

環氧壓克力樹脂製程反應危害 預防探討

Study on Hazard Prevention for Epoxy Acrylic Resin Process



環氧壓克力樹脂製程反應危害預防探討 ILOSH104-S315

勞動部勞動及職業安全衛生研究所

勞動部勞動及職業安全衛生研究所

INSTITUTE OF LABOR, OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH, MINISTRY OF LABOR



地址：新北市汐止區橫科路407巷99號

電話：(02) 26607600

傳真：(02) 26607732

網址：<http://www.ilosh.gov.tw>

ISBN 978-986-04-8159-4



GPN:1010500981

定價：新台幣200元

環氧壓克力樹脂製程反應危害預防探討

Study on Hazard Prevention for Epoxy Acrylic Resin Process

勞動部勞動及職業安全衛生研究所

環氧壓克力樹脂製程反應危害預防探討

Study on Hazard Prevention for Epoxy Acrylic Resin Process

研究主持人：張承明、曾若鳴

計畫主辦單位：勞動部勞動及職業安全衛生研究所

研究期間：中華民國 104 年 07 月 02 日至 104 年 12 月 05 日

本研究報告公開予各單位參考
惟不代表勞動部政策立場

勞動部勞動及職業安全衛生研究所
中華民國 105 年 3 月

摘要

環氧壓克力樹脂在化工產業已使用多年且應用相當廣泛，但有些製造商對製程反應之潛在危害尚未完全清楚瞭解，反應過程中如沒有做好溫度控制容易導致失控反應的發生。本研究主要使用微差掃描熱卡計 (DSC)，針對催化劑的添加量對環氧壓克力樹脂反應產生失控反應的溫度進行測試，以瞭解催化劑對製程的影響。

研究結果發現環氧壓克力樹脂在實驗升溫速率 1、2、4、6、8 °C/min 時，有兩段放熱波峰，第一段放熱起始溫度為 103.0°C–201.0°C，放熱量為 335.5J/g–821.1J/g；將環氧壓克力樹脂反應分別添加 2 種不同催化劑時，均會導致兩段放熱起始溫度明顯提前。

建議廠商在設計新製程或是使用新配方時，能先了解化學品放熱可能性以及會造成化學反應失控的操作條件，以確保製程操作上的安全性；另研究結果顯示英美國家對於環氧樹脂製程反應危害等之製程安全管理，英美國家製程安全管理發展趨勢為更強調安全領導的承諾，並透過跨部門合作減災方式，如跨政府部門、業界跨協會合作等模式，促進製程安全管理之落實，另發展最佳安全實務，供業界參考。

關鍵字：環氧壓克力樹脂、微差掃描熱卡計、尖端反應系統絕熱測試設備

Abstract

Epoxy acrylic resin (EAR) has been widely used in chemical industries. However, some manufacturers have not fully understood its potential chemical reaction hazards. During the manufacturing process, temperature control is a key factor to avoid the occurrence of runaway reaction. This study utilizes Differential Scanning Calorimetry (DSC) to analyze EAR reaction and the impact of the addition of catalysts to the exothermic reaction.

The results show when temperature increasing rate is at 1, 2, 4, 6, 8°C/min, EAR has two exothermic peaks. The onset temperature of the first peak ranges from 103.0°C to 201.0°C, and the exothermic heat ranges from 335.5J/g to 821.1J/g. Also, the addition of two different catalysts both advances the onset temperature of two exothermic peaks.

It is recommended that when designing a new process, it is important to understand the chemical properties of the reactants and the critical conditions that may result in runaway reaction to ensure process safety.

Keywords: Epoxy acrylic resin (EAR), exothermic reaction, differential scanning calorimetry (DSC), advanced reactive system screening tool (ARSST)

目錄

摘要.....	i
Abstract.....	ii
目錄.....	iii
圖目錄.....	iv
表目錄.....	vi
第一章 計畫概述.....	1
第一節 前言.....	1
第二節 研究目的.....	2
第三節 工作項目.....	2
第二章 文獻回顧.....	4
第一節 英美國家製程安全管理發展趨勢.....	4
第二節 環氧壓克力樹脂相關文獻回顧.....	8
第三章 研究方法.....	14
第一節 研究進行方式.....	14
第二節 實驗設備.....	14
第三節 環氧丙烯酸樹脂反應實驗規劃.....	15
第四章 實驗結果與討論.....	21
第五章 環氧丙烯酸樹脂反應危害預防注意事項.....	57
第六章 結論與建議.....	61
第一節 結論.....	61
第二節 建議.....	61
誌謝.....	63
參考文獻.....	64

圖目錄

圖 1 研究流程圖.....	17
圖 2 實驗設計圖(一).....	18
圖 3 實驗設計圖(二).....	19
圖 4 實驗設計圖(三).....	20
圖 5 環氧壓克力樹脂昇溫熱測試 1、2、4、6、8 °C/min	23
圖 6 環氧壓克力樹脂+三苯基磷(TPP)昇溫熱測試 4 °C/min	24
圖 7 環氧樹脂混和鉻辛酸的脫芳香烴濃縮溶液昇溫熱測試 4 °C/min	25
圖 8 環氧樹脂單體與混合催化劑昇溫熱測試 4 °C/min 比較圖	26
圖 9 環氧壓克力樹脂昇溫熱測試 2°C/min 比較圖	27
圖 10 環氧壓克力樹脂昇溫熱測試 4°C/min 比較圖	28
圖 11 (廠配)環氧壓克力樹脂昇溫熱測試 1、2、4、6 °C/min.....	29
圖 12 (廠配)環氧壓克力樹脂昇溫熱測試 1、2、4、6 °C/min.....	30
圖 13 環氧壓克力樹脂加入 AD275 昇溫 4°C/min 熱生成焓與時間關係圖	35
圖 14 環氧壓克力樹脂加入 AD275 熱生成焓速率與時間關係圖.....	36
圖 15 環氧壓克力樹脂加入 AD275 TMR(4°C/min)	37
圖 16 環氧壓克力樹脂加入 AD275 TCL (4°C/min)	38
圖 17 環氧壓克力樹脂(廠配) -昇溫 1,2,4,6°C/min 熱生成焓與時間關係圖	39
圖 18 環氧壓克力樹脂(廠配) -昇溫 1,2,4,6°C/min 熱生成焓速率與時間關係圖	40
圖 19 環氧壓克力樹脂(廠配) TMR (1、2、4、6°C/min)	41
圖 20 環氧壓克力樹脂(廠配) TCL (1、2、4、6°C/min).....	42
圖 21 環氧壓克力樹脂於 50psi 下絕熱測試(溫度對時間).....	43
圖 22 環氧壓克力樹脂於 50psi 下進行絕熱測試(壓力對時間).....	44
圖 23 環氧壓克力樹脂於 50psi 下絕熱測試報告	45

圖 24	環氧壓克力樹脂加 AD275 (5cc+1cc)於 100psi 絕熱測試(溫度對時間)	46
圖 25	環氧壓克力樹脂加 AD275 (5cc+1cc)於 100psi 絕熱測試(壓力對時間)	47
圖 26	環氧壓克力樹脂加 AD275 (5cc+1cc)於 100psi 絕熱測試條件	48
圖 27	環氧壓克力樹脂加 AD275 (5cc+2cc)於 100psi 絕熱測試(溫度對時間)	49
圖 28	環氧壓克力樹脂加 AD275 (5cc+2cc)於 100psi 絕熱測試(壓力對時間)	50
圖 29	環氧壓克力樹脂加 AD275 (5cc+2cc)於 100psi 絕熱測試報告	51
圖 30	環氧壓克力樹脂加 AD275 (5cc+3cc)於 100psi 絕熱測試(溫度對時間)	52
圖 31	環氧壓克力樹脂加 AD275 (5cc+3cc)於 100psi 絕熱測試(壓力對時間)	53
圖 32	環氧壓克力樹脂加 AD275 (5cc+3cc)於 100psi 絕熱測試報告	54
圖 33	環氧壓克力樹脂(廠配)VSP 測試溫度圖.....	55
圖 34	環氧壓克力樹脂(廠配) VSP 測試壓力圖.....	56

表目錄

表 1 2001 年至 2015 年國內外樹脂相關危害事故[16-27].....	12
表 2 環氧壓克力樹脂單體昇溫 1、2、4、6、8°C/min.....	31
表 3 環氧壓克力樹脂加入催化鉻辛酸的脫芳香烴濃縮溶液(AD275)昇溫 4°C/min (第一段波鋒).....	32
表 4 環氧壓克力樹脂加入催化鉻辛酸的脫芳香烴濃縮溶液(AD275)昇溫 4°C/min (第二段波鋒).....	33
表 5 環氧壓克力樹脂(廠配)單體昇溫 1,2,4,6,°C/min.....	34

第一章 計畫概述

第一節 前言

化學品製造時主要危害是化學反應危害，而化學反應危害是由於物質不安定或不可控制的放熱反應(失控反應)，常發生於儲槽和反應性物質的處理、化學反應時、反應產物被純化時[1]。反應因熱造成失控(Runaway)係發生化學災害的重要因素，很多化學品的生產製程是放熱性反應(Exothermic Reaction)，因此都具有熱失控的潛在危害。反應失控通常是指因某種原因，於儲存或蒸餾等製程中產生無法控制熱的狀態，而導致設備破裂、反應內容物噴出甚至爆炸之情形[2]。

樹脂在固化過程中，樹脂轉化率漸增，同時鍵結，反應會伴隨大量反應放熱，而提高材料溫度、加速反應速率。因此，高的放熱溫度有利於樹脂的固化。樹脂因特殊的化學結構，可以作為乳膠漆和膠合劑等材料使用料作，因此被大量應用於日常生活中，近年來隨著化學工業的發展，許多人工合成的樹脂相繼產生，這些聚合物的化學性質及物理性質皆不相同，有時因未完全瞭解其危害特性即用於生產製程，而造成重大意外事故。

目前在市場銷售壓力下，石化產品普遍生命週期短暫，面臨產業世代更新的速度愈來愈快，新一代的生產線使用之物質也愈來愈新且複雜，雖然原料提供廠商提供化學品之安全資料表(SDS)，但有些化學品的危害資訊有欠缺或無法獲得足夠資訊的情形，以致於產業安全衛生管理部門無法完全掌握危害特性，防止事故的發生。

由於有些化學物質未具有完整的危害預防資料，以致於在危害物管理及職業災害防止上形成漏洞，如何評估使用物質之危害，並能確認資料的正確與完整性是極其重要的課題。本研究所探討的樹脂危害是曾於 2012 年 08 月國內某家化工公司，在大陸廠發生環氧壓克力樹脂製程反應階段出現失控反應，當時可能因遭

受雷擊造成停電使冷卻系統失效導致意外事故發生。國內相關事業單位表示，國內大約 3-5 年就會發生環氧壓克力樹脂製程失控反應，慶幸的是反應槽壓力均由安全閥排出，但製程潛在的危害性尚未完全瞭解。

經與該製程操作相關人員討論，發現環氧壓克力樹脂製程反應所添加原物料主要含有壓克力樹脂類，如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等，溶劑大部份為甲苯、乙酸乙酯，當中亦添加起始劑(BPO 或 tBPO)進行混合生產環氧壓克力樹脂。國內目前環氧壓克力樹脂製造工廠有長興化工公司、新力美公司等。長興化工公司之產量為每年 3 至 4 萬噸，而新力美公司之產量為 2 至 3 萬噸。其主要使用壓克力樹脂原料，大多非自行生產(廠外購買)，國內各家製造生產工廠配置比例不盡相同，各廠所用配置樣品其失控反應危害情形目前尚無相關研究報告。

第二節 研究目的

環氧壓克力樹脂製程中，起始劑添加量(環氧樹脂合成配比)的不同、環氧樹脂與丙烯酸混合比例不同或冷卻效率不同，不時會有放熱過高或反應速率過快等問題，潛在危害目前依然存在。且其正常反應溫度應約為 85°C，如果溫度未控制好容易上升至超過 90°C，進而可能導致溫度失控危害。本計畫主要探討環氧壓克力樹脂反應之反應放熱特性，俾使相關工作人員瞭解此製程之潛在危害。

第三節 工作項目

本計畫之工作項目如下：

- 一、環氧壓克力樹脂職災案例蒐集。
- 二、環氧壓克力樹脂反應危害性相關文獻蒐集與彙整。
- 三、環氧丙烯酸酯反應放熱影響評估

(一)催化劑之種類與使用量之影響

(二)反應升溫速度之影響

(三)確認實驗結果之再現性。

四、編撰環氧丙烯酸樹脂反應危害預防注意事項。

第二章 文獻回顧

第一節 英美國家製程安全管理發展趨勢

一、英國

英國重大意外危害控制法案(Control of Major Accident Hazards Regulations, COMAH)要求具有高風險的事業單位須實施製程安全管理系統。自從 2005 年 3 月 23 日英國石油公司(BP)在美國德州 Texas City 煉油廠爆炸造成 15 人死亡,超過 170 人受傷,以及 2005 年 12 月 10 日在英國 Buncefield 油庫爆炸事故發生後,英國安全衛生署(HSE)即持續要求英國製程產業致力於實施製程安全管理以及在其組織內之執行績效。美國化學安全及危害調查委員會(Cheical Safety and Hazard Investigation Board, CSB)針對 Texas City 煉油廠爆炸案,在 2007 年 1 月提出調查報告,這份報告將製程安全管理推至產業的焦點,並且也揭露英國石油公司對製程安全管理了解不足及高階主管未善盡責任的重大缺失。

2007 年 9 月成立製程安全領導小組,做為業界、工會,和重大意外危害控制法案主管機關之間的交流平台,共同對改善工業的安全提出建議與實務做法。小組成員包含相關產業協會、主管機關及工會的資深代表,擬提升石化及化學工業的製程安全領導人的能力,同時也是回應了 CSB 報告的評論。

2008 年 4 月,HSE 針對製程安全管理主題舉辦了「從上層領導起」研討會,化學工業協會(Cheical Industries Association, CIA)也在同年出版了製程安全管理指引,英國石油工業協會(UK Petroleum Industries Association, UKPIA)則啟動了製程安全領導承諾,並獲得所有大型石油公司的簽署承諾。

2010 年英國化學工業協會和製程產業國家技術學院(National Skills Academy for the Process Industry)首先找出其會員及客戶之各階層員工,對製

程安全管理教育訓練課程的需求。接著，安全衛生署和民間組織(製程產業國家技術學院、化學工程師協會、化學工業協會、英國石油工業協會、工會等)共同於當年 11 月正式展開製程安全管理專案，並成立製程安全管理專案委員會，委員會包含前述這些主要利害相關者以及熟知製程安全管理的業者。該專案致力於建立製程安全管理訓練的標準，所有訓練教材及講師必須經過製程產業國家技術學院以及委員會下的專家小組之認可後，才可開班授課。在當時，製程安全管理的課程主要是提供給製程安全管理專責人員，很少提供給資深執行長、經理人和操作人員，對於非製程安全專業人員的一般性基礎認知課程則更少；該專案至今已提出「高階主管製程安全領導」、「製程安全管理基礎」、「製程安全運作」等課程標準。

在 2012 年，製程安全管理專案委員會研擬並公布「英國製程安全管理技能發展策略 2012-2014」，目標是：到 2014 年底時，在重大意外危害控制法案列管的製程場所中，有 50% 的事業單位已經參與符合訓練標準的製程安全管理體認訓練課程。不論是採用外聘講課或公司內部自辦，期望有良好的程序，使工作場所的操作人員均能接受製程安全管理體認訓練。

在 2015 年 1 月 21 日舉辦「製程安全管理高峰會」，之後修正了發展策略並提出「製程安全管理能力需求發展策略 2015-2018」。新的策略將製程安全管理擴展到 COMAH 法案未涵蓋的事業單位，藉著由歷年所獲得的教訓及重大意外所發展出的高品質訓練，在其他產業和小型企業中創造一個好的製程安全文化。策略目標是為高階執行長、管理人、操作員、技術人員等建立製程安全管理訓練標準，以做為高風險事業單位的製程安全體認訓練的基準，期望相關事業單位因對製程安全管理體認的提升，能有助於改善製程安全績效並建立更好的製程安全文化，這也同時符合了安全衛生署在現階段的策略。

二、美國

美國職業安全衛生署(OSHA)自 1992 年針對高危害性化學品頒布「製程安全管理」法規(29 CFR 1910.119)，我國也參考該法規並於 83 年頒布「危險性工作場所審查及檢查辦法」，該法實施超過 20 年，化學工廠重大災害仍時有所聞，對於製程安全管理的落實還有許多改進的空間。

2013 年 4 月 17 日，美國德州韋斯特鎮一家化學肥料工廠發生爆炸，造成 15 人死亡，超過 160 人受傷，大量民房被毀壞，爆炸產生的有毒煙霧，使當地部分居民被迫撤離。經調查發現爆炸是由於硝酸銨的存放不當所致。

因應這起事件，美國總統歐巴馬於 2013 年 8 月 1 日發佈行政命令 13650—「改善化工設施安全」(Improving Chemical Facility Safety and Security)，要求國土安全部、勞動部以及環境保護署三個部門共同組成化工設施安全工作小組密切合作，提高國家化工設施的安全。過去兩年中，此工作小組在改善社區規劃和防範、加強聯邦機構和州與地方的合作夥伴的操作協調、改善資訊分享與管理、修訂政策法規、合併利益相關者的回饋和開發最佳實務做法等方面有些進展。OSHA 承諾的一個行動就是成立一個化學肥料工業的聯盟，應急應變組織以及其他聯邦機構發展好的方法來發展硝酸銨的最佳安全操作。

工作小組體認到利益相關者對於管理和減輕化學設備潛在危害的風險是很重要的，故致力推廣並幫助利益相關者瞭解成功案例和最佳實務，推廣至各級政府單位、雇主、運營商、產業協會、勞工組織，以及受到化學工廠影響的社區。工作小組於 2014 年向歐巴馬總統提交「改善化工設施安全的行動—共同承諾」報告，後又採取了一些新的措施和行動，包括：根據「應急計畫和社區知情權法案」相關規定、開發網路培訓模組、建立聯邦工作小組機制、提高各機構之間的溝通和協調、在 10 個聯邦地區建立地區工作組、將化學設施安全資料合併到環保署的設施註冊服務、重新發行「化學諮詢：安全存儲、處理和管理硝酸銨」手冊，收集利益相關者的意見和問題，以及

硝酸銨的最新安全實務等。

針對製程安全管理法規的修訂，OSHA 於 2013 年 12 月 9 日，廣徵各界修正建議(Request for information)，意見徵求至 2014 年 3 月 10 日為止，OSHA 需整理各方的意見再研擬修正草案，至目前為止尚未有更新的訊息。但有關製程安全管理標準，OSHA 已提出一些新的政策及指引如下：

- (一) 執行爆炸性物質標準(Explosives and Blasting Agents Standard)的地區行政機關的指引。OSHA 同時正在建立區域及地方的專案計畫，使能更有效地執行標準以安全儲存硝酸銨。
- (二) 針對製程安全管理標準附錄 A 所列的化學物質中未說明濃度者，提出新的政策以釐清說明。附錄 A 中列出 137 項化學品，其中僅 11 項有列最低濃度，其他 126 項未提到濃度。OSHA 最初在 1992 及 1993 年 4 月的說明文件中表示，未標示濃度者均以純物質來檢視恕限值，至 1993 年 6 月修正為未標示濃度者可用商業級的濃度來檢視，但是採用商業級的濃度也仍有爭議，因為雇主需知道該化學品在商業上可獲得的最高濃度，而有時這樣的判斷是有困難的。因此，OSHA 採用環保署的「百分之一測試」原則來認定化學品是否超過附錄 A 之恕限值。製程中的每一項化學品如屬附錄 A 有濃度要求且超過該濃度限制者，雇主需計算其總重量；如屬附錄 A 無濃度要求但達到 1% 者，則需計算其總重量。
- (三) 定義「公認及被普遍接受的良好的工程實務」(Recognized and Generally Accepted Good Engineering Practice, RAGAGEP)。OSHA 於 2015 年 6 月 5 日針對區域行政人員及州計畫執行者提出備忘錄，用以做為執行製程安全管理標準中 RAGAGEP 的指引；在執行石油煉製製程安全管理國家專案計畫等作業時，需要 RAGAGEP 的指引。

