

文章编号: 1001-4888(2021)03-0317-08

光固化收缩应力和聚合动态的耦合测试研究^{*}

王琨¹, 倪克¹, 李蓓², 王正直¹

(1. 武汉大学 力学系, 湖北武汉 430072; 2. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 湖北武汉 430070)

摘要: 光聚合反应是一种复杂的物理化学反应。在特定光照下, 光引发剂分解为活性自由基, 引发液态聚合物单体进行链式聚合反应, 形成固态高分子聚合物。在聚合过程中, 随着聚合转化率(已反应单体占总单体的比例)的增加, 材料的体积发生一定程度的收缩, 致使材料内部和界面上产生收缩应力。在实际应用中, 收缩应力会造成界面的破坏和材料的断裂等问题, 因此探究转化率与收缩应力之间的动态关系, 进而控制收缩应力的发展至关重要。本文基于近红外光谱测试原理和悬臂梁原理, 搭建了光聚合反应中转化率和收缩应力的实时耦合测试平台(测试频率可达 10 Hz)。将牙科复合树脂作为实验材料, 研究了不同浓度颗粒填充对光固化树脂聚合反应的影响, 发现填充物浓度的增加提高了复合树脂的转化率, 进而增大了体系的收缩应力。收缩应力/聚合动态的耦合测试平台可为研究光聚合动态过程提供有力的实验工具, 其实验数据也可揭示收缩应力发展的动态机制和优化光聚合产物的力学性能提供参考。

关键词: 光聚合反应; 转化率; 收缩应力

中图分类号: TQ325

文献标识码: A

DOI: 10.7520/1001-4888-20-190

0 引言

光聚合是材料固化和聚合物加工的一种常见聚合方式。光引发剂在特定波长的光照作用下, 分解为活性自由基, 然后引发液态的单体或低聚物发生链式聚合反应, 形成固态聚合物产物^[1]。光聚合反应动态过程的本质是聚合转化率实时增加并最终趋于稳定的过程, 在宏观上表现为液态向固态转变的光固化过程。光固化技术具有反应条件简单、固化速率快、固化时间短等优点, 是一种绿色环保技术, 被广泛用于生物工程、3D 打印和牙齿修复等领域^[2-5]。

光聚合反应通常在几秒至几十秒内完成, 在反应过程中, 聚合物单体之间由物理共价键键合转化为化学共价键键合, 导致单体分子间的间距减小, 在宏观上表现为材料的体积收缩。随着反应转化率的不断增加, 聚合物的体积收缩也不断增强, 被约束的体积收缩致使聚合物内部和界面产生收缩应力^[6]。在实际应用中, 收缩应力会降低材料的整体力学性能, 甚至造成材料内部或界面的破坏。例如, 在牙齿修复中, 收缩应力可能会导致一些有害的临床症状, 如术后敏感、脱黏、牙齿外壁断裂等^[7,8]。

目前, 国内外已报道了几种测试材料收缩和收缩应力的方法, 包括电子散斑测试法^[9]、应力-应变分析法^[10]、应力测试法^[11]和基于悬臂装置的应力测试法^[12]等。测定转化率的方法主要有傅里叶变换拉曼光谱法 (FT-Raman)、傅里叶变换红外光谱法 (FT-IR)^[13]、核磁共振法 (NMR)^[14]等。收缩应力的发展由转化率、材料体积收缩、材料属性及外部约束等多个因素共同决定^[15], 样品结构、辐射光强等参

^{*} 收稿日期: 2020-09-16; 修回日期: 2020-11-02

基金项目: 国家自然科学基金(11972264, 11602177); 湖北省自然科学基金(2016CFB2418)

通信作者: 王正直(1986-), 男, 副教授, 博士生导师。主要研究领域: 实验固体力学; 生物材料力学与仿生。

Email: zhengzhi.wang@whu.edu.cn

数的微小变化可以显著影响光聚合反应动态过程与最终产物,因此实现转化率和收缩应力的实时耦合测试至关重要。目前,Hus 等人已将傅里叶变换红外光谱测试方法与微型悬臂系统结合,检测得到光固化涂料的收缩应力和转化率^[16]。然而,已有的方法尚不能实现实时原位耦合测试,而且测试时间分辨率较低。近年来,近红外光谱(Near Infrared Spectroscopy, 简称为 NIR)测试技术被用于实时监测聚合物体系官能团在近红外区吸收峰的变化,进而监测转化率的动态演化^[17]。

