



光固化薄膜收缩应力的测试方法与演化机制研究

王琨¹, 鲍磊¹, 薛晓凯¹, 王正直^{1,2*}

1. 武汉大学土木建筑工程学院工程力学系, 武汉 430072

2. 武汉大学深圳研究院, 深圳 518052

* 联系人, E-mail: zhengzhi.wang@whu.edu.cn

2024-12-01 收稿, 2025-01-12 修回, 2025-01-13 接受, 2025-01-14 网络版发表

国家优秀青年科学基金(12422205)、国家自然科学基金(12272276)、中央高校基本科研业务费专项资金(2042023kf0194)和深圳市科技计划(JCYJ20240813111102004)资助

摘要 光固化薄膜广泛应用于表面涂层、黏结剂、生物医疗等领域。然而, 光固化过程中因其体积收缩产生的收缩应力会在材料边界和内部产生不利影响, 如涂层开裂和黏接部件变形等。因此, 准确测量并预测光固化薄膜的收缩应力, 进而控制收缩应力至关重要。本文基于悬臂梁测试原理, 通过集成光源控制系统、位移控制系统及高精度位移传感系统, 搭建了光固化薄膜收缩应力测试平台。基于三维黏弹性理论, 发展了预测薄膜材料收缩应力的有限元仿真方法。以典型紫外光固化薄膜为研究对象, 系统研究了薄膜样品在不同约束刚度和厚度条件下收缩应力的演化规律。结果表明, 本文搭建的测试平台能够精确控制薄膜样品的约束刚度与厚度, 并能准确测量多工况收缩应力的动态演化。此外, 本文提出的仿真方法能够准确捕捉薄膜材料收缩应力的演化特性。通过对光固化收缩应力的实验与仿真研究, 本文为揭示光固化薄膜收缩应力发展的动态机制和优化光固化产物的力学性能提供了向导。

关键词 光固化薄膜, 聚合收缩应力, 实验方法与仪器, 有限元仿真

光聚合(光固化)反应是指在特定波长和强度的固化光照射下, 液态单体和低聚物在几秒到几十秒内迅速固化为固态高分子聚合物的反应^[1,2]。光固化反应的本质是体系聚合转化率动态增长并最终趋于稳定, 微观层面上表现为单体间的相互作用由物理范德华力转变为化学共价键。这种微观单体间距减小在宏观上表现为聚合物体积收缩(最大可达10%)^[3]。在实际应用中, 体积收缩通常受到周围刚性基质的约束, 在材料内部及其界面处产生不利的收缩应力, 显著影响光固化薄膜的使用质量和寿命^[4,5]。例如, 表面涂层材料可能因涂层/基材界面处收缩应力而卷曲、脱粘和分层, 导致表面涂层材料失效^[6,7]; 黏结剂内部的收缩应力会造成被黏接光学器件的变形, 直接影响光学器件的应用质量^[8]。因此, 准确测量并预测薄膜材料的固化收缩应力,

进而揭示收缩应力动态发展机制, 是实现对收缩应力主动控制, 提高薄膜材料服役质量和寿命的关键。

近年来, 研究者已开发了各种测量光固化材料的收缩应力实验装置。目前针对块状样品收缩应力的直接测量装置有多种, 如万能试验机^[9]、零柔度的收缩应力测试系统^[10,11]、基于悬臂梁的收缩应力测试装置^[12-14]等。这些实验装置采用力传感器记录在轴向约束下块状样品的轴向力, 并将轴向力除以样品横截面积, 得到材料的单轴收缩应力。此外, 研究者还发展了块状样品收缩应力的间接方法, 如环切法^[15]、裂纹法^[16]等。这些间接方法通过分析收缩应力对外界约束的影响, 进而反推出其收缩应力。例如, 裂纹法通过观察材料固化过程中基底裂纹长度的变化, 来推算材料的收缩应力。除了以上对于块状材料收缩应力的测量

引用格式: 王琨, 鲍磊, 薛晓凯, 等. 光固化薄膜收缩应力的测试方法与演化机制研究. 科学通报, 2025, 70: 522-533

Wang K, Bao L, Xue X, et al. Measurement and mechanism of the shrinkage stress evolution for photopolymerized thin films (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 522-533, doi: 10.1360/TB-2024-1280

方法,研究者也开展了对薄膜材料收缩应力的测试研究。Perry等人^[17]采用三元应变片法测量了薄板材料的收缩应力:在完全固化后的聚合物薄板表面粘贴玫瑰花形三轴应变片,并在薄板中心设计直径为0.8~5 mm的圆形孔洞改变薄板应力分布,三轴应变片测得薄板应力重分布后的变形,并计算得到薄板的收缩应力。Hsu等人^[18]结合悬臂挠度法和红外光谱测试技术,搭建了同时测量涂层面内收缩应力和聚合转化率的实验装置:将光固化涂层涂覆于悬臂梁上侧,涂层在固化过程中产生的面内收缩应力会引起悬臂梁向上弯曲。通过激光位移传感器实时监测悬臂梁末端的弯曲挠度,并结合梁的弯曲理论,反推出涂层的收缩应力;同时,使用反射式红外光谱测试技术实时监测涂层特征官能团吸收峰的变化,得到涂层材料在固化过程中转化率的实时演化。尽管以上方法可以实现对薄膜样品收缩应力的准确测量,但无法准确控制薄膜样品的厚度,因而无法定量评估样品厚度对材料收缩应力的影响。

上述收缩应力测量方法主要测量材料的单轴应力和薄膜面内平均应力,无法精确反映薄膜材料内部复杂的三维收缩应力状态,目前并没有直接测量方法可以实现对光固化材料快速固化过程中三维收缩应力的准确测量。此外,当前的收缩应力理论也只能预测单轴或轴对称条件下材料的收缩应力,无法直接求解复杂边界条件下材料三维收缩应力理论。针对薄膜材料收缩应力理论预测与实验测量面临的挑战,研究者采用有限元法求解薄膜材料三维收缩应力。有限元法通过离散化连续介质问题,处理复杂几何和边界条件,搭配多物理场耦合仿真(如力学、热学、化学等)功能,成为预测薄膜材料收缩应力的有力工具^[19]。Jansen等人^[20]通过有限元法分析了涂层材料在固化过程中的翘曲行为,并给出了涂层材料固化过程中收缩应力演化过程。Priesnitz等人^[21]通过有限元法预测了热固化薄膜收缩应力造成的黏接器件变形,并探究了固化速率对变形的影响。Li等人^[22]考虑了薄膜复合材料固化过程中材料性能参数的时变特性,建立了复合材料弹性与黏弹性两种有限元模型,预测了复合材料完全固化后的变形。Li等人^[23]考虑黏结剂薄膜固化过程中的力学性能,建立了黏结剂固化过程的本构模型,实现了对黏接器件变形的预测。尽管以上的有限元法大多实现了缓慢光固化过程和热固化过程薄膜材料收缩应力的预测,但现有方法无法有效捕捉快速光固化过程中材料

性能的演化,因此无法准确预测快速光固化过程薄膜材料收缩应力的演化。

针对薄膜收缩应力实验测量和仿真预测所面临的挑战,本文基于已搭建的收缩应力测试装置^[24-26],集成高精度的光源控制系统和位移控制系统,搭建了实时测量薄膜材料快速光固化过程中收缩应力演化的实验平台。该平台利用悬臂梁测试原理和高精度位移传感器系统,实现了对不同薄膜厚度及约束刚度条件下收缩应力的精准测量。此外,本文基于三维黏弹性理论,发展了高效的有限元仿真方法,准确预测了光固化薄膜材料在不同测试工况下的收缩应力动态演化。通过对薄膜材料实验和仿真的研究,本研究揭示了快速光固化过程中收缩应力的演变规律,为收缩应力的有效调控及聚合产物力学性能的提升提供了实验和仿真支持。

