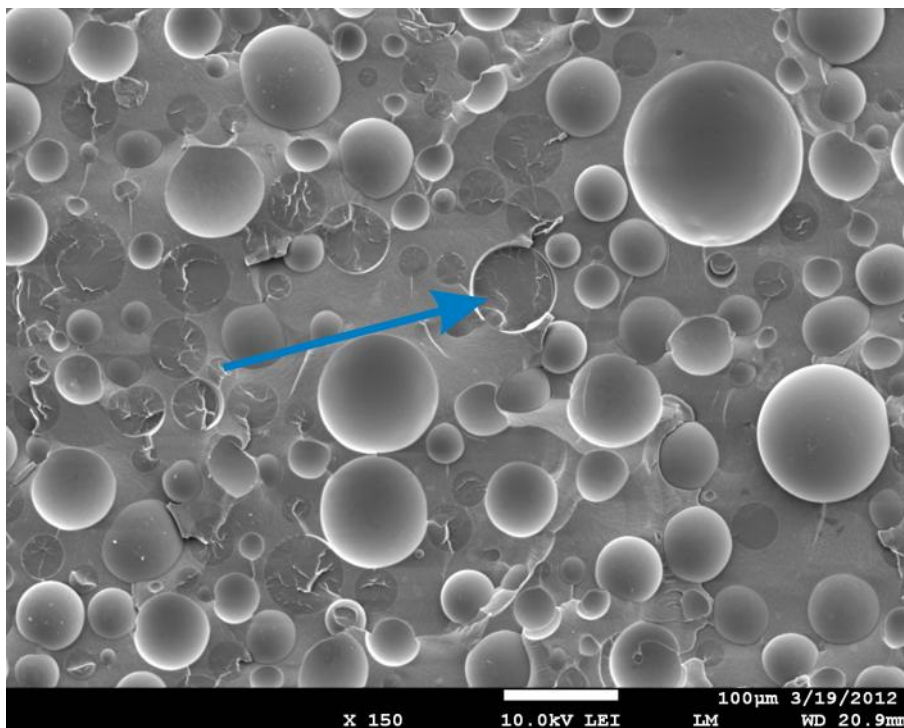
Obr. 26: Materiál typu **P** s obsahem 50 hm. % kuliček PMMA (zvětšení 500x)

Na dalším snímku (Obr. 27) je materiál typu **P.S2** s PMMA, do kterého byla přidána nanosilika. Prostorové uspořádání plniva bylo rovnoměrné jako u předchozího materiálu. Velikost kuliček PMMA byla od 40 do 80 nm.



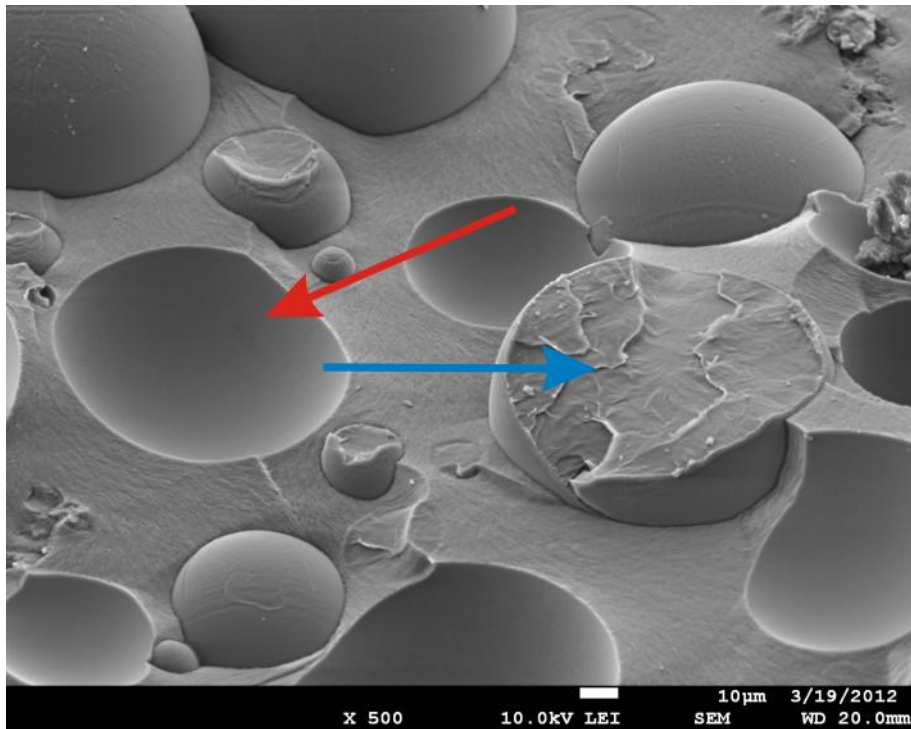
Obr. 27: Materiál typu **P.S2** obsahující 50 hm. % kuliček PMMA a 10 hm. % nanosiliky (zvětšení 35x)

Jak je patrné na obrázku (Obr. 28) lom u tohoto typu materiálu **P.S2** probíhal v polovině případů na rozhraní kuliček PMMA a matrice. Z poloviny lom prošel samotnou PMMA kuličkou. Tento efekt byl pozorován spíše u menších průměrů kuliček a u materiálů bez nanosiliky nebyl pozorován vůbec. Lom skrze kuličku PMMA ukazuje modrá šipka.



*Obr. 28: Materiál typu **P.S2** obsahující 50 hm. % kuliček PMMA a 10 hm. % nanosiliky (zvětšení 150x)*

Obrázek (Obr. 29) zachycující lom skrz PMMA kuličku v materiálu **P.S2**. Tento efekt se neopakoval u žádného dalšího materiálu ani u jiných hybridních kompozitů.



