

# 有机硅改性纳米凝胶降低光聚合体系的收缩应力

韩钧亦<sup>1</sup> 黄跃东<sup>2</sup> 陈聪<sup>1</sup> 孙芳<sup>1</sup>

<sup>1</sup> (北京化工大学理学院 北京 100029)

<sup>2</sup> (吉林工业职业技术学院 吉林 132013)

**摘要** 采用硫醇为链转移剂,以甲基丙烯酸酯改性硅油,二脲烷二甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸异冰片酯为主要原料,合成了一种可聚合型有机硅改性纳米凝胶。研究了纳米凝胶的加入量对三乙二醇二甲基丙烯酸酯光聚合体系的聚合动力学、收缩应力、弯曲强度、弯曲模量及热稳定性的影响。结果表明,有机硅的添加,能够使三乙二醇二甲基丙烯酸酯光固化体系延迟凝胶,有效降低收缩应力。有机硅的加入也能提高聚合物的热稳定性,并且其添加质量分数在不大于20%时不影响聚合物的机械性能。

**关键词** 纳米凝胶,有机硅氧烷,收缩应力,光聚合

中图分类号 TQ323, TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2015.rj.33.060303

## Shrinkage stress reduction in photopolymerization by polysiloxane-modified nanogel

HAN Junyi<sup>1</sup> HUANG Yuedong<sup>2</sup> CHEN Cong<sup>1</sup> SUN Fang<sup>1</sup>

<sup>1</sup> (College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

<sup>2</sup> (Jilin Vocational College of Industry and Technology, Jilin 132013, China)

**ABSTRACT** A polymerizable nanogel was synthesized with methacrylate-modified polysiloxane, urethane dimethacrylate and isobornyl methacrylate as main raw materials in the presence of a thiol chain transfer agent. The kinetics of photopolymerization, shrinkage stress, mechanical properties and thermostability of UV-cured materials with different contents of nanogel were investigated. The results indicated that the addition of nanogel could delay the onset of stress and further reduce the overall photopolymerization stress without compromising the mechanical properties of the resulting polymers, when the added mass fraction was within 20%. Moreover, with the addition of nanogel, the thermostability of the resulting polymer was strengthened.

**KEYWORDS** Nanogel, Polyorganosiloxane, Shrinkage stress, Photopolymerization

**CLC** TQ323, TL13

紫外光固化是一种节能环保型的绿色技术<sup>[1]</sup>, 被广泛应用于涂料、油墨和3D打印等领域<sup>[2]</sup>。但在

基金资助: 国家自然科学基金项目(51273014)和中央高校基本科研业务费专项资金(YS1406)资助

第一作者: 韩钧亦, 男, 1989年2月出生, 2012年6月毕业于重庆大学, 目前为北京化工大学理学院在读硕士研究生, 研究方向为紫外光固化材料

通讯作者: 孙芳, 博士, 教授, E-mail: sunfang60@yeah.net

收稿日期: 初稿 2015-08-10; 修回 2015-09-30

Supported by National Nature Science Foundation of China (No. 51273014) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. YS1406)

First author: HAN Junyi, male, was born in February 1989; graduated from Chongqing University in June 2012; now is a master candidate in photo-initiated polymerizations of Beijing University of Chemical Technology

Corresponding author: Ph.D. SUN Fang, professor, E-mail: sunfang60@yeah.net

Received 10 August 2015; accepted 30 September 2015

光固化过程中,树脂产生的体积收缩与收缩应力造成的翘曲变形一直制约着光固化材料在更多领域中的应用<sup>[3]</sup>。如何减小体积收缩与收缩应力对于拓宽光固化材料的应用有着极其重要的意义。

减小体积收缩的方法主要有设计新单体、改变固化工艺、应用自由基和阳离子混杂体系或硫醇体系等<sup>[4-6]</sup>。加入填料也是降低体积收缩与收缩应力的一种有效手段,这是因为填料在体系中能够降低单体的浓度,减小单体聚合时产生的体积收缩。当树脂经光照产生凝胶点时,填料还能分散收缩应力,使聚合物交联更均匀,从而提升光固化材料的机械强度<sup>[7]</sup>。Liu 等<sup>[8]</sup>研究了纳米凝胶作为填料对收缩应力的影响,结果证实,高分子量的粒径在大约 10 nm 的纳米凝胶分散并溶胀在光敏单体中时,通过减少体系中反应性基团数目有效地降低了收缩应力,而固化材料的物理机械性能并没有受到影响。