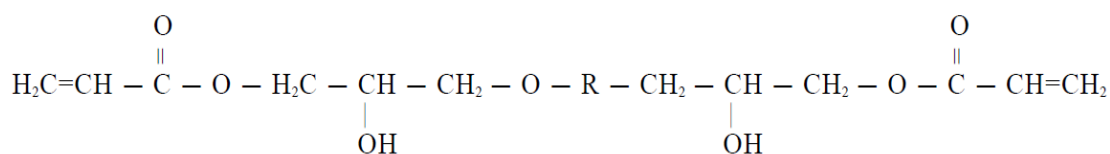
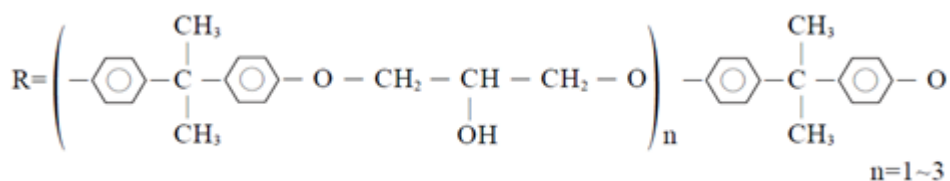
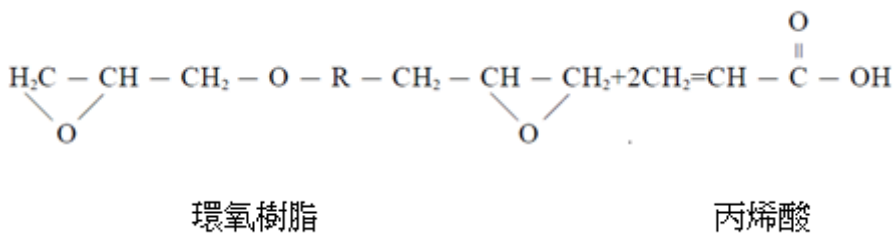
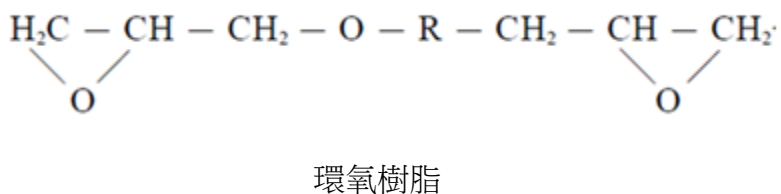
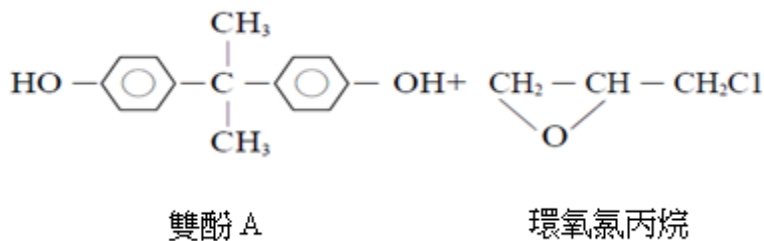
(四) 提出備忘錄以修正製程安全管理標準排除零售業的說明。製程安全管理標準排除零售企業，但未定義何謂零售企業。該標準的前言有說明採用排除原則是因為在這一類場所所使用的危害物質僅為少量的包裝、容器等，其風險遠小於其他可能有化學品大量洩漏的工作場所，並舉加油站為例。但此說明與該標準的預防目的不一致，且將德州韋斯特化學肥料工廠排除在 OSHA 依據製程安全管理標準的監督之外。因此新的說明文件定義了所謂零售企業，同時也符合經濟部的零售業定義。OSHA 估計這個新的解釋將會影響 4,800 個企業。

(五) OSHA 對於排除零售業的修正提出常見問答集(Frequently Asked Questions, FAQ)。

第二節 環氧壓克力樹脂相關文獻回顧

環氧樹脂(Epoxy Resin)，又稱作人工樹脂、人造樹脂、樹脂膠等。是一種重要的熱固性塑料。其中環氧壓克力樹脂是由含環氧基化合物與丙烯酸(Acrylic acid)反應而成，此預聚合體具有環氧樹脂之特性，柔軟性與硬度兼具、耐熱性、耐藥品性佳，硬化速度快且對皮膚刺激性低，因此被廣泛用於：塗料及黏合劑、模鑄各種電子器件、集成電路封裝材料和電路板、製造工業零件玻璃鋼製品等、鋁罐內層(尤其是酸性的食品或飲料)，以及土木建築結構物補強，可與碳纖維或玻璃纖維搭配使用成為具有極高抗拉強度的補強材料。目前全球環氧樹脂之供應廠商主要來自於瑞士汽巴嘉基公司(Ciba Geigy)、陶氏化學公司(Dow chemical)及殼牌(Shell)公司等三家；國內環氧壓克力樹脂產量亦相當大，長春和聯成生產環氧樹脂，而長春、新力美(2-3 萬噸/年)、國精、長興 (3-4 萬噸/年) 製造環氧壓克力樹脂[3-4]。

環氧壓克力樹脂(Epoxy acrylate resin) 之合成，係將雙酚-A (Bisphenol-A)與環氧氯丙烷(Epichlorohydrin)依比例在觸媒催化下合成雙酚 A 型環氧樹脂後，經減壓蒸餾純化，再與丙烯酸依比例混合，之後以水洗去除殘留之丙烯酸，再次以減壓蒸餾去除水分，即得環氧壓克力樹脂(如下方程式所示:) [5-6]。



環氧壓克力樹脂

反應物中的丙烯酸，是一種有機化合物，又稱敗脂酸、乙烯基甲酸等。化學式： $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ ，是最簡單的不飽和羧酸，由一個乙烯基和一個羧基組成。純的丙烯

酸是無色透明液體，帶有特殊的刺激性氣味。它可與水、醇、醚和氯仿互溶，可由丙烯經氧化等方法製造。其有較強的腐蝕性，中等毒性，其水溶液或高濃度蒸氣會刺激皮膚和黏膜。丙烯酸可發生羧酸的特殊反應，與醇反應也可得到相應的酯類。最常見的丙烯酸酯包括丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸-2-乙基己酯。主要用於樹脂製造、合成橡膠乳液製造等領域[7]。

環氧樹脂自 1946 年商品化後，已被廣泛的應用於塗佈材料、電絕緣材料、接著劑、土木建築材料、積層材料和電子元件封裝材料等方面[8]，特別在高性能複合材料基材之應用上以環氧樹脂為主流[9]。其原因除了它的性質及接著性佳，其硬化後也具有良好的物理、機械及電學性質，但傳統的硬化方法需要的時間很長，不但費時且不利於加工，因為環氧樹脂本身沒有 C=C 雙鍵，無法使用光硬化法製備環氧樹脂硬化物。所以必需加入丙烯酸，利用丙烯酸的羧基 COO—攻擊環氧樹脂的環氧基，使環氧樹脂開環而形成側邊具有 OH 基、末端帶有 C=C 雙鍵的環氧丙烯酸酯 (epoxy acrylate)，進而可以利用紫外光硬化法製備硬化物 [10-11]。

華南理工大學以環氧樹脂為基礎樹脂、丙烯酸為改性劑，合成溶劑型環氧丙烯酸壓克力樹脂，探討其合成製程條件(反應溫度、反應時間、催化劑和阻聚劑用量對丙烯酸轉化率的影響。研究發現影響合成溶劑型環氧丙烯酸壓克力樹脂的主要影響因素順序為: 反應時間>反應溫度>催化劑用量> 阻聚劑用量，組成合成溶劑型環氧丙烯酸壓克力樹脂最佳製程條件為:反應溫度 95°C，反應時間 4.5hr，催化劑和阻聚劑的用量分別為 1.5%和 0.075%[12]。

侯光宇等學者利用環氧有機矽油改性丙烯酸樹脂，此樹脂是在環氧樹脂分子鏈的兩端引入丙烯酸不飽和雙鍵，然後與其它單體共聚而製得的一種改性樹脂，改性後的樹脂能兼具環氧樹脂和丙烯酸樹脂優點，其綜合性能優於單一的樹脂。由於這種樹脂是溶劑型的，傳統上一直是以二甲苯為主要溶劑，對環境有比較嚴

重的污染。隨著人們對環保要求的提高，以無毒或低毒溶劑取代二甲苯等有機溶劑是很有必要的[13]。

學者周孫進研究發現環氧改性丙烯酸樹脂的反應為放熱反應，反應溫度對聚合反應速度影響很大。升高溫度可加快反應速度，並且反應溫度越高，反應時間就越短，但是過高的反應溫度容易引起局部聚合，致使產物的粘度增大並影響產物的色澤及性能，甚至會爆聚交聯。升高溫度可加快反應速度，溫度在 90°C 時反應緩慢，120°C 爆聚交聯，較佳的反應條件是反應溫度 105°C、反應時間 3h[14]。

學者王艷以環氧樹脂和丙烯酸為原料的酯化反應，合成了紫外光固化的環氧丙烯酸樹脂，在反應的初始階段，轉化率隨時間增加增長很快，150 min 後，增加趨勢減緩；110°C 反應進行 90min，反應程度已接近 90%，而在 95°C 下反應近 180 min 才達到 83% 的程度。由此可見，反應溫度對反應速率起決定性的影響因素，因為反應溫度的升高，使得高於活化能的分子增多，因而活性分子的數量增多，反應速率加快。但是溫度過高，能量消耗就大，且會使其他的副反應程度也增加。因此，反應溫度控制在 110°C 較為適宜[15]。

文獻中多為環氧樹脂、丙烯酸樹脂的相關研究，而有關環氧壓克力樹脂的研究多為研究材料性質，或是做合成試驗，記錄其應用方面特性的實驗，較少去分析其化學反應中有可能產生的熱危害，所以本研究透過 DSC 實驗瞭解環氧壓克力樹脂的反應失控溫度與其放熱量，並測試催化劑添加量的多寡是否會影響環氧壓克力樹脂反應的危害性。

另一方面，隨著樹脂類相關研究的活躍連帶刺激製造端的蓬勃發展，相關的職災卻也是層出不窮。本研究所蒐集的職災案例 (2001 年至 2015 年) 列示如表 1，其中，以 2001 年發生於新竹縣湖口鄉的福國化工廠爆炸案最為嚴重。起因疑似於六噸反應槽操作時，聚合放熱反應溫度失控，造成大量物質外洩，可燃性蒸汽佈滿整個廠房，遇到火源而起火爆炸，之後又引燃數座反應槽或儲槽而連續發生數度爆炸。此事件突顯出工廠對於失控反應之預防與緊急應變措施上之不足。據

稱此六噸反應槽內當天所添加的化學品可能有大量之甲醇(Methanol)與丙烯酸甲脂(MA)，另外加有中量的異丙醇(IPA)與甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸(AA)，少量的丙烯腈(AN)及微量的過氧化二苯甲醯(BPO)等。原本製程反應控制溫度為 60°C 左右，但據稱當天反應失控時，溫度一度上升至 80 - 90°C，隨後即引起爆炸及火災。

此事故中，由於反應物中如 MA、AA 與 MAA 等均為丙烯酸系列物質，當遇到過氧化物、強酸、強鹼、或是鐵離子，均可能引發快速聚合，而放出大量熱量。而 BPO 為過氧化物，加熱到高於 75°C 時會發生熱分解反應，亦可能放出大量熱量。因此引發此次反應失控意外的可能原因，推斷有下列幾種可能：1.冷卻器失誤，致冷卻能力不足，溶劑不斷被蒸發逸出，致使反應物濃度增大、加速反應速度造成溫度升高，最終導致劇烈反應而失控。2.反應物被污染，物料不慎受酸、鹼或鐵離子等催化性物質影響而未獲察覺，導致丙烯酸等反應物單體進行劇烈的聚合反應以致失控。3.進料次序或是加料量錯誤，丙烯酸等反應物單體與 BPO 進行劇烈的聚合反應導致失控。4.反應器本質較安全設計不足與製程反應操作條件選擇失當，設計上可能因為從反應操作溫度異常上升到達到最大反應速率之時間太短，由於錯失了應變的臨界時機，致使緊急應變時間不足，且反應器之緊急洩放安全裝置設計不良或操作失靈或甚至無此裝置，此一裝置應於反應容器壓力超過安全界限時作動，其功能應足以有效收集反應容器內過壓之可燃性與毒性物質，使之不致外洩。此次事故發生時，緊急洩放裝置顯然並未發生功效，因此導致大量可燃蒸汽外洩，充滿於整個廠房造成蒸汽爆炸的嚴重後果。

樹脂類工廠的事故案例層出不窮，除了其使用量大、儲存管理不當等原因，其潛在反應熱危害更不容小覷，因此本研究將以熱分析方式，探討樹脂反應所產生之熱危害。

表 1 2001 年至 2015 年國內外樹脂相關危害事故[16-27]

時間	地點	物質種類	傷亡
----	----	------	----

2015/05/25	中國-江西贛州 泰普化學	砵烯樹脂生產線反應 釜過熱著火	--
2014/05/31	中國-雲南	丙烯酸、醋酸	9 傷
2014/01/09	日本-三重縣 三菱原料	矽氧樹脂	5 死 16 傷
2012/09/29	日本-兵庫縣	反應異常引發火災 後，丙烯酸儲槽爆炸	1 死 30 多人傷
2012/07/04	中國-昆明	環氧樹脂燃燒	--
2012/06/06	中國-泉州 樹脂廠	乙酸丁酯火災	--
2012/05/18	台灣-彰化 策新化工	甲苯+硫酸反應失控	2 死 12 傷
2012/10/29	美國- Deer Park	丙烯酸酯化工廠生產 裝置起火	--
2010/02/07	中國-廣東 南沙黃閣鎮	丙烯酸酯洩漏事故	數千名村民緊急 疏散
2008/06/04	台灣-台中 樹脂工廠	樹脂	--
2007/05/29	台灣-台北土城	合成樹脂及甲苯火災	--
2001/05/18	台灣-新竹 福國化工	丙烯酸系列物質	1 死 112 傷

第三章 研究方法

第一節 研究進行方式

一、熱分析技術

本研究針對環氧壓克力樹脂進行熱分析實驗，採用微差掃描熱卡計(DSC)進行測試，取得基礎反應參數後使用絕熱測試儀器(ARSST)對物質進行昇溫昇壓的測試，最後使用 VSP2 做絕熱昇溫實驗對物質熱特性進行熱譜圖比對。

二、現場訪視

訪視一家環氧壓克力樹脂製造廠，瞭解環氧壓克力樹脂製程、使用量、應變情形、操作條件等現況，以掌握實況，規劃實驗項目。

第二節 實驗設備

一、微差掃描熱卡計(DSC)

本研究採用美國 TA 儀器公司製造的 DSC(型號：TA Q20)，其操作溫度範圍由 0°C 至 725°C，昇溫速率可由 0.01°C/min 至 100°C/min，偵測靈敏度為 1.0 uW。盛載樣品的坩鍋採用耐高壓材質，可耐壓 10 MPa，用以將高放熱性樣品完全封住，量取精確放熱量。本研究所用的 DSC 以熱流式(Heat-flux)為主，利用爐體加熱器產生的熱量流入樣品及參考坩鍋內，以維持兩坩鍋的溫度差(ΔT)為零。所得熱譜為熱流功率對時間（或溫度）圖，加以積分則可求得焓變化。

二、尖端反應系統絕熱測試設備 (Advanced Reactive System Screening Tool, ARSST)

此為美國 Fauske & Associates, Inc. (FAI) 公司發展經 DIERS (Design Institute

for Emergency Relief Systems) 認可使用的儀器。樣品量最大至 16ml，操作溫度範圍由 -50°C 至 700°C ，偵測靈敏度為 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。常用的測試容器之材質有玻璃，鈦或 Hastelloy 合金及不銹鋼。可準確測得昇壓與昇溫速率。

三、緊急排放處理儀 (Vent Sizing Package 2, VSP2)

此為美國 Fauske & Associates, Inc. (FAI)公司發展經 DIERS (Design Institute for Emergency Relief Systems)認可使用的儀器。其操作溫度範圍由室溫至 400°C ，偵測靈敏度為 $0.05^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。常用的測試容器之材質有 Hastelloy C 及 316 不銹鋼。在一般操作下，VSP2 會依設定時程自動重複加熱—等待—搜尋(Heat-Wait-Search)之循環動作。在加熱狀態時，外套層(Jacket)之加熱器依據反應器與卡計間之溫度差(ΔT)來加熱卡計，以維持卡計絕熱狀態，而等待狀態可使熱量傳遞更為均勻，於搜尋狀態下，若反應器平均溫度改變速率大於所設定之靈敏度(通常為 $0.05^{\circ}\text{C}/\text{min}$)，則進入放熱狀態，VSP2 會由外套層加熱器保持卡計之絕熱狀態，並記錄反應之溫度及壓力數據。

第三節 環氧丙烯酸樹脂反應實驗規劃

一、藥品

(一)原料 1：丙烯酸，原料 2：環氧樹脂。

(二)催化劑 1：三苯基磷(TPP)，催化劑 2：鉻辛酸的脫芳香烴濃縮溶液。

二、實驗規劃

(一)進行環氧壓克力樹脂反應，依照廠商建議之方法，取一當量環氧樹脂混合一當量丙烯酸充分攪拌過後(下簡稱測試樣品)，取 3mg 進行 DSC 實驗，測試昇溫速率 $1,2,4,6,8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 等五組實驗，取得其熱譜圖並加以分

析昇溫速度對反應放熱的影響，並取得放熱反應的溫度值，將有利規劃 ARSST 實驗。

(二)(廠配):由國內一家製造廠協助配置上項混合物供實驗用，取 3mg 進行 DSC 實驗，實驗測試昇溫速率 1,2,4,6°C/min 四組實驗。

(三)為測試催化劑種類與使用量的影響，取兩種催化劑，分別加入 0.5mg、1mg、1.5mg，做 DSC 在昇溫 4°C/min 的實驗，比較催化劑用量對於反應失控是否會有直接的影響與影響的嚴重度。

(四)進行 ARSST 實驗：取環氧壓克力樹脂約 5c.c 進行絕熱反應測試其絕熱狀態下昇溫昇壓情形。

1.取測試樣品 5c.c 混和 2c.c 催化劑三苯基磷(TPP)進行絕熱反應測試。

2.取測試樣品 5c.c 混和 2c.c 催化劑鉻辛酸的脫芳香烴濃縮溶液進行絕熱反應測試。(流程圖見圖 1)

三、實驗數據確認

(一)比較 DSC 熱譜圖與 ARSST 熱譜圖，分析實驗數據的差異性，與反應失控溫度的變化與當時壓力的變化。

(二)VSP2 實驗：取測試樣品約 15ml，進行熱分析瞭解放熱行為(流程圖見圖 2-4)。

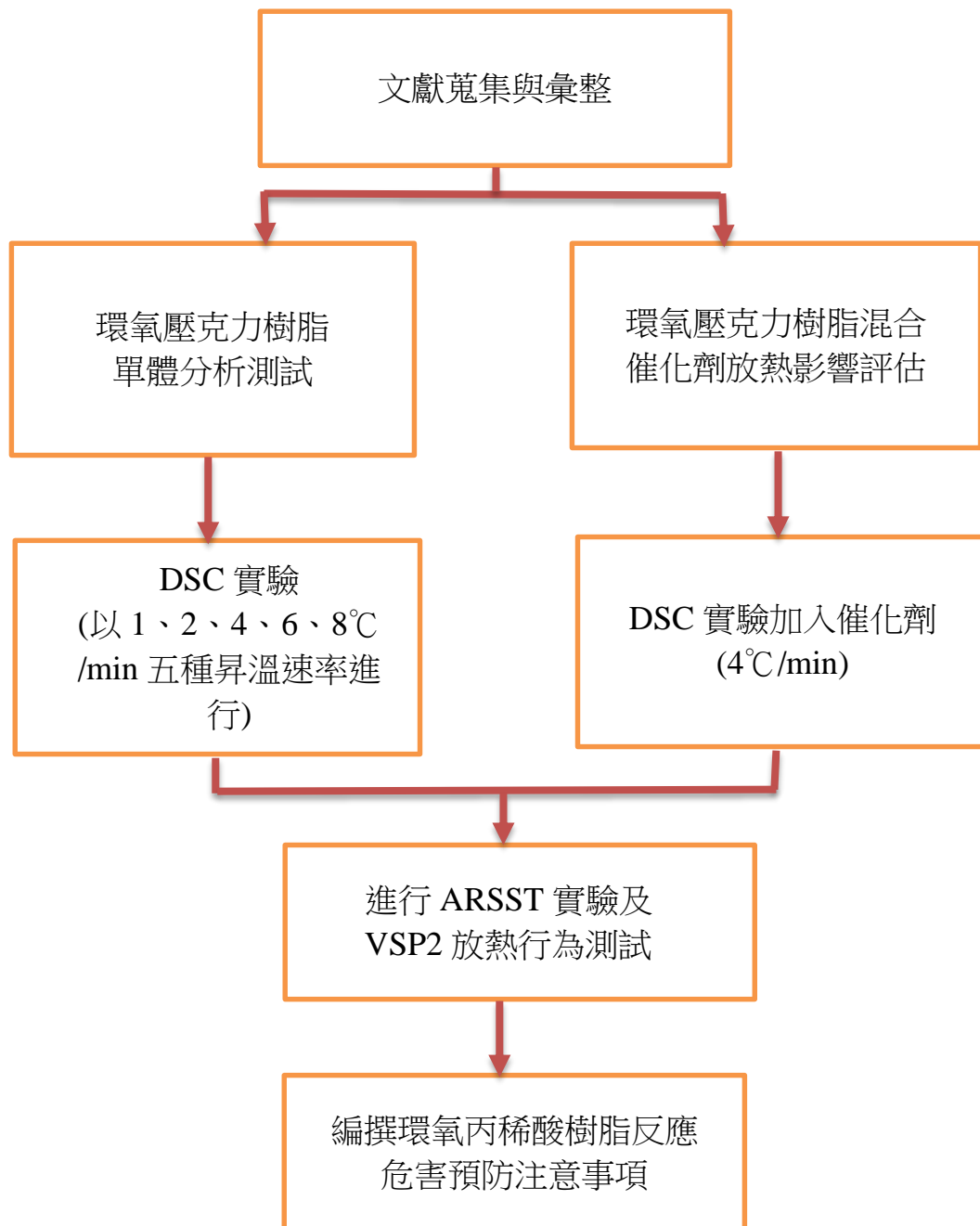


圖 1 研究流程圖

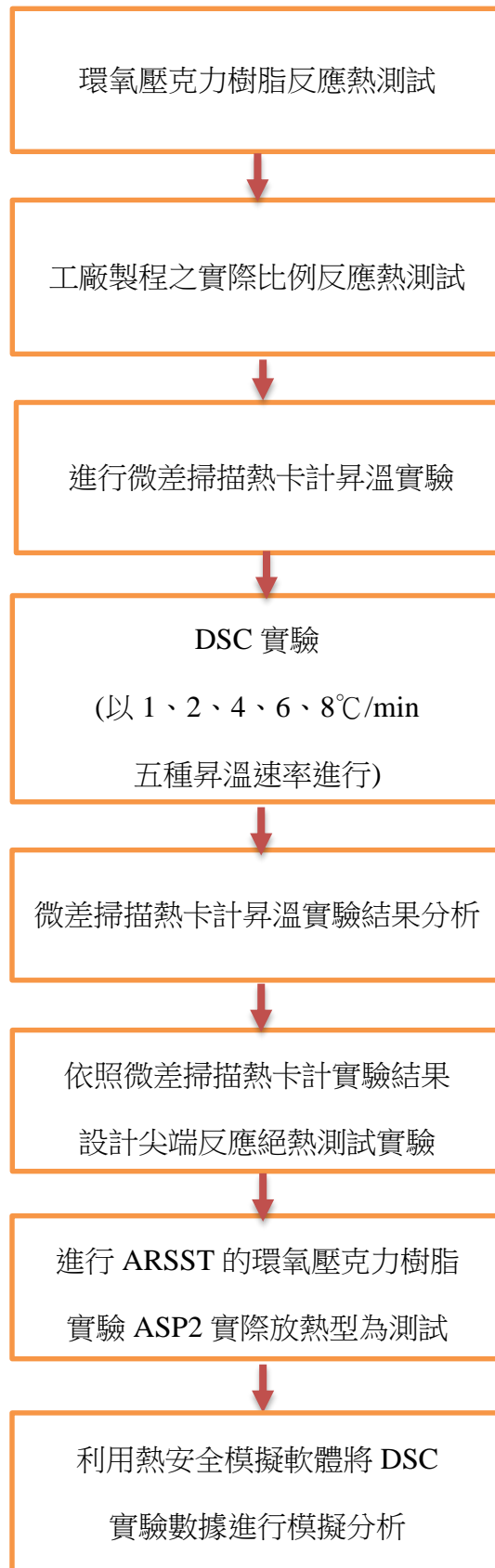


圖 2 實驗設計圖(一)