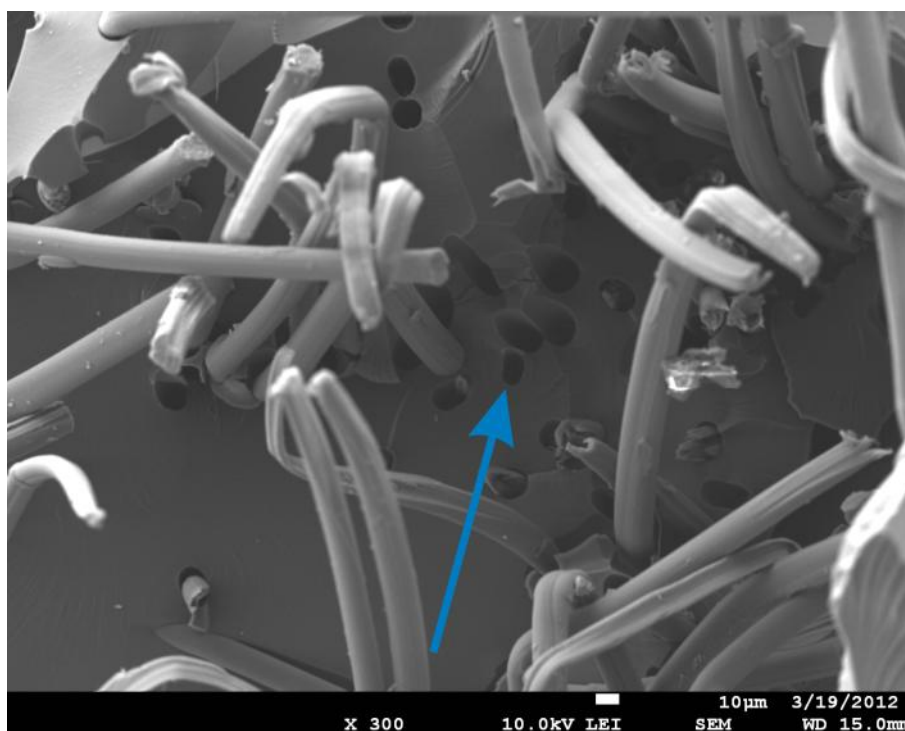
Obr. 29: Materiál typu **P.S2** obsahující 50 hm. % kuliček PMMA a 10 hm. % nanosiliky (zvětšení 500x)

Na obrázku (Obr. 30) je materiál **M.F1**, který obsahoval 4 obj. % PVAL vláken. Prostorové uspořádání vláken v tomto typu materiálu nebylo ideální a v objemu vzorku se tvořily shluky.



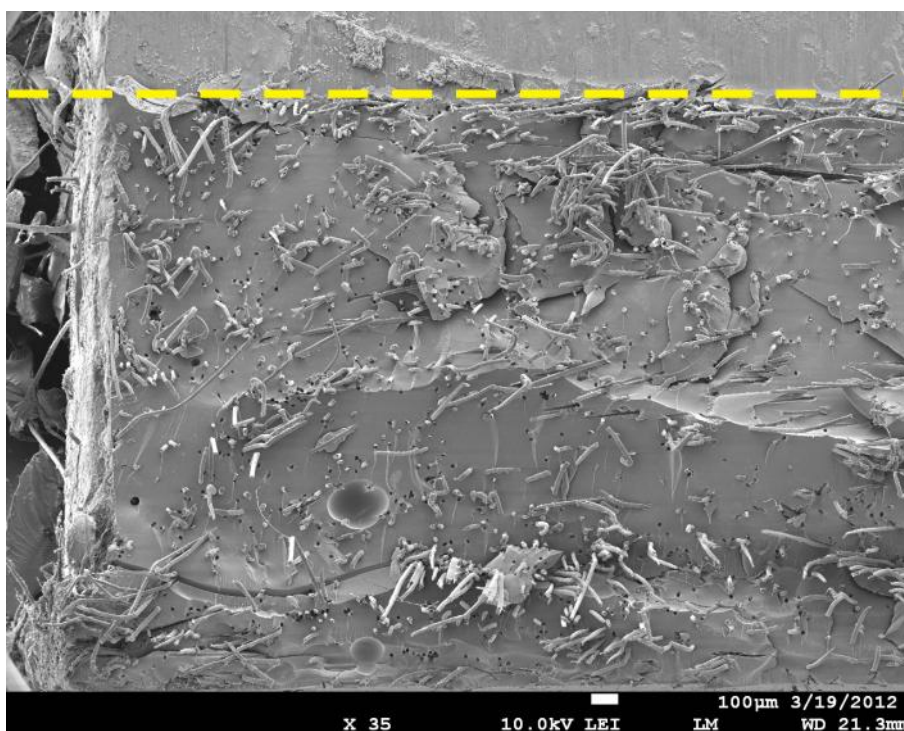
Obr. 30: Materiál typu **M.F1** s 4 obj. % PVAL vláken (zvětšení 53x)

Na druhém snímku (Obr. 31) jsou zobrazeny způsoby chování vláken během lomu. Je zde zachycena plastická deformace vytaženého vlákna a modrá šipka označuje místo po vytržení vlákna.



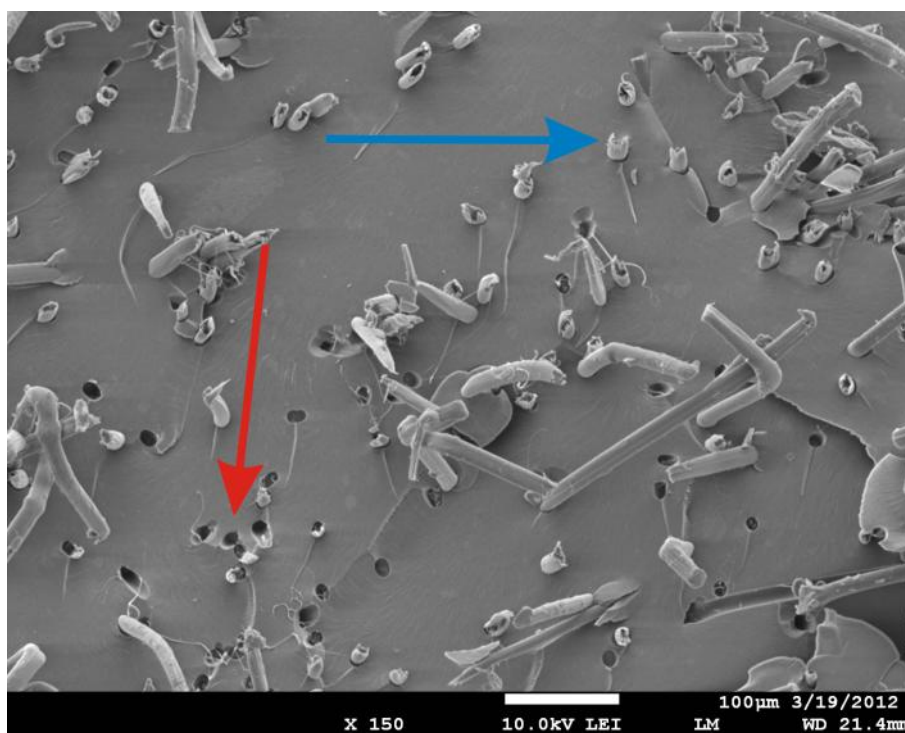
Obr. 31: Materiál typu M.FI s 4 obj. % PVAL vláken (zvětšení 300x)

