

私立東海大學化學工程研究所  
碩士論文

指導教授：何志松 博士

紫外光硬化丙烯酸酯之研究



研究生：王沛雯 撰

中華民國九十九年七月

## 致謝

在這充實的兩年研究所生涯中，我最要感謝的是我的指導教授何志松老師，在這兩年來對我的悉心指導，在我遇到瓶頸時，總是能適時的給我意見、引導我，使我能夠順利突破挫折，完成我的研究，並且完成這本論文。

此外，我要特別感謝德淵公司的鄭玉慧小姐，提供我實驗的樣品及資訊。感謝薄膜實驗室的所有成員，在有困難時互相幫忙，並提出寶貴的意見及看法；大家也常一起聚餐，提供我一個很歡樂的環境。感謝維廷學長在我有問題時，總是能夠跟我一起想辦法解決，並告訴我他以前的經驗，讓我得到很大的幫助；感謝小隆在論文方面能跟我互相討論，陪我寫論文寫到很晚，使我的論文結構更加完整；感謝冠逢學長在我努力寫論文的時候，幫我加油打氣；也感謝系上所有幫過我的人，因為有你們我才能完成我的論文。

最後，我要感謝我的父母，因為你們全力的支持和鼓勵，使我能夠完成研究所的學業，感謝你們這二十多年來的栽培，才会有今日的我；還有各位同學們的關心，希望大家畢業以後都可以發展的很順利，讓我們以後再一起重溫學生時代的回憶。

## 摘要

本研究是利用 UV-A 波段之紫外光來固化不同成份及不同組成的樹脂。照光時間為 20 分鐘，在持續通入氮氣的環境中，使樣品完全硬化。

在固定光起始劑含量為 1 wt. % 而改變寡聚物和單體比例時，除了添加寡聚物 80MFA 的最大裂解溫度會隨寡聚物比例增加下降之外，其餘寡聚物的最大裂解溫度皆不會隨著比例的改變而改變；無論是添加哪種寡聚物，其熱膨脹係數皆不會因為寡聚物比例的增加而有明顯的改變；除了添加寡聚物 3000A 之樹脂的玻璃轉化溫度會隨寡聚物比例增加而稍微上升之外，其餘樹脂之玻璃轉化溫度並不受改變寡聚物和單體比例影響。

而固定寡聚物和單體含量而改變光起始劑含量時，無論使用何種寡聚物，增加光起始劑的含量，最大裂解溫度皆不受影響；且熱膨脹係數皆無明顯的變化；而玻璃轉化溫度除了添加寡聚物 3000A 之樹脂會隨光起始劑含量增加而稍微下降之外，其餘樹脂皆不受光起始劑改變的影響。

測量表面粗糙度時，除了 3000A 樹脂之外，每種樣品的粗糙度大約都在 0.3~0.8 nm 上下，平均粗糙度都相當小，表示薄膜塗佈的相當均勻。

## Abstract

The UV-A ultraviolet was applied to cure acrylate resins which are composed of different components and different compositions, respectively. The samples were completely cured at a fixed UV-exposure time of 20 minutes under a circulating nitrogen atmosphere during UV irradiating.

When the photoinitiator content was fixed at 1 wt. % and the ratio between oligomers and monomers changed, the temperatures of maximum rate of degradation of the resins with 80MFA oligomer decreased with increasing oligomer percentage. No matter which oligomer is used, the coefficients of thermal expansion of the samples remain constant while the oligomer percentage increases. The glass transition temperatures of the samples with 3000A oligomer increase slightly with increasing oligomer percentage.

When the photoinitiator content increased and the amounts of oligomers and monomers were fixed, the temperatures of maximum rate of degradation and the coefficients of thermal expansion of the resins didn't change regardless of which oligomer is used. The glass transition temperatures of the samples with 3000A oligomer decrease slightly with increasing amount of photoinitiator.

Except for the resins with 3000A oligomer, the average surface roughness of the other samples are about 0.3 ~ 0.8 nm, which are quite small, indicating a uniform coating.

# 目錄

摘要 .....	I
ABSTRACT .....	II
目錄 .....	III
圖目錄 .....	VIII
表目錄 .....	XVI
第一章緒論 .....	1
1-1 前言 .....	1
1-2 研究目的與動機 .....	6
第二章文獻回顧 .....	7
2-1 紫外光硬化樹脂的介紹 .....	7
2-2 紫外光硬化樹脂的主要成分 .....	9
2-2-1 寡聚物(oligomers) .....	9
2-2-1-1 環氧丙烯酸酯 (epoxy acrylates) .....	9

2-2-1-2 胺酯丙烯酸酯 (urethane acrylates) -----	11
2-2-1-3 聚酯丙烯酸酯 (polyester acrylates) -----	11
2-2-2 反應性單體(reactive monomer) -----	14
2-2-2-1 單官能基單體 -----	14
2-2-2-2 雙官能基單體 -----	14
2-2-2-3 多官能基單體 -----	15
2-2-3 光起始劑(photoinitiator) -----	18
2-2-3-1 自由基反應型光起始劑 -----	18
2-2-3-2 陽離子反應型光起始劑 -----	19
2-2-4 添加劑 -----	20
2-2-5 溶劑 -----	21
2-2-6 助劑 -----	21
2-2-7 染、顏料 -----	21
2-3 光硬化原理 -----	22
2-3-1 紫外線的化學反應 -----	22
2-3-2 光硬化反應機構 -----	24
2-3-2-1 自由基型聚合反應 -----	24
2-3-2-2 陽離子型聚合反應 -----	28

2-4 影響硬化之因素 .....	30
2-4-1 UV 燈源之強度、波長 .....	30
2-4-2 熱 .....	31
2-4-3 氧阻聚 .....	33
2-4-4 非活性氣體 .....	33
2-4-5 塗膜之厚度 .....	34
2-4-6 寡聚物本身的性質 .....	34
2-4-7 光起始劑之含量 .....	34
2-4-8 輻射設備 .....	35
2-5 光固化技術的應用 .....	36
2-5-1 光固化油墨 .....	36
2-5-2 光固化黏著劑 .....	36
2-5-3 光致抗蝕劑 .....	37
2-5-4 雷射立體成型 .....	37
第三章實驗藥品、設備及方法 .....	38
3-1 實驗藥品 .....	38
3-2 實驗設備 .....	42
3-3 分析方法 .....	43

3-3-1 FT-IR 分析 .....	43
3-3-2 TGA 分析 .....	44
3-3-3 TMA 分析 .....	45
3-3-4 DSC 分析 .....	46
3-3-5 AFM 分析 .....	47
第四章結果與討論 .....	48
4-1 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)分析 .....	48
4-1-1 改變寡聚物和單體比例之FTIR 分析 .....	48
4-1-2 改變光起始劑含量之FTIR 分析 .....	58
4-2 熱重分析儀(TGA)分析 .....	67
4-2-1 改變寡聚物和單體比例之TGA 分析 .....	67
4-2-2 改變光起始劑含量之TGA 分析 .....	78
4-3 熱機械分析儀(TMA)分析 .....	88
4-3-1 改變寡聚物和單體比例之TMA 分析 .....	88
4-3-2 改變光起始劑含量之TMA 分析 .....	101
4-4 熱示差掃描卡計(DSC)分析 .....	112
4-4-1 改變寡聚物和單體比例之DSC 分析 .....	112

4-4-2 改變光起始劑含量之DSC 分析 .....	121
4-5 原子力顯微鏡(AFM)分析 .....	130
4-5-1 改變寡聚物和單體比例之AFM 分析 .....	130
4-5-2 改變光起始劑含量之AFM 分析 .....	142
第五章結論 .....	153
5-1 改變寡聚物和單體比例 .....	154
5-2 改變光起始劑含量 .....	156
第六章參考文獻 .....	158

# 圖目錄

圖1-1 電磁波圖譜 .....	4
圖2-1 雙酚A 環氧樹脂與丙烯酸合成而得雙酚A 環氧丙烯酸酯 -	10
圖2-2 URETHANE ACRYLATE .....	11
圖2-3 各類寡聚物物性比較 .....	12
圖2-4 光硬化樹脂之聚合反應程序 .....	27
圖2-5 陽離子光起始劑照光光解反應 .....	29
圖2-6 質子酸催化環氧基的開環聚合 .....	29
圖2-7 EPOCRYL 370 .....	32
圖2-8 兩種反射器的示意圖 .....	35
圖3-1 單體(HDDA)結構圖 .....	40
圖3-2 光起始劑結構 .....	40
圖3-3 FT-IR 分析步驟 .....	43

圖3-4 TGA 分析步驟 .....	44
圖3-5 TMA 分析步驟 .....	45
圖3-6 DSC 分析步驟 .....	46
圖3-7 AFM 分析步驟 .....	47
圖4-1 (A)~(D) 改變寡聚物80MFA 與單體比例之樹脂，照光固化前 與固化後之FTIR 圖譜 .....	51
圖4-2 (A)~(D) 改變寡聚物3000A 與單體比例之樹脂，照光固化前 與固化後之FTIR 圖譜 .....	53
圖4-3 (A)~(D) 改變寡聚物CN981 與單體比例之樹脂，照光固化前 與固化後之FTIR 圖譜 .....	55
圖4-4 (A)~(D) 改變寡聚物CN975 與單體比例之樹脂，照光固化前與 固化後之FTIR 圖譜 .....	57
圖4-5 (E)~(I) 改變光起始劑含量之80MFA 樹脂，照光固化前與固 化後之FTIR 圖譜 .....	60

圖4-6 (E)~(I) 改變光起始劑含量之3000A 樹脂，照光固化前與固 化後之FTIR 圖譜 .....	62
圖4-7 (E)~(I) 改變光起始劑含量之CN981 樹脂，照光固化前與固 化後之FTIR 圖譜 .....	64
圖4-8 (E)~(I) 改變光起始劑含量之CN975 樹脂，照光固化前與固 化後之FTIR 圖譜 .....	66
圖4-9 (A)~(D)改變寡聚物80MFA 與單體比例之樹脂，照光固化後 之TGA 分析圖 .....	70
圖4-10 (A)~(D) 改變寡聚物3000A 與單體比例之樹脂，照光固化後 之TGA 分析圖 .....	72
圖4-11 (A)~(D) 改變寡聚物CN975 與單體比例之樹脂，照光固化後 之TGA 分析圖 .....	74
圖4-12 (A)~(D) 改變寡聚物CN981 與單體比例之樹脂，照光固化後 之TGA 分析圖 .....	76
圖4-13 添加不同寡聚物之樹脂的最大裂解溫度對寡聚物比例之比較 圖 .....	77

圖4-14 (E)~(I) 改變光起始劑含量之80MFA 樹脂，照光固化後之 TGA 分析圖 .....	80
圖4-15 (E)~(I) 改變光起始劑含量之3000A 樹脂，照光固化後之 TGA 分析圖 .....	82
圖4-16 (E)~(I) 改變光起始劑含量之CN975 樹脂，照光固化後之 TGA 分析圖 .....	84
圖4-17 (E)~(I) 改變光起始劑含量之CN981 樹脂，照光固化後之 TGA 分析圖 .....	86
圖4-18 添加不同寡聚物之樹脂的最大裂解溫度對光起始劑含量之比 較圖 .....	87
圖4-19 (A)~(D) 改變寡聚物3000A 與單體比例之樹脂，照光固化後 之TMA 分析圖 .....	91
圖4-20 (A)~(D) 改變寡聚物80MFA 與單體比例之樹脂，照光固化 後之TMA 分析圖 .....	93
圖4-21 (A)~(D) 改變寡聚物CN981 與單體比例之樹脂，照光固化後 之TMA 分析圖 .....	95

圖4-22 (A)~(D) 改變寡聚物CN975 與單體比例之樹脂，照光固化後 之TMA 分析圖 .....	97
圖4-23 添加3000A 之樹脂在寡聚物比單體比光起始劑為71：28：1 時之TMA 分析圖 .....	98
圖4-24 添加3000A 之樹脂在寡聚物比單體比光起始劑為71：28：1 時之DSC 分析圖 .....	98
圖4-25 添加不同寡聚物之樹脂的熱膨脹係數對寡聚物比例之比較圖 .....	100
圖4-26 含雙酚A 之樹脂照光固化之交聯結構示意圖 .....	100
圖4-27 (E)~(I) 改變光起始劑含量之3000A 樹脂，照光固化後之 TMA 分析圖 .....	104
圖4-28 (E)~(I) 改變光起始劑含量之80MFA 樹脂，照光固化後之 TMA 分析圖 .....	106
圖4-29 (E)~(I) 改變光起始劑含量之CN981 樹脂，照光固化後之 TMA 分析圖 .....	108

圖4-30 (E)~(I) 改變光起始劑含量之CN975 樹脂，照光固化後之 TMA 分析圖 .....	110
圖4-31 添加不同寡聚物之樹脂的熱膨脹係數對光起始劑含量之比較 圖 .....	111
圖4-32 (A)~(D) 改變寡聚物80MFA 與單體比例之樹脂，照光固化 後之DSC 分析圖 .....	115
圖4-33 (A)~(D) 改變寡聚物CN981 與單體比例之樹脂，照光固化後 之DSC 分析圖 .....	117
圖4-34 (A)~(D) 改變寡聚物CN975 與單體比例之樹脂，照光固化後 之DSC 分析圖 .....	119
圖4-35 添加不同寡聚物之樹脂的玻璃轉化溫度對寡聚物比例之比較 圖 .....	120
圖4-36 (E)~(I) 改變光起始劑含量之80MFA 樹脂，照光固化後之 DSC 分析圖 .....	124
圖4-37 (E)~(I) 改變光起始劑含量之CN981 樹脂，照光固化後之 DSC 分析圖 .....	126

圖4-38 (E)~(I) 改變光起始劑含量之CN975 樹脂，照光固化後之 DSC 分析圖 .....	128
圖4-39 添加不同寡聚物之樹脂的玻璃轉化溫度對光起始劑含量之比 較圖 .....	129
圖4-40 (A)~(D) 改變寡聚物80MFA 與單體比例之樹脂，照光固化 後之AFM 分析圖，掃描範圍 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ .....	133
圖4-41 (A)~(D) 改變寡聚物3000A 與單體比例之樹脂，照光固化後 之AFM 分析圖，掃描範圍 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ .....	135
圖4-42 (A)~(D) 改變寡聚物CN981 與單體比例之樹脂，照光固化後 之AFM 分析圖，掃描範圍 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ .....	137
圖4-43 (A)~(D) 改變寡聚物CN975 與單體比例之樹脂，照光固化後 之AFM 分析圖，掃描範圍 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ .....	139
圖4-44 添加不同寡聚物之樹脂旋轉塗佈照光硬化後，其平均粗糙度 對寡聚物比例之比較圖 .....	141
圖4-45 (E)~(I)為改變光起始劑含量之80MFA 樹脂，在照光固化後 由AFM 分析所測得的結果，掃描範圍 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ .....	144

圖4-46 (E)~(I)為改變光起始劑含量之3000A 樹脂，在照光固化後由AFM 分析所測得的結果，掃描範圍 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ -----	146
圖4-47 (E)~(I)為改變光起始劑含量之CN981 樹脂，在照光固化後由AFM 分析所測得的結果，掃描範圍 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ -----	148
圖4-48 (E)~(I)為改變光起始劑含量之CN975 樹脂，在照光固化後由AFM 分析所測得的結果，掃描範圍 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ -----	150
圖4-49 添加不同寡聚物之樹脂旋轉塗佈照光硬化後，其平均粗糙度對光起始劑含量之比較圖 -----	152

# 表目錄

表1-1 紫外光硬化型塗料及溶劑型塗料的比較 .....	5
表2-1 寡聚物種類與特性 .....	13
表2-2 一般常用單體之特性 .....	17
表2-3 單體官能基數對於性能的影響 .....	17
表2-4 UV-A、UV-B、UV-C 三種波長的特徵與應用 .....	23
表2-5 UV 硬化溫度和玻璃轉化溫度 .....	32
表3-1 改變單體及寡聚物重量百分比之配方 .....	41
表3-2 改變光起始劑含量之配方 .....	41
表4-1 改變寡聚物與單體比例，添加3000A 樹脂之玻璃轉換溫度(TG) .....	99
表4-2 改變光起始劑含量，添加3000A 樹脂之玻璃轉換溫度(TG) .....	99
表4-3 改變寡聚物比例之樹脂在掃描範圍為 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ 的平均粗 糙度 .....	140
表4-4 改變光起始劑含量之樹脂在掃描範圍為 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ 的平均 粗糙度.....	151

# 第一章 緒論

## 1-1 前言

紫外光硬化(UV curing)技術，是由 1970 年代開始發展的綠色技術之一，其優點是製程可在常溫下進行反應、無有機溶劑的揮發、減少能源的浪費、提高交聯的密度、製程時間縮短、品質容易控制、提高生產效率和產量、所需的設備空間小...等<sup>[1,2]</sup>。

隨著環保意識抬頭，綠色科技及綠色化學的推動，依據樹脂的成分與硬化方式，紫外線硬化樹脂符合綠色化學的四項原則：

- (1)化學反應的產物應是無毒和環境友好的，
- (2)能量利用率應達到最高，
- (3)化學反應不需要溶劑，
- (4)化學反應可以在常溫、常壓下進行。

紫外光的波長範圍在10 nm~400 nm之間，又可分為遠程紫外光(< 200 nm)、中程紫外光(200~300 nm)和近程紫外光(300~400 nm)，如圖 1-1所示。當紫外線照射光硬化樹脂時，樹脂中的光起始劑會吸收紫外線光譜中的特定波長的光，裂解產生自由基，這些自由基會引發丙烯酸酯中的烯鍵產生新的自由基，使整個體系產生自由基連鎖聚合反應，讓液態的樹脂轉化成為固態。

一般紫外光硬化樹脂的組成配方可分為三大部份：

### 1. 寡聚物(oligomer)

它是由一個小的單體 (monomer) 鍵結成為一個大單體，進而組成眾多的單體單位 (monomer unit)。小單體是一種高分子量和高黏度的聚合物，是樹脂硬化的主要化學物質，會影響樹脂的各種特性，如機械性、化學性、物理性等等。此聚合物是一種單體的液態化合物，需要受紫外線光波的作用而聚合。

### 2. 反應性單體 (reactive monomer)

單體本身具有低分子量與低黏度的特性，其可取代溶劑做為稀釋劑添加於寡聚物之內，可降低黏度使之容易加工。單體又依官能基數目可分為單官能基與多官能基。單官能基的分子量較低，主要做為改善硬化物本體物性及降低黏度的稀釋劑，但因具高揮發性與不佳的氣味，所以較少被使用。而多官能基其反應速率較快，交聯密度較高，因此固化硬度較高。

### 3. 光起始劑(photoinitiator)

光起始劑的活性(active)狀態隨著不同的結構而有所差異，可以分為自由基反應型與陽離子基反應型，其在吸收紫外線後產生自由基或陽離子基，與單體以及相對應的寡聚物進行交聯聚合反應 (chain

polymerization reaction)。光起始劑的成分和濃度將對於所需的硬化時間與所需對應的感光波長有極大的影響。

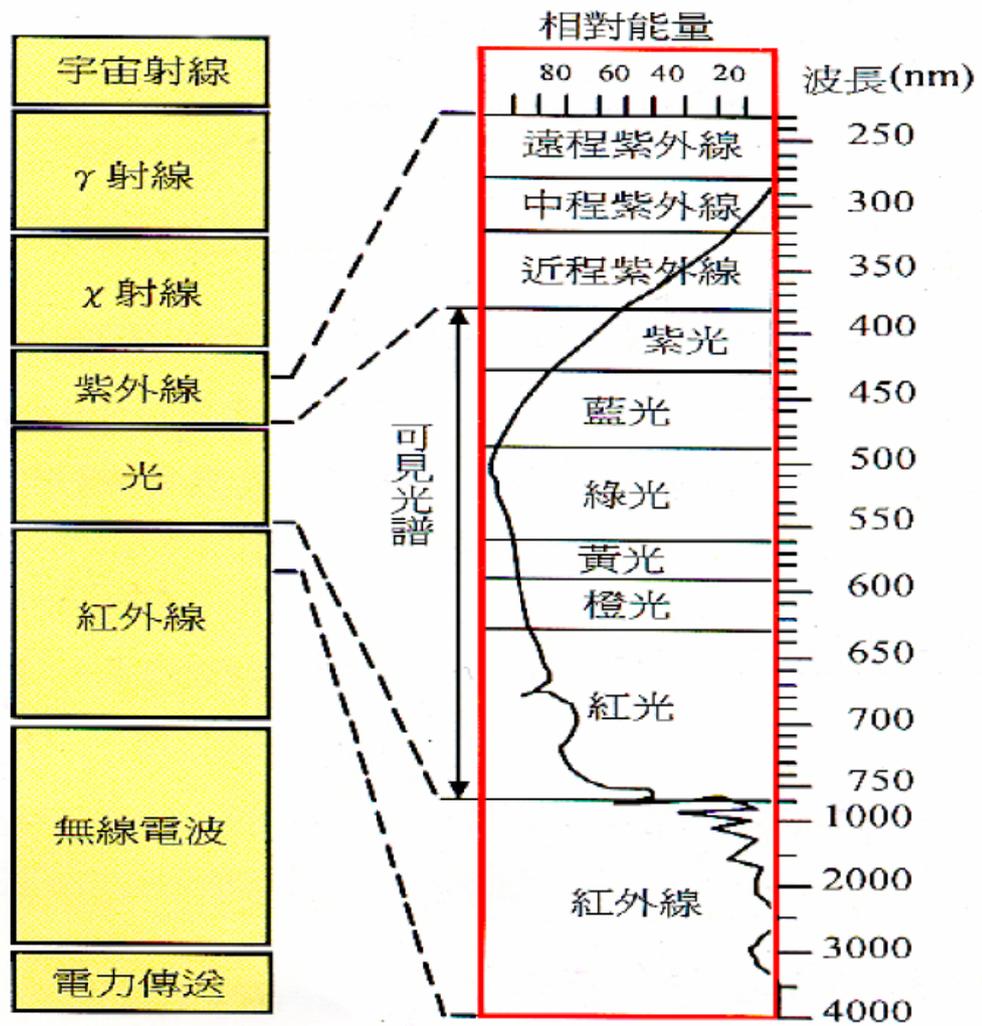


圖 1-1 電磁波圖譜

表 1-1 紫外光硬化型塗料及溶劑型塗料的比較

構成要素	紫外光硬化塗料	溶劑型塗料
塗膜形成主要素	聚合性寡聚合體 、聚合性單體	合成樹脂、油性樹脂等
稀釋劑	低黏度單體	有機溶劑、水
塗膜形成助要素	光起始劑	架橋劑
添加劑	接著促進劑、安定劑、 平坦劑、染料	平坦劑、染料
著色劑	染料、顏料	染料、顏料

## 1-2 研究目的與動機

紫外光硬化樹脂是選用合適波段之紫外光來代替熱源，使液態的樹脂硬化為固態，其優點是反應性快、硬化時間短。隨著環保意識抬頭，綠色科技及綠色化學的推動，利用紫外線硬化樹脂不含有機溶劑，可避免溶劑對大氣層與環境污染的危害，其製程時間短，品質容易控制，且所需的設備空間小，對於環保來說都是相當大的優點。

本研究是利用 UV-A 波段之紫外光來硬化丙烯酸酯聚合物，丙烯酸酯聚合物則是由四種成分不同的寡聚物、單體及光起始劑所組成。研究內容分為兩大部分，第一部分為改變寡聚物與單體的比例、固定光起始劑含量做分析；第二部分則為改變光起始劑含量、固定寡聚物與單體比例來分析。使用 FT-IR 找出該成份及組成下之最佳硬化時間，並利用 TGA、TMA 測量最大速率裂解溫度、熱膨脹係數，藉由 DSC 找出其玻璃轉化溫度，從 AFM 探討表面粗糙度，再根據以上測量結果找出最佳硬化條件。

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 紫外光硬化樹脂的介紹

光硬化樹脂最早可追溯至1813年，法國人J. N. Niepce發現了具光硬化性的瀝青(asphalt)，他將其塗佈於石版上，應用於攝影成像，爾後數十年間光硬化型樹脂的研究主要集中於相片製版相關產品<sup>[3]</sup>。

直到1946年第一個紫外光硬化樹脂塗料及印刷油墨的專利出現。幾乎同時美國通用電子公司也為了無溶劑塗料之硬化而做了離子化照射的實驗。在1940年代及1950年代，有一連串關於紫外光之特殊組成油墨的專利被提出。但是這些專利在工業界上之印刷並不適當，而且乾燥時間不夠快速<sup>[4]</sup>。

1952年美國柯達公司之E. Minsk發表了利用苯基丙烯酸來合成聚苯基丙烯酸乙烯。到了1960年代，由於環保、石油不足及生產力提高之要求，UV硬化樹脂的開發及工業化就顯得格外重要。當時以紅外線、微波、誘導加熱、電子線、紫外線等來當作熱源從事調查，結果顯示紫外線當熱源最具可能性。

1969年多色印刷膠板印刷機的開發，是美國最初UV硬化轉移至工業的成功例子。同時1969年德國Bayer公司也發表了光硬化型不飽和聚酯塗料的配方，初期時，由於工業界對紫外光硬化型樹脂塗料的知識相當貧乏，塗料及硬化設備成本高，塗膜品質仍尚有問題，塗料技

術亦未成熟，因此並沒有被大量接受。但隨著各種光起始劑的開發、雙官能基、以至於多官能基的壓克力稀釋劑種類逐漸增多，紫外光硬化塗料才逐漸被工業界所接受<sup>[3,5]</sup>。

除了原料增加，使得各廠商可調配各種性能的UV塗料，紫外光硬化反應也提供業界非常快速的硬化製程，縮短製程時間，以及依使用者需求調配材料，在製程上有許多彈性應用空間，再加上紫外光硬化不含任何有機溶劑且無需加熱特性對熱敏感的電子材料在無塵室加工變為可行。

## 2-2 紫外光硬化樹脂的主要成分

紫外光硬化樹脂的成分有：1.寡聚物(oligomers)，2.單體(monomer)，3.光起始劑(photoinitiator)，4.其他添加劑、顏料、染料等。其主要成分為前三種<sup>[5,6,7]</sup>：

### 2-2-1 寡聚物(oligomers)<sup>[5,8,9]</sup>

寡聚物約佔組成中的50%~80%不等，要求性質具有(1)低黏度、(2)無臭味、(3)硬化性優、(4)低毒性等特性。一般而言，常用的聚合物有三大類<sup>[1]</sup>：

#### 2-2-1-1 環氧丙烯酸酯 (epoxy acrylates)

是環氧樹脂和丙烯酸作用的生成物，如圖2-1為雙酚A環氧樹脂與丙烯酸合成而得雙酚A環氧丙烯酸酯。使用環氧丙烯酸酯製成的紫外線樹脂，乾燥時間極短、耐化學性強且具有良好的機械性能。但它最大的缺點是原料的黏度高、潤濕性差和擴散性差。

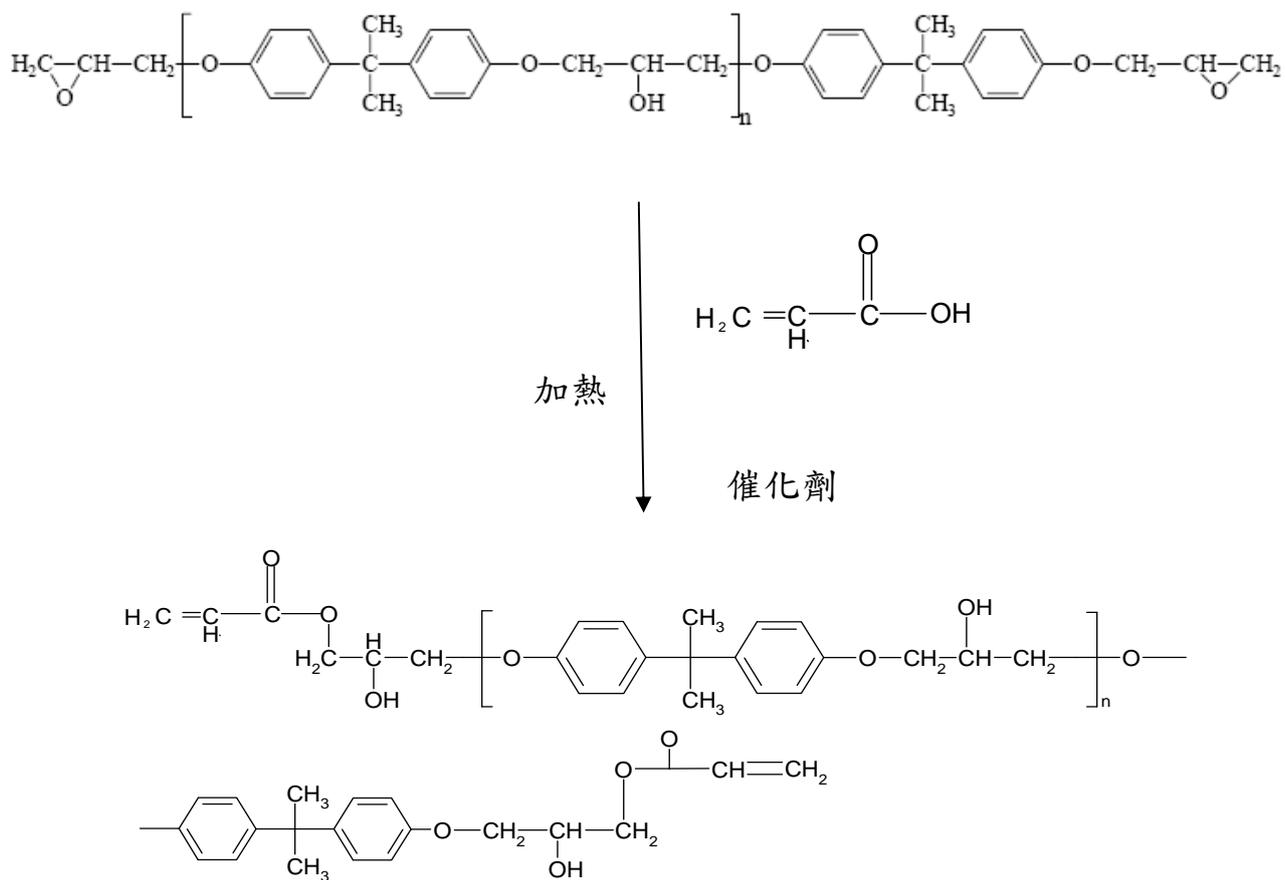


圖2-1 雙酚A環氧樹脂與丙烯酸合成而得雙酚A環氧丙烯酸酯

### 2-2-1-2 胺酯丙烯酸酯 (urethane acrylates)

是一種兼具有彈性及硬度的樹脂，除了具有壓克力樹脂本身之特性外，同時兼具胺酯樹脂的許多特性，如優良耐磨性、耐化學藥性、可塑性佳、光安定性佳等。圖2-2為其中一種簡單的 urethane acrylate。

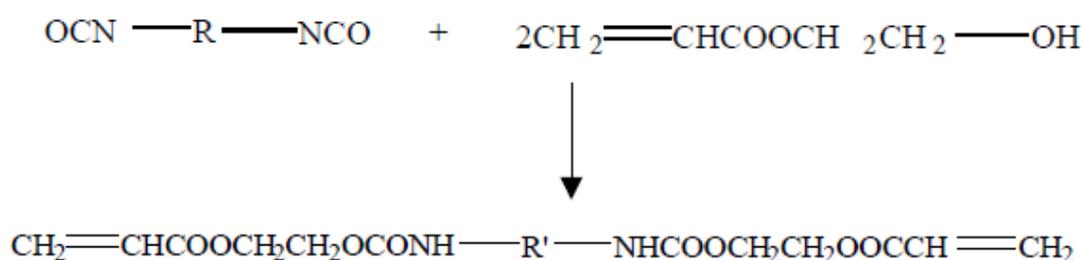


圖2-2 urethane acrylate<sup>[5]</sup>

此oligomer是由兩莫耳丙烯酸2羥乙酯(2-hydroxyl-ethyl acrylate, 2-HEA)與一莫耳的二異氰酸酯(diisocyanate) 聚合而成。由於urethane acrylate本身反應極為容易進行，相對在原料與結構上的選擇就具有非常大的彈性。

### 2-2-1-3 聚酯丙烯酸酯 (polyester acrylates)

是聚酯中的羧基和丙烯酸作用的生成物。分子量與黏度低，乾燥時間較長。價格方面是最便宜的一種。受紫外線光波作用聚合，具有良好的濕潤性及柔韌性。與可做為稀釋劑，用來調節環氧丙烯酸酯和胺酯丙烯酸酯的黏度。其缺點是抗鹼性差<sup>[10]</sup>。

從圖2-3可看出，胺酯丙烯酸酯其韌性、耐磨耗性、及接著性都相當優異；環氧丙烯酸酯則完全相反，具有很好的硬度、反應性及耐化學藥品特性；而聚酯丙烯酸酯的性能則介於兩者之間。本研究所用之寡聚物為環氧丙烯酸酯及胺酯丙烯酸酯各兩種。

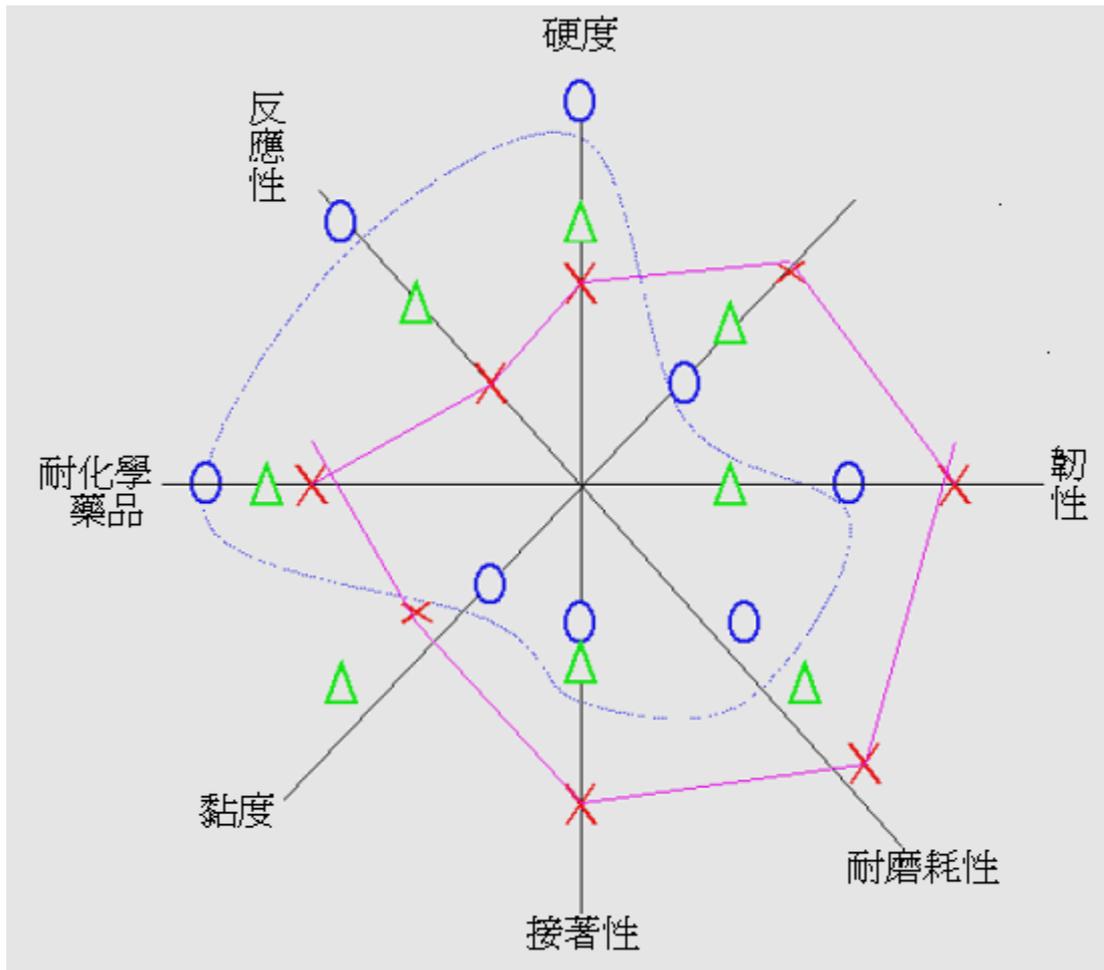


圖2-3 各類寡聚物物性比較<sup>[11]</sup>

(X:胺酯丙烯酸酯 O:環氧丙烯酸酯 Δ:聚酯丙烯酸酯)

寡聚物是依化學結構的不同來分類，其主鏈化學結構的變化可以左右硬化膜的物性，如硬度、耐化學性、撓曲性、密著性、硬化速度

等，主要的特性如表2-1所示。

表2-1 寡聚物種類與特性<sup>[12]</sup>

特性 寡聚物	硬化速度 (Curing speed)	硬度 (Hardness)	黏度 (Viscosity)	彈性 (Flexibility)	黃化程度 (Yellowing)
Epoxy Acrylate	1	1	1~2	2~3	1
Urthane Acrylate	1~3	1~3	1~2	2~3	1~3
Polyester Acrylate	2~3	1~3	2~3	1~3	1~2

備註：1:high, 2:fair, 3:low

## 2-2-2 反應性單體(reactive monomer)<sup>[5,13]</sup>

單體本身具有低分子量與低黏度的特性，可取代溶劑做為稀釋劑添加於寡聚物之內，可降低黏度使之容易加工。一般常用單體有乙烯基單體、丙烯基單體、丙烯酸單體。單體又依官能基數目可分為單官能基、雙官能基與多官能基。

### 2-2-2-1 單官能基單體

單官能基單體每個分子只有一個可以參與固化反應的官能基團，因此具有轉化率高、體積收縮少、固化速度低、交聯密度低、黏度低等特性。單官能基單體主要以(甲基)丙烯酸酯類為主，如甲基丙烯酸-β-羥乙酯(hydroxyethyl methacrylate, HEMA)、β-羧乙基丙烯酸酯(β-CEA)、異冰片基丙烯酸酯(IBOA)、2-苯氧基乙基丙烯酸酯(PHEA)等。其中HEMA價格較低，在光固化塗料中的應用較廣；而IBOA和β-CEA主要應用在光固化黏著劑。

### 2-2-2-2 雙官能基單體

雙官能基單體含有兩個可參與聚合反應的甲基丙烯酸酯官能基，其固化速度比單官能基單體較快，成膜交聯密度增加，同時仍保持著良好的稀釋性。隨著官能基數增加，分子量增大，揮發性愈小，氣味較低，因此雙官能基甲基丙烯酸酯類的單體廣泛的應用於光固化塗料。使用較頻繁的是 1,6-己二醇二丙烯酸酯(1,6-hexanediol diacrylate,

HDDA)、二丙二醇二丙烯酸酯(dipropylene glycol diacrylate, DPGDA)、丙三醇二丙烯酸酯(tripropylene glycol diacrylate, TPGDA)。HDDA 是一種低黏度的雙官能基單體，具有強稀釋能力和極好的附著力，溶解能力佳，反應速度快，在塗料、油墨及黏著劑中均可使用。DPGDA 和 TPGDA 均是低黏度、高稀釋性的單體，廣泛應用於塗料、油墨及黏著劑中。而本實驗所使用的單體為 HDDA。

### 2-2-2-3 多官能基單體

多官能基單體是指含有 3 個或 3 個以上的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的官能基，其具有光固化速度快、固化產物硬度高、脆性大、揮發性低、黏度較高、稀釋效果較差等特點。

三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(trimethylol propane triacrylate, TMPTA) 是一種常見的三官能基單體，其黏度比單、雙官能基單體都要大，具有高固化速度和交聯密度，形成優良耐溶劑性和堅硬耐刮而脆的乾膜。乙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯[TMP(EO)TA]是在 TMPTA 分子中插入一些乙氧基(ethoxylate, EO)，以增加其柔軟性，同時又具備高固化活性。因此乙氧基化和丙氧基化成了改善多官能基單體脆性的主要方法。其他四到六官能基單體有季戊四醇四丙烯酸酯(pentaerythritol tetraacrylate, PETTA)、二縮三羥甲基丙烷四丙烯酸酯(DTEMPTTA)、雙季戊四醇五丙烯酸酯(dipentaerythritol pentaacrylate, DPEPA)、雙季

戊四醇六丙烯酸酯(dipentaerythritol hexaacrylate, DPHA)及其乙氧基化產物。

單體約佔總量的20%~50%左右，要求性質(1)具光反應性、(2)良好的硬化速率、(3)良好的溶劑力、(4)揮發性低等。

單體的選擇需要考慮以下幾點：

- (1) 皮膚刺激性，
- (2) 收縮性，
- (3) 光反應性，
- (4) 親合性，
- (5) 溶劑力，
- (6) 硬化速率，
- (7) 揮發性，
- (8) 成本。

目前市售單體官能基數從1到6個不等，可依需求添加，而業界常用的幾種單體，如表2-2所示。而表2-3則是單體官能基數多寡的性能比較。

表2-2 一般常用單體之特性<sup>[5]</sup>

品名	特性
HDDA	黏度低、溶解力強、 可賦予樹脂柔軟性
DEGDA	黏度低、溶解力強、反應性快
NPGDA	耐張力強、耐磨耗性強
TEGDA	柔軟性高
TMPDA	反應性高
DPHA	黏度高、刺激性低、架橋密度高、 反應速率快

表2-3 單體官能基數對於性能的影響<sup>[1,14]</sup>

項目	硬度 (Hardness)	光澤度 (Gloss)	彈性 (Flexibility)	黏著度 (Adhesion)	硬化速度 (Curing speed)
官能基增加	↑	↑	↓	↓	↑
官能基減少	↓	↓	↑	↑	↓

### 2-2-3 光起始劑(photoinitiator)<sup>[5]</sup>

光起始劑是整個光硬化樹脂系統的關鍵成分，它關係到在光輻射時，寡聚物及單體能否迅速交聯硬化。光起始劑依不同的結構可以分為自由基反應型與陽離子基反應型，其在吸收紫外線後產生自由基或陽離子基，與單體以及相對應的寡聚物進行交聯聚合反應（chain polymerization reaction）。

光起始劑約佔總量的1%~10%，要求性質(1)能夠吸引紫外光輻射能，並能誘始聚合作用(2)具良好的熱安定性；其它還可因應性能上之用途需求，而加入添加助劑，甚至少量溶劑等。

#### 2-2-3-1 自由基反應型光起始劑

自由基類的光起始劑又可分為裂解型和奪氫型。裂解型是指分子吸收光能後，因分子躍遷而使分子結構呈現不穩定狀態，分子中的弱鍵會產生斷裂而產生活性自由基，從而對乙烯基類單體進行聚合反應。而奪氫型一般以芳香酮結構為主，其需要與之相對的助引發劑，即供氫體，供氫體本身在長波紫外光範圍內無吸收，在奪氫型光起始劑吸收光能後，與之產生雙分子作用，進而產生活性自由基引發聚合反應。本研究所使用的光起始劑種類即為自由基裂解型<sup>[15,16]</sup>。

### 2-2-3-2 陽離子反應型光起始劑

陽離子光起始劑是另一種很重要的光起始劑，它的反應機制是利用光活化使分子到激發態，分子發生分解反應，最終生成很強的質子酸，作為陽離子聚合的活性種而引發環氧化合物、乙烯基醚、內酯、縮醛、環醚...等聚合。

光起始劑在樹脂中的使用量要適當，應依照使用目的，考慮硬化速度、著色性、價格等分別選擇最適合的光起始劑。用量太少時，會使架橋速度減慢，不利於應用，但用量太多，光固化速度未必會增加，反而易造成生產成本的負擔，甚至影響固化後的塗膜強度<sup>[15,16]</sup>。

## 2-2-4 添加劑

添加劑的加入是為達到某種特性或幫助操作過程減少瑕疵，添加劑可依改善作用分成以下幾類

- (1)安定化：熱定劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑。
- (2)強化、硬化：填加劑、補強劑、強化劑、交聯劑。
- (3)軟化、輕便：可塑劑、發泡劑。
- (4)加工性改善：滑劑、加工助劑、可塑劑。
- (5)難燃性：難燃劑。
- (6)表面改良：滑劑、光澤劑、明色劑、抗靜電劑、抗相黏劑。
- (7)廉價化填充劑。

### 2-2-5 溶劑

加入少量的溶劑可以解決許多使用單體無法解決的問題，例如潤濕(wetting)的效果及硬化的速度，較常用的溶劑有甲苯、二甲苯、酯類溶劑、酮類溶劑等，在溶劑的選擇上，揮發速度不可以太慢，以免硬化後殘留在樹脂之中，而影響到樹脂本身的性能。

### 2-2-6 助劑

基本上，光硬化型樹脂所使用的助劑，如消泡劑、流平劑、抗氧化劑、色分散助劑、滑劑等，大致上與一般傳統熱固型樹脂相同。

### 2-2-7 染、顏料<sup>[17]</sup>

目前已有實驗證明顏料會有明顯的遮光作用，而阻礙光聚合反應之進行。所以，在光硬化樹脂系統中，若要做不透明的系統，那如何選用顏料、染料，以及如何去搭配適當的光起始劑，並如何與紫外線強度配合，都是非常重要的課題，也是目前業界在所需重點投入研發的重要項目之一。

## 2-3 光硬化原理

### 2-3-1 紫外線的化學反應

光硬化型樹脂是利用紫外線來進行交聯聚合反應，而紫外線是屬於太陽光線中較短波長的部份，紫外光的波長範圍在10 nm~400 nm之間，又可分為遠程紫外光(<200 nm)、中程紫外光(200~300 nm)和近程紫外光(300~400 nm)。而紫外光硬化則是利用波長 200~400 nm 的近紫外光和中紫外光，通常又將其劃分為 UV-A(315~400 nm)、UV-B(280~315 nm)和 UV-C(200~280 nm)三個波段，其特徵及應用如表2-4所示。

紫外線也可以把它當作是粒子的一種，依據光量子說(Planck Einstein)，紫外線具有粒子性，它能由一定的能量吸收，然後放射出光量子，其能量的計算式如下：

$$E = hv = hc/\lambda \quad (2-1)$$

E : erg

h : Plank常數( $6.62 \times 10^{-27}$  erg sec)

v : 光的振動數( $\text{sec}^{-1}$ )

$\lambda$  : 光的波長( $A=10^{-8}$  cm)

c : 光速( $2.998 \times 10^{10}$  cm  $\text{sec}^{-1}$ )

能量依存於光的波長，而波長越短則能量越高，以上式來推算，在紫外線波長為300 nm時，即能產生95 Kcal/mole的能量，約較一般傳統樹脂的反應能活性來的大許多，所以只要有能吸收紫外線的官能基，即能由紫外線來進行交聯反應<sup>[5]</sup>。

表2-4 UV-A、UV-B、UV-C三種波長的特徵與應用

	UV-A	UV-B	UV-C
波長(nm)	315~400	280~315	200~280
被臭氧層吸收程度	能穿透臭氧層	大部分被臭氧層所吸收	幾乎全被臭氧層所吸收
到達地面的輻射量	超過98%	不足2%	趨近於零
應用	辨識偽鈔以及作為燈光效果	人工日光浴	醫療殺菌

## 2-3-2 光硬化反應機構

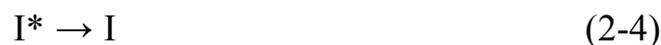
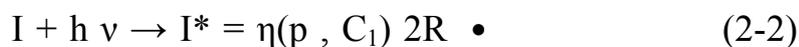
光硬化型樹脂所經歷的光化學過程基本上是鏈式聚合反應，液態樹脂通過聚合使分子量增加，並形成交聯網絡，而變成固態。光引發聚合反應主要包含自由基型聚合反應、陽離子型聚合反應，其中自由基型聚合反應佔大多數。

### 2-3-2-1 自由基型聚合反應

自由基聚合反應是光硬化體系中應用最廣泛的，優點是固化速度快，原料價格相對低，但有收縮大、氧阻聚等問題<sup>[18,19]</sup>，本研究使用的為自由基聚合反應的樹脂，其機制反應主要可分為四個階段，如圖 2-4 所示，其說明如下：

#### (1) 開始反應 (initiation reaction)

在光聚合反應中，自由基是由光起始劑 (I) 吸收適當頻率 ( $\nu$ ) 之光子所產生。這些自由基與一單體 (M) 起連鎖反應，其過程如下：

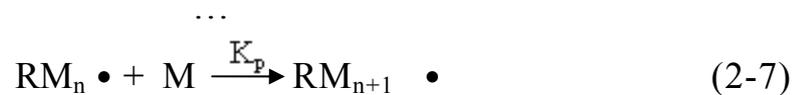


其中  $h$  為普郎克常數， $\nu$  為光子頻率， $h\nu$  則為光子能量。另外， $\eta(p, C_1)$  為光起始劑本身之吸收效率，是光子硬化樹脂聚合反應之頻率 ( $\nu$ ) 與光起始劑濃度 ( $C_1$ ) 之函數。 $I^*$  則為起始劑聚合反應， $R$  則為自

由基(radical)， $R \cdot$ 則為自由基聚合反應。在聚合反應時，光起始劑必須要配合入射光子之頻率，始能提高其吸收效率。

### (2)成長反應(propagation reaction)

聚合反應持續由單體 (M)附加到具有自由基之單體 (R-M)。而形成具自由基之聚合體 ( $RM_n \cdot$ )，進而形成更多的聚合物自由基 ( $RM_{n+1} \cdot$ )。其反應式如下：



其中  $K_p$ 為聚合反應之反應速率。

### (3)連鎖移動(chain reaction)

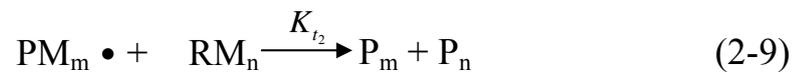
單體並非逐一反應，而是由單體很快反應形成含兩、三個單體的小分子。再由這些小分子以類似的方式繼續聚合而形成更大的分子鏈 ( $P_{m+n} \cdot$ )。其反應式如下：



其中  $K_{t_1}$  為聚合反應之移動速率。

#### (4)停止反應(termination reaction)

光硬化樹脂硬化的機理，是利用波長而不是靠催化劑來促進增殖反應硬化，故紫外線在光聚合反應結束後，光硬化樹脂即停止硬化。紫外線所使用的樹脂較不受熱的影響，但是不同的光源波長會使它的物性改變。其反應式如下：



$$K_t = K_{t_1} + K_{t_2} \quad (2-10)$$

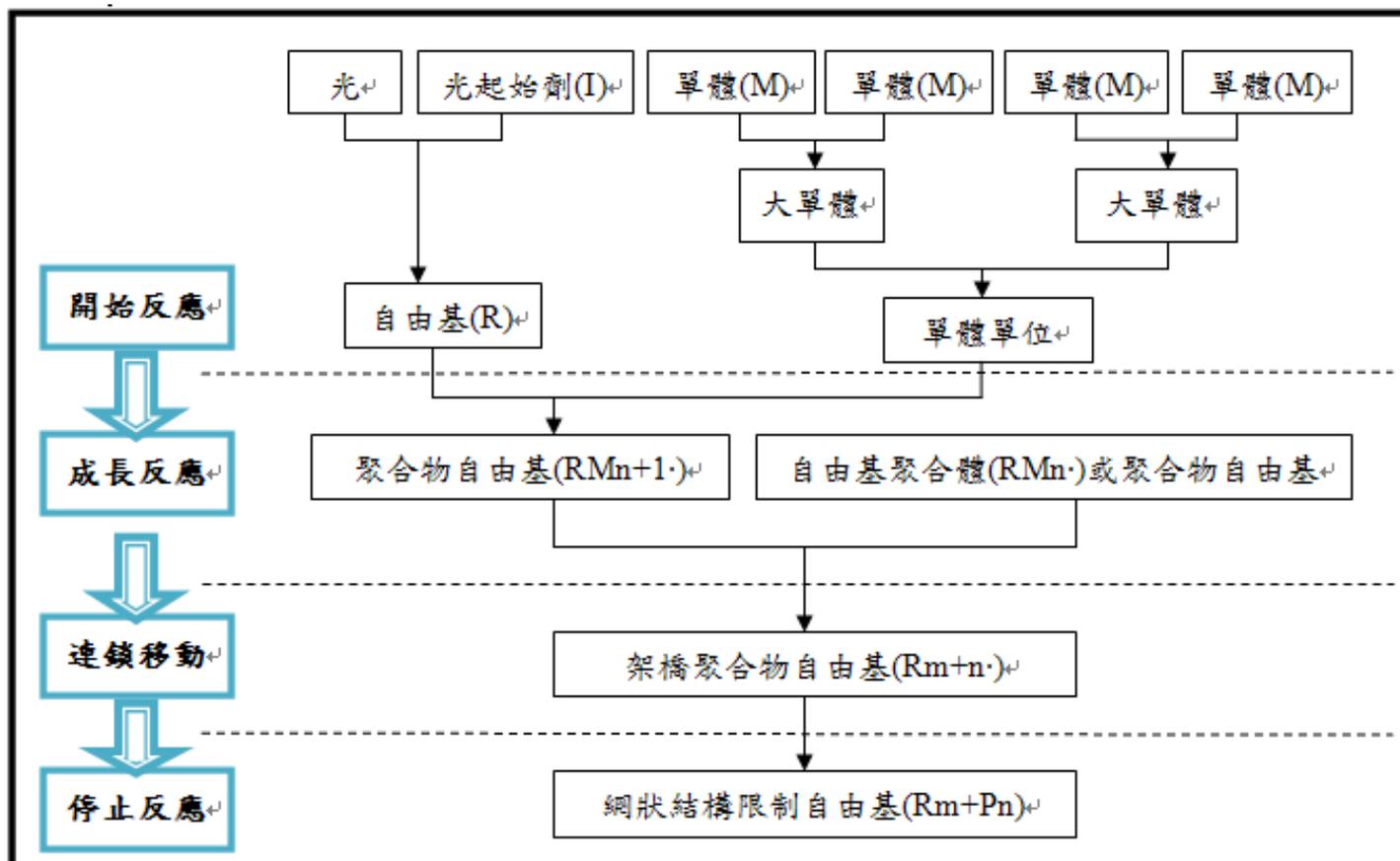


圖 2-4 光硬化樹脂之聚合反應程序

### 2-3-2-2 陽離子型聚合反應

光引發陽離子聚合反應是利用陽離子光起始劑，在光照射下產生的質子酸，去催化環氧基的開環聚合或富含電子碳碳雙鍵（如乙烯基醚）的陽離子聚合。陽離子型光起始劑照光光解後，經過一連串的反應機制，最後形成酸性非常強的 HPF<sub>6</sub> 質子酸，其反應如圖 2-5 所示。此質子酸可使環氧類的官能基產生開環反應，最終形成大分子的聚合物，其反應如圖 2-6 所示。

