

探討聚酯壓克力樹脂配方對性質之影響

何志松* 王維廷

東海大學化學工程與材料工程學系

40704 台中市西屯區臺灣大道四段 1727 號

*csho@thu.edu.tw

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聚酯壓克力樹脂，結果發現在氮氣的環境中照光 20 分鐘後可使樣品硬化。在固定光起始劑含量 2 wt% 而改變寡聚物和單體比例時，含雙官能基或三官能基單體之壓克力，其起始解溫度隨單體比例增加而變大，含單官能基單體之壓克力則隨單體比例增加而變小；含雙官能基或三官能基單體之壓克力，其熱膨脹係數隨單體比例增加而變小，含單官能基單體之壓克力則隨單體比例增加而變大；而改變寡聚物和單體比例，則對玻璃轉化溫度沒有影響。且三官能基單體之壓克力樹脂具有最高的起始裂解溫度、最小的熱膨脹係數、及較高的玻璃轉化溫度。在固定寡聚物和單體含量而增加光起始劑含量時，無論使用何種單體，其起始裂解溫度均會變低、熱膨脹係數均變大、玻璃轉化溫度均下降。

關鍵詞：壓克力樹脂，紫外光，光起始劑，寡聚物，單體

Effect of Formulation on Properties of Polyester Acrylate Resins

CHIH-SUNG HO* and WEI-TING WANG

Department of Chemical and Materials Engineering, Tunghai University

No. 1727, Sec. 4, Taiwan Boulevard, Taichung 40704, Taiwan, R.O.C.

*csho@thu.edu.tw

ABSTRACT

UV-A light is applied to cure polyester acrylate resins of various compositions. In this study, in one experiment, the specimens were cured for a fixed duration of 20 minutes by UV-A irradiation under nitrogen atmosphere. The percentages of oligomers and monomers varied, and the photoinitiator content was fixed at 2 wt%. The initial decomposition temperatures of the specimens containing two- or three-functional group monomers increased with increasing monomer percentages. The thermal expansion coefficient of acrylate resins containing two- or three-functional group monomers decreased with increasing monomer percentages. Nevertheless, these trends contrasted with those of the specimens containing single-functional group monomers. The monomer used has no obvious influence on the glass transition temperature of the acrylate resins. The specimens containing

three-functional group monomers had the highest initial decomposition temperatures, lowest thermal expansion coefficients, and higher glass transition temperatures. In another experiment, the percentages of oligomers and monomers were fixed, and the photoinitiator content was increased. Regardless of the monomer used, the initial decomposition and glass transition temperatures of the specimens decreased and the thermal expansion coefficient of the specimens increased.

Key Words: acrylate resins, ultraviolet, photoinitiator, oligomer, monomer

一、前言

光固化塗料主要是指在 UV 光照射下迅速交聯固化成膜的一種新型塗料，其生產過程不使用有機溶劑，可減少對環境的衝擊，正好符合綠色科技的概念。國內也正積極發展清淨生產製程技術，亦即所謂的綠色製程，不但能間接提昇國家在國際的形象，亦可直接改善國內人民的生活品質。

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 [2, 29]。

近年來光固化塗料產量高速增長，從起初應用於木器塗裝，拓展到大量應用於各種基材，用於包裝塗料的光固化塗料也大幅提升，由此看來光固化塗料在未來市場中具有相當大的發展空間 [16]。UV 硬化樹脂的市場可分為兩大部份，一部分為像的形成 (imaging)，另一部分為表面加工 (coating)。像形成是作為印刷、顯示、資訊紀錄...等，要求高解析性、高感度化。表面加工則包括塗料、印墨、接著劑...等 [3]。

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。一般紫外光硬化樹脂的組成配方可分為以下三大部份：第一部份為寡聚物 (oligomer)，約佔組成中的 50%~80% 不等，其性質要求為低黏度、無臭味、低毒性、硬化性優。第二部份為反應性稀釋單體 (monomer)，約佔總量的 20%~50% 左右，其性質要求為具光反應性、良好的硬化速率、良好的溶劑力、揮發性低。第三部份為光起始劑 (photoinitiator)，約佔總量的 2%~10%，其性質要求為能夠吸引紫外光輻射能，並能誘始

聚合作用、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 [6, 19]。

因近年來光固化塗料已經逐漸地開始取代傳統塗料。由於 UV 塗料獨特的技術和應用優勢，被迅速廣泛的應用到光電產品、醫療用具、機械製造、金屬防腐保護等各個行業與領域裡面，已經被視為一種全新的環保材料。本研究是利用紫外光引發自由基聚合的方法來硬化聚酯壓克力樹脂，實驗中分別使用三種不同的單體，並改變單體與寡聚物比例、及改變光起始劑含量，在樣品照光固化前後，藉由 FT-IR、TGA、TMA 及 DSC 等多種的分析儀器對不同配方之壓克力樹脂進行各項性質的量測。找出其完全固化之所需時間，獲得材料的起始裂解溫度、熱膨脹係數、及玻璃轉化溫度。比較不同配方之壓克力樹脂的這些性質，以找出在本研究所設定的實驗條件下獲得的最佳配方。

二、基礎理論

(一) 光固型樹脂之組成

紫外光硬化樹脂的成分通常包含光起始劑 (photoinitiator)、寡聚物 (oligomers)、反應性單體 (monomer)、及其他添加劑等。其中，前三者為其主要成份，最後一項是用來改善樹脂性質的添加物 [1, 6, 18]。

1. 光起始劑

光起始劑又稱為光引發劑，光起始劑的用量關係到寡聚物和反應性單體能否迅速產生交聯而固化。光起始劑分子必須能夠吸收在紫外光區間的光能而激發其分子，使分子從基態躍遷至激發態產生自由基、陽離子或陰離子，進而引發聚合反應，其中以自由基和陽離子較為常見。