纳米凝胶是一种纳米尺度的分子内物理或化学交联的聚合物凝胶颗粒,其分子结构介于支链大分子和宏观网络聚合物之间。在纳米凝胶颗粒之间不存在化学键。纳米凝胶能够稳定地分散在溶剂中,形成胶体悬浮液<sup>[9]</sup>。纳米凝胶由于其易调控的化学组成和性能,球状的物理结构,大量末端基以及生物相容性,作为一种极具前途的功能化材料,近年来备受瞩目,并被广泛用于药物传输<sup>[10-11]</sup>、牙科材料<sup>[12]</sup>、组织工程<sup>[13-14]</sup>、光子学材料和涂料改性剂<sup>[15]</sup>。

有机硅聚合物是以硅氧键为主链,与硅相连的有机基团为侧链的高分子化合物。聚硅氧烷骨架本身具有耐高低温、耐候、耐老化、耐腐蚀、低表面张力以及生理惰性等特点。硅氧键又很柔软,因而容易和其他高分子结合,生成嵌段、接枝或互穿网络的共聚物<sup>[16]</sup>。如果将有机硅引入纳米凝胶,将赋予纳米凝胶有机硅的特性,使纳米凝胶不仅能够降低光聚合体系的收缩应力,而且能进一步改善光固化材料的综合性能。

本文以甲基丙烯酸酯改性硅油( $M_n=900$ ),二脲烷二甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸异冰片酯为主要原料,在物质的量比为 15:15:70 条件下通过溶液聚合合成了一种有机硅改性纳米凝胶(Si15M)。将 Si15M 加入到三乙二醇二甲基丙烯酸酯(Triethylene glycol dimethacrylate, TEGDMA)光聚合体系中,研究有机硅改性纳米凝胶对光聚合体系的聚合动力学、收缩应力、弯曲强度和模量及热稳定性的影响,以期为其应用提供理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 药品与仪器

甲基丙烯酸酯改性硅油( $M_n=900$ ),聚合级,信越有机硅(中国)有限公司;甲基丙烯酸异冰片酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯,聚合级,长兴化学材料(珠海)有限公司;二脲烷二甲基丙烯酸酯、2-异氰酸甲基丙烯酸甲酯,分析纯,天津希思生化科技有限公司;偶氮二异丁腈,分析纯,西陇化工股份有限公司;2-巯基乙醇,分析纯,上海富臣化工有限公司;五氧化二磷,分析纯,天津福晨化学试剂厂;2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮,分析纯,Ciba 公司;乙酸乙酯、二氯甲烷、甲醇,分析纯,北京化工厂;二月桂酸二丁基锡,化学纯,山东大易化工有限公司。

红外光谱仪, Nicolet 50XC, 美国 Nicolet 公司;核磁共振仪, DRX600 400M, 德国 Bruker 公司;凝胶渗透色谱(GPC), Waters 1515, 美国 Waters 公司;透射电镜(TEM), JEM-2010, 日本 JEOL 公司;热重分析仪(TGA), TGA/DSC1 1100 SF, 瑞士梅特勒-托利多公司;非接触线性应变传感器, MD, 美国牙科协会;Honele 紫外光强度计, Honele UV Metre, 德国 Honele 公司;电子拉力机, GMT4104, 美国 Instron 公司;万能电子试验机, Mini-Bionix II, 美国 Eden 公司。

