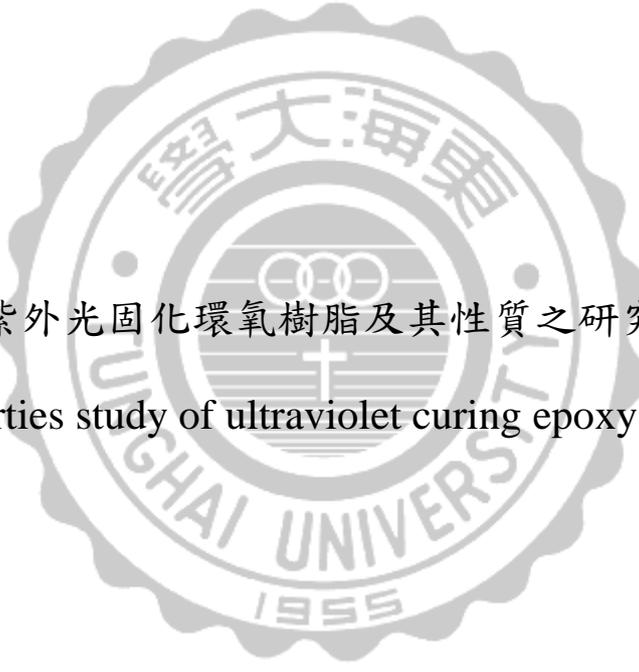


東海大學化學工程與材料工程研究所

碩士論文

指導教授：何志松 博士

The seal of Donghai University is a circular emblem with a scalloped outer edge. It features the university's name in Chinese characters '東海大學' at the top and 'DONGHAI UNIVERSITY' in English at the bottom. The year '1955' is inscribed at the very bottom. In the center, there is a stylized design consisting of three interlocking rings and a cross-like symbol.

紫外光固化環氧樹脂及其性質之研究  
Properties study of ultraviolet curing epoxy resins

研究生：陳韋銜 撰

中華民國 一百零一年 七月

# 碩士學位論文指導教授推薦書

化學工程與材料工程研究所 陳韋銜 君所提供之論文

紫外光固化環氧樹脂及其性質之研究

係由本人指導撰述，同意提付審查

此致

化學工程與材料工程研究所所長

指導教授：何志松

日期：101年7月3日

(註：本頁可依個人意願是否貼附，可自行繕打後，列印出給指導老師、系主任簽名)

# 碩士學位論文口試委員會審定書

化學工程與材料工程研究所 陳韋銜 君所提供之論文

紫外光固化環氧樹脂及其性質之研究

經本委員會審定通過，特此證明。

論文口試委員會

委員：

粘譽堯

洪東興

何志松

指導教授：何志松

中華民國 101 年 7 月 17 日

## 致謝

在這充實的兩年研究所生涯中，首先，我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，在我實驗遇到瓶頸時，總是能適時的給我意見，讓我能夠克服困難，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；也要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，也經常會一起出去聚餐，讓我可以有一個歡樂的情況下完成我的論文；還有要感謝張志誠在我肚子餓的時候總是能幫我送飯，讓我有體力繼續做我的實驗，以及實驗上遇到困難的時候也可以跟他討論，並且也感謝系上所有幫過我的人，因為有你們的陪伴我才能完成我的論文。

最後，我要感謝我的父母，因為有您們的支持，我才能夠完成研究所的學業，感謝您們這二十多年來的栽培，才会有今日的我；還有感謝所有關心過我的同學，希望大家畢業以後還是能常常出來聚餐，讓我們的友誼可以長長久久。

## 摘要

本研究是將光起始劑、寡聚物、單體三者以不同比例混合，在持續通入氮氣的環境中，利用 UV-A 波段之紫外光來使環氧樹脂硬化，然後藉由 FTIR 來測其樣品是否完全固化，並使用 TGA、TMA、AFM 來測量其起始裂解溫度、玻璃轉化溫度、熱膨脹係數以及平均粗糙度，來得到最佳的硬化條件。

固定光起始劑(Irgacure 250)比例為 2 wt.%，而改變單體和寡聚物比例時，添加單體(D-1217)的樹脂，其起始裂解溫度、玻璃轉化溫度、熱膨脹係數以及平均粗糙度皆隨著單體增加而上升；而添加單體(D-669)的樹脂，其起始裂解溫度、玻璃轉化溫度、熱膨脹係數以及平均粗糙度皆隨著單體增加而下降。

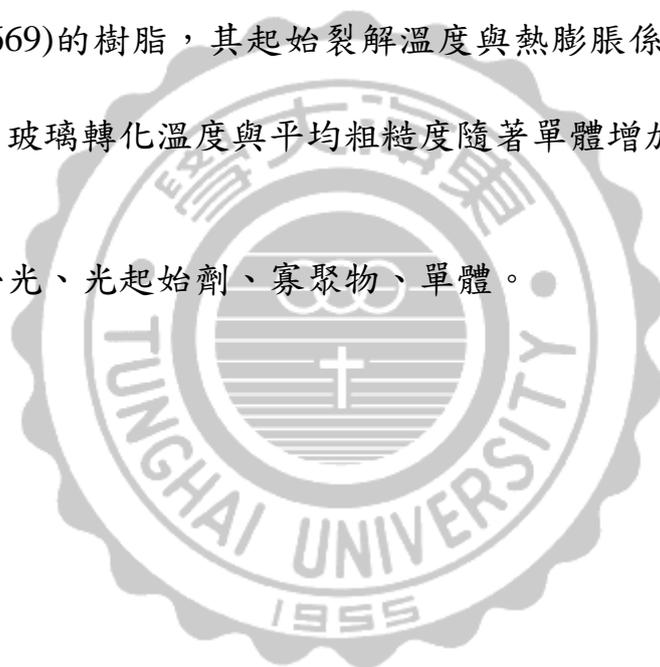
固定光起始劑(Chivacure 1176)比例為 2 wt.%，而改變單體和寡聚物比例時，添加單體(D-1217)的樹脂，其玻璃轉化溫度、熱膨脹係數以及平均粗糙度皆隨著單體增加而上升，起始裂解溫度隨著單體增加而下降；添加單體(D-669)的樹脂，其熱膨脹係數以及平均粗糙度皆隨著單體增加而上升，起始裂解溫度以及玻璃轉化溫度皆隨著單體增加而下降。

改變光起始劑(Irgacure 250)含量，而固定單體和寡聚物比例時，添加單體(D-1217)的樹脂，其起始裂解溫度、玻璃轉化溫度、熱膨脹

係數以及平均粗糙度皆隨著單體增加而上升；而添加單體(D-669)的樹脂，其起始裂解溫度與平均粗糙度隨著單體增加而上升，玻璃轉化溫度以及熱膨脹係數皆隨著單體增加而下降。

改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，而固定單體和寡聚物比例時，添加單體(D-1217)的樹脂，其起始裂解溫度、玻璃轉化溫度以及平均粗糙度皆隨著單體增加而上升，熱膨脹係數隨著單體增加而下降；而添加單體(D-669)的樹脂，其起始裂解溫度與熱膨脹係數皆隨著單體增加而下降，玻璃轉化溫度與平均粗糙度隨著單體增加而上升。

關鍵詞：紫外光、光起始劑、寡聚物、單體。



## Abstract

In this study, the photoinitiator, oligomers, and monomers with different proportions were mixed. The epoxy resins were cured by UV-A ultraviolet under a circulating nitrogen atmosphere. The completeness of curing was examined by using FTIR. Applying of TGA, TMA, and AFM for the initial degradation temperature, the glass transition temperature, the thermal expansion coefficient, and the average roughness helps to obtain the best curing condition.

When the Irgacure 250 photoinitiator content was fixed at 2 wt. % and the percentage between oligomers and monomers changed, the initial degradation temperature, the glass transition temperature, the thermal expansion coefficient, and the average roughness of the resins with D-1217 monomer increased with increasing monomer percentage. Nevertheless, these variation trends were contrary to those of the samples with D-669 monomer.

When the Chivacure 1176 photoinitiator content was fixed at 2 wt. % and the percentage between oligomers and monomers changed, no matter which monomer was used, the thermal expansion coefficient and the average roughness of the samples increased with increasing monomer percentage, but the initial degradation temperature of the samples decreased with increasing monomer percentage. The glass transition temperature of the resins with D-1217 monomer increased with increasing monomer percentage, but this variation trend was contrary to that of the samples with D-669 monomer.

When the Irgacure 250 photoinitiator content changed and the amounts of oligomers and monomers were fixed, no matter which monomer was used, the initial degradation temperature and the average roughness of the samples increased with increasing photoinitiator percentage. The glass transition temperature and the thermal expansion coefficient of the resins with D-1217 monomer increased with increasing photoinitiator percentage, but these variation trends were contrary to those of the samples with D-669 monomer.

When the Chivacure 1176 photoinitiator content changed and the amounts of oligomers and monomers were fixed, no matter which monomer was used, the glass transition temperature and the average roughness of the samples increased with increasing photoinitiator percentage, but the thermal expansion coefficient of the samples decreased with increasing photoinitiator percentage. The initial degradation temperature of the resins with D-1217 monomer increased with increasing photoinitiator percentage, but this variation trend was contrary to that of the samples with D-669 monomer.

**Keywords :** Ultraviolet, Photoinitiator, Oligomer, Monomer

# 目錄

摘要.....	I
Abstract.....	III
目錄.....	V
表目錄.....	IX
圖目錄.....	X
第一章 緒論.....	1
1-1 前言 .....	1
1-2 研究目的與動機.....	3
第二章 文獻回顧 .....	4
2-1 紫外光硬化樹脂的起源.....	4
2-2 UV 光源的簡介 .....	5
2-2-1 UV 光源之定義 .....	5
2-2-2 UV 光源的分類及應用 .....	5
2-2-3 UV 光源對人體之危害及安全問題 .....	6
2-3 環氧樹脂的簡介 .....	7
2-3-1 環氧樹脂之定義 .....	7
2-3-2 環氧樹脂的特性 .....	8
2-3-3 環氧樹脂的應用 .....	9

2-4 紫外光硬化樹脂的組成 .....	10
2-4-1 光起始劑 .....	10
2-4-1-1 自由基型光起始劑 .....	12
2-4-1-2 陽離子型光起始劑 .....	13
2-4-2 寡聚物(oligomer) .....	13
2-4-3 反應性稀釋單體 .....	14
2-4-4 添加劑 .....	15
2-5 紫外光硬化原理 .....	16
2-5-1 自由基聚合反應 .....	16
2-5-2 陽離子聚合反應 .....	18
2-6 影響樹脂硬化之因素 .....	19
2-6-1 光起始劑 .....	19
2-6-2 照射劑量(dose) .....	19
2-6-3 照射強度 .....	20
2-6-4 氧氣之影響 .....	20
2-6-5 薄膜之厚度 .....	21
2-6-6 溫度 .....	21
2-7 紫外光硬化樹脂的應用 .....	22
第三章 實驗藥品、設備及方法 .....	23

3-1 實驗藥品 .....	23
3-2 實驗設備 .....	25
3-3 實驗方法 .....	26
3-4 分析方法 .....	28
3-4-1 FTIR 分析 .....	28
3-4-2 TGA 分析 .....	28
3-4-3 TMA 分析 .....	28
3-4-4 AFM 分析 .....	29
第四章 結果與討論 .....	30
4-1 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)分析 .....	30
4-1-1 改變寡聚物與單體含量之 FTIR 分析 .....	30
4-1-2 改變光起始劑含量之 FTIR 分析 .....	35
4-2 熱重分析儀(TGA)分析 .....	40
4-2-1 改變寡聚物和單體含量之 TGA 分析 .....	40
4-2-2 改變光起始劑含量之 TGA 分析 .....	51
4-3 熱機械分析儀(TMA)分析 .....	62
4-3-1 改變寡聚物和單體含量之 TMA 分析 .....	62
4-3-2 改變光起始劑含量之 TMA 分析 .....	74
4-4 原子力顯微鏡(AFM)分析 .....	85

4-4-1 改變寡聚物和單體含量之 AFM 分析.....	85
4-4-2 改變光起始劑含量之 AFM 分析.....	92
第五章 結論.....	99
第六章 參考文獻 .....	101



## 表目錄

表 1-1 光硬化型樹脂與傳統型樹脂的特性比較.....	2
表 2-1 熱固性樹脂之硬化收縮率.....	8
表 2-2 丙烯酸酯樹脂與環氧樹脂光硬化系統的比較.....	11
表 2-3 不同官能基數目及分子量之單體性能比較表.....	15
表 3-1 樣品之編號及組成比例.....	27



## 圖目錄

圖 2-1 陽離子型光起始劑之光分解反應.....	18
圖 2-2 質子酸催化開環聚合反應.....	18
圖 2-3 氧氣與自由基反應而產生過氧自由基.....	20
圖 2-4 紫外光硬化樹脂在業界上所使用的情形.....	22
圖 3-1 光起始劑(Irgacure 250)的結構.....	23
圖 3-2 為光起始劑(Chivacure 1176)的結構.....	23
圖 3-3 為單體(D-1217)的結構.....	24
圖 3-4 為單體(D-669)的結構.....	24
圖 3-5 為寡聚物(Araldite cy 179 ci)的結構.....	24
圖 3-6 實驗流程圖.....	26
圖 4-1(A)~(D) 固定光起始劑(Irgacure 250)比例為 2 wt.%, 而改變寡聚物和單體(D-1217)比例之紫外光硬化樹脂, 固化前、後之 IR 光譜圖.....	31
圖 4-2(E)~(H) 固定光起始劑(Irgacure 250)比例為 2 wt.%, 而改變寡聚物和單體(D-669)比例之紫外光硬化樹脂, 固化前、後之 IR 光譜圖.....	32

圖 4-3(I)~(L) 固定光起始劑(Chivacure 1176)比例為 2 wt.%，而改變寡聚物和單體(D-1217)比例之紫外光硬化樹脂，固化前、後之 IR 光譜圖 .....	33
圖 4-4(M)~(P) 固定光起始劑(Chivacure 1176)比例為 2 wt.%，而改變寡聚物和單體(D-669)比例之紫外光硬化樹脂，固化前、後之 IR 光譜圖 .....	34
圖 4-5(a)~(d) 改變光起始劑(Irgacure 250)含量，而固定寡聚物和單體(D-1217)含量之紫外光硬化樹脂，固化前、後之 IR 光譜圖.....	36
圖 4-6(e)~(h) 改變光起始劑(Irgacure 250)含量，而固定寡聚物和單體(D-669)含量之紫外光硬化樹脂，固化前、後之 IR 光譜圖.....	37
圖 4-7(i)~(l) 改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，而固定寡聚物和單體(D-1217)含量之紫外光硬化樹脂，固化前、後之 IR 光譜圖.....	38
圖 4-8(m)~(p) 改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，而固定寡聚物和單體(D-669)含量之紫外光硬化樹脂，固化前、後之 IR 光譜圖 .....	39
圖 4-9(A)~(D) 固定光起始劑(Irgacure 250)比例為 2 wt.%，而改變單體(D-1217)與寡聚物比例之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TGA 分析圖 .....	42

圖 4-10(E)~(H) 固定光起始劑(Irgacure 250)比例為 2 wt.%，而改變單體(D-669)與寡聚物比例之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TGA 分析圖 .....	44
圖 4-11 固定光起始劑(Irgacure 250)比例為 2 wt.%之下，起始裂解溫度隨單體比例之變化趨勢圖 .....	45
圖 4-12(I)~(L) 固定光起始劑(Chivacure 1176)比例為 2 wt.%，而改變單體(D-1217)與寡聚物比例之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TGA 分析圖 .....	47
圖 4-13(M)~(P) 固定光起始劑(Chivacure 1176)比例為 2 wt.%，而改變單體(D-669)與寡聚物比例之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TGA 分析圖 .....	49
圖 4-14 固定光起始劑(Chivacure 1176)比例為 2 wt.%之下，起始裂解溫度隨單體比例之變化趨勢圖 .....	50
圖 4-15(a)~(d) 改變光起始劑(Irgacure 250)含量，固定單體(D-1217)與寡聚物含量之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TGA 分析圖 ...	53
圖 4-16(e)~(h) 改變光起始劑(Irgacure 250)含量，固定單體(D-669)與寡聚物含量之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TGA 分析圖 .....	55
圖 4-17 固定單體和寡聚物的量為 3.0 g 和 6.8 g 時，起始裂解溫度隨光起始劑(Irgacure 250)的量之變化趨勢圖 .....	56

圖 4-18(i)~(l) 改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，固定單體(D-1217) 與寡聚物含量之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TGA 分析圖 ...	58
圖 4-19(m)~(p) 改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，固定單體(D-669) 與寡聚物含量之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TGA 分析圖 ...	60
圖 4-20 固定單體和寡聚物的量分別為 3.0 g 和 6.8 g 時，起始裂解溫度隨光起始劑(Chivacure 1176)的量之變化趨勢圖 .....	61
圖 4-21(A)~(D) 固定光起始劑(Irgacure 250)比例為 2 wt.%，而改變單體(D-1217)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TMA 圖 .....	65
圖 4-22(E)~(H) 固定光起始劑(Irgacure 250)比例為 2 wt.%，而改變單體(D-669)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TMA 圖 .....	67
圖 4-23 固定光起始劑(Irgacure 250)的比例為 2 wt.%之下，玻璃轉化溫度隨單體比例之變化趨勢圖 .....	68
圖 4-24 固定光起始劑(Irgacure 250)的比例為 2 wt.%之下，熱膨脹係數隨單體比例之變化趨勢圖 .....	68
圖 4-25(I)~(L) 固定光起始劑(Chivacure 1176)比例為 2 wt.%，而改變單體(D-1217)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TMA 圖 .....	70

圖 4-26(M)~(P) 固定光起始劑(Chivacure 1176)比例為 2 wt.%，而改 變單體(D-669)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TMA 圖 .....	72
圖 4-27 固定光起始劑(Chivacure 1176)的比例為 2 wt.%之下，玻璃 轉化溫度隨單體比例之變化趨勢圖 .....	73
圖 4-28 固定光起始劑(Chivacure 1176)的比例為 2 wt.%之下，熱膨 脹係數隨單體比例之變化趨勢圖 .....	73
圖 4-29(a)~(d) 改變光起始劑(Irgacure 250)含量，固定單體(D-1217) 和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TMA 圖.....	76
圖 4-30(e)~(h) 改變光起始劑(Irgacure 250)含量，固定單體(D-669)和 寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TMA 圖.....	78
圖 4-31 固定單體和寡聚物的量分別為 3.0 g 和 6.8 g 時，玻璃轉化溫 度隨光起始劑(Irgacure 250)的量之變化趨勢圖.....	79
圖 4-32 固定單體和寡聚物的量分別為 3.0 g 和 6.8 g 時，熱膨脹係數 隨光起始劑(Irgacure 250)的量之變化趨勢圖.....	79
圖 4-33(i)~(l) 改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，固定單體(D-1217) 和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TMA 圖.....	81
圖 4-34(m)~(p) 改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，固定單體(D-669) 和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TMA 圖.....	83

圖 4-35 固定單體和寡聚物的量分別為 3.0 g 和 6.8 g 時，玻璃轉化溫度隨光起始劑(Chivacure 1176)的量之變化趨勢圖 .....	84
圖 4-36 固定單體和寡聚物的量分別為 3.0 g 和 6.8 g 時，熱膨脹係數隨光起始劑(Chivacure 1176)的量之變化趨勢圖 .....	84
圖 4-37(A)~(D) 固定光起始劑(Irgacure 250)比例為 2 wt.%，而改變單體(D-1217)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂，於固化後之 AFM 圖 .....	86
圖 4-38(E)~(H) 固定光起始劑(Irgacure 250)比例為 2 wt.%，而改變單體(D-669)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂，於固化後之 AFM 圖 .....	87
圖 4-39 固定光起始劑(Irgacure 250)比例為 2 wt.%之下，平均粗糙度隨單體比例之變化趨勢圖 .....	88
圖 4-40(I)~(L) 固定光起始劑(Chivacure 1176)比例為 2 wt.%，而改變單體(D-1217)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂，於固化後之 AFM 圖 .....	89
圖 4-41(M)~(P) 固定光起始劑(Chivacure 1176)比例為 2 wt.%，而改變單體(D-669)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂，於固化後之 AFM 圖 .....	90

圖 4-42 固定光起始劑(Chivacure 1176)比例為 2 wt.%之下，平均粗糙度隨單體比例之變化趨勢圖 .....	91
圖 4-43(a)~(d) 改變光起始劑(Irgacure 250)含量，固定單體(D-1217)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，於固化後之 AFM 圖 .....	93
圖 4-44(e)~(f) 改變光起始劑(Irgacure 250)含量，固定單體(D-669)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，於固化後之 AFM 圖 .....	94
圖 4-45 固定單體和寡聚物的量分別為 3.0 g 和 6.8 g 時，平均粗糙度隨光起始劑(Irgacure 250)的量之變化趨勢圖 .....	95
圖 4-46(i)~(l) 改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，固定單體(D-1217)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，於固化後之 AFM 圖 .....	96
圖 4-47(i)~(l) 改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，固定單體(D-669)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，於固化後之 AFM 圖 .....	97
圖 4-48 固定單體和寡聚物的量分別為 3.0 g 和 6.8 g 時，平均粗糙度隨光起始劑(Chivacure 1176)的量之變化趨勢圖 .....	98

# 第一章 緒論

## 1-1 前言

近年來由於環保意識的抬頭，具有無公害且省能源的紫外光硬化樹脂逐漸開始受到重視，紫外光硬化樹脂是藉由吸收紫外光來產生聚合反應，使樹脂能在短時間內硬化。

傳統的熱固型樹脂是將樹脂、溶劑和添加劑混合後，利用加熱使溶劑揮發而乾燥硬化，因此會造成嚴重的空氣汙染；而紫外光硬化樹脂是將光起始劑、寡聚物、單體三者混合，經由紫外光照射後即可硬化，由於過程中無有機溶劑的揮發，因此至今仍被廣泛使用，表 1-1 為光硬化型樹脂與傳統型樹脂的特性比較<sup>[1]</sup>。

其原理是當紫外光照射樹脂時，樹脂中的光起始劑會吸收紫外線中特定波長的光，而導致寡聚物中的雙鍵被打斷，再與單體或其他寡聚物產生連鎖架橋反應，其反應速率非常快，一般在幾秒鐘至幾分鐘內即可完全硬化，所以如何改善光源或原料，使其能在最短時間內硬化，便成為最重要的議題<sup>[2]</sup>。

紫外光硬化樹脂的優點是<sup>[3]</sup>：

- (1) 不含溶劑，可減少對環境的破壞。
- (2) 硬化速度快，所需能量低，可降低成本。
- (3) 硬化設備體積小，可節省工廠的空間。

紫外光硬化樹脂的缺點是：

- (1) 樹脂成本較貴。
- (2) 空氣會抑制硬化的速度。
- (3) 硬化後表面有可能會黃化。

表 1-1 光硬化型樹脂與傳統型樹脂的特性比較

項目	光硬化型樹脂	傳統熱固型樹脂
樹脂類型	分子中含雙鍵結合之樹脂為主	一般分子中大都不含雙鍵
稀釋劑種類	反應性單體稀釋劑，如苯乙烯...等	一般常用溶劑，如：甲苯、酯類...等
添加劑種類	光起始劑、安定劑等	乾燥劑、硬化劑等
乾燥機構	寡聚物與單體間的自由基或離子基反應	活性基間的化學反應或溶劑揮發
乾燥設備	紫外線照射爐	熱風乾燥爐..等
硬化所需能量	光能	熱能
硬化溫度	40~80°C	80~250°C
揮發成分	10~20%	60~80%

## 1-2 研究目的與動機

紫外光硬化樹脂是利用紫外光來代替熱源，使液態的樹脂硬化成固態，與一般傳統的凝膠方式有很大的不同，其優點是反應快、硬化時間短，且製造過程中不使用有機溶劑，可減少空氣汙染，正好符合現今環保意識的觀念，所以常被應用於塗料、接著劑、印刷油墨、印刷電路板及電子半導體元件等產業中。

本研究是將光起始劑、寡聚物以及單體三者混合後，藉由紫外光照射使其樹脂硬化，利用 FTIR 來判斷是否完全硬化，並使用 TGA、TMA、AFM 來測其材料性質，透過不同組成及比例所得到的數據，來了解日後應用時之最適當的比例。

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 紫外光硬化樹脂的起源<sup>[3][5][6]</sup>

光硬化型樹脂最早可追溯至 1813 年，法國人 J. N. Niepce 發現了具有光硬化性的 asphalt(瀝青)，他將 asphalt 塗佈在石版上，而應用在攝影成像上，可說是現在光阻劑的原型。

1946 年出現了第一個紫外光硬化樹脂塗料及印刷油墨的專利，而此後也陸續有很多關於紫外光之特殊組成油墨的專利被提出，但是由於乾燥時間不夠快，所以不被工業上所使用。

1952 年美國柯達公司之 E. Minsk 發表了利用苯基丙烯酸之光量反應來合成聚苯基丙烯酸乙烯。到了 1960 年代，由於環保要求、石油不足以及生產力提高之要求，紫外光硬化樹脂逐漸越來越受到重視，當時有以紅外線、微波、誘導加熱、電子線、紫外線等來代替熱源從事研究，結果顯示紫外線最適用。

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的知識較缺乏，以及塗料和硬化設備成本較高，因此沒有被大眾所接受；但隨著各種光起始劑的開發，以及單體的種類越來越多，廠商可調配的紫外光硬化樹脂性能也越來越多樣，所以才逐漸被工業界所接受。

## 2-2 UV 光源的簡介<sup>[3][7]</sup>

### 2-2-1 UV 光源之定義

光是一種電磁波，是能量傳遞的一種形式，可使光聚合型的寡聚物或單體起聚合反應或交聯反應而硬化。而電磁波依照波長範圍的不同而有所區分，對物質所產生的效應及其相對影響也會有所不同，其中紫外光作為光硬化能量的來源，波長是 400 到 100 nm 的範圍，它可改變分子內鍵結原子的電子組態分布。

### 2-2-2 UV 光源的分類及應用

1. UV-A (400 nm-315 nm)：近紫外線是一種最無害的紫外線，因為其發射出來的紫外線能量最小，一般高壓水銀燈所發射出來的紫外線也聚集在 365 nm 附近，此波段同時因為屬於長波的因素，對墨膜或塗佈有較佳的穿透性，並對 UV 油墨底層的聚合硬化效果較佳，能使印刷品有較佳的附著力。
2. UV-B (315 nm-280 nm)：中紫外線是屬於過渡區，在自然光中所含的量較少，但是卻含有足夠的能量損害生物組織，是屬於破壞性的紫外線。
3. UV-C (280 nm-100 nm)：遠紫外線是紫外線中能量最強的波段，當 UV-C 的光粒子衝撞氧原子，其能量交換引起臭氧形成，這也是 UV 燈源需架設抽氣設備的原因。

### 2-2-3 UV 光源對人體之危害及安全問題

紫外線對人體所產生的危害，主要為眼睛發紅或類似結膜炎之症狀，或是皮膚紅斑及皮膚癌等等，主要是因為光化學效應所引起的。

電磁波對人體組織的破壞有下列幾種形式：

1. 熱效應：人體組織吸收電磁波的能量，在短時間內產生熱效應造成組織的傷害。
2. 光化學效應：這種效應主要是由於長時間累積紫外光所引起的，組織中的表皮細胞吸收紫外線，進而使細胞中的 DNA、RNA 或蛋白質突變。
3. 瞬態聲效應：當光子衝擊組織後會有部分能量變成機械壓力波或者瞬態聲，這種短時間內發生且波形不規則的能量譜可能會拉傷、拉裂組織。
4. 慢性暴露：紫外線的慢性暴露，會引起皮膚的快速老化及皮膚癌。

## 2-3 環氧樹脂的簡介<sup>[8][9]</sup>

### 2-3-1 環氧樹脂之定義

一般而言，由兩個碳原子和一個氧原子所形成的環狀結構稱為環氧基，而分子結構中含有兩個以上環氧基的化合物即統稱為環氧樹脂 (epoxy resin)。一般的環氧樹脂常以脂肪族、脂環族或芳香族鏈段為主鏈的高分子預聚合物，詳細說明如下：

1. 分子末端的環氧基具高反應性，經由硬化劑與改質劑的調整，所得的硬化物有廣泛應用的物性。
2. 硬化反應為加成反應或開環聚合，與其他熱硬化樹脂相比，硬化收縮小。
3. 雙酚主鏈的對稱性高，具剛質結構，故強韌性、高溫特性優。
4. 主成分為芳香環或醚結合，故耐藥品性優。
5. 主鏈上的醚結合，可適度自由旋轉，故可撓性佳。

## 2-3-2 環氧樹脂的特性

環氧樹脂由於其結構的因素，使得本身就擁有多數特性。

1. 黏著性強：環氧樹脂的結構中具有羥基、醚鍵以及活性極大的環氧基，他們可使環氧樹脂的分子和相鄰界面產生化學鍵，尤其環氧基又能在硬化劑作用下產生交聯聚合反應生成三向網狀結構的大分子，所以使得分子本身有一定的內聚力。
2. 收縮率低：環氧樹脂的硬化主要是依靠環氧基的開環加成聚合反應，因此在硬化過程中並不會產生低分子量產物，且因分子間氫鍵的作用，使得分子間的排列更加緊密，因此環氧樹脂的硬化收縮率是所有熱固性樹脂種類最低的，如表 2-1 所示。

表 2-1 熱固性樹脂之硬化收縮率

樹脂名稱	硬化收縮率%
酚醛樹脂	8~10 %
有機矽樹脂	4~8 %
聚酯樹脂	4~6 %
環氧樹脂	1~2 %

3. 穩定性好：硬化後的環氧樹脂主鏈是醚鍵和苯環三向交聯，因此既耐酸又耐鹼及多種物質，性能優於酚醛樹脂和聚酯樹脂。
4. 良好的電絕緣性：硬化後的環氧樹脂吸水率低，不再具有活性基團和游離的離子，因此具有優異的電絕緣性。
5. 機械強度好：硬化後的環氧樹脂具有很強的內聚力，使得分子結構排列的非常緊密，因此其機械強度相對高於酚醛樹脂和聚酯樹脂。

### 2-3-3 環氧樹脂的應用

由於環氧樹脂具有優良的特性，因此在各個領域中均被廣泛使用，按其應用方式來分，可大致歸類為塗料材料、增強材料、塗鑄料、模塑料、黏著劑等。

## 2-4 紫外光硬化樹脂的組成<sup>[3]</sup>

相較於傳統樹脂加工方式，紫外光硬化樹脂具有硬化快速、低耗能且不使用有機溶劑，可被應用在塗料、接著劑...等產業。

紫外光硬化樹脂的組成有：

1. 光起始劑：約占樹脂組成中的 2 %~10 %。
2. 寡聚物：低聚合樹脂，約占樹脂組成中的 50 %~80 % 左右。
3. 反應性稀釋單體：約占樹脂組成中 20 %~50 % 左右。
4. 添加劑：因應性能需求而加入的顏料、抗氧化劑...等，約占樹脂組成中的 0.5 %~1 %。

### 2-4-1 光起始劑<sup>[10][11]</sup>

紫外光硬化樹脂中扮演最重要的角色是光起始劑，它主要功能是在於吸收紫外光後，若光能大於分子結合能，則分子會解離而產生活化自由基或陽離子，進而引發交聯聚合反應。

光起始劑在樹脂中的用量要適當，當用量太少時，會阻礙聚合反應的進行；用量太多時，聚合反應未必會較快，有時反而會增加不必要的成本，甚至在硬化後會產生黃化，因此必須依照使用目的，來選擇最適合的光起始劑以及用量。此外，依照聚合反應之方式，可分為兩大類：即自由基型與陽離子型。

一般來講，不飽和聚酯樹脂與丙烯酸酯樹脂是使用自由基型光起始劑，而環氧樹脂則採用陽離子型光起始劑，表 2-2 為陽離子型光起始劑與自由基型光起始劑的比較。

表 2-2 丙烯酸酯樹脂與環氧樹脂光硬化系統的比較<sup>[3][13]</sup>

項目 \ 光起始劑	陽離子型	自由基型
樹脂	環氧樹脂	丙烯酸酯樹脂
照光後的反應性	有	無
硬化深度	淺	深
硬化收縮率	3~5 %	8~10 %
耐溶劑性	佳	差
耐酸鹼性	佳	差
耐熱性	佳	差
受空氣中氧氣影響	不會	會
皮膚刺激性	無	有

### 2-4-1-1 自由基型光起始劑<sup>[15]</sup>

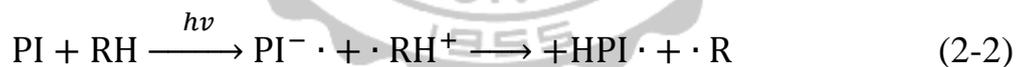
自由基型光起始劑又因產生自由基的方式不同，可再分為兩種類型：

1. 光裂解型(photo cleavage)：光起始劑吸收紫外光能量產生激發態後，接著裂解成自由基，進而對乙烯基單體產生聚合反應，如式 2-1 所示。



上式中 PI 為光起始劑(photoinitiator)，P· 及 I· 為經由紫外線光裂解而成的自由基。

2. 奪取氫型(hydrogen abstraction)：光起始劑吸收紫外光能量產生激發態後，藉由能量轉移或氧化還原的方式與第二種反應而產生自由基，如式 2-2 所示。



上式中 RH 為含氫離子的樹脂，HPI· 代表氫離子與光起始劑反應形成的自由基，·R 為氫離子被提取反應後的自由基。

優良的光起始劑，必須具備以下的性能：

- (1) 能有效的吸收 UV 輻射能，且具活性化及硬化速度快。
- (2) 對熱具安定性，無光的儲存環境下，不會引發反應。
- (3) 與寡聚物及單體的溶解性良好。

(4) 毒性低、揮發性低，硬化時不會產生泡沫。

(5) 不會使樹脂產生黃化。

### 2-4-1-2 陽離子型光起始劑

陽離子光起始劑的反應機制是利用樹脂接受紫外光照射後，分子產生激發態後，分子發生分解反應而產生質子酸，而引發環氧化合物、乙烯基醚、縮醛...等聚合。

### 2-4-2 寡聚物(oligomer)<sup>[1]</sup>

紫外光硬化樹脂因本身不使用有機溶劑，因此必須使用低分子量的聚合樹脂來作為結合劑(binder)，一般稱之為低聚合樹脂或寡聚物，也是紫外光硬化樹脂中不可或缺的重要成分。

寡聚物本身結構為分子鏈末端具有雙鍵的大分子，平均分子量通常在數百至幾千之間，其化學結構會決定整個紫外光硬化樹脂的最終物理性質，如耐磨性、耐化學性、附著性...等。

依照反應機制的不同，可分為自由基型(free radical)與陽離子型(cationic)兩類樹脂，前者有不飽和聚酯(unsaturated polyester resin) 與壓克力樹脂(acrylic resin)，而後者有環氧樹脂(epoxy resin)。

環氧官能基的陽離子反應機構，與壓克力的自由基反應機構是截然不同。換句話說，壓克力型的光硬化型高分子，在照光時會產生自

由基來進行聚合，停止照光時自由基會馬上消失，反應立即停止；而環氧型的光硬化型高分子，在照光時會產生陽離子來進行聚合，在停止照光時，陽離子還可存活幾天，而這段期間反應仍持續進行，可利用熱處理來確保完全硬化。

目前較常使用的寡聚物有 PU 樹脂系 (polyurethane acrylic)、聚酯樹脂系 (polyester acrylic) 與環氧樹脂系 (epoxy acrylic)。

### 2-4-3 反應性稀釋單體<sup>[1][14][15][16]</sup>

一般而言，光硬化樹脂中所使用的寡聚物黏度都較高，黏度較高的原因是寡聚物本身的  $T_g$  太高，或是本身雙鍵的含量較高而導致凡得瓦力太強，內聚力增強，因此無法直接使用，必須添加單體來當作稀釋劑，因單體本身具有低分子量與低黏度，可使其黏度降低而易加工，且在硬化過程中反應性單體也會參與架橋反應，不同於一般塗料用的稀釋劑，因其揮發性大可能會造成空氣汙染，所以反應性單體可說是具有防止公害及節省能源之優點。

單體依照官能基數目可分為單官能基單體與多官能基單體，而單官能基單體通常比較少拿來作為光硬化樹脂的稀釋劑，因其分子量太低，且具高揮發性、強烈的臭味與高皮膚刺激性，所以只有少部分的 polyester 系會被使用，雖然這類單體固化速度較慢，但其塗膜柔軟性較佳。

目前較常被使用的則是多官能基單體，因其硬化速度會隨著單體官能基數目增加而變快，但硬化後材料會變得較脆，如表 2-3 所示。

表 2-3 不同官能基數目及分子量之單體性能比較表<sup>[1]</sup>

項目	硬度	接著性	柔韌性	收縮度	硬化速度
官能基增加	↑	↓	↓	↑	↑
分子量增加	↓	↑	↑	↓	↓

#### 2-4-4 添加劑

添加劑是為了改善樹脂硬化後所產生的缺陷，亦或是想達到某種特性而添加的，其種類非常的多，如為了增加安定性的話可加入抗氧化劑；為了增加強度的話可加入交聯劑；為了方便加工可添加可塑劑...等。