陽離子光固化系統因為固化收縮小而黏附力較強，因此很適合用作光固化黏著劑。而其缺點則是固化速度比自由基系統慢，且原料價格較貴，這是其應用遠不及自由基系統的主要原因<sup>[15,16]</sup>。

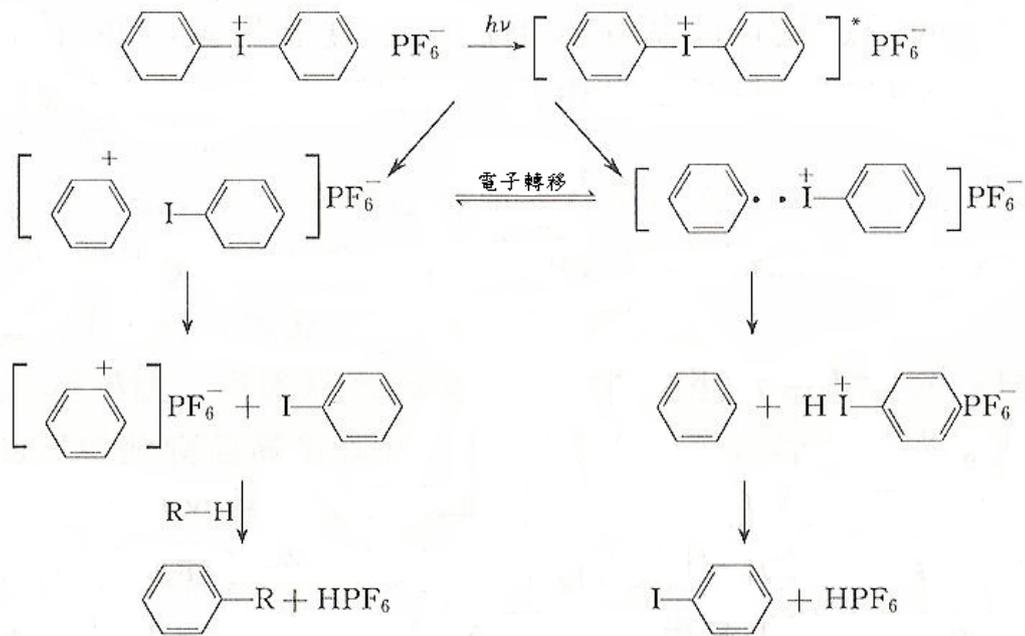


圖2-5 陽離子光起始劑照光光解反應

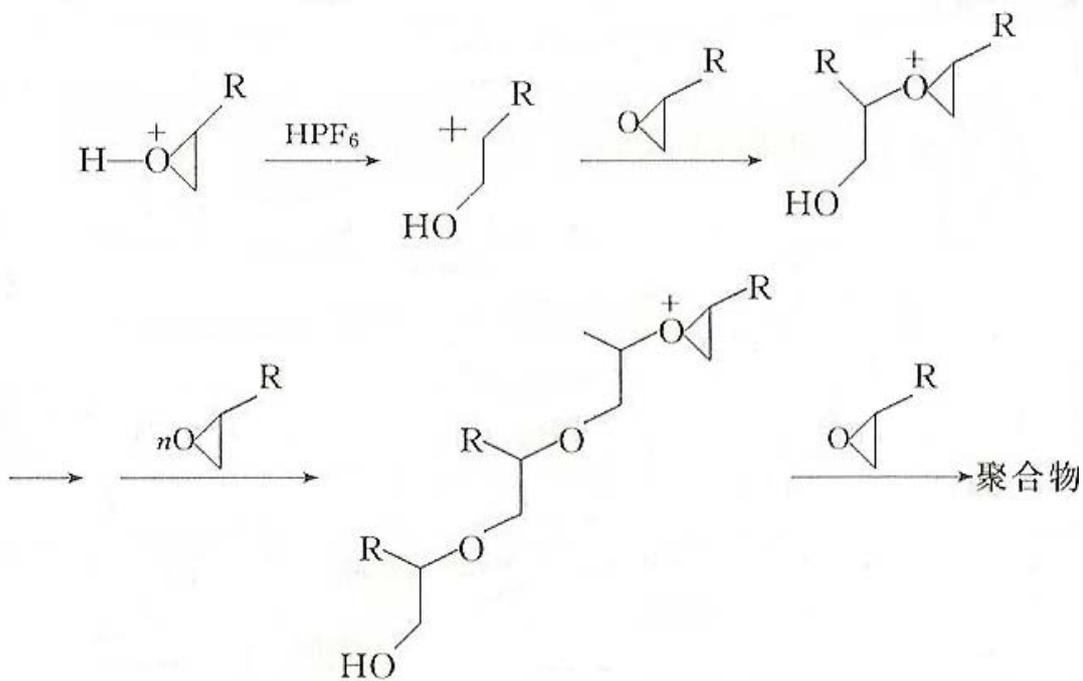


圖2-6 質子酸催化環氧基的開環聚合

## 2-4 影響硬化之因素

在行UV 硬化時，其UV 硬化之速度，硬化後之硬度常受到下列幾種因素的影響<sup>[20]</sup>，簡述如下。

### 2-4-1 UV 燈源之強度、波長

一般說來，當所使用之UV 光燈源能量愈強時，則硬化速度亦隨之變快。而對UV 光波長而言，因為無高強度且波長範圍狹小之光源，所以很難確定波長影響的關係<sup>[8,15,21]</sup>UV燈的種類可以分為

#### (1) 汞弧燈

現在所用的紫外光大多數為汞弧燈，低壓汞燈主要發射254 nm和185 nm的波長，在管內以185 nm光譜為主，但因石英管對其有強烈吸收，因此管外254 nm波長佔了95%以上，壽命約200~4000小時。中壓汞燈發射的光譜波長範圍寬而且有重疊，在紫外光區主要是365 nm波長，其次是313 nm、303 nm，壽命約1000~1500小時。高壓汞燈可提供最強的紫外光和可見光，其功率可達普通中壓汞燈的十倍，發射光譜重疊厲害呈連續帶狀光譜，壽命約75~100小時。

#### (2) 無極燈

美國 Fusion System Corporation 發明了一種不用燈絲和電極的新型燈。利用高頻的感應系統來激發其內部的汞蒸氣放電，而產生出大量紫外光。其優點是啟動快速、輸出功率穩定、紫外光效率較高、使

用壽命長達 8000 小時。

### (3) 氙燈

氙燈紫外光輸出功率低，故主要以脈衝光源形式使用，其發射光譜在250~1200 nm，使用壽命根據結構的不同，可為200~2000小時。

### (4) 金屬鹵化物燈

在普通汞燈燈管中加入少量金屬鹵化物，可使其發射光譜發生改變，改善其輻射效率。一般使用碘化物，因其易於揮發而化學性質不活潑。常用的金屬是鈉、鎂、鋁、鎘、銦、鉍等。

由於UV燈的功能會慢慢衰退，直到它不能提供足夠的紫外光進行塗料的光聚合作用為止，這是因燈管內的石英燈管逐漸失去對紫外光的穿透性，紫外光無法穿透它，故不能產生正常功能。

## 2-4-2 熱

一般而言，溫度增加時反應速度也提高，所以熱可促進硬化速度。但是這種影響在實際使用範圍下卻很小。黏度高之組成物可因加熱而使黏度下降，自由基之運動則顯得容易，使得硬化速度提高。對於黏度低之組成物，隨著加熱自由基運動並沒有明顯改變，所以硬化速度也不變。

光聚合和熱聚合之不同在於聚合過程中，硬化溫度之影響並不明顯。但是F. R. Wight 將具有UV 硬化性之epoxy acrylate Epocryl

370(如圖2-7)和HEA系統加以研究(表2-5)，結果顯示硬化溫度在室溫及125°C，Epocryl 370 之玻璃轉化溫度有很大不同，125°C時則有高聚合度樹脂產生。但是當Epocryl 370/HEA 組成比為7/3 時，硬化溫度的變化並不能明顯影響玻璃轉化溫度<sup>[16]</sup>。

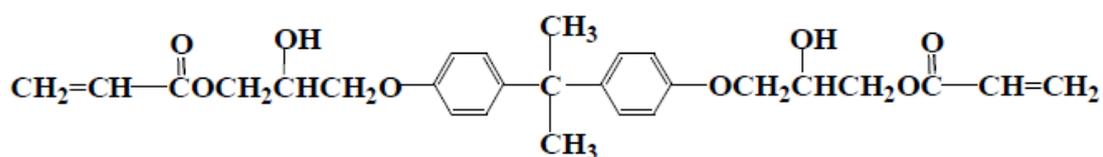


圖2-7 Epocryl 370

表2-5 UV 硬化溫度和玻璃轉化溫度

樣品	硬化溫度		
	室溫	125°C	
Epocryl 370/HEA	10/0	55	133
	9/1	88	117
	8/2	84	86
	7/3	80	81

### 2-4-3 氧阻聚

空氣中的氧分子會以兩種方式阻礙聚合反應的進行。其一，為處於基態的氧會使光起始劑從激發態回到基態，阻礙自由基的產生。幸好大部分光起始劑屬於裂解型，光起始劑的激發態壽命較短，在激發態光起劑與氧分子作用前，光起劑就已經分解掉，因此受此因素影響機率較低而可忽略。

其二，基態的氧分子對光引發過程中產生的活性自由基有較強的反應活性，而形成過氧自由基。此反應過程速率較快，會與乙烯基單體對活性自由基的加成反應相競爭。因此，基態的氧分子對聚合過程的阻礙作用最為明顯<sup>[15]</sup>。

### 2-4-4 非活性氣體

氧會使自由基聚合停止反應，所以工業上的製程常通以氮氣作為非活性氣體。一般來說，若通有非活性氣體時之硬化速度會增加，在普通配方下會增快2~4 倍，對於硬化速度較慢之配方則會增快30 倍左右，而且會使表面光滑產生光澤。但是使用非活性氣體使得成本增加，實用上受到限制。

### 2-4-5 塗膜之厚度

塗膜之厚度增加時，硬化速度會急遽降低<sup>[20]</sup>。一般說來，當膜異常厚或薄時，膜厚對硬化速率影響即非常無規則。例如當膜非常厚時，則硬化過程中必須加入更多的光起始劑或光敏感劑以便硬化後之膜能均勻硬化，否則愈接近膜底部份會有硬化不完全的現象，而影響膜的品質。而當膜很薄時( $\leq 5\mu\text{m}$ )，則膜因硬化而產生之皺折會明顯變少。

### 2-4-6 寡聚物本身的性質

在某些情況下，寡聚物之的平均分子量、可聚合官能基數或寡聚物含量、單位重量下壓克力樹脂之雙鍵數對光聚合速率之影響非常顯著<sup>[19]</sup>。可預知的，當寡聚物含量佔較大比例時，硬化時間將會縮短。而當可聚合性官能基或壓克力樹脂之雙鍵數所佔比例愈大時，則硬化速度愈快，且硬化後之樹脂硬度亦愈大。而寡聚物平均分子量對硬化速率的影響則會隨著官能基數、黏度改變而變。

### 2-4-7 光起始劑之含量

對自由基聚合反應而言，當起始劑濃度愈高時，聚合反應速率亦愈快<sup>[20,22]</sup>，若在聚合系統中加入光敏感劑，則除了可增加光起始劑的量子產率(quantum yield)外，亦可加速聚合反應。

## 2-4-8 輻射設備

輻射設備即為光固化設備，它的構造簡單，主要由光源、反射器、冷卻系統(一般為排氣機)和傳動裝置組成。在此探討反射器，反射器是為了提高光源的使用效率，使絕大部分的光能都能到達被輻射物，同時還具有使光束聚焦或均勻分布的功能，需要用極高純度的鋁板為材料，且鋁板必須非常平滑及光亮。一般常用的反射器有拋物面形反射器、橢圓形反射器<sup>[15,23]</sup>，如圖 2-8 所示。

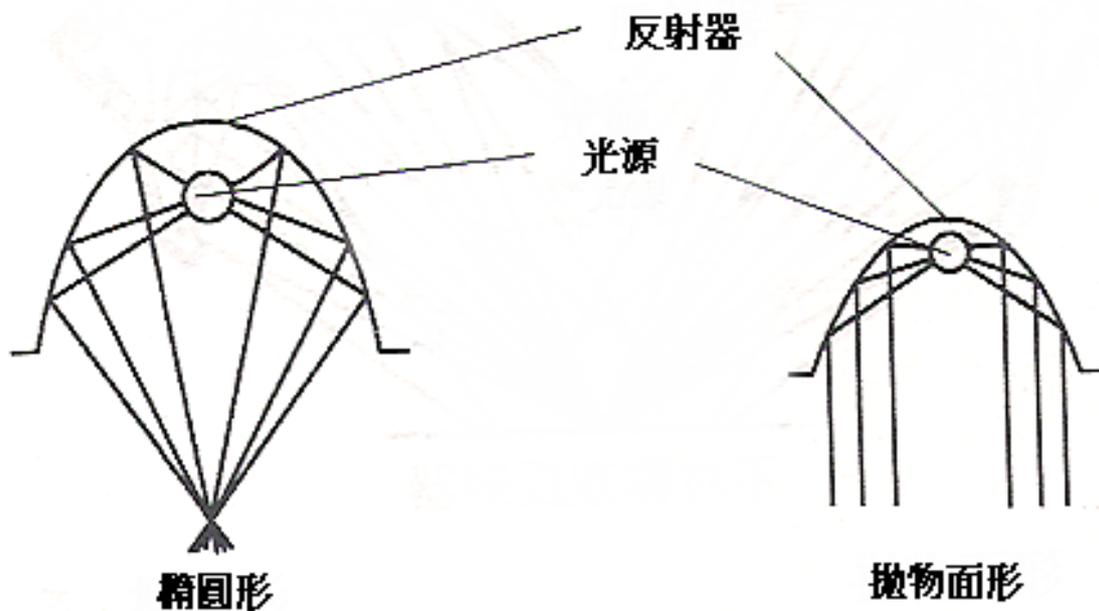


圖 2-8 兩種反射器的示意圖

## 2-5 光固化技術的應用

光固化技術的特色主要是快速而環保，所以其應用主要是基於此兩特點而發展的。光固化塗料和油墨相對於傳統的塗料和油墨來說，其主要優勢就是環保，因其使用了活性稀釋劑調節黏度，且其有機揮發性物質成份的含量極低。

應用範圍大致上可分為兩類，第一類是做塑料、金屬(如包裝罐)、木材(如家具)、包裝紙(箱)、玻璃、光纖及電子器件的表面塗料，以做為裝飾或保護層之用。另一類作抗蝕劑之用途，如製造印刷電路板等<sup>[24]</sup>。

### 2-5-1 光固化油墨

光固化油墨的應用情形明顯不如光固化塗料部分，其主要應用在包裝裝潢、印刷、電子(抗蝕油墨、阻焊油墨、標記油墨)等領域。

### 2-5-2 光固化黏著劑

光固化黏著劑是利用紫外光照射黏著劑，使之快速固化而達到黏著、密封、固定的效果。與一般黏著劑不同的是，光固型黏著劑要求黏著物至少需有一是透明的，使紫外光能透過而讓黏著劑吸收，產生固化黏著的效果。

### 2-5-3 光致抗蝕劑

光致抗蝕劑用於光刻術的感光材料，光刻術是積體電路製造中的一種最重要的技術之一。光致抗蝕劑與其他光固化材料最大不同之處是必須能在較短的波長曝光固化，光刻波長從最初的 365 nm 縮短到現在的 157 nm，製程也從以前的 10  $\mu\text{m}$  減小到現在的 0.09  $\mu\text{m}$ 。

### 2-5-4 雷射立體成型

雷射立體成型(laser stereolithography, LSL)是 20 世紀 80 年代後期發展的一種快速成型技術。其原理是利用激光引發感光樹脂的聚合，以電腦控制光束，逐層固化，最後得到所需的立體成品。LSL 對感光樹脂的要求是低黏度、低收縮、高固化速度、層間黏附相容性佳、對光的敏感度高。

## 第三章 實驗藥品、設備及方法

### 3-1 實驗藥品

#### 1. 寡聚物(oligomer)

(a) 80MFA : 環氧丙烯酸酯 (epoxy acrylate) ,

含兩個官能基。

(b) 3000A : (含雙酚 A)環氧丙烯酸酯 (epoxy acrylate) ,

含兩個官能基。

(c) CN975 : (含芳香烴)胺酯丙烯酸酯 (urethane acrylate) ,

含六個官能基。

(d) CN981 : (含脂肪烴)胺酯丙烯酸酯 (urethane acrylate) ,

含兩個官能基。

#### 2. 單體(monomer)

HDDA : 1,6-hexanediol diacrylate , 如圖 3-1 所示。

#### 3. 光起始劑(photoinitiator)

2 - 羥基 - 2 - 甲基 - 1 - 苯基 - 1 - 丙酮

2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propa-none , 如圖 3-2 所示。

實驗藥品配方分為兩大部分，第一部分為固定光起始劑重量百分比，改變寡聚物與單體的重量百分比進而做研究分析，如表 3-1 所示；第二部分為固定寡聚物與單體的重量，並改變光起始劑含量做比較，如表 3-2 所示。其中寡聚物約佔組成中 50%~80%不等，單體常佔總量的 20%~50%左右，而光起始劑則約佔 1%~10%，因此本實驗將配方之比例設定如表 3-1、3-2 所列。

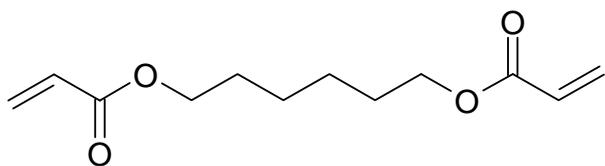


圖 3-1 單體(HDDA)結構圖

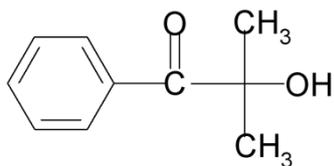


圖 3-2 光起始劑結構

表 3-1 改變單體及寡聚物重量百分比之配方

編號	寡聚物比例 (wt. %)	單體比例 (wt. %)	光起始劑比例 (wt. %)
(A)	66	33	1
(B)	71	28	1
(C)	76	23	1
(D)	81	18	1

表 3-2 改變光起始劑含量之配方

編號	寡聚物重量 (g)	單體重量 (g)	光起始劑重量 (g)
(E)	7.1	2.8	0.4
(F)	7.1	2.8	0.7
(G)	7.1	2.8	1
(H)	7.1	2.8	1.3
(I)	7.1	2.8	1.6

## 3-2 實驗設備

1. UV 照射器：型號 Lightex-A400 (UV 照度  $125 \text{ mW/cm}^2$ 、波長分佈 UVA) 製造商德淵公司, Taiwan
2. 金相研磨機(單盤)：型號 M8，力丞儀器有限公司
3. 金相拋光機(單盤)：型號 M8，力丞儀器有限公司
4. 旋轉塗佈機：SWIENCO 製造，型號 PM490
5. 傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)：型號 IR-PRESTIGE-21
6. 熱重分析儀(thermogravimetry analyzer, TGA)：型號 Q50
7. 熱機械分析儀(thermomechanical analyzer, TMA)：型號 TMA2940
8. 熱示差掃描卡計(differential scanning calorimeter, DSC)：型號 Perkin Elmer Pyris-1 DSC 7
9. 原子力顯微鏡(atomic force microscopes, AFM)：型號 NT-MDT

### 3-3 分析方法

#### 3-3-1 FT-IR 分析

此分析主要是看樣品的固化程度，分為液態樣品及固態樣品兩部分，液態樣品為樹脂照光固化前，固態樣品為樹脂照光固化後。先將烘乾後的 KBr 磨成粉末壓片，再把未固化的液態樣品塗在 KBr 鹽片上，以 FT-IR 分析。另外將固化後的樣品與 KBr 以 1：100 的比例混合磨成粉末壓片，進行分析；比較液態與固態圖譜。實驗流程如圖 3-3 所示。由於固化反應是藉由觀察 C=C 解開進行交聯反應；因此，觀察 C=C 官能基吸收的情形，可得知固化反應的程度。

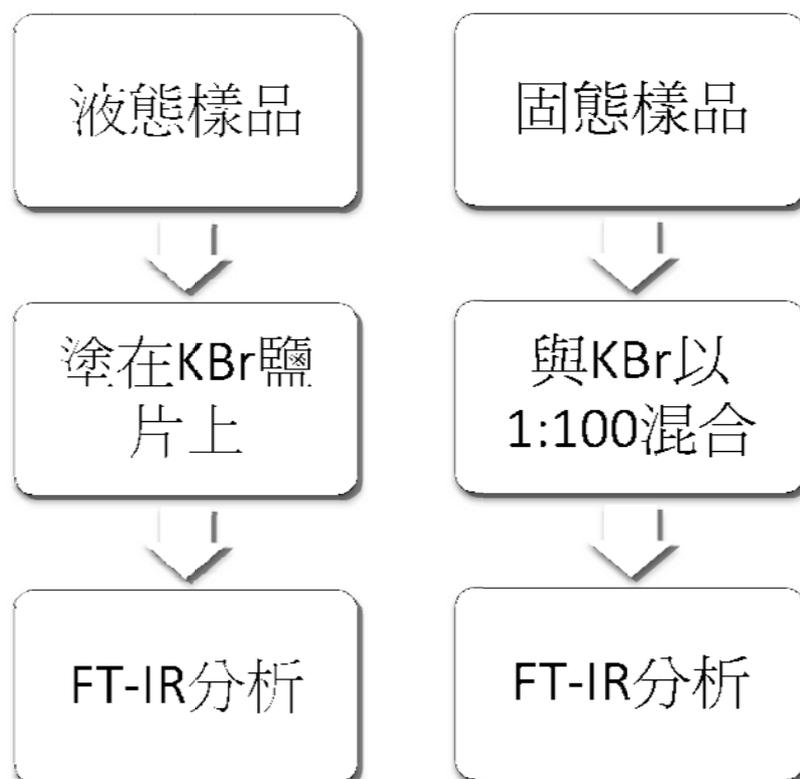


圖 3-3 FT-IR 分析步驟

### 3-3-2 TGA 分析

將固化後之固態樣品，取 8~12mg 放在白金載盤上以 TGA 進行分析；通入氮氣，流量設為 100 cc/min，升溫速率 10 °C/min，從室溫升溫到 800 °C。實驗流程如圖 3-4 所示。從 TGA 圖中可得到最大裂解溫度。

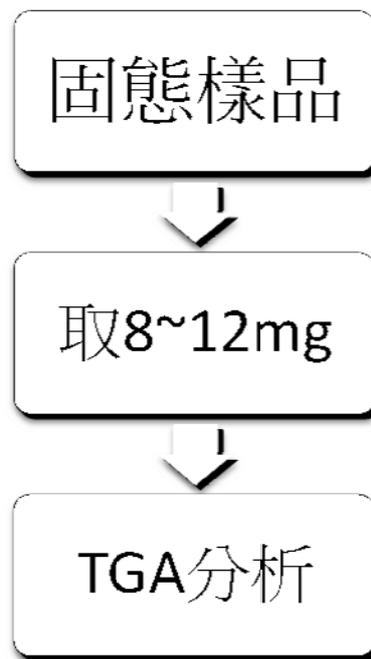


圖 3-4 TGA 分析步驟

### 3-3-3 TMA 分析

將液態樣品滴入模板中固化，以研磨機磨成 7 mm \* 7 mm \* 2 mm 大小，再以拋光機將其表面拋光，進行 TMA 分析；通入氮氣，流量設為 100 cc/min，升溫速率 10 °C/min，從室溫升溫至 160 °C。實驗流程如圖 3-5 所示。從 TMA 圖中可得知各樣品熱膨脹係數。

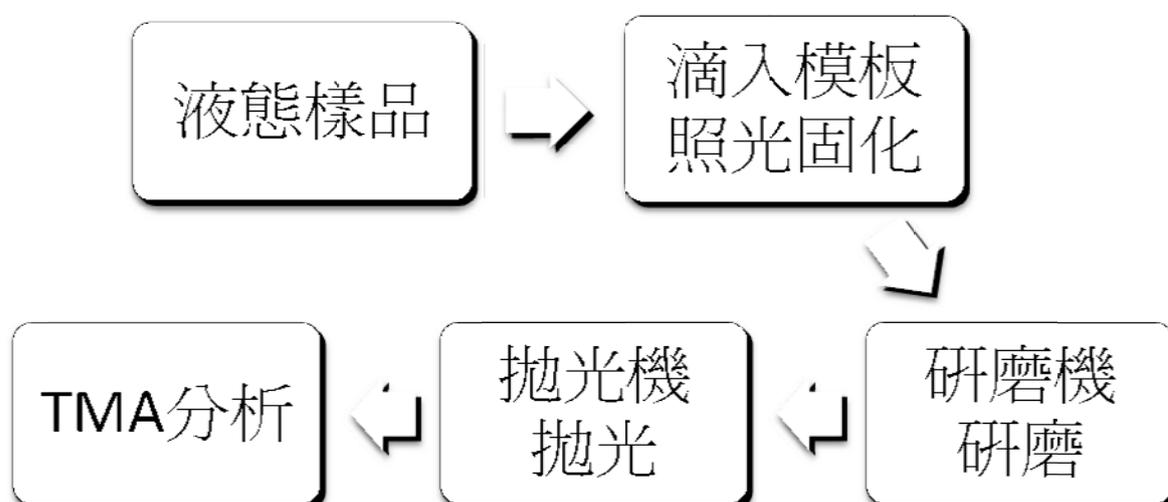


圖 3-5 TMA 分析步驟

### 3-3-4 DSC 分析

取固態樣品 4~6 mg，以鋁載盤上下封住，進行 DSC 分析。通入氮氣，升溫速率 20°C/min，從 30°C 升溫至該樣品起始裂解溫度以下 50~100°C，升降溫各兩次。實驗流程如圖 3-6 所示。從 DSC 圖中可得知玻璃轉化溫度(Tg)。

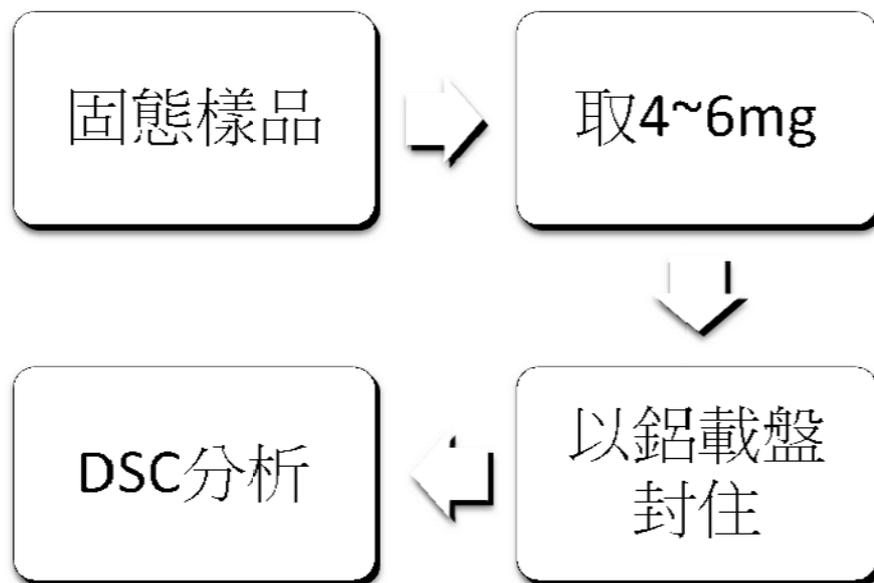


圖 3-6 DSC 分析步驟

### 3-3-5 AFM 分析

先將玻璃基板裁成 1.25 mm \* 1.25 mm 大小，利用旋轉塗佈機把液態樣品以轉速 3000 rpm、時間 30 sec，塗在玻璃基板上，照光固化，進行 AFM 分析，觀察平均粗糙度。實驗流程如圖 3-7 所示。

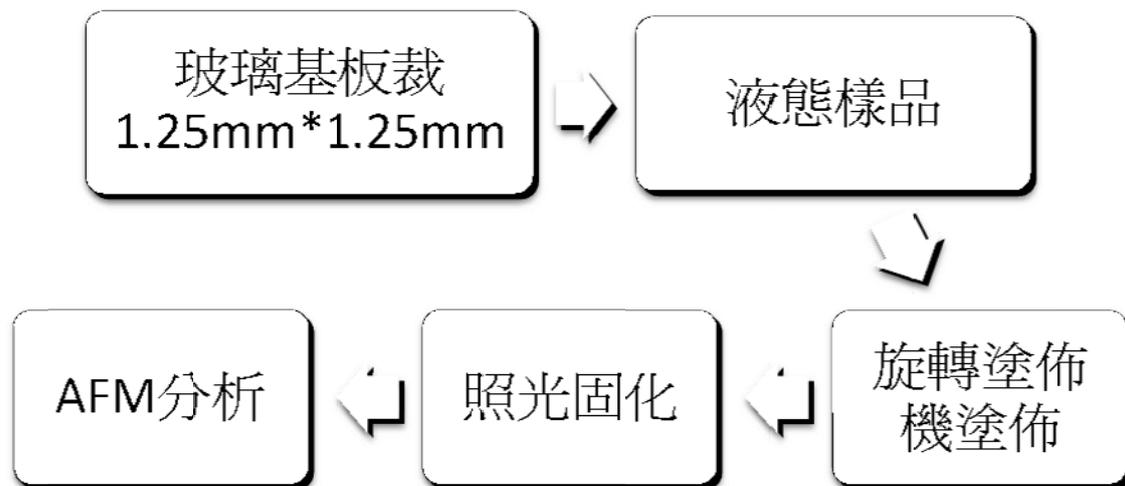


圖 3-7 AFM 分析步驟

## 第四章 結果與討論

### 4-1 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)分析

#### 4-1-1 改變寡聚物和單體比例之 FTIR 分析

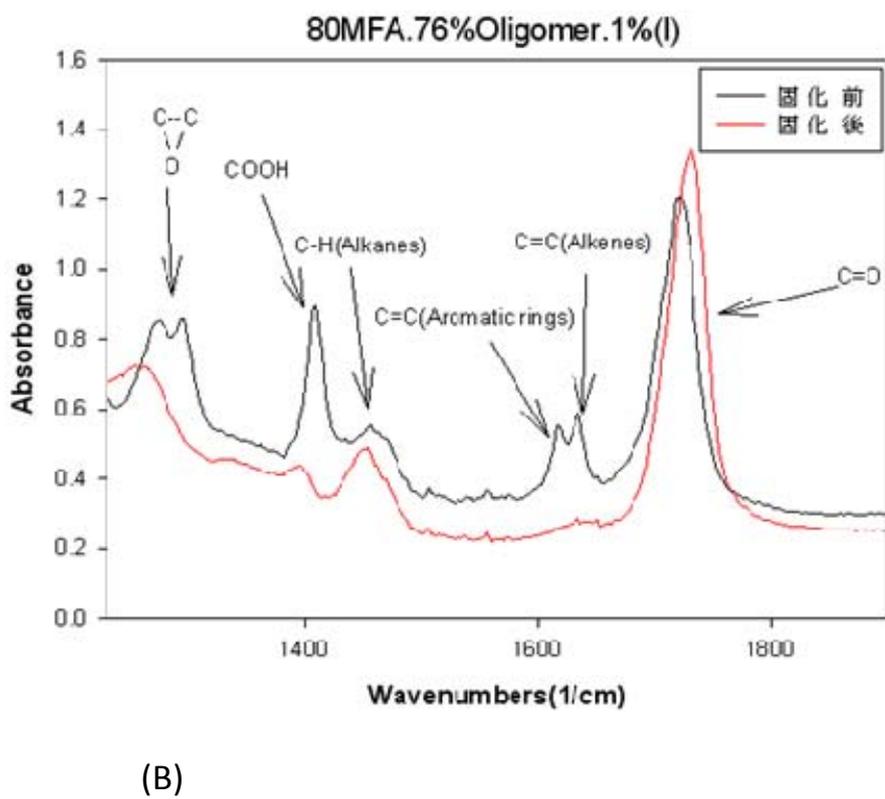
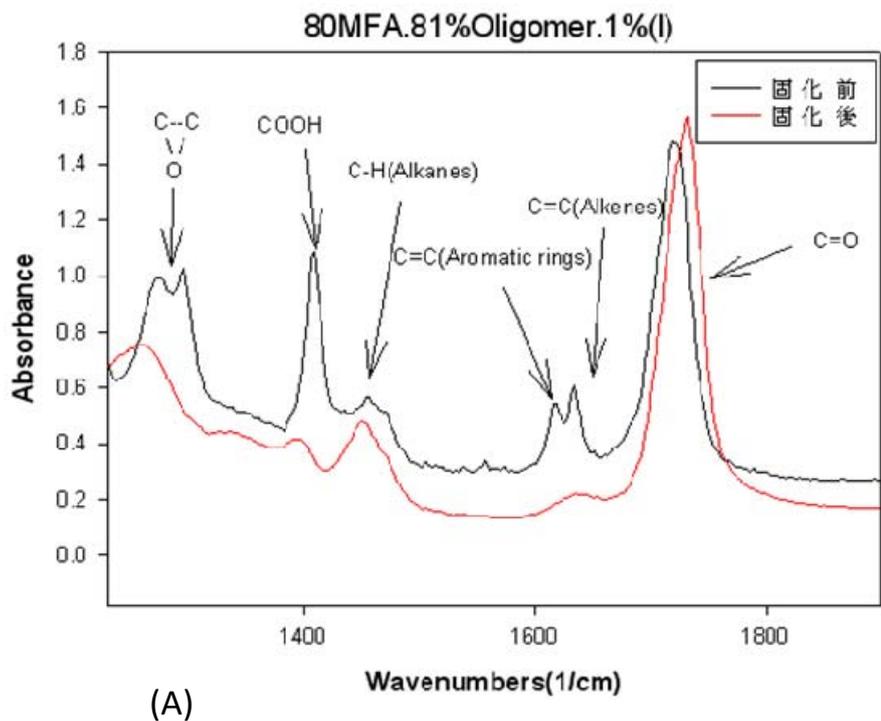
圖 4-1 (A)~(D)為改變寡聚物 80MFA 與單體比例之樹脂，在照光固化前與固化後之 FTIR 圖譜比較；圖 4-2 (A)~(D)為改變寡聚物 3000A 與單體比例之樹脂，在照光固化前與固化後之 FTIR 圖譜比較；而圖 4-3 (A)~(D)則為改變寡聚物 CN981 與單體比例之樹脂，在照光固化前與固化後之 FTIR 圖譜比較；圖 4-4(A)~(D)為改變寡聚物 CN975 與單體比例之樹脂，在照光固化前與固化後之 FTIR 圖譜。所有樣品照光固化時間皆為 20 分鐘。圖中(A)~(D)樣品比例如表 3-1 所示。

圖 4-1~4-4 中， $1230\text{ cm}^{-1}\sim 1320\text{ cm}^{-1}$  波數範圍為環氧基之吸收峰； $1400\text{ cm}^{-1}\sim 1420\text{ cm}^{-1}$  波數範圍為 COOH 之吸收峰； $1430\text{ cm}^{-1}\sim 1480\text{ cm}^{-1}$  波數範圍為  $\text{CH}_2$  之吸收峰； $1490\text{ cm}^{-1}\sim 1540\text{ cm}^{-1}$  波數範圍為  $\text{CH}_3$  之吸收峰； $1570\text{ cm}^{-1}\sim 1625\text{ cm}^{-1}$  波數範圍為 C=C (aromatic rings) 之吸收峰； $1625\text{ cm}^{-1}\sim 1680\text{ cm}^{-1}$  波數範圍為 C=C (alkenes) 之吸收峰； $1690\text{ cm}^{-1}\sim 1760\text{ cm}^{-1}$  波數範圍為 C=O 之吸收峰。

在此，我們利用觀察固化前、後， $1625\text{ cm}^{-1}\sim 1680\text{ cm}^{-1}$  波數範圍之 C=C (alkenes) 吸收峰的變化，來決定樹脂是否反應完全。

由圖 4-1~4-4 皆可看到固化後 C=C (alkenes) 幾乎消耗完畢。由此結果可知照光 20 分鐘可使液態樣品完全固化。因此，往後的實驗將此系列樣品固化時間固定為 20 分鐘。

且以上各圖中皆可看到 C=O 吸收峰在固化後均會往右稍微偏移。推測造成此結果的原因是在固化前，C=O 周圍的 C=C 的雙鍵並未打開，但在固化後 C=C 雙鍵打開而導致 C=O 周圍鍵結環境的改變。因此，造成 C=O 吸收峰產生偏移的現象。



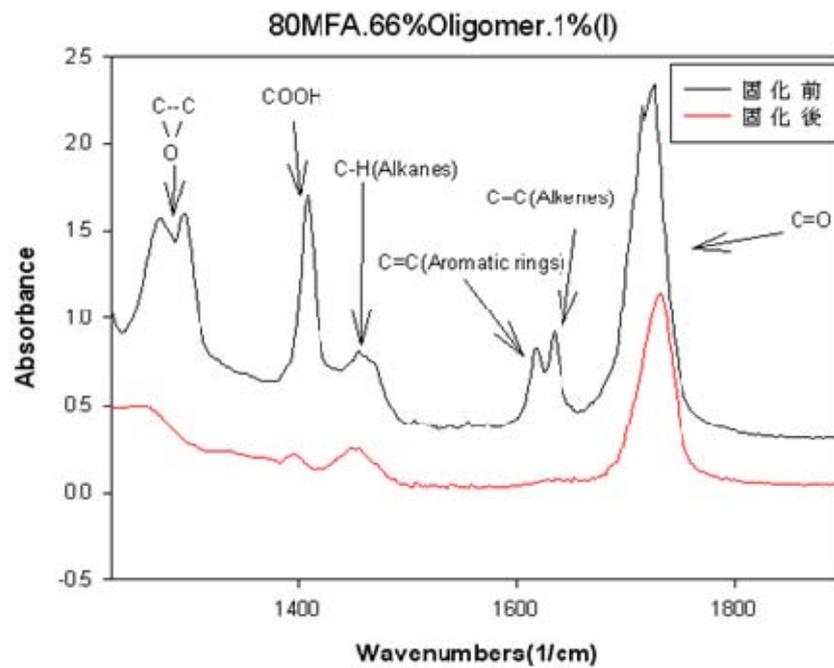
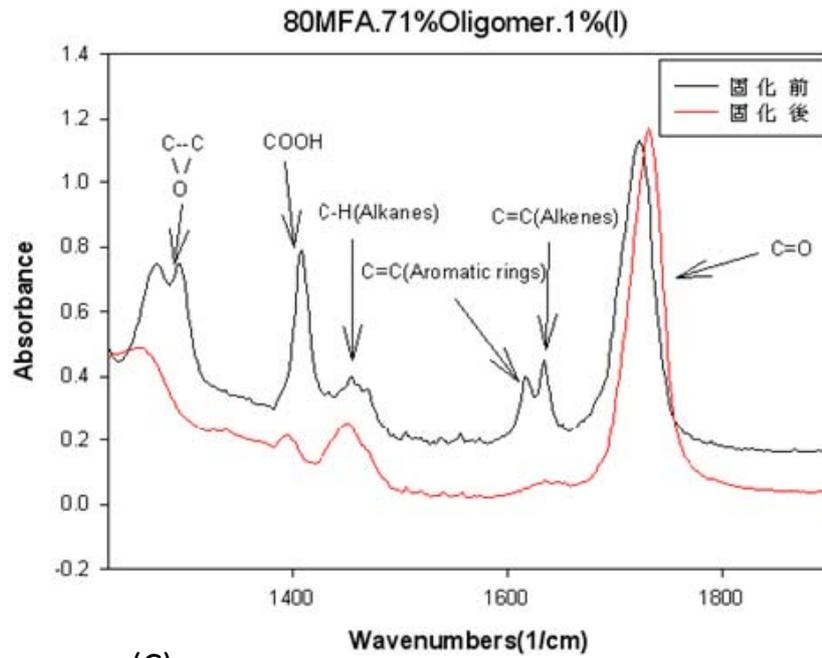
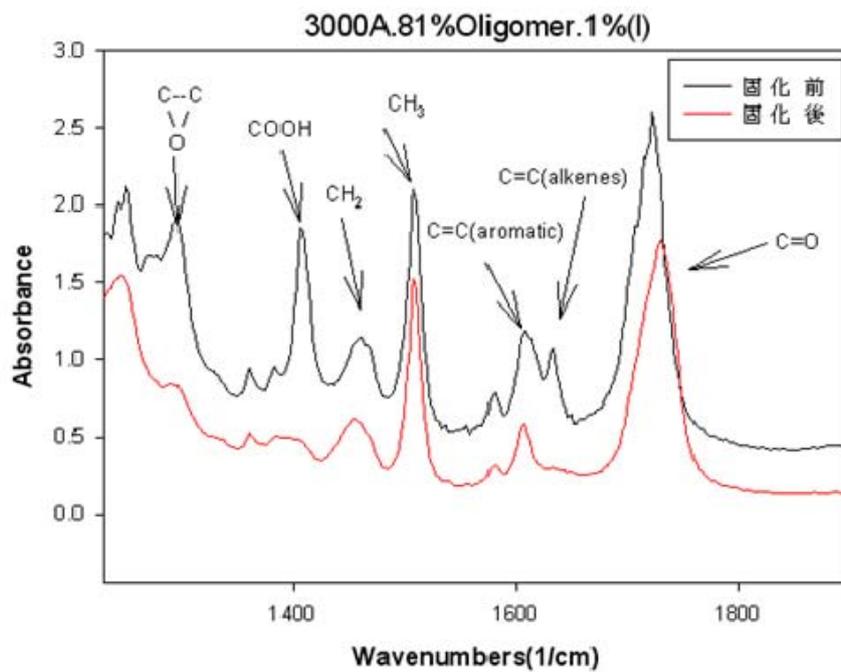
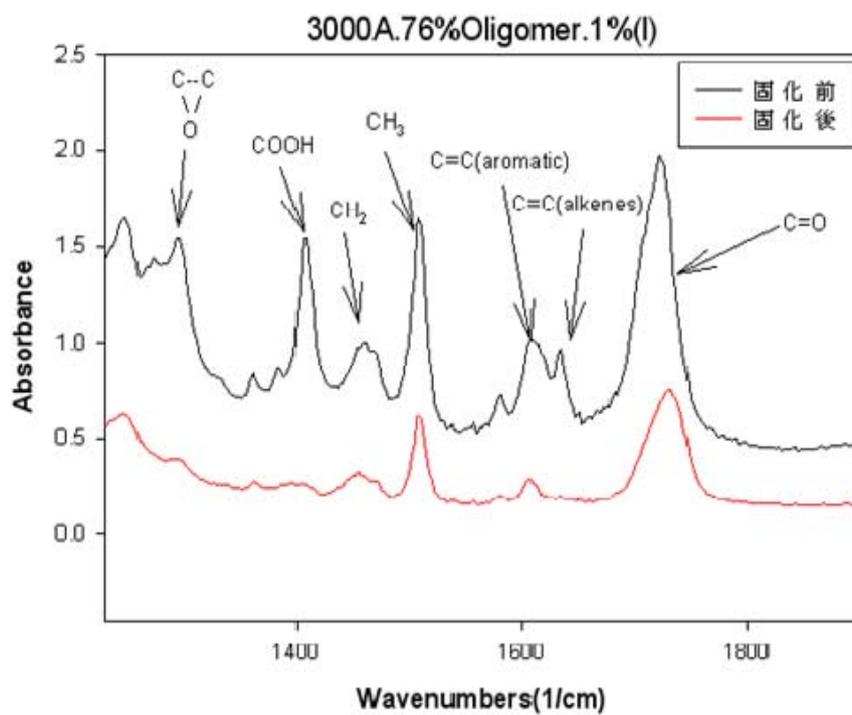


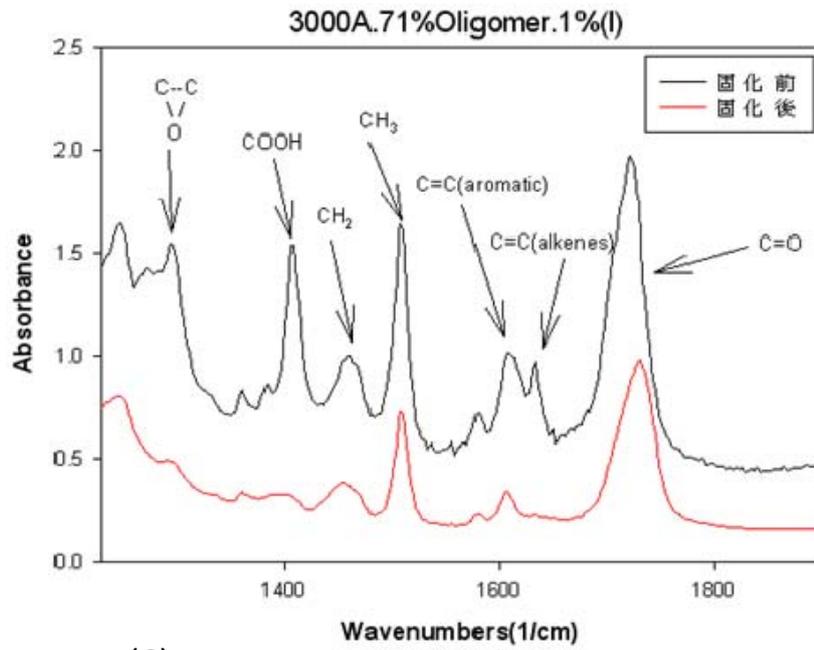
圖 4-1 (A)~(D) 改變寡聚物 80MFA 與單體比例之樹脂，照光固化前與固化後之 FTIR 圖譜



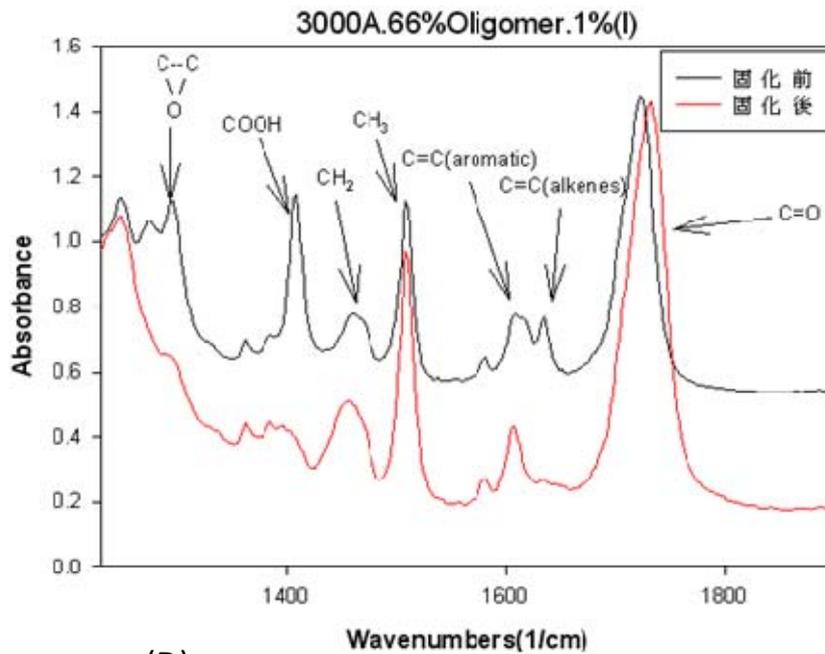
(A)



(B)

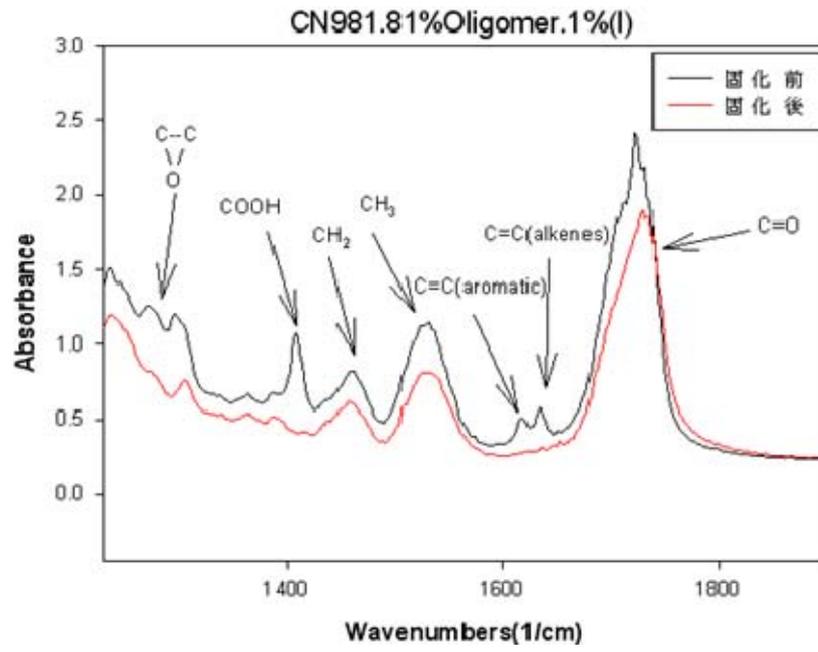


(C)

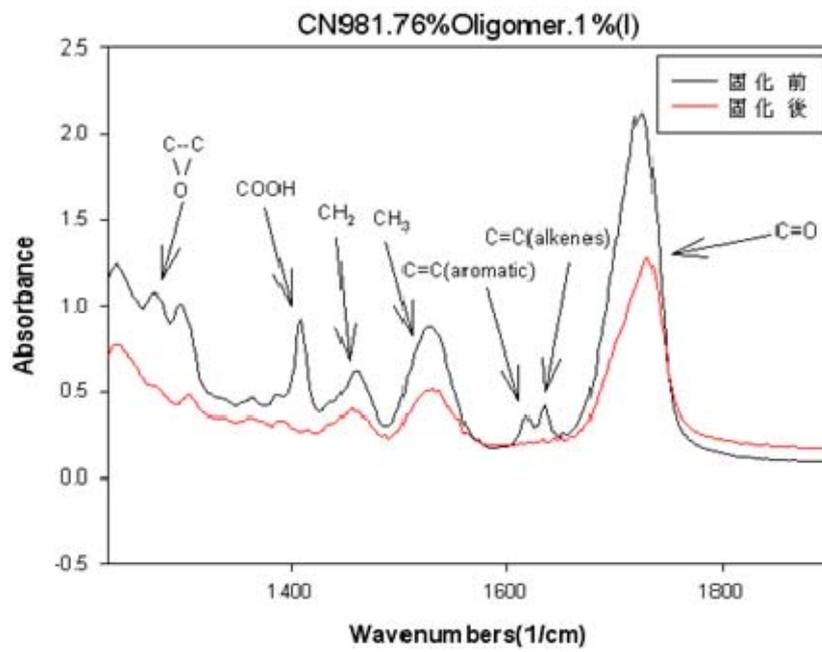


(D)