### 1.2 有机硅改性纳米凝胶的合成

将 6.8 g (7.5 mmol)的甲基丙烯酸酯改性硅油( $M-Si-M$ ,  $M_n=900$ ), 3.5 g (7.5 mmol)的二脲烷二甲基丙烯酸酯和 7.8 g (35 mmol)的甲基丙烯酸异冰片酯加入到装有温度计和回流冷凝管的 250 mL 三口圆底烧瓶中,加入 0.3 g (3.5 mmol)2-巯基乙醇(单体物质的量的 7%)作为链转移剂,加入 0.2 g 偶氮二异丁腈(单体质量的 1%)作为自由基引发剂,加入 70 g 乙酸乙酯(单体质量的 4 倍)作为溶剂,在 90 °C, 氮气保护条件下,磁力搅拌 2 h。反应结束后,降温,将反应釜中溶液用 560 g 甲醇(溶剂质量的 8 倍)沉降两次,以除去未反应的单体。所得聚合物用二氯甲烷溶解后,通过旋蒸去除溶剂得到带有羟基的纳米凝胶颗粒。将带有羟基的纳米凝胶颗粒溶解在无水二氯甲烷中,加入 0.5 g (3.5 mmol)2-异氰酸甲基丙烯酸甲酯,滴加 0.03 g 二月桂酸二丁基锡作为催化剂,在室温氮气保护条件下反

应，直至傅里叶红外光谱仪检测不到-NCO。然后，产物采用如上所述的方法进行提纯。根据所选有机硅及其添加的比例，把得到的产品命名为 Si15M，产率约为 80%。Si15M 的红外光谱、核磁氢谱和 GPC 信息如下：

IR(KBr): 3 388  $\text{cm}^{-1}$ , 1 534  $\text{cm}^{-1}$  (-NH); 2 925–2 975  $\text{cm}^{-1}$  (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-); 1 725  $\text{cm}^{-1}$  (>C=O); 1 639  $\text{cm}^{-1}$  (-C=CH-); 1 020–1 092  $\text{cm}^{-1}$  (-Si-O-Si-); 1 260  $\text{cm}^{-1}$ ; 802  $\text{cm}^{-1}$  (-Si-CH<sub>3</sub>)。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ =5.60–6.20 (-C=CH<sub>2</sub>),  $\delta$ =4.60–4.00 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-),  $\delta$ =2.80–3.50 (-NH-),  $\delta$ =1.70–2.00 (=C-CH<sub>3</sub>),  $\delta$ =0.53–1.68 (-Si-CH<sub>2</sub>-),  $\delta$ =0.05–0.10 (-Si-CH<sub>3</sub>)。

<sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ =10.00 (-CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-),  $\delta$ =-21.96 (-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-)。

GPC (Multiple PS standards):  $M_n$ =452 000, 分散系数为 5.32。

### 1.3 含有纳米凝胶感光液的配制

将有机硅纳米凝胶分别以质量分数 10%、20%、30%、40%添加到 TEGDMA 单体中。未添加纳米凝胶的 TEGDMA 单体作为空白参照体系。每个样品中加入单体质量 0.5%的光引发剂 2, 2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮，搅拌，直至纳米凝胶完全分散到单体中，得到澄清透明感光溶液，避光保存。

### 1.4 光聚合性能测定

采用实时红外法测试光聚合性能<sup>[17]</sup>：碳碳双键在近红外 6 227.1–6 105.2  $\text{cm}^{-1}$  有特征吸收峰，特征吸收峰强度的变化可以反映碳碳双键含量相应的变化，所以通过监测其特征吸收峰的峰面积可以反映出光固化体系聚合反应的进程。不同曝光时间下体系的双键转化率( $r_{\text{DC}}$ , %)通过公式(1)计算：

$$r_{\text{DC}} = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中： $r_{\text{DC}}$  为双键转化率； $A_0$  为未曝光时双键吸收峰面积； $A_t$  为曝光  $t$  时的双键吸收峰的面积。

### 1.5 聚合物棒的制备

1.3 节所制备的感光液加到一个内径为 6 mm，高度为 8 cm 的玻璃管中，然后将盛有感光液的玻璃管放置于转速为 5 r/min 的转盘上，并使用光强为 50 mW/cm<sup>2</sup> 的高压汞灯从侧面照射，使其进行光固

