



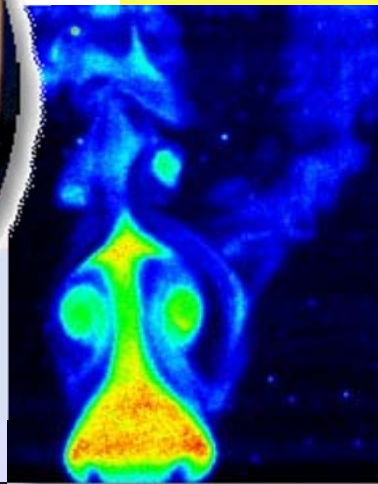
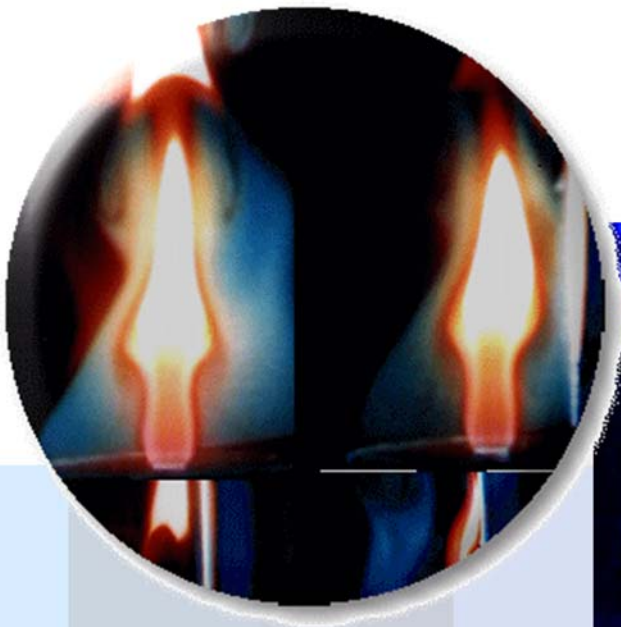
中華民國燃燒學會
The Combustion Institute of R.O.C

燃燒

季刊

Combustion Quarterly

93



中華民國一百零五年 5 月

Vol. 25, No. 2

燃 燒 季 刊

Combustion Quarterly

第二十五卷 第二期 中華民國一百零五年五月出版

Vol. 25, No.2

May. 2016

目 錄

CONTENTS

編輯札記	3
江金龍、侯順雄	
乳化重油葉片攪拌機生產技術模擬分析	4
王士榮、王月花、王睿揚、許曆山	
環保乳化重油鍋爐提升燃燒效率技術之研究	15
王士榮、王月花、王睿揚、程文榮	
氧化性液體之物理性危害測試探討與建議	25
王義文	
耐熱性環氧樹脂混成材料之製備與性質研究	40
林彥而、江金龍、李昌崙	
火災監控系統之開發與應用	55
易逸波、陳聖澤、陳忠凱	
防水瓦楞紙複合板材之阻燃及抗壓縮性質	68
陳錦江、黃柏諺	
The Flammability Index of Cable Polymers Measured by The Micro Combustion Calorimeter (MCC)	83
楊欣晉	
徵稿說明	93

編輯札記

本期共收錄七篇專業論文，分別來自國內外各大專院校、研究機構及業界之研究成果。桃園創新技術學院機械工程系王世榮教授之研究團隊將中油所生產的重油原料油，以所研發之三葉片式攪拌機進行攪拌實驗，建立完整攪拌循環分析技術，得到精確的製程技術及攪拌機性能之提昇；王教授團隊另將重油原料油，進行粒子化混和操作，研發環保乳化重油，並進行鍋爐燃燒效率最佳化技術分析，建立完整分析技術，以得到精確的製程技術及乳化重油鍋爐燃燒效率之提昇；中國醫藥大學公共衛生學院職業安全與衛生學系王義文教授開發熱卡計技術使相關業者方便以國內現有之儀器設備建立化學品危害分析方法並符合相關法令規範，希冀提供國內針對氧化性液體此類之危害性化學品實際於製程反應或儲運之條件應具備更完整之運作認知與控制措施等安全管理模式。

弘光科技大學環境與安全衛生工程系江金龍教授與中山科學研究院之研究團隊利用偶合劑改質環氧樹脂，使環氧樹脂與矽氧烷添加劑能有更好的相容性，以增強環氧矽氧烷混成材料的熱穩定性；國立雲林科技大學環境與安全衛生工程系易逸波教授開發出火災整合式縮小模型實驗系統，以便實現建築物火災實驗之中央監控；萬能科技大學商品設計系陳錦江教授探討瓦楞紙含浸阻燃性環氧樹脂製成的複合板材其防水性、阻燃性及抗壓性質，結果顯示瓦楞紙與環氧樹脂結合製成複合板材可以改善純瓦楞紙防水及壓縮性質，在環氧樹脂中添加阻燃劑可以使阻燃性質提升；美國Pioneer Scientific Solutions LLC公司楊欣晉董事長介紹新穎的材料燃燒測試技術-微量燃燒熱卡計，此燃燒測試技術可更了解各種高分子材料化學結構對於性質之影響。

本期的內容包含鍋爐燃燒效率提升技術、氧化性化學品危害評估技術、耐熱性高分子技術、火災監控系統開發、無鹵阻燃技術及新穎材料燃燒測試技術開發等面向，希望能讓讀者更了解燃燒的多樣性，也請本刊讀者繼續支持及踴躍投稿本期刊，共同推動燃燒科技之知識分享及研究交流，增進產業研發技術。

副總編輯 江金龍

總編輯 侯順雄

乳化重油葉片攪拌機生產技術模擬分析研究

Blade Mixer Agitation Equipment Improvement and Simulate Analyze Research of Mixing Emulsion Oil

王士榮¹、王月花²、王睿揚³、許曆山⁴

Shu-Lung Wang¹, Yueh-Hua Wang², Rui-Yang Wang³, Xi-Li Shan⁴

桃園創新技術學院機械工程系

Department of Mechanical Engineering, Taoyuan Innovation Institute of Technology

桃園創新技術學院通識教育中心

Department of General Education Center, Taoyuan Innovation Institute of Technology

國立中央大學機資訊工程學系

Department of Information Management, National Central University of Science and Technology

國防大學中正理工學院動力及系統工程學系

Department of Power Vehicle and Systems Engineering, National Defence University, chungcheng Institute of Technology

摘要

本研究首先將中油所生產的重油原料油，調配固定在 15% 的最佳含水率條件下，搭配 W/O 二相乳化劑，以所研發之三葉片式攪拌機進行攪拌實驗，並另以數值模型模擬分析，以建立完整攪拌循環分析技術，得到精確的製程技術及攪拌機性能之提昇，此技術將可確保品質穩定，提高產能，亦可實踐節能減碳目的，達到環保之永續目標。本分析技術完成後，除可作為技術移轉外，現已申請專利 [1] 中，以保護研發成果。

關鍵字：乳化重油、粒子化混和、W/O 二相、CFD 分析軟體

Abstract

In this study, a heavy oil feedstock, the deployment of fixed at 15% moisture content conditions, and with w/o two-phase emulsifier, developed by mixers and the three-blade mixer, and with w/o two-phase emulsifier, for the study three-blade mixer for mixing the experiment and simulation numerical model to establish a complete mixing cycle analysis techniques in order to obtain accurate manufacturing process

¹ 桃園創新技術學院機械工程系副教授 Email: wzl@tiit.edu.tw

² 桃園創新技術學院通識教育中心副教授

³ 國立中央大學機資訊工程學系，碩士

⁴ 國防大學中正理工學院動力及系統工程學系博士生

technology and mixer of the performance, this technology will ensure stable quality production capacity can also practice energy conservation and carbon reduction goal, to achieve the sustainable environmental development goals.

After completion of the analysis techniques in addition to technology transfer as above, has applied for patent [1] in order to protect research results.

Keyword: Emulsion Oil, Particle-mixing , w/o two-phase, CFD analysis software

一、前言

重油是原油煉取汽油、柴油後的剩餘重質油，具有熱值高(39000-41000KJ/Kg)、價格便宜以及儲存安全的特點，廣為業界所採用作為鍋爐燃燒機(Fuel Burner)及重油內燃引擎(Internal Combustion Engine)的主要燃料。但由於重油的黏度高、雜質高及含硫量高的三高特性，使得重油的運輸及使用方面存在了很高的難度。運輸及使用重油必須設有加熱設備，對重油持續加熱，重覆不斷加熱的結果，重油中所含的膠質瀝青會產生焦化反應，形成膠狀油泥黏附在管壁或油槽底部，造成重油不能完全霧化，以致影響燃燒效率，且膠狀瀝青使重油燃燒不完全亦產生空氣污染問題。

此外，重油中所含之水分與重油所形成的不完全乳化作用，會造成火燄無法引燃油霧，使部份重油不能完全燃燒，造成能源浪費。以目前國內相關廠商在此方面的經驗值，將重油加水 30%，比純重油燃燒溫度更高，空污更少，調配高效率 W/O 乳化藥劑，以達到節能減碳與降低燃料成本，適用於以重油為燃料的行業。乳化劑為界面活性劑的一種，主要用來維持乳化物中分散相及連續相的安定性，若使用親水性乳化劑則較容易形成水包油型(oil-in-water, O/W 型)乳化液，若使用親油性乳化劑則較易形成油包水型(water-in-oil, W/O 型)乳化液。在食品工業、醫學藥品、化妝品和一般工業等方面都有相當廣泛的應用，而在食品方面如人造奶油、巧克力、糖果、冰淇淋等乳製品，都需要用乳化劑加以乳化；在醫學方面乳化劑更可用來調製營養注射劑等藥物輸送系統和軟膏、塗液、人造血等醫學用品；在化妝品工業上乳化劑則是製造脣膏、指甲油、護髮劑、防曬油等美容保養品等不可或缺的重要成分；民生方面洗髮精、沐浴乳等個人清潔用品也需應用到乳化劑，而在工業方面應用領域更為廣泛，如油漆、油墨、接著劑、塑膠製品、清潔劑、除蟲劑、石油製品等都需要使用乳化劑進行乳化、分散或潤滑[1][2]，因此，隨著工商業發達，生活水準提昇，乳化劑的用量也明顯增加。

影響乳化結果的因素很多，1977 年 Agosta[3]即提出水分子的大小和含水量的比例是影響油/水乳化的重要因素，而製備的方法、水/油的體積比例、溫溼度、乳化劑的種類、乳化劑的濃度等對乳化結果皆會造成一定的改變[4]，其中製備的方法不同對乳化物的影響甚鉅。Wilhelm[5]等人的實驗中，在相同的條件下比較超音波震盪法和機械式均質攪拌法製備乳化物，以超音波震盪製備出之乳化物的內部相粒徑明顯比機械式均質攪拌法製備之乳化物小，能量消耗也較低，且以較低的乳化劑用量即可製備出相對性質較穩定的乳化物，但是，超音波震盪法有

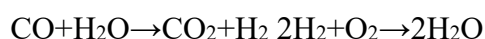
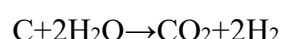
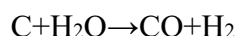
一個缺點，就是對重油重覆不斷震盪加熱的結果，重油中所含的膠質瀝青會產生焦化反應，因此，合適的乳化方法可節省成本及提昇品質。而 Marie[6]等人的實驗則以高壓噴射的方式製造乳化液，其研究發現以不同的乳化劑濃度及噴射壓力製備乳化液會影響乳化液的內部相粒徑之大小及分佈之情況，且此兩項變化，對乳化的安定性有很大的影響。

政策方面，經濟部於 2005 年 12 月 26 日與全國工業總會就造紙業及石化、水泥、鋼鐵、造紙、人纖、棉布印染等產業公會，簽署「產業節約能源與二氧化碳減量自願協議書」，預定在 2008 年達成節能 139 萬公秉油當量，降低 402 萬噸排放量的具體目標[7]。因此本研究之目的，除了研發新型乳化重油，更針對攪拌製備加以改良，提供造紙業及石化、水泥、鋼鐵、造紙、人纖、棉布印染等之使用，且就所有產業公會之排放減量問題尋求解決之道，協助分析產業發展過程中的排放特性及關鍵因素，藉以提供造紙業及石化、水泥、鋼鐵、造紙、人纖、棉布印染等產業公會鍋爐燃燒污染排放減量之參考。

二、實驗方法

2.1 重油與含水率之關係

以粒子化混和 (Micro-mixing) 操作製備環保重油過程，適當水份的存在，可提升反應效率與油品性質，但若將水份增高，將使製造成本大幅降低，因此，尋找適當含水率為環保重油研究的重要課題之一。根據文獻[8]，Einstein 公式描述了乳化重油黏度與分散項體積分率的關係式： $\eta/\eta_0=1+2.5\Phi_s$ ，式中 η 與 η_0 分別為乳化液與連續項的黏度， Φ_s 為分散項的體積分率。由公式可以看出乳化液的黏度隨分散項體積分率的增大而增大。本研究將重油加入 15% 水份，再經完全乳化後的優點：(1) 產生高效率的二次霧化，促進完全燃燒，提高節油率 (2) 均質乳化完全，可儲存運輸 (3) 均質乳化持續不間斷，可使燃燒狀況穩定 (4) 可依實際需要，於現場調配，使燃燒設備運作最佳化。因為乳化重油具二次霧化效果，故其火焰形狀與一般重油燃燒略有不同，燃油直吹入的方式會比較沒問題，如果是旋轉盤霧化方式，可能燃油會有部分尚未燒盡便噴到爐壁的情形發生，如果鍋爐的爐體設計本來就可避免此現象發生，旋轉盤方式也是可使用。乳化重油節能原理：化學作用即水煤氣反應。在高溫條件下，部分水分子與未完全燃燒的熾熱的炭粒發生水煤氣反應，形成可燃性氣體。反應式如下：



2.2 乳化液製備

所謂乳化(emulsification)是指將互不相溶且缺少互相親和性之兩種液體(例如：水液系和油液系)藉由高剪應力作用，把其中之一分散成 μm 之微滴，懸濁於連續相中，生成類似具有親和性，且不再因密度差，分離成兩相之混合操作，有時亦稱均勻化(homogenization)[9]。

乳化液的製備方法可分為物理式與化學式製備法，亦可併用兩方法[10]。物

理製備法適用於連續操作大量生產乳化液，但所得之乳化液安定性較差。各種化學式製備方法的共通特點在於設法降低異相間之表面張力。化學式製備方法有：(1) 乳化劑先注入油法(2)乳化劑先注入水法(3)皂化法，脂肪酸加入於油相，鹼加入於水相後，再將兩者混合乳化(4)交互添加法，將油相與水相，少量交互添加於乳化劑液中進行乳化。本研究採用軸軸相流攪拌翼攪拌法及乳化劑先注入油法併用。

2.3 改良式攪拌機(三葉片式攪拌機)說明

本三葉片式攪拌機主要是提供一種重油、水及乳化劑混合燃料的充分攪拌、乳化，簡化油(水)混合的乳化製程，進而提高產能的重油添加劑之攪拌裝置，以符合現代產業之需求實用效益。為達上述之目的，本攪拌機為一種重油添加劑之攪拌裝置，尤指可提高重油乳化程度的攪拌裝置，其主要結構包含一座攪拌槽及一組攪拌器。如圖1所示，於桶狀的攪拌槽內注入重油、水及乳化劑，而攪拌槽上方架設攪拌組的傳動元件，而傳動元件底端延伸一組可置入攪拌槽內的傳動軸，該傳動軸上則鉗設有二組以上的葉片組，該葉片組係與傳動軸的軸向呈一傾斜角度，該葉片組包含：(1)長條形第一葉片(2)短於第一葉片的第二葉片(3)端面呈圓弧狀的第三葉片。藉由第一葉片、第二葉片及第三葉片做不同功能且多次的攪拌，可提高重油之乳化程度，以達到環保之目的。

攪拌器各部元件功用說明：

- (1) 攪拌槽為一桶狀型式(直徑55cm，高度60cm)可供重油、水及乳化劑的填充。
- (2) 傳動元件係可控制的變速馬達,依不同的需求，由操作人員控制其轉速及運轉時間。
- (3) 第一葉片的功用係強力拍打重油、水及乳化劑。
- (4) 第二葉片的功用則可切割水，使其成較小單位分子。
- (5) 第三葉片的功用是圓弧狀端面可造成漩渦之渦流。

綜上所述，本創作藉由第一葉片、第二葉片及第三葉片做不同功能且多次的攪拌，可提高重油之乳化程度，不僅有助於重油之充分燃燒而減少油耗、節約能源，並能有效的減少黑煙及有害氣體的排放，以達到環保之目的。

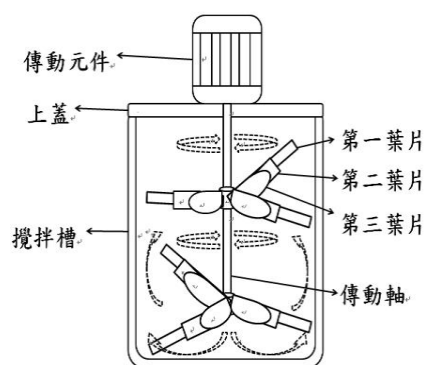


圖 1 改良式攪拌器示意圖

三、結果與討論

3.1 CFD(Computational Fluid Dynamics) 數值模擬步驟

採用CFD對流體流動進行數值模擬的步驟如下：

- (1) 建立反應工程問題或物理問題本質的數學模型：具體而言就是建立反應問題各個物理量之間的微分方程式及相應的定解條件，此為數值模擬的出發點。流體基本統御方程式通常包含質量、動量、能量守恆方程式，及其相應的邊界條件及初始條件。
- (2) 尋求高效率、高精確度的計算方法：即建立針對統御方程式的數值離散化方法，如有限差分法、有限元素法、有限體積法等，此計算方法不僅包括微分方程的離散化及求解，還包括座標的建立，邊界條件的處理。
- (3) 程式編寫和進行計算：包括計算網格劃分、初始條件和邊界條件的給定、控制參數的設定。由於求解的問題比較複雜，例如Navier-Stokes方程式就是一個複雜的非線性方程式，數值求解方法在理論上並非絕對完善，所以需要通過實驗加以驗證。
- (4) 計算結果的表示：一般以圖表等方式顯示，例如速度場的向量、等值線分布及溫度場的等值線以及其他高階物理量的分佈情形圖。

3.2 大渦旋模擬(LES)

為了模擬紊流流況，一方面要求計算區域的尺寸應大到足以包含紊流流動中出現的最大渦旋，另一方面要求計算網格的尺寸應小到足以分辨最小的渦旋運動。然而就目前電腦的能力而言，能夠採用的計算網格的最小尺度仍比最小渦旋的尺度大許多，因此目前只能放棄對全尺度範圍的渦旋運動模擬，只將比網格尺度大的紊流運動透過Navier-Stokes 方程式直接計算出來，對於小尺度的渦旋對大尺度運動的影響則透過建立模型來模擬，從而形成了大渦旋模擬法(Large Eddy Simulation, LES) [11]。此種方法基本思想可以概括用暫態Navier-Stokes方程式直接模擬紊流中的大尺度渦旋，不直接模擬小尺度渦旋，而其對大渦旋的影響則透過近似的模型來考慮。總體而言，LES方法對電腦容量及CPU速度要求仍高，目前為CFD研究和應用的重點之一。

3.3 新型葉片模擬分析

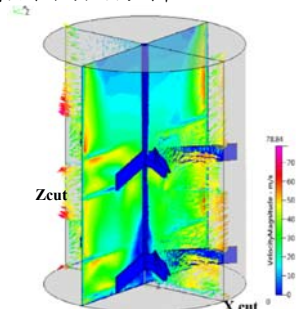


圖2 新型攪拌器流場分析(縱剖面)相對位置圖

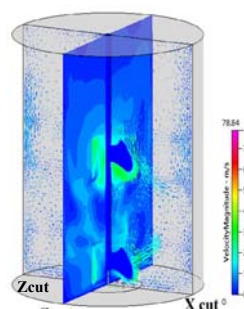


圖3 舊型攪拌器流場分析(縱剖面)相對位置圖

新型攪拌器(如圖2所示)及舊型攪拌器(如圖3所示)於轉速3500rpm 之下的縱剖面流場(X及Z 剖面)相對位置圖。圖4所示，為X剖面之流場向量分佈，於螺旋槳翼旋轉的區域上方流體向下流動，並造成部份流體向外流動；不同的是新型攪拌器於葉片外側上方及下方各造成一個不對稱渦旋，且新型攪拌器所造成的流體速度也較如圖6所示之舊型攪拌器更快約1.5 倍，表示在相同轉速下，此種攪拌器造成流體運動效果更佳，易造成更多的渦旋以促進兩流體之間的混合。於流體下半部，葉片上方仍有流體向下現象發生，於葉片與攪拌器支柱的連接處有一低流速的區域產生，並在葉片外圍上方各有一個明顯的渦旋生成。圖5所示，為Z剖面之流場向量分佈，其葉片旋轉造成對上方流體的吸入現象仍然存在，葉片外圍上方的渦旋不明顯，較為顯著的則是上半部葉片旋轉區域多了幾個渦旋，流速較圖7舊型攪拌器更大。由上述的分析可得，新型攪拌器造成的流場流速更快，渦旋更多，表示流體之間相互作用的效果更明顯。

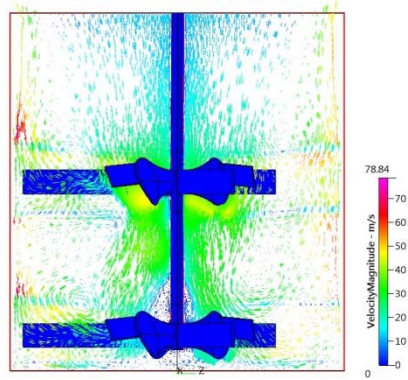


圖4 新型攪拌器X剖面流場速度向量分布

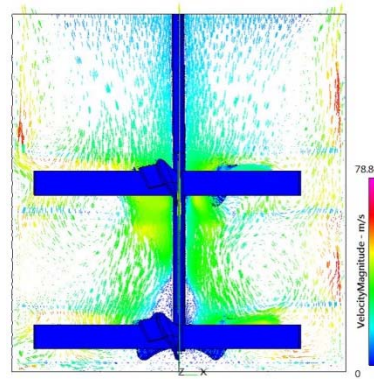


圖5 新型攪拌器Z剖面流場速度向量分布

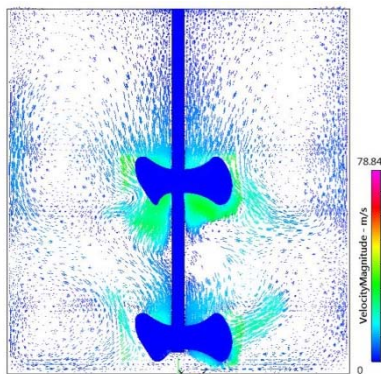


圖6 舊型攪拌器X剖面流場速度向量分布

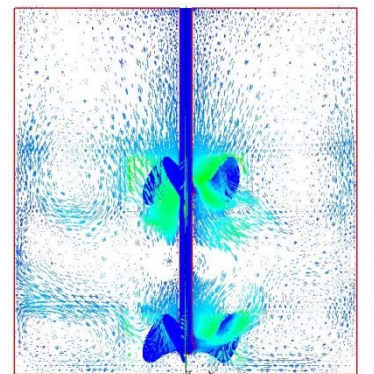


圖7 舊型攪拌器Z剖面流場速度向量分布

圖8所示為橫剖面流場(Y1~Y5剖面)相對位置示意圖，於新型攪拌器選擇五個特徵剖面作分析。圖9所示為Y1剖面流場，由於剖面位置靠近上壁面，於圓心位置流場速度較小(強制對流理論)，流動由流體之間的黏滯性引起，在外圍接近壁面處有較大的流速。圖10所示為Y2剖面流場，由此橫剖面可清楚看見攪拌器是由一組較長的矩型板葉片和一組較短的螺旋槳翼葉片焊上短矩型板所組成，於長葉片外圍可見一高流速區域，葉片後方一小塊區域流速的投影向量跟隨著葉片旋轉的方向，此係由於流體黏滯性影響；於長葉片前方的流體則是以與葉片旋轉方向相反的速度運動。於螺旋槳翼(短葉片)旋轉區域的流體運動模式大抵與長葉片相同，只有在短葉片後方與長葉片前方所圍成的區域有一特定渦旋，且其流速較低，此一現象有助於流體間的交互作用。新型攪拌器由於多了長短矩型板，可以看到流動產生了更多的渦旋及更高的流速，此流場變化亦直接地影響著後續的壓力場及剪應力場，這些都是影響乳化的關鍵因素。

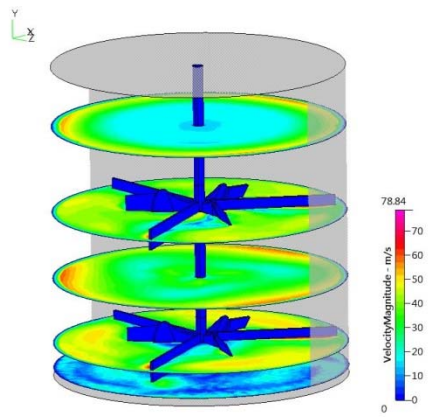


圖8 新型攪拌器流場分析(橫剖面)相對位置圖

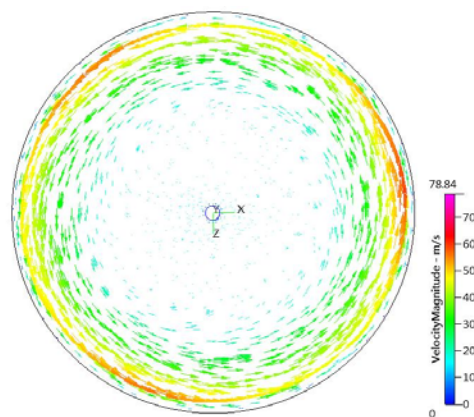


圖9 新型攪拌器Y1剖面流場速度向量分布

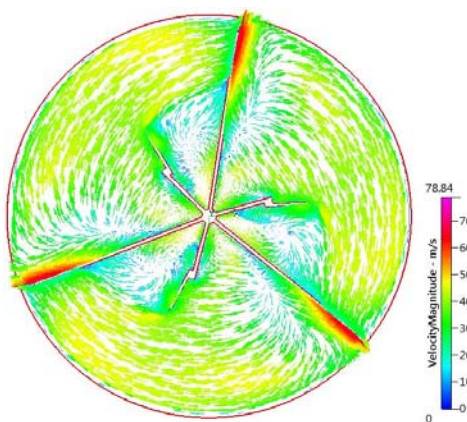


圖10 新型攪拌器Y2剖面流場速度向量分布

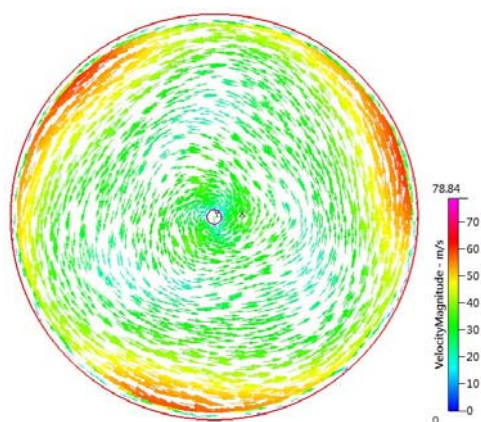


圖11 新型攪拌器Y3剖面流場速度向量分布

圖11所示為Y3剖面流場，此區域介於上下葉片之間，流體運動仍由黏滯性引起，並與葉片旋轉方向相同，值得注意的是在葉片旋轉過的外圍區域產生的高流速。圖12所示為Y4剖面流場，此處流場型態大抵與圖10之上葉片流體運動模式相同，差別在於長葉片尾端的高流速區域變廣，而長短葉片之間出現了低流速分部的區域(靠近圓心處)。圖13所示為Y5剖面流場，由於此剖面介於下葉片及下壁之間，其流場受壁面無滑移效應與葉片旋轉效應影響，流速變化較為劇烈，可以看到在外圍(靠近側壁面區)的流場因為被長葉片旋轉帶動造成了高流速分佈，而後逐漸向圓心遞減。

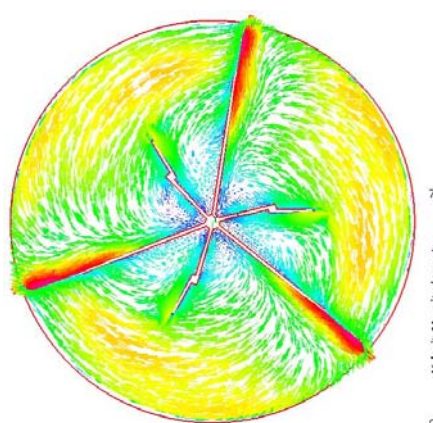


圖12 新型攪拌器Y4剖面流場速度向量分布

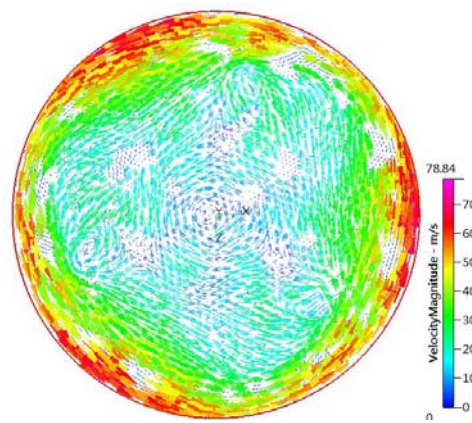


圖13 新型攪拌器Y5剖面流場速度向量分布

3.4 不同轉速模擬分析

由圖14得知，於各轉速下流動型態大致相同，流體速度隨著葉片轉速升高而增加，最高速度發生於7000rpm的158m/s。流動型態與前一小節敘述相同，在上葉片以上(流體黏滯性主導)流場流速沿著半徑方向由圓心到外壁逐漸增加；於上葉片旋轉區域，流場由葉片旋轉所主導，在長短葉片之間有渦旋產生；於上下葉片之間的區域由於同時受兩葉片旋轉再加上流體黏滯性的影響，靠近外壁處仍有一高流速分佈發生(仍由圓心向外壁方向遞增)，而於內部(由上下短螺旋槳翼圍成的區域)則造成了上下流動、流體互相混合的效果；到了下葉片旋轉區域則完全受葉片轉動的影響而在葉片外緣有高流速產生，並在長短葉片之間有渦旋產生。上述各個區域的流動現象於各個轉子轉速皆相同，差別在於速度量值不同及在轉速為7000rpm的情況下，上下葉片旋轉區域邊緣與外壁靠近的部分有高速(7000rpm圖的紅色區域)此係由於流體在經受葉片高速旋轉下，被撞擊的部分流體與鄰近流體的拉扯所導致，此一高速度梯度的產生亦將造成剪應變率的大幅變化。

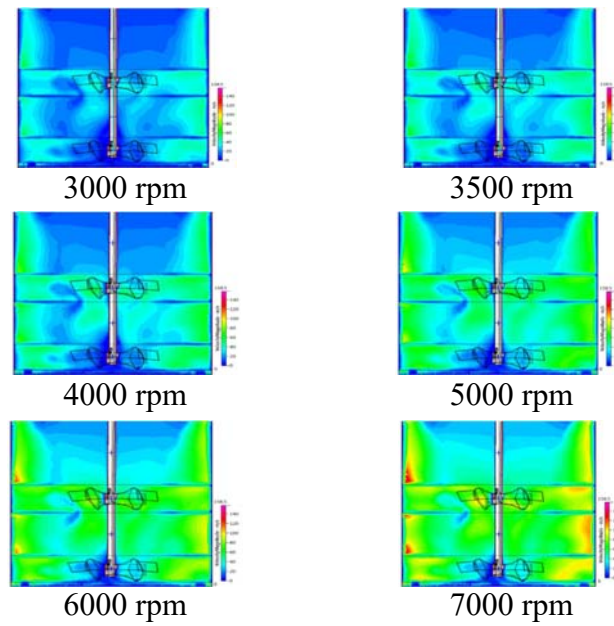


圖14 新型攪拌器於各轉子轉速之X剖面流場速度分布

圖15所示則為Z剖面速度分佈等值線圖，由於此一剖面右半部正好介於短螺旋槳翼葉片的後方與長矩型板葉片的交界處，故可以看到流體在外型歪斜的螺旋槳翼葉片流過後的流體情形，於3000rpm之上葉片旋轉區域可以清楚看到有一較大的渦旋產生，相同位置在7000rpm的情況下其速度梯度更大，由此可見在葉片轉速提升有利於流體的相互作用。其餘流體流動分佈情形則與X剖面無太大差異，受流體黏滯性及葉片轉動之間的分佈相同。

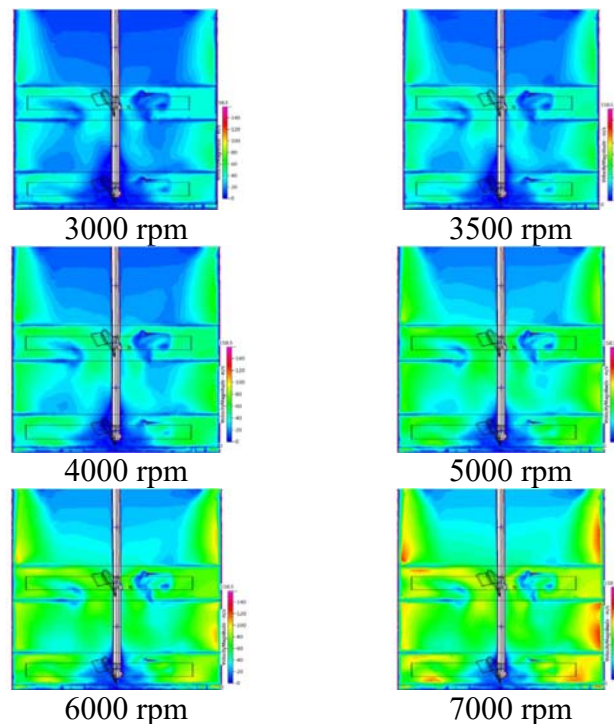


圖15 新型攪拌器於各轉子轉速之Z剖面流場速度分布

圖16所示為各轉速之Y2剖面的流場等值線圖，流場速度大小仍與葉片轉速成正比關係，在長矩型板葉片之間、短螺旋槳翼葉片之外皆有一塊等速度分佈的區域，長葉片外緣後側亦皆由一高流速發生(如7000rpm圖的紅色區域)；而在短葉片的後方與長葉片相間處都能看見有一塊低流速區域，此係由於葉片旋轉所造成的後方流體斷層，葉片轉速越快，葉片側邊流體填充越快，則此一區塊越不明顯。圖17所示為Y4剖面流場，與上葉片旋轉區域流場分佈相同，差別在於當轉速越快時，短螺旋槳翼葉片造成的低速區範圍將越來越小(3000rpm圖靠近圓心藍色區域)，(見於3000rpm與7000rpm)，此現象表示當轉速越來越快時，流體動能越來越大導致分子間相互作用越來越強，能使混合效果更明顯。

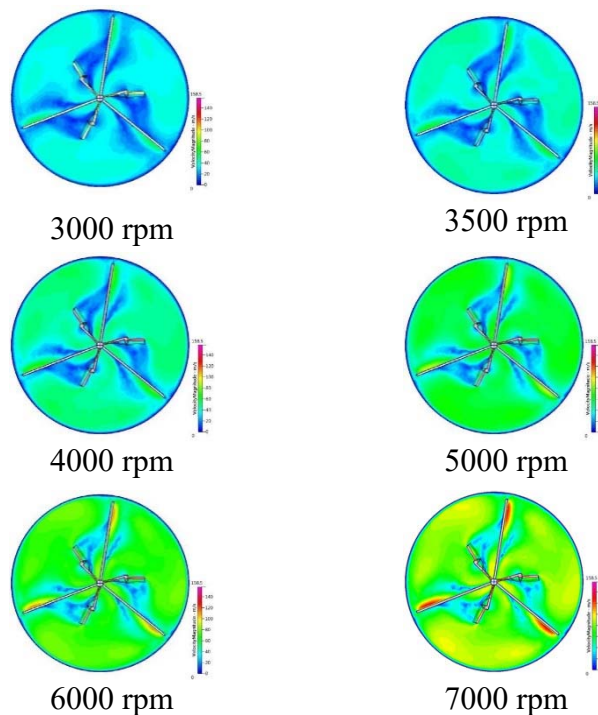
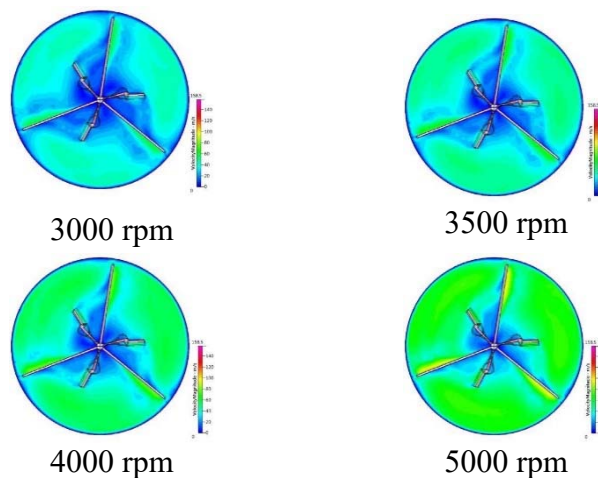


圖16 新型攪拌器於各轉子轉速之Y2剖面流場速度分佈



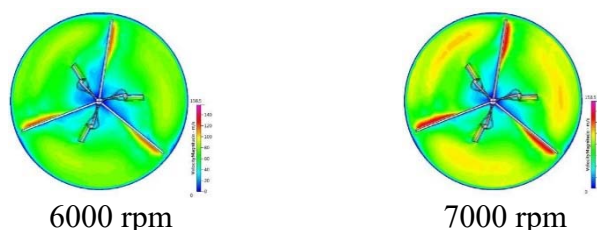


圖17 新型攪拌器於各轉子轉速之Y4剖面流場速度分布

四、結論

本研究針對新型攪拌器進行分析，結果發現：

1. 將攪拌器的轉速固定在3500 rpm時，流場分佈型態較為紊亂，因其長短矩型板的增加使得流場產生更多的渦旋，增加了流體之間的相互擾動。
2. 在本研究中，改變轉子轉速以觀察流場的變化時可以發現，轉子轉速的增加將先改變流場的平均流速(因平均流速係隨著轉子轉速線性增加而增加)

五、參考文獻

1. 歐靜枝，“乳化溶化技術實務”，復漢出版社印行， p.169-217，1997。
2. 王鳳英，“界面活性劑的原理與應用”，高立圖書有限公司，p.151-427，1996。
3. Agosta, V. , Diesel Fuel Emulsifier Systems, ISATA Vol.2, p.77, 1977.
4. 王國華，多重相乳化油性質及其引擎特性研究，國立台灣海洋大學航運技術研究所碩士論文，2001。
5. Wilhelm A.M., Delmas H., Gourdon, C., Emulsification by ultrasound: drop size distribution & stability, *Ultra sonic Sonochemistry*, Vol.6, pp.75-83,1999.
6. Marie, P., Perrier-Cornet, J.M., Gervais, P., Influence of major parameters in emulsification mechanisms using a high-pressure jet, *Journal of food Engineering*, Vol.53, pp.43-51, 2002.
7. 環保技術e報-第30 期，2005。
8. Tadros, T.F. and Vincent, B., Emulsion Stability in Encyclopedia of Emulsion Technology, Vol.1, P. Becher, Marcel Dekker, New York, pp. 1219–85, 1983.
9. 呂維明、許瑞祺、巫鴻章，“液體攪拌技術”，高立圖書有限公司，p.217-218，2008。
10. 呂維明、許瑞祺、巫鴻章，“液體攪拌技術”，高立圖書有限公司，p.222，2008。
11. 孫錦、張裕中，“基於剪切技術的重油乳化過程三維流場數值模擬”，北京化工大學學報，35(3)，2008。

環保乳化重油鍋爐提升燃燒效率技術之研究

Improvement in Boiler Research of Combustion Efficiency and Pollutant Analysis of Boiler Combustion with Emulsified Crude Oil

王士榮¹、王月花²、王睿揚³、程文榮⁴

Shu-Lung Wang¹, Yueh-Hua Wang², Rui-Yang Wang³, Wen-Rong Cheng⁴

桃園創新技術學院機械工程系

Department of Mechanical Engineering, Taoyuan Innovation Institute of Technology

桃園創新技術學院通識教育中心

Department of General Education Center, Taoyuan Innovation Institute of Technology

國立中央大學機資訊工程學系

Department of Information Management, National Central University of Science and
Technology

桃園創新技術學院機電研究所

Department of Mechanical and Electrical Engineering undergrate, Taoyuan
Innovation Institute of Technology

摘要

本研究係將台灣中油公司所生產的重油原料油，利用粒子化混和操作，製備成不同含水率的環保乳化重油。乳化重油於提高適當含水率的存在下不僅可大幅降低環保乳化重油製造成本，亦可提升油品的性質及鍋爐的燃燒效率，因此尋找適當含水率為乳化重油研究的重要課題之一。本研究將台灣中油公司所生產的重油原料油，調配不同的含水率，搭配O/W 二相乳化劑，進行粒子化混和操作，研發環保乳化重油，並進行鍋爐燃燒效率最佳化技術分析，建立完整分析技術，以得到精確的製程技術及乳化重油鍋爐燃燒效率之提昇。此技術將可確保品質穩定，提高產能及實踐節能減碳目的，達到環境發展之永續目標。

關鍵字：重油、粒子化混和、含水率、O/W 二相、鍋爐

Abstract

Heavy oil is a petroleum product, and an important fuel. Previous studies have investigated the products of controlled burning of heavy oil (in a boiler) and their effects on environment and living creatures. However, the size of fuel is an important parameter.