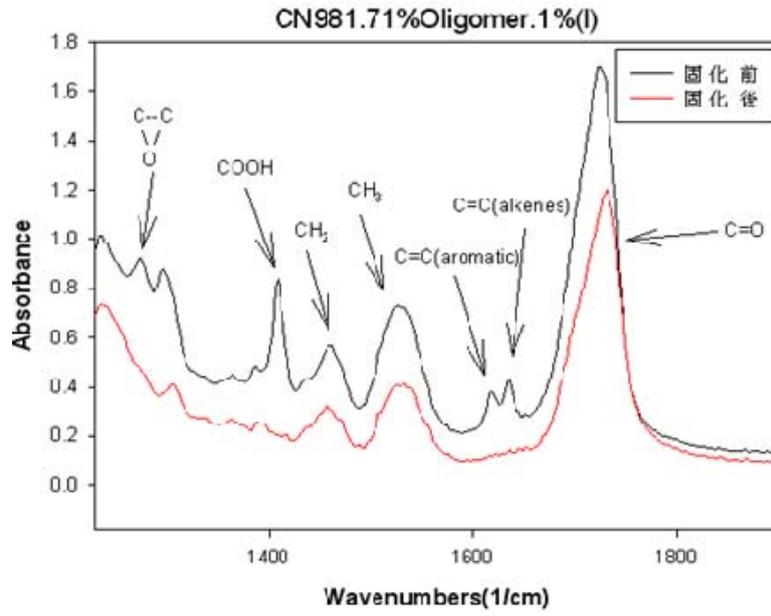
圖 4-2 (A)~(D) 改變寡聚物 3000A 與單體比例之樹脂，照光固化前與固化後之 FTIR 圖譜



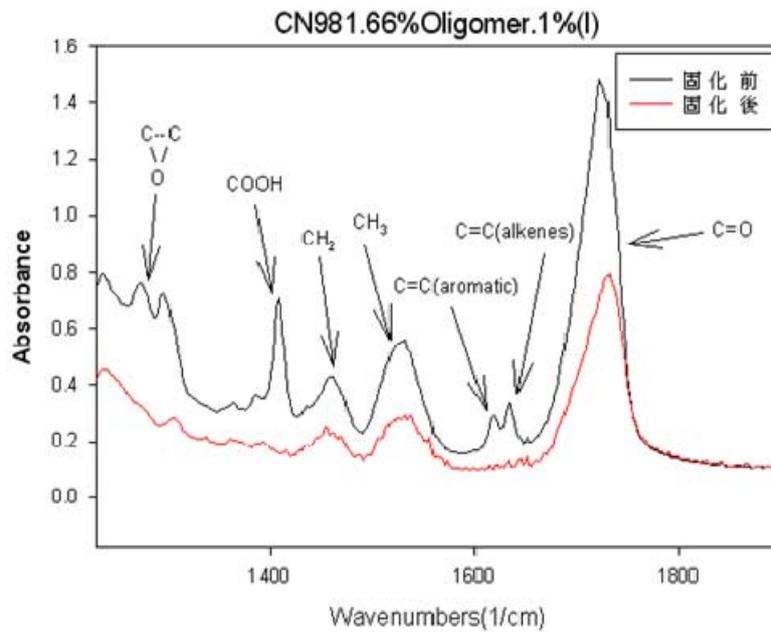
(A)



(B)

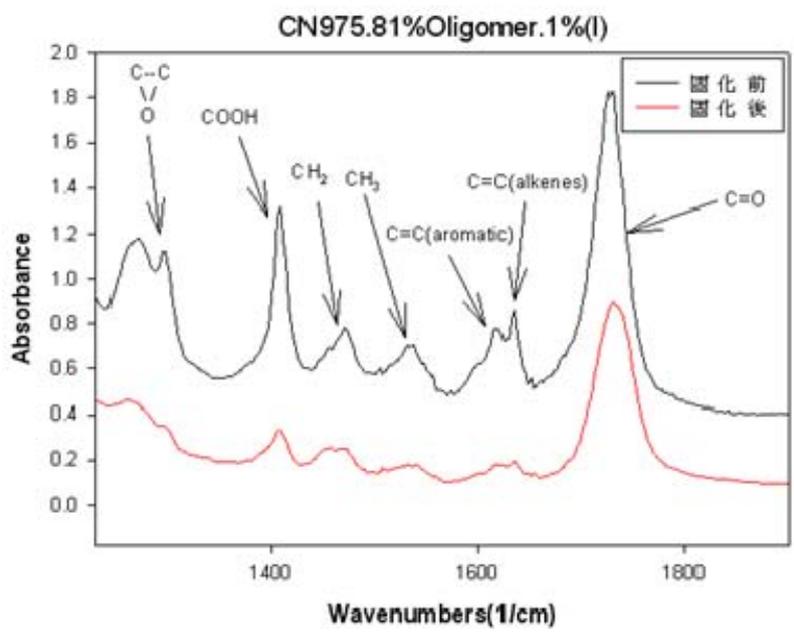


(C)

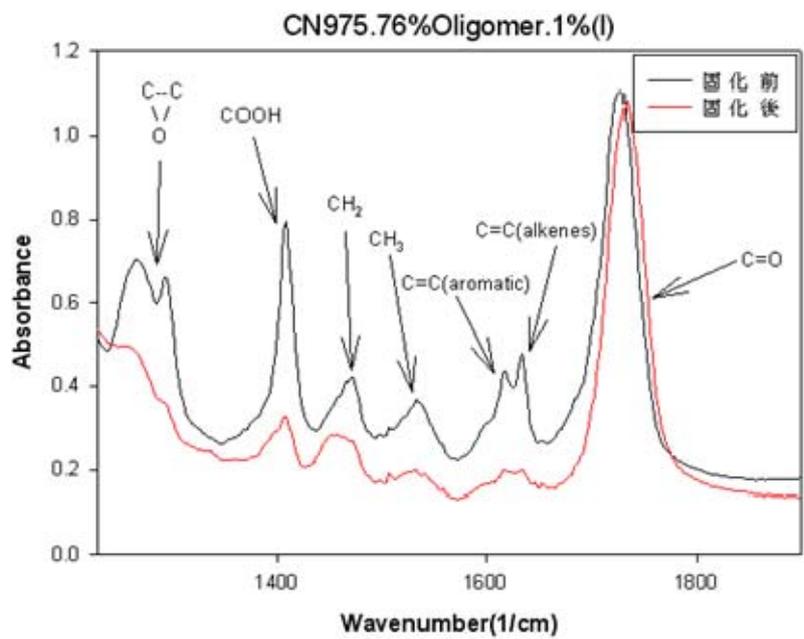


(D)

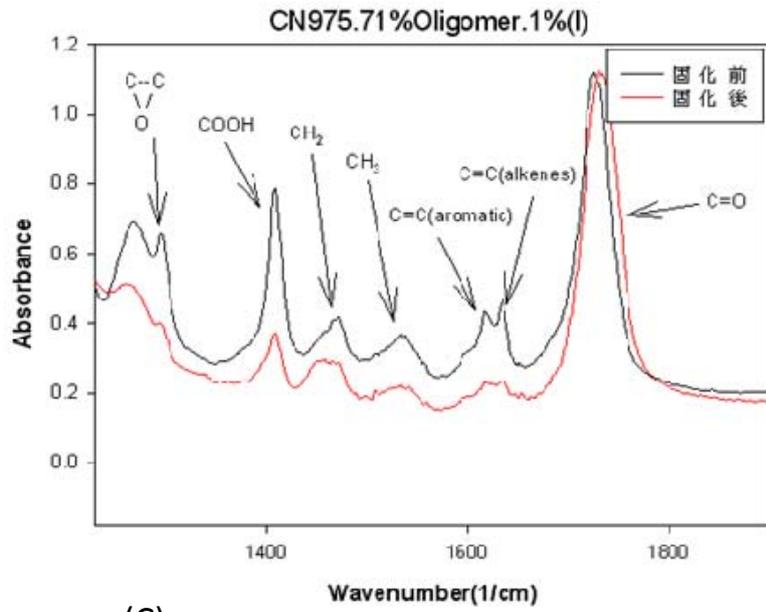
圖 4-3 (A)~(D) 改變寡聚物 CN981 與單體比例之樹脂，照光固化前與固化後之 FTIR 圖譜



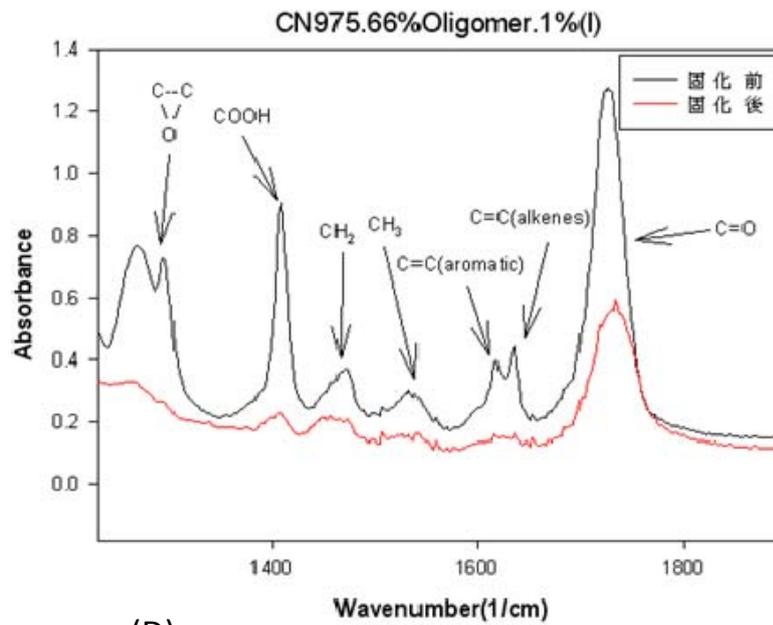
(A)



(B)



(C)



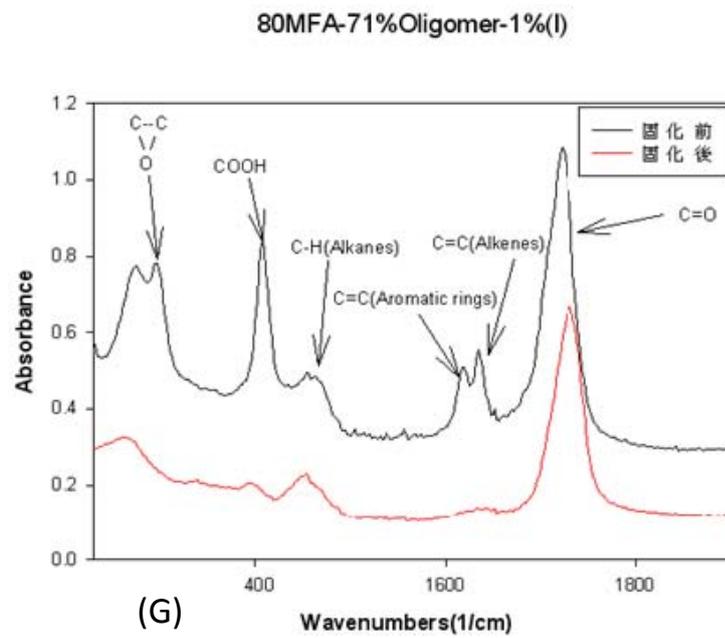
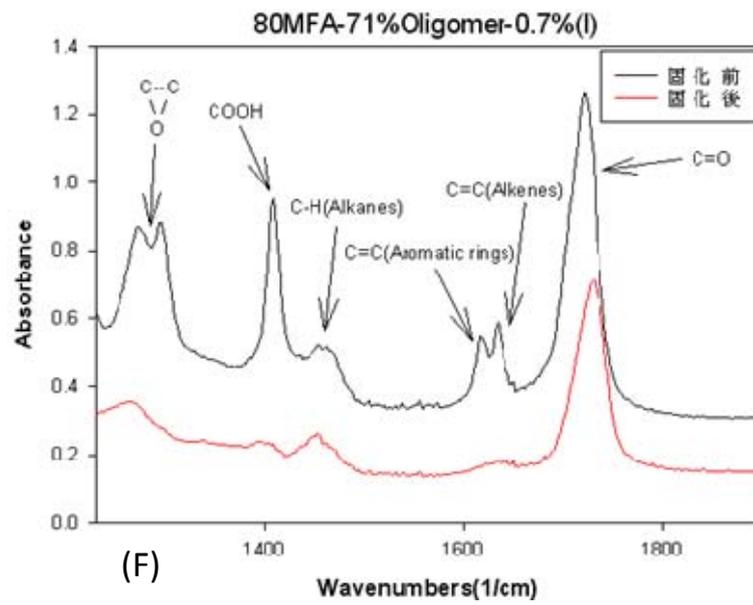
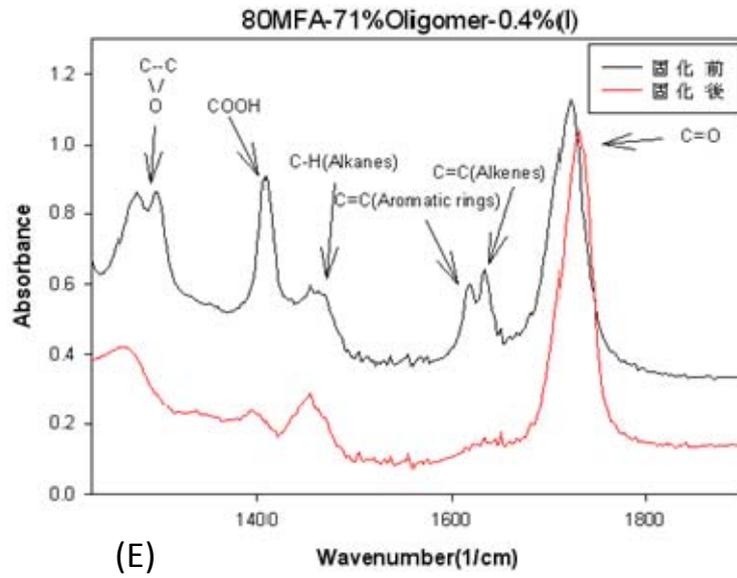
(D)

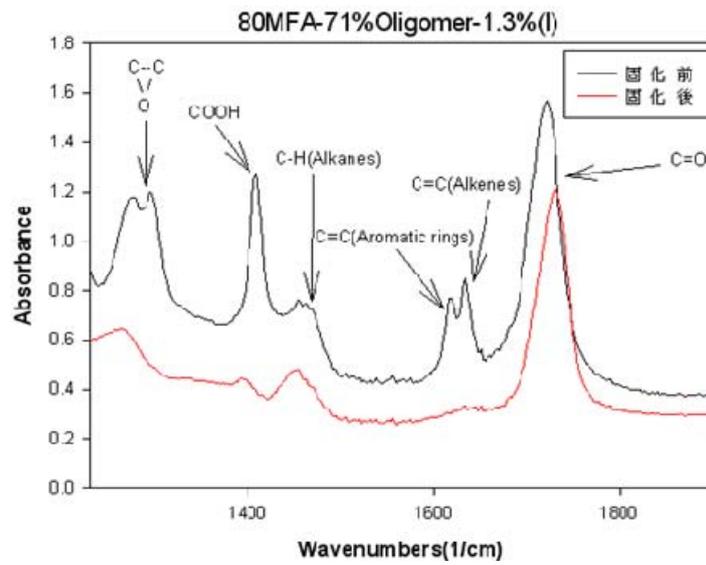
圖 4-4 (A)~(D) 改變寡聚物 CN975 與單體比例之樹脂，照光固化前與  
固化後之 FTIR 圖譜

#### 4-1-2 改變光起始劑含量之 FTIR 分析

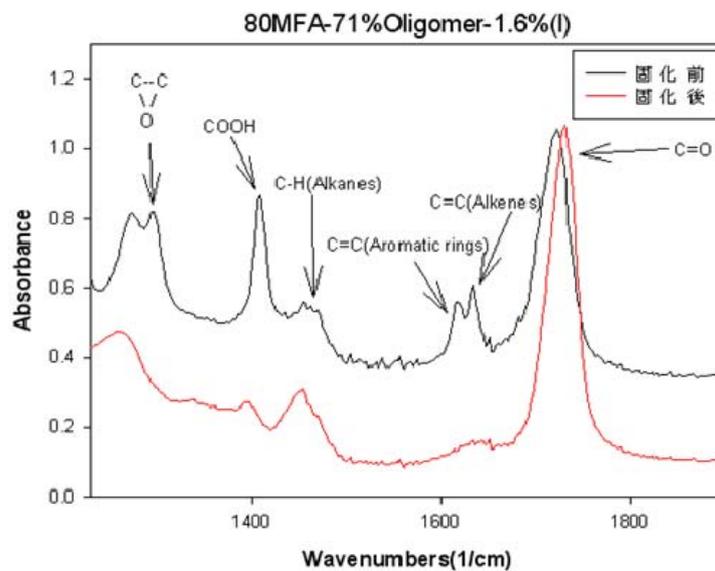
圖 4-5 (E)~(I)為改變光起始劑含量之 80MFA 樹脂，在照光固化前與固化後之 FTIR 圖譜比較；圖 4-6 (E)~(I) 為改變光起始劑含量之 3000A 樹脂，在照光固化前與固化後之 FTIR 圖譜比較；而圖 4-7 (E)~(I)則為改變光起始劑含量之 CN981 樹脂，在照光固化前與固化後之 FTIR 圖譜比較；圖 4-8 (E)~(I) 為改變光起始劑含量之 CN975 樹脂，在照光固化前與固化後之 FTIR 圖譜。所有樣品照光固化時間皆為 20 分鐘。圖中(E)~(I)樣品比例如表 3-2 所示。

由圖 4-5~4-8 皆可看到與 4-1-1 節中，改變寡聚物和單體比例之 FTIR 分析結果相同。且固化後的 C=C (alkenes)訊號也幾乎消耗完，由此結果可知照光 20 分鐘可使液態樣品完全固化，因此往後的實驗亦將此系列樣品固化時間設為 20 分鐘。



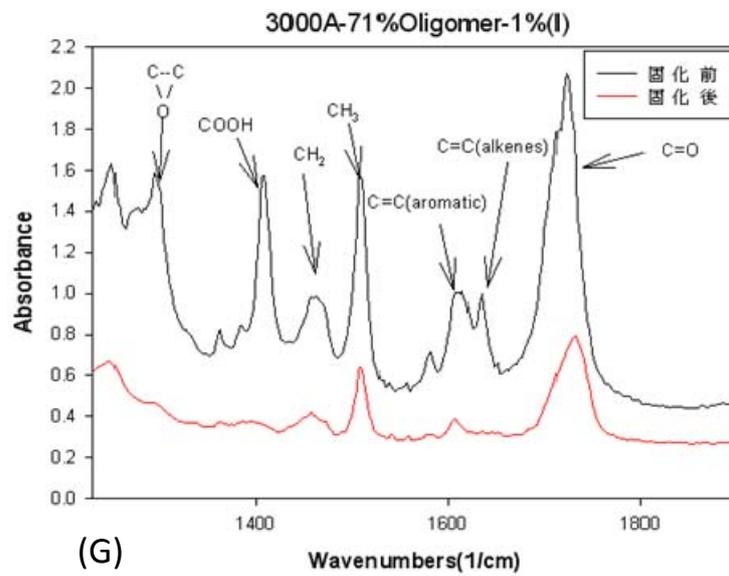
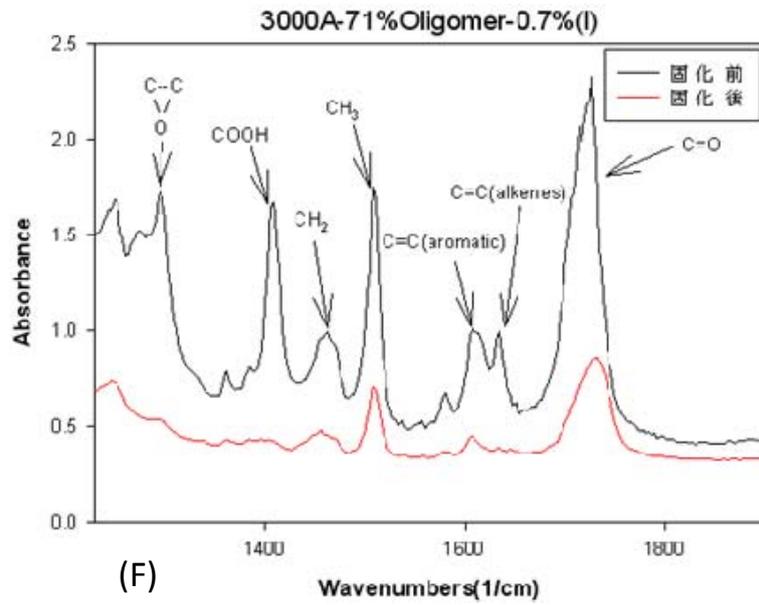
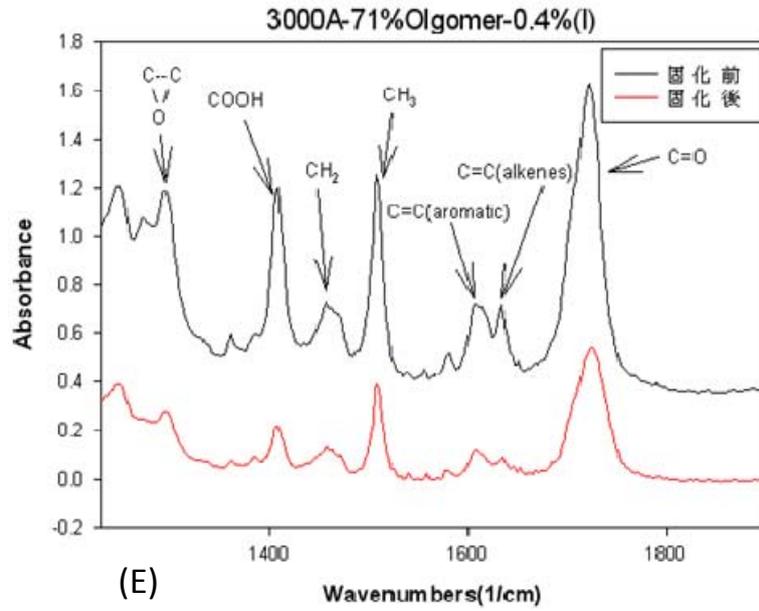


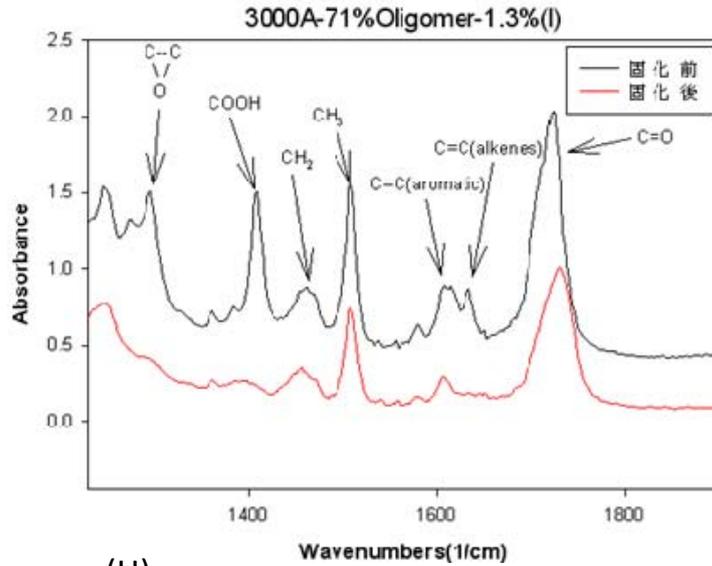
(H)



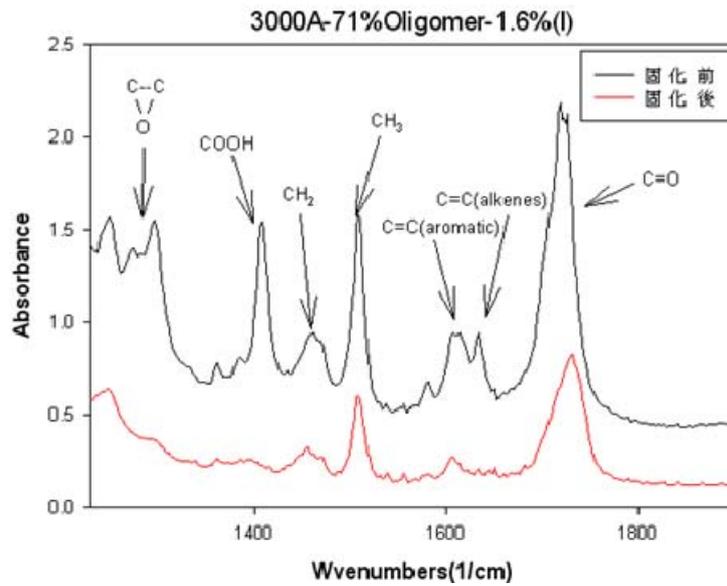
(I)

圖 4-5 (E)~(I) 改變光起始劑含量之 80MFA 樹脂，照光固化前與固化後之 FTIR 圖譜



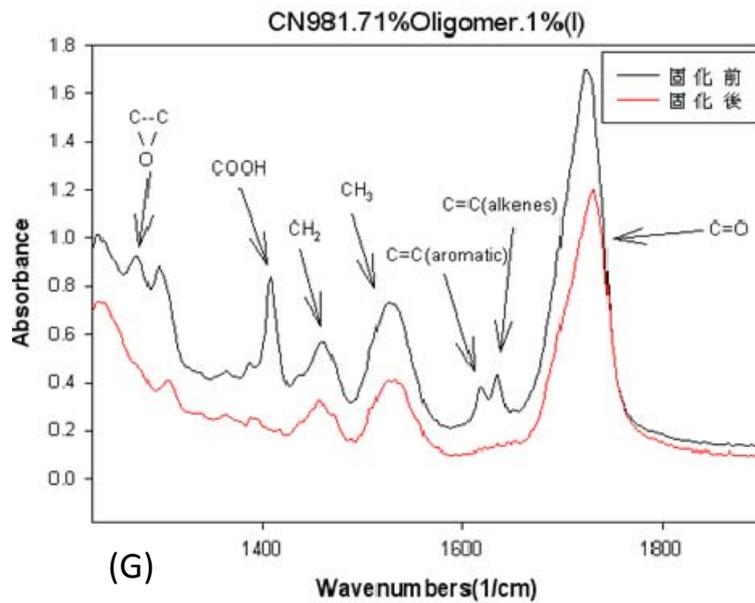
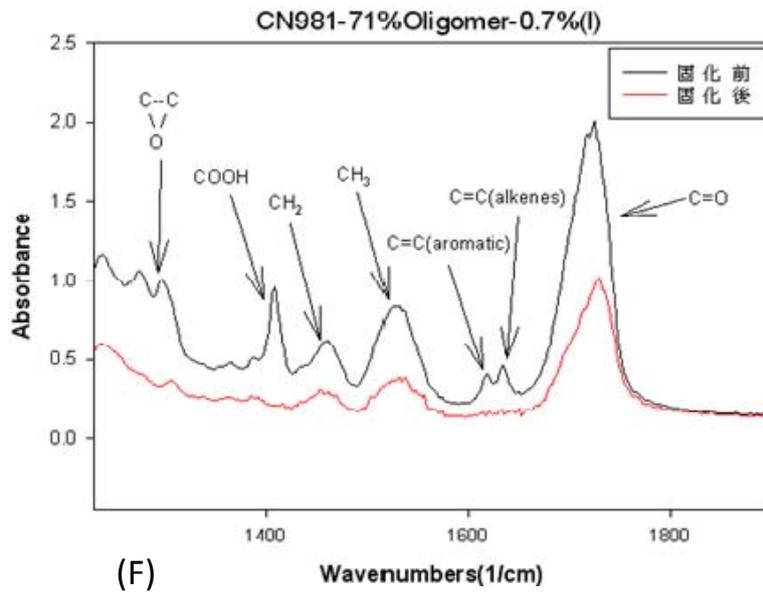
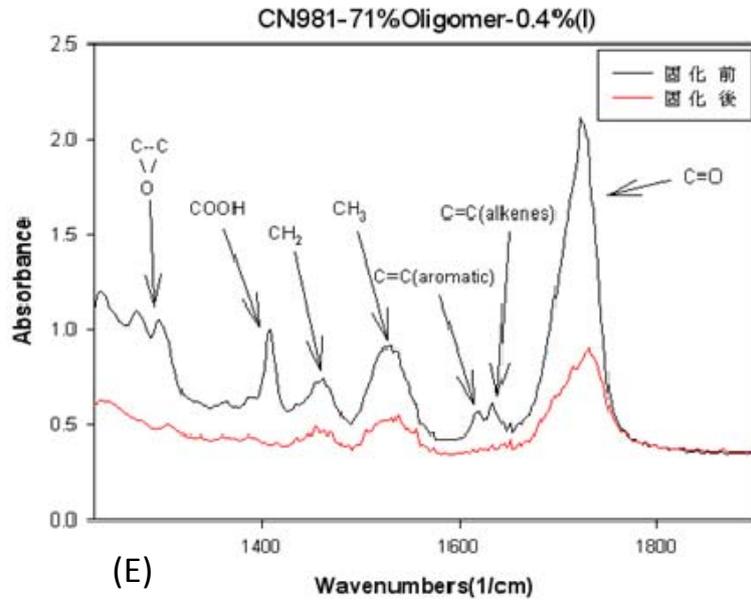


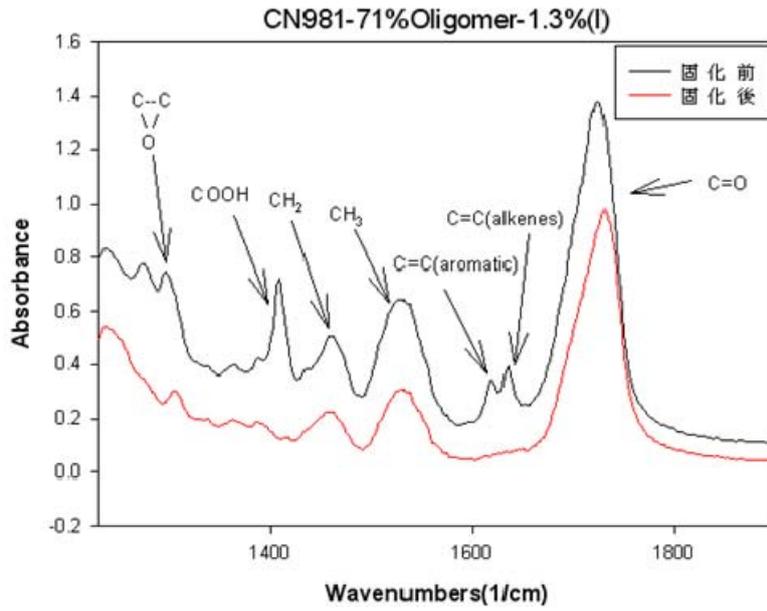
(H)



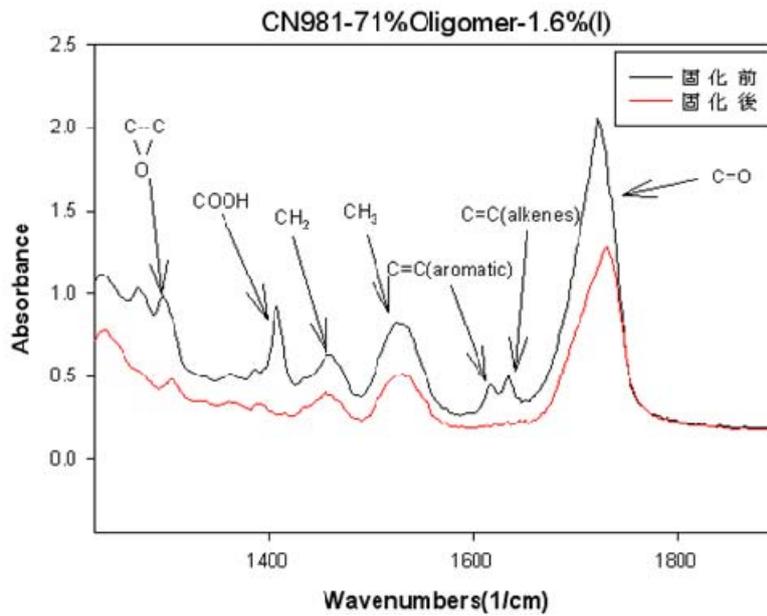
(I)

圖 4-6 (E)~(I) 改變光起始劑含量之 3000A 樹脂，照光固化前與固化後之 FTIR 圖譜



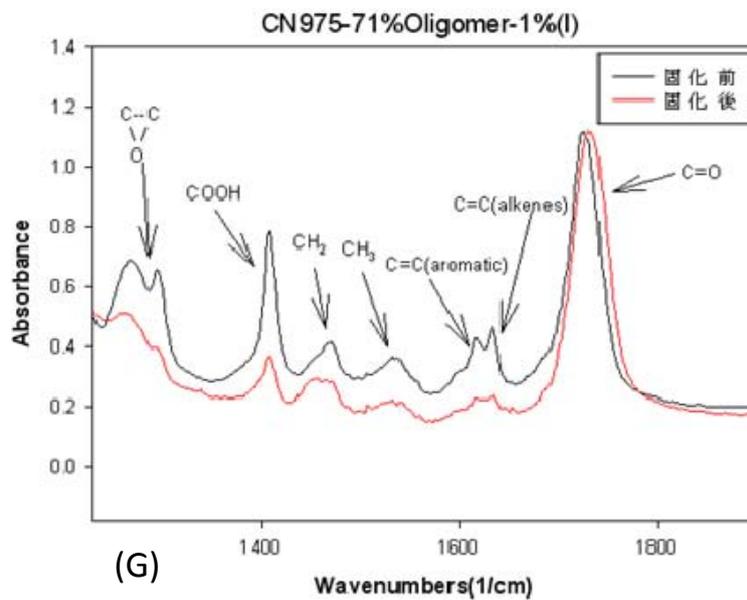
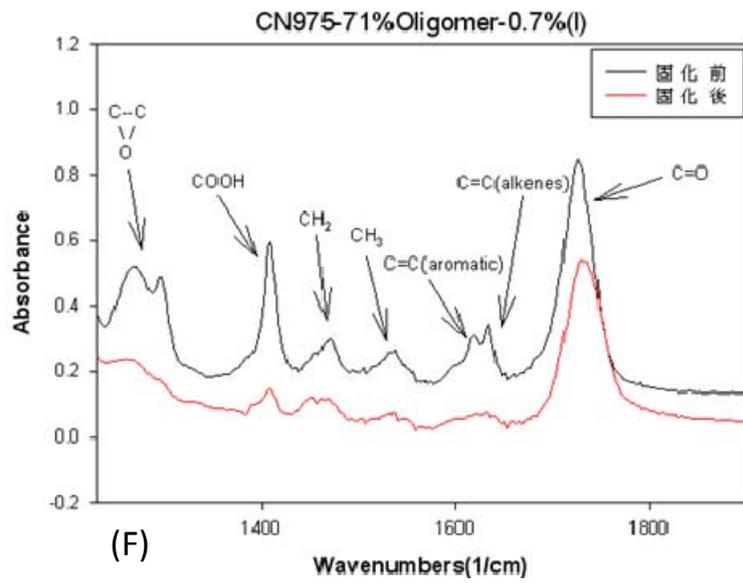
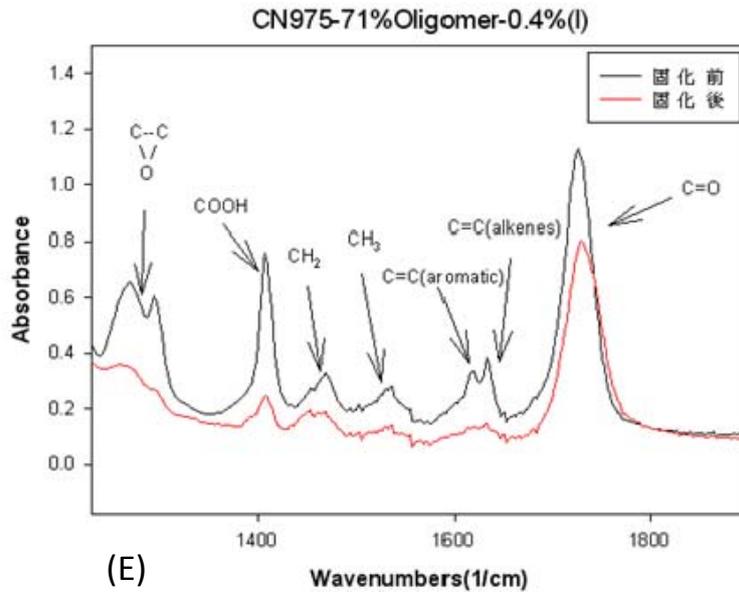


(H)



(I)

圖 4-7 (E)~(I) 改變光起始劑含量之 CN981 樹脂，照光固化前與固化後之 FTIR 圖譜



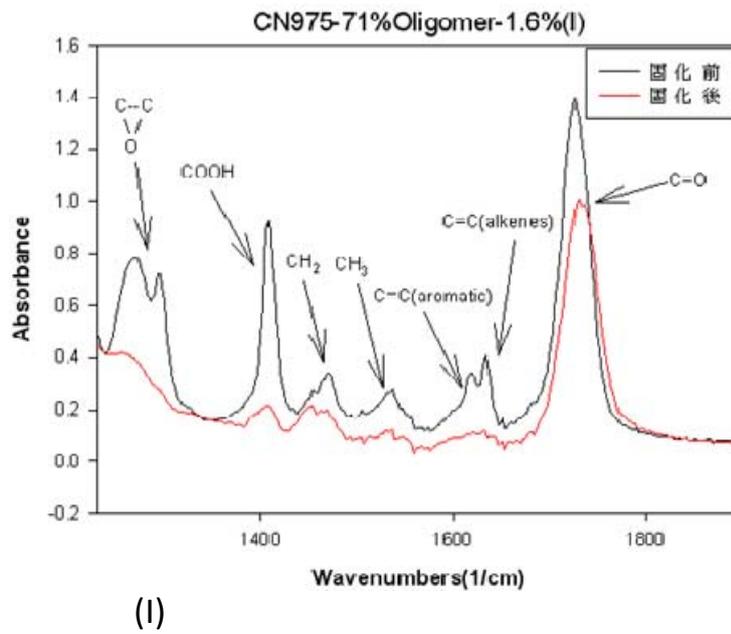
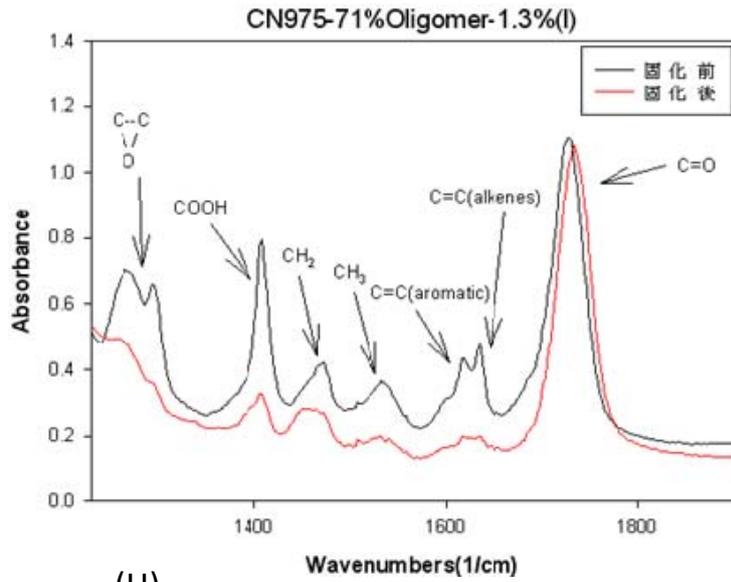


圖 4-8 (E)~(I) 改變光起始劑含量之 CN975 樹脂，照光固化前與固化後之 FTIR 圖譜

## 4-2 熱重分析儀(TGA)分析

### 4-2-1 改變寡聚物和單體比例之 TGA 分析

圖 4-9 (A)~(D)為改變寡聚物 80MFA 與單體比例之樹脂，在照光固化後由 TGA 分析所測得的結果；圖 4-10 (A)~(D)為改變寡聚物 3000A 與單體比例之樹脂，在照光固化後由 TGA 分析所測得的結果；而圖 4-11 (A)~(D)則為改變寡聚物 CN975 與單體比例之樹脂，在照光固化後由 TGA 分析所測得的結果；圖 4-12 (A)~(D)為改變寡聚物 CN981 與單體比例之樹脂，在照光固化後由 TGA 分析所測得的結果。圖中(A)~(D)之樣品比例如表 3-1 所示。其中最大裂解溫度則定為達到最大裂解速率時的溫度。

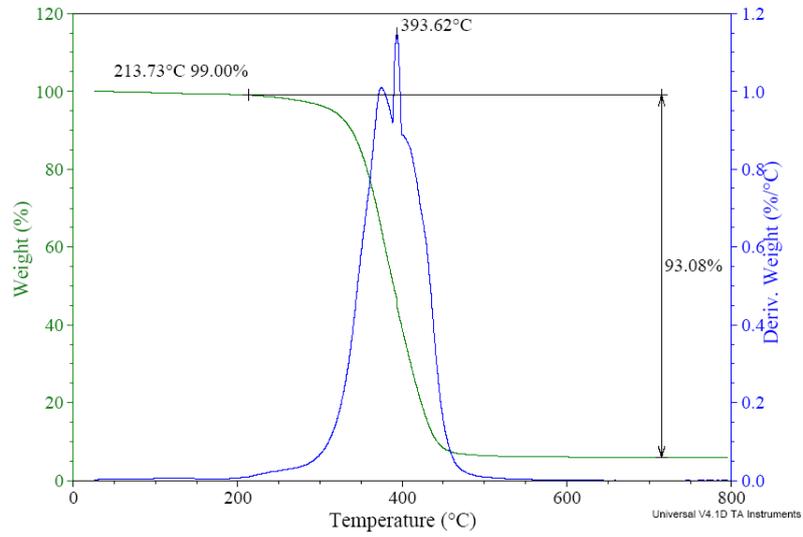
將圖 4-9~4-12 中 (A)~(D)之最大裂解溫度數據與寡聚物比例作成圖 4-13。從圖 4-13 可得知，除了寡聚物 80MFA 以外，其餘寡聚物的最大裂解溫度皆不會隨著比例的改變而改變。另外也可看出，胺酯丙烯酸酯寡聚物(CN975、CN981)之最大裂解溫度都比環氧丙烯酸酯寡聚物(80MFA、3000A)高，因胺酯丙烯酸酯的合成已藉由分子設計對樹脂的性能進行調節，所以其柔軟性、耐熱性都較佳。就聚胺酯丙烯酸酯來比較，因 CN975 含有芳香烴，且為六個官能基，最大裂解溫度皆較 CN981 高，而 CN981 是含脂肪烴，只有兩個官能基。而環氧丙烯酸酯部分，則因 3000A 為雙酚 A 結構，性質較 80MFA 剛硬且

耐熱。所以寡聚物 80MFA 較容易受到比例改變而影響其熱性質。

Sample: 80MFA66%-1%L2  
Size: 26.1590 mg

TGA

File: C:\103\iris\091005\80MFA66%-1%L200  
Operator: Iris  
Run Date: 2009-10-13 11:16  
Instrument: TGA Q50 V6.3 Build 189

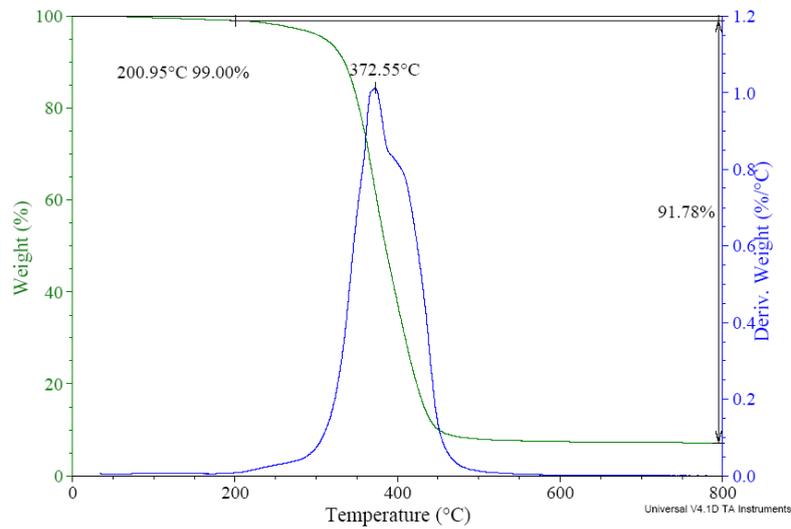


(A)

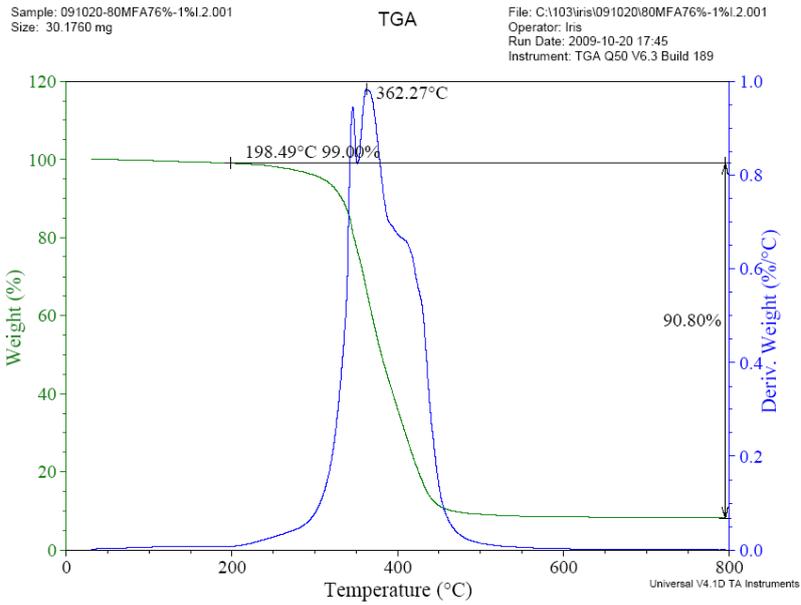
Sample: 091020-80MFA71%-1%L2.001  
Size: 26.6500 mg

TGA

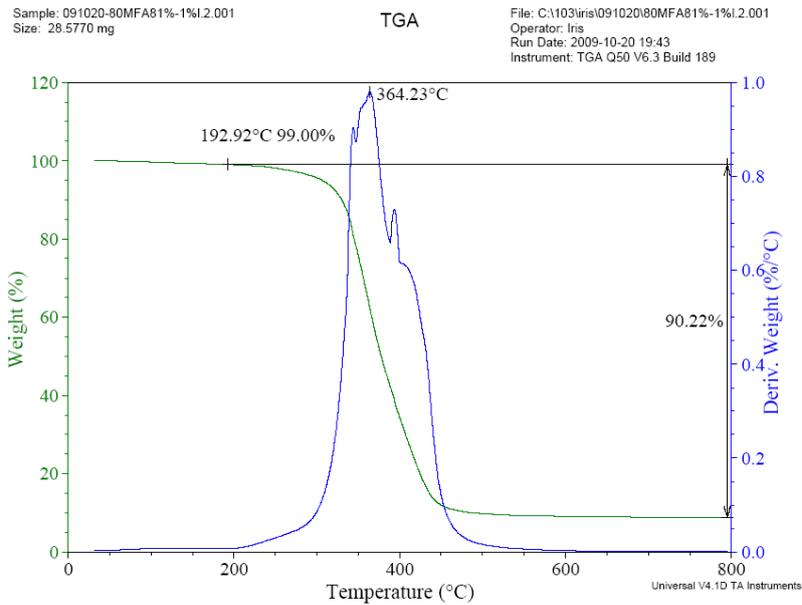
File: C:\103\iris\091020\80MFA71%-1%L2.001  
Operator: Iris  
Run Date: 2009-10-20 15:38  
Instrument: TGA Q50 V6.3 Build 189



(B)



(C)



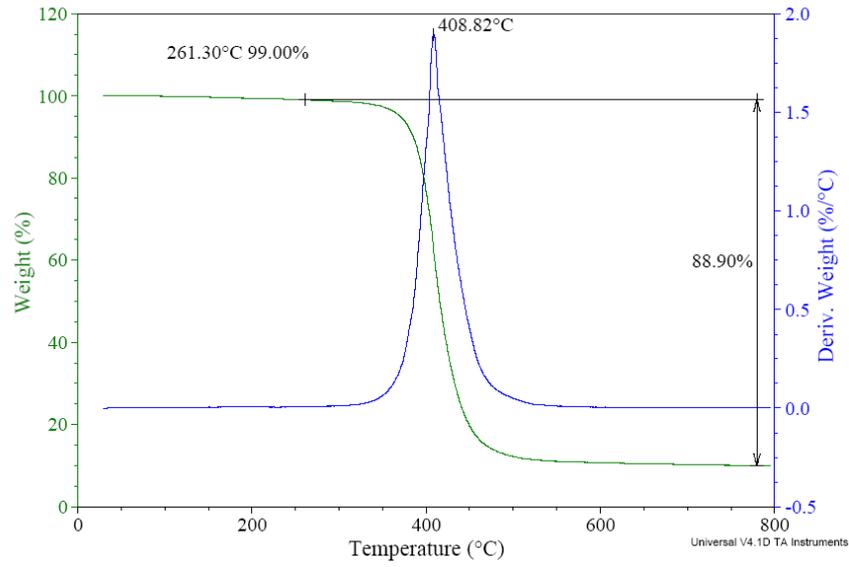
(D)

圖 4-9 (A)~(D)改變寡聚物 80MFA 與單體比例之樹脂，照光固化後之 TGA 分析圖

Sample: 3000A81%-1%  
Size: 18.4110 mg

TGA

File: C:\103\iris\091005\3000A81%-1%1.001  
Operator: Iris  
Run Date: 2009-10-06 12:35  
Instrument: TGA Q50 V6.3 Build 189

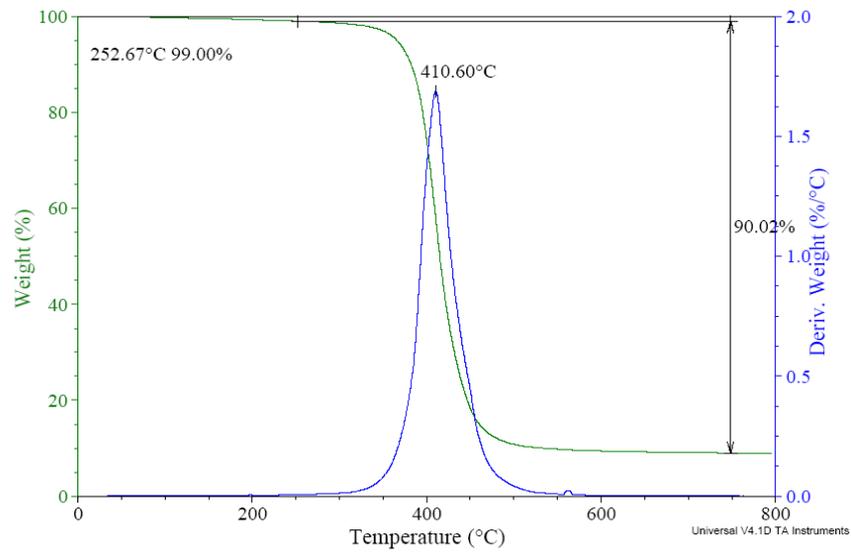


(A)