Následující snímek (Obr. 32) zobrazuje materiál typu **M.F1.S1**, který je kombinací matrice s 4 obj. % vláken PVAL a 18 hm. % nanosiliky. Prostorové rozložení výztuže je zde dobré a materiál je dostatečně homogenní.



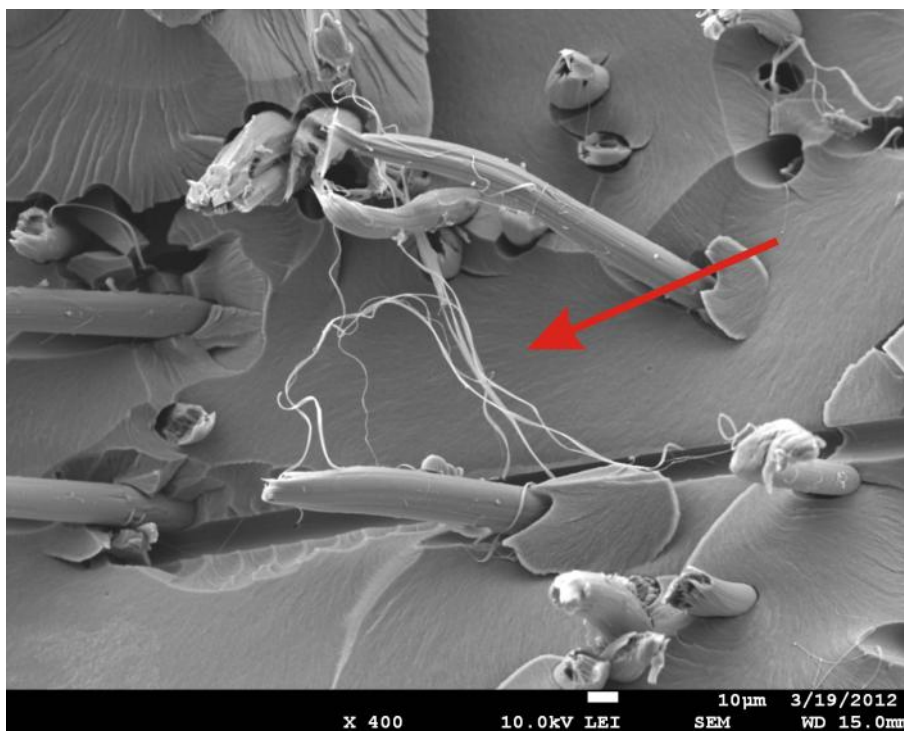
Obr. 32: Materiál typu **M.F1.S1** (zvětšení 35x)

Na obrázku (Obr. 33) lze pozorovat, že polovina vláken byla z matrice vytahována a druhá polovina vláken byla přetržena. Místa po vytažení jsou vyznačena červenou šipkou a roztržená vlákna modrou šipkou.



Obr. 33: Materiál typu **M.FI.SI** (zvětšení 150x)

Na následujícím obrázku (Obr. 34) je tentýž materiál typu **M.F1.S1**. U tohoto hybridního kompozitu obsahujícího částice nanosiliky docházelo navíc k fibrilaci na povrchu vláken. Jednotlivé fibrily jsou označeny červenou šipkou. Tento efekt lze vysvětlit povrchovým oděrem vláken o částice plniva během vytahování z matrice. K fibrilaci mohlo dojít díky vnitřní struktuře vláken tvořící snopce, která je zachycena na snímku (Obr. 42). V kompozitech bez částicového plniva k fibrilaci nedocházelo.



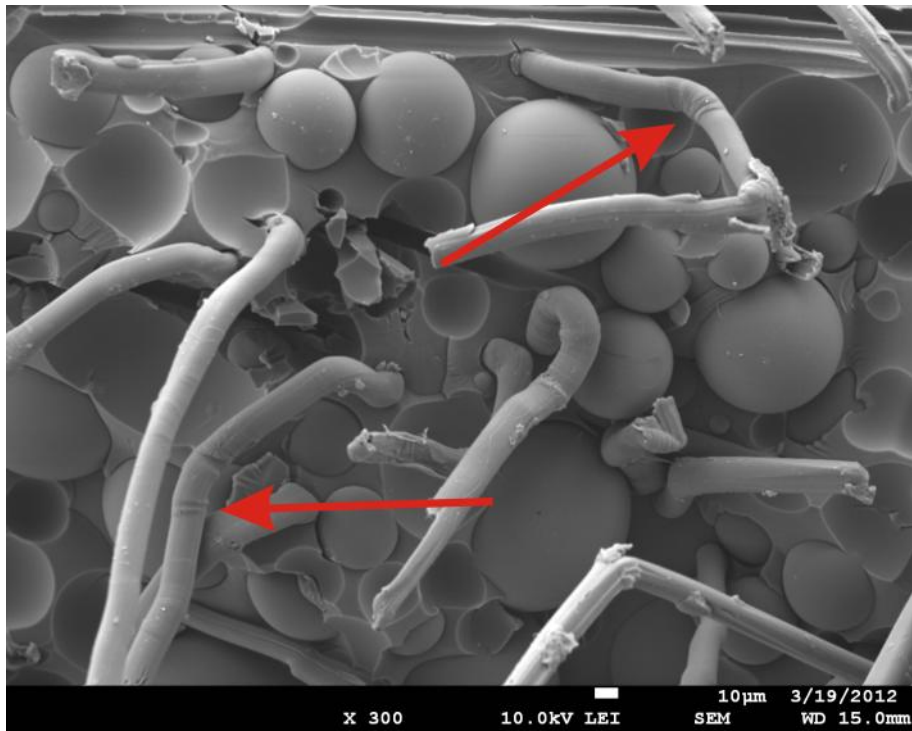
Obr. 34: Materiál typu **M.F1.S1** (zvětšení 400x)