化反应，最终得到圆柱状的聚合物棒。

### 1.6 收缩应力测试

采用实时红外与非接触线性变差传感器联机对纳米凝胶体系的光聚合动力学与聚合应力同时进行测定。将直径为 6 mm，厚度为 1.5 mm 的感光液样品在光强为 10 mW/cm<sup>2</sup> 的紫外灯下曝光 15 min。通过监测特征吸收峰的峰面积变化反映光固化体系聚合反应的进程。通过传感器获得聚合反应进程中聚合应力的变化。仪器与操作细节见参考文献[18]和文献[19]。每个样品重复测试 3 次。

### 1.7 弯曲强度与弯曲模量测试

采用万能试验机在室温条件下对 1.5 节制备的聚合物棒进行弯曲强度与模量的测定。测试方法参照 GB/T 8812.2-2007。每个样品重复测试 3 次。

### 1.8 热失重测试

采用热失重分析仪对固化后的聚合物进行热失重分析，测试氛围为氮气，升温区间：室温至 500 °C，升温速率：10 °C/min，样品质量 6–10 mg。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米凝胶微观形貌

图 1 是纳米凝胶分散在三氯甲烷中的 TEM 图。从图 1 中可以看出，纳米凝胶颗粒呈微球结构，且粒径大小范围为 70–110 nm。

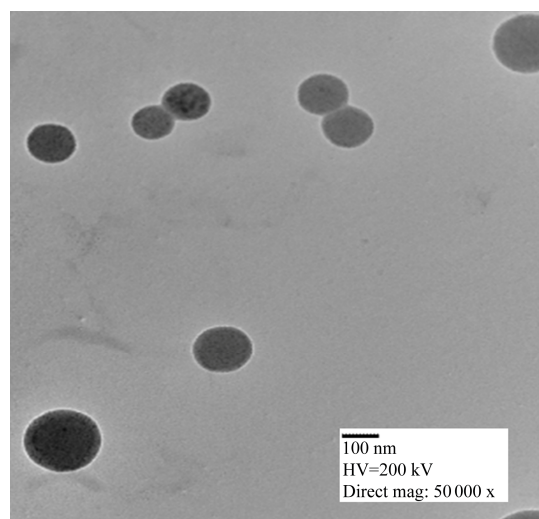


图 1 纳米凝胶的透射电镜图  
Fig.1 TEM image of the nanogel

## 2.2 光聚合动力学

在光强为  $10 \text{ mW/cm}^2$  条件下,考察纳米凝胶在不同添加比例下的光聚合动力学,结果如图 2 所示。

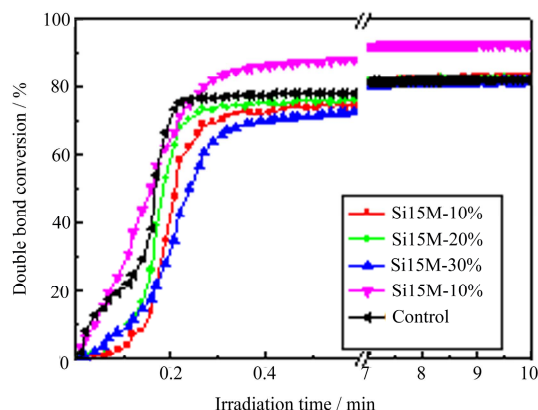


图 2 不同纳米凝胶含量的 TEGDMA 体系的光聚合动力学曲线

Fig.2 Photopolymerization kinetics profiles for TEGDMA systems with different contents of nanogel

未添加纳米凝胶的空白参照体系的双键转化率最终为 82%,其聚合动力学曲线呈现出早期急剧加速现象。这是由于 TEGDMA 的醚链结构使其体系具有较低的粘度,单体能够快速流动补充固化部位,从而提高了双键转化速率。所有含纳米凝胶体系的聚合动力学曲线与空白参照体系大致相似,但初期双键转化速率有所降低。纳米凝胶添加量在 10%–30% 时,其对聚合速率和最终双键转化率的影响