¹ 桃園創新技術學院機械工程系副教授 Email: wzl@tiit.edu.tw

² 桃園創新技術學院通識教育中心副教授

³ 國立中央大學機資訊工研究所，碩士生

⁴ 桃園創新技術學院機電研究所，碩士生

This study investigated the effect of fuel size on the “free burning” behavior and pollutant production of heavy oil. Existence water in the reactant mixture during the strong micro-mixing process for crude oil production may promotion reacting rate and in turn fuel properties. However, appropriate water content may result in reduction crude oil production cost. The optimum water content in the crude oil is therefore significant concern for crude oil research.

Keywords: Heavey oil, Micro-mixing process, O/W emulsions, Boiler

一、前言

石油是重要的能源也是許多化學工業產品的原料，絕大多數運輸工具使用石油驅動，它對經濟發展及文明之促進扮演著極重要的角色，且與我們的生活密不可分。由於我國開放油品進口及加油站民營化，使得油品在儲存及運送活動愈趨頻繁。此外，因民眾對交通運輸方面的需求日增，造成汽機車數量大增，對於油品的需求更是不容忽視。加油站的地下輸油管線和地下儲油槽會因埋藏的年代久遠而使滲漏的機會增大。(經濟部能源局，2004；梁書豪，2006)。

土壤及地下水被石油碳氫化合物、含氯有機溶劑以及其他有機化合物所污染是一個愈趨普遍且嚴重的問題，石油洩漏發生原因可經由管線、貯油槽、油輪等過程造成(吳俊德，2006)。這些石油洩漏及污染會造成生態環境及健康上的危害，因此逐漸受到重視。物理及化學方法可以快速的處理油污，但是無法清理完全，因此必須配合自然降解的方式來處理殘餘的油汙(Wilfred et al.,2002)。環境中的微生物具有降解污染物的效果，且環境微生物的群落分佈則可作為觀測環境狀況的指標(Gabriela et al.,2001;Sarah et al.,1999)。因此研究以微生物進行石油污染的生物復育，一直受到重視。而近年來亦有學者主張採用植物復育的方式來進行石油碳氫化合物的去除，但仍屬研發階段，實際應用的例子並不多。

複雜的石油碳氫化合物包括了重油(crude oil)、柴油(dieselfuel)及雜酚油(creosote);這些石油化合物是由各種不同正向或分支的烷烴類(alkanes)，環烷烴類(cycloalkanes)、酚類(phenolics)芳香族(aromatics)、及多環芳香族(polycyclicaromatic)等碳氫化合物組合而成。雖然這些混合物包含了相似的組成分，但混合元件及毒性物質則是十分不同(Hamamura et al.2006)，重油相較於其他油品不僅含碳數(表 1)且抗熱解及化學穩定性高。

表 1 石油產物蒸餾溫度及其碳數分布表

產物名稱	蒸餾溫度(°C)	碳數分佈
汽油(Gasoline)	30-200	C ₅ ~C _{10/12}
石腦油(Naphtha)	100-200	C ₅ ~C ₁₂
煤油、噴射機油(Kerosene and jet fuels)	150-250	C ₁₂ ~C ₁₅
柴油、重油(Diesel and fuel oils)	160-400	C ₁₃ ~C ₂₇
重重油(Heavy fuel oils)	315-540	C ₁₉ ~C ₄₅
潤滑油(Lubricating oils)	425-540	C ₂₀ ~C ₄₅

資料來源:工研院，2003

1-1、研究動機

乳化劑為界面活性劑的一種，主要用來維持乳化物中分散相及連續相的安定性，若使用親水性乳化劑則較容易形成水包油型(oil-in-water, O/W 型)乳化液，若使用親油性乳化劑則較容易形成油包水型(water-in-oil, W/O 型)乳化液。在食品工業、醫學藥品、化妝品和一般工業等方面都有相當廣泛的應用。影響乳化結果的因素很多，1977 年 Agosta 即提出水分子的大小和含水量的比例是影響油/水乳化的重要因素，而製備的方法、水/油的體積比例、溫溼度、乳化劑的種類、乳化劑的濃度等對乳化結果皆會造成一定的改變，其中製備的方法不同對乳化物的影響甚鉅。

1-2、文獻回顧

近年來，新興國家大量建設，對鋼鐵材料之需求增加，如中國大陸去年一年之使用量佔全球之一半，進而帶動本國高鐵產業之榮景，國內自九二一以後，對鋼骨結構需求增加、包要焊線之需求量成比例成長，因此國內鋼鐵業，除應付國內訂單外，尚須面對大量之國外訂單；而一個鋼鐵產線之建立及製程中，鋼胚之預熱爐需消耗大量大量能源[1,2]，業主為考量生產成本，大都採用重油（低硫燃料油）做為燃料，然而以重油為燃料之燃料系統，容易產生黑煙或效率不佳、須定期保養等問題。因廢氣多含有硫化物，易造成酸雨污染土地，固燃燒控制的好壞除了考慮節能，仍須避免因環保問題而受罰。由於傳統產業鋼鐵業之加熱爐多為高單價、油氣混合、餘熱回收、多管噴油之加熱裝置，除非為新建廠，目前正在生產之產線，一般公司均不願直接汰舊換新；另因全球油價節節上升，節能成為節省人力外，增加競爭力之重要因素；如何就現有燃燒問題上加上加以改善，期能提高效率、減少污染，即為當今業者迫在眉睫之需求。現今低硫燃料油品市場多數使用中油所生產之燃料油，有部份廠商因油價高漲，為節省燃料成本，使用未經環保測試之劣質再生油品。故坊間多有廠商及油品經銷商之間因油品品質不穩定導致生產線未能正常營運而蒙受損失，進而提出訴訟。對工廠而言，浮動油價是直接反映成本的，而油價高漲便會減低品利潤。但因燃料價格非個人所能主導，當價格高漲時，為了有效的尋求其他方式降低成本，因此當有供應商聲稱供應低於市場價格之油品時，廠商多數會冒險使用。而本公司未來加工生產之生物工程燃料油，歷經長期測試調整，無論靜置數月、離心測試、燃燒測試、各項應有之測試皆顯示低於中油規範，熱值及燃燒時間卻能夠等同甚至於超越中國石油之低硫燃料之標準值，且燃燒過程穩定，完全達到均質化之效果[3]。

以目前國內之相關廠商在此方向技術在此舉兩國內公司說明如下：

其一為盛得昌公司生產之 Usave 10 小流量奈米乳化重油之設備，僅適合每小時重油用量 1,000 L 以下中小型重油燃燒器使用。其乳化設備可使用批次生產、自動充填暫存桶、微電腦監控原物料（重油、添加劑、水）。而設備引入業主重油燃燒器之預熱重油，加入水與重油均質乳化處理後，送回燃燒器燃燒產生熱能使用，可獲得(1)在同樣熱量輸出條件下，約可節省 8%~15%的重油。(2)大約只降低 10%~20%的二氧化碳及硫、氮氧化物的排放。(3)可以使用較重質的燃油，且

有明顯的節油效果，並不會增加空氣污染問題。(4)明顯地降低粒狀污染物及油泥的產生，可以減少清理集塵設備的頻率，降低鍋爐保養費用。(5)燃燒完全，減少鍋爐吹灰次數，並明顯提高鍋爐的熱交換效率增加蒸氣。(6)一氧化碳(CO)的排放量降低到最低的水準，幾乎不到。其二為定增有限公司之重油加水 30%，比純重油燃燒溫度更高，空污更少，乳化重油藥劑配方由公司自行調配，以達到節能減碳與降低燃料成本，適用於以重油為燃料的行業。

乳化劑為界面活性劑的一種，主要用來維持乳化物中分散相及連續相的安定性，若使用親水性乳化劑則較容易形成水包油型(oil-in-water, O/W 型)乳化液，若使用親油性乳化劑則較容易形成 W/O 型乳化液。在食品工業、醫學藥品、化妝品和一般工業等方面都有相當廣泛的應用，在食品方面人造奶油、巧克力、糖果、冰淇淋等乳製品，都需要用乳化劑加以乳化；在醫學方面乳化劑更可用來調製營養注射劑等藥物輸送系統和軟膏、塗液、人造血等醫學用品；在化妝品工業上乳化劑則是製造脣膏、指甲油、護髮劑、防曬油等美容保養品不可或缺的重要成分；民生工業方面洗髮精、沐浴乳等個人清潔用品也需應用到乳化劑，而在工業方面應用領域更為廣泛，如油漆、油墨、接著劑、塑膠製品、清潔劑、除蟲劑、石油製品等都需要使用乳化劑進行乳化、分散或潤滑[4、5]，因此隨著工商業發達，生活水準提昇，乳化劑的用量也明顯增加。影響乳化結果的因素很多，1977 年 Agosta[6]即提出水分子的大小和含水量的比例是影響油/水乳化的重要因素，而製備的方法、水/油的體積比例、溫溼度、乳化劑的種類、乳化劑的濃度等對乳化結果皆會造成一定的改變[7]，其中製備的方法不同對乳化物的影響甚鉅。Wilhelm[8]等人的實驗中，在相同的條件下比較超音波震盪法和機械式均質攪拌法製備乳化物，以超音波震盪製備出之乳化物的內部相粒徑明顯比機械式均質攪拌法製備之乳化物小，能量消耗也較低，且以較低的乳化劑用量即可製備出相對性質較穩定的乳化物，因此適當的乳化方法可節省成本及提昇品質。而 Marie[9]等人的實驗則以高壓噴射的方式製造乳化液，其研究發現以不同的乳化劑濃度及噴射壓力製備乳化液會影響乳化液的內部相粒徑之大小及分佈之情況，且此兩項變化對乳化的安定性有很大的影響[10]。

隨着生活水準提升，知識程度提高，消費者綠色意識抬頭，政府對環境保護地相關法令與日俱增，且標準更加嚴格。因此油品在生產產品過程中製程能力的提升與品質水準之提高，因而降低污染源，將會是影響產品品質在產業上競爭上及取得信賴及回饋社會重要之因子。而經濟部於 2005 年 12 月 26 日與全國工業總會就造紙業及石化、水泥、鋼鐵、造紙、人纖、棉布印染等產業公會，簽署「產業節約能源與二氧化碳減量自願協議書」，預定在 2008 年達成節能 139 萬公秉油當量，降低 402 萬噸排放量的具體目標。因此，本研究之目的乃研發新型乳化重油提供造紙業及石化、水泥、鋼鐵、造紙、人纖、棉布印染等之使用，且就所有產業公會之排放減量問題尋求解決之道，研判產業發展過程中排放的特性及關鍵因素，藉以提供造紙業及石化、水泥、鋼鐵、造紙、人纖、棉布印染等產業公會鍋爐燃燒汙染排放減量之參考，以符合京都議定書排放減量要求。

本研究在以不影響鍋爐設備實際操作為原則下，摻配一個生物工程燃料用油，期能減少鍋爐燃料油之流用及排放廢氣對空氣品質之影響。

二、實驗設備與研究方法

乳化式燃料的特徵為當混合後放置後會產生 Kurimmingu 現象（即油和水分離）發生，如圖 1 所示。乳化重油鍋爐專用油燃燒效率提高之原因，主要是利用正在油水分中的微爆炸現象，提升燃料完全燃燒。其原理主要是運用在爐內被噴射的燃料，燃料內所含有的水分（ H_2O ）受爐內加熱溫度之影響，使得水的溫度升高因而短時間內急速的形成水蒸汽，水蒸汽於高溫（ $700^{\circ}C$ 以上）呈現出反應，使油中的碳（C）產生水煤氣反應而使碳成為可燃物，促使爐內整體熱量增加。造成在 $1000^{\circ}C$ 爐內環境下更有 5000 倍的急速膨脹效應。根據此急速膨脹（水蒸氣爆炸也就是氫氧爆）使含有水分的燃油四處飛散，並藉由水生煤氣之作用反應的產生，來促進燃燒。因而可增加燃燒效率之提高並減少燃料使用率。

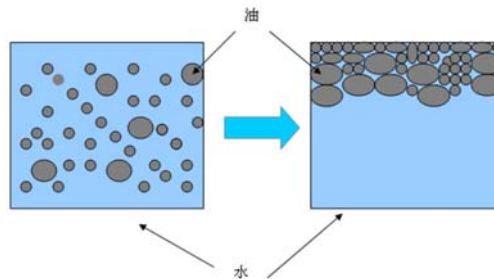


圖 1 乳化重油產生 Kurimmingu 現象

2-1、實驗設計

(1) 乳化重油鍋爐專用油之製造

本研究所使用之乳化重油鍋爐(如圖 2 所示)，其專用油主要是燃料是經原油混合了添加劑（ayunion）的油（為連續相之溶液）利用幫浦攪拌混合，再經過奈米管(Nanobox)，如圖 3 所示，加壓形成微粒化(microcapsule)做成 W/O 型混和油（油水滴型燃料）。其流程圖，如圖 4 所示。



圖 2 乳化重油所使用之鍋爐設備

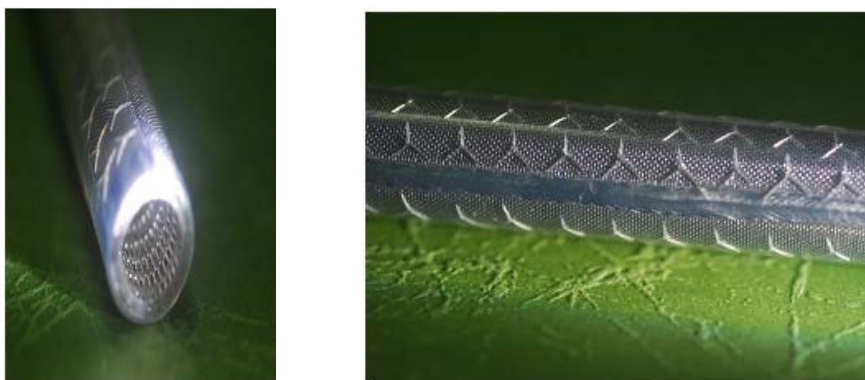


圖 3 本研究所使用之奈米管



圖 4 乳化重油鍋爐專用油之製造流程

(2) 添加劑製造方法

中油之重油

58L 投入投入

添加劑

12L 投入



攪拌

攪拌時間 5 分間

炭

30Kg 投入→乾燥時間 4 小時以上



攪拌

攪拌 20~30 分鐘

2-2、乳化重油

油與水是無法混合的物質，加水乳化重油的開發添加劑是油分子沒辦法通過小孔，而更小的水分子才能自由通過。油與水的壓力差(密度差)的原因是被水包覆著的添加劑，往油的方向移動。壓力差(密度差)達到相同的上升現象稱為滲透現象。水相、油相、界面活性劑液晶相互形成一種穩定的液相。本研究創新技術與現有的技術比較結果，如表 2 所示。

表 2 現有的技術與新技術之比較

現有的技術	新技術(乳化重油)
特徵(看得見水)	特徵(看不見水)
乳化式乳化劑燃料(白色)	加水乳化重油燃料(黑色)
燃燒熱下降(卡路里不足)	維持燃燒熱(和重油相同)
會分離	3 年之間不會分離(第 4 年進入中)
黏性變高(不可能之後增加)	維持黏性(和重油相同)
對環境改善好	對環境改善好
添加劑成本高	添加劑成本便宜
水 10-20% 程度	水可以 30%
不能期待節省能源	能節省能源
表面張力效果確認	水的濕潤現象測試

2-3、乳化重油的測試報告

2-3-1 乳化重油與台灣中油重油在氮、氫、氮、硫之分析比較，如表 3 所示。

表 3 乳化重油與中油重油樣品檢驗數據比較值

檢驗項目(%)	中油重油	乳化重油
氮	90.31	89.67
氫	9.01	10.32
氮	0.52	ND
硫	0.15	ND

2-3-2 乳化重油與台灣中油重油燃燒測試結果

鍋爐的燃燒讓燃料燃燒噴射，爐內的溫度上升，測量熱交換機的水溫上升，比較台灣中油公司重油及乳化重油，乳化重油於重油裡加 30% 的水及加入 2% 的添加劑(預先把液體與粉體混合至自動製造機內攪拌 1500 次)，測試結果如表 4 所示。

表4 乳化重油與中油重油燃燒測試結果

比較項目 油種(燃燒順序)	單位	中油重油	乳化重油		
		(1)	(2)	(3)	(4)
燃料流量	公升/h	20	20~16	20	20
空氣流量	m ³ /h	260	265	270~288	285
熱交換機、出口水溫	℃	60.7	66.4	56.1	57.9
爐內氣體溫度	℃	1144	1206	1031	1090
熱交換機、出口氣體溫度	℃	364	387	394	381
爐內蓄熱	有無	無	有	無	有
炎長		基準	與中油重油相等	短	短
效果(出口水溫比較)		基準	高 9%	低 7%	低 5%

*記載溫度是根據開始燃燒後 40 分的測量溫度

本次的測試記錄燃燒對於中油重油是-7~+9% 的熱量，此結果有必要微調燃燒方法，變成足夠實用等級的燃料。從 1 和 2 的結果來看，和重油相等以上的性能認為可以期待削減成本。

2-3-3 乳化重油與台灣中油重油燃燒的比較

中油重油(1)燃燒狀態為基準，(2)~(4)的比較結果如表 5 所示。

表 5 乳化重油與中油重油燃燒結果

比較項目 \ 油種(燃燒順序)	單位	中油重油	乳化重油		
		(1)	(2)	(3)	(4)
燃料流量	公升/h	20	20~16	20	20
空氣流量	m ³ /h	260	265	270~288	285
熱交換機、出口水溫	℃	60.7	66.4	56.1	57.9
爐內氣體溫度	℃	1144	1206	1031	1090
熱交換機、出口氣體溫度	℃	364	387	394	381
爐內蓄熱	有無	無	有	無	有
炎長		基準	與中油重油相等	短	短
效果(出口水溫比較)		基準	高 9%	低 7%	低 5%

*記載溫度是根據開始燃燒後 40 分的測量溫度 3、4 是第二天的燃燒

(1)中油重油燃燒狀態為基準。

無蓄熱

O₂ 濃度讓它安定在 4%

燃料 20 公升、空氣 260m³

炎長:大約燃燒爐的一半長度

(1)→(2)中油重油基準→流量 16 公升、空氣由 288m³ 10 分鐘後往 265m³ 下降。

有蓄熱

出口水溫: 高 9%

充分的燃料削減效果

CO 濃度稍微偏高

燃料流量下降到 16 公升達到壓力，空氣也上升。如此就不能與(1)比較，空氣下降。

(1)→(3)中油重油基準→空氣在途中從 270 上升到 288m³。

無蓄熱

排放氣體、水溫度約低 7%

排氣溫度相同

炎長:短

空氣上升的理由是以 O₂ 濃度 4% 為目標

(1)→(4)中油重油基準→空氣 285m³ 固定。

有蓄熱

排放氣體、水溫度約低 5%

2-3-4 乳化重油與台灣中油重油之微細結構觀察比較

從微細結構觀察中可觀察到乳化重油中含有許多顆粒狀之油水胞奈米化粒子。

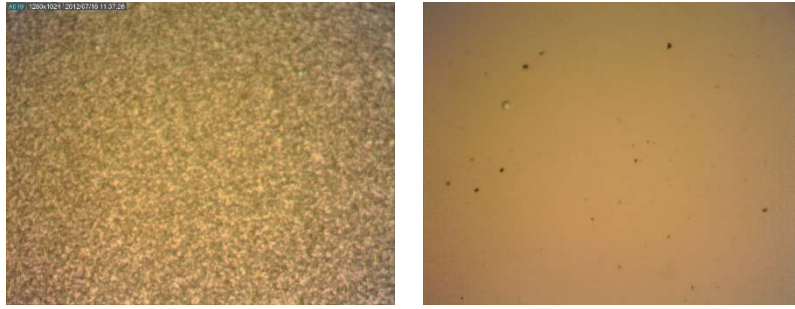


圖 4 乳化重油與中油重油微細結構顯微鏡相(180 倍)

2-3-5 乳化重油重油與台灣中油重油之比較

油總燃燒時間較長另對燃燒穩定度而言亦可觀察得知乳化重油燃燒時具完全之燃燒穩定度。

表 6 乳化重油與中油重油總燃燒時間與燃燒穩定度數據分析

實驗項目	燃燒油量(L)	預備溫度(°C)	總燃燒時間	燃燒穩定度
中油重油	200	31	3 小時 43 分鐘	X
乳化重油	200	32	4 小時 9 分鐘	○

三、結論

針對環保乳化重油鍋爐燃燒效率提升之研究做以下之結論：

1. 乳化重油加水量 15% 鍋爐實際燃燒產生之熱值與中油相同。
2. 燃燒效率增加，污染物減少，比計畫前更快達到工作溫度，加水稀釋新環保燃料油實現了油品較低的硫含量，故污染物減少。
3. 完全乳化油水不分離，儲存 6 月以上亦不會分離。
4. 維持黏性(和中油重油相同)，環保乳化重油之黏性與中油重油相同為：動力黏度為 49 cSt at 50 °C。
5. 含水可以達 15%，環保乳化重油加水量最多 15% 能節省能源。
6. 環保乳化重油鍋爐燃燒冷車啟動，到正常工作溫度慢台灣中油 4 分鐘。
7. 環保乳化重油燃油熱質差中油約 1000ppm。
8. 環保乳化重油為能得到充分運用等級的熱量。(作為燃料燃燒)。
9. 根據焰長、空氣、流量、噴嘴(nozzle)、鍋爐(burner)種類，資料會跟著變化，有必要全面的微調。根據運用的方法，加入上記的調整，例如使用蓄熱後的環保乳化重油，削減效果是充分的。

四、致謝

本文承國科會編號 101 年國科會小產學計畫案「乳化重油攪拌製備改善與鍋爐性能之研究(NSC101-2622-E-253-003-CC3)」之計畫成果，感謝國科會的支持，使本計畫得以順利進行，特此致上感謝之意。

五、參考文獻

1. 許國榮，鋼鐵業節約能源技術，環保技術 e 報第八期，2003.10.15。
2. 謝明瑞，台灣鋼鐵業的發展，國政研究報告，財團法人國家政策研究基金

- 會，2001.12. 27。
3. Agosta, V., Diesel Fuel Emulsifier Systems, ISATA Vol. 2, p.77, 1977.
 4. 徐明毅，傳統鋼鐵加熱爐控制系統之效能改善，國立高雄應用科技大學電機程研究所碩士論文，2007。
 5. 歐靜枝，乳化溶化技術實務，復漢出版社印行，p.p. 169-217，1997。
 6. 王鳳英，界面活性劑的原理與應用，高立圖書有限公司，pp. 151-427，1996。
 7. 王國華，多重相乳化油性質及其引擎特性研究，國立台灣海洋大學航運技術研究所碩士論文，2001。
 8. Wilhelm A.M., Delmas H., Gourdon C., Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability, *Ultrasonic Sonochemistry*, Vol. 6 pp. 75-83, 1999.
 9. Marie P., Perrier-Cornet J.M., Gervais P., Influence of major parameters in emulsification mechanisms using a high- pressure jet, *Journal of food Engineering*, Vol. 53, pp. 43-51, 2002.
 10. 林成原，乳化參數對於多重相乳化油之乳化特性及引擎性能之影響，國立海洋大學導航與通訊研究所碩士論文，2003。

氧化性液體之物理性危害測試探討與建議

Evaluation and Suggestion of Physical Hazards Test for Oxidizing Liquids

王義文¹

Yih-Wen Wang¹

中國醫藥大學公共衛生學院職業安全與衛生學系

Department of Occupational Safety and Health, College of Public Health, China

Medical University, Taiwan

摘要

氧化性液體 (Oxidizing liquids) 係指自身未必會自燃，但可能會因反應釋放出氧氣而引發或促使其他物質燃燒之液體。本文依據聯合國規範之化學品全球分類與標示調和制度 (Globally harmonized system of classification and labelling of chemicals, GHS) 中物理性危害分類之氧化性液體探討工業界常用之化學品歸類於氧化性液體之建議測試實驗方法，由建議之熱卡計技術 (Calorimetry method) 技術使業者方便以國內現有之儀器設備建立化學品危害分析方法並符合相關法令規範。另，依據美國消防協會 (National fire protection association, NFPA) 之氧化性液體/固體儲存規範 (NFPA 430 與 704) 與美國材料測試學會 (American Society of Testing and Materials, ASTM) 建議之測試方法說明此類物質於工業應用時應有之危害認知，希冀提供國內針對氧化性液體此類之危害性化學品實際於製程反應或儲運之條件應具備更完整之運作認知與控制措施等安全管理模式。

關鍵字：氧化性液體、物理性危害、熱卡計技術

Abstract

According to the United Nations GHS's definition of oxidizing liquids: An oxidizing liquid is a liquid which, while in itself not necessarily combustible, may, generally by yielding oxygen, cause, or contribute to, the combustion of other material. This study discussed the recommendations and suggestion for physical hazards test of oxidizing liquids which widely used in industry. From international recommendations of GHS, NFPA and ASTM, our industries should take the detailed hazards recognition into account and give the effectively safe design and management for hazardous chemicals. Calorimetry methods are proposed to evaluate the self-reaction, thermal hazards, contamination, and reaction/decomposition profiles during process, storage and transport for such kind of oxidizing liquids.

¹ 中國醫藥大學職業安全與衛生學系，助理教授，
E-mail:evenwang@mail.cmu.edu.tw

Keywords: Oxidizing liquid, Physical hazard, Calorimetry method, Safe design and management.

一、前言

依據聯合國頒布之危險貨物運輸建議書 (UN Recommendations on the transport of dangerous, UNRTDG, 又稱聯合國橘皮書) 中 2.5 章節之分類 5 氧化性物質與有機過氧化物 (Class 5—Oxidizing substances and organic peroxides) 有解釋氧化性物質乃為自身未必會燃燒 (Combustion), 但可能會因反應釋放出氧氣而引發或促使其他物質燃燒之物質, 其包含氧化性固體與液體 [1]。另依據聯合國化學品全球分類與標示調和制度 (Globally harmonized system of classification and labelling of chemicals, GHS) 規範 16 項物理性危害 (Physical hazards) 中氧化性液體 (Oxidizing liquids) 定義自身未必會自燃, 但可能會因反應釋放出氧氣而引發或促使其他物質燃燒之液體 [2]。工業界使用之氧化性液體種類眾多, 例如常見之過氧化氫 (Hydrogen peroxide, H_2O_2) 即是其中一種於化學工業中常被作為強氧化劑的氧化性液體。其非可燃物, 但若可燃物與高濃度的過氧化氫接觸時, 即可能自動起火誘發其熱分解機制, 且分解後所釋出之氧氣還有助燃之特性。目前過氧化氫被廣泛運用於工業生產所需之氧化劑或是漂白劑的使用, 如在用於製造無機過氧化物及有機过氧化物的衍生物、食品及製藥學上做為漂白劑、化工業於氫氧化作用及環氧化作用與電子產業之製程中晶圓清洗與化學品純化等應用, 另, 高濃度過氧化氫 (99 wt%) 亦可用於火箭之推進劑 [3–4]。國內消防署之公共危險物品及可燃性高壓氣體設置標準暨安全管理辦法與勞動部職業安全衛生法規中危害性化學品標示與通識規則亦有相關規範 [5–6]。針對危害屬性, 目前於化學品標示內容中需提供危害標示與等級, 其主要測試方法係依據聯合國危險貨物運輸建議書: 測試與標準手冊 (Manual of tests and criteria) 進行 [7]。本文提供國內外相關規範氧化性液體危害判定與測試方法, 並建議利用熱卡計方法 (Calorimetry method) 測試此類物質危害特性已具備完整之物化性資訊, 希冀提供工業運作時建立應有之安全防護機制。

二、氧化性液體測試方法

茲針對國內外對於氧化性物質提供之規範與建議提供簡要之說明。

2.1 聯合國 GHS/UNRTDG Test for oxidizing liquids

目前 GHS 之物理性危害主要分類為爆炸物等十六項分類規範於工作場所之中, 我國勞動部對應於中國國家標準 (CNS 15030 Z1501) 之危害性化學品分類與標示 [8]; 而 UNRTDG 對於化學品運輸則區分為爆炸物、易燃性液/固體、高壓氣體、氧化性物質、有機過氧化物、腐蝕性物質與毒性物質等, 我國交通部依據為 CNS 6864 Z5071 危險物運輸標示 (一般常見於槽化車) [9]。本文提出之氧化性液體主要敘述於依據 UNRTDG Division 5.1—Oxidizing substances 與聯合國危險貨物運輸建議書: 測試與標準手冊 (Classification procedures, test methods and criteria relating to oxidizing substances of division 5.1) 第 34.4.2 測試方法 Test O.2 test for oxidizing liquids 歸類為 GHS 級別 1–3 與危險貨物運輸

(UNRTDG) 5.1–5.3：

- (1). 級別1 (危險，可能造成火災或爆炸之強氧化劑)：樣本與纖維素按重量1:1 的混合物進行測試時，產生自發性燃燒；或樣本與纖維素按重量1:1 的混合物進行測試時，顯示的平均壓力上升時間小於50%過氯酸與纖維素按重量1:1 混合時的任何物質或混合物，如 過氯酸 (55% perchloric acid)。
- (2). 級別2 (危險，可能加劇火災之氧化劑)：樣本與纖維素按重量1:1 的混合物進行測試時，顯示的平均壓力上升時間小於或等於40%氯酸鈉水溶液與纖維素按重量1:1 混合時的的任何物質或混合物；並且不符合第1 級的標準的任何物質或混合物，如氯酸鈉 (40% aqueous sodium chlorate)。
- (3). 級別3 (警告，可能加劇火災之氧化劑)：樣本與纖維素按重量1:1 的混合物進行測試時，顯示的平均壓力上升時間小於或等於65%硝酸水溶液與纖維素按重量1:1 混合時的任何物質或混合物；並且不符合第1 級和2 的標準的任何物質或混合物，如硝酸 (65% aqueous nitric acid)。
- (4). Not Division 5.1：樣本與纖維素按重量1:1 的混合物進行測試時，其昇壓速率低於 2070 Kpa (gauge)，如重鉻酸銨 (Ammonium dichromate 飽和水溶液)。

上述測試方法主要是探討氧化性液體於可燃性纖維素中以燃燒導致壓力上升之變化判斷危害等級，國外亦有熱卡計設備商 FAI (Fauske and Associates, Burr Ridge, Illinois, USA) 針對燃燒性危害測試進行報告—Introducing UN Test O.2 Oxidizing Liquids (Combustible Hazard) [10]，其依據聯合國測試與標準手冊測試 50% 過氯酸、40% 氯酸鈉水溶液與 65% 硝酸水溶液等氧化性液體。然以國內產業之規模與企業安全認知仍有待加強，何況要企業建置安全分析專業設備，其測試技術引進於國內仍需靠學術研究機構，如大專校院相關系所、勞動與職業安全衛生研究所或工業技術研究院方可能建置相關測試設備與規劃測試方法方能普及相關危害性化學品之評估技術，這亦是筆者建議依其國內氧化性液體使用屬性亦應有相關測試方法提供探討危害屬性並建立合適防護機制。

