

# 牙齿充填材料吸湿率损伤数值模拟

朱水文, 樊建平, 王乘

华中科技大学土木工程与力学学院, 武汉 430074

**摘要:** 通过建立三维有限元单胞模型, 考虑界面脱胶损伤效应, 对羟基磷灰石颗粒增强 Bis-GMA/TEGDMA 聚合物在吸湿作用下的损伤场进行了研究。文中建立了 3 种不同的单胞模型, 分别用来研究不同的颗粒含量、粘结强度和吸湿率对界面脱胶损伤的影响, 重点放在应力分布形式和应力传递方式。采用有损和无损伤模型预测了牙齿充填材料的杨氏模量和断裂强度, 结果显示考虑脱胶损伤时, 模拟结果与现有的实验数据相吻合。同时就应力传递屏蔽作用进行了对比研究, 并将 FCC 单胞模型推广, 用于预测承受三点弯曲测试的临界载荷。

**关键词:** 吸湿率, 牙齿充填材料, 界面脱胶损伤, 有限元方法(FEM), 单胞模型

## Numerical Simulation of Dental Composite Damage Caused by Water Sorption

Shuiwen Zhu, Jianping Fan, and Cheng Wang

School of Civil Engineering and Mechanics Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** Damage effects of water sorption on mechanical properties of the hydroxyapatite particle reinforced Bis-GMA/TEGDMA copolymer (HA/Bis-GMA/TEGDMA) have been predicted using 3-D finite cell models. Three different cell models were used to determine the influence of varying particle contents, interphase strength and moisture concentration on the debonding damage. The stress distribution pattern has been examined and the stress transfer mode has been clarified. The Young's modulus and fracture strength of the Bis-GMA/TEGDMA composite were also predicted using the model with and without consideration of the damage. The former results with consideration of the debonding damage are in good agreement with existing literature experimental data. The shielding effect of our proposed model and an alternative approach were discussed. The FCC cell model has also been extended to predict the critical load for the damaged and the undamaged composite subject to the 3-point flexural test.

**Keywords:** water sorption, dental composite, interphase debonding, finite element method (FEM), unit cell model

在牙齿修复研究与应用领域, 越来越多地使用有机聚合物作为填充材料以取代传统的汞银合金。有机聚合物材料具有一定的优越性, 包括抵抗腐蚀和磨损的能力。尽管如此, 在一定湿度条件下, 聚合物有吸水吸湿特性, 水分比的变化将会改变材料的

应力状态, 同时影响材料的物理性能。现有的研究显示水的扩散主要在树脂内进行, 并受树脂组织结构的影响<sup>[1,2]</sup>。通常为了确定吸湿率对复合材料性质的影响, 需要大量的实验工作, 以使牙齿充填材料满足临床应用需要<sup>[3,4]</sup>。显然, 如果能够成功应用数

Received: April 22, 2008; Accepted: July 23, 2008

Supported by: the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (No. 20070487066).

\*Corresponding author: Jianping Fan. Tel: +86-27-87543538; E-mail: jpfan@public.wh.hb.cn

教育部博士学科点专项科研项目(No. 20070487066)资助。

值预测模型,将会节省大量的时间和资源,并对牙齿充填材料产业产生积极有益的作用,进一步促进聚合物牙齿充填材料的广泛应用。

有限元方法在生物力学领域已经得到了广泛的应用,成功应用于评估生物材料或植入物和天然组织之间的界面性能<sup>[5,6]</sup>。本研究吸湿率对牙齿充填材料的力学行为,采用通用有限元软件 ABAQUS,并结合用户子程序,进行数值模拟,研究了由于材料性能不匹配而引起的界面脱胶损伤。数值模拟采用了3种单胞模型,分别为简单立方(SC)、体心立方(BCC)和面心立方(FCC),每种模型都包括颗粒、界面层与基体3种材料,用移走单元技术模拟层间脱胶。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

作为现有商业牙齿充填材料组成相, Bis-GMA 是一种常见二甲基单体。但由于 Bis-GMA 的强度、刚度不足,加入陶瓷颗粒能够有效改善其力学性能,并降低固化收缩和热膨胀系数。由于 Bis-GMA 本身的高粘度,限制了添加颗粒的数量。通常需加入稀释剂单体,如三甘醇二甲基(TEGDMA)等。对于牙齿组织来说,采用颗粒 HA 增强的有机树脂是一种很好的修复材料<sup>[7,8]</sup>。

