



作者简介:吕环,女,1968年生,博士学位研究生。1992年毕业于北京医科大学口腔医学院,毕业后从事临床工作。1995年考取北京医科大学口腔医学院口腔材料研究室的硕士学位研究生,1997年提前攻博。

牙科复合树脂中无机填料的堆积孔隙率与其粒度分布的关系

吕环¹,徐恒昌¹,王同¹,高东红²

(1.北京医科大学口腔医学院口腔材料研究室,北京,100081;2.北京医科大学基础医学院生物数学与生物统计教研组,北京,100083)

摘要:通过测定松装密度和振实密度,研究了牙科复合树脂中无机填料的粒度分布与其堆积孔隙率之间的关系。使用 Mathematica 软件和 SAS/STAT 软件,用非线性回归的方法得到了无机填料的粒度分布与其堆积密度之间关系的经验公式,结论为无机填料(BG)的平均粒径为 $1\mu\text{m}$,可以作为影响堆积优化的判据。

关键词:无机填料;粒度分布;堆积密度

中图分类号:R318.08 **文献标识码:**A

文章编号:1008-5548(2000)03-0026-06

齿科复合树脂是自60年代初发展起来的一种齿科美容修复材料,它属于颗粒增强型聚合物基复合材料,其主要成分是树脂基质、表面经硅烷处理的无机填料及固化引发体系。复合树脂因其具有优异的美观性能和良好的物理机械性能很快成为主要的前牙美观修复材料,而且成为齿科材料领域的研究重点之一。这些年来,复合树脂在固化方式、填料组成等方面均有很大改进,使其在使用更为方便的同时物理机械性能有了进一步的提高,其应用范围逐渐扩大到后牙充填修复^[1]。

复合树脂的机械强度与其填料量有很大关系,一般说来,填料量越高,机械强度越好。而填料量除了与填料的硅化处理有关外,与填料自身的粒度及其分布有很大关系。复合树脂中所采用的无机填料的粒度范围一般在 $50\mu\text{m}$ 以内,属于细粒的范畴。如果无机填料在复合树脂内能够形成紧密堆积,则可提高填料量。因此有必要研究填料的粒度分布与堆积密度的关系。

荷兰学者 Hoffmann^[2]从已发表的有关文献中

收集了各种细粒的实验孔隙率及粒子的物理特性值,总结出一个关于细粒堆积孔隙率(ϵ)与平均粒径(X)、粒度分布宽度(σ)、粒子有效密度(ρ_e)、粒子形状因子(Ψ)之间关系的通用公式,即

$$\epsilon = 1 - \{1 - [(1 - \epsilon_0) \exp(a \cdot X \cdot \rho_e) + \epsilon_0] \cdot \exp(b \cdot \sigma)\} \Psi^c$$

Yu^[3]在此基础上,通过实验得到了只与平均粒径有关的经验公式

$$\epsilon = \epsilon_0 + (1 - \epsilon_0) \exp(a \cdot X^b)$$

(式中 ϵ_0 、 a 、 b 、 c 是方程参数),这些公式使用的粉体的粒度分布均属于对数正态分布。

本文通过测定粒度分布属于对数正态分布的9组钡硅玻璃类粉末的振实密度和松装密度,采用统计学方法得出粒度分布与其振实密度及松装密度的关系,为牙科复合树脂无机填料粒度分布的筛选、优化复合树脂的组成提供理论依据。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料制备

本实验中使用的材料是目前在复合树脂中常用的无机填料——含钡硅酸盐玻璃类无机粉末,简称BG粉(本研究室提供)。用研磨和分级的方法将BG粉分为9组。

1.2 实验方法

(1)扫描电子显微镜(JSM35CF型,JEOL,日本)观察BG粉的形状;使用离心式光透仪(CP-4型,Shimadzu,日本)测量样品的粒度分布。

(2)样品颗粒密度、松装密度和振实密度分别参照国标GB5161-85、GB5061-85和GB5162-85进行测定。松装密度和振实密度测定前,样品经 120°C 加热干燥2h,称重,记为 M_1 ;实验后再称,记

为 M_2 , 计算粉末的含水量 $((M_2 - M_1) / M_1)$ 。室内空气相对湿度 $(35 \pm 5) \%$ 。

2 实验结果

(1)扫描电镜照片见图 1。由照片可见,BG 粉为不规则颗粒状,各组样品间形状相似,即 BG 粉的形状不随平均粒径的变化而改变。因 BG-1 粒径太小,用扫描电镜观察不成功,未得到其电镜照片。