本文将高精度悬臂梁结构与高速近红外光谱相结合,搭建耦合测试平台,实现对聚合物及其复合材料收缩应力和转化率的实时耦合测试(测试频率可达 10Hz)。该测试平台预期可为研究光聚合材料性能的演变、收缩应力的调控及聚合产物的力学优化提供实验支撑^[18]。

1 实验装置与实验原理理论模型

1.1 实验装置

针对光聚合过程转化率和收缩应力的研究,本文搭建了基于悬臂梁原理与近红外光谱测试技术的耦合测试平台(平台如图 1 所示:(a)装置模型示意图;(b)样品安装区域近景示意图;(c)装置实物图)。

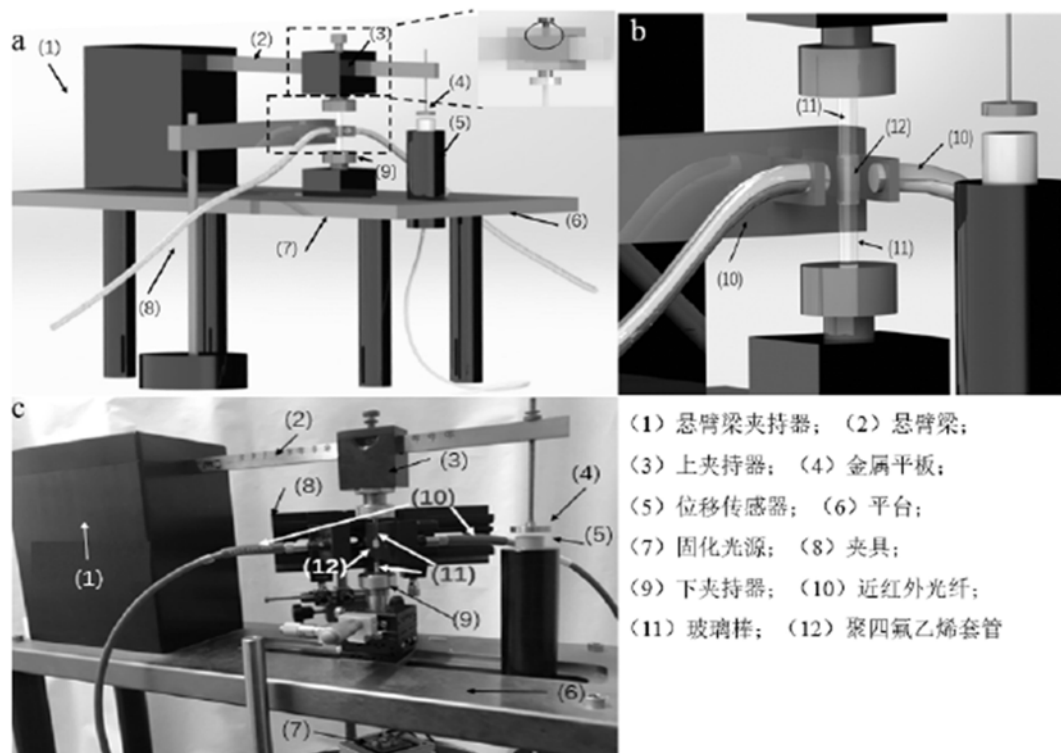


图 1 耦合测试平台:(a)装置模型示意图;(b)样品安装区域近景示意图;(c)装置实物图

Fig.1 Schematic diagrams and photography of the experimental setup: (a) schematic diagram of the whole setup;

(b) schematic diagram of the sample mounting region; (c) optical photograph of the setup

平台使用聚四氟乙烯套管(12)作为容器,样品通过上玻璃棒(11)连接悬臂梁(2)(悬臂梁选择应取决于待测样品的实际应用。对牙齿修复材料而言,收缩应力主要是由于牙壁的约束造成的,因此选择了较刚硬的悬臂梁^[19]),下玻璃棒通过下夹持器连接光源(7, LED LZ1-10DB00, LED Engin),光控制器(6340 ComboSource, Arroyo Instruments)控制光源,为光聚合反应提供光照条件。样品两侧连接两根红外光纤(10),一侧输入红外光源(HL-2000, Ocean Optics)的光源信号,另一侧连接近红外光谱仪(NIRQuest512-2.2, Ocean Optics),悬臂梁末端的电容式位移传感器(CPL 190, Lion Precision)连接传感器驱动器,并将数据输入数据采集设备(USB-2404-10, Measurement Computing Corp. [MCC]),最后通过计算机软件 LabVIEW 实现对转化率与收缩应力的实时采集。