2.2 美國消防協會與材料測試學會規範

從法規制度方面而言，筆者說明以下相關國外規範措施以茲參考，美國消防協會 (US National fire protection association, NFPA) 針對危害性化學品則建立危害性物質辨識系統 (NFPA 704 Standard system for the identification of the hazardous materials identification system) [11]，提供危害性化學品關於燃燒 (Flammability)、健康危害 (Health hazard)、反應性 (Reactivity) 與防護裝置之特別需求事項 (Special precautions protective gear required) 之緊急應變措施與標示，此一系統除提供相同於 GHS 標示辨認化學品危害性外並建立危害等級 (0–4 等級) 強化工作者對於健康危害、火災與反應等特性區分潛在危害程度。例如其附錄 E 不安定性與熱危害評估技術 (Instability, thermal hazard evaluation techniques) 即建議可使用微差掃描熱卡計 (Differential scanning calorimetry, DSC) 與加速絕熱卡計 (Accelerating rate calorimetry, ARC) 分別依據美國材料

測試學會 ASTM (American Society of Testing and Materials) E 537—Standard test method for assessing the thermal stability of chemicals by methods of differential thermal analysis 與 ASTM E 1981—Guide for assessing the thermal stability of chemicals by methods of accelerating rate calorimetry 評估危害性化學品之熱安定性，例如，於附錄 E—Instability, thermal hazard evaluation techniques 係由小型熱卡計儀器測試不安定性等級與 IPD (Instantaneous Power Density, IPD)。其經由計算化學品於 250 °C 時之分解/反應熱焓與反應速率，主要應用公式如下：

$$Rate = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot (C)^n$$

$$IPD = -\Delta H \cdot Rate$$

其中，

Rate: reaction rate (g/mL•s);

A: Arrhenius pre-exponential factor (1/s);

E_a: activation energy (J/mol);

R: gas constant (8.314 J/mol•K);

T: temperature (K);

C: concentration (g/mL);

n: reaction order;

ΔH: enthalpy of decomposition (J/g);

另外，針對 ASTM E 537 不適用時則以 ASTM D 2879—Standard test method for vapor pressure-temperature relationship and initial decomposition temperature of liquids by isoteniscope，亦可參照自加速分解溫度 (Self-accelerating decomposition temperature, SADT) 測試。另，ASTM Committee E27 亦發展熱化學理論方法—CHETAH program (Chemical Thermodynamic and Energy Release Program) 由化學品分子結構以及反應/燃燒熱 (Heats of reaction/combustion)、熱容量 (Heat capacity) 與熵 (Entropy) 評估反應潛勢，美國工業常應用 CHETAH program 之估算已知分子結構時之合成反應的熱焓，聯合國橘皮書則以反應熱 (ΔH_r ≥ 300 J/g) 建議自反應性化學品於國際運輸時需測定 SDAT。而美國化學工程師協會 (American Institute of Chemical Engineers, AIChE) 之化工製程安全中心 (Center for Chemical Process Safety, CCPS) 則定義高放熱性之具爆炸性化學品，其分解熱 (Heat of decomposition, ΔH_d) 通常高達 420 J/g (100 cal/g)。依據氧化反應 (Oxidation reactions) 常是極快速且高放熱之反應，反應時的氧化劑 (Oxidant) 通常是由大氣中氧氣供應 (如燃燒反應)，物質中含有液體/固體氧化物

(如氯氣、過氧化氫)，或者是物質本身結構含有氧原子。化學品本身結構含有氧原子者當進行分解反應時會造成自反應機制 (self-reaction mechanisms)，常見為具有 $C_iH_jN_kO_n$ 結構之化學品若是具高爆炸性質者可以氧平衡數 (Oxygen balance, OB) 判定：

$$OB = \frac{-1600(2i + j/2 - n)}{\text{Molecular mass}} \text{mass\%}$$

而混合物之氧平衡數 (OB_{mix}) 則可以寫成

$$OB_{mix} = \frac{\sum_x m_x \cdot OB_x}{\sum_x m_x}$$

其中， m_x : mass、 OB_x : oxygen balance of each component。

然後 CHETAH program 依據 OB 之表 1 爆炸危害指標進行初步危害評斷，但其僅為四項爆炸性危害指標——最大反應/分解熱 (Maximum heat of reaction/decomposition)、OB、The Y criterion 與 Polsive density 之其一 [12]。

表 1. CHETAH oxygen balance criteria

OB range	Self-reactivity potential
$OB < -240$ or $OB > 160$	Low
$-240 \leq OB \leq -120$ or $80 \leq OB \leq 160$	Medium
$OB > -120$ or $OB < 80$	High

而於 NFPA 430 液/固體氧化物儲存規範 (Code for the storage of liquid and solide oxidizers) [13]，建議市售與工業用等級之氧化物之儲存規範與倉儲建物應具備灑水系統防護之控制措施，並有氧化劑特性與意外事故之緊急應變相關資訊，表 2 係為 NFPA 430 氧化物之依據是否具備自燃特性 (spontaneous ignition) 與燃燒速率 (burning rate) 而設定分類。

表 2. NFPA 430 依據自燃特性與燃燒速率判定之氧化性物質分類

Classification	Desification
Class 1	- 燃燒速率緩慢 (slightly) 之可燃性物質 (combustible materials) - 與其接觸時不會有自燃特性 - 代表化學品：hydrogen peroxide solutions (8% to 27.5% by weight)、nitric acid (40% concentration or less)
Class 2	與其接觸時燃燒速率溫和 (moderately) 之可燃性物質

	• 與其接觸時會有自燃特性 • 代表化學品：hydrogen peroxide (27.5 to 52% by weight)、sodium chlorite (40% or less by weight)
Class 3	• 與其接觸時燃燒速率劇烈 (severely) 之可燃性物質 • 暴露於足量之熱環境下與燃燒物質產生持續且劇烈性分解 • 代表化學品：hydrogen peroxide (52 to 91% by weight)、sodium chlorite (greater than 40% by weight)
Class 4	• 與一定量之汙染物會造成爆炸 (explode) • 微量熱源 (slight heat)、震動 (shock) 或摩擦 (friction) 會造成爆炸 • 會增加燃燒速率 • 具自燃性 • 代表化學品：hydrogen peroxide (greater than 91% by weight)、perchloric acid solutions (greater than 72.5% by weight)

而國內主要則依據消防署公告之公共危險物品及可燃性高壓氣體設置標準暨安全管理辦法規範中之第六類氧化性液體為公共危險物之一。

2.3 熱卡計應用技術

一般而言，物理性危害等級判定之測試方法主要依據聯合國危險貨物運輸建議書：測試與標準手冊中建議之測試設備與方法進行，各種危害性化學品判定方法迥異，常見工業用化學品可以就由文獻檢索查詢相關特性，例如，以物理性危害之易燃性液體 (Flammable liquids) 即可常見於安全資料表 (Safety data sheet, SDS) 之物理及化學性質中參照閃火點判定，或是由閃火點測試儀 (Flash point analyzer) 依據 ASTM D56-01 Standard Test Method for Flash Point by Tag Closed Cup Tester 或 D 93 Standard Test Methods for Flash-Point by ensky-Martens Closed Cup Tester 建議方法分類與標示 [14–15]，筆者之製程安全實驗室 (Process safety laboratory, PSL) 針對易燃性液體即是以著火溫度區間測試儀、閃火點測試儀與自燃點測試儀 (Autoignition temperature analyzer) 與測試化學品之燃點溫度、閃火點與自燃點建立基本知化學品物化性資料，此類危害測定因為儀

器設備較普及而易於認知危害屬性。

國際上普遍使用的反應熱穩定性測試技術可分為熱分析技術 (Technology of Thermal Analysis)、絕熱卡計技術 (Technology of Adiabatic Calorimetry)、恆溫熱卡計技術 (Technology of Isothermal Calorimetry)、反應熱卡計技術 (Technology of Reaction Calorimetry)及緊急排放控制 DIERS 技術 (Technology of Emergency Relief Control)等五種。可廣泛應用於危害性化學品之本質安全與系統安全分析，本文以僅以筆者之製程安全實驗室現有之熱分析技術—DSC1 與絕熱卡計技術—VSP2 兩種設備略作說明，並建議可嘗試用於氧化性液體之反應危害測試，以瞭解其於工廠之儲存與運作潛在危害特性。且此類熱卡計於國內外針對化工製程熱危害分析早已應用多年[16–19]。

2.3.1 微差掃描熱卡計 (Differential scanning calorimetry, DSC) [20]

微差掃描熱卡計 (型號為 Mettler Toledo DSC1) 搭配熱分析應用軟體 STAR^c 進行熱譜分析可得到熱/動力學參數，對試樣搭配密閉式高壓鍍金坩堝 (ME-26732, 可耐壓至 15 MPa) 使用昇溫掃描分析 (dynamic temperature-programmed screening)。DSC 主要是用以量測微量試樣 (1–10 mg) 的熱量變化與溫度間之關係，主要以熱流式為主，本實驗熱掃描昇溫速率設定為 4°C/min、掃描範圍為 30–300°C。其原理乃是將參考體與試樣放置於同一加熱爐中，以附加在加熱爐四周的一組加熱器控制加熱爐內之溫度。在參考體與試樣下方有一組熱流感溫體，其上有一對熱電偶 (thermocouple) 用以偵測參考體與試樣之間的溫度差 (ΔT)。當試樣昇溫到轉折點如晶態轉變、熔點、沸點或者產生熱分解反應時，加熱器所供應之能量 (mW) 為試樣所吸收 (吸熱反應)，或試樣釋放能量 (放熱反應) 將使試樣與參考體之間的溫度不再維持平衡狀態，而有熱流 (heat-flux) 產生，此差異對溫度的關係圖，即該試樣的熱譜圖 (thermal curve)。儀器設備及原理圖如圖 1 所示。DSC 基本原理是以無熱變化的基準物質或空白實驗參考樣品與被測物質在同樣試驗條件下，同時昇溫掃描而產生兩者的溫度差的量測、記錄等。以 DSC 對反應物、中間物、產物等作熱穩定性篩檢測試，可得到反應熱 (ΔH_r)、分解熱 (ΔH_d)、放熱速率、放熱起始溫度 (exothermic onset temperature)、比熱 (C_p) 及簡單反應的動力學數據等。

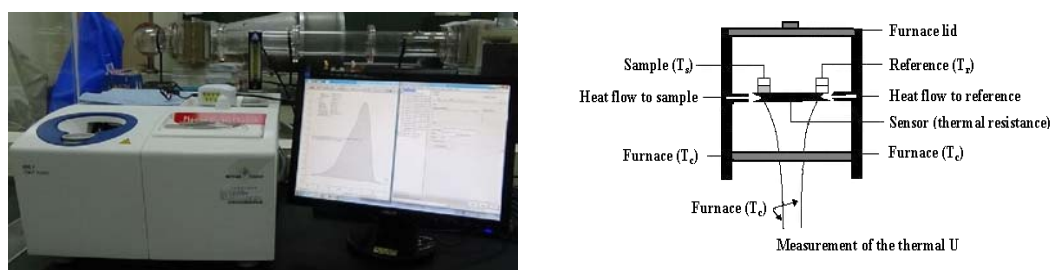


圖 1. DSC 外觀與加熱爐結構圖

2.3.2 緊急排放處理儀 (Vent sizing package 2) [21]

若以 DSC 進行非預期反應的絕熱昇溫溫度 (Adiabatic temperature rise, ΔT_{ad}) 大於 50°C ，屬於中度嚴重性以上的熱危害，必須針對在 DSC 測試中篩檢出的危害源做 VSP2 實驗，精確地模擬物質在絕熱狀況下失控過程中溫度及壓力變化情形，其非預期反應熱危害的診斷及評估流程可以圖 2 表示。其可得到的數據有絕熱昇溫、溫度上升速率、壓力上升速率、放熱起始溫度、到達最大反應速率時間、最大壓力、最高溫度、反應級數、反應活化能等。

緊急排放處理儀為美國 FAI 公司出品 (如圖 2)，經由美國化學工程師協會之 DIERS (Design Institute for Emergency Relief System) 進一步發展於製程反應器的工程安全設計，以電腦系統控制來量測物質絕熱狀態的反應，自加熱過程中觀察溫度與壓力的變化情形，樣品量 5–100g，較低的熱慣性 ($\psi = 1.05\text{--}1.20$) 可減少熱損失，儀器利用溫度與壓力內外平衡控制方式讓熱偵測靈敏度較高，絕熱卡計操作方法為加熱—等待—搜尋 (heat-wait-search, HWS) 如圖 3 所示。先將卡計加熱至某一設定溫度，在此設定溫度等待一段時間 (約 10 分鐘) 以維持熱平衡，之後進入搜尋狀態。待達到並測得樣品的放熱起始溫度後，便進入放熱狀態，藉由絕熱卡計中之加熱器維持系統的絕熱環境。由絕熱卡計可得到的熱力數據有絕熱溫度上升、反應熱、最大壓力、氣體產物生成量等；動力數據有放熱起始溫度、溫度上升速率、壓力上升速率、到達最大反應速率的時間 (Time to maximum rate, TMR) 等，配合動力模擬程式，將可以進一步建立活化能、反應可能機構與反應模式等。

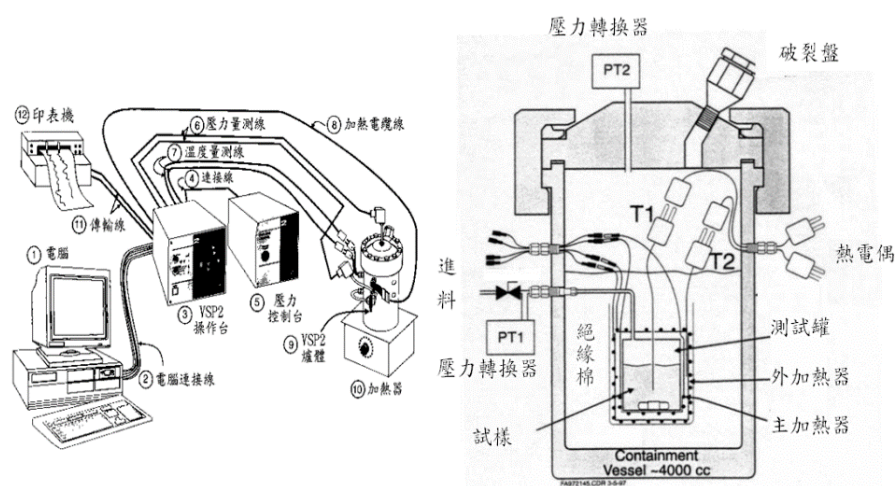


圖 2. VSP2 排放測試裝置

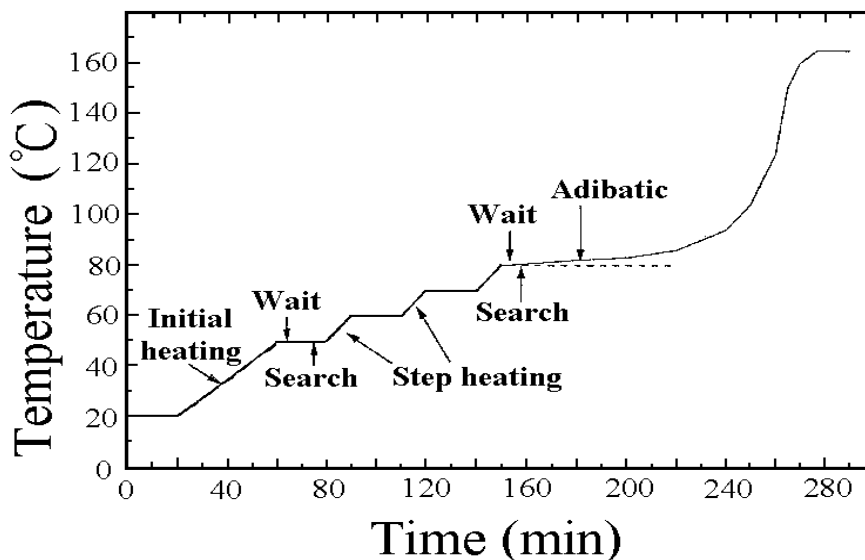


圖 3. 加熱—等待—搜尋圖隨溫度變化圖

三、結果與討論

本研究依據國內工業界廣泛使用之氧化性液體- 35% 過氧化氫 (Aqueous H_2O_2) 比較依據 GHS 規範氧化性液體危害級別 2 危害測試方法以 40% 氯酸鈉 (Aqueous NaClO_3) 與纖維素進行測試評估若以常用之熱卡計技術評估 35% H_2O_2 於廠內製程與儲存過程之熱危害分析參數。

3.1 DSC 熱譜分析

首先利用 DSC 進行化學品熱安定性篩檢測試，以量測物質的熱量變化與放熱溫度區間的關係。基本原理是以無熱變化的空白實驗與被測物質在同樣試驗條件下同時升溫而產生兩者的溫度差的量測、記錄等，其原理是將樣品放入坩堝內與空坩堝(當作參考體)一同置於熱感測器上，當加熱爐升溫到樣品的轉移點時產生熱分解，藉由樣品及參考體各別由感測器測得電位訊號變化得到吸放熱功率之變化。此熱流對溫度的關係圖，即是該樣品的熱譜圖(thermal curves)。由實驗測試 40% NaClO_3 與 40% NaClO_3 +Cellulose 之放熱量皆大於 35% H_2O_2 與 35% H_2O_2 +Cellulose，然若依據放熱起始溫度則 H_2O_2 遠早於 NaClO_3 ，相關數據請參閱表 3，而圖 4 與圖 5 分別為針對 NaClO_3 、 H_2O_2 與其添加纖維素之熱譜分析， NaClO_3 添加纖維素後反應熱減少但反應起始溫度提早，可推論 NaClO_3 添加纖維素應有反應進行；而 H_2O_2 添加纖維素卻無明顯變化，但從圖 5 中比對發現 H_2O_2 熱分解反應接近於常溫下屬於熱不穩定化學品，35% H_2O_2 +Cellulose 圖譜末端之放熱波峰應為 Cellulose 之放熱波峰。

表 3. 氯酸鈉與纖維素 DSC 熱掃描數據

Sample	Mass (mg)	T ₀ (°C)	T _p (°C)	ΔH (J/g)
40% NaClO ₃	2.9	266	269	2808.3
40% NaClO ₃ +Cellulose ^a	4.2	201	205	2275.2
35% H ₂ O ₂	1.4	38.2	105	837.2
35% H ₂ O ₂ +Cellulose ^b	1.5	45.2	105	943.0
		185	201	344.2

Note : ^a 配置比例 (mass/mass) 40% NaClO₃ : Cellulose = 1 : 1 。 ^b 配置比例 (mass/mass) 35% H₂O₂ : Cellulose = 1 : 1 , 因熱譜圖有兩道波峰, 故數據分拆成兩組。

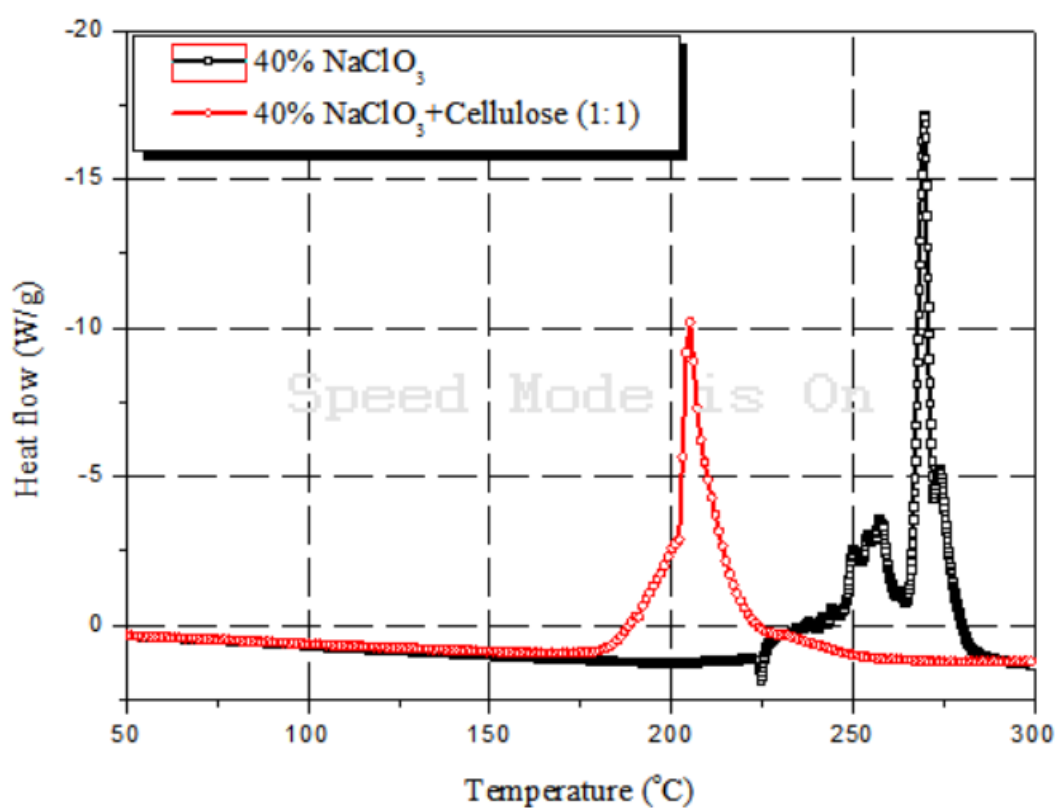


圖 4. 40% NaClO₃ 與 40% NaClO₃+Cellulose 之 DSC 熱譜圖

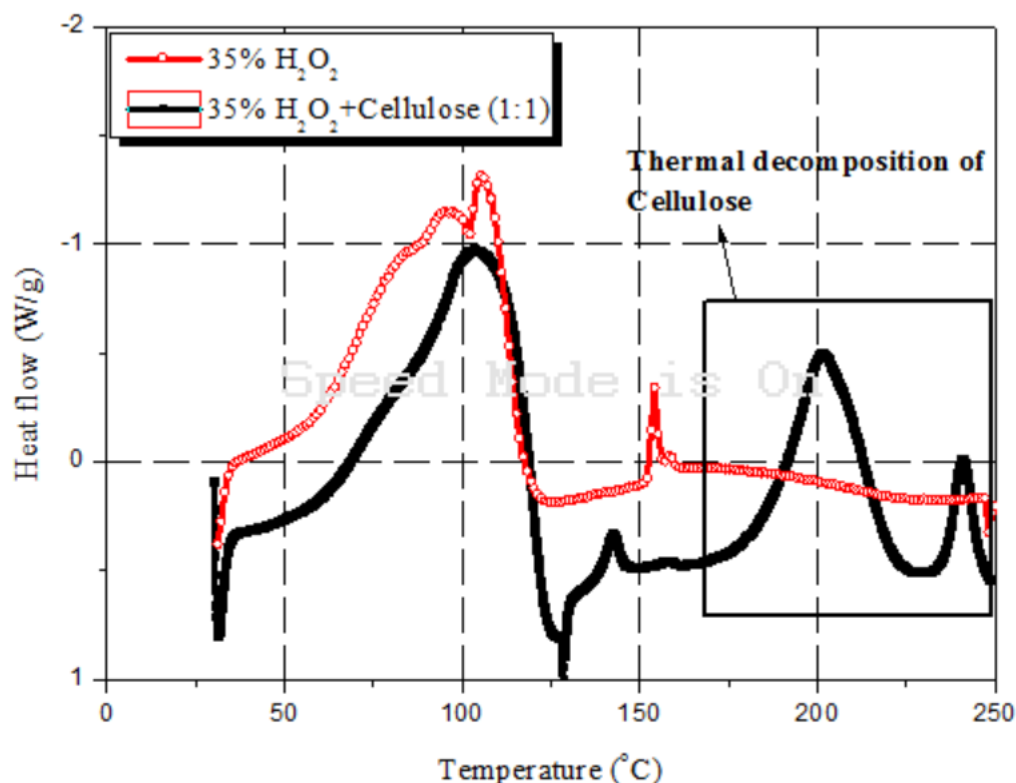


圖 5. 35% H_2O_2 與 35% H_2O_2 +Cellulose 之 DSC 熱譜圖

3.1 VSP2 絕熱條件測試

經由 DSC 熱譜分析可初步判斷化學品之放熱區間與放熱量，可有效提供 VSP2 進行實驗條件設定：

- (1) 溫度條件：30—300 °C
- (2) 溫升掃描 Ramp：5 °C
- (3) 掃描時間：10 分鐘
- (4) 自放熱偵測條件：0.2 °C/min

利用絕熱卡計之熱失控反應測試顯示 35% H_2O_2 +Cellulose 之昇壓與昇溫速率皆小於 40% NaClO_3 +Cellulose 之值（請參照表 4 與圖 6—7 之昇壓與昇溫速率曲線與最大值比較），以本實驗之測試結果若依據昇壓與昇溫速率之危害性可得 40% NaClO_3 +Cellulose 相較於 35% H_2O_2 +Cellulose 危害性高，惟 35% H_2O_2 +Cellulose 放熱溫度僅略高於常溫，如同 DSC 測試結果皆早於 40% NaClO_3 +Cellulose，若於儲存條件下，則相對於放熱起始溫度實則 35% H_2O_2 危害較顯著。此外，纖維素是否與不同氧化性液體有相互作用之差異仍須進一步探討以釐清相關反應可能造成之判斷差異。

表 4. 40% NaClO₃+Cellulose 與 35% H₂O₂+Cellulose 之 VSP2 熱失控數據

Sample	Mass (g)	T ₀ ^a (°C)	T _{final} ^b (°C)	dP/dt _{max} ^c (kgf/cm ² · min)	dT/dt _{max} ^d (°C/min)
40% NaClO ₃ +Cellulose	10	150	320	1922	29003
35% H ₂ O ₂ +Cellulose	10	60	220	1230	12855

註: ^a T₀—放熱起始溫度、^b T_{final}—末溫、^c dP/dt_{max}—最高昇壓速率、^d dT/dt_{max}—最高昇溫速率。

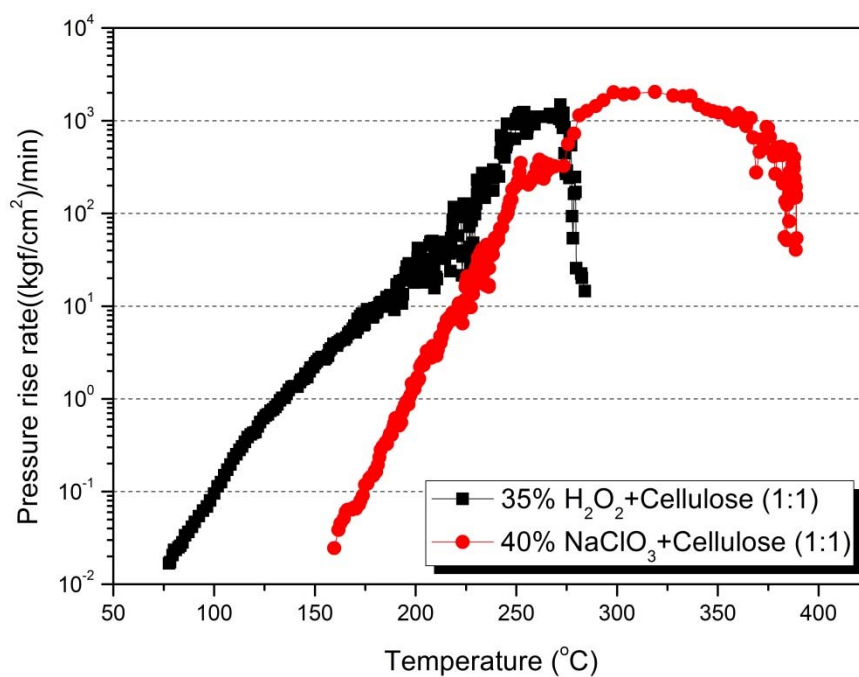


圖 6. 40% NaClO₃+Cellulose 之 VSP2 絕熱昇壓速率圖

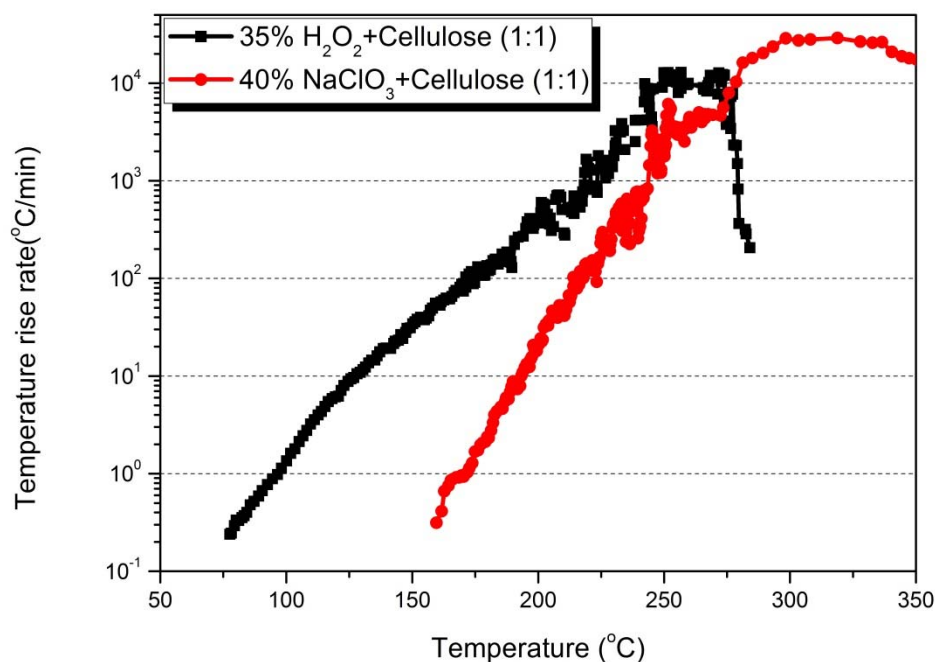


圖 7. 35% H_2O_2 +Cellulose 之 VSP2 絕熱昇溫速率圖

依據熱卡計分析可以確認化學品於熱環境之熱動力學參數 (chemico-physical parameters) 與反應危害特性，其可再經由相關應用理論進行防護設計，如緊急排放設計之安全閥口徑計算即可由熱卡計實驗搭配 AIChE's DIERS (Design Institute for Emergency Relief Systems) 進行，而其他製程條件之操作參數亦可參照實驗結果於廠內進行製程安全管理 [22-23]。

四、結論

依據聯合國化學品全球分類與標示調和制度 (GHS) 與危險貨物運輸建議書 (UNRTDG) 或美國消防協會定義與規範氧化性物質皆可提供工業界判定氧化性液體之危害分類與相關屬性。然此兩種國際法規主要著重於運輸與儲存之條件，若針對工廠於製程或儲運條件中，仍需考慮可能因自分解、熱反應、不相容性/汙染或操作條件等狀況可能造成之危害，本研究運用之熱卡計技術著重於物質可能因上述四種條件甚至包含儲存狀態下進行氧化性液體之熱危害分析提供完整之測試數據，以 35% H_2O_2 而言，於 GHS 分類應屬氧化性液體級別 2 (危險，可能加劇火災之氧化劑)、NFPA 430 則歸類為氧化性物質 Class 2 (與其接觸時燃燒速率溫和，以及其接觸時會有自燃特性)，而經由熱卡計測試獲得之放熱量、昇溫速率與昇壓速率皆小於 40% NaClO_3 ，惟其放熱起始溫度卻接近常溫而遠大於 40% NaClO_3 ，可見危害參數需考慮諸多條件，故建議工業界因考量實際運作氧化性液體狀況參酌各種法令規範與建議，甚至應考量實際操作條件進行測試與相關理論模式 (如熱/動力學分析、緊急排放系統與防火防爆/消防系統設

計等)之應用，以有效掌控此類危害性物質特性，進而達到系統性本質安全設計之控制模式，定可減少相關之工業事故。

五、致謝

本文承中國醫藥大學研究計畫 (CMU103-N-10) 之經費補助。

六、參考文獻

1. United Nations, Class 5–Oxidizing substances and organic peroxides, in: *Recommendations on the transport of dangerous goods*, UN, 2011, New York, USA, pp. 97–99.
2. United Nations, Part 2. Physical hazard Ch 2.13 oxidizing liquids, in: *Globally harmonized system of classification and labelling of chemicals*, UN, New York, USA, pp. 93–95, 2013.
3. 林家銘，過氧化氫不相容性熱分析，雲林科技大學，碩士論文，台灣，2007。
4. 徐榮臨，過氧化氫的儲存安全在面板製程之實務應用，中國醫藥大學，碩士論文，台灣，2014。
5. 內政部消防署，公共危險物品及可燃性高壓氣體設置標準暨安全管理辦法，台灣，102 年 11 月 21 日。
6. 勞動部，危害性化學品標示及通識規則，台灣，103 年 6 月 27 日。
7. United Nations, Classification procedures, test methods and criteria relating to oxidizing substances of division 5.1, *Test O.2 test for oxidizing liquids*, UN, 2009, New York, USA, pp. 369–380.
8. 經濟部標準檢驗局，中華民國國家標準 CNS 15030 Z1501 化學品分類及標示，台灣，97 年 12 月 29 日。
9. 經濟部標準檢驗局，中華民國國家標準 CNS 6864 Z5071 危險物運輸標示，台灣，95 年 10 月 12 日。
10. Tom Johnson, Introducing UN Test O.2 Oxidizing Liquids (Combustible Hazard), Fauske & Associates, LLC, <http://blog.fauske.com/blog/>. (Assessed Spring 2016)
11. National Fire Protection Association, *NFPA 704 Standard System for the Identification of the Hazards of Materials for Emergency Response*, NFPA, USA, 2007.
12. Center for Chemical Process Safety (CCPS) of the American Institute of Chemical Engineerings (AIChE). Ch 3 Materials assessment in: *Guidelines for safe storage and handling of reactive materials*. CCPS, New York, USA; 2004.
13. National Fire Protection Association, *NFPA 430 Code for the Storage of Liquid and Solid Oxidizers*, NFPA, USA, 2004.
14. American Society for Testing and Materials, *ASTM D56-01 Standard Test Method for Flash Point by Tag Closed Cup Tester*, ASTM, USA.

15. American Society for Testing and Materials, *ASTM D 93 Standard Test Methods for Flash-Point by ensky-Martens Closed Cup Tester*, ASTM, USA.
16. 王義文、朱璨雍、徐啟銘，工業危害性物質評估與監測技術，*化工技術月刊*，pp. 136—151，2012。
17. Wang, Y.W., Duh, Y.S., and Shu, C.M., Evaluation of adiabatic runaway reaction and vent sizing for emergency relief from DSC calorimetry”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 85, pp. 225—234, 2006.
18. Wang, Y.W., Duh, Y.S., and Shu, C.M., Thermal hazards of a green antimicrobial peracetic acid combining DSC calorimeter with thermal analysis equations, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119 (3), pp. 2257–2267, 2015.
19. Wang, Y.W., Thermally incompatible hazards of aqueous *tert*-butyl hydroperoxide with various acids/alkalis, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(23), pp. 7845—7852, 2012.
20. Mettler–Toledo. STARe Software with Solaris Operating System; Mettler–Toledo, Operating Instructions: Switzerland, 2004.
21. FAI, VSP2 Manual and Methodology, Fauske & Associates, LLC. IL, USA, 2002.
22. 徐啟銘、杜逸興、王義文，以 DSC 評估絕熱失控反應與緊急排放口徑設計，*化工技術月刊*，pp. 145—158，2006。
23. 王義文、徐啟銘，工業製程安全管理與風險危害評估，*永續產業發展雙月刊*，第 69 期，pp. 70—80，2014。

耐熱性環氧樹脂混成材料之製備與性質研究

Preparation and Properties of Heat-Resistant Epoxy Hybrid

林彥而¹、江金龍^{1*}、李昌崙²

Yan-Er Lin, Chin-Lung Chiang, Chang-Lun Li

弘光科技大學環境與安全衛生工程系

¹Department of Safety, Health and Environmental Engineering, Hung Kuang University

國家中山科學研究院

²National Chung-Shan Institute of Science & Technology

摘要

本研究利用環氧樹脂(Epoxy, 簡稱 EP)與 3-Aminopropyltriethoxysilane(簡稱 APTS)改質, 使環氧樹脂與矽氧烷添加劑 Tetraethyl silicate(簡稱 TEOS)能有更好的相容性, 以增強環氧矽氧烷混成材料的熱穩定性, 利用傅立葉轉換紅外線光譜儀(FT-IR)、固態核磁共振光譜儀(NMR)、熱重分析儀(TGA)與能量散射光譜儀(EDS)等儀器進行結構、熱性質及分散性之鑑定與分析。由 TGA 結果顯示隨著 TEOS 的添加量增加, 焦炭殘餘率從 16.4wt%(pure epoxy)提升至 39.1wt%(APTS-EP/TEOS 40%), 結果顯示環氧樹脂經由 TEOS 的添加有明顯提高熱穩性。

關鍵詞：環氧樹脂, 系氧烷添加劑, 複合材料, 熱穩定性

Abstract

In this study, modified of epoxy resin (Epoxy, referred EP) was investigated using 3-Aminopropyltriethoxysilane (referred APTS). Epoxy resin and siloxane additives Tetraethyl silicate (referred to as TEOS) to have better compatibility, with reinforcement ring thermal stability of oxygen siloxane hybrid materials. Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), Solid state nuclear magnetic resonance spectrometer (NMR), Thermal gravimetric analysis (TGA) and Energy dispersive spectroscopy (EDS) instruments such as structural, thermal, identification and analysis of the nature of the dispersion. With the increase of the amount of TEOS added, the residual rate of the coke from 16.4wt% (pure epoxy) to enhance the TGA showed 39.1wt% (APTS-EP / TEOS 40%), epoxy resin showed significantly improved by addition of TEOS thermal stability.