(1) 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 (hydrogen donor)，供氫體本身在長波紫外光範圍內無吸收，在奪氣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 [16, 18]。本研究所使用的光起劑種類為自由基裂解型。

- (2) 陽離子光起始劑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 [16, 17]。

2. 寡聚物

寡聚物是光固化樹脂配方的主體，分子量約為數百至數千，較傳統溶劑型塗料使用的樹脂分子量要低的多，有利於調配和加工，塗層性能較容易控制。寡聚物又稱低聚物，也稱為預聚物，由數個反應性單體組合而成。寡聚物可藉由改變部分結構，可以得到各種性能的光活性寡聚物。根據需要的性能要求，可設計出不同的寡聚物結構。因此寡聚物結構的設計與使用時機，常是紫外光硬化樹脂專利技術的核心所在。

常見的寡聚物有環氧丙烯酸酯 (epoxy acrylate, EA)、聚氨酯丙烯酸酯 (polyurethane acrylate, PUA)、聚酯丙烯酸酯 (polyester acrylate, PEA)、環氧樹脂、不飽和聚酯、聚醚丙烯酸酯、丙烯酸酯化聚丙烯酸樹脂...等 [6, 16, 19]。其中，主要以環氧丙烯酸酯 (EA)、聚氨酯丙烯酸酯 (PUA)、及聚酯丙烯酸酯 (PEA) 最為常見 [6, 16]。

- (1) 環氧丙烯酸酯 (EA) 是由環氧樹脂和丙烯酸或甲基丙烯酸酯化而得，其耐化學性強具有良好的機械性能，是目前光固化產業內消耗量最大的光固化寡聚物。
- (2) 聚氨酯丙烯酸酯 (PUA) 的合成是利用多異氰酸酯的 NCO 基團，與多元醇羥基化合物反應，並利用含羥基的丙烯酸酯引入光活性基團，獲得帶丙烯酸基的聚氨酯。在聚氨酯丙烯酸酯的結構中，聚氨酯嵌段結構內有醚鍵可以自由旋轉，使硬化樹脂具有良好的韌性以及延伸率。
- (3) 聚酯丙烯酸酯 (PEA) 是利用飽和聚酯中的羧基與丙烯酸作用的生成物。用於光固化體系的聚酯丙烯酸酯相對分子質量較低，其黏度比上述兩種都要低的多，光固化速率受影響，表面氧阻聚較明顯。近年來聚酯丙烯酸酯的寡聚物成長非常快速，功能性愈來愈強，在塗料、油墨和黏著劑領域的應用亦愈來愈重要。本

研究所使用之寡聚物即為聚酯丙烯酸酯。

3. 反應性單體

在光固化塗料系統中，由於寡聚物的黏度通常較高，因而需要加入稀釋劑以控制黏度。而此稀釋劑一般是可以參與聚合反應的，因此稱之為活性稀釋劑。從化學結構上來說，這些活性稀釋劑含有可聚合官能基的小分子，因而稱之為反應性單體。反應性單體可依每個分子所含反應性基團的多寡，分為單官能基單體和多官能基單體 [6, 15]。按官能基的種類，則可把反應性單體分為丙烯酸酯類、乙烯基類、乙烯基醚類、環氧類...等，[21]。以固化的機制而言，反應性單體亦可分為自由基型及陽離子型兩類。

- (1) 單官能基單體每個分子僅含有一個可參與聚合反應的官能基，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丙烯酸酯類為主，如甲基丙烯酸羥乙酯 (2-hydroxyethyl methacrylate, HEMA)、2-苯氧基乙基丙烯酸酯 (2-Phenoxy ethyl acrylate, PHEA)、 β -羧乙基丙烯酸酯 (β -CEA)、及異冰片基丙烯酸酯 (IBOA) 等。本研究所使用的單官能基單體即為 2-苯氧基乙基丙烯酸酯 (PHEA)。
- (2) 雙官能基單體含有兩個可參與聚合反應的丙烯酸酯官能基，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，因此雙官能基丙烯酸酯類的單體廣泛的應用於光固化塗料。較常使用的是 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)、及三丙二醇二丙烯酸酯 (tripropylene glycol diacrylate, TPGDA) 等。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。本研究所使用的雙官能基單體即為 1,6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA)。
- (3) 多官能基單體是指含有 3 個或 3 個以上的丙烯酸酯官能基，其具有以下特點：光固化速度快；固化產物硬度高，脆性大，這是因為多個官能基導致固化產物產生網狀結構，產生高的交聯密度；揮發性低，因為分子量較大；黏度較高，稀釋效果較差。三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (trimethylolpropane triacrylate, TMPTA)

是一種常用的三官能基單體，其黏度比單、雙官能基單體都要大，但具有高固化速度和交聯密度，形成具有優良耐溶劑性和堅硬耐刮的材質。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。因此乙氧基化或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 (DTEMPPTA)、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。本研究所使用的三官能基單體即為三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)。

4. 其他添加劑

添加劑是用來改善塗膜性質的添加物，其種類非常的多，完全視實際應用之要求而決定。如為了增加安定性可加入熱穩定劑、抗氧化劑；為了增加強度可加入強化劑、交聯劑；為了方便加工可加入滑劑、可塑劑；為了表面改良可加入滑劑、光澤劑、抗靜電劑；為了著色可加入顏料、著色劑；為了降低成本可加入填充劑...等 [7, 8, 13, 27, 28]。

(二) 光固化原理

1. 光的穿透和吸收

光固化塗料的應用中常常要考慮深層固化的問題，這是由於光穿過吸光物質時光的強度會產生衰減，而光衰減的程度可用比爾-朗伯 (Beer-Lambert) 定律來表示 [16]。光線穿過樹脂層時，其光能量就逐漸減少，使得每一層樹脂層之光起始劑被激發引起的反應性自由基或陽離子基也逐漸降低，所以理論上每一層的硬化程度不同，物性也不同。光起始劑濃度愈高，光衰減愈嚴重，所以過高的光起始劑濃度不利於深層固化。