1.2 测试原理

装置采用近红外光谱测试技术测量反应物的转化率,采用悬臂梁模型实时获得反应物的收缩应力,转化率与收缩应力的测试原理如下所述。

1.2.1 转化率测试

使用 LabVIEW 软件,对近红外数据进行分析,得到聚合过程中样品的实时吸收光谱,并根据光谱中参与反应的官能团吸收峰强度的实时变化计算实时转化率^[20]。本实验样品中的甲基丙烯酸酯官能团(一种典型牙齿修复材料的特征官能团)在波数 6165cm^{-1} 处存在单一吸收峰,其对应着单体 $\text{C}=\text{C}$ 双键的收缩振动,这一吸收峰随着反应的进行不断变小(即单体数量不断变少),因此实验中可通过监控这一吸收峰的强度(如图 2 所示)得到聚合转化率(Degree of Conversion, DC)。

$$\text{DC}(\%) = \left(1 - \frac{\text{Area}_{\text{polymer}}}{\text{Area}_{\text{monomer}}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\text{Area}_{\text{monomer}}$ 为反应未开始前吸收峰强度; $\text{Area}_{\text{polymer}}$ 为光聚合反应过程中吸收峰强度。

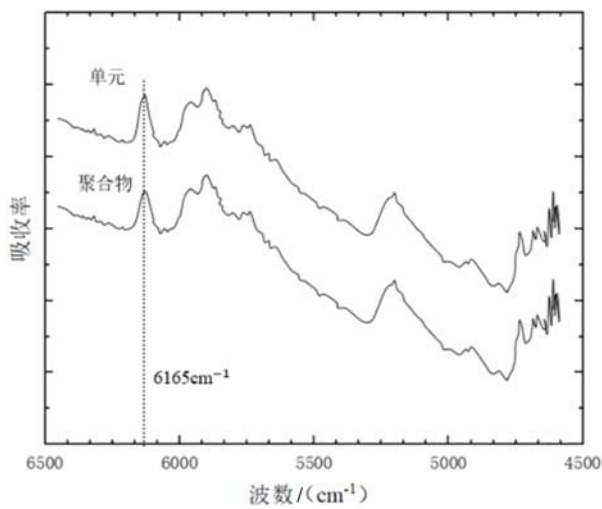


图2 甲基丙烯酸酯材料光聚合反应前后的典型光谱
Fig. 2 Typical spectra of methacrylate materials before and after photopolymerization

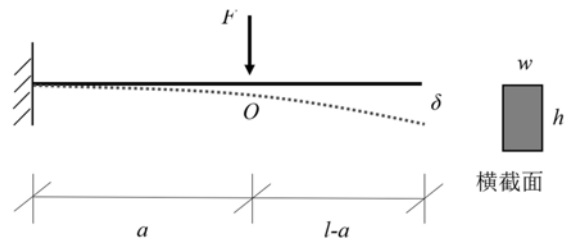


图3 用于测量收缩应力的悬臂梁结构示意图
Fig. 3 Schematic diagram of the cantilever beam configuration for shrinkage stress measurement

1.2.2 收缩应力测试

用于测量收缩应力的悬臂梁示意图如图 3 所示,固化光通过下玻璃棒传递到未固化的样品,样品发生聚合收缩,样品上方与上玻璃棒黏接,将样品聚合产生的力通过上夹持器的螺钉转化为作用于悬臂梁上的集中力 F (如图 1(a)所示),致使悬臂梁末端产生挠度 δ 。

根据材料力学梁理论得到集中力 F 与梁末端挠度 δ 之间的关系式为

$$\delta = \frac{Fa^2(3l-a)}{6EI} \quad (2)$$

式中: $E=203\text{GPa}$ 和 $I=\omega h^3/12$ 分别是梁的弹性模量和梁截面的惯性矩; l 为梁的长度; a 为样品到梁底部的距离; 挠度 δ 由电容式位移传感器测定。