Na snímku (Obr. 35) jsou zřejmé shluky vláken v materiálu **P.F1**, který byl i kvůli vyššímu obsahu výztuží nehomogenní. Špatná distribuce byla zapříčiněna i tím, že se materiál hůře zpracovával. Vlákná orientovaná v rovině směru lomu mají pak menší efekt na vyztužení.



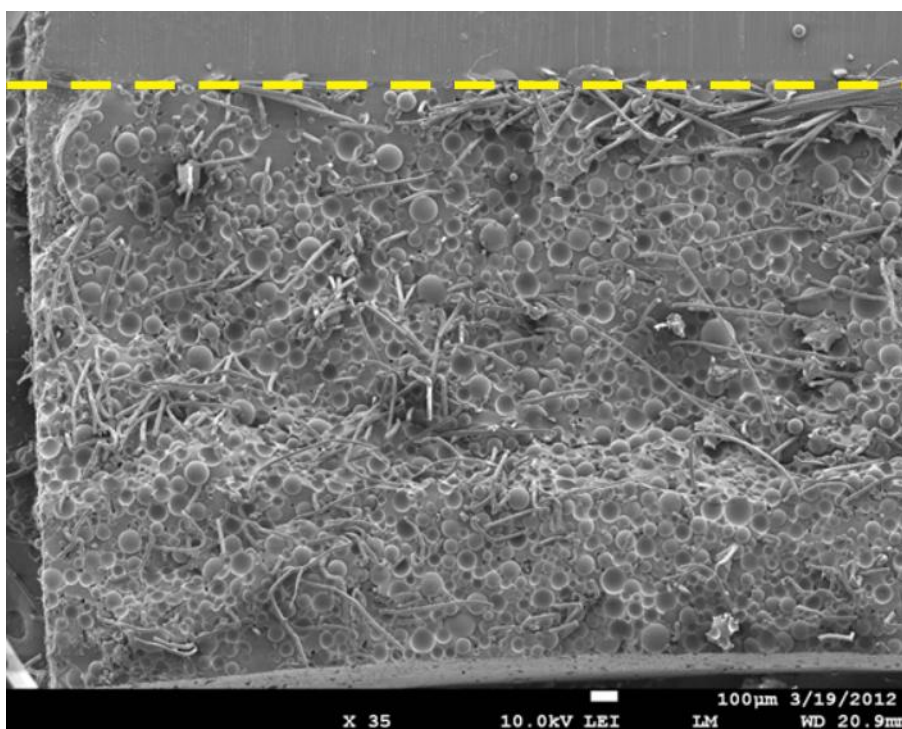
*Obr. 35: Snímek materiálu **P.F1** (zvětšení 35x)*

Červenou šipkou jsou na obrázku (Obr. 36) označeny části zvrásněných vláken, které měly po vytažení z matrice tendenci se vrátit do původního stavu. Po přetržení vlákna došlo k jeho rychlé relaxaci a zvrásnění povrchu vlákna. U materiálu **P.F1** s přídavkem kuliček PMMA je patrná deformace vláken, která jsou poměrně měkká. Tyto defekty na vláknech mohly být způsobeny při přípravě kompozitu.



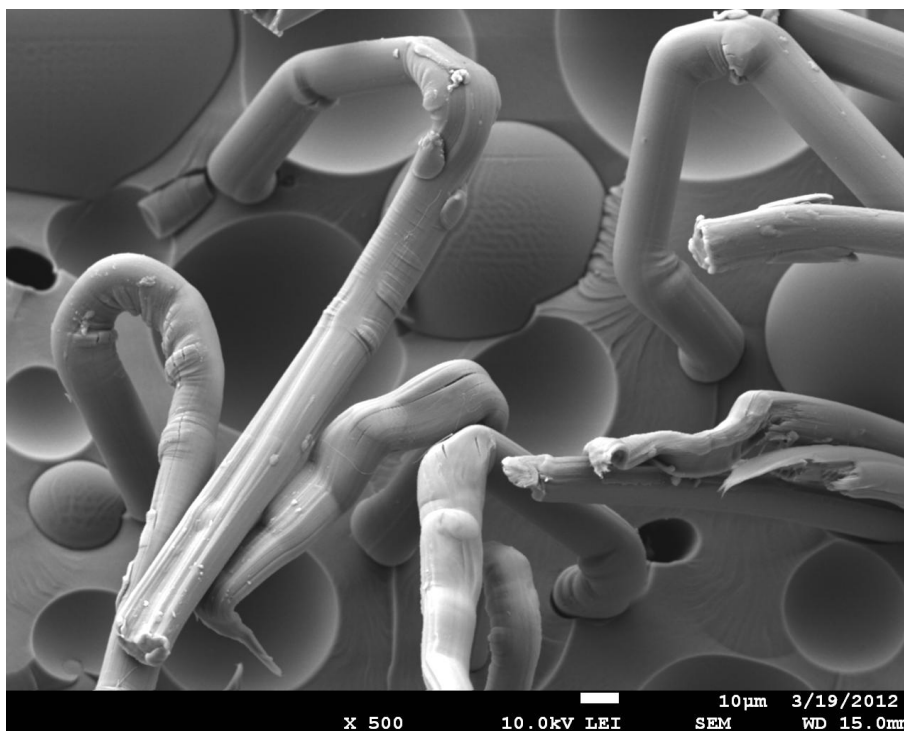
Obr. 36: Materiál typu **P.F1** (zvětšení 300x)

Na snímku (Obr. 37) je zachycen materiál typu **P.F2**. U vyztužení matrice 50 hm. % PMMA a 2 obj. % vláken byla distribuce vláken v materiálu rovnoměrnější než při plnění 4 obj. % vláken, což činilo materiál kompaktnějším.