1 实验

1.1 收缩应力测试平台

收缩应力测试平台主要分为收缩应力测试模块、光源控制模块和位移控制模块三个模块。测试平台示意图和实物图如图1(a)和(b)所示。

基于悬臂梁弯曲理论实现对薄膜收缩应力动态演化的测量(图1(c))。将未固化样品注入上下玻璃棒之间(上下玻璃棒之间的距离为样品厚度),上玻璃棒通过夹持器连接悬臂梁,下玻璃棒通过三轴电动位移平台连接固化光源。固化光通过下玻璃棒照射至样品,样品聚合收缩产生的收缩应力通过上玻璃棒传递到悬臂梁,这种向下的作用力导致悬臂梁向下弯曲。集成于梁自由端的高分辨率位移传感器(CPL 190, Lion Precision)实时监测悬臂梁自由端挠度变化,并将位移信号转化为电压信号传递到数据采集卡(USB-2404-10, Measurement Computing Corp.)。计算机通过LabVIEW软件实时处理采集卡信号,并通过铁木辛柯梁弯曲理论获得材料固化过程中收缩应力的动态演化^[27]:

$$\sigma_s(t) = \frac{12\delta(t)}{2d^2(3l-d)+3(1+\nu_b)h^2l} \frac{E_b I_b}{A}, \quad (1)$$

式中, E_b 和 $I_b=wh^3/12$ 分别为梁的弹性模量和转动惯量; h 和 w 分别为梁截面的高度和宽度; d 为样品位置与梁固定端之间的距离; ν_b 为梁材料的泊松比; l 为梁的长度; $\delta(t)$ 为实时发展的悬臂梁末端挠度。悬臂梁赋予测试样品的约束刚度可计算为

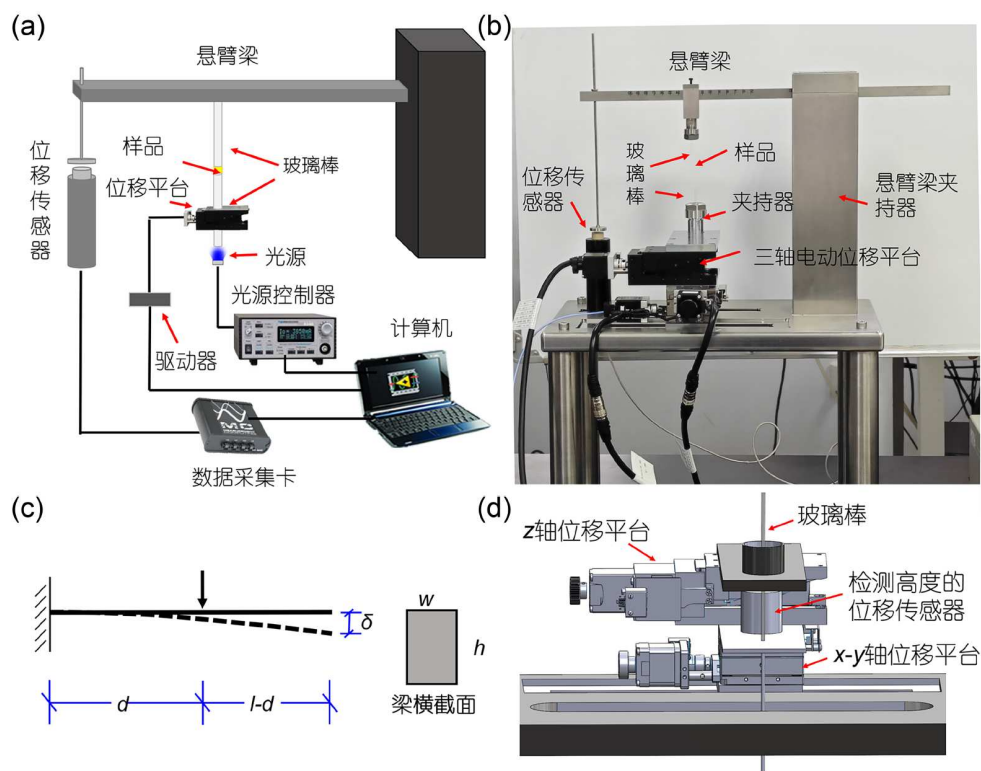


图1 收缩应力测试平台。(a) 测试平台示意图; (b) 测试平台实物图; (c) 基于悬臂梁弯曲理论的收缩应力测试示意图; (d) 三轴电动位移平台示意图

Figure 1 Experimental setup for shrinkage stress measurement. (a) Schematic diagram; (b) overall photograph; (c) schematic diagram of shrinkage stress testing based on cantilever beam bending theory; (d) schematic diagram of the three-axis electric displacement platform

$$k_{\text{setup}} = \frac{12E_b J_b}{4d^3 + 3(1 + \nu_b)h^2 d}. \quad (2)$$

通过改变悬臂梁尺寸与材质以及调节样品位置, 可以实现对约束刚度的大范围精准调节 (3.6~18000 N/mm). 在本文中, 定制了4种不同的悬臂梁, 分别为长245 mm、宽6.4 mm和高6.4 mm的铝制悬臂梁, 约束刚度范围为3.6~223 N/mm; 长245 mm、宽6.4 mm和高6.4 mm的钢制悬臂梁, 约束刚度范围为14~658 N/mm; 长245 mm、宽6.4 mm和高12.4 mm的钢制悬臂梁, 约束刚度范围为112~5000 N/mm; 长245 mm、宽6.4 mm和高20 mm的钢制悬臂梁, 约束刚度范围为455~18000 N/mm.

固化光控制系统由控制器(6340 ComboSource, Arroyo Instruments)和固化光源组成. 固化光光强通过控制流入光源的电流实现, 使用商用光功率计校准固化光光强与电流之间的关系: 将光功率计置于下玻璃棒顶部, 记录不同输出电流下的固化光光强大小. 使用多项式方程($y=ax^3+bx^2+cx$)对电流-光强数据进行拟合, 确

定光强与电流值的关系, 最后利用LabVIEW软件控制光源电流实现对固化光光强的控制.