但是添加劑也並非都是適用的，必須考慮兩個因素：

1. 相容性(compatibility)。
2. 相乘效果：即當兩種以上的成分混合時，其效果會比兩種成分單獨使用時還來的佳。

## 2-5 紫外光硬化原理<sup>[21][23]</sup>

紫外光聚合反應過程上是鏈式聚合反應，透過聚合使分子量變大，並產生交聯而硬化，依照反應方式的不同可分為自由基聚合與陽離子聚合反應。

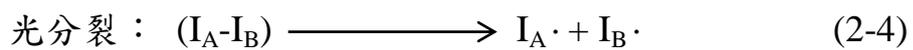
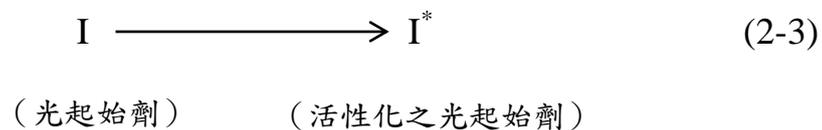
### 2-5-1 自由基聚合反應

自由基聚合反應是藉由光起始劑吸收紫外光後產生活性自由基，而開始與單體和寡聚物產生聚合反應，反應機制可分為下列四個階段：

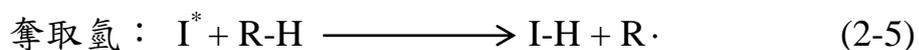
#### 1. 起始反應(initiation reaction)

光起始劑受到紫外光照射時，會產生活性化，而活性化的方式有三種：

- (1) 光分裂：光起始劑因紫外光照射而分裂成兩個自由基。
- (2) 奪取氫：奪取其他分子之氫而產生自由基。
- (3) 電子移動：藉由電子之移動而產生自由基。



其中  $\text{I}=\text{I}_A\text{-I}_B$





其中  $I^*$  是離子自由基， $M$  是單體

如此所得的自由基可使具有不飽和結合之分子產生活性化。



## 2. 成長反應(propagation reaction) :

成長反應即由起始反應所產生之自由基與單體接二連三之反應，

隨反應時間增加而聚合度增加。



## 3. 鏈轉移反應(chain reaction) :

自由基轉移到其他分子之反應。

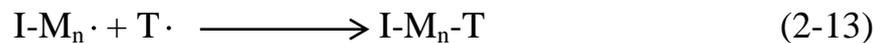


## 4. 終止反應(termination reaction) :

自由基消失，聚合反應終了。

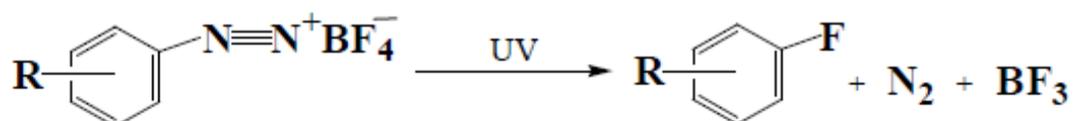


或  $I-M_n-I-M_m$



## 2-5-2 陽離子聚合反應

離子反應主要是使用偶氮鹽化合物等作為光起始劑，當紫外光照射時，反應如圖2-1所示。



Schiemann reaction

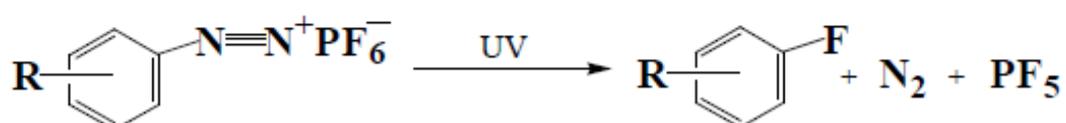


圖 2-1 陽離子型光起始劑之光分解反應

其中BF<sub>3</sub>或PF<sub>5</sub>來引發離子反應，使得能和環氧乙烷化合物反應，生成之陽離子接連不斷的與環氧乙烷化合物反應而成長，直到反應物消失為止，如圖2-2所示。

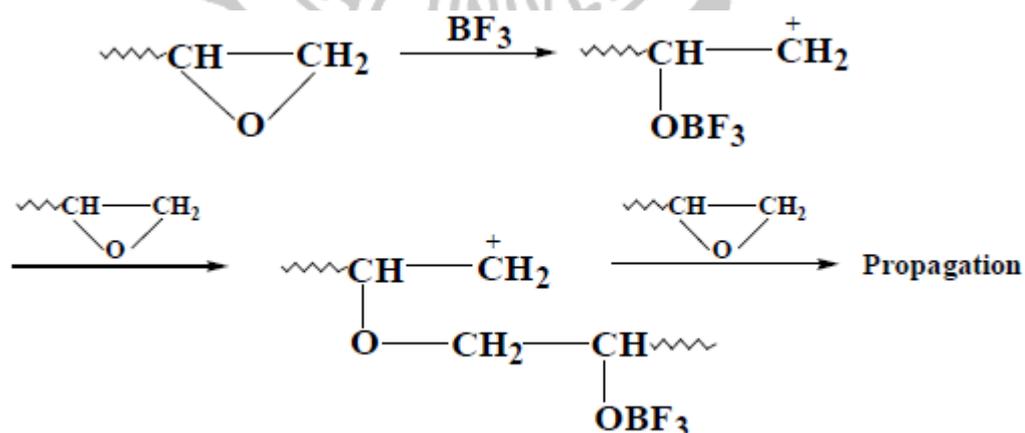


圖 2-2 質子酸催化開環聚合反應

## 2-6 影響樹脂硬化之因素<sup>[11][25][26]</sup>

在進行紫外光硬化時，其硬化速度及硬度會受到很多因素影響，以下是比較常見的因素。

### 2-6-1 光起始劑

前面已經提過光起始劑是樹脂中最重要的成分，當光起始劑吸收紫外光特定之波段後，反應才會被觸發，才有後續反應發生，但是光起始劑用量太少時，會阻礙聚合反應的進行；用量太多時，聚合反應未必增快，有時反而會增加不必要的成本，因此光起始劑用量也是相當重要的。

此外，不同光起始劑可搭配不同光源，如benzophenone (BP)可用水銀燈，2,4,6-trimethylbenzoyldiphenyl phosphine oxide(TPO)可用鹵素燈，來達到最佳效果。

### 2-6-2 照射劑量(dose)

照射劑量是紫外光硬化樹脂中最常用到的單位，是照射強度對照射時間的積分，照射劑量的多寡主要是依照高分子反應速率而定，劑量不足會導致樹脂硬化不完全；劑量太多時，可能會造成樹脂硬化後而產生黃化。

### 2-6-3 照射強度

一般而言，使用照射強度較高的燈源，可以縮短硬化的時間，但若是燈源過強的話，有可能會造成反效果，如：光源提高n倍，光起始劑會在短時間內大量激發，產生n倍的自由基，起始反應也相對加快n倍，但是這也使得終止反應以n倍速度進行，因此可能得不到最佳效果。

### 2-6-4 氧氣之影響

進行紫外光硬化時，空氣中的氧氣會與自由基反應而形成過氧自由基( peroxy radicals)，如圖2-3所示，其過氧自由基會阻礙聚合反應的進行，使得反應終止。

比較常見的解決氧氣抑制效應的方法有：

1. 在真空或是通入惰性氣體的環境下進行光聚合反應。
2. 在反應物表面塗上凡士林而形成保護層。
3. 使用兩段波長吸收的光起始劑系統，可使表面有較大的吸收而限制氧氣的反應。

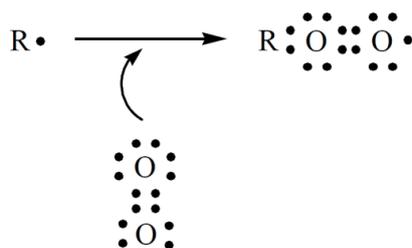


圖 2-3 氧氣與自由基反應而產生過氧自由基

### 2-6-5 薄膜之厚度

當塗膜之厚度增加時，硬化速度也會跟著變慢，這是由於薄膜厚度增加時，薄膜下層越不容易接收到紫外光，使得光起始劑被激發而引起的自由基或陽離子基較少，因此容易導致底層硬化不完全。可以藉由加入更多光起始劑或是延長照光時間來使薄膜能均勻硬化。

### 2-6-6 溫度

一般而言，溫度越高反應速率也越快，對於黏度高之樹脂，可以藉由加熱來使黏度降低，使其樹脂中的自由基變得較易移動，硬化速度也就增快。



## 2-7 紫外光硬化樹脂的應用<sup>[2]</sup>

紫外光硬化樹脂塗料及油墨約在1970年代開始於工業上所應用，隨著各種光起始劑的開發，以及單體的種類越來越多，廠商可調配的紫外光硬化樹脂性能也越來越多樣，又能改善能源短缺及環保壓力的問題，所以才逐漸被業界所使用。

初期大部分被用在印刷工業，後來逐漸被廣泛應用在光電業、半導體業、精密機械與電子產品的保護或黏著上，圖2-4為業界上所使用的情形。

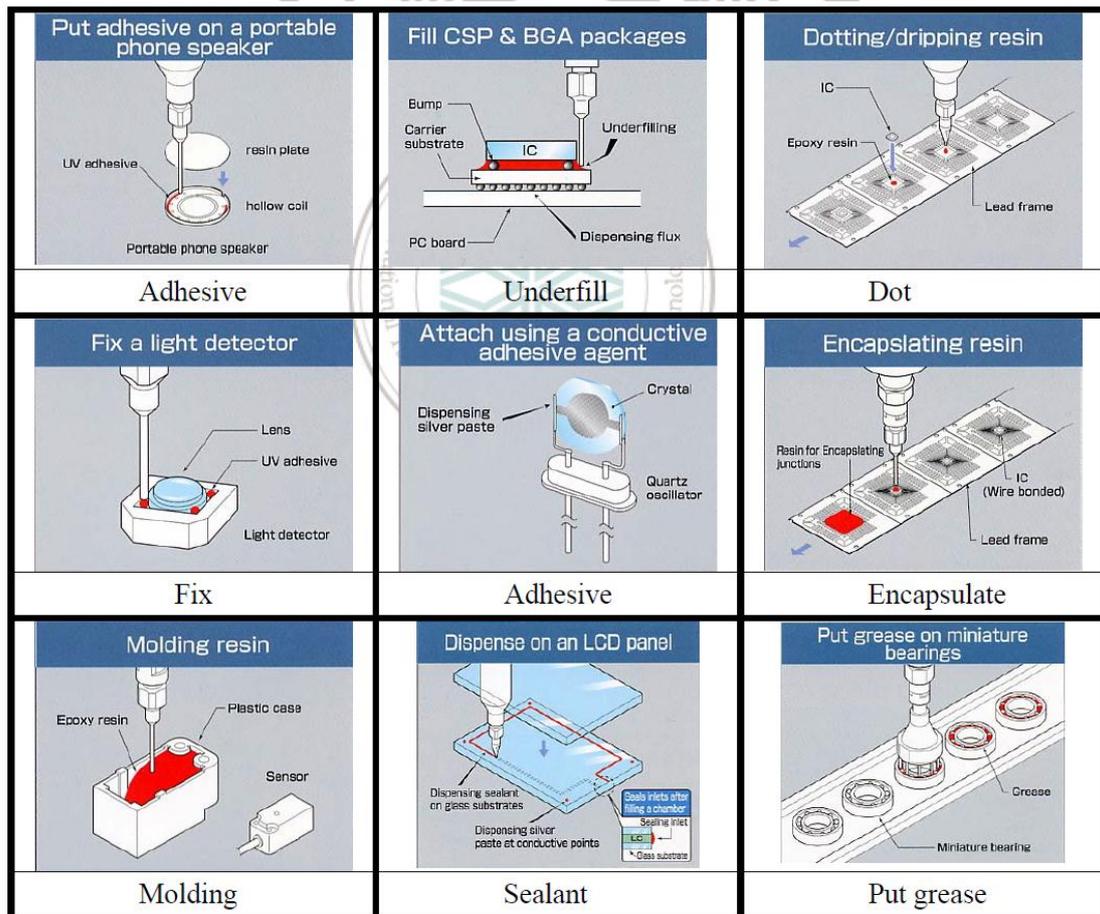


圖 2-4 紫外光硬化樹脂在業界上所使用的情形

## 第三章 實驗藥品、設備及方法

### 3-1 實驗藥品

#### 1. 光起始劑：

(1) Irgacure 250，其結構如圖 3-1 所示。

(2) Chivacure 1176，其結構如圖 3-2 所示。

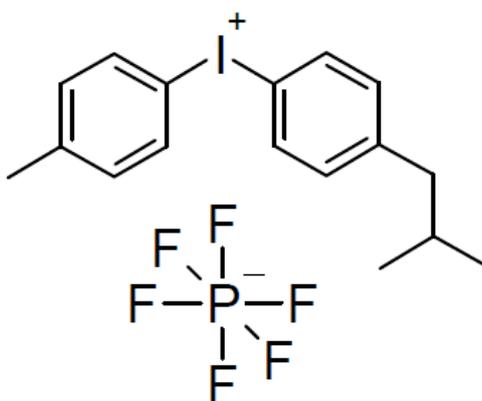


圖 3-1 光起始劑(Irgacure 250)的結構

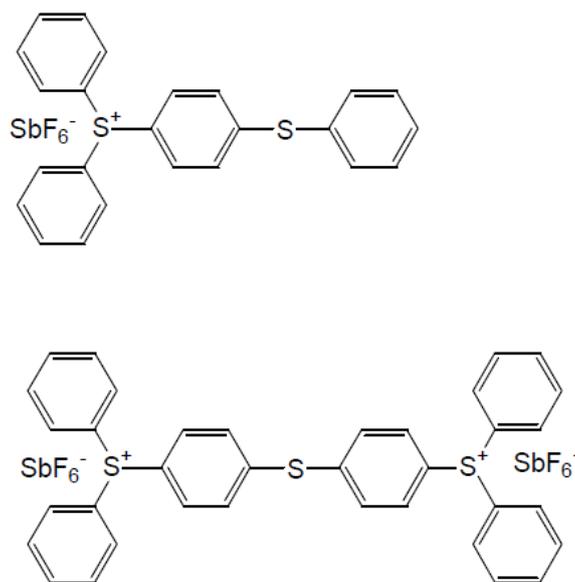


圖 3-2 為光起始劑(Chivacure 1176)的結構

2. 單體：

(1) D-1217：聚丙二醇二縮水甘油醚，其結構如圖 3-3 所示。

(2) D-669：聚乙二醇二縮水甘油醚，其結構如圖 3-4 所示。

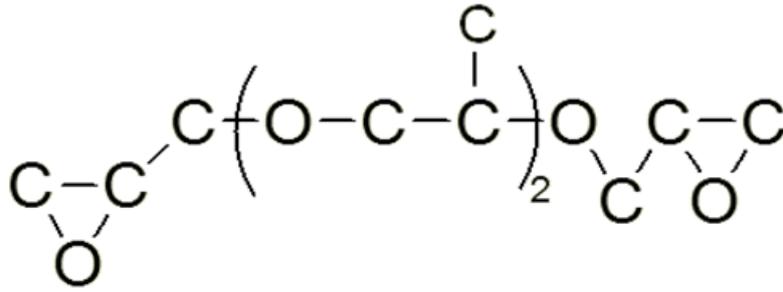


圖 3-3 為單體(D-1217)的結構

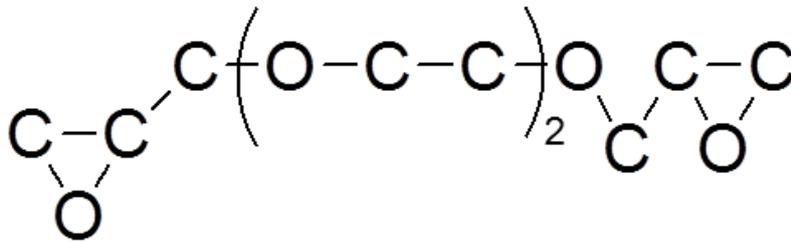


圖 3-4 為單體(D-669)的結構

3. 寡聚物：Araldite cy 179 ci，其結構如圖 3-5 所示。

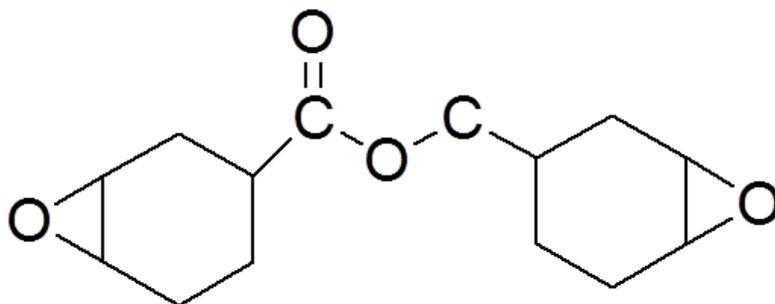


圖 3-5 為寡聚物(Araldite cy 179 ci)的結構

## 3-2 實驗設備

1. 紫外光乾燥設備：

型號 Lightex-A-400，廠商為德淵股份有限公司。

2. 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)：

型號 IR-PRESTIGE-21。

3. 熱重分析儀(TGA)：

型號 Q50。

4. 金相研磨機(單盤)：

型號 M8，廠商為力丞儀器有限公司。

5. 金相拋光機(單盤)：

型號 M8，廠商為力丞儀器有限公司。

6. 熱機械分析儀(TMA)：

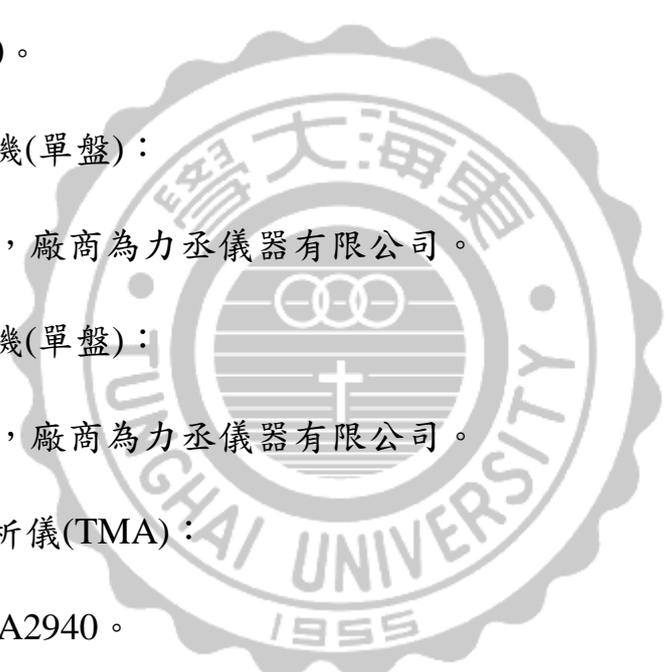
型號 TMA2940。

7. 旋轉塗佈機：

型號 PM490，廠商為 SWIENCO。

8. 原子力顯微鏡(AFM)：

型號 NT-MDT。



### 3-3 實驗方法

本實驗是將光起始劑、寡聚物、單體三者以不同比例混合，其配方如表 3-1 所示，接著在通入氮氣的環境下，利用紫外光照射讓樹脂硬化，再利用儀器來觀察其物性的變化，圖 3-6 為實驗流程圖。

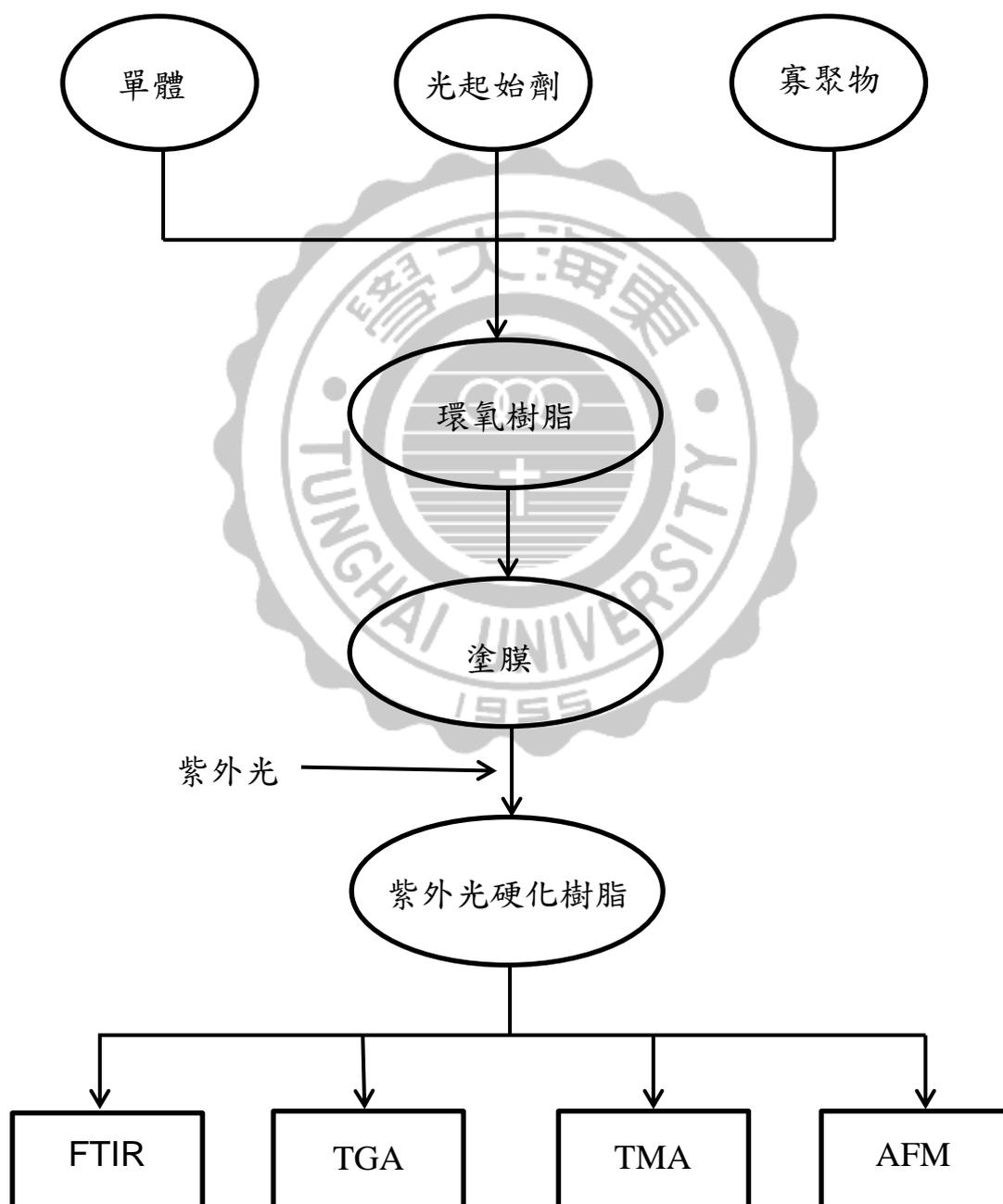


圖 3-6 實驗流程圖

表 3-1 樣品之編號及組成比例

樣品編號	Irgacure 250	Chivacure 1176	D-1217	D-669	Araldite cy 179 ci
(A) %	2.0	X	25	X	73
(B)	2.0	X	30	X	68
(C)	2.0	X	35	X	63
(D)	2.0	X	40	X	58
(E)	2.0	X	X	25	73
(F)	2.0	X	X	30	68
(G)	2.0	X	X	35	63
(H)	2.0	X	X	40	58
(I)	X	2.0	25	X	73
(J)	X	2.0	30	X	68
(K)	X	2.0	35	X	63
(L)	X	2.0	40	X	58
(M)	X	2.0	X	25	73
(N)	X	2.0	X	30	68
(O)	X	2.0	X	35	63
(P)	X	2.0	X	40	58
(a) g	0.20	X	3.0	X	6.8
(b)	0.25	X	3.0	X	6.8
(c)	0.30	X	3.0	X	6.8
(d)	0.35	X	3.0	X	6.8
(e)	0.20	X	X	3.0	6.8
(f)	0.25	X	X	3.0	6.8
(g)	0.30	X	X	3.0	6.8
(h)	0.35	X	X	3.0	6.8
(i)	X	0.20	3.0	X	6.8
(j)	X	0.25	3.0	X	6.8
(k)	X	0.30	3.0	X	6.8
(l)	X	0.35	3.0	X	6.8
(m)	X	0.20	X	3.0	6.8
(n)	X	0.25	X	3.0	6.8
(o)	X	0.30	X	3.0	6.8
(p)	X	0.35	X	3.0	6.8

※註： X 表示未添加該成份。

## 3-4 分析方法

### 3-4-1 FTIR 分析

此分析是用來判斷樣品是否完全硬化。首先，將照光前的液態樣品直接滴在壓片後的 KBr 上去進行分析，而照光 10 分鐘後的固態樣品則是與 KBr 粉末以 1：100 的比例去混合壓片，接著進行分析，藉由觀察固化後的樹脂之 C-O、C=O 與 C-C(ring)的官能基信號的變化來判斷是否完全硬化。

### 3-4-2 TGA 分析

將硬化後之樣品，秤取 10 mg~20 mg 放到白金載盤上，通入氮氣，流量為 100 cc/min，升溫速率為 10°C/min，從室溫升至 600°C，分析後可從圖中得知起始裂解溫度與最大裂解速率溫度，其中起始裂解溫度定義為樣品重量損失 5 % 時的溫度。

### 3-4-3 TMA 分析

將混合後的液態樣品倒入模板中硬化，硬化後的樣品利用金相研磨機，將其樣品磨成 7 mm\*7 mm\*3 mm 大小，再利用金相拋光機拋光，接著進行 TMA 分析，通入氮氣流量為 100 cc/min，升溫速率 10°C/min，從室溫升至 90°C，分析後可從圖中得到玻璃轉化溫度與熱膨脹係數。

### 3-4-4 AFM 分析

將混合後的液態樣品滴在 18 mm\*18 mm\*0.2 mm 的蓋玻片上，利用旋轉塗佈機以轉速 3000 rpm、時間 30 sec，將其樣品均勻分散，再利用紫外光硬化後，進行 AFM 分析，分析後可得平均粗糙度。



## 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 改變寡聚物與單體含量之 FTIR 分析

圖 4-1(A)~(D)為固定光起始劑(Irgacure 250)比例，改變單體(D-1217)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂，在照光固化前、後之 FTIR 圖。圖 4-2(E)~(H)為固定光起始劑(Irgacure 250)比例，改變單體(D-669)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂，在照光固化前、後之 FTIR 圖。圖 4-3(I)~(L)為固定光起始劑(Chivacure 1176)比例，改變單體(D-1217)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂，在照光固化前、後之 FTIR 圖。圖 4-4(M)~(P)為固定光起始劑(Chivacure 1176)比例，改變單體(D-669)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂，在照光固化前、後之 FTIR 圖。(A)~(P)的成分比例如表 3-1 所示。

由圖 4-1~4-4 中，可看到  $1050\text{ cm}^{-1}\sim 1300\text{ cm}^{-1}$  為 C-O 之吸收峰； $1400\text{ cm}^{-1}\sim 1500\text{ cm}^{-1}$  為 C-C(ring)之吸收峰； $1700\text{ cm}^{-1}\sim 1780\text{ cm}^{-1}$  為 C=O 之吸收峰，在固化後吸收峰皆已不明顯，因此可確定樹脂已硬化完全。

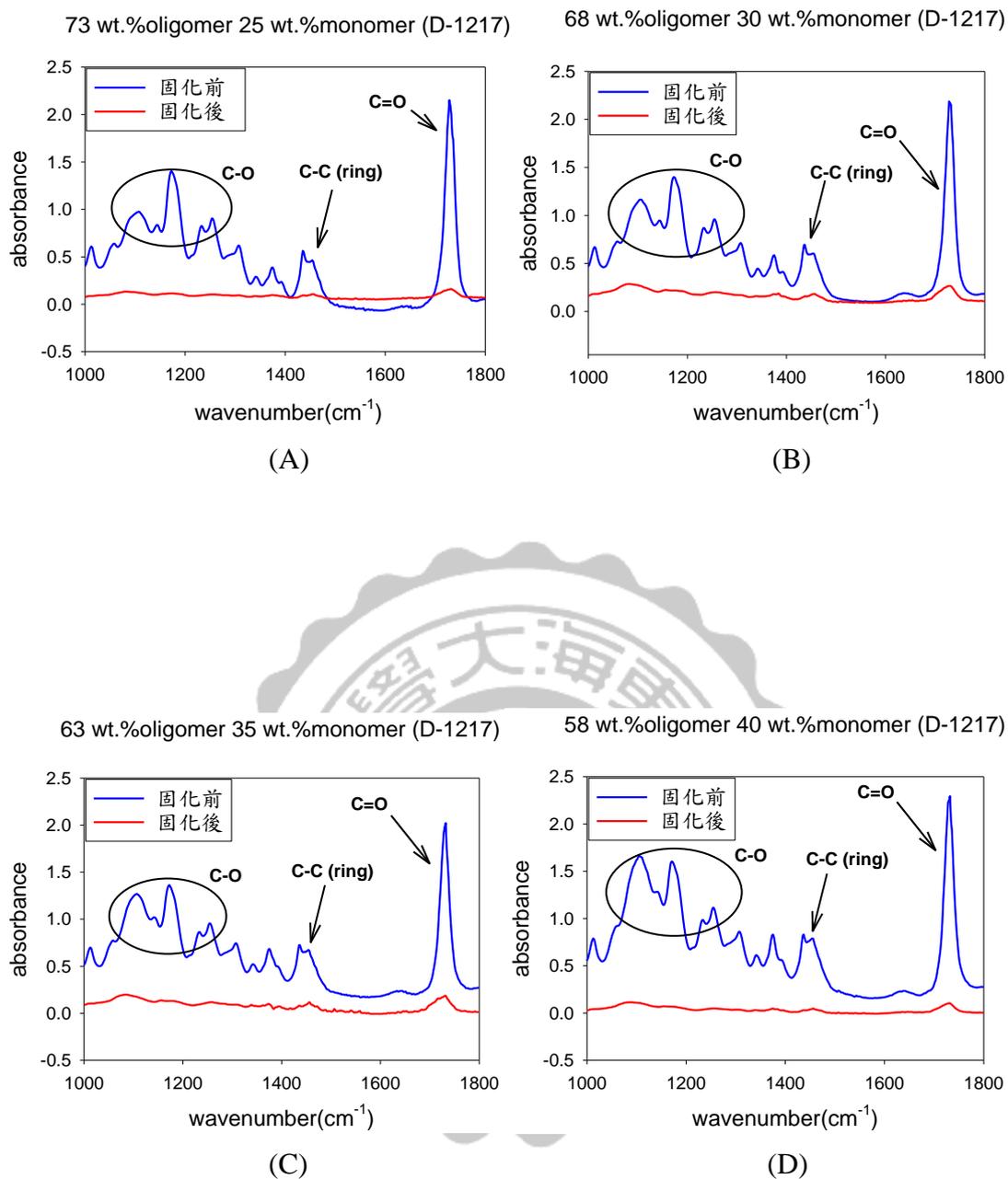


圖 4-1(A)~(D) 固定光起始劑(Irgacure 250)比例為 2 wt.%，而改變寡聚物和單體(D-1217)比例之紫外光硬化樹脂，固化前、後之 IR 光譜圖

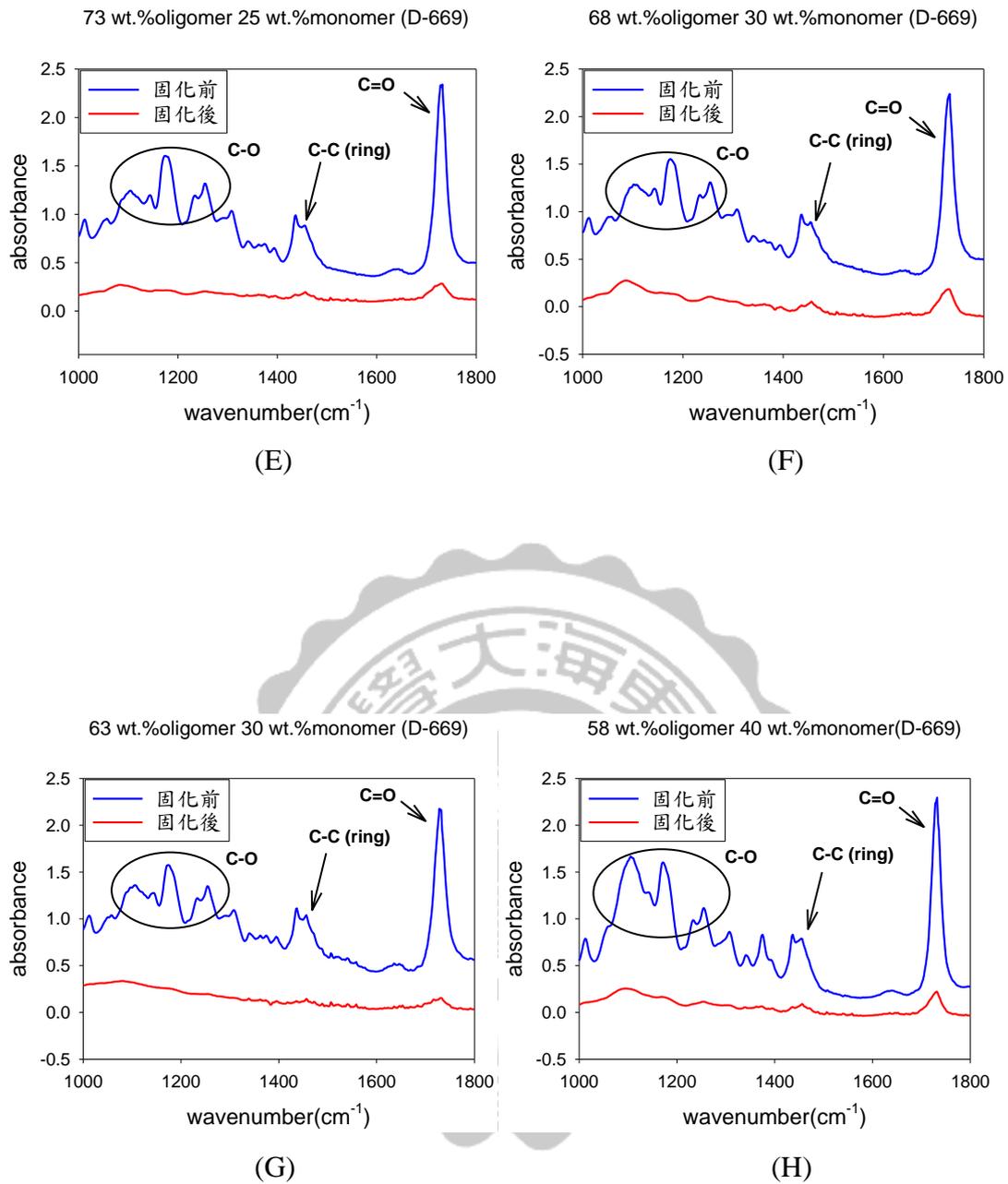


圖 4-2(E)~(H) 固定光起始劑(Irgacure 250)比例為 2 wt.%，而改變寡聚物和單體(D-669)比例之紫外光硬化樹脂，固化前、後之 IR 光譜圖