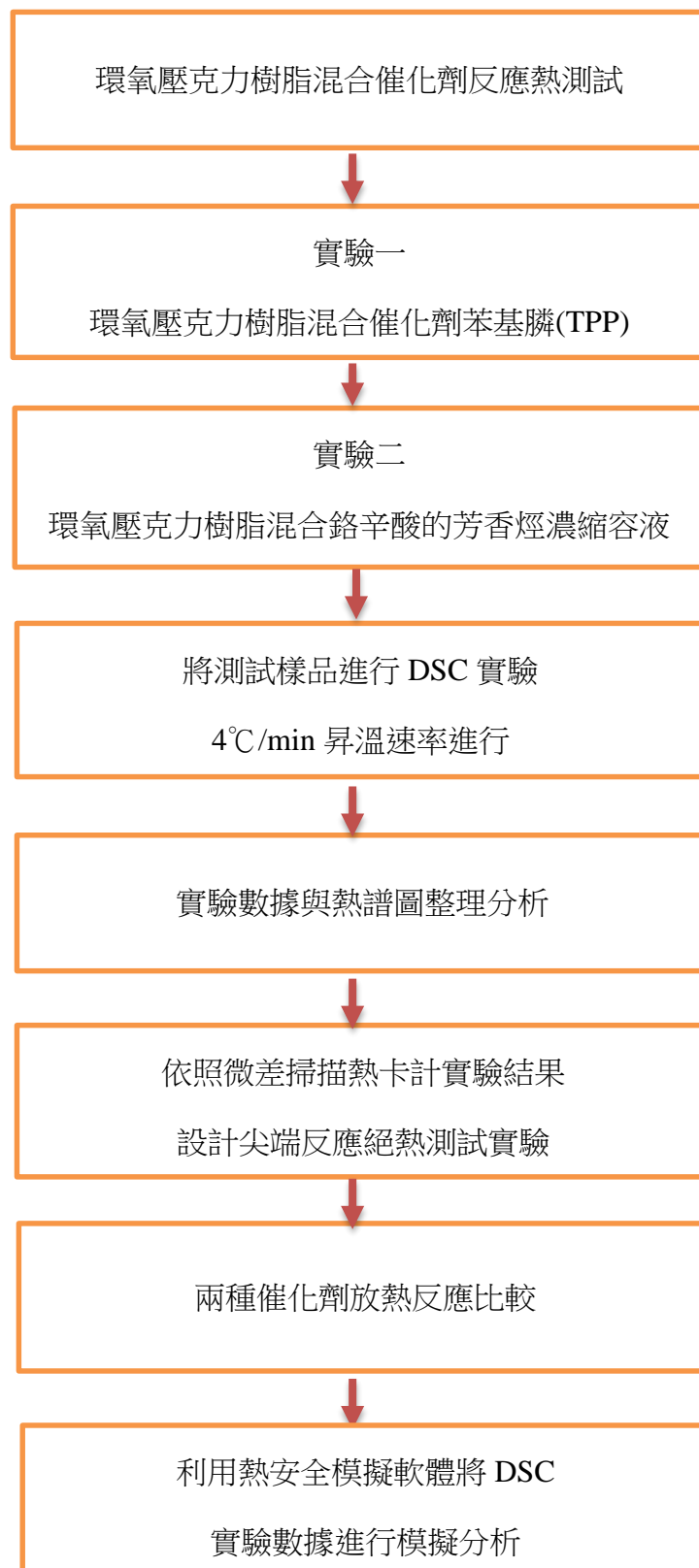


圖 3 實驗設計圖(二)

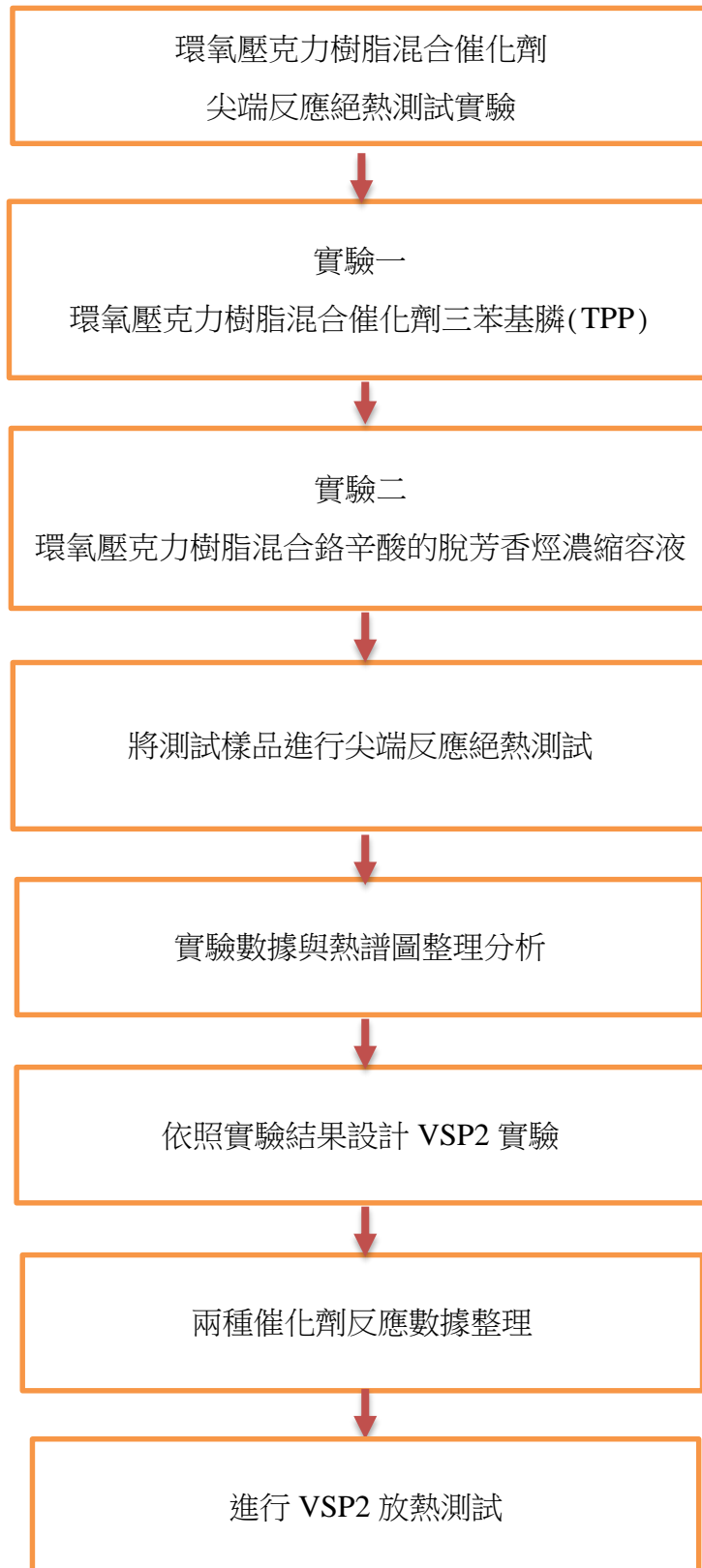


圖 4 實驗設計圖(三)

第四章 實驗結果與討論

圖 5 以及表 2 顯示環氧壓克力樹脂單體在昇溫速率為 1、2、4、6、8°C/min 時有兩段放熱波峰，前段放熱起始溫度為 103.0°C–201.0°C，放熱量為 335.5J/g–821.1J/g，放熱量超過 250J/g，需進行絕熱卡計或 ASTM 的 confinement test。

圖 6 為環氧壓克力樹脂原料混合樣品中加入催化劑 TPP 之實驗結果，圖中有兩段放熱波峰，前段放熱起始溫度為 74.24°C–80.91°C，後段放熱起始溫度為 154.36°C–169.41°C，前段放熱量為 67.49J/g–107.3J/g，後段放熱量為 11.02J/g–34.47J/g，放熱起始溫度較單體放熱起始溫度提前，所以加入催化劑將會使反應提前。

圖 7 及表 3 表 4 為環氧壓克力樹脂加入催化劑鉻辛酸的脫芳香烴濃縮溶液(AD275)在昇溫 4°C/min(第一段波峰)的實驗結果，圖中有兩段放熱波峰，前段放熱起始溫度為 58.03°C–59.42°C，後段放熱起始溫度為 177.08°C–181.32°C，前段放熱量為 119.8J/g–144.4J/g，後段放熱量為 33.83J/g–51.75J/g，前段放熱起始溫度較加入 TPP 的起始溫度更靠前，此實驗結果顯示不同催化劑將導致反應起始溫度變化。

圖 8 為環氧壓克力樹脂單體與樹脂添加催化劑昇溫熱測試 4°C/min 比較圖，圖 9、10 為環氧壓克力樹脂單體測試再現性實驗，圖 11 為工廠配置之環氧壓克力樹脂熱譜圖，放熱起始溫度為 195.0°C–217.7°C 之間，放熱量為 328.4J/g–525.3J/g。圖 12 及表 5 為環氧壓克力樹脂(廠配)單體在昇溫 1,2,4,6,°C/min 之實驗再現圖，再現性佳。

圖 13 為環氧壓克力樹脂加入催化劑鉻辛酸的脫芳香烴濃縮溶液(AD275)在昇溫 4°C/min，(第一段波峰)熱生成焓與時間關係圖，圖 14 為熱生成焓速率與時間關係圖，圖 15 為環氧壓克力樹脂+AD275 到達最大反應所需時間關係圖，圖 16 為溫度與存放時間關係圖。

圖 17 為環氧壓克力樹脂(廠配)在昇溫 1,2,4,6°C/min 之熱生成焓與時間關係圖，圖 18 為環氧壓克力樹脂(廠配)在昇溫 1,2,4,6°C/min 之熱生成焓速率與時間關係圖，圖 19 為環氧壓克力樹脂(廠配) 到達最大反應所需時間，圖 20 為環氧壓克力樹脂(廠配)溫度與存放時間關係圖。

圖 21、22 顯示環氧壓克力樹脂皆於 50psi 環境下進行絕熱測試(ARSST test)，實驗中發現並無明顯放熱，但是發現大約 90°C 時有一昇溫波峰，最大昇溫速率約為 2.9 °C/min。圖 23 為測試報告。圖 24、25 為環氧壓克力樹脂 5cc 加入 1cc 鉻辛酸的脫芳香烴濃縮溶液，初步實驗設定加熱至 50°C，並無明顯放熱，但是第二階段加熱至 70°C 等待蒐尋 3 分鐘期間有一放熱波峰(最大昇溫速率 15.1°C/min)，第三階段實驗設定升溫至 90°C 時，於等待與蒐尋階段有一放熱波峰(最大昇溫速率 5.1°C/min)。圖 26 為測試報告。圖 27、28 發現加入 2cc 鉻辛酸的脫芳香烴濃縮溶液時，第一階段加熱至 50°C，溫度並未於 50°C 停止，而直接升溫至 55.02°C。圖 30、31 為加入 3cc 的 AD275，也發生類似圖 27、28 情形。