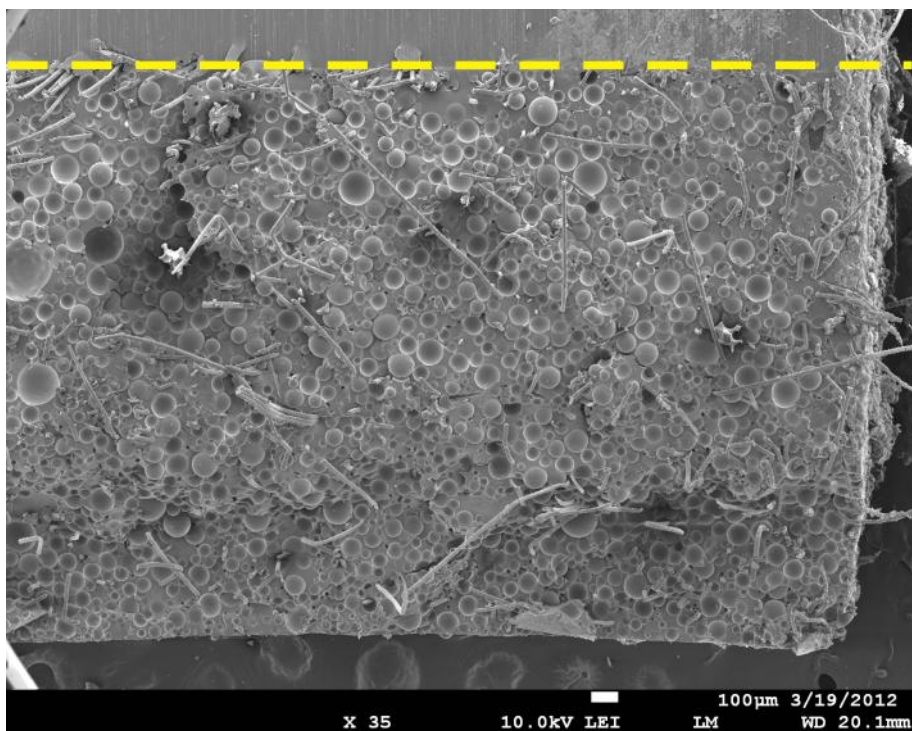
Obr. 37: Materiál typu P.F2 plněný 2 hm. % PVAL vláken (zvětšení 35x)

U jednotlivých vláken na obrázku (Obr. 38) v materiálu typu **P.F2** s kuličkami PMMA byly pozorovány na povrchovém reliéfu vlákna defekty a zkroucení, které mohly být způsobeny při přípravě kompozitního materiálu.



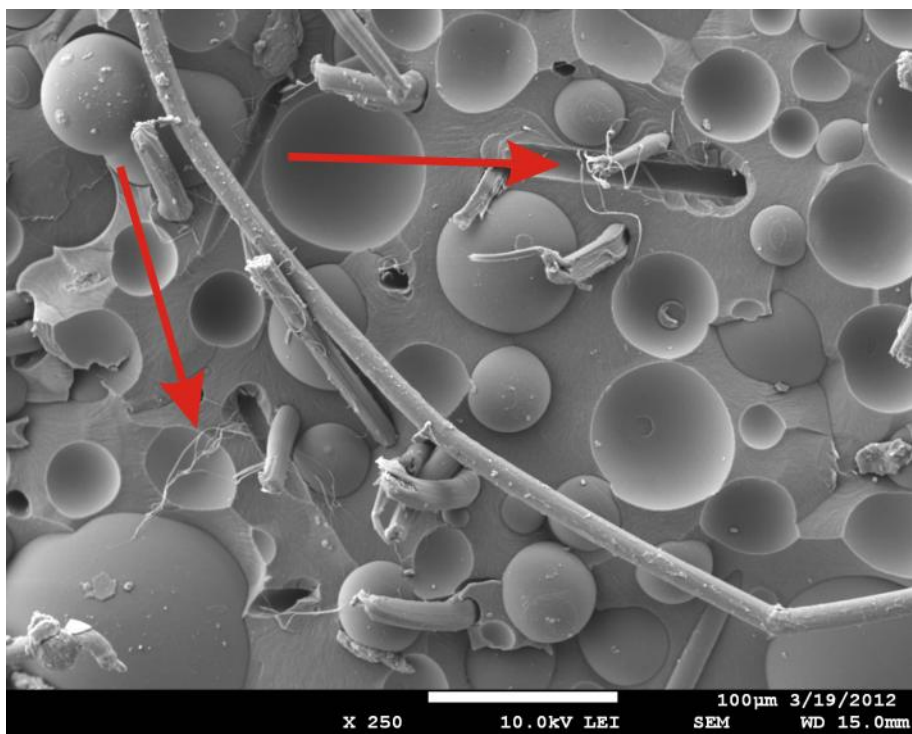
*Obr. 38: Materiál typu **P.F2** plněný 2 hm. % PVAL vlákna (zvětšení 500x)*

Na snímku (Obr. 39) je zobrazen materiál **P.F2.S2** plněný 2 obj. % PVAL vláken a 10 hm. % nanosiliky.