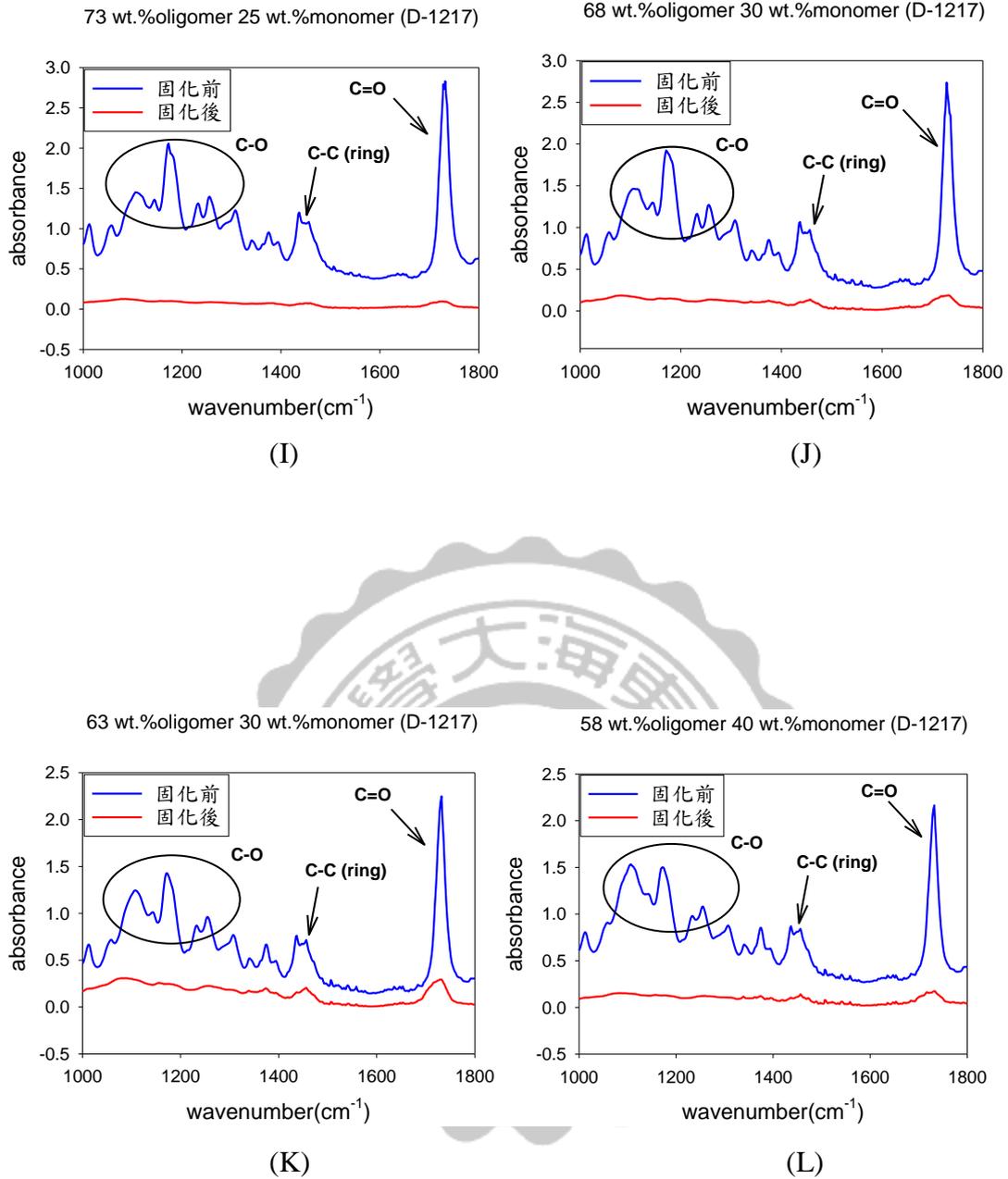


圖 4-3(I)~(L) 固定光起始劑(Chivacure 1176)比例為 2 wt.%，而改變寡聚物和單體(D-1217)比例之紫外光硬化樹脂，固化前、後之 IR 光譜圖

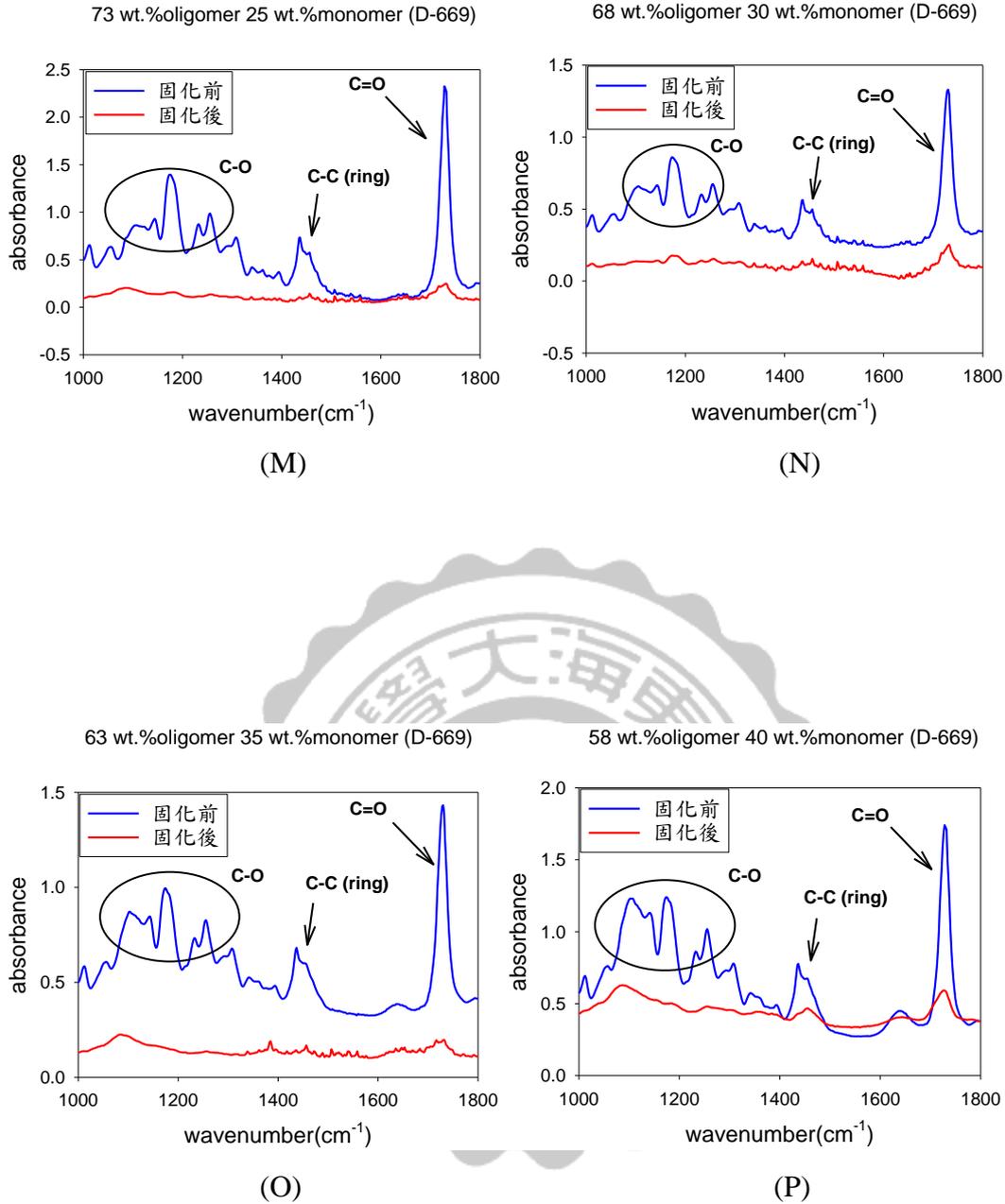


圖 4-4(M)~(P) 固定光起始劑(Chivacure 1176)比例為 2 wt.%，而改變寡聚物和單體(D-669)比例之紫外光硬化樹脂，固化前、後之 IR 光譜

圖

## 4-1-2 改變光起始劑含量之 FTIR 分析

圖 4-5(a)~(d)為改變光起始劑(Irgacure 250)含量，固定單體(D-1217)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，在照光固化前、後之 FTIR 圖。圖 4-6(e)~(h)為改變光起始劑(Irgacure 250)含量，固定單體(D-669)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，在照光固化前、後之 FTIR 圖。圖 4-7(i)~(l)為改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，固定單體(D-1217)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，在照光固化前、後之 FTIR 圖。圖 4-8(m)~(p)為改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，固定單體(D-669)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，在照光固化前、後之 FTIR 圖。(a)~(p)的成分比例如表 3-1 所示。

由圖 4-5~4-8 中，可看到  $1050\text{ cm}^{-1}\sim 1300\text{ cm}^{-1}$  為 C-O 之吸收峰； $1400\text{ cm}^{-1}\sim 1500\text{ cm}^{-1}$  為 C-C(ring)之吸收峰； $1700\text{ cm}^{-1}\sim 1780\text{ cm}^{-1}$  為 C=O 之吸收峰，在固化後吸收峰皆已不明顯，因此可確定樹脂已硬化完全。

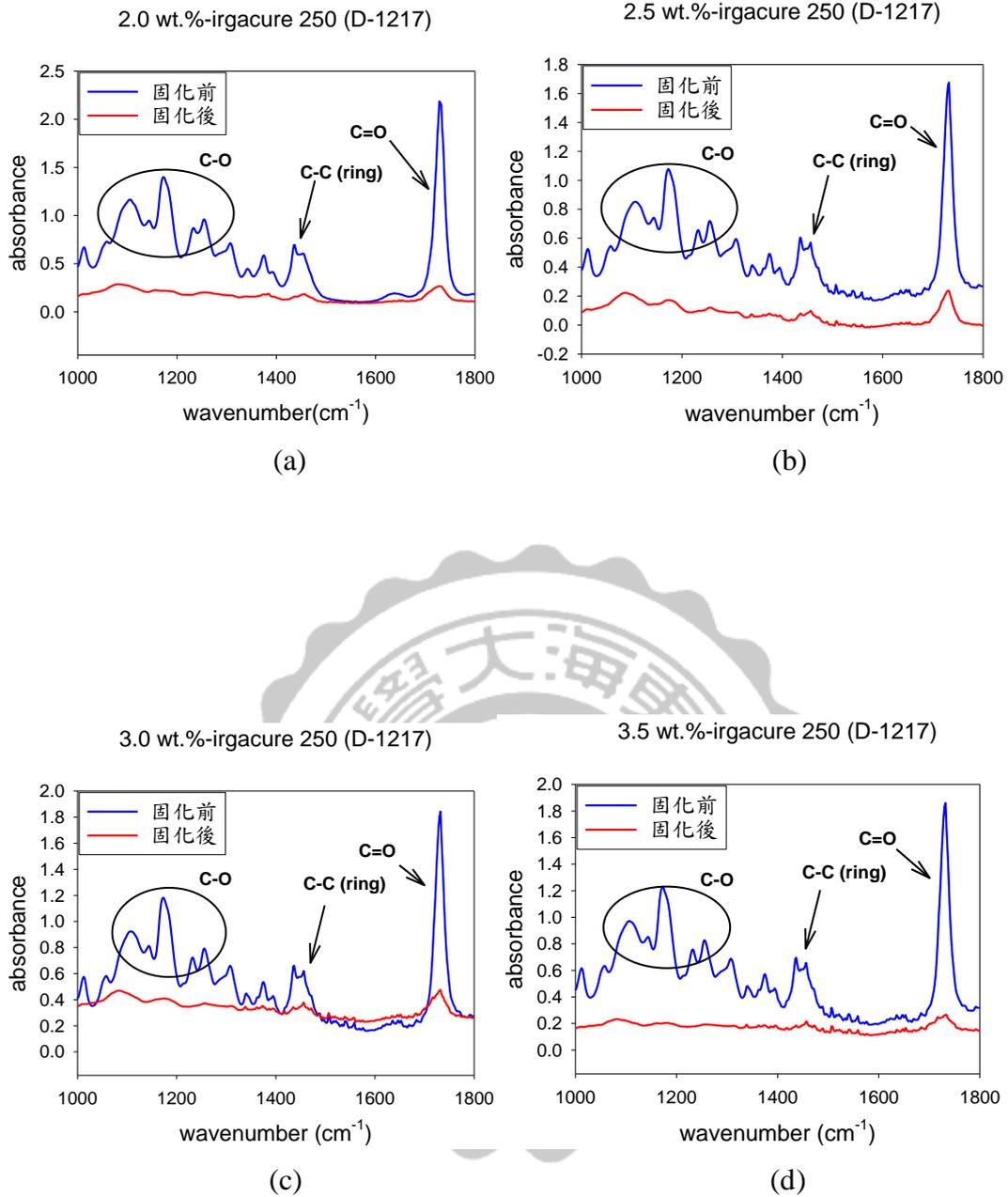


圖 4-5(a)~(d) 改變光起始劑(Irgacure 250)含量，而固定寡聚物和單體 (D-1217)含量之紫外光硬化樹脂，固化前、後之 IR 光譜圖

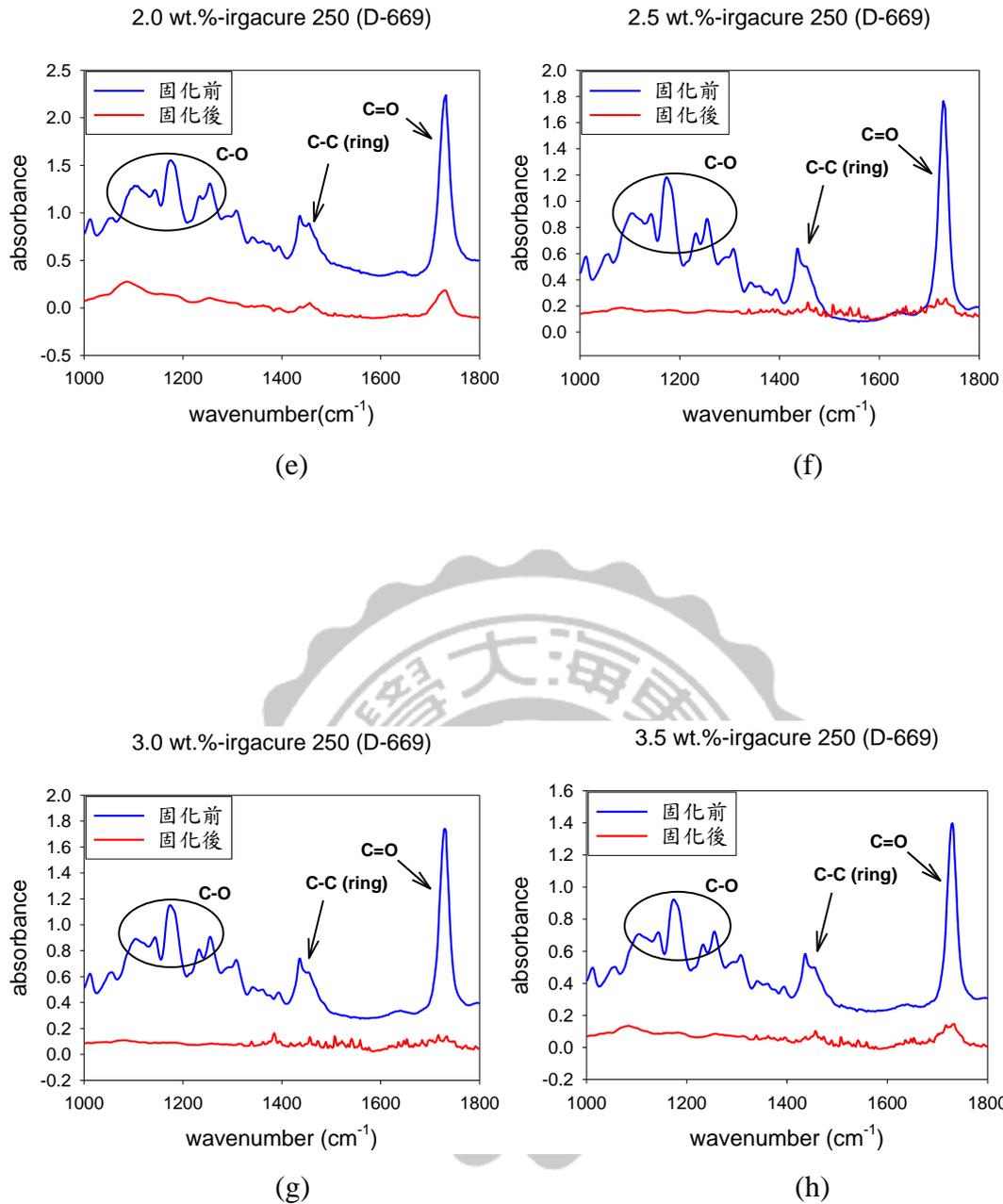


圖 4-6(e)~(h) 改變光起始劑(Irgacure 250)含量，而固定寡聚物和單體 (D-669)含量之紫外光硬化樹脂，固化前、後之 IR 光譜圖

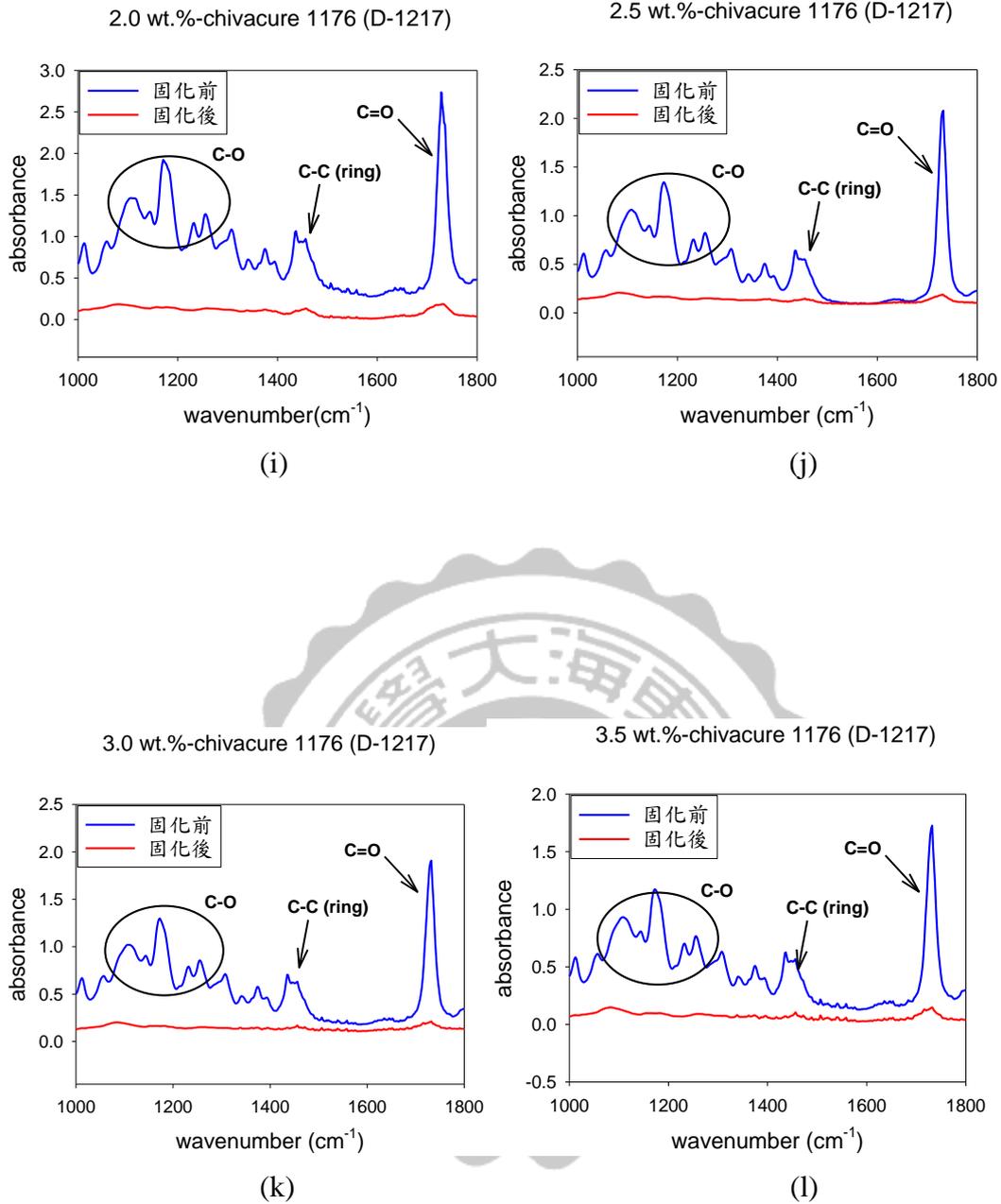


圖 4-7(i)~(l) 改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，而固定寡聚物和單體(D-1217)含量之紫外光硬化樹脂，固化前、後之 IR 光譜圖

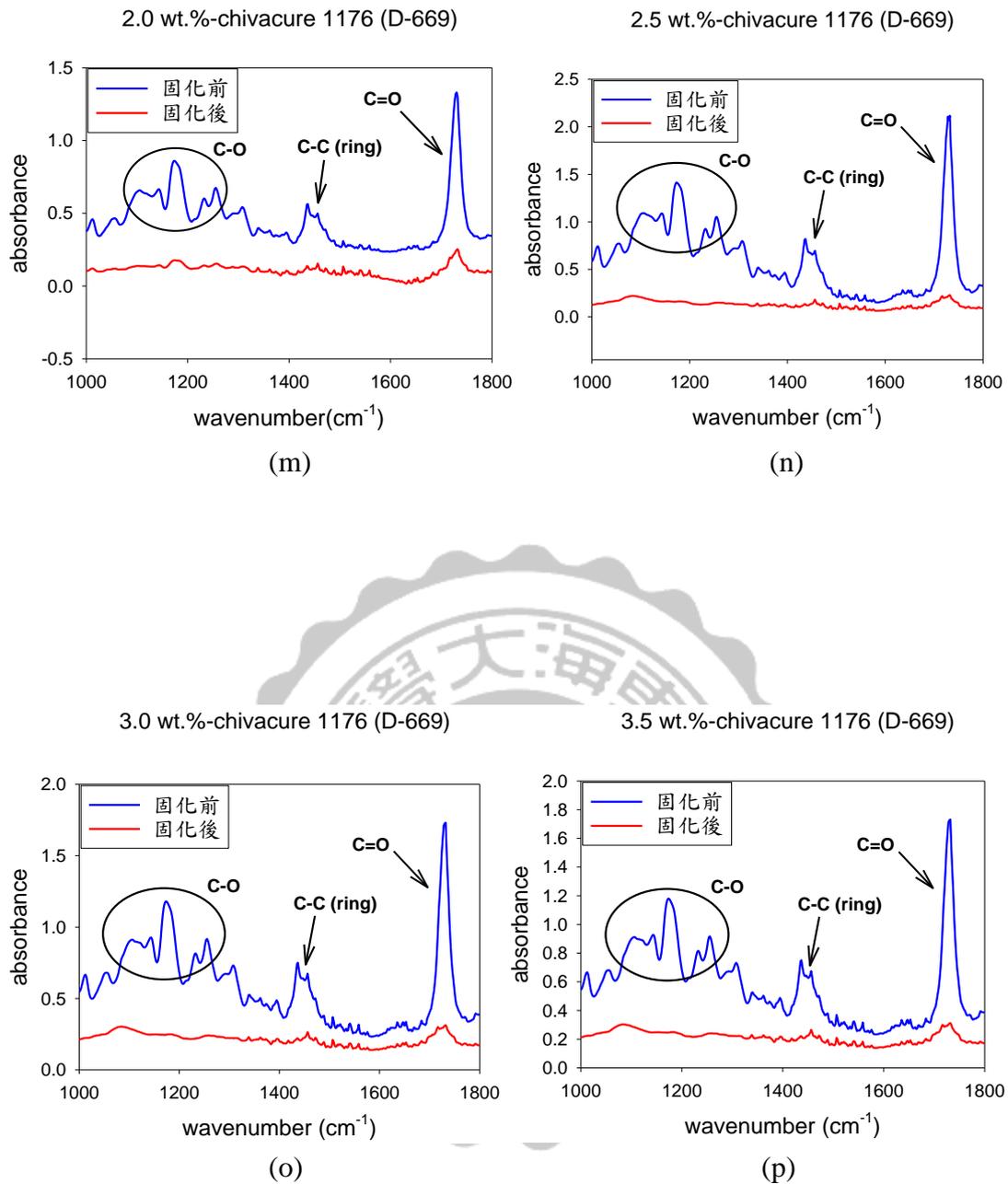


圖 4-8(m)~(p) 改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，而固定寡聚物和單體(D-669)含量之紫外光硬化樹脂，固化前、後之 IR 光譜圖

## 4-2 熱重分析儀(TGA)分析

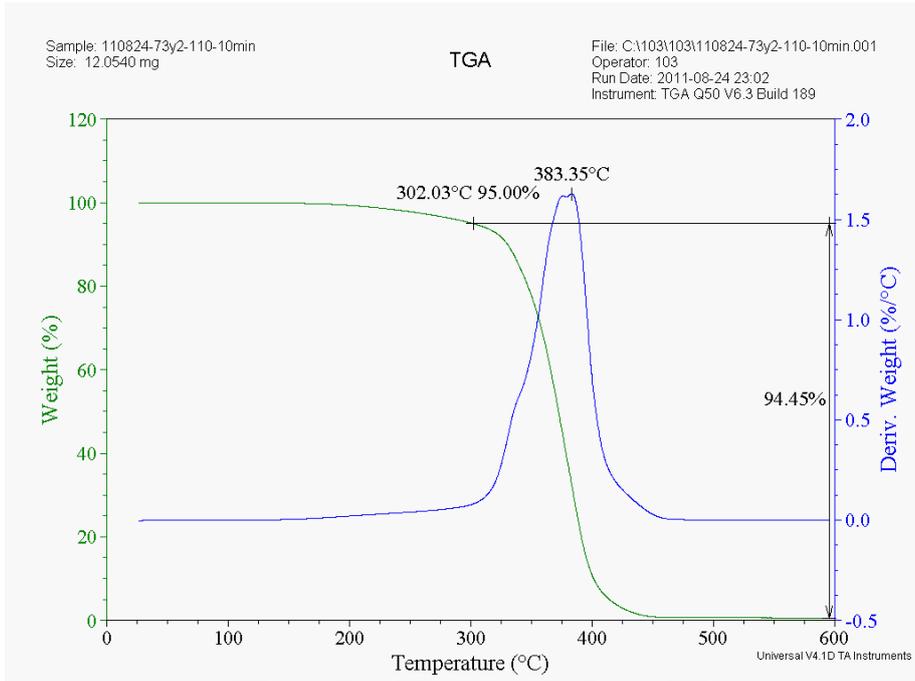
### 4-2-1 改變寡聚物和單體含量之 TGA 分析

圖 4-9(A)~(D)為固定光起始劑(Irgacure 250)含量為 2 wt.%，改變單體(D-1217)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂；圖 4-10(E)~(H)為固定光起始劑(Irgacure 250)含量，改變單體(D-669)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，由 TGA 分析所測得的結果，其中起始裂解溫度定義為樣品重量損失 5 % 時的溫度。

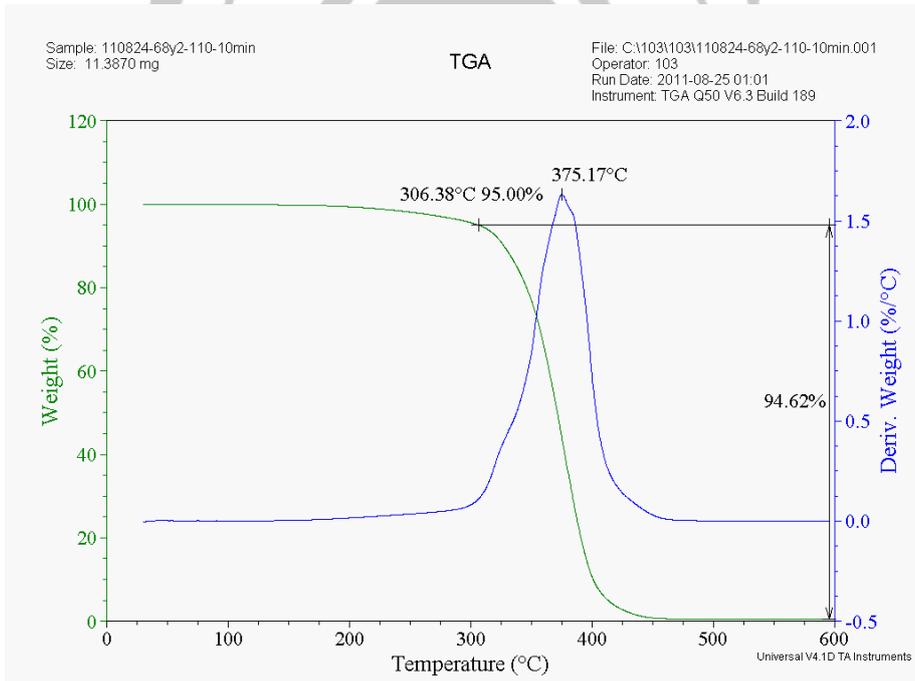
將圖 4-9 和圖 4-10 所得到的數據作成圖 4-11 之趨勢圖，由圖 4-11 可看到隨著單體的增加，含單體(D-1217)的樹脂之起始裂解溫度會逐漸上升；而含單體(D-669)的樹脂之起始裂解溫度會逐漸下降。

圖 4-12(I)~(L)為固定光起始劑(Chivacure 1176)含量為 2 wt.%，改變單體(D-1217)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂；圖 4-13(M)~(P)為固定光起始劑(Chivacure 1176)含量，改變單體(D-669)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，由 TGA 分析所測得的結果。

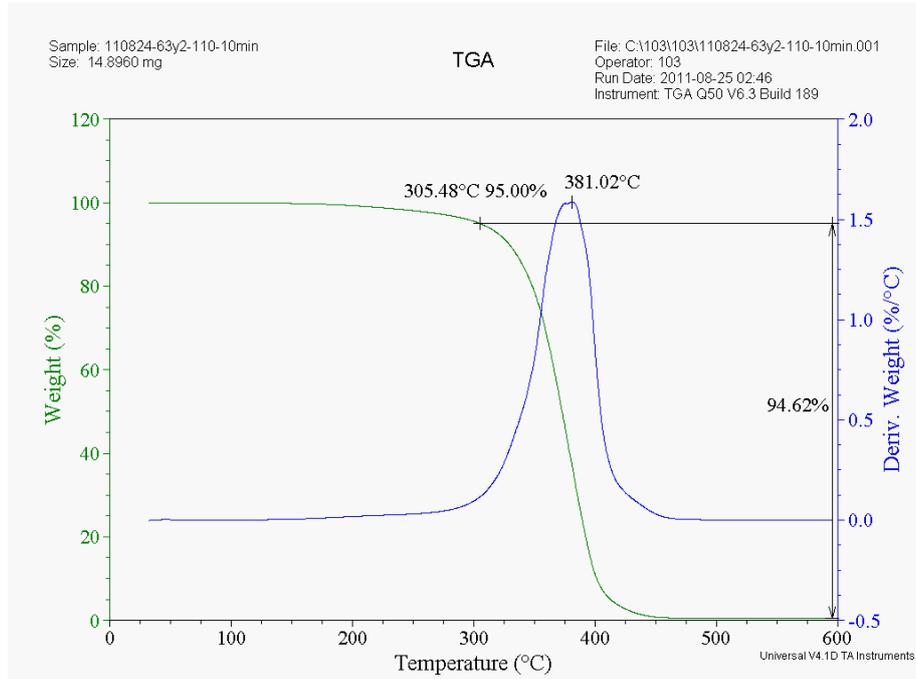
將圖 4-12 和圖 4-13 所得到的數據作成圖 4-14，由圖 4-14 可看到隨著單體的增加，無論添加何種單體，起始裂解溫度皆逐漸下降。



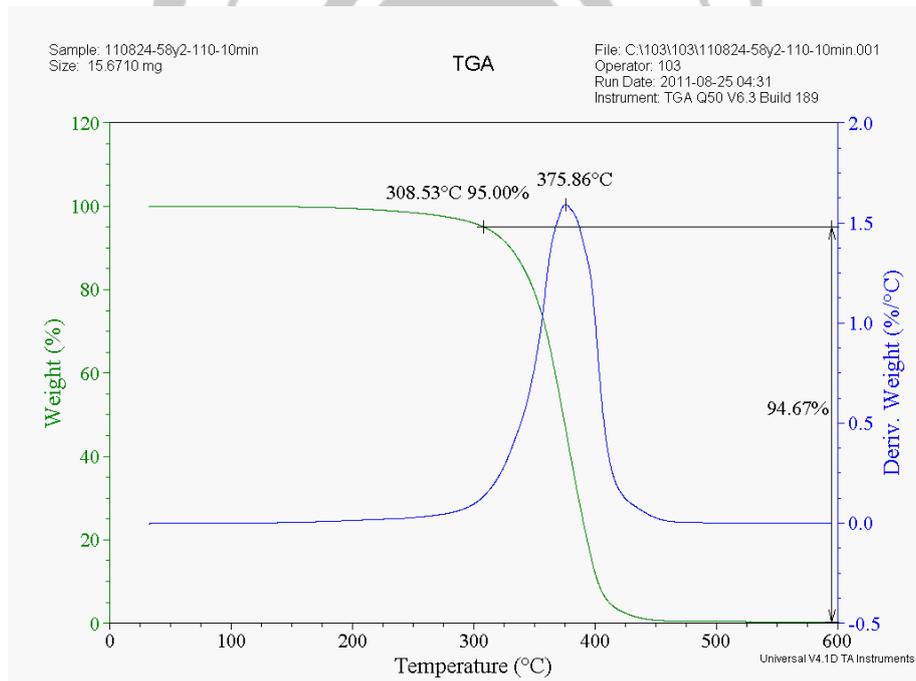
(A)



(B)



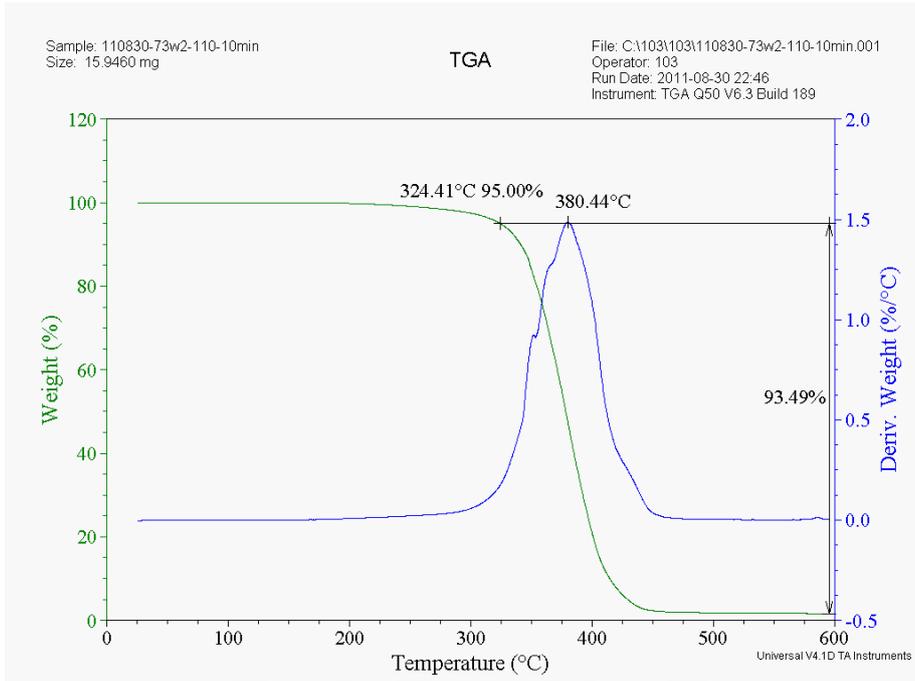
(C)



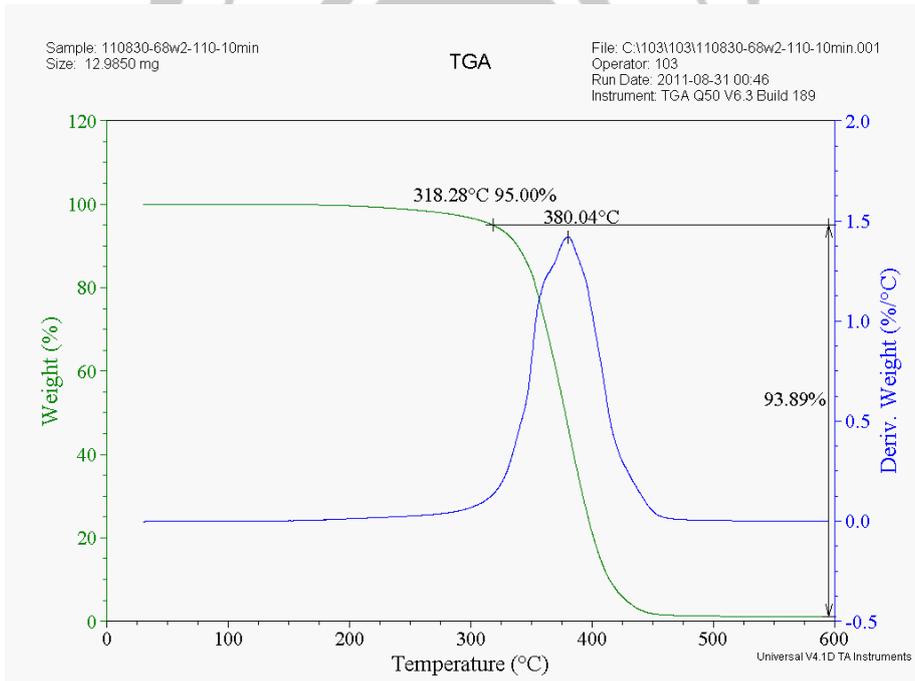
(D)

圖 4-9(A)~(D) 固定光起始劑(Irgacure 250)比例為 2 wt.%，而改變單體(D-1217)與寡聚物比例之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TGA 分析