圖 33、34 為 VSP2 測試圖，實驗溫度增至 160°C 都未發生失控反應。

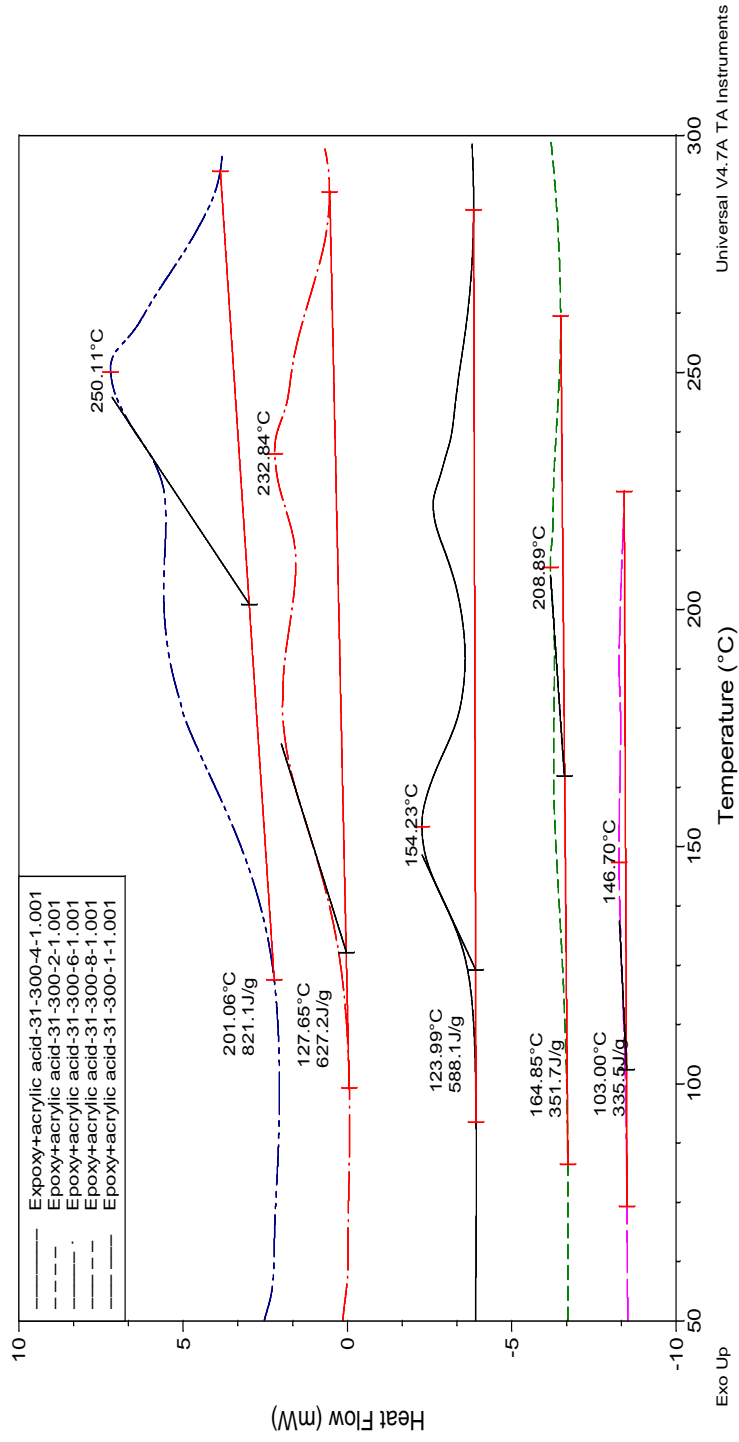


圖 5 環氧壓克力樹脂昇溫熱測試 1、2、4、6、8 °C/min

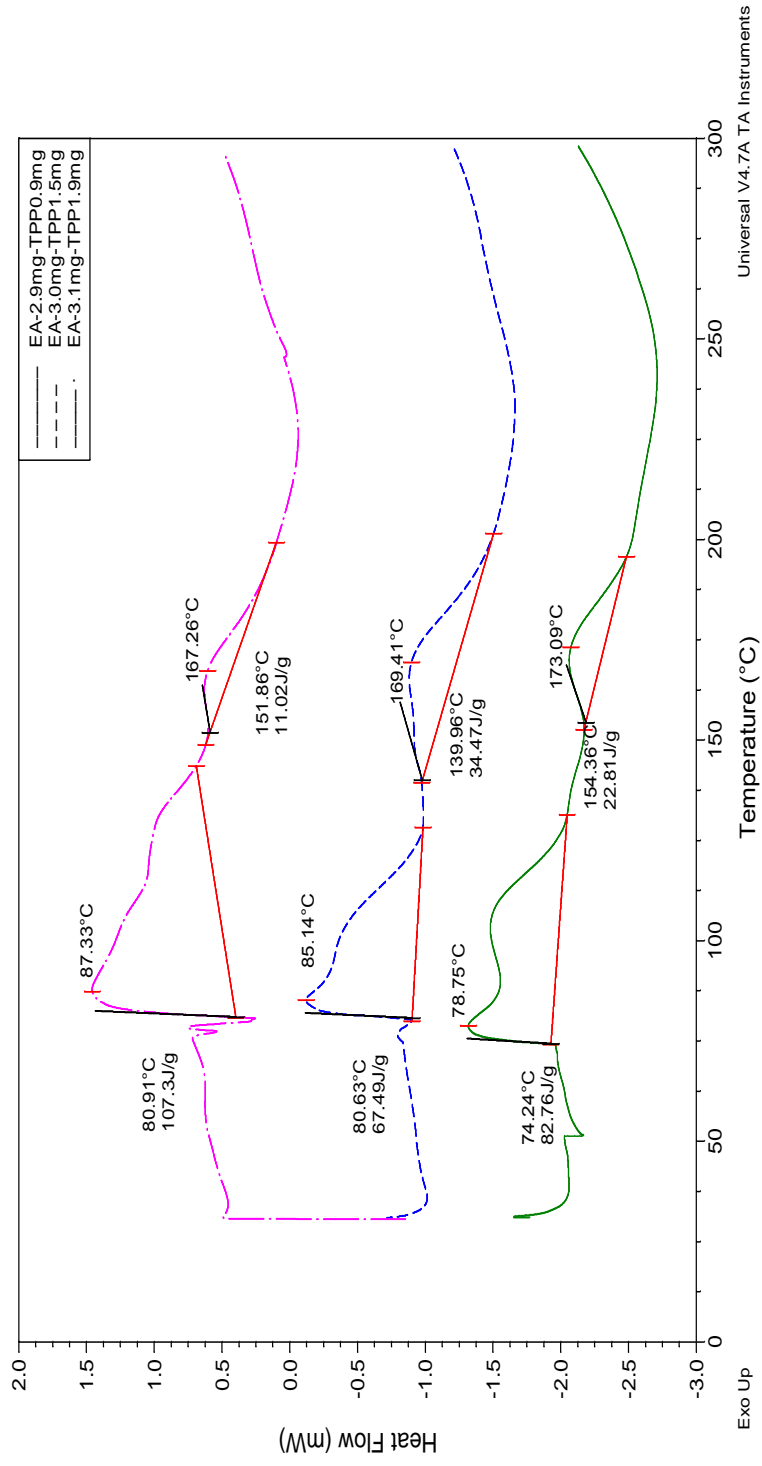


圖 6 環氧(壓克力樹脂+三苯基膦(TPP)昇溫熱測試 4 °C/min

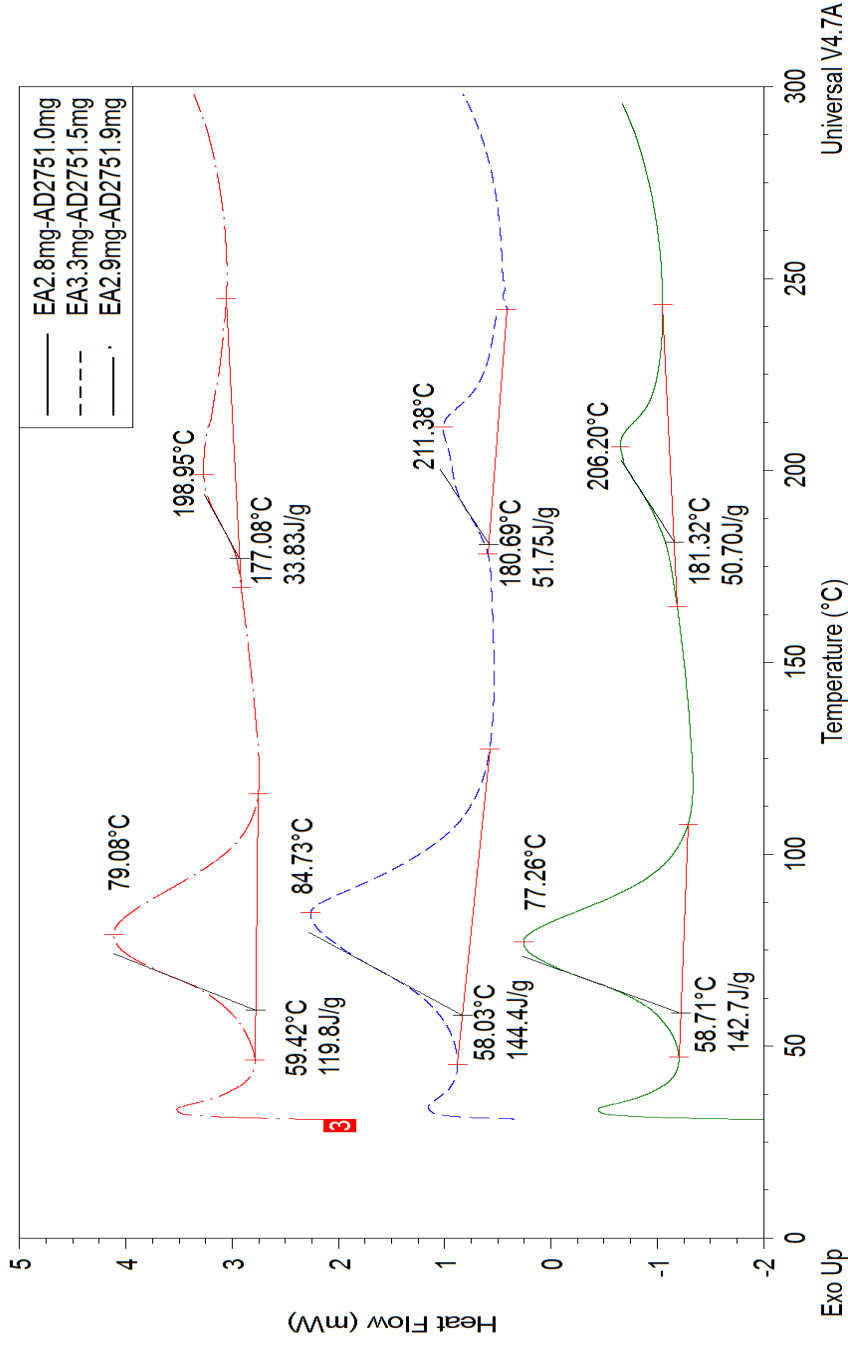


圖 7 環氧樹脂混和鎢辛酸的脫芳香煙濃縮溶液昇溫熱測試 4 °C/min

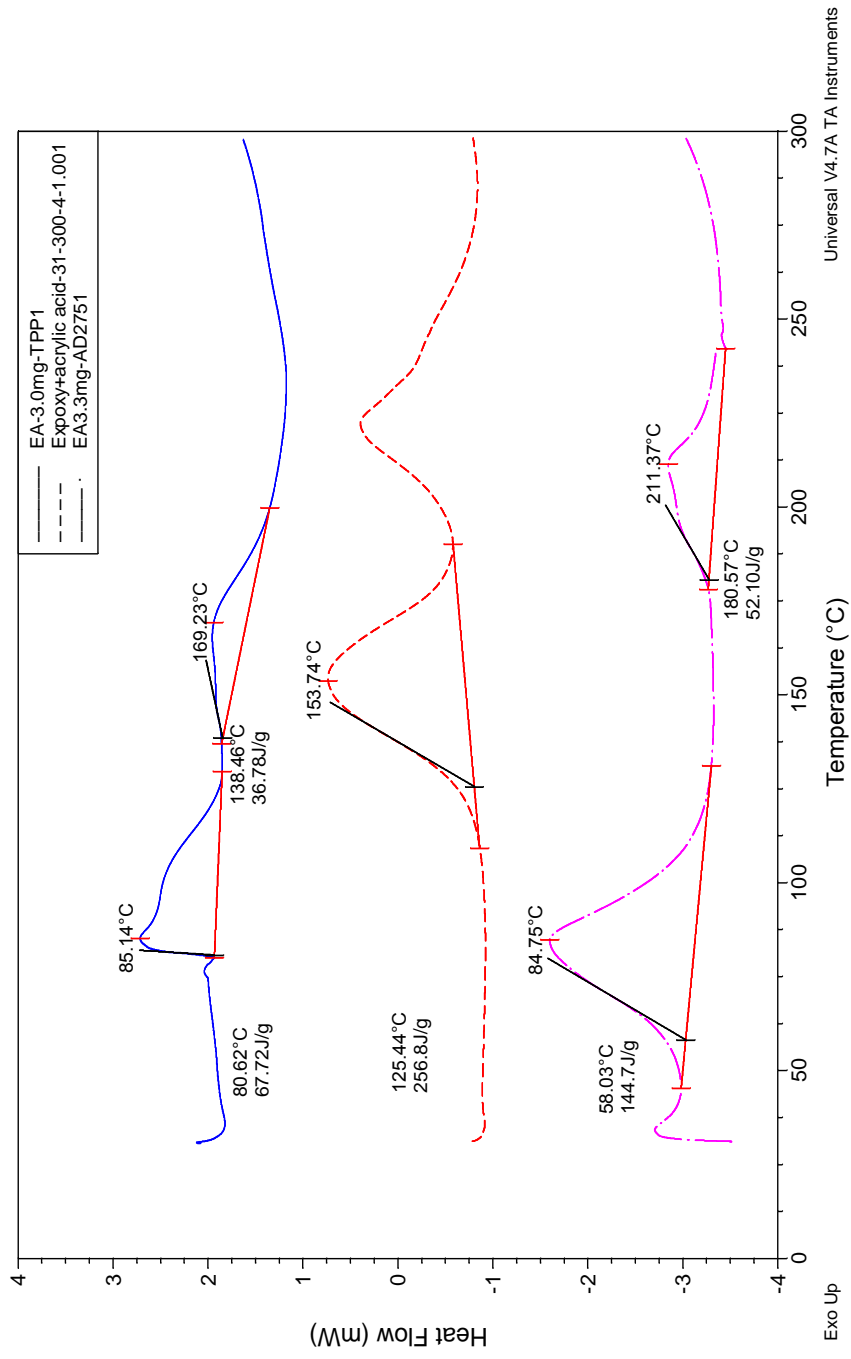


圖 8 環氧樹脂單體與混合催化劑昇溫熱測試 4 °C/min 比較圖

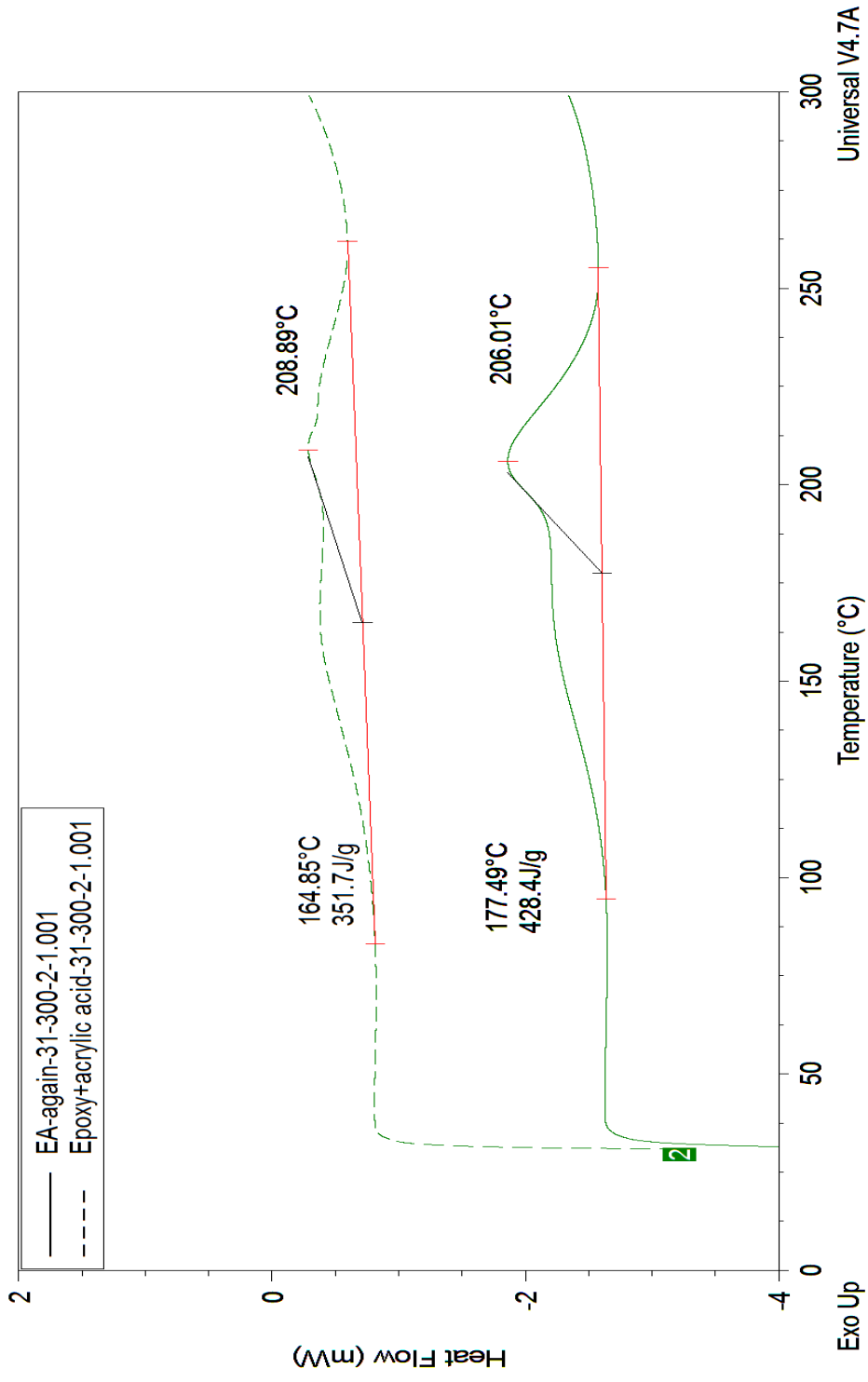


圖 9 環氧壓克力樹脂昇溫熱測試 2°C/min 比較圖

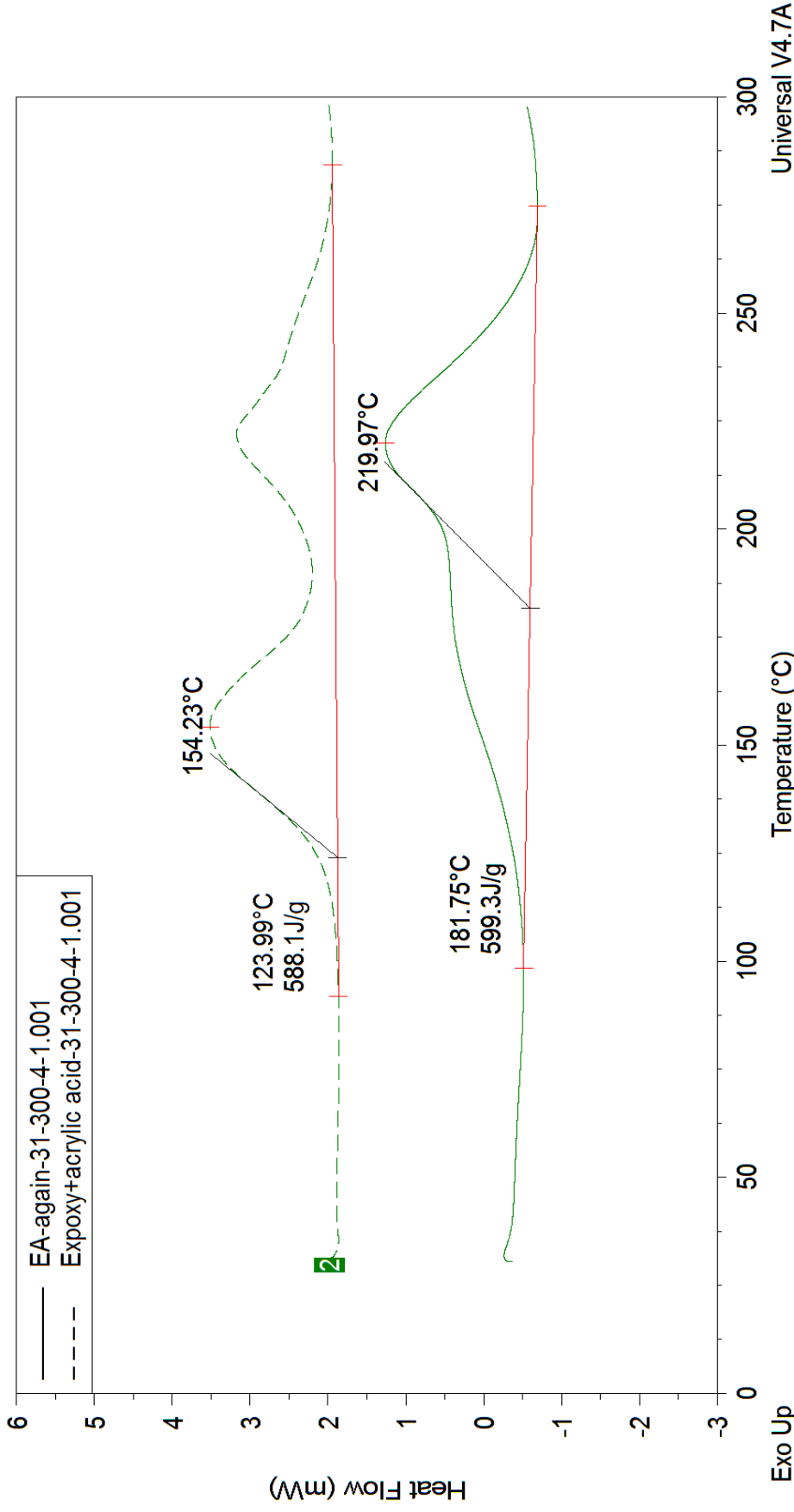


圖 10 環氧壓克力樹脂昇溫熱測試 4°C/min 比較圖

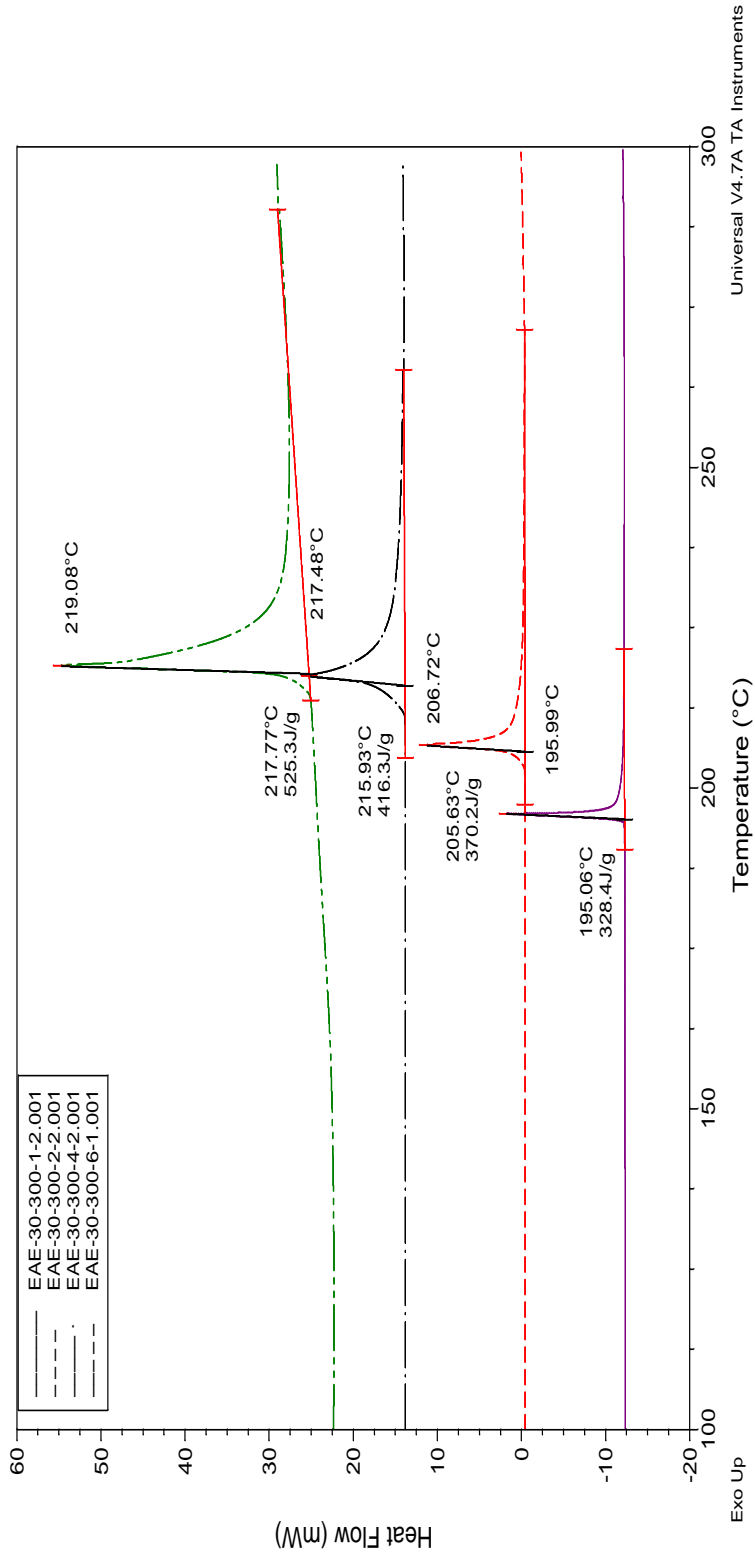


圖 11 (廠配)環氧壓克力樹脂昇溫熱測試 1、2、4、6 °C/min

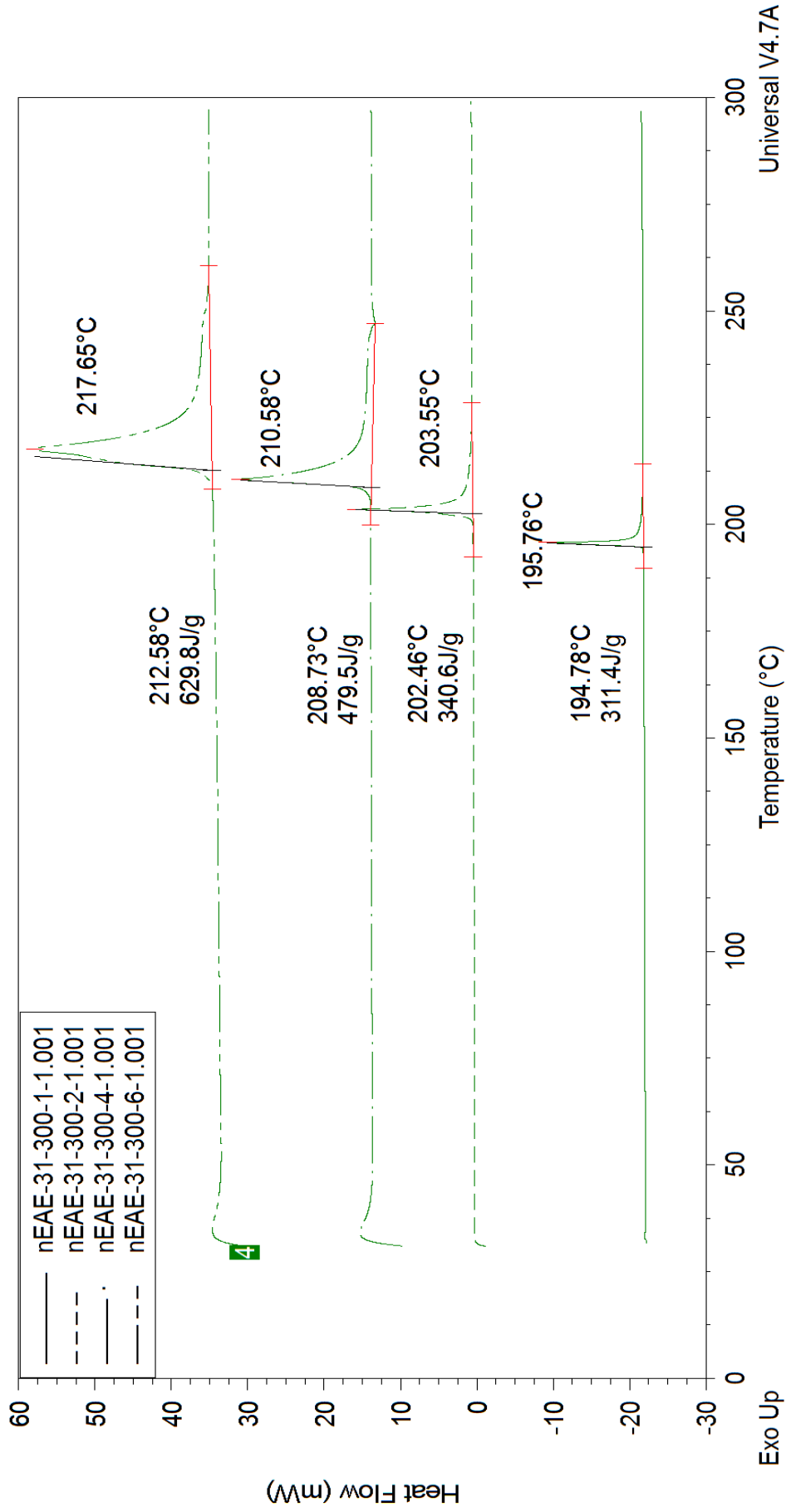


圖 12 (廠配)環氧壓克力樹脂昇溫熱測試 1、2、4、6 °C/min

表 2 環氧壓克力樹脂單體昇溫 1、2、4、6、8°C/min

Sample	EA- peak -31-300				
	EA-1	EA-2	EA-4	EA-6	EA-8
Group					
Sample mass	3.0	2.9	2.9	3.0	2.9
Onset temperature, T_0 (°C)	103.0	164.8	123.9	127.6	201.0
Peak of Temperature, T_p (°C)	146.7	208.8	154.2	232.8	250.1
Reaction heat, ΔH (KJ/kg)	335.5	351.7	588.1	627.2	821.1