(2)由离心式光透仪测得的 9 组 BG 粉的粒度分布见表 1。

(3)根据 BG 粉粒度分布的实测值,在对数概率坐标纸上做图,样品粒径与累积质量分数间呈近似线性关系,表明 BG 粉的粒度组成服从对数正态分布 $\log X \sim N(\mu', \sigma'^2)$ 。使用 Mathematica3.0,由对数正态分布密度函数,即

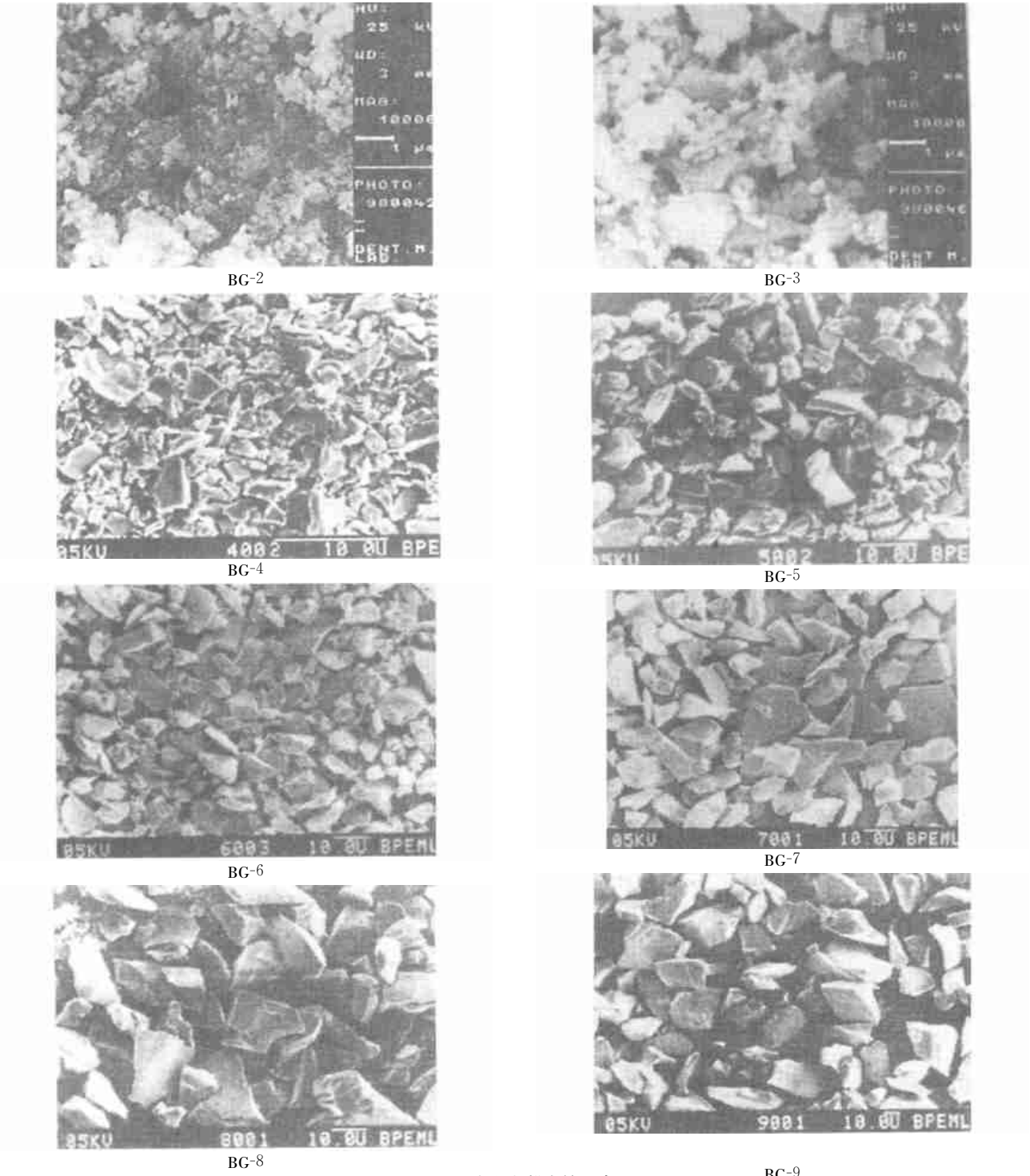


图 1 9 组粉扫描电镜照片

表 1 9 组 BG 粉样品粒度分布(质量分数)									%
粒径/ μm	1	2	3	4	5	6	7	8	9
50									
40					0.8	0.4	1.8	1.9	3.6
30					1.3	0.7	3.5	3.6	12.5
20					2.7	1.3	6.8	7.0	34.2
15					2.6	1.3	6.6	6.9	30.5
10					2.8	4.8	24.8	49.7	18.1
8					3.1	7.5	25.0	24.9	0.5
6					13.2	29.4	26.9	6.1	0.5
5					18.7	20.9	4.6		
4					25.3	16.1			
3				19.0	12.4	7.1			
2			3.5	38.7	12.9	7.4			
1.5			16.2	24.2	2.2	1.4			
1		7.6	28.4	16.3	2.0	1.6			
0.8	2.0	8.1	11.7	1.8					
0.6	4.1	19.7	12.6						
0.5	3.8	15.3	6.2						
0.4	8.5	16.9	5.0						
0.3	22.5	16.3	3.4						
0.2	35.1	11.0	2.9						
0.1	13.6	5.1							
0.15	7.7								
0	2.9								

$$f(X)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma'X}\exp\left[-\frac{(\ln x-\mu')^2}{2\sigma'^2}\right]\tag{1}$$

式中, μ' , σ'^2 分别是 $\log X$ 的理论均数及方差。根

表 2 9 组 BG 粉样品粒度分布特征数及堆积密度测试值

样品名称	X	σ	$\rho_e/\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\rho_{\text{SZ}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\rho_{\text{ZS}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}$	ϵ_{SZ}	ϵ_{ZS}	$w(\text{H}_2\text{O})/\%$