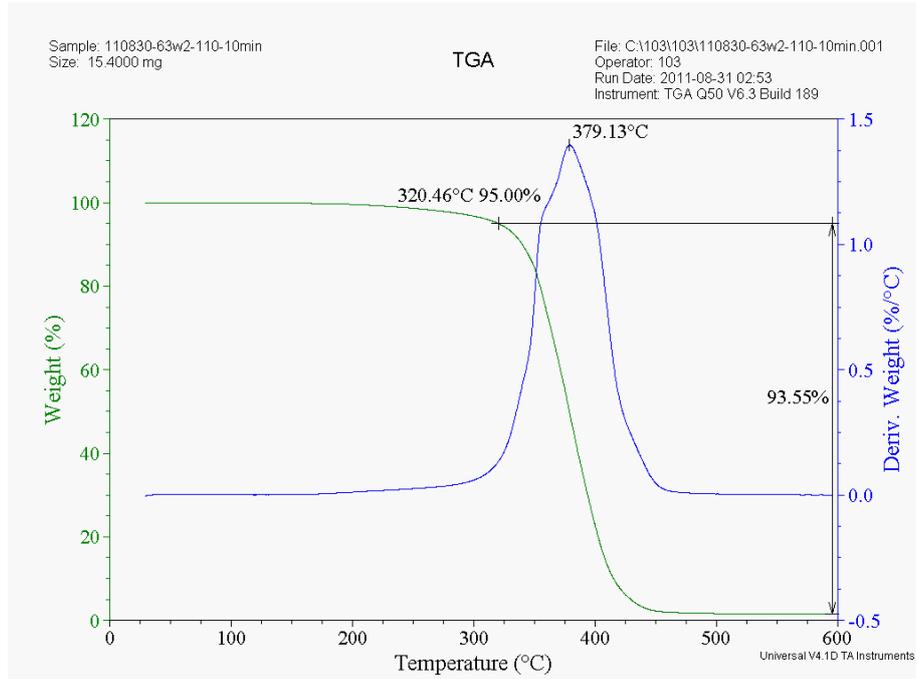
圖



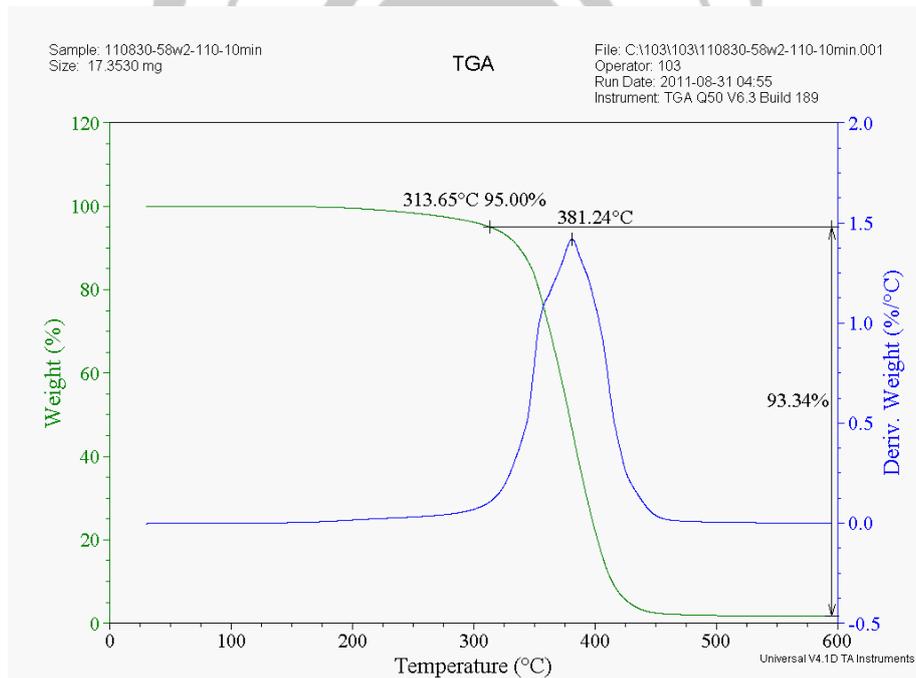
(E)



(F)



(G)



(H)

圖 4-10(E)~(H) 固定光起始劑(Irgacure 250)比例為 2 wt.%，而改變單體(D-669)與寡聚物比例之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TGA 分析圖

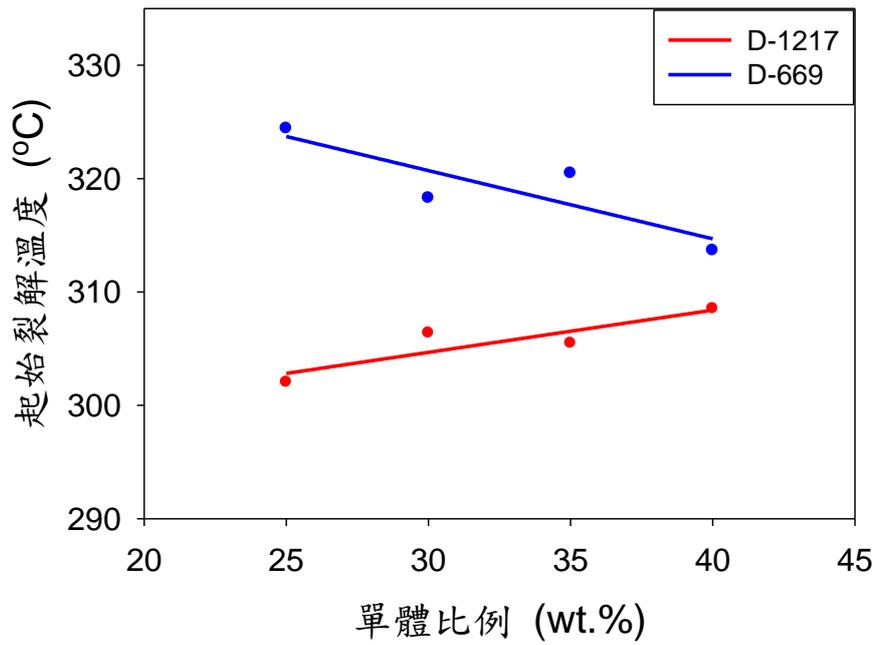
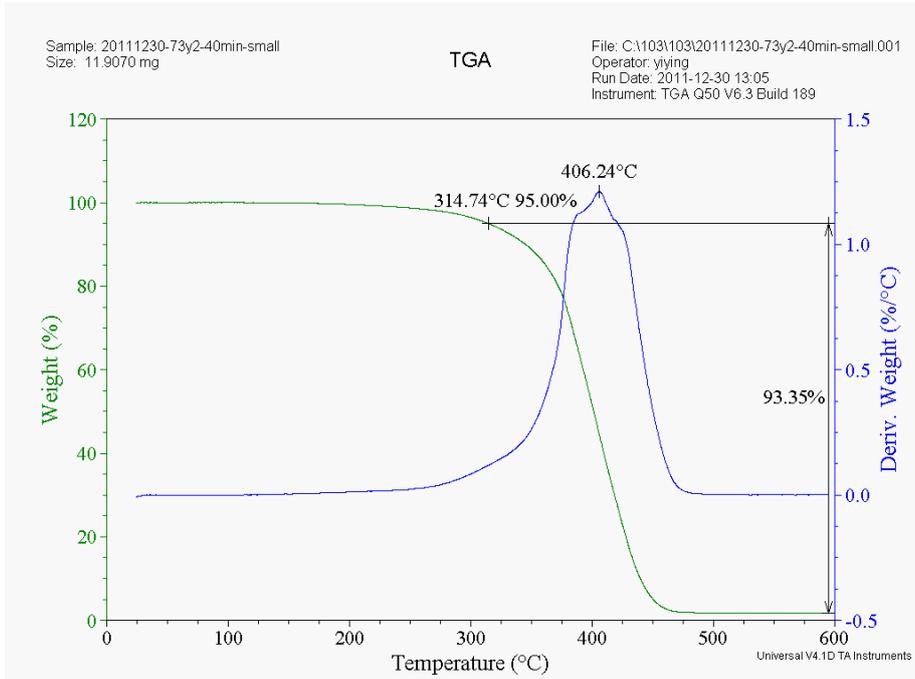
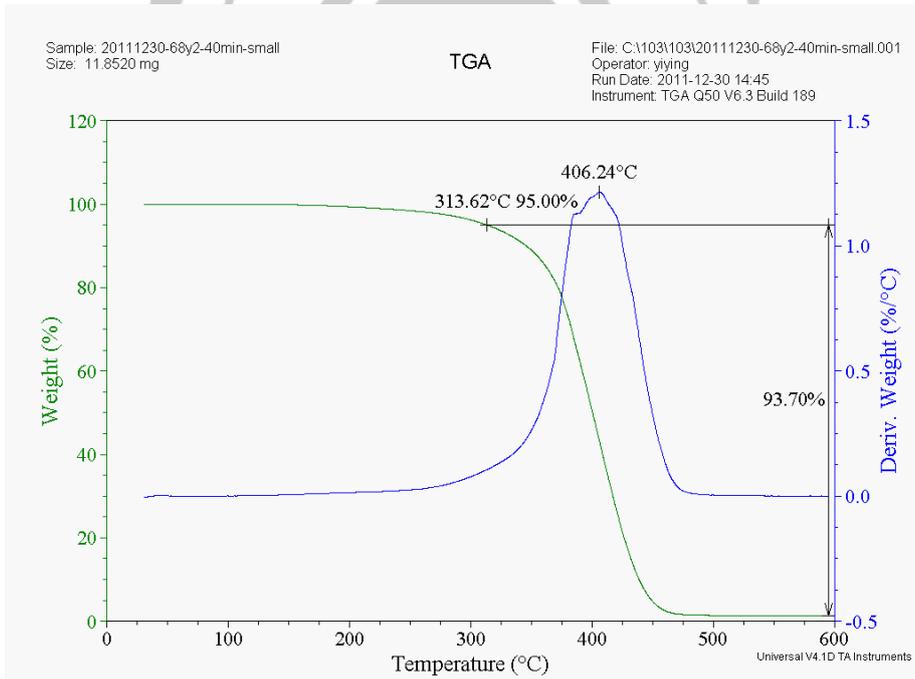


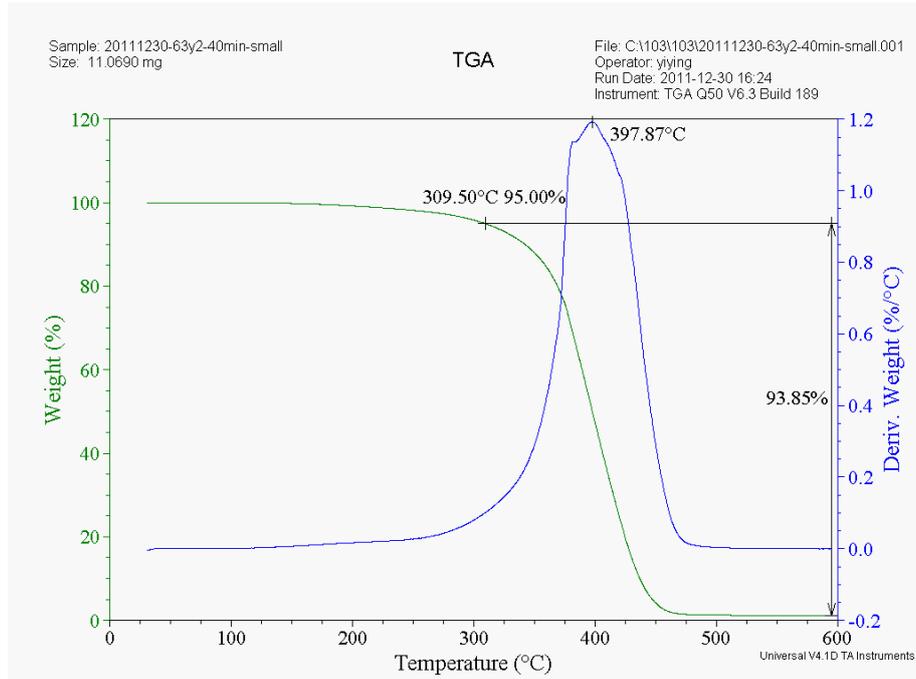
圖 4-11 固定光起始劑(Irgacure 250)比例為 2 wt.% 之下，起始裂解溫度隨單體比例之變化趨勢圖



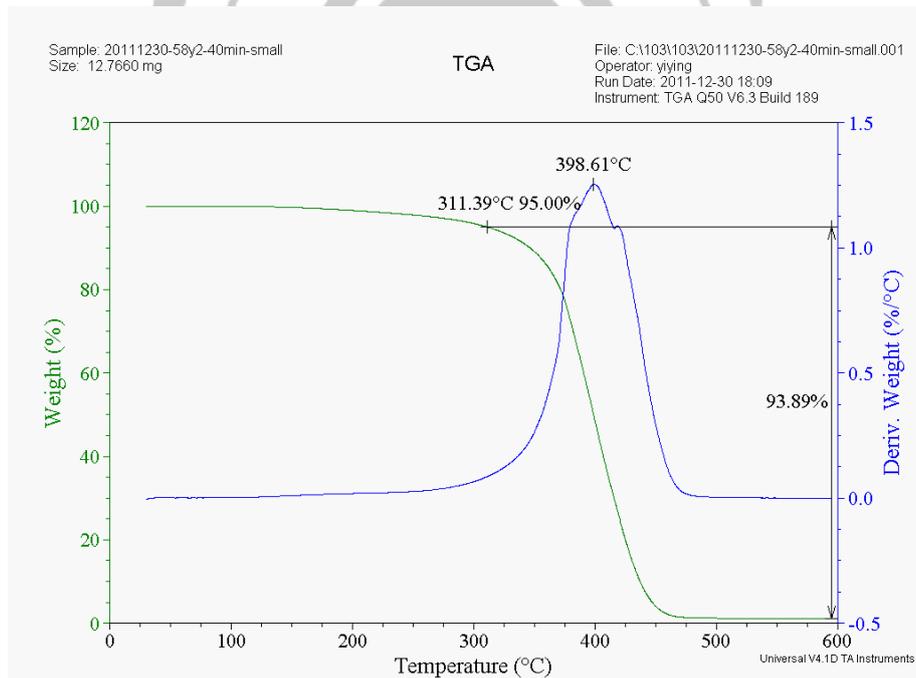
(I)



(J)

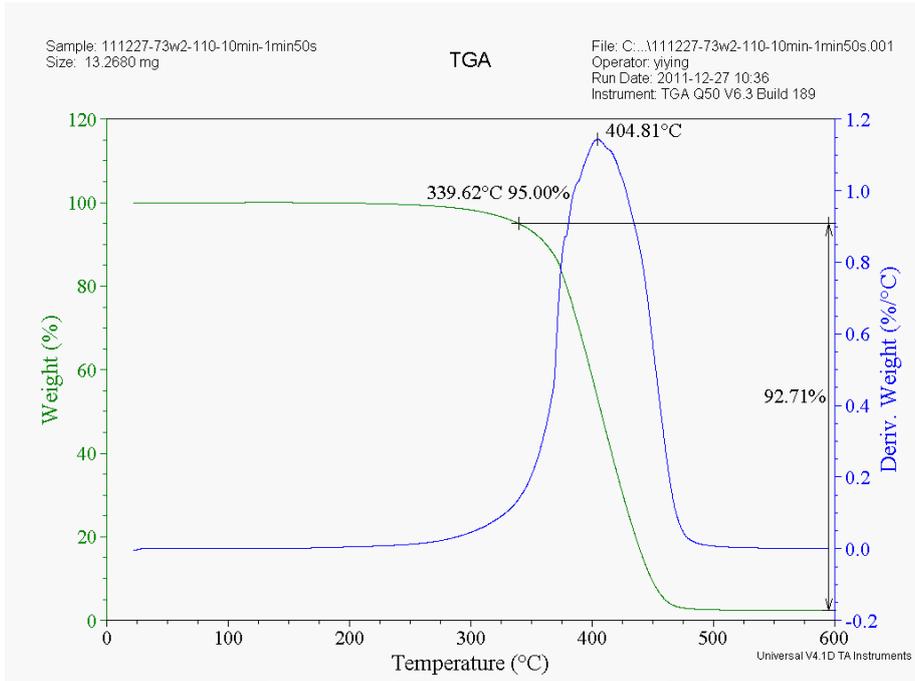


(K)

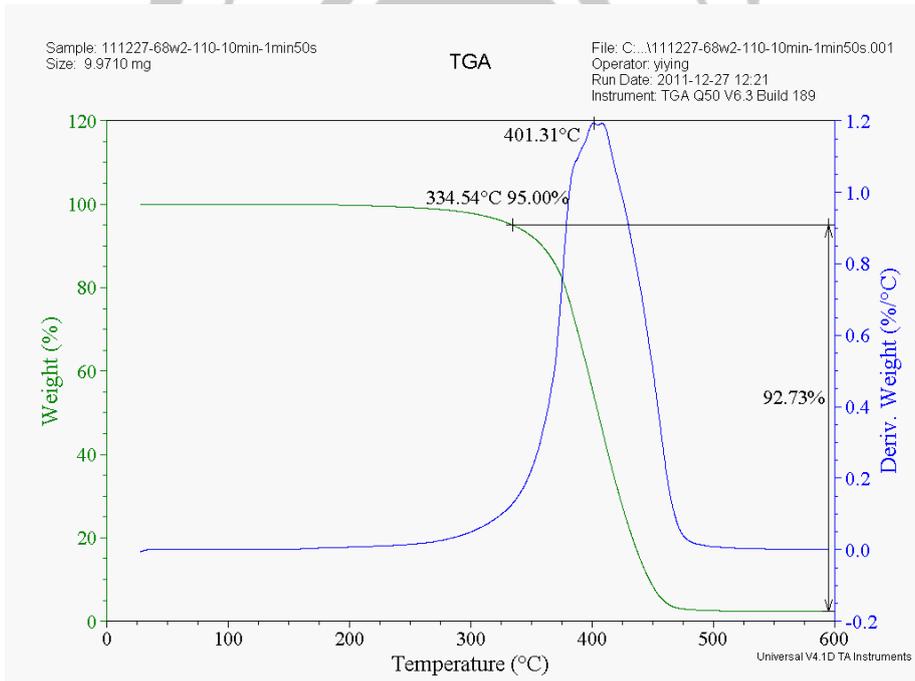


(L)

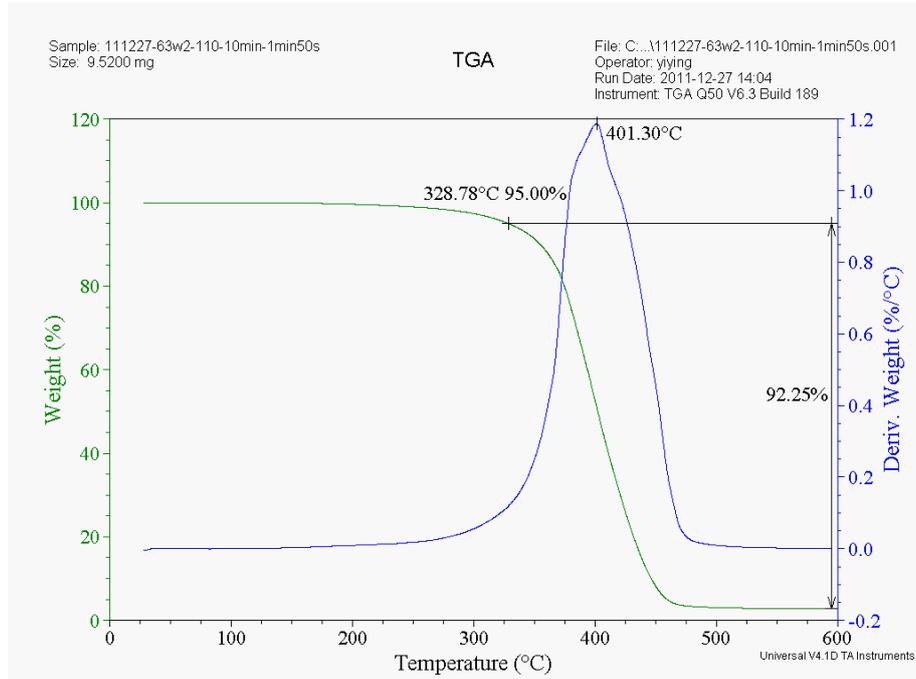
圖 4-12(I)~(L) 固定光起始劑(Chivacure 1176)比例為 2 wt.%，而改變單體(D-1217)與寡聚物比例之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TGA 分析圖



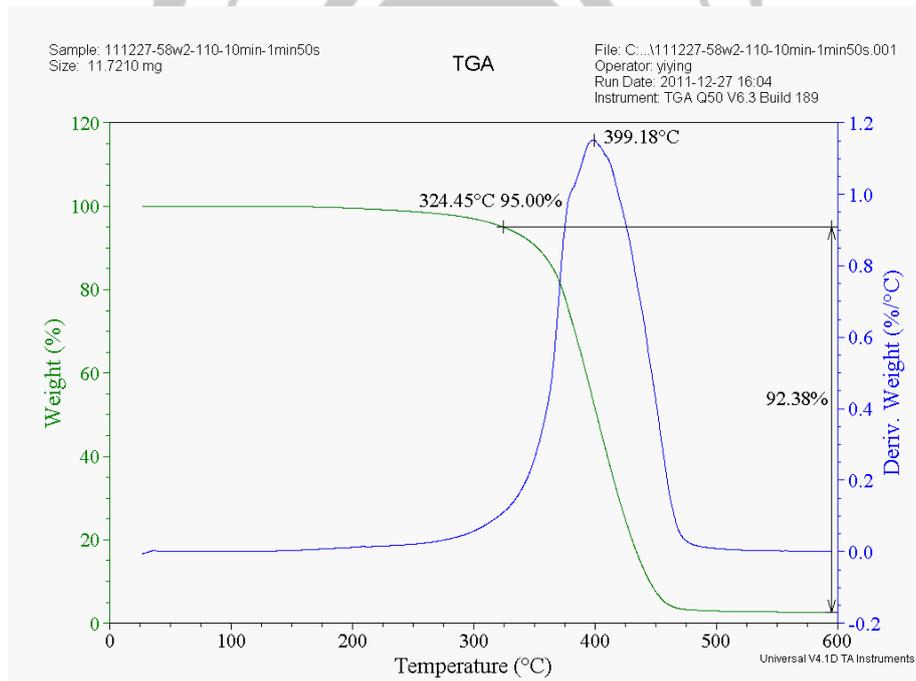
(M)



(N)



(O)



(P)

圖 4-13(M)~(P) 固定光起始劑(Chivacure 1176)比例為 2 wt.%，而改變單體(D-669)與寡聚物比例之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TGA 分析圖

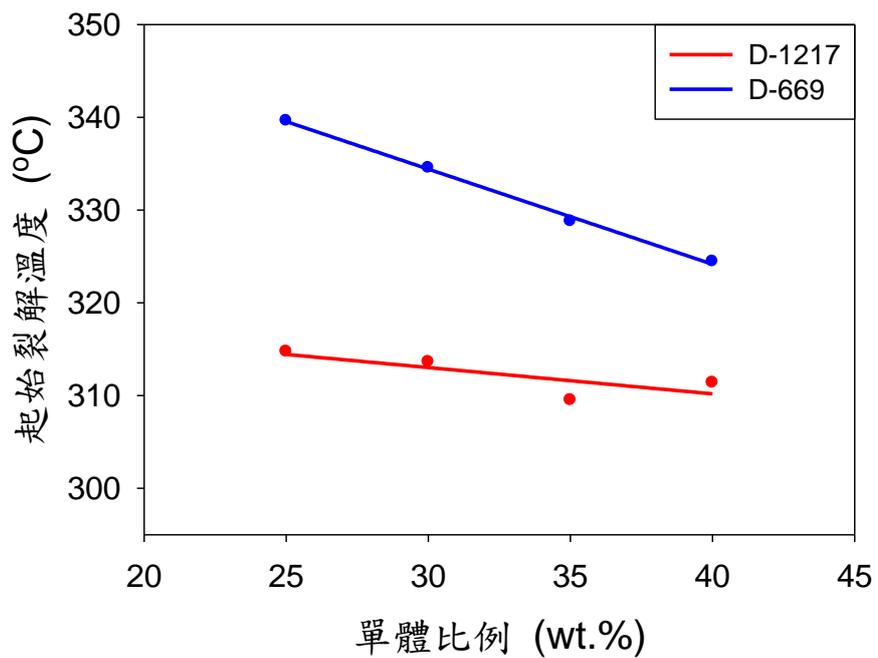


圖 4-14 固定光起始劑(Chivacure 1176)比例為 2 wt.% 之下，起始裂解溫度隨單體比例之變化趨勢圖

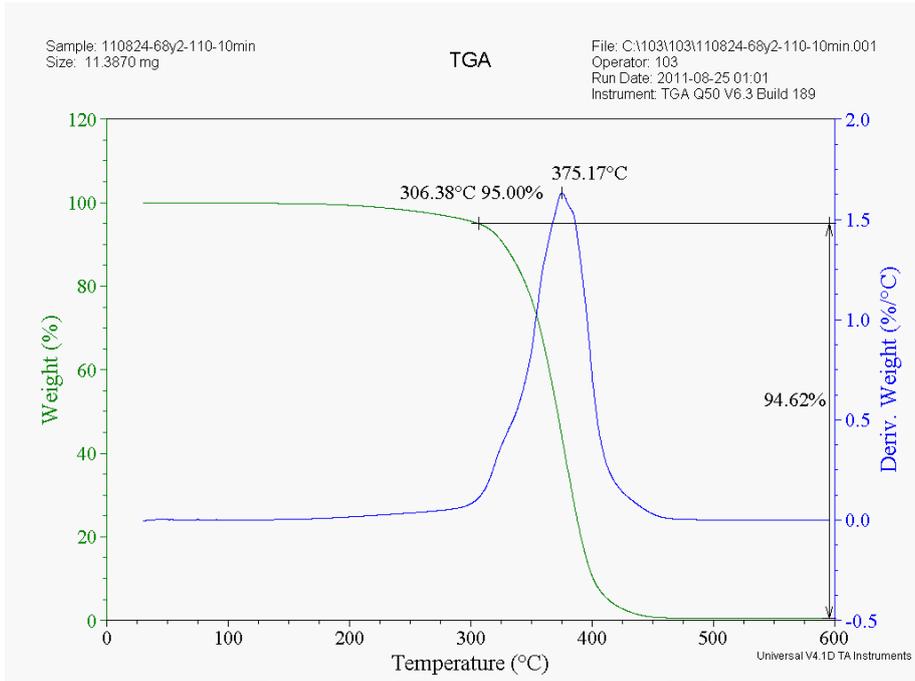
## 4-2-2 改變光起始劑含量之 TGA 分析

圖 4-15(a)~(d)為改變光起始劑(Irgacure 250)含量，固定單體(D-1217)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂；圖 4-16(e)~(h)為改變光起始劑(Irgacure 250)含量，固定單體(D-669)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，由 TGA 分析所測得的結果，其中起始裂解溫度定義為樣品重量損失 5 % 時的溫度。

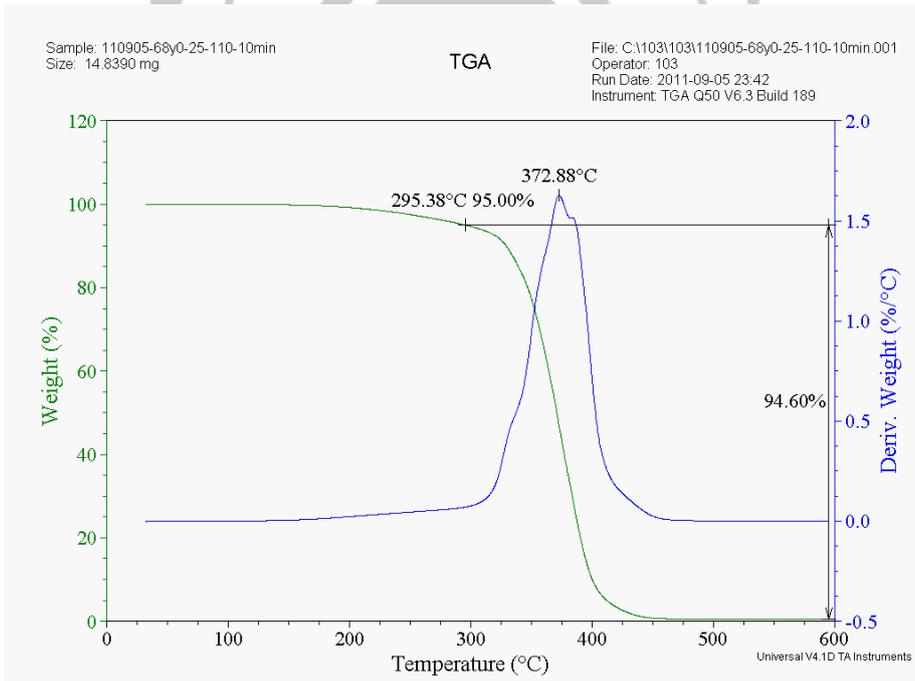
將圖 4-15 與 4-16 作成圖 4-17 之趨勢圖，由圖 4-17 可看到隨著光起始劑的增加，無論添加何種單體，起始裂解溫度皆逐漸上升。

圖 4-18(i)~(l)為改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，固定單體(D-1217)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂；圖 4-19(m)~(p)為改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，固定單體(D-669)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，由 TGA 分析所測得的結果。

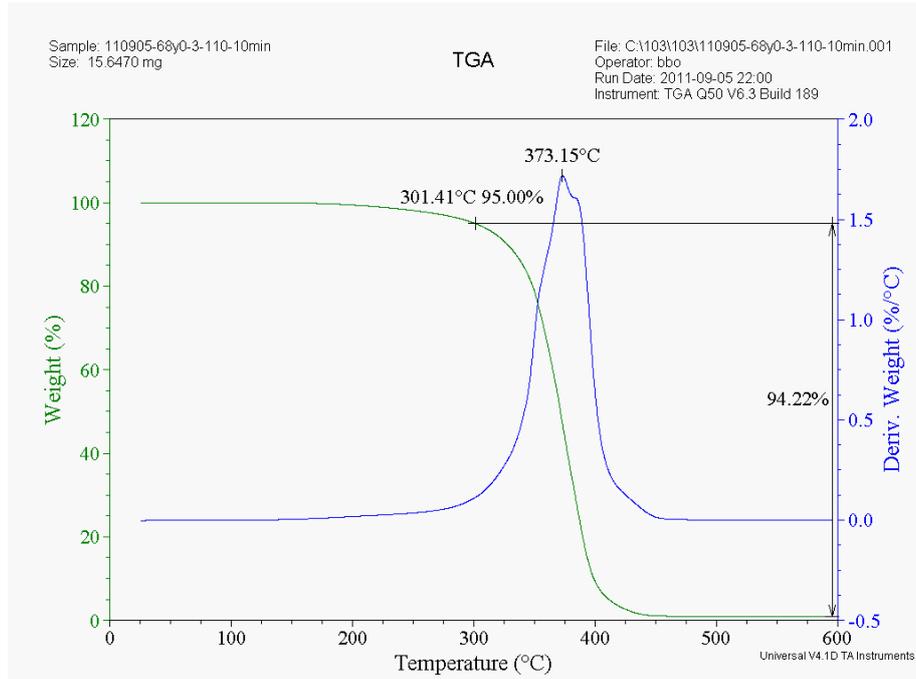
將圖 4-18 與 4-19 作成圖 4-20 之趨勢圖，由圖 4-20 可看到隨著光起始劑的增加，含單體(D-1217)的樹脂之起始裂解溫度會逐漸上升；而含單體(D-669)的樹脂之起始裂解溫度會逐漸下降。



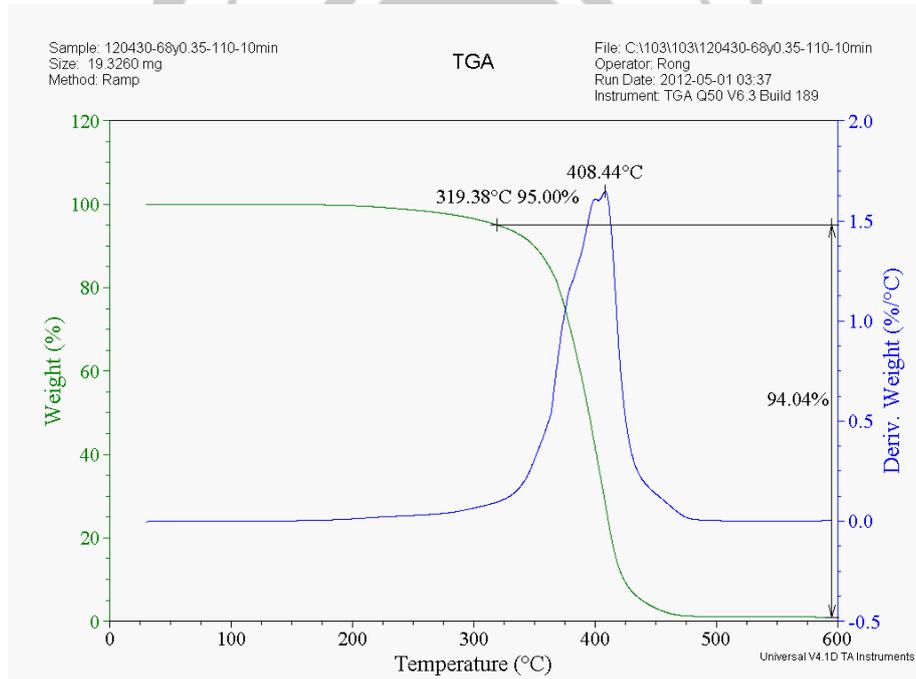
(a)



(b)

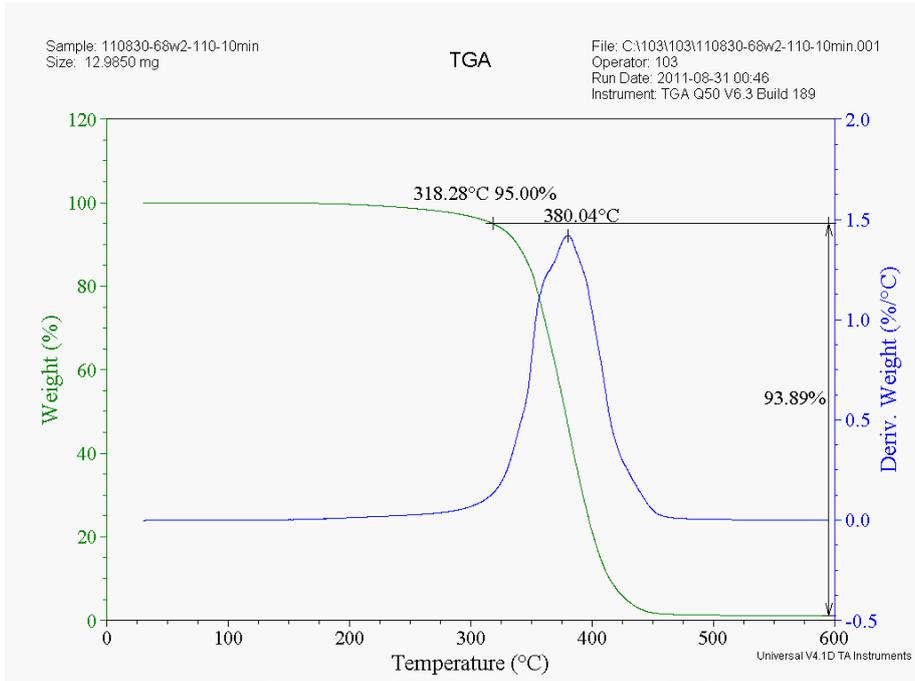


(c)

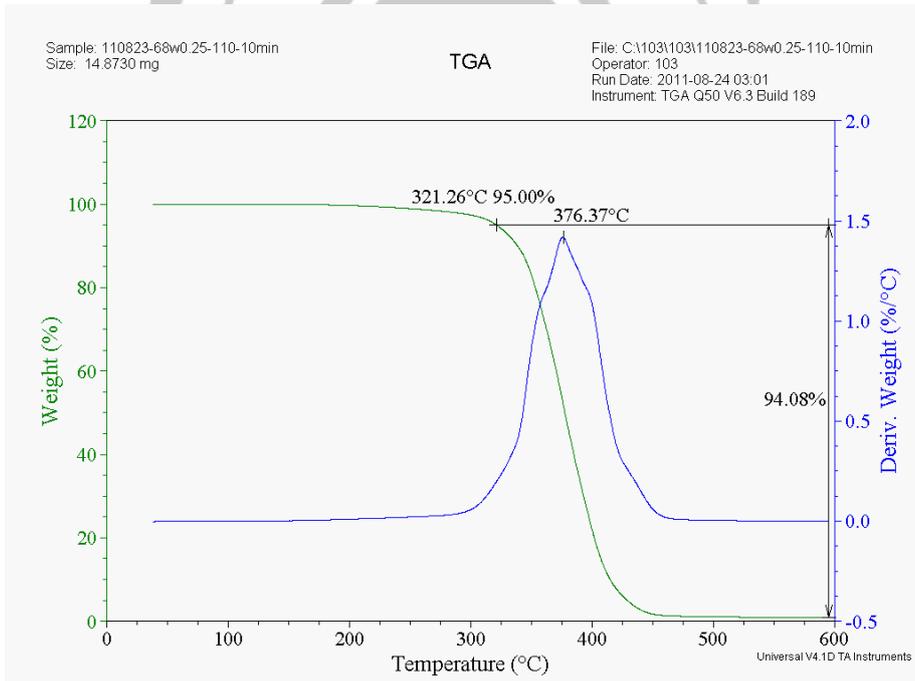


(d)