实验装置中,梁为细长梁($h/l \rightarrow 0$),但在计算过程中,梁在 O 点到梁末端并无载荷作用,因此梁的实际计算长度为 a 。当 a/l 较大时,切应力会对挠度产生较大影响,因此需要对公式(2)进行修正^[21]:

$$\delta = F \left[\frac{a^2(3l-a)}{6EI} + \frac{h^2 l(1+\nu)}{4EI} \right] \quad (3)$$

式中 $\nu=0.305$ 为梁材料的泊松比。

修正后的收缩应力与梁末端挠度之间的关系式变为

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{\delta EI}{\pi r^2 \left[\frac{a^2(3l-a)}{6} + \frac{h^2 l(1+\nu)}{4} \right]} \quad (4)$$

式中: A 为样品上表面面积; r 为样品半径。

通过数据采集装置采集悬臂梁末端挠度的实时变化,将每一个时间点的挠度代入公式(4),便可得到每一个时间点的收缩应力及其动态发展过程。

1.3 耦合测试

使用 LabVIEW 软件对采集到的数据进行处理,得到收缩应力-时间、转化率-时间和收缩应力-转化率的实时发展曲线,数据采集界面如图 4 所示。

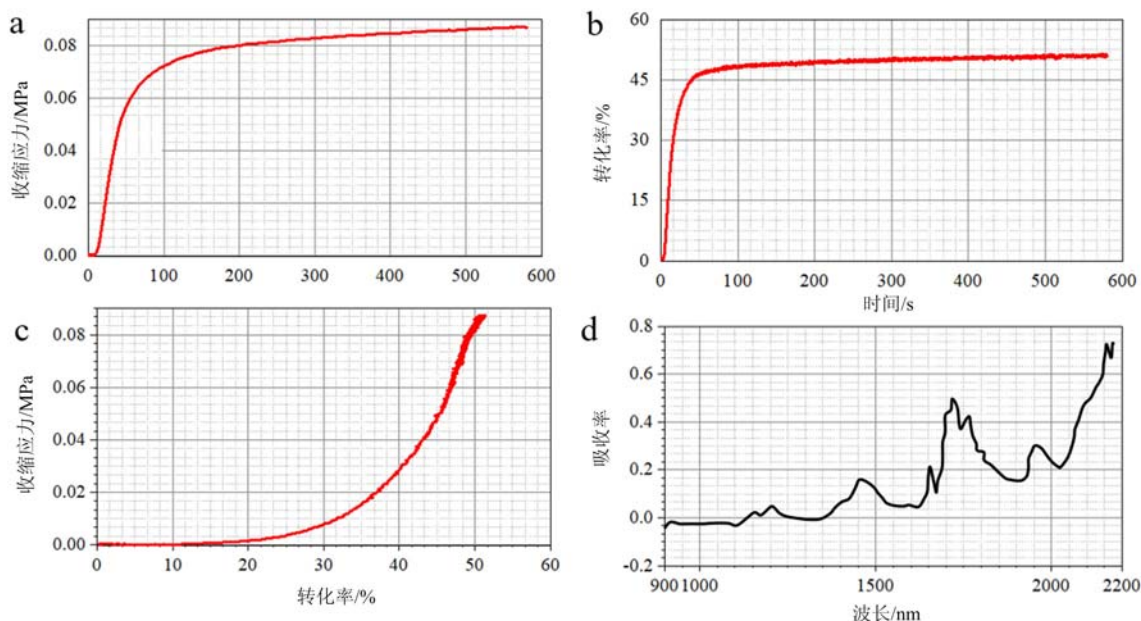


图 4 数据采集界面:(a)收缩应力的实时变化;(b)转化率的实时变化;
(c)收缩应力随转化率的动态发展;(d)近红外吸收光谱

Fig. 4 Data acquisition interface: (a) real-time development of shrinkage stress; (b) real-time development of degree of conversion; (c) dynamic development of shrinkage stress with degree of conversion; (d) typical NIR absorption spectrum

2 样品制备

实验选用双酚 A-甲基丙烯酸缩水甘油酯^[22] (Bisphenol A Glycidyl Methacrylate, 简称 Bis-GMA) 为光固化树脂基体,黏度约 $1200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ^[23];选用二甲基丙烯酸三甘醇酯 (TEGDMA) 为稀释剂,稀释树脂基体并增加 Bis-GMA 中 $\text{C}=\text{C}$ 双键的转化率^[24];选用 CQ/EDAB 光引发体系(质量比 CQ : EDAB = 1 : 4)作为实验所用的光引发体系。