BG-1	0.306 8	0.164 16	2.812	0.474	0.791	0.831 44	0.718 71	1.614 3
BG-2	0.557 1	0.304 44	2.804	0.527	0.804	0.812 09	0.713 27	0.640 4
BG-3	1.298 3	0.907 03	2.778	0.536	0.890	0.807 06	0.679 63	0.259 1
BG-4	2.299 7	0.877 66	2.758	0.391	0.905	0.858 19	0.671 86	0.058 3
BG-5	4.046 3	1.398 75	2.747	0.473	1.085	0.827 88	0.605 02	0.016 9
BG-6	7.126 9	4.737 85	2.732	0.543	1.149	0.801 35	0.579 43	0.021 5
BG-7	12.980 5	7.132 83	2.732	0.700	1.300	0.743 91	0.524 16	0.006 3
BG-8	14.751 3	6.712 50	2.730	0.721	1.321	0.735 79	0.516 12	0.011 3
BG-9	22.200 3	8.025 98	2.729	0.845	1.408	0.690 11	0.484 06	0.000 0

注: ρ_{SZ} —— 松装密度; ρ_{ZS} —— 振实密度; $w(\text{H}_2\text{O})$ —— 含水量。

(6)对由式(3)、(4)计算得到的堆积孔隙率预测值和实际测量值进行比较,结果见图 2 和图 3。图中横坐标为实测值,纵坐标为预测值。从图中可见,由实测值和预测值构成的点均在直线 $y=x$ 附近,这说明由上述公式得到的预测结果与实测值符合良好,这些公式可以用于预测 BG 粉的堆积行为。

据 BG 粉的粒度分布,求出各样品组的 μ' , σ'^2 后,分别求出 9 组 BG 粉粒度分布密度函数,并进一步求出 BG 粉粒度分布的数字特征(或称为特征数),即平均粒径 X 和粒度分布宽度 σ ,其中

$$X=\exp(\mu'+\sigma'^2/2)$$
$$\sigma'^2=[\exp(2\mu'+\sigma'^2)](\exp\sigma'^2-1)$$

结果见表 2。

(4)样品密度、松装密度和振实密度测试值见表 2。根据上述实验值求出松装孔隙率和振实孔隙率,结果见表 2。

孔隙率=1-振实密度或松装密度/样品密度

(5)使用 SAS 6.12,确定 BG 粉的堆积孔隙率与粒度分布特征数之间的函数关系,采用如下模型(公式(2))进行非线性回归

$$\epsilon=[(1-\epsilon_0)\exp(a\cdot X)+\epsilon_0]\exp(b\cdot\sigma)$$

(2)