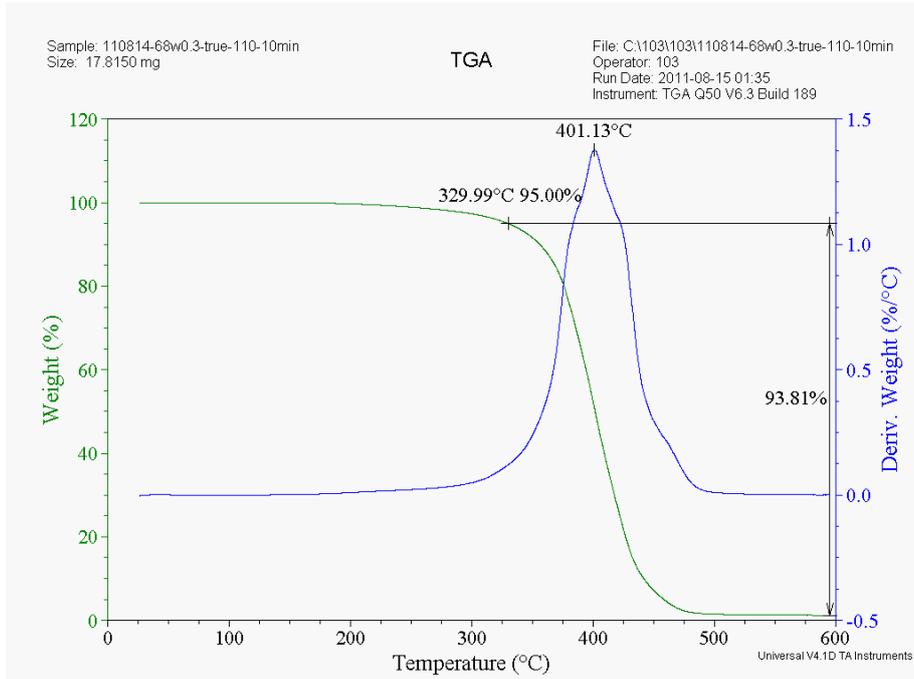
圖 4-15(a)~(d) 改變光起始劑(Irgacure 250)含量，固定單體(D-1217)與寡聚物含量之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TGA 分析圖



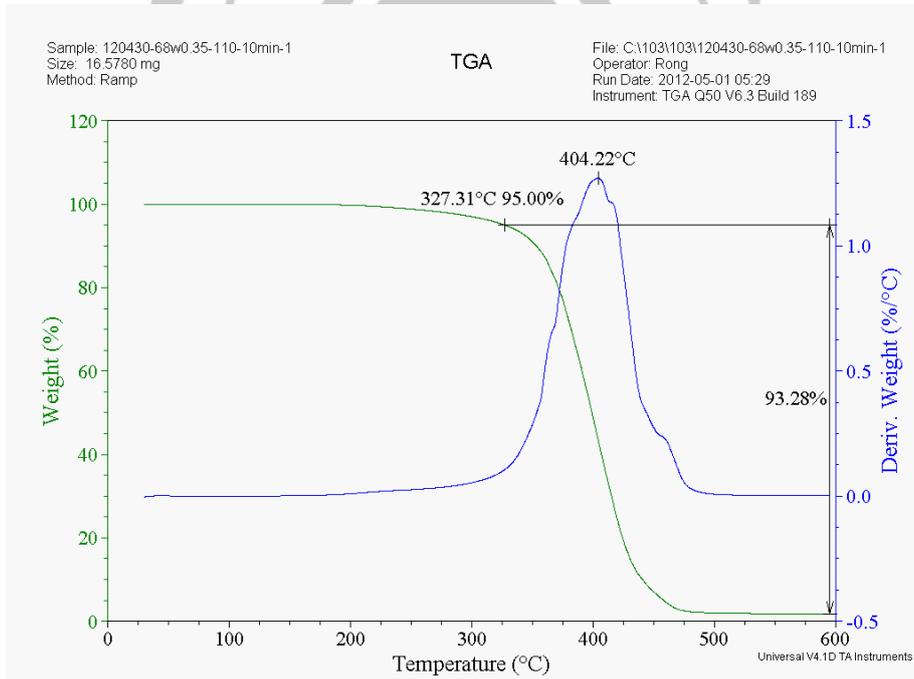
(e)



(f)



(g)



(h)

圖 4-16(e)~(h) 改變光起始劑(Irgacure 250)含量，固定單體(D-669)與寡聚物含量之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TGA 分析圖

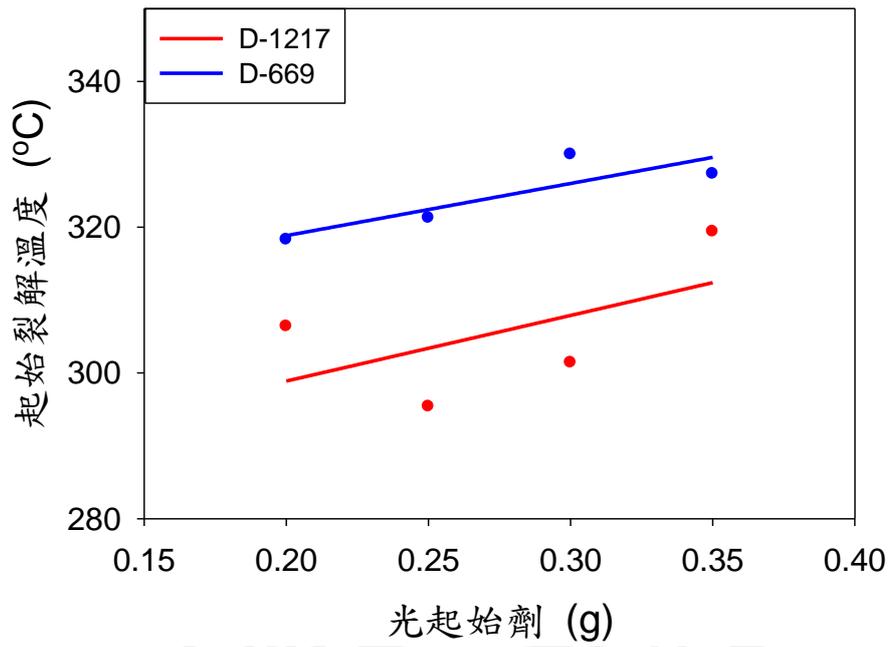
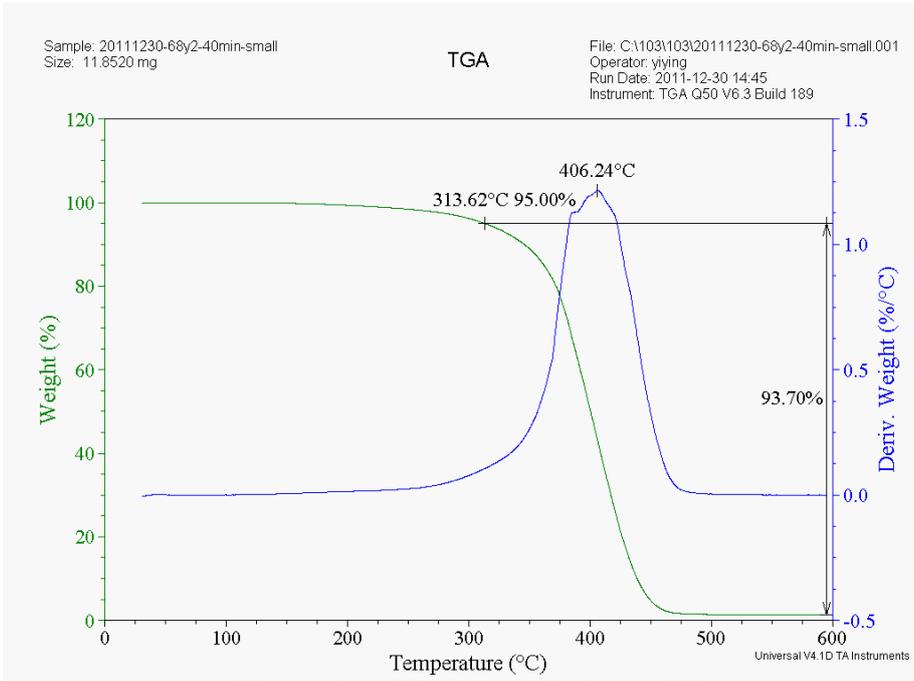
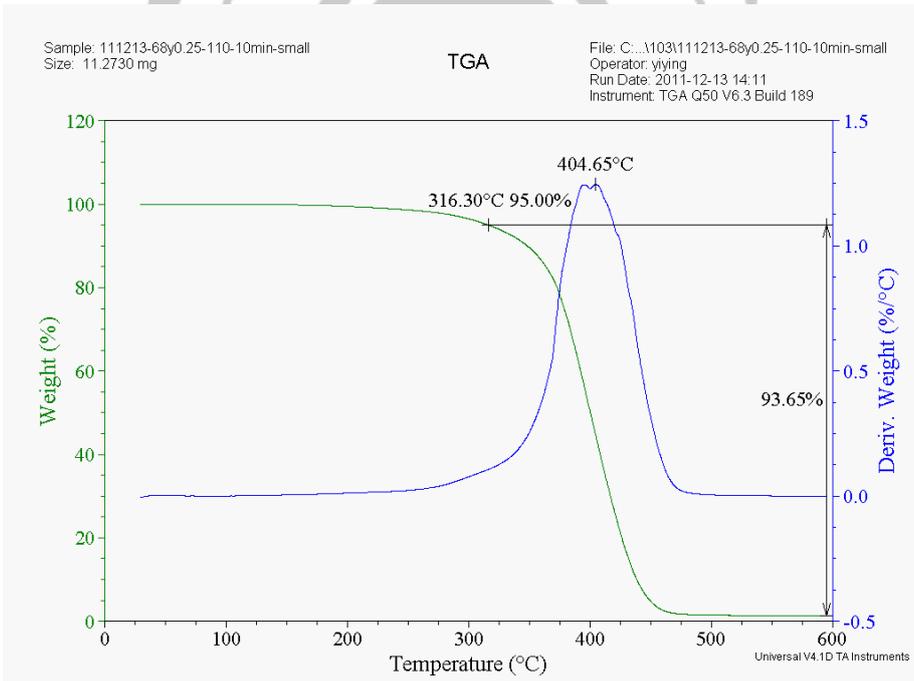


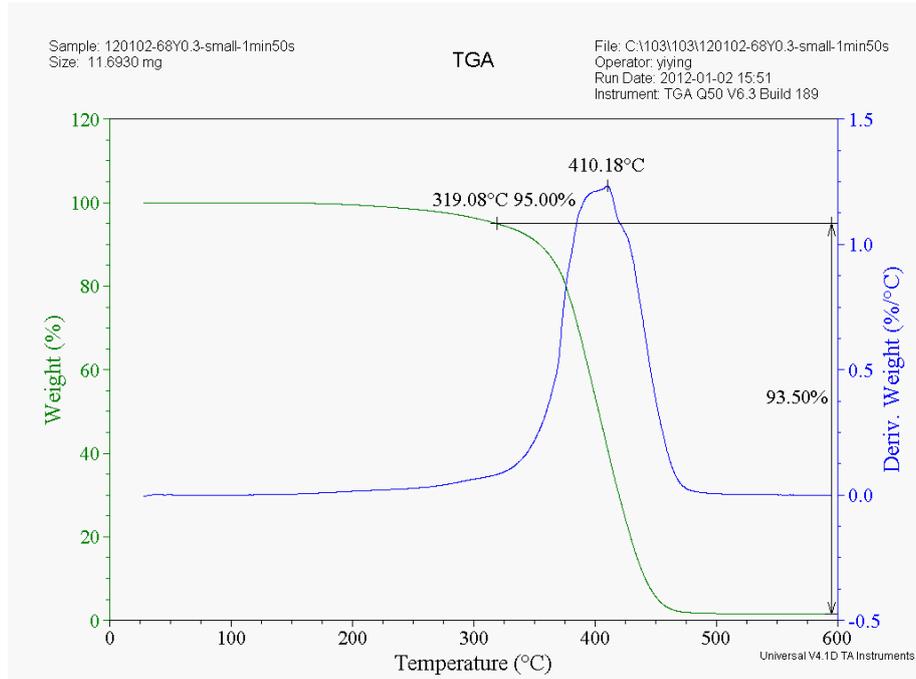
圖 4-17 固定單體和寡聚物的量為 3.0 g 和 6.8 g 時，起始裂解溫度隨光起始劑(Irgacure 250)的量之變化趨勢圖



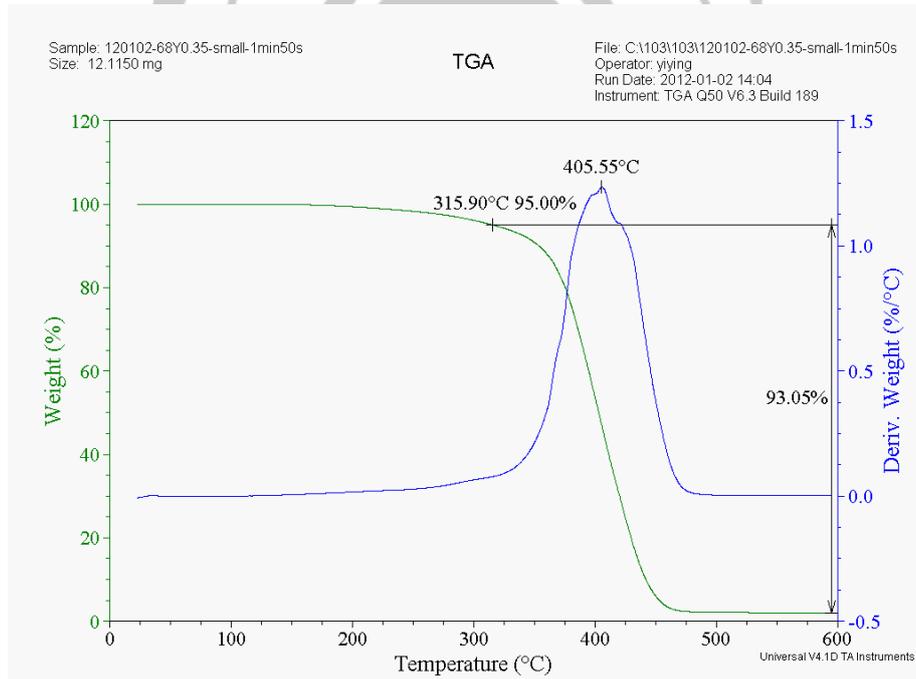
(i)



(j)

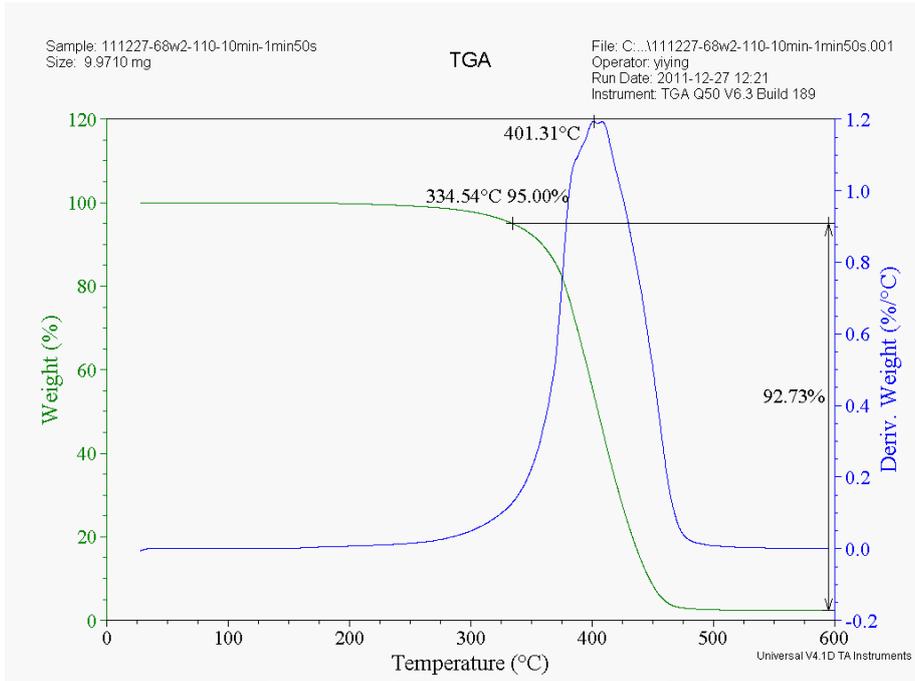


(k)

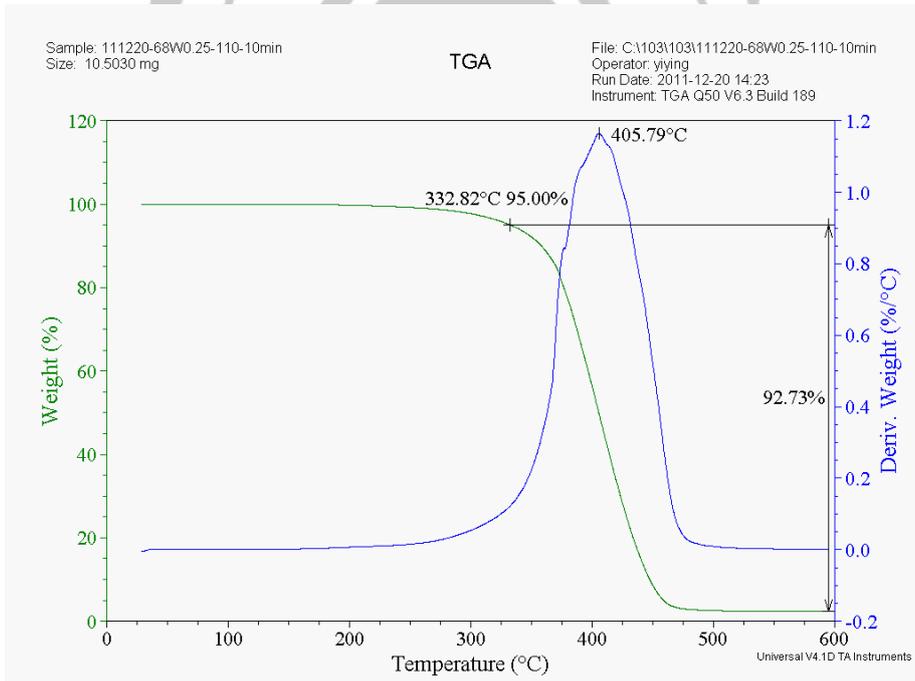


(l)

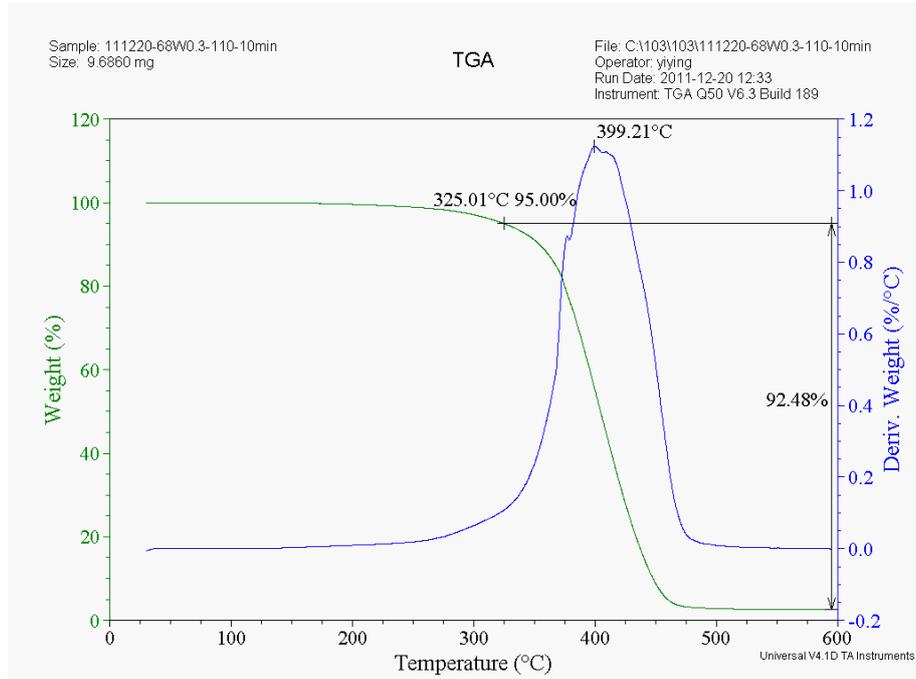
圖 4-18(i)~(l) 改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，固定單體(D-1217)與寡聚物含量之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TGA 分析圖



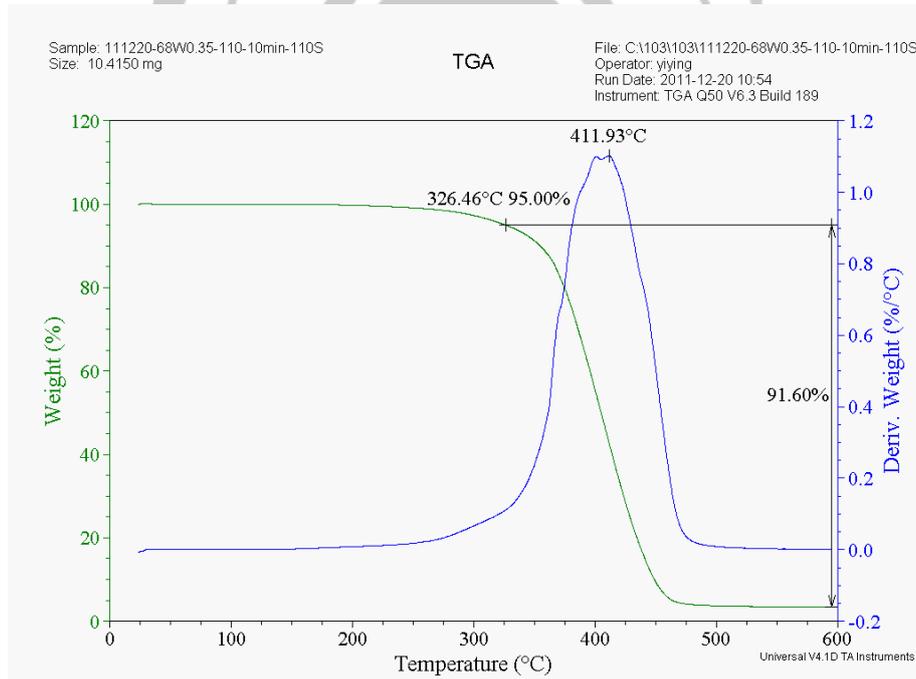
(m)



(n)



(o)



(p)

圖 4-19(m)~(p) 改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，固定單體(D-669)與寡聚物含量之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TGA 分析圖

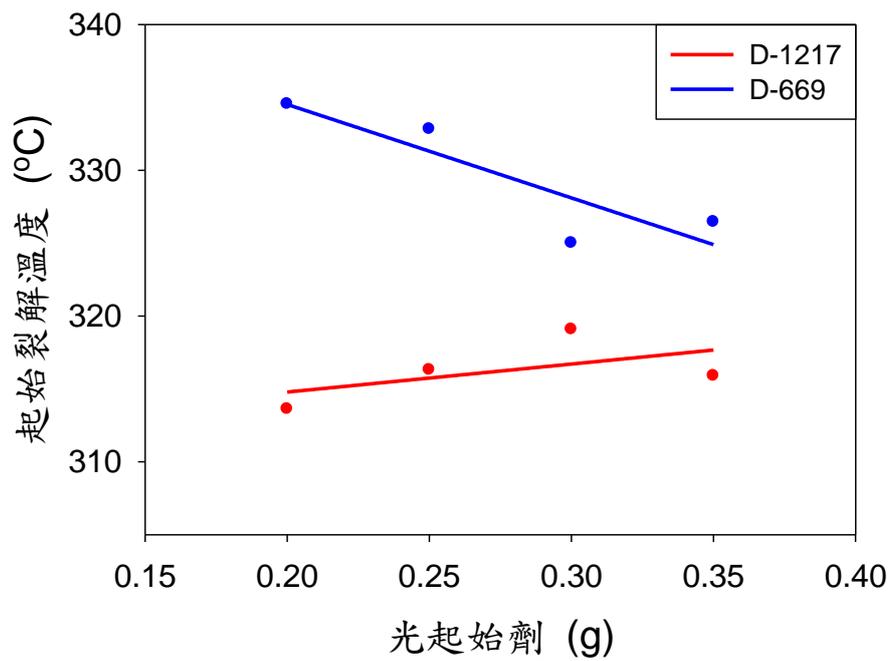


圖 4-20 固定單體和寡聚物的量分別為 3.0 g 和 6.8 g 時，起始裂解溫度隨光起始劑(Chivacure 1176)的量之變化趨勢圖

## 4-3 熱機械分析儀(TMA)分析

### 4-3-1 改變寡聚物和單體含量之 TMA 分析

圖 4-21(A)~(D)為固定光起始劑(Irgacure 250)比例，改變單體(D-1217)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂；圖 4-22(E)~(H)為固定光起始劑(Irgacure 250)比例，改變單體(D-669)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂，由 TMA 分析所測得的結果，從分析圖上可得到玻璃轉化溫度以及熱膨脹係數。

從圖 4-23 可看到隨著單體的增加，含單體(D-1217)的樹脂之玻璃轉化溫度逐漸變大；而含單體(D-669)的樹脂之玻璃轉化溫度會逐漸變小。

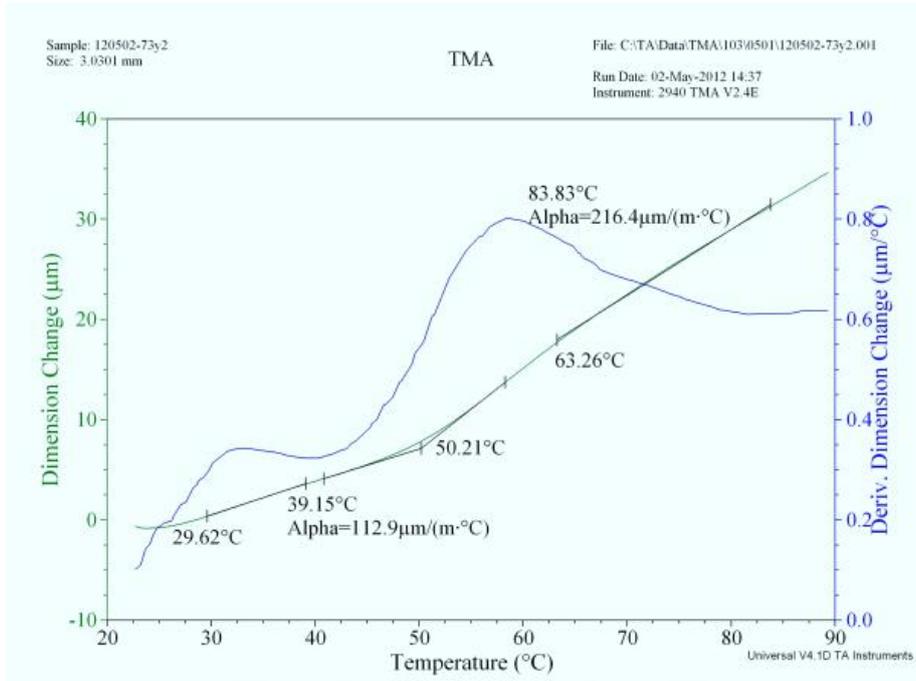
從圖 4-24 可看到隨著單體的增加，含單體(D-1217)的樹脂會因為支鏈而使得分子鏈之間空隙較大，故熱膨脹係數逐漸變大；而隨著單體(D-669)的增加，分子鏈所形成的結構會較緊密，故熱膨脹係數逐漸變小。

圖 4-25(I)~(L)為固定光起始劑(Chivacure 1176)比例，改變單體(D-1217)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂；圖 4-26(M)~(P)為固定光起始劑(Chivacure 1176)比例，改變單體(D-669)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂，由 TMA 分析所測得的結果。

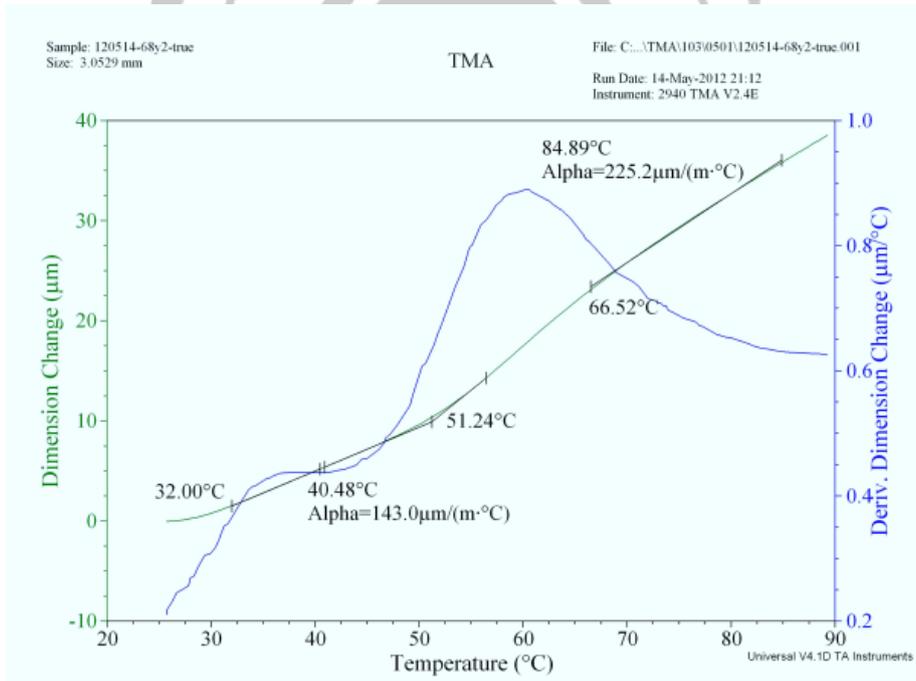
從圖 4-27 可看到隨著單體的增加，含單體(D-1217)的樹脂之玻璃轉化溫度逐漸變大；而含單體(D-669)的樹脂之玻璃轉化溫度會逐漸變小。

從圖 4-28 可看到隨著單體的增加，無論添加何種單體，熱膨脹係數皆逐漸變大。

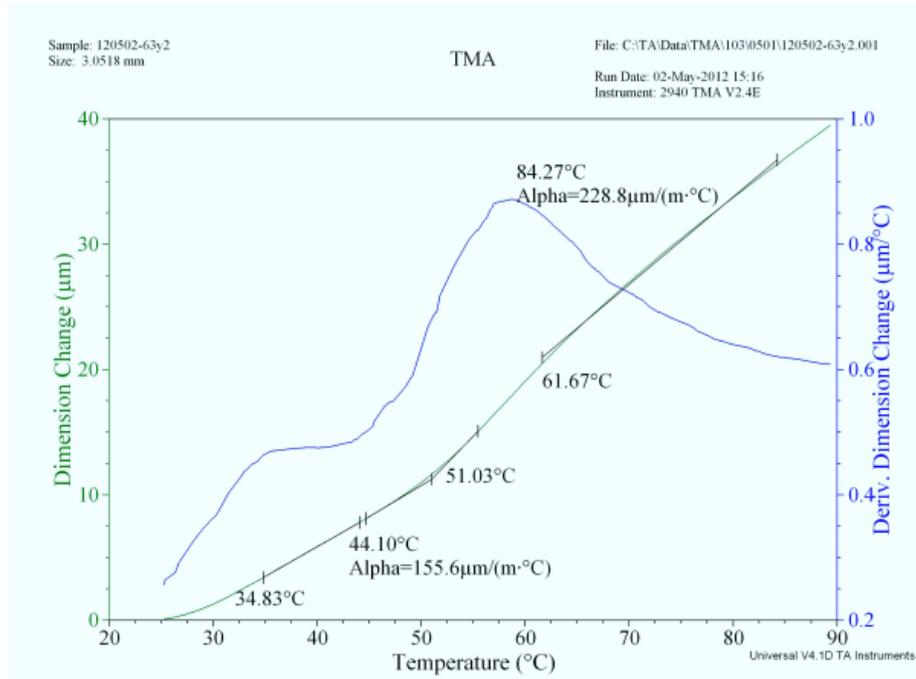




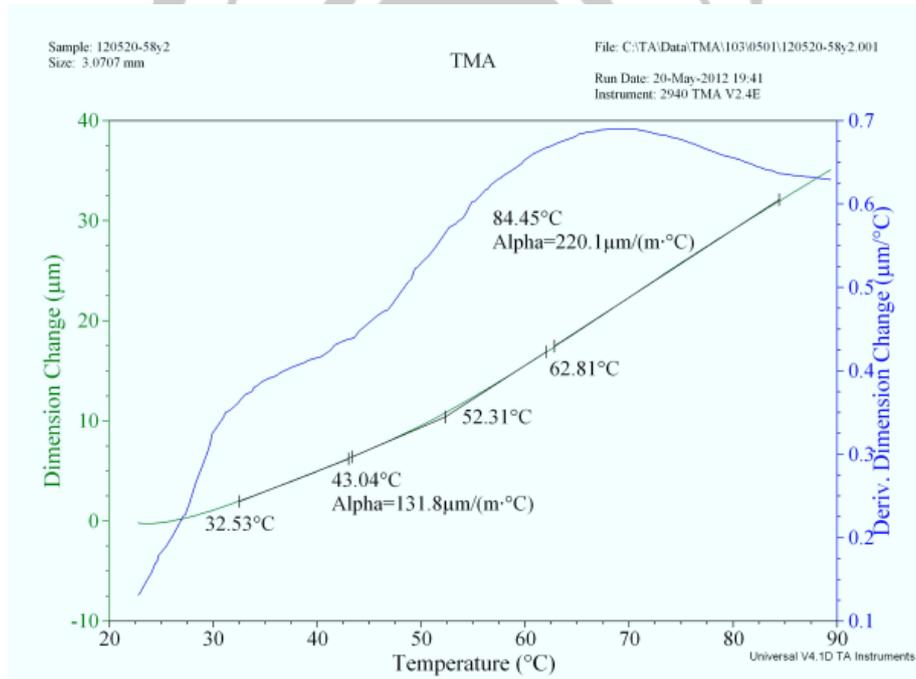
(A)



(B)

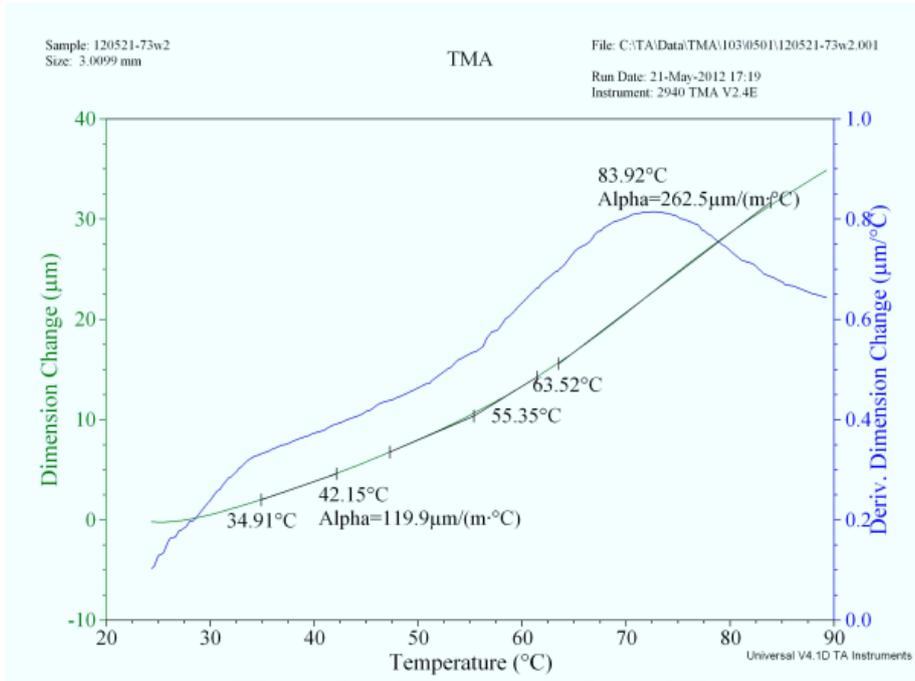


(C)

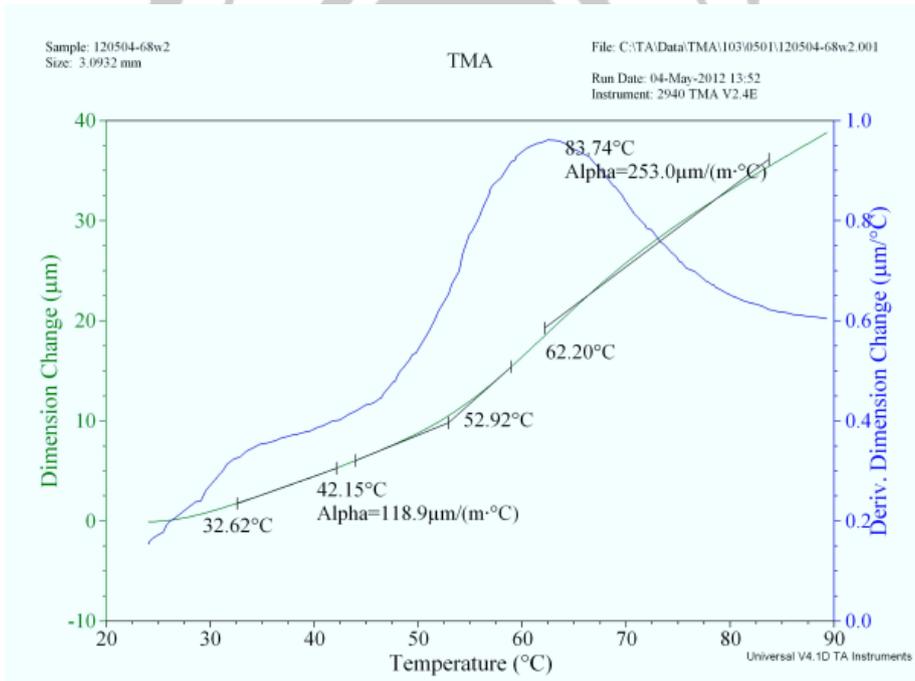


(D)