Keywords: epoxy, siloxane filler, composite, thermal stability

¹ 弘光科技大學環境與安全衛生工程系職業安全與防災研究所, 碩士

^{1*} 弘光科技大學環境與安全衛生工程系職業安全與防災研究所, 教授

E-mail: dragon@sunrise.hk.edu.tw

² 國家中山科學研究院第一研究所, 研究員

一、前言

時代的前進，科技也日新月異，而石油的發現造就了現今塑膠製品在各種領域的急速發展，並深入至千家萬戶並且與我們的生活緊密的聯繫著，塑膠亦成為替代鋼材的首選材料，這也是高分子材料的一大應用[1]，而塑膠製品會這麼廣泛的被應用，是因為塑膠具有生產性、加工性、輕量化和防腐蝕等等優點，甚至與其他種材料進行複合化[2, 3]，使其在應用方面比傳統材料更具多樣的可能性。

環氧樹脂是工業界應用最為廣泛的熱固性樹脂之一，環氧樹脂擁有許多優於其他熱固性樹脂的特性，例如：具有較高的鍵結強度、較高的機械性質、低收縮率、抗水解性、抗裂解能力以及易於加工等等特性，因此其應用面非常廣泛，如接著劑、土木建材等工業。也由於環氧樹脂具有優異的熱性質、物理性質、尺寸安定性佳等優點，所以也被廣泛應用於電子產業(如 IC 封裝、PCB 基層基板)、複合材料和航太工業等[4, 5]。

但隨著高分子技術的不斷進步，材料的耐熱性、絕緣性、彈性率、剛性、透明性等附加特性也都朝向更佳高機能化前進[2]，在建築材料、電子產品及家庭日常用品...等等領域，皆能發現高分子材料的應用蹤跡，但在此蓬勃發展的同時，塑膠高分子的缺點也被一一的發現，其中本質不耐熱的特性，則是一個急需被改善的問題，以電纜舉例，在材料的耐熱性上有相關的法規進行規範，而近年來高度發展的半導體產業之 IC 封裝材料對其耐熱性也有一定程度之要求，諸如此類，導致高分子材料的耐熱性提升成為一大課題。

耐熱高分子材料的耐熱程度主要由耐熱性(heat resistance)和熱穩定性(thermal stability)來表示。耐熱性是指材料經長時間的熱老化後，保持其物理機械性能使用性能的能力[6]；熱穩定性是指在溫度範圍內，材料的質量損失變化，材料在高溫條件下，長時間使用時仍能保持原有力學性能和使用價值的材料，通常以熱老化後性能之變化量(如硬度)、變化率(如拉伸強度、伸長率)、保持率、老化係數等表示其力學性能的變化情況[6, 7]。

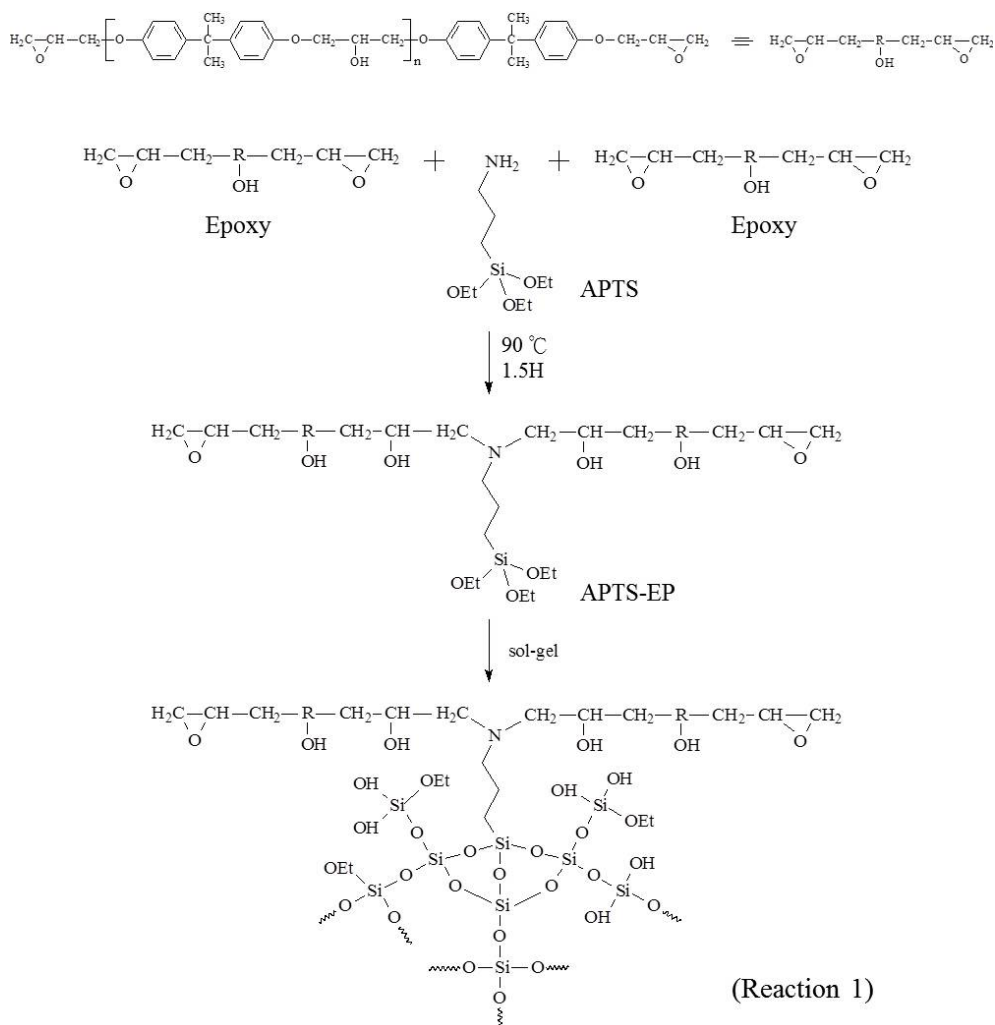
現今，研究發展中的耐熱性高分子的耐熱特性以聚矽氧烷結構的化合物為主，其構成原子之特性與反應性可為高分子材料帶來良好的高溫安定性及抗氧化性、良好的透氣性與電絕緣性、低溫下則具有柔軟性、彈性、流動性、耐候性佳及低應力化等特性[8-10]，使機才在與矽化物進行複合後可有效改善其耐熱性的缺失，提高材料在應用面的推廣，且由於矽化物為綠色的素材可響應環保的概念，跟隨上世界之潮流。

本研究將探討添加不同含量的矽氧烷對其材料環氧樹脂之分散性與熱性質之研究，以了解矽氧烷寡聚物對混成反應製成之影響。

二、實驗流程與步驟

2-1 改質環氧樹脂(APTS-EP)之製備

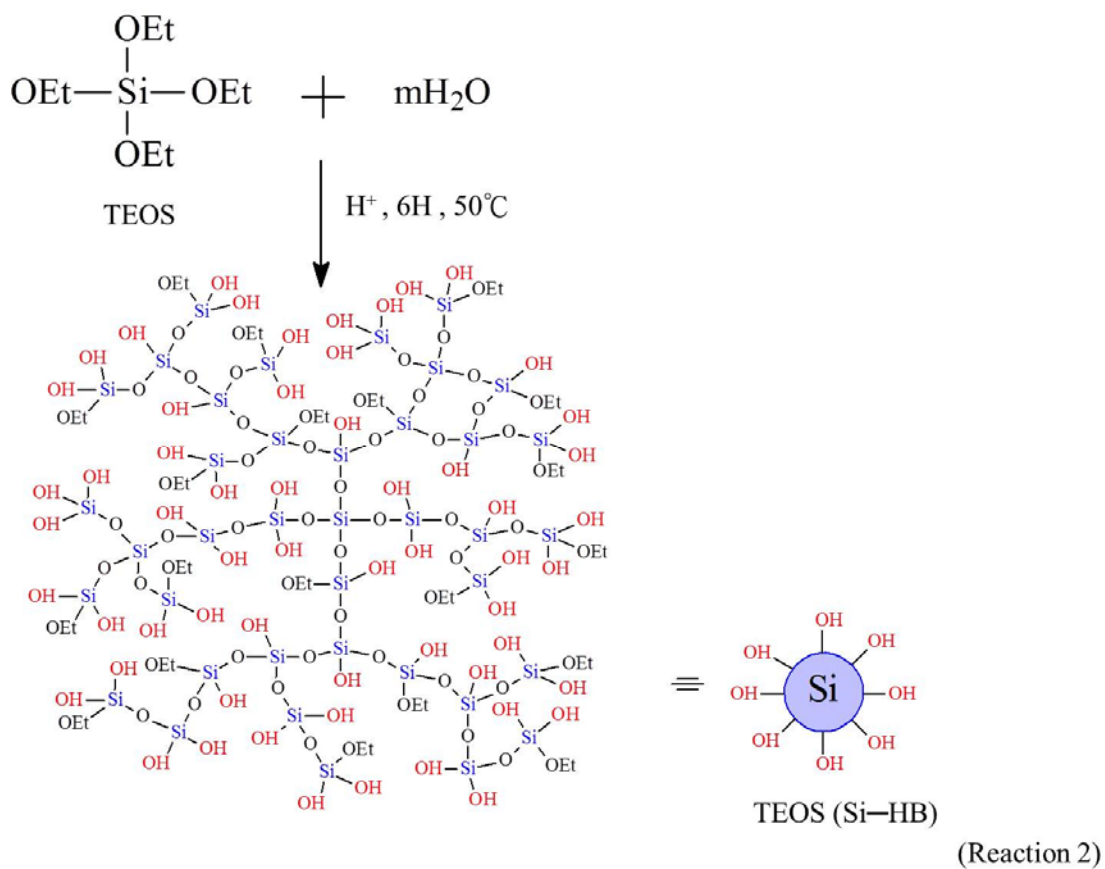
首先將 Epoxy(簡稱 EP) 溶於 THF 中，溫度 60 °C。再將 3-Aminopropyltriethoxysilane (簡稱 APTS)置入 EP 反應瓶中，溫度 90 °C，以磁石攪拌使其均勻混合，反應時間 1.5 小時，形成 APTS-EP 之溶液，其反應機制如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 The reaction of APTS-EP.

2-2 TEOS 製備方法

將 Tetraethyl silicate(簡稱 TEOS)溶於 THF 中，溫度 50 °C，為 Solution A。THF 加入定量的 DI water 並滴入 HCl 調整 Ph 值至 4 為 Solution B。再將 Solution B 緩慢滴入 Solution A，溫度 50 °C，進行 sol-gel 反應，攪拌 6 小時，得到 TEOS (Si-HB)，其反應機制如 Scheme 2 所示。



Scheme 2 The reaction of TEOS (Si-HB).

2-3 APTS-EP/TEOS hybrid 之製備

將 Reaction 2 之溶液緩慢滴入 Reaction 1 之溶液，於溫度 80°C ，攪拌 4 小時，加入硬化劑後，倒入鋁盤，在 100°C 的真空烘箱中抽氣，並靜置 3 小時。從真空烘箱取出後，放入循環烘箱乾燥(100°C ，3 小時、 120°C ，3 小時、 140°C ，2 小時、 160°C ，2 小時、 170°C ，2 小時)，即獲得 APTS-EP/TEOS hybrid，其反應機制如 Scheme 3 所示。

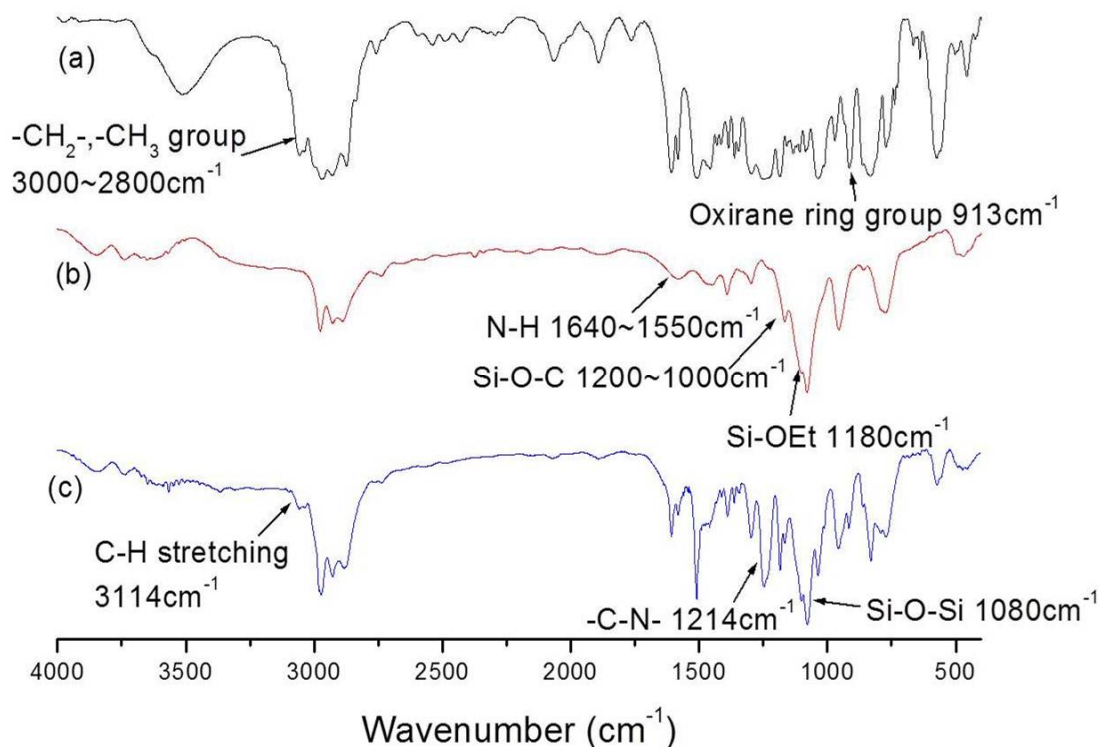
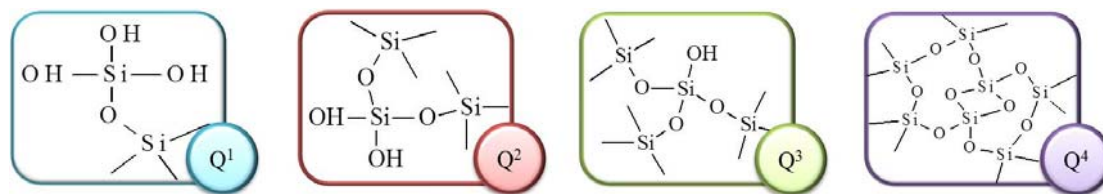


Fig. 1 FTIR spectra of (a) Epoxy (b) APTS and (c) APTS-Epoxy.

3-2 TEOS 之固態核磁共振光譜儀(NMR)之結構鑑定

本研究藉由固態 ^{29}Si NMR 光譜儀鑑定，藉以瞭解 TEOS 透過溶膠-凝膠 (sol-gel) 反應所形成的網狀交聯結構中的鍵結情形，由於 TEOS 具有四個矽氧基因此其結構為 Q 型，其矽原子經由 sol-gel 反應後形成矽氧烷鍵結，單取代時為 Q^1 ，二取代時 $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OSi})_2$ 為 Q^2 ，三取代時 $\text{HOSi}(\text{OSi})_3$ 為 Q^3 ，四取代時 $\text{Si}(\text{OSi})_4$ 為 Q^4 ，在固態 ^{29}Si NMR 的圖譜中 -88~-93ppm 處之吸收峰為二取代 Q^2 ；-97~-102ppm 處之吸收峰為三取代 Q^3 ；-107~-111ppm 處之吸收峰為四取代 Q^4 [19, 20]，其結構情形如 Scheme 4 所示。

Fig. 2 為 TEOS 的固態 ^{29}Si NMR 鑑定結果，TEOS 的主要鍵結為三取代 Q^3 ，次要鍵結為四取代 Q^4 及二取代 Q^2 ，由此結果我們可以得知 TEOS 透過 sol-gel 方法形成一個網狀交聯結構。



Scheme 4

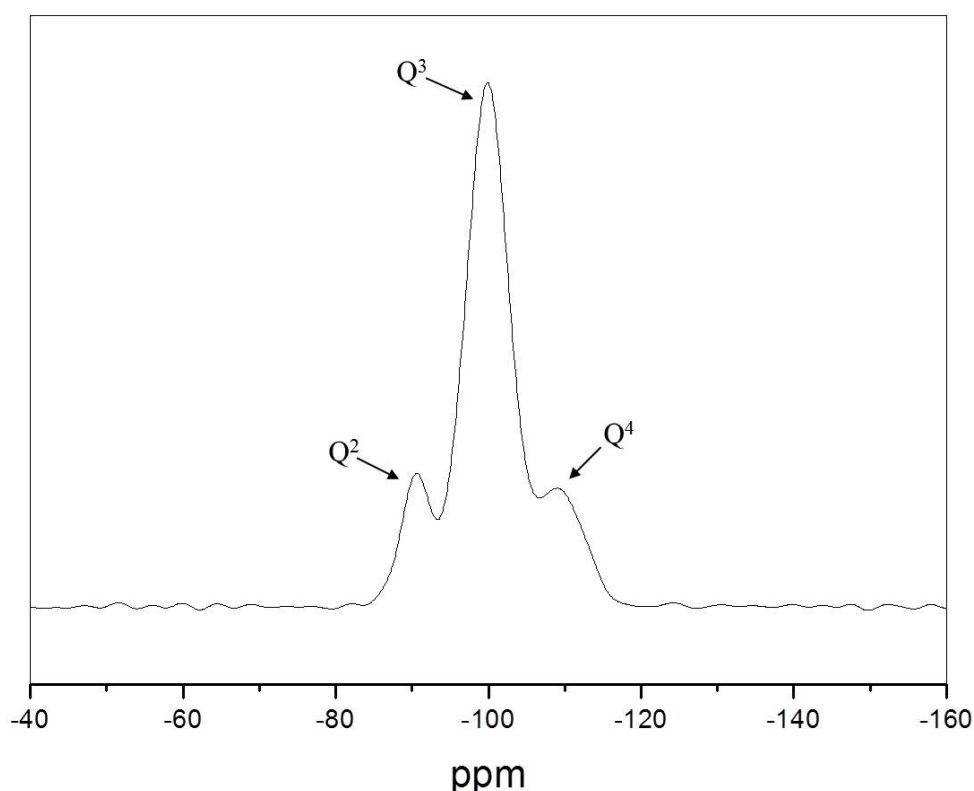


Fig. 2 Solid-state ^{29}Si NMR spectra of TEOS.

3-3 APTS-EP/TEOS 之熱穩定性分析

3-3-1 熱重量分析儀(TGA)

熱重量分析儀(TGA)是利用微量天平原理，隨著溫度的上升，紀錄樣品的重量損失，用來判定材料之熱穩定性。藉由 TGA 設定升溫速率為 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ，在氮氣環境下測得，當 TEOS 導入 APTS-EP 基材當中，隨著不同的添加含量，其在溫度上升時的重量損失變化，結果顯示於 Fig. 3、Fig. 4 及 Table 1 中。

從 Fig. 3 與 Table 1 中，可以看出裂解曲線的變化，純 Epoxy 在裂解 30%(T_{d30})時的溫度為 415°C ，經由添加 TEOS 至 APTS-EP 之後，隨著添加濃度的提升，可以看到裂解 30%(T_{d30})的溫度有往後延伸，而且隨著 TEOS 添加量的增加在最後焦碳殘餘的部分也有顯著的提升，從純 Epoxy 的 16.4wt% 提升至 39.1wt%，這是因為 TEOS 在受熱裂解的過程中，矽產生表面遷移(surface migrates)[21, 22]現象，形成緻密的 SiO_2 結構來保護內部的基材，此焦碳層擁有阻隔高溫燃燒的抗氧化性，達到焦碳率與熱穩定性之提升，從曲線圖中便可觀察到兩者有顯著的差異。

從 Fig. 4 為 DTG 曲線圖，我們可以觀察到隨著溫度的變化，純 Epoxy 的最大裂解溫度為 421°C ，隨著 TEOS 的添加量增加，其最大裂解溫度往後延伸至 469°C (APTS-EP/TEOS 40%)，最大裂解溫度的延後，可以證明此添加劑能有效的提升 Epoxy 之熱穩定性質；在最大裂解速率方面，純 Epoxy 的最大裂解速率為 $-25.4(\text{wt\%/min})$ ，經由 TEOS 添加後，可以有效地降低至 $-10.4(\text{wt\%/min})$ ，大幅

的降低材料之裂解速度，提升材料的熱穩定性質。

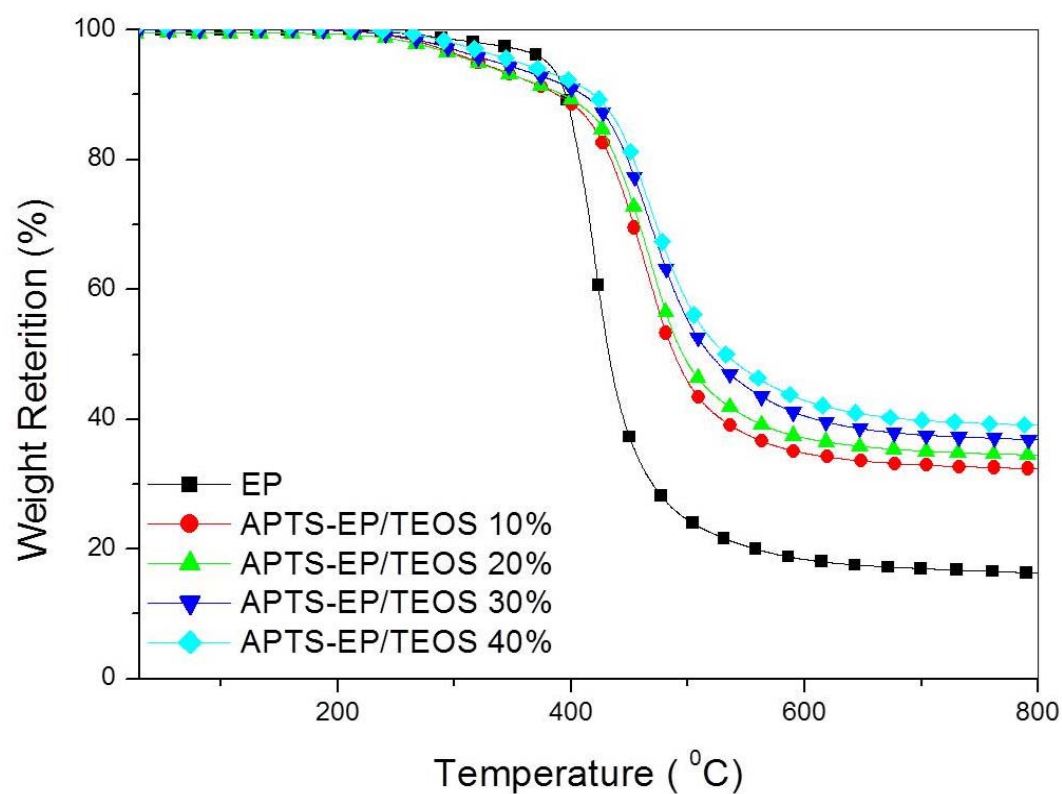


Fig. 3 TGA curves of Epoxy(EP) and APTS-EP/TEOS composites in N₂.

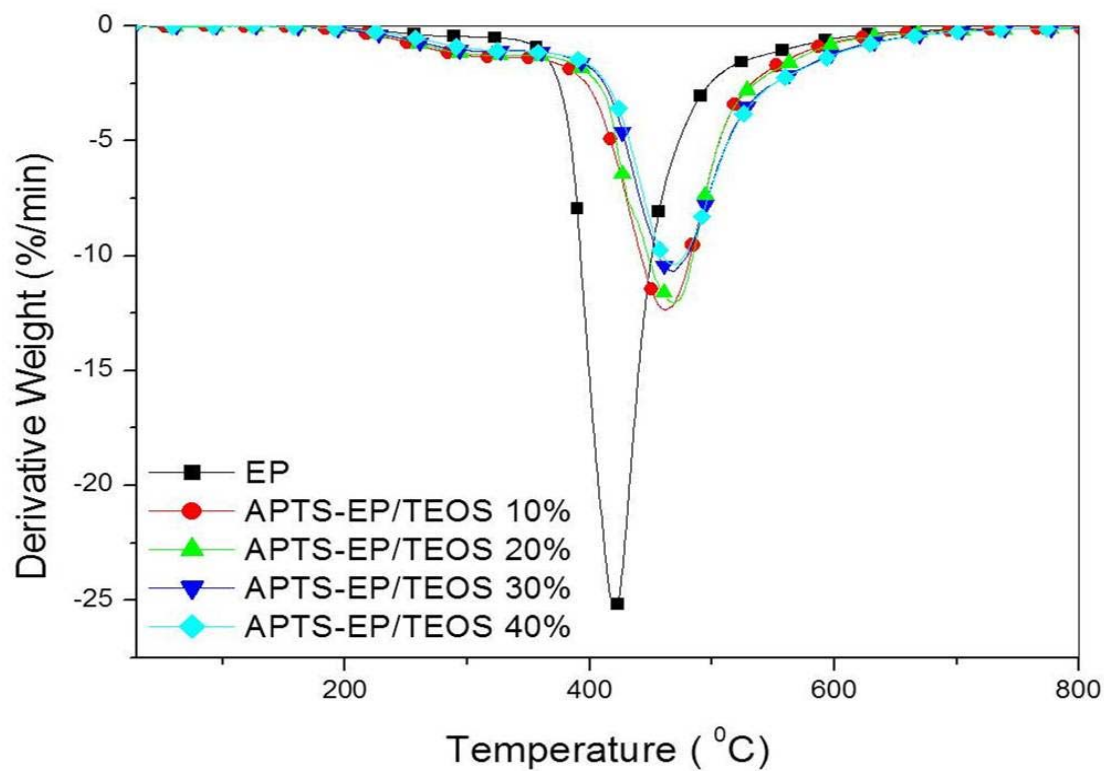


Fig. 4 Derivative curves of Epoxy(EP) and APTS-EP/TEOS composites in N₂.

Table 1 Thermal properties of Epoxy(EP) and APTS-EP/TEOS composites.

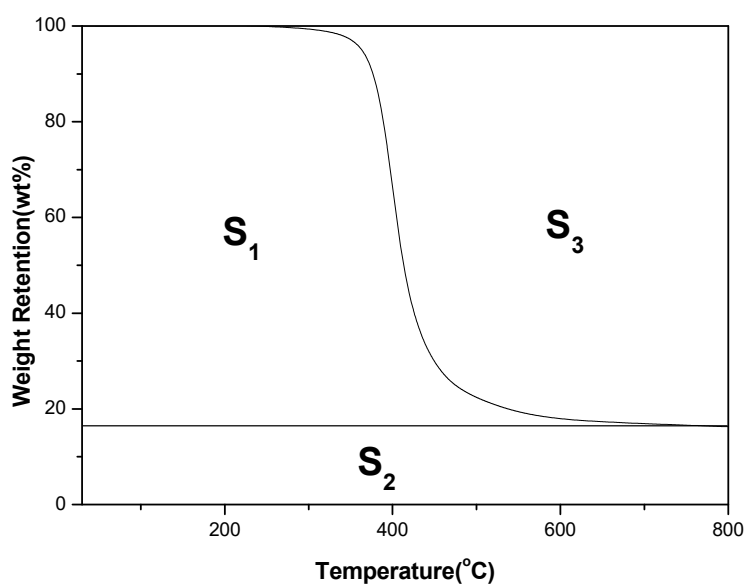
Sample NO.	^a T _{d10} (°C)	T _{d30} (°C)	T _{d50} (°C)	^b R _{max} (wt%/min)	IPDT (°C)	C.Y. (wt%)
Epoxy	394	415	431	-25.4	669	16.4
APTS-EP/TEOS 10%	378	452	486	-12.4	1030	32.4
APTS-EP/TEOS 20%	381	457	493	-12.1	1089	34.5
APTS-EP/TEOS 30%	401	466	515	-10.7	1173	36.9
APTS-EP/TEOS 40%	412	471	527	-10.4	1236	39.1

^aT_{d10} is the temperature when the weight loss of sample reaches its 10%.

^bR_{max} corresponds to the maximum thermal degradation rate.

3-3-2 積分程序裂解溫度(Integral procedural decomposition temperature, IPDT)[23]

利用 TGA 的數據作圖，使用積分的方式求得裂解曲線下的面積後帶入公式，經計算可得出判定材料熱穩定性的數值 IPDT，主要影響計算結果的因素為初始裂解溫度及焦炭殘餘率，是判斷材料熱穩定性的另一指標。當起始裂解溫度及焦炭殘餘率越高時，即表示其熱穩定性越好、耐熱性越佳，則 IPDT 越高；反之則表示整體熱穩定性越差。其計算方法如下式：



$$IPDT(^{\circ}C)=A^{*} \times K^{*} \times (T_f - T_i) + T_i \quad (1)$$

代號意義如下：

$$A^{*} = (S_1 + S_2) / (S_1 + S_2 + S_3)$$

$$K^{*} = (S_1 + S_2) / S_1$$

T_i = the initial experimental temperature

T_f = the final experimental temperature

將所得的 T_i 、 T_f 、 S_1 、 S_2 、 S_3 的數值代入式子即可求得 IPDT 值。

IPDT 為積分程序裂解溫度，其主要是用來判斷材料之熱穩定性質，經由焦炭率的提升及初始裂解溫度的延後，帶入公式計算即可得到 IPDT 數值，其數值越高代表熱穩定性越好，從 Fig. 5 和 Table 1 中，純 Epoxy 的 IPDT 值為 669°C ，經由 TEOS 的添加後，提升至 1236°C ，結果顯示材料之熱穩定性為大幅提升。

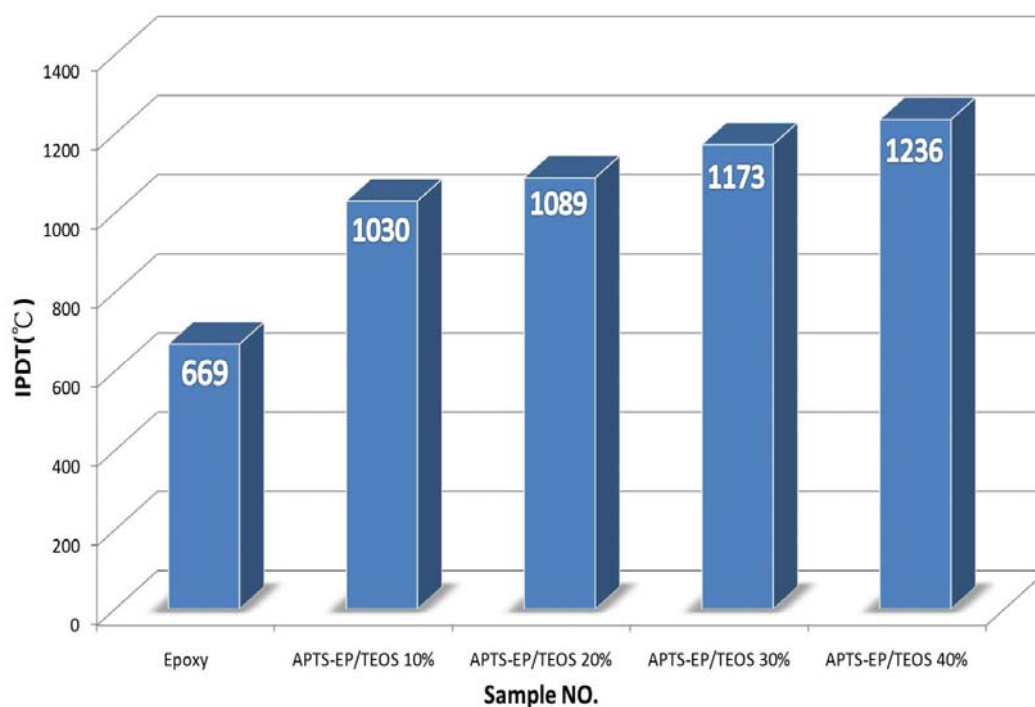


Fig. 5 The IPDT data of Epoxy and APTS-EP/TEOS composites.

3-3-3 實驗值與理論值

利用 TGA 曲線圖計算出實驗值與理論值，相互進行比較，探討其添加劑 (TEOS) 在材料中，是否呈現正偏差之數值[24]。

理論值公式如下：

$$\text{Calculated data 10\%} = \text{APTS-EP} \times 90\% + \text{TEOS} \times 10\%$$

$$\text{Calculated data 20\%} = \text{APTS-EP} \times 80\% + \text{TEOS} \times 20\%$$

$$\text{Calculated data 30\%} = \text{APTS-EP} \times 70\% + \text{TEOS} \times 30\%$$

$$\text{Calculated data 40\%} = \text{APTS-EP} \times 60\% + \text{TEOS} \times 40\%$$

其結果顯示於 Fig. 6，從曲線圖中我們可以發現實驗值之裂解曲線有明顯的比理論值往後延緩，並且有效的提升其焦炭殘餘率，這代表實驗值的熱穩定性有著不錯的效果。

從 Table 2 探討焦炭殘餘率的變化，可以發現實驗值之焦炭殘餘率皆呈現正偏差，這表示當添加量增加時有機相與無機相間有很強的作用力，確實能夠有效的增加焦炭殘餘率的提升，此結果顯示並非單體各自發揮效果，而是呈現一加一大於二的協成效果。

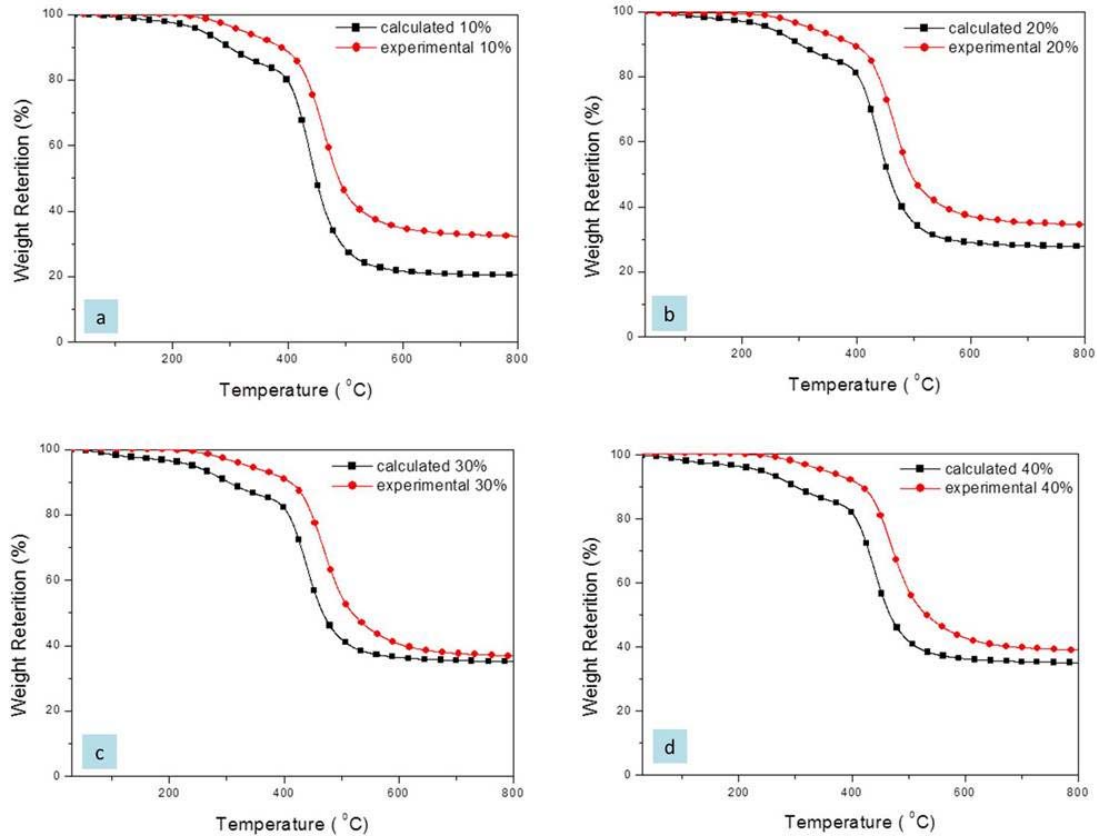


Fig. 6 Comparison of calculated and experimental TGA curves for (a) APTS-EP/TEOS 10% ; (b) APTS-EP/TEOS 20% ; (c) APTS-EP/TEOS 30% ; (d) APTS-EP/TEOS 40% composites.