2.1 样品材料

将 Bis-GMA 树脂与 TEGDMA 稀释剂混合 (BOC sciences Inc.), 制备实验所用的复合树脂,即 Bis-GMA/TEGDMA 复合树脂(质量比: Bis-GMA : TEGDMA = 7 : 3);光引发体系由光引发剂 (CQ) 和光助发剂 (EDAB) 组成,添加比例分别为样本总质量的 0.5% 和 2%;无机材料为纳米二氧化硅颗粒(直径约为 20nm)^[25]。实验模具为内直径 2.5mm,高度 3mm 的聚四氟乙烯套管。

2.2 样品制备方法

将树脂基体和光引发体系按上述比例混合,使用高速离心搅拌机搅拌均匀,得到均匀未固化液态复合树脂。在复合树脂中添加一定体积比的纳米二氧化硅颗粒,混合均匀后得到实验样品。根据添加纳米二氧化硅颗粒占复合树脂的体积比(1 vol%、2 vol%、4 vol%、6 vol%、8 vol%),将样品依次命名为

C1、C2、C4、C6、C8,并将未添加纳米二氧化硅颗粒的复合树脂命名为C0,作为对照组。实验固化后的样品如图5所示。

3 实验测试

样品安装区域示意图如图1(b)所示,聚四氟乙烯套管套在上下玻璃棒之间,将样品通过套管侧面孔注入到套管内,玻璃棒经过抛光和硅烷化以促进试样和玻璃棒之间的黏接。使用 LabVIEW 软件控制光源,对树脂进行固化。本文中的光强设置为 $500\text{mW}/\text{cm}^2$,光照时间为 180s,数据采集时间为 580s;光照开始前,预留 20s 的仪器稳定时间。通过近红外光谱测试技术测量样品转化率,采用悬臂梁模型测量样品收缩应力。依照上述步骤对 6 组样品分别进行多次测试,取平均值作为结果。

4 结果分析与讨论

对各个样品的转化率和收缩应力进行测试,得到各个样品的转化率和收缩应力的实时变化曲线以及收缩应力随转化率的动态发展曲线。

4.1 纳米二氧化硅颗粒填充对聚合物树脂转化率的影响

光固化复合树脂的材料属性受体系转化率的影响显著,加入不同浓度的纳米二氧化硅颗粒会对复合树脂产生不同的影响。各样品转化率随时间的变化曲线如图6所示,由图可知,随着纳米二氧化硅颗粒的增加,光固化树脂的转化率呈先增大后减小的趋势。这表明,在树脂基体中添加少量的纳米二氧化硅颗粒可以促进聚合反应的发生,但是添加过量会一定程度阻碍复合树脂的聚合反应。

另外,观察图6中各条曲线可以看出,各样品在反应初期存在时长 5s 左右的平台阶段,这是因为在光的作用下,反应物分解成两个活性自由基,但自由基要先与氧气发生反应,形成不能与对丙烯酸酯双键反应的过氧物质。待光固化树脂内部的氧气耗尽,自由基才会与单体反应,形成不断增长的聚合链。有研究表明,当氧气含量较初始树脂中溶解的氧含量低两个数量级时,聚合反应才会开始^[26]。本装置的测试结果可以很好地反映出聚合过程中材料属性的变化,有利于揭示光聚合反应过程中材料的演化。

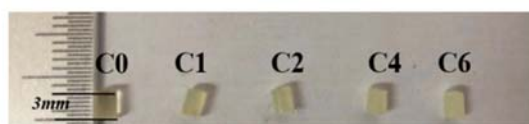


图5 不同纳米颗粒含量的实验样品

Fig. 5 Experimental cured samples with different nano-silica concentrations from 0 to 6 vol%

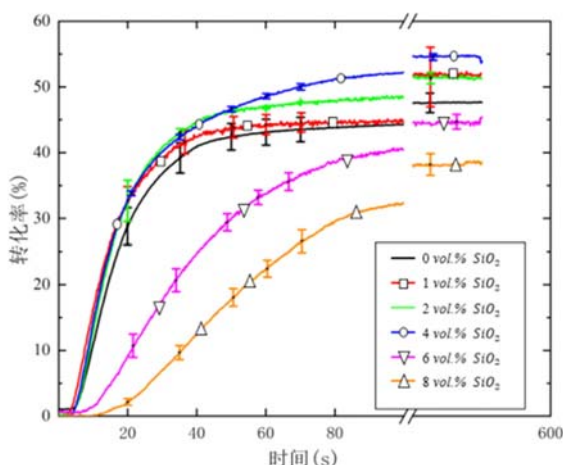


图6 各样品转化率随时间的变化曲线

Fig. 6 Real-time development of the degree of conversion for the various specimens with different concentrations of the nano-silica particles