为了使有机基体和无机颗粒适当地结合在一起,需要对 HA 颗粒表面用硅烷偶联处理。到目前为止,有关层间力学性能和扩散性的文献很少,本文中,选择 Bis-GMA/TEGDMA 为基体, HA 颗粒为增强材料。而界面层的杨氏模量和泊松比应介于 HA 颗粒和 Bis-GMA/TEGDMA 基体之间,假设它和基体一样,并认为其抗拉强度为基体强度的 1%~10%。界面层被设定为粒子尺寸的 1%<sup>[5]</sup>。相材料的性质见表 1。

其中,  $\rho$  是质量密度(kg/m),  $E_0$  是初始杨氏模量(GPa),  $E_w$  是吸湿率影响后的杨氏模量(GPa),  $\nu$  是泊松比,  $D$  是扩散系数(m<sup>2</sup>/s),  $\beta$  是湿膨胀系数。 $e_{ij} = \beta \Delta c \delta_{ij}$ ,  $e_{ij}$  是湿应变。 $\Delta c = [w(t) - w_0] / w_0$ , 表示水分体积分数,  $w(t)$  表示  $t$  时刻的重量,  $w_0$  表示初始重量。 $EWS$  为吸湿率平衡系数,  $EWS = [w_s - w_i] / w_i \%$ ,  $m$  是质量,  $\sigma_b$  是抗拉强度(MPa)。

### 1.2 微损伤的演化

在特定环境下,如外加载荷、温度和湿度变化

表 1 HA/Bis-GMA/TEGDMA 中相材料的性质

Table 1 Material properties of each phase in HA/Bis-GMA/TEGDMA

	Bis-GMA/TEGDMA	HA	Coupling agent
$\rho$ (kg/m)	1134	3160	1000
$E_0$ (GPa)	1.4	85	1.4
$\nu$	0.35	0.3	0.35
$D$ (m <sup>2</sup> /s)	$3.4 \times 10^{-12}$	0	$3.4 \times 10^{-15}$
$\beta$	0.21	0	0.021
$EWS$ (%)	1.9	0	0
$\sigma_b$ (MPa)	71		>71
$E_w$ (GPa)	0.8		

等,可用损伤来度量材质劣化程度。损伤的产生会引起材料力学性能的退化,这一过程是不可逆的。在连续损伤力学中,材质劣化的程度可以用损伤变量来描述。吸湿率对牙齿材料的影响,损伤机理主要源自层间脱胶,称脱胶损伤。

层间脱胶是由材料吸湿膨胀不匹配引起的,当界面层中任何单元的 von Mises 应力  $\sigma_{eq}$  达到强度极限时,即认为这些单元失效,并将它们从模型中移走。显然,这将导致牙齿充填材料性能的退化。单元失效的准则为:

$$\sigma_{eq} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{zz} - \sigma_{xx})^2 + 6(\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2)} \quad (1)$$

$$= \sigma_b$$

为了预测牙齿材料的退化程度,在有限元模拟的基础上,本文提出了模量损伤计算格式。

假设在单胞模型的 EFGH 面上施加一个沿  $z$  方向的速度,如图 1 所示。未发生脱胶损伤的充填材料的杨氏模量定义为:

$$E = \frac{(\bar{\sigma}_z)_{EFGH}}{(\bar{\epsilon}_z)_{EFGH}} \quad (2)$$

其中,  $\bar{\sigma}_z$  是作用在 EFGH 面上的平均微观应力,  $\bar{\epsilon}_z$  是 EFGH 面上的平均法向应变。由吸湿率引起的脱胶损伤发生后,杨氏模量不再是由方程(2)所定义的了。在这种情况下,有效的杨氏模量为  $E^*$ 。脱胶损伤  $D_E$  定义如下:

$$D_E = 1 - \frac{\tilde{E}}{E} \quad (3)$$

施加速度控制在 1 m/s 以内,以消除惯性效应。

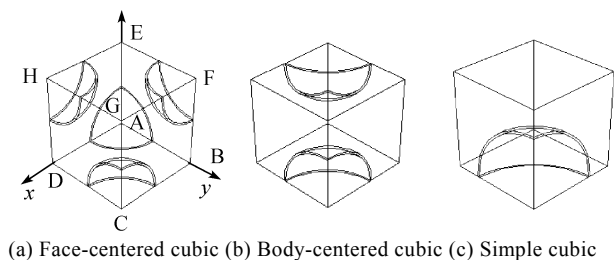


图1 单胞模型示意图  
Fig.1 Schematic diagram of cell models

## 2 结果和讨论

### 2.1 层间脱胶损伤

除聚合物的分子量和组织结构外, 颗粒的类型和体积份数是影响牙齿充填材料性能的主要因素, 因此颗粒和聚合物间的界面状态非常重要。一般来说, 界面相加强了基体材料和增强材料之间的粘接力, 因此改良了复合材料的整体力学性能。为了使 HA 颗粒和聚合树脂有很好的亲和力, 常用偶联剂对颗粒进行表面处理。水分扩散后, 体积膨胀会引起基体和颗粒之间的变形不协调, 并进一步导致复合材料中局部应力场和应变场<sup>[9]</sup>。应力值一旦达到界面层的临界应力, 导致材料失效<sup>[5, 10]</sup>。

使用不同的单胞模型, PVF 与层间脱胶损伤的变化规律如图 2 所示。图中吸湿率取 1.9%, 界面层强度假设为聚合物强度的 1%。在无增强颗粒情况下, 不存在界面层, 也就不会有层间脱胶发生, 将损伤值设定为 0 值是合理的。当颗粒体积增加, 界面面积增加, 因此, 层间脱胶几率加大, 损伤值也增加。在 30%PVF 前增加 PVF, 损伤值的增加十分显著。此后, 损伤值的增加趋于平缓。在 FCC 模型中当 PVF 达到 70%时, 损伤值接近其极限值。保持在图 2 中使用的层间强度不变, PVF 为 20%, 图 3 显示不同的吸湿率对单胞脱胶损伤的影响。由于界面层的强度介于颗粒和基体之间, 由相材料湿膨胀系数不匹配导致最大应力发生在界面层之内, 从而导致了界面脱胶。损伤随着吸湿率的增加而增加, 并接近线性相关。保持吸湿率为 1.9%, PVF 为 20%, 图 4 显示界面层强度变化对脱胶损伤的影响。很显然, 损伤随着界面强度的增加而降低, 低强度的界面导致更多的界面单元失效, 从而产生更大的破坏。在强度低于 2.5 MPa 时, 下降的趋势更加明显。超过了这

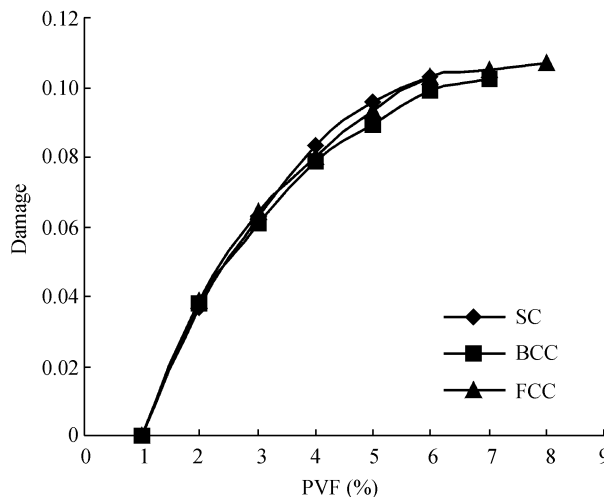


图2 HA/Bis-GMA/TEGDMA 在不同单胞下的层间脱胶损伤随 PVF 的变化规律(层间强度  $\sigma_b=0.71\text{MPa}$ ,  $c=1.9\%$ )  
Fig.2 Variation of the interphase debonding damage of HA/Bis-GMA/TEGDMA with PVF using different cell models (interphase strength  $\sigma_b=0.71\text{MPa}$ ,  $c=1.9\%$ )

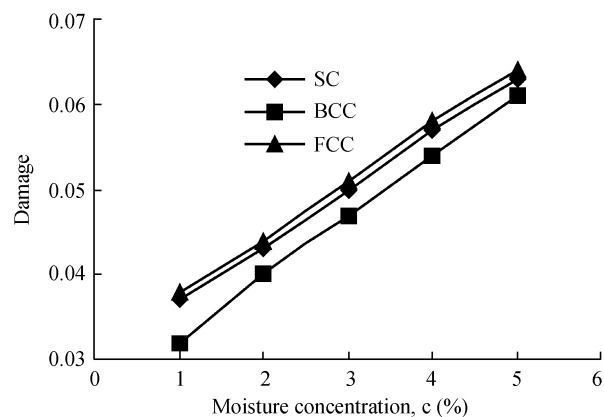


图3 吸湿率对脱胶损伤的影响(20%PVF, 层间强度  $\sigma_b=0.71\text{MPa}$ )  
Fig.3 Variation of the interphase debonding damage with moisture concentration (20%PVF, interphase strength  $\sigma_b=0.71\text{MPa}$ )