Table 2 Comparison of calculated and experimental TGA data of APTS-EP/TEOS 10%~40% composites.

Sample NO.	C.Y. (wt%) at 800°C	
	Cal.	Exp.
APTS-EP/TEOS 10%	20.4	32.4
APTS-EP/TEOS 20%	27.8	34.5
APTS-EP/TEOS 30%	34.5	36.9
APTS-EP/TEOS 40%	35.2	39.1

3-4 APTS-EP/TEOS 之分散性

本研究利用有機/無機混成材料，其兩相之間微觀結構及相容性在不同作用力下的些微差異，故利用 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)之 Si-mapping 來判斷無機相在基材當中的分散性與均勻性是否良好，有無產生團聚現象。

如 Fig. 7 為 APTS-EP/TEOS 10%~40%之 Si-mapping 圖，其結果顯示為針對無機成分 Si 在本研究之材料中的分布狀況，從圖中可以看見每一個亮點即代表材料的元素(Si)分布，因此可以觀察到材料中無機物之分布在

基材當中是相當均勻分散的情況，並且無產生團聚現象表示有機相與無機相之間相容性很好，矽元素也隨著含量的比例增加而增加。

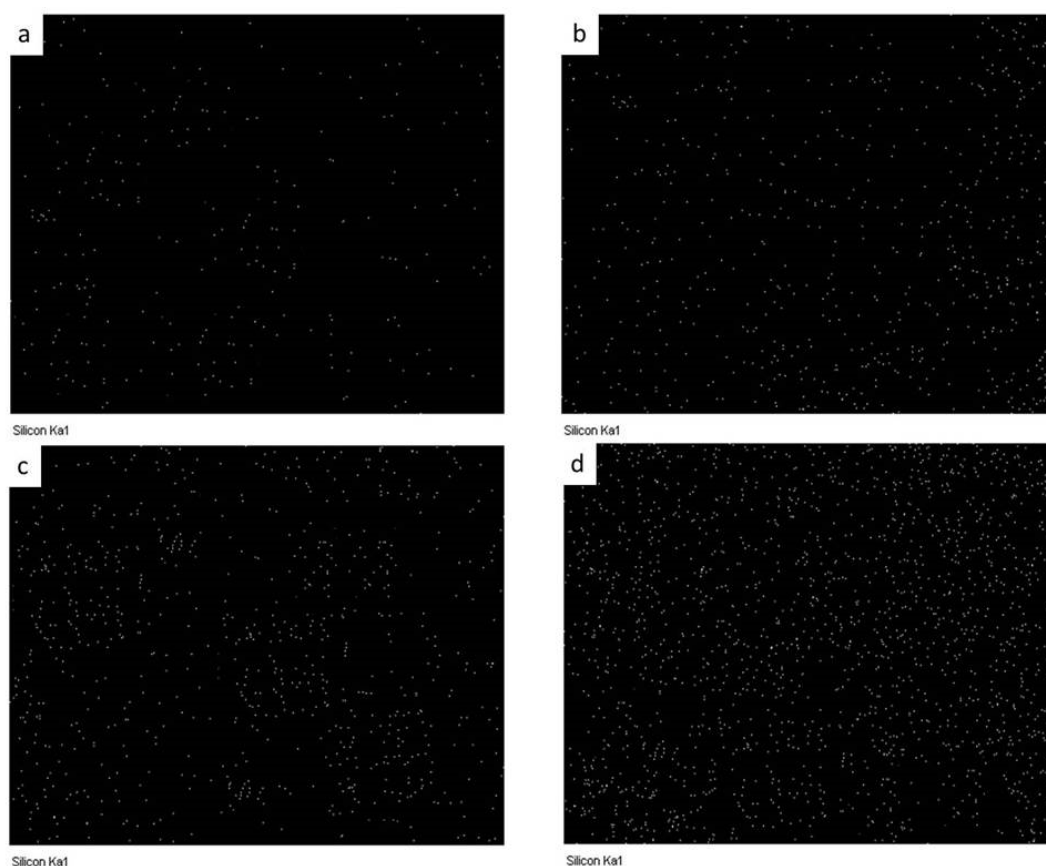


Fig. 7 Mapping photograph of Si-containing hybrid copolymers : (a)APTS-EP/TEOS 10% ; (b)APTS-EP/TEOS 20% ; (c)APTS-EP/TEOS 30% ; (d)APTS-EP/TEOS 40%.

四、結論

本研究主要利用溶膠-凝膠法將含矽氧烷官能基之 APTS 接枝於環氧樹脂上，並將 APTS-EP 與 TEOS 製備成混成材料，改善環氧樹脂的耐熱性，也明顯提升熱穩定性質。本研究主要著重於熱性質、鑑定觀察作一系列探討，結論根據以條列示分析：

1. 在結構鑑定方面，利用傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)鑑定，其 APTS-Epoxy 因為開環產生的吸收峰為-C-N-、C-H stretching，也因 sol-gel reaction 而產生 Si-O-Si 的吸收峰，這代表 APTS 與 Epoxy 成功接枝改質。
2. 熱分析方面，利用熱重量分析儀(TGA)，其結果曲線顯示隨著 TEOS 添加量的增加在焦碳的部分也有顯著的提升，從純 Epoxy 的 16.4wt% 提升至 39.1wt%，DTG 方面純 Epoxy 的最大裂解速率為-25.4(wt%/min)，經由 TEOS 添加後，可以有效地降低至-10.4(wt%/min)，大幅的降低材料之裂解速度，提升材料的熱穩定性質；實驗值與理論值之比較，其結果顯示正偏差，代表材料之熱穩定性有著不錯的效果。

3. 積分程序裂解溫度，其數值越高代表熱穩定性越好，純 Epoxy 的 IPDT 值為 669°C，經由 TEOS 的添加後，提升至 1236°C，結果顯示材料之熱穩定性為大幅提升。
4. 從 Si Mapping 中可以看出添加劑 TEOS 的分散性是非常均一，並且無團聚現象，顯示材料與添加劑優異之相容性。

五、參考文獻

1. 柯揚船、(美)皮斯·斯壯編輯，聚合物-無機奈米複合材料. 五南圖書出版股份有限公司, 2004.
2. 陳恒仁，塑膠用硬塗層樹脂開發. 高分子工業, 2010. 148 期: p. 88-94.
3. 黃長澤，塑膠表面之硬化處理改質-矽樹脂硬化製成之介紹. 塗料與塗裝技術, 1992. 34 期: p. 25-35.
4. Acebo, C., X. Fernández-Francos, J.-I. Santos, M. Messori, X. Ramis, and À. Serra, Hybrid epoxy networks from ethoxysilyl-modified hyperbranched poly(ethyleneimine) and inorganic reactive precursors. *European Polymer Journal*, 2015. 70: p. 18-27.
5. Qian, X., L. Song, Y. Hu, and R.K.K. Yuen, Thermal degradation and flammability of novel organic/inorganic epoxy hybrids containing organophosphorus-modified oligosiloxane. *Thermochimica Acta*, 2013. 552: p. 87-97.
6. 鄭明義，耐熱橡膠的選擇與配合. 高分子工業, 2014. 173 期: p. 53-58.
7. 功能性高分子材料之應用-市場與技術趨勢分析.
8. Hou, S.-S., Chung, Y.-P., Chan, C.-K., and Kuo, P.-L., Function and performance of silicone copolymer. Part IV. Curing behavior and characterization of epoxy-siloxane copolymers blended with diglycidyl ether of bisphenol-A. *Polymer*, 2000. 41(9): p. 3263-3272.
9. Tao, Z., S. Yang, J. Chen, and L. Fan, Synthesis and characterization of imide ring and siloxane-containing cycloaliphatic epoxy resins. *European Polymer Journal*, 2007. 43(4): p. 1470-1479.
10. Tsai, C.W., Wu, K.H., Yang, C.C., and Wang, G.P., Adamantane-based epoxy resin and siloxane-modified adamantane-based epoxy resin: Characterization of thermal, dielectric and optical properties. *Reactive and Functional Polymers*, 2015. 91-92: p. 11-18.
11. Bagherzadeh, M.R., Daneshvar, A., and Shariatpanahi, H., Novel water-based nanosiloxane epoxy coating for corrosion protection of carbon steel. *Surface and Coatings Technology*, 2012. 206(8-9): p. 2057-2063.
12. Bakhshandeh, E., Jannesari, A., Ranjbar, Z., Sobhani, S., and Saeb, M.R., Anti-corrosion hybrid coatings based on epoxy-silica nano-composites: Toward relationship between the morphology and EIS data. *Progress in Organic Coatings*,

2014. 77(7): p. 1169-1183.

13. Yi, S., Su, Y., and Wan, Y., Preparation and characterization of vinyltriethoxysilane (VTES) modified silicalite-1/PDMS hybrid pervaporation membrane and its application in ethanol separation from dilute aqueous solution. *Journal of Membrane Science*, 2010. 360(1–2): p. 341-351.
14. Pontón, P.I., d’Almeida, J.R.M., Marinkovic, B.A., Savić, S.M., Mancic, L., Rey, N.A., Morgado Jr, E., and Rizzo, F.C., The effects of the chemical composition of titanate nanotubes and solvent type on 3-aminopropyltriethoxysilane grafting efficiency. *Applied Surface Science*, 2014. 301: p. 315-322.
15. Ramírez, C., M. Rico, A. Torres, L. Barral, J. López, and B. Montero, Epoxy/POSS organic–inorganic hybrids: ATR-FTIR and DSC studies. *European Polymer Journal*, 2008. 44(10): p. 3035-3045.
16. Jain, S., H. Goossens, F. Picchioni, P. Magusin, B. Mezari, and M. van Duin, Synthetic aspects and characterization of polypropylene–silica nanocomposites prepared via solid-state modification and sol–gel reactions. *Polymer*, 2005. 46(17): p. 6666-6681.
17. Kim, J., D. Jung, Y. Park, Y. Kim, D.W. Moon, and T.G. Lee, Quantitative analysis of surface amine groups on plasma-polymerized ethylenediamine films using UV–visible spectroscopy compared to chemical derivatization with FT-IR spectroscopy, XPS and TOF-SIMS. *Applied Surface Science*, 2007. 253(9): p. 4112-4118.
18. Huang, K., Z. Liu, J. Zhang, S. Li, M. Li, J. Xia, and Y. Zhou, A self-crosslinking thermosetting monomer with both epoxy and anhydride groups derived from tung oil fatty acids: Synthesis and properties. *European Polymer Journal*, 2015. 70: p. 45-54.
19. Barberena-Fernández, A.M., P.M. Carmona-Quiroga, and M.T. Blanco-Varela, Interaction of TEOS with cementitious materials: Chemical and physical effects. *Cement and Concrete Composites*, 2015. 55: p. 145-152.
20. Zárraga, R., J. Cervantes, C. Salazar-Hernandez, and G. Wheeler, Effect of the addition of hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane to TEOS-based stone consolidants. *Journal of Cultural Heritage*, 2010. 11(2): p. 138-144.
21. Wu, C.S., Y.L. Liu, Y.C. Chiu, and Y.S. Chiu, Thermal stability of epoxy resins containing flame retardant components: an evaluation with thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 2002. 78(1): p. 41-48.
22. Wu, C.S., Y.L. Liu, and Y.S. Chiu, Epoxy resins possessing flame retardant elements from silicon incorporated epoxy compounds cured with phosphorus or nitrogen containing curing agents. *Polymer*, 2002. 43(15): p. 4277-4284.
23. Hidalgo, J., A. Jiménez-Morales, and J.M. Torralba, Thermal stability and

degradation kinetics of feedstocks for powder injection moulding – A new way to determine optimal solid loading? *Polymer Degradation and Stability*, 2013. 98(6): p. 1188-1195.

24. Gao, F., L. Tong, and Z. Fang, Effect of a novel phosphorous–nitrogen containing intumescent flame retardant on the fire retardancy and the thermal behaviour of poly(butylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 2006. 91(6): p. 1295-1299.

火災監控系統之開發及應用

Development and Application of a Fire Monitoring System

易逸波¹、陳聖澤²、陳忠凱³

Yet-Pole I¹, Sheng-Tse Chen², Zhong-Kai Chen³

國立雲林科技大學環境與安全衛生工程系

Department of Safety, Health and Environmental Engineering, National Yunlin

University of Science & Technology

摘要

本研究為利用「實驗室虛擬儀器工程平台 (Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench, LabVIEW)」與「艾追諾微控制器 (Arduino Microcontroller)」、溫度感測模組 MAX6675、光敏電阻等軟硬體，開發出一套「火災整合式縮小模型實驗系統 (Fire's Integrated Reduce-model Experimental System, FIRES)」，以便實現建築物火災實驗之中央監控。研究中嘗試使用不同的通風策略及方法防止煙霧進入建築物樓梯間，再利用「火災動態模擬器 (Fire Dynamics Simulator, FDS)」軟體設計火源並進行後續之火災煙流模擬，最後針對實際實驗及數值模擬進行比較。由研究結果顯示，使用 FDS 中的液態燃料進行小尺度模擬與實驗數據相近，但在全尺度模擬時，由熱釋放率曲線得知燃料會在較短的時間內全面燃燒殆盡；小尺度及全尺度建築物火災在模擬初期具有非常高的相似性，中期以後因全尺度火災產生較大的煙量而造成差距。本研究建立了一個縮小模型的火災中央監控系統，並以其進行了不同排煙策略之探討，其結果將可提供給有關單位做為火災監控系統開發或建築物火災煙控設計之參考。

關鍵字：建築物火災、通風煙控、實驗室虛擬儀器工程平台、Arduino 微控制器、火災動態模擬器

Abstract

The purpose of this study is to use different software and hardware, such as LabVIEW, Arduino microcontroller, MAX6675 temperature-sensing module, and photosensitive resistors, to design a Fire's Integrated Reduce-model Experimental System (FIRES) in order to apply its central control function on a reduced model. Different strategies and methods for ventilation are implemented to prevent smoke from entering the staircases of a building. FDS software was applied to design the ignition source and to the subsequent numerical simulation of fire and smoke dispersion. The simulation results were finally compared with the actual experiments.

¹ 國立雲林科技大學環境與安全衛生工程系，副教授，

E-mail: iyp@yuntech.edu.tw

^{2,3} 國立雲林科技大學環境與安全衛生工程系(所)，碩士生

The study shows the small-scale simulation using the liquid fuel of the FDS is similar to the experimental data. The full-scale simulation is very similar to the small-scale result in the beginning; however, the former's fuel burnt out within a short period according to its higher heat release rate. The difference between these two models became larger because the full-scale model produced greater amount of smoke after the mid-term. This study builds a central fire monitoring and control system for a scaled model and also implements it to investigate different smoke exhausting strategies. We expect this study can give the relevant agencies as an example for developing a fire monitoring system or as a reference for designing smoke exhaust for building fires.

Keywords: building fires, ventilation and smoke control, LabVIEW, Arduino microcontroller, FDS.

一、前言

盡年來全球人口不斷湧入大城市，造成都會區地表空間不足，亦迫使高層建築不斷增加，此類建築有著大量居住容積及僅有少數出口通向室外之特點。一旦發生火災，將可能造成生命及財產的巨大損失，而建築物火場中的「煙」更是造成死亡的主要原因，是以煙流控制即成為未來建築物消防設計之重點。目前一般建築物火災行為之探討，大多採用實場模型，限於經費、人力及時間之限制，使得此類實驗所能探討之內容極為有限；若完全採用模擬之方式又可能因為參數的設定錯誤而產生誤差。

在科技一日千里的演進下，單晶片微控制器可作為任何儀表的中樞，進行整合操作、控制，以及彌補儀表本身的限制，上述硬體配合圖形化虛擬儀表可提升人機介面性能並降低開發成本，協助使用者達到模組化、階層化的監控環境，為傳統儀器無可比擬之處。本研究藉由 Arduino 微控制板及 LabVIEW 軟體，整合多項偵測/控制模組開發出一套「火災整合式縮小模型實驗系統 (Fire's Integrated Reduce-model Experimental System, FIRES)」，透過模擬與實驗間之比對，可研判各類構造及用途不同之建築物，在面對不同火源發生位置與強度之情況下，其消防安全與緊急逃生設計是否完善。利用縮小模型實驗來修正火災模擬參數，再利用大尺寸模型之模擬來預測實驗結果，以少量之經費及人力，即可迅速獲得所需之實驗參數，並將其應用在實際建物火災行為之預測，並以此探討各種消防、通風煙控設計之成效。

二、實驗設備與研究方法

圖 1 為本研究之流程圖，共分為四個區塊，分別為系統開發（藍色）、數值模擬（紫色）、實際實驗（橙色）、數據分析（黃色）等。其中系統開發是以 LabVIEW 透過 LIFA^[1]、VISA^[2]技術結合 Arduino 微控制板，並設計電路圖以開發出各類單一模組並進行穩定性測試，而後將需要使用的模組進行整合，再次進行穩定性測試並確認其可用性。數值模擬和實際實驗是以 FDS 軟體與開發出來的虛擬儀

表，針對縮小模型設計各種情境進行模擬及實驗，以產生並記錄溫度、能見度等火場物理量之數據。數據分析是將蒐集到的數據整理成圖表進行比較，或利用後處理軟體將結果以 3D 動畫或立體圖之方式呈現。以下僅針對研究中主要用到之軟硬體進行簡介：

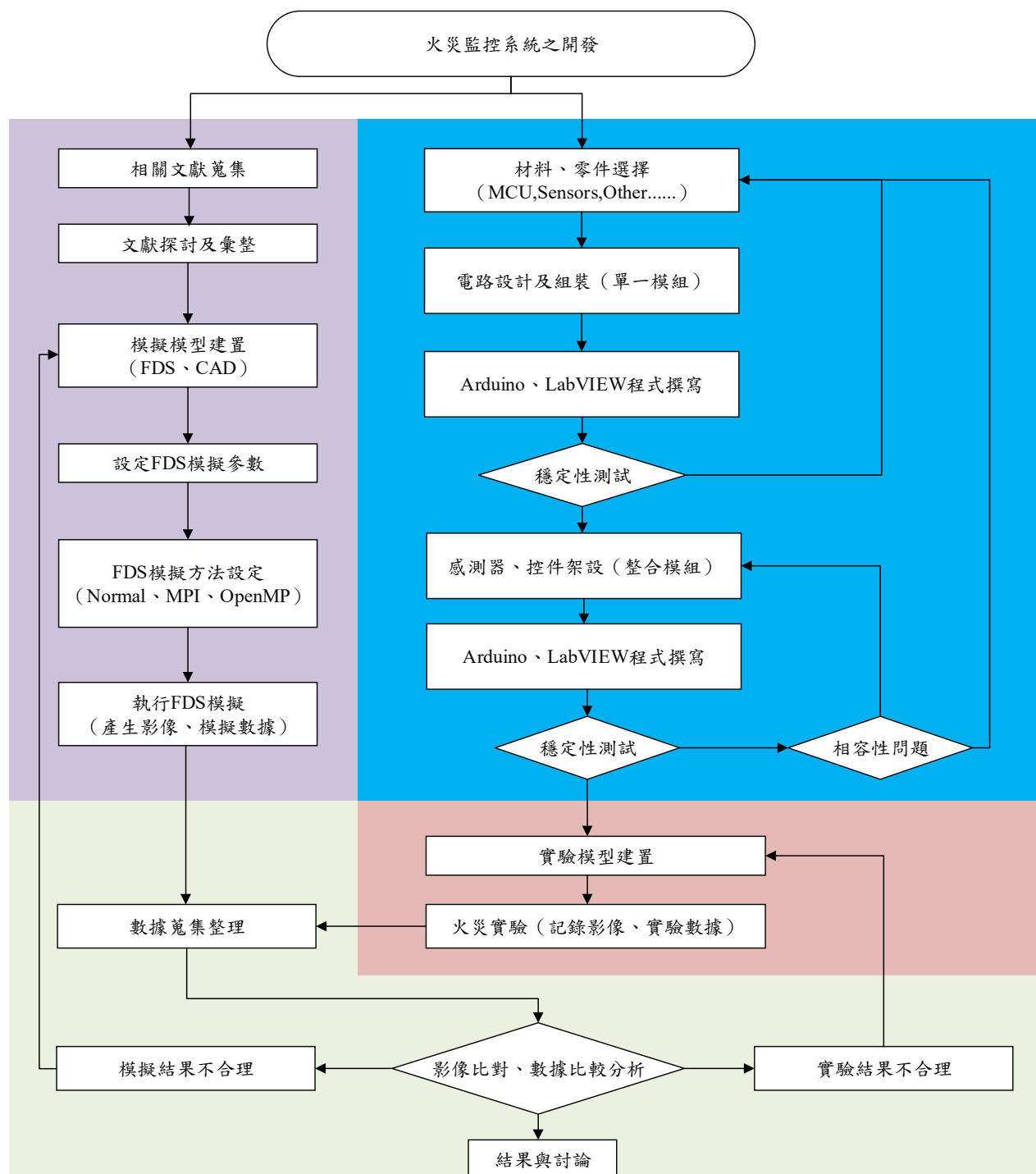


圖 1、研究流程圖

1. Arduino 微控制板硬體

Arduino 係 2005 年由義大利伊夫雷亞互動設計學院 (Interaction Design

Institute Ivrea, IDII) 的 Massimo Banzi 教授和西班牙籍晶片工程師 David Cuartielles 所設計出來的一款小型微控制器系統，原本是用來提供給非專業人士進行數位專案設計時所需之一種簡單且低廉的開發工具平台。Arduino 為微控制板設計者在 Ivrea 當地經常光顧的一間酒館，其名字取自十一世紀初的義大利王 Arduin of Ivrea。Arduino 是一塊基於開放原始碼和 USB 埠的簡單 I/O 介面控制板，並且具有相當簡單易用類似 Java、C 語言的整合開發環境。Arduino 可以作為獨立的控制核心，也可透過 USB 埠連接直接和電腦上的軟體互動。Arduino 電路板可以自己加工製作或者是直接購買成品，另外在官方網站亦提供開放原始碼的整合開發環境 (IDE)。使用者可以將 Arduino 電路板接上各種電子裝置，例如 LED 燈、喇叭、馬達、開關、溫濕度感測器、紅外線發射與接收器、LCD 顯示裝置，以及 Ethernet, WiFi, XBee, Bluetooth, RFID, GPS 等各種通訊模組。再配合撰寫一系列自動控制程式，就能利用 Arduino 做出各式各樣的自動控制應用，例如利用溫度感測器控制風扇的運轉、使用可變電阻控制燈光的明暗、控制馬達的轉速、利用紅外線遙控家電、利用伺服機(Servo)控制機械手臂或機器人，以及製作自走車、飛行器等[3-6]。

2. LabVIEW 程式設計軟體

LabVIEW 是由美國國家儀器公司 (National Instruments, NI) 所開發的一套圖形化程式編譯平台，使用「G 圖形程式語言」，以方塊圖的圖畫形式進行程式設計，可省去許多傳統程式語言開發時的語法細節，而將注意力集中在系統邏輯架構與資料流。使用此種方法並不會使程式能做的應用變少或效能變差，反而可大幅提高程式開發效率；使用術語、圖示以及與科學家和工程師類似的觀念來進行程式邏輯的規劃，完全不使用文字語言，僅仰賴圖形符號來描述程式行為；在資料流的運作上，函數只有在接收到所需的資料後才會開始動作，可直接主導程式執行[7-11]。

有鑑於先前研究中的人工點火、手持式溫度感測器及旋鈕風扇控速板在操作上較為繁複，此外亦無法進行整合控制並即時產生數據曲線。本研究改用 LabVIEW 軟體來建立 FIRES 系統的虛擬化儀表 GUI 介面，其結果相較於一般標準化的實驗室儀器更具彈性，使用一部電腦、多組隨插即用的裝置與感測器，再加上軟體，即可構成一套完整且可設定參數並執行控制的虛擬儀表。

3. FDS 火災煙流模擬軟體

FDS 為美國 NIST 所開發專門用來模擬建築物火災的三維數值計算軟體，以低馬赫數之大渦流模擬 (Large Eddy Simulation, LES) 統御方程式，可描述受火災浮力驅動之氣體流動現象[12]。除了可配合 Pyrosim 軟體進行三維火場模型設計外，尚有其他類似軟體所沒有的撒水頭模式，其後處理模組 Smokeview 可針對溫度場、濃度場等模擬結果進行動畫展示。FDS 可用於模擬不同之火災情境，將建築物空間分割為多個細小格點，利用數值方法求解四種守恒之統御方程式，經由重複疊代計算模擬空間中細小格點之各種火場物理量，可預估火災發生時的氣

流速度、溫度與煙流流動等數據，亦可搭配 EVAC 模組進行人員疏散模擬。

4. 實驗及模擬用模型設置

本研究首先進行縮小尺度 1:10 實驗模型之建立，採用壓克力材質，長、寬、高為 $1.2\text{ m} \times 0.6\text{ m} \times 1.2\text{ m}$ ，如圖 2 所示。模型共分為三層，每層高度為 0.4 m ，模型左側為建築物內之樓梯，在 1、2、3 樓牆面分別有三部進氣風機，進氣風機設置於牆面中央至天花板二分之一高度下方 20 cm 處，開口設計參考內政部營建署建築技術規則中建築設計施工守則第 43、44 條^[13]規定以等比例縮小，開口大小訂為 $0.03\text{ m} \times 0.03\text{ m}$ ，進氣風量依福勞德模型縮小尺度法則^[14, 15]修正為 $0.759\text{ m}^3/\text{min}$ 。但在實際實驗時無法找到符合此進氣風量之風扇，故將開口大小修改為 $0.12\text{ m} \times 0.12\text{ m}$ 以滿足法規^[16]。模型中於每層右側設置兩個房間，大小為 $0.4\text{ m} \times 0.4\text{ m} \times 0.4\text{ m}$ ，右側各層外牆皆設置排煙口，尺寸為 $0.03\text{ m} \times 0.03\text{ m}$ ，油盆位置設置於模型二樓之左側房間中央。進風機、排煙機之進風量、排煙量參考消防法規之各類場所消防安全設備設置標準第 189 條^[17]，進氣風量設置為每秒 4 立方公尺，排氣風量設置為每秒 2 立方公尺，藉由福勞德模型縮小尺度法則計算風量得到進風量為每秒 0.01265 立方公尺，排風量為每秒 0.00633 立方公尺，經速度等於流量除以面積計算得到進氣風速 0.8784 m/s （進氣口大小 $0.12\text{ m} \times 0.12\text{ m}$ ）、排氣風速為 3.953 m/s （排氣口大小 $0.04\text{ m} \times 0.04\text{ m}$ ）。

FDS 1:10 縮小尺度模型與壓克力模型相同，模型邊界大小長、寬、高為 $1.28\text{ m} \times 0.6\text{ m} \times 1.28\text{ m}$ ，左側牆面與地板貼齊邊界，如圖 3 所示，點火源所在之圓形油盆模型則採用 CAD 繪製後匯入。至於 FDS 全尺度模型係將 1:10 縮小尺度模型放大十倍，其長、寬、高為 $12\text{ m} \times 6\text{ m} \times 12\text{ m}$ ，模型邊界大小為 $12.8\text{ m} \times 6\text{ m} \times 12.8\text{ m}$ 。進風機、排煙機之進風量、排煙量設置為每秒 4 立方公尺，排氣風量設置為每秒 2 立方公尺，進氣風速為 2.78 m/s （進氣開口大小為 $1.2\text{ m} \times 1.2\text{ m}$ ）、排氣風速為 12.5 m/s （排氣開口大小為 $0.4\text{ m} \times 0.4\text{ m}$ ）。



圖 2、壓克力製縮小尺度模型

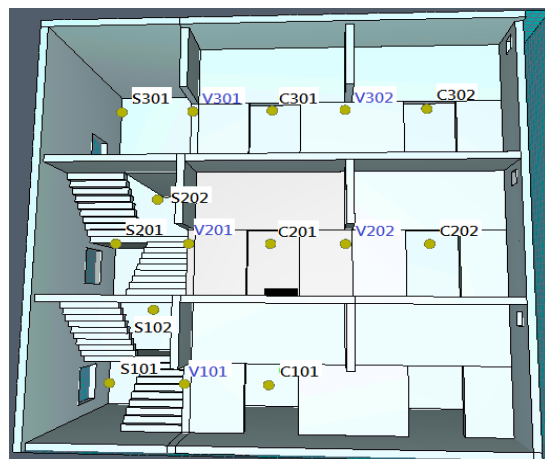


圖 3、FDS 1:10 縮小模型與測點

三、結果與討論

1. FIRES 系統與圖形使用者介面 (GUI) 功能簡介

本研究利用 LabVIEW 與 Arduino 單晶片微控制器所自行設計出的 FIRES 實驗系統如圖 4 所示，系統中配置了各種火災物理感測器來進行訊號蒐集，可安裝在各種預先搭建之實驗模型內，進行數據之傳輸與控制，以便觀察不同火源強度下，目標建築物火場空間內之熱輻射強度、環境溫度、能見度及煙層高度等隨時間之變化情況，另外亦可連結各種消防控制模組（如防火門、進氣與排煙風扇）來控制煙流之行為。圖 5 為 FIRES 的 GUI 介面，需透過安裝於筆電或桌上型電腦中之 LabVIEW 軟體來開啟，並透過 USB 連接線與圖 4 中之 Arduino 數據擷取硬體進行連接，其餘實驗模型中之偵測器均透過訊號線與數據擷取硬體連接（如圖 6）。當所有的模組都確認連接妥當後，啟動 GUI 介面可執行火災實驗之監控，其中風扇調速功能位於左上角和右上角（見圖 5），使用者只要移動轉速桿即可控制風扇轉速，另因考量到風扇可能會有異物侵入或手指誤觸扇葉的情況，故特別設計有緊急停止按鈕，至於下方之手動開關係實驗前為測試風扇是否能正常運轉而設計。

GUI 介面左下角的兩個黑色背景視窗為即時監視窗口，可用來即時監視並儲存實驗數據，最右側中央部分為火焰感測器與點火器開關，提供使用者控制火焰感測器與點火器的使用與否。正中央部分主要為熱電偶和光度計顯示區域，依照實驗模型設置的測點進行配置，每個小方格對應實驗模型中的某個房間或區域，其中 S101、S102、S201、S202、S301 為梯間熱電偶測點的溫度值，C101、C201、C301 分別為一、二、三樓中央房間走廊熱電偶測點的溫度值，C202、C302 分別為二、三樓右側房間走廊熱電偶測點的溫度值，V101、V201、V202、V301、V302 分別為一、二、三樓走廊使用光敏電阻測點的光強度值。上述每支熱電偶皆有溫度校正功能，可利用其附屬小窗口進行微調，另外在中央火源房間處（二樓左側）特別增設火焰感測器訊號，以便在監視熱電偶與光度計的同時，觀察實驗模型內的火焰是否仍在燃燒。在 GUI 介面右下方有設有一個資料記錄器開關與緊急停俾開關，當資料記錄器開關啟動時系統將會開始連續記錄數據，系統內訂將數據儲存於 D 碟之 Data.xls 檔案中。當緊急停俾開關啟動時，系統會切斷所有裝置並離開程式。

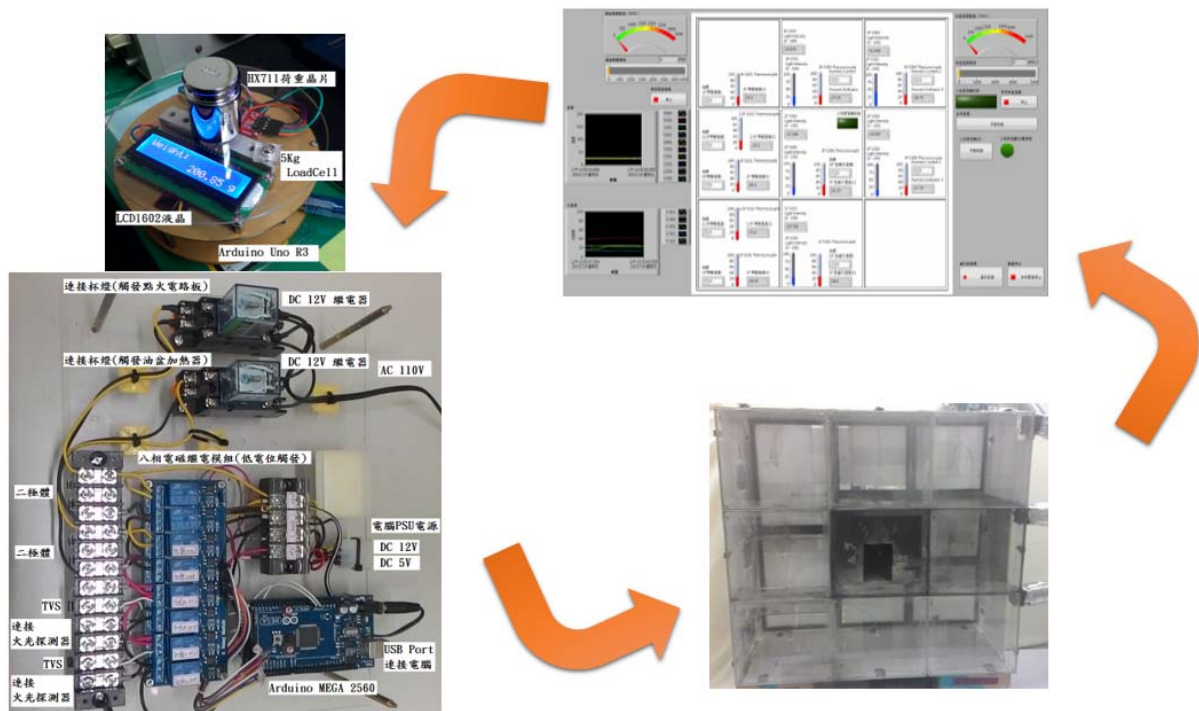


圖 4、FIRES 系統主要模組示意圖（左：以 Arduino 為主體之數據擷取硬體、右上：以 LabVIEW 開發之 GUI 監控介面、右下：裝設各類感測器之建物模型）