纳米二氧化硅颗粒对光固化树脂转化率的影响由以下几个因素决定:首先,较低的纳米二氧化硅填充浓度下,颗粒在光固化树脂内部的分布比较均匀,由于纳米二氧化硅的直径很小,光在树脂内部发生了大量的光散射,反应物分解自由基的数目大幅增加,提高了单体聚合程度。其次,硅烷化后的纳米二

氧化硅颗粒参与到聚合链形成过程中,聚合链变得复杂,不再是单链结构,这也提高了转化率水平。最后,纳米二氧化硅颗粒的催化作用对转化率的提高也有促进作用^[27]。但填料随着浓度的增加会发生团聚作用,当纳米二氧化硅团聚体的直径和光波长达到相同数量级后,团聚体会对光产生阻碍作用,使得光照射效率降低;填充颗粒广泛分布于树脂中,会阻碍单体和自由基的迁移,树脂单体的转化率也随之降低,导致体系转化率整体降低。

4.2 纳米二氧化硅颗粒填充对聚合树脂收缩应力的影响

颗粒填充对聚合树脂收缩应力也有较大影响,如图 7 所示,在低浓度(0~4 vol%)的纳米二氧化硅颗粒填充作用下,复合树脂的收缩应力随填充颗粒浓度的增加而增加。一方面,在低浓度填充状态下,颗粒对转化率有促进作用,而体积收缩量与转化率呈正比关系,高转化率导致体积收缩量增加,进而收缩应力变大;另一方面,随着填充颗粒体积分数的增加,光固化树脂的模量与硬度呈现单调增加的趋势^[28],收缩应力的大小与材料的模量成正比,颗粒填充光固化树脂的模量增加也是造成体系收缩应力增加的一个重要原因^[19]。

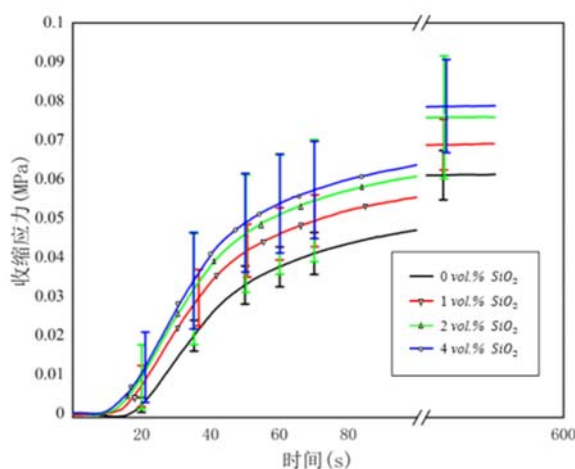


图 7 在低浓度(0~4 vol%)的纳米二氧化硅颗粒填充作用下,各样品收缩应力实时变化曲线

Fig. 7 Real-time development of shrinkage stress for the various specimens with different concentrations of the nano-silica particles at low concentrations of 0 to 4 vol%

5 结论

本文将近红外光谱测试技术和悬臂梁模型相结合,搭建了原位测试平台,实现了对聚合过程中转化率和收缩应力的同时、同步、高分辨率耦合测试,揭示了聚合过程转化率与收缩应力之间的动态关系。以牙科树脂(Bis-GMA/ TEGDMA 复合树脂)为实验材料,应用该测试平台研究了不同浓度纳米二氧化硅填充对光固化树脂聚合反应的影响,结果表明,填充物浓度的增加提高了复合树脂的转化率,并使得复合树脂的模量和硬度增加,进而提高体系的收缩应力。测试结果与预期相符,验证了平台的测试精度与功能。该测试平台与方法有助于更加准确地理解快速光聚合过程,解释反应转化率、反应速率与收缩应力的关系,揭示固化反应材料由液态相到固体相的演化过程;同时,实时耦合的演化数据可以为利用调控聚合动态来优化聚合产物的力学性能提供理论依据,为光固化材料的实际应用提供参考。