薄膜样品厚度由上下玻璃棒之间的距离决定, 样品厚度的微小变化会显著影响收缩应力的测量结果. 然而, 传统手动调节玻璃棒间距的方法难以实现对薄膜厚度高精度控制, 影响薄膜收缩应力实验数据的重复性和准确性. 为解决这一技术难题, 本研究设计了三轴电动位移平台, 实现对薄膜样品厚度的精确控制(误差小于0.5 μm), 三轴电动位移平台示意图如图1(d)所示. 玻璃棒下夹持器安装于z轴位移平台, 实验开始时, 抬升z轴平台, 同时实时监测悬臂梁末端位移传感器的数值, 当上下玻璃棒接触时, 悬臂梁末端传感器示数发生变化, 将此位置标记为原点, 此时玻璃棒间距为0. 驱动z轴平台向下移动较长距离, 使上下玻璃棒之间的间距大于样品的目标厚度. 在下玻璃棒表面涂抹样品后, 向上移动下玻璃棒, 精确调整上下玻璃棒之间的间距至样品目标厚度, 同时擦除多余的样品, 确保样品与玻璃棒紧密接触. 电动位移平台通过步进电机驱动, 结合

驱动器与计算机进行闭环控制, 并通过LabVIEW软件实现对位移的实时调节。

直接依靠电机步数控制样品厚度难以满足实验需求(误差约5 μm)。步进电机每转动一圈, 平台的移动距离为1 mm, 电机步数为800步, 因此每步的理论位移为1.25 μm 。然而, 在实际应用中, 由于电机驱动的机械限制, 每次步进电机的实际步进位移存在一定误差。为进一步提高样品厚度控制精度, 在 z 轴平台下方安装电容式位移传感器, 以实时监测 z 轴平台上升及下降的距离, 实现对样品的厚度精确调节(误差< 0.5 μm)。

1.2 实验测试

本文的实验材料为紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯(PUA)体系, 该体系是一种性能综合的低聚物, 由长链二醇和羟基丙烯酸酯中的羟基与异氰酸酯相互反应制得。PUA分子结构含有丙烯酸官能团和氨基甲酸酯键, 使其完全固化后的产物具有高耐磨性、黏附力、柔韧性和优良的耐低温性能^[28]。

为了验证薄膜材料收缩应力测试和预测准确性, 设计了两组不同的收缩应力实验。两组收缩应力实验的实验条件分别为: 第一组: 探究约束刚度对收缩应力的影响。样品直径固定为2.5 mm, 样品厚度固定为200 μm , 光强为500 mW/cm^2 , 固化时间为6 s。通过改变样品位置或改变悬臂梁调节样品约束刚度。本文测试了6种不同约束刚度(从10 N/mm到5000 N/mm)下收缩应力的发展和最终值。第二组: 探究样品厚度对收缩应力的影响。样品直径为2.5 mm, 样品的厚度分别为100、200、500 μm , 光强为500 mW/cm^2 , 固化时间为6 s。

2 有限元仿真方法

光固化过程中薄膜材料收缩应力演化是高度复杂的动态过程, 受薄膜材料在固化过程中转化率、聚合收缩、热应变和机械性能动态演化的影响。了解这些材料性能实时演化过程对准确预测材料收缩应力至关重要^[29,30]。本研究首先基于三维黏弹性理论, 分析了收缩应力与光固化过程中材料性能演化之间的关系, 建立了有限元预测收缩应力理论。随后, 通过一系列实验表征了材料关键性能参数的动态演化, 为有限元模型的构建提供了准确的参数。基于上述理论关系和实验结果, 通过ABAQUS用户子程序发展了有限元仿真方法, 实现了对快速光固化过程中薄膜收缩应力的预测。

2.1 理论

对于各向同性线性黏弹性材料, 材料应变与应力的关系可表示为^[31]

$$\varepsilon_{ij}(t) = \int_{-\infty}^t J(t-\tau)(1+\nu)\frac{d\sigma_{ij}(\tau)}{d\tau}d\tau - \int_{-\infty}^t J(t-\tau)\nu\frac{\delta_{ij}d\sigma_{kk}(\tau)}{d\tau}d\tau + \varepsilon_s\delta_{ij} + \varepsilon_T\delta_{ij}, \quad (3)$$

其中, δ_{ij} 为克罗内克函数; $J(t)$ 是蠕变柔量; ε_s 和 ε_T 分别是收缩应变和热应变。考虑聚合收缩与热膨胀系数在薄膜材料固化过程中的时间演化性, 材料应变可表示为

$$\varepsilon_{ij}(t) = \int_{-\infty}^t J(t-\tau)(1+\nu)\frac{d\sigma_{ij}(\tau)}{d\tau}d\tau - J(t-\tau)\nu\frac{\delta_{ij}d\sigma_{kk}(\tau)}{d\tau}d\tau + \frac{d\varepsilon_s(t)}{d\tau} + \alpha(t-\tau)\frac{dT(t)}{d\tau}d\tau, \quad (4)$$

式中, T 为光固化过程中的温度变化; α 为材料热膨胀系数, 与材料转化率呈线性关系^[32]:

$$\alpha = \alpha_p p + \alpha_m(1-p), \quad (5)$$

其中, α_m 为单体的热膨胀系数, α_p 为材料完全固化后的热膨胀系数。对于三元模型, 其 $J(t)$ 可表示为

$$J(t) = \frac{1}{E_1(p)} + \frac{1}{E_2(p)}\left(1 - e^{-\frac{\eta_2 t}{E_2}}\right), \quad (6)$$

其中, $E_1(p)$ 、 $E_2(p)$ 、 $\eta_2(p)$ 表示聚合物的力学性能, 其与材料的转化率呈指数关系^[33,34]:

$$E(p) = E_a e^{E_b p}, \quad \eta(p) = \eta_0 e^{Kp}, \quad (7)$$

式中, E_a 、 E_b 、 η_0 均为拟合参数; K 为常数, 用于评估化学反应对反应质量黏度变化的影响。

定义材料力学行为的关键是明确材料的应力增量($\Delta\sigma_{ij}$)和材料应变增量($\Delta\varepsilon_{ij}$)之间的关系。无穷小时间增量(Δt)下的材料应变增量($\Delta\varepsilon_{m,ij}$)可表示为

$$\Delta\varepsilon_{ij}(t) = \int_t^{t+\Delta t} J(1+\nu)(t+\Delta t-\tau)\frac{d\sigma_{ij}(\tau)}{d\tau}d\tau - J(t+\Delta t-\tau)\nu\frac{\delta_{ij}d\sigma_{kk}(\tau)}{d\tau}d\tau + \frac{\delta_{ij}d\varepsilon_s(\tau)}{d\tau}d\tau + \alpha(t+\Delta t-\tau)\frac{dT(\tau)}{d\tau}d\tau. \quad (8)$$

在一个时间增量(Δt)内, 假设应力(σ_{ij})、转化率(p)和温度变化(T)随时间呈线性变化, 则式(8)可计算为

$$\Delta\varepsilon_{ij}(t) = \left[(1+\nu)\Delta\sigma_{ij}(t) - \nu\delta_{ij}\Delta\sigma_{kk}(t)\right] \times \int_t^{t+\Delta t} J(t+\Delta t-\tau)\frac{d\tau}{\Delta t} + \delta_{ij}\left(\Delta\varepsilon_s(t) + \Delta T \int_t^{t+\Delta t} \alpha(t+\Delta t-\tau)\frac{d\tau}{\Delta t}\right). \quad (9)$$

将式(6)代入式(9), 假设力学性能($E_1(p)$ 、 $E_2(p)$ 、 $\eta_2(p)$)和热膨胀系数(α)在单个时间增量下保持不变, 则材料在单个时间增量下的应变增量可表示为

$$\Delta \varepsilon_{ij}(t) = \beta \left[(1 + \nu) \Delta \sigma_{ij}(t) - \nu \delta_{ij} \Delta \sigma_{kk}(t) \right] + \delta_{ij} (\Delta \varepsilon_s + \alpha(p) \Delta T), \quad (10)$$

其中,

$$\beta = \frac{E_1(p) + E_2(p)}{E_1(p)E_2(p)} + \frac{\eta_2(p)}{\Delta t E_2(p)^2} \left(1 - e^{-\frac{E_2(p)\Delta t}{\eta_2(p)}} \right). \quad (11)$$