光的吸收是指光的能量轉移到吸光物質，使吸光物質的分子由低能量狀態變成高能量狀態，例如從基態到激發態。波長愈短能量愈高，因紫外光波長比可見光短，因此能量較高，會對生物細胞產生破壞作用，所以要盡量避免紫外光對人體的照射 [2]。

2. 光固化反應

紫外光固化是以紫外光照射液態樹脂原料，使之產生光聚合反應而變成固態的過程，光化學反應過程基本上是鏈式

聚合反應，透過聚合使分子量增大，並產生交聯而變成固態。光引發聚合反應主要包括自由基聚合及陽離子聚合，其中又以光引發自由基聚合較多。

- (1) 光引發自由基聚合反應有別於傳統的熱引發自由基聚合反應。熱引發型是利用熱引發劑受熱分解得到具引發活性的自由基，而光引發型是利用光起始劑的光解反應而得到活性自由基。光引發自由基聚合反應通常包括以下四大步驟：起始反應 (initiation reaction)、連鎖反應 (chain reaction)、成長反應 (propagation reaction)、終止反應 (termination reaction) [5, 18, 20, 24, 27, 28]。自由基光固化系統是光固化塗料中為最廣泛應用的系統，其優點是固化速度快，原料價格相對較為低廉，但此系統具有收縮大、氧阻聚等問題。
- (2) 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 C=C 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，經過一連串的反应機制，最後形成酸性非常強的 HPF₆ 質子酸。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 [16, 18]。陽離子光固化系統最大的優點是沒有氧阻聚的問題，另外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。

3. 影響固化速率的因素

影響光固化過程的因素非常的多，硬化設備系統的光學與物理性能也影響著光硬化的效果，因而造成紫外光硬化樹脂具各種不同的外觀與性能。除氧阻聚的問題外，還有輻射條件 (包括光強度、光源波長)、輻射設備、光起始劑濃度和種類、單體反應性 (反應官能基結構、官能基數、單體結構)、溫度、樣品厚度...等 [14]。

- (1) 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。不過大部分光起始劑屬於裂解型，光起始劑的激發態壽命很短，在激發態光起始劑與氧分子作用前，光起始劑就已經分解掉，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 [16]。本研究在光固化過程預先以氮氣趕掉空氣中的氧分子，開始照光固化後能持續通入氮氣，使反應環境形成絕氧狀態，以降低氧阻聚的影響。

- (2) 光源。光固化系統中，光源是提供光起始劑經光化學反應產生活性的能量 [9-12, 16, 22]。光固化塗料大多使用紫外光源，在各種光源中又以汞弧燈最為常用。
- (3) 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、冷卻系統和傳動裝置組成 [4, 16]。其中，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，通常使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。
- (4) 光起始劑濃度及種類。光起始劑是光固化塗料配方中比較關鍵的成份，濃度過低則固化速率低，也不利於抗氧阻聚；濃度過高則光固化後殘留量大，塗層易黃化、老化，殘留的光起始劑從固化膜析出的可能也較大，會影響外觀 [25, 26, 30]。光起始劑的種類則要與光源的輸出波長分佈相匹配。使用輻射光源不同，光起始劑的活性就會不同。
- (5) 反應性單體。反應性單體可降低塗料黏度，並改善固化塗層的性能。寡聚物通常黏度高，當加入多官能基單體時會因產生網狀結構提高交聯密度，導致塗層快速僵硬，因而轉化率不高。因此，要依使用的寡聚物特性選擇搭配適合的反應性單體。
- (6) 溫度效應。一般工業生產使用的光源為中壓汞燈，此光源除自身會產生大量熱量外，還會輻射出較多的紅外光，使周遭環境和某些材料的溫度升高，為了使產品品質穩定，都會盡可能減少這種熱效應。另一種溫度效應則是光固化反應進行時，因聚合反應放熱，而使塗層本身溫度上升。
- (7) 樣品厚度。當塗層較厚時，會導致底層固化不完全，影響附著力等綜合性能。如果在排除氧阻聚的情況下，較厚度較薄的塗膜光固化較快，轉化率也較高。但在空氣環境下，不能完全阻止氧阻聚發生時，氧分子會擴散至整個塗層，嚴重時光固化速率會明顯變慢，此時較厚塗層的光固化條件反較為有利 [23]。

三、實驗方法

(一) 實驗步驟

本研究主要變因是改變紫外光固化聚酯壓克力樹脂的配方，藉由改變樣品的組成及成份，觀察其對性質的影響。將液態樣品滴約 5 滴於玻璃基板上，放置於紫外光乾燥設備中，通入氮氣 1 分鐘 (5 L/min)，開啟乾燥設備電源將樣品照光 20 分鐘固化。

分別取適量的液態樣品與固態樣品，利用 FTIR 觀察其固化情形，並比較固化前後的差異；取重量約 15 mg 的固態樣品利用 TGA 分析起始裂解溫度；取約 5 mg 的固態樣品以 DSC 測量玻璃轉化溫度。另外將液態樣品滴約 20 滴於方形模具中，照光 20 分鐘固化後將樣品以砂紙磨平，再以 TMA 測量熱膨脹係數。

(二) 實驗藥品

1. 光起始劑

2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propa-none，德淵公司提供，其結構如圖 1 所示。

2. 寡聚物

CN292，低黏度聚酯丙烯酸酯 (Low viscosity polyester acrylate oligomer, PEA)，恆橋產業股份有限公司提供。

3. 單體

(1) 單官能基單體：2-苯氧基乙基丙烯酸酯 (2-Phenoxy ethyl acrylate, PHEA)，德淵公司提供，其結構如圖 2 所示。

(2) 雙官能基單體：1,6-己二醇二丙烯酸酯 (1,6-Hexanediol diacrylate, HDDA)，德淵公司提供，其結構如圖 3 所示。

(3) 三官能基單體：三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (Trimethylolpropane triacrylate, TMPTA)，德淵公司提供，其結構如圖 4 所示。