参考文献:

- [1] Fouassier J P. Photoinitiation, photopolymerization, and photocuring: Fundamentals and applications[M]. Cincinnati: Hanser/Gardner Publications, Inc., 1995.
- [2] Chen M, Zhong M, Johnson J A. Light-controlled radical polymerization: mechanisms, methods, and applications[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(17):10167.
- [3] Lee H, Fang N X. Micro 3D printing using a digital projector and its application in the study of soft materials

- mechanics[J]. *Journal of Visualized Experiments*, 2012, 69:e4457.
- [4] 聂俊, 肖鸣. 光聚合技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009 (NIE Jun, XIAO Ming. *Technology and application of photopolymerization*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999 (in Chinese))
- [5] Tumbleston J R, Shirvanyants D, Ermoshkin N, et al. Continuous liquid interface production of 3D objects[J]. *Science*, 2015, 347(6228):1349–1352.
- [6] 黄峡宏, 余敏强, 周持兴. 聚合物注塑残余应力的研究进展[J]. *力学进展*, 2000, 30(2):272–282 (HUANG Xiaohong, YU Minqiang, ZHOU Chixing. *Advances in residual stress analysis in injection molding of polymers* [J]. *Advances in Mechanics*, 2000, 30(2):272–282 (in Chinese))
- [7] 李蕴聪, 孙翔, 熊洁, 等. 新型环氧树脂聚合体积收缩率及聚合收缩应力初探[J]. *中华口腔医学杂志*, 2012, 47:200–203 (LI Yuncong, SUN Xiang, XIONG Jie, et al. *Polymerization shrinkage and contraction stress of novel low shrinking dental composite resin*[J]. *Chinese Journal of Stomatology*, 2012, 47(021):200–203 (in Chinese))
- [8] Tantbirojn D, Versluis A, Pintado M R, et al. Tooth deformation patterns in molars after composite restoration [J]. *Dental Materials*, 2004, 20(6):535–542.
- [9] 章彰, 杨国标. 光固化复合树脂聚合收缩的测试研究[J]. *实验力学*, 2008, 23(1):65–70 (ZHANG Zhang, YANG Guobiao. *Experimental study of polymerization shrinkage of resin composites*[J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2008, 23(1):65–70 (in Chinese))
- [10] Lee S H, Chang J, Ferracane J, et al. Influence of instrument compliance and specimen thickness on the polymerization shrinkage stress measurement of light-cured composites[J]. *Dental Materials*, 2007, 23(9):1093–1100.
- [11] Condon J R, Ferracane J L. Reduced polymerization stress through non-bonded nanofiller particles [J]. *Biomaterials*, 2002, 23(18):3807–3815.
- [12] Watts D C, Marouf A S, Al-Hindi A M. Photo-polymerization shrinkage-stress kinetics in resin-composites: methods development[J]. *Dental Materials*, 2003, 19(1):1–11.
- [13] Yang D B. Kinetic studies of photopolymerization using real time FT-IR spectroscopy[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 1993, 31(1):199–208.
- [14] Barry J A, Lamparski H, Shyamsunder E, et al. ³¹P NMR and X-ray diffraction study of the effect of photopolymerization on lipid polymorphism[J]. *Biochemistry*, 1992, 31(41):10114.
- [15] 潘硕, 郑刚, 林红, 等. 复合树脂收缩应力测量系统初探[J]. *中华口腔医学杂志*, 2011, 46(021):89–93 (PAN Shuo, ZHENG Gang, LIN Hong, et al. *Development and application of a new testing system of contraction stress of composite materials*[J]. *Chinese Journal of Stomatology*, 2011, 46(021):89–93 (in Chinese))
- [16] Stolov A A, Xie T, Penelle J, et al. Simultaneous measurement of polymerization kinetics and stress development in radiation-cured coatings: A new experimental approach and relationship between the degree of conversion and stress[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(19):53.
- [17] Fazende K F, Gary D P, Mota-Morales J D, et al. Kinetic studies of photopolymerization of monomer-containing deep eutectic solvents[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2020, 221(6):1900511.
- [18] Huang Y M, Jiang C P. Curl distortion analysis during photopolymerisation of stereolithography using dynamic finite element method[J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2003, 21(8):586–595.
- [19] Wang Z, Chiang M Y M. System compliance dictates the effect of composite filler content on polymerization shrinkage stress[J]. *Dental Materials*, 2016, 32(4):551–560.
- [20] Guo Y, Landis F A, Wang Z, et al. Polymerization stress evolution of a bulk-fill flowable composite under different compliances[J]. *Dental Materials*, 2016, 32(4):578.
- [21] Chiang M Y M, Giuseppetti A A M, Qian J, et al. Analyses of a cantilever-beam based instrument for evaluating the development of polymerization stresses[J]. *Dental Materials Official Publication of the Academy of Dental Materials*, 2011, 27(9):899–905.
- [22] Ikemura K, Ichizawa K, Endo T. Design of a new self-etching HEMA-free adhesive[J]. *Dental Materials Journal*, 2009, 28(5):558–564.
- [23] Mucci V, Arenas G, Duchowicz R, et al. Influence of thermal expansion on shrinkage during photopolymerization