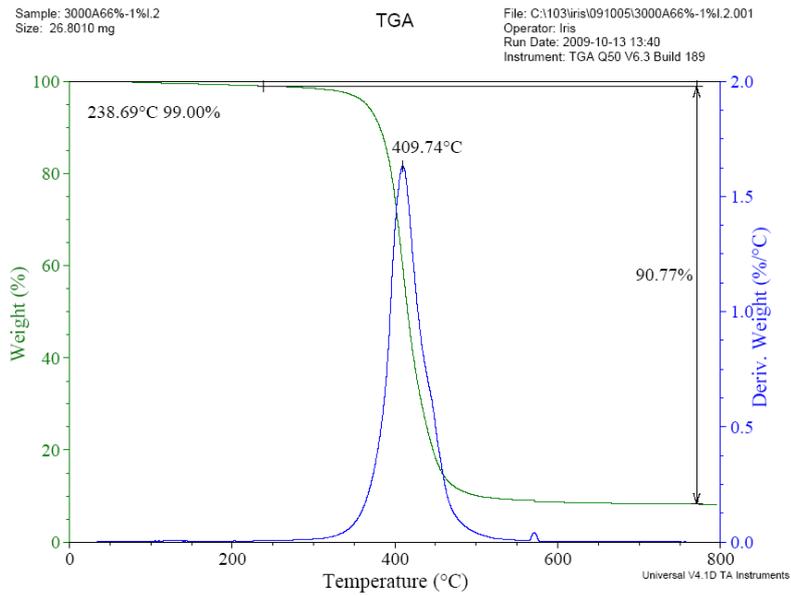
Sample: 3000A71%-1%1.2  
Size: 23.5830 mg

TGA

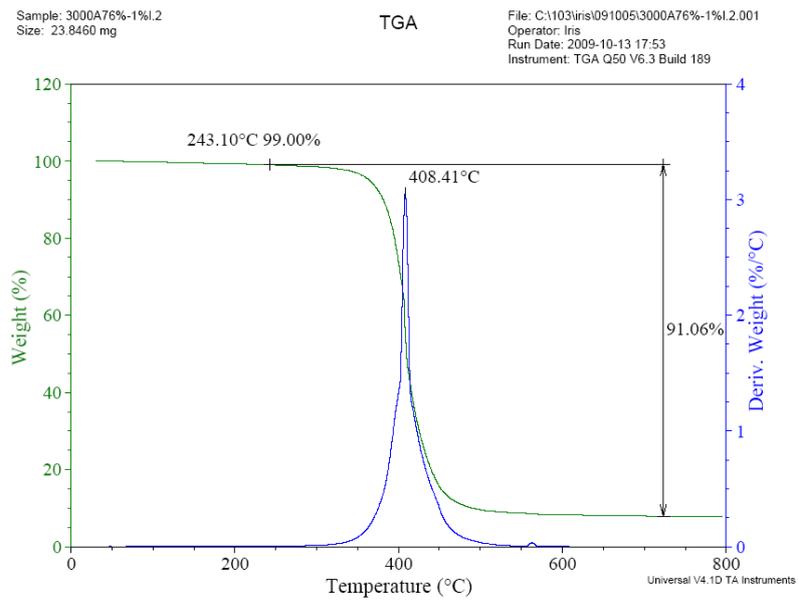
File: C:\103\iris\091005\3000A71%-1%1.200  
Operator: Iris  
Run Date: 2009-10-13 15:50  
Instrument: TGA Q50 V6.3 Build 189



(B)

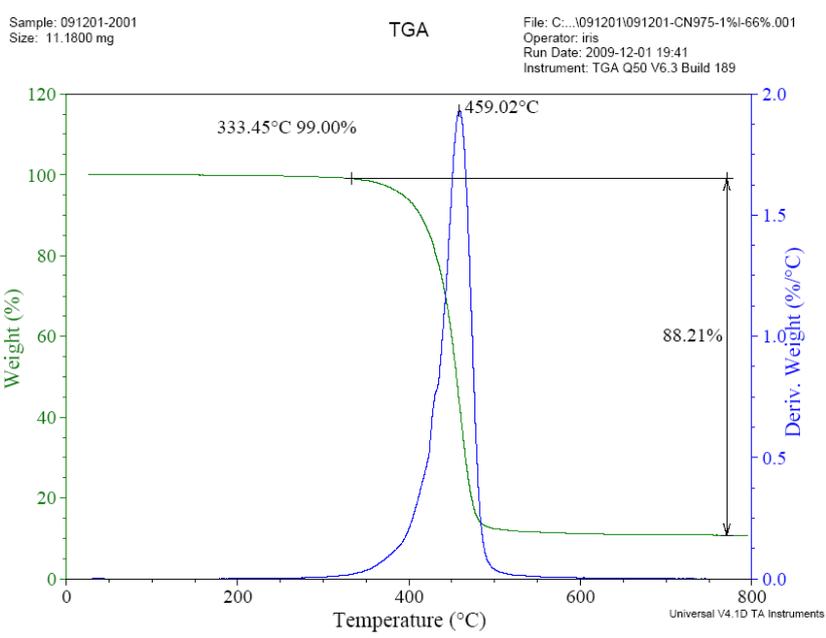


(C)

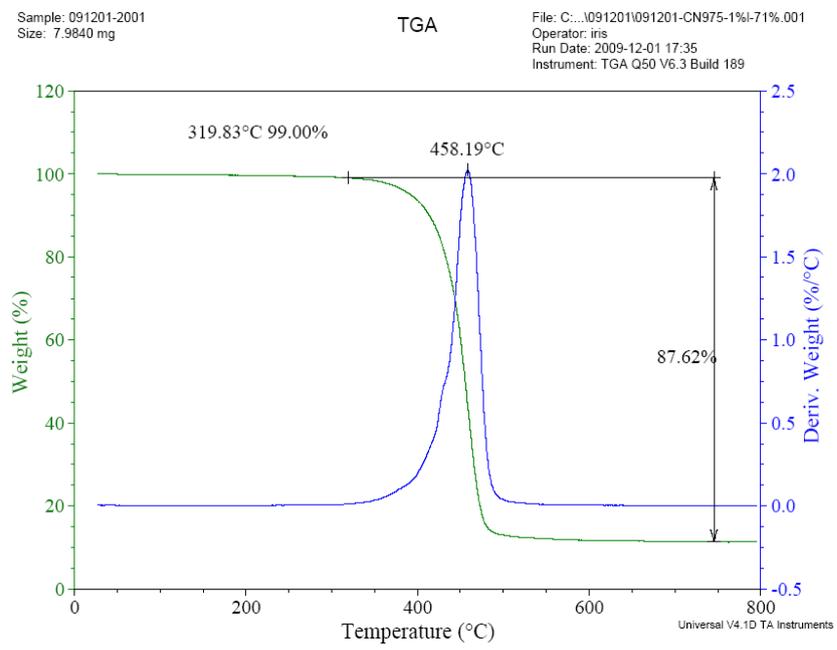


(D)

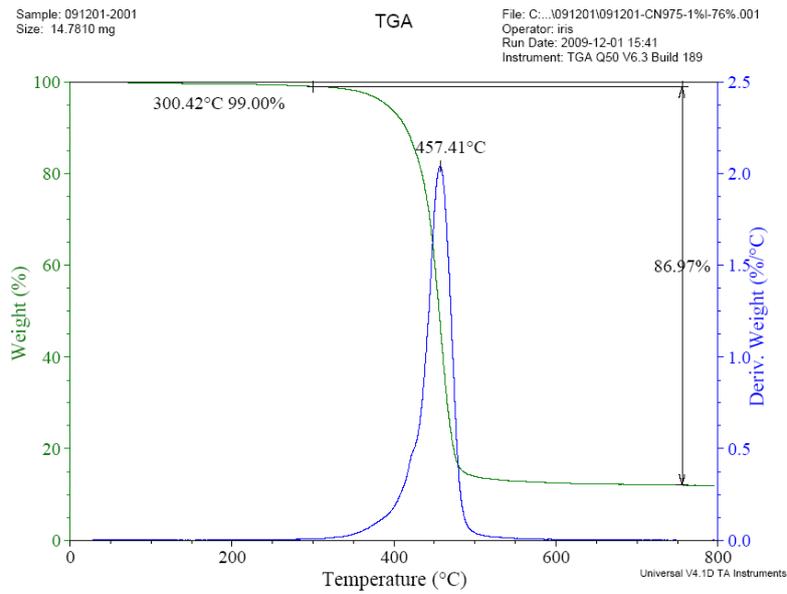
圖 4-10 (A)~(D) 改變寡聚物 3000A 與單體比例之樹脂，照光固化後之 TGA 分析圖



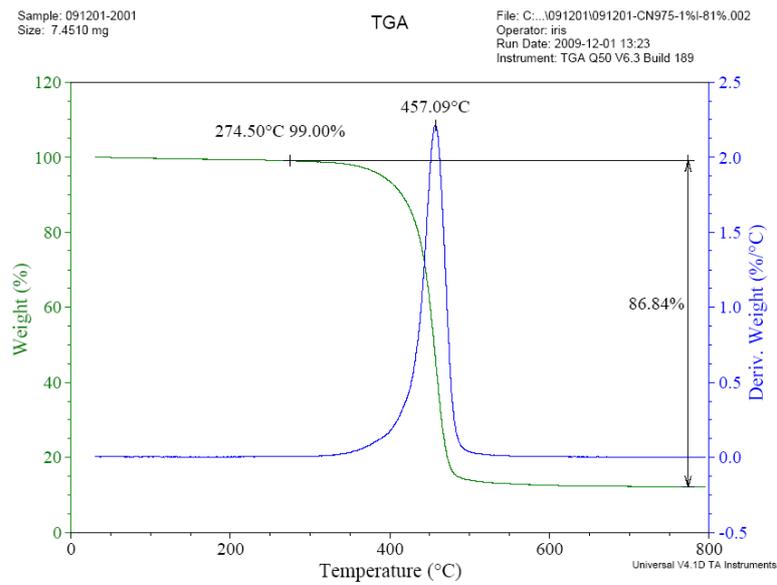
(A)



(B)



(C)



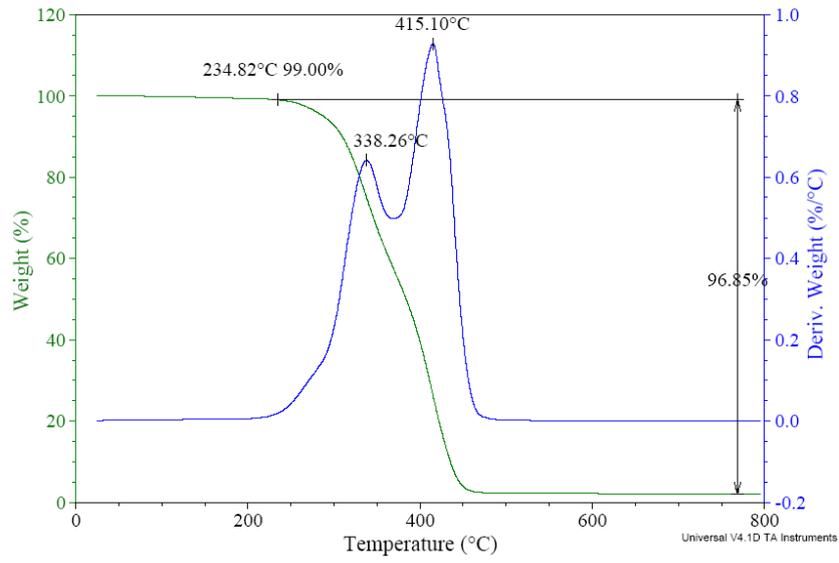
(D)

圖 4-11 (A)~(D) 改變寡聚物 CN975 與單體比例之樹脂，照光固化後之 TGA 分析圖

Sample: 091030-CN981-66%  
Size: 29.8460 mg

TGA

File: C:\103\iris\091030\091030-CN981-66%L001  
Operator: Ins  
Run Date: 2009-11-03 11:48  
Instrument: TGA Q50 V6.3 Build 189

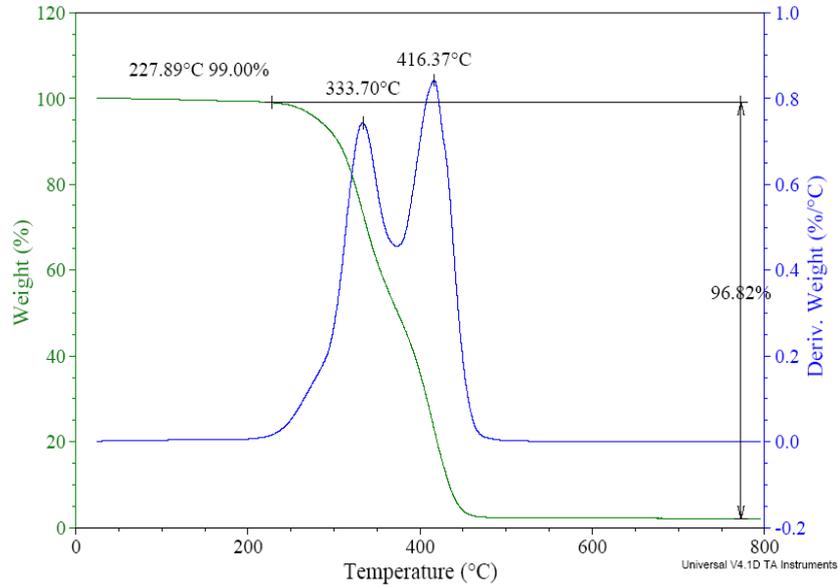


(A)

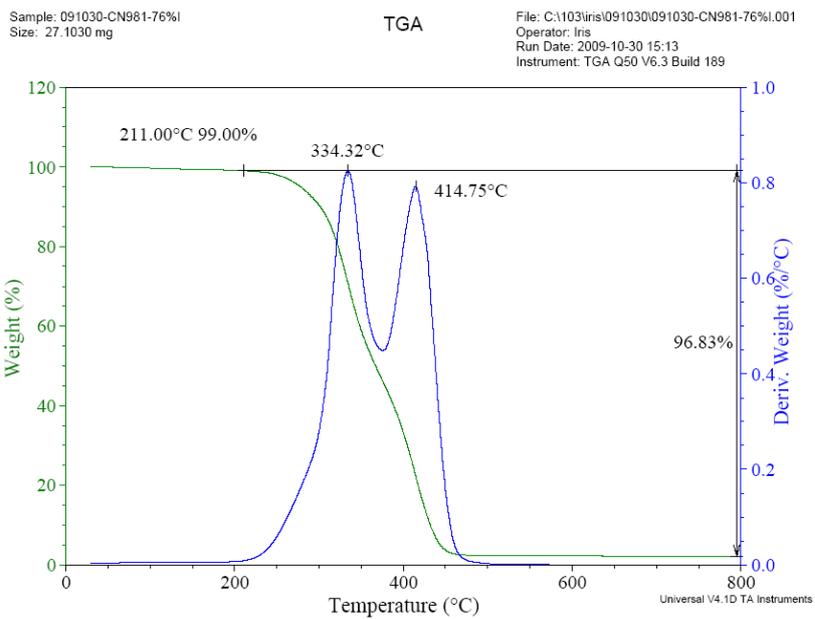
Sample: 091030-CN981-71%  
Size: 30.3070 mg

TGA

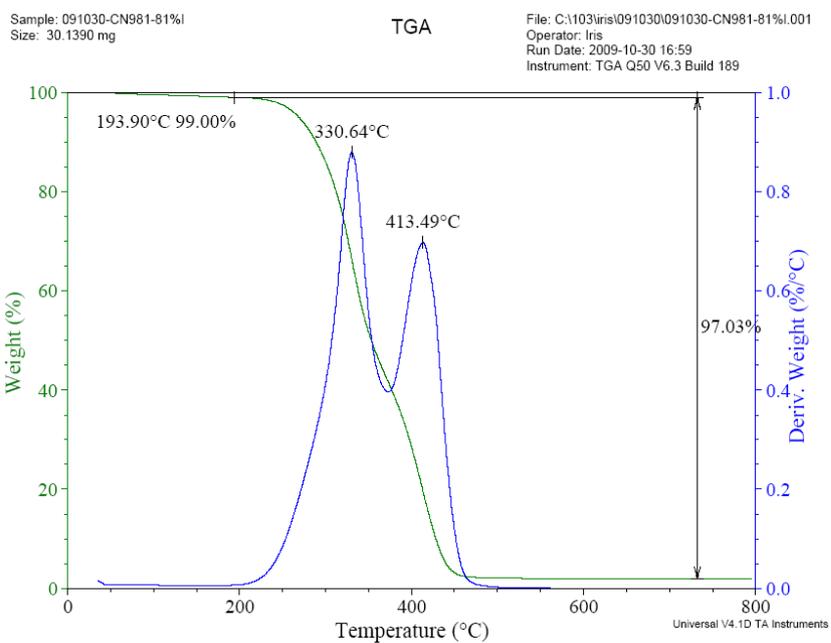
File: C:\103\iris\091030\091030-CN981-71%L001  
Operator: Ins  
Run Date: 2009-10-30 10:27  
Instrument: TGA Q50 V6.3 Build 189



(B)



(C)



(D)

圖 4-12 (A)~(D) 改變寡聚物 CN981 與單體比例之樹脂，照光固化後之 TGA 分析圖

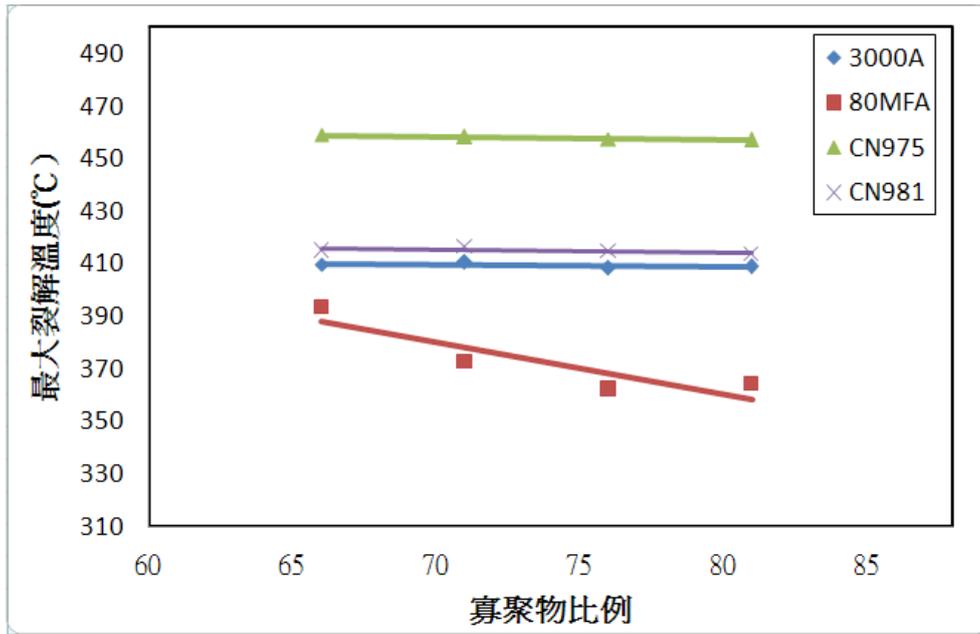


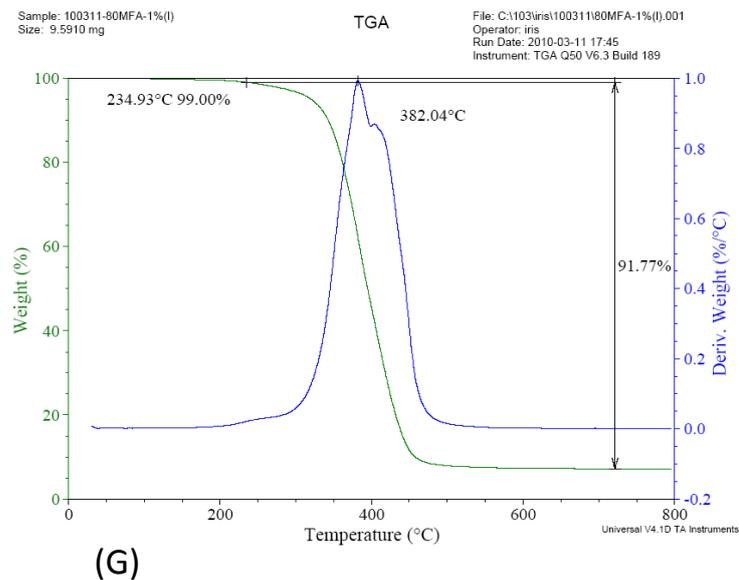
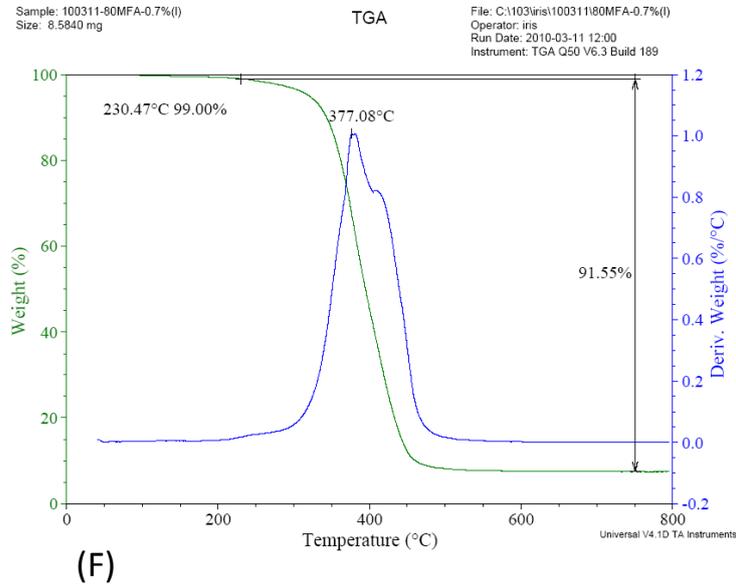
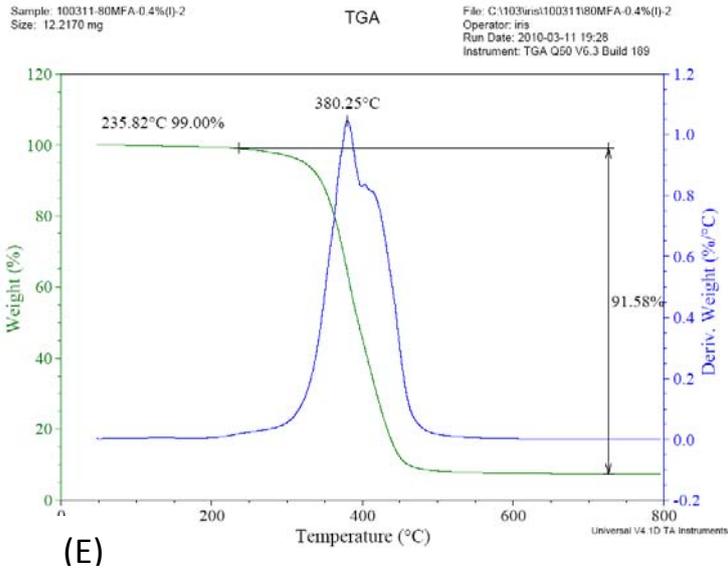
圖 4-13 添加不同寡聚物之樹脂的最大裂解溫度對寡聚物比例之比較

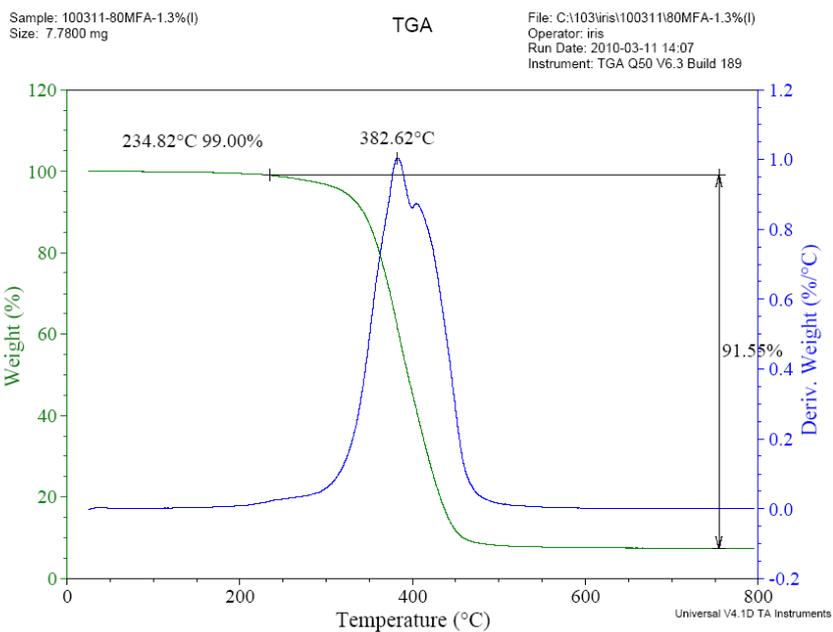
圖

## 4-2-2 改變光起始劑含量之 TGA 分析

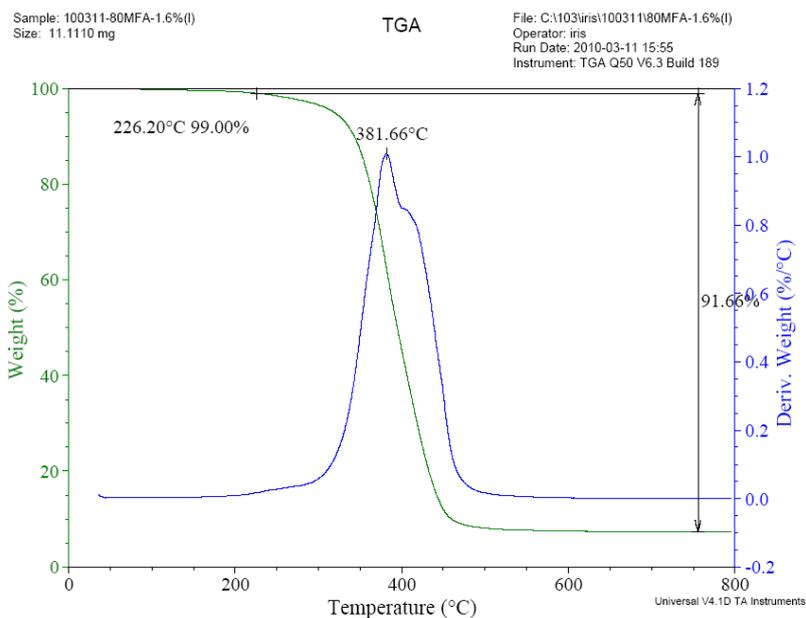
圖 4-14 (E)~(I)為改變光起始劑含量之 80MFA 樹脂，在照光固化後由 TGA 分析所測得的結果；圖 4-15 (E)~(I) 為改變光起始劑含量之 3000A 樹脂，在照光固化後由 TGA 分析所測得的結果；而圖 4-16 (E)~(I)則為改變光起始劑含量之 CN975 樹脂，在照光固化後由 TGA 分析所測得的結果；圖 4-17 (E)~(I) 為改變光起始劑含量之 CN981 樹脂，在照光固化後由 TGA 分析所測得的結果。圖中(E)~(I)樣品比例如表 3-2 所示。

再將圖 4-14~4-17 中 (E)~(I)之最大裂解溫度數據與寡聚物比例作成圖 4-18 比較。從圖 4-18 可看出含四種不同寡聚物的樹脂之最大裂解溫度皆不會隨著光起始劑含量的改變而改變。另外，與 4-2-1 節一樣，聚胺酯丙烯酸酯寡聚物(CN975、CN981)之最大裂解溫度都比環氧丙烯酸酯寡聚物(80MFA、3000A)高，因聚胺酯丙烯酸酯的合成可通過分子設計對樹脂的性能進行調節，所以其柔軟性、耐熱性都較佳。就聚胺酯丙烯酸酯來比較，因 CN975 含有芳香烴，且為六個官能基，最大裂解溫度皆較 CN981 高。而環氧丙烯酸酯部分，則因 3000A 為雙酚 A 結構，性質較 80MFA 剛硬且耐熱。





(H)



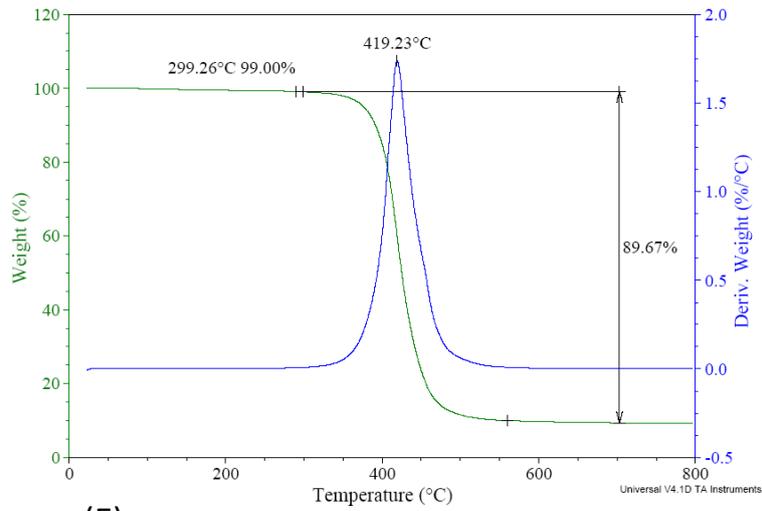
(I)

圖 4-14 (E)~(I) 改變光起始劑含量之 80MFA 樹脂，照光固化後之 TGA 分析圖

Sample: 100304-3000A-0.4%  
Size: 12.0970 mg

TGA

File: C:\103\iris\100304\3000A-0.4%  
Operator: iris  
Run Date: 2010-03-04 10:39  
Instrument: TGA Q50 V6.3 Build 189

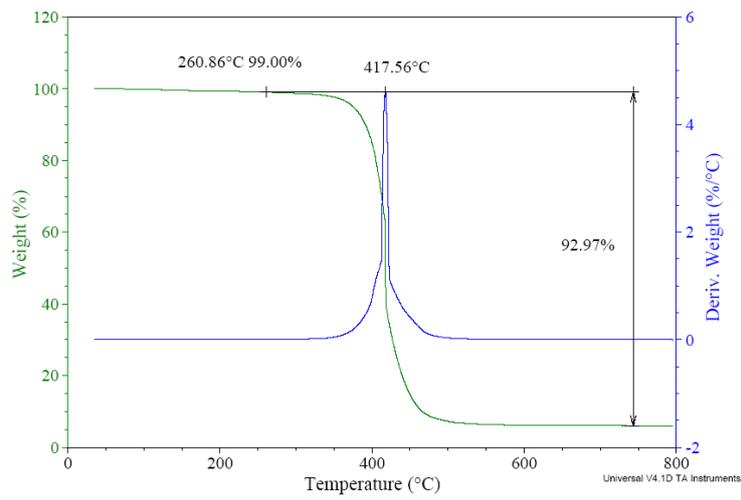


(E)

Sample: 100304-3000A-0.7%  
Size: 10.2680 mg

TGA

File: C:\103\iris\100304\3000A-0.7%  
Operator: iris  
Run Date: 2010-03-04 12:30  
Instrument: TGA Q50 V6.3 Build 189

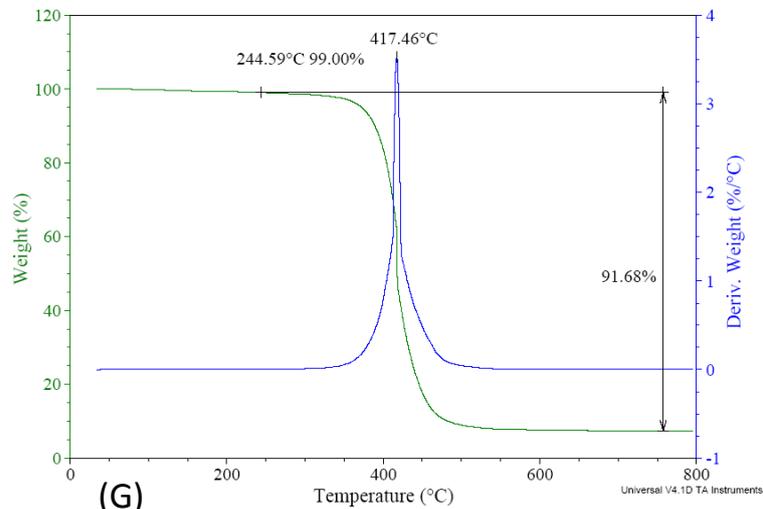


(F)

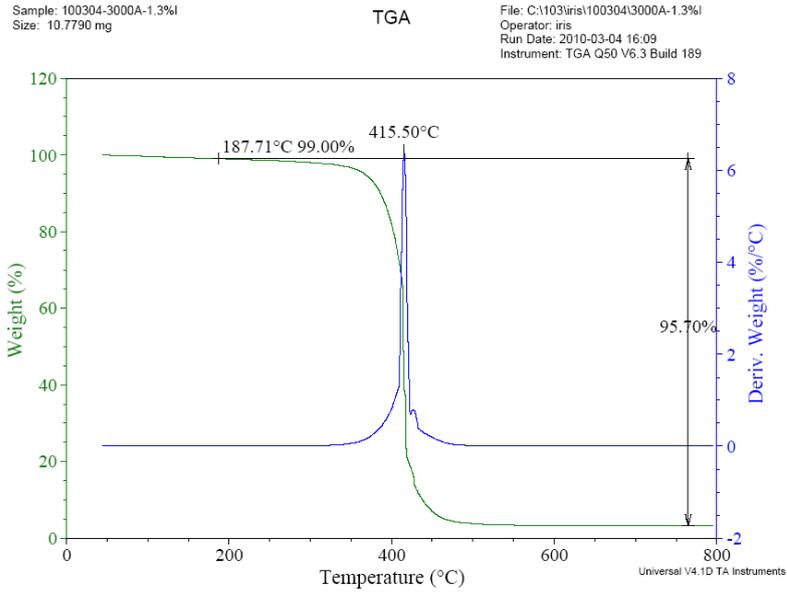
Sample: 100304-3000A-1%  
Size: 9.7270 mg

TGA

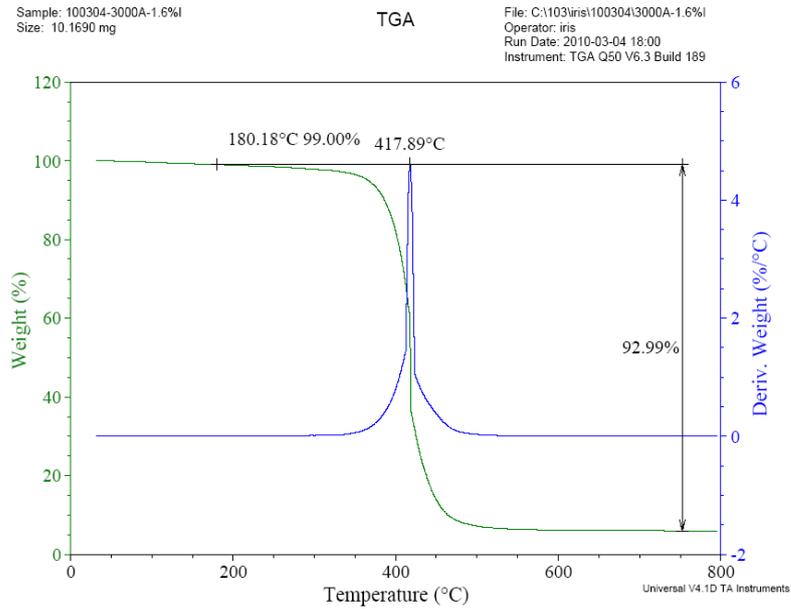
File: C:\103\iris\100304\3000A-1%  
Operator: iris  
Run Date: 2010-03-04 14:27  
Instrument: TGA Q50 V6.3 Build 189



(G)



(H)



(I)

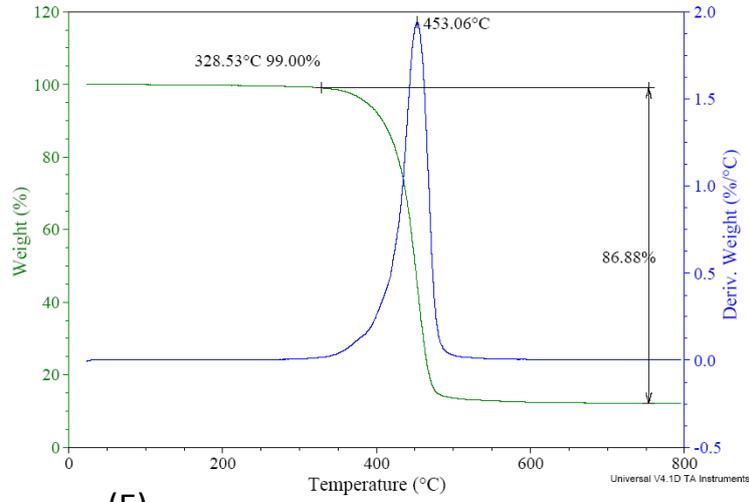
圖 4-15 (E)~(I) 改變光起始劑含量之 3000A 樹脂，照光固化後之 TGA

分析圖

Sample: CN975-71%-0.4%  
Size: 9.9610 mg

TGA

File: C:\103\iris\100415\CN975-71%-0.4%  
Operator: Iris  
Run Date: 2010-04-15 11:09  
Instrument: TGA Q50 V6.3 Build 189

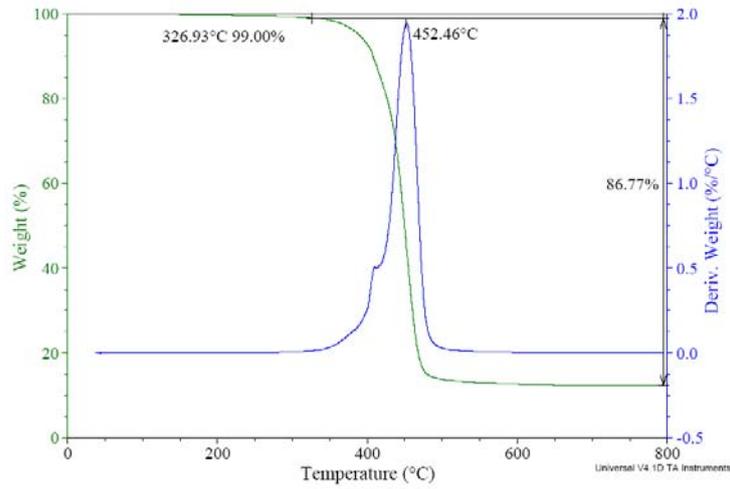


(E)

Sample: CN975-71%-0.7%  
Size: 10.0890 mg

TGA

File: C:\103\iris\100415\CN975-71%-0.7%  
Operator: Iris  
Run Date: 2010-04-15 20:14  
Instrument: TGA Q50 V6.3 Build 189

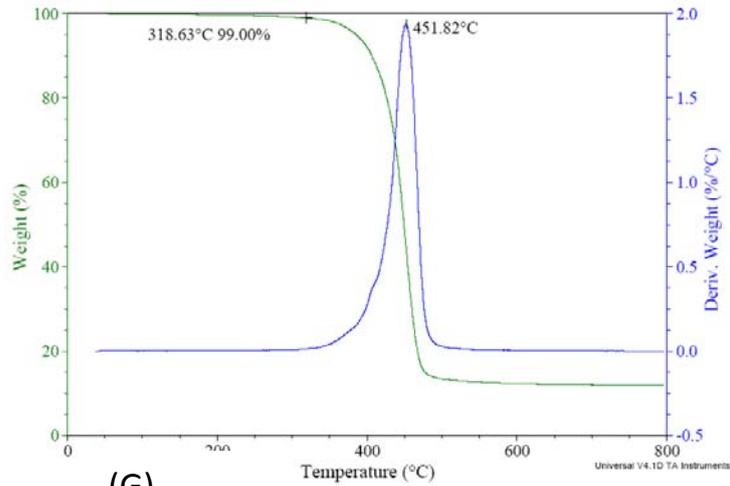


(F)

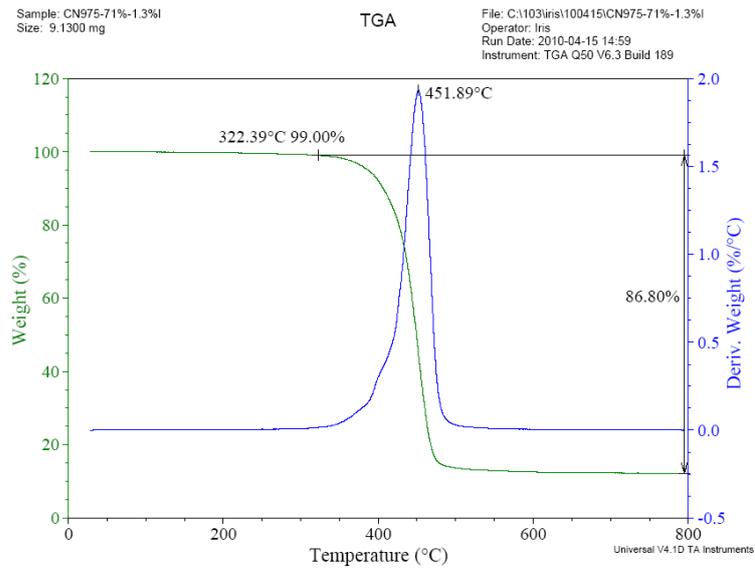
Sample: CN975-71%-1%  
Size: 9.4700 mg

TGA

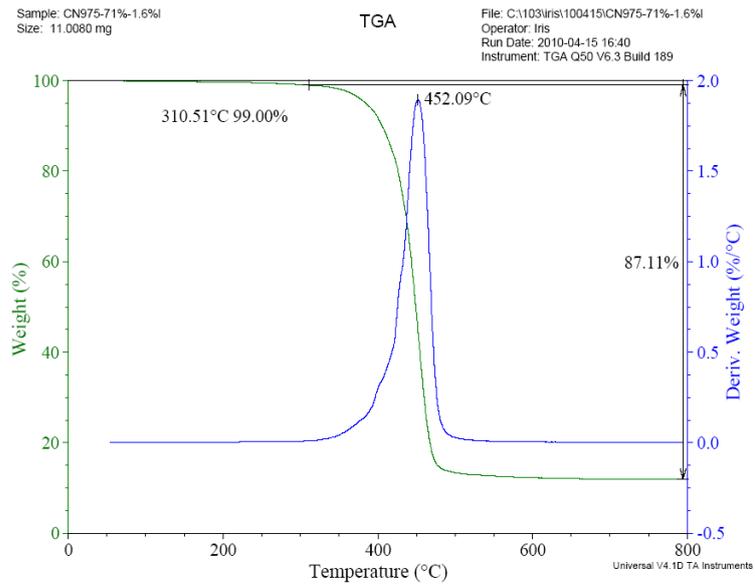
File: C:\103\iris\100415\CN975-71%-1%  
Operator: Iris  
Run Date: 2010-04-15 18:27  
Instrument: TGA Q50 V6.3 Build 189



(G)



(H)



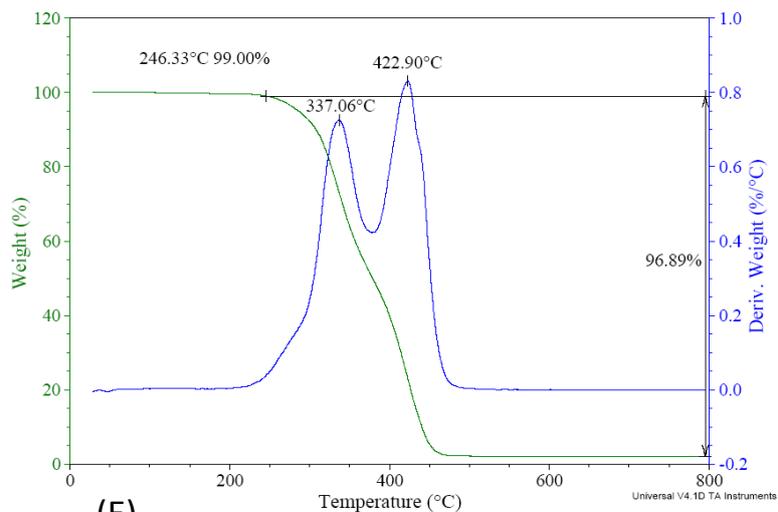
(I)

圖 4-16 (E)~(I) 改變光起始劑含量之 CN975 樹脂，照光固化後之 TGA 分析圖

Sample: 100401-CN981-0.4%  
Size: 10.6890 mg

TGA

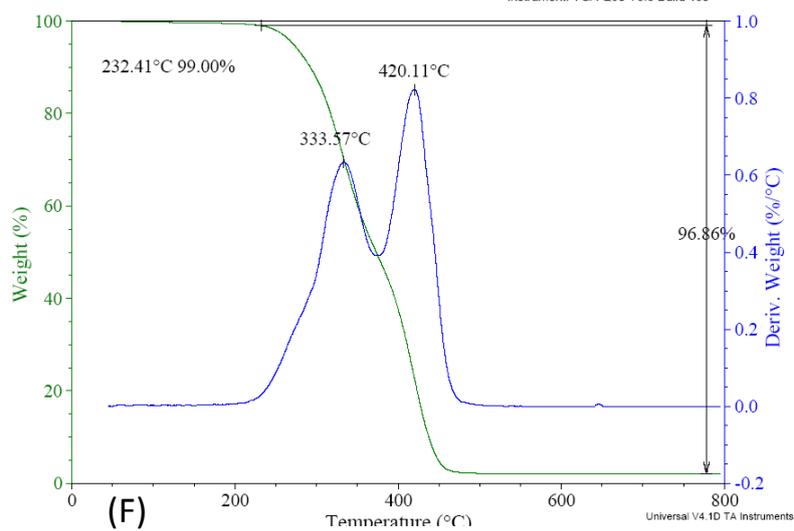
File: C:\103\iris\100401\100401-CN981-0.4%  
Operator: Iris  
Run Date: 2010-04-01 13:53  
Instrument: TGA Q50 V6.3 Build 189



Sample: 100401-CN981-0.7%  
Size: 9.4420 mg

TGA

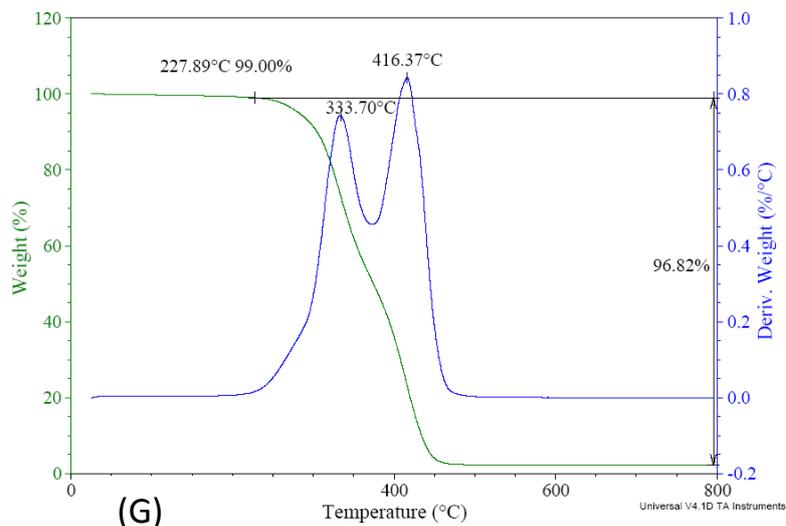
File: C:\103\iris\100401\100401-CN981-0.7%  
Operator: Iris  
Run Date: 2010-04-01 15:38  
Instrument: TGA Q50 V6.3 Build 189

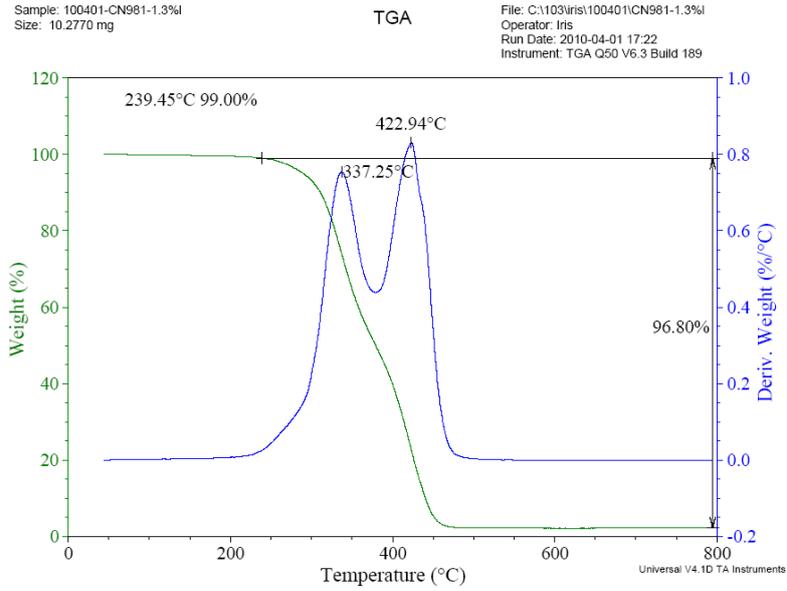


Sample: 091030-CN981-71%  
Size: 30.3070 mg

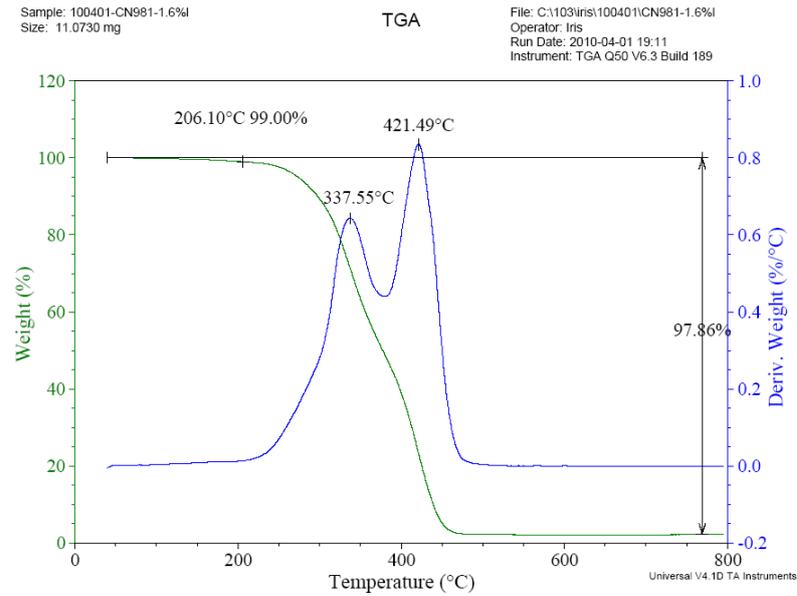
TGA

File: C:\103\iris\091030\091030-CN981-71%.001  
Operator: Iris  
Run Date: 2009-10-30 10:27  
Instrument: TGA Q50 V6.3 Build 189





(H)



(I)