表 3 環氧壓克力樹脂加入催化鉻辛酸的脫芳香烴濃縮溶液(AD275)昇溫 4°C/min (第一段波鋒)

Sample	EA + 鉻辛酸的脫芳香烴濃縮溶液- First peak		
	AD275-1.0mg	AD275-1.5mg	AD275-1.9mg
Group			
Sample mass	3.8	4.8	4.8
Onset temperature, T_0 (°C)	58.65	58.0	59.4
Peak of Temperature, T_p (°C)	77.3	84.7	79.08
Reaction heat, ΔH (KJ/kg)	146.1	144.4	120.2
*Frequency factor, A (ln 1/s)	18.9	36.4	8.0
*Activation energy, E_a (KJ/mol)	71.4	122.3	41.4
*Reaction order (n)	0.4	1.7	0.3
*Reaction heat, ΔH (KJ/kg)	144.6	146.2	125.7

表 4 環氧壓克力樹脂加入催化鉻辛酸的脫芳香烴濃縮溶液(AD275)昇溫 4°C/min (第二段波鋒)

Sample	EA + 鉻辛酸的脫芳香烴濃縮溶液(AD275)- Second peak		
Group	AD275-1.0	AD275-1.5	AD275-1.9mg
Sample mass	3.8	4.8	4.8
Onset temperature, T_0 (°C)	181.3	176.2	176.2
Peak of Temperature, T_p (°C)	206.1	198.9	198.9
Reaction heat, ΔH (KJ/kg)	49.7	37.8	37.8
*Frequency factor, A (ln 1/s)	44.1	27.4	37.6
*Activation energy, E_a (KJ/mol)	195.5	131.9	169.7
*Reaction order (n)	1.3	0.7	1.7
*Reaction heat, ΔH (KJ/kg)	51.4	46.7	35.2

表 5 環氧壓克力樹脂(廠配)單體昇溫 1,2,4,6, °C/min

Sample	EAE-31-300					
Group	EAE-1	EAE-2	EAE-4	EAE-6		
Sample mass	3.2	2.9	2.9	3.2		
Onset temperature, T_0 (°C)	195.0	205.6	215.9	217.7		
Peak of Temperature, T_p (°C)	195.9	206.7	217.4	219.0		
Reaction heat, ΔH (KJ/kg)	342.0	370.3	422.4	557.0		
*Frequency factor, A (ln 1/s)	25.6	23.3	36.8	38.0		
*Activation energy, E_a (KJ/mol)	127.7	118.8	172.8	176.8		
*Reaction order (n)	0.3	0.2	0.2	0.2		
*Reaction heat, ΔH (KJ/kg)	396.0	350.0	395.3	527.0		

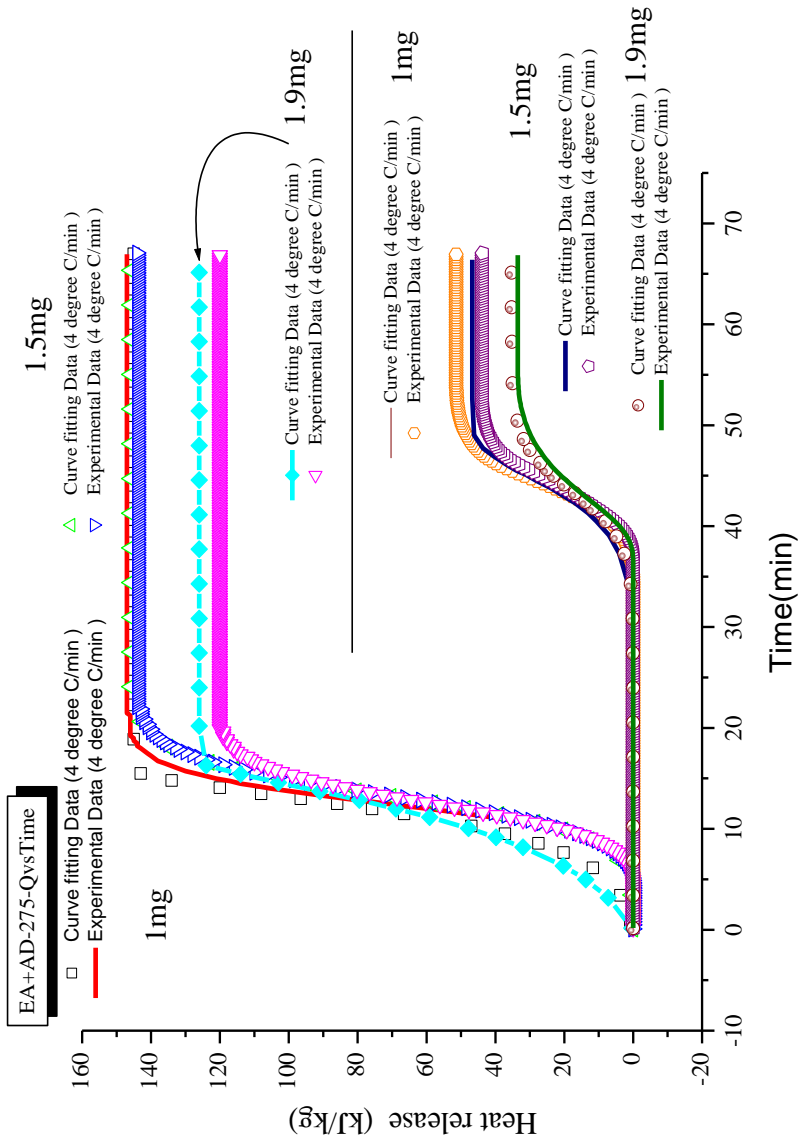


圖 13 環氧(壓克力樹脂)加入 AD275 昇溫 4°C/min 熱生成焓與時間關係圖

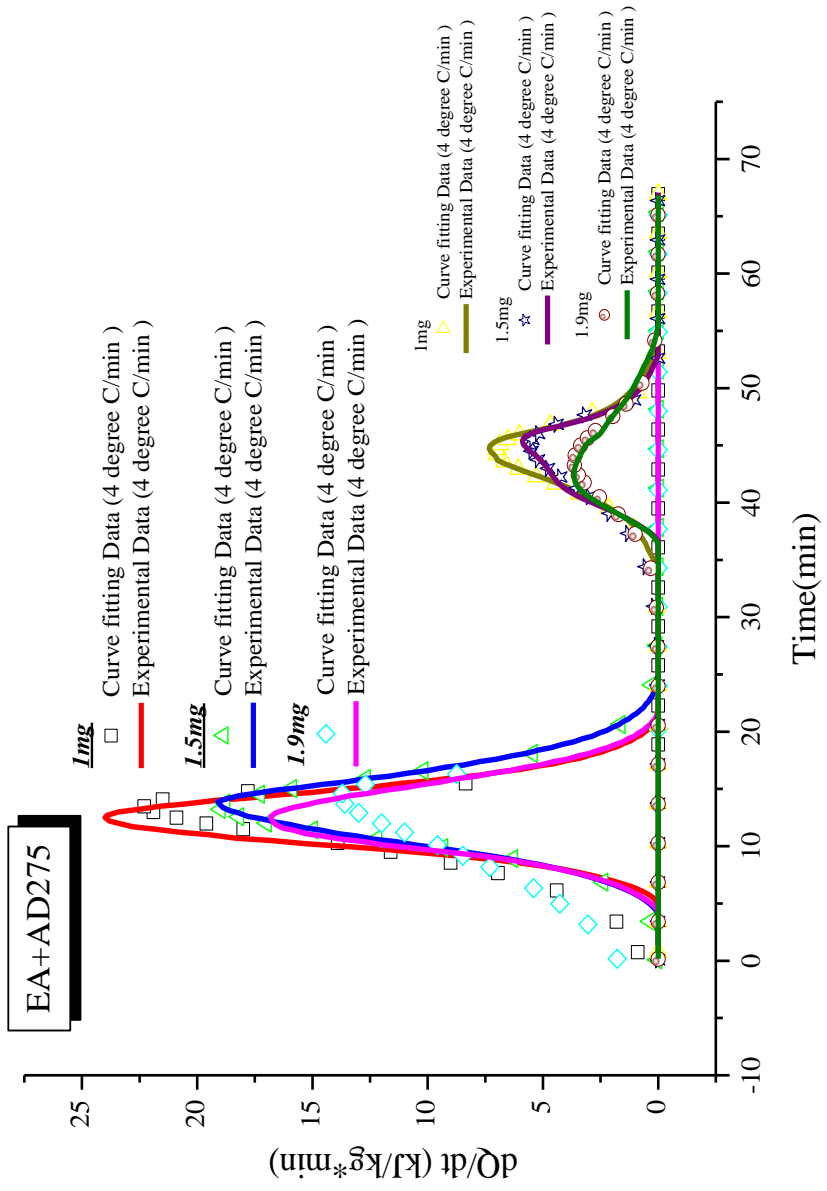


圖 14 環氧(壓克力樹脂)加入 AD275 熱生成焓速率與時間關係圖

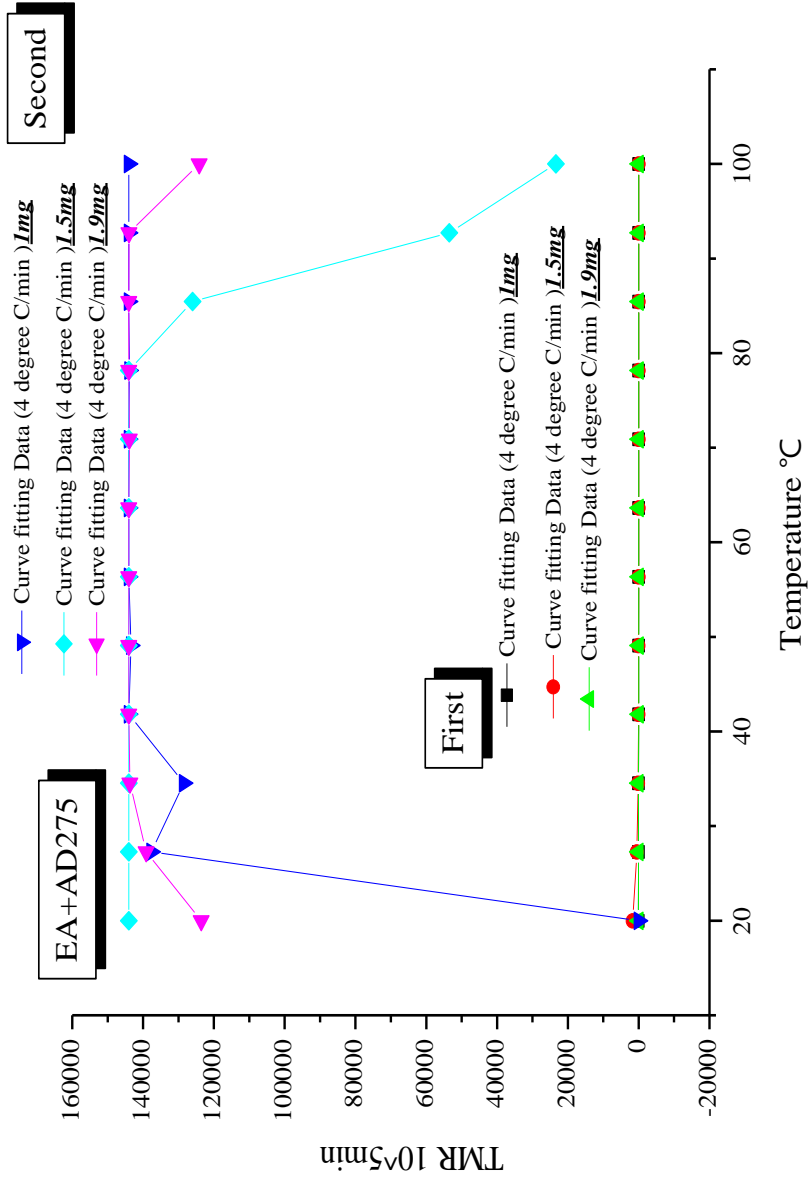


圖 15 環氧(壓克力樹脂加入 AD275 TMR(4°C/min)

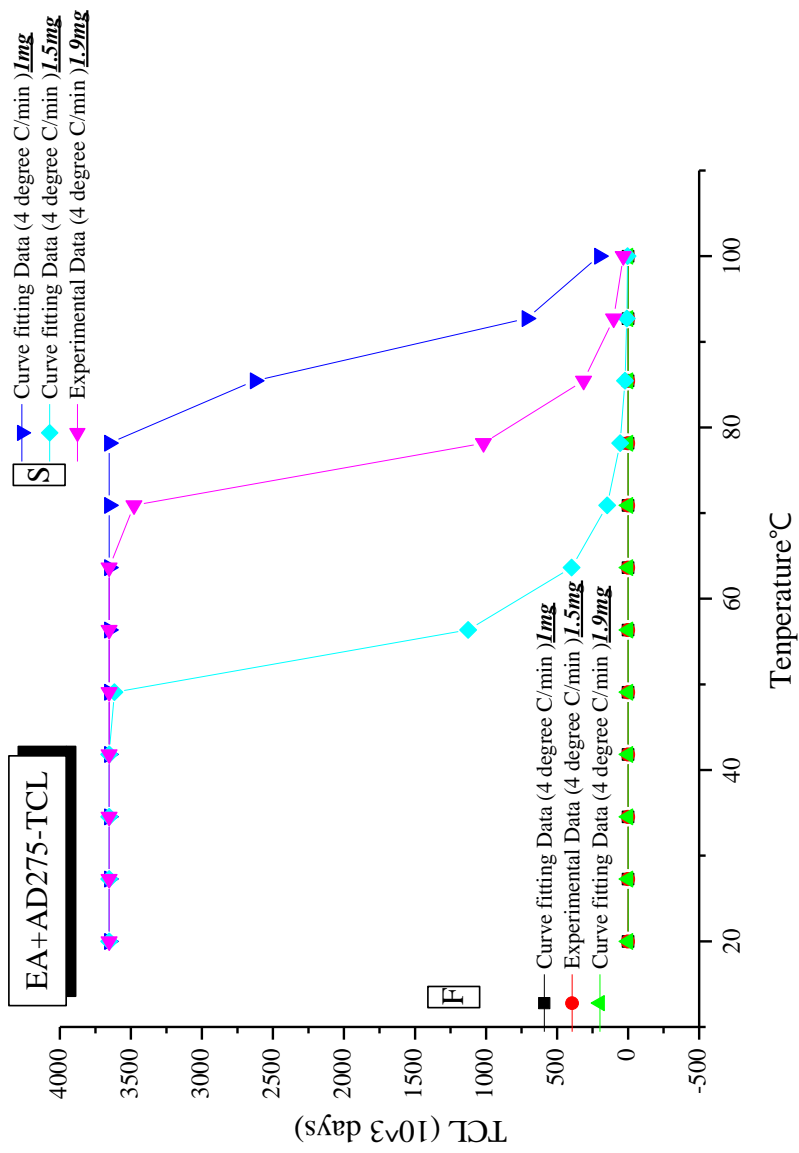


圖 16 環氧壓克力樹脂加入 AD275 TCL (4°C/min)

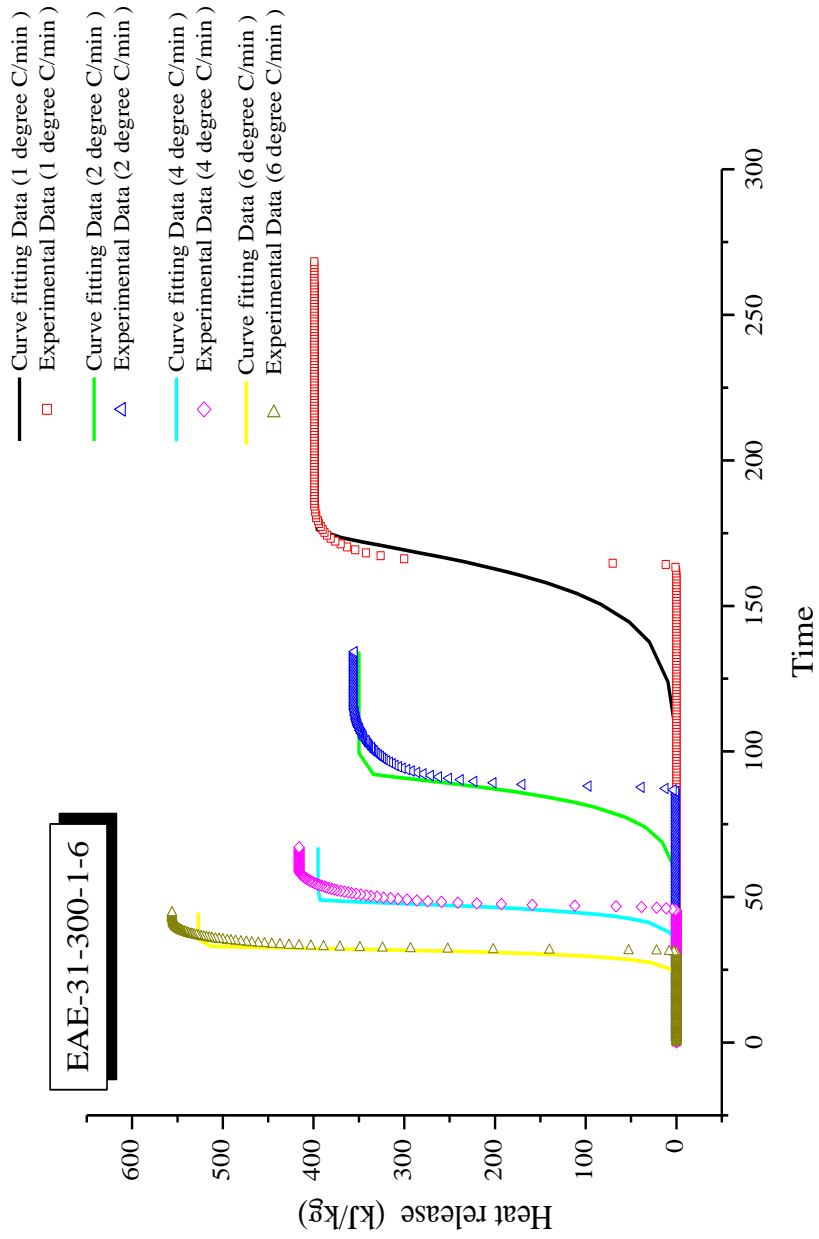


圖 17 環氧(壓克力樹脂(廠配) -昇溫 1,2,4,6°C/min 熱生成焓與時間關係圖

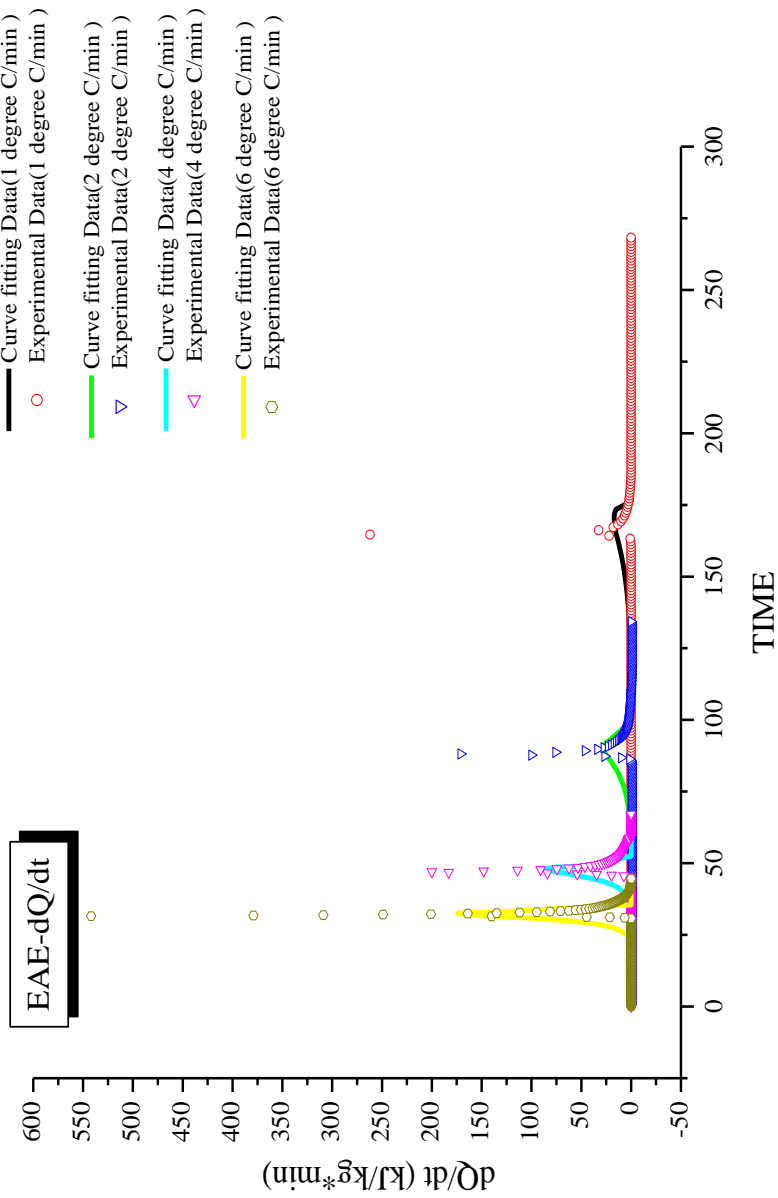


圖 18 環氧(壓克力樹脂(廠配) -昇溫 1,2,4,6°C/min 熱生成焓速率與時間關係圖

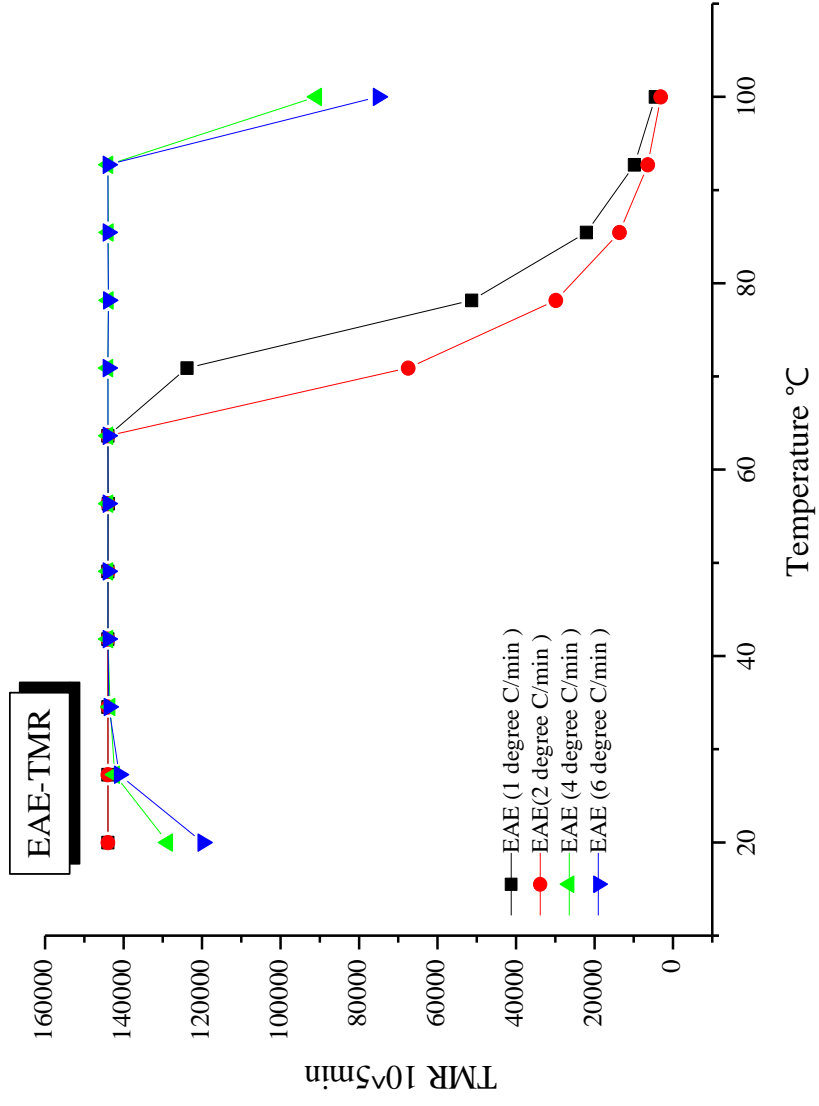


圖 19 環氧壓克力樹脂(廠配) TMR (1、2、4、6°C/min)