通过用户材料子程序(UMAT)捕捉薄膜材料光固化过程中机械性能的演变, 同时用户温度子程序(UTEMP)评估聚合收缩和热膨胀的影响. UMAT作为用户自定义材料力学行为的子程序, 用于描述材料应力增量($\Delta \sigma_{ij}$)和机械应变增量($\Delta \varepsilon_{m,ij}$)之间的关系. 材料机械应变增量与应力增量的关系可由式(10)和式(11)给出:

$$\Delta \varepsilon_{m,ij}(t) = \left[(1 + \nu) \Delta \sigma_{ij}(t) - \nu \delta_{ij} \Delta \sigma_{kk}(t) \right] \times \left[\frac{E_1(p) + E_2(p)}{E_1(p)E_2(p)} + \frac{\eta_2(p)}{\Delta t E_2(p)^2} \left(1 - e^{-\frac{E_2(p)\Delta t}{\eta_2(p)}} \right) \right]. \quad (12)$$

UTEMP作为用户温度子程序, 用于定义材料温度场的演化规律和边界条件. 对于热膨胀系数为 α^* 的材料, ABAQUS中时间增量 Δt 内的热膨胀($\Delta \varepsilon_T^*$)可表示为

$$\Delta \varepsilon_T^* = \alpha^* \Delta T^*, \quad (13)$$

其中, ΔT^* 为ABAQUS中的设定温度. 在本研究中, 通过控制设定温度实现对材料聚合收缩和热膨胀的模拟. 因此, ABAQUS中的设定热膨胀 ε_T^* 应与式(10)中的材料收缩增量一致, 设定温度可计算为

$$\Delta T^* = \frac{\Delta \varepsilon_s + \alpha(p) \Delta T}{\alpha^*}. \quad (14)$$

通过以上定义UMAT和UTEMP的方式, 可以准确捕捉光聚合材料在固化过程中力-化-热耦合的材料性能演变.

2.2 模型参数

准确表征材料固化过程中的关键参数(转化率、温度变化、聚合收缩和力学性能)是构建有限元模型的核心环节. 因此, 本研究设计了系列实验以确定材料关键参数在固化过程中的演化.

材料转化率的实时演化是构建材料用户子程序的

关键环节(式(12)和式(14)). 差示扫描量热法(differential scanning calorimeter, DSC)可直接测量材料固化过程中释放的热量, 通过计算当前释放热量占总热量的比值, 确定材料固化过程中的转化率^[35]. 本研究通过DSC技术测量了光固化材料在500 mW/cm²光照条件下, 不同照射时间(0.5、1、5、10、15 s)下的转化率, 确定材料转化率的实时演化.

在光固化过程中, 材料内部温度在反应放热与外部散热的共同作用下动态变化, 准确评估这一温度变化是揭示材料热行为的关键. 本研究在薄膜样品中嵌入直径为100 μ m的极细热电偶丝, 随后在500 mW/cm²的光照强度下照射6 s, 热电偶丝产生的热电动势通过数据采集卡传输至计算机, 实现对材料内部温度变化的实时采集和记录.

使用真密度仪测量光固化材料在不同转化率下的密度, 进而得到材料聚合收缩与转化率之间的关系:

$$\varepsilon_s(p) = \frac{\rho_{\text{cured}} - \rho(p)}{3\rho_{\text{cured}}} \times 100\%, \quad (15)$$

式中, ρ_{cured} 为材料完全固化后的密度; $\rho(p)$ 是材料转化率为 p 时的密度.

纳米压痕实验由于其样品制备快速、尺寸需求小的特点, 相较于传统的拉伸测试, 显著减少了材料后固化过程对建立黏弹性-转化率耦合相关性的影响^[36]. 因此, 本研究采用纳米压痕测试来表征光固化过程中材料蠕变柔量(式(6)).

对于黏弹性材料, 纳米压痕测试接触深度 h_c 和压痕力 P 之间的演化关系可表示为^[37]

$$\sqrt{A_c} h_c = \frac{2(1-\nu^2)}{\sqrt{\pi}} \int_0^t J(t-\xi) \frac{dP}{d\xi} d\xi, \quad (16)$$

式中, A_c 为纳米压痕针尖投影接触面积. 对于式(6)所述的三元件模型, 接触深度 h_c 与压痕力 P 之间的关系可表示为

$$\sqrt{A_c} h_c = \frac{2(1-\nu^2)}{\sqrt{\pi}} \times \int_0^t \left(\frac{1}{E_1(p)} + \frac{1}{E_2(p)} \left(1 - e^{-\frac{t-\xi}{\tau_2}} \right) \right) \frac{dP}{d\xi} d\xi. \quad (17)$$

本研究通过纳米压痕试验表征不同转化率下材料的黏弹性参量, 进而确定材料固化过程中材料蠕变柔量动态演化过程. 将未固化的材料注入由玻璃盖片和高度为0.2 mm的聚四氟乙烯垫片组成的模具中. 透明模具中样品分别在不同光照强度(150、500 mW/cm²)下固化不同时间(0.5、1、5、10、15 s), 得到不同转化

率样品。固化完成后, 立即对样品进行纳米压痕测试, 测试采用力控制模式, 由5 s线性加载、5 s卸载和200 s 保载时间组成, 确定材料蠕变柔量与转化率之间的关系。

3 结果与讨论

3.1 模型参数的确定

为提升有限元方法求解涂层材料收缩应力的效率, 本文通过拟合实验数据, 将聚合转化率、温度变化、聚合收缩和力学性能的动态演化代入用户子程序。

基于Hill三参数非线性回归公式, 转化率的实时演化可表示为^[38]

$$p(t) = \frac{at^b}{c^b + t^b}, \quad (18)$$

式中, a 、 b 、 c 为拟合参数。材料转化率实时发展曲线如图2(a)所示。在固化反应初期, 单体分子间结合和分子链间交联快速进行, 并且未反应的单体自由度较高, 材料转化率迅速增加。随着交联反应的继续进行, 形成的交联网络开始限制未反应单体的进一步扩散, 材料转化率发展速度降低, 约在20 s时, 转化率达到饱和状态。红外光谱测试技术通过计算特征官能团(例如C=C双键)初始吸收峰面积和固化后残余吸收峰面积的比值计算转化率, 转化率定义为固化单体与所有单体的比值。由于光固化材料内部交联结构对单体自由度的限制, 材料内部单体并不能完全反应, 因此采用近红外光谱测试技术得到转化率低于100%。然而, 本文DSC方法中的转化率是以材料当前释放的热量与其完全固化时释放热量的比值进行计算, 可认为是当前固化单体与材料完全固化时已固化单体的比例, 最高可达到

100%。

材料固化过程中的温度变化受到光固化反应速率的影响, 光辐照对材料温度影响较小, 因此材料固化过程中的温度变化可以通过转化率对时间一阶导数进行拟合。材料固化过程中温度变化的实时发展曲线如图2(b)所示, 拟合结果与实验数据一致, 拟合曲线可以有效捕捉光固化过程中温度变化的演变。不同转化率下材料聚合收缩曲线如图2(c)所示, 随着材料转化率的增加, 未反应单体逐渐转化为交联结构, 单体间的间距减小, 材料聚合收缩不断增加, 当材料转化率趋于稳定后, 材料单体不再发生反应, 材料体积不再收缩。