圖 4-17 (E)~(I) 改變光起始劑含量之 CN981 樹脂，照光固化後之 TGA 分析圖

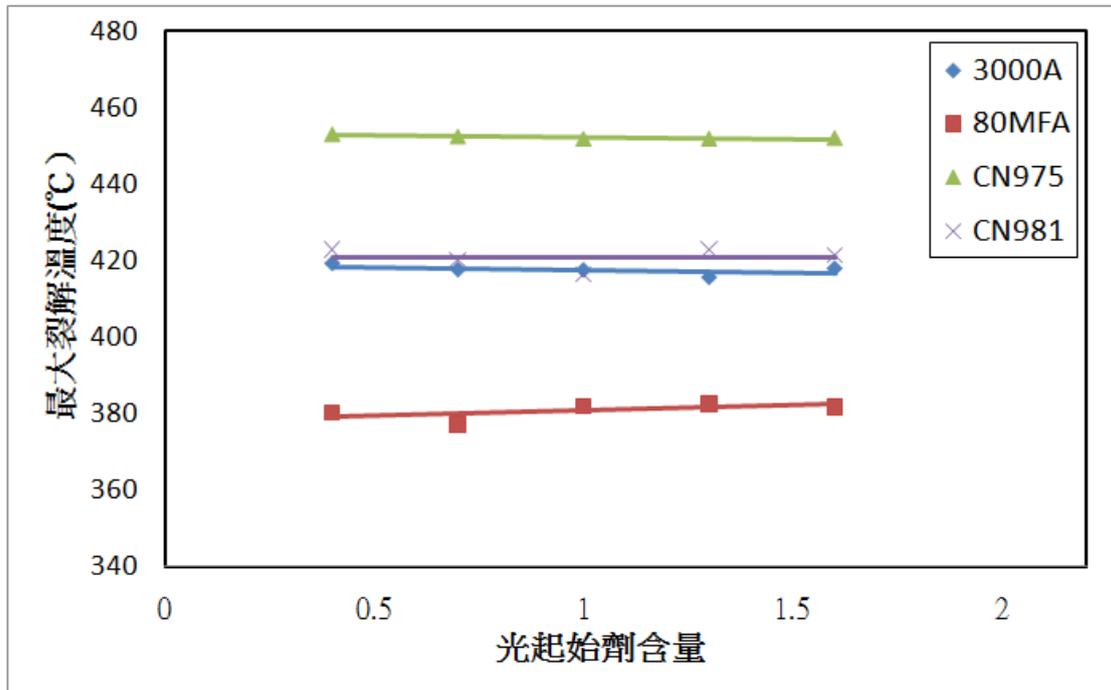


圖 4-18 添加不同寡聚物之樹脂的最大裂解溫度對光起始劑含量之比較圖

## 4-3 熱機械分析儀(TMA)分析

### 4-3-1 改變寡聚物和單體比例之 TMA 分析

圖 4-19 (A)~(D)為改變寡聚物 80MFA 與單體比例之樹脂，在照光固化後由 TMA 分析所測得的結果；圖 4-20 (A)~(D)為改變寡聚物 3000A 與單體比例之樹脂，在照光固化後由 TMA 分析所測得的結果；而圖 4-21 (A)~(D)則為改變寡聚物 CN981 與單體比例之樹脂，在照光固化後由 TMA 分析所測得的結果；圖 4-22 (A)~(D)為改變寡聚物 CN975 與單體比例之樹脂，在照光固化後由 TMA 分析所測得的結果。圖中(A)~(D)之樣品比例如表 3-1 所示。

只有在添加寡聚物 3000A 的樣品經 TMA 分析後，可看出分析圖中會有一個明顯的轉折點，將圖形分成兩段。斜率較低的為玻璃態，熱膨脹系數低，性質穩定；斜率較高的則是橡膠態，熱膨脹系數高，性質較不穩定。而由 TMA 圖中可算出玻璃轉化溫度(Tg)，如圖 4-23 為添加 3000A 之樹脂在寡聚物比單體比光起始劑為 71：28：1 時之 TMA 分析圖，其 Tg 為 125.25°C；而其熱示差掃描卡計(DSC)所測結果，如圖 4-24 所示，Tg 為 125.15°C，兩者測出的溫度幾乎相同。所以可以判定 TMA 分析圖中兩條斜率間之交點為玻璃轉化溫度。

表 4-1 為改變寡聚物與單體比例，添加 3000A 樹脂之玻璃轉換溫度(Tg)值；表 4-2 則為改變光起始劑比例，添加 3000A 樹脂之玻璃轉

換溫度(Tg)值。這些數據會在下一節中與其他樣品由 DSC 所測得之 Tg 值做比較。

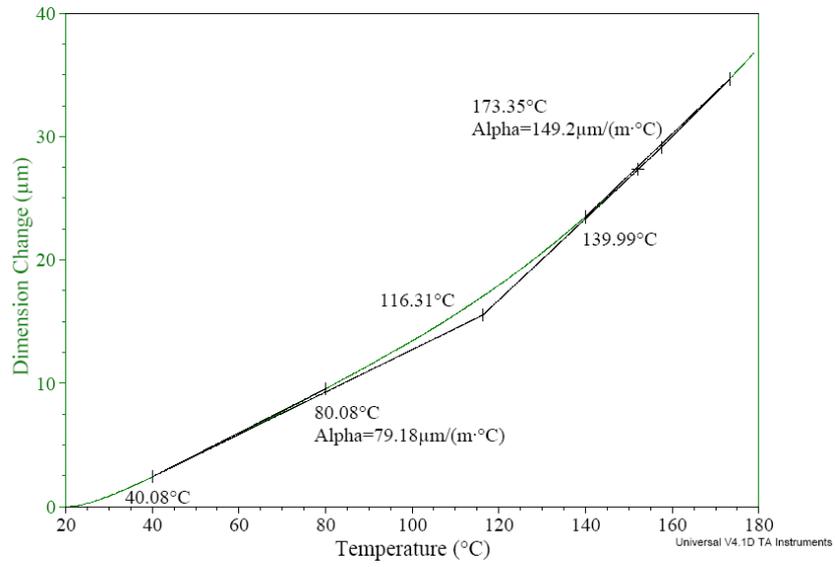
圖 4-25 為圖 4-19~4-22 熱膨脹係數數據整理之結果。由圖 4-25 的趨勢線可看出，除了 3000A 的橡膠態之外，其餘無論是添加哪種寡聚物，其熱膨脹係數皆不會因為寡聚物比例的增加而有明顯的改變。3000A 的橡膠態其趨勢為隨寡聚物比例增加先上升後趨於平穩，造成此現象的原因可能是因為寡聚物 3000A 橡膠態中雙酚 A 部分無法反應，使樹脂的網狀結構中形成孔洞，如圖 4-26 所示，才會隨著寡聚物的增加孔洞增多使熱膨脹係數變大。

圖 4-25 中，四種寡聚物依熱膨脹係數的高到低排列為：CN981、80MFA、3000A、CN975。其原因可能是 3000A、CN975 兩種寡聚物，分別還有雙酚 A 及芳香烴結構，照光硬化後使得交聯密度變的極高，樹脂變的堅硬而易碎。因此熱膨脹係數會較低。而 CN981、80MFA 相較之下交聯後密度較低，因此，較容易進行運動也較柔軟，故其熱膨脹係數較大。

Sample: 091218-3000A-66%-1%  
Size: 2.2521 mm

TMA

File: C:\...091218\091218-3000A-66%-1%l.2.001  
Operator: iris  
Run Date: 18-Dec-2009 12:48  
Instrument: 2940 TMA V2.4E

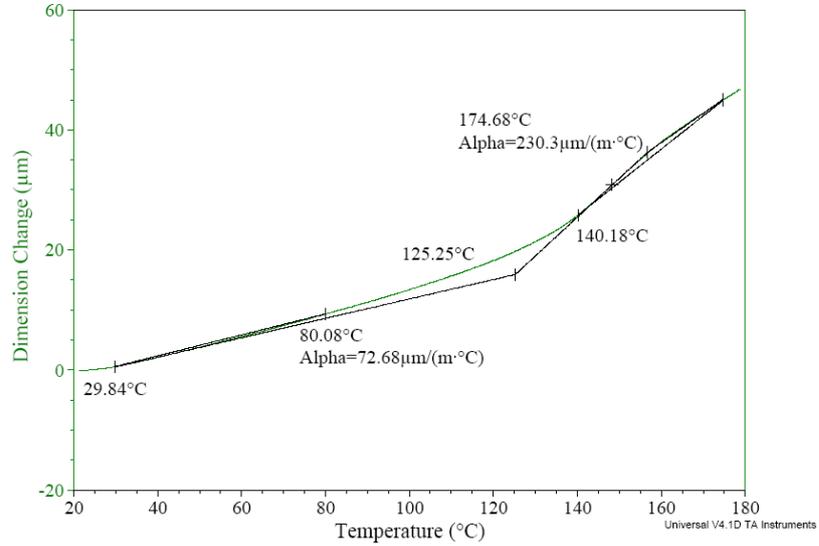


(A)

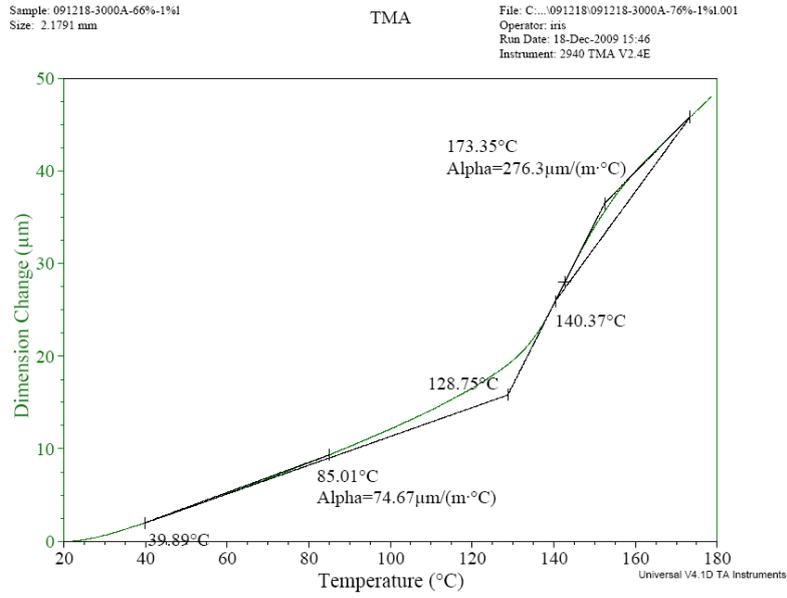
Sample: 091218-3000A-66%-1%  
Size: 2.4046 mm

TMA

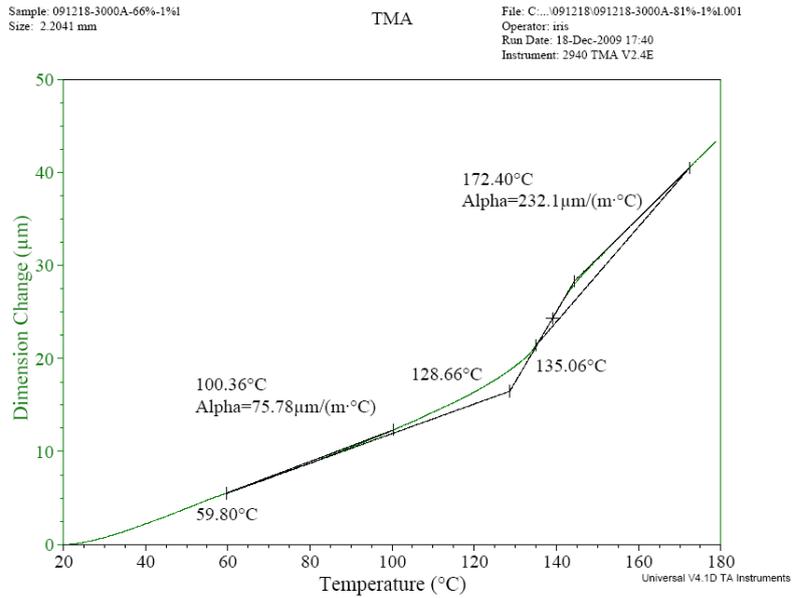
File: C:\...091218\091218-3000A-71%-1%l.001  
Operator: iris  
Run Date: 18-Dec-2009 13:51  
Instrument: 2940 TMA V2.4E



(B)



(C)



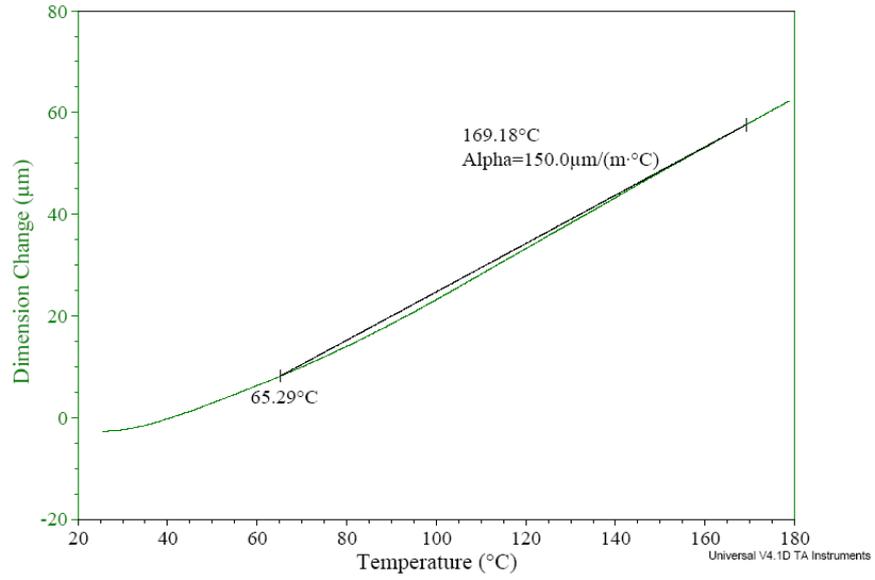
(D)

圖 4-19 (A)~(D) 改變寡聚物 3000A 與單體比例之樹脂，照光固化後之 TMA 分析圖

Sample: 80MFA66%-1%(I).2.001  
Size: 3.1715 mm

TMA

File: C:\iris\090929\80MFA66%-1%(1).2.001  
Operator: Iris  
Run Date: 29-Sep-2009 12:27  
Instrument: 2940 TMA V2.4E

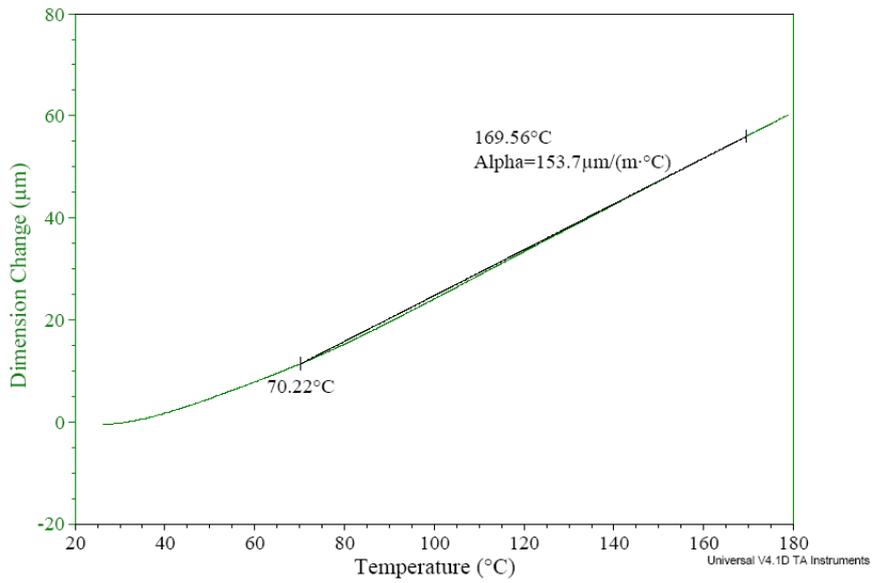


(A)

Sample: 80MFA71%-1%(I).2.001  
Size: 2.9201 mm

TMA

File: C:\iris\090929\80MFA71%-1%(1).2.001  
Operator: Iris  
Run Date: 29-Sep-2009 14:28  
Instrument: 2940 TMA V2.4E



(B)

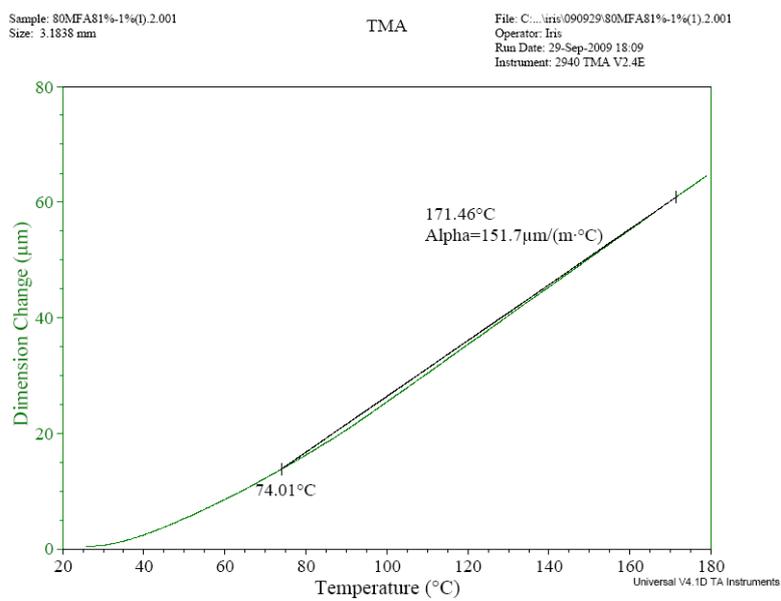
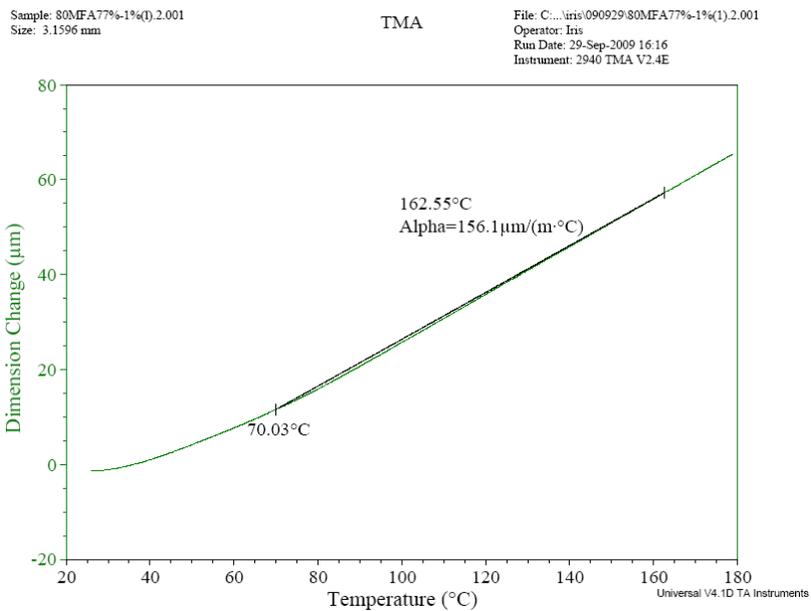
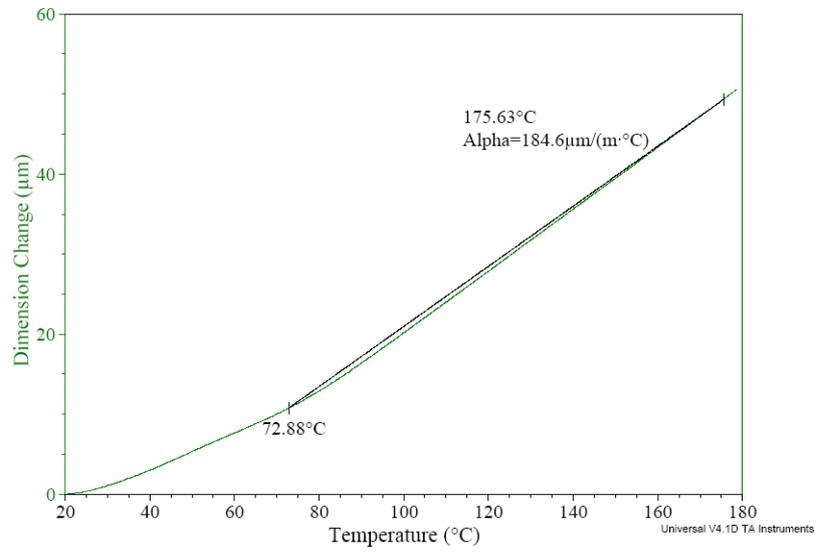


圖 4-20 (A)~(D) 改變寡聚物 80MFA 與單體比例之樹脂，照光固化後之 TMA 分析圖

Sample: 100109-CN981-66%-1%L2  
Size: 2.0345 mm

TMA

File: C:\100109\100109-CN981-66%-1%L2.001  
Operator: Iris  
Run Date: 08-Jan-2010 11:00  
Instrument: 2940 TMA V2.4E

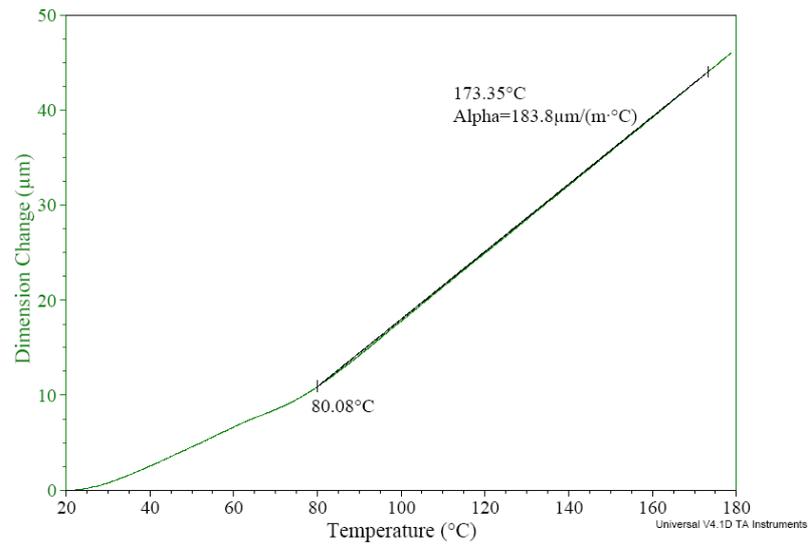


(A)

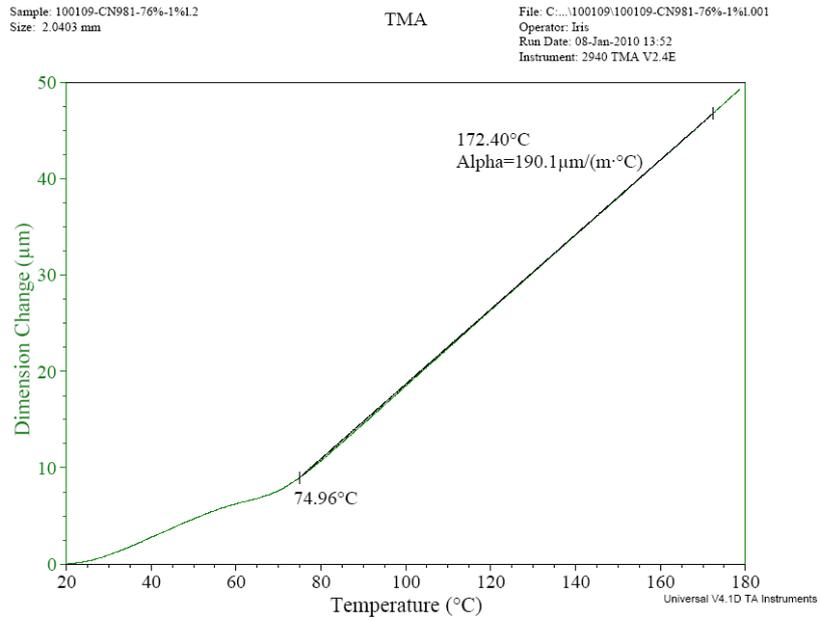
Sample: 100109-CN981-71%-1%L1  
Size: 1.9329 mm

TMA

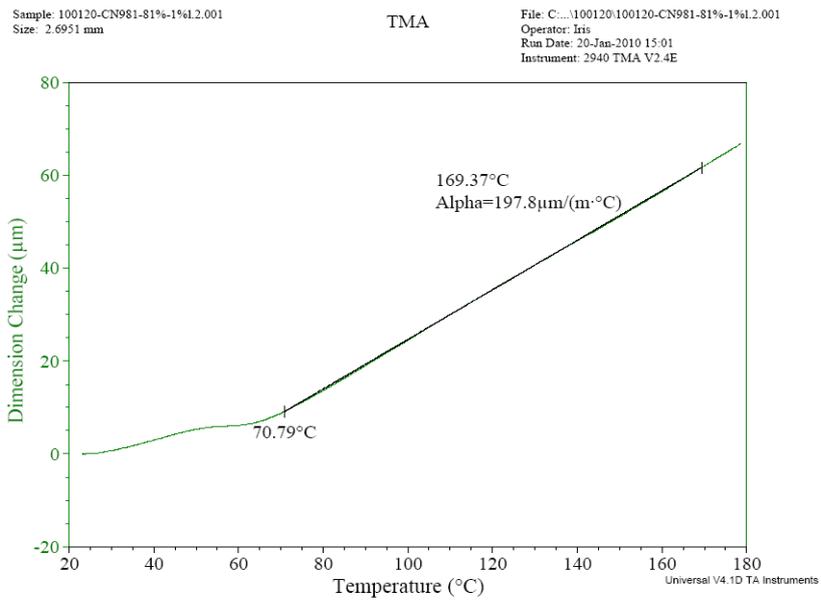
File: C:\100109\100109-CN981-71%-1%L1.001  
Operator: Iris  
Run Date: 08-Jan-2010 11:52  
Instrument: 2940 TMA V2.4E



(B)



(C)



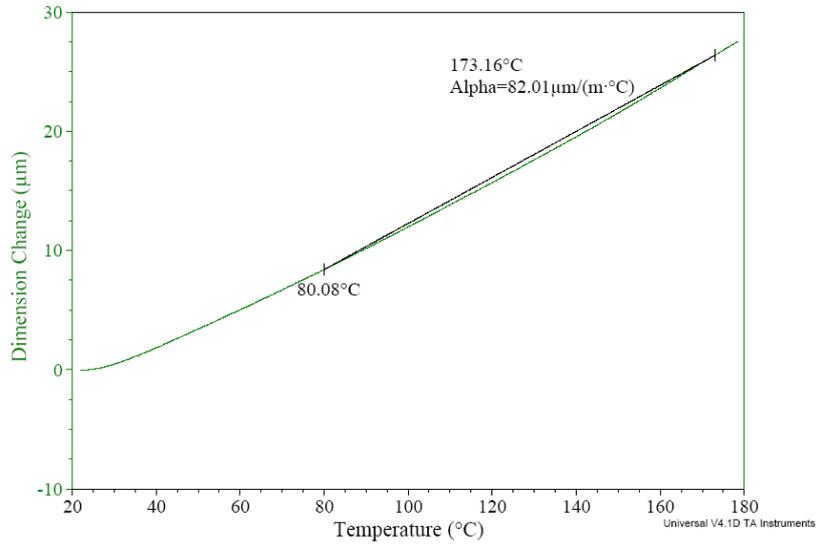
(D)

圖 4-21 (A)~(D) 改變寡聚物 CN981 與單體比例之樹脂，照光固化後之 TMA 分析圖

Sample: 100120-CN975-66%-1%  
Size: 2.5347 mm

TMA

File: C:\...100120\100120-CN975-66%-1%L001  
Operator: Iris  
Run Date: 20-Jan-2010 10:18  
Instrument: 2940 TMA V2.4E

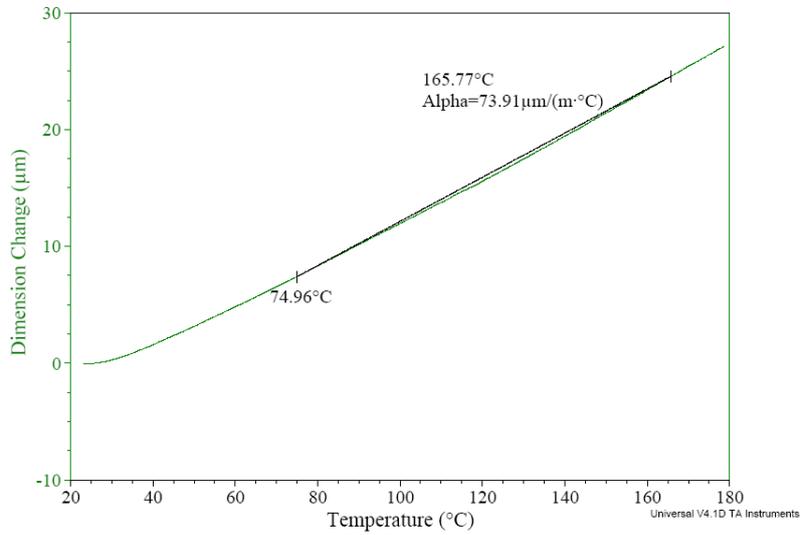


(A)

Sample: 100120-CN975-71%-1%  
Size: 2.5551 mm

TMA

File: C:\...100120\100120-CN975-71%-1%L001  
Operator: Iris  
Run Date: 20-Jan-2010 11:11  
Instrument: 2940 TMA V2.4E

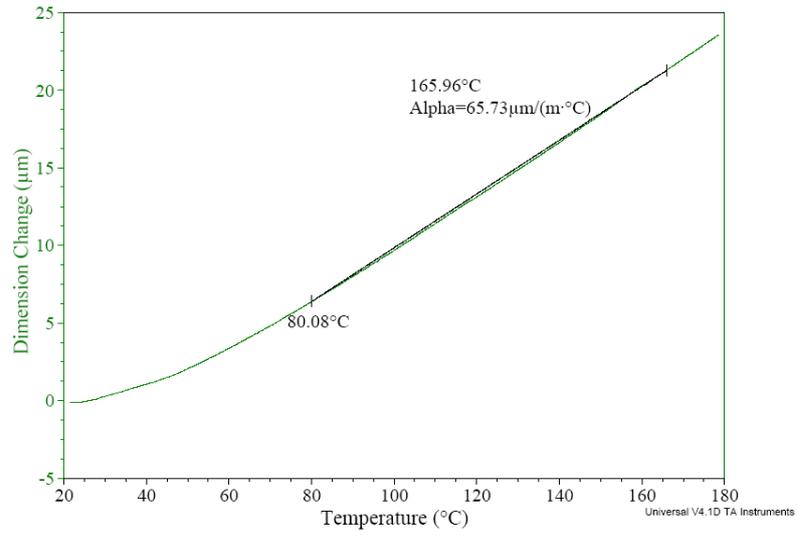


(B)

Sample: 100120-CN975-76%-1%  
Size: 2.6366 mm

TMA

File: C:\...100120\100120-CN975-76%-1%1.001  
Operator: Iris  
Run Date: 20-Jan-2010 12:06  
Instrument: 2940 TMA V2.4E

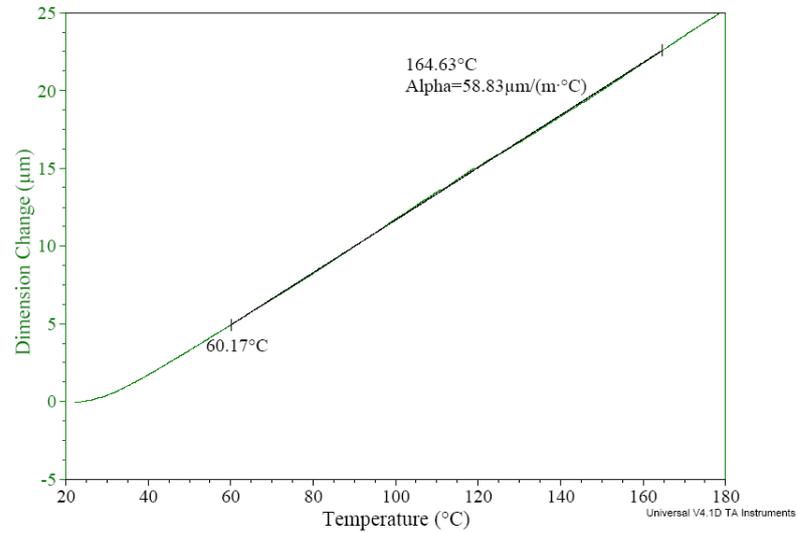


(C)

Sample: 100120-CN975-81%-1%  
Size: 2.8659 mm

TMA

File: C:\...100120\100120-CN975-81%-1%1.001  
Operator: Iris  
Run Date: 20-Jan-2010 13:12  
Instrument: 2940 TMA V2.4E



(D)

圖 4-22 (A)~(D) 改變寡聚物 CN975 與單體比例之樹脂，照光固化後之 TMA 分析圖

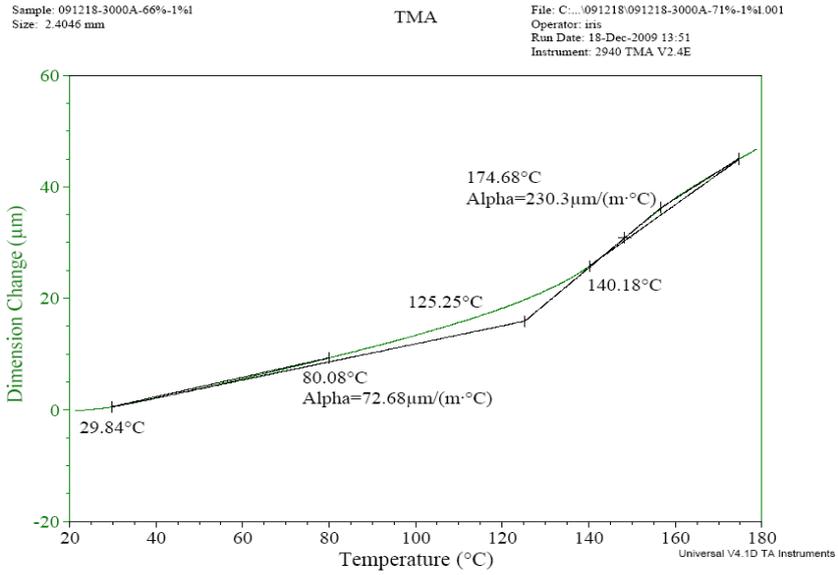


圖 4-23 添加 3000A 之樹脂在寡聚物比單體比光起始劑為 71 : 28 : 1  
時之 TMA 分析圖

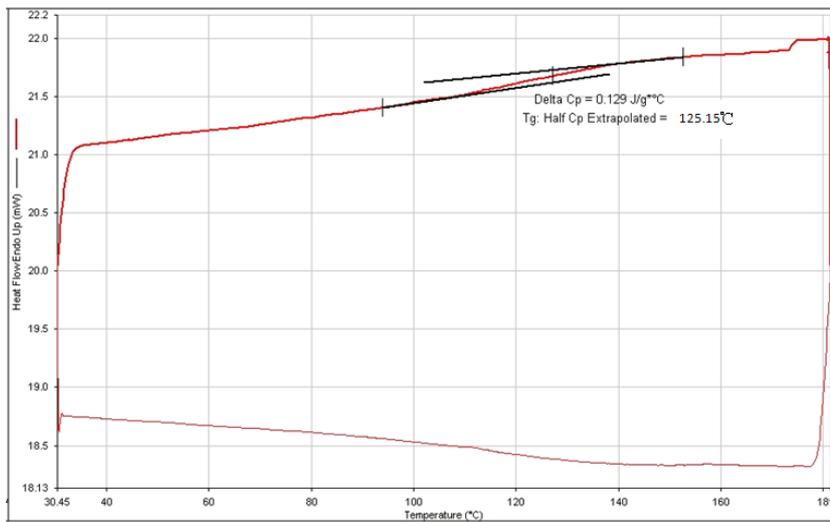


圖 4-24 添加 3000A 之樹脂在寡聚物比單體比光起始劑為 71 : 28 : 1  
時之 DSC 分析圖

表 4-1 改變寡聚物與單體比例，添加 3000A 樹脂之玻璃轉換溫度(Tg)

寡聚物比例	<b>66%</b>	<b>71%</b>	<b>76%</b>	<b>81%</b>
Tg(°C)	116.31	125.25	128.75	130.14

表 4-2 改變光起始劑含量，添加 3000A 樹脂之玻璃轉換溫度(Tg)

光起始劑 克數	<b>0.4g</b>	<b>0.7g</b>	<b>1g</b>	<b>1.3g</b>	<b>1.6g</b>
Tg(°C)	111.14	112.91	112.43	107.43	102.96

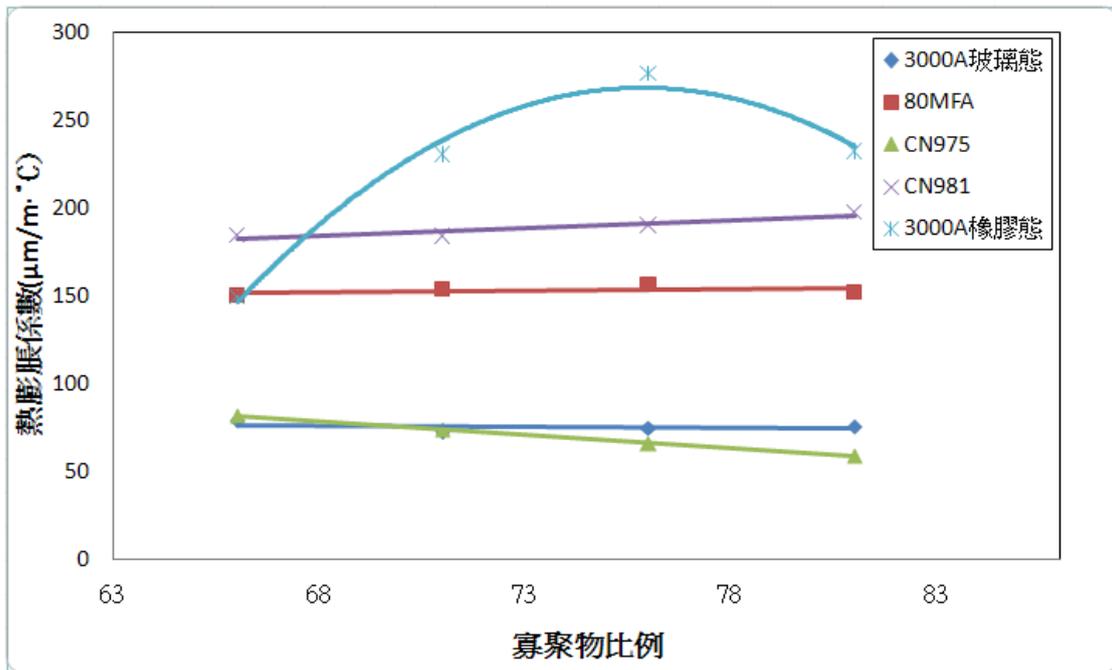


圖 4-25 添加不同寡聚物之樹脂的熱膨脹係數對寡聚物比例之比較圖

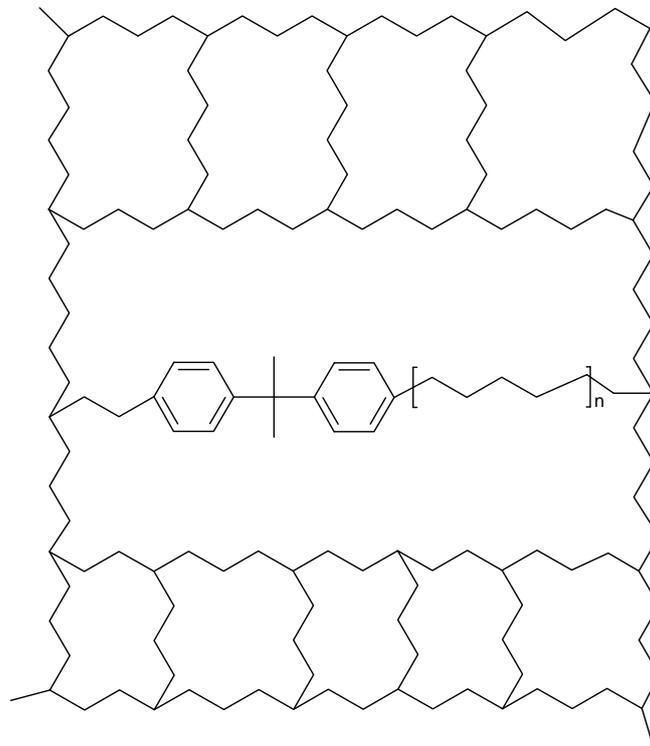


圖 4-26 含雙酚 A 之樹脂照光固化之交聯結構示意圖

### 4-3-2 改變光起始劑含量之 TMA 分析

圖 4-27 (E)~(I)為改變光起始劑含量之 80MFA 樹脂，在照光固化後由 TMA 分析所測得的結果；圖 4-28 (E)~(I) 為改變光起始劑含量之 3000A 樹脂，在照光固化後由 TMA 分析所測得的結果；而圖 4-29 (E)~(I)則為改變光起始劑含量之 CN975 樹脂，在照光固化後由 TMA 分析所測得的結果；圖 4-30 (E)~(I) 為改變光起始劑含量之 CN981 樹脂，在照光固化後由 TMA 分析所測得的結果。圖中(E)~(I)樣品比例如表 3-2 所示。

圖 4-31 為圖 4-27~4-30 熱膨脹係數數據整理之結果。由圖 4-31 的趨勢線可看出，除了 3000A 的橡膠態之外，其餘無論是添加哪種寡聚物，其樹脂之熱膨脹係數皆不會因為光起始劑含量改變而有明顯的變化。3000A 的橡膠態其趨勢會隨光起始劑含量增加先下降後趨於平緩，造成此現象的原因可能是因為寡聚物 3000A 橡膠態中雙酚 A 無法反應，使樹脂的網狀結構中形成孔洞，如圖 4-26 所示，而隨著光起始劑含量的增加會降低寡聚物比例，使孔洞減少，熱膨脹係數下降。

圖 4-31 中，四種寡聚物依熱膨脹係數的高到低排列為：CN981、80MFA、3000A、CN975，順序與 4-3-1 節的結果一樣。其可能原因跟 4-3-1 節相同，含 3000A、CN975 兩種寡聚物時，照光硬化後會形

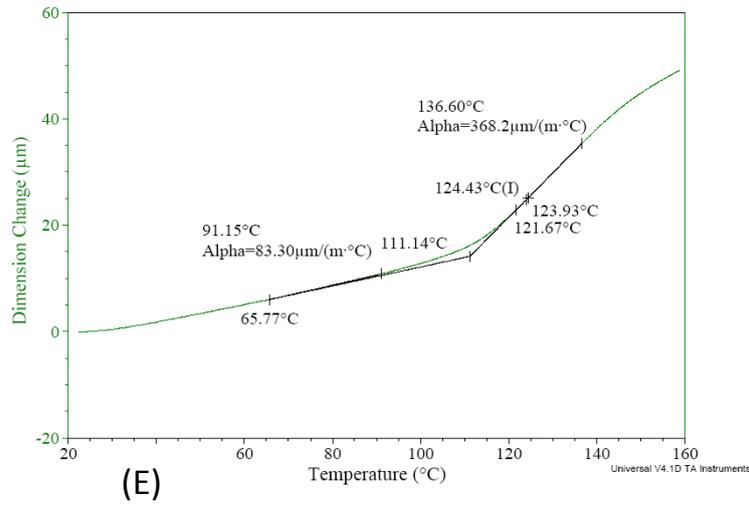
成複雜的交聯結構，使得交聯密度變的極高，樹脂變的堅硬而易碎。  
因此熱膨脹係數會較低。而 CN981、80MFA 則是因為分子鏈間所形成的交聯結構較簡單鬆散，因此，較容易進行運動也較柔軟，故其熱膨脹係數較大。



Sample: 100408-3000A71%-0.4%I.001  
Size: 2.2715 mm

TMA

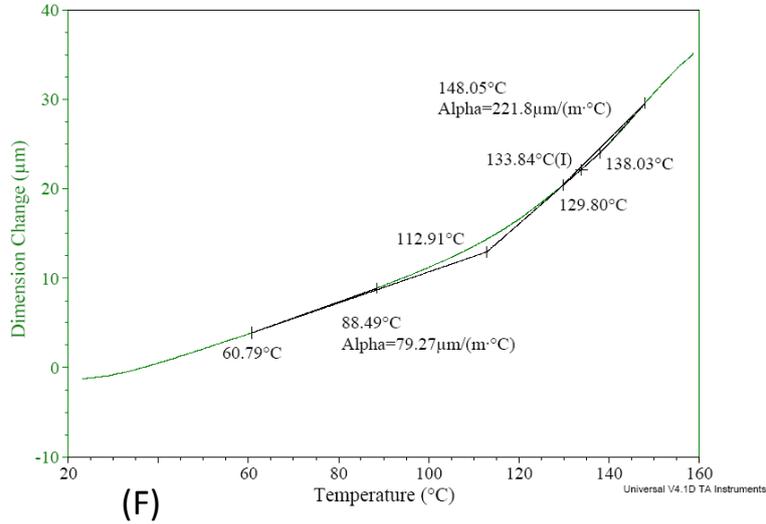
File: C:\TMA\103\iris\100408-3000A71%-0.4%I.001  
Operator: Iris  
Run Date: 08-Apr-2010 09:10  
Instrument: 2940 TMA V2.4E



Sample: 100408-3000A71%-0.7%I.001  
Size: 2.2715 mm

TMA

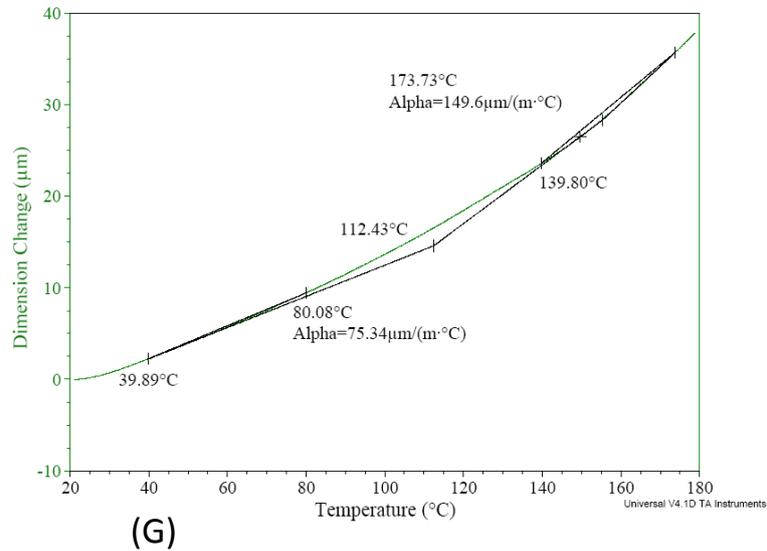
File: C:\TMA\103\iris\100408-3000A71%-0.7%I.001  
Operator: Iris  
Run Date: 08-Apr-2010 10:10  
Instrument: 2940 TMA V2.4E

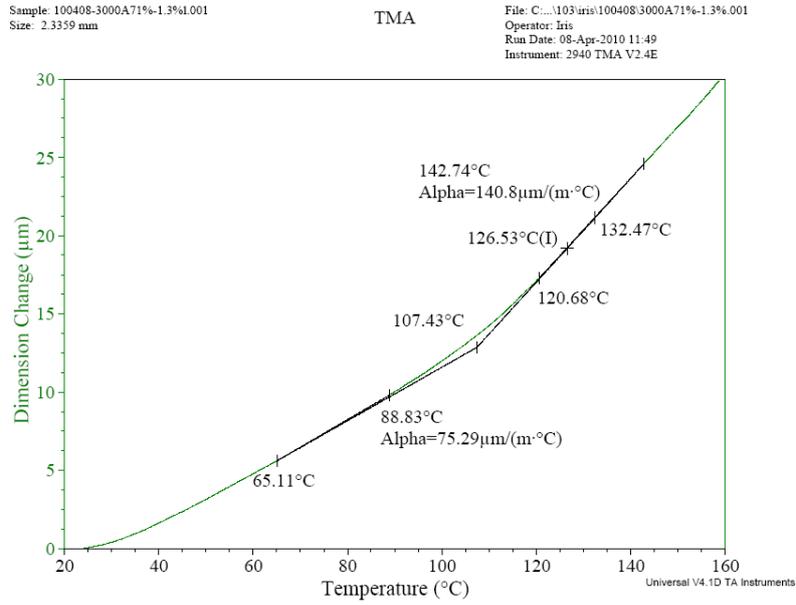


Sample: 091218-3000A-66%-1%I  
Size: 2.3834 mm

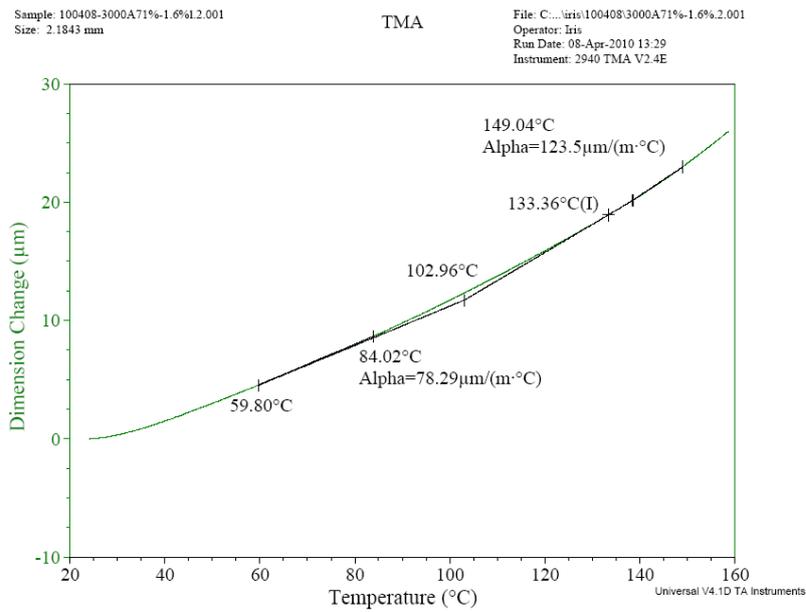
TMA

File: C:\TMA\103\iris\091218-3000A-71%-1%I.2.001  
Operator: iris  
Run Date: 18-Dec-2009 14:48  
Instrument: 2940 TMA V2.4E





(H)



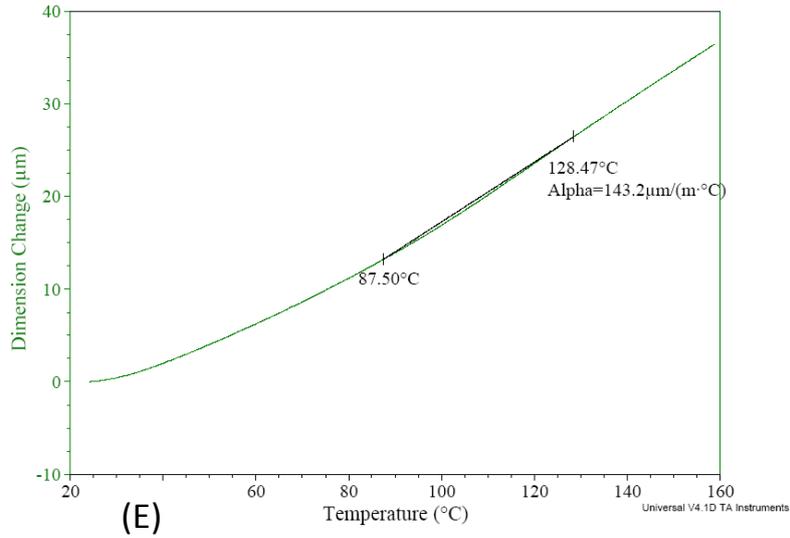
(I)

圖 4-27(E)~(I) 改變光起始劑含量之 3000A 樹脂，照光固化後之 TMA 分析圖

Sample: 100408-80MFA71%-0.4%I.001  
Size: 2.2573 mm

TMA

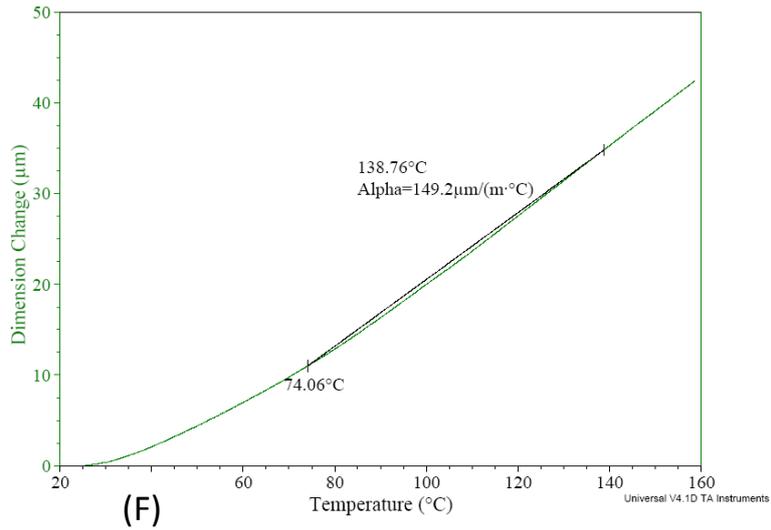
File: C:\...103\iris\100408\80MFA71%-0.4%I.001  
Operator: Iris  
Run Date: 08-Apr-2010 14:24  
Instrument: 2940 TMA V2.4E