个值后, 只有极少的界面单元继续破坏, 损伤趋于平缓。

用单胞模型 SC、BCC 和 FCC 预测的损伤通过图 2-4 得以反映, 用 SC 和 FCC 预测的损伤值非常接近, 并且都比用 BCC 模型预测的要高。其主要原因是, 界面单元的脱胶依赖于 2 个重要的因素, 一是界面面积, 二是作用在这些单元上的 von Mises 等效应力。3 个模型的界面面积之比为  $A_{SC}:A_{BCC}:A_{FCC} = 1:1.26:1.59$ 。另一方面, 在 SC 上 Mises 应力最大, FCC 上最小。界面单元失效的总数在 SC 和 FCC 上是几乎相等的, 并都比 BCC 要多。这就是为

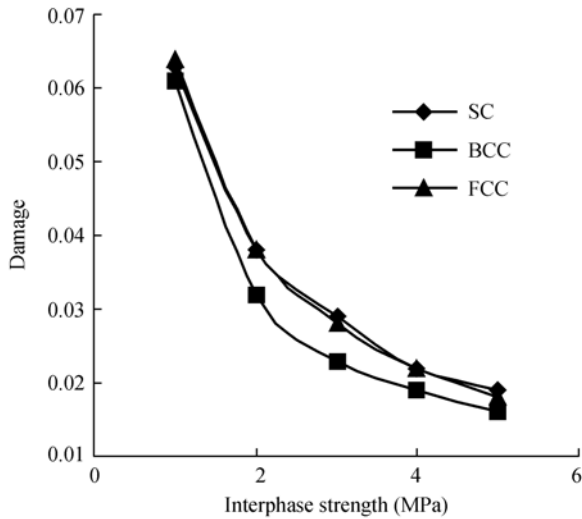


图4 层间强度对脱胶损伤的影响(20%PVF, c=1.9%)  
 Fig.4 Variation of the interphase debonding damage with interphase strength (20%PVF, c=1.9%)

什么 SC 和 FCC 的损伤值要高于 BCC。总的来说, 3 种模型都能够合理的描述了界面损伤。

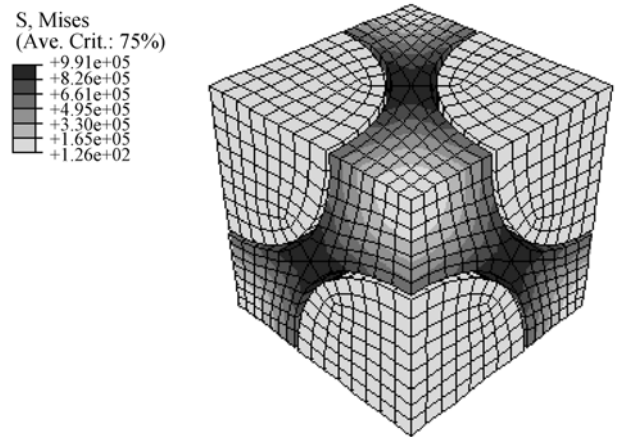
### 2.2 应力场分析与比较

在一定湿度条件下, 聚合树脂有吸水吸湿特性, 水分比的变化将改变材料的应力场。考虑湿度的影响, 材料本构关系用广义虎克定律来表示为

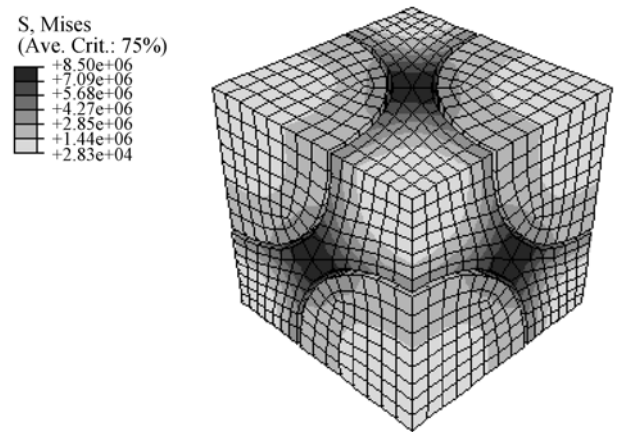
$$\sigma_{ij} = \lambda \varepsilon_{kk} \delta_{ij} + 2\mu \varepsilon_{ij} - (3\lambda + 2\mu)\beta \Delta c \delta_{ij} \quad (5)$$