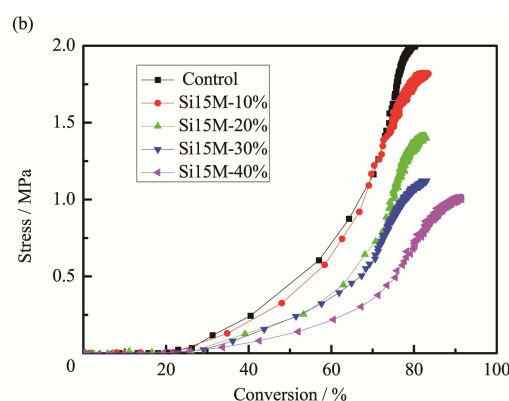
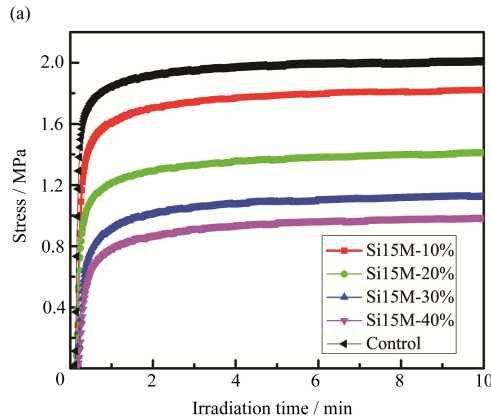


图 3 不同纳米凝胶添加量的 TEGDMA 体系的收缩应力曲线(a)和应力与转化率关系曲线(b)

Fig.3 Shrinkage stress (a) and stress correlation with conversion profiles (b) for TEGDMA systems with different contents of nanogel

## 2.4 弯曲强度与弯曲模量

弯曲强度和弯曲模量是光固化材料中非常重要的机械性能。不同有机硅纳米凝胶含量体系的弯曲强度和弯曲模量如表 1 所示。从表 1 中可以看出,

响并没有明确的趋势。在添加量为 40% 时,最终双键转化率明显升高。这是因为较多纳米凝胶加入到 TEGDMA 中,使其体系粘度增大,导致聚合体系出现延迟凝胶现象,并且纳米凝胶外层大量的双键也利于提高体系的双键转化率。

## 2.3 收缩应力

不同有机硅纳米凝胶含量的光聚合体系收缩应力曲线和应力与转化率关系曲线如图 3 所示。由图 3 可见,未添加纳米凝胶的空白参照体系的最终聚合收缩应力为 2.0 MPa。添加纳米凝胶后,体系的聚合收缩应力明显下降,当纳米凝胶加入量为 40% 时,体系的最终收缩应力为 1.0 MPa,降低了 50%。这是由于纳米凝胶添加到单体中降低了活性基团的浓度,在形成网络结构时减小了体积变化,使得最终收缩应力降低。

为了进一步探究纳米凝胶在降低光聚合反应中收缩应力的作用,我们把双键转化率与收缩应力相关联。从图 3(b)可以看出,在聚合反应初期纳米凝胶体系产生的应力接近于空白参照体系,而聚合反应后期明显小于空白参照体系,纳米凝胶体系产生了明显的延迟凝胶现象。这归因于聚合前期单体可以流动进行体积补偿,使各体系产生的应力相近,聚合后期单体大部分固化,失去流动性,纳米凝胶提供了额外的体积补偿,使收缩应力出现了差异。

空白参照体系的弯曲强度为 78.6 MPa,弯曲模量为 2.01 GPa。对于纳米凝胶体系,当添加量为 10%–20% 时,弯曲强度和弯曲模量基本保持不变;当添加量为 30%–40% 时,弯曲强度和弯曲模量发生了明显的下降。这是因为在低添加量时,纳米凝胶完全

分散在 TEGDMA 中，在固化过程中作为交联剂提高了聚合物的交联度；在高添加量时，纳米凝胶不能完全分散开，趋向于自身相互融合，导致弯曲强度和弯曲模量下降。

表 1 不同纳米凝胶含量体系的弯曲强度与弯曲模量  
Table 1 Flexural strength and flexural modulus for TEGDMA systems with different contents of nanogel

| 体系<br>Systems   | 弯曲强度/ MPa<br>Flexural strength | 弯曲模量/ GPa<br>Flexural modulus |
|-----------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 空白对照<br>Control | 78.6                           | 2.01                          |
| Si15M-10%       | 79.8                           | 2.06                          |
| Si15M-20%       | 77.3                           | 1.98                          |
| Si15M-30%       | 68.6                           | 1.88                          |
| Si15M-40%       | 60.3                           | 1.62                          |