Sample: 100408-80MFA71%-0.7%I.001  
Size: 2.4670 mm

TMA

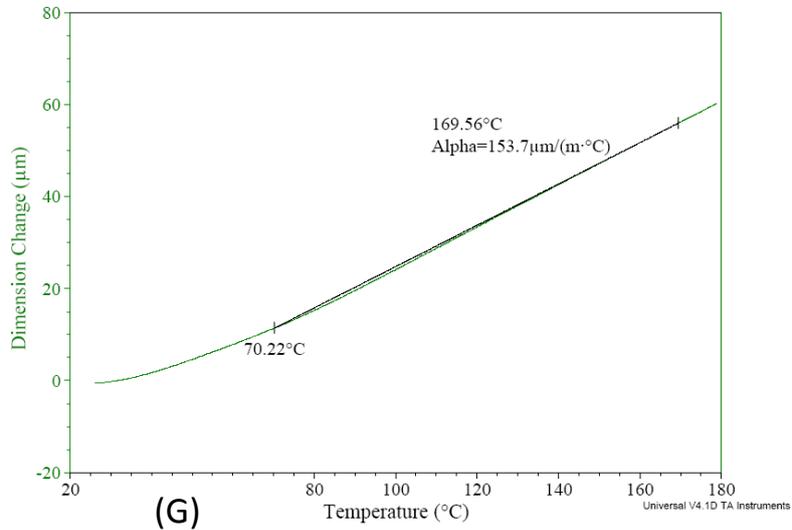
File: C:\...103\iris\100408\80MFA71%-0.7%I.001  
Operator: Iris  
Run Date: 08-Apr-2010 15:12  
Instrument: 2940 TMA V2.4E

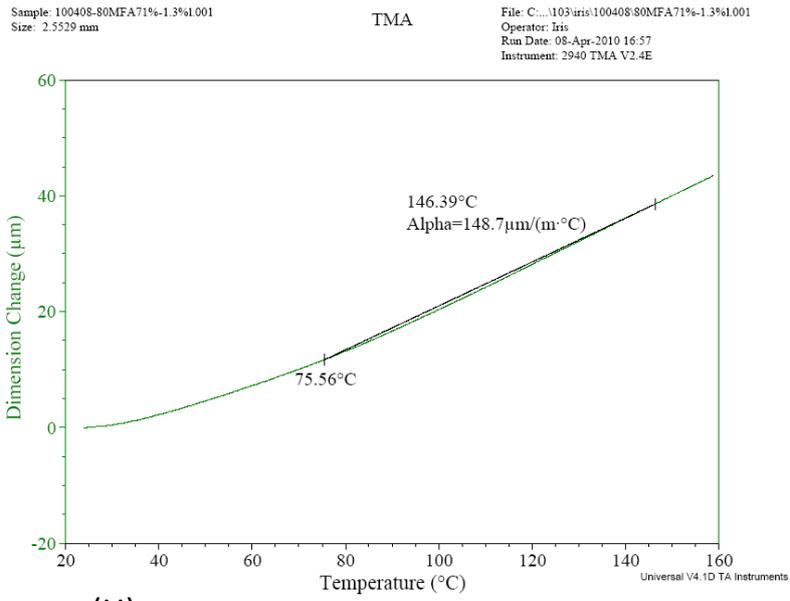


Sample: 80MFA71%-1%(I).2.001  
Size: 2.9201 mm

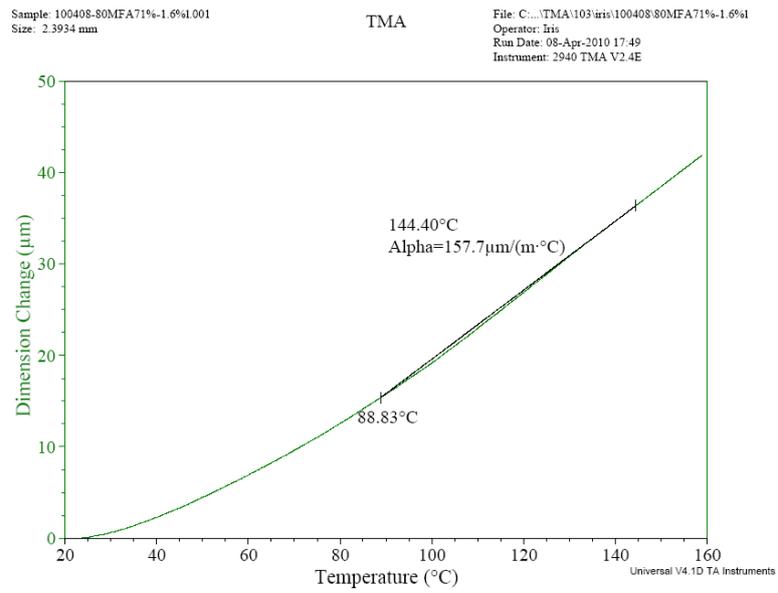
TMA

File: C:\...iris\090929\80MFA71%-1%(I).2.001  
Operator: Iris  
Run Date: 29-Sep-2009 14:28  
Instrument: 2940 TMA V2.4E





(H)



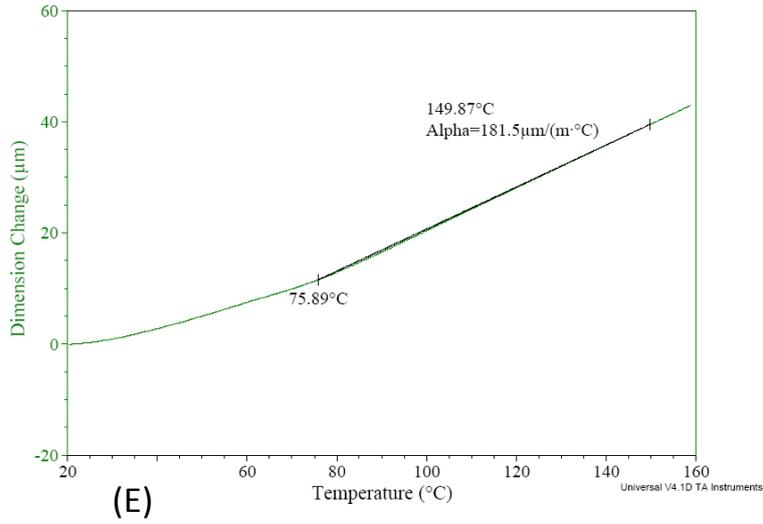
(I)

圖 4-28 (E)~(I) 改變光起始劑含量之 80MFA 樹脂，照光固化後之 TMA 分析圖

Sample: 100408-CN981-71%-0.4%I.001  
Size: 2.0847 mm

TMA

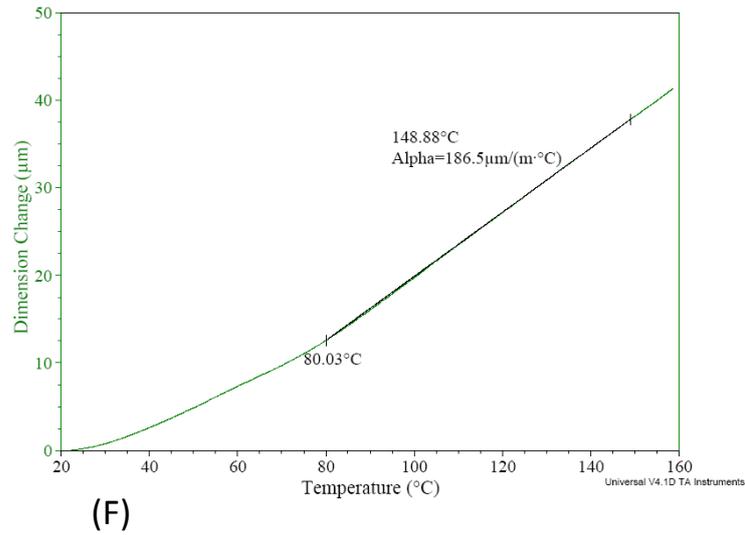
File: C:\iris\100421-CN981-71%-0.4%I.001  
Operator: Iris  
Run Date: 21-Apr-2010 09:02  
Instrument: 2940 TMA V2.4E



Sample: 100408-CN981-71%-0.7%I.001  
Size: 1.9618 mm

TMA

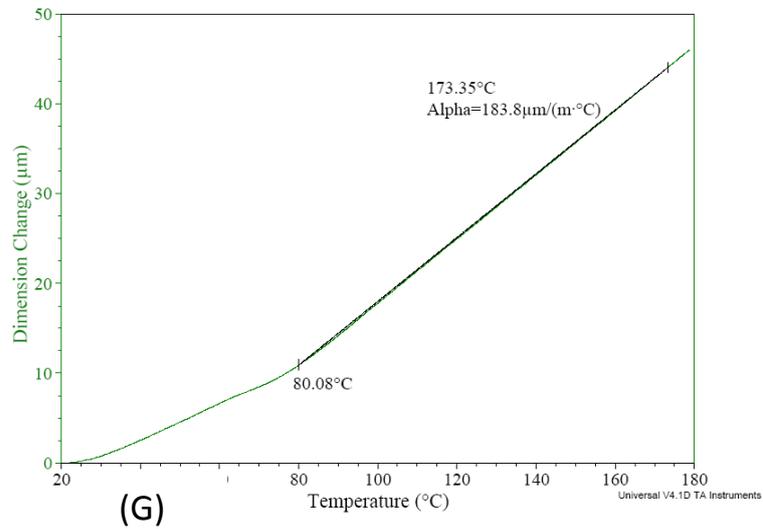
File: C:\iris\100421-CN981-71%-0.7%I.001  
Operator: Iris  
Run Date: 21-Apr-2010 09:53  
Instrument: 2940 TMA V2.4E

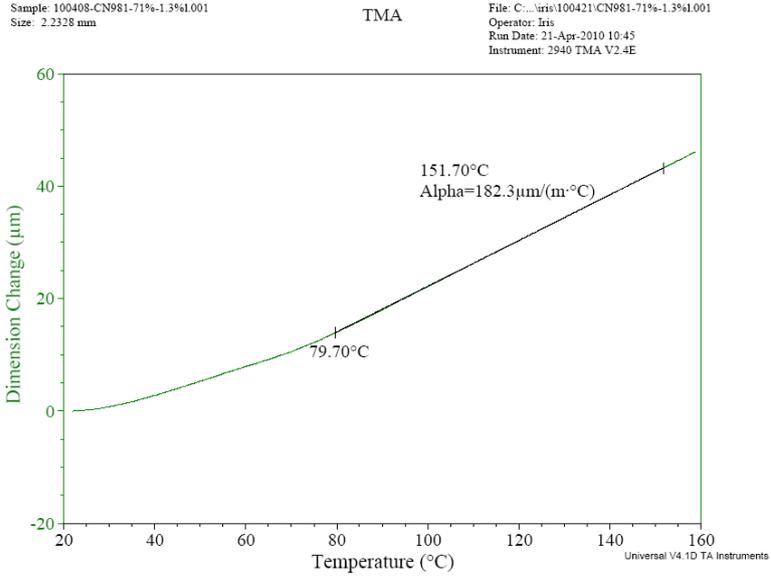


Sample: 100109-CN981-71%-1%I  
Size: 1.9329 mm

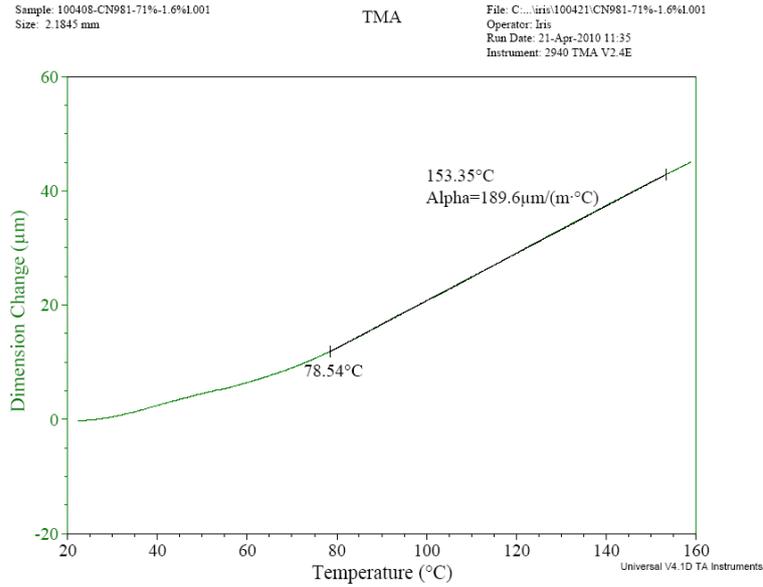
TMA

File: C:\iris\100109\100109-CN981-71%-1%I.001  
Operator: Iris  
Run Date: 08-Jan-2010 11:52  
Instrument: 2940 TMA V2.4E





(H)



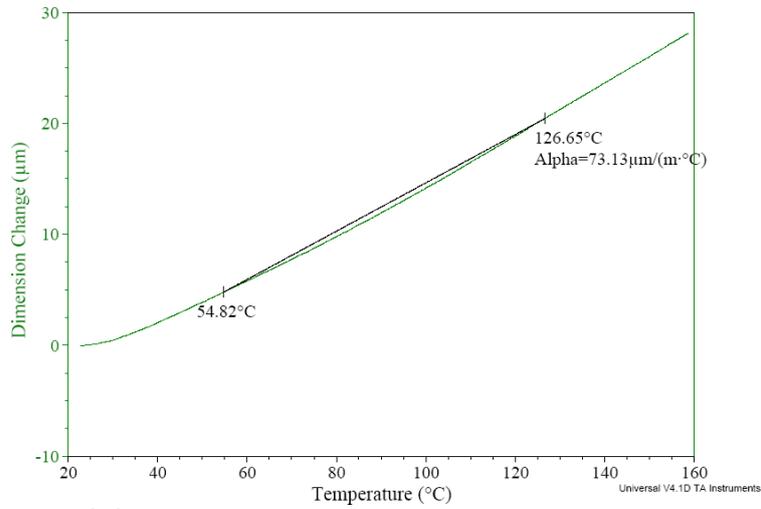
(I)

圖 4-29 (E)~(I) 改變光起始劑含量之 CN981 樹脂，照光固化後之 TMA 分析圖

Sample: 100408-CN975-71%-0.4%L001  
Size: 2.9807 mm

TMA

File: C:\iris\100421\CN975-71%-0.4%L001  
Operator: Iris  
Run Date: 21-Apr-2010 12:23  
Instrument: 2940 TMA V2.4E

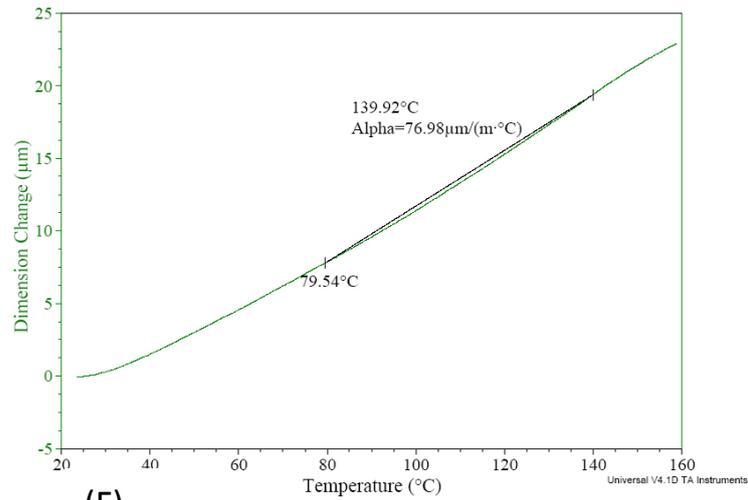


(E)

Sample: 100408-CN975-71%-0.7%L001  
Size: 2.4931 mm

TMA

File: C:\iris\100421\CN975-71%-0.7%L001  
Operator: Iris  
Run Date: 21-Apr-2010 13:10  
Instrument: 2940 TMA V2.4E

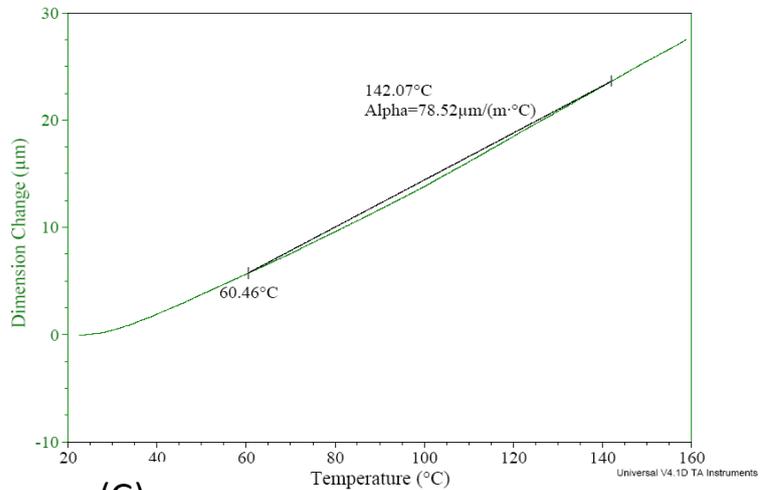


(F)

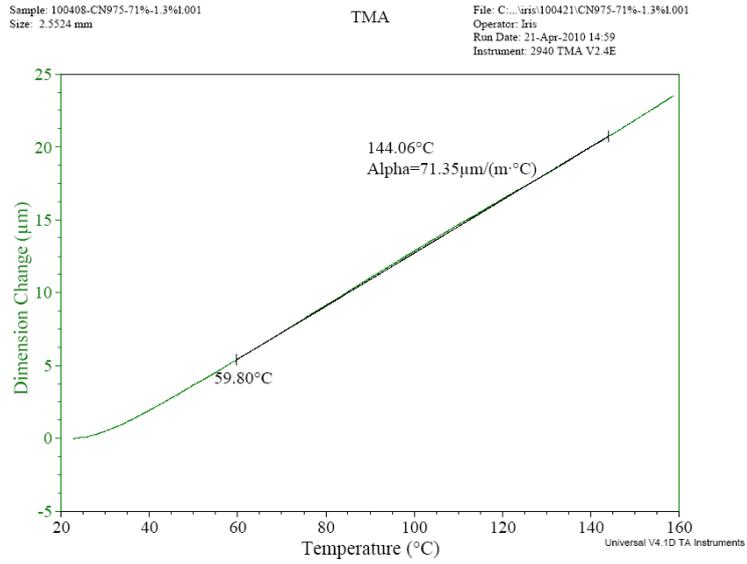
Sample: 100408-CN975-71%-1%L001  
Size: 2.7933 mm

TMA

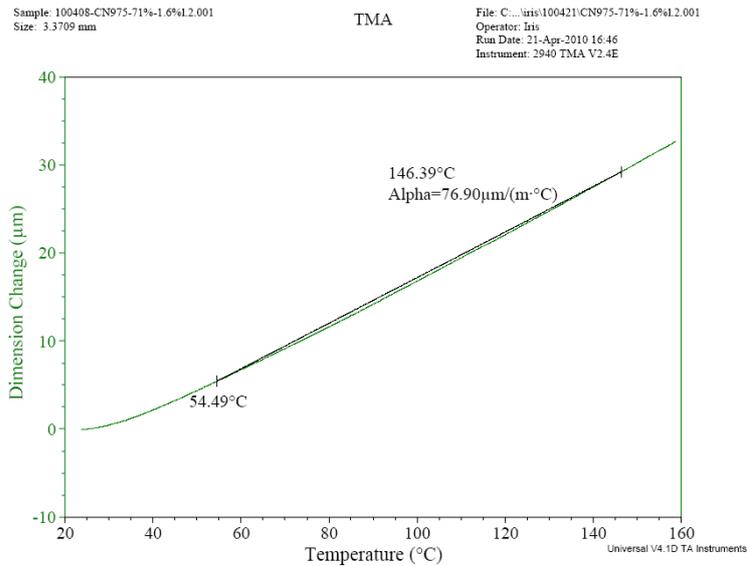
File: C:\iris\100421\CN975-71%-1%L001  
Operator: Iris  
Run Date: 21-Apr-2010 14:07  
Instrument: 2940 TMA V2.4E



(G)



(H)



(I)

圖 4-30 (E)~(I) 改變光起始劑含量之 CN975 樹脂，照光固化後之 TMA 分析圖

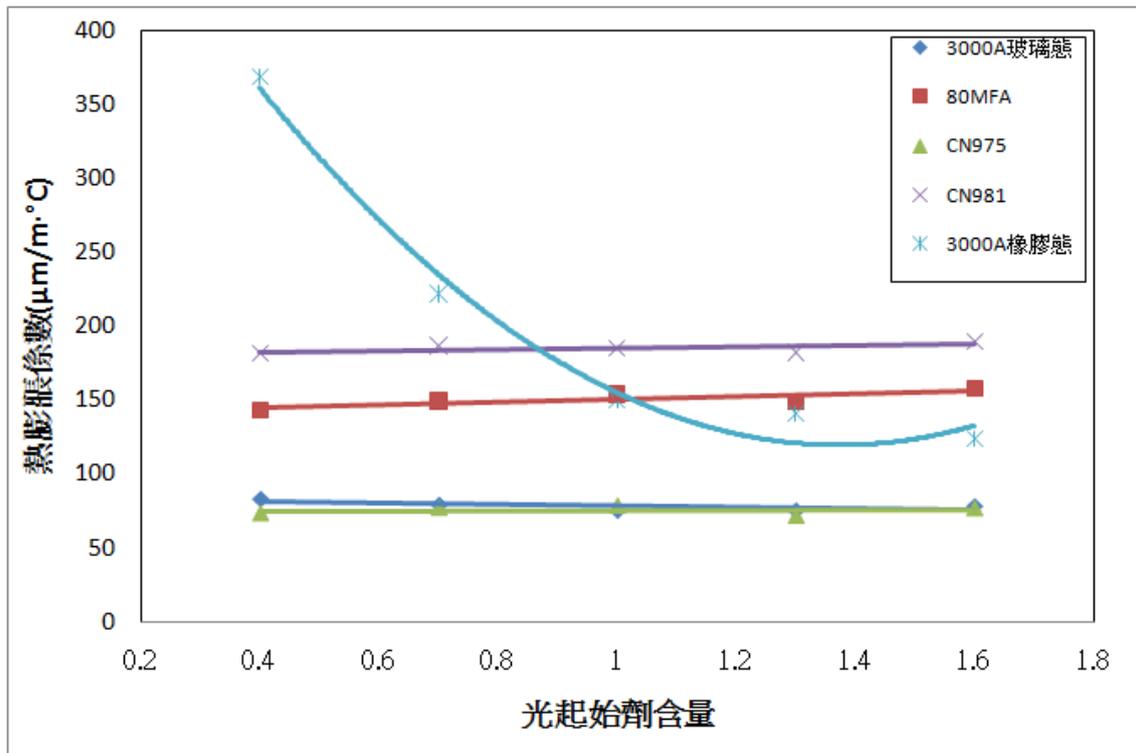


圖 4-31 添加不同寡聚物之樹脂的熱膨脹係數對光起始劑含量之比較  
圖

## 4-4 熱示差掃描卡計(DSC)分析

### 4-4-1 改變寡聚物和單體比例之 DSC 分析

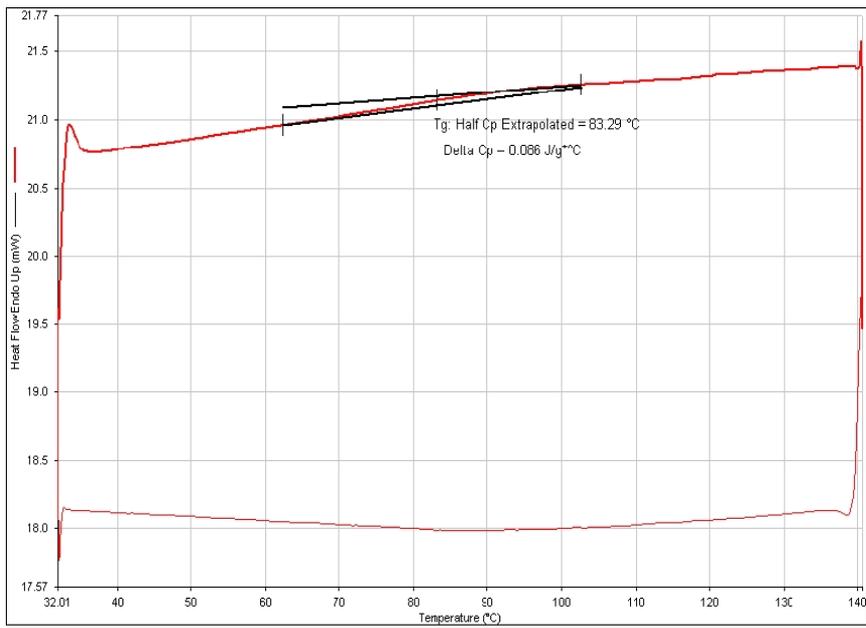
圖 4-32 (A)~(D)為改變寡聚物 80MFA 與單體比例之樹脂，在照光固化後由 DSC 分析所測得的結果；而圖 4-33 (A)~(D)則為改變寡聚物 CN981 與單體比例之樹脂，在照光固化後由 DSC 分析所測得的結果；圖 4-34 (A)~(D)為改變寡聚物 CN975 與單體比例之樹脂，在照光固化後由 DSC 分析所測得的結果。

圖中(A)~(D)之樣品比例如表 3-1 所示。由於添加寡聚物 3000A 之樹脂的 Tg 可從表 4-1 中得知，並與圖 4-32~4-34 各圖中找出的 Tg 作比較，圖 4-35 即為添加不同寡聚物之樹脂的 Tg 對改變寡聚物比例之比較圖。

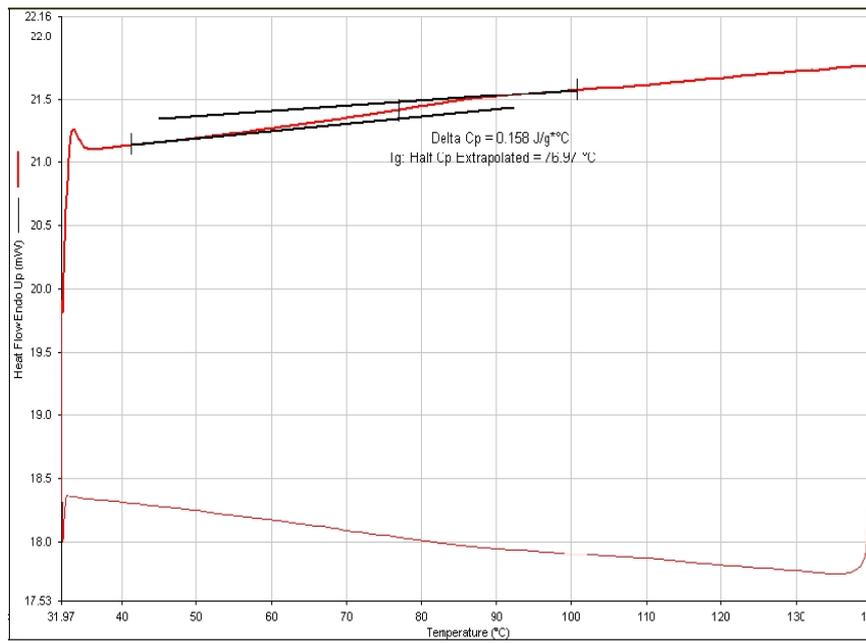
由圖 4-35 可看出在光起始劑固定為 1%時，添加寡聚物 3000A 之樹脂會隨寡聚物比例增加而稍微上升，因 3000A 含雙酚 A，具剛質結構且高溫特性優，添加越多寡聚物會使 Tg 上升；添加寡聚物 80MFA 與 CN981 及之 CN975 之樹脂改變寡聚物和單體比例其玻璃轉化溫度並沒有明顯的變化，推測原因為改變寡聚物和單體的比例時，對於固化後的分子基團大小影響不大，使得含同一種寡聚物之樹脂，當改變寡聚物和單體比例時，其 Tg 幾乎沒有變化。

寡聚物 CN975 因含有芳香烴，照光硬化後，交聯結構較緊密，其

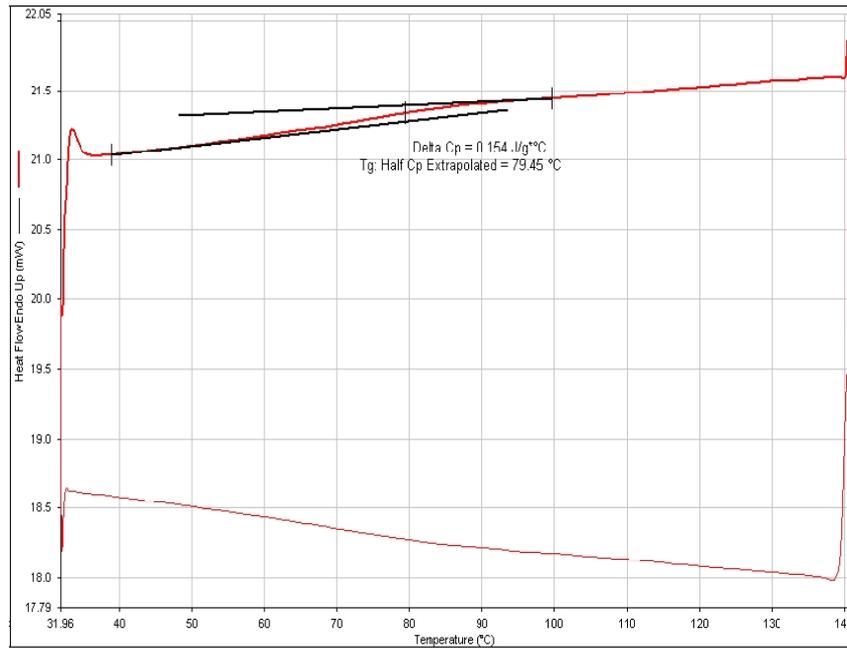
Tg 皆為最高。寡聚物 3000A 之 Tg 皆為次高，因 3000A 為雙酚主鏈，其對稱性高，具剛質結構，故強韌性、高溫特性優。而寡聚物 80MFA 之 Tg 皆比寡聚物 CN981 高，因為 80MFA 為環氧丙烯酸酯結構，CN981 為胺酯丙烯酸酯，80MFA 交聯後結構較剛硬不易轉動，所以其 Tg 會比添加 CN981 之樹脂高。



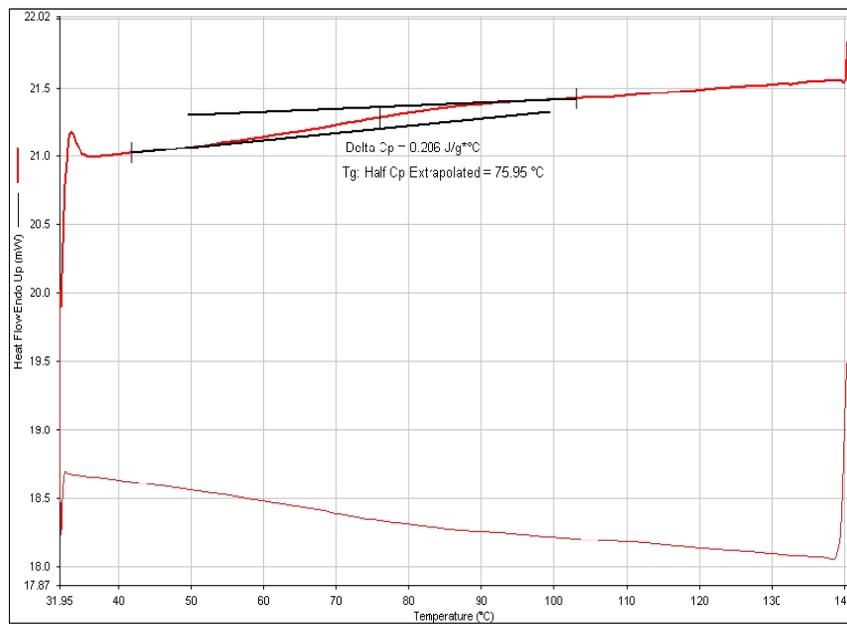
(A)



(B)

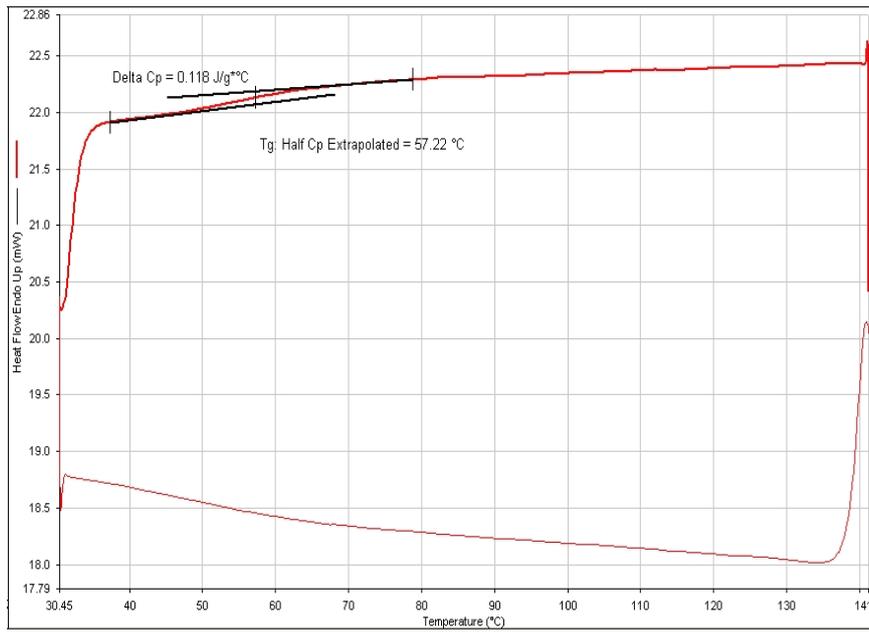


(C)

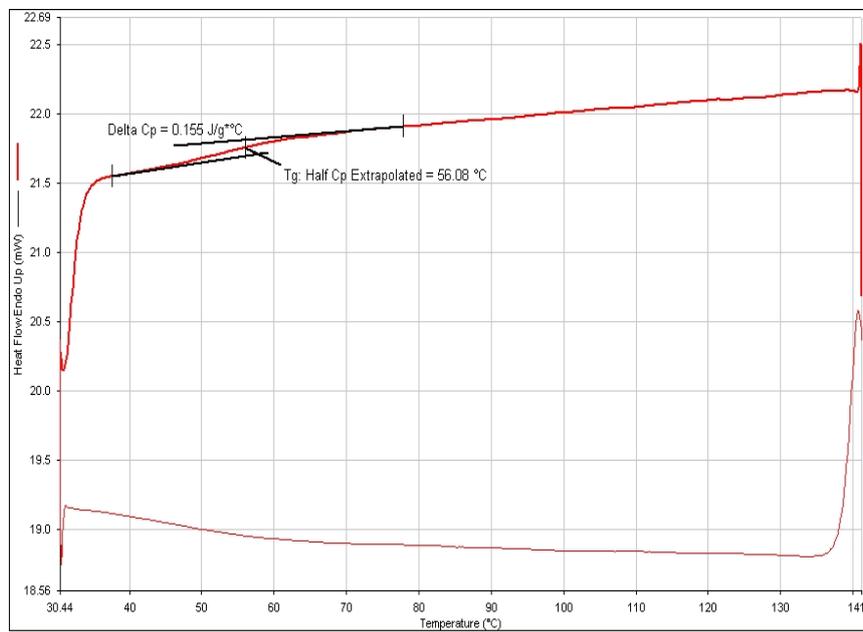


(D)

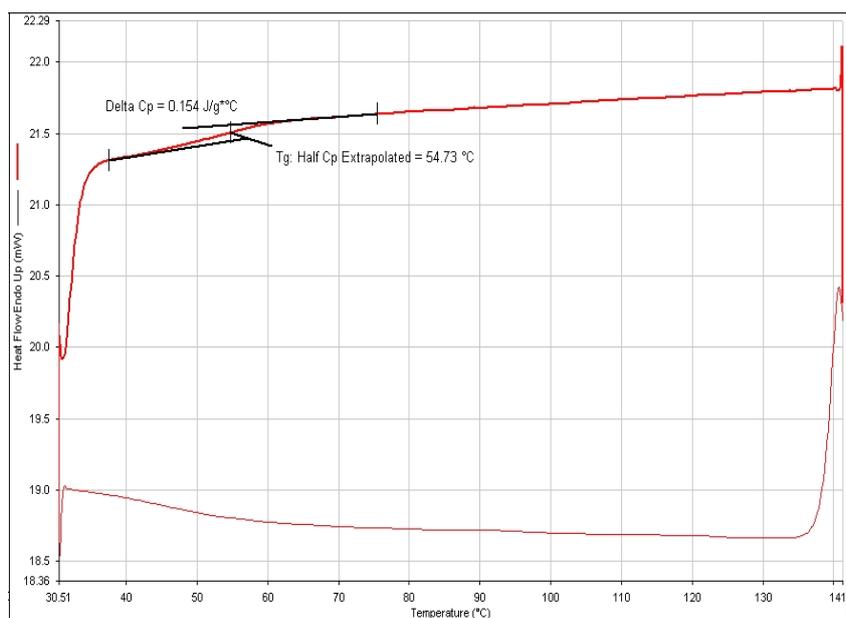
圖 4-32 (A)~(D) 改變寡聚物 80MFA 與單體比例之樹脂，照光固化後之 DSC 分析圖



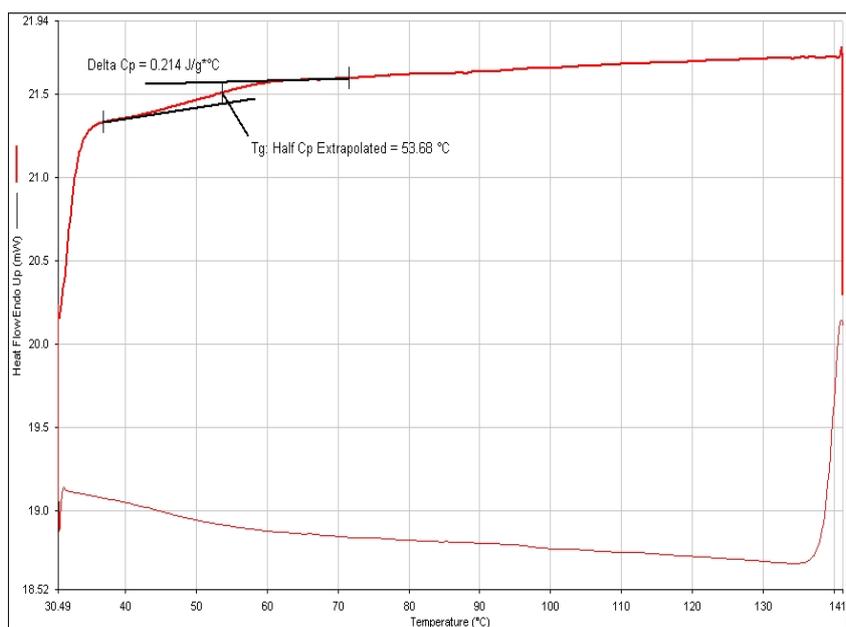
(A)



(B)

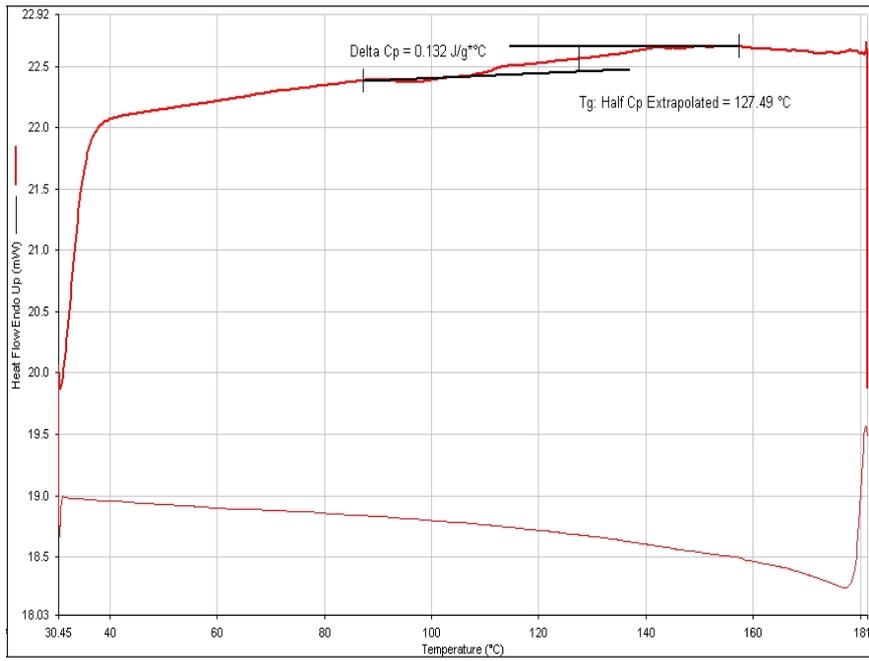


(C)

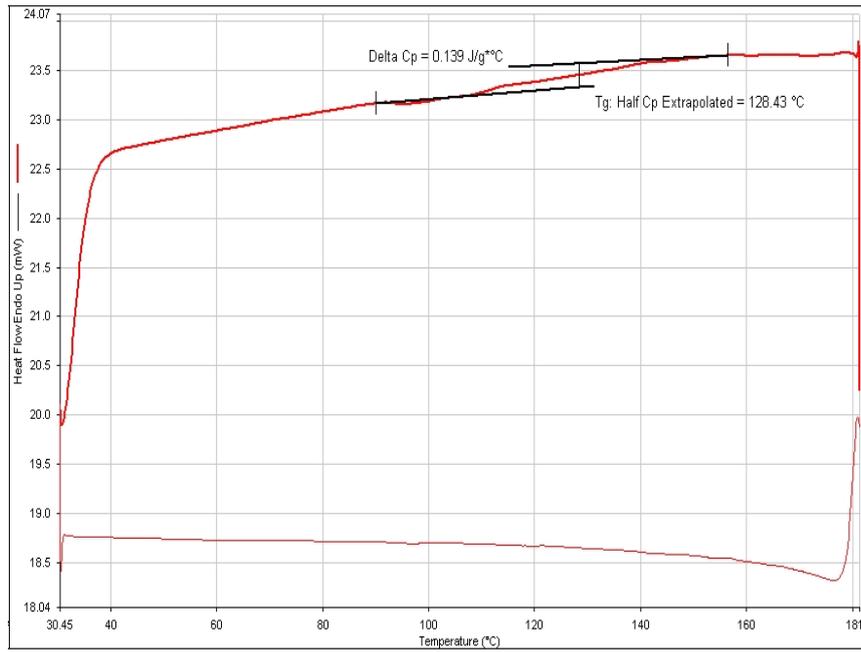


(D)

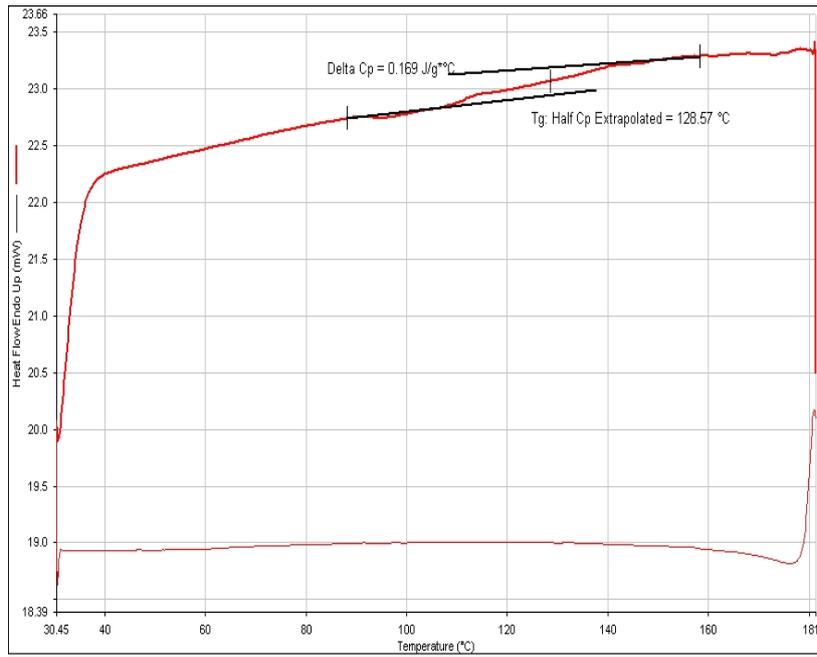
圖 4-33 (A)~(D) 改變寡聚物 CN981 與單體比例之樹脂，照光固化後之 DSC 分析圖



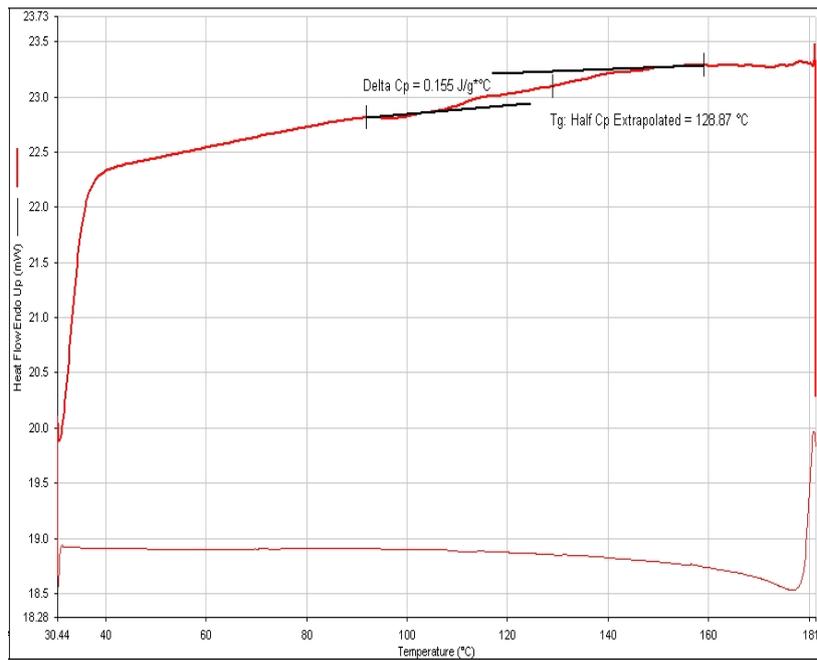
(A)



(B)



(C)



(D)

圖 4-34 (A)~(D) 改變寡聚物 CN975 與單體比例之樹脂，照光固化後之 DSC 分析圖

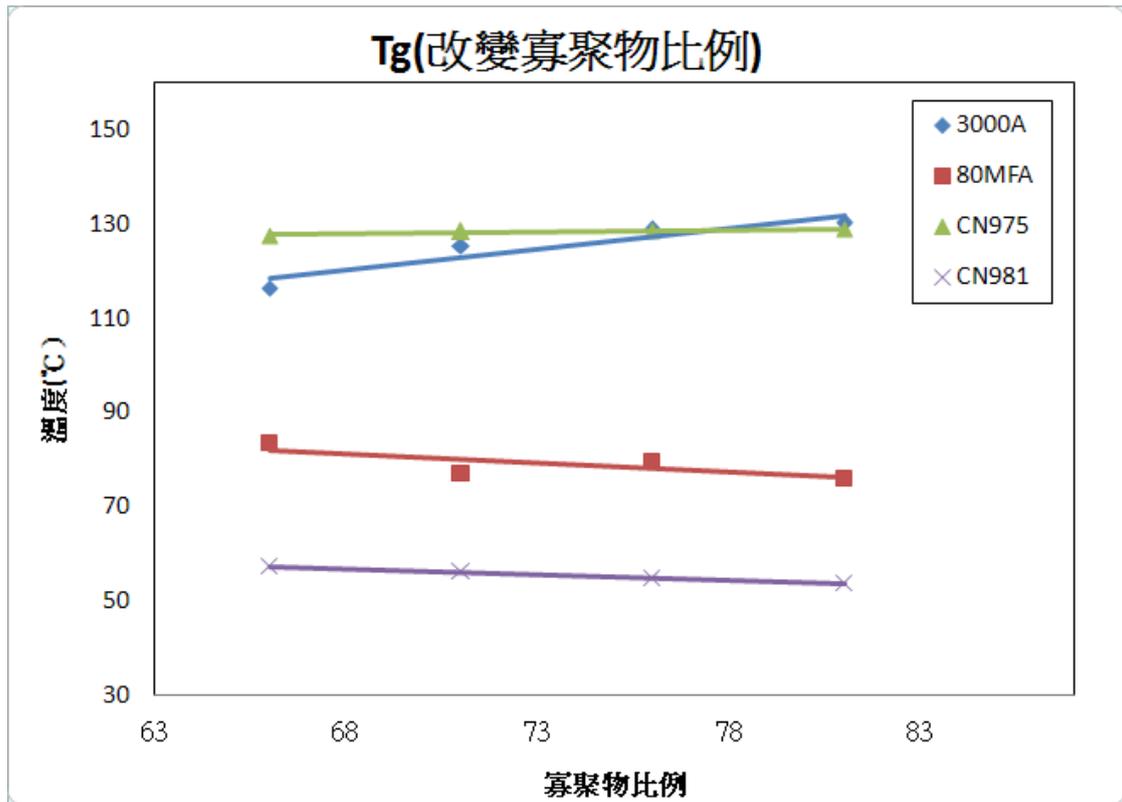


圖 4-35 添加不同寡聚物之樹脂的玻璃轉化溫度對寡聚物比例之比較

圖

#### 4-4-2 改變光起始劑含量之 DSC 分析

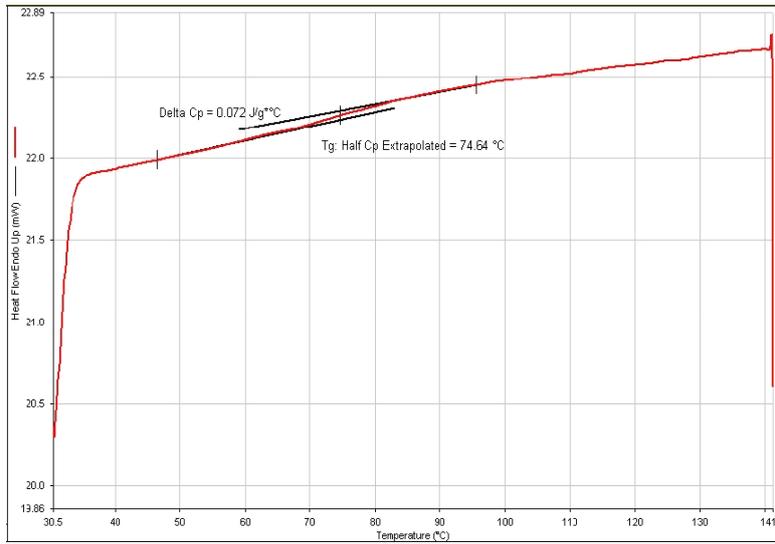
圖 4-36 (E)~(I)為改變光起始劑含量之 80MFA 樹脂，在照光固化後由 DSC 分析所測得的結果；而圖 4-37 (E)~(I)則為改變光起始劑含量之 CN981 樹脂，在照光固化後由 DSC 分析所測得的結果；圖 4-38 (E)~(I) 為改變光起始劑含量之 CN975 樹脂，在照光固化後由 DSC 分析所測得的結果。圖中(E)~(I)樣品比例如表 3-2 所示。

由於添加寡聚物 3000A 之樹脂的 Tg 已從表 4-2 中得知，並與圖 4-36~4-38 各圖中找出的 Tg 作比較，圖 4-39 即為添加不同寡聚物之樹脂的 Tg 對改變光起始劑含量之比較圖。