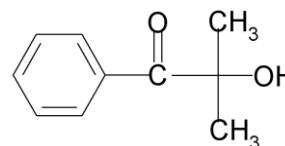


圖 1. 光起始劑結構圖

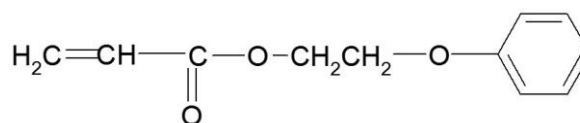


圖 2. 單官能基單體結構圖

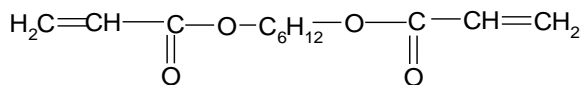


圖 3. 雙官能基單體結構圖

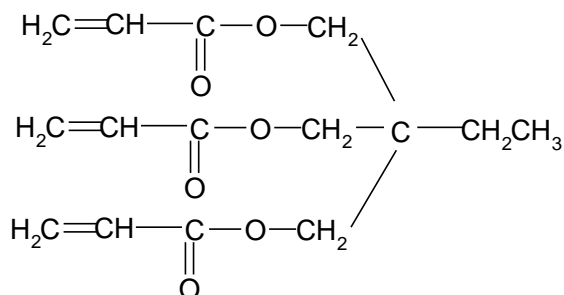


圖 4. 三官能基單體結構圖

表 1. 改變單體及寡聚物重量百分比之配方

配方編號	單體比例 (%)	寡聚物比例 (%)	光起始劑比例 (%)
A	23	75	2
B	28	70	2
C	33	65	2
D	38	60	2
E	43	55	2

表 2. 改變光起始劑含量之配方

配方編號	單體用量 (g)	寡聚物用量 (g)	光起始劑用量 (g)
F	2.3	7.5	0.1 (1.01%)
G	2.3	7.5	0.2 (2.00%)
H	2.3	7.5	0.4 (3.92%)
I	2.3	7.5	0.6 (5.77%)
J	2.3	7.5	0.8 (7.55%)

(三) 聚酯壓克力樹脂配方

實驗配方分兩大組，一組固定光起始劑重量百分比但改變單體與寡聚物之重量百分比，如表 1 所示。另一組則固定寡聚物和單體的用量，改變光起始劑的含量，如表 2 所示。

(四) 實驗設備

1. UV 照射器：UV 照度 125 mW/cm²，波長分佈 UV-A，德淵公司 Lightex-A400。
2. 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)：Shimadzu IR-PRESTIGE-21。
3. 熱重分析儀 (Thermogravimetry analyzer, TGA)：TA Instruments Q50。
4. 熱機械分析儀 (Thermal mechanical analyzer, TMA)：TA

Instruments TMA2940。

5. 熱示差掃描卡計 (Differential scanning calorimeter, DSC)：PerkinElmer Pyris1 DSC。

(五) 性質分析

1. FT-IR

先將固化前的液態樣品塗抹在 KBr 鹽片上，以 FT-IR 分析。再將固化後的固態樣品以 1:100 的重量百分比與 KBr 混合壓片進行分析，比較兩者圖譜。由於固化反應是藉由壓克力基中的 C=C 雙鍵解開而進行交聯反應。因此觀察主要官能基 (C=C) 吸收信號的變化，可得知固化反應是否完成。

2. TGA

秤取約 15 mg 之固態樣品進行 TGA 分析，操作條件設定為升溫速率 10 °C/min，通入氣體為氮氣，流量為 100 cc/min，從室溫加熱到 600 °C。從分析圖中可得到起始裂解溫度和最大裂解溫度。

3. TMA

將已磨平的固態樣品作 TMA 分析，操作條件設定為升溫速率 10 °C/min，通入流量為 50 cc/min 的氮氣從室溫加熱到 140 °C，觀察並比較各樣品間熱膨脹係數的變化情形。

4. DSC

秤取約 5 mg 的固態樣品，封入鋁載盤中，以 DSC 分析，操作條件為升溫度速率 20 °C/min，升降溫 2 次，升溫範圍為室溫到各樣品的起始裂解溫度以下 50 度，由 DSC 圖譜可得到其玻璃轉化溫度 (Glass transition temperature, Tg)。

四、結果與討論

(一) FT-IR 分析

1. 改變寡聚物和單體比例

圖 5、6、7 分別為含單官能基單體、雙官能基單體、三官能基單體之配方 A 聚酯壓克力樹脂 (單體：寡聚物：光起始劑= 75：23：2)，在照光固化前與固化後之 FT-IR 圖譜，其他比例的配方其 FT-IR 結果相似。

圖 5 中之 1420 cm⁻¹~1470 cm⁻¹ 波數範圍為 C-H (alkanes) 之吸收峰；1500 cm⁻¹~1600 cm⁻¹ 波數範圍為 C=C (aromatic rings) 之吸收峰；1610 cm⁻¹~1680 cm⁻¹ 波數範圍為 C=C (alkenes) 之吸收峰；1690 cm⁻¹~1760 cm⁻¹ 波數範圍為 C=O 之吸收峰。而圖 6、7 中，因單體結構不含苯環，所以並沒有 C=C (aromatic rings) 的吸收峰，其餘的官能基則相同。在此，我們觀察固化前、後，1610 cm⁻¹~1680 cm⁻¹