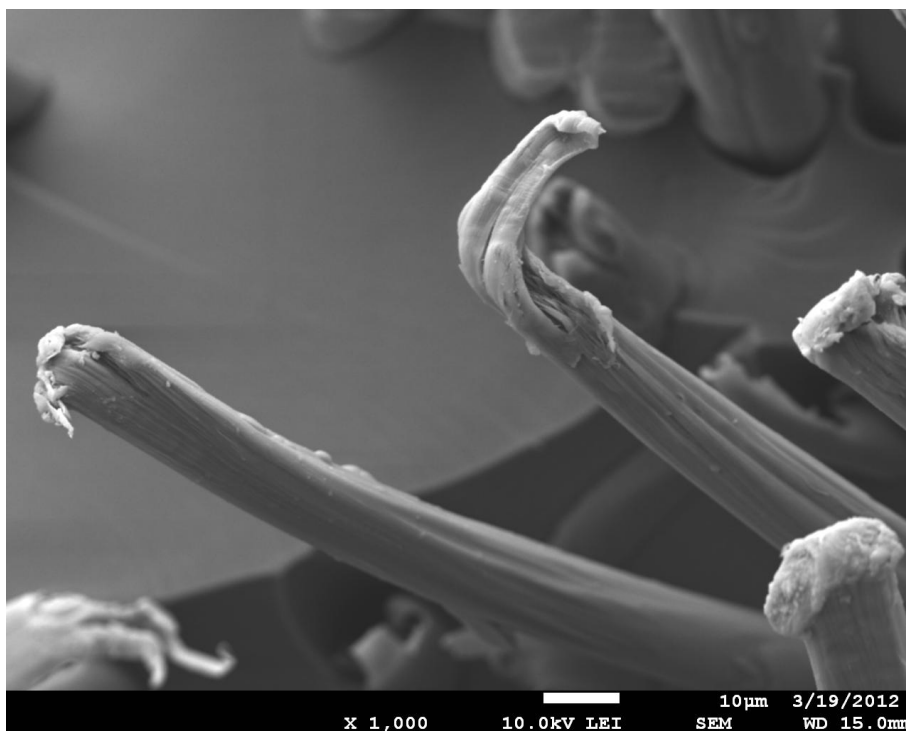
Obr. 39: Materiál typu P.F2.S2 (zvětšení 35x)

U hybridního kompozitu opět docházelo k fibrilaci vláken, což je patrné na obrázku (Obr. 40). Jednotlivé fibrily vzniklé z vláken jsou označeny červenou šipkou.



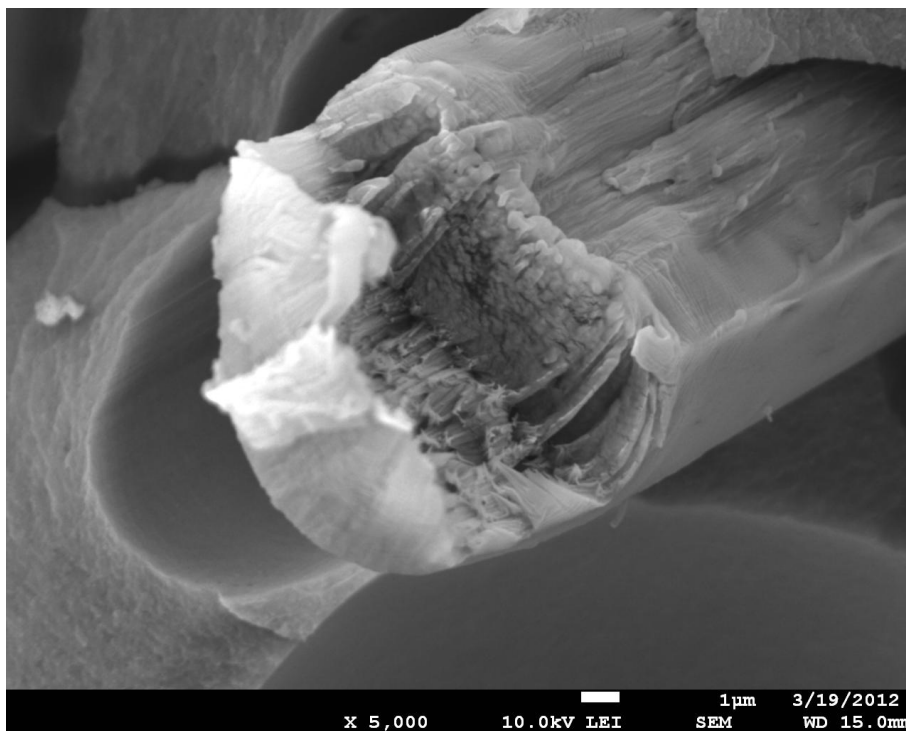
Obr. 40: Materiál typu P.F2.S2 (zvětšení 250x)

Obrázek (Obr. 41) zobrazuje deformace přetrženého vlákna, která nastala během vytahování vlákna z matrice.



Obr. 41: Materiál typu P.F2.S2 (zvětšení 1 000x)

Na obrázku (Obr. 42) je zachycen lom vlákna a na lomu jsou patrné jednotlivé snopce tvořící PVAL vlákno.



Obr. 42: Lom PVAL vlákna v materiálu typu P.F2.S2 (zvětšení 5 000x)

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo sledovat vliv vyztužení polymerní matrice částicemi a krátkými polyvinylalkoholovými vlákny a vliv struktury připraveného hybridního kompozitního materiálu na jeho mechanické vlastnosti. Byla provedena studie lomové houževnatosti v závislosti na přidavku krátkých PVAL vláken, nanosiliky a práškového polymethylmethakrylátu do dimethakrylátové matrice. Morfologie lomových ploch a vnitřní struktura kompozitu byla zkoumána pomocí skenovacího elektronového mikroskopu a použité polymerní matrice byly charakterizovány s použitím diferenčního kompenzačního fotokalorimetru. U zkušebních vzorků byly změřeny moduly pružnosti, pevnosti a stanoveny kritické hodnoty faktoru intenzity napětí a rychlosti uvolňování energie. Pro polymerní dimethakrylátové matrice bylo stanoveno polymerační teplo, stupně konverze a maximální polymerační rychlost.

Při studiu vytvrzování připravených materiálů byl sledován efekt přidavku nanosiliky, u kterého se projevila povrchová úprava obsahující aktivní MMA skupiny, které reagovaly v průběhu vytvrzování s polymerní matricí. Současně však nanosilika díky svému velkému měrnému povrchu a velikosti částic na úrovni monomerů zvyšovala viskozitu a světelnou nepropustnost materiálu, čímž inhibovala polymerní reakci.