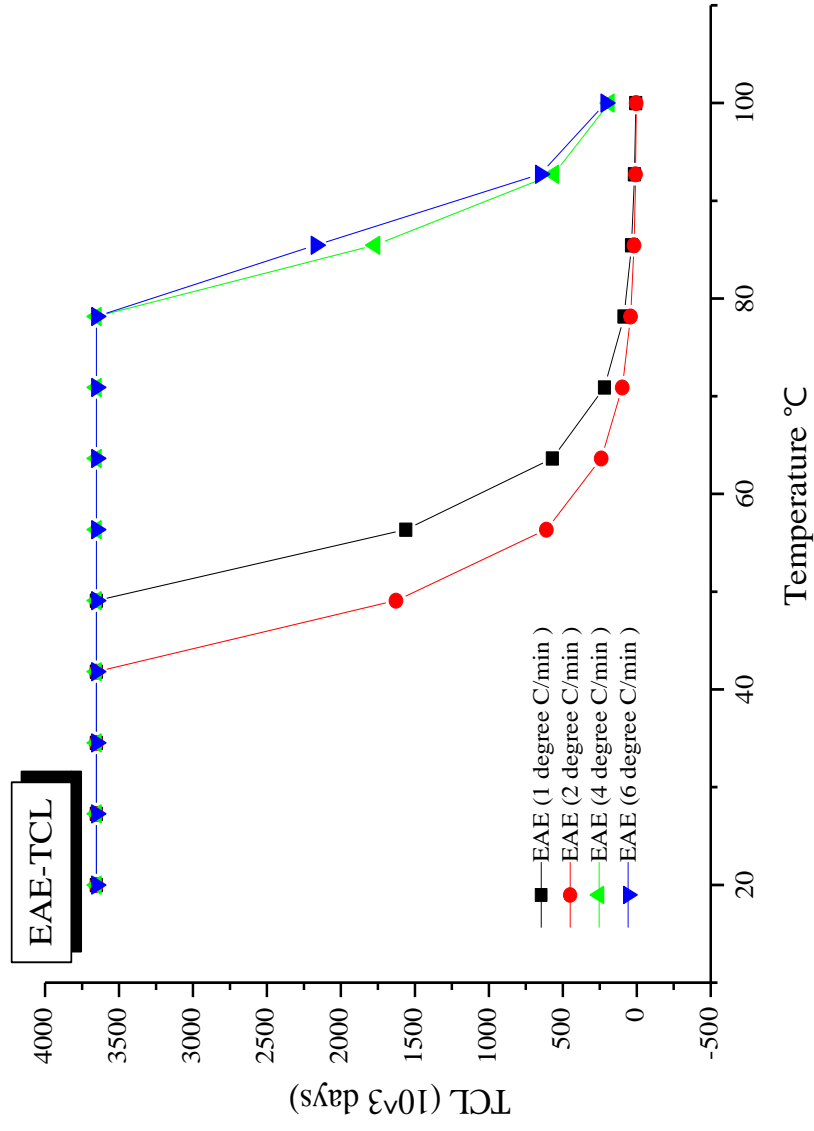


圖 20 環氧壓克力樹脂(廠配) TCL (1、2、4、6°C/min)

A08161500 AE-50 psi

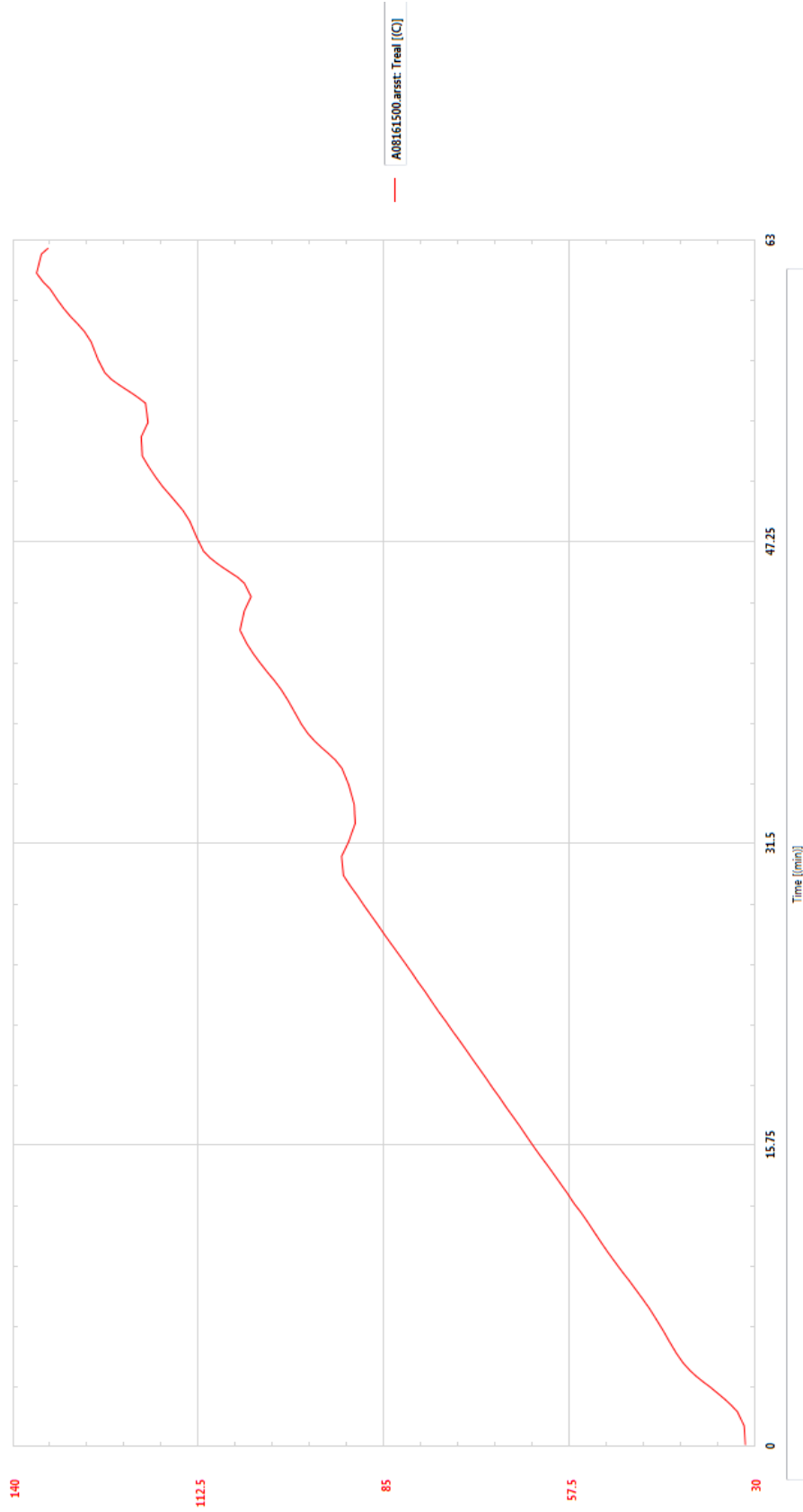


圖 21 環氧(壓克力樹脂)於 50psi 下絕熱測試(溫度對時間)

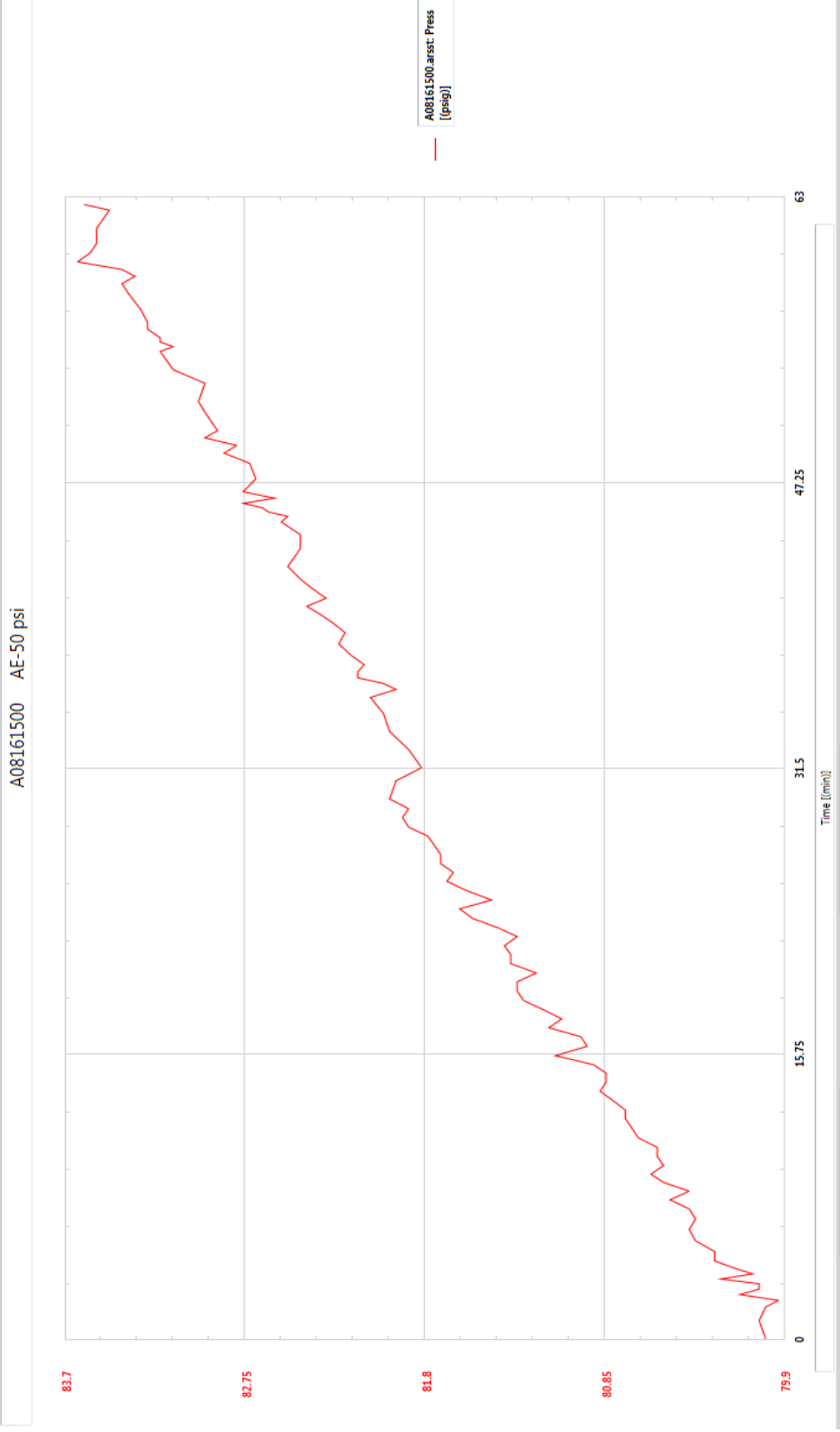


圖 22 環氧(壓力樹脂於 50psi 下進行絕熱測試(壓力對時間))

```

-- Fauske & Associates, LLC -- ARSST Software Version 4.4.0
Advanced Reactive System Screening Tool (ARSST®)
Test Report, Final

Test Name: A08161500                               Operator:
Data File: c:\Documents and Settings\All Users\Application Data\arsst\data
Test Start: 16 August 2015 20:29:16
Sample Material: AE-50 psi
Sample Mass:
Tare:
Heater Resistance: 24 ohms                          Test Cell Material: Glass
Stirrer Type: Regular                               Test Cell Size: 10 ml
Containment Vessel Size: 350 ml                     Stir Bar Size: Small
Initial Conditions: 31.4°C, 80.0 psig

Test Setup Parameters:                               PID Parameters:
Mode: Multi-Step Heat and Hold - PID Control         Kp: 10.0
Heating Rate (°C/min): 2                             Ki: 1.0
Initial Ramp Final Temp (°C): 90                    Kd: 0.0
Ramp Step Size (°C): 15
Hold Time (min): 2
Ramp/Hold Final Temp: 300

Auto Shutoff Criteria:                               Temperature (°C): 500.0   Time (min): 500   Pressure (psig): 500.0
Temperature (°C): 500   Time (min): 500   Pressure (psig): 500.0

Notes:
33.91 min: Ramp Step changed from 10 to 15
39.50 min: Ramp Hold Time changed from 5 min to 3
40.88 min: Ramp Hold Time changed from 3 min to 2
62.46 min: Stage 2 terminated by user
62.59 min: Stage 3 terminated by user

Post-Test Observations:
Final Temperature: 134.9°C, Pressure: 83.5 psig
Final Sample Mass:
Color of Final Sample:
Conductivity: N/A

```

圖 23 環氧壓克力樹脂於 50psi 下絕熱測試報告

A09071501 AE+Cr--5+1

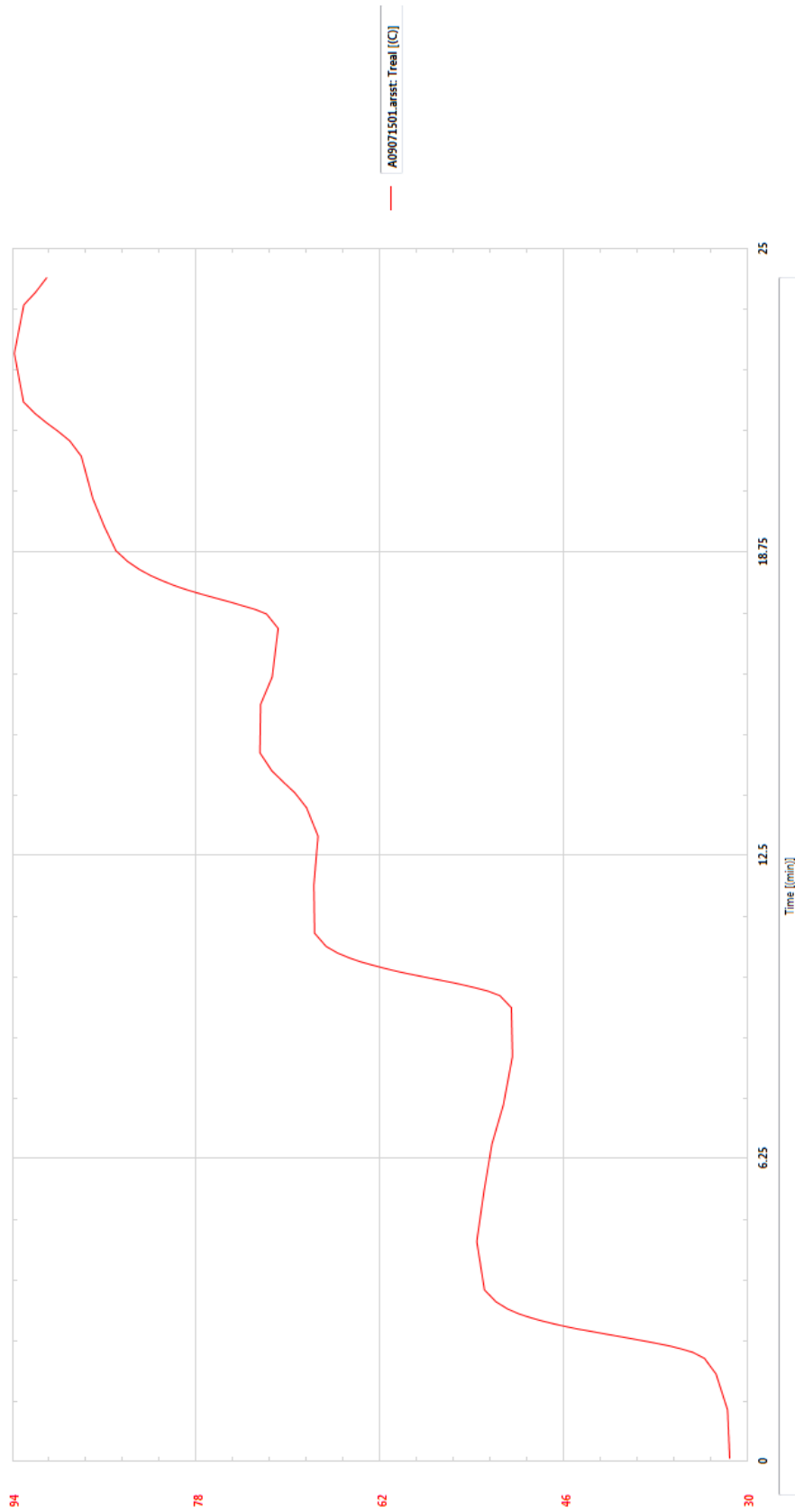


圖 24 環氧(壓克力樹脂)加 AD275 (5cc+1cc)於 100psi 絕熱測試(溫度對時間)