波數範圍之 C=C (alkenes) 吸收峰的變化，來判斷樹脂是否完成固化。

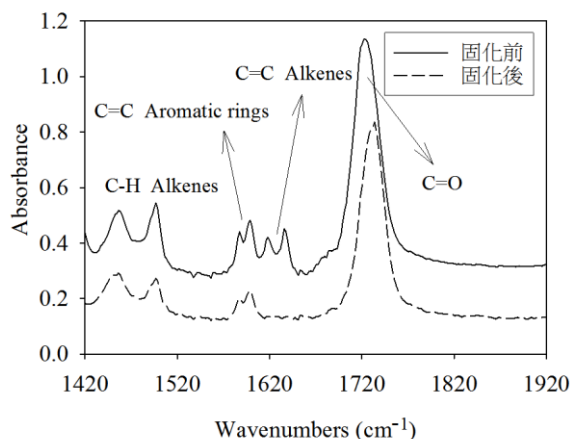


圖 5. 含單官能基單體之壓克力樹脂固化前後之 IR 光譜圖

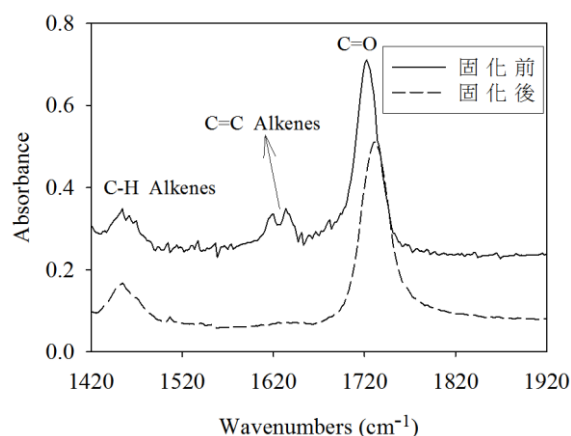


圖 6. 含雙官能基單體之壓克力樹脂固化前後之 IR 光譜圖

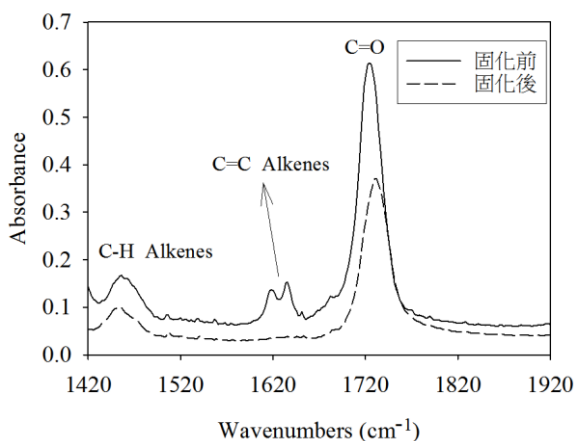


圖 7. 含三官能基單體之壓克力樹脂固化前後之 IR 光譜圖

比較圖 5、6、7 固化前後之 FT-IR 圖譜可以發現，固化後 C=C (alkenes) 吸收峰明顯的大幅降低。由此結果可知照光 20 分鐘可使液態樣品固化，因此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 周圍環境的改變。因此，造成 C=O 吸收峰產生偏移的現象。

2. 改變光起始劑含量

固定寡聚物和單體的用量，改變光起始劑的含量之聚酯壓克力樹脂配方，其 FT-IR 分析結果與改變寡聚物和單體比例之配方的結果相似。固化後的 C=C (alkenes) 訊號也都明顯的大幅降低，C=O 吸收峰同樣的在固化後均會往右稍微偏移。由此結果可知照光 20 分鐘一樣可使液態樣品固化，因此亦將此系列樣品固化時間定為 20 分鐘。

(二) TGA 分析

1. 改變寡聚物和單體比例

圖 8 為起始裂解溫度隨單體比例增加之變化趨勢圖，隨著單官能基單體比例的增加，壓克力樹脂的起始裂解溫度會逐漸下降。單官能基單體僅有一個可反應的壓克力基，當反應完成後，壓克力樹脂的網狀結構具有一無法產生交聯的苯氧基側鏈。因此，當單體增加時，會降低壓克力樹脂的交聯密度，測得的起始裂解溫度會愈低 [21]。隨著雙官能基單體比例的增加，壓克力樹脂的起始裂解溫度會逐漸上升。因雙官能基單體與寡聚物結構相似，具有兩個壓克力基，因此可提高交聯密度。隨著三官能基單體比例增加，壓克力樹脂的起始裂解溫度會逐漸上升。主要原因可能是因為三官能基單體具有三個可參與反應的壓克力基，可使交聯後之壓克力樹脂的交聯密度大幅提高。因此，當單體愈多，所形成的網狀結構愈複雜也愈紮實，而導致此結果。而在相同單體比例下，含官能基數愈多的單體之壓克力樹脂，其起始裂解溫度會愈高。主要是因為其交聯密度的不同所造成，含官能基數愈多的單體之壓克力樹脂，其網狀結構的交聯密度會愈高。

2. 改變光起始劑含量

圖 9 為起始裂解溫度隨光起始劑含量增加之變化趨勢圖，結果發現增加光起始劑的含量，會使起始裂解溫度下降，其原因為光起始劑增多時，會產生更多的自由基使交聯反應加速進行，但也會使分子基團變小、分子量變小，造成交聯密度變小，因而起始裂解溫度也跟著下降 [25,26]。比

較在相同光起始劑含量下，含官能基數愈多的單體之壓克力樹脂，其起始裂解溫度會愈高。主要是因為其交聯密度的不同所造成，含官能基數較多的單體之壓克力樹脂，其交聯密度較高，所以其起始裂解溫度亦較高。