- of dental resins based on bis-GMA/TEGDMA[J]. *Dental Materials*, 2009, 25(1):103–114.
- [24] Mu J, De Andrade M J, Fang S, et al. Sheath-run artificial muscles[J]. *Science*, 2019, 365(6449):150–155.
- [25] 郑依豪, 张浩, 栾云博, 等. 碳纤维/环氧树脂仿贝壳珍珠层结构强韧机制与性能优化的实验研究[J]. *实验力学*, 2020, 35(1):11–19 (ZHENG Yihao, ZHANG Hao, LUAN Yunbo, et al. Experimental study on the toughening mechanism and performance optimization of carbon fiber/epoxy based nacre-like structure[J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2020, 35(1):11–19 (in Chinese))
- [26] Semochkin A N. A device for producing artificial muscles from nylon fishing line with a heater wire[C]//In 2016 IEEE International Symposium on Assembly and Manufacturing, ISAM 2016, 2016:26–30.
- [27] 王爽, 王青山, 张云涛, 等. 二期处理对光固化复合树脂单体转化率的影响[J]. *上海口腔医学*, 2014, 23: 290–293 (WANG Shuang, WANG Qingshan, ZHANG Yuntao, et al. Monomer conversion effect of post-cure treatment on light-cured composite resin[J]. *Shanghai Journal of Stomatology*, 2014, 23:290–293 (in Chinese))
- [28] Wang Z Z, Gu P, Zhang Z, et al. Mechanical and tribological behavior of epoxy/silica nanocomposites at the micro/nano scale[J]. *Tribology Letters*, 2011, 42(2):185–191.

Coupled tests of shrinkage stress and polymerization kinetics during photopolymerization

WANG Kun¹, NI Ke¹, LI Bei², WANG Zhengzhi¹

(1. Department of Mechanics, Wuhan University, Wuhan 430072, Hubei, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China)

Abstract: Photopolymerization is a complex chemical and physical reaction. Under a specific light irradiation, photoinitiators decompose into active free radicals, which initiate the polymer chain growth and transform liquid monomers into solid polymer products. During the photopolymerization process, as the degree of conversion (i. e., the ratio of reacted monomers to the total monomers) increases, the volume of the material decreases, leading to the development of shrinkage stress within the material and at the material/substrate interface. In practice, the shrinkage stress can induce adverse effects such as interfacial damage and material fracture. Therefore, in order to effectively control the development of the shrinkage stress, it is crucial to explore the dynamic correlations between the degree of conversion and the shrinkage stress. In this study, we have built a cantilever-beam based setup combined with in-situ near-infrared spectroscopy and realized simultaneous and synchronous measurement of the degree of conversion and shrinkage stress during photopolymerization. Both parameters can be measured in real time at a high frequency of up to 10Hz. By adopting typical dental resins (Bis-GMA/TEGDMA compound) as the testing materials, we have studied the effects of incorporating nano-silica nanoparticles on the polymerization kinetics of the dental resins. The degree of conversion of the composite resin is found to increase with the increase of the nanoparticle content, which consequently leads to an increase in the elastic modulus and hardness. As a result, the final shrinkage stress of the composite also increases as more nanoparticles are incorporated into the resins. The coupled testing setup for the shrinkage stress and polymerization kinetics is believed to provide a powerful tool for studying the dynamics of photopolymerization. Experimental data captured from this setup are helpful in revealing the mechanisms of the shrinkage stress development and can guide the design of photopolymers with superior mechanical properties.

Keywords: photopolymerization; degree of conversion; shrinkage stress