不同转化率下材料的纳米压痕接触深度的实时发展曲线如图3(a)所示。随着材料转化率的不断增加, 材料刚度不断建立, 因此, 在同一压痕力作用下, 纳米压痕接触深度随转化率的增加不断减小。纳米压痕实验的加载过程可以分为两部分: 第一部分是以恒定的加载速率进行斜坡加载, 直至达到峰值载荷; 第二部分是保持加载恒定。将上述加载过程带入式(17), 可得材料接触参数($h_c\sqrt{A_c}$)随时间变化关系:

$$h_c\sqrt{A_c} = \begin{cases} \frac{2(1-\nu^2)P}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{t_c} \left(\frac{1}{E_1} t + \frac{1}{E_2} \left(t - \tau_2 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right) \right) \right) + \frac{t^2}{2\eta_1} & t_c > t \geq 0, \\ \frac{2(1-\nu^2)P}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \left(1 - \frac{\tau_2}{t_c} e^{-\frac{t}{\tau_2}} \left(e^{\frac{t_c}{\tau_2}} - 1 \right) \right) \right) + \frac{1}{\eta_1} \left(t - \frac{t_c}{2} \right) & t \geq t_c, \end{cases} \quad (19)$$

其中, t_c 是线性斜坡加载时间。三元件模型接触参数的实时发展曲线如图3(b)所示, 模型预测结果与实验结果

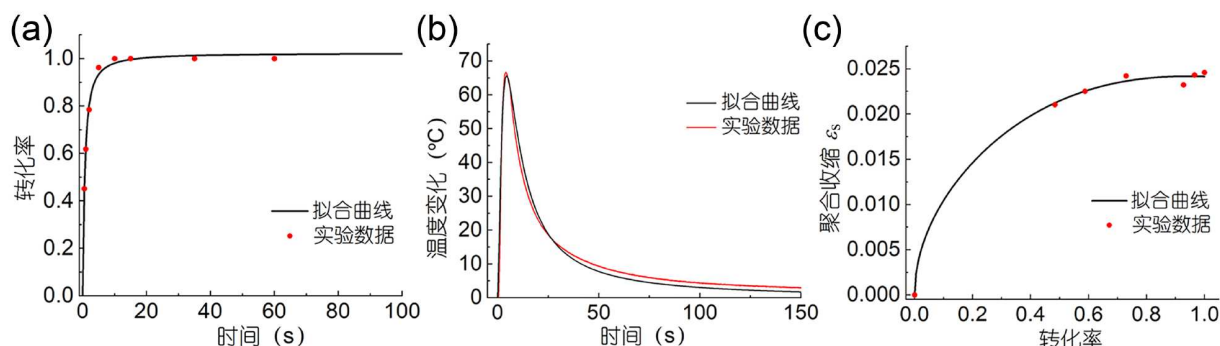


图2 材料转化率(a)和温度变化(b)的实时发展曲线; (c) 材料聚合收缩与转化率之间的关系

Figure 2 Real-time development of the degree of conversion (a) and temperature change (b); (c) relationship between polymerization shrinkage and the degree of conversion

在开始阶段误差较大. 材料的黏弹性性能通过纳米压痕试验进行表征. 纳米压头针尖区域因加工缺陷并非完整的三棱锥形状, 面积函数对压头形状的捕捉误差是造成图3(b)初始阶段误差的主要原因. 此外, 材料在未完全固化的情况下硬度较低, 使用较大的压痕力会导致压痕深度过大, 影响实验结果. 因此, 本研究的表征压痕力(100 μN)较小. 然而, 较小的压痕力对设备的稳定性要求更高. 实验中, 初始压痕力随时间变化与预设值存在一定延迟, 进一步加大了图3(b)实验结果与理论预测的误差. 但整体上, 三元件模型可以准确捕捉材料不同转化率下的力学性能. 通过实验结果和理论预测的对比, 确定了材料在不同转化率下的力学参数 $E_1(p)$ 、 $E_2(p)$ 和 $\eta_2(p)$.

使用式(7)分别拟合 $E_1(p)$ 、 $E_2(p)$ 和 $\eta_2(p)$ 与转化率的关系, 确定拟合参数 E_a 、 E_b 和 η_0 . 三元件模型中 $E_1(p)$ 、 $E_2(p)$ 和 $\eta_2(p)$ 随转化率变化曲线如图4所示. 理论预测曲线与实验测试结果一致, 表明该理论模型可以准确捕

捉材料固化过程中力学行为.

3.2 约束刚度对收缩应力演化的影响

不同约束刚度下光固化薄膜的收缩应力发展如图5(a)所示. 薄膜材料的收缩应力随着约束刚度的增加不断增加, 测试结果附近的阴影区表示该测试结果的测量误差. 当材料约束刚度较大时, 实验数据误差相对较大. 这是因为较大约束刚度条件下, 悬臂梁由于收缩应力而产生的变形较小, 任何微小的环境扰动都会对测试结果产生较大的影响.

不同约束刚度下薄膜材料收缩应力仿真结果与测量结果的对比如图5(b)所示, 两者结果基本一致, 表明该有限元模型可以准确捕捉约束刚度对材料收缩应力的影响. 在10 N/mm约束刚度下, 材料的收缩应力为0.02621 MPa, 在5000 N/mm约束刚度下, 收缩应力增大至0.74985 MPa, 增加28.6倍. 然而, 薄膜材料的约束刚度从10 N/mm增加到5000 N/mm, 刚度增加了500倍,

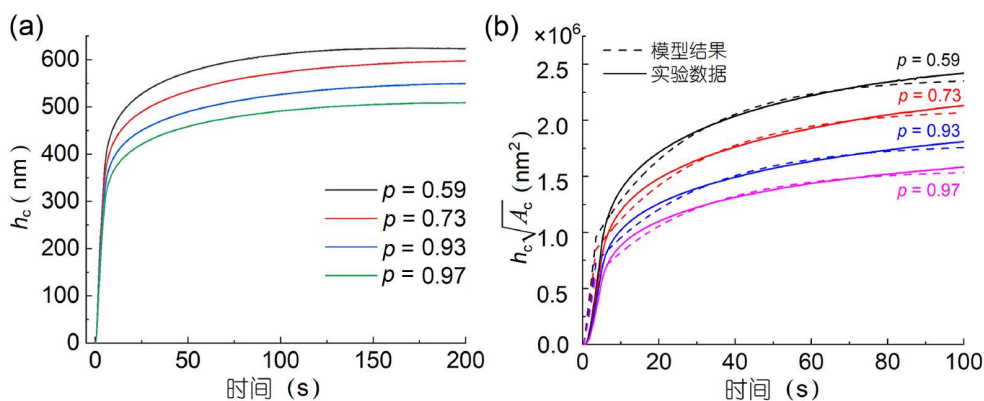


图3 (a) 不同转化率下材料的纳米压痕接触深度的实时发展曲线; (b) 三元件模型下接触参数的实时发展曲线

Figure 3 (a) Real-time development of nanoindentation contact depth under different degrees of conversion; (b) real-time development of contact parameters based on the three-element viscoelastic model