A09071501 AE+Cr---5+1

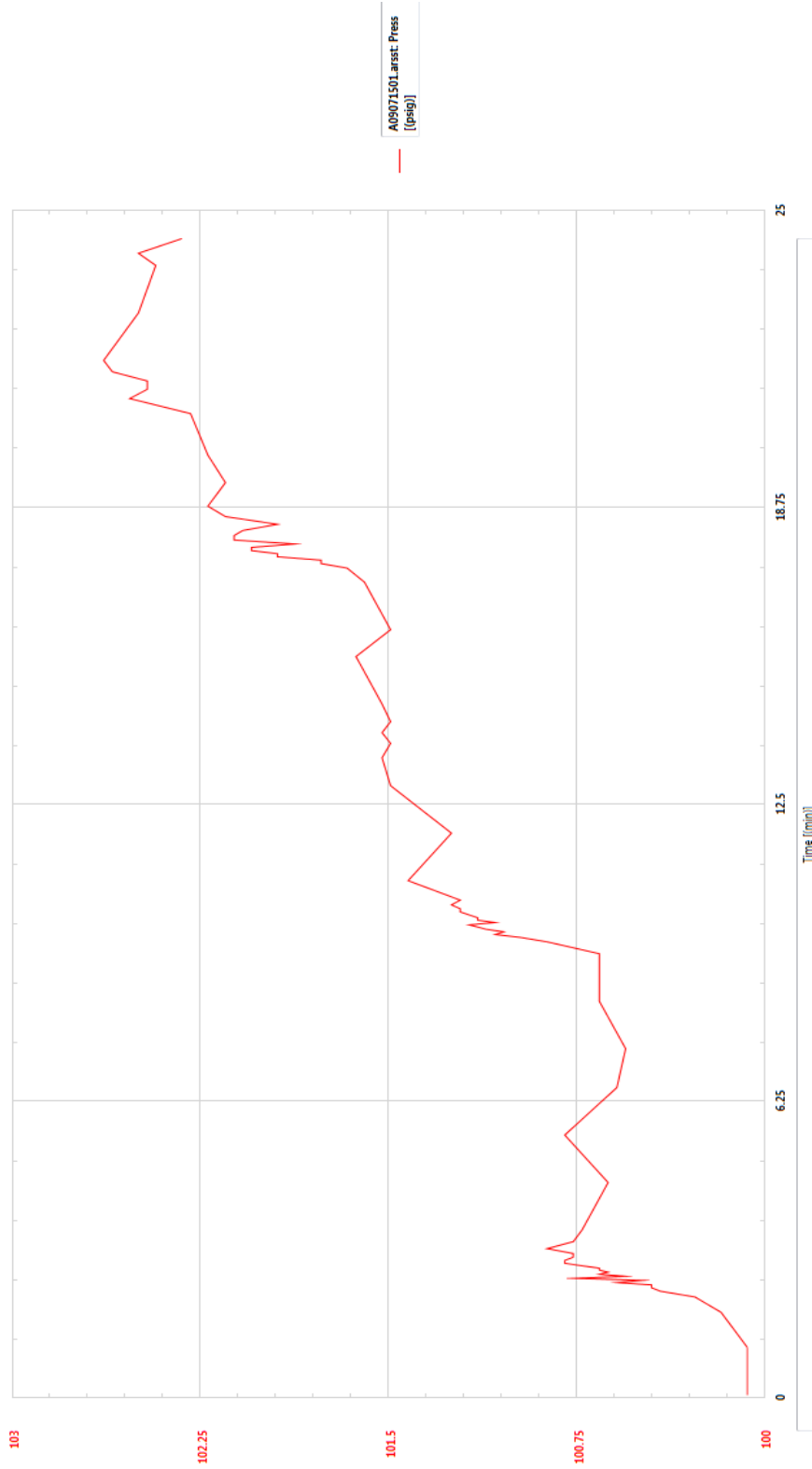


圖 25 環氧(壓克力樹脂)加 AD275 (5cc+1cc)於 100psi 絕熱測試(壓力對時間)


```

-- Fauske & Associates, LLC -- ARSST Software Version 4.4.0
Advanced Reactive System Screening Tool (ARSST®)

Test Report, Final

Test Name: A09071501 Operator:
Data File: c:\Documents and settings\All Users\Application Data\arsst\data
Test Start: 7 September 2015 21:28:52
Sample Material: AE+Cr---5+1
Sample Mass:
Tare:
Heater Resistance: 24 ohms Test Cell Material: Glass
Stirrer Type: Regular Test Cell Size: 10 ml
Containment Vessel Size: 350 ml Stir Bar Size: Small
Initial Conditions: 31.5°C, 100.1 psig

Test Setup Parameters: PID Parameters:
Mode: Multi-Step Heat and Hold - PID Control Kp: 10.0
Heating Rate (°C/min): 4 Ki: 1.0
Initial Ramp Final Temp (°C): 50 Kd: 0.0
Ramp Step Size (°C): 20
Hold Time (min): 3
Ramp/Hold Final Temp: 300

Auto Shutoff Criteria:
Temperature (°C): 711.7615 Time (min): 500 Pressure (psig): 500.0

Notes:
24.60 min: Stage 1 terminated by user
24.66 min: Stage 3 terminated by user

Post-Test Observations:
Final Temperature: 90.7°C, Pressure: 102.4 psig

Final Sample Mass:
Color of Final Sample:
Condensate: No

Other Final Notes:

```

圖 26 環氧(壓克力樹脂)加 AD275 (5cc+1cc)於 100psi 絕熱測試條件

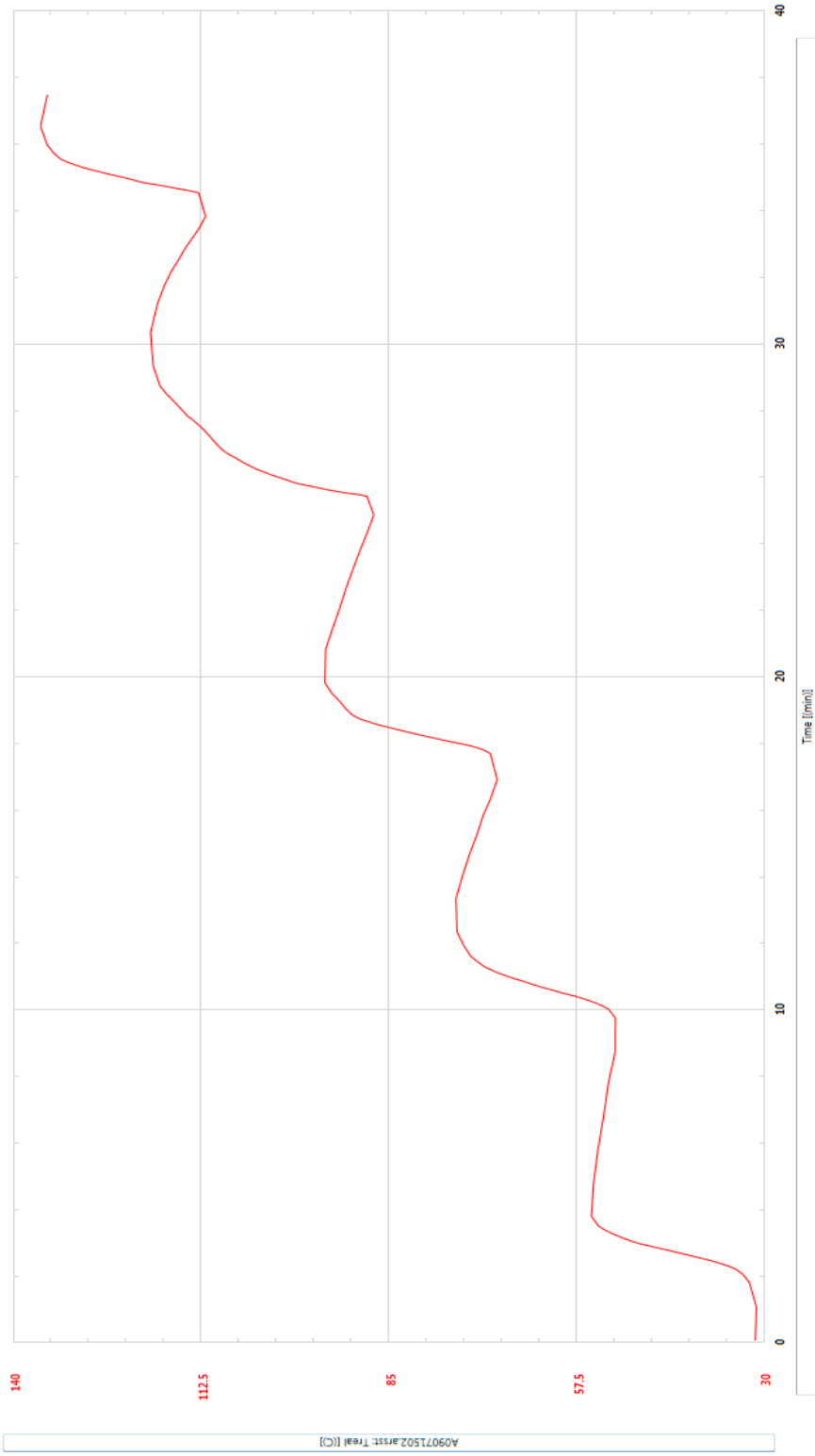


圖 27 環氧(壓克力樹脂)加 AD275 (5cc+2cc)於 100psi 絕熱測試(溫度對時間)

A09071502 AE+Cr--5+2 text2

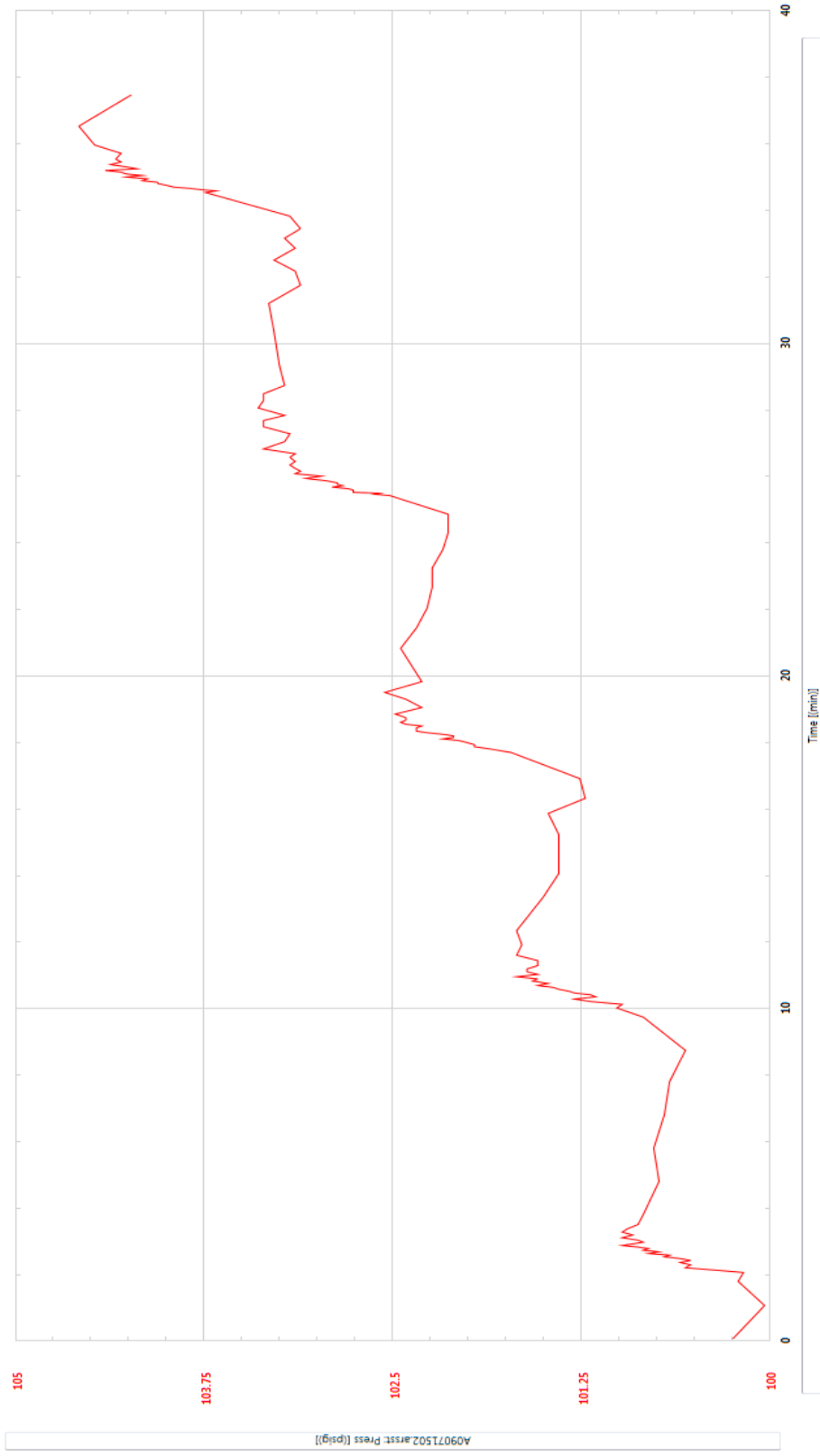


圖 28 環氧(壓克力樹脂加 AD275 (5cc+2cc)於 100psi 絕熱測試(壓力對時間)

-- Fauske & Associates, LLC -- ARSST Software Version 4.4.0

Advanced Reactive System Screening Tool (ARSST®)

Test Report, Final

Test Name: A09071502
Data File: c:\Documents and Settings\All Users\Application Data\arsst\data
Test Start: 7 September 2015 22:00:47
Sample Material: AE+Cr--5+2 text2
Sample Mass:
Tare:
Heater Resistance: 24 ohms
Stirrer Type: Regular
Containment Vessel Size: 350 ml
Initial Conditions: 31.3°C, 100.2 psig
Operator:
Test Cell Material: Glass
Test Cell Size: 10 ml
Stir Bar Size: Small
Test Setup Parameters:
Mode: Multi-Step Heat and Hold - PID Control
Heating Rate (°C/min): 4
Initial Ramp Final Temp (°C): 50
Ramp Step Size (°C): 20
Hold Time (min): 3
Ramp/Hold Final Temp: 300
PID Parameters:
Kp: 10.0
Ki: 1.0
Kd: 0.0

Auto Shutoff Criteria:
Temperature (°C): 711.7615
Time (min): 500
Pressure (psig): 500.0

Notes:
37.60 min: Stage 2 terminated by user
37.67 min: Stage 3 terminated by user

Post-Test Observations:
Final Temperature: 135.2°C, Pressure: 104.3 psig

Final Sample Mass:
Color of Final Sample:
Condensate: NO

Other Final Notes:

圖 29 環氧(壓克力樹脂加 AD275 (5cc+2cc)於 100psi 絕熱測試報告

A09071503 AE+Cr--5+3

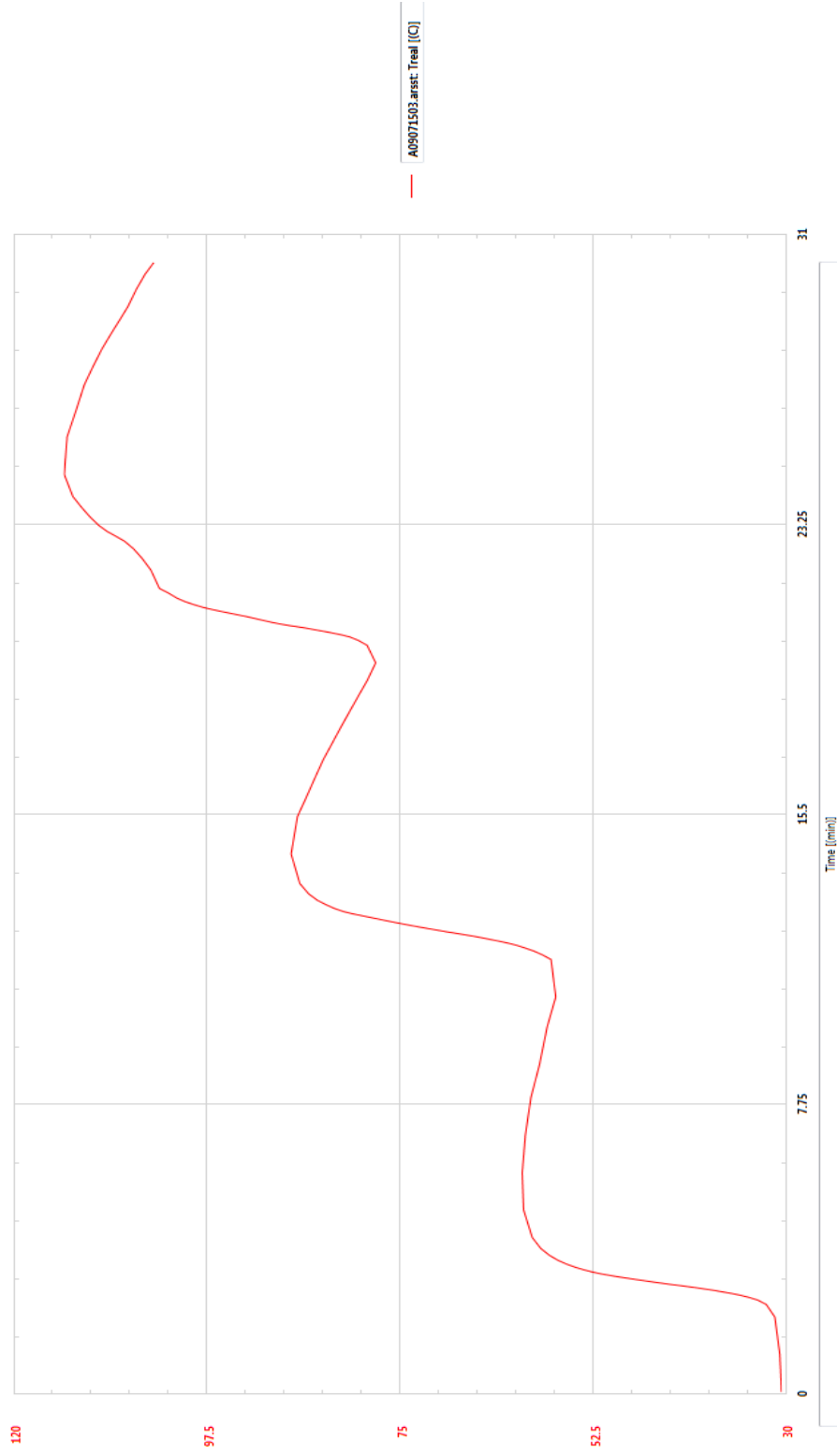


圖 30 環氧壓克力樹脂加 AD275 (5cc+3cc)於 100psi 絕熱測試(溫度對時間)

A09071503 AE+Cr--5+3

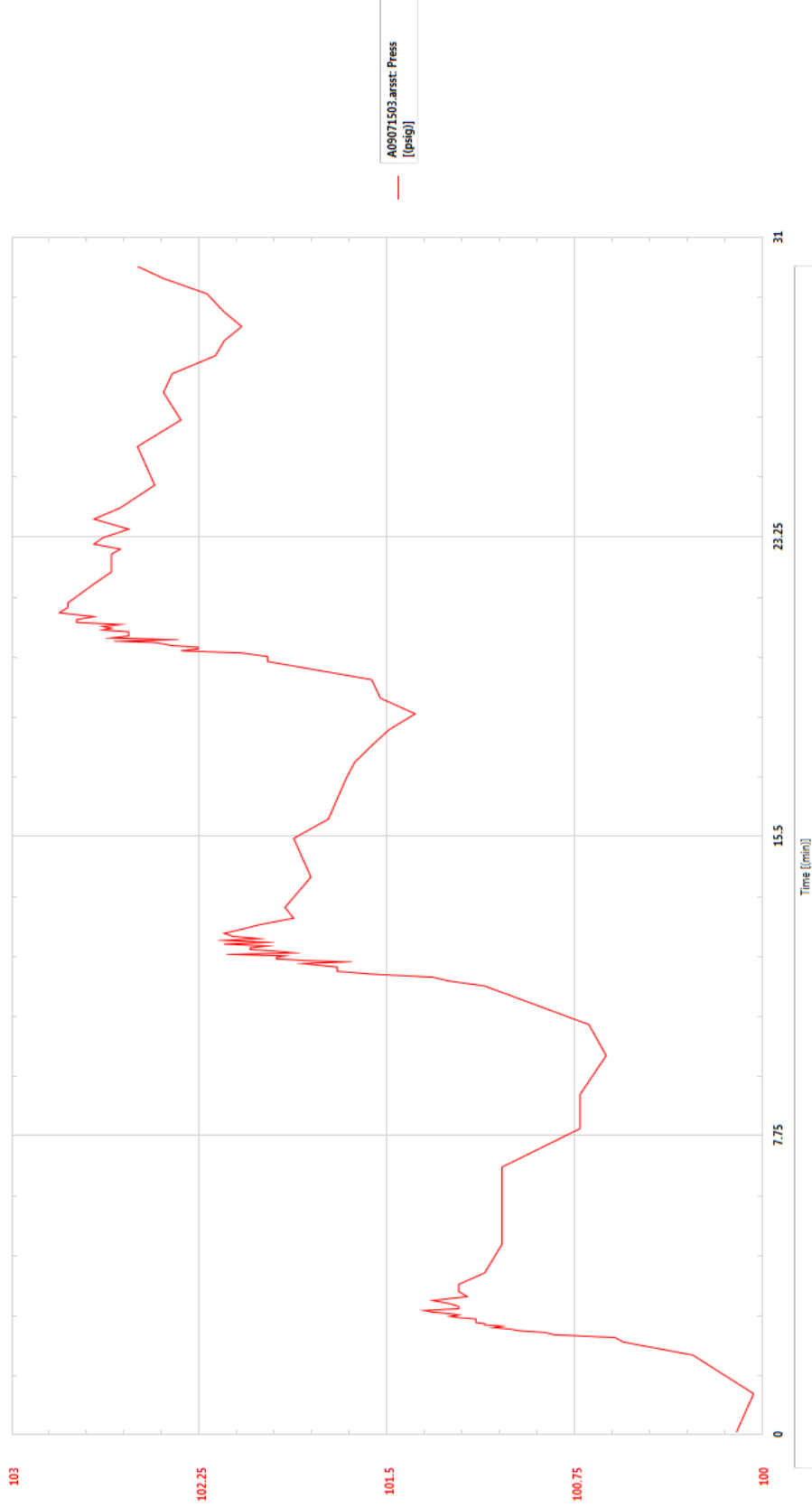


圖 31 環氧壓克力樹脂加 AD275 (5cc+3cc)於 100psi 絕熱測試(壓力對時間)

```

-- Fauske & Associates, LLC -- ARSST Software Version 4.4.0
Advanced Reactive System Screening Tool (ARSST®)
Test Report, Final
Test Name: A09071503 Operator:
Data File: C:\Documents and settings\All Users\Application Data\arsst\data
Test Start: 7 September 2015 22:45:00
Sample Material: AE+Cr--5+3
Sample Mass:
Tare:
Heater Resistance: 24 ohms Test Cell Material: Glass
Stirrer Type: Regular Test Cell Size: 10 ml
Containment Vessel Size: 350 ml Stir Bar Size: Small
Initial Conditions: 30.6°C, 100.1 psig
Test Setup Parameters: PID Parameters:
Mode: Multi-Step Heat and Hold - PID Control Kp: 10.0
Heating Rate (°C/min): 4 Ki: 1.0
Initial Ramp Final Temp (°C): 50 Kd: 0.0
Ramp Step Size (°C): 20
Hold Time (min): 3
Ramp/Hold Final Temp: 300
Auto Shutoff Criteria:
Temperature (°C): 500 Time (min): 500 Pressure (psig): 500.0

Notes:
30.21 min: Stage 2 terminated by user
30.25 min: Stage 3 terminated by user

Post-Test Observations:
Final Temperature: 103.9°C, Pressure: 102.5 psig

Final Sample Mass:
Color of Final Sample:
Condensate: No
Other Final Notes:

```

圖 32 環氧(壓克力樹脂加 AD275 (5cc+3cc)於 100psi 絕熱測試報告

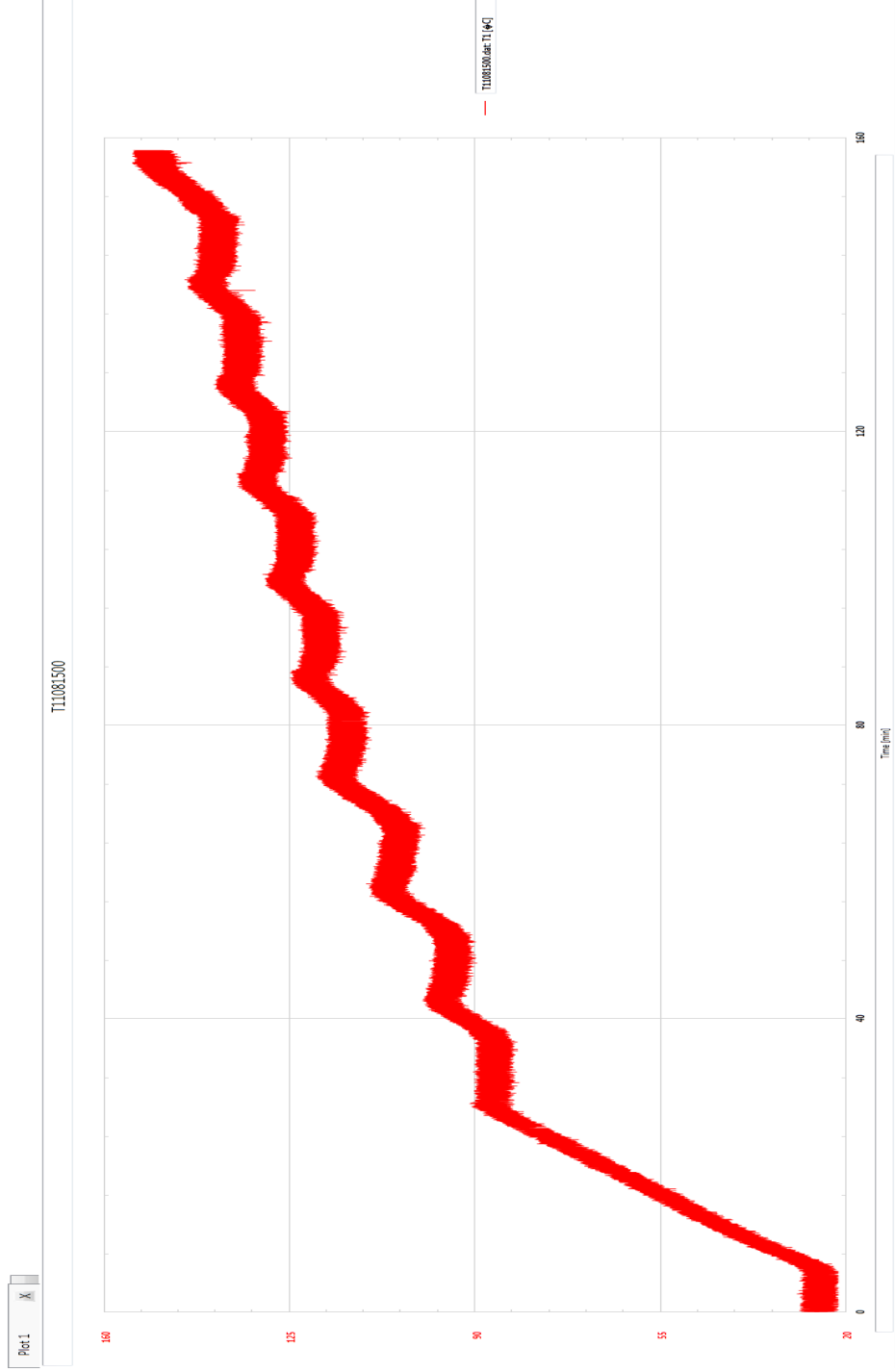


圖 33 環氧壓克力樹脂(廠配)VSP 測試溫度圖

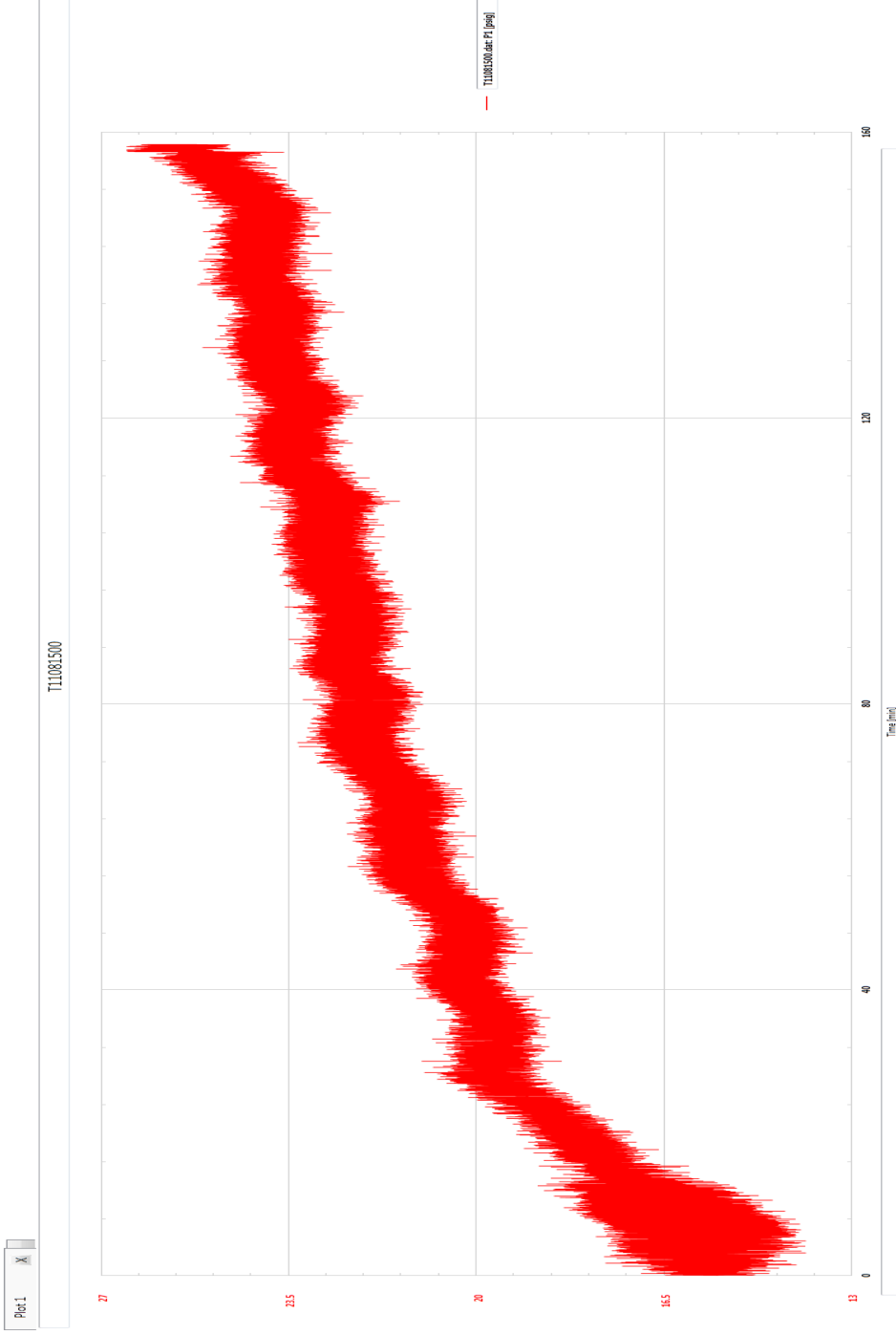


圖 34 環氧壓克力樹脂(廠配) VSP 測試壓力圖

且需在足夠的氧氣濃度下才能發揮抑制作用。一般儲存的溫度約為 15~25°C，且同時需要有空氣的存在，但含氧濃度要低(<10%)，以維護抑制劑的數量。儲存容器中一般保留 10%的儲存空間以防止溢流並提供含氧的空氣，切不可使用惰性氣體。

- (二) 要了解抑制劑的物質特性，當丙烯酸酯的儲存溫度超過抑制劑的分解溫度時，須能啟動預防措施，以避免丙烯酸酯發生自聚合。
- (三) 用來加熱的流體建議其溫度不高於 45°C，如果有局部高溫即會產生聚合作用。不建議用蒸氣加熱，儲存容器需具備高溫警報器，且傳送丙烯酸酯的泵應有防止過熱措施。

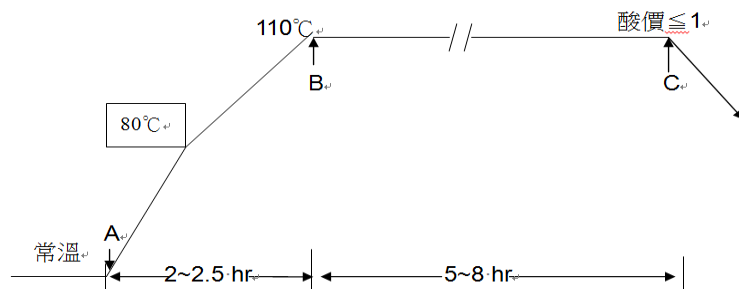
三、反應槽

- (一) 反應物的量約佔反應器的 80%，一方面在反應過程中，反應物體積可能會膨脹，另一方面，如發生失控情形時，有空間添加冷卻水來抑制溫度上升。
- (二) 反應過程中溫度控制最重要，尤其是溫度 80~110°C 這一段，當溫度高於 130°C 時，將無法控制反應的失控情形，須啟動緊急應變計畫。

四、製程

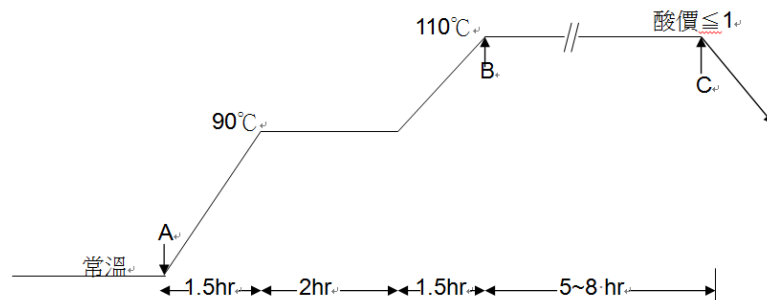
環氧樹脂和丙烯酸酯的開環酯化過程是當有添加催化劑時進行的，不同的催化劑對反應的影響不同，反應的進行程度可用產物的酸值或丙烯酸酯的轉化率來判斷。

- (一) 製程一



- 1.依配方比例，按序加入稀釋單體、環氧樹脂、抑制劑、觸媒，最後加入丙烯酸後，開始慢速攪拌 30~45 分鐘，並通入適量空氣，使完全溶解均勻。
- 2.依上述升溫曲線，開始緩慢加熱，將溫度從常溫(約 30°C)在 1 小時內升至 80°C，然後停止加熱並排除蒸氣；利用環氧基的開環放熱反應，於 1~1.5hr 內緩緩將溫度升至 110°C，並視反應溫度上升趨勢，必要時稍加冷卻，以免升溫太快造成反應失控。
- 3.當升溫曲線太快時(如 $\geq 5^\circ\text{C}/\text{min}$)，且溫度已超過 120°C時，除了將冷卻能量全開外，並立即加入「失活抑制劑」做緊急處理。
- 4.當反應溫度升至 110°C後，保持溫度直到酸價 ≤ 1 時即達反應終點，冷卻至 50~60°C，進行過濾包裝作業。

(二) 製程二



- 1.依配方比例,按序加入稀釋單體、環氧樹脂、抑制劑、觸媒，最後加入丙烯酸後，開始慢速攪拌 30~45 分鐘，並通入適量空氣，使完全溶解均勻。
- 2.依上述升溫曲線，開始緩慢加熱，將溫度從約常溫在 1.5 小時內升至 90°C，然後保持溫度 2 小時；再於 1~1.5hr 內將溫度緩緩升至 110°C，並視反應溫度上升趨勢，必要時稍加冷卻，以免升溫太快造成反應失控。
- 3.當升溫曲線太快(如 $\geq 5^\circ\text{C}/\text{min}$)且溫度已超過 120°C時，除了將冷卻能量全開外，並立即加入「失活抑制劑」做緊急處理。
- 4.當反應溫度升至 110°C後，保持溫度直到酸價 ≤ 1 時即達反應終點，冷卻至 50~60°C，進行過濾包裝作業。

五、建立緊急應變體系

(一) 災害應變中心

- 1.現場設置指揮中心：統合指揮各單位與現場災情評估程序。
- 2.資源集結場所：現場搶救資源的放置與管理。
- 3.安全管制：依毒化災應變程序，需有災區(hot zone)、除污區(warm zone)、安全區(cold zone)的劃分，進入災區需要人員管制且要有完善的防護裝備。

(二) 中央災害應變中心

事故發生中央成立災害應變中心，應有專業人員至現場瞭解災情訊息，並將消息回傳至中心，以利對現場狀況的瞭解，並將災情狀況提供給各單位進行消息的共享。

(三) 聯防體系

消防、環保及衛生單位，跨縣市的聯防，消防單位的化災處理車、各縣市化學泡沫車及搶救人員，衛生單位的化災醫療網.等，發揮有效的人力與器材支援。

(四) 環境監測體系

成立環測小組，攜帶監測設備，即刻進駐現場進行空氣中有害物濃度持續監測與採樣分析，以確保附近工廠、商家與民眾不會受到有害物質之污染。

第六章 結論與建議

第一節 結論

- 一、本研究製備一當量之環氧樹脂混合一當量之丙烯酸之測試樣品，採用 DSC 以 1、2、4、6、8°C/min 不同之昇溫速率進行熱分析，實驗結果發現，環氧壓克力樹脂在熱譜圖中放熱起始溫度為 103.0°C–201.0°C 之間，放熱量為 335.5J/g–821.1J/g，而在昇溫速率的提高下，放熱量也有提升的狀況，從此研究結果可以看出環氧壓克力樹脂反應所具有之潛在危害性。
- 二、將環氧樹脂與丙烯酸混合物添加兩種不同的催化劑進行熱反應測試，雖然在劑量測試中無明顯變化，但是與未添加催化劑的實驗樣品比較之下，放熱反應都有明顯提前，兩種催化劑中，加入鉻辛酸的脫芳香烴濃縮溶液的反應較三苯基膦快，是較為危險的。
- 三、針對工廠所配置的環氧樹脂與丙烯酸混合物樣品，其放熱起始溫度為 195.0°C–217.7°C 之間，放熱量為 328.4J/g–525.3J/g，放熱量也隨著 DSC 實驗昇溫速率的提高而增加，所以在製程進行時，如反應溫度未能有效控制，製程將快速反應並釋放大量放熱量，當此熱量無法控制時將產生失控反應。
- 四、將工廠配製的環氧樹脂與丙烯酸混合物樣品，進行 VSP2 實驗，當昇溫至 160°C 並未有失控反應發生，此數據可供廠商做為安全設計之參考。

第二節 建議

- 一、當製程反應的放熱量高於 250J/g 或曾經有溢流、事故或虛驚事故等情事，需進行絕熱卡計的測試，以確認反應的放熱量。此外對於製程的設備、製程操作、安全設備與最壞的可能狀況等需與製程部門、研發部門等進一步討論，共同規劃危害預防策略。

- 二、製造環氧壓克力樹脂之各事業單位，進行環氧樹脂與丙烯酸反應所用的觸媒種類、用量不同，對反應速度及放熱速度也會有不同，建議事業單位在操作新製程或是新配方時能先進行昇溫試驗並推估是否需進行絕熱試驗，以確保操作上的安全性。
- 三、製程的安全首先要有適當的化學反應配方，生產時需有良好的溫度控制，另外尚需做好緊急應變規劃以因應反應溫度、壓力無法控制的情形。
- 四、英美國家製程安全管理發展趨勢為更強調安全領導的承諾，並透過跨部門合作減災方式，如跨政府部門、業界跨協會合作等模式，促進製程安全管理之落實，另發展最佳安全實務，供業界參考，以上可提供職安署做為防災、減災之政策擬定參考。

誌謝

本研究計畫參與人員為本所張承明研究員及劉冠廷助理研究員及中臺科技大學曾若鳴副教授研究團隊(王政傑先生、黃裕琦先生、林佳琪小姐、鄧涵憶小姐)，另對於長興材料工業股份有限公司謝狄能副廠長、陳順涼經理、許秀容經理、陳亮村研究員於計畫上所有的協助及支援，謹此敬表謝忱。

參考文獻

- [1] Barton, J. and Rogers R..Chemical Reaction Hazards— A Guide 1st ed. 1993.
- [2] 李全：製程反應失控預防技術手冊。經濟部工業局 2004。
- [3] 賴耿揚：環氧樹脂應用實務。復漢出版社 1999
- [4] Jin FL, Li X, Park SJ. Synthesis and application of epoxy resins: A review. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2015; 29:1–11.
- [5] 長春人造樹脂廠股份有限公司:環氧樹脂製程描述。
- [6] Hao YS, Liu FC, Han EH. Protection of epoxy coatings containing polyaniline modified ultra-short glass fibers. Progress in Organic Coatings 2013;76:571– 580.
- [7] 中文百科在線。 http://www.zwbk.org/zh-tw/Lemma_Show/174188.aspx。
- [8] 陳桂華：化學材料在資訊工業上的運用趨勢。1996。
- [9] 馬振基：高分子複合材料。華香園出版社 1995。
- [10] 陳霽桓，張朝欽：壓克力-奈米金與環氧樹脂壓克力-奈米金奈米複合材料之製備與性質研究 2007。
- [11] 張家偉，盧崑宗：環氧壓克力樹脂之合成及其做為紫外線硬化型木材塗料之應用。國立中興大學農學院實驗林管理處 2007;29(1):67 – 78。
- [12] 肖新顏，郝才成：水性環氧丙烯酸合成。華南理工大學學報（自然科學版）2009。
- [13] 侯光宇，聶俊，譚征兵：環氧有機矽油改性丙烯酸樹脂的合成及性能 2007;11:11-13。
- [14] 周孫進，謝彩梅，龍得金，陳飛：環氧丙烯酸樹脂合成製程的改進 2011。
- [15] 王艷，黃振宇：環氧丙烯酸樹脂的合成研究。中國承德民族師專學 2007。
- [16] 大紀元新聞網。江西贛州-化工廠發生爆炸 2015/5/25
<http://www.epochtimes.com/gb/15/5/25/n4442376.htm>.
- [17] 大紀元新聞網。雲南-化工廠爆炸濃煙滾滾天將黑雪 2014/5/31

- <http://www.epochtimes.com/gb/14/6/2/n4169415.htm>.
- [18] 大紀元新聞網。日本-化學廠爆炸已知5死 2014/1/9
<http://www.epochtimes.com/b5/14/1/9/n4054898.htm>.
- [19] 大紀元新聞網。日本-化工廠爆炸紙尿布產量短缺 2012/10/1
<http://www.epochtimes.com/b5/12/10/1/n3695337.htm>.
- [20] 博客正文。中國昆明-地下車庫堆放塗料、環氧樹脂發生燃燒 2012/7/3
<http://blog.people.com.cn/article/1341385813136.html>.
- [21] 大閩網。台商投資樹脂廠燒大火兩小時 2012/6/6
<http://fj.qq.com/a/20120606/000022.htm>.
- [22] 大紀元新聞。彰濱工業區的策化工廠爆炸 2012/5/18
<http://news.cts.com.tw/cts/society/201205/201205181005751.html>.
- [23] 慧聰網。廣州沙多瑪-丙烯酸裝置洩漏 2010/2/8
<http://info.coatings.hc360.com/2010/02/080720167924.shtml>.
- [24] 自由時報新聞網。台中豐原-施工不慎燒毀廠房 2008/6/5
<http://news.ltn.com.tw/news/local/paper/216842>.
- [25] 大紀元新聞網。北縣土城-工廠大火2007/5/29
<http://www.epochtimes.com/b5/7/5/29/n1726147.htm>.
- [26] 高振山、陳范倫、胡冠華。福國化工事故檢討分析。工研院環安中心

國家圖書館出版品預行編目資料

環氧壓克力樹脂製程反應危害預防探討 / 張承明, 曾若鳴著. --
1 版. -- 新北市 : 勞動部勞研所, 民 105.03

面 ; 公分

ISBN 978-986-04-8159-4(平裝)

1.工業安全

555.56

105003460

環氧壓克力樹脂製程反應危害預防探討
著(編、譯)者：張承明、曾若鳴

出版機關：勞動部勞動及職業安全衛生研究所

22143 新北市汐止區橫科路 407 巷 99 號

電話：02-26607600 <http://www.ilosh.gov.tw/>

出版年月：中華民國 105 年 3 月

版(刷)次：1 版 1 刷

定價：200 元

展售處：

五南文化廣場

台中市區中山路 6 號

電話：04-22260330

國家書店松江門市

台北市松江路 209 號 1 樓

電話:02-25180207

- 本書同時登載於本所網站之「出版中心」，網址為：
<http://www.ilosh.gov.tw/wSite/np?ctNode=273&mp=11>
- 授權部分引用及教學目的使用之公開播放與口述，並請注意需註明資料來源；有關重製、公開傳輸、全文引用、編輯改作、具有營利目的公開播放行為需取得本所同意或書面授權。

GPN:1010500981

ISBN: 978-986-04-8159-4