Dále z výsledků vyplývá, že maximální obsah krátkých PVAL vláken, která lze ještě vhodně zpracovávat, je 4 obj. %. Tento obsah vláken značně zvyšuje odolnost proti šíření lomu, ale celý materiál se stává dostatečně homogenním kvůli špatné distribuci vláken. Přidání malého množství krátkých houževnatých vláken do materiálu matrice vzrostla několikanásobně maximální síla i deformace. Naměřené hodnoty ukázaly, že přijatelným kompromisem mezi dobrou zpracovatelností, rovnoměrnou distribucí vláken a dostačujícím vyztužujícím efektem je použití obsahu vláken $2 \pm 0,5$ obj. %. V závislosti na typu použité matrice a plniva byly sledovány pomocí SEM různé typy porušení PVAL vláken, mezi něž patřilo vytahování z matrice, plastická deformace, lom vláken a fibrilace na povrchu vláken.

Studované hybridní kompozitní materiály by mohly pomoci při zvýšení lomové houževnatosti u vysoce plněných částicových dentálních kompozitů, které by si zachovaly dobrou zpracovatelnost a vyžadovanou estetičnost.

5 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] BHAGWAN, D. AGARWAL. *Vláknové kompozity*. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1987.
- [2] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009, 351 s. ISBN 978-808-6960-296.
- [3] BAREŠ, Richard A.. *Kompozitní materiály*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1988, 325 s.
- [4] VAN NOORT, Richard. *Introduction to Dental Materials*. 3rd Edition. London: Mosby Elsevier, 2008. 304 s. ISBN 978-0-7234-3404-7.
- [5] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vydání. Brno: VUT, 2003. 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [6] BERTHELOT, Jean-Marie. *Composite materials: Mechanical behavior and structural analysis*. New York: Springer, 1999. 645 p. ISBN 0387984267.
- [7] CHUNG, D. D. L. *Composite materials: Science and applications*. 2, illustrated edition. London: Springer, 2010. 349 p. ISBN 1848828306.
- [8] LE BELL-RÖNNLÖF, Anna-Maria. *Fibre-Reinforced Composites as Root Canal Posts*. Turku, Finland, 2007. 92 s. Dizertační práce. University of Turku, Institute of Dentistry. ISBN 978-951-29-3428-7.
- [9] FREILICH, Martin A. *Fiber-Reinforced Composites in Clinical Dentistry*. Illinois: Quintessence Publishing, 2000. 106 s. ISBN 0-86715-373-3.
- [10] HULL, D.; CLINE, T. W. *An Introduction to Composite Materials*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996. 326 s. ISBN 0-521-38855-4.
- [11] MALLICK, P. K. Particulate and short fiber reinforced polymer composites. In *Comprehensive Composite Materials*. Elsevier, 2000. Volume 2, pp. 291–331.
- [12] *Stariz Corp.* [online]. c2001–2005 [cit. 2012-02-05]. Polyester Short-Cut Fiber. Dostupné z: <<http://www.stariz.co.kr/shortcut.htm>>.
- [13] Polyesterová vlákna. *E-LTex* [online]. 2010 [cit. 2012-01-27]. Dostupné z: <http://www.skolatextilu.cz/vlakna/index.php?page=13>
- [14] ROUETTE, H. K. *Encyclopedia of textile finishing*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2001. 3011 p.
- [15] ING. JIŘÍ KOLÍSKO, Ph.D. *Vliv krátkých všesměrně rozptýlených polypropylénových mikro a makrovláken na vlastnosti cementových malt a betonů*. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební. Praha, 2008.
- [16] ING. ZDENĚK KOŘÍNEK, CSc. *Kompozity* [online]. 2005 [cit. 2012-05-02]. Dostupné z: <http://www.volny.cz/zkorinek/>

- [17] Kuraray [online]. [cit. 2011-02-18]. Kuraray Products. Dostupné z: <<http://www.kuraray.co.jp/en/>>.
- [18] MUKHERJEE, M.; DAS, C. K.; KHARITONOV, A. P. Fluorinated and oxyfluorinated short kevlar fiber-reinforced ethylene propylene polymer. *Polymer Composites*. 2006, vol. 27, pp. 205–212.
- [19] DE, S. K.; WHITE, J. R. *Short fibre-polymer composites*. Woodhead Publishing, 1996. ISBN 1855732203. 260 p.
- [20] FRIEDRICH, K.; FAKIROV, S.; ZHANG, Z. *Polymer composites: from nano- to macro-scale*. New York: Springer, 2005. 367 p. ISBN 0387241760.
- [21] KRATOCHVÍL, Bohumil; ŠVORČÍK, Václav; VOJTĚCH, Dalibor. *Úvod do studia materiálů*. 1. vydání. Praha: VŠCHT, 2005. 190 s. ISBN 80-7080-568-4.
- [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.
- [23] VIEIRA, C. A. B., et al. Characterization of hybrid composites produced with mats made using different methods. *Materials Research*. 2009, vol. 12, n. 4, pp. 433–436. ISSN 1516-1439.
- [24] FU, S. Y.; XU, G.; MAI, Y. W. On the elastic modulus of hybrid particle/short-fiber/polymer composites. *Composites: Part B*. 2002, 33, pp. 291–299.
- [25] BALLO, Ahmed Mansour. *Fiber-reinforced composite as oral implant material: Experimental studies of glass fiber and bioactive glass in vitro and in vivo*. Turku, 2008. 68 s. Dizertační práce. University of Turku.
- [26] SALAJKOVÁ, M. *Měření pevnosti adheze mezi akrylátovými zuby a nosnými konstrukcemi na bázi vlákniny vyztužených prepregů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2007. 55 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
- [27] FERRACANE, Jack L. *Material in dentistry: principles and applications*. second, Philadelphia, Pennsylvania: Lippincott Williams & Wilkins, 2001. 354 s. ISBN 0-7817-2733-2.
- [27] SCHÄTZ, Miroslav; VONDRÁČEK, Petr. *Zkoušení polymerů*. Praha: VŠCHT, 1988. 276 s.
- [28] TEOH, S. H. *Engineering materials for biomedical applications: Biomaterials engineering and processing series*. Illustrated edition. Singapore: World Scientific, 2004. 352 p.
- [29] VALENTOVÁ, Kateřina. *Chemické vlastnosti dentálních materiálů*. 2. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011, 77 s. ISBN 9788024428666.