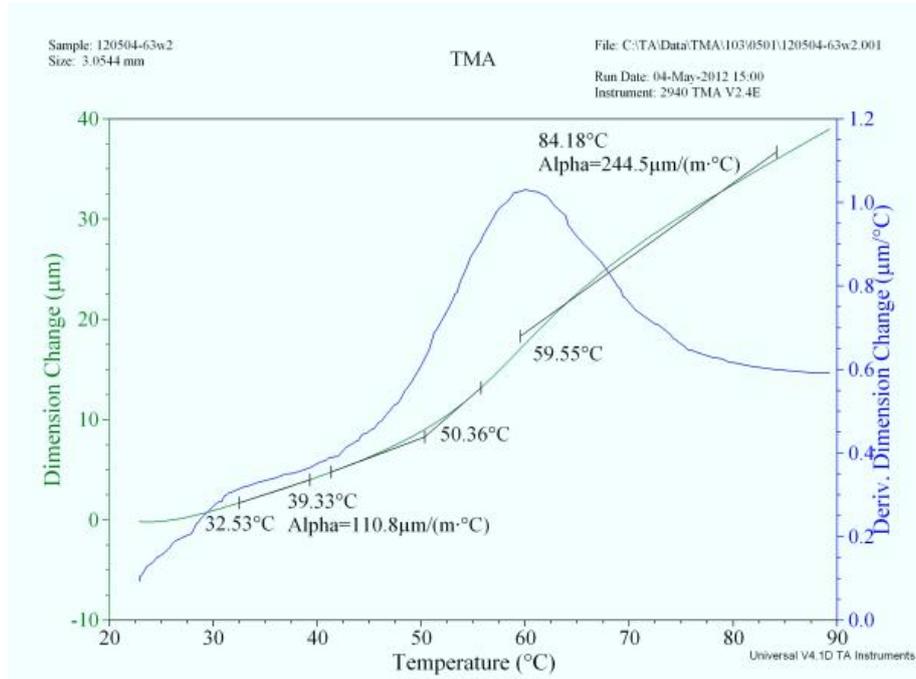
圖 4-21(A)~(D) 固定光起始劑(Irgacure 250)比例為 2 wt.%，而改變單體(D-1217)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TMA 圖



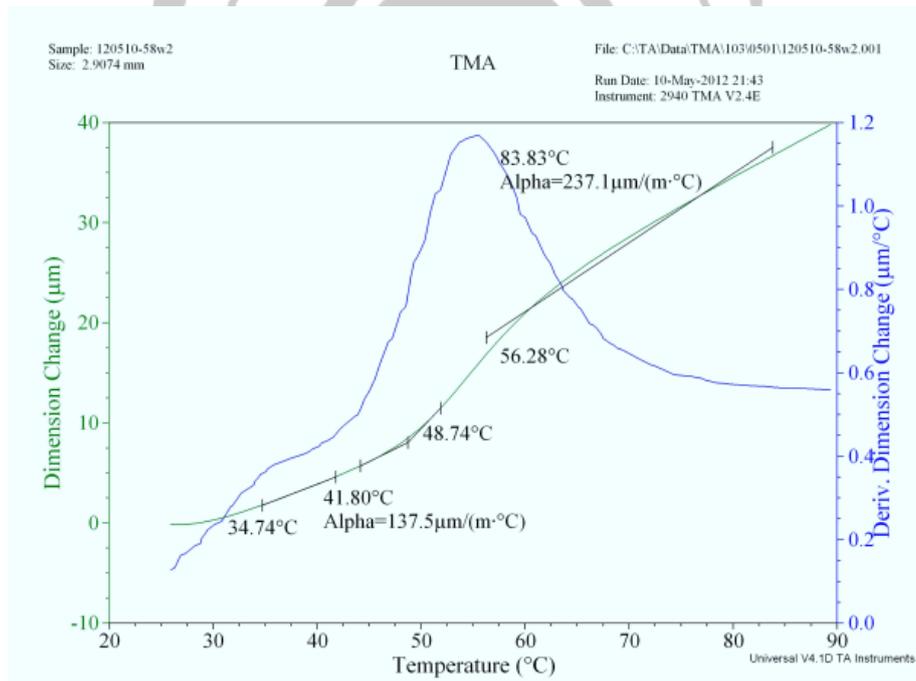
(E)



(F)



(G)



(H)

圖 4-22(E)~(H) 固定光起始劑(Irgacure 250)比例為 2 wt.%，而改變單體(D-669)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TMA 圖

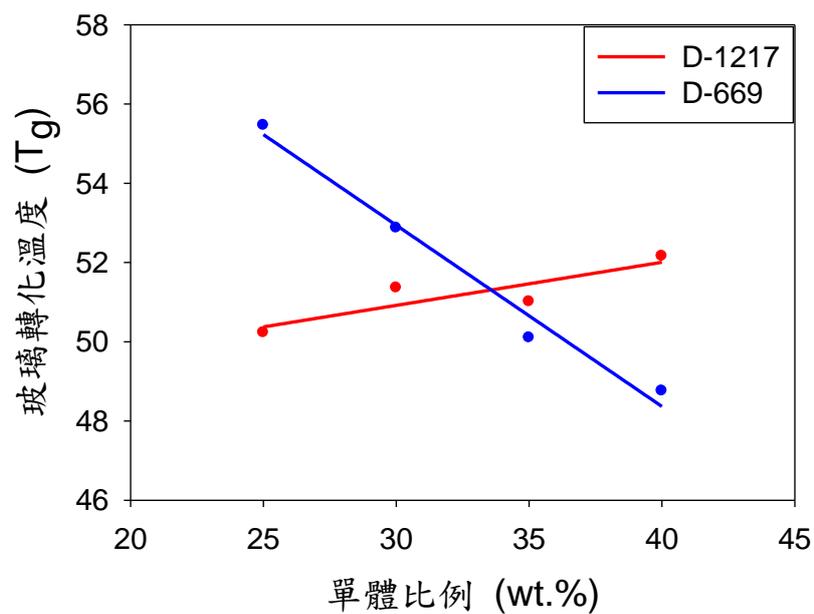


圖 4-23 固定光起始劑(Irgacure 250)的比例為 2 wt.% 之下，玻璃轉化溫度隨單體比例之變化趨勢圖

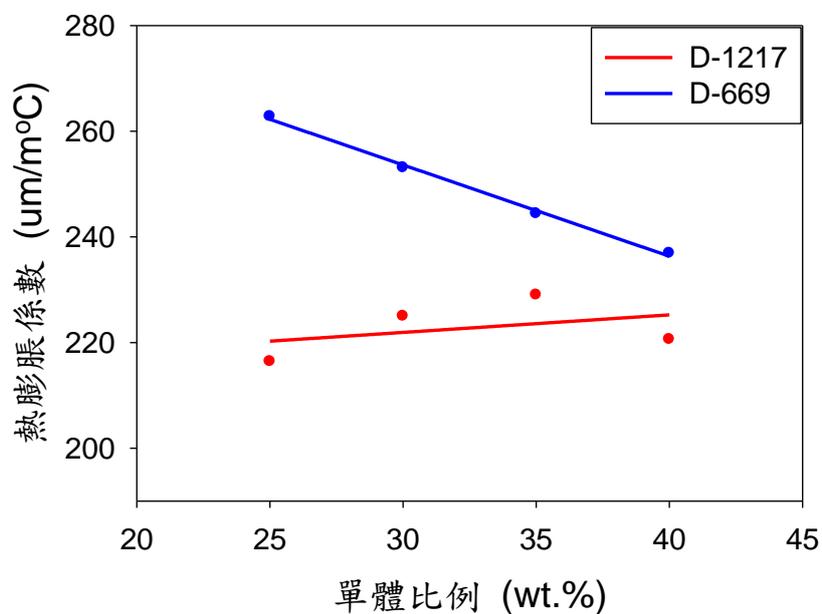
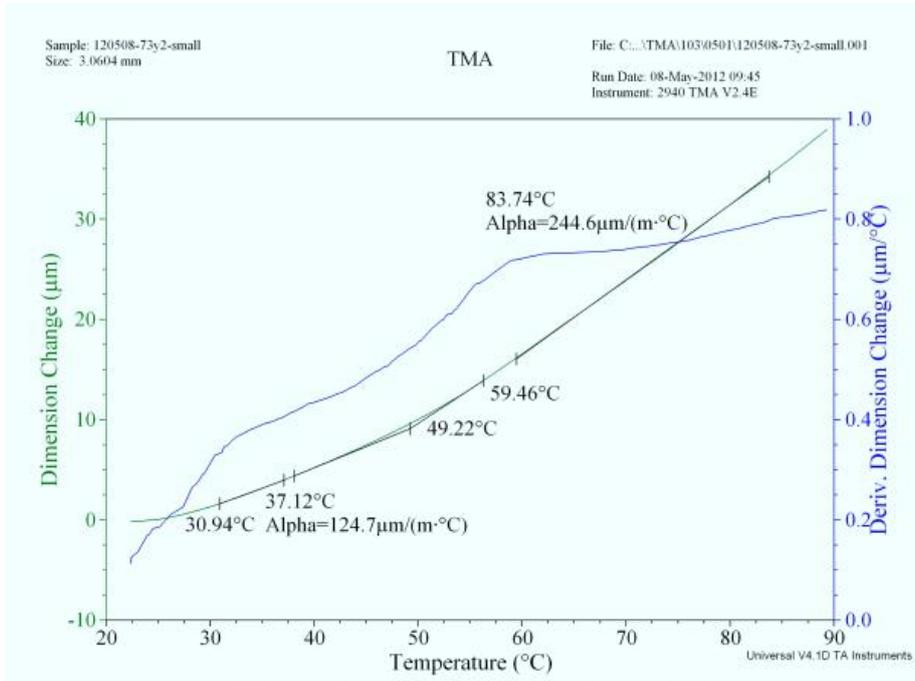
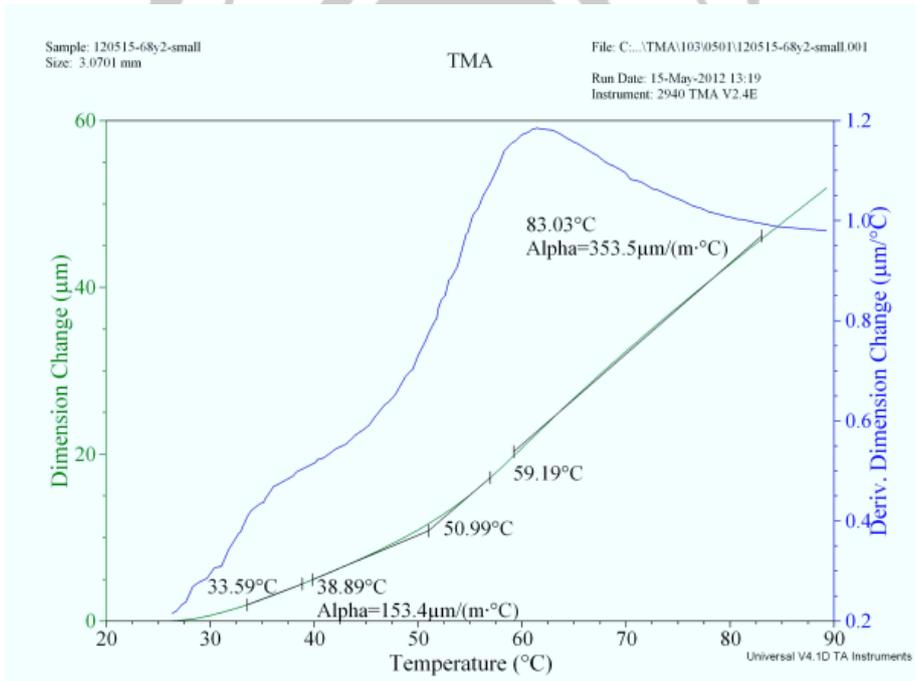


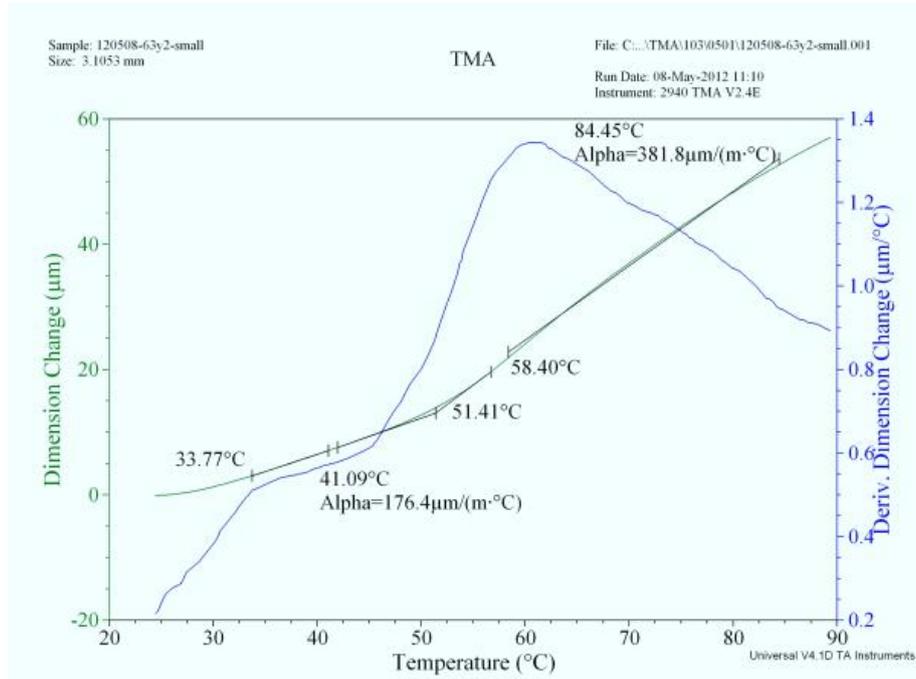
圖 4-24 固定光起始劑(Irgacure 250)的比例為 2 wt.% 之下，熱膨脹係數隨單體比例之變化趨勢圖



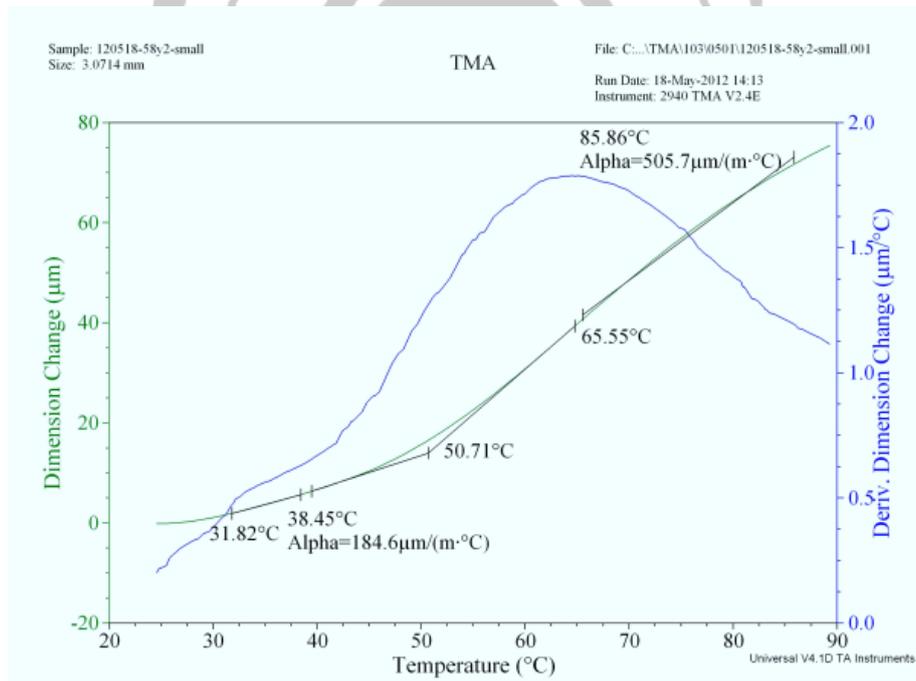
(I)



(J)



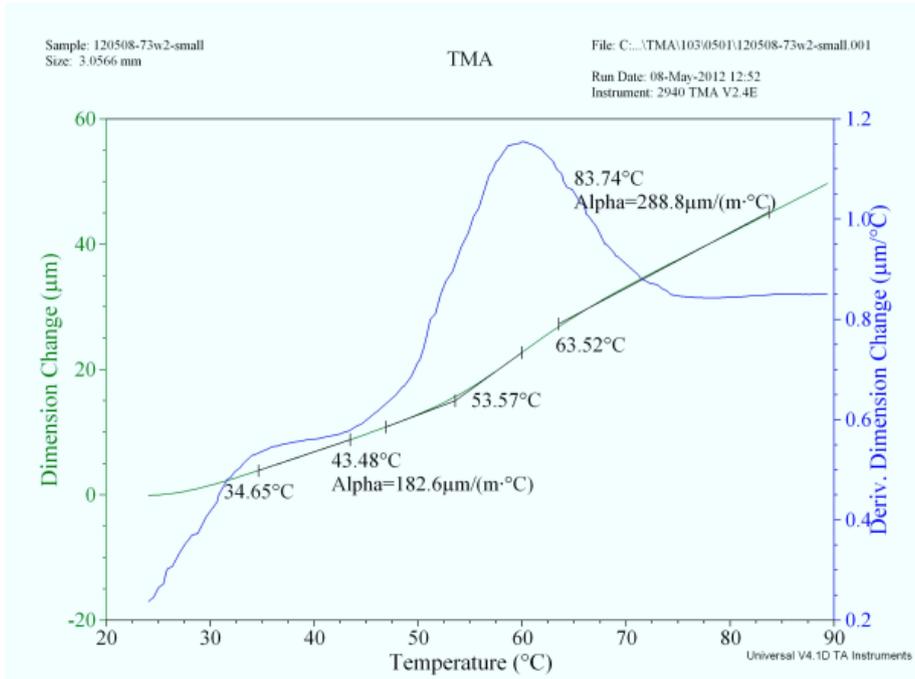
(K)



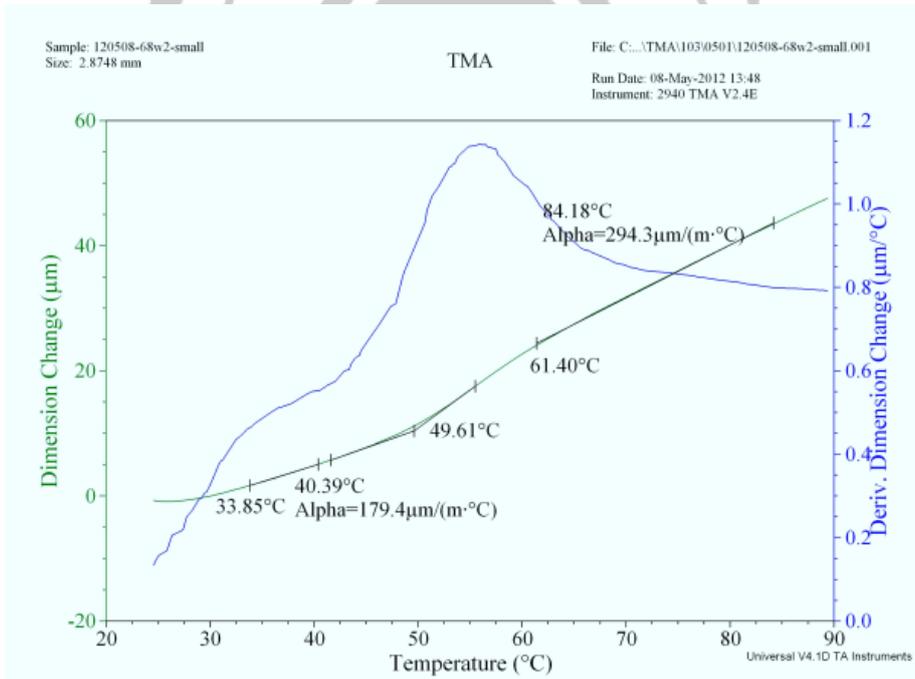
(L)

圖 4-25(I)~(L) 固定光起始劑(Chivacure 1176)比例為 2 wt.%，而改變單體(D-1217)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TMA

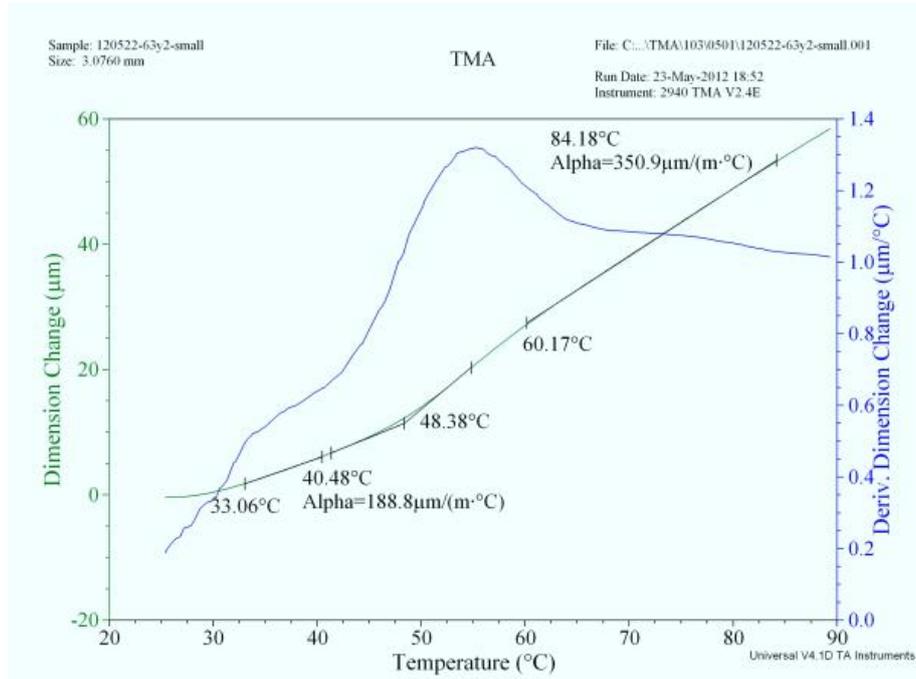
圖



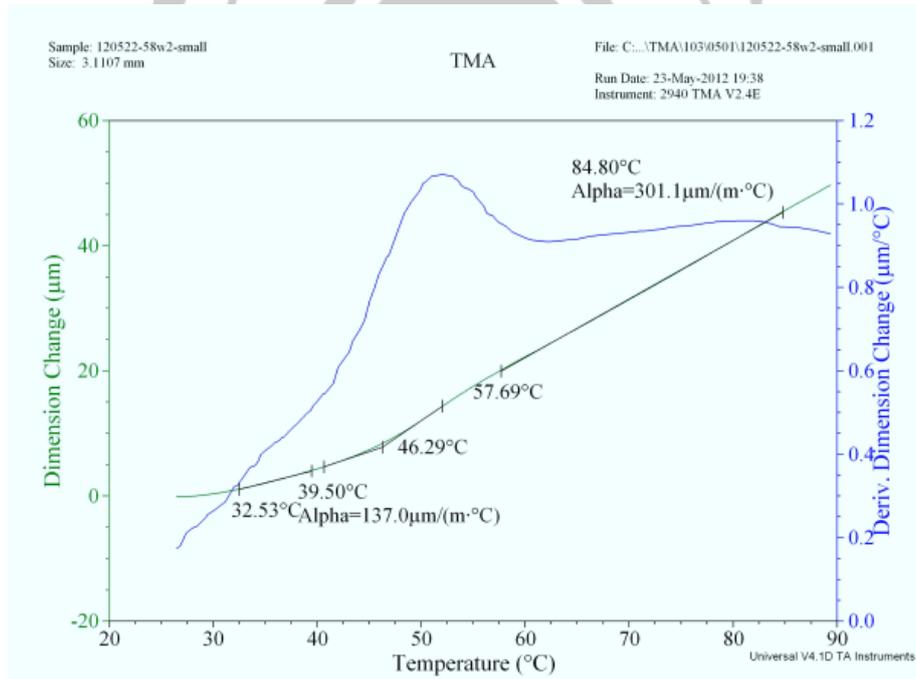
(M)



(N)



(O)



(P)

圖 4-26(M)~(P) 固定光起始劑(Chivacure 1176)比例為 2 wt.%，而改變單體(D-669)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TMA

圖

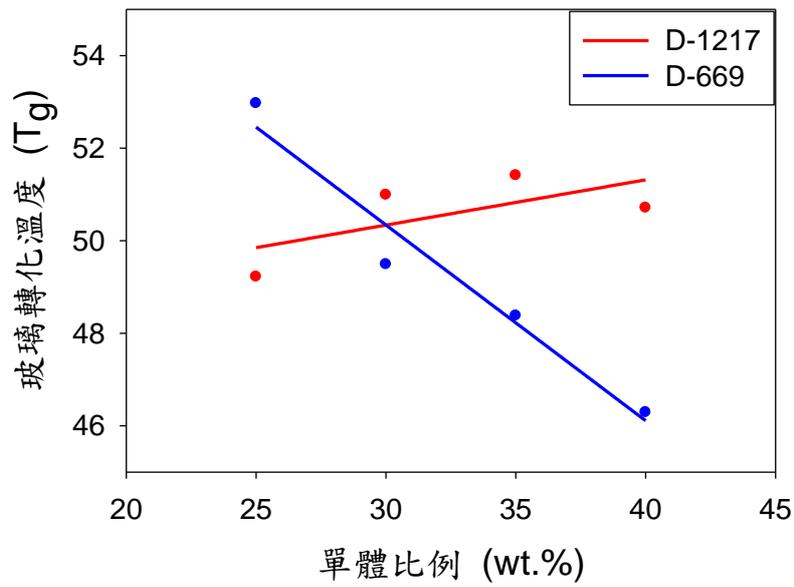


圖 4-27 固定光起始劑(Chivacure 1176)的比例為 2 wt.% 之下，玻璃轉化溫度隨單體比例之變化趨勢圖

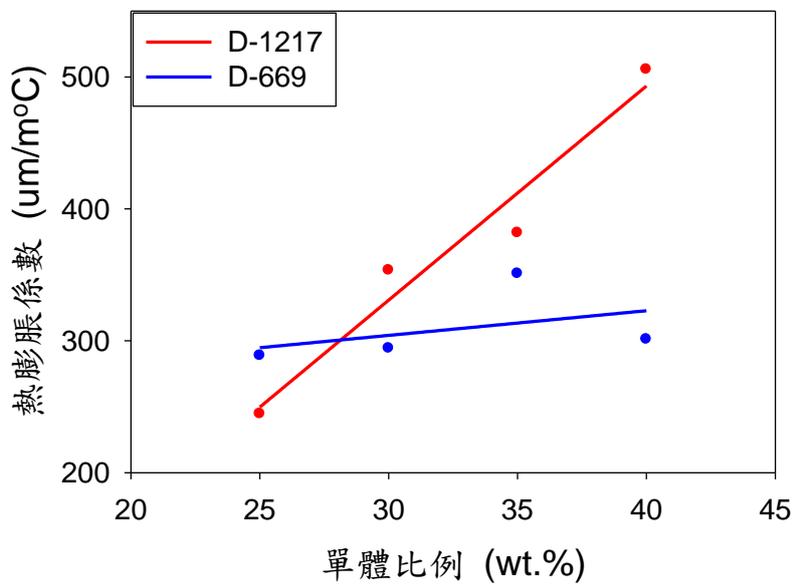


圖 4-28 固定光起始劑(Chivacure 1176)的比例為 2 wt.% 之下，熱膨脹係數隨單體比例之變化趨勢圖

### 4-3-2 改變光起始劑含量之 TMA 分析

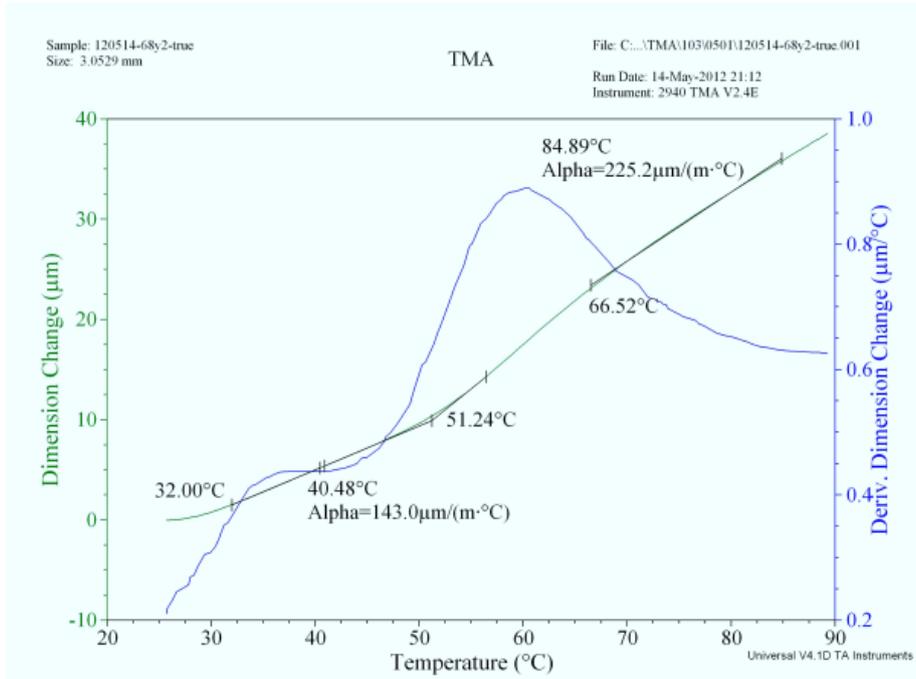
圖 4-29(a)~(d)為改變光起始劑(Irgacure 250)含量，固定單體(D-1217)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂；圖 4-30(e)~(h)為改變光起始劑(Irgacure 250)含量，固定單體(D-669)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，由 TMA 分析所測得的結果，從分析圖上可得到玻璃轉化溫度以及熱膨脹係數。

由圖 4-31 可看到隨著光起始劑添加越多，含單體(D-1217)的樹脂之玻璃轉化溫度逐漸上升；而含單體(D-669)的樹脂之玻璃轉化溫度逐漸下降。

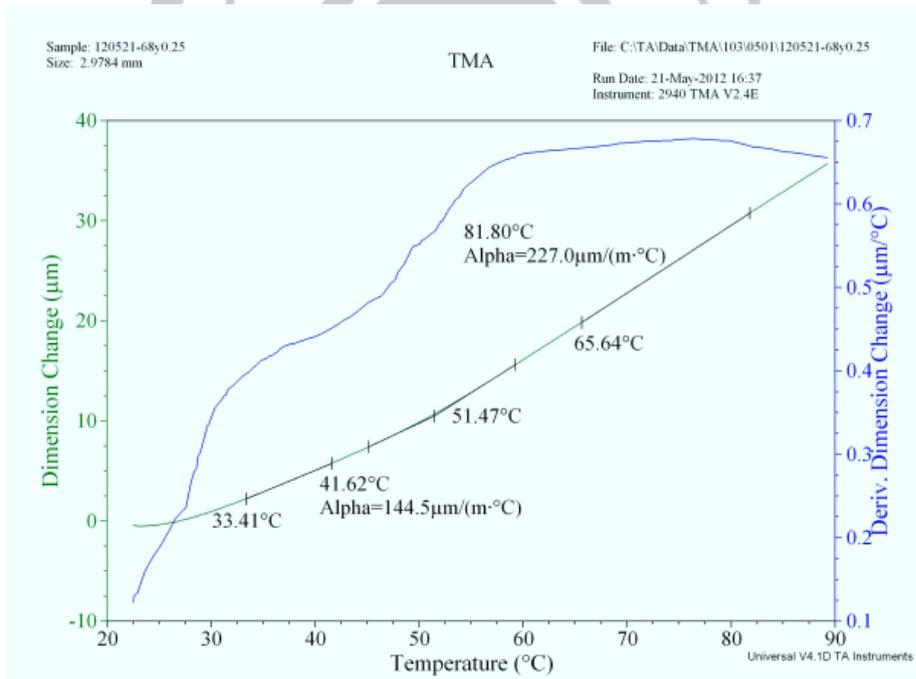
由圖 4-32 可看到隨著光起始劑添加越多，含單體(D-1217)的樹脂之熱膨脹係數逐漸變大；而含單體(D-669)的樹脂之熱膨脹係數逐漸變小。

圖 4-33(i)~(l)為改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，固定單體(D-1217)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂；圖 4-34(m)~(p)為改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，固定單體(D-669)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，由 TMA 分析所測得的結果。

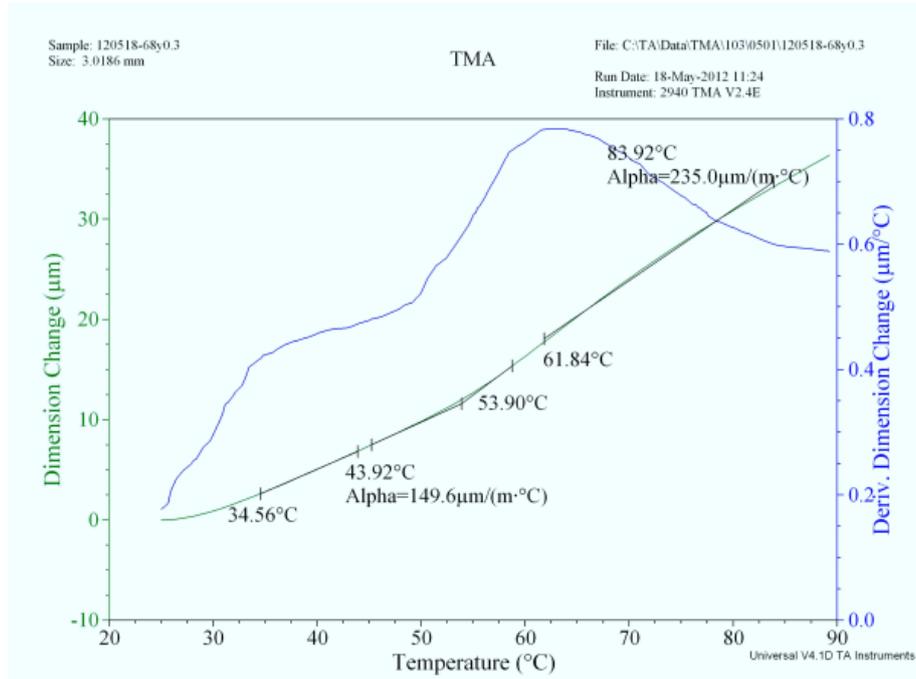
由圖 4-35、4-36 可看到隨著光起始劑的增加，無論添加何種單體，玻璃轉化溫度皆逐漸上升，而熱膨脹係數則逐漸下降。



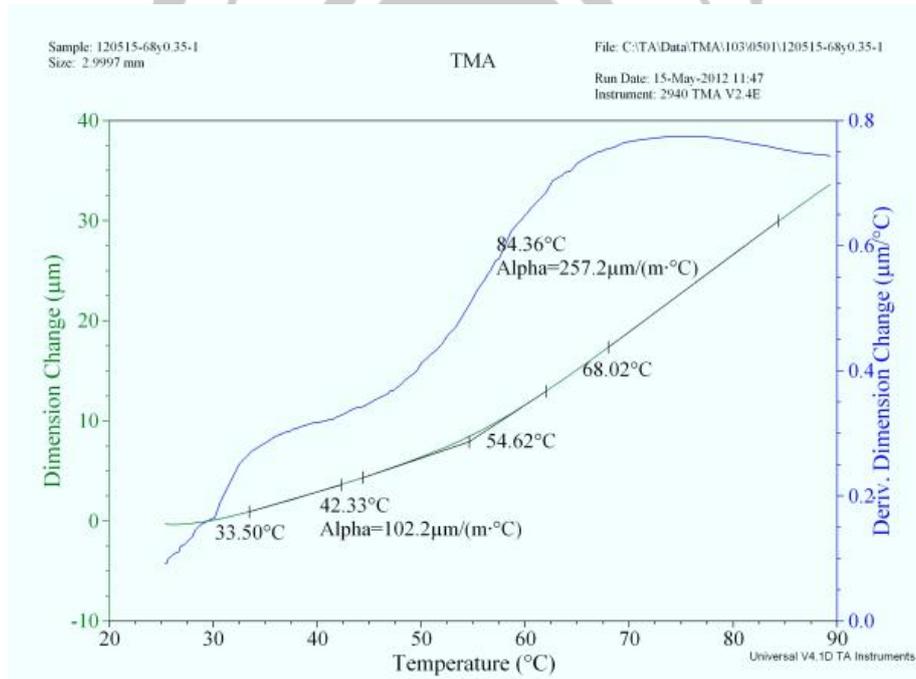
(a)