其中 $\lambda$ 和 $\mu$ 是Lame常数,  $\Delta c$ 是湿度增量,  $\beta$ 是湿膨胀系数。对于一个自由变形的物体, 吸水吸湿只产生体积膨胀, 并不产生应力。但由于颗粒和基体之间的吸湿率和湿膨胀系数的不同, 颗粒限制了基体的变形, 从而在颗粒和基体中产生应力。方程(5)中的前两项代表机械应力, 最后一项是非机械应力。

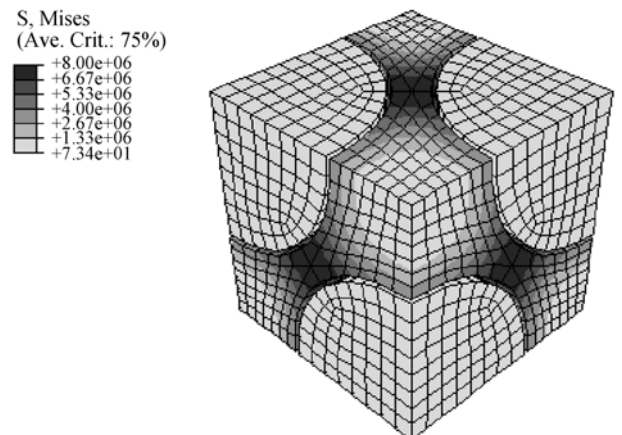
图5(a)和图5(b)中模型使用的界面强度是基体的1%。但图5(c)模型中的界面层的杨氏模量为基体的 $10^5$ 倍。层间脱胶只在图5(a)中的模型中考虑了, 同时没有考虑层间脱胶影响的如图5(b)和(c)。3种模型的应力分布模式相似。没有考虑屏蔽效应, 如图5(b), 颗粒中 von Mises 应力的最大值是  $3.91 \times 10^6$  Pa。考虑层间脱胶的影响, 颗粒中最大的 von Mises 应力在图5(a)中为  $5.04 \times 10^3$  Pa。说明所提出的模型有很好的屏蔽效应。采用高模量界面层, 颗粒中最大的 von Mises 应力是  $2.92 \times 10^3$  Pa, 这表明用这种方法同样有很好的屏蔽效应。



(a) 50% PVF with debonding(interphase strength  $\sigma_b=0.71$  MPa,  $c=1.9\%$ ;  $\sigma_{max}=9.91 \times 10^5$  Pa in matrix,  $\sigma_{max}=5.04 \times 10^3$  Pa in particle)



(b) 50% PVF without debonding (interphase strength  $\sigma_b=0.71$ MPa,  $c=1.9\%$ ;  $\sigma_{max}=8.5 \times 10^6$  Pa in matrix,  $\sigma_{max}=3.91 \times 10^6$  Pa in particle)



(c) 50% PVF with high modulus interphase (Young's modulus of interphase is  $10^5$  time that of the particle;  $\sigma_{max}=8.0 \times 10^6$  Pa in matrix,  $\sigma_{max}=2.92 \times 10^3$  Pa in particle)

图5 FCC模型中两种不同的层间强度的应力分布与屏蔽效应

Fig.5 Stress distribution in FCC models with two different interphase strengths for comparison of the shielding effect

### 2.3 模量和强度预测

用 FCC 模型预测的牙齿充填材料杨氏模量, 取决于 HA 的体积份数, 如图 6 所示。杨氏模量随着填充材料含量的增加而增长, 并且呈现指数关系上升。因此, 增加 HA 颗粒可以有效地提高牙齿充填材料的刚度。图 6 给出有损、无损预测值与试验结果的对比, 可见采用层间脱胶损伤模型的预测值与试验数据<sup>[3]</sup>吻合的很好。牙齿充填材料最适当的弹性模量应接近牙本质材料(~15 GPa), 根据本文预测, 含 60%的 HA 颗粒的牙齿充填材料可能达到这个值。