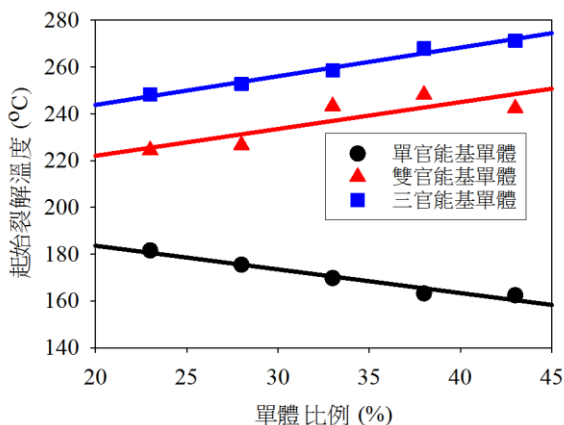


圖 8. 起始裂解溫度隨單體比例增加之變化趨勢圖

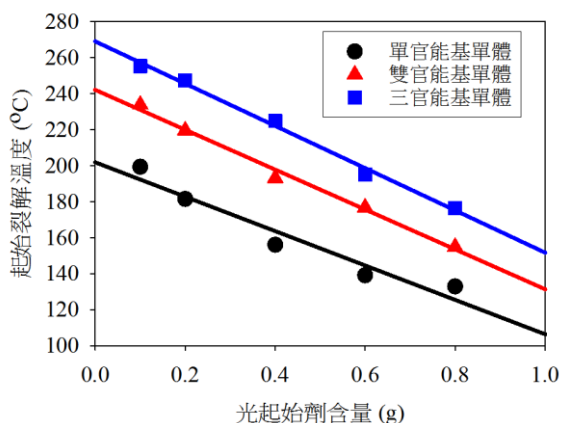


圖 9. 起始裂解溫度隨光起始劑含量增加之變化趨勢圖

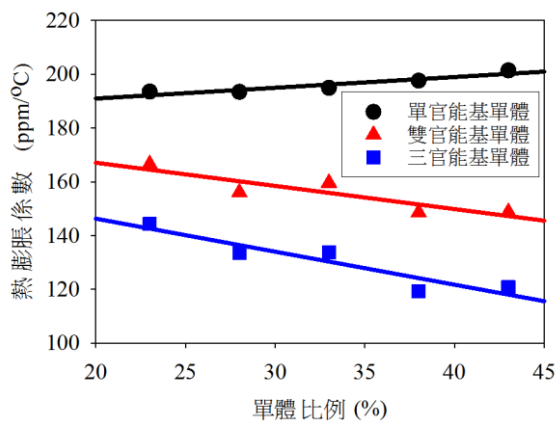


圖 10. 熱膨脹係數隨單體比例增加之變化趨勢圖

(三) TMA 分析

1. 改變寡聚物和單體比例

圖 10 為熱膨脹係數隨單體比例增加之變化趨勢圖，可看出隨著單官能基單體比例的增加，熱膨脹係數亦跟著變大。其原因為單官能基單體具有一未能參與交聯反應的苯氧基側鏈，使壓克力樹脂具有較佳的柔軟性，所以單官能基單體愈多會使交聯密度降低，而其熱膨脹係數也會比較大。隨著雙官能基、三官能單體比例的增加，熱膨脹係數則都會下降，推測是因為增加多官能基單體有助於提高壓克力樹脂的交聯密度，而使得壓克力樹脂的彈性降低，故其熱膨脹係數都會隨之下降 [14,15]。比較在相同光起始劑含量下，含三官能基單體之壓克力樹脂的熱膨脹係數最低，含單官能基單體之壓克力樹脂的熱膨脹係數最高。主要因為含三官能基單體之壓克力樹脂其交聯密度最高，使得分子鏈難以運動，因而造成熱膨脹係數最小的結果。而含單官能基單體之壓克力樹脂其交聯密度最低，且分子鏈間具有無法形成交聯結構的苯氧基側鏈分子，因此，較容易進行運動而較柔軟，故其熱膨脹係數最大。

2. 改變光起始劑含量

圖 11 為熱膨脹係數隨光起始劑含量增加之變化趨勢圖，可看出當光起始劑含量增加，壓克力樹脂的熱膨脹係數也會跟著上升。其原因為光起始劑增加會使分子基團變小，造成分子量變小，且交聯密度亦隨之下降，而使其柔軟性增加。因此光起始劑含量增加，無論使用何種單體，其熱膨脹係數均會跟著變大。在相同光起始劑含量下，含官能基數愈多的單體之壓克力樹脂，其熱膨脹係數會越低。主要是因為含官能基數愈多的單體之壓克力樹脂，其交聯密度愈高，所以其熱膨脹係數會越低。

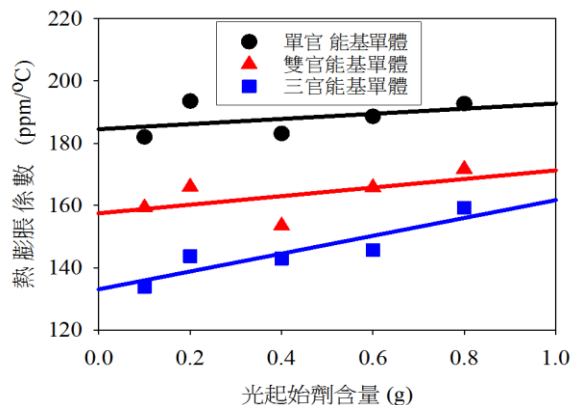


圖 11. 熱膨脹係數隨光起始劑含量增加之變化趨勢圖

(四) DSC 分析

1. 改變寡聚物和單體比例

由圖 12 可看出，改變寡聚物和單體比例並不影響玻璃轉化溫度。推測其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，且其可運動之苯氧基（單官能基單體）或未反應之壓克力基（雙官能基及三官能基單體）差異不大，使得含同一種單體之壓克力樹脂的 T_g 幾乎沒有變化 [17]。另外含單官能基單體之壓克力樹脂交聯後，其分子基團間具有未參與交聯反應的苯氧基側鏈，易於轉動。含雙官能基單體和三官能基單體之壓克力樹脂，有較完整的交聯結構，其 T_g 會比含單官能基單體之壓克力樹脂高。雙官能基單體及三官能基單體，其主要可以轉動的分子鏈為未與自由基反應的壓克力基，當光起始劑固定為 2 wt% 時（低光起始劑濃度），含雙官能基單體及三官能基單體之壓克力樹脂的分子團大小相近，剩餘未反應的壓克力基數量相差不大，因此，兩者的 T_g 相當接近。