结果如下:

$$\epsilon_{\text{SZ}}=[(1-0.841\,4)\exp(-1\,958.9\,X)+0.841\,4]\exp(-0.019\,3\,\sigma)$$

(3)

$$\epsilon_{\text{ZS}}=[(1-0.691\,3)\exp(-6.620\,2\,X)+0.691\,3]\exp(-0.042\,1\,\sigma)$$

(4)

式中 ϵ_{SZ} 和 ϵ_{ZS} 分别是松装孔隙率(无量纲)和振实孔隙率(无量纲); X 为平均粒径, μm ; σ 为粒度分布宽度, μm ; ϵ_0 , a , b 为方程参数。

(7)图 4,图 5 是根据式(3),(4)得出的三维图表。可见松装孔隙率和振实孔隙率与粉末的粒度分布特征数之间关系有相同的趋势。

为清楚表明孔隙率与平均粒径的关系,将图 5 局部放大,即显示平均粒径为 0.0~1.0 μm 的范围内,振实孔隙率与 X 、 σ 的关系,得到图 6。可见,粉

末粒径很小时,平均粒径对堆积孔隙率影响很大,随平均粒径减小,孔隙率快速增加;但当粒径大到一定程度时,粒径对堆积孔隙率几乎没有影响,孔隙率基本随粒度分布加宽而减小。对式(4)求导,可定量求得振实孔隙率随平均粒径改变的变化率,即

$$\left.\frac{\partial \epsilon_{zs}}{\partial X}\right|_{\sigma=0} = -2.0437 \exp(-6.6202 X) \quad (5)$$

由此可以算出 $X=0.7\mu\text{m}$ 时,振实孔隙率的变化率 $=0.0199$; $X=1\mu\text{m}$ 时,振实孔隙率的变化率 $=0.0027$ 。根据式(5)作图(图 7),可明显看出,粉末粒径很小时,振实孔隙率的变化率很大;随粉末粒径增加,孔隙率的变化率逐渐减小乃至基本不再改变。