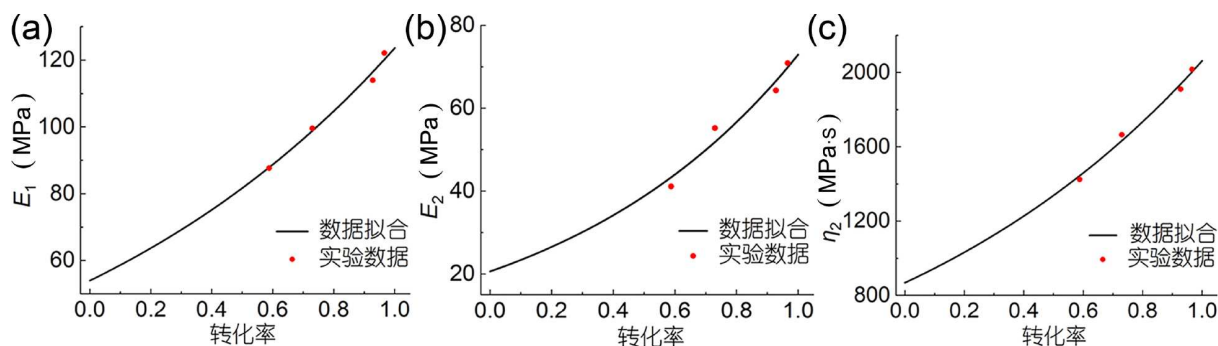


图4 三元件黏弹性模型的(a) $E_1(p)$ 、(b) $E_2(p)$ 和(c) $\eta_2(p)$ 随转化率的变化曲线

Figure 4 Evolution of (a) $E_1(p)$, (b) $E_2(p)$, and (c) $\eta_2(p)$ of the three-element viscoelastic model with respect to the degree of conversion

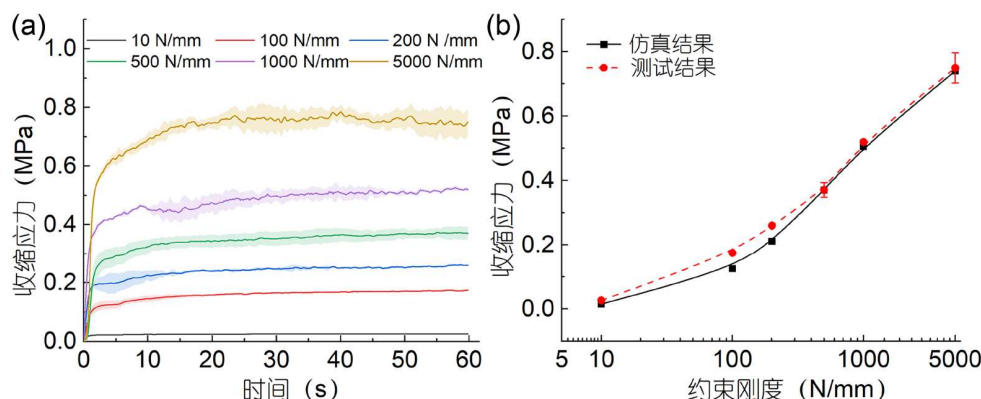


图 5 不同约束刚度下样品收缩应力的实时演化(a)和最终值(b)

Figure 5 Real-time development (a) and final magnitude (b) of the shrinkage stress at various constraint stiffnesses

材料收缩应力增量与约束刚度增量呈现非线性变化。材料聚合初期的黏性流动有助于补偿由聚合收缩引起的形变，这种应力缓解机制影响了约束刚度与收缩应力之间的线性关系。因此，传统上通过简单地将聚合收缩与约束刚度相乘来预测收缩应力的方法并不准确，通常会过高估计实际的收缩应力^[39]。

3.3 薄膜厚度对收缩应力演化的影响

为进一步验证测试平台对薄膜样品厚度控制的精准性，采用高分辨率光学显微镜对固化薄膜样品进行了切片测量。光学显微镜测量结果如图6所示，对于200 μm 厚度的薄膜样品，材料完全固化后的厚度为197.85 μm 。固化过程中，聚合收缩会导致薄膜材料体

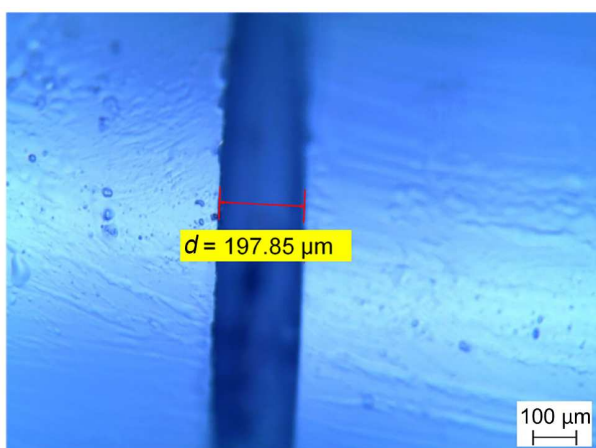


图 6 200 μm 厚度薄膜的光学显微镜表征结果

Figure 6 Optical microscopy characterization of photopolymerized thin films with 200 μm thickness

积略有减小，因此固化后的最终厚度稍微小于设定的初始厚度。

不同厚度光固化材料的收缩应力演化曲线如图7(a)所示。收缩应力测试平台能够实现对较薄材料(100 μm)固化过程中收缩应力的高精度实时监测。随着薄膜样品厚度的增加，材料的收缩应力逐渐增大。然而，当样品厚度超过500 μm 时，其收缩应力在初期增长的速率显著减缓。这是由于紫外光无法完全穿透较厚的样品，固化反应以逐层聚合的方式进行，这种聚合方式降低了材料收缩应力的积累速度^[40]。相比之下，较薄样品因其较高的光透过性，能够在固化初期快速完成全面聚合，因此其初期收缩应力的增长速率较高。这一现象表明，薄膜厚度是影响光固化薄膜应用性能的关键因素。在实际应用中，应合理控制薄膜的厚度，以避免过厚的薄膜在固化过程中底层固化不完全，从而影响材料的力学性能和使用寿命。此外，对于较厚的薄膜材料，应该适当延长辐照时间，确保材料能够完全固化。不同厚度薄膜的实验测量与理论预测的最终收缩应力如图7(b)所示。实验过程中，样品的固化是通过下玻璃棒传递的光引发的。然而，固化光与玻璃棒之间的相对位置通过肉眼观察并进行手动调节，每组实验测试过程中样品受到的固化光强存在少许差异，导致图7(b)测试结果与理论预测间有一定误差。为确保实验的重复性和结果的准确性，我们将使用光纤连接下玻璃棒的末端与固化光源，确保每次实验中材料所接受的固化光强度保持一致。尽管仿真结果与实验测试结果存在一定误差，总体上有有限元模型能够较好地预测不同厚度下收缩应力的最终值。本研究所用材料为不透明材

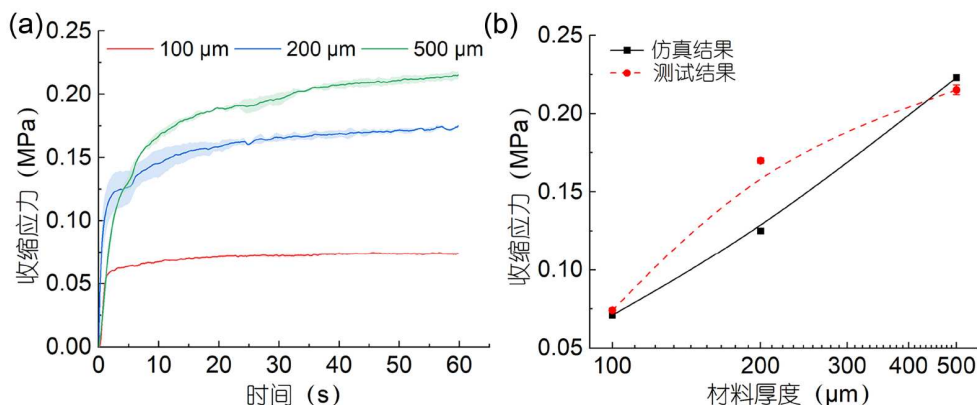


图7 不同厚度的光固化薄膜收缩应力的实时发展曲线(a)和最终值(b)

Figure 7 Real-time development (a) and final magnitude (b) of the shrinkage stress at various thicknesses

料,当样品厚度较大(如超过500 μm)时,固化光难以完全穿透样品,容易出现固化不均匀的情况.而有限元模型假定材料在厚度方向固化均匀,因此对于较厚样品,该模型无法准确预测收缩应力.此外,本研究已经建立了材料属性与转化率之间的关系,通过实时测量材料固化过程中的温度和转化率的变化曲线,模型能够对固化不完全情况下的收缩应力进行有效预测.