2. 改變光起始劑含量

由圖 13 可得知，隨著光起始劑含量的增加，無論含何種單體之壓克力樹脂的 T_g 亦會跟著下降。含單官能基單體之壓克力樹脂，其 T_g 低於含雙官能基單體及三官能基單體之壓克力樹脂。且當光起始劑增加時，因分子基團變小，造成交聯密度降低，其可轉動之側鏈更容易運動。因此，當光起始劑含量增加， T_g 亦會跟著下降。

在低光起始劑濃度時，含雙官能基單體及三官能基單體之壓克力樹脂，其 T_g 相近；隨著光起始劑濃度提高時，含雙官能基單體比含三官能基單體之壓克力樹脂之 T_g 低，且差異會越來越大。其原因推測為當光起始劑濃度低時，兩者之分子基團均較大，因此，兩者之分子基團及可運動之壓克力基差異小，造成 T_g 非常接近的結果。當光起始劑濃度較高時，兩者分子基團皆變小。分子基團內部未與自由基反應之壓克力基變的較容易運動，因此兩者之 T_g 均隨著光起始劑濃度增加而下降。而含三官能基單體之壓克力樹脂因其交聯密度比含雙官能基單體之壓克力樹脂高，會使得部分未與自由基反應之壓克力基，受到較高的結構障礙而難以運動。因此，當光起始劑濃度高時，其 T_g 下降比含雙官能基單體之壓克力樹脂小，所以在相同高濃度光起始劑濃度時，含三官能基單體之壓克力樹脂的 T_g 最高，含雙官能基單體之壓克力樹脂次之，而含單官能基單體之壓克力樹脂 T_g 最低。

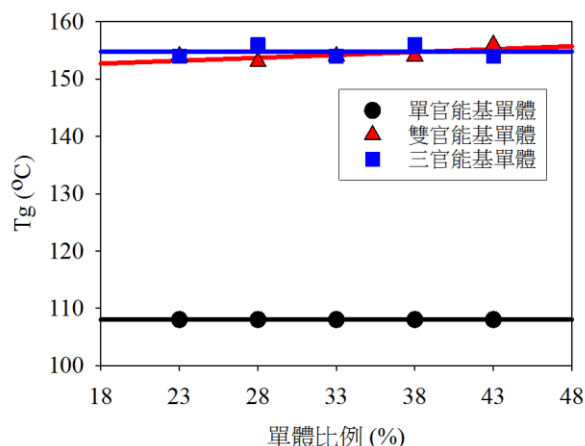


圖 12. 玻璃轉化溫度隨單體比例增加之變化趨勢圖

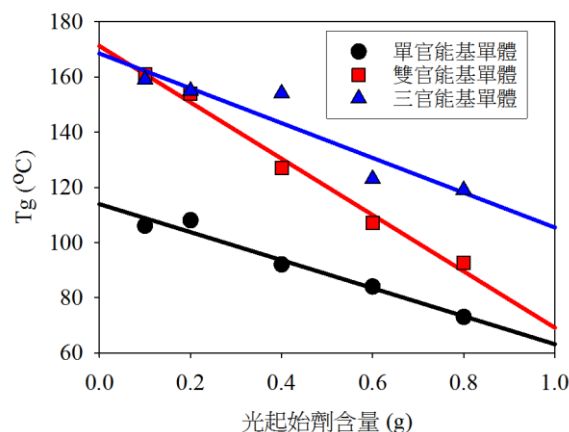


圖 13. 玻璃轉化溫度隨光起始劑含量增加之變化趨勢圖

五、結論

本研究使用 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone 光起始劑，CN292 低黏度聚酯丙烯酸酯（Low viscosity polyester acrylate oligomer, PEA）寡聚物，及 2-苯氧基乙基丙烯酸酯（2-Phenoxy ethyl acrylate, PHEA）單官能基、1,6-己二醇二丙烯酸酯（1,6-hexanediol diacrylate, HDDA）雙官能基、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯（Trimethylolpropane triacrylate, TMPTA）三官能基等三種反應性單體，組成本研究設定的聚酯壓克力樹脂配方，皆可在照射 UV-A 波段之紫外光 20 分鐘後固化。

(一) 改變寡聚物和單體比例

壓克力樹脂配方在照光固化後，含單官能基單體之樣品隨單體比例增加時，起始裂解溫度會隨之下降，熱膨脹係數

則會隨之增加，但並不影響壓克力樹脂的玻璃轉化溫度，其 T_g 約為 $108\text{ }^\circ\text{C}$ ；含雙官能基和三官能基單體之樣品隨單體比例增加時，起始裂解溫度則會隨之上升，熱膨脹係數會隨之下降，壓克力樹脂的玻璃轉化溫度同樣不受影響，其 T_g 均約為 $155\text{ }^\circ\text{C}$ 。

綜合以上結果發現，固定光起始劑含量 $2\text{ wt}\%$ ，調整三官能基單體和寡聚物比例分別為 $43\text{ wt}\%$ 和 $55\text{ wt}\%$ 之壓克力樹脂配方 E，具有最高的起始裂解溫度 $271.3\text{ }^\circ\text{C}$ 、最低的熱膨脹係數 $120.7\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 、較高的玻璃轉化溫度 $155.0\text{ }^\circ\text{C}$ ，為改變寡聚物和單體比例條件下之最佳配方。