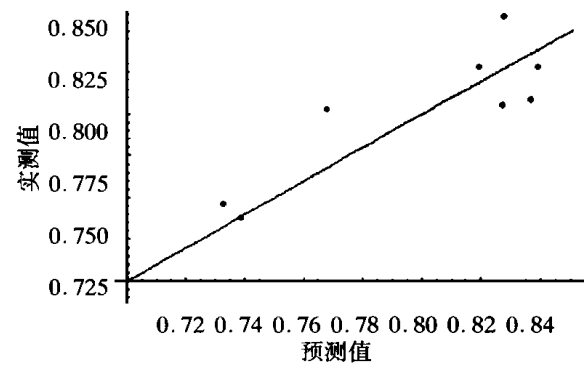


图 2 松装孔隙率实测值与预测值的比较

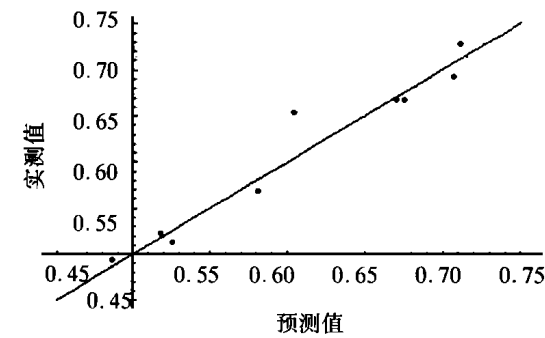


图 3 振实孔隙率实测值与预测值的比较

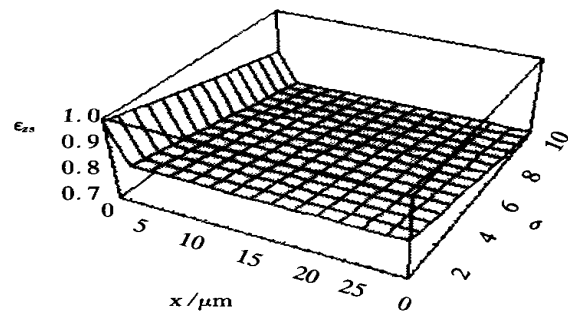


图 4 BG 粉松装孔隙率与粒度分布特征数之间的关系图

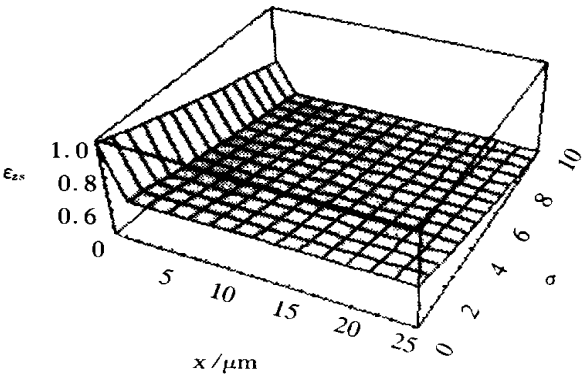


图 5 BG 粉振实孔隙率与粒度分布特征数之间的关系图

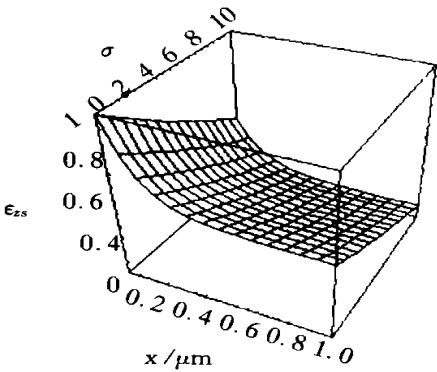


图 6 小粒径范围内振实孔隙率与粒度分布特征数之间的关系

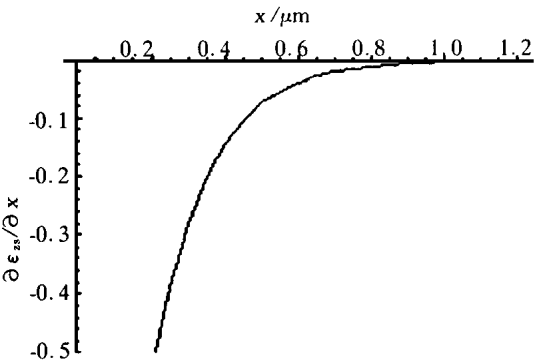


图 7 振实孔隙率随平均粒径的变化率

3 结果讨论

细颗粒的堆积特性与粗颗粒有很大不同。大颗粒的堆积密度与粒子直径无关,与堆积方式、颗粒粒度分布宽度及颗粒形状等因素有关,粒度分布越宽,堆积密度越大。大颗粒堆积时,重力在堆积的过程中起主要作用。而细颗粒的粒径小于一定数值时,粒子间作用力与重力的比值大于 1,重力在堆积中不再起主要作用,使细颗粒的堆积与粗粒不同,其差

别的突出表现是随粒径不同,初始孔隙率(等径粒子的孔隙率)发生变化。细粒间的作用力主要包括范德华力、静电力及液桥力(颗粒间的液体形成桥联时颗粒间产生的联接力)^[4]。由于有较强的内聚力,细颗粒易形成团聚体,在宏观水平上粒子不单独起作用。通常,随粒径减小,粉体的堆积密度也减小。文献中提出的堆积模型,大部分是大颗粒堆积的理论和实验模型,不能可靠地预测粉体堆积体系^[5,6]。

粉末的堆积形式有很多种,如随机堆积、松散堆积、振动堆积、加压堆积等。本研究采用的测试方法已有国家标准的松装堆积和振实堆积作为BG粉的堆积形式,根据相应的国家标准分别测定出粉末的松装密度和振实密度。在有关颗粒堆积的文献中,多使用孔隙率来反映堆积密度,因为它比较直观。本文也将堆积密度换算成孔隙率,寻找孔隙率与其影响因素之间的关系。

由于堆积结构的复杂性,以现有的知识尚难以从理论上为堆积结构建立模型,包含影响堆积的全部变量。Hoffmann(1995)认为,具有连续粒度分布颗粒的堆积体孔隙率(ϵ)与颗粒的平均粒径(X)、粒度分布宽度(σ)、颗粒密度(ρ_e)及颗粒形状(Ψ)有关。因随 $X \cdot \rho_e$ 减小, ϵ 将从等径颗粒堆积体时的孔隙率(ϵ_0)逐渐升高到趋近于1,从 ϵ_0 呈指数升高到1符合方程

$$\epsilon(X \cdot \rho_e) = (1 - \epsilon_0) \exp(a \cdot X \cdot \rho_e) + \epsilon_0 \quad (a < 0)$$