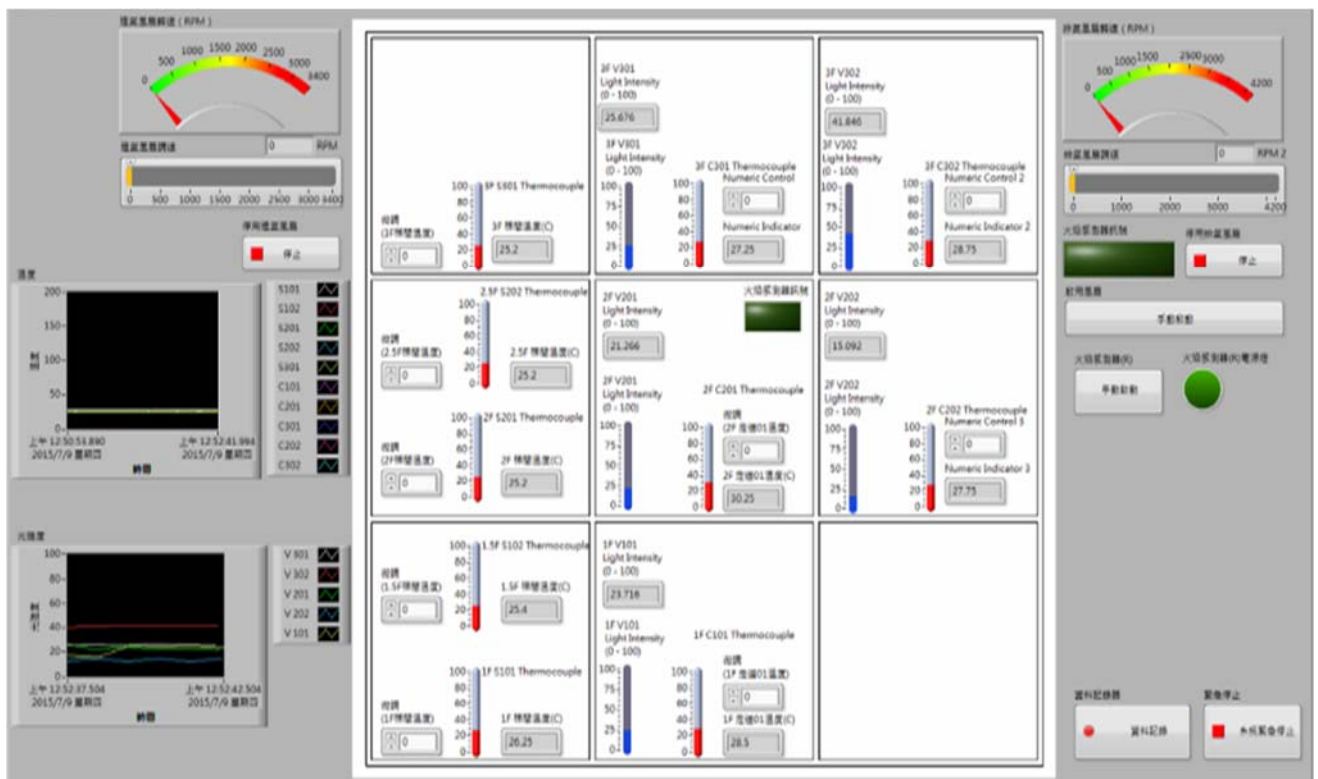


圖 5、FIRES 系統之 GUI 控制介面

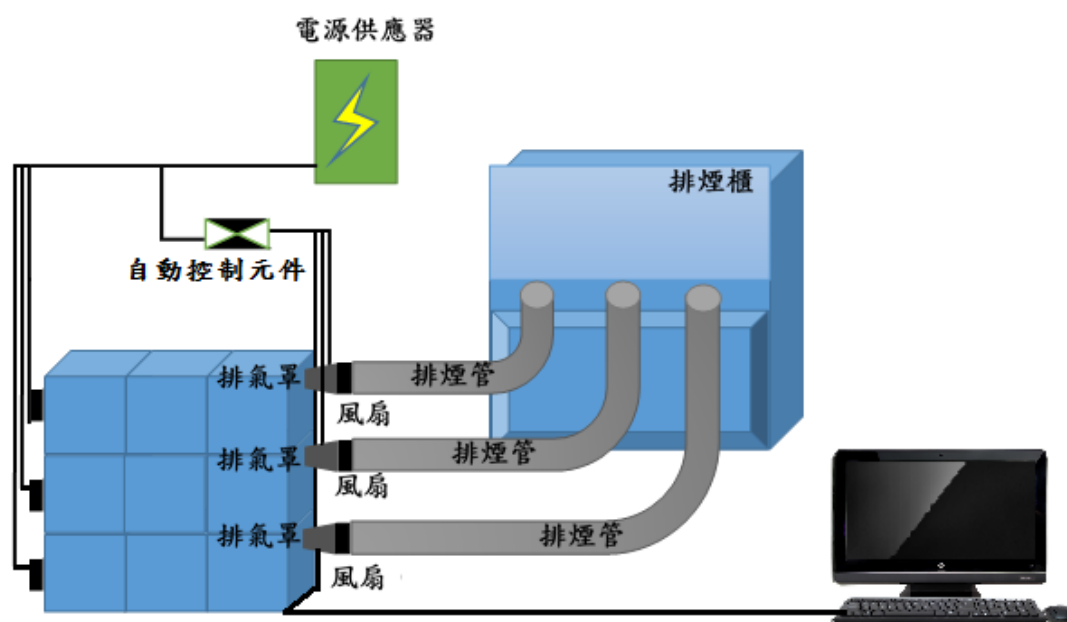


圖 6、以 FIRES 系統進行火災煙流實驗之配置圖

2. 案例情境設置與結果

表 1 為以 FIRES 系統進行火災煙流實驗與數值模擬之案例情境(限於篇幅，本文僅介紹其中的三個案例)。火源設於二樓左側之房間，主要之防煙策略均為三明治系統，亦即火源上下方樓層梯間以風扇進氣保持正壓，火源所在樓層以風扇抽氣保持負壓，另外 Case2 起火樓層走廊的門均予以封閉，至於 Case3 則是加裝整流風罩以便與 Case1 比較。至於全尺度模擬之情境與小尺度相同，僅進排氣風量及模擬時間依福勞德模型縮小尺度法則依模型比例進行修正[16]，各案例之實驗與模擬結果如下所示。

表 1、案例情境介紹

案例編號	防煙策略	樓層	左側風扇通風口	中央左側門	中央右側門	右側風扇
Case1	三明治系統	3F	啟動風扇	開	開	封閉風口
		2F	封閉風口	開	開	啟動風扇
		1F	啟動風扇	開	開	封閉風口
Case2	三明治系統 一般門阻隔	3F	啟動風扇	開	開	封閉風口
		2F	封閉風口	關	關	啟動風扇
		1F	啟動風扇	開	開	封閉風口
Case3	三明治系統 +整流風罩	3F	啟動風扇	開	開	封閉風口
		2F	封閉風口	開	開	啟動風扇
		1F	啟動風扇	開	開	封閉風口

(1) Case1 案例結果

由圖 7 可看出在前 10 秒（大尺度經換算所得之時間約為 30 秒）三者之火源型態均很相近（大尺度因濃煙遮蔽故看不清楚），但是在煙霧的部分全尺度煙霧明顯較實驗與小尺度來的多；在 400 秒時實驗與小尺度煙霧擴散接近，然而全尺度則因為煙霧量較大已擴散至三樓的排煙口；600 秒時實驗已擴散至 2F 梯間，反觀小尺度則沒有，研判可能是實驗風扇之氣流為未經過整流之紊流，無法集中風量進入 2F 樓層所導致，而全尺度模擬於 1585 秒後出現燃料耗盡之現象，故其煙霧量又逐漸變小，小尺度模擬與實驗則持續燃燒，煙霧擴散持續到模擬結束。

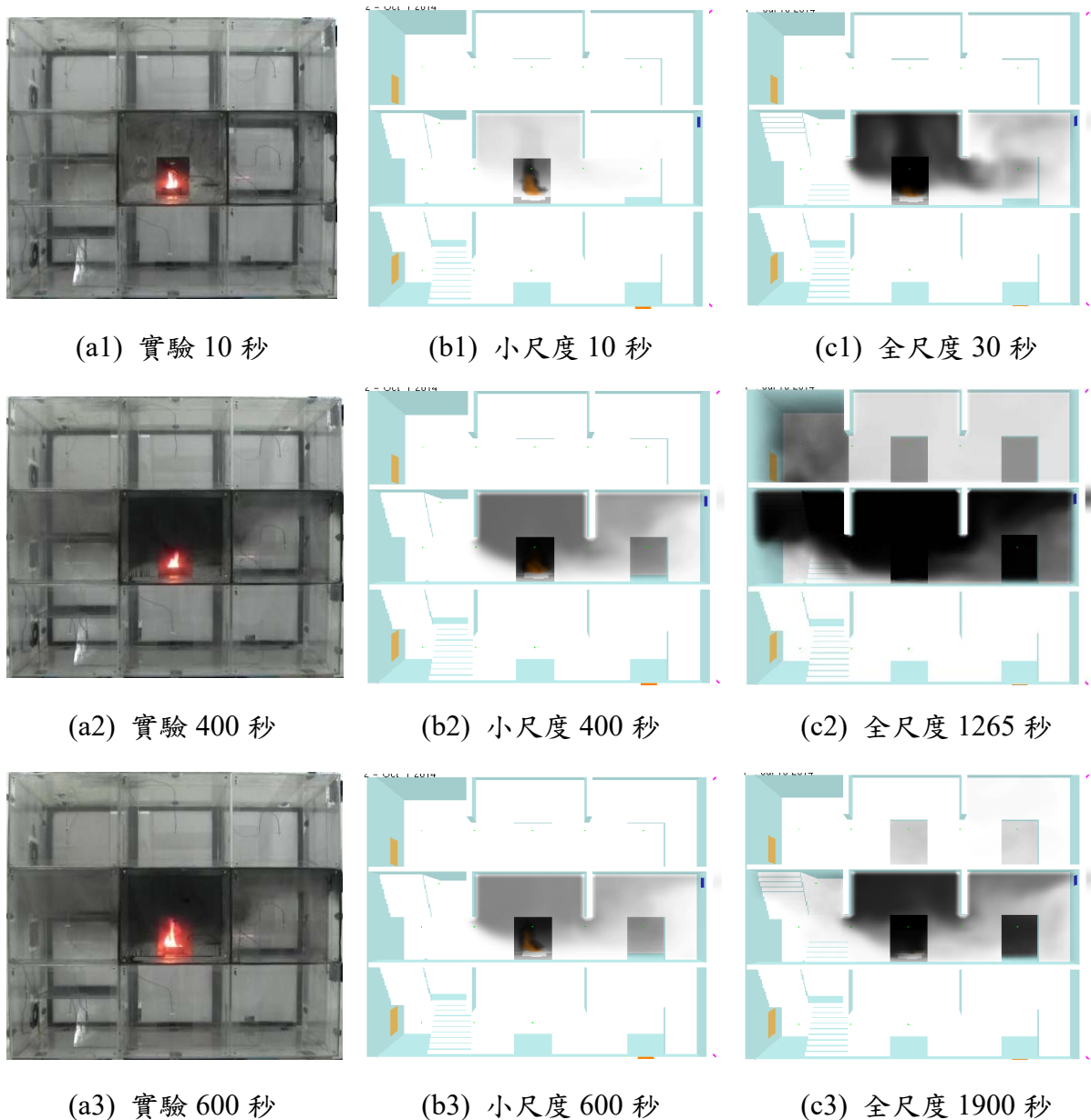


圖 7、Case1 結果（a 編號為小尺度實驗、b 編號為小尺度模擬、c 編號為大尺度模擬）

(2) Case2 案例結果

Case2 較 Case1 僅多了關門的動作。由圖 8 可看出在前 10 秒三者火源型態皆很相近，但全尺度的產煙量明顯較實驗及小尺度來的多；在 400 秒時實驗與小尺度煙霧擴散接近，全尺度則煙霧量較大，然而因為梯間加壓的作用，其煙霧並未由門縫逆流而出；600 秒時三組測試煙霧皆未擴散至 2F 梯間，推斷為 2F 走廊一般門關閉後除了可阻止煙霧進入梯間，三明治系統也增加了梯間與侷限空間（起火房與另一房間）的壓力差。因為門縫控制進氣量導致三組測試之熱釋放率均較 Case1 為低，亦造成大尺度火源持續燃燒，煙霧擴散現象持續到模擬結束。

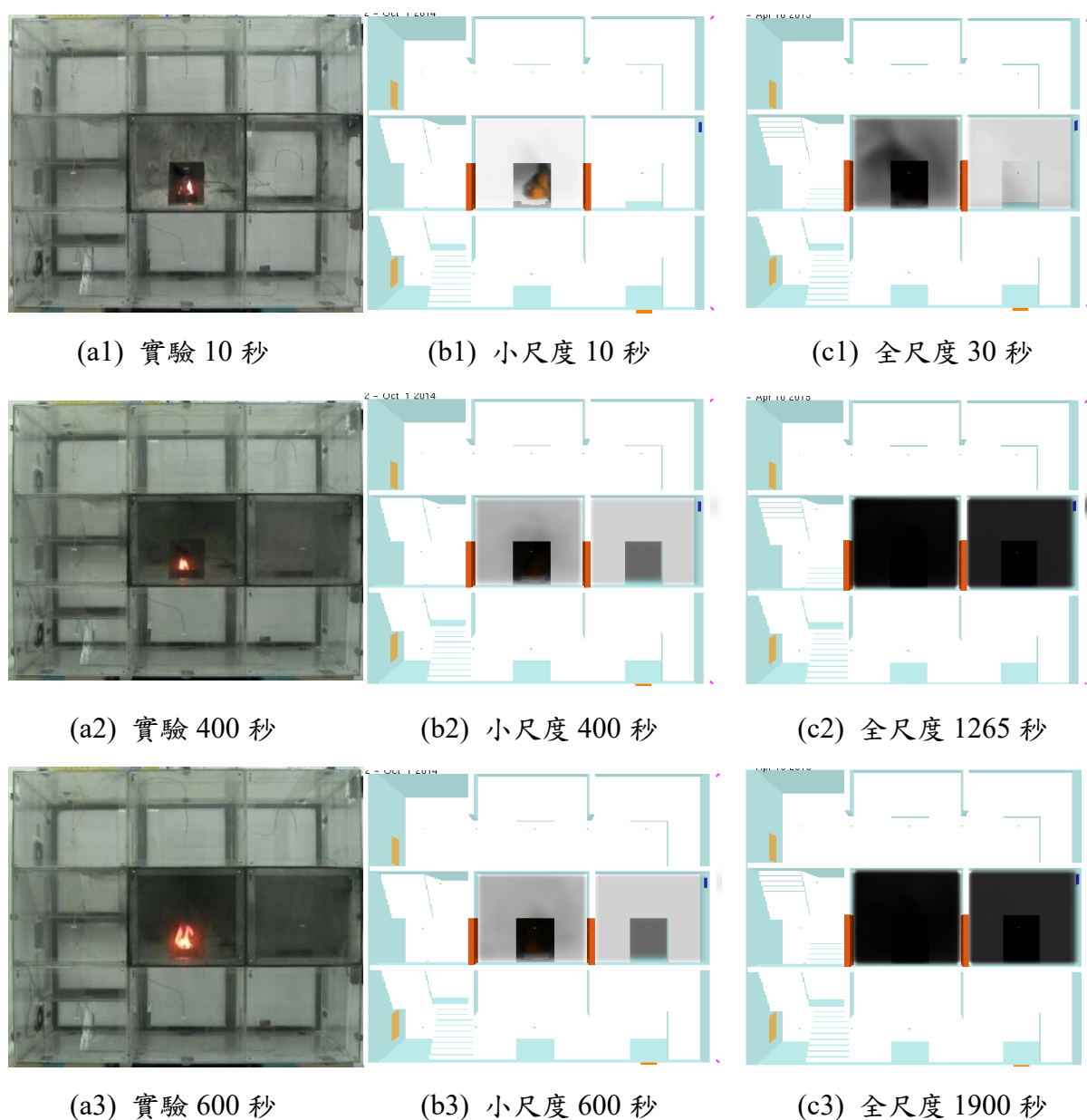


圖 8、Case2 結果（a 編號為小尺度實驗、b 編號為小尺度模擬、c 編號為大尺度模擬）

(3) Case3 案例結果

吾人於 Case3 中安裝整流風罩（如圖 9 所示）將氣流變為層流狀態，以修正 Case1 小尺度實驗中一般風扇的紊流狀態。由於加裝風罩會造成能量耗損使得進氣風速降低，所以調整風扇轉數，使得進入 2F 走道門口的風速與 Case1 原本之風速吻合。由圖 10 中 400 秒可看出，安裝整流風罩相較於 Case1 可明顯限制煙流量進入梯間；在 600 秒時 Case3 之煙量亦明顯較 Case1 來的少，可能是因為紊流的改善使得排煙效果較好。

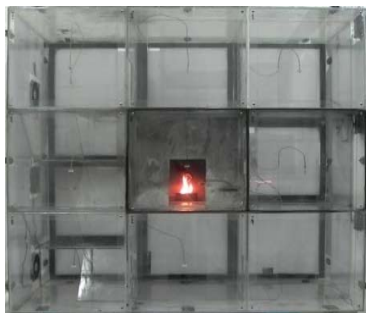


(a) 整流風罩為將另一風扇轉向並將其扇葉以熱熔膠固定

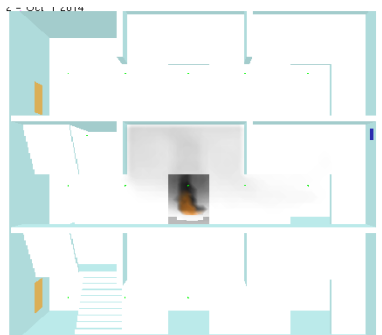


(b) 風扇加裝整流風罩側視圖

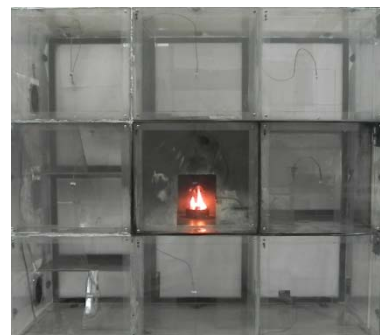
圖 9、風扇及整流風罩模組



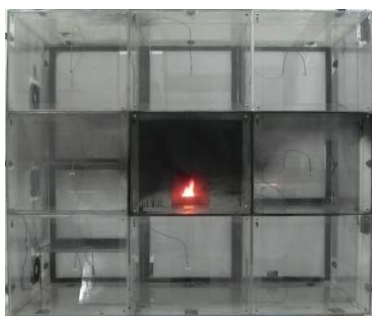
(a1) 實驗 (Case1) 10 秒



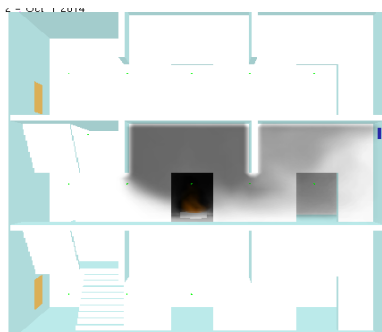
(b1) 小尺度 10 秒



(c1) 實驗 (整流後) 10 秒



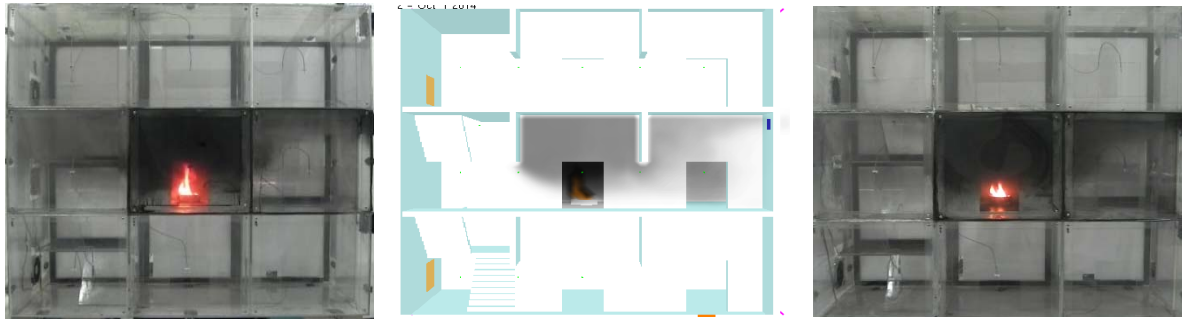
(a2) 實驗 (Case1) 400 秒



(b2) 小尺度 400 秒



(c2) 實驗 (整流後) 400 秒



(a3) 實驗 (Case1) 600 秒

(b3) 小尺度 600 秒

(c3) 實驗 (整流後) 600 秒

圖 10、Case3 結果 (a 編號為 Case1 原實驗、b 編號為 Case1 小尺度模擬、c 編號為整流後實驗)

四、結論

本研究以 LabVIEW 軟體搭配微控制器 Arduino 建立縮小模型之 FIRES 火災實驗監控系統，再藉由 FDS 建構縮小尺度模型進行火災模擬並使用各種不同的策略防止煙霧進入梯間，後續透過縮小尺度實驗、模擬與全尺度模擬呈現火場情況。綜合以上實驗與模擬結果歸納出以下結論：

1. 採用 CAD/GE1 模型能夠讓 FDS 之模擬結果，在 Smokeview 播放時呈現出美觀的圓弧狀模型外貌，但是實際的數值計算仍受限於 FDS 原本之矩形網格。
2. 在有關門且風機開啟的狀況下，僅有些許氣流會由門縫流入起火點房間，進而帶入部分氧氣助燃並將部分二氧化碳帶出，使得熱釋放率受到控制低於門全開的情況，此舉將造成大尺度火源不會提前燒完。
3. 安裝整流風罩可有效改善單一風扇進氣時所產生的紊流現象，比較不同實驗結果得知，風扇經過整流後可讓氣流較為集中，進而降低濃煙逆流進入梯間之可能。本研究藉由實驗與模擬之比對亦發現，FDS 模擬之風扇其氣流模式屬於層流。
4. 本研究所開發之 FIRES 系統，其相關監控模組除可用於縮小尺度模型外，亦可用於實場模型之監控。此系統除可用於火災煙流行為之觀測外，預計未來亦可用於各式偵測器佈點，各類消防、通風、煙控系統離型之測試，以及人員逃生路徑之規劃等。

五、參考文獻

1. National Instruments VISA, <https://www.ni.com/visa/>
2. LabVIEW Interface for Arduino (LIFA) Toolkit Overview, https://www.youtube.com/watch?v=n3AwL-_UCS4
3. Arduino, <https://en.wikipedia.org/wiki/Arduino#History>
4. 陳呂洲，Arduino 程式設計基礎，北京航空航天大學出版社，北京，2014。

5. 程晨，Arduino 開發實戰指南：AVR 篇，機械工業出版社，北京，2012。
6. Dale Wheat， Arduino 技術內幕，人民電郵出版社，北京，2013。
7. 彭勇、潘曉華、謝龍漢， LabVIEW 虛擬儀器設計及分析，北京清華大學出版社，北京，2011。
8. 林靜、林振宇、鄭福仁， LabVIEW 虛擬儀器程式設計從入門到精通，人民電郵出版社，北京，2010。
9. 章佳榮、王燦、趙國宇，精通 LabVIEW 虛擬儀器程式設計與案例實作，人民電郵出版社，北京，2013。
10. 劉普霞、胡仁喜、康士廷，LabVIEW2012 中文版虛擬儀器程式設計從入門到精通，機械工業出版社，北京，2012。
11. 沈金鑫，基於 Arduino 與 LabVIEW 的溫度監測系統，人民電郵出版社，北京，2013。
12. Baum, H.R., McGrattan, K.B. and Rehm, R.G., Emission of impinging swirling and non-swirling inverse diffusion flames, *Fire Safety Science-proceedings*, Vol. 5, pp.511–522, 1997.
13. 內政部建築研究所，大空間建築火災性能式煙控系統設計與應用手冊，內政部建築研究所出版，臺灣，2009。
14. Quintiere, J.G., McCaffery, B.J., and Kashiwagi, T., “A Scaling Study of a Corridor Subject to a Room Fire” The 17th National Heat Transfer Conference, 1977.
15. Allison C. Carey, Quintiere, J.G., “Scale Modeling of Static Fires in a Complex Geometry for Forensic Fire Applications”, Thesis of the Graduate School of the University of Maryland, 2010.
16. 陳聖澤，火災監控系統之開發，碩士論文，國立雲林科技大學環境與安全衛生工程系，雲林，台灣，2015。
17. 內政部建築研究所，高層建築物排煙系統與人員避難關聯性之研究，內政部建築研究所研究報告，臺灣，2007。

防水瓦楞紙複合板材之阻燃及抗壓縮性質

Flame-Retardant and Compressive Resistance of Water-Proof Corrugated Paper Composite Panels

陳錦江¹、黃柏諺²

Jieng-Chiang Chen¹, Bo-Yan Huang²

萬能科技大學商品設計系

Department of Product Design, Vanung University

萬能科技大學材料科學與工程研究所

Graduate School of Materials Science and Engineering, Vanung University

摘要

本文旨在探討瓦楞紙含浸阻燃性環氧樹脂製成的複合板材其防水性、阻燃性及抗壓性質。實驗開發兩種複合板材，分別為瓦楞紙/環氧樹脂複合板材及瓦楞紙/阻燃環氧樹脂複合板材。在瓦楞紙/環氧樹脂複合板材製作方面：將瓦楞紙含浸環氧樹脂，使樹脂吸附在紙板內，再利用模具加壓成形，於瓦楞紙/阻燃環氧樹脂複合板材方面則是先在環氧樹脂中添加阻燃劑做改質，再與瓦楞紙製成複合板材。研究利用材料試驗機來探討其抗壓性能，燃燒試驗機探討其阻燃性質，吸水率測試探討其防水性質。

實驗結果顯示，瓦楞紙與環氧樹脂結合製成複合板材可以改善純瓦楞紙防水及壓縮性質。在環氧樹脂中添加阻燃劑可以使阻燃性質提升。瓦楞紙製成複合板材之後可增加抗壓縮模數 1399%。另外，添加 20%阻燃劑改質環氧樹脂可以使阻燃性質提升，在垂直燃燒可以達到 UL-94 V-1 等級，水平燃燒可以達到 UL-94 HB40 級。

關鍵字：防水、瓦楞紙、環氧樹脂、阻燃劑、複合材料

Abstract

The main objective of this paper was to study the water-proof, flame-retardant and compressive resistance of corrugated papers/epoxy composite panels. Two composite panels (the corrugated papers/epoxy composite panels and corrugated papers/flame-retardant epoxy composite panels) were developed in the current study. For the manufacturing of corrugated papers/epoxy composite panels, a dipping bath was used to impregnate the corrugated papers with epoxy resin. The epoxy resin was blended with flame-retardant compounds and then was used as matrix to make flame-retardant corrugated papers composite panels.

¹ 萬能科技大學商品設計系，副教授，

E-mail:burnier@mail.vnu.edu.tw

² 萬能科技大學材料科學與工程研究所，碩士

A material test system (MTS 810) was used to evaluate compressive characteristics to the composite panels. In addition, vertical and horizontal burning tests were used to study the flame-retard properties of the composite panels.

Experimental results revealed that both the corrugated papers/epoxy composite panels, and corrugated papers/flame-retardant epoxy composite panels have well reinforced efficient. Corrugated papers composite panels increased 1399% compressive modulus while compared with raw corrugated papers. Furthermore, the corrugated papers/epoxy composite panels with 20% flame-retardant compounds passed the UL94 V-1 level under vertical burning test and achieved the UL94 HB40 standard.

Keywords : water-proof, corrugated papers, flame-retardant, compressive resistance, epoxy composite

一、前言

瓦楞紙是一種由裱面紙(Liner)與芯紙(Core)原紙透過膠黏劑結合而成的紙板。它具有質輕、成本低、高強度比、緩衝性等性能，且使用後可回收再製。由於他優異的性能，許多行業都利用瓦楞紙箱來做為包裝運送的材料，使得瓦楞紙的用量相當龐大；根據造紙公會統計，台灣在 2012 年瓦楞紙年產量約 538,000 噸。隨著近年來科技的發展以及行業轉型，瓦楞紙開始有新的用途，瓦楞紙的家俱、裝飾品、藝術品等新的用途逐漸被開發，越來越多的瓦楞紙製品問世，其中以又家俱及裝潢最為明顯。[1-4]

雖然瓦楞紙運用在家俱以及裝飾方面，但卻有些的缺點是沒辦法克服，第一是強度的部分，儘管藉由瓦楞紙的芯層結構以及疊層的厚度可以克服強度不足，但始終會因為使用次數增加而造成芯層損毀[5]，強度下降。第二是吸濕性，瓦楞紙是使用天然木質的纖維製成，吸水性良好，受潮之後強度會大幅降低，要作為家俱使用，有其時效性問題。第三則是防火性能，瓦楞紙是一種易燃物，若是遇到火則會快速燃燒。

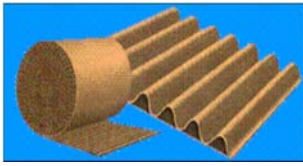
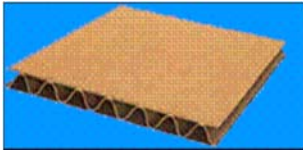
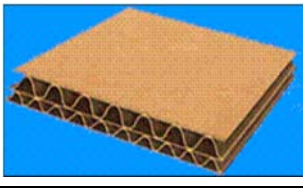
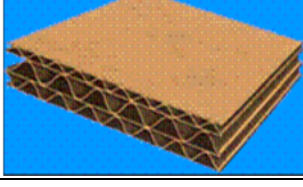
為了改善上述缺點，我們特別研製一套具防水、阻燃的瓦楞紙板材，透過將瓦楞紙含浸環氧樹脂並加壓成型以製成瓦楞紙/環氧樹脂複合板材。原理是透過樹脂強化瓦楞紙板，使瓦楞紙強度增加，此外藉由添加阻燃劑的改質樹脂來提供阻燃效能，使瓦楞紙板具有阻燃效果，如此使開發出來的瓦楞紙/阻燃環氧樹脂複合板才適合用於家俱製造及裝潢應用。

二、原理

2-1 瓦楞紙特性

瓦楞紙的發明及應用有一百多年歷史，具有成本低、加工易、強度大等優點，80%以上的瓦楞紙均可透過回收再生，為因應環保，近年來應用漸趨廣泛。瓦楞紙依裱褙層數可大致分成下列四種。[12]

表 1 瓦楞紙結構[13]

名 稱	芯層結構	圖 示	用 途
單面 瓦楞紙	芯紙+裡紙		適合粗略包裝，防止商品表面磨傷或隔熱用。
三層 瓦楞紙	裱面紙+芯紙+裡紙		包裝內襯結構支撐用，為瓦楞紙箱最常用之材料。
五層 瓦楞紙	裡紙+芯紙+中紙+芯紙+裱面紙		為包裝外紙箱，可以防撞，保護內盒不受損害，防止撞擊的緩衝性材料及大型外包裝用。
七層 瓦楞紙	裱面紙+芯紙+中紙+芯紙+中紙+芯紙+裡紙		取代木頭包裝或是木頭棧板。

瓦楞紙板是由裱面紙(Liner)與芯紙(Core)原紙所組成，瓦楞芯紙透過瓦楞紙機器製作成 U 型或 V 型瓦楞波紋槽形狀，並於瓦楞紙波紋面塗上膠黏劑，使芯紙置中，其上、下面與裱面紙黏合而成的紙板。

裱面紙之原紙通常有兩種，一種為牛皮紙：係牛皮木漿(Kraft)或硫酸鹽木漿製做而成；另一種為白牛皮紙，以漂白牛皮紙漿為主要原料製成。

以瓦楞紙板之楞型可分成 A 楞、B 楞、C 楞和 E 楞四種類型；每種類型又有不同的楞高和楞數。不同楞型的瓦楞紙其強度與功能也不同，A、B、C 這三種楞型的瓦楞紙板，可以組合成雙層瓦楞紙和三層瓦楞紙，使紙板強度得到提升。

表2、瓦楞紙之楞型分類

楞型	楞高(mm)	楞數/300mm	特性
A 楞	4.5~5.00	32~36	有大楞之稱，承受平面壓力性能比 B 楞和 C 楞差，但其承受垂直壓力性能較高，使用普遍。
B 楞	2.5~3.0	46~50	瓦楞低又密，固耐垂直壓力性能較差，平面耐壓性能較高。
C 楞	3.5~4.0	36~40	性能介於 A 楞和 B 楞之間，為細楞型。
E 楞	1.1~1.4	92~100	瓦楞低矮細密，又稱為微楞型，利於直接

2-2 阻燃特性

2-2-1 高分子材料的燃燒原理

一般物質燃燒過程是經由下列三步驟：

- (a) 物質受熱後產生氧化或裂解，放出可燃性氣體
- (b) 可燃性氣體擴散至樹脂表面與氧氣混合達到燃點後著火燃燒
- (c) 燃燒放出的熱會回饋到物質本身，使物質在裂解此燃燒循環會重複進行，因此很明顯地只要能中斷燃燒循環的進行，就可以達到燃化的目的，因此就有許多阻燃機構被提出。

2-2-2 高分子材料的阻燃原理

阻燃的基本原理是減少熱分解過程中可燃性氣體的生成和阻礙氣象燃燒過程中的基本反應。其次，吸收燃燒區域中的熱量、稀釋或隔離空氣對阻止燃燒也有一定的作用。[14-15]

- (a) 表面覆蓋理論：有些物質(如硼砂、硼酸)，加熱時熔融，於高分子表面形成一層玻璃狀的膜、阻礙氧氣的供給；像磷化物，在固相產生作用，促進碳化，阻止可燃性氣體的放出。有的阻燃劑(flame retardant)受熱分解產生不燃性氣體，浮在高分子材料表面隔離空氣或稀釋可燃性氣體，從而產生阻燃效應。
- (b) 吸熱作用：通過阻燃劑發生脫水、相變、分解或其他吸熱反應、降低高分子表面和燃燒區域的溫度，從而減慢高分子的熱分解速度。
- (c) 凝聚相阻燃：利用阻燃劑影響高分子的分解過程，減少可燃性氣體的產生。此法對纖維素纖維材料特別有效。
- (d) 氣相阻燃：在聚合物燃燒過程中，大量生成的自由基會促進氣相燃燒反應。如果能設法捕捉並消滅這些自由基，就可以控制燃燒達到阻燃效果。氣相燃燒反應的速度與燃燒過程中產生的自由基 HO-和 H-的濃度有密切的關係。氣相阻燃劑的作用主要在將這類高能量的自由基轉化成穩定的自由基，抑制燃燒過程的進行，達到阻燃目的。
- (e) 塵粒的壁面效應：當自由基與器壁或塵粒表面接觸時，會失去活性。在塵粒或容器壁面可發生下述反應： $H\cdot + O \rightarrow O_2 + HO_2\cdot$ ，由於在塵粒表面生成大量活性比 H-、HO-，從而達到抑制燃燒。
- (f) 熔滴效應：某些熱塑性纖維，加熱時發生收縮熔融與空氣的接觸面積減少，甚至發生熔滴下落而離開火源，使燃燒受到一定阻礙。

2-3 阻燃劑的種類

要改善高分子材料的阻燃性，一般可以經由材料的改質或加入阻燃劑等方式來達成。阻燃劑是摻混於基材之中，可與基材反應、或是覆蓋於基材表面，能夠抑制基材引燃或改變基材燃燒特性的物質。目前日常用的阻燃劑有以下幾類：

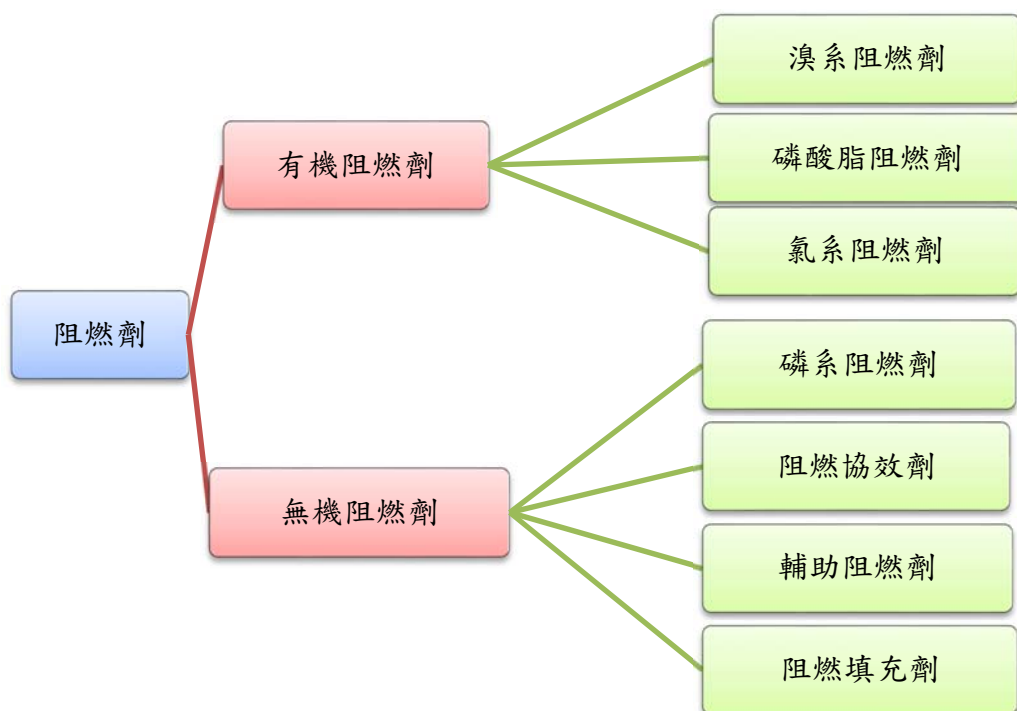


圖 1、阻燃劑分類

三、實驗

3-1 實驗步驟

本實驗分為兩個部分，第一部份為環氧樹脂改質，此乃將阻燃劑添加入環氧樹脂中，透過攪拌機持續攪拌，使阻燃劑均勻分散在環氧樹脂中。

環氧樹脂改質：

- (1) 先將環氧樹脂、阻燃劑按照不同配比放入反應瓶中，再裝上攪拌機持續攪拌 5 小時。(阻燃劑採用外加法，例如；10%阻燃劑環氧樹脂，環氧樹脂+硬化劑共 100 克，阻燃劑則添加 10 克)
- (2) 將改質後的環氧樹脂與硬化劑調配，再將瓦楞紙含浸。