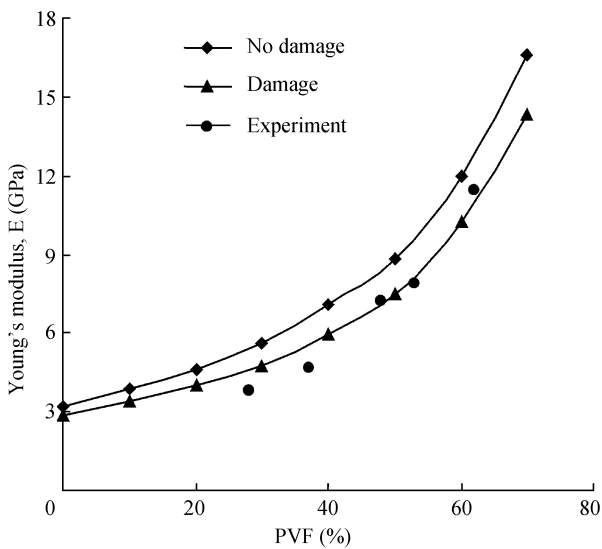


图 6 杨氏模量的预测值与试验值比较

Fig. 6 Variation of predicted Young's modulus of HA/Bis-GMA/TEGDMA with HA particle volume percentage

图 7 显示断裂强度预测, 考虑了层间脱胶损伤时, 充填材料 HA/Bis-GMA/TEGDMA 的杨氏模量和强度均下降。牙齿充填材料属脆性材料, 一旦 von Mises 应力达到其临界值时, 可以认为充填材料破坏。在 PVF 小于 60%时, 断裂应力随着粒子含量的增加而增加, 大于 60%后, 断裂应力随着粒子含量的增加而急剧下降, 这些结果的趋势和 Ferracane 的实验测量一致<sup>[1]</sup>。

所提出的模型还可以扩展用于预测受弯曲测试的 HA/Bis-GMA/TEGDMA 的临界载荷, 节省实验工作量。假如有一个标准的梁试样, 尺寸为 2 mm×2 mm×20 mm, 承受弯曲载荷。当 von Mises 应力的值达到其强度值时, 认为试样破坏。表 2 给出了 HA/Bis-GMA/TEGDMA 的临界载荷, 这些预测结果可以用于指导牙齿材料结构的设计。

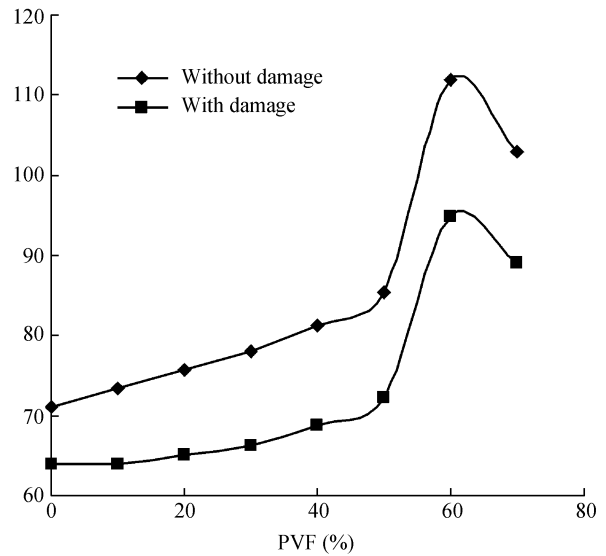


图 7 充填材料断裂强度预测

Fig. 7 Variation of predicted fracture damage of HA/Bis-GMA/TEGDMA with HA particle volume percentage using the cell models with and without consideration of damage

表 2 HA/Bis-GMA/TEGDMA 三点弯曲试样的临界载荷预测

Table 2 Prediction of the critical load for a three-point bending specimen made of HA/Bis-GMA/TEGDMA

Particle volume fraction	Critical load (without damage)	Critical load (with damage)
0%	18.9N	17N
10%	19.6N	17.1N
20%	20.2N	17.4N
30%	20.8N	17.7N
40%	21.6N	18.3N
50%	22.8N	19.3N
60%	29.9N	25.3N
70%	27.5N	23.7N