又因为颗粒粒度分布宽可以使堆积体孔隙率下降,粒度分布宽度从等径颗粒体时 $\sigma = 0$ 增加到无穷大,孔隙率则由等径颗粒堆积体的孔隙率(即初始孔隙率 ϵ_0)下降到接近0,从 ϵ_0 降至0符合指数衰减,即

$$\epsilon(\sigma) = \epsilon_0 \cdot \exp(b \cdot \sigma) \quad (b < 0)$$

而形状对孔隙率的影响可以表示为

$$\epsilon(\Psi) = 1 - (1 - \epsilon_0) \Psi^c$$

将平均粒径(X)、颗粒密度(ρ_e)、粒度分布宽度(σ)及颗粒形状(Ψ)对堆积体孔隙率的影响叠加,得到描述堆积体系的半经验方程式

$$\epsilon = 1 - \{1 - [(1 - \epsilon_0) \exp(a \cdot X \cdot \rho_e) + \epsilon_0] \exp(b \cdot \sigma)\} \Psi^c$$

Yu(1997)在Hoffmann的基础上,得到了相对简单的回归模型。作者最初参考了Yu的结论,模型中未引入粒度分布宽度。使用相同模型对振实孔隙率和松装孔隙率进行有关自变量的非线性回归,均未得到收敛结果。参考Hoffmann的结论,对Yu

的模型稍加改动,在指数项中加入粒度分布宽度 σ ,才得到了收敛的结果,即式(3)和式(4)。本研究使用的材料成分相同,且磨制过程相同,使不同样品组中颗粒的形状相似(见图1)。由于几乎很难对形状进行准确地定量表征,因此本研究未将形状因子引入模型,颗粒的形状不随粒径的改变而变化时,可以认为形状对堆积的影响已隐含在回归模型的常数项中。

作者仔细检查了Yu使用的粉体的粒度分布特征数,发现其平均粒径与粒度分布宽度相关性很强,这也许是Yu得到其回归模型的原因。从图4和图5可以看出,在粉体堆积中,当粉体的平均粒径很小时,平均粒径和分布宽窄同时影响堆积孔隙率。而平均粒径大于一定值后,堆积孔隙率不再受粒径的影响,仅与分布宽窄有关。因此不应在拟合公式中排除粒度分布宽度这个变量。但从上述分析也可以看出,在没有理论指导的基础上选择回归模型有一定的盲目性。

在测试中发现,BG粉的含水量对堆积密度的影响很大,特别是松装密度。随含水量增加,BG粉的松装密度明显增加,这可能是因为颗粒间的水分在堆积时起到了润滑作用^[2,4]。在振实密度测试中,振动的力量能够克服颗粒之间的部分摩擦力,在一定程度上抵消了水引起的摩擦力降低的作用,使含水量对振实密度的影响不很明显。颗粒细到一定程度时,比表面积增大,表面能增高,样品暴露于空气中,极易吸水。本实验为减少含水量的影响,先将BG粉加热脱水,实验前粉末一直保存在干燥器中,且实验环境的湿度均小于50%。尽管如此,粒径小于 $2\mu\text{m}$ 的BG粉在实验后经测试,已吸收了较多的水分(见表2)。经过固定平均粒径,对松装孔隙率与含水量作偏相关分析,发现两者无明显相关,因此不必考虑含水量的影响。

在测试BG粉颗粒密度的过程中,本文作者发现,随粒度减小,颗粒密度增加。这可能是由本研究使用的原材料的性质决定的。本研究中使用的是含钡硅酸盐玻璃,在熔制烧结过程中混入了大小不等的气泡。研磨时,颗粒不断被粉碎、磨细,材料内部气孔不断暴露,从而使颗粒密度增加。由于各样品组之间颗粒密度相差不大,因此在本研究中未将其作为变量引入回归模型中。

前已述及,当粉末细到一定程度时,其表面特性对堆积会产生很大影响,而粉末的表面特性由表面成分决定。因此,就粉末自身性质而言,影响粉末堆

积的因素除粉末的粒度分布、形状等物理性质外,还包括其化学组成、表面处理等因素。这也是在粉体堆积中没有通用公式的原因。Hoffmann 在其论文的结论中也指出:在常规预测某种特定粉末的堆积孔隙率时,最好用该种粉未经实验拟合特定的预测方程,而不是直接使用文献中给出的通用公式。