尽管本文报道的收缩应力测试装置能够实现对薄膜样品固化过程中收缩应力的准确测量,但也存在一定的限制.首先,本研究仅能实现对样品厚度方向收缩应力的直接测量,无法得到垂直于厚度方向的应力.然而,通过有限元仿真,能够对样品内部的三维收缩应力,包括厚度方向和垂直于厚度方向的应力,进行全面预测.其次,实验中样品的水平方向尺寸和形状固定为直径2.5 mm的圆饼状,未进一步探讨样品尺寸和形状对收缩应力的影响.根据以往研究^[31],样品水平方向的尺寸和形状会显著影响收缩应力.例如,在高刚度约束条件下,水平方向面积越大,收缩应力越大;而在低刚度约束条件下,水平方向面积越大,收缩应力越小.样品厚度方向的形貌起伏也会影响收缩应力的分布.为减小厚度起伏对实验结果的影响,对玻璃棒的上下表面进行了高精度抛光处理,以确保样品厚度的均匀性.最后,本文报道的收缩应力测试装置主要适用于微米级厚度样品的收缩应力测量.当样品尺寸从微米尺度缩小至纳米尺度时,样品厚度方向的收缩量也随之缩小至纳米级别.实验装置中的电容式位移传感器的动态分辨率约为10 nm,由于悬臂梁的机械稳定性以及环境噪声的限制,目前的装置难以精确测量纳米尺度样品

的收缩应力.尽管有限元仿真可用于预测纳米级样品的收缩应力,但当样品尺寸缩小至纳米尺度时,材料的力学行为可能因尺寸效应而发生显著改变,例如表现出更强的界面效应或非线性行为,这些尺寸效应未在当前有限元模型中考虑.

4 结论

针对光固化薄膜收缩应力实验测量和仿真预测面临的挑战,本文基于悬臂梁原理结合高精度位移传感方法,搭建了薄膜材料聚合收缩应力测试平台.基于三维黏弹性理论,发展了准确预测薄膜材料收缩应力的仿真方法.以紫外光固化材料为实验材料,探究了约束刚度和样品厚度对收缩应力演化的影响,并验证了仿真模型的准确性.结果表明,所建立的有限元仿真模型能够精确捕捉不同约束刚度和样品厚度条件下薄膜材料的收缩应力.随着约束刚度的增加,收缩应力不断增大,但收缩应力的增加量(0.02621 MPa增加到0.74985 MPa,增大28.6倍)远小于约束刚度的增加量(10 N/mm增加到5000 N/mm,增大500倍).收缩应力与约束刚度间呈现非线性变化,因此通过聚合收缩与约束刚度相乘的方法预测收缩应力是不准确的.此外,收缩应力随着薄膜厚度的增加而不断增大,但当薄膜厚度过大时,材料逐层固化,薄膜收缩应力演化速度变缓.因此,合理控制薄膜厚度、增强辐照时间是确保薄膜材料服役质量的关键.本文提出的实验与仿真方法不仅实现了对不同工况下薄膜收缩应力演化的准确测量与预测,也为揭示光固化薄膜收缩应力的演化机制和优化光固化产物的力学性能提供了指导.

参考文献

- 1 Tumbleston J R, Shirvanyants D, Ermoshkin N, et al. Continuous liquid interface production of 3D objects. *Science*, 2015, 347: 1349–1352
- 2 Braun D. Origins and development of initiation of free radical polymerization processes. *Int J Polym Sci*, 2009, 2009: 1–10
- 3 Wu J, Zhao Z, Hamel C M, et al. Evolution of material properties during free radical photopolymerization. *J Mech Phys Solids*, 2018, 112: 25–49
- 4 Algamaiah H, Silikas N, Watts D C. Polymerization shrinkage and shrinkage stress development in ultra-rapid photo-polymerized bulk fill resin composites. *Dent Mater*, 2021, 37: 559–567
- 5 Lu B, Xiao P, Sun M, et al. Reducing volume shrinkage by low-temperature photopolymerization. *J Appl Polym Sci*, 2007, 104: 1126–1130
- 6 Sun G, Wu X, Liu R. A comprehensive investigation of acrylates photopolymerization shrinkage stress from micro and macro perspectives by real time MIR-photo-rheology. *Prog Org Coatings*, 2021, 155: 106229
- 7 Zhou H, Sang X, Luo J, et al. Study on the influence of monofunctional monomer structure on the adhesion of UV-cured coatings (in Chinese). *Paint Coat Ind*, 2021, 51: 18–24 [周海军, 桑欣欣, 罗静, 等. 单官能度单体结构对光固化涂层附着力的影响. *涂料工业*, 2021, 51: 18–24]
- 8 Kawada T, Nakayama Y, Zheng C, et al. A novel photocurable insulator material for autonomic nerve activity recording. *Biomaterials*, 2002, 23: 3169–3174
- 9 Bowen R L. Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues. VI. Forces developing in direct-filling materials during hardening. *J Am Dent Assoc*, 1967, 74: 439–445
- 10 Feilzer A J, De Gee A J, Davidson C L. Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration. *J Dent Res*, 1987, 66: 1636–1639
- 11 Alster D, Feilzer A J, de Gee A J, et al. Polymerization contraction stress in thin resin composite layers as a function of layer thickness. *Dent Mater*, 1997, 13: 146–150
- 12 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 Mater Sci-Mater Med*, 2004, 15: 1097–1103
- 13 Lu H, Stansbury J W, Dickens S H, et al. Probing the origins and control of shrinkage stress in dental resin composites. II. Novel method of simultaneous measurement of polymerization shrinkage stress and conversion. *J Biomed Mater Res*, 2004, 71B: 206–213
- 14 Min S H, Ferracane J, Lee I B. Effect of shrinkage strain, modulus, and instrument compliance on polymerization shrinkage stress of light-cured composites during the initial curing stage. *Dent Mater*, 2010, 26: 1024–1033
- 15 Park J, Ferracane J. Measuring the residual stress in dental composites using a ring slitting method. *Dent Mater*, 2005, 21: 882–889
- 16 Yamamoto T, Kubota Y, Momoi Y, et al. Polymerization stresses in low-shrinkage dental resin composites measured by crack analysis. *Dent Mater*, 2012, 28: e143–e149
- 17 Perry A J, Sue J A, Martin P J. Practical measurement of the residual stress in coatings. *Surf Coat Tech*, 1996, 81: 17–28
- 18 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. *Macromolecules*, 2000, 33: 6970–6976
- 19 Ausiello P, Apicella A, Davidson C L. Effect of adhesive layer properties on stress distribution in composite restorations—a 3D finite element analysis. *Dent Mater*, 2002, 18: 295–303
- 20 Jansen K M B, de Vreugd J, Ernst L J. Analytical estimate for curing-induced stress and warpage in coating layers. *J Appl Polym Sci*, 2012, 126: 1623–1630
- 21 Priesnitz K, Sinke J, Benedictus R. On the simulation of panel distortions due to hot curing adhesives. *Int J Solids Struct*, 2014, 51: 2470–2478
- 22 Li D, Li X, Dai J. Process modelling of curing process-induced internal stress and deformation of composite laminate structure with elastic and viscoelastic models. *Appl Compos Mater*, 2018, 25: 527–544
- 23 Li J, Zhu W, Li Y, et al. Numerical study on curing-induced residual stress and deformation of adhesively bonded sandwich structures of dissimilar materials. *Int J Adv Manuf Technol*, 2022, 120: 1189–1201
- 24 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. *Dent Mater*, 2011, 27: 899–905
- 25 Wang Z, Landis F A, Giuseppetti A A M, et al. Simultaneous measurement of polymerization stress and curing kinetics for photo-polymerized composites with high filler contents. *Dent Mater*, 2014, 30: 1316–1324
- 26 Wang K, Ni K, Li B, et al. Coupled tests of shrinkage stress and polymerization kinetics during photopolymerization (in Chinese). *J Exp Mech*, 2021, 36: 317–324 [王琨, 倪克, 李蓓, 等. 光固化收缩应力和聚合动态的耦合测试研究. *实验力学*, 2021, 36: 317–324]
- 27 Ma H, Gao X, Reddy J. A microstructure-dependent Timoshenko beam model based on a modified couple stress theory. *J Mech Phys Solids*, 2008, 56: 3379–3391
- 28 Lee H J, Kim H, Kim T S, et al. Adhesive-free PDMS/PUA bilayer using selective photopolymerization for transparent, attachable, and wearable triboelectric nanogenerator. *Nano Energy*, 2024, 121: 109274