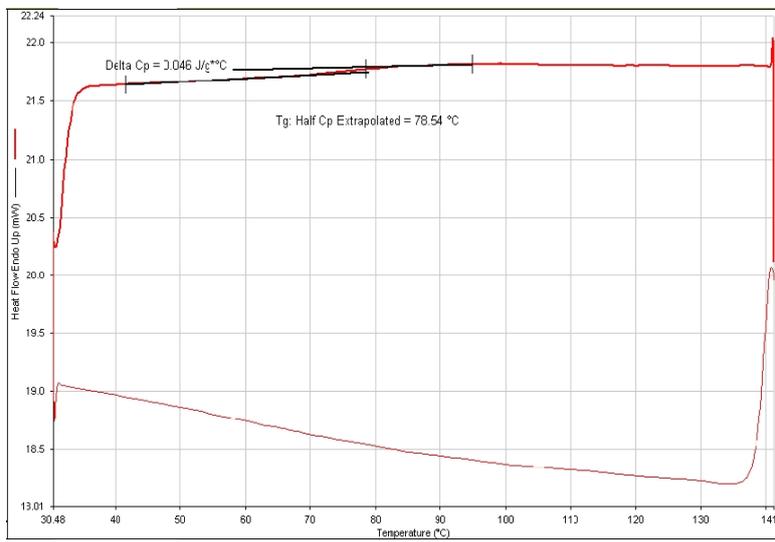
由圖 4-39 發現，添加寡聚物 3000A 之樹脂會隨光起始劑含量增加而稍微下降，因 3000A 含雙酚 A，具剛質結構且高溫特性優，添加越多光起始劑會將寡聚物比例稀釋，使 Tg 下降。其餘樹脂的玻璃轉化溫度皆不受光起始劑含量改變的影響，推測其原因為增加光起始劑的含量時，對於固化後的分子基團大小影響不大，使得添加同一種寡聚物之樹脂，當改變其光起始劑含量時，其 Tg 幾乎沒有變化。

與 4-4-1 節一樣，寡聚物 CN975 因含有芳香烴，照光硬化後，交聯結構較緊密，其 Tg 皆為最高。寡聚物 3000A 之 Tg 皆為次高，因 3000A 為雙酚主鏈，其對稱性高，具剛質結構，故強韌性、高溫特性優。而寡聚物 80MFA 之 Tg 皆比寡聚物 CN981 高，因為 80MFA 為

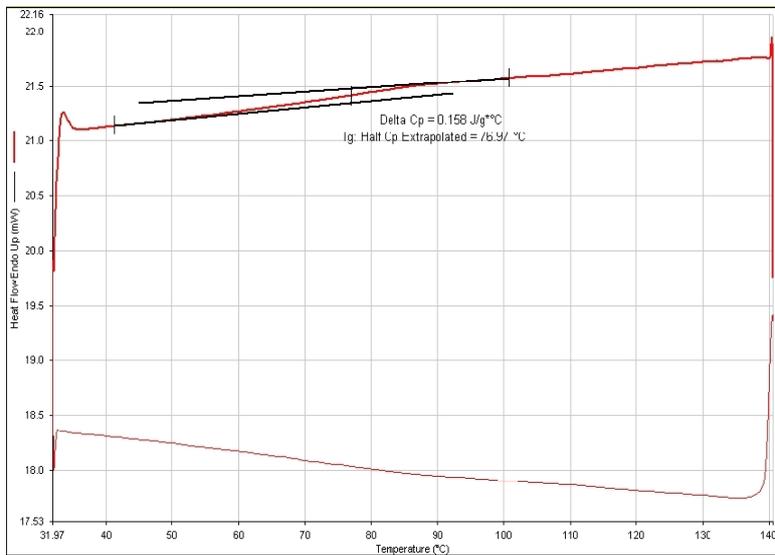
環氧丙烯酸酯結構，CN981 為胺酯丙烯酸酯，80MFA 交聯後結構較剛硬不易轉動，所以其 Tg 會比添加 CN981 之樹脂高。



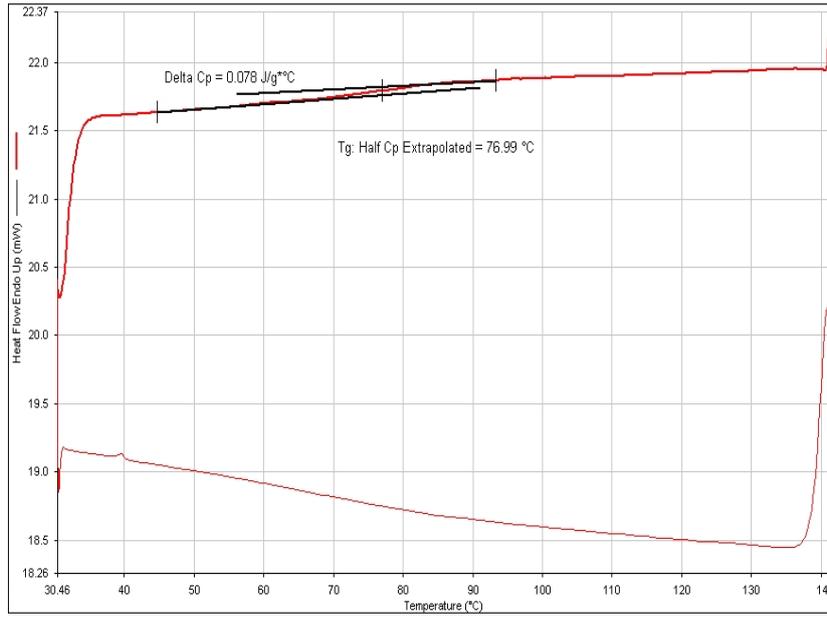
(E)



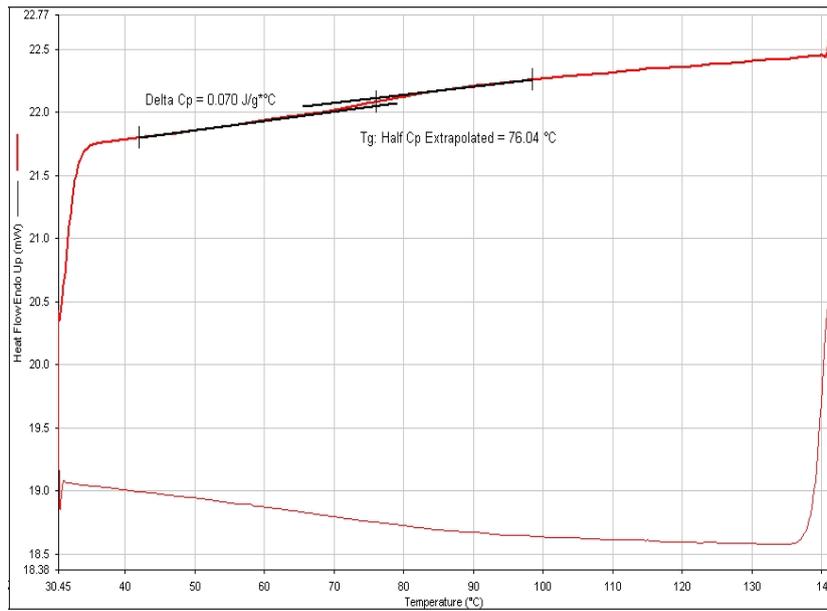
(F)



(G)

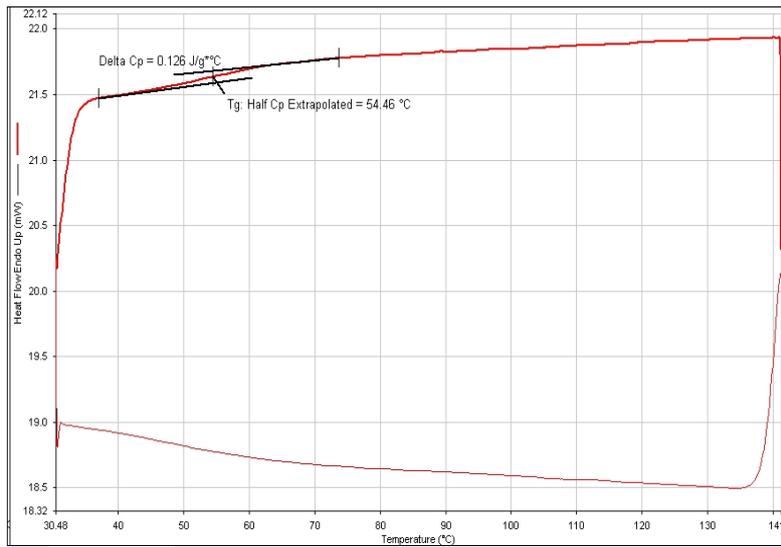


(H)

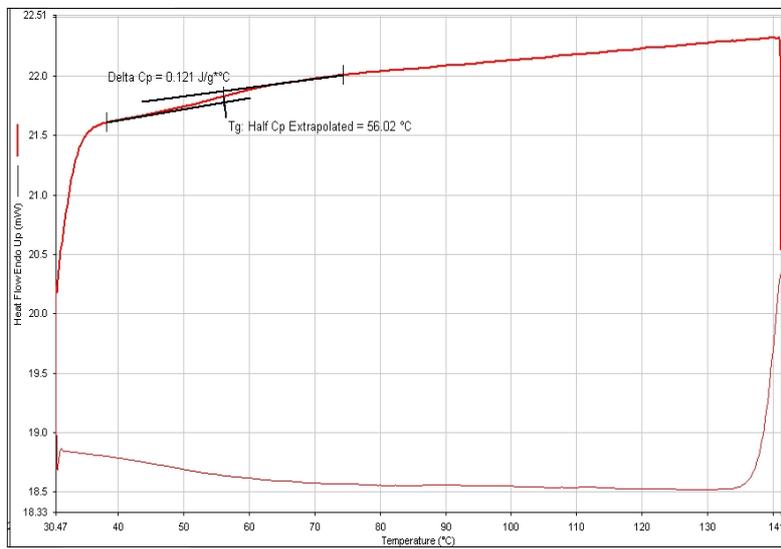


(I)

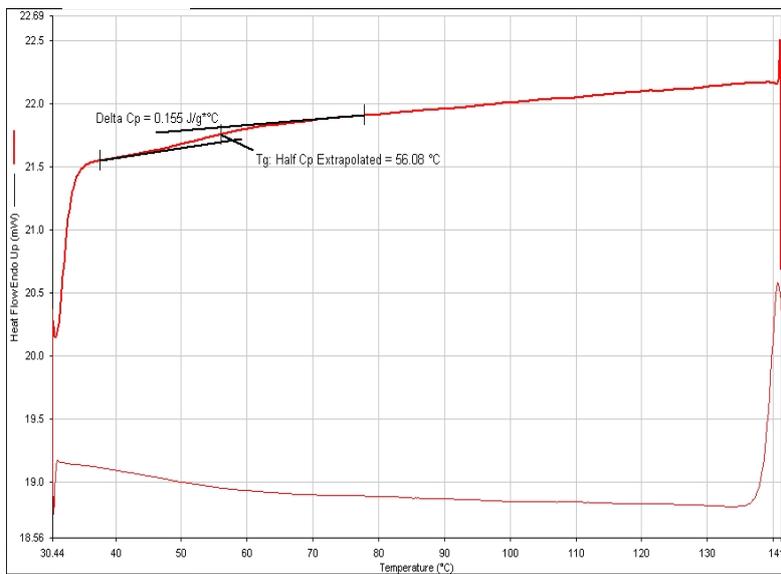
圖 4-36 (E)~(I) 改變光起始劑含量之 80MFA 樹脂，照光固化後之 DSC 分析圖



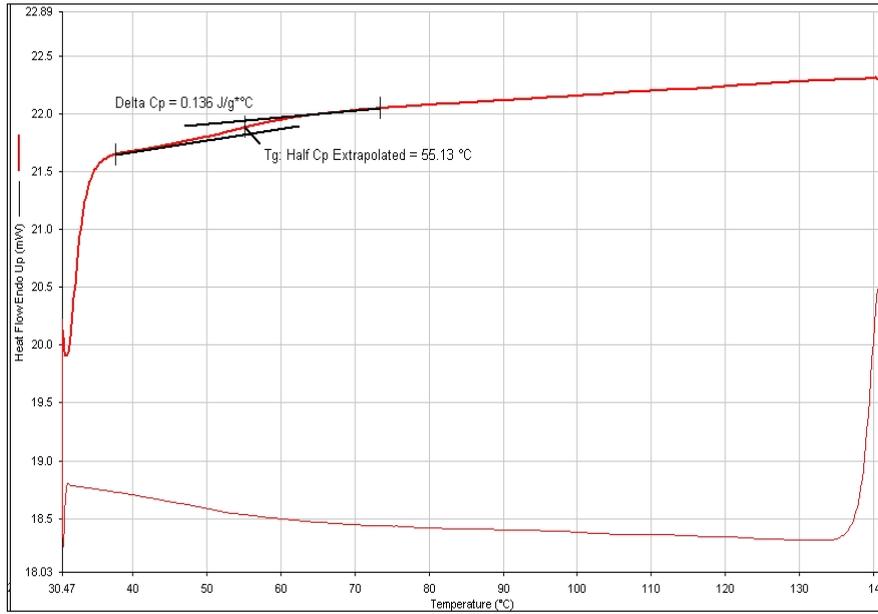
(E)



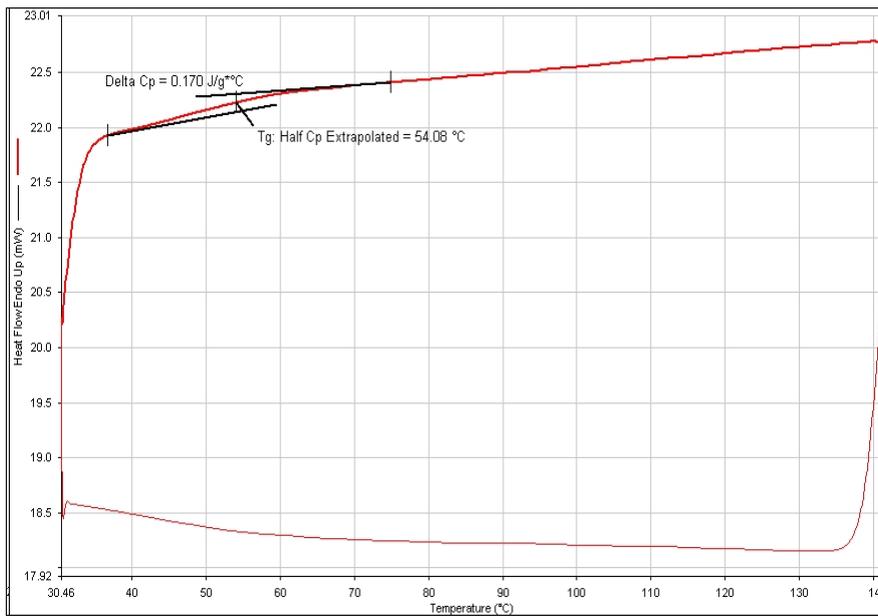
(F)



(G)

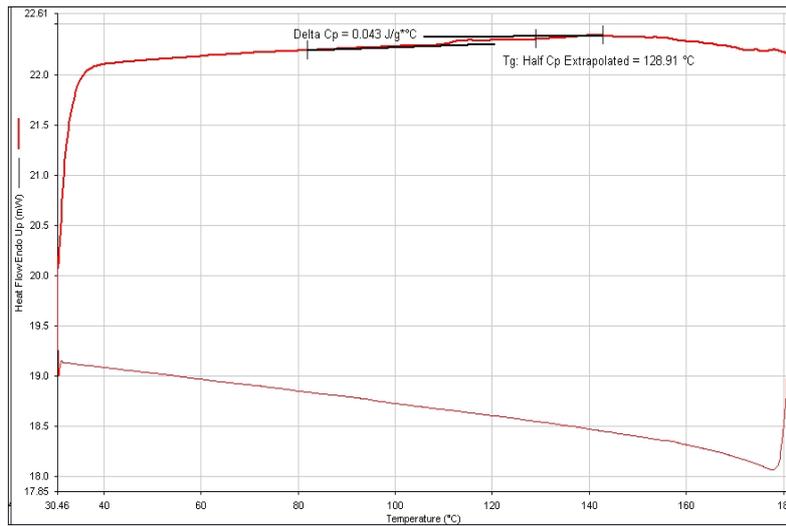


(H)

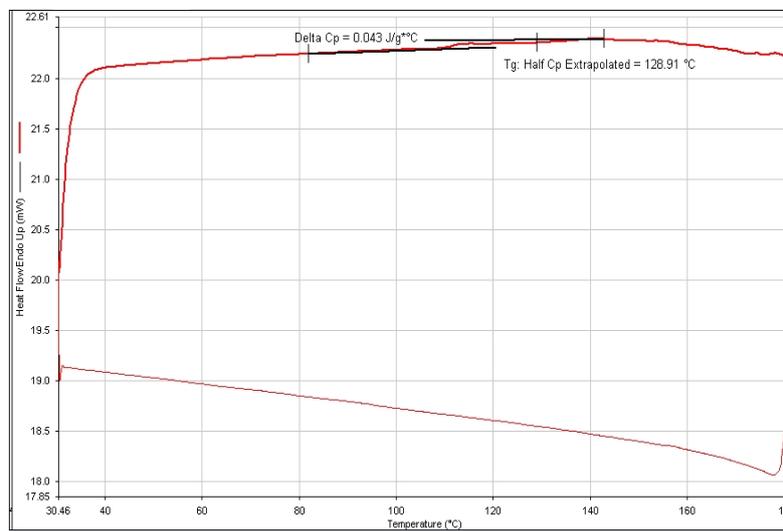


(I)

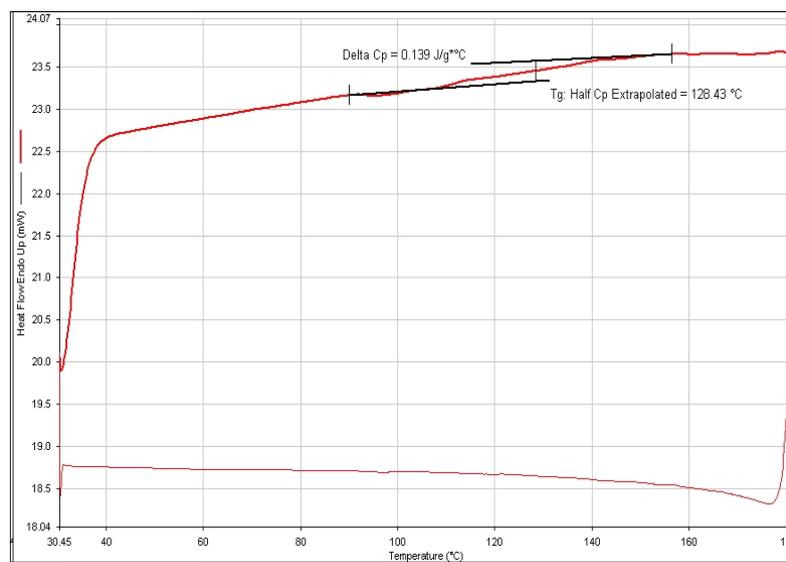
圖 4-37 (E)~(I) 改變光起始劑含量之 CN981 樹脂，照光固化後之 DSC 分析圖



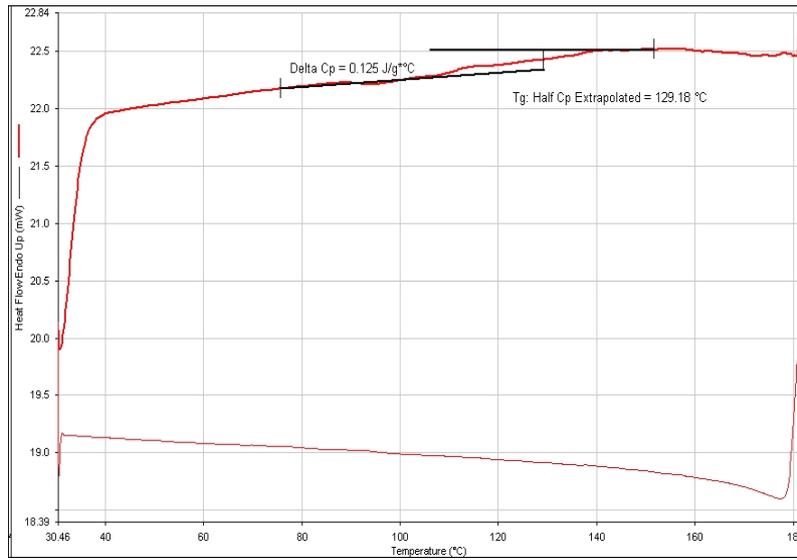
(E)



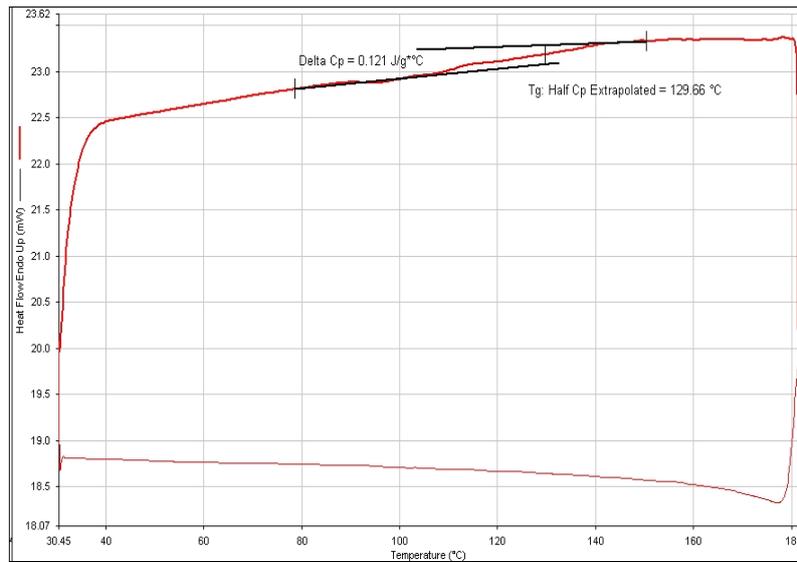
(F)



(G)



(H)



(I)

圖 4-38 (E)~(I) 改變光起始劑含量之 CN975 樹脂，照光固化後之 DSC 分析圖

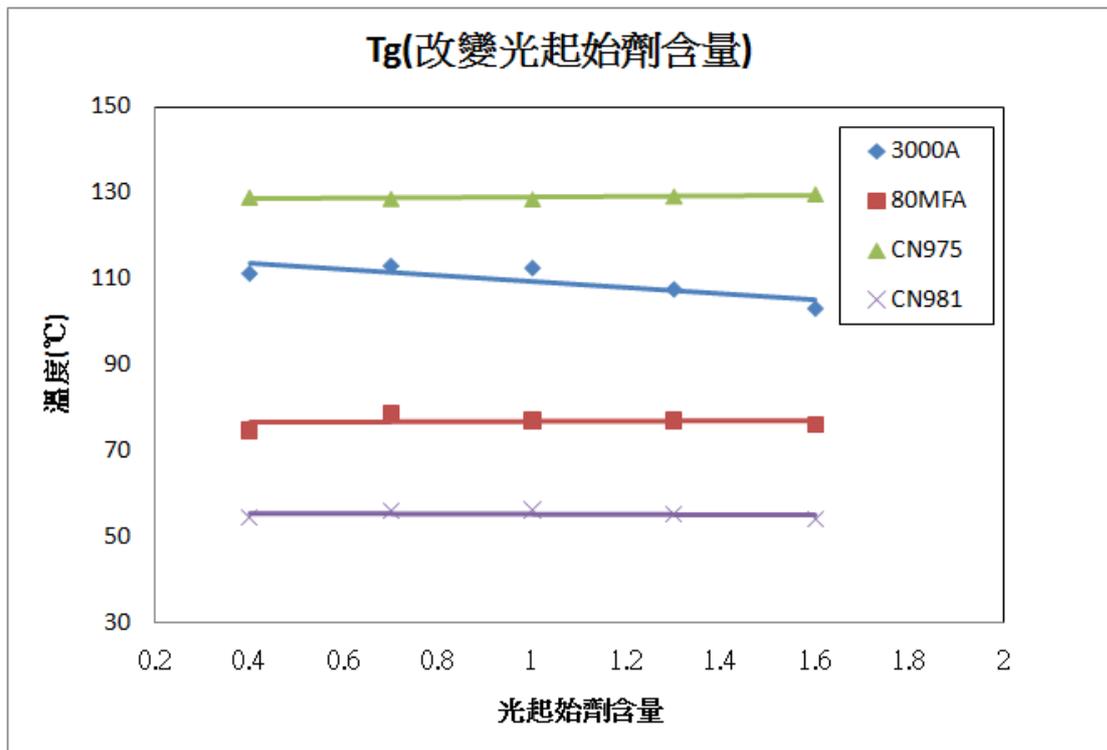


圖 4-39 添加不同寡聚物之樹脂的玻璃轉化溫度對光起始劑含量之比較圖

## 4-5 原子力顯微鏡(AFM)分析

### 4-5-1 改變寡聚物和單體比例之 AFM 分析

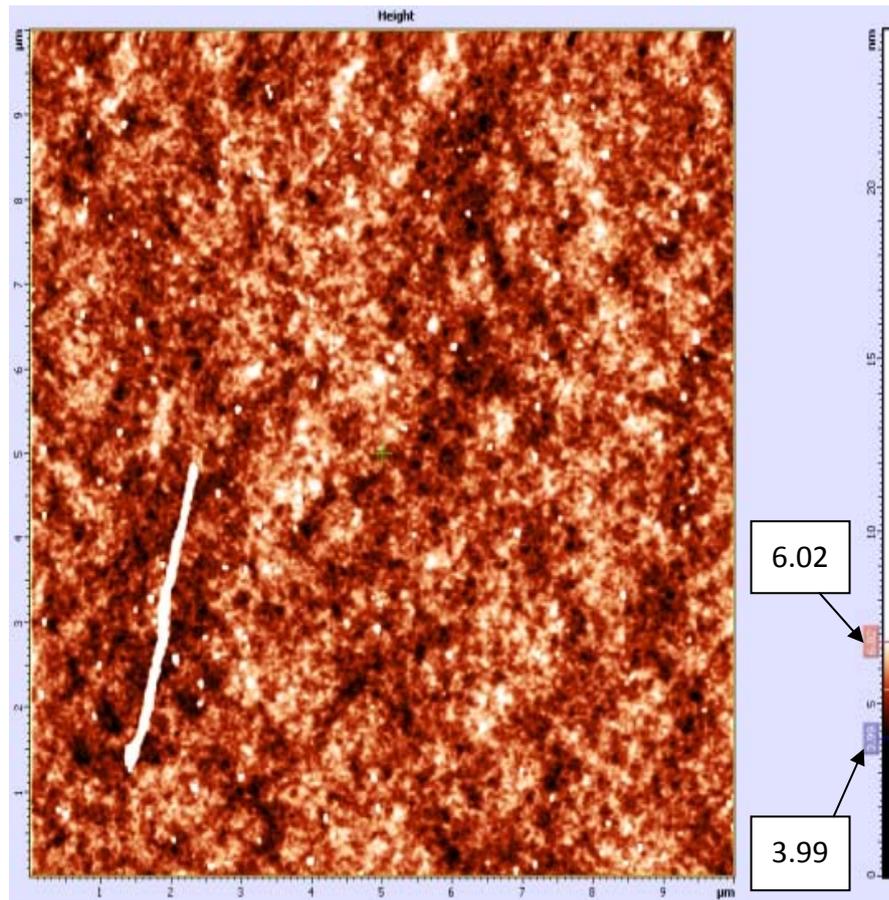
表面的平整性對於塗料是個重要的特性，因此對於許多塗於表層的塗料，要求其具平整性及光澤，本研究是利用 AFM 來測試添加不同寡聚物種類之樹脂，在轉速 3000rpm、旋轉塗佈 30 秒下塗佈於玻璃基板上之薄膜粗糙度的差異，掃描範圍為  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 。

圖 4-40 (A)~(D)為改變寡聚物 80MFA 與單體比例之樹脂，在照光固化後由 AFM 分析所測得的結果；圖 4-41 (A)~(D)為改變寡聚物 3000A 與單體比例之樹脂，在照光固化後由 AFM 分析所測得的結果；而圖 4-42 (A)~(D)則為改變寡聚物 CN981 與單體比例之樹脂，在照光固化後由 AFM 分析所測得的結果；圖 4-43 (A)~(D)為改變寡聚物 CN975 與單體比例之樹脂，在照光固化後由 AFM 分析所測得的結果。圖中(A)~(D)之樣品比例如表 3-1 所示。

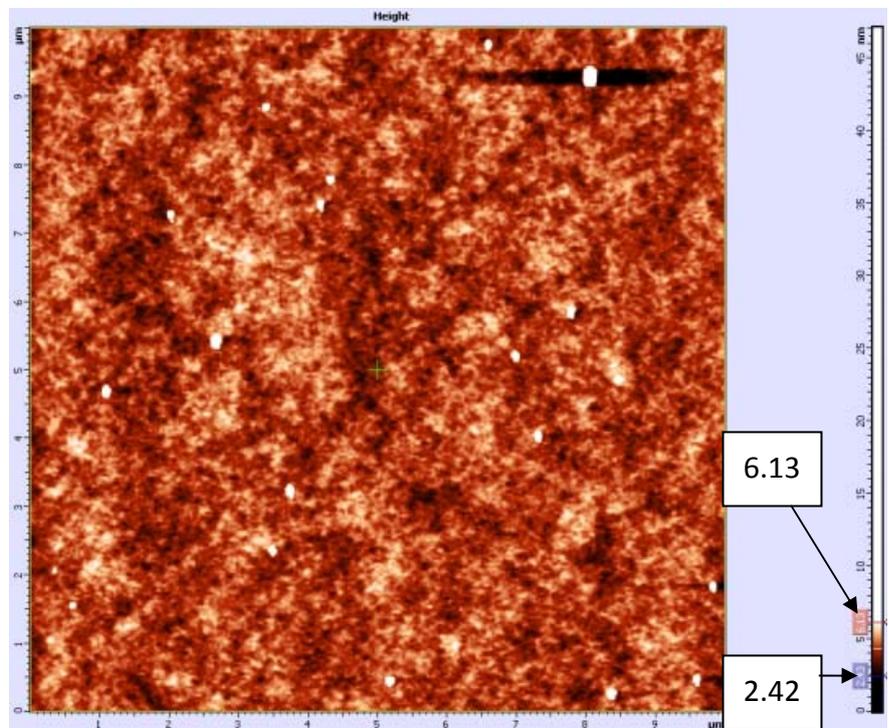
掃描後所得之平均粗糙度如表 4-3 所示，除添加寡聚物 3000A 之樹脂樣品之外，其餘每種樣品的粗糙度大約都在  $0.3 \sim 0.7\text{nm}$  上下，平均粗糙度都很小，表示塗佈的相當均勻。

再將表 4-3 整理作成圖 4-44，發現添加寡聚物 3000A 之樹脂平均粗糙度明顯的大很多，而且隨著寡聚物比例的增加而上升。這是因為寡聚物 3000A 本身黏度相當大，依比例混合後也較添加其他三種寡

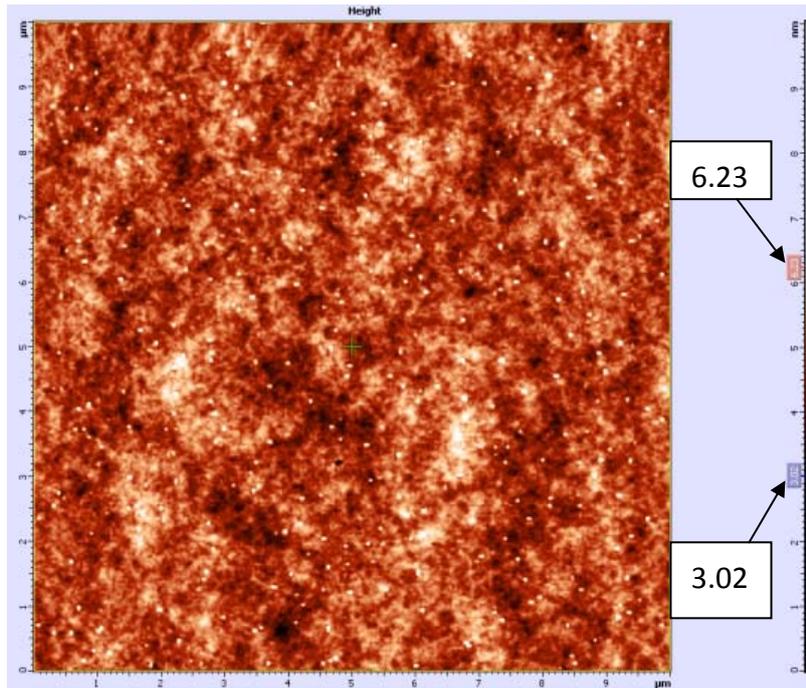
聚物黏稠。所以在相同轉速相同時間下塗佈，會使得表面粗糙度較不易均勻。且隨著添加越多的寡聚物，黏度也越高，表面粗糙度也會增大。



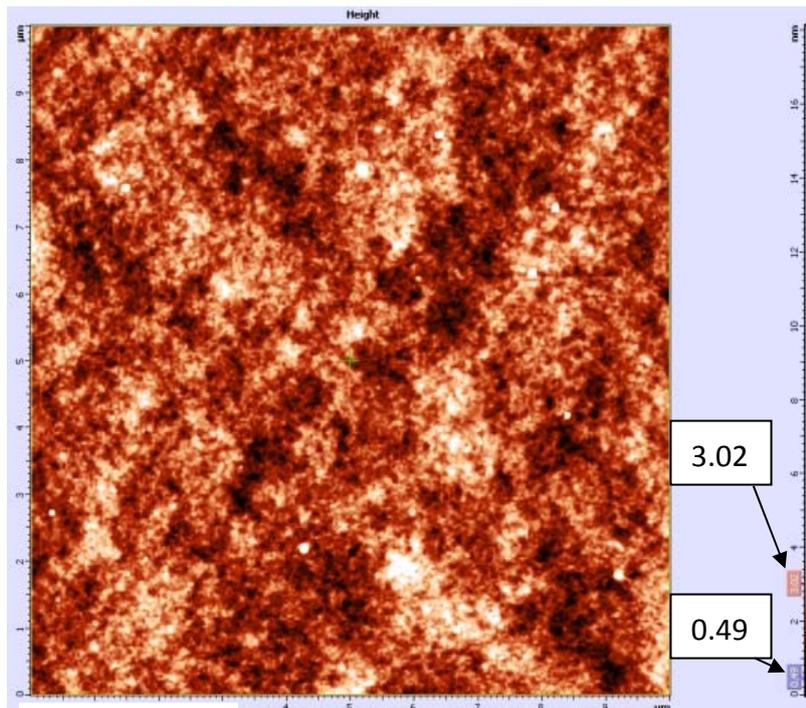
(A)



(B)

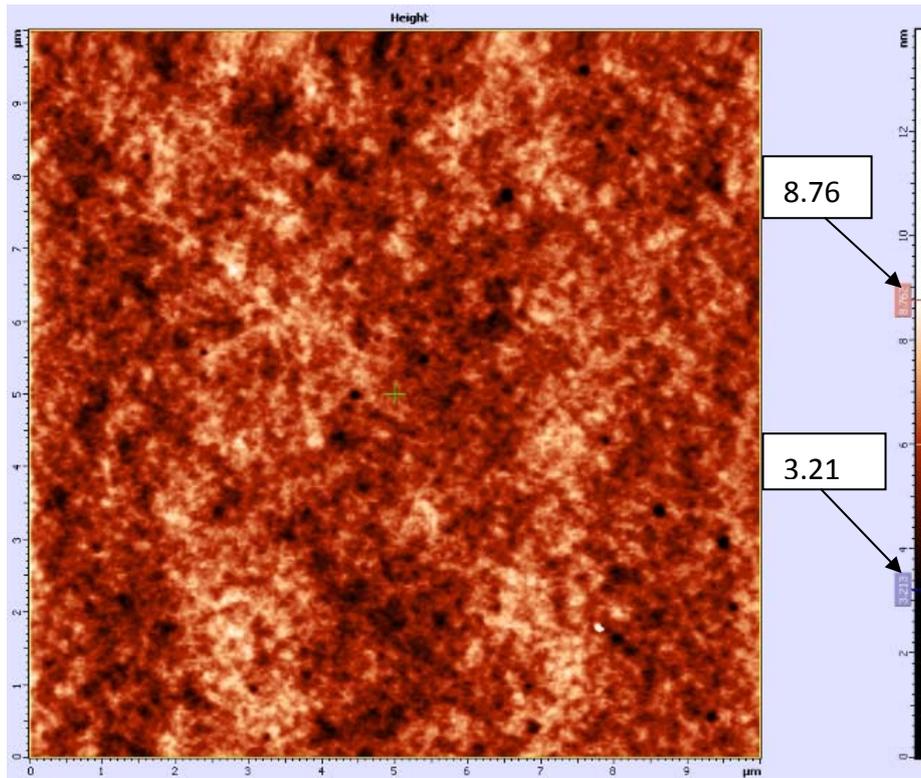


(C)

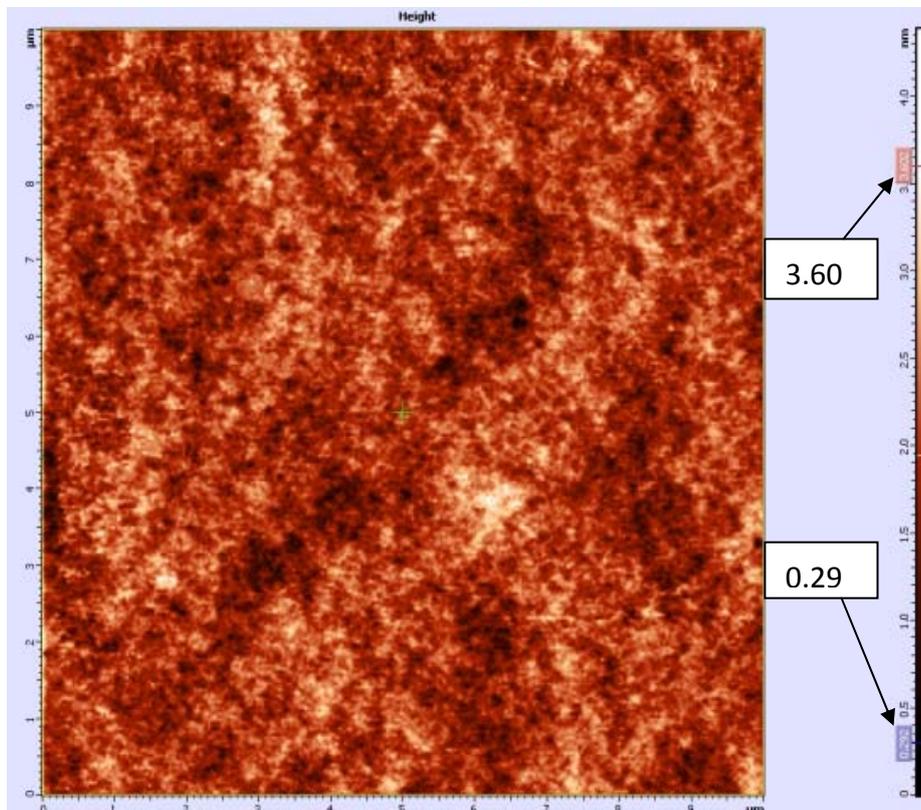


(D)

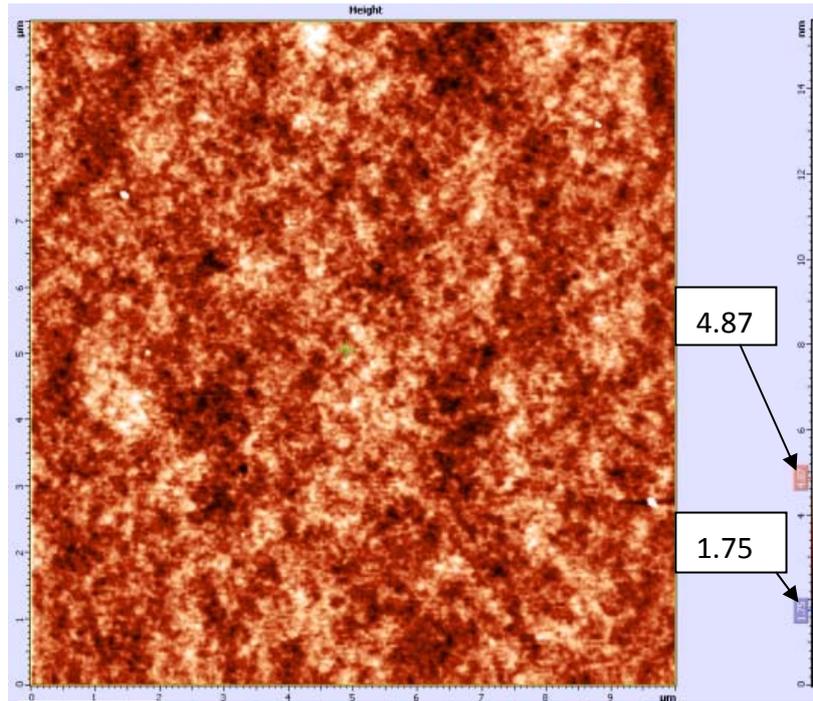
圖 4-40 (A)~(D) 改變寡聚物 80MFA 與單體比例之樹脂，照光固化後之 AFM 分析圖，掃描範圍  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$



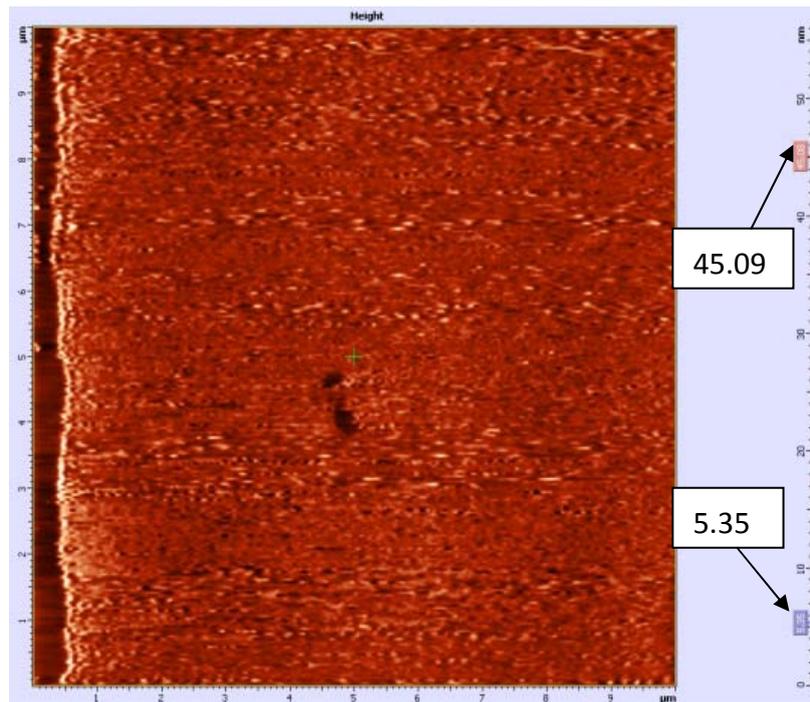
(A)



(B)

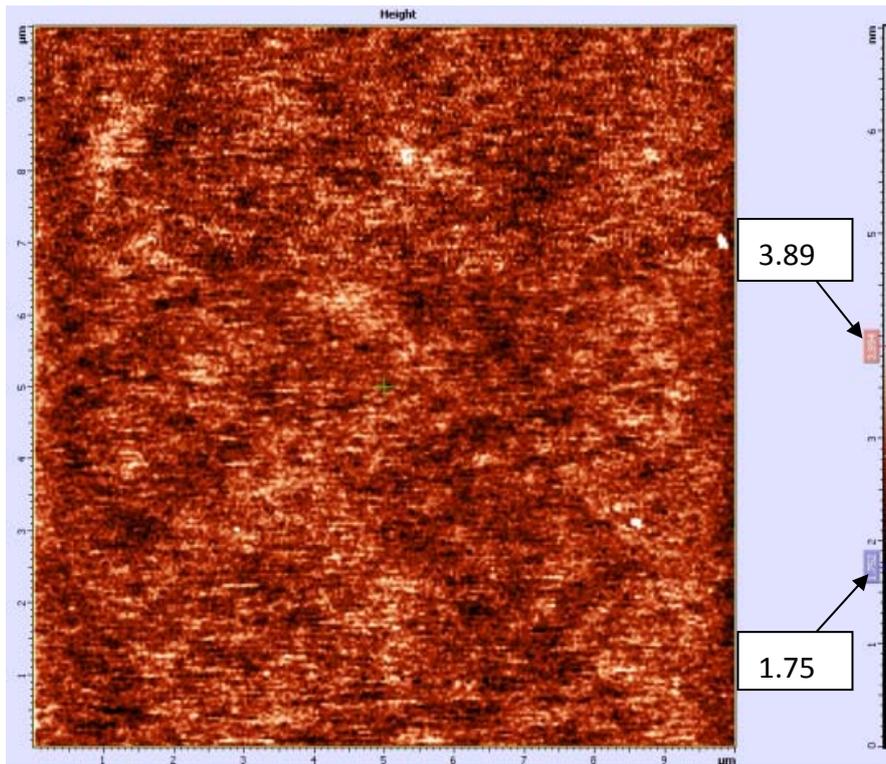


(C)

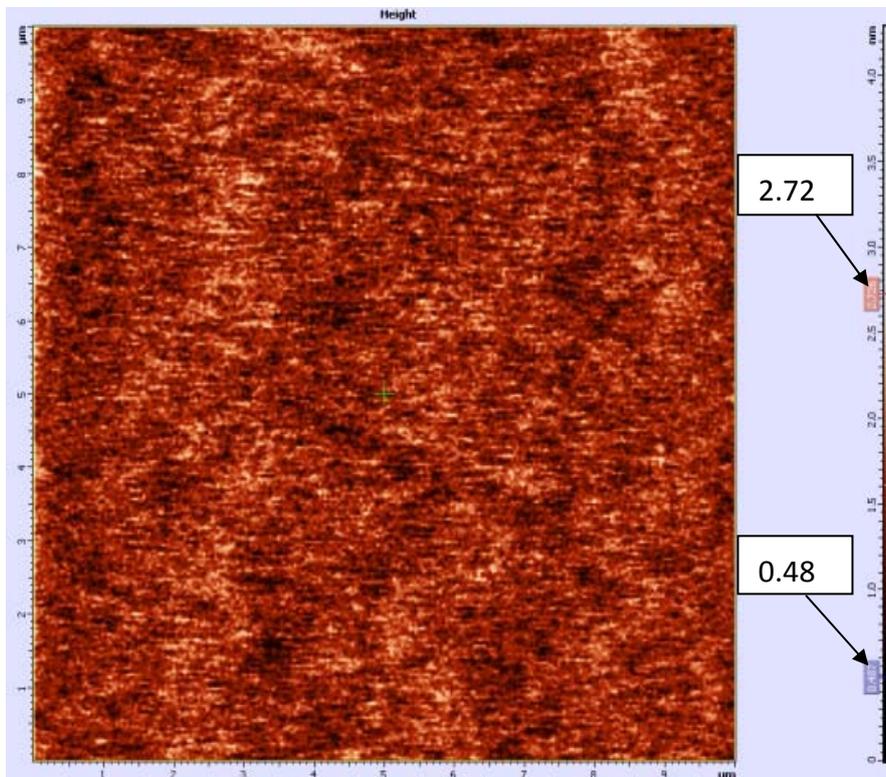


(D)

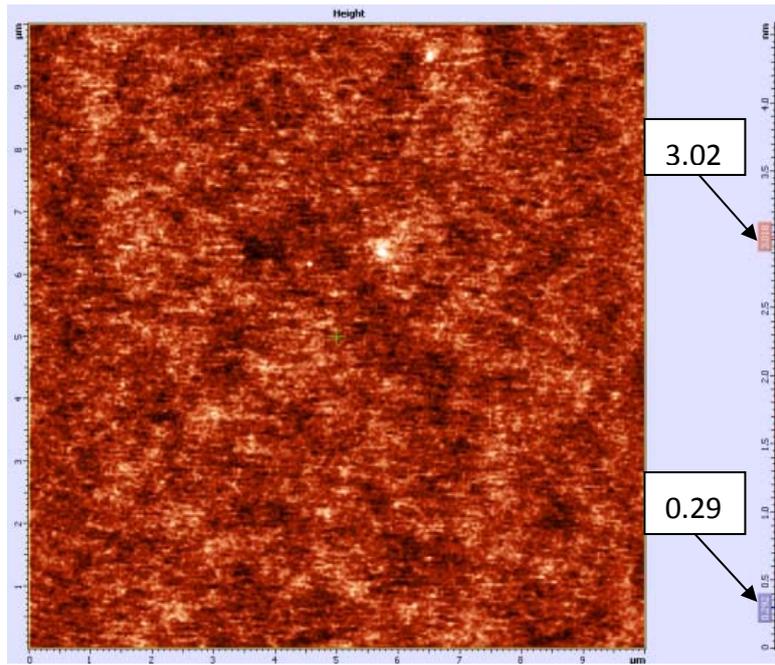
圖 4-41 (A)~(D) 改變寡聚物 3000A 與單體比例之樹脂，照光固化後之 AFM 分析圖，掃描範圍  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$



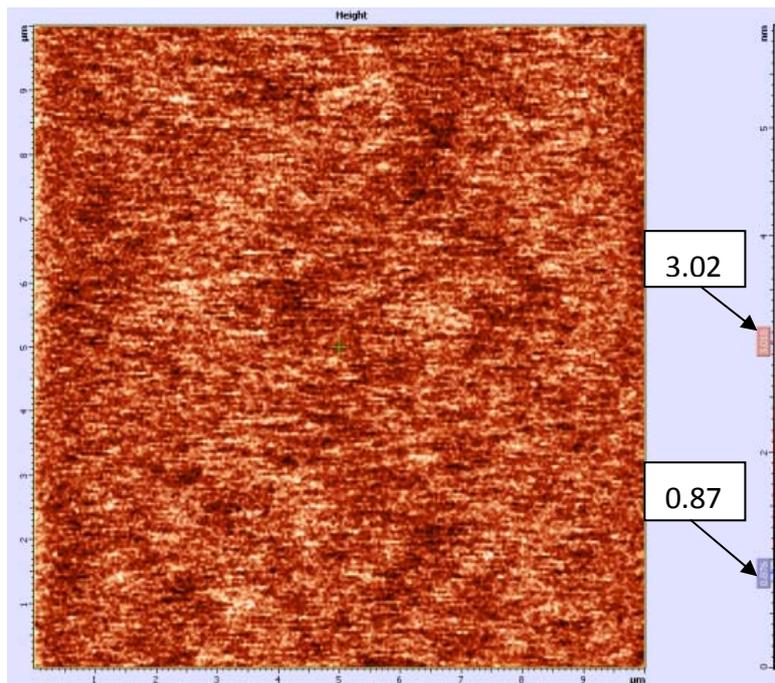
(A)



(B)

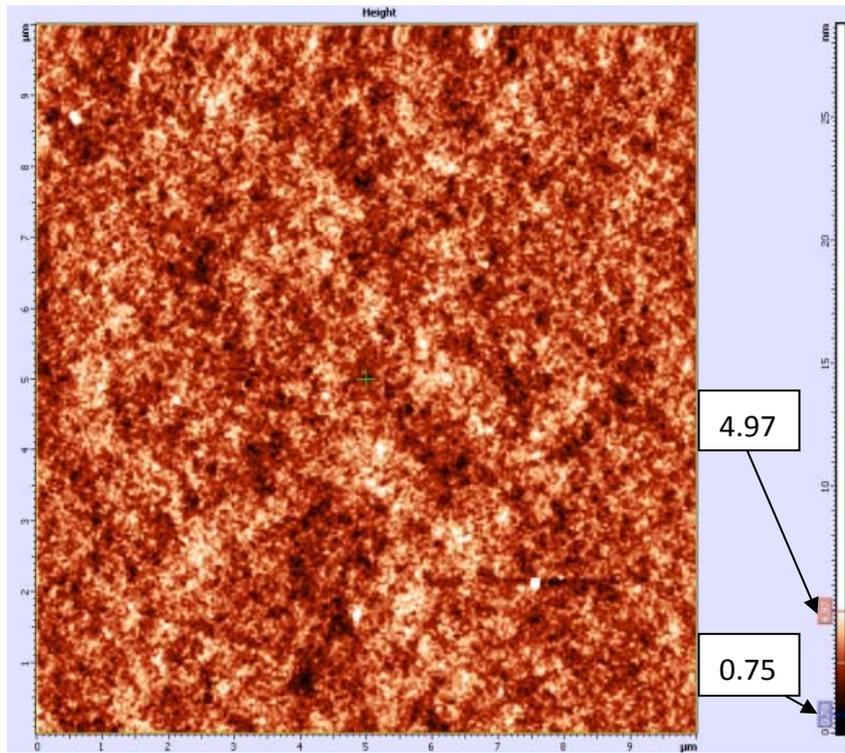


(C)