瓦楞紙/環氧樹脂複合板材製作

- (1) 先將瓦楞紙置於 80℃ 之烘箱內，放置 4 小時，進行乾燥處理。
- (2) 再將改質後的環氧樹脂倒入瓦楞紙中，使瓦楞紙完全浸泡在瓦楞紙中。
- (3) 將瓦楞紙放入真空烘箱內進行抽真空 30 分鐘，使環氧樹脂可被瓦楞紙吸附。
- (4) 放入模具中稍加壓，使瓦楞紙平整，並加熱至 40℃ 持溫 1 小時。
- (5) 升溫至 60℃，持溫 2 小時進行第一階段硬化反應。
- (6) 升溫至 110℃，持溫 2 小時進行後硬化處理。

實驗備製的各種瓦楞紙/環氧樹脂複合板材的試片編號、瓦楞紙重量百分比、環氧樹脂重量百分比、阻燃劑添加量、丁酮添加量級複合板材基種如表 3 所示。

表 3、各種不同阻燃劑含量配比及樹脂重量百分比

試片編號	瓦楞紙重量百分比(Wt%)	環氧樹脂重量百分比(Wt%)	阻燃劑添加量(Wt%)	丁酮添加量(Wt%)	複合材料基重(g/m ²)
P	100%	0	0	0	1122.31
P+E	36%	64%	0%	0%	3764.55
P+E+G10	34%	66%	10%	10%	4091.62
P+E+G20	30%	70%	20%	10%	4354.56
P+E+G30	30%	70%	30%	10%	4646.36

P：純瓦楞紙，E：環氧樹脂，G：阻燃劑，P+E：瓦楞紙/環氧樹脂複合板材，P+E+G10：瓦楞紙/環氧樹脂添加 10%含磷阻燃劑製成瓦楞紙/阻燃環氧樹脂複合板材。

P+E+G20：瓦楞紙/環氧樹脂添加 20%含磷阻燃劑製成瓦楞紙/阻燃環氧樹脂複合板材。

P+E+G30：瓦楞紙/環氧樹脂添加 30%含磷阻燃劑製成瓦楞紙/阻燃環氧樹脂複合板材。

3-2 測試方向性

瓦楞紙因其芯層形狀有獨特的性質與特性，也因芯層方向而異。瓦楞紙板的波形對紙箱的抗壓強度有著一定程度的影響作用，因此本實驗將瓦楞紙受力作用方向定義為 L 方向及 T 方向，參閱圖 2 所示，L 方向表示受力方向與芯層方向垂直，T 方向表示受力方向與芯層方向平行。

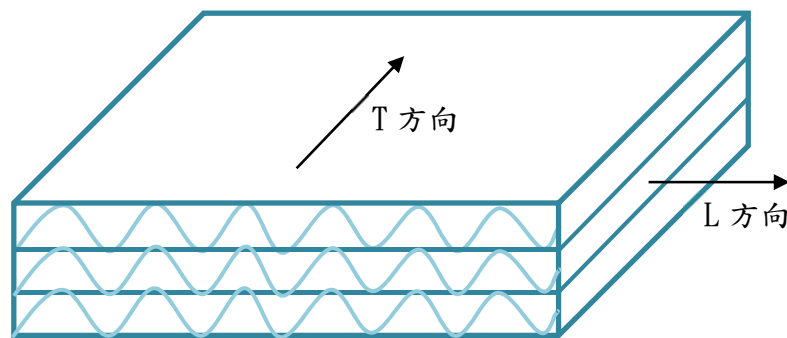


圖 2、瓦楞紙測試方向示意圖

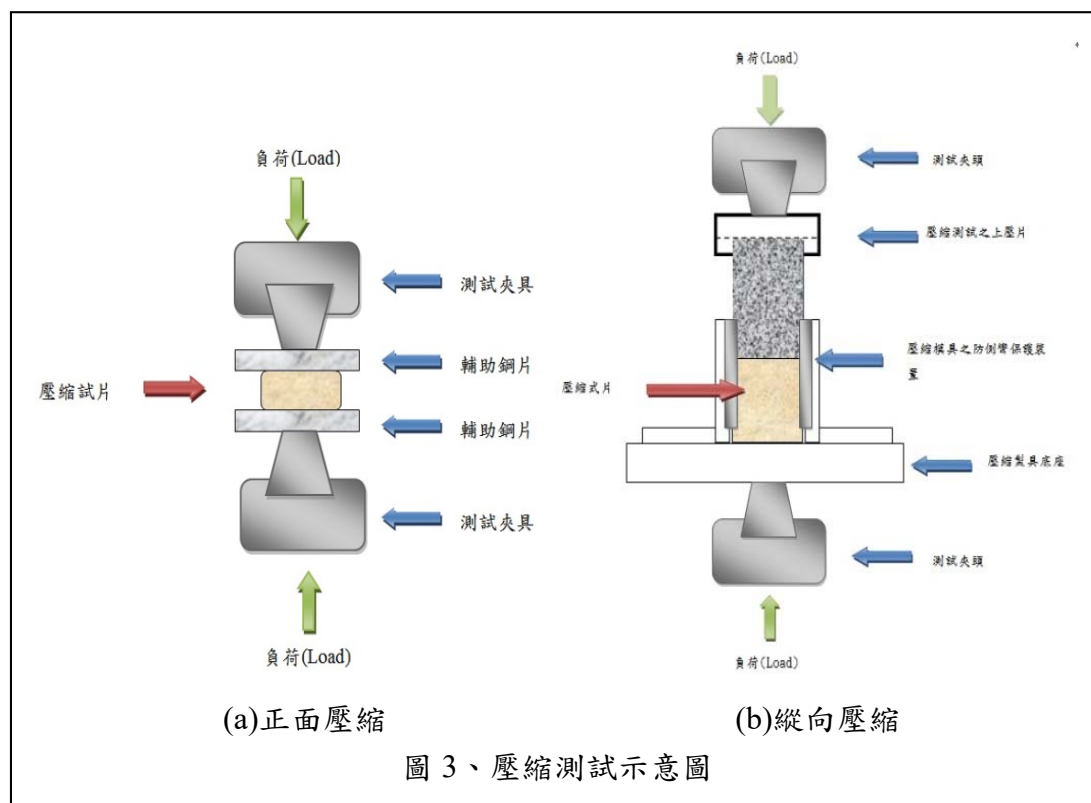
3-3 吸水性測試

吸水率測試依據 ASTM D570 之規範，樣品應在 50±3℃烘箱中乾燥 24 小時，在乾燥器中冷卻後馬上秤量精確到 0.001g。將樣品(60mm×60mm×10mm)放置在 23±1℃的蒸餾水容器中邊緣向下完全浸沒，24 小時後取出用布擦乾淨表面的水分秤量。

增加百分率(%) = (浸水後的重量 - 烘乾處理的重量)/烘乾處理的重量 × 100

3-4 壓縮強度測試

此實驗分別測試瓦楞紙/環氧樹脂複合板材於正面壓縮及縱向壓縮之抗壓強度及模數。依據 ASTM D3410D 所規定之標準，及瓦楞紙結構之大小決定試片大小。正面抗壓強度測試示意圖如圖 3(a)所示，實驗於 MTS 材料試驗機進行測試。測試速率：5.0 mm/min，壓縮率：50%，試片尺寸：長:60mm，寬:60mm。



縱向壓縮方面，楞與施加壓力(負荷)方向平行為 T 方向，與施加壓力(負荷)方樣垂直為 L 方向，如圖 2，縱向壓縮測試示意圖如圖 3(b)所示，測試速率：5.0 mm/min，壓縮率：50%，試片尺寸：長:60 mm，寬:60 mm。

3-5 垂直燃燒測試

垂直式燃燒試驗是依據 UL-94 V-1 所規定之標準。試片尺寸：長 125±5mm，寬：13.0±0.5，測試時，火焰移走後單個試樣二次明燃總時間小於 30 秒；一組試樣 5 個明燃總時間不超過 250 秒；火源移走後單個試件第二次施焰明燃時間加陰燃時間不大於 60 秒；無熔滴點燃棉花。

3-6 水平燃燒測試

水平式燃燒試驗是依據 UL-94 HB 所規定之標準。試片尺寸：長 125±5mm，寬：13.0±0.5，測試時，從點燃端起，在(25±1)mm 處及(100±1)mm 處刻有標記。火焰高度(20±2)mm，無發光火焰。該火焰以與水平線成 45°角施加於試樣 30 秒，如在 30 秒前火焰到達 25mm 處的標記，移走噴燈。

評級判斷:

HB40 級：點燃源移走後，試樣無可見明燃；在火焰前沿達 100mm 處標記前，即自行熄滅。

HB75 級：符合上述條件，兩標記間燃速不超過 75mm/s。

四、結果與討論

4-1 吸水性質

圖 4 為瓦楞紙/環氧樹脂複合材料吸水率測試結果。結果顯示，未進行任何處理的瓦楞紙(P)，其吸水率約 149%，在經過加工製成瓦楞紙/環氧樹脂複合板材時，可使瓦楞紙吸水率降低至 10%以下。由於瓦楞紙芯層結構關係影響，這 10% 吸水率的存在，吾人推測起因於水無法完全從芯層亦即楞的空隙中完全倒出，導致有殘餘的水存在已經含浸環氧樹脂的瓦楞紙其楞的紙表面所致。

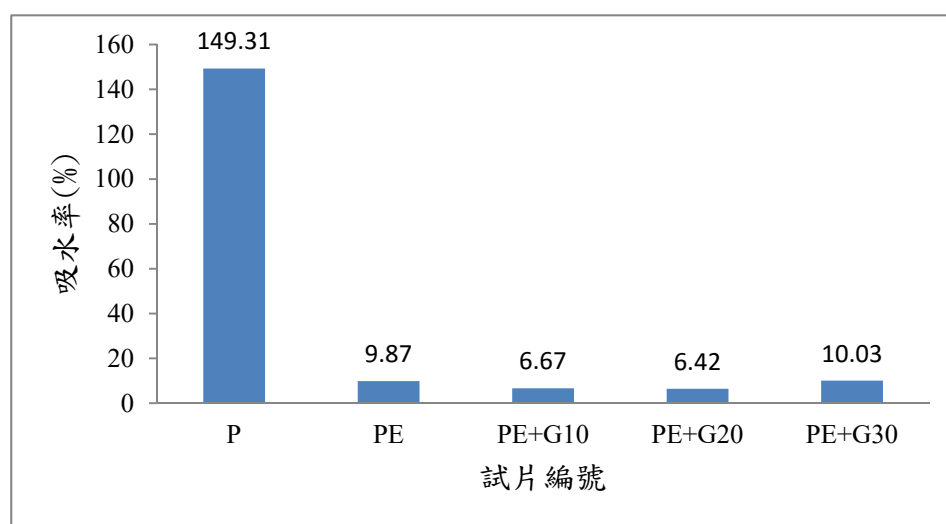


圖 4、瓦楞紙/環氧樹脂複合板材吸水率

4-2 壓縮性質

圖 5 中顯示出瓦楞紙製成瓦楞紙/環氧樹脂複合板材(P+E)時，在正向壓縮模數楊氏係數與純瓦楞紙比較顯示，約提升約 42.45 倍。瓦楞紙/環氧樹脂複合材料(P+E)與添加阻燃劑改質環氧樹脂複合板材(P+E+G10、G20、G30)相比，在正向壓縮模數影響較小。

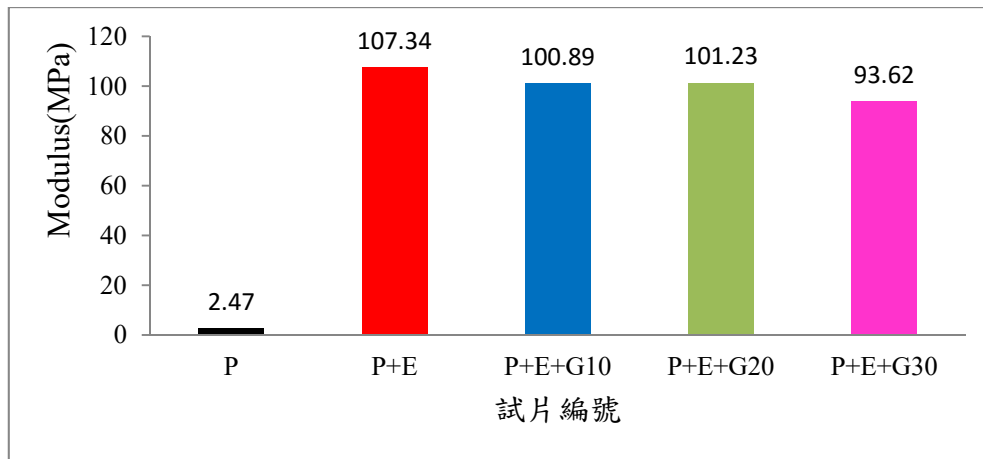


圖 5、瓦楞紙/環氧樹脂複合板材添加不同阻燃劑添加量之正面壓縮模數

圖 6 為瓦楞紙/環氧樹脂複合板材在正面壓縮強度，在未經過樹脂強化的純瓦楞紙(P)其壓縮強度約 0.1MPa。在與樹脂結合製成瓦楞紙/環氧樹脂複合板材時，壓縮強度提高至 9.16MPa。添加阻燃劑之後，壓縮強度則隨著添加量增加逐漸降低。

如上所述可推論將瓦楞紙與環氧樹脂結合製成複合板材對壓縮性質有明顯提升，但隨著阻燃劑的添加，會使壓縮性質降低。

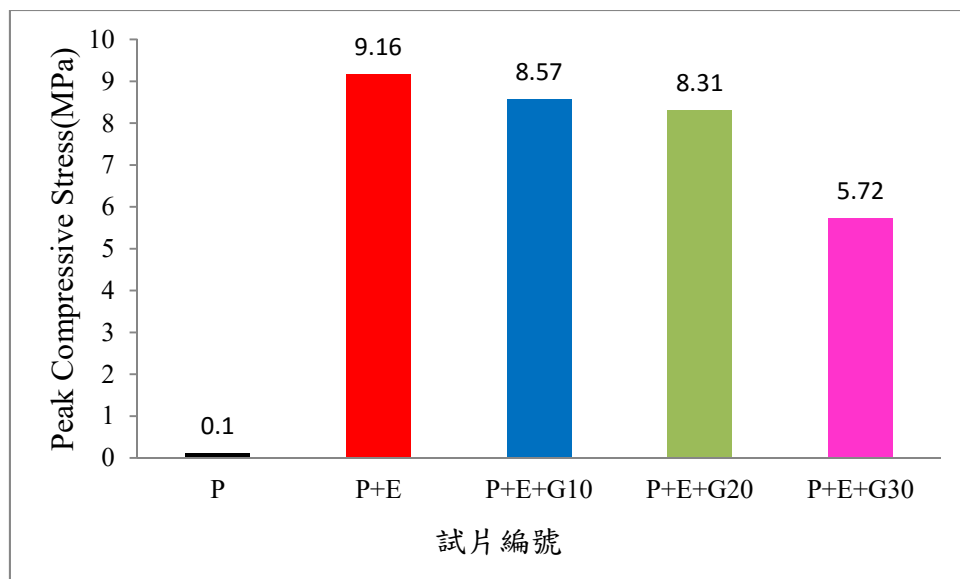


圖 6、瓦楞紙/環氧樹脂複合板材於不同阻燃劑添加量之正面壓縮強度

圖 7 及圖 8 為瓦楞紙/環氧樹脂複合板材在 L 方向壓縮模數以及強度，瓦楞紙與環氧樹脂結合製成複合材料後可以使壓縮模數提升 14.9 倍，壓縮強度約提升 28 倍，添加阻燃劑改質環氧樹脂後會使複合材料的壓縮模數及強度下降。壓縮模數隨著阻燃劑含量(10%、20%、30%)增加，其壓縮模數分別下降 5.28%、16.85%、28.03%，壓縮強度分別下降約 3.3%、9.77%、14.79%。

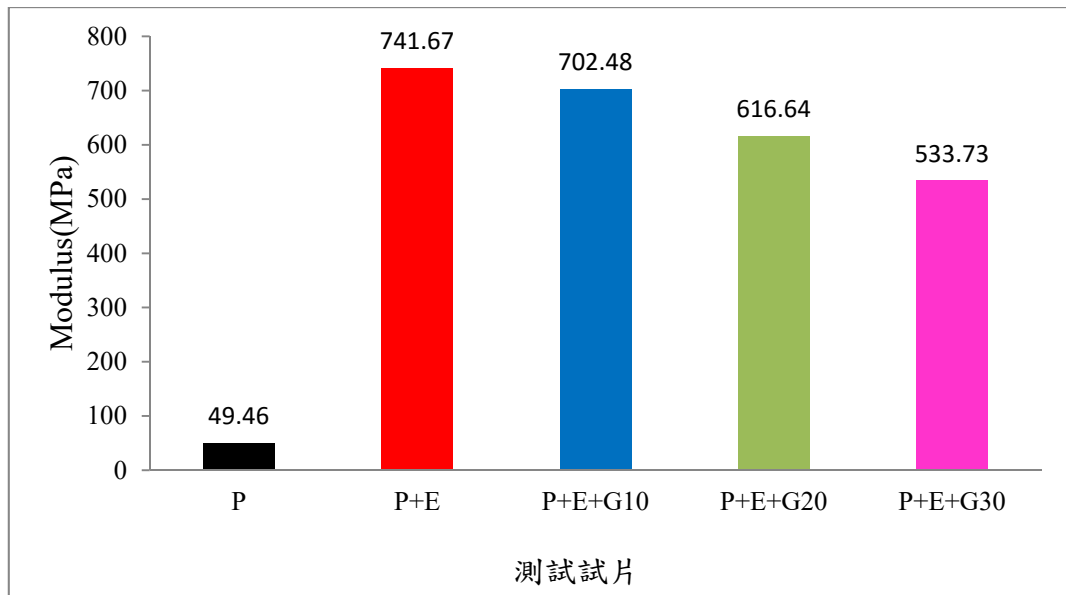


圖 7、瓦楞紙/環氧樹脂複合板材於不同阻燃劑添加量之 L 方向壓縮模數

圖 8 為瓦楞紙/環氧樹脂複合板材於 T 方向應力-應變曲線圖，由於瓦楞紙芯層方向性的影響，在 T 方向時可承受較大的力量，使得瓦楞紙/環氧樹脂複合板材，於 T 方向的壓縮性質較佳，實驗結果顯示、瓦楞紙/環氧樹脂複合板材(P+E)的楊氏係數達到 921.59MPa。相對地，瓦楞紙/環氧樹脂複合板材(P+E)與添加阻燃劑改質的瓦楞紙阻燃環氧樹脂(P+E+G10、G20、G30)相比，下降趨勢較小。其原因可歸因為瓦楞紙芯層補強使樹脂改質後下降的性質減少。

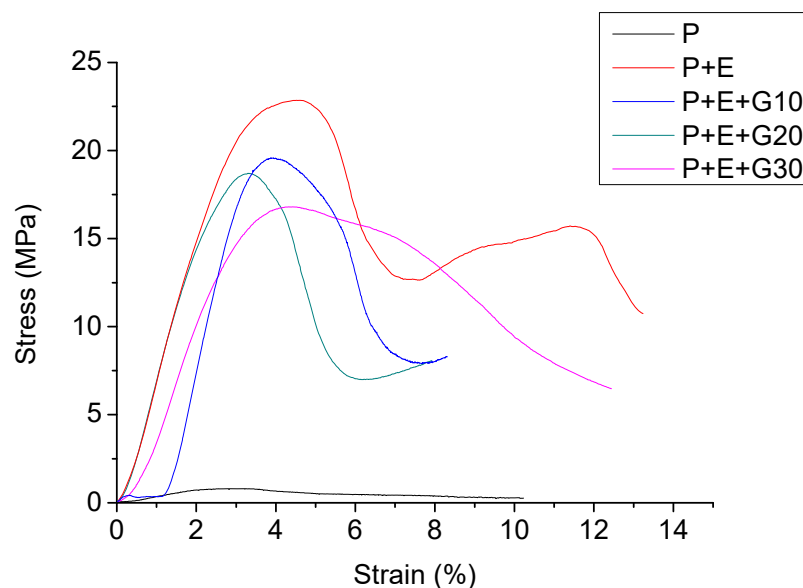


圖 8、瓦楞紙/環氧樹脂複合材料 T 方向應力-應變曲線圖

4-3 阻燃性質

4-3-1 垂直燃燒

圖 9 為瓦楞紙/環氧樹脂複合材料不同阻燃劑添加量之第一次燃燒試驗，其

純瓦楞紙(P)火焰燃燒秒數約 90 秒、陰燃秒數約 98 秒，燃燒反應劇烈，熄滅後其樣品紙剩下灰燼；添加環氧樹脂製成瓦楞紙/環氧樹脂複合材料(P+E)時，火焰燃燒秒數約為 184 秒、陰燃 33 秒，燃燒反應仍然非常劇烈，由於環氧樹脂本身並無阻燃效果，因此無法達到阻燃，未添加阻燃劑試片(P、P+E)遠超過測試標準，皆無阻燃效果且樣品完全燃燒。

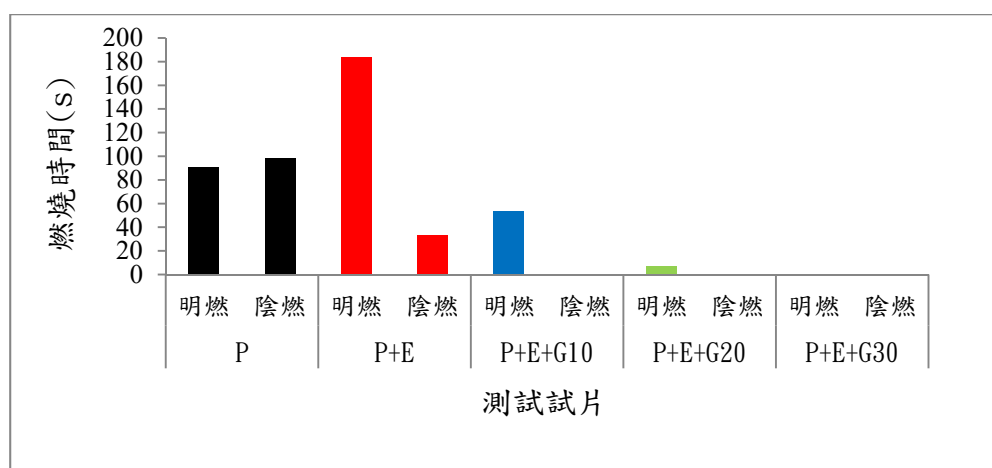


圖 9、瓦楞紙/環氧樹脂複合板材添加不同阻燃劑之第一次燃燒測試

實驗觀察瓦楞紙/環氧樹脂複合板材於燃燒測試時，當添加入 10%含磷阻燃劑(P+E+G10)時，其火焰燃燒秒數降至 54 秒左右，燃燒反應相當緩慢，且樣品無陰燃現象。由此，可以得知阻燃劑添加對瓦楞紙/環氧樹脂複合板材其阻燃性質有明顯的改善，但未達到垂直燃燒測試 UL-94 V1 之等級。倘若，阻燃劑添加至 20%時(P+E+G20)，樣品火焰燃燒剩 6 秒，樣品燃燒反應較不明顯。相反地，當添加 30%阻燃劑(P+E+G30)試片離開火源時，實驗顯示，當移開火焰時，試片馬上熄滅。

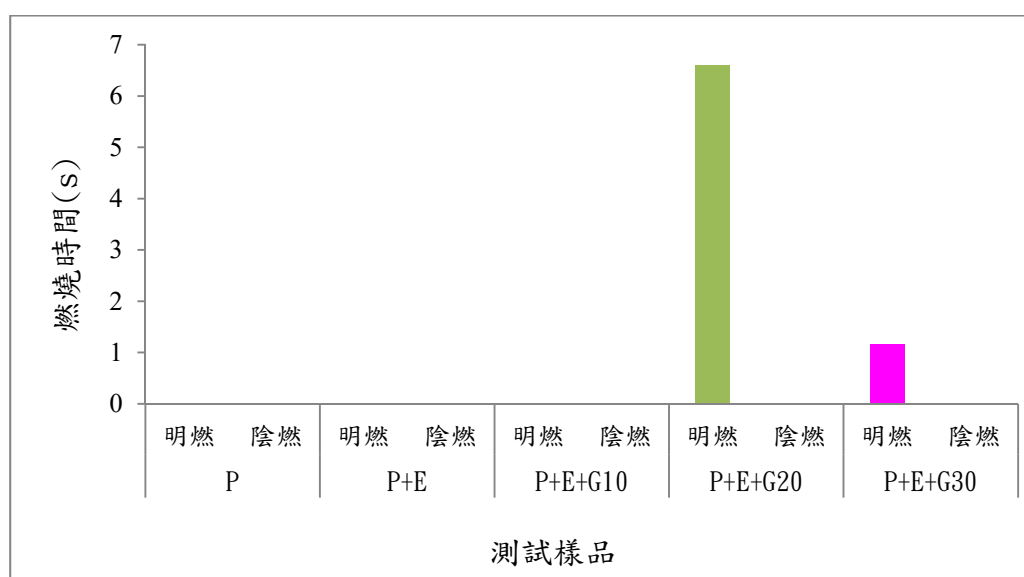


圖 10、瓦楞紙/環氧樹脂複合板材於不同阻燃劑添加量之第二次燃燒測試

圖 10 為瓦楞紙/環氧樹脂複合板材含有不同阻燃劑添加量之第二次燃燒試驗，由於試片(P、P+E、P+E+G10)在第一次燃燒試驗時，已超過 UL-94 V1 燃燒試驗條件，因此在圖 10 中無標註其燃燒秒數。實驗發現，添加 20%阻燃劑(P+E+G20)試片第二次燃燒秒數約為 6 秒；添加 30%阻燃劑試片(P+E+G30)第二次燃燒依然在火源離開樣品時馬上熄滅，其測試樣品圖為圖 11 和圖 12。

表 4 為瓦楞紙/環氧樹脂複合板材垂直燃燒測試結果，可以看出在添加 20% 阻燃劑時，瓦楞紙/環氧樹脂複合板材以達到阻燃效果。

表 4、瓦楞紙/環氧樹脂複合板材垂直燃燒測試

試片	第一次燃燒時間	第二次燃燒時間	組然等級
P	189.8	0	不合格
P+E	217.6	0	不合格
P+E+G10	54	0	不合格
P+E+G20	6.9	6.6	V1
P+E+G30	0.6	1.7	V1

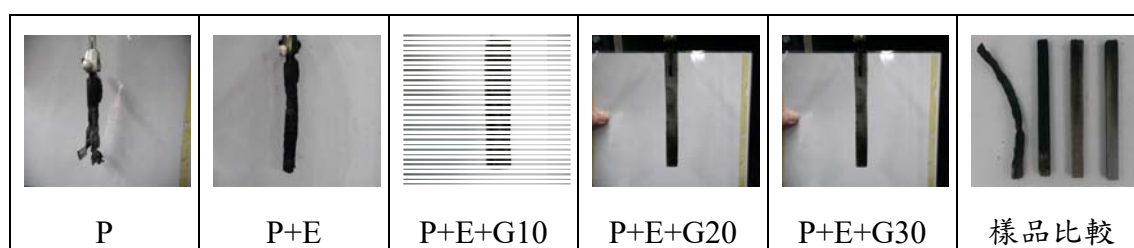


圖 11、瓦楞紙/環氧樹脂複合板材垂直燃燒樣品比較圖

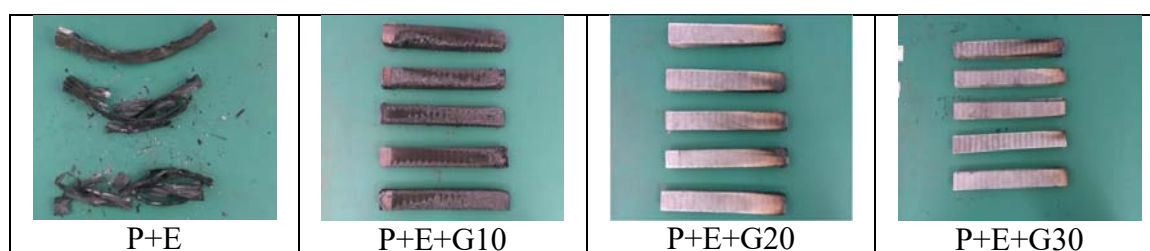


圖 12、瓦楞紙/環氧樹脂複合板材各組樣本垂直燃燒後照片

4-3-2 水平燃燒

圖 13 為瓦楞紙環氧樹脂複合板材於不同方向施行水平燃燒測試比較。從燃燒秒數來看，在純瓦楞紙的燃燒秒數約 167.3 秒，瓦楞紙/環氧樹脂複合板材的燃燒秒數約 260 秒左右；添加 10%阻燃劑之後，燃燒秒數降低至 50 秒；添加 20% 阻燃劑燃燒秒數剩下 15 秒不到；添加 30%阻燃劑後，火源離開後火焰則馬上自熄。此外，實驗發現瓦楞紙/環氧樹脂複合板材其燃燒性質與試片楞的方向性並無明顯改變，其主要原因為瓦楞紙/環氧樹脂複合板材的阻燃效果是源自於阻燃劑本身，至於，瓦楞紙楞的結構方向是否平行或是垂直於火源方向，並不會改變

其阻燃性能。

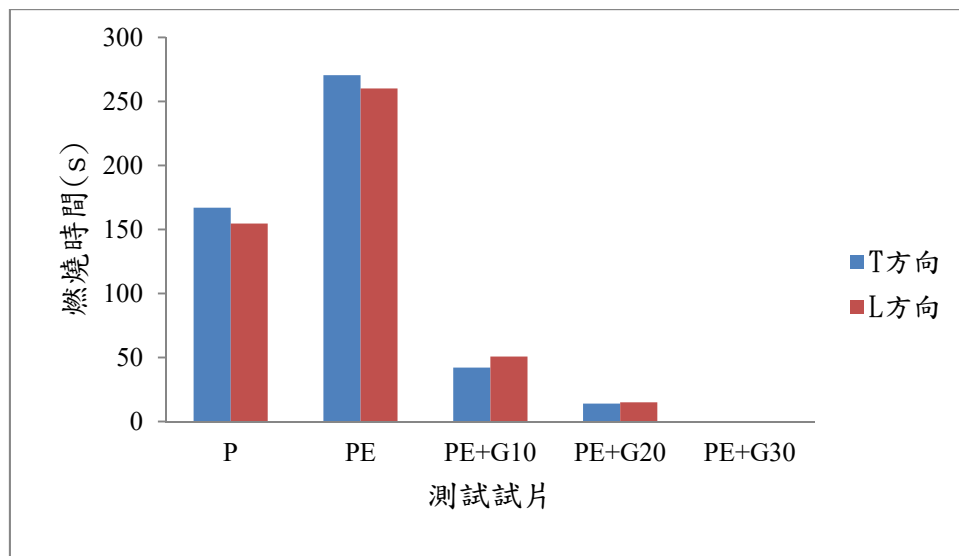


圖 13、瓦楞紙/環氧樹脂複合板材不同方向水平燃燒時間

從燃燒距離比較，純瓦楞紙和未添加阻燃劑瓦楞紙/環氧樹脂複合板材，燃燒距離皆超過 100mm 處標記；添加 10%阻燃劑瓦楞紙/阻燃環氧樹脂複合板材燃燒超過 25mm 處，燃燒級數為 HB75 級；添加 20%和 30%阻燃劑的瓦楞紙/阻燃環氧樹脂複合板材，燃燒皆未超過 25mm 處，燃燒級數為 HB40。

從瓦楞紙/環氧樹脂複合板材試片(P+E)的燃燒測試前後比較，很明顯的未改質的環氧樹脂本身並無阻燃效果，因此試片跟純瓦楞紙板(P)一樣屬於完全燃燒。

從圖 14 可以觀察到，添加 10%阻燃劑的試片其水平燃燒至前端約 27mm 處熄滅，而且不超過 100mm 標記處，因此依造規範該組試片(P+E+G10)的水平燃燒已達到 UL-94 HB75 等級。此外，添加 20%阻燃劑改質的複合板材試片(P+E+G20)，其燃燒距離未超過 25mm 標記處，且燃燒反應較緩慢，因此其水平燃燒已達到 UL-94 HB40 等級。對於添加 30%阻燃劑的試片(P+E+G30)其燃燒距離僅 3mm，當火源離開後試片燃燒現象停止，馬上熄滅，阻燃效果相當優異。

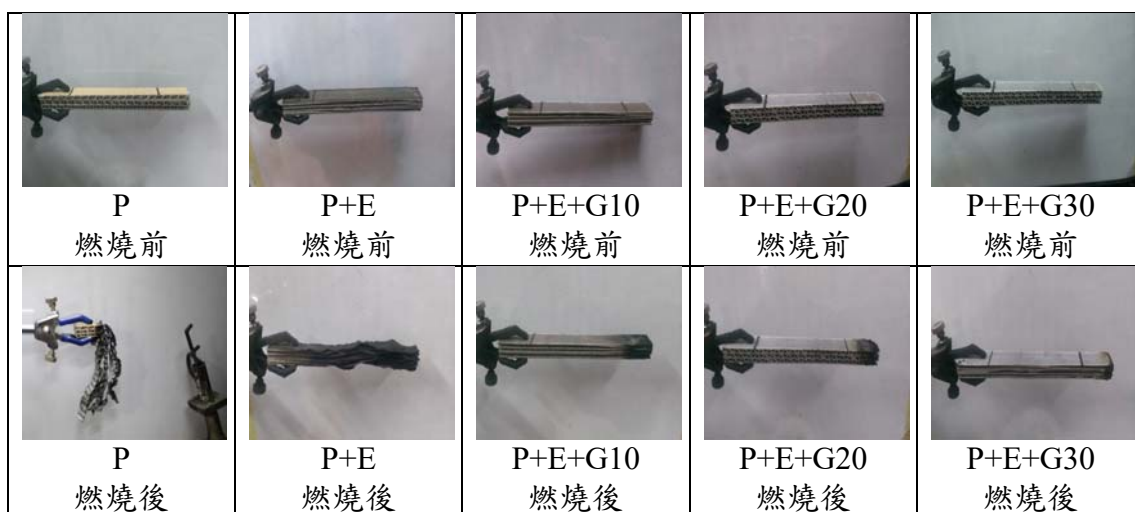


圖 14、各種瓦楞紙/環氧樹脂複合板材試片於水平燃燒測試前後比較照片

五、結論

- 1、純瓦楞紙吸水率約為149%，瓦楞紙與環氧樹脂結合製成瓦楞紙/環氧樹脂複合板材時可使吸水率降至10%以下，具有良好防水效果。
- 2、在壓縮測試結果方面，正面壓縮模數瓦楞紙/環氧樹脂複合板材會比純瓦楞紙提高42.45倍，縱向壓縮於T方向壓縮時其壓縮模數可提高16.7倍，於L方向壓縮其壓縮模數可提高14.99倍。
- 3、阻燃劑添加10%時，可使水平燃燒達到UL 94 HB75等級；添加20%時，可使水平燃燒達到UL 94 HB40等級，垂直燃燒等級達到UL 94 V-1等級。
6. 綜合防水、阻燃、及壓縮性質整體評估：添加20%阻燃劑至環氧樹脂製成瓦楞紙/環氧樹脂複合板材是較適合的添加量。

六、致謝

本文承科技部編號 MOST-102-2622-E-238-003-CC3 之計畫成果，感謝科技部的支持，使本計畫得以順利進行。研究過程中，感謝楊金枝老師在試片製作與儀器操作的協助。林子傑、洪偉哲、陳柏衡、宋建德、簡徐文等在實驗製作上的幫助，特此致上感謝之意。

七、參考文獻

1. 陳緯恩，從樂活及綠色消費概念探討高雄地區消費者對瓦楞紙家具之意願購買，碩士論文，東方設計學院，2012。
2. 曾煥杰，瓦楞紙家具之結構設計與應用，碩士論文，國立台北科技大學，2011。
3. 蔡月桃，消費者對環保瓦楞紙製品的產品接受與購買意願-以悠紙生活館為案例研究，碩士論文，虎尾科技大學，2013，。
4. 單曉敬，夾芯紙在瓦楞紙箱中的重要作用，包裝世界，第4期，2001。
5. 歐育湘，實用阻燃技術，化學工業出版社，2002。
6. 許智為，詹志潔，無鹵難燃劑對聚丙烯耐燃性之影響，碩士論文，逢甲大學，2006。
7. 李雪球，高強_防潮_阻燃瓦楞原紙的開發，紙和造紙，第1期，2001。
8. 馬好，新型瓦楞紙增強劑的制備與應用，造紙科學與技術，第1期，2009。
9. 張大鵬，改性酚醛樹脂對再生瓦楞原紙的增強作用，紙和造紙，第6期，20012。
10. 林怡亭，以瓦楞紙為芯層之麻織物/聚乳酸三明治複合材料其機械性質之研究，碩士論文，萬能科技大學，2013。
11. 「瓦楞紙結構」，Grandtip 偉興企業社。
12. 楊瑞豐，瓦楞紙箱生產實用技術，化學工業出版社，2006。
13. 「瓦楞紙箱流程」，永豐餘造紙股份有限公司。
14. 許紹揆，環氧樹脂/竹粉複材韌化與阻燃行為之研究，碩士論文，國立台灣科技大學，2013。

15. 李玉芳，有機磷阻燃劑的研究進展，第 11 期，2013。

The Flammability Index of Cable Polymers Measured by The Micro Combustion Calorimeter (MCC)

楊欣晉¹

Hsinjin Edwin Yang¹

Pioneer Scientific Solutions LLC, Long Grove, IL USA

Abstract

The flammability of polymers is mainly evaluated through ignitability, flame spread and heat release. Numerous tests, such as UL94, Limited Oxygen Index (LOI), Oxygen Bomb Calorimeter and Cone Calorimeter, have been developed and performed either in a laboratory environment or during industrial manufacturing on final products. UL 94 has been generally applied for rating the flammability of polymers, but it does not provide a quantitative scale to compare their degree of flammability.