(b)

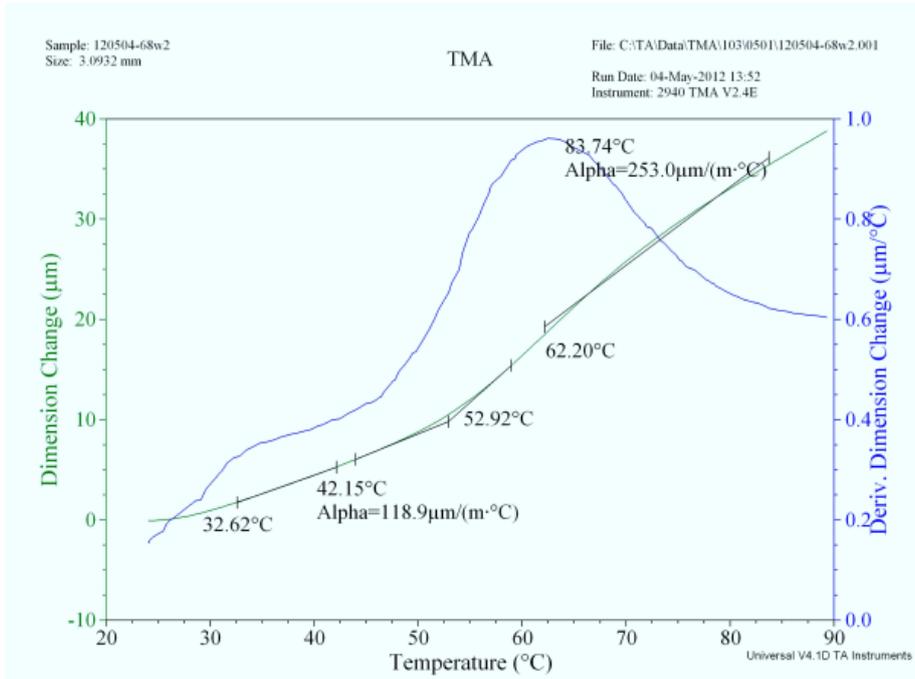


(c)

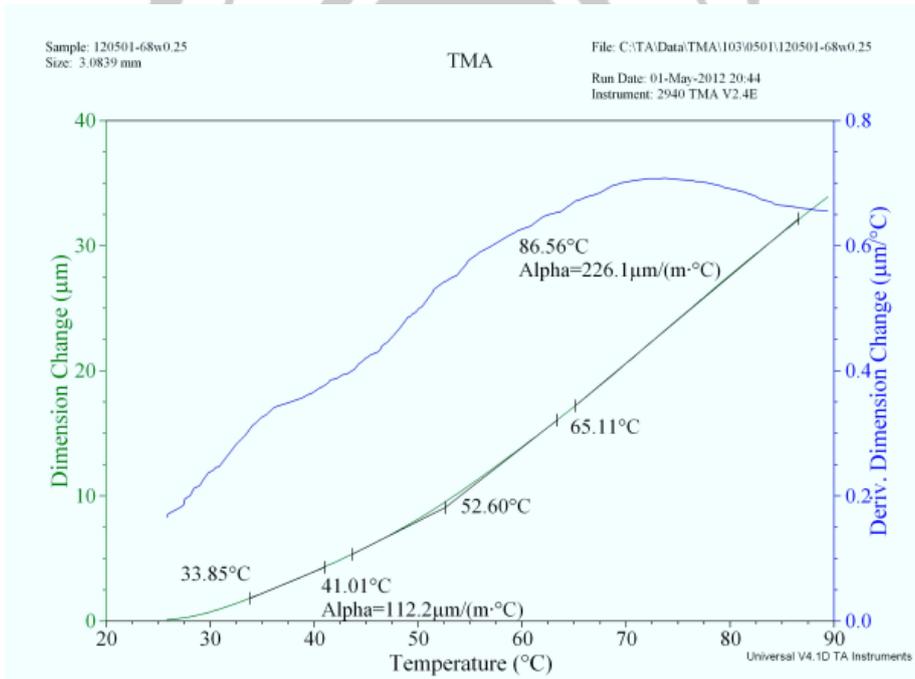


(d)

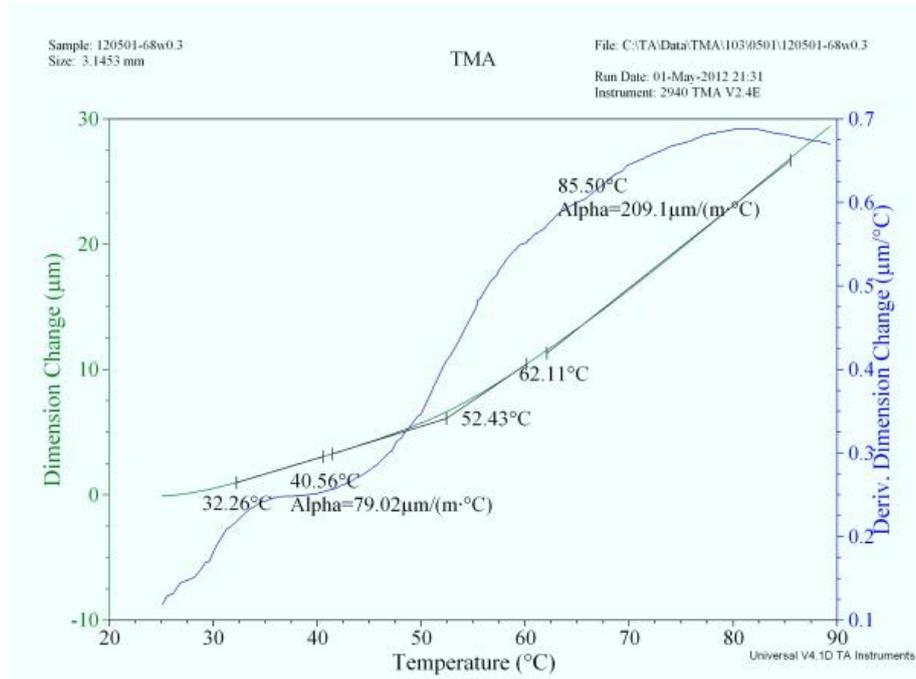
圖 4-29(a)~(d) 改變光起始劑(Irgacure 250)含量，固定單體(D-1217)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TMA 圖



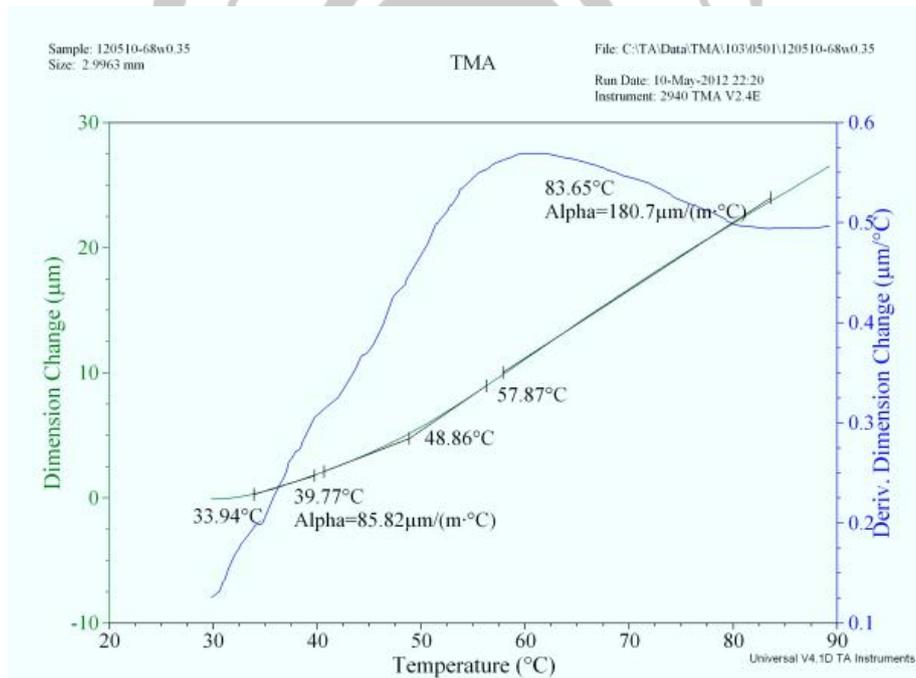
(e)



(f)



(g)



(h)

圖 4-30(e)~(h) 改變光起始劑(Irgacure 250)含量，固定單體(D-669)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TMA 圖

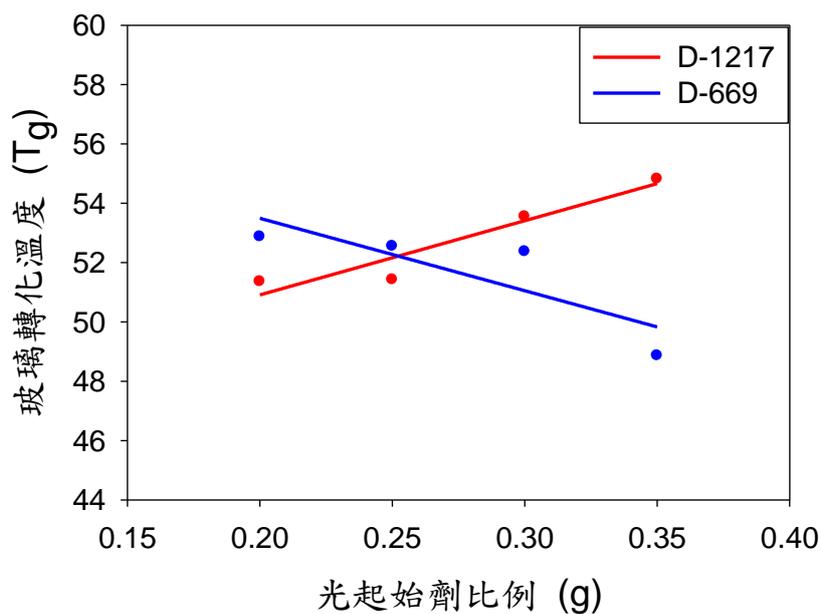


圖 4-31 固定單體和寡聚物的量分別為 3.0 g 和 6.8 g 時，玻璃轉化溫度隨光起始劑(Irgacure 250)的量之變化趨勢圖

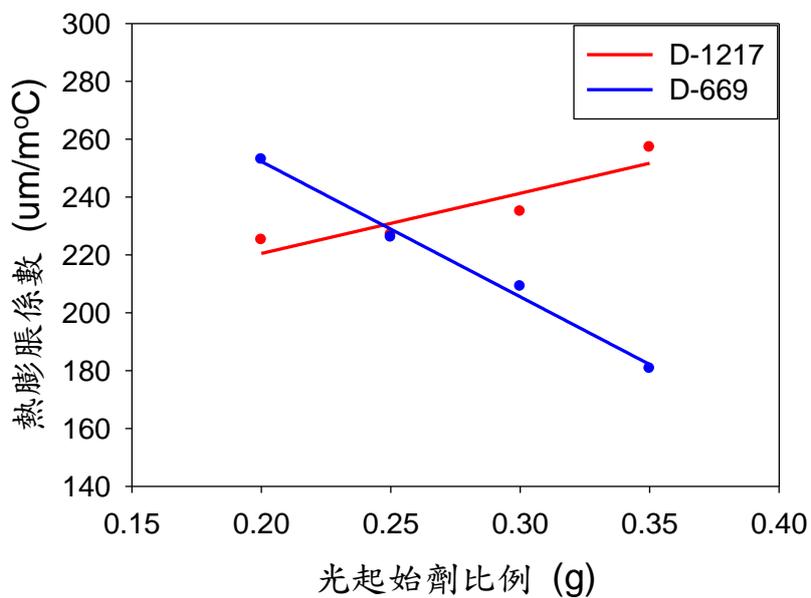
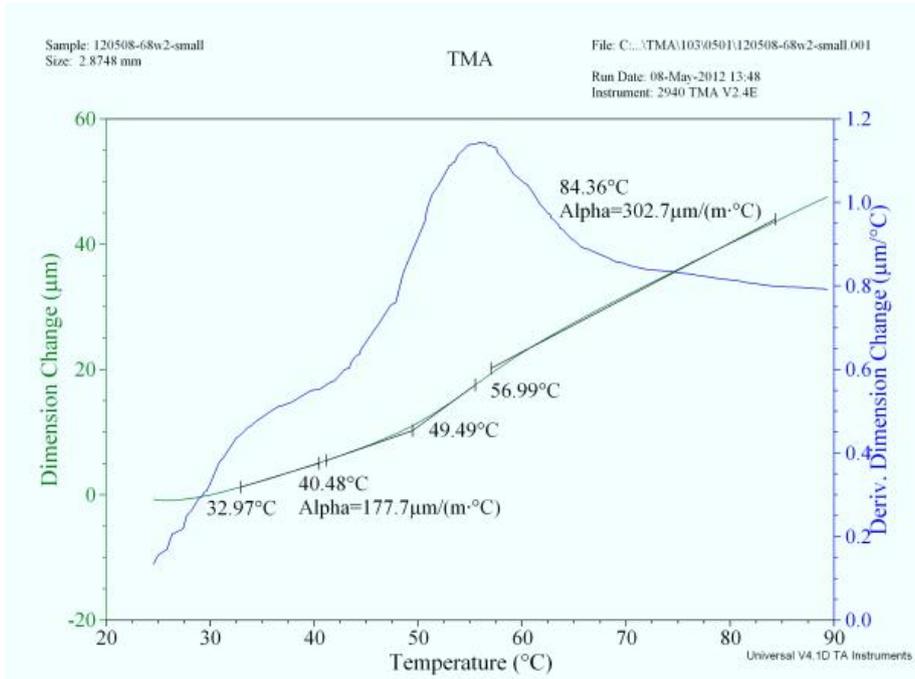
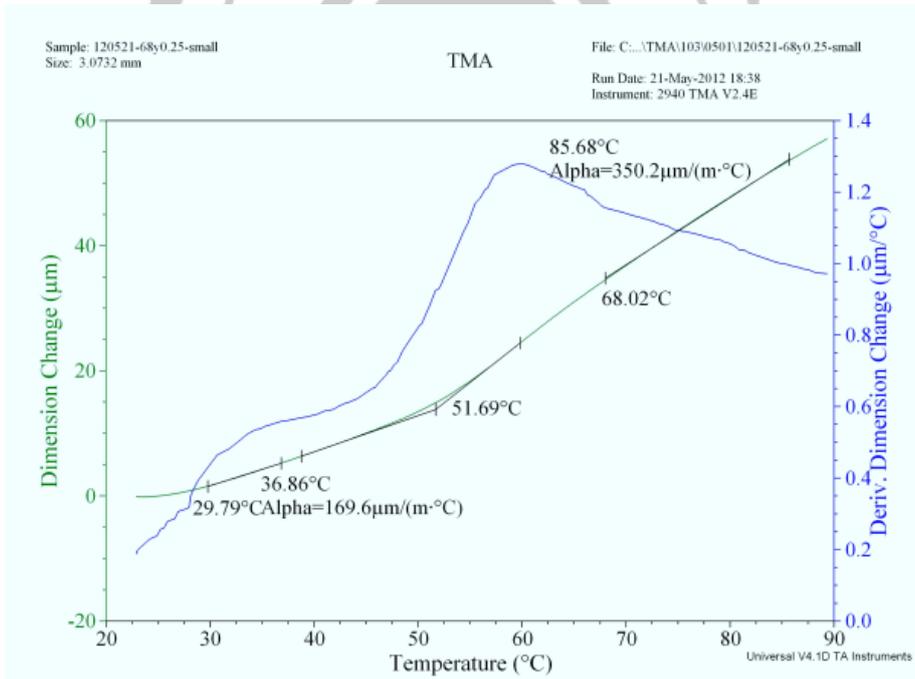


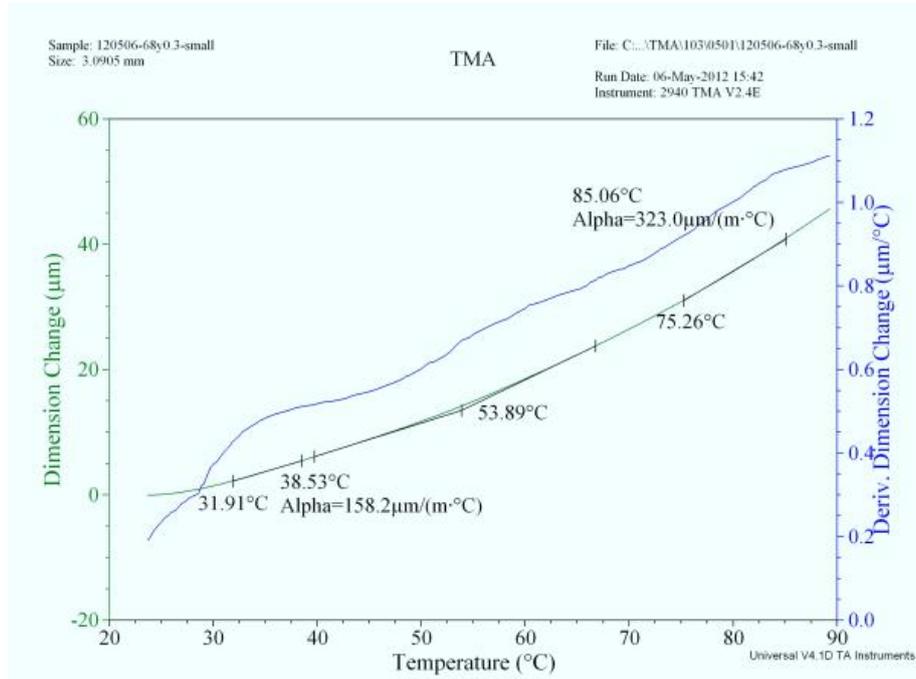
圖 4-32 固定單體和寡聚物的量分別為 3.0 g 和 6.8 g 時，熱膨脹係數隨光起始劑(Irgacure 250)的量之變化趨勢圖



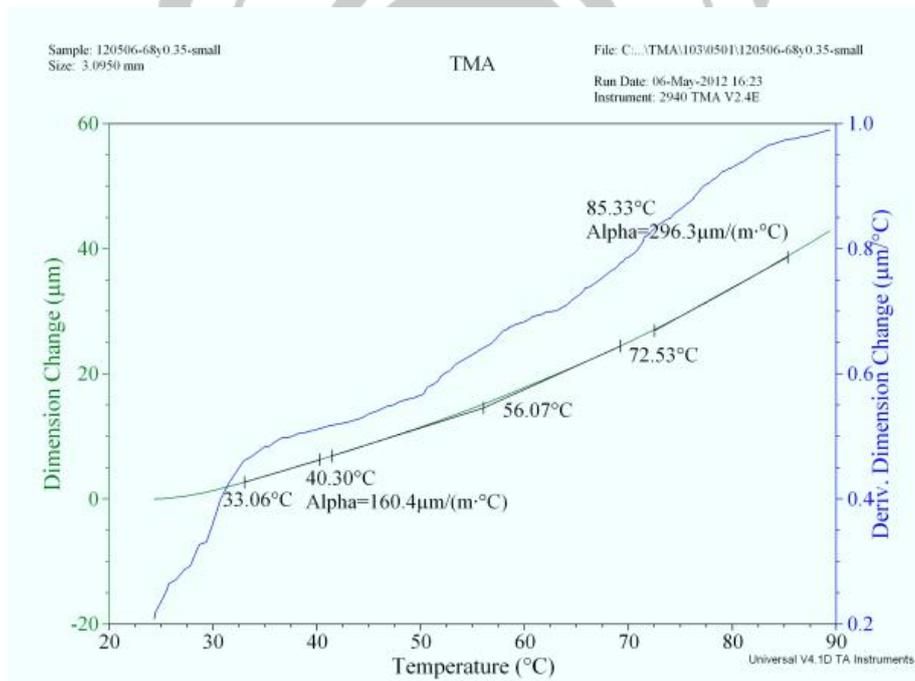
(i)



(j)

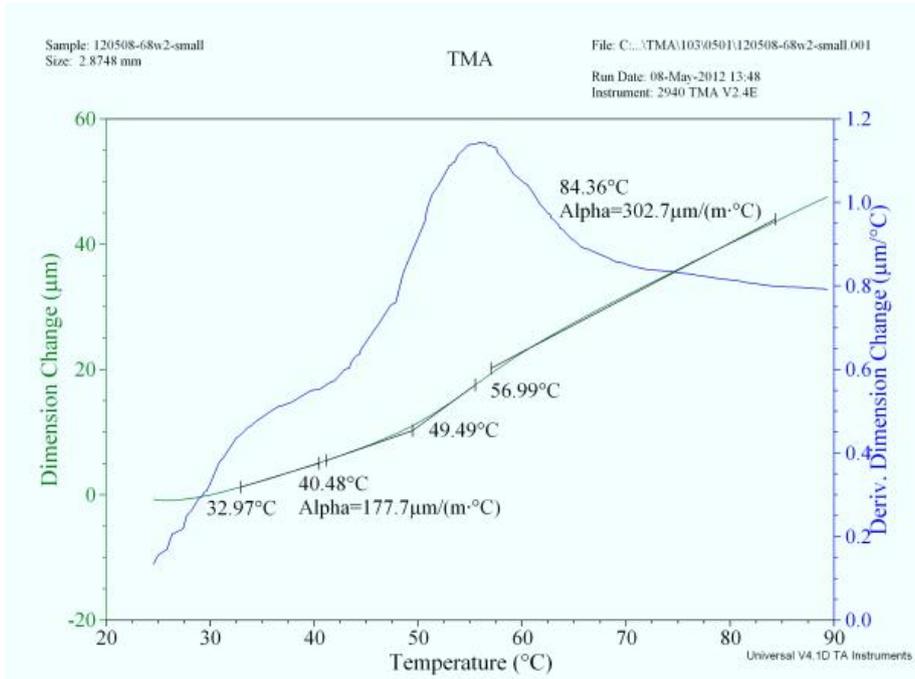


(k)

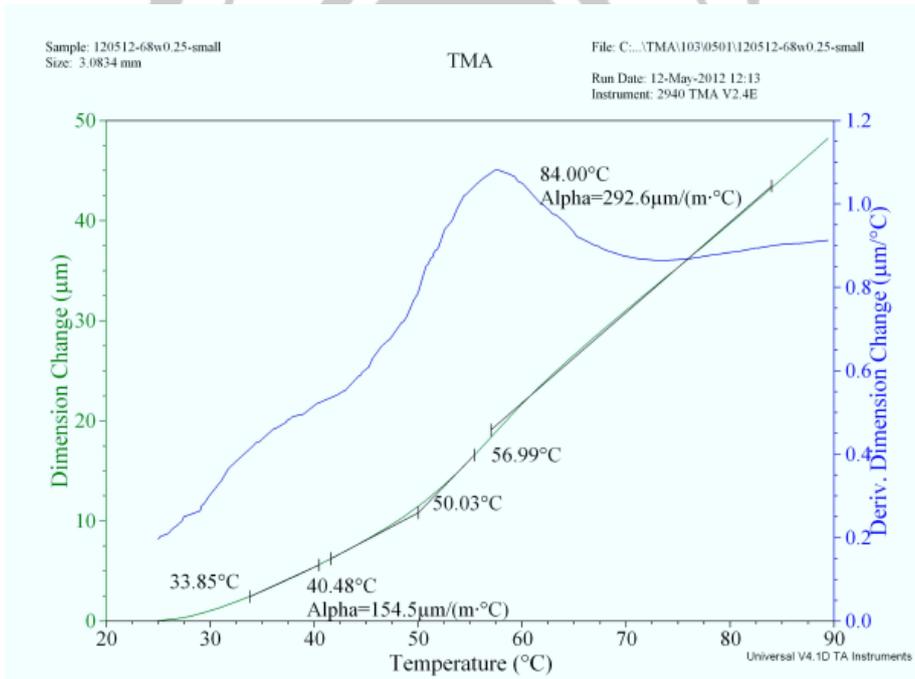


(l)

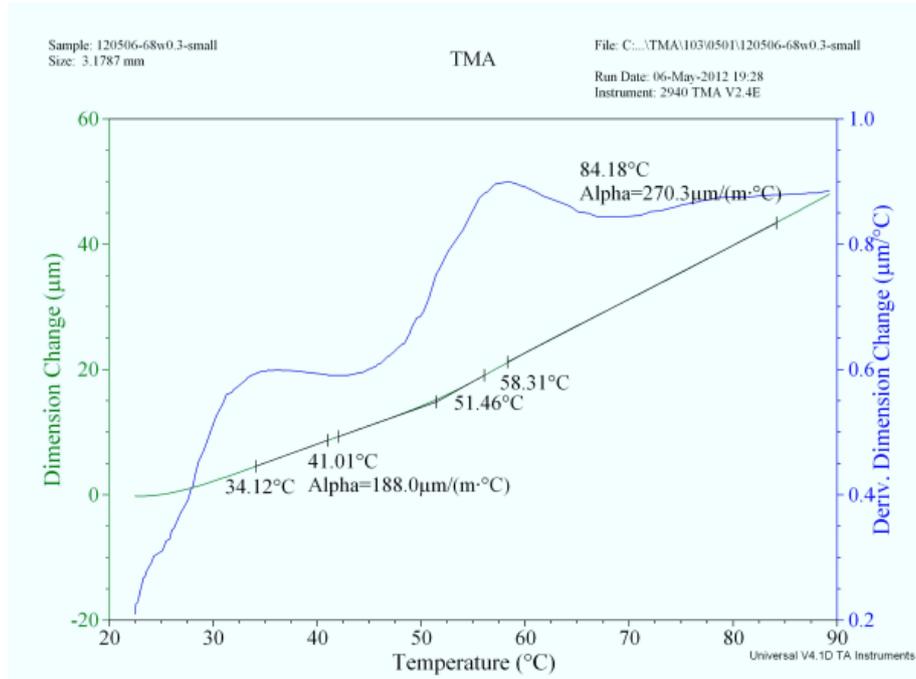
圖 4-33(i)~(l) 改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，固定單體(D-1217)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TMA 圖



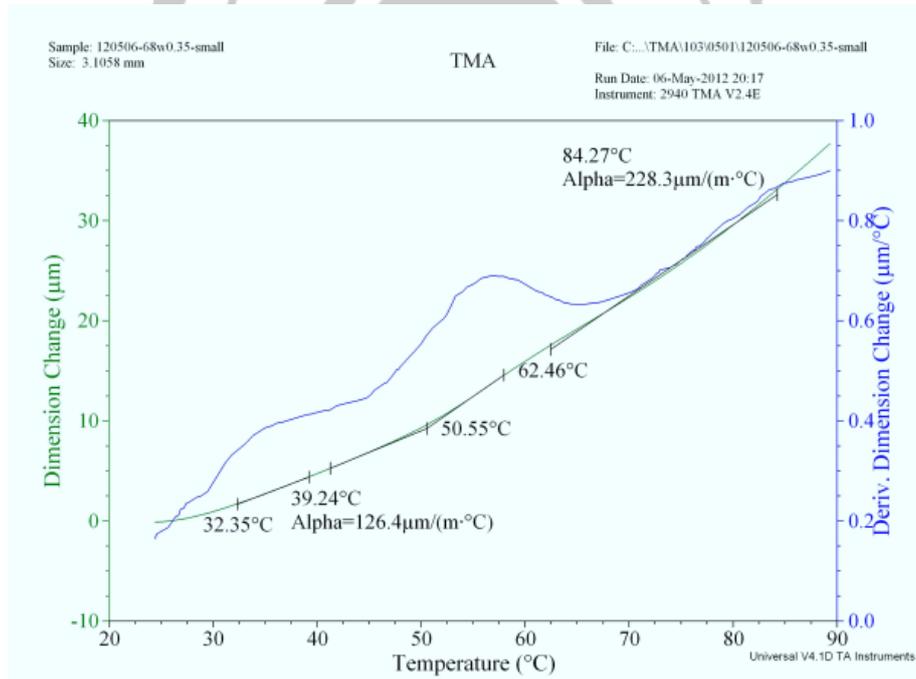
(m)



(n)



(o)



(p)

圖 4-34(m)~(p) 改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，固定單體(D-669)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，於固化後之 TMA 圖

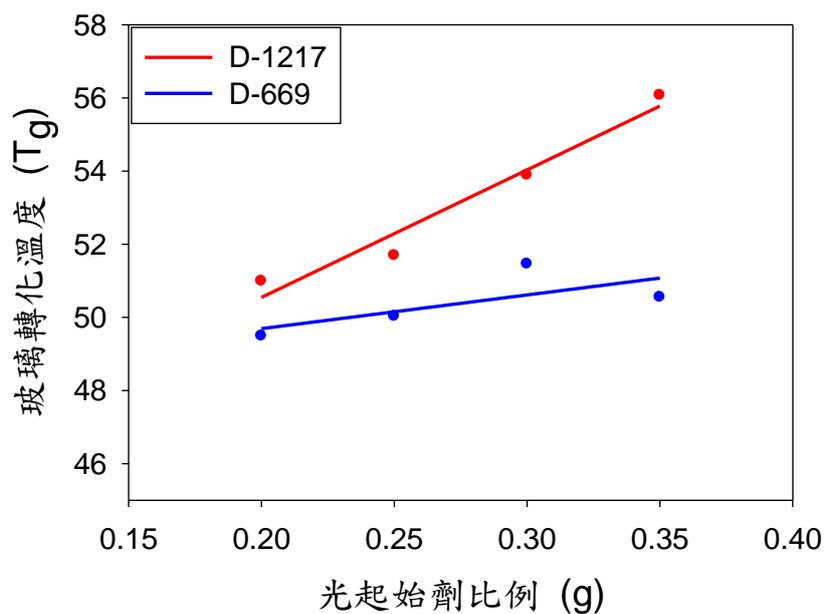


圖 4-35 固定單體和寡聚物的量分別為 3.0 g 和 6.8 g 時，玻璃轉化溫度隨光起始劑(Chivacure 1176)的量之變化趨勢圖

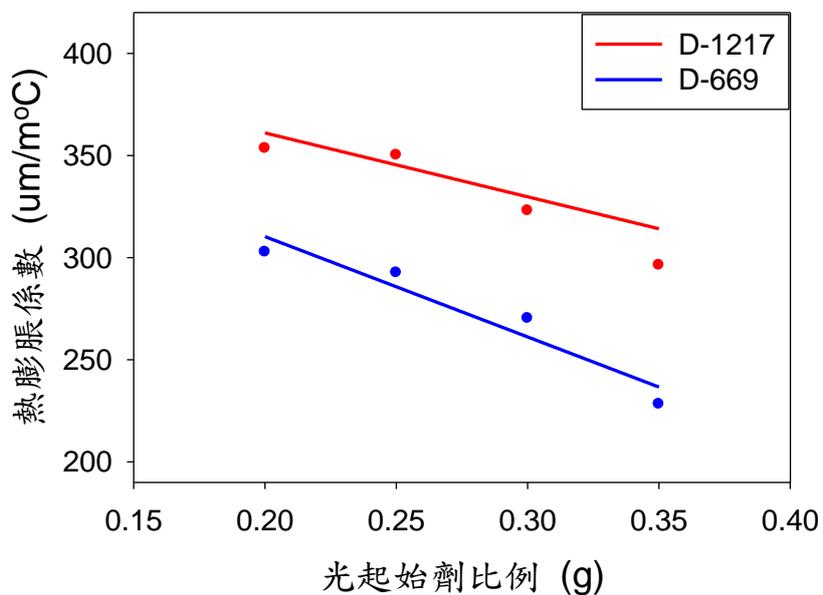


圖 4-36 固定單體和寡聚物的量分別為 3.0 g 和 6.8 g 時，熱膨脹係數隨光起始劑(Chivacure 1176)的量之變化趨勢圖

## 4-4 原子力顯微鏡(AFM)分析

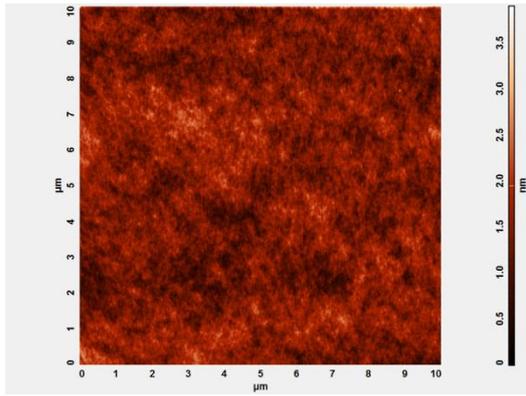
### 4-4-1 改變寡聚物和單體含量之 AFM 分析

圖 4-37(A)~(D)為固定光起始劑(Irgacure 250)比例，改變單體(D-1217)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂；圖 4-38(E)~(H)為固定光起始劑(Irgacure 250)比例，改變單體(D-669)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂，由 AFM 分析所測得的結果，從分析圖上可得到平均粗糙度。

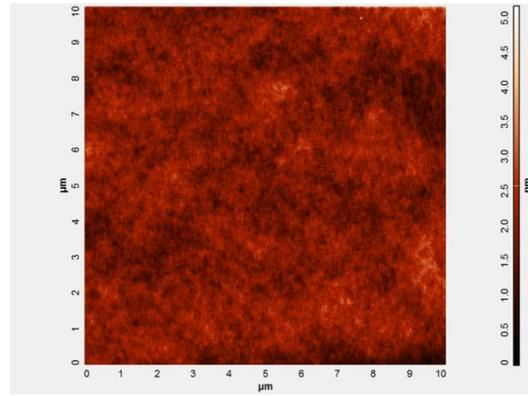
單體(D-1217)的黏度約為 40~70cp，而單體(D-669)的黏度約為 15~25cp。因此隨著單體(D-1217)的增加，塗佈越不均勻，故平均粗糙度會逐漸上升；而隨著單體(D-669)的增加，塗佈越均勻，平均粗糙度會逐漸下降，如圖 4-39 所示。

圖 4-40(I)~(L)為固定光起始劑(Chivacure 1176)比例，改變單體(D-1217)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂；圖 4-41(M)~(P)為固定光起始劑(Chivacure 1176)比例，改變單體(D-669)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂，由 TMA 分析所測得的結果。

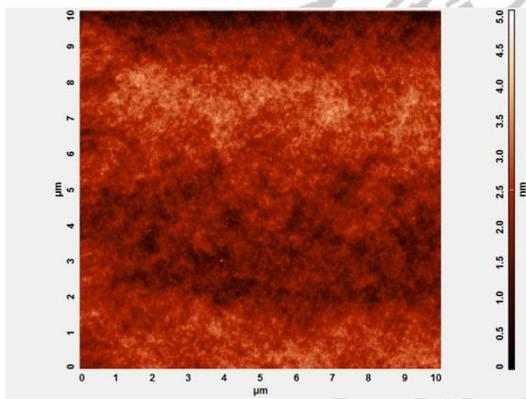
由圖 4-42 可看到隨著單體的增加，無論添加何種單體，整體平均粗糙度皆略為上升，但整體來說薄膜算是很平坦。



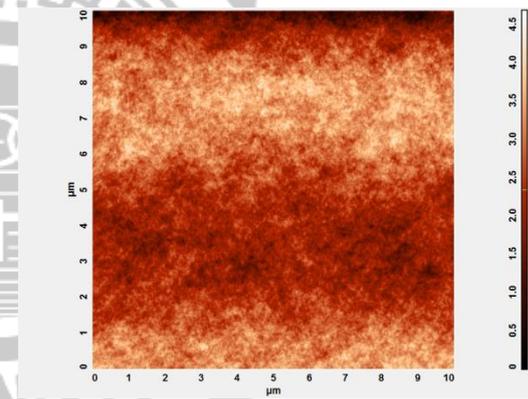
(A)



(B)

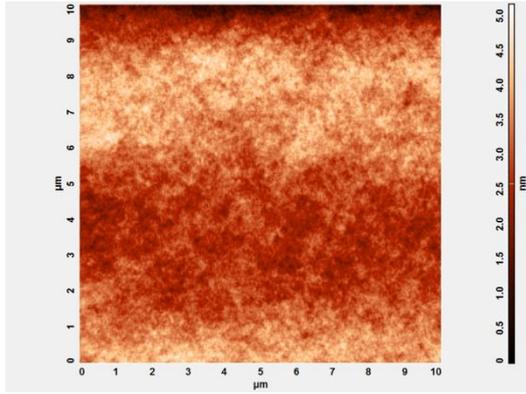


(C)

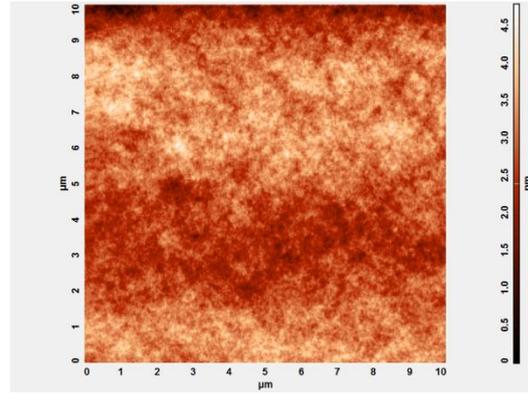


(D)