### 3 结论

用不同的三维有限元单胞模型研究了吸湿率对 HA/Bis-GMA/TEGDMA 牙齿充填材料力学性能的影响, 通过用户自定义的子程序, 将损伤分析连接到大型有限元程序 ABAQUS 中。所用的 3 种单胞模型, SC、BCC、FCC, 均可以描述不同颗粒体积份数、吸湿率和层间材料强度情况下的牙齿充填材料损伤过程。3 种单胞模型的应力分布模式都展现出应力的分布和传递形式, 同样的 PVF, 3 种模型中最大的应力值的排列次序是 SC 模型、BCC 模型、FCC 模型, 因为 SC 中的大颗粒对聚合树脂的膨胀有更强的限制作用, 进而产生大的应力集中。在提出的模

型中,能够模拟屏蔽效应,而不需要采用传统模型中高模量的界面层材料。使用 FCC 模型,考虑层间脱胶损伤时得到的预测结果和实验数据基本吻合,同时 FCC 模型可以用于预测牙齿充填材料三点弯曲测试的临界载荷。研究结果对于进一步理解牙齿充填材料在吸水吸湿条件下的力学行为大有帮助,也可以用于改进现有的商业口腔材料或发展更适合临床应用的材料。

## REFERENCES

- [1] Ferracane JL, Berge HX, Condon JR. *In vitro* aging of dental composites in water-Effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. *J Biomed Mater Res*, 1998, **42**: 465-472.
- [2] Fan PL, Edahl A, Leung RL, *et al.* Alternative interpretations of water sorption values of composite resins. *J Dent Res*, 1985, **64**: 78-80.
- [3] Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*, 2003, **24**: 655-665.
- [4] Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*, 2002, **23**: 1819-1829.
- [5] Lee SY, Chiang HC, Lin CT, *et al.* Finite element analysis of thermo-debonding mechanism in dental composites. *Biomaterials*, 2000, **21**: 1315-1326.
- [6] Lee SY, Chiang HC, Huang HM, *et al.* Thermo-debonding mechanisms in dentin bonding systems using finite element analysis. *Biomaterials*, 2001, **22**: 113-123.
- [7] Leinfelder KF, Composite resins. *Dent Clin North Am*, 1985, **29**: 359-371.
- [8] Willems G, Lambrechts P, Braem M, *et al.* A classification of dental composites according to their morphological and mechanical characteristics. *Dent Mater*, 1992, **8**: 310-319.
- [9] Santos C, Clarke RL, Bradenb M, *et al.* Water absorption characteristics of dental composites incorporating hydroxyapatite filler. *Biomaterials*, 2002, **23**: 1897-1904.
- [10] Domingo C, Arcis RW, Osorio E, *et al.* Hydrolytic stability of experimental hydroxyapatite-filled dental composite materials. *Dental Materials*, 2003, **19**: 478-486.

## 科学出版社科学出版中心生命科学分社新书推介

生物技术产业化——从实验室到工厂到产品 (译)

Technology Transfer in Biotechnology From Lab to Industry to Production

〔德〕U 克拉格主编 曹竹安主译 高福主校

978-7-03-021732-5 ¥ 58.00 2008年9月出版

本书结合生物化工领域前沿进展,涵盖了工业生物技术工程化或产业化主要单元的共性技术,展示了近年来一些取得重大进展并有重要应用前景的工业生物技术成果及发展趋势。主要内容包括微生物发酵及相关反应器开发,阐述了高压发酵中传氧、传热以及二氧化碳抑制和动力、能量成本的核算理论;从理论阐述到应用实例,展示了平行反应器系统、膨胀床吸附的生物化学工程研究技术;并进而概述了进行微生物发酵代谢流分析的方法和进展。酶催化及酶膜反应器:论述了生物学原理在不对称催化中的应用,比较了不同辅因子再生体系的优缺点,阐述了酶催化的区域选择性和立体选择性,结合 Degussa 开发的膜反应器概述了其研究进展及应用实例。针对工业生物技术产业下游处理,阐述了厌氧废水处理的工程问题和工艺进展,比较了不同萃取体系用于初级和次级代谢产物分离的进展和发展趋势。

本书可作为分子生物学、生物工程、生物技术以及医学、药学等领域的高等院校和科研院所的教学和科研人员的参考用书。



欢迎各界人士邮购科学出版社各类图书 (免邮费)

邮购地址:北京东黄城根北街16号 科学出版社 科学出版中心 生命科学分社 邮编:100717

联系人:阮芯 联系电话:010-64034622 (带传真)

更多精彩图书请登陆网站 <http://www.lifescience.com.cn>