- [30] *Koroze a ochrana materiálu: Stomatologické kovové materiály* [online]. 2004 [cit. 2012-03-26]. ISSN 1804-1213. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/aki/kom_48/48_11_14.pdf
- [31] TEIXEIRA, Erica C. N., et al. *An in vitro assessment of prefabricated fiber post systems*. The Journal of the American Dental Association [online]. July 2006, Vol. 137, [cit. 2010-04-23]. Dostupný z WWW: <http://jada.ada.org/cgi/content/full/137/7/1006?maxtoshow=&hits=10&RESULTFORMAT=1&title=An+in+vitro+assessment+of+prefabricated+fiber+post+systems&andorexacttitle=and&andorexacttitleabs=and&andorexactfulltext=and&searchid=1&FIRSTINDEX=0&sortspec=relevance&resourcetype=HWCIT>.
- [32] FINK, Johannes Karl. *Reactive Polymer Fundamental and Applications* [online]. New York: William Andrew Publishing, 2005 [cit. 2010-04-23]. Dostupné z WWW: <http://books.google.com/books?id=JFDn1Wj9viEC&pg=PA240&dq=Polymer+Fundamental+and+Applications&hl=cs&cd=3#v=onepage&q=Polymer%20Fundamental%20and%20Applications&f=false>. ISBN 0-8155-1515-4.
- [33] SMRČKOVÁ, Markéta. *Hybridní kompozity kombinující krátká houževnatá vlákna a částicové plnivo v polymerní matrici*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 72 s. Diplomová práce.
- [34] KLAPDOHR, Simone; MOSZNER, Norbert. *New Inorganic Components for Dental Filling Composites*. Monatshefte für Chemie. 2005, January, Number 1, s. 21-45. ISSN 0026-9247.
- [35] *Dentapreg.com* [online]. 2008 [cit. 2010-04-28]. PINPost. Dostupné z WWW: <http://www.dentapreg.com/en/>.
- [36] MLEZIVA, J.; ŠŇUPÁREK, J. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. vydání. Praha: SOBOTÁLES, 2000. 537 s. ISBN 80-85920-72-7.
- [37] PEUTZFELDT, A. *Resin composites in dentistry: the monomer systems*. European Journal of Oral Sciences. 1997, 105, pp. 97–116.
- [38] MOSZNER, N.; SALZ, U. *New developments of polymeric dental composites*. Progress in Polymer Science. 2001, 26, pp. 535–576.
- [39] AKAY, M. Fracture mechanics properties. In *Handbook of polymer testing – physical methods*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1999. Vol. 22, pp. 533–588. ISBN 0-8247- 0171-2.
- [40] JANČÁŘ, Josef. *Základy lomové mechaniky plastů*. Vyd. 1. Brno: VUT FCH, 2007. ISBN 978-802-1434-530.
- [41] JANČÁŘ, J.; HYNŠTOVÁ, K.; PAVELKA, V. Toughening of denture base resin with short deformable fibers. *Composites Science and Technology*. 2009, n. 69, pp. 457–462. ISSN: 0266–3538.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

| | |
|-------------------------|--|
| A | hloubka vrubu |
| b | šířka zkušebního tělesa |
| Bis-GMA | 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-metakryloyloxypropyl)fenyl]propan |
| CLSM | konfokální laserová mikroskopie |
| CQ..... | camphorquinon |
| D ₃ MA | dodekandioldimetakrylát |
| DMAEMA | 2-(dimetyl-amino)etyl metakrylát |
| DPC | diferenční kompenzační fotokalorimetrie |
| E..... | modul pružnosti |
| EBPDMA | etoxylovaný Bis-GMA |
| f..... | geometrický faktor |
| F _{max} | maximální zatěžující síla (lomové zatížení) |
| G | rychlost uvolňování elastické energie (hnací síla trhliny) |
| G _C | kritická rychlost uvolňování elastické energie |
| GMA..... | glycidylmetakrylát |
| h..... | tepelný tok |
| H | tloušťka zkušebního tělesa |
| hm. %..... | hmotnostní procenta |
| K | faktor intenzity napětí |
| K _C | lomová houževnatost |
| L..... | rozpětí podpěr |
| l..... | délka vlákna |
| l _{krit} | kritická délka vlákna |
| LELM | Lineární elastická lomová mechanika |
| m..... | hmotnost |
| MMA | methylemethakrylát |
| n..... | látkové množství |
| obj. %..... | objemové procenta |
| P _{C=C} | stupeň konverze |
| PE | polyethylen |
| PEGDMA | poly(etylglykol)dimetakrylát |
| PES | polyester |

| | |
|---------------------|---|
| PMMA | polymethylmethakrylát |
| PP..... | polypropylen |
| PVAL..... | polyvinylalkohol |
| R_p | rychlost polymerace |
| R_p^{\max} | maximální rychlost polymerace |
| SEM..... | rastrovací elektronový mikroskop |
| SO | směrodatná odchylka |
| TEGDMA | triethylenglykoldimetakrylát |
| UDMA | 1,6-bis-[2-metakryloyloxyetoxycarbonylamino]-2,4,4-trimethylhexan |
| UV | ultrafialové záření |
| W_E | rázová energie |
| ΔQ | naměřené teplo polymerace |
| ΔQ_0 | teplo polymerace metylmetakrylátu |
| ΔQ_t | celkové teoretické teplo polymerace při 100% konverzi C=C vazeb |
| ρ | hustota |
| σ_f | nominální přiložené napětí |
| σ_{fM} | pevnost v ohybu |
| Φ | kalibrační faktor |
| ν | Poissonova konstanta |