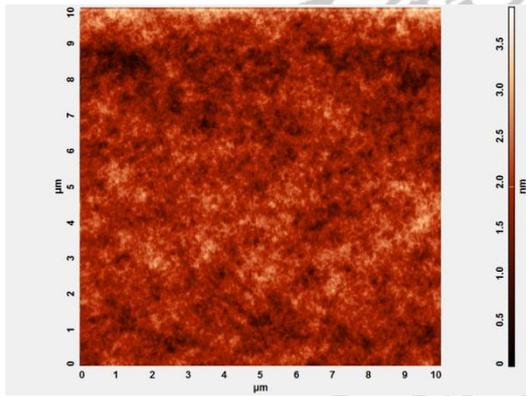
圖 4-37(A)~(D) 固定光起始劑(Irgacure 250)比例為 2 wt.%，而改變單體(D-1217)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂，於固化後之 AFM 圖



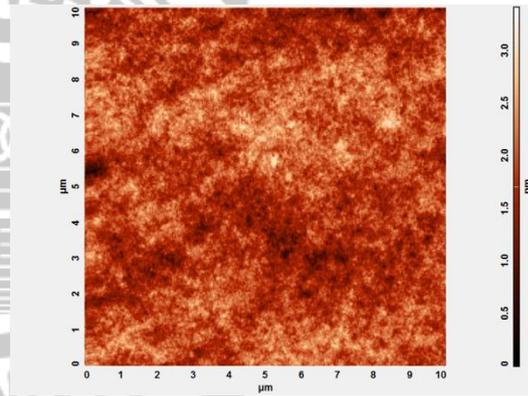
(E)



(F)



(G)



(H)

圖 4-38(E)~(H) 固定光起始劑(Irgacure 250)比例為 2 wt.%，而改變單體(D-669)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂，於固化後之 AFM 圖

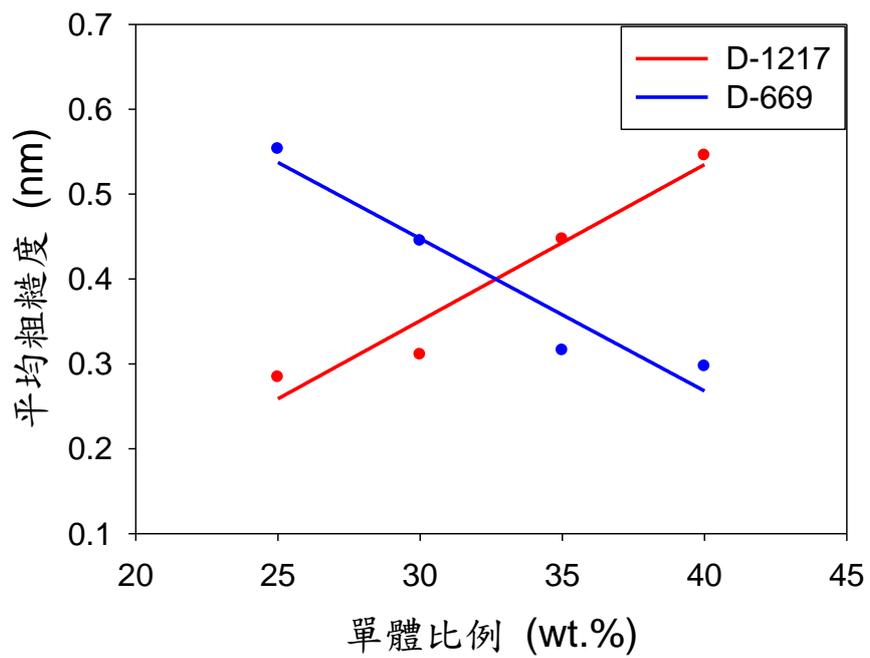
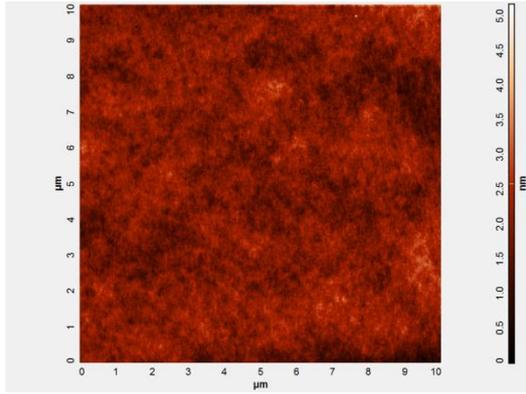
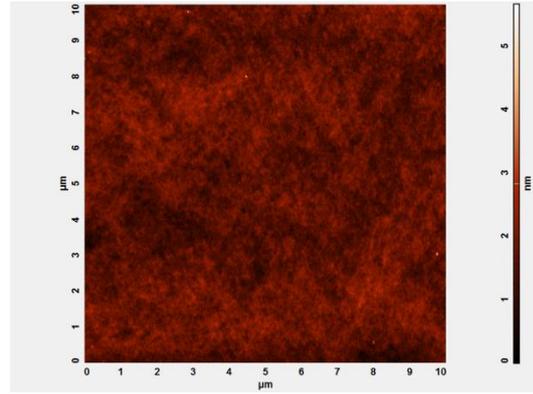


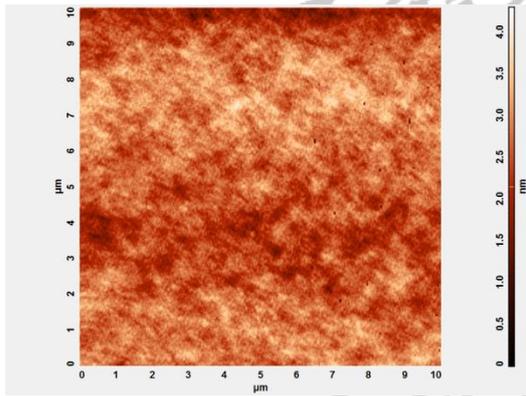
圖 4-39 固定光起始劑(Irgacure 250)比例為 2 wt.%之下，平均粗糙度隨單體比例之變化趨勢圖



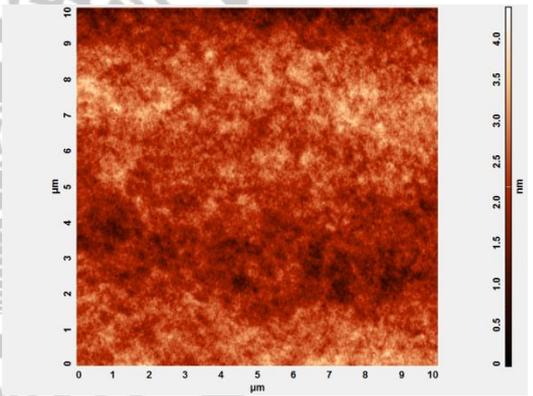
(I)



(J)

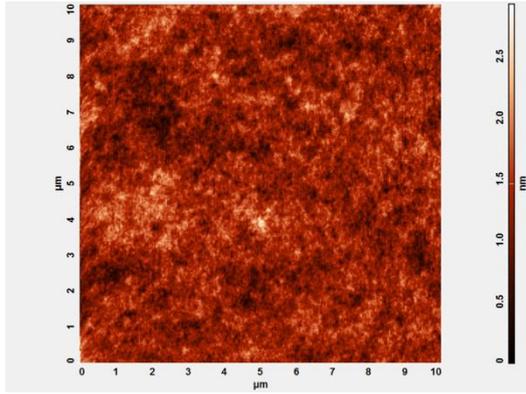


(K)

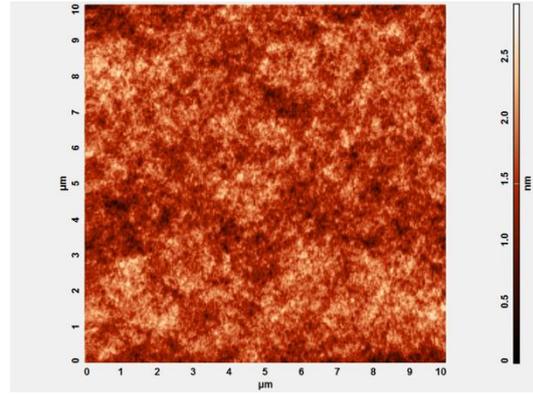


(M)

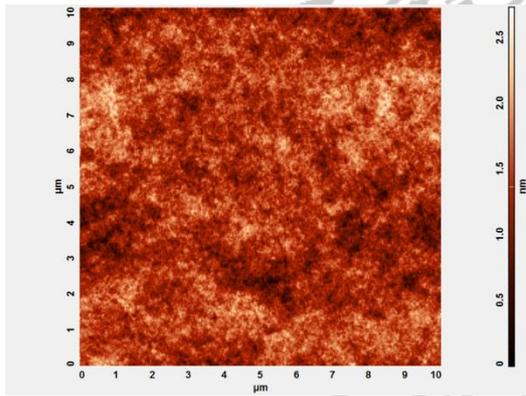
圖 4-40(I)~(L) 固定光起始劑(Chivacure 1176)比例為 2 wt.%，而改變單體(D-1217)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂，於固化後之 AFM 圖



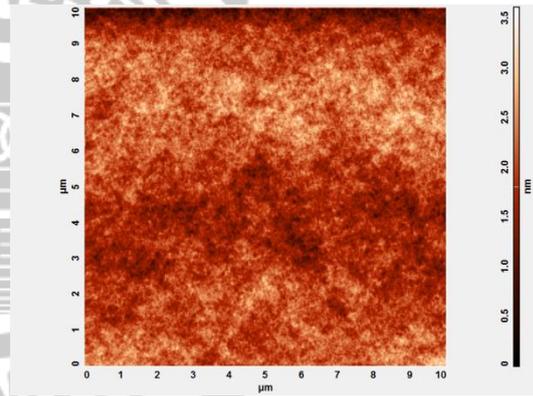
(M)



(N)



(O)



(P)

圖 4-41(M)~(P) 固定光起始劑(Chivacure 1176)比例為 2 wt.%，而改變單體(D-669)和寡聚物的比例之紫外光硬化樹脂，於固化後之 AFM 圖

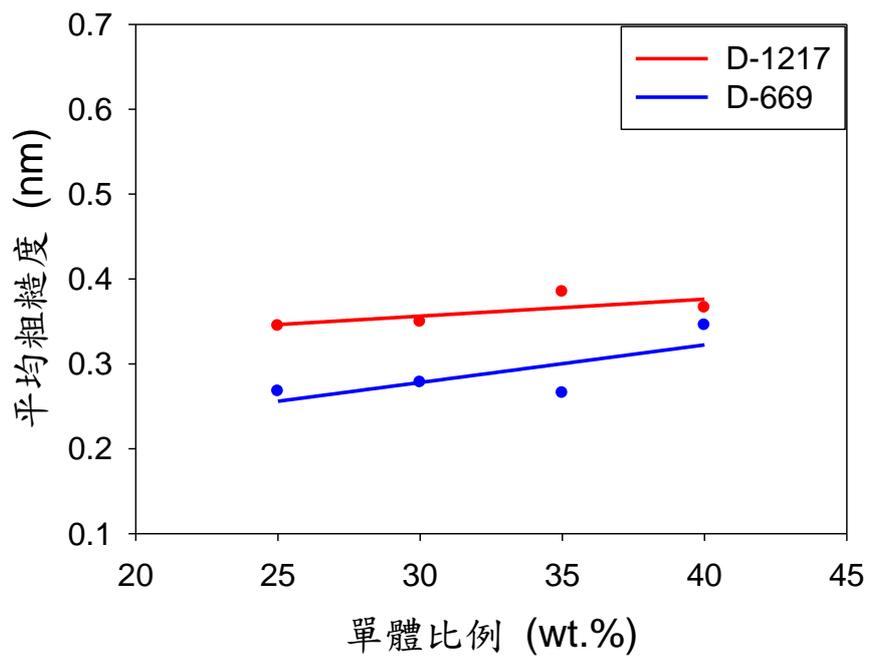


圖 4-42 固定光起始劑(Chivacure 1176)比例為 2 wt.% 之下，平均粗糙度隨單體比例之變化趨勢圖

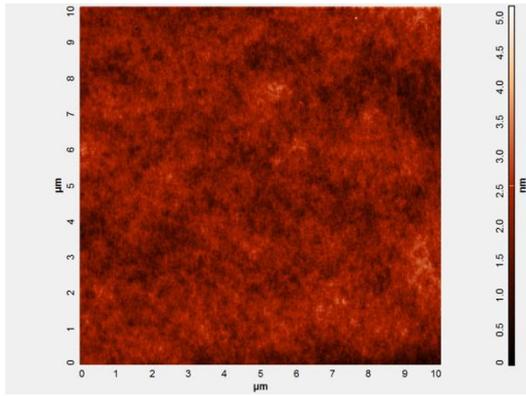
#### 4-4-2 改變光起始劑含量之 AFM 分析

圖 4-43(a)~(d)為改變光起始劑(Irgacure 250)含量，固定單體(D-1217)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂；圖 4-44(e)~(h)為改變光起始劑(Irgacure 250)含量，固定單體(D-669)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，由 AFM 分析所測得的結果，從分析圖上可得到平均粗糙度。

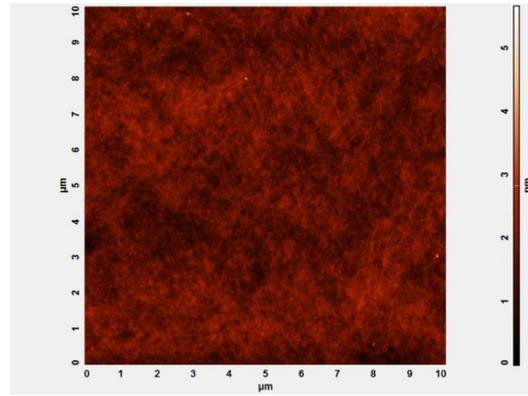
由圖 4-45 可看到隨著光起始劑的增加，無論添加何種單體，平均粗糙度皆逐漸上升，這是由於光起始劑黏度較單體高，故平均粗糙度逐漸上升。

圖 4-46(i)~(l)為改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，固定單體(D-1217)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂；圖 4-47(m)~(p)為改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，固定單體(D-669)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，由 TMA 分析所測得的結果。

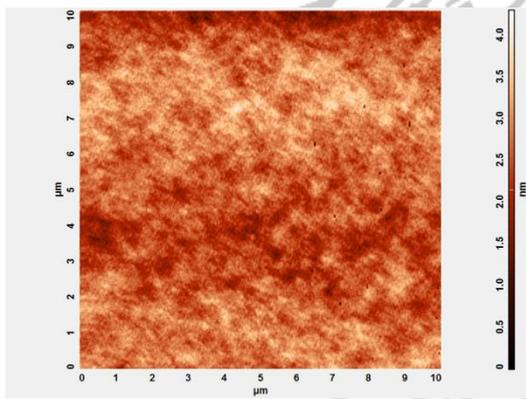
由圖 4-48 可看到隨著光起始劑的增加，無論添加何種單體，平均粗糙度皆逐漸上升，這是由於光起始劑黏度較單體高，故平均粗糙度逐漸上升。



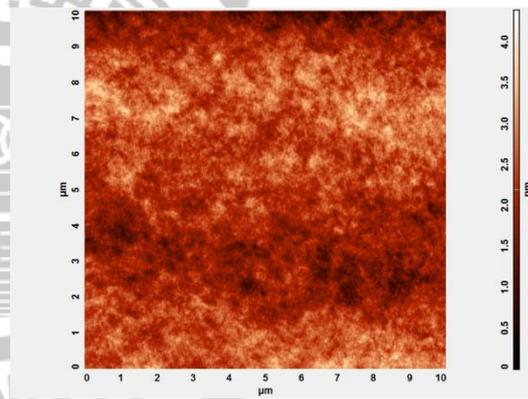
(a)



(b)

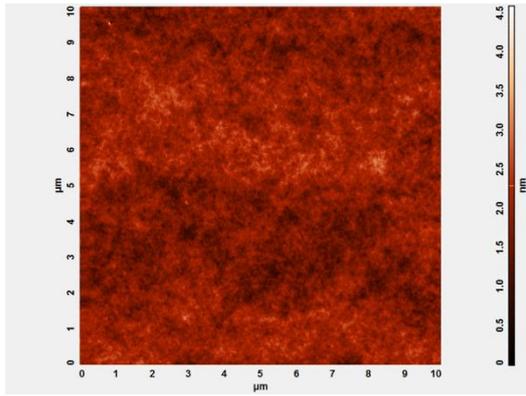


(c)

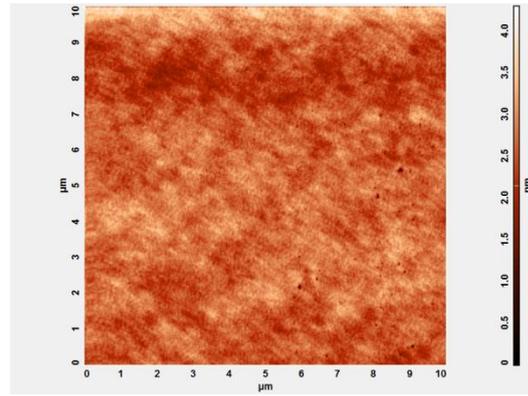


(d)

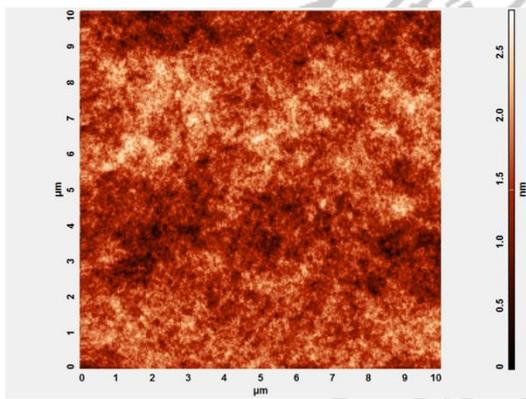
圖 4-43(a)~(d) 改變光起始劑(Irgacure 250)含量，固定單體(D-1217)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，於固化後之 AFM 圖



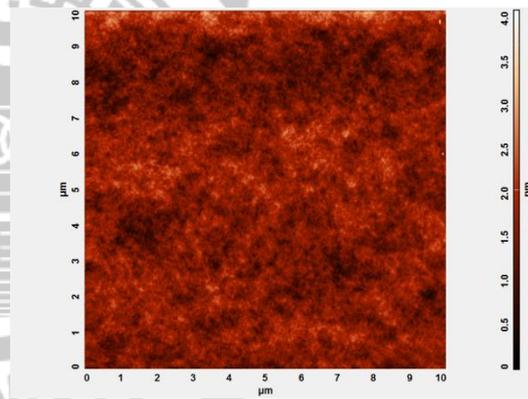
(e)



(f)



(g)



(h)

圖 4-44(e)~(f) 改變光起始劑(Irgacure 250)含量，固定單體(D-669)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，於固化後之 AFM 圖

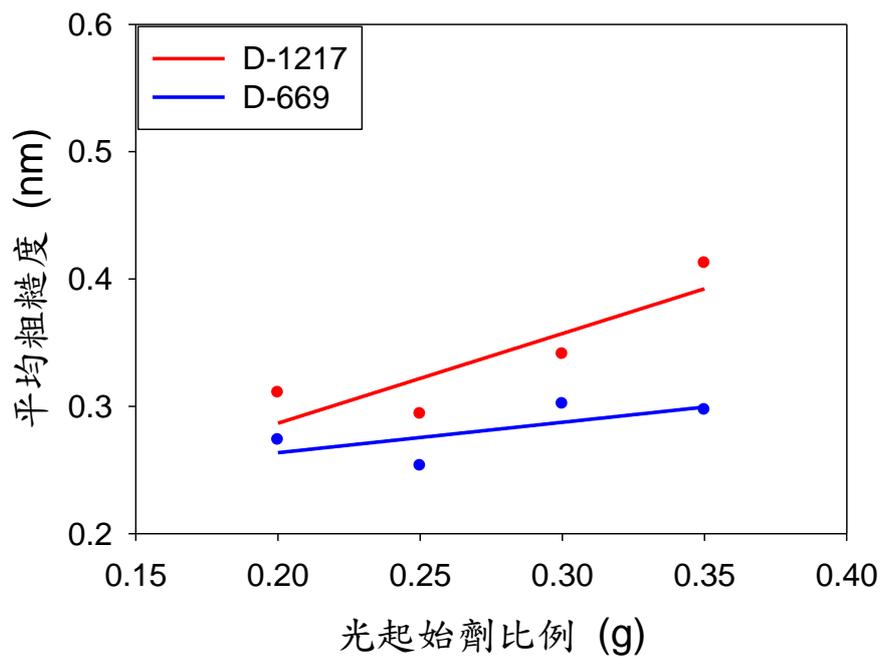
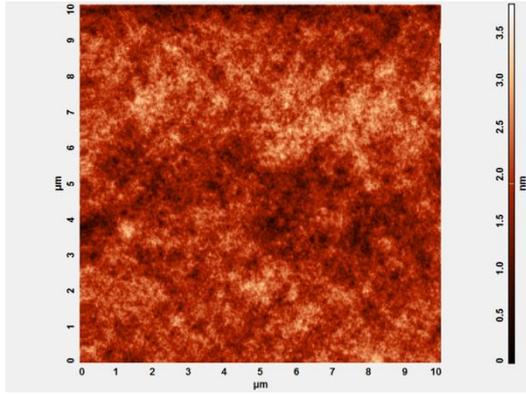
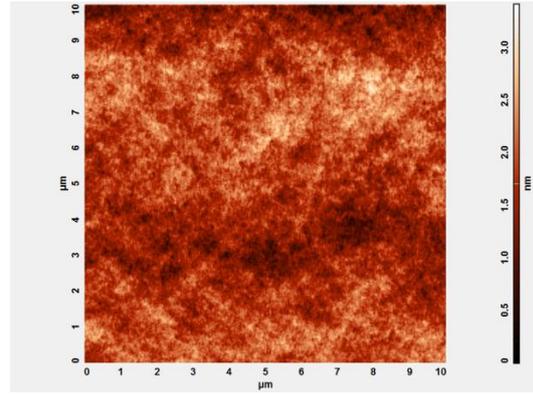


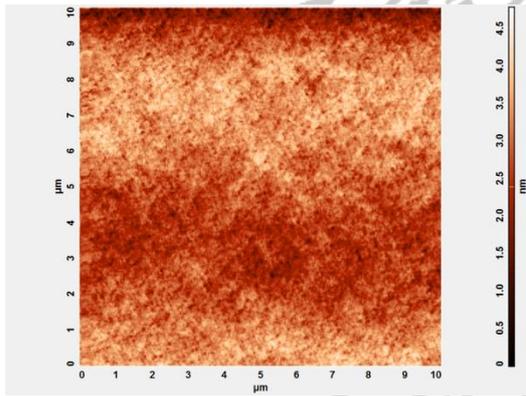
圖 4-45 固定單體和寡聚物的量分別為 3.0 g 和 6.8 g 時，平均粗糙度隨光起始劑(Irgacure 250)的量之變化趨勢圖



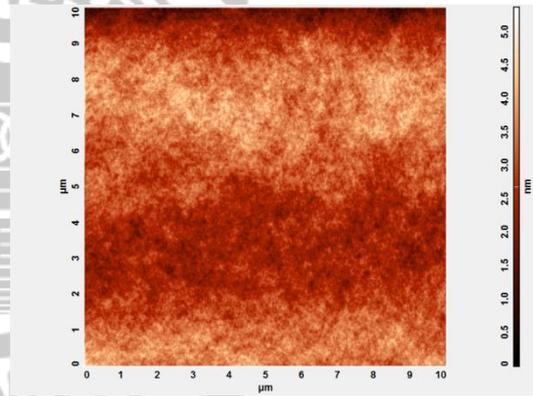
(i)



(j)

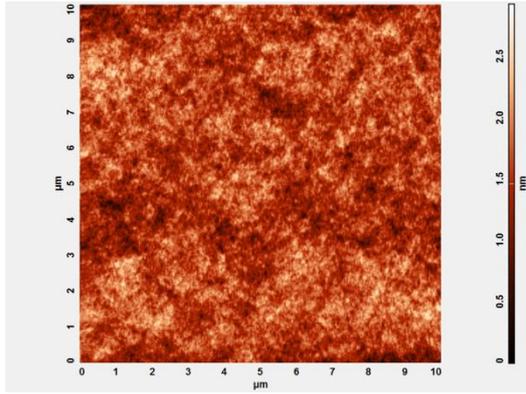


(k)

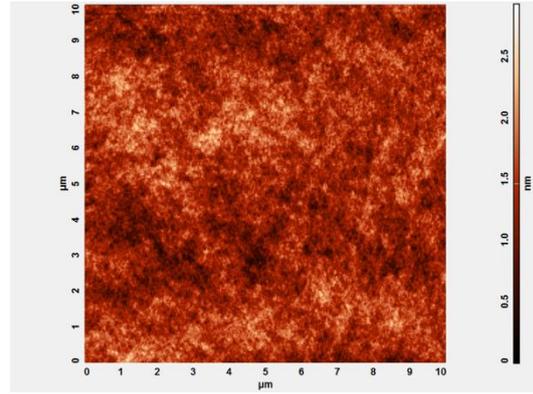


(l)

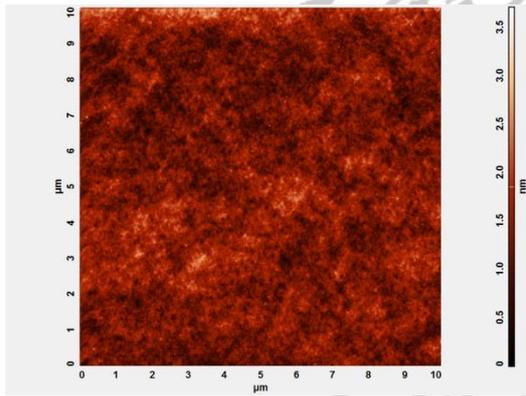
圖 4-46(i)~(l) 改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，固定單體(D-1217)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，於固化後之 AFM 圖



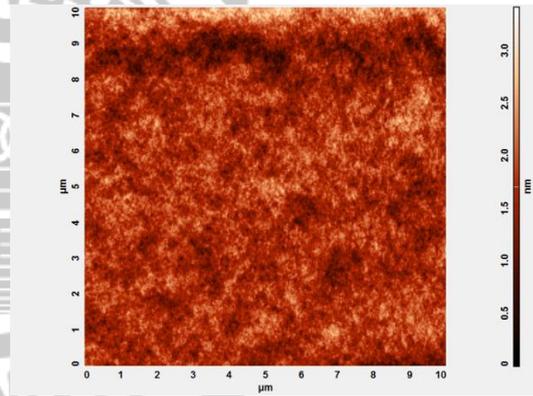
(m)



(n)



(o)



(p)

圖 4-47(i)~(l) 改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，固定單體(D-669)和寡聚物的量之紫外光硬化樹脂，於固化後之 AFM 圖

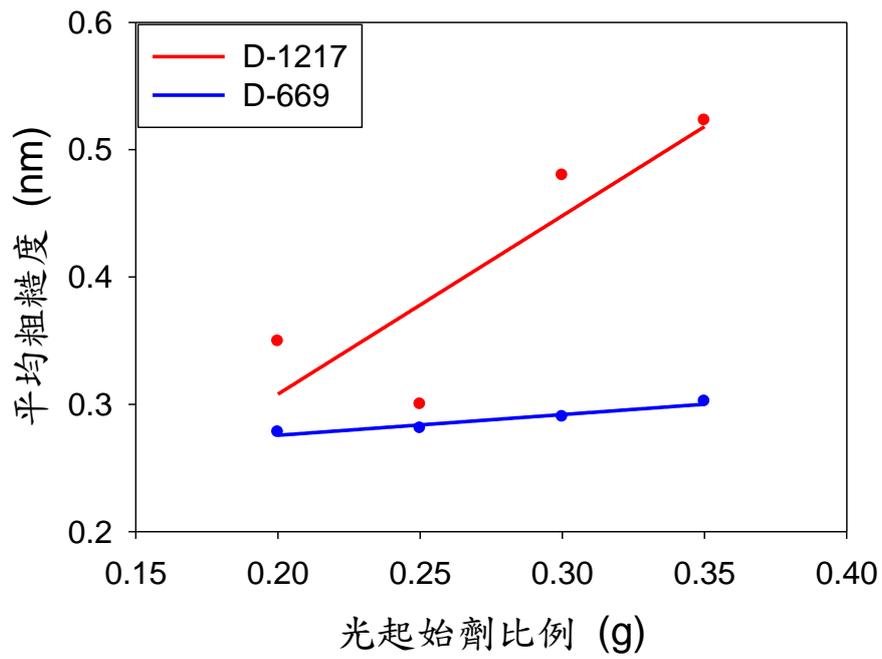


圖 4-48 固定單體和寡聚物的量分別為 3.0 g 和 6.8 g 時，平均粗糙度隨光起始劑(Chivacure 1176)的量之變化趨勢圖

## 第五章 結論

1. 固定光起始劑(Irgacure 250)比例，而改變寡聚物和單體比例時，隨著單體(D-1217)的增加，起始裂解溫度會逐漸上升；而隨著單體(D-669)的增加，起始裂解溫度會逐漸下降。
2. 固定光起始劑(Chivacure 1176)比例，而改變寡聚物和單體比例時，隨著單體的增加，起始裂解溫度皆逐漸下降。
3. 改變光起始劑(Irgacure 250)含量，而固定寡聚物和單體比例時，隨著光起始劑的增加，起始裂解溫度皆逐漸上升。
4. 改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，而固定寡聚物和單體比例時，隨著光起始劑的增加，含單體(D-1217)的樹脂之起始裂解溫度會逐漸上升；而含單體(D-669)的樹脂之起始裂解溫度會逐漸下降。
5. 固定光起始劑(Irgacure 250)比例，而改變寡聚物和單體比例時，隨著單體(D-1217)的增加，玻璃轉化溫度與熱膨脹係數皆逐漸上升；而隨著單體(D-669)的增加，玻璃轉化溫度與熱膨脹係數皆逐漸下降。
6. 固定光起始劑(Chivacure 1176)比例，而改變寡聚物和單體比例時，隨著單體(D-1217)的增加，玻璃轉化溫度與熱膨脹係數皆逐漸上升；而隨著單體(D-669)的增加，玻璃轉化溫度會逐漸下降，熱膨脹係數會逐漸上升。

7. 改變光起始劑(Irgacure 250)含量，而固定寡聚物和單體含量時，  
隨著光起始劑的增加，含單體(D-1217)的樹脂之玻璃轉化溫度與  
熱膨脹係數皆逐漸上升；而含單體(D-669)的樹脂之玻璃轉化溫度  
與熱膨脹係數皆逐漸下降。
8. 改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，而固定寡聚物和單體含量時，  
隨著光起始劑的增加，玻璃轉化溫度皆逐漸上升，熱膨脹係數皆  
逐漸下降。
9. 固定光起始劑(Irgacure 250)比例，而改變寡聚物和單體比例時，  
隨著單體(D-1217)的增加，平均粗糙度會逐漸上升；而隨著單體  
(D-669)的增加，平均粗糙度會逐漸下降。
10. 固定光起始劑(Chivacure 1176)比例，而改變寡聚物和單體比例時，  
隨著單體的增加，平均粗糙度略為上升，但是整體來講薄膜可算  
是非常平坦。
11. 改變光起始劑(Irgacure 250)含量，而固定寡聚物和單體含量時，  
隨著光起始劑的增加，平均粗糙度皆逐漸上升。
12. 改變光起始劑(Chivacure 1176)含量，而固定寡聚物和單體含量時，  
隨著光起始劑的增加，平均粗糙度皆逐漸上升。

## 第六章 參考文獻

1. 周洺偉，「陽離子型紫外光硬化樹脂之研究」，碩士論文，國立台北科技大學化學工程研究所，台北，2007。
2. 林圳盛，「利用紫外線硬化樹脂製作微結構之探討及應用」，碩士論文，國立雲林科技大學機械工程系碩士班，雲林，2005。
3. 劉佩青，「感光性樹脂在高透明聚亞醯胺基材上之接著強度及其性質研究」，碩士論文，國立台北科技大學有機高分子研究所，台北，2010。
4. D. S. Kim, W. H. Seo, “Ultraviolet-curing behavior and mechanical properties of a polyester acrylate resin”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol.92, (2004), p.3921.
5. 郭政翰，「陽離子型環氧樹脂之光硬化動力學分析與機械性質探討」，碩士論文，國立台北科技大學有機高分子研究所，台北，2006。
6. 范剛瑜，「含聚矽氧薄膜之光硬化動力學研究」，碩士論文，國立台北科技大學有機高分子研究所，台北，2007。
7. A. Endruweit, M. S. Johnson, A. C. Long, “Curing of Composite Components by Ultraviolet Radiation: A Review”, *Polymer Composites*, vol.27, (2006), p.120.
8. 張林芬，「環氧樹脂奈米複合材料應用於塗料上之性質研究」，碩士論文，中原大學化學研究所，桃園，2004。

9. 劉佳鑫，「Epoxy/SiO<sub>2</sub> 奈米混成材料製備及其在光電封裝應用之研究」，碩士論文，國立成功大學化學工程研究所，台南，2005。
10. 洪偉毅，「以光聚合法與化學縮合法製備有機/無機奈米複合材料及其性質研究」，碩士論文，中原大學化學系，桃園，2007。
11. 王德海，「紫外光固化材料」，科學出版社。
12. I. Derya, K. A. Nilhan, G. Atilla, “Preparation and characterization of UV-curable epoxy/silica nanocomposite coatings,” *Progress in Organic Coatings*, vol.65, (2009), p.477.
13. 江姿萱，「應用於 OLED 封裝之紫外光硬化環氧樹脂膠材之性質與改善研究」，博士論文，國立交通大學材料科學與工程學系，新竹，2006。
14. J. V. Crivello, “UV and electron beam-induced cationic polymerization”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B*, vol.151, (1999), p.8.
15. 黃凌威，「紫外光可硬化聚胺酯丙烯酸樹脂之製備與其應用於高透明度防破裂玻璃保護膜之研究」，碩士論文，國立台灣大學工學院化學工程學研究所，台北，2009。
16. 陳世武，「紫外線柔板印刷之最佳參數設計」，碩士論文，逢甲大學工業工程與系統管理學系，台中，2009。

17. J. V. Crivello, U. Varlemann, “The Synthesis and study of the photoinitiated cationic polymerization of novel cycloaliphatic epoxides”, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, vol.33, (1995), p.2463.
18. J. V. Crivello, R. A. Ortiz, “Synthesis of epoxy monomers that undergo synergistic photopolymerization by a radical-induced cationic mechanism”, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, vol.39, (2001), p.3578.
19. F. Boey, S. K. Rath, A. K. Ng, M. J. M. Abadie, “Cationic UV Cure Kinetics for Multifunctional Epoxies”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol.86, (2002), p.518.
20. 王紫雲，「感光性水性 PU 的合成與性質研究」，碩士論文，中原大學化學系，桃園，2008。
21. 林子孟，「紫外光硬化型樹脂之光硬化動力學及熱物性研究」，碩士論文，台北科技大學化學工程系研究所，台北，2003。
22. Y. Yuan, W. Shi, “Preparation and properties of exfoliated nanocomposites through intercalated a photoinitiator into LDH interlayer used for UV curing coatings”, *Progress in Organic Coatings*, vol.69, (2010), p.92.
23. 黃景忠，「紫外光硬化型 PU/二氧化矽奈米複合材料於表面塗裝支應用」，碩士論文，淡江大學化學學系碩士班，台北，2007。
24. H. J. Hageman, “photoinitiators for free radical polymerization”, *Progress in Organic Coatings*, vol.13, (1985), p.123.

25. 謝國煌，「光電產業用紫外光硬化型(胺酯-壓克力)樹脂研發」，國立台灣大學化學工程學系暨研究所，台北，2003。
26. 郭耀凱，「張頁式 PVC 平版印刷 UV 光源最佳設置模式之研究」，碩士論文，中國文化大學，台北，2001。
27. D. K. Chattopadhyay, S. S. Panda, K. V. S. N. Raju, “Thermal and mechanical properties of epoxy acrylate/methacrylates UV cured coatings”, *Progress in Organic Coatings*, vol.54, (2005), p.10.
28. F. Sun, S. L. Jiang, J. Liu, “Study on cationic photopolymerization reaction of epoxy polysiloxane”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol.264, (2007), p.318.
29. 徐武軍，「高分子材料導論」，台北市：五南圖書出版公司，2004。
30. M. Sangermano, R. A. Ortiz, B. A. P. Urbina, L. B. Duarte, A. E. G. Valdez, R. G. Santos, “Synthesis of an epoxy functionalized spiroorthocarbonate used as lowshrinkage additive in cationic UV curing of an epoxy resin”, *European Polymer Journal*, vol.44, (2008), p.1046.