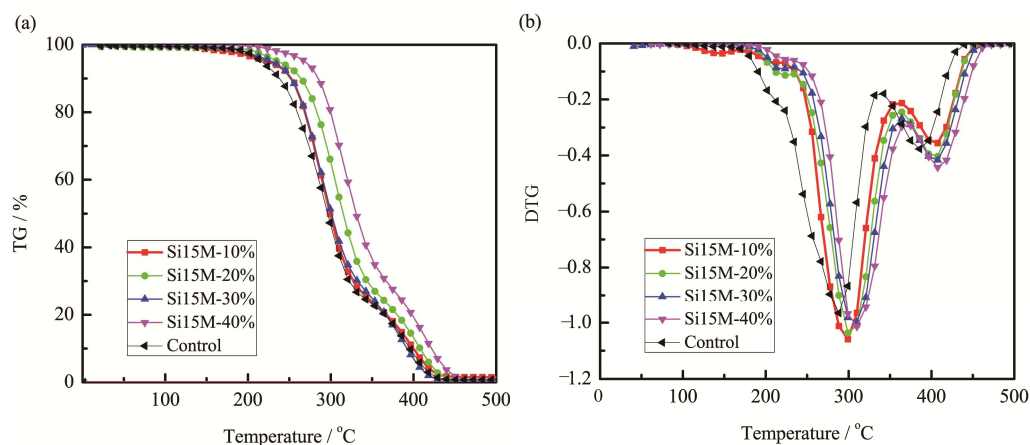


图 4 不同纳米凝胶含量的固化膜的 TG 曲线(a)和 DTG 曲线(b)  
Fig.4 TG(a) and DTG(b) curves of UV-cured films with different contents of nanogel

表 2 不同纳米凝胶含量固化膜的热分解参数  
Table 2 Thermal decomposition parameters of UV-cured films with different contents of the nanogel

| 光固化膜<br>UV-cured films | 失重温度<br>$T_{5\%}$ / °C | 最大速率<br>$T_{\max 1}$ / °C | 最大速率<br>$T_{\max 2}$ / °C |
|------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 空白对照<br>Control        | 195                    | 268                       | 364                       |
| Si15M-10%              | 204                    | 275                       | 382                       |
| Si15M-20%              | 216                    | 280                       | 380                       |
| Si15M-30%              | 229                    | 285                       | 383                       |
| Si15M-40%              | 248                    | 287                       | 388                       |

### 3 结论

本研究所合成的有机硅纳米凝胶呈球状，粒径范围约 70–110 nm。有机硅纳米凝胶以不同比例加入 TEGDMA 光固化体系后，体系双键转化率得到提高，收缩应力明显降低，且纳米凝胶添加量在不

### 2.5 热重分析

不同纳米凝胶含量的固化膜的 TG 和 DTG 曲线如图 4 所示，热分解参数如表 2 所示。从图 4 和表 2 中数据可以看出，所有固化膜均呈现出一热降解过程。空白参照体系固化膜在失重 5% 时，温度 ( $T_{5\%}$ ) 为 195 °C，纳米凝胶含量 10%、20%、30%、40% 体系的固化膜的  $T_{5\%}$  分别为 204 °C、216 °C、229 °C 和 248 °C，呈现逐渐增加的趋势，4 种含量的纳米凝胶体系的最大失重速率对应温度  $T_{\max 1}$  和  $T_{\max 2}$  也有所增加。说明随着有机硅纳米凝胶含量的增加，固化膜的热稳定性逐渐提高。其原因在于有机硅中 Si–O 键的键能高于 C–C 和 C–O 键，使得体系中有有机硅的质量分数越高，热稳定性越好。