(二) 改變光起始劑含量

改變光起始劑含量時，無論使用何種單體，增加光起始劑的含量後，壓克力樹脂的起始裂解溫度均會隨之下降，在相同組成比例下，含官能基數愈多的單體之樣品，其起始裂解溫度愈高；熱膨脹係數均會隨之增大，在相同組成比例下，含三官能基單體之樣品的熱膨脹係數最小，而含雙官能基單體的樣品次之，含單官能基單體的樣品其熱膨脹係數最大；玻璃轉化溫度均會隨之下降，含單官能基單體之樣品，其 T_g 低於含雙官能基單體及三官能基單體之樣品，在低光起始劑濃度時，含雙官能基單體之樣品，其 T_g 與含三官能基單體之樣品的 T_g 相近，當光起始劑濃度較高時，含雙官能基單體之樣品的 T_g 則會低於含三官能基單體之樣品的 T_g 。

綜合以上結果發現，在固定寡聚物和三官能基單體用量分別為 2.3g 和 7.5g ，而調整光起始劑含量為 0.1g 之壓克力樹脂配方 F，具有最高的起始裂解溫度 $255.3\text{ }^\circ\text{C}$ 、最低的熱膨脹係數 $133.9\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 、較高的玻璃轉化溫度 $159.0\text{ }^\circ\text{C}$ ，為改變光起始劑含量條件下之最佳配方。

參考文獻

1. 吳丁凱 (民 76)，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。
2. 余福熙 (民 90)，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，17，9-12。
3. 宋維孝 (民 84)，UV 硬化塗料/油墨最近動向，高分子工業，61，87-92。
4. 周伯丞、江哲銘、劉家銘 (民 92)，單邊採光教室室內光環境現況與電腦模擬預測之研究，照明學刊，20(3)，17-32。
5. 高青雨、李小紅、劉治國 (民 91)，不飽和聚酯/環氧樹脂嵌段共聚樹脂的光固化研究，高分子學報，2，245-248。
6. 陳奇毅 (民 91)，UV Curable PU 樹脂於不同波長之反應性探討，臺北科技大學有機高分子研究所碩士論文。
7. 陳琰編著，瞿寧若校正 (民 95)，塑膠添加劑，頁 1-304，高立圖書有限公司，台北。
8. 陳劉旺、童欽文 (民 86)，塗料製造化學，頁 127-150，高立圖書有限公司，台北。
9. 張上鎮 (民 89)，紫外線硬化塗料與塗裝(一)，塗料與塗裝技術，88，21-30。
10. 張上鎮 (民 90)，紫外線硬化塗料與塗裝(二)，塗料與塗裝技術，89，16-25。
11. 張上鎮 (民 90)，紫外線硬化塗料與塗裝(三)，塗料與塗裝技術，90，8-17。
12. 張上鎮 (民 91)，紫外線硬化塗料與塗裝(四)，塗料與塗裝技術，91，19-26。
13. 許永綏 (民 79)，高機能塗料，頁 186-187，徐氏文教基金會，台北。
14. 彭志成 (民 87)，紫外光可硬化之聚胺酯，台灣大學化學工程研究所碩士論文。
15. 葉金泉 (民 75)，紫外線硬化環氧樹脂合成，成功大學化學工程研究所碩士論文。
16. 楊建文、曾兆華、陳用烈 (民 95)，光固化塗料及應用，頁 306-311，化學工業出版社，北京。
17. 楊榮華 (民 85)，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，淡江大學化學工程研究所碩士論文。
18. 廖信銘 (民 88)，負型光阻劑之合成及性質探討，成功大學化學工程研究所碩士論文。
19. 劉建良 (民 92)，UV Curing 發展簡介及應用，化工科技與商情，41，1-4。
20. Crivello, J. V. (1980) Photoinitiated Cationic Polymerization. *UV Curing: Science and Technology*, Technology Marketing Corporation, Norwalk, CT.
21. Fouassier, J. P. (1995) *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications*, Hanser Publishers, Munich, Germany.
22. Kindernay, J., A. Blažková, J. Rudá, V. Jančovičová, and Z. Jakubíková (2002) 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*, 151(1-3), 229-236.
23. Kou, H., A. Asif and W. Shi, (2003) Photopolymerization kinetics of hyperbranched acrylated aromatic polyester. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(6), 1500-1504.
24. Lawson, K. (1996) Status of the North American: UV EB market. *Industrial Paint and Powder*, 72(11), 22-25.
25. Lin, D., W. F. Shi, K. M. Nie and Y. C. Zhang, (2001) Photopolymerization of hyperbranched aliphatic acrylated poly(amide ester). I. Synthesis and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(7), 1630-1636.
26. Lin, D., H. Kou, W. F. Shi, H. Y. Yuan and Y. L. Chen, (2001) Photopolymerization of hyperbranched aliphatic acrylated poly(amide ester). II. Photopolymerization kinetics. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(7), 1637-1641.
27. Moon, J. H., Y. G. Shul, H.S. Han, S. Y. Hong, Y. S. Choi and H. T. Kim (2005) A study on UV-curable adhesives for optical pick-up: I. Photo-initiator effects. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 25(4), 301-312.
28. Moon, J. H., Y. G. Shul, H.S. Han, S. Y. Hong, Y. S. Choi and H. T. Kim (2005) A study on UV-curable adhesives for optical pick-up: II. Silane coupling agent effect. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 25(6), 534-542.
29. Roffey, C. G. (1982) *Photopolymerization of Surface Coating*, John Wiley & Sons, New York, NY.
30. Wei, H., H. Kou, W. Shi, H. Yuan and Y. Chen (2001) Photopolymerization kinetics of dendritic poly(ether-amide)s. *Polymer*, 42(16), 6741-6746.

收件：106.04.10 修正：106.05.03 接受：106.06.17