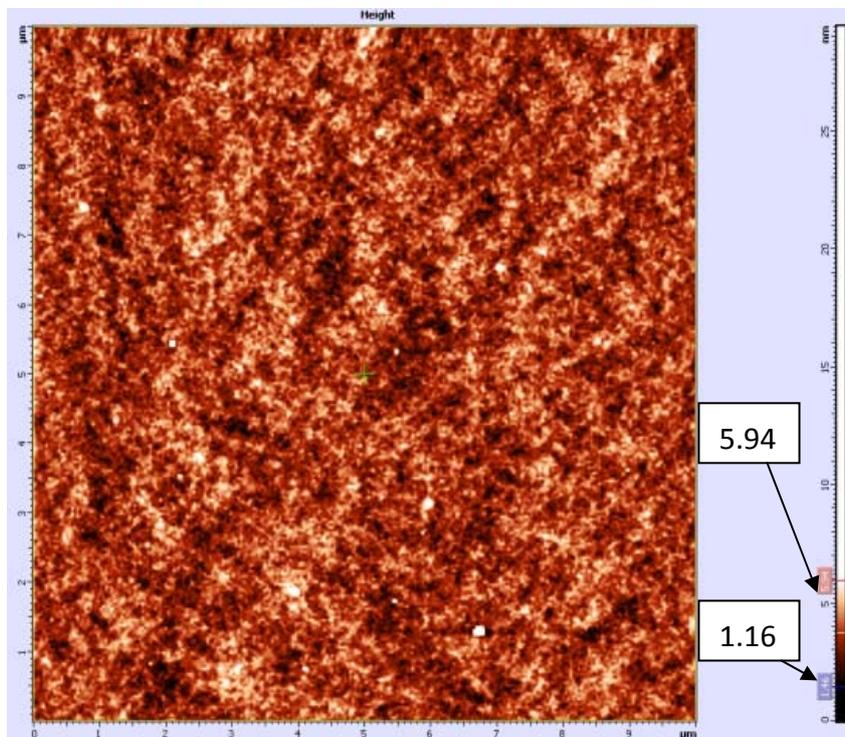


(D)

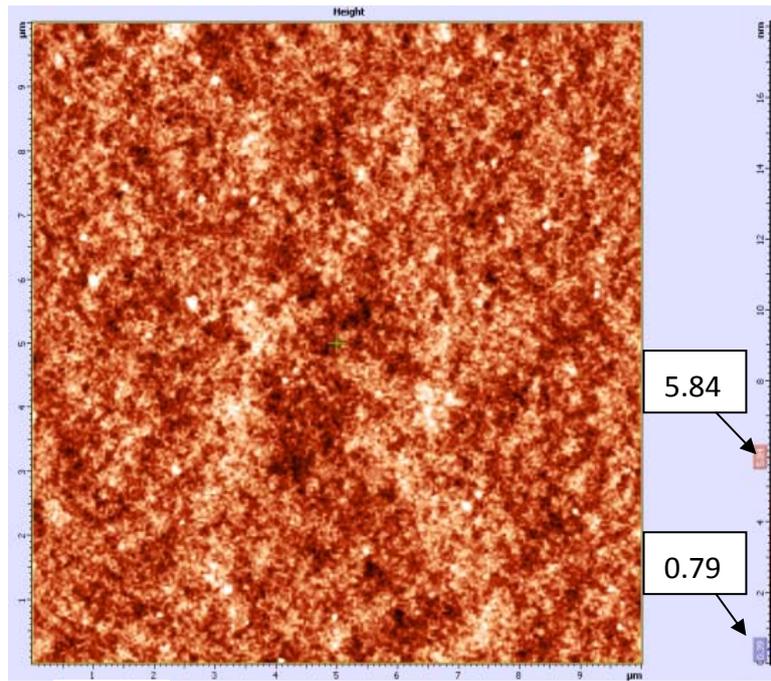
圖 4-42 (A)~(D) 改變寡聚物 CN981 與單體比例之樹脂，照光固化後之 AFM 分析圖，掃描範圍  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$



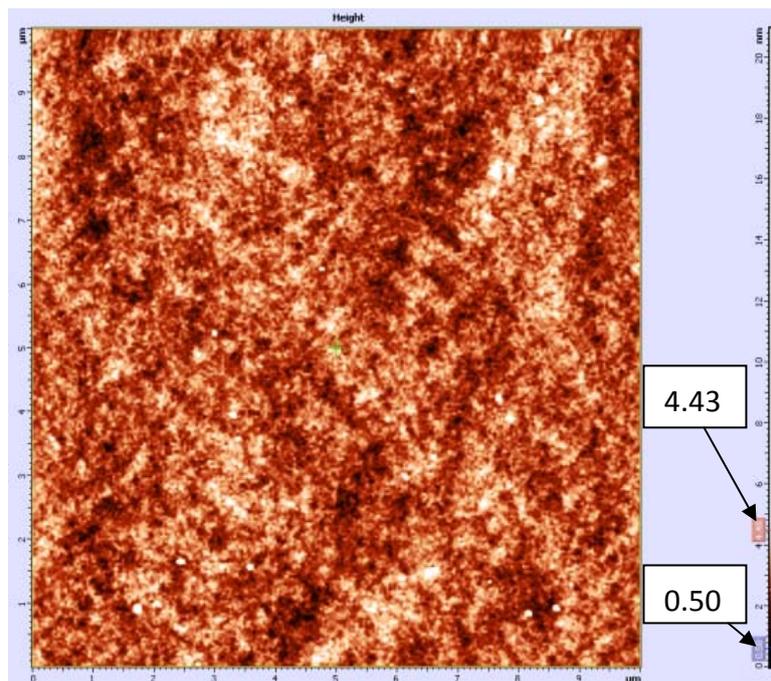
(A)



(B)



(C)



(D)

圖 4-43 (A)~(D) 改變寡聚物 CN975 與單體比例之樹脂，照光固化後之 AFM 分析圖，掃描範圍  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$

表 4-3 改變寡聚物比例之樹脂在掃描範圍為  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  的平均粗糙度

寡聚物比例	66% 粗糙度(nm)	71% 粗糙度(nm)	76% 粗糙度(nm)	81% 粗糙度(nm)
<b>80MFA</b>	0.422279	0.464235	0.376366	0.37927
<b>3000A</b>	0.681969	2.00562	2.69027	2.65207
<b>CN981</b>	0.320008	0.290882	0.308022	0.290444
<b>CN975</b>	0.587832	0.683437	0.691932	0.570402

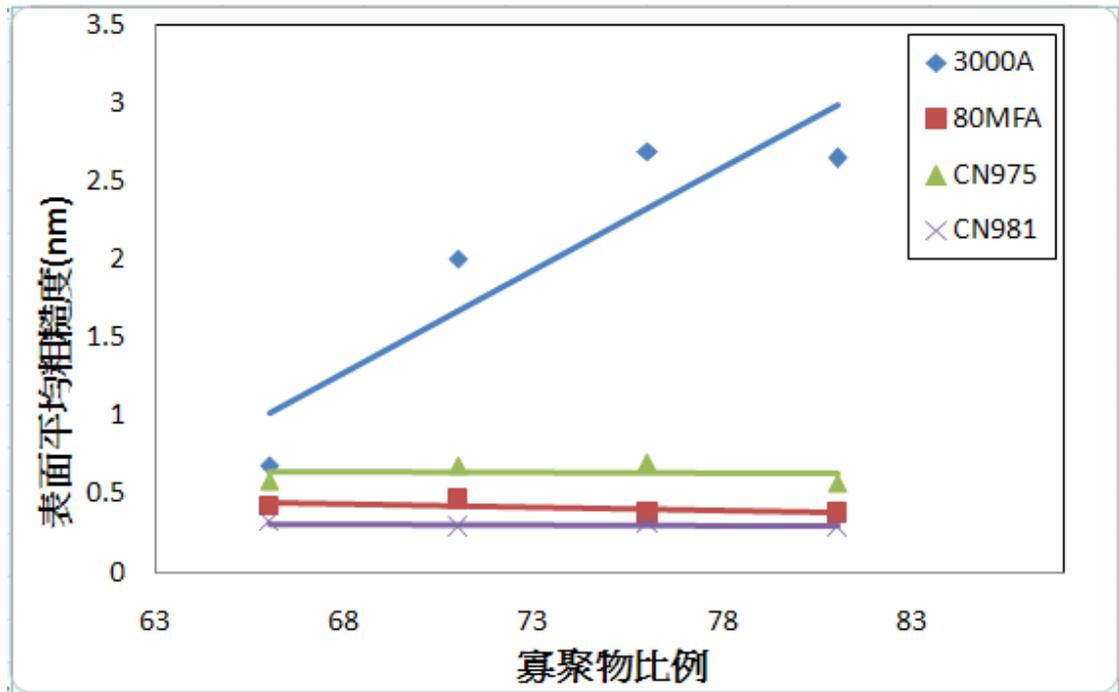


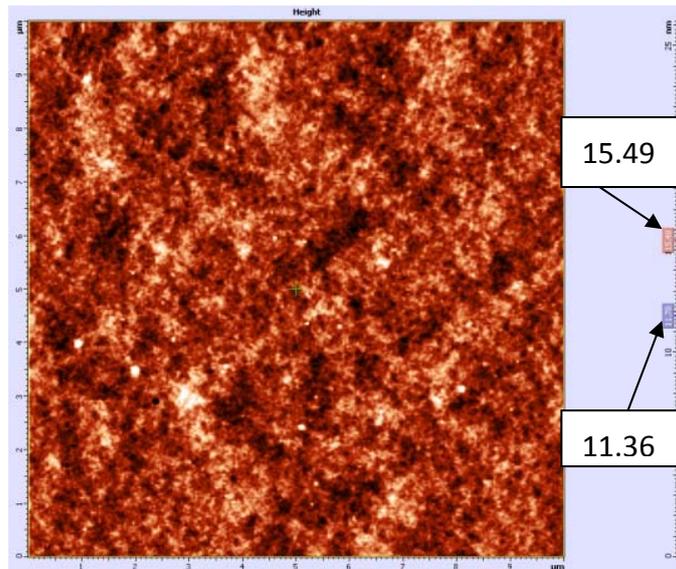
圖 4-44 添加不同寡聚物之樹脂旋轉塗佈照光硬化後，其平均粗糙度對寡聚物比例之比較圖

#### 4-5-2 改變光起始劑含量之 AFM 分析

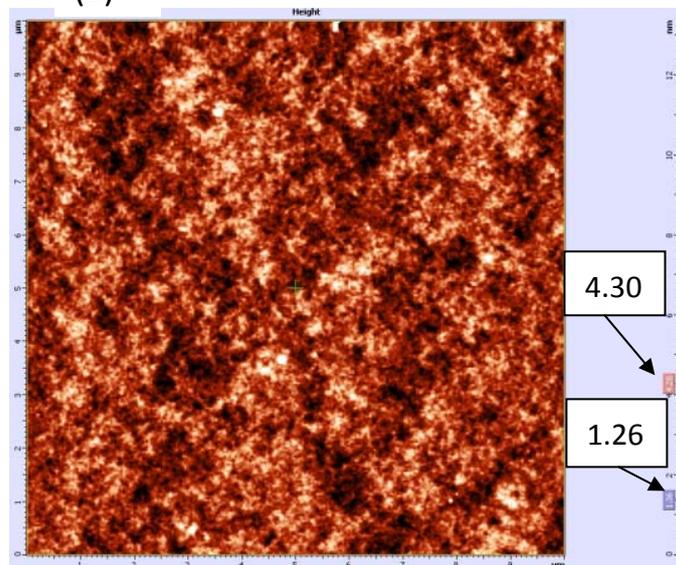
圖 4-45(E)~(I)為改變光起始劑含量之 80MFA 樹脂，在照光固化後由 AFM 分析所測得的結果；圖 4-46 (E)~(I) 為改變光起始劑含量之 3000A 樹脂，在照光固化後由 AFM 分析所測得的結果；而圖 4-47 (E)~(I)則為改變光起始劑含量之 CN981 樹脂，在照光固化後由 AFM 分析所測得的結果；圖 4-48 (E)~(I) 為改變光起始劑含量之 CN975 樹脂，在照光固化後由 AFM 分析所測得的結果。圖中(E)~(I)樣品比例如表 3-2 所示。轉速定為 3000rpm、旋轉塗佈 30 秒。每張圖掃描範圍為  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 。

掃描後所得之平均粗糙度如表 4-4 所示，與 4-5-1 節一樣，除添加寡聚物 3000A 之樹脂樣品之外，其餘每種樣品的粗糙度大約都在 0.3~0.8nm 上下，平均粗糙度都相當小，表示塗佈的相當均勻。

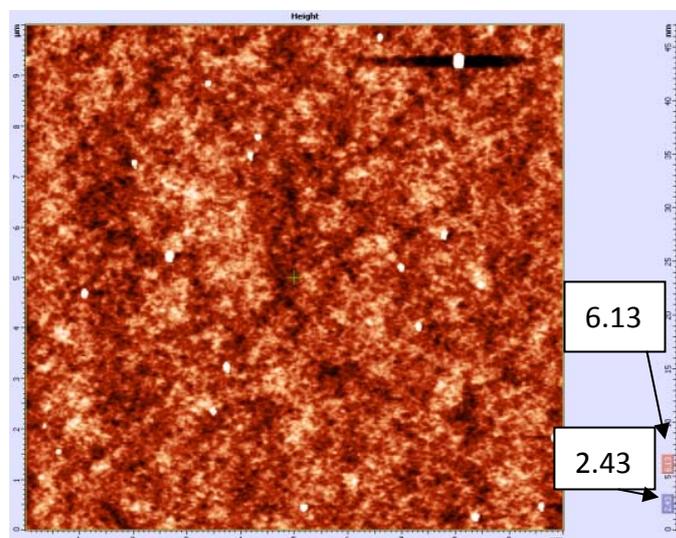
再將表 4-4 整理作成圖 4-49，發現添加寡聚物 3000A 之樹脂平均粗糙度明顯的大很多，而且隨著光起始劑含量的增加而下降，是因為寡聚物 3000A 本身黏度相當大，隨著添加的光起始劑含量增加，會稍釋寡聚物的黏度，使得表面平均粗糙度變小。



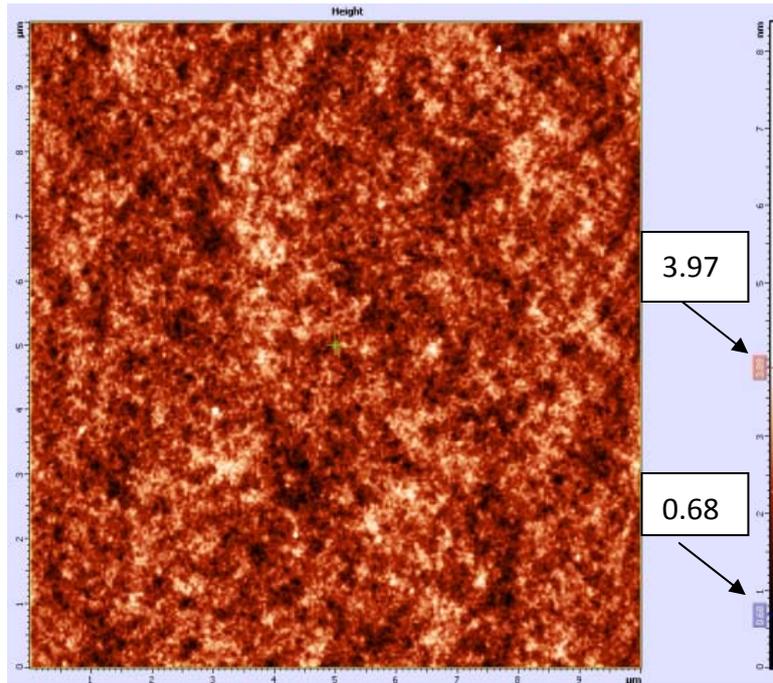
(E)



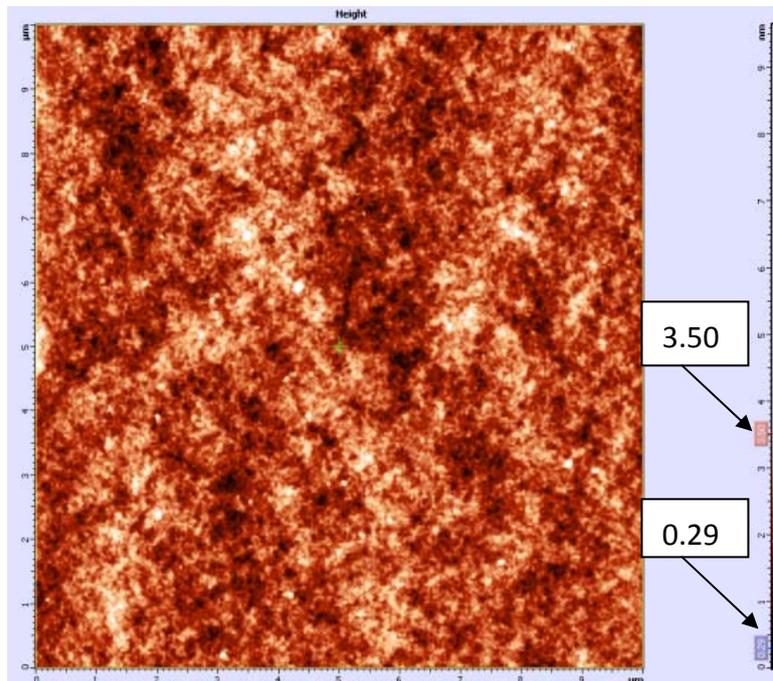
(F)



(G)

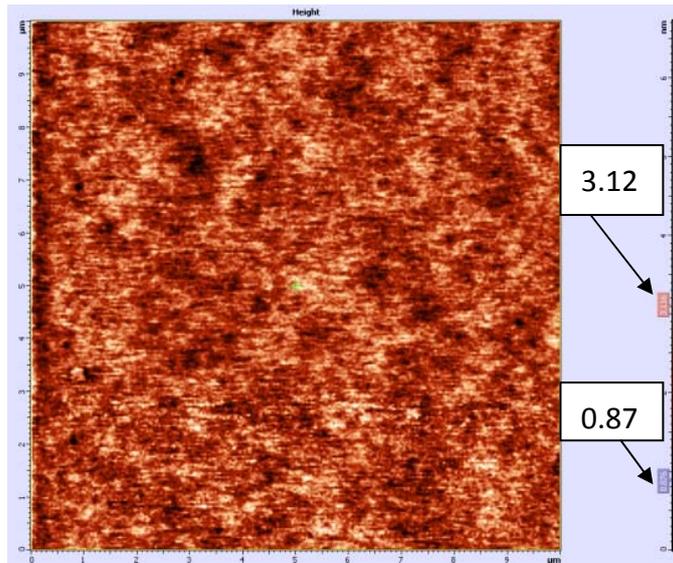


(H)

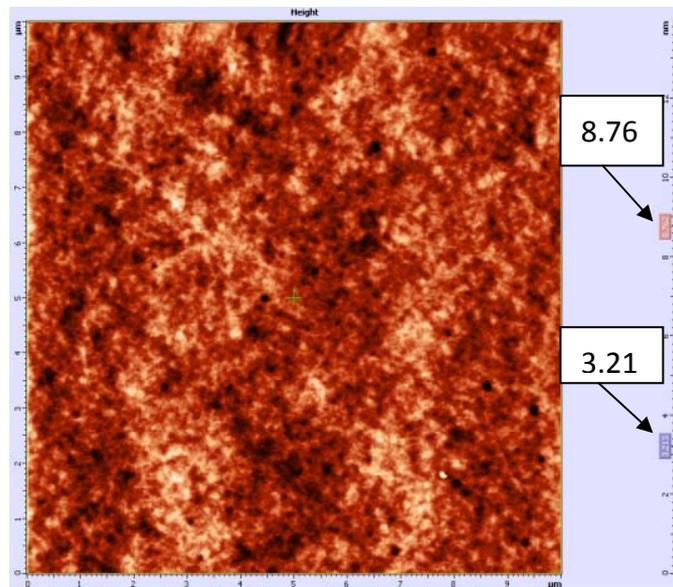


(I)

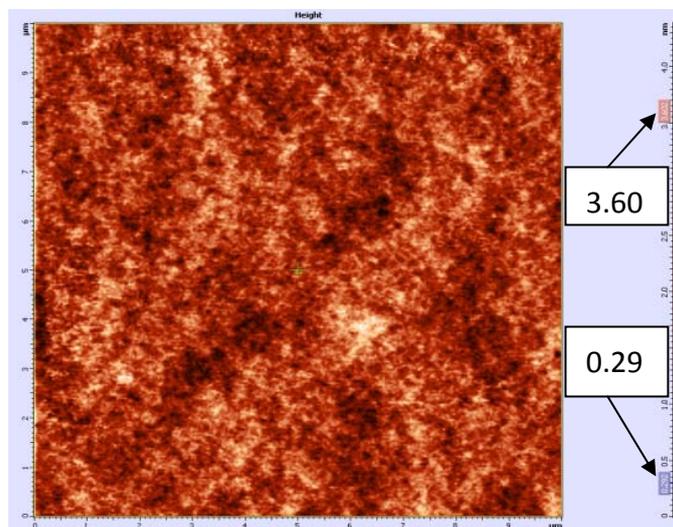
圖 4-45 (E)~(I)為改變光起始劑含量之 80MFA 樹脂，在照光固化後由 AFM 分析所測得的結果，掃描範圍  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$



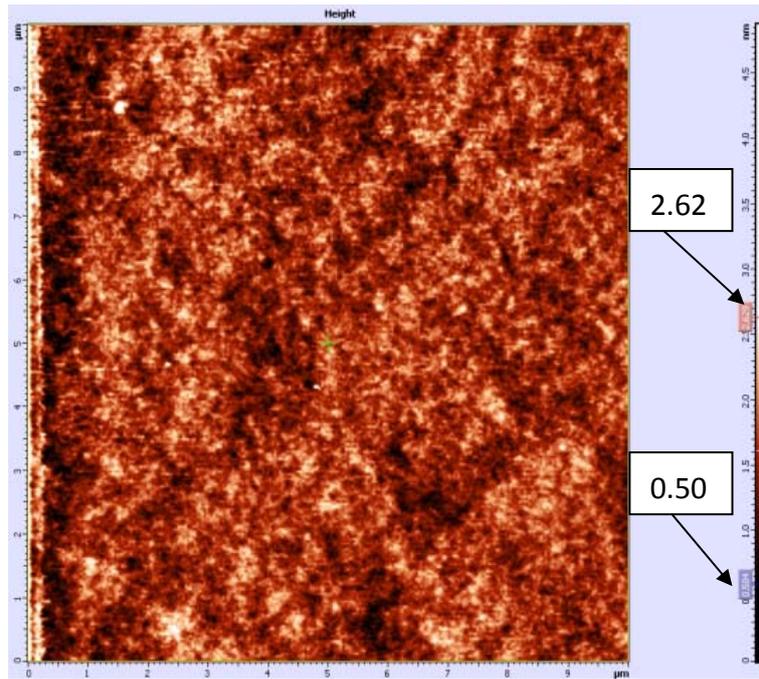
(E)



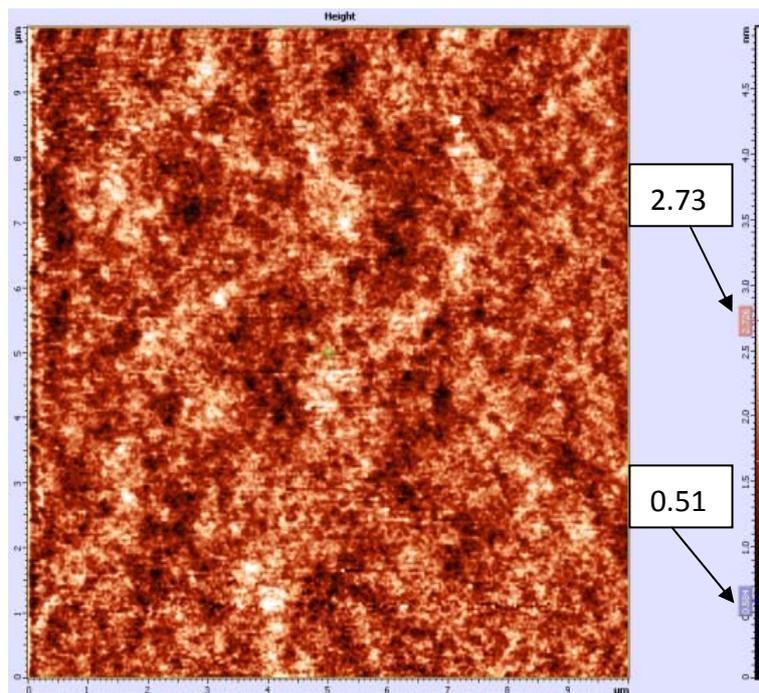
(F)



(G)

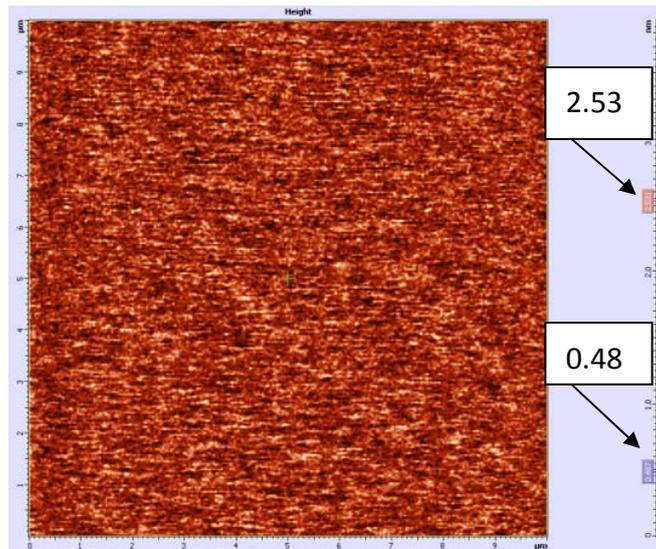


(H)

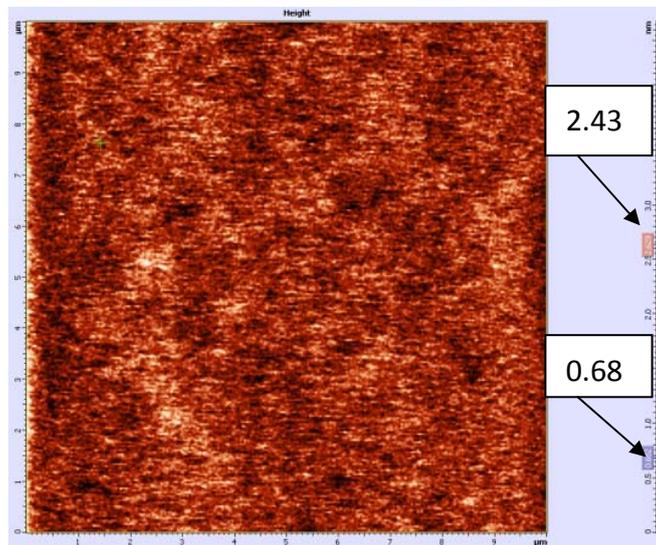


(I)

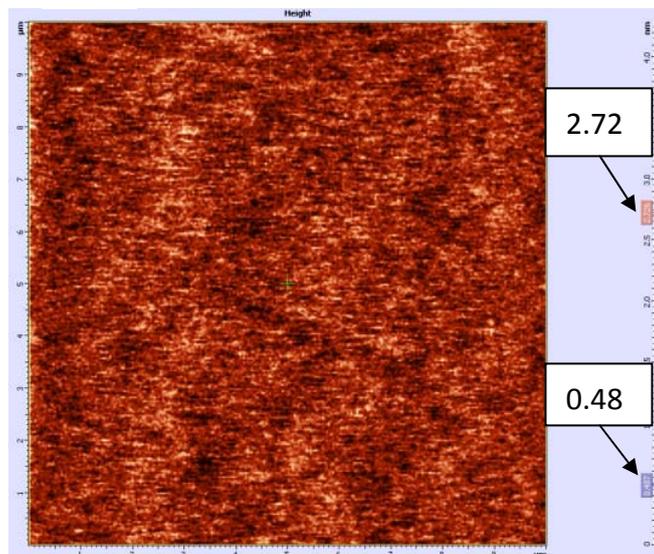
圖 4-46 (E)~(I)為改變光起始劑含量之 3000A 樹脂，在照光固化後由 AFM 分析所測得的結果，掃描範圍  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$



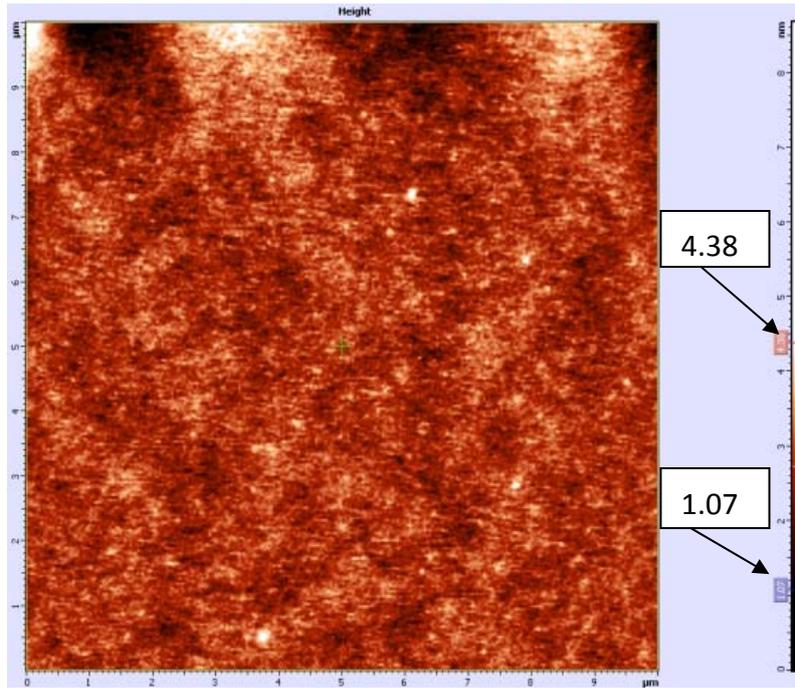
(E)



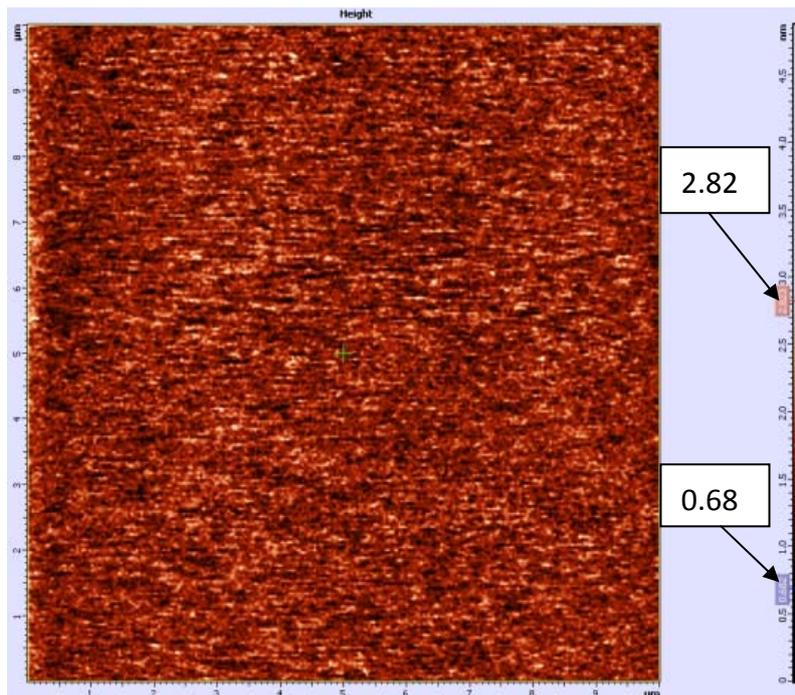
(F)



(G)

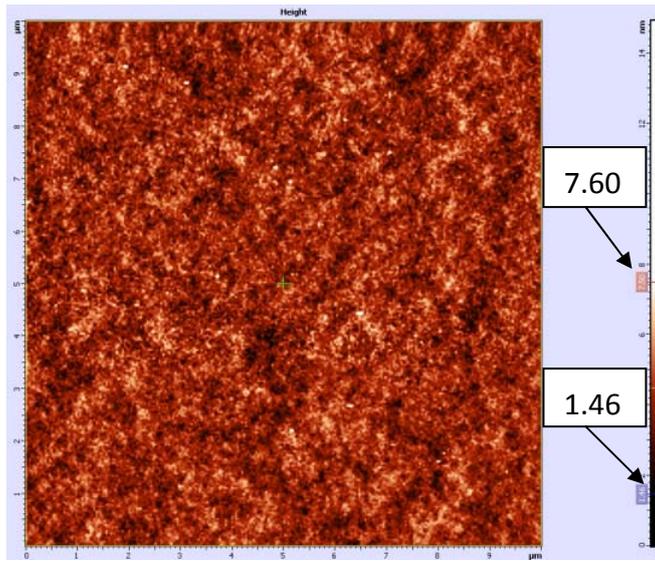


(H)

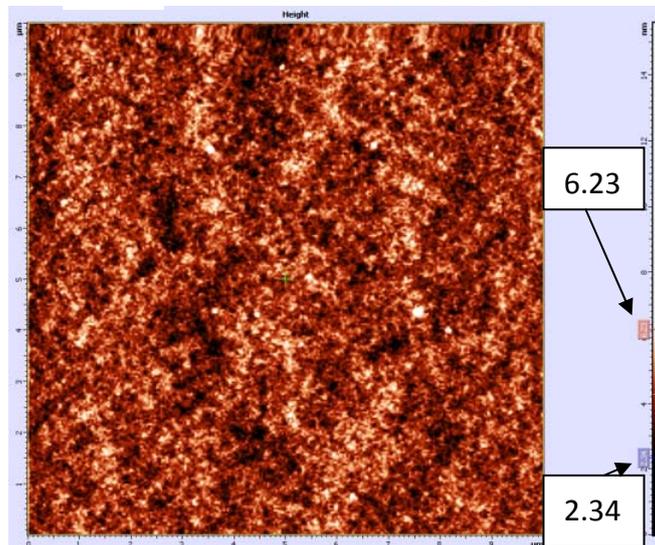


(I)

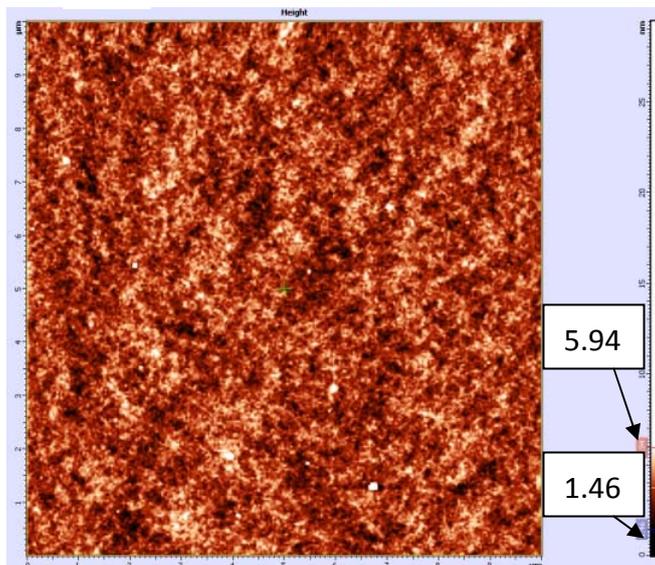
圖 4-47 (E)~(I)為改變光起始劑含量之 CN981 樹脂，在照光固化後由 AFM 分析所測得的結果，掃描範圍  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$



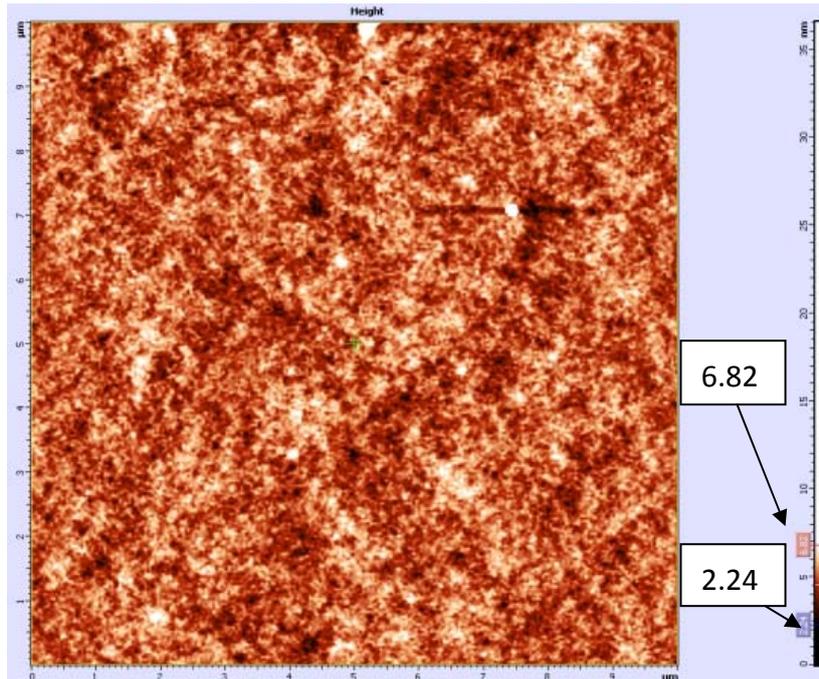
(E)



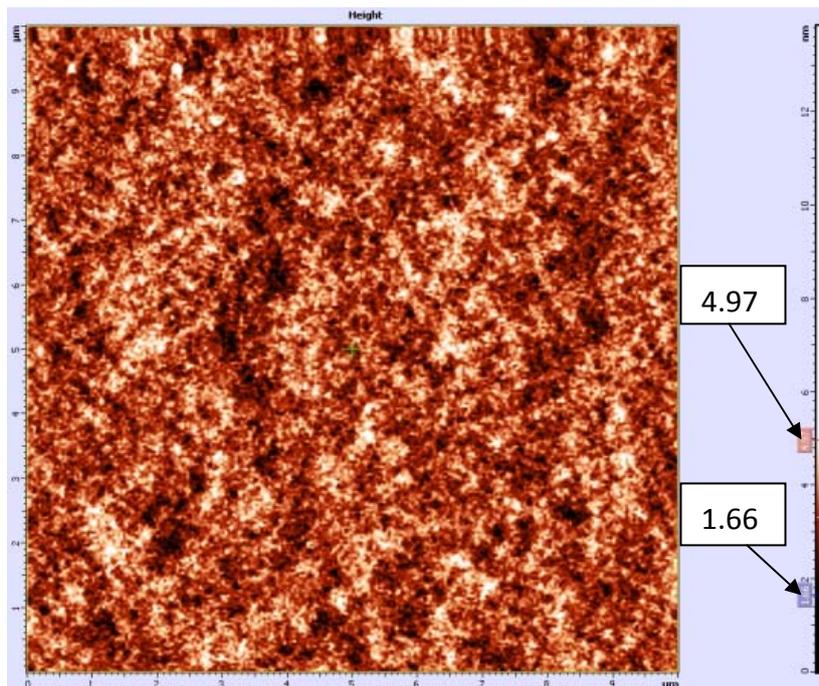
(F)



(G)



(H)



(I)

圖 4-48 (E)~(I)為改變光起始劑含量之 CN975 樹脂，在照光固化後由 AFM 分析所測得的結果，掃描範圍  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$

表 4-4 改變光起始劑含量之樹脂在掃描範圍為  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  的平均  
粗糙度

光起始劑 比例	0.4% 粗糙 (nm)	0.7% 粗糙度(nm)	1% 粗糙度(nm)	1.3% 粗糙度(nm)	1.6% 粗糙度(nm)
<b>80MFA</b>	0.493777	0.471637	0.464235	0.421692	0.417582
<b>3000A</b>	2.88136	1.84599	2.00562	2.22615	2.00864
<b>CN981</b>	0.283139	0.26667	0.290882	0.352903	0.304154
<b>CN975</b>	0.790805	0.68152	0.683437	0.644655	0.597739



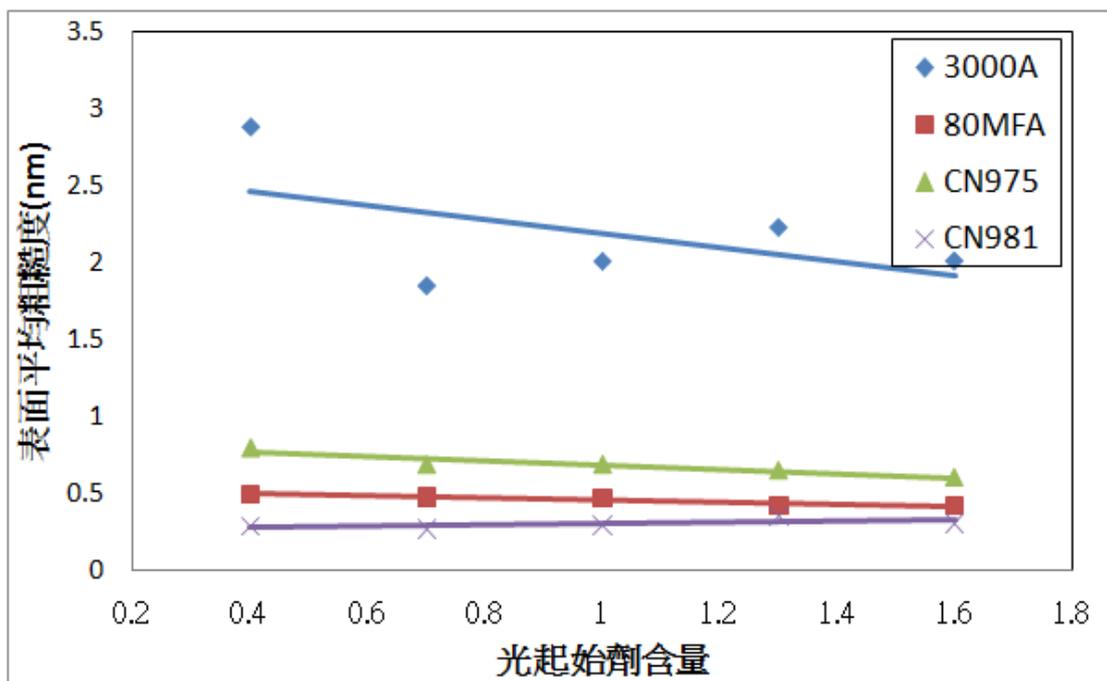


圖 4-49 添加不同寡聚物之樹脂旋轉塗佈照光硬化後，其平均粗糙度對光起始劑含量之比較圖

## 第五章 結論

本研究是利用紫外光來硬化丙烯酸酯聚合物，丙烯酸酯聚合物則是由四種成分不同的寡聚物、單體及光起始劑所組成。內容分為兩大部分，第一部分為改變寡聚物與單體的比例、固定光起始劑比例做分析；第二部分則為改變光起始劑含量、固定寡聚物與單體重量來分析。使用 FT-IR 找出該成份及組成下之最佳硬化時間，並利用 TGA、TMA 測量最大裂解溫度、熱膨脹係數，藉由 DSC 找出其玻璃轉化溫度，從 AFM 探討表面粗糙度，再根據以上測量結果找出最佳硬化條件。本研究之所有樣品，照光 20 分鐘皆可使之完全固化。

## 5-1 改變寡聚物和單體比例

1. 除了寡聚物 80MFA 的最大裂解溫度會隨寡聚物比例增加下降之外，其餘寡聚物的最大裂解溫度皆不會隨著比例的改變而改變。另外也可看出，聚胺酯丙烯酸酯寡聚物(CN975、CN981)之最大裂解溫度都比環氧丙烯酸酯寡聚物(80MFA、3000A)高。因胺酯丙烯酸酯的合成已藉由分子設計對樹脂的性能進行調節，所以其柔軟性、耐熱性都較佳。
2. 添加寡聚物 3000A 的樣品經 TMA 分析後，可看出分析圖中會有一個明顯的轉折點，將圖形分成兩部分。斜率較低的為玻璃態，熱膨脹係數低；斜率較高的則是橡膠態，熱膨脹係數高。而從圖中也可算出玻璃轉化溫度(Tg)，經過與熱示差掃描卡計(DSC)所測得的玻璃轉化溫度比較，兩者所測出的玻璃轉化溫度都相同。
3. 無論是添加哪種寡聚物，其熱膨脹係數皆不會因為寡聚物比例的增加而有明顯的改變，除了 3000A 的橡膠態的趨勢為隨寡聚物比例增加先上升後趨於平緩。造成此現象的原因可能是因為寡聚物 3000A 橡膠態中雙酚 A 的部分無法參與反應，使樹脂的網狀結構中形成孔洞，才會隨著寡聚物的增加孔洞增多使熱膨脹係數變大。
4. 除了添加寡聚物 3000A 之樹脂會隨寡聚物比例增加而稍微上升之

外，因為 3000A 含雙酚 A，具剛質結構且高溫特性優，添加越多寡聚物會使 Tg 上升；其餘樹脂改變寡聚物和單體比例並不影響玻璃轉化溫度，推測原因為改變寡聚物和單體的比例時，對於固化後的分子基團大小影響不大，使得含同一種寡聚物之樹脂，其 Tg 幾乎沒有變化。

5. 利用 AFM 測量表面粗糙度時，除了 3000A 樹脂之外，每種樣品的粗糙度大約都在 0.3~0.8nm 上下，平均粗糙度都相當小，表示塗佈的相當均勻。而添加 3000A 之樹脂平均粗糙度明顯的大很多，而且隨著寡聚物比例的增加而上升，因為寡聚物 3000A 本身黏度相當大，依比例混合後也較添加其他三種寡聚物黏稠。

## 5-2 改變光起始劑含量

1. 四種寡聚物的最大裂解溫度皆不會隨著光起始劑含量的改變而改變。另外，聚胺酯丙烯酸酯寡聚物(CN975、CN981)之最大裂解溫度都比環氧丙烯酸酯寡聚物(80MFA、3000A)高，因聚胺酯丙烯酸酯的合成已藉由分子設計對樹脂的性能進行調節，所以其柔軟性、耐熱性都較佳。
2. 無論是添加哪種寡聚物，其樹脂之熱膨脹係數皆不會因為光起始劑含量改變而有明顯的變化，除了 3000A 的橡膠態的趨勢會隨光起始劑含量增加先下降後趨於平緩。造成此現象的原因可能是因為寡聚物 3000A 橡膠態中雙酚 A 的部分無法參與反應，使樹脂的網狀結構中形成孔洞，而隨著光起始劑的含量增加會降低寡聚物比例，使孔洞減少，熱膨脹係數下降。
3. 除了添加寡聚物 3000A 之樹脂會隨光起始劑含量增加而稍微下降之外，因 3000A 含雙酚 A 具剛質結構且高溫特性優，添加越多光起始劑會將寡聚物比例稀釋，使 Tg 下降；其餘樹脂的玻璃轉化溫度皆不受光起始劑改變的影響。原因為改變光起始劑的含量時，對於固化後的分子基團大小影響不大，使得添加同一種寡聚物之樹脂，其 Tg 幾乎沒有變化。

4. 利用 AFM 測量表面粗糙度時，除了 3000A 樹脂之外，每種樣品的粗糙度大約都在 0.3~0.8nm 上下，平均粗糙度都相當小，表示塗佈的相當均勻。而添加 3000A 之樹脂平均粗糙度明顯的大很多，且會隨著光起始劑含量的增加下降，是因為寡聚物 3000A 本身黏度相當大，隨著添加的光起始劑含量增加，會稀釋寡聚物的黏度，使得表面平均粗糙度變小。

## 第六章 參考文獻

1. C. G. Roffey, "Photopolymerization of Surface Coating", John Wiley & Sons, 1982, p.161.
2. 余福熙, 「如何選擇及使用紫外線/可視光硬化型接著劑」, 化工科技與商情, 第十七期, 2001, 第 9-12 頁。
3. 彭志成, 「紫外光可硬化之聚胺酯」, 碩士論文, 國立台灣大學化學工程研究所, 台北, 1998。
4. 陳奇毅, 「UV Curable樹脂於不同波長之反應探討」, 第十八屆纖維紡織科技研討會論文集, 桃園, 2002, 第CP008頁。
5. 陳奇毅, 「UV Curable樹脂於不同波長之反應探討」, 碩士論文, 國立台北科技大學有機高分子研究所, 台北, 2002。
6. 廖信銘, 「負型光阻劑之合成及性質探討」, 碩士論文, 國立成功大學化學工程研究所, 台南, 1999。
7. 吳丁凱, 「光硬化型樹脂的發展動向」, 專題調查報告, 工業技術研究院化學工業研究所, 新竹, 1987。
8. 張上鎮, 「紫外光硬化塗料與塗裝(1)」, 塗料與塗裝技術, 第二十一期, 2001, 第22-30頁。
9. 宋維孝, 「UV 硬化塗料/印墨最近動向」, 高分子工業, 第四期, 2002, 第23頁。

10. 王德海，「紫外光固化材料-理論與應用」，科學出版社，北京，  
2001，第97，127-130頁。
11. 余福熙，德淵企業  
[www.chement.com.tw/magazine/200112/index3.htm](http://www.chement.com.tw/magazine/200112/index3.htm)
12. 劉建良，雙鍵化工  
[www.chement.com.tw/magazine/200302/index2.htm](http://www.chement.com.tw/magazine/200302/index2.htm)
13. 葉金泉，「紫外線硬化環氧樹脂合成」，碩士論文，國文成功大  
學化學工程研究所，台南，1986。
14. 鐘文斌，「紫外光硬化油墨」，高分子工業，第一〇一期，2002，  
第23頁。
15. 劉建良，「化工科技與商情」，第四十一期，2001，第1-2頁。
16. 楊榮華，「羧基化環氧丙烯酸酯樹脂和環氧樹脂交聯反應之動力  
學研究」，碩士論文，私立淡江大學化學工程研究所，台北，1996。
17. 石燕鳳，「紫外線硬化型油墨配方之研究」，樹德學報，第一六  
期，1995，第72頁。
18. 高青雨等，「高分子學報」，第六期，1996，第369頁。
19. J. H. Moon, Y. G. Shul, H. S. Han, S. Y. Hong, Y. S. Choib, and  
H. T. Kim, “International Journal of Adhesion & Adhesives”, vol.  
25, 2005, p.301.
20. 宋維孝，「高分子工業」，第六十一期，1995，第87-89頁。

21. J. Kindernay, A. Blažková, J. Rudá, V. Jančovičová, Z. Jakubíková, “Effect of UV light source intensity and spectral distribution on the photopolymerisation reactions of a multifunctional acrylated monomer” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* vol. 151, 2002, p.229–236.
22. 陳暉，「UV硬化技術入門(一)」，*高分子工業*，第三十四期，1985，第65頁。
23. 周伯丞，「照明設計」，2003。
24. J. P. Fouassier, J. F. Rabek, “Radiation Curing in Polymer Science and Technology”, Vol. 1, Elsevier Applied Science, 1993, p186。
25. Huanyu Wei, Huiguang Kou, Wen-Fang Shi, Hui-Ya Yuan and Yong-lie Chen, “Photopolymerization kinetics of dendritic poly(ether-amide)s,” *Polymer*, vol.42, 2001, pp 6744.
26. 馬建標，「功能高分子材料」，*化學工業出版社*，2000，北京，第303-305頁。
27. 楊建文、曾兆華、陳用烈，「光固化塗料及應用」，*化學工業出版社*，北京，2006。
28. 劉建良，「UV Curing 發展簡介及應用」，*化工科技與商情*，第四十一期，2003，第1-4頁。
29. 林建中，「高分子加工學」，*文享出版社*，台北，1999，第323-324頁，第351-352頁。

30. 石井孝雄，平本立躬，「塗裝與塗料」，完善出版社，台北，1975，第 138 頁。
31. De Lin, Huiguang Kou, Wen-Fang Shi, Hui-Ya Yuan and Yong-lie Chen, “Photopolymerization of Hyperbranched Aliphatic Acrylated Poly(amide ester). II .Photopolymerization Kinetics,” J. of Appl. Polym. Sci., vol. 82, 2001, pp.1640.
32. 劉建良，「UV Curing 發展簡介及應用」，化工科技與商情，第四十一期，2003。