- 29 Zhan L, Wang S, Qu S, et al. A new micro–macro transition for hyperelastic materials. *J Mech Phys Solids*, 2023, 171: 105156
- 30 Zhu H, Yang X, Genin G M, et al. Modeling the mechanics, kinetics, and network evolution of photopolymerized hydrogels. *J Mech Phys Solids*, 2020, 142: 104041
- 31 Wang K, Wang Z. Shrinkage stress evolution during photopolymerization: Theory and experiments. *J Mech Phys Solids*, 2023, 178: 105350
- 32 Sarkar S, Baker P J, Chan E P, et al. Quantifying the sensitivity of the network structure and properties from simultaneous measurements during photopolymerization. *Soft Matter*, 2017, 13: 3975–3983
- 33 Zarrelli M, Skordos A A, Partridge I K. Toward a constitutive model for cure-dependent modulus of a high temperature epoxy during the cure. *Eur Polym J*, 2010, 46: 1705–1712
- 34 Guimarães B S S, Guiguer E L, Bianchi O, et al. Non-isothermal cure kinetics of an anhydride-cured cycloaliphatic/aromatic epoxy system in the presence of a reactive diluent. *ThermoChim Acta*, 2022, 717: 179351
- 35 Hoyle C E, Chawla C P, Kang D, et al. Medium effects on the polymerization efficiency of a cholesteryl-bearing methacrylate monomer. *Macromolecules*, 1993, 26: 758–763
- 36 Goujon N, Dumée L F, Byrne N, et al. Impact of comonomer chemistry on phase behavior of polymerizable lyotropic ionic liquid crystals: A pre- and post-polymerization study. *Macro Chem Phys*, 2018, 219: 1800307
- 37 Oyen M L. Spherical indentation creep following ramp loading. *J Mater Res*, 2005, 20: 2094–2100
- 38 Li W, Wang K, Wang Z, et al. Optimal resin monomer ratios for light-cured dental resins. *Heliyon*, 2022, 8: e10554
- 39 Wang Z, Chiang M Y M. Correlation between polymerization shrinkage stress and C-factor depends upon cavity compliance. *Dent Mater*, 2016, 32: 343–352
- 40 Wang K, Li B, Ni K, et al. Optimal photoinitiator concentration for light-cured dental resins. *Polym Testing*, 2021, 94: 107039

Summary for “光固化薄膜收缩应力的测试方法与演化机制研究”

Measurement and mechanism of the shrinkage stress evolution for photopolymerized thin films

Kun Wang¹, Lei Bao¹, Xiaokai Xue¹ & Zhengzhi Wang^{1,2*}

¹ Department of Engineering Mechanics, School of Civil Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China

² Shenzhen Research Institute, Wuhan University, Shenzhen 518052, China

* Corresponding author, E-mail: zhengzhi.wang@whu.edu.cn

Photopolymerized thin films are widely used in surface coatings, adhesives, biomedicine and other applications, thanks to their incomparable advantages such as rapid reaction, spatial and temporal controllability, and being economical and environment-friendly. However, during photopolymerization, the polymerization-induced volumetric shrinkage generates undesired shrinkage stress within the material and at its interfaces. This undesired shrinkage stress can adversely affect the material properties, such as coating cracking and bonded component deformation. Therefore, accurately measuring and predicting shrinkage stress evolution in photopolymerized thin films are crucial for optimizing material performance and improving the service life. To address the challenges in the experimental measurement and simulation prediction of the shrinkage stress in thin films, this study developed a real-time shrinkage stress measurement instrument setup based on the cantilever beam theory, integrated with light source and displacement control systems. Additionally, a finite element method based on three-dimensional viscoelastic theory was developed to predict shrinkage stress in thin films accurately.

The influence of constraint stiffness and sample thickness on shrinkage stress was systematically investigated using ultraviolet photopolymerized materials, and the accuracy of the finite element method was validated. The results indicated that the experimental setup demonstrated its ability to precisely control both the constraint stiffness and the thickness of the samples, allowing for accurate real-time measurement of shrinkage stress under different conditions. Meanwhile, the finite element method could accurately predict shrinkage stress under varying levels of constraint stiffness and film thickness. It was observed that shrinkage stress increased with constraint stiffness. However, the increase in shrinkage stress (from 0.02621 MPa to 0.74985 MPa, representing a 28.6-fold increase) was much smaller than the increase in constraint stiffness (from 10 N/mm to 5000 N/mm, a 500-fold increase), indicating a nonlinear relationship between shrinkage stress and constraint stiffness. This suggested that simply predicting shrinkage stress by multiplying polymerization shrinkage by constraint stiffness is inaccurate. Additionally, the shrinkage stress increased with the sample thickness. However, when the thickness of the material exceeded a certain threshold (500 μm), a stratified photopolymerization process occurred, slowing the development of shrinkage stress. This phenomenon indicated that the film thickness was a critical factor influencing the performance of photopolymerized thin films. In practical applications, it was essential to control the film thickness appropriately to avoid incomplete curing at the bottom layers of thin films, which could negatively affect the mechanical properties and durability of materials.

The experimental and simulation methods proposed in this study not only enable precise measurement and prediction of shrinkage stress evolution under various conditions, but also provide a deeper understanding of the influence of factors such as constraint stiffness and sample thickness on shrinkage stress evolution. Controlling film thickness and extending irradiation time are crucial for ensuring the service quality of photopolymerized thin films. These insights offer valuable scientific support for the use of photopolymerized thin films in applications, such as surface coatings, adhesives, biomedicine, and other applications.

photopolymerized thin films, polymerization shrinkage stress, experimental method and instrument setup, finite element method

doi: [10.1360/TB-2024-1280](https://doi.org/10.1360/TB-2024-1280)