A relatively new quantitative and commercially available test technique - Micro-scale Combustion Calorimeter (MCC) instrument developed by Dr. Richard Lyon has been proved to be an effective tool for characterizing the flammability of polymeric materials. The MCC was then applied to study the flammability behavior of some cable polymers – polyvinylchloride (PVC), fluoro-polymers and hydrocarbon polymers. The Flammability Index (F_{index}) was developed and proposed to approximately define and determine the degree of flammability characteristics, and the F_{index} results were successfully quantified and consistent with the flammability performance of the studied polymers for their specific application in cables. Further, the MCC results can offer much better understanding on the flammability behavior of the polymers in terms of their chemical structure and additive composition.

I. Introduction

Cables generally consist of three major components: conductors or optical fibers, insulation, and a protective jacket. The polymeric materials are usually used in the cables for insulation and the protective jacket. The selection of polymers depend upon the specific application (e.g., electrical, communications), installation (e.g., plenum, riser, general purpose) and functional and physical performance requirements.

In addition to complying with electrical safety requirements, certain polymeric products must, in order to meet certain safety regulations, meet large-scale flammability performance requirements. Some popular tests for the polymer materials flammability are currently applied and are summarized with their sample dimensions and flammability information/results or ratings as shown in *Figure 1*.

¹ Ph. D. in Physical Chemistry/Polymer Science and Engineering, Univ. of Massachusetts, E-mail: yang.pioneerss@gmail.com

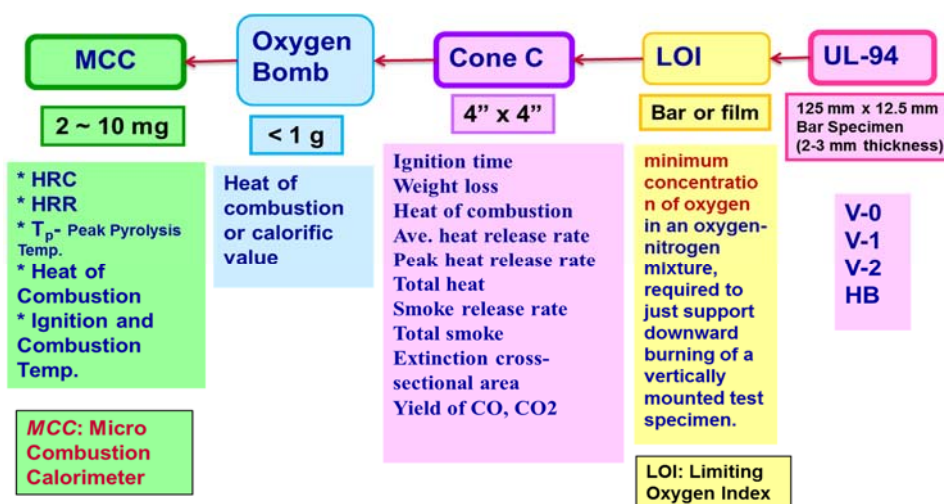


Figure 1: Summary of the polymer flammability tests from macro- to micro- scale technique.

These include the UL 94, the Limited Oxygen Index (LOI), the Oxygen Bomb Calorimeter and the Cone Calorimeter with their sample dimensions. Each method offers a different perspective of polymer flammability. For example, UL 94 is an ignitability test that provides a ranking of materials ranging from lowest to highest performance: HB, V2, V1, V0; the LOI determines the minimum concentration of oxygen that will support downward burning (candle-like combustion) of a vertically mounted test specimen; the Cone Calorimeter provides a broad range of ignition and combustion properties in a well-ventilated early fire-growth stage; and the Oxygen Bomb Calorimeter measures the potential heat or calorific value under high pressure and a 100% oxygen environment.

UL 94 has been generally applied for rating the flammability of polymers, but it does not provide a quantitative scale to compare their degree of flammability. However, this method has some significant drawbacks: (i) it is evaluated by visual observation, (ii) only measures the burning rate and drips, (iii) rating result depending on sample dimension especially on thickness, (iv) inconsistent results depending on the operators, (v) lacking of scientific data/factors for rating. Therefore, we need a more rigorous testing tool for rating the degree of polymer flammability.

Recently, the Micro-scale Combustion Calorimeter (MCC), was successfully developed by Dr. Richard Lyon of United States Federal Aviation Administration (FAA) [1-2], and has become available commercially for use by research organizations, universities and industry. The MCC has been successfully applied to assess flammability of polymers using small milligram-sized samples from a pellet, film or powder; the sample size ranging from 2 ~ 10 milligrams [1-2]. The methodology and apparatus for MCC measurements has been standardized as ASTM

D7309 [3]. In this standard, the sample is thermally decomposed and oxidized in a furnace, and the combustion products are analyzed, using oxygen consumption calorimetry, to determine the heat generated.

The Micro-scale Combustion Calorimeter (MCC) can qualitatively and quantitatively study polymer flammability characteristics [4] such as: ignition temperature, combustion temperature, heat release rate (HRR), heat release capacity (η_c), and total heat of combustion (HOC). In this paper, the MCC technique was applied to investigate the flammability behavior of some popular polymers used for wire and cable applications, e.g. PVC, fluoro-polymers, polyolefin (PP), polyester, and to further understand the factors contributing to the flammability of polymers in terms of their chemical structures. Based on the MCC results, the Flammability Index (F_{index}) of the above polymers is calculated following the F_{index} equation proposed by Yang et al. [5-6] to quantify the degree of flammability-resistance of the polymers, and we also investigated on the structural and compositional variation of the additives within the polymeric matrix under the decomposition and pyrolysis processes as a function of the combustion temperature.

II. Theoretical

The setup of Micro-scale Combustion Calorimeter (MCC) shown in **Figure 2** was originally developed and patented by Dr. Richard Lyon of United States Federal Aviation Administration (FAA) [1-2], and it has recently been commercialized and standardized as ASTM D7309 [3]. **Figure 3** demonstrates the recent MCC instrument, and its ceramic sample holder and specimen cup. The general principle of the MCC test [4] for determining material flammability is to decompose the material in a furnace subjected to a high temperature ramp (≤ 1 °C/s) rate. The decomposition products are mixed with an oxygen/nitrogen air mixture to facilitate combustion. Oxygen concentration and flow rates of the combustion gases are monitored and oxygen consumption calorimetry is used to calculate the heat generated.

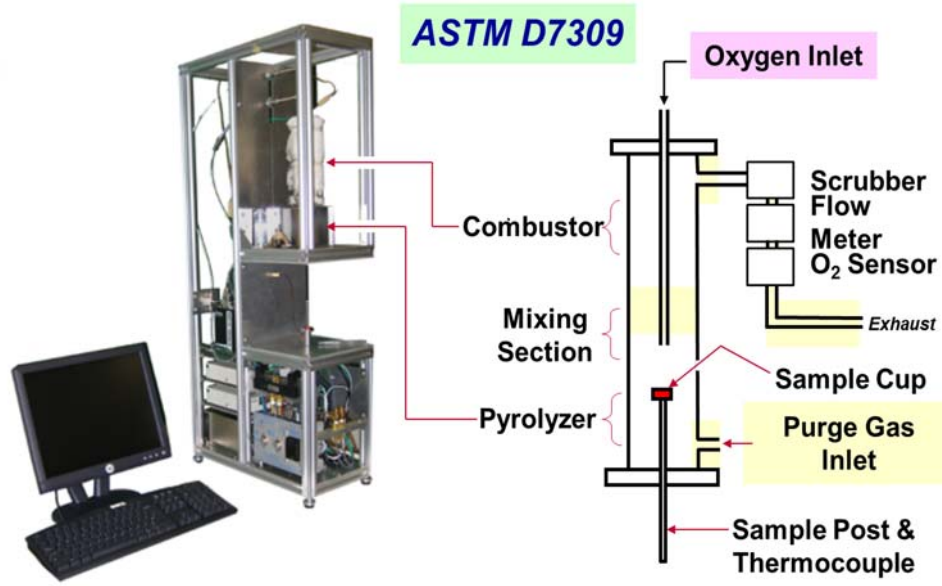


Figure 2: The setup and detailed configuration of MCC [6]

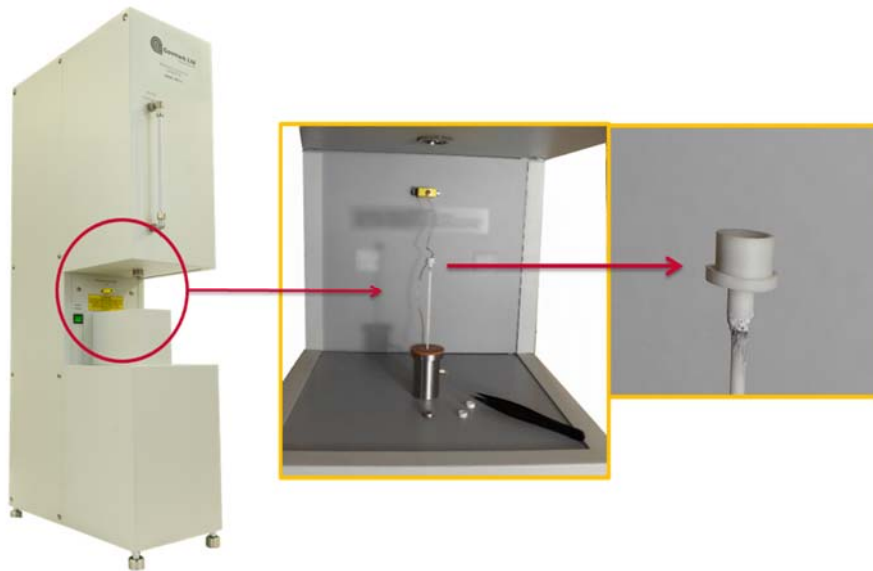


Figure 3: The recent MCC instrument and its ceramic sample holder and specimen cup.

According to the oxygen consumption principle, a constant amount of heat is released per unit mass of oxygen consumed, $E = 13.4$ kW per kg. A heat release rate (HRR) or Q_c , can be obtained by measuring the amount of oxygen consumed as a function of time and dividing by the initial sample weight, m_o . Q_c is equal to the heat of combustion, h_c^o , of the evolved gases multiplied by the fractional mass loss rate ($m(t)/m_o$).

$$HRR = Q_c(t) = \frac{E \Delta O_2}{m_o} = h_c^o(t) \left[\frac{-1}{m_o} \frac{dm(t)}{dt} \right] \quad (1)$$

The maximum rate of oxygen consumption which usually occurs at the peak mass loss rate in (1) provides a peak heat release rate in W/g.

$$(HRR)_m = Q_c^{max} = \left[\frac{E \Delta O_2}{m_o} \right]_{max} = h_c^o \left[\frac{-1}{m_o} \frac{dm(t)}{dt} \right]_{max} \quad (2)$$

The heat release capacity (η_c) can then be obtained by dividing the peak heat release rate by the sample heating rate to achieve a value with same units as the heat capacity J/g-K.

$$\eta_c = \frac{Q_c^{max}(\beta)}{\beta} = \frac{h_c^o (1-\mu) E_a}{e R T_p^2} \quad (3)$$

β is the sample heating rate, μ is the char yield, E_a is the activation energy for pyrolysis, T_p is the peak pyrolysis temperature, e is the natural number, and R is the gas constant. The heat of combustion (HOC) is defined as the total area which is obtained by integrating the peak curves from HRR measurement as a function of temperature. Please note that the true values of the specific heat release rate and those reported by the MCC will be within a few percent [7], which is less than the repeatability error of the test [1-2]. The correlations of the results among MCC and other flammability tests have been extensively studied and compared [5, 8].

IV. Experimental

(a) **Polymers** in the cable or other applications were selected in this study as described in the following **Table I**

Table I. The selected polymers for MCC study

Polymer	Structure or Grade
PP	Polypropylene
PET Elastomer	Polyester Elastomer
PBT	Polybutylene Terephthalate
PVC-D	PVC w/ DTDP*
PVC-T	PVC w/ TOTM**
PVC-R	PVC with red colorant
PVC-B	PVC with blue colorant
PVDF	Polyvinylidene Fluoride
PVDF-HFP	Polyvinylidene Fluoride-Hexafluoropropylene
FEP	Fluorinated ethylene propylene

ECTFE

Ethylene chlorotrifluoroethylene

*DTDP: Ditridecyl Phthalate

** TOTM: Trioctyl Trimellitate

(b) Sample Preparation and Test conditions

The polymer samples were conditioned in the chamber at 25°C and 50 % relative humidity for at least 24 hours, and MCC testing was performed with a sample weight of approximately 3 - 5 mg except for highly flammable materials – PP and PBT with a smaller sample weight of about 2.5 mg. Each material was tested 5 times using a temperature ramp rate of 0.8°C/s and an oxygen concentration of 20% v/v of oxygen with the concentration of nitrogen following ASTM D7309 Method B.

(c) MCC Data Analysis

The polycarbonate (PC) pellet was used for daily verification of MCC tests as shown in **Figure 4** with 5 replica runs. The average result of 5 runs was reported for every cable material tested. The $(HRR)_m$ is defined as the maximum value of heat release rate (HRR), T_p as the peak temperature at $(HRR)_m$, and T_i as the onset (or ignition) temperature at the beginning of the combustion of the material at HRR of 10 W/g. It was noted that the first (major) peak was from PC decomposition, and second peak of HRR from the char cracking and oxidation of PC.

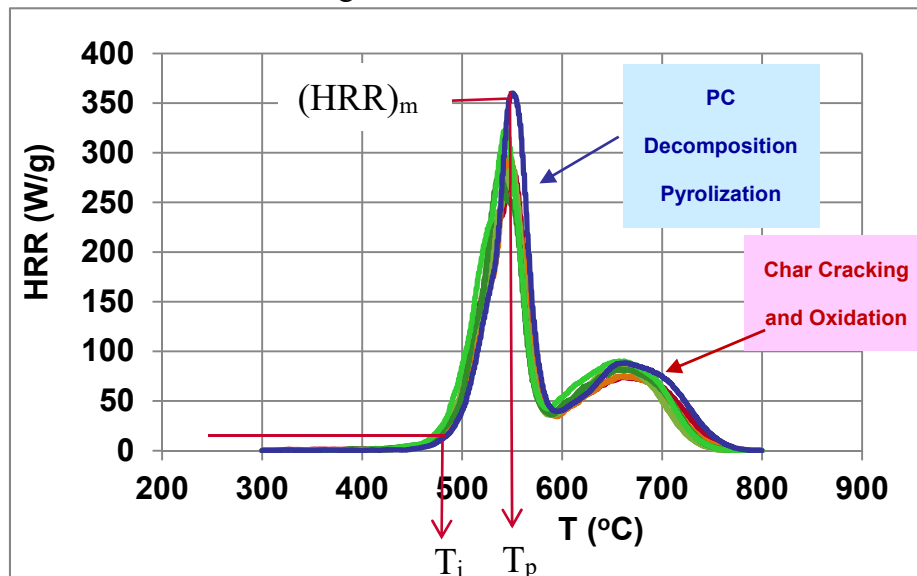


Figure 4: Heat release rate (HRR) as a function of temperature for PC and the results analysis for $(HRR)_m$, T_i , T_p .

V. Results and Discussion

MCC provides significantly more information to characterize the flammability of polymers than the LOI, Oxygen Bomb Calorimeter or UL 94 tests methods. **Figure 5**

exhibits an example of the MCC results as in the plots of $(HRR)_m$ versus temperature for all PVC materials. Interestingly, the MCC was able to detect the effects of colorant and plasticizer on the flammability as shown in **Figure 5**. The two PVC compounds with the colorant showed that PVC-R with red colorant had a $(HRR)_m$ about 20 W/g less than with the PVC-B with blue colorant, indicating the red colorant in PVC had a little better flammability resistance than the blue one.

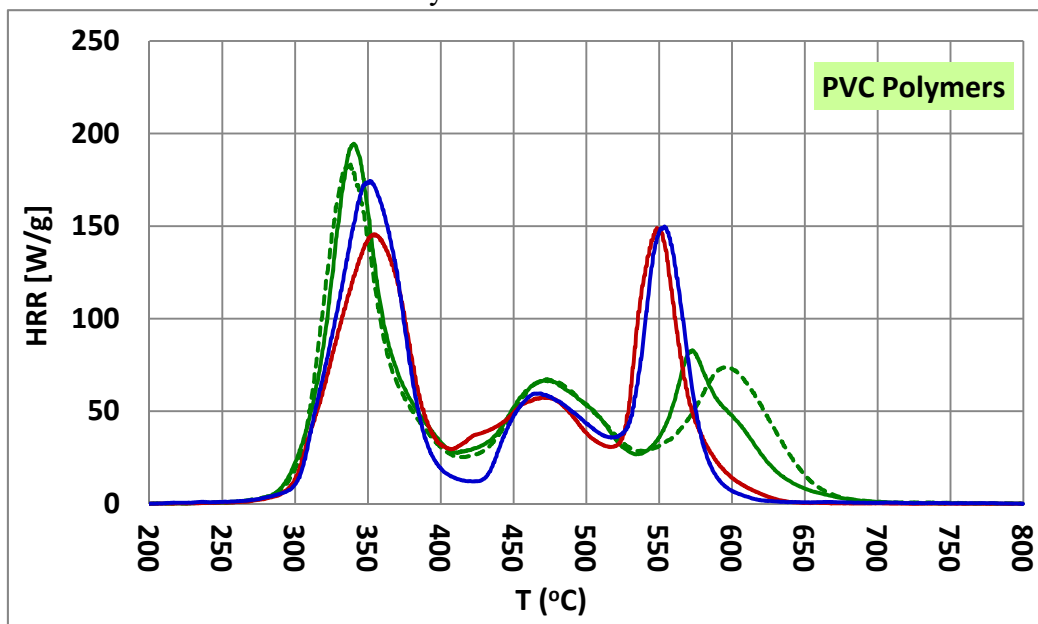


Figure 5 The plots of HRR vs. Temperature for PVC materials: PVC-D (solid green), PVC-T (dotted green), PVC-R (Red), PVC-B (Blue).

The MCC results could also distinguish the difference between PVC with different plasticizers as exhibited in **Figure 5**. The MCC clearly shows that the PVC with TOTM had about a 20°C higher peak temperature than the PVC with DTDP at the third peak (around 580 – 600°C) of the combustion process. However, further study is required to determine if this result may be more broadly applied. Please also note that the PVCs with the colorants have much lower values of $(HRR)_m$ and HOC. It seems that both the red and blue colorant may offer some degree of flame retardancy for PVC polymers. There are three combustion peaks for the PVC materials: the first peak around 380 – 390°C which may be due to PVC de-chlorination leading to the formation of HCl and benzene and the decomposition of the plasticizer and other additives, the second peak around 450 – 470°C from the decomposition of flame retardant and other additive(s) like thermal stabilizers, and the third peak around 550 - 600°C from the further pyrolysis of the residue materials including colorant(s).

The Flammability Index (F_{index}) was postulated by using three important flammability attributes: (a) the onset of combustion temperature (T_i), (b) maximum heat release rate ($(HRR)_m$) or heat release capacity (η_c), and (c) heat of combustion (HOC). Each factor is determined by dividing the measured value by a reference value. The reference values allow for scaling of each of the contributing factors. Thus, changing the reference values will not qualitatively change the F_{index} .

The reference values are selected based upon statistical results developed for UL 94 rated materials and average border values between high (HB) and low (V0) flammability materials with reference values of (a) η_c : 200 J/g $^\circ$ K, (b) **HOC**: 30 kJ/g, (c) **T_i**: 300 $^\circ$ C, used for evaluating the degree of flammability of polymers. Then, an empirical equation of F_{index} could rationally be established as in **Eq. 4**, (please note that η_c which is independent of heating rate was used instead of $(HRR)_m$) to estimate the degree of flammability as proposed by Yang et. al. [5-6]:

$$F_{index} = \left(k_1 * \frac{\eta_c}{200} \right) \left(k_2 * \frac{(HOC)}{30} \right) \left(k_3 * \frac{300}{T_i} \right), \quad (4)$$

where k_i is the scaling parameter of each major factor. The above proposed equation indicates that the larger the F_{index} , the higher the flammability or risk of a flammability hazard. Assuming equal contribution from each of the major factors to the flammability, e.g. $k_1 = k_2 = k_3 = 1$, the F_{index} value of the polymers can then be calculated following **Eq. 4**. The MCC and F_{index} results are listed in **Table II**. The lower the F_{index} , the lower the flammability and better the flammability resistance.

Table II The key factors for flammability and F_{index} (calculated by Eq. (4)) of the studied polymers with their UL94 rating and cable applications

Polymers	(HRR) _m (W/g)	T _p ($^\circ$ C)	η_c (J/g - K)	HOC (kJ/g)	T _i ($^\circ$ C)	F_{index}	UL 94 Rating	Cable Type
PP	663.6	382	830	54.60	302	7.50	HB	Other
PET-elastomer	449.8	442	562	33.95	346	2.76	HB	Other
PBT	529.9	442	662	31.33	377	2.75	HB	Other
PVC-D	195.4	339	244	26.62	292	1.11	V0	Electrical wire
PVC-T	191.3	338	239	27.19	295	1.10	V0	Electrical wire
PVC-B	176.4	350	221	25.63	300	0.94	V0	Riser
PVC-R	155.6	510	195	25.67	298	0.84	V0	Riser
PVDF-HFP	123.6	483	155	15.51	425	0.28	V0	Plenum
PVDF	134.1	500	168	13.50	449	0.25	V0	Plenum
ECTFE	85.9	476	107	14.65	408	0.19	V0	Plenum
FEP	50.5	538	63	7.67	489	0.05	V0	Plenum

The F_{index} results demonstrated are consistent with known flammability performance. Furthermore, because of the quantitative nature of the F_{index} , it is possible to determine flammability much more precisely than with UL-94 testing. For example, wire and cable materials are not distinguished under the UL-94 standard since they all have the same V0 rating, but it is trivial to distinguish among them with the F_{index} . These materials are classified as being appropriate for use in plenum, riser, and general-use electrical cables in order of most rigorous flammability resistance requirements to least. All cable materials had values less than 1.2 – for plenum cable polymers, the index value was lowest among the cable materials with values ranging from 0.05 to 0.28 (all fluoro-polymers), then, for riser cable polymers the index was about 0.84 – 0.94 (PVC-B and PVC-R, and it was noted that PVC-R had lower F_{index} or better flammability resistance than PVC-B), and for general-use cable polymers the index was 1.10 – 1.11 (PVC-T and PVC-D). For other general applications, the index had much higher values ranging from 2.75 up to 7.50 (for all hydrocarbon polymers).

VI. Conclusions

The degree of flammability of the polymers can be defined using the proposed Eq. (4) of Flammability Index (F_{index}) measured by the MCC, and the results can successfully be related to their required flammability performance. The values of F_{index} listed in **Table II** provide a more precise measure of flammability among polymers that are given the same V0 rating under UL-94. Thus, PVC and fluoro-polymers can easily be classified into appropriate cable applications based on their F_{index} : (1) General-use cable (1.10 – 1.11) – PVC-T, PVC-D; (2) Riser (0.84 – 0.94) – PVC-R, PVC-B; (3) Plenum (0.05 – 0.28) – all fluoro-polymers: FEP, ECTFE, PVDF, PVDF-HFP. Further study is necessary to develop more complete ranges of the F_{index} for appropriate cable applications.

Interestingly, the MCC can even detect the effects of colorant and plasticizer on the flammability, in case of PVC. The results showed that the red colorant had lower F_{index} or better flammability resistance and the PVC with TOTM plasticizer had about 20°C higher peak temperature than the PVC with DTDP at the third peak around 580 – 600°C of the combustion process. The MCC results also offered a good scientific understanding of polymer flammability in terms of their chemical structures and compositions.

However, further MCC studies on more polymeric materials are needed to better define F_{index} or the degree of flammability and further refine the value of scaling parameter (k_i) for each major factor and possibly include other potential factors, such

as T_p , ΔT ($T_p - T_i$), multiple peaks and activation energy for combustion. An improved equation for F_{index} will allow better selection of materials (polymers and/or flame retardants) for specific applications based on flammability resistance requirements and a more rigorous rating for flammability resistance based on the MCC's qualitative and quantitative results.

VII. Acknowledgments

The author would like to thank Douglas Lueck and Tom Lackhouse of UL-LLC for performing most of the MCC experiments, and also express thanks to Dr. Pravinray Gandhi of UL-LLC and Fred Schall of Deatak Co. for their valuable discussions about the data analysis and operation of the MCC. Special thanks to Dr. Richard Lyon of US - FAA for his permission to use the figure of the MCC apparatus setup and some valuable discussion.

VIII. References

1. Lyon, R. E., and Walter, R. N., Micro-scale Combustion Calorimeter., U.S. Patent 5,981,290, 1999.
2. Lyon, R. E., Heat Release Rate Calorimeter for Milligram Samples, U.S. Patent 6,464,391 B2, 2002.
3. ASTM D7309 – “Standard Test Method for Determining Flammability Characteristics of Plastics and Other Solid Materials Using Micro-scale Combustion Calorimetry”, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA, 19428-2959.
4. Lyon, R. E., and Walter, R. N., Principles and Practice of Micro-scale Combustion Calorimetry, DOT/FAA/TC-12/53, 2013, U. S. Department of Transportation, Federal Aviation Administration, Office of Aviation Research, Washington DC, 20591.
5. Yang, H. E., Gandhi, P., Lackhouse, T., Micro-Scale Evaluation of Flammability for Cable Materials, Proceedings of 62th International Wire & Cable Symposium, Dec. 2013.
6. Yang, H. E., Schall, F., Micro-Scale Study on the Flammability of Polymers, Proceeding of 2015 BCC Flame Conference, 6 pages, May 17 – 20, 2015.
7. Walters, R.N., Safronava, N., and Lyon, R.E., A Micro-scale Combustion Calorimeter Study of Gas Phase Combustion of Polymers, *Combustion and Flame*, Vol.162, pp.855-863, 2015.
8. Lin, T. S., Cogen, J. M., Lyon, R. E., 176-185, Proceedings of the 56th International Wire and Cable Symposium, pp.176-185, Nov. 2007.

2016 徵稿說明

下列專欄，歡迎大家耕耘：

1. 專題研究--分為五大方向，分別為「能源發展與應用」、「動力設施與燃燒」、「防火與消防」、「燃燒科技發展」、「空污控制與生物效應」。
2. 燃燒科技交流--燃燒應用技術、新技術或新產品介紹、疑難討論與經驗交流、國內外相關研究機構介紹、國內外相關學會、機構、團體之動態等，相關研討會論文摘要或全文、燃燒現象照片等。
3. 燃燒論壇--開放討論基本燃燒現象、基本燃燒原理及燃燒詞彙定義等。
4. 即時資訊--政府相關政策、國內外相關科技資訊、研討會或相關活動訊息等即時之動態資訊。能源委員會、環保署、國科會、消防署等相關機構委託執行計畫之研究成果介紹等。
5. 其他--讀者意見迴響交流與燃燒相關之其他任何訊息或稿件。

來稿請寄本會【電子信箱】或

【71070 台南市永康區崑大路 195 號，機械工程系 侯順雄 教授 收

E-mail：sshou@mail.ksu.edu.tw；Tel：(06) 2727175 ext. 257】

投稿須知

1. 文字：稿件應以中文或英文撰寫，中文文字之字型應為標楷體字，英文文字字型應為Times New Rome。
 2. 題目：應力求簡潔且能充分表達論文之重要概念，請附中、英文題目各一式，英文題目請附於中文題目之後。
 3. 作者：請附上中、英文之作者姓名、服務單位及職稱。作者之服務單位及職稱請以附註之方式書寫同一頁之末端，若作者為兩個人以上者，請以不同之符號標示之。
 4. 摘要：以簡明扼要之方式表達論文之內容。無論以中文或英文撰寫，一律附上500 字以內之中、英文摘要各一份。英文摘要請置於中文摘要之後。
 5. 字型大小：題目以16pt 黑體字，摘要、前言、文章內容之標題請以14pt 黑體字，作者介紹及文章內容以12pt 標楷體字書寫之。
 6. 關鍵字：中英對照關鍵字，最多以5 個為限。
 7. 圖表說明：圖說與表說應統一使用中文或英文，圖標題應在圖之下方；表標題應在表之上方。
 8. 參考文獻：（列於正文之後，書寫時請依於文章中出現之先後順序排列）
Combustion Quarterly Vol. 52 17 No. 2 May 2008
- (1) 書籍：作者，書名，出版社，出版地，頁數，年。
中文如：柯清水，石油化學概論，正文書局，臺北，pp. 183-191，1992。
英文如：Owen K, Coley T. Automotive Fuel Reference Book, 2nd ed., Society of Automotive Engineers, pp. 551-587, 1997.
- (2) 期刊論文：作者，篇名，期刊名稱，年，卷期，頁數。
中文如：葉江榮，鍋爐高溫腐蝕，台電工程月刊，第276期，pp. 10-18，1979。
英文如：Zhen, H. S., Leung, C. W. and Cheung, C. S., Emission of impinging

swirling and non-swirling inverse diffusion flames, *Applied Energy*, Vol. 88, pp.1629–1634, 2011.

(3) 研討會：作者，篇名，研討會論文集，出版者，頁數，年月或年。

中文如：萬皓鵬，汽電共生系統效率提升技術，2002 汽電共生系統技術研討會論文集，經濟部能源委員會，pp. 84-91，91年4月。

英文如：Law CK. Dynamics of Stretched Flames, Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, pp. 1381-1402, 1988.

徵稿說明

下列專欄，歡迎大家耕耘：

6. 專題研究--分為五大方向，分別為「能源發展與應用」、「動力設施與燃燒」、「防火與消防」、「燃燒科技發展」、「空污控制與生物效應」。
7. 燃燒科技交流--燃燒應用技術、新技術或新產品介紹、疑難討論與經驗交流、國內外相關研究機構介紹、國內外相關學會、機構、團體之動態等，相關研討會論文摘要或全文、燃燒現象照片等。
8. 燃燒論壇--開放討論基本燃燒現象、基本燃燒原理及燃燒詞彙定義等。
9. 即時資訊--政府相關政策、國內外相關科技資訊、研討會或相關活動訊息等即時之動態資訊。能源委員會、環保署、國科會、消防署等相關機構委託執行計畫之研究成果介紹等。
10. 其他--讀者意見迴響交流與燃燒相關之其他任何訊息或稿件。

來稿請寄本會【電子信箱】或

【71070 台南市永康區崑大路 195 號，機械工程系 侯順雄 教授 收

E-mail：sshou@mail.ksu.edu.tw；Tel：(06) 2727175 ext. 253】

投稿須知

9. 文字：稿件應以中文或英文撰寫，中文文字之字型應為標楷體字，英文文字字型應為Times New Rome。
10. 題目：應力求簡潔且能充分表達論文之重要概念，請附中、英文題目各一式，英文題目請附於中文題目之後。
11. 作者：請附上中、英文之作者姓名、服務單位及職稱。作者之服務單位及職稱請以附註之方式書寫同一頁之末端，若作者為兩個人以上者，請以不同之符號標示之。
12. 摘要：以簡明扼要之方式表達論文之內容。無論以中文或英文撰寫，一律附上500 字以內之中、英文摘要各一份。英文摘要請置於中文摘要之後。
13. 字型大小：題目以16pt 黑體字，摘要、前言、文章內容之標題請以14pt 黑體字，作者介紹及文章內容以12pt 標楷體字書寫之。
14. 關鍵字：中英對照關鍵字，最多以5 個為限。
15. 圖表說明：圖說與表說應統一使用中文或英文，圖標題應在圖之下方；表

標題應在表之上方。

16. 參考文獻：（列於正文之後，書寫時請依於文章中出現之先後順序排列）
Combustion Quarterly Vol. 52 17 No. 2 May 2008
- (1) 書籍：作者，書名，出版社，出版地，頁數，年。
中文如：柯清水，*石油化學概論*，正文書局，臺北，pp. 183-191，1992。
英文如：Owen K, Coley T. *Automotive Fuel Reference Book*, 2nd ed.,
Society of Automotive Engineers, pp. 551-587, 1997.
- (2) 期刊論文：作者，篇名，期刊名稱，年，卷期，頁數。
中文如：葉江榮，鍋爐高溫腐蝕，*台電工程月刊*，第276期，pp. 10-18，
1979。
英文如：Zhen, H. S., Leung, C. W. and Cheung, C. S., Emission of impinging
swirling and non-swirling inverse diffusion flames, *Applied Energy*,
Vol. 88, pp.1629-1634, 2011.
- (3) 研討會：作者，篇名，研討會論文集，出版者，頁數，年月或年。
中文如：萬皓鵬，汽電共生系統效率提升技術，*2002 汽電共生系統技術
研討會論文集*，經濟部能源委員會，pp. 84-91，91年4月。
英文如：Law CK. Dynamics of Stretched Flames, Twenty-Second
Symposium (International) on Combustion, The Combustion
Institute, pp. 1381-1402, 1988.

燃燒季刊 2016年05月

發行單位：中華民國燃燒學會

發行人：林大惠

總編輯：侯順雄

副總編輯：江鴻龍、江金龍、陳榮洪、蔡建雄（依姓氏筆畫排列）

編輯：王偉成、石心怡、朱力民、吳志勇、吳明勳、吳耿東、吳展維
吳澤松、李灝銘、李約亨、杜憲文、林洸銓、林育立、洪榮芳
許聖彥、郭振坤、劉永章、陳維新、楊授印、蔡欣倫、蘇崇輝
（依姓氏筆畫排列）

秘書：曾久珍

發行地址：701臺南市大學路1號

國立成功大學機械工程學系

電話：(06) 2369715

中華民國八十一年十二月創刊

中華民國一百零五年五月出版

局版台誌號第玖玖零捌號