在复合树脂的发展趋势中,由于使用小颗粒的复合树脂可以增强其耐磨损性^[7],并有助于提高复合树脂的抛光性能,因此无机填料有向亚微米发展的趋势。但从本实验的结果可以看出,随粒度减小,粒子间的作用力增加,其堆积孔隙率增加;而且,使用窄分布的填料,也不利于增加堆积密度,这都会对提高复合树脂的填料量产生不利影响。从式(5)的计算结果可以看出, $X = 0.7\mu\text{m}$ 时,振实孔隙率的变化率为 0.019 9;而 $X = 1.0\mu\text{m}$ 时,振实孔隙率的变化率更小,只有 0.002 7,基本可以忽略不计。因此,使用 BG 粉作为复合树脂的无机填料时,建议使用平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 和粒度分布较宽的 BG 粉,这样可以在不降低粉末堆积性能的同时,兼顾复合树脂的抛光性能。

值得注意的是,影响复合树脂中填料含量的因素除了填料自身的粒度分布外,还有很多其它重要因素,如混练方式、填料表面处理、树脂基质的粘度等,因此本实验的研究结论尚需在实践应用中进一步加以验证。

4 结 论

通过测定松装密度和振实密度,研究了用作复合树脂无机填料的 BG 粉堆积孔隙率与其粒度分布特征数之间的关系,使用非线性回归的方法得到了上述关系的回归模型,得到如下结论:BG 粉平均粒径小于 $1\mu\text{m}$ 时,孔隙率同时受平均粒径和粒度分布宽度的影响,随平均粒径减小,堆积孔隙率显著增加;平均粒径大于 $1\mu\text{m}$ 时,粒径对堆积孔隙率几乎没有影响,孔隙率仅由粒度分布宽度决定,随粒度分布宽度增加,堆积孔隙率减小。本研究结论为筛选复合树脂无机填料的粒度组成提供了有一定参考价值的理论依据。

致谢:本实验得到了钢铁研究总院的李忠全高级工程师的大力协助;得到了钢铁研究总院的胡荣泽教授和中国矿业大学北京研究生部的曾凡教授的热情指导,在此致以深深的谢意!

〔参考文献〕

- [1] Karl F Leinfelder. Posterior composite resins; the material sand their clinical performance[J]. JADA, 1995, 126: 663—676.
- [2] Hoffmann, A C. Finkers. H J. A relation for the void fraction of randomly packed particle beds [J]. Powder Technol, 1995, 82: 197—203.
- [3] Yu, A B. Bridgwater, J. Burbidge. A On the modelling of the packing of fine particles[J]. Powder Technol, 1997, 92: 185—194.
- [4] 曾凡, 胡永平. 矿物加工颗粒学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1995.
- [5] Yen, Z Y. Chaki. T K. A dynamic simulation of particle re-arrangement in powder packings with realistic interactions [J]. J Appl Phys, 1992, 71: 3164—3173.
- [6] Rassouly. S M K. The packing density of “perfect” binary mixtures[J]. Powder Technol, 1999, 103: 145—150.
- [7] Covey D A. Tahaney S R. Davenport J M. Mechanical properties of heat-treated composite resin restorative materials [J]. J Prosthet Dent, 1992, 68: 458—461.

Relationship Between Particle Size Distribution and Packing Behavior of Inorganic Fillers in Dental Composite Resins

LU Huan¹, XU Heng-chang¹,
WANG Tong¹, GAO Dong-hong²

(1. Dental Materials Laboratory, School of Stomatology, Beijing Medical University, Beijing, 100081;

2. Mathematic Teaching and Research Section, School of Basic Sciences, Beijing Medical University, Beijing, 100083)

Abstract The relationship between the packing behavior and the particle size distributions of inorganic fillers used in dental composite resins is studied in this paper, by measuring the tapped and loose densities, and an empirical equation on the above-mentioned relationship through the Mathematica and the SAS/STAT softwares, using non-linear regress method is obtained. The conclusion shows that if the average diameter of the inorganic fillers is $1\mu\text{m}$, it can be the criterion for dental composite to choose inorganic fillers.

Key words inorganic filler; particle size distribution; packing density