超过 20% 时不会影响聚合物的弯曲强度和模量。此外，有机硅纳米凝胶的加入能够明显提高聚合物的热稳定性。

### 参考文献

- Li W, Zou Y Q. Synthesize and polymerization of novel photocurable vinyl ether monomers containing perfluorinated aromatic units [J]. SPIE Proceedings, 2012, **8325**(4): 1-7. DOI: 10.1117/12.916674.
- Gross B C, Erkal J L, Lockwood S Y, *et al.* Evaluation of 3D printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences [J]. Analytical Chemistry, 2014, **86**(7): 3240-3253. DOI: 10.1021/ac403397r.
- Dewaele M, Truffier-Boutry D, Devaux J. Volume contraction in photo-cured dental resins: the shrinkage-conversion relationship revisited [J]. Dental Materials,

- 2006, **22**(4): 359-365. DOI: 10.1016/j.dental.2005.03.014.
- 4 Spinell T, Schedle A, Watts D C. Polymerization shrinkage kinetics of dimethacrylate resincements [J]. Dental Materials, 2009, **25**(8): 1058-1066. DOI: 10.1016/j.dental.2009.04.008.
- 5 Silikas N, Eliades G, Watts D C. Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain [J]. Dental Materials, 2000, **16**(4): 292-296. DOI: 10.1016/S0109-5641(00)00020-8.
- 6 Kloxin C J, Scott T F, Bowman C N. Stress relaxation via addition-fragmentation chain transfer in a thiolene photopolymerization [J]. Macromolecules, 2009, **42**(7): 2551-2556. DOI: 10.1021/ma802771b.
- 7 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. DOI: 10.1016/j.dental.2003.05.008.
- 8 Liu J, Howard G D, Lewis S H, *et al.* A study of shrinkage stress reduction and mechanical properties of nanogel-modified resin systems [J]. European Polymer Journal, 2012, **48**(11): 1819-1828. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2012.08.009.
- 9 Yallapu M M, Jaggi M, Chauhan S C. Design and engineering of nanogels for cancer treatment [J]. Drug Discovery Today, 2011, **16**(9-10): 457-63. DOI: 10.1016/j.drudis.2011.03.004.
- 10 Zha L, Banik B, Alexis F. Stimulus responsive nanogels for drug delivery [J]. Soft Matter, 2011, **7**(13): 5908-5916. DOI: 10.1039/C0SM01307B.
- 11 Kabanov A V, Vinogradov S V. Nanogels as pharmaceutical carriers: finite networks of infinite capabilities [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, **48**(41): 5418-5429. DOI: 10.1002/anie.200900441.
- 12 Cramer N B, Stansbury J W, Bowman C N. Recent advances and developments in composite dental restorative materials [J]. Journal of Dental Research, 2011, **90**(4): 402-416. DOI: 10.1177/0022034510381263.
- 13 Balakrishnan B, Banerjee R. Biopolymer-based hydrogels for cartilage tissue engineering [J]. Chemical Reviews, 2011, **111**(8): 4453-4474. DOI: 10.1021/cr100123h.
- 14 Gan T T, Guan Y, Zhang Y J. Thermogelable PNIPAM microgel dispersion as 3D cell scaffold: effect of syneresis [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, **20**(28): 5937-5944. DOI: 10.1039/C0JM00338G.
- 15 Liu J, Sun F, Stansbury J W. Photo-reactive nanogels as a means to tune properties during polymer network formation [J]. Polymer Chemistry, 2013, **5**(1): 227-233. DOI: 10.1039/C3PY00870C.
- 16 李光亮. 有机硅高分子化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 1-2.  
LI Guangliang. Organic silicon polymer chemistry [M]. Beijing: Science Press, 1998: 1-2.
- 17 Sun F, Liu X, Zhang L, *et al.* Synthesis and characterization of alkali-soluble hyperbranched photosensitive polysiloxane urethane acrylate [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, **51**(1): 240-247. DOI: 10.1021/ie201095n.
- 18 Lu H, Stansbury J W, Dickens S H, *et al.* Probing the origins and control of shrinkage stress in dental resin-composites: I. Shrinkage stress characterization technique [J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2004, **15**(10): 1097-1103. DOI: 10.1023/B:JMSM.0000046391.07274.e6.
- 19 De Gee A J, Feilzer A J, Davidson C L. True linear polymerization shrinkage of unfilled resins and composites determined with a linometer [J]. Dental Materials, 1993, **9**(1): 11-14. DOI: 10.1016/0109-